

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PAVIA

SCIENTIFICA ACTA

QUADERNI DEL DOTTORATO

VOLUME VII

ANNO VII

NUMERO 2

15 OTTOBRE 1992



ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

CENTRO STAMPA - DIPARTIMENTI FISICI
via Bassi, 6 27100 Pavia

INDICE

- 1 - CRESCITA, CARATTERIZZAZIONE ED APPLICAZIONI DEI LANGMUIR-BLODGETT FILMS -
M. Amiotti pag. 1
- 2 - LA CATODOLUMINESCENZA - V. Bellani pag. 35
- 3 - CORRELAZIONI ELETTRONICHE IN OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE - L. Sangaletti pag. 63

Marco Amiotti

**Dipartimento di Fisica "A. Volta"
Università di Pavia**

**CRESCITA, CARATTERIZZAZIONE ED APPLICAZIONI
DEI LANGMUIR-BLODGETT FILMS**

Seminario tenuto il 12 settembre 1991

Introduzione

I Langmuir-Blodgett (LB) films consistono in molecole organiche trasferite dalla superficie dell'acqua dove sono diluite su substrati solidi. Storicamente la prima deposizione di un monostrato é stata effettuata da Irving Langmuir nel 1920 nei Laboratori della General Electric Company a Schenactady, mentre nel 1935 Katharina Blodgett ha realizzato la prima deposizione sequenziale di monostrati. Dopo un periodo di parziale disinteresse della comunitá scientifica verso i LB films, nel 1972 Hans Kuhn ha sintetizzato molecole speciali per ottenere configurazioni particolari contenenti molecole dye. Dal 1980 si é assistito ad un rinato interesse verso i LB films dovuto alla semplicitá della crescita ed alle prime applicazioni in ottica non lineare ed in microelettronica.

I LB films non presentano i problemi tipici dei films organici quali presenza di impurezze, instabilitá termica e meccanica e bassa conducibilitá elettrica. Grazie al particolare processo di crescita a temperatura ambiente i LB films sono strutture altamente ordinate ed orientate e presentano un alto impacchettamento. Inoltre posseggono uno spessore conosciuto con grande precisione. Questi films cristallini di molecole organiche offrono la possibilitá di attaccare gruppi funzionali alla catena alifatica per creare strutture particolari adatte ad applicazioni e modelli.

In questo breve lavoro dopo aver richiamato il legame e le proprietá di trasporto dei polimeri, si descriverá in dettaglio l'originale tecnica di crescita. Dopo aver descritto i principali risultati della caratterizzazione strutturale ed ottica dei LB films, si tratteranno le piú importanti applicazioni industriali.

I polimeri⁽¹⁾

I polimeri sono costituiti da unitá strutturali identiche (gruppi CH) connesse fra loro per formare catene lineari. Il piú semplice polimero coniugato é il poliacetilene $(CH)_x$, costituito da catene debolmente accoppiate. Tre dei quattro elettroni di valenza del carbonio si trovano in orbitali sp^2 di tipo σ , due dei quali con-

nettono due atomi di carbonio vicini, che costituiscono un reticolo monodimensionale, mentre il terzo legame σ interessa l'atomo d'idrogeno. L'angolo tra i due tipi di legame é di 120° e puó essere ottenuto attraverso due diverse configurazioni dei legami, rispettivamente con due o quattro monomeri CH per cella unitaria (rispettivamente *trans*- e *cis*-) come rappresentato in Fig. 1.a. Il quarto elettrone del carbonio ha simmetria $2p_z$ con il lobo di densità elettronica perpendicolare al piano definito dagli altri tre e forma un legame di tipo π con il corrispondente elettrone dell'atomo di carbonio della stessa cella unitaria.

L'interazione dei due orbitali p é simile a quella dei due elettroni non appaiati della molecola dell'etilene, dove i due orbitali p_z formano due orbitali molecolari, uno π legante e uno π^* antilegante, separati da un'energia Δ . Se questi ultimi orbitali molecolari interagiscono con gli orbitali π e π^* di una seconda molecola di etilene sovrapposta alla prima, allora si formano due set di orbitali molecolari, uno π e uno π^* , ciascuno separato dall'altro di 2δ , dove δ é l'integrale di risonanza. Se ora si sovrappongono un gran numero di molecole di etilene, n , gli stati energetici degli elettroni diventano molto vicini tra loro da formare una banda. Tutti gli stati permessi saranno occupati da coppie di elettroni con spin opposto.

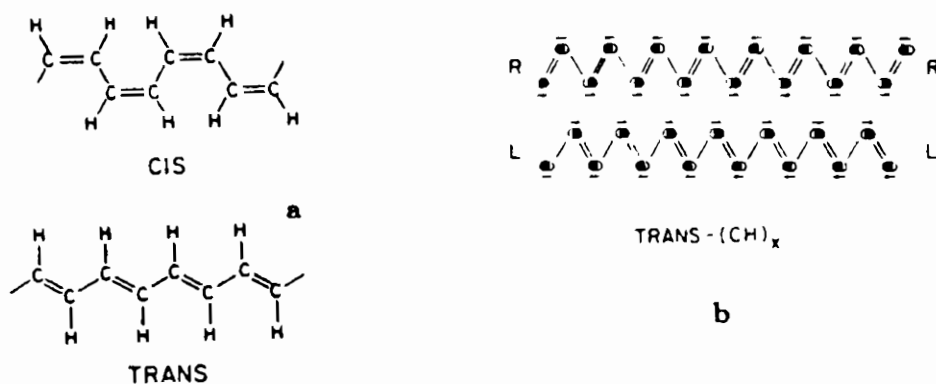


Fig. 1. a) Struttura della catena polimerica del *cis*- e *trans*-(CH)_x. b) Lo stato degenero del *trans*-(CH)_x, dove i doppi e singoli legami possono alternarsi in due differenti ma energeticamente equivalenti configurazioni.

Nel poliacetilene le bande derivanti dai legami π sono parzial-

mente occupate, per cui da queste dipenderá il trasporto di carica. Al contrario, le bande σ essendo situate ad energie piú basse ed essendo totalmente piene sono responsabili del legame. Se tutte le lunghezze di legame fossero uguali, il *trans*-(CH)_x puro sarebbe un quasi metallo monodimensionale con una banda π parzialmente riempita. Tale sistema é però instabile rispetto al processo di dimerizzazione, in cui i gruppi CH adiacenti si muovono gli uni verso gli altri, formando alternativamente corti (o doppi) legami e lunghi (o singoli) legami come in Fig. 1.b, diminuendo l'energia del sistema e creando un gap nella banda continua. Inoltre, da considerazioni di simmetria si può scambiare il legame singolo con quello doppio senza cambiare l'energia cioè creare due stati degeneri in energia. Queste distorsioni sono responsabili dell'esistenza di un gap per il *trans*-(CH)_x di 1.5 eV, ottenuto sperimentalmente da misure di assorbimento.

La conducibilità elettrica si riferisce alla capacità di trasporto di cariche attraverso un mezzo sotto l'influenza di un campo elettrico o di un gradiente termico. La conduzione può essere di due tipi: elettronica o ionica. Per i polimeri quest'ultima é stata largamente studiata ed applicata nel passato, si pensi per esempio agli elettroliti polimerici nelle batterie a stato solido. Solo negli ultimi dieci anni la conduzione elettronica nei polimeri é stata scoperta e studiata approfonditamente. In generale, i polimeri sono isolanti con una conducibilità da 10^{10} a 10^{18} (Ω cm)⁻¹, di parecchi ordini di grandezza inferiore a quella dei metalli.

Nel 1973 si scoprí che il poly-(SN)_x conduceva intrinsecamente e successivamente nel 1977 si é trovato che introducendo in prossimitá delle catene polimeriche delle impurezze donatrici od accettrici di elettroni, la conducibilità aumenta in maniera sorprendente. A differenza del drogaggio di semiconduttori della IV colonna (Si e Ge), la concentrazione di impurezze é di qualche mole contro 10^{15} atomi/cm³ per il silicio; inoltre, siccome le impurezze non sono introdotte nella catena monodimensionale ma solo accostate, il drogaggio é reversibile. Sebbene alcuni polimeri altamente drogati presentino una suscettività magnetica di spin (Pauli) indipendente dalla temperatura, un termine lineare nella temperatura nel calore specifico e nella potenza termoelettrica, tuttavia la loro conducibilità $\sigma(T)$ non é di tipo metallico, dimi-

nuendo al diminuire della temperatura con una legge del tipo:

$$\sigma(T) = \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{0.25} \quad (1).$$

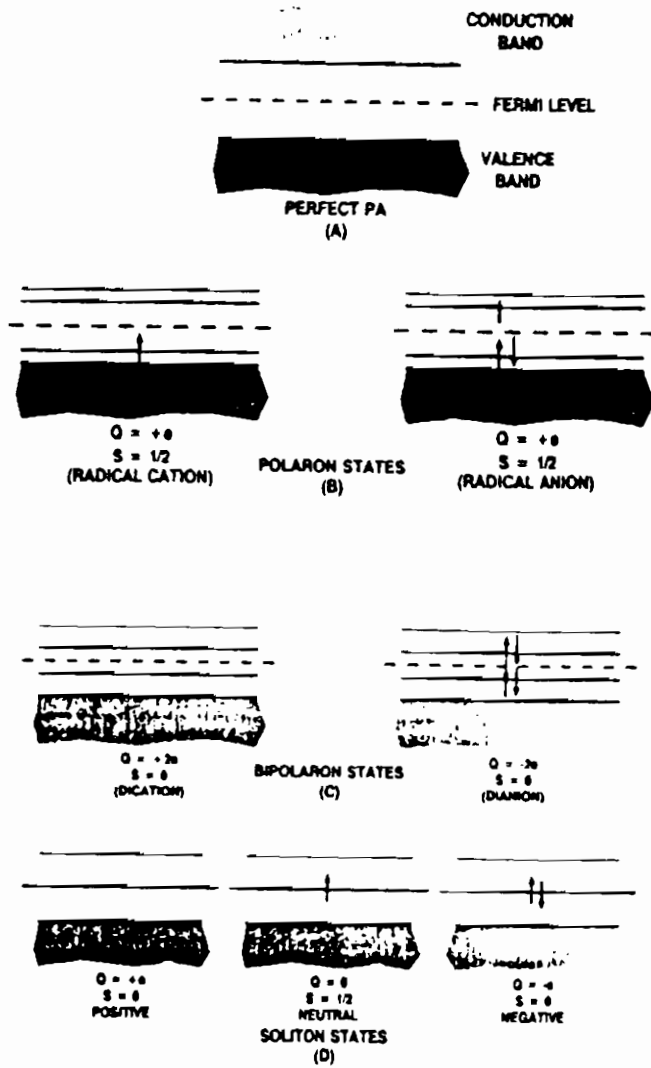


Fig. 2. Livelli energetici elettronici associati a vari tipi di difetti.

La conducibilità dei polimeri è intermedia tra quella metallica e quella del semiconduttore (σ diminuisce al diminuire della temperatura con pendenza superiore a quella dei polimeri). Come in un metallo, il numero di portatori di carica è indipendente dalla temperatura in un polimero conduttore, mentre la mobilità diminuisce verso le basse temperature al contrario di quanto accade nei metalli.

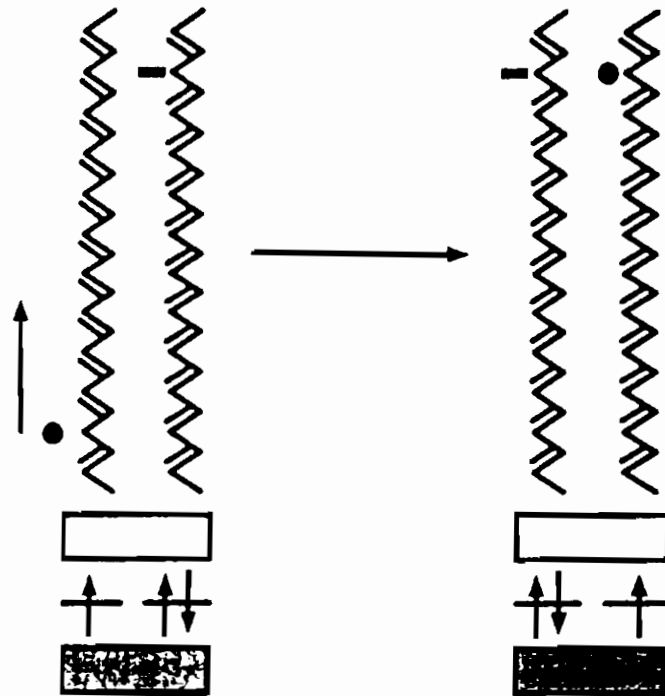


Fig. 9. Schema del meccanismo di conduzione di Kilveston per il trasporto di carica da un solitone neutro (pallino nero) ad un solitone carico (rettangolo nero).

Sin dalla scoperta di queste anomale proprietà di trasporto elettrico, tra i vari modelli interpretativi proposti, l'accoppiamento elettrone-fonone ha fornito le migliori spiegazioni. La carica in-

trodotta dall'impurezza deforma la catena unidimensionale creando stati elettronici localizzati nella banda energetica interdotta (gap). Corrispondentemente qualsiasi eccitazione elettronica dalla banda di conduzione/valenza a livelli contenuti nel gap deve essere accompagnata da una distorsione o un rilassamento locale del reticolo attorno all'eccitazione. L'eccitazione strutturale ed elettronica é sostanzialmente un difetto, fisicamente identificata con un polarone. L'energia associata al difetto crea stati polaronici al di sotto della banda di conduzione ed al di sopra della banda di valenza, come mostrato in Fig. 2.b. Quindi la rimozione/aggiunta di un elettrone in questi nuovi livelli energetici causa un rilassamento maggiore del reticolo, che li avvicina all'energia di Fermi (regime bipolaronico). Il meccanismo della conduzione può essere spiegato nel trans-polyacetilene considerando i due stati energetici fondamentali corrispondenti alle due configurazioni geometriche mostrate in Fig. 1.b: le due cariche costituenti il bipolarone possono diventare indipendenti senza cambiare la situazione energetica poiché la struttura geometrica tra le due cariche separate ha la stessa energia della struttura al di fuori delle due cariche.

Se due catene polimeriche di trans-polyacetilene con una opposta alternanza di legami e contenenti un numero dispari di atomi di carbonio vengono unite, un elettrone disaccoppiato rimarrá libero dove le due sequenze si incontrano: questo difetto é simile alla carica "solitaria" prodotta dalla separazione di un bipolarone. Si definisce quindi solitone il difetto che lega due configurazioni energeticamente equivalenti ed il livello elettronico associato al solitone é localizzato a metà del gap poiché la frontiera delle due configurazioni rappresenta effettivamente un singolo orbitale p non legante, avente l'energia (E) dell'orbitale atomico locale, per definizione nulla. Possono esistere tre tipi di solitoni neutri e carichi, come rappresentato in Fig. 2.d. Sperimentalmente si é trovato che lo spin e la densità di carica del solitone non sono localizzati su un solo atomo di carbonio, ma sono distribuiti su una quindicina.

Il meccanismo di trasporto si basa sull'assunzione che il solitone é libero di muoversi lungo la catena: come rappresentato in Fig. 3 un solitone neutro che si muove lungo il poliacetilene incontra un solitone carico propagantesi nella catena vicina. Il

trasferimento di elettrone risulta per l'apparizione di un solitone neutro nella catena vicina, spiegando bene sia la conduzione intracatena sia quella intercatena e legando fra loro la conducibilità con il numero di spin liberi (teoria di Kilvenson). In conclusione la conduzione per i polimeri procede per salti di portatori di carica da uno stato localizzato ad un altro piuttosto che una propagazione coerente di elettroni o di buche in un reticolo cristallino come avviene per i semiconduttori o per i metalli.

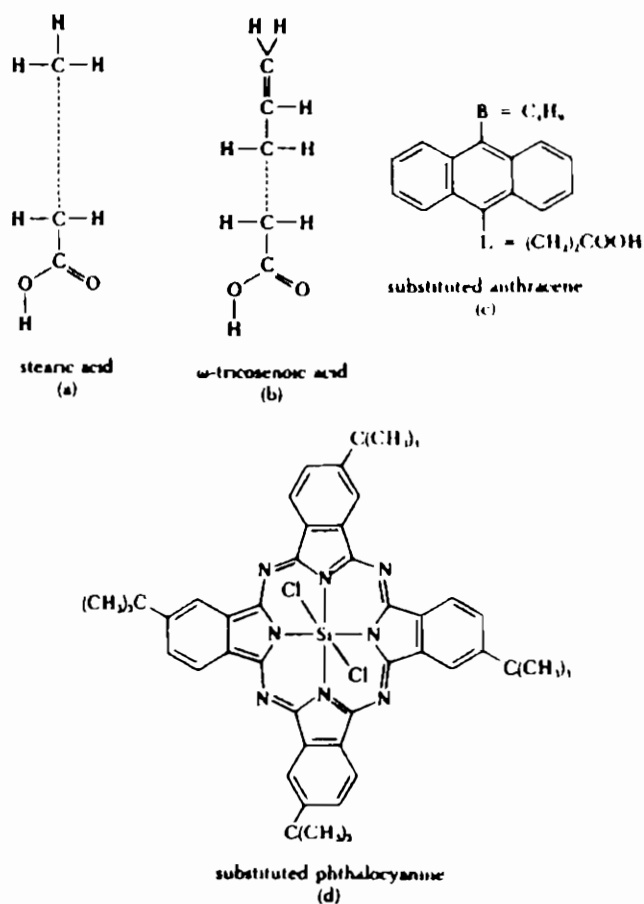


Fig.4. Molecole utilizzate per formare i LB films: a) acido stearico; b) acido ω -tricosenoico; c) antracene; d) ftalocianina.

La crescita^[2,3]

La sostanza piú usata per crescere i LB films é l'acido stearico, molecola anfipatica cioé costituita da una parte idrofoba (16 CH_2) e da una parte idrofila (il gruppo terminale carbossilico). La sintesi di molecole aventi le stesse caratteristiche fisico-chimiche si é sviluppata basandosi sulla modifica dei materiali giá esistenti, come nel caso dell'acido ω -tricosenoico, che presenta un doppio legame nella parte idrofoba (Fig. 4). Per ragioni di stabilitá materiali contenenti solo piccoli e stabili gruppi laterali aumentano la qualitá dei LB films prodotti. Un buon esempio é costituito dai derivati dell'antracene, dove la parte idrofoba é rappresentata dal C_4H_9 , mentre quella idrofila dal $(\text{CH}_2)\text{COOH}$. Se un atomo di Si o di N sostituiscono gli atomi di carbonio nell'anello, come nella ftalocianina, allora si possono ottenere LB films dotati di grande stabilitá termica e meccanica, però con un ordine strutturale minore.

La crescita dei LB films si basa sulla proprietá delle molecole di essere compresse da una barriera quando dissolte in un solvente adatto sono diffuse sulla superficie dell'acqua. La Fig. 5 mostra l'andamento della pressione superficiale in funzione dell'area occupata per molecola nell'acido stearico: si possono distinguere chiaramente due transizioni di fase. Conoscendo questa relazione é possibile predire il grado di impacchettamento e la natura del LB film prodotto. La purezza ed il Ph dell'acqua possono avere grande influenza sulla solubilitá del monostrato e sugli effetti di segregazione delle molecole. I solventi utilizzati sono mercurio ed alcool. La formazione di aggregati e di domini locali di molecole puó essere evitata cambiando la viscositá del film attraverso un solvente che evapora lentamente. Il substrato utilizzato comunemente é costituito da silicio, il quale viene immerso e poi estratto piú volte dal recipiente contenente acqua sulla cui superficie é dispersa una sostanza organica adatta.

Si possono quindi distinguere tre fasi nella crescita dei LB films come rappresentato in Fig. 6:

1) le molecole anfipatiche dissolte in un solvente immiscibile con l'acqua sono deposte sulla superficie dell'acqua contenuta in un recipiente speciale dotato di una barriera mobile; il solvente é

lasciato evaporare e le molecole sono sparse su tutta la superficie;

2) il film superficiale é compresso dalla barriera mobile fino alla massima pressione superficiale proprio sopra il ginocchio della transizione liquido-solido di Fig. 5; le molecole non si possono dissolvere in acqua a causa della lunga catena alifatica e non possono abbandonare la superficie dell'acqua a causa della loro parte idrofila. Quindi esse formano un compatto, stabile e monomolecolare film sulla superficie dell'acqua;

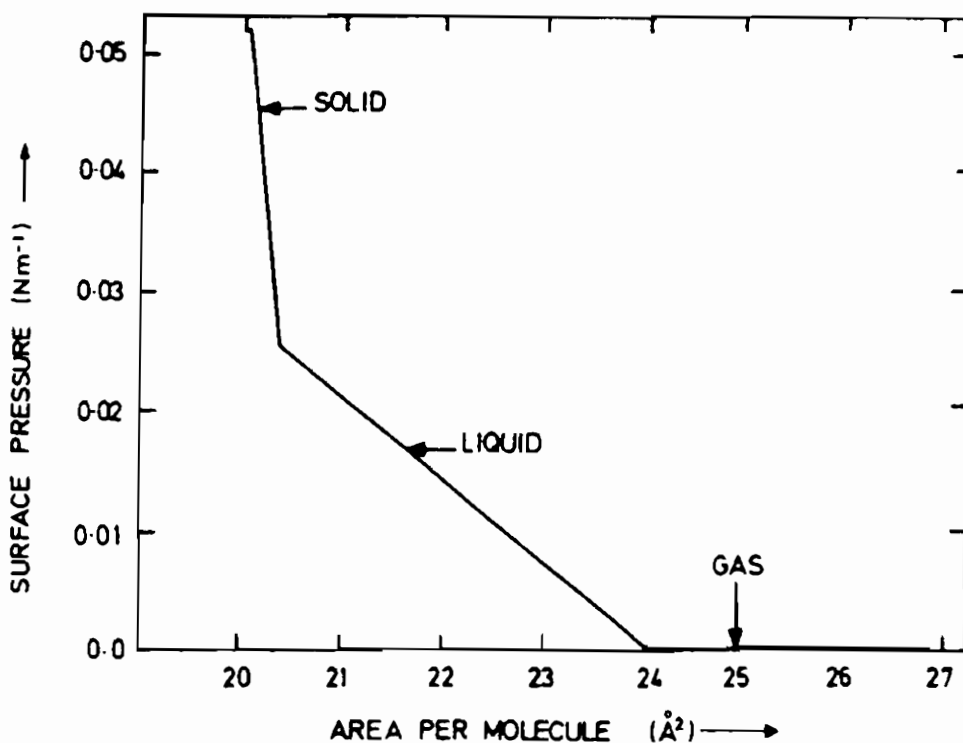


Fig.5. La pressione superficiale del film in funzione della area occupata da una molecola.

3) se si estrae lentamente, mantenendo costante la pressione laterale un substrato idrofilico precedentemente immerso, le molecole si attaccano al substrato con la loro parte idrofila ed allontanano l'acqua presente sulla sua superficie. Ora il substrato é diventato idrofobo: se lo si immerge nuovamente, un secondo monostrato si attacca alla superficie, facendola diventare nuovamente idrofila e cosí via.

Il metodo di crescita convenzionale produce strutture multi-

strato in cui le teste polari di due strati adiacenti sono accoppiate per formare doppi piani idrofilici (struttura centrosimmetrica di tipo Y adatta alla generazione della terza armonica).

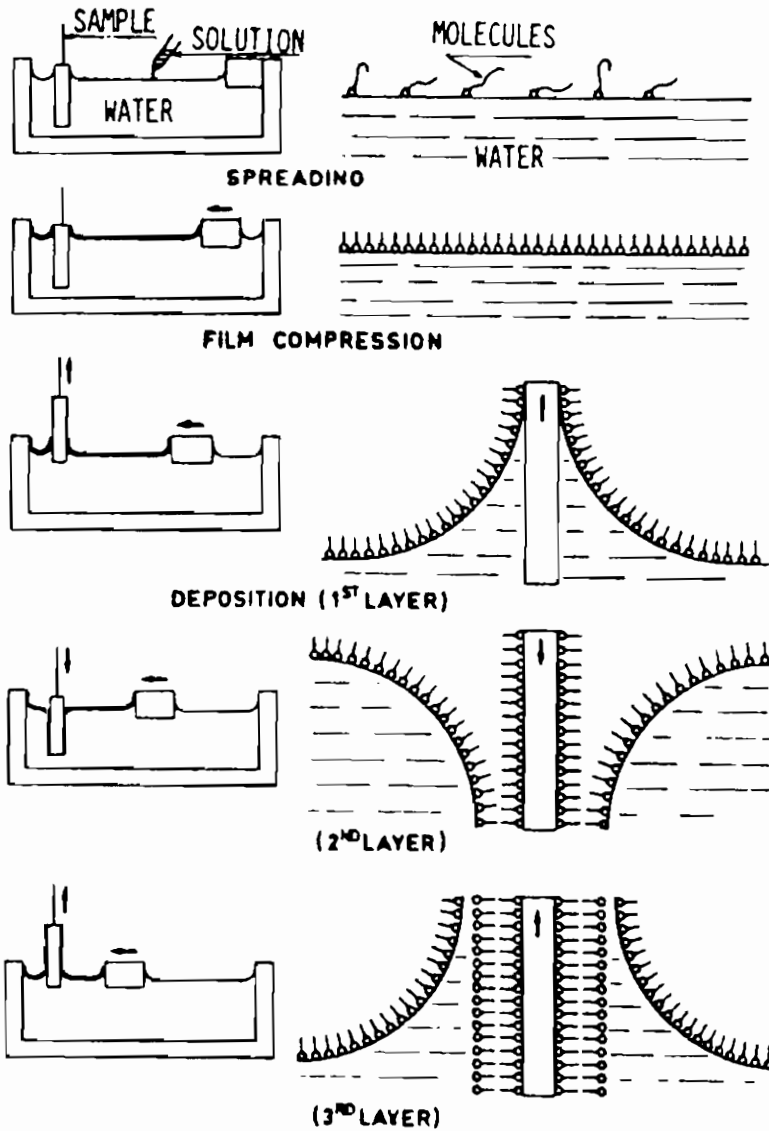


Fig. 6. La sequenza di crescita di Langmuir: spreading, compressione e deposizione.

Per la generazione di seconda armonica é necessaria una struttura non centrosimmetrica ottenibile accostando due strati di dif-

ferente natura A e B, disposti nella sequenza A-B-A-B-A-B, dove le molecole A e B sono in contatto attraverso i loro gruppi polari (strutture X e Z). Queste sequenze alternate si possono ottenere portando manualmente o meccanicamente il substrato da una parte all'altra del recipiente come rappresentato in Fig. 7. A differenza delle tradizionali tecniche di crescita, la tecnica Lb offre la possibilità di ottenere piani reticolari completi in successione, quindi un alto grado di ordine strutturale.

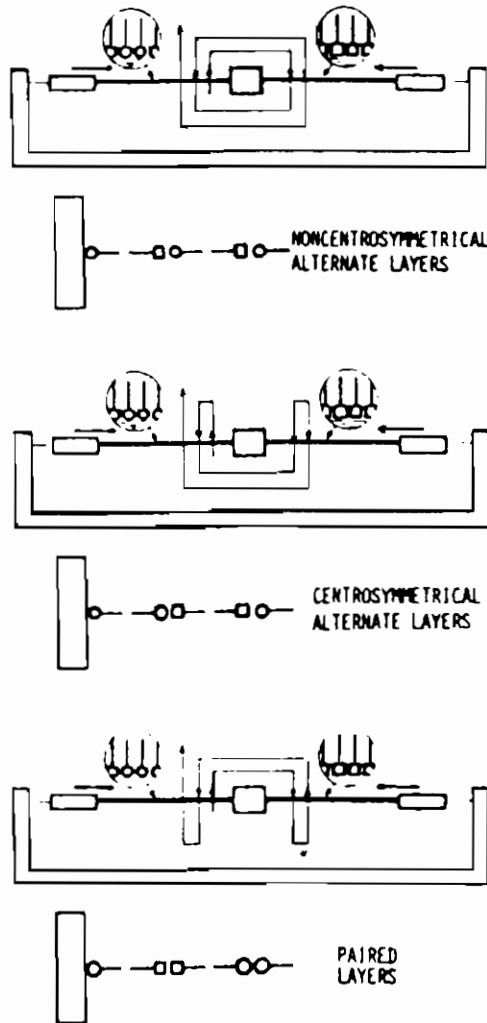


Fig.7. Doppio recipiente di Langmuir espressamente concepito per depositare LB films alternati.

Caratterizzazione strutturale

Lo studio del monostrato che si va depositando sul substrato serve a conoscere i parametri fisici (area per molecola, compressibilità, pressione di collasso) durante la compressione e a correlare le transizioni di fase nella curva pressione/area per molecola con gli effetti di aggregazione delle molecole stesse. Una volta che il film organico è stato trasferito allo stato solido sul substrato, per esaminarne la qualità e la stabilità sono necessarie tecniche di diffrazione di elettroni, raggi X e neutroni per la determinazione delle distanze reticolari e delle simmetrie e tecniche spettroscopiche e microscopiche per ottenere informazioni sulle proprietà elettroniche ed ottiche mediate spazialmente su larga scala.

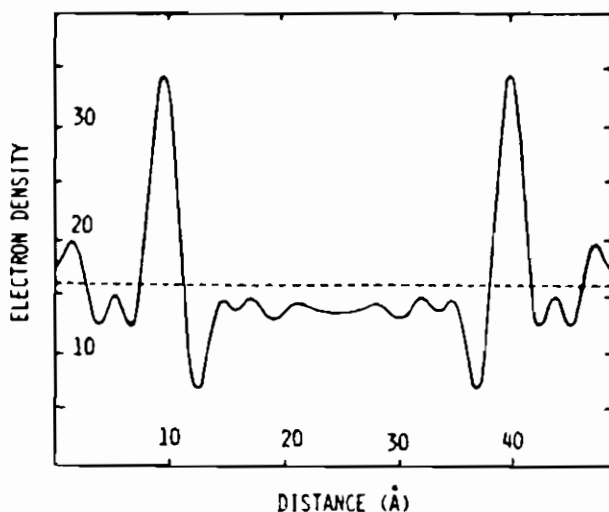


Fig. 8. Profilo della densità elettronica (elettroni per angstrom) lungo la normale al substrato di un LB film conduttore.

Poiché ci si aspetta che i LB films presentino una struttura ordinata almeno in direzione perpendicolare al substrato, Bel-

beoch et al.^[4] attraverso la diffrazione di raggi X a piccoli angoli sono riusciti a determinare il profilo verticale della densità elettronica del docosilpiridinio-TCNQ-iodino rappresentato in Fig. 8. Questo profilo, ottenuto attraverso la trasformata di Fourier delle intensità delle prime 20 001 riflessioni lamellari registrate su un campione composto di 64 strati, può essere interpretato come un modello a cinque parti: i due picchi principali sono dovuti all'iodine, il plateau centrale deriva dalla catena alifatica interdigitata mentre i due stretti minimi fra i massimi sono caratteristici dell'interdigitazione. Al di fuori di questa zona i due piccoli picchi rappresentano la sovrapposizione del TCNQ ed i minimi corrispondono agli anelli pirimidini. Generalmente la precisa regolarità degli strati ed il loro numero finito originano picchi di Bragg satelliti che possono essere spiegati qualitativamente anche quando si tratta di monostrati. Poiché lo scattering dei raggi X da parte degli atomi metallici pesanti è maggiore rispetto a quello degli atomi di carbonio e idrogeno, la distanza reticolare normale al film ottenuta da diffrazione di raggi X è la distanza reticolare tra piani contenenti atomi metallici.

La diffrazione elettronica è stata la prima tecnica sperimentale per studiare la struttura cristallina dei LB film cinquant'anni fa. La classica microscopia elettronica in trasmissione può essere fatta su LB films depositi su sottili membrane e fornisce immagini ad alta risoluzione sfruttando l'aumentato contrasto dovuto al maggiore assorbimento degli elettroni in parti selezionate di una data molecola. Come esempio^[5], la Fig. 9 mostra un pattern di diffrazione di acido behenico prima del collasso trasferito su una membrana colloidale: l'acido è stato convertito in behenato di argento attraverso la diffusione di ioni Ag^+ che aumenta l'assorbimento di elettroni nei piani polari, così che i difetti appaiano come sporgenze orientate in modo random. Tra le innumerevoli informazioni fornite dal SEM la più sorprendente è quella da un monostrato, che sembra aumentare l'emissione di elettroni (questo vale fino a tre strati), mentre l'immagine si scurisce se gli strati superano i tre. Poiché i LB films sono molecole organiche facilmente danneggiabili è necessario scegliere un'opportuna tensione acceleratrice per mantenere intatto il film. La diffrazione di elettroni nel microscopio a trasmissione (TEM)

permette d'identificare la crescita epitassiale sotto determinate condizioni o il grado di cristallinitá di un multistrato come in Fig. 10⁽⁶⁾ dove si puó vedere che una deposizione veloce crea un film meglio cristallizzato rispetto ad una deposizione lenta, caratterizzata da anelli larghi e diffusi.

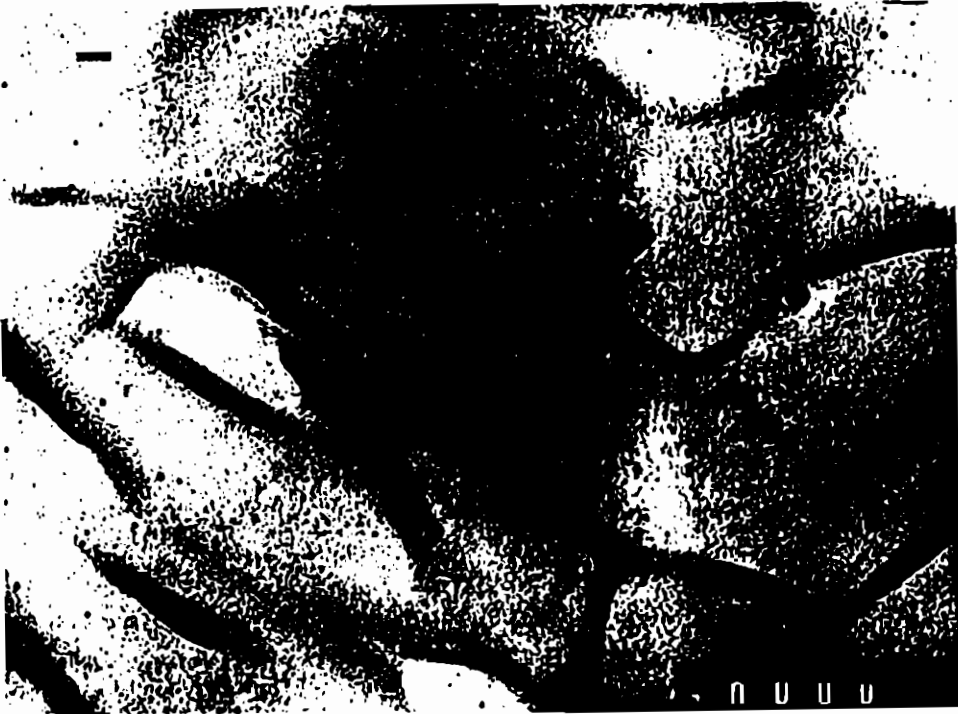


Fig. 9. Micrografia della diffrazione elettronica in un TEM dell'acido behenico puro, che mostra il primo momento di un collasso lento ad una bassa pressione superficiale (95 mN/m).

La riflessione di elettroni ad alta energia (RHEED) é particolarmente adatta alla caratterizzazione dei LB films perché oltre ad essere non distruttiva permette d'identificare la struttura del film senza una preparazione laboriosa del campione come quella richiesta dal TEM. I. Robinson et al.^[7] hanno studiato con la

RHEED multistrati cresciuti con la tecnica LB: dalle caratteristiche dei pattern di diffrazione si é ricavato che i LB films non sono monocristalli disposti in bistrati con interfacce macroscopiche parallele al substrato, ma sono composte di grani nanometrici ruotati di un angolo θ rispetto al substrato lasciando degli spazi di materiale amorfo alle interfacce.

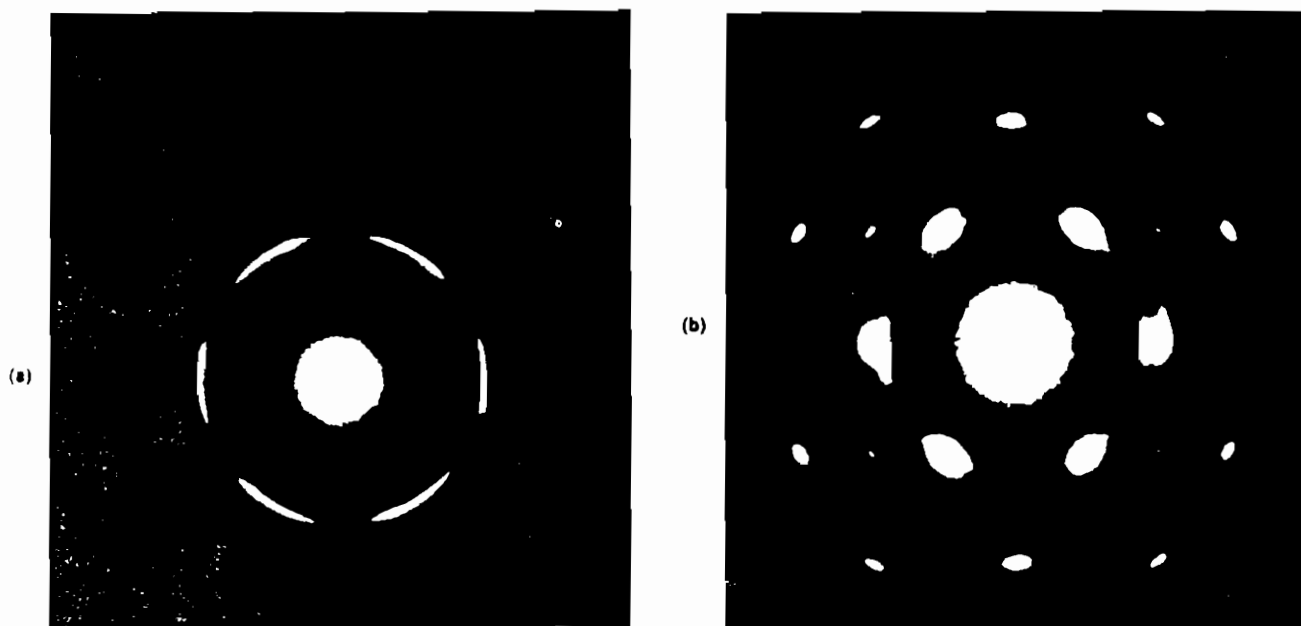


Fig. 10. Patterns di diffrazione di elettroni ottenuti con il microscopio elettronico a trasmissione per LB films depositati (a) lentamente (0.1 mm min^{-1}) oppure (b) velocemente (5 mm min^{-1}).

Per avere informazioni sulla orientazione delle molecole nel film si usa il dicroismo lineare nella banda di assorbimento della molecola, ottenendo $\cos\theta$ ove θ é l'angolo formato dalla molecola e la normale al substrato. I risultati di questa tecnica sono facili da interpretare quando le transizioni sono ben separate le una dalle altre ed il momento di dipolo della molecola é ben conosciuto, mentre diventano ambigui nel caso $\cos\theta = \frac{1}{3}$ ovvero $\theta_{av} = 54^\circ$ poiché é d-

difficile stabilire se tutte le molecole sono orientate con quell'angolo oppure se θ é il risultato di una media di angoli distribuiti in modo random. Fortunatamente, a causa dell'alta cristallinitá della struttura $\theta = \theta_{av}$ vale per tutte le molecole del film. Il metodo si rivela molto potente nello studio dell'orientazione della catena alifatica nei primi strati dell'acido behenico su un substrato di alluminio: la catena si dispone ad aver la stessa orientazione (23°) del bulk a partire dal settimo strato, mentre su un substrato di oro l'orientazione di bulk viene raggiunta al quinto strato^[8].

Lo scattering Raman risonante in luce polarizzata presenta la massima sensibilità attorno a $\theta = 54^\circ$, laddove il dicroismo lineare é deficiente. Quest'ultima tecnica fornisce il valor medio di $\cos^4 \theta$ e permette assieme alla precedente di definire bene l'orientazione delle molecole. Al contrario dei metodi ottici dove tutte le molecole risuonano alla stessa frequenza quale che sia la loro orientazione nello spazio, la risonanza elettronica di spin dipende dall'orientazione del campo magnetico rispetto alla disposizione molecolare: tra un insieme di molecole, solo quelle con orientazione corretta risuoneranno ad una certa frequenza. Gli svataggi maggiori di questa tecnica sono la necessità di campioni paramagnetici ed il rischio d'interazione spin-spin che aumentano la larghezza di riga. Quindi, anche grazie alla sua alta sensibilità, la risonanza elettronica anisotropa di spin é la miglior tecnica per studiare la distribuzione angolare delle molecole.

Caratterizzazione ottica^[9]

L'identificazione e l'osservazione di un film sottile su un substrato o ad una interfaccia richiede un contrasto sufficiente per fornire un buon rapporto segnale rumore in una caratterizzazione di tipo ottico. Questo contrasto dipende dallo spessore del film, dal suo indice di rifrazione, dalla sua anisotropia e dalla sua polarizzazione. Ad esempio, un film sottile trasparente di 50 \AA non é visibile né ad occhio nudo né otticamente se é deposto su un substrato trasparente, mentre la sua osservazione é piú facile se il substrato é metallico o altamente riflettente. Per esempio, variazioni nell'indice di rifrazione sono state ottenute da H. Hasmonay

et al.^[10] crescendo un film composto da un sale e da un acido e successivamente dissolvendo l'acido, che lascia dei vuoti nella struttura.

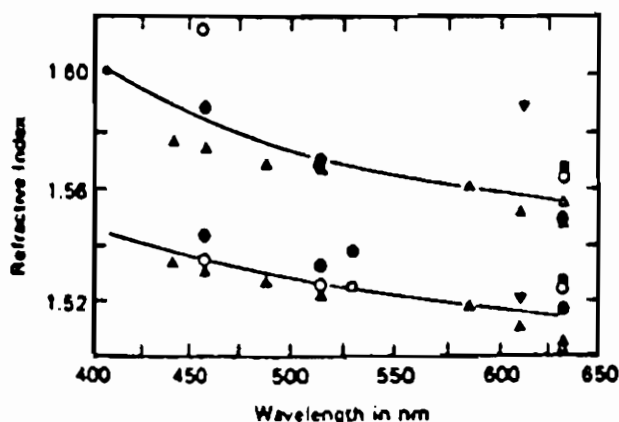


Fig. 11. Indice di rifrazione di LB films ottenuto con luce polarizzata parallela alla superficie (curva inferiore) o con luce polarizzata perpendicolare alla superficie (curva superiore) a diverse lunghezze d'onda.

Misure dello spessore e dell'indice di rifrazione sono state ottenute a diverse lunghezze d'onda considerando il film come una guida d'onda: per poter sfruttare le informazioni provenienti dai vari modi propagantesi lungo la guida d'onda é necessario crescere films dello spessore di $1\mu\text{m}$, inevitabilmente provvisti di difetti, disordine di catena e vuoti, che diffondono inesorabilmente la luce trasmessa e riducono l'indice di rifrazione. Particolari configurazioni dei campioni a quattro strati (substrato-LB film-strato assorbente di ricoprimento-prisma di accoppiamento) hanno permesso di determinare n a diverse lunghezze d'onda in direzione parallela e perpendicolare al film come mostrato in Fig. 11.

La radiazione di sincrotrone ha mostrato che gli orbitali elettronici indicano un alto grado di ordine nei films dei sali acidi, mentre gli acidi sono meno ordinati a causa della loro orientazione. Al contrario del polyetilene dove la catena alifatica é nel piano

del film ed il legame C-H perpendicolare, i monostrati LB hanno l'orientazione opposta come mostrato in Fig. 12^[11].

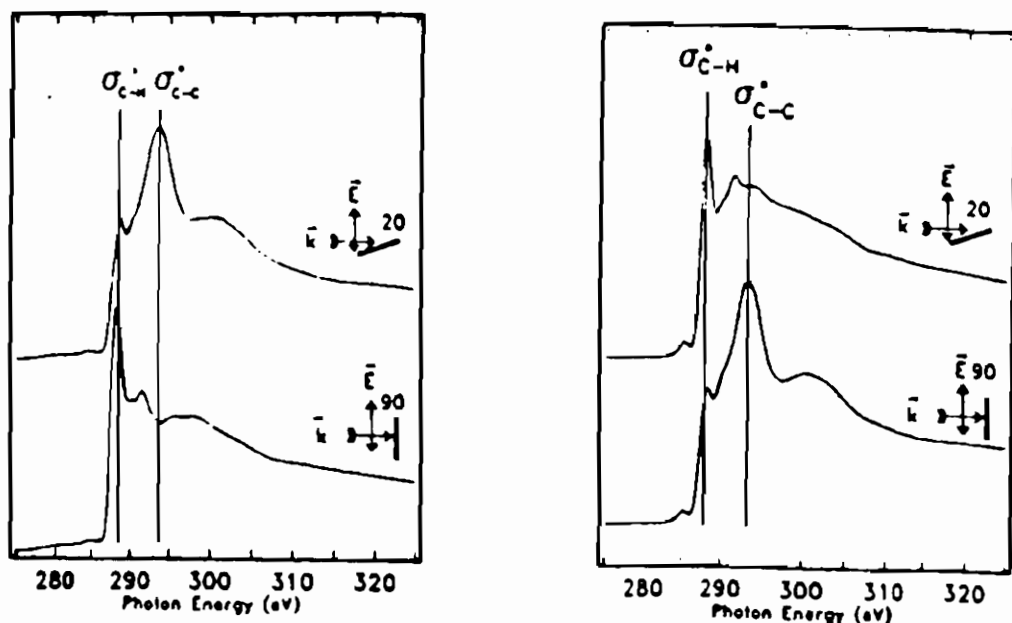


Fig. 12. Near-edge X-ray fine structure (NEXAFS) di a) arachidato di cadmio e b) polyetilene orientato. Si può osservare il legame σ_{C-H} nell'arachidato di cadmio quando il campo elettrico incidente è parallelo alla superficie oppure nel polyetilene orientato quando il campo elettrico è perpendicolare alla superficie. Per il legame σ_{C-C} la situazione è invertita.

Mowald et al^[12] hanno mostrato con la fotoemissione risolta in angolo l'esistenza di una banda energetica monodimensionale lungo la catena $(CH_2)_x$ in un film composto da due monostrati di arachidato di cadmio.

La spettroscopia infrarossa è molto adatta alla caratterizzazione di film sottili perché è sensibile a piccole quantità di mate-

riali e fornisce contemporaneamente informazioni dettagliate sulla presenza e l'orientazione dei gruppi funzionali.

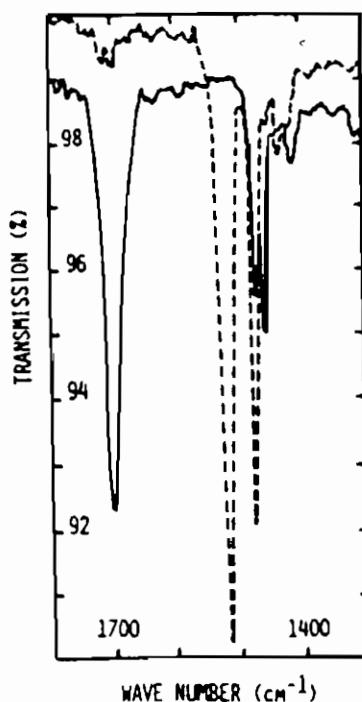


Fig. 13. Spettro infrarosso di acido behenico (linea continua) e di behenato di argento (linea tratteggiata).

Leloup et al.^[13] hanno trovato che la conversione in behenato di argento attraverso la diffusione di nitrato di argento tra i piani polari é accompagnata da una modificazione nello spettro di trasmissione in infrarosso: la banda d'assorbimento del gruppo acido a 1705 cm^{-1} svanisce e viene rimpiazzata da una stretta banda a 1520 cm^{-1} caratteristica del gruppo COO^- associato allo ione argento, mentre il doppietto a 1462 e 1470 cm^{-1} derivante dal modo di bending del CH_2 in un reticolo avente due molecole per

cella unitaria é rimpiazzato da una singola banda a 1470 cm^{-1} indicante un cambiamento del gruppo di simmetria del reticolo (una molecola per unitá di cella), come rappresentato in Fig. 13.

La spettroscopia Raman fornisce invece poche informazioni a causa della piccola sezione di scattering dovuta al poco materiale da analizzare ($0.4 \mu\text{g cm}^{-3}$). L'intensitá delle strutture Raman puó essere aumentata epeporando sulla superficie dei LB films sali come il CaF_2 oppure metalli.

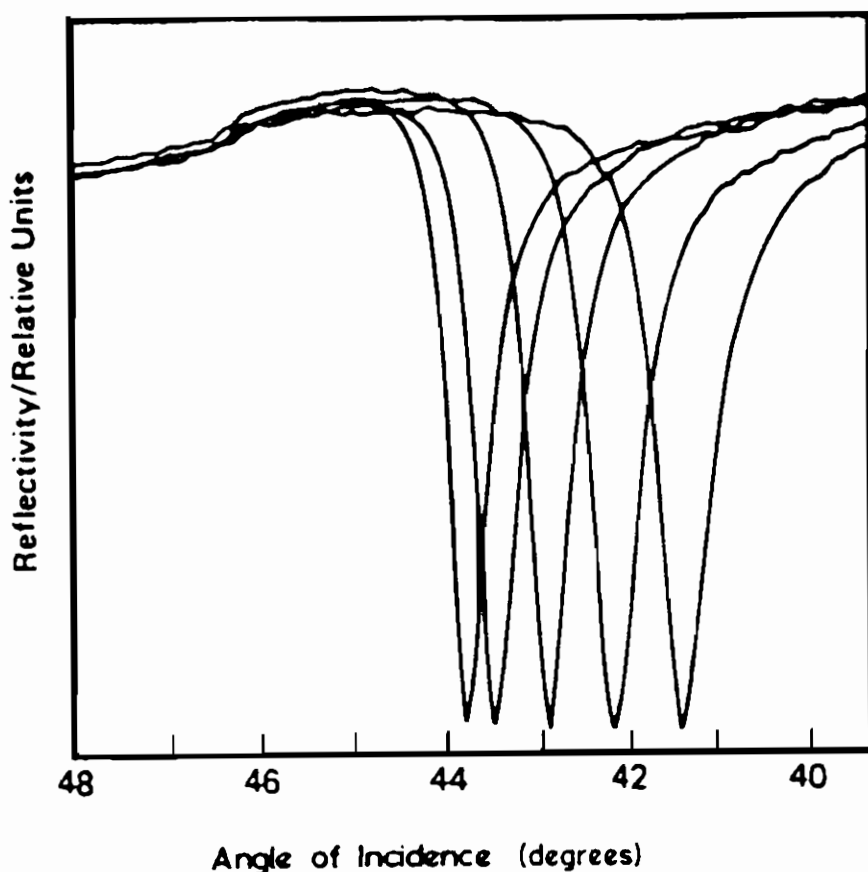


Fig. 14. Riflettivitá attenuata per un film di argento rivestito con monostrati di arachidato di cadmio. I minimi da sinistra a destra sono originati rispettivamente da 1, 3, 5, 7 e 9 monostrati sul film metallico.

Se un film metallico sottile viene deposto su un substrato trasparente, la luce ad una certa lunghezza d'onda incidente da dietro il substrato può eccitare plasmoni di superficie nel film, rilevati attraverso i minimi di riflettività in funzione dell'angolo d'incidenza. Siccome la posizione dell'angolo d'incidenza riso- nante è influenzata dal materiale che è in contatto col film metal- lico, la deposizione di un LB film sullo strato metallico cambia l'angolo d'incidenza a cui avviene l'eccitazione plasmonica come mostrato in Fig. 14, dove lo spostamento dei minimi è dovuto al diverso numero di strati^[14].

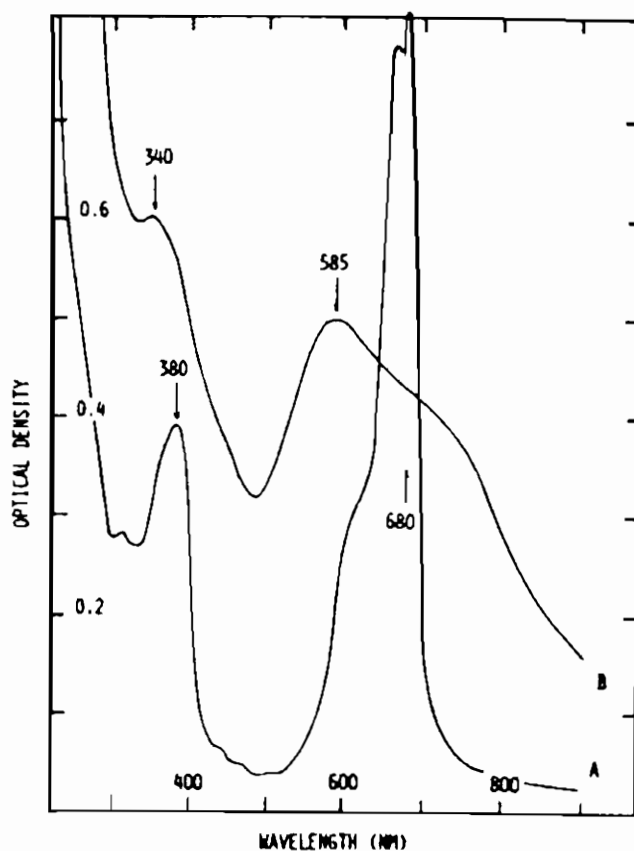


Fig. 15. Spettro di assorbimento nel visibile-UV per la f-talociamina in soluzione in acido solforico diluito (A) oppure costituente un LB film composto da 75 strati (B).

Le molecole altamente coniugate presentano spettri ottici diversi a seconda che siano in soluzione o allo stato solido. Tal-

li molecole sono difficilmente studiabili otticamente nei cristalli, mentre se costituiscono un LB film le informazioni sperimentali sono facilmente interpretabili, come in Fig. 15 dove la ftalocianina presenta in soluzione una struttura monomerica stretta a 680 nm, mentre allo stato solido in un LB film il picco monomerico é fortemente ridotto e compare un assorbimento del dimero a 585 nm (si tenga conto che il coefficiente di estinzione della stessa sostanza é di 50000 cm^{-1} quando é cristallizzata).

La caratterizzazione elettrica^[16] dei LB film depositi su un metallo risente sicuramente dell'ossido nativo all'interfaccia ed ha stabilito una relazione tensione-corrente del tipo:

$$\log j \propto V^{\frac{1}{2}} \quad (2).$$

La spiegazione di questa bizzarra relazione é nel ruolo dell'ossido sottostante che permette di resistere ad alti campi elettrici applicati. Come in tutti i casi di sistemi a multistrati, la conduzione nei LB film é anisotropa.

Nei processi di fotoemissione di raggi X é importante stabilire il libero cammino medio degli elettroni fotoemessi in funzione dell'energia cinetica incidente: per multistrati ordinati quest'ultimo é maggiore nei LB film che nei polimeri semplici. Mori et al^[17] hanno sostituito radionuclidi come ^{54}Cr e ^{57}Co all'idrogeno nelle molecole di un LB film ed hanno visto che la radioattività misurata aumenta linearmente con il numero di strati cresciuti.

La riproducibilità dei vari parametri fisici (l'inverso della capacità, la banda di riflettività dell'infrarosso, l'emissione di radiazione del C^{14} e l'intensità dei fotoelettroni provenienti dal substrato generati alle lunghezze d'onda dei raggi X) in funzione dello spessore del film é ottima come si può vedere dalla linearità delle relazioni riportate in Fig. 16.

L'aggiunta di ioni divalenti nella fase liquida durante la crescita dei LB film aumenta la resistenza di taglio e la coesione del monostrato. Controllando il pH del liquido, si possono crescere LB film con ioni metallici separati da alcuni strati. Pomeranz^[20] dopo aver cresciuto strati bidimensionali di atomi di Mg e di Fe

ha trovato che le frequenze di risonanza e le corrispondenti forme di riga dello spin elettronico sono influenzate dalla presenza di questi ioni. La spiegazione sta nel rapido sviluppo di un forte campo magnetico interno, che può essere interpretato come un monostrato antiferromagnetico con qualche componente ferromagnetica.

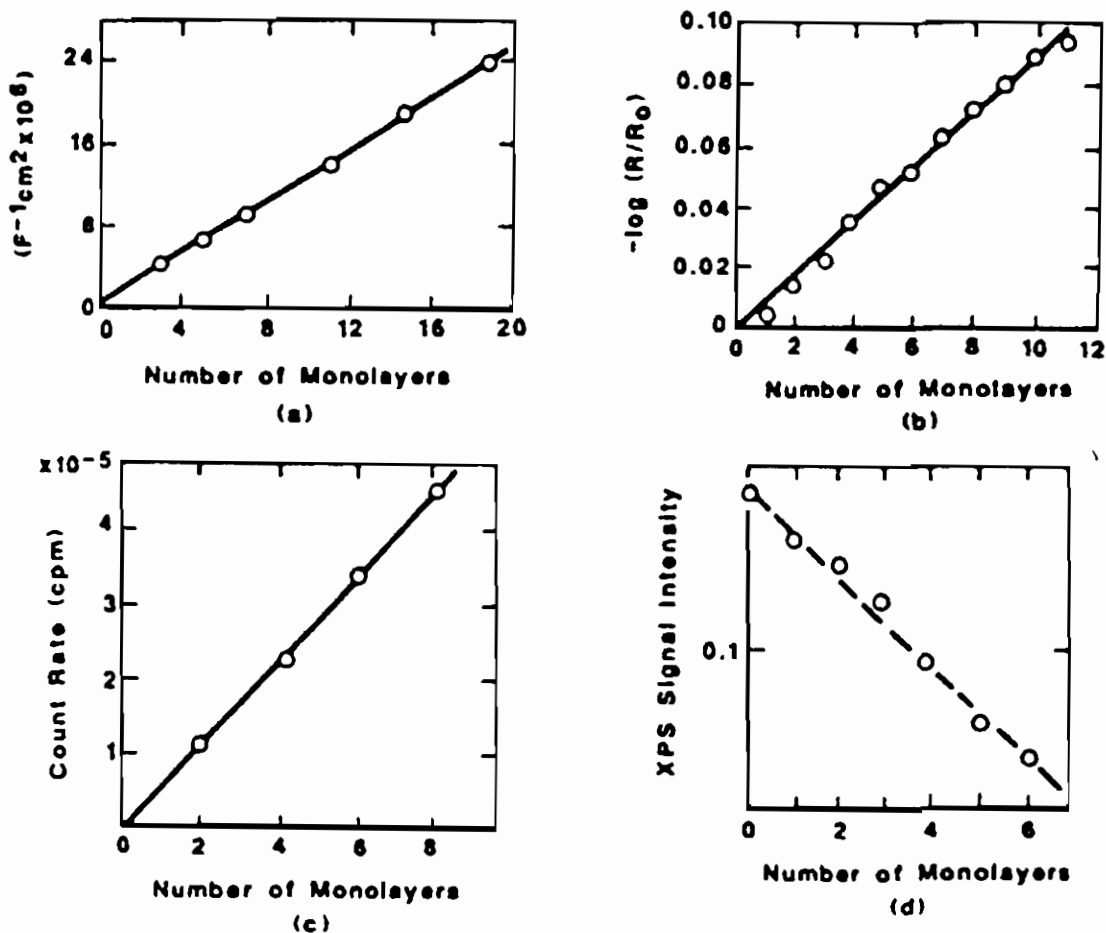


Fig. 16. a) Inverso della capacità elettrica per unità di superficie in funzione del numero di monostrati di arachidate di cadmio su un substrato di alluminio^[16]; b) Intensità dell'assorbimento a 1492 cm^{-1} dell'arachidate di cadmio in funzione del numero di monostrati^[18]; c) Emissione del ^{14}C in funzione del numero di monostrati per lo stereato di bario^[17]; d) Intensità degli X-fotoelettroni emessi dal substrato in funzione del numero di monostrati di arachidate di cadmio depositi su un substrato di argento.

Khun et al^[21] hanno usato i LB films per capire e descrivere processi fotochimici come il trasferimento d'energia del tipo di Foster da una molecola S sensibile alla radiazione UV che fluoresce nel blu ad una molecola A che assorbe nel blu e fluoresce nel giallo. Fisicamente se le due molecole sono abbastanza distanti ma sovrapposte appare solo la fluorescenza blu poiché tutta la radiazione UV é assorbita dalla molecola S e non arriva niente alla molecola A come in Fig. 17, ma se loro distanza diminuisce sotto una certa soglia allora la molecola A fluoresce.

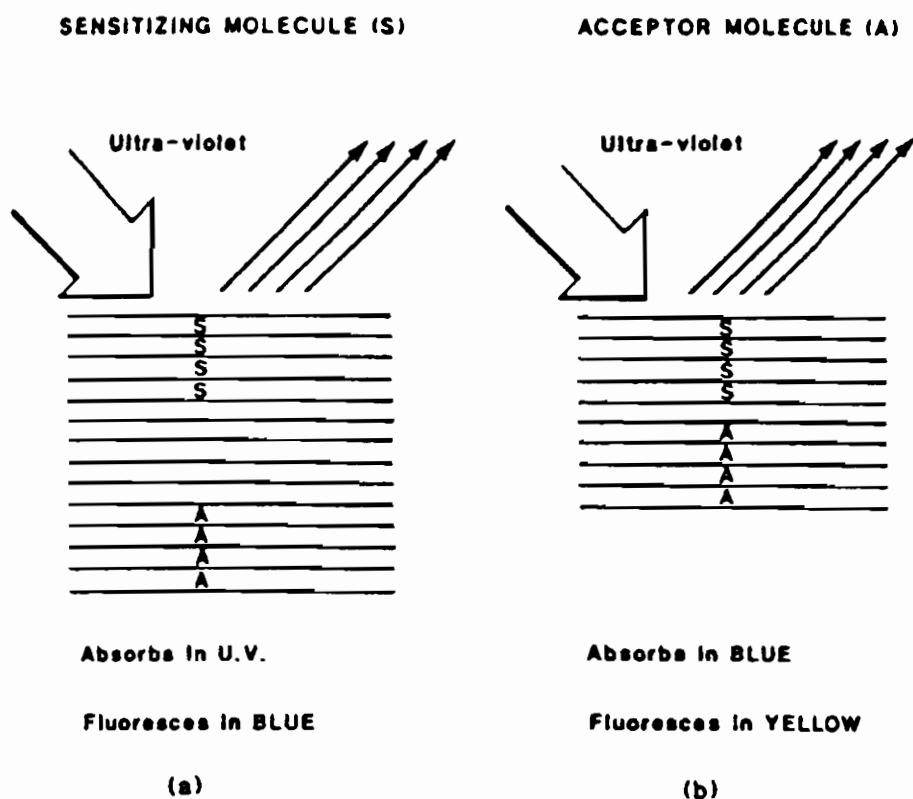


Fig. 17. Schema del trasferimento di energia da una molecola S che assorbe nell'UV e fluoresce nel blu ad una molecola A che assorbe nel blu e fluoresce nel giallo: il numero di monostrati che separano le due molecole governano la risposta spettrale del sistema. Nel caso a) la molecola A non assorbe radiazione mentre nel caso b) la distanza tra le due molecole é sufficientemente piccola da permettere il trasferimento di energia.

Mobius^[22] ha attaccato dei dye A e B in rapporto di 300

a l all'estremitá di un LB film: quando si eccita A, B fluoresce poiché assorbe le fluorescenza di A. Questo succede grazie all'alto grado di organizzazione del film, che permette migrazioni risonanti dell'eccitazione attraverso il meccanismo di Foster. Come si può vedere in Fig. 18 le molecole dye giacendo parallele le une con le altre sono otticamente accoppiate e gli stati eccitati di A esplorano successivamente un gran numero di molecole di tipo B, che agisce da trappola e quindi la radiazione non può piú migrare.

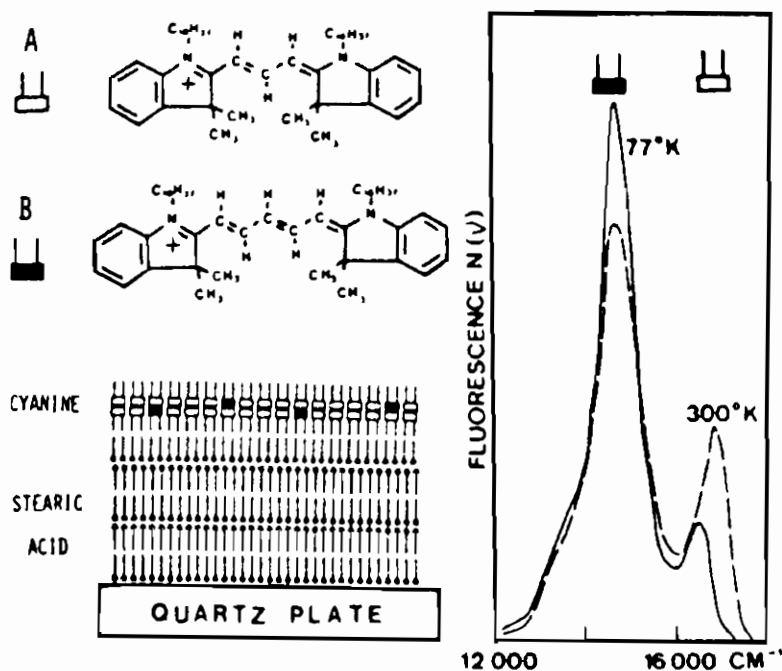


Fig. 18. L'esperienza di D.Mobius^[21] consiste nel depositare un doppio strato di molecole dye A e B in rapporto di 900 a 1, depositato su un LB film composto da acido stearico. quando il sistema é selettivamente eccitato nello spettro di assorbimento di A a 14400 cm^{-1} , il sistema mostra quasi esclusivamente la fluorescenza del dye B a 16500 cm^{-1}

Applicazioni

La ricerca scientifica sui LB films é finalizzata sia ad ottenere

applicazioni tecnologiche nel campo della micro ed optoelettronica sia a comprendere la fisica e le proprietà fondamentali di queste deposizioni. Inoltre i LB films costituiscono modelli realistici di aggregati molecolari più complessi come le membrane cellulari, composte da lipidi, proteine ed in misura inferiore da carboidrati.

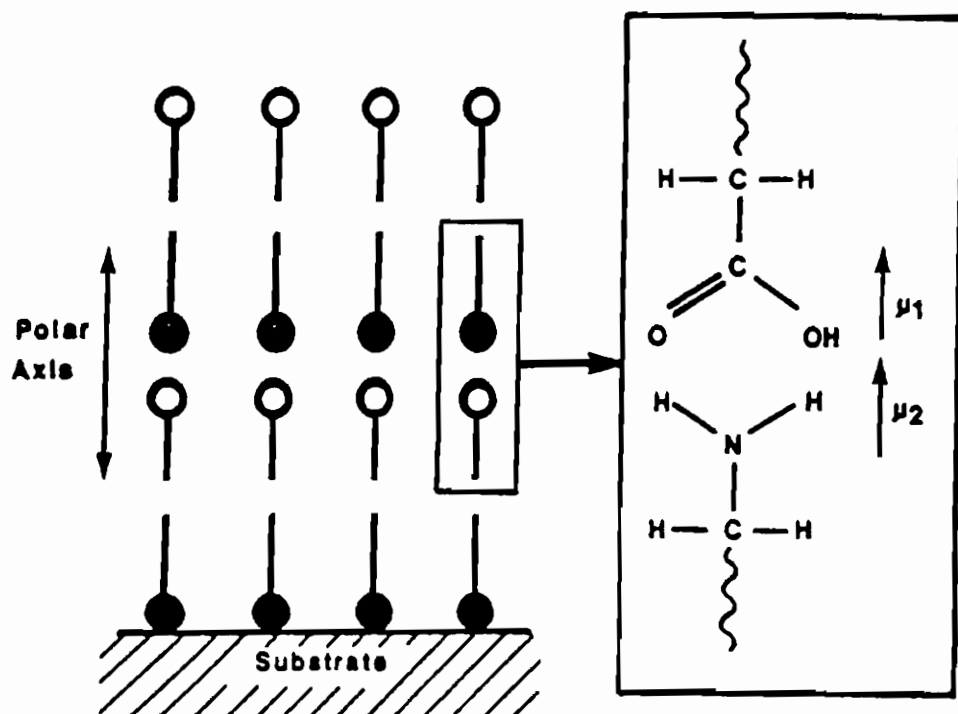


Fig. 19. Un superreticolo organico con un unico asse polare: lo schema di destra mostra che questi due materiali hanno momenti di dipolo orientati in verso opposto in modo tale che crescendo un film LB di tipo Y, si ottiene un momento di dipolo non nullo.

I lipidi, principalmente colesterolo e fosfolipidi, hanno le due estremità con solubilità incompatibili, per cui si organizzano come bistrati cioè come un LB film. Le proteine si attaccano a questi bistrati o ne vengono inglobate, per cui attraverso lo studio della fluorescenza dei LB films è possibile comprendere il comportamento delle proteine sulle membrane. Con questi LB films si è tentato anche di studiare la clorofilla ed il processo della fotosintesi.

I LB films di tipo X e Z possiedono una polarizzazione perma-

nente in direzione perpendicolare al substrato e quindi possono essere utilizzati nell'ottica non lineare. Siccome i LB films di questo tipo sono di bassa qualità strutturale rispetto a quelli di tipo Y, si è tentato con poco successo di allineare le molecole con forti campi esterni. La soluzione è stata trovata ricorrendo alla crescita di superreticoli come in Fig. 19 dove l'acido ed il sale aminico hanno momenti di dipolo opposti, ma quando vengono cresciuti in strutture di tipo Y, i due dipoli si allineano nello stesso verso.

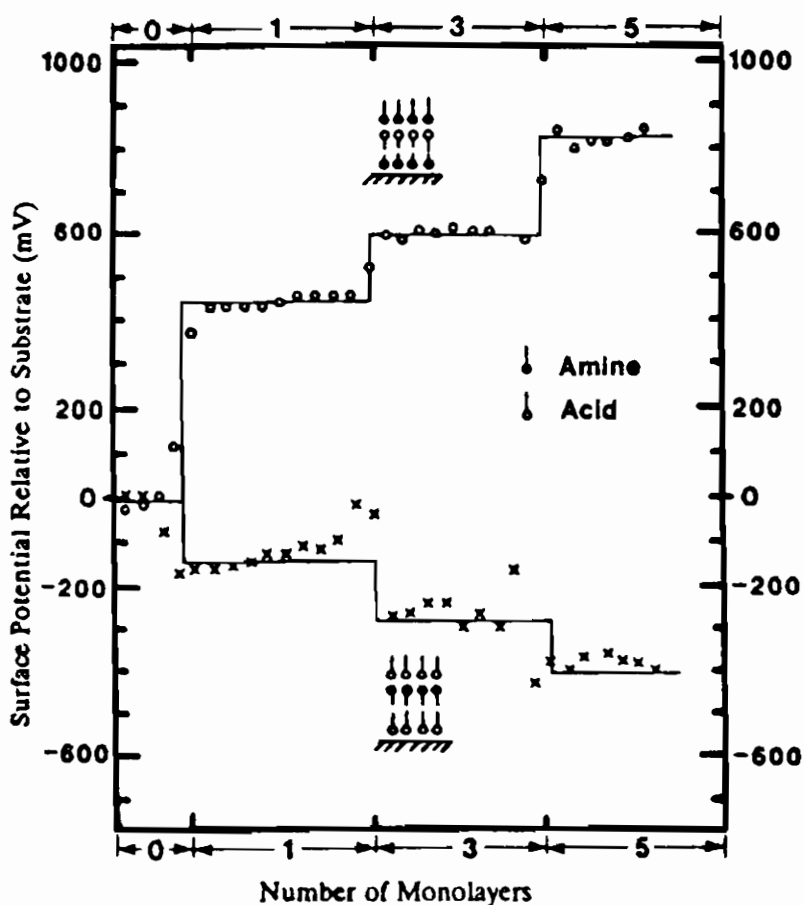


Fig. 20. Potenziale superficiale di strati alternati di ω -TA-docosylamina in funzione del numero di strati per due complementari orientazioni dell'asse polare.

In un cristallo quando i centri delle cariche positive e negative

sono diversi, appare una polarizzazione spontanea, che se dipende dalla temperatura fa comparire sulla superficie delle cariche elettriche. I dispositivi piroelettrici rispondono alla velocità di cambiamento della temperatura piuttosto che alla sola variazione di temperatura. Per le applicazioni dove si richiede alta velocità di risposta ed elevata sensibilità, i materiali convenzionali sono poco adatti poiché non possono essere cresciuti in film sottilissimi. I sistemi di immagine termica ovvero i rivelatori all'infrarosso richiedono spessori di $0.5 \mu\text{m}$. Se il LB film rappresenta il dielettrico di un condensatore i cui elettrodi sono connessi esternamente mediante una resistenza, allora scorre una corrente I :

$$I = pA\left(\frac{dT}{dt}\right) \quad (3)$$

dove $\frac{dT}{dt}$ è la velocità di cambiamento della temperatura ed A è la superficie del film. Siccome il potenziale lungo il film dipende dalla carica presente sulla sua superficie e la polarizzazione del film è costante, il potenziale cresce al crescere del numero di strati. È stato sperimentalmente provato che in un superreticolo organico il potenziale superficiale cresce o diminuisce a seconda dell'orientazione dell'asse polare come mostrato in Fig. 20. Il substrato del film piroelettrico deve essere scelto opportunamente perché sottragga meno calore possibile al film e minimizzi l'espansione termica.

I Lb films sono utilizzati in microelettronica come isolanti che prevengono la formazione dell'ossido sul silicio appena dopo l'attacco con HF. Con la litografia ad elettroni ed utilizzando LB films spessi 30-90 nm come resist, si è ottenuta una larghezza di riga delle metallizzazioni dei circuiti integrati di $0.6 \mu\text{m}$.

Un monostrato di LB film riesce a modificare l'altezza della barriera di potenziale alla superficie di un semiconduttore, aumentando per esempio l'efficienza di un diodo fotovoltaico come rappresentato in Fig. 21.

Al contrario di tutti gli altri films, i films LB sono cresciuti su substrati semiconduttori a temperatura ambiente senza presenza di ioni o plasmii che possono creare difetti o imperfezioni superficiali, assicurando che all'interfaccia col semiconduttore sia presente solo dell'ossido nativo e non ci siano contaminazioni di

nessun genere. Con un film LB sottile e di alta qualità in funzione di dielettrico cresciuto su un substrato di GaAs drogato é possibile creare dispositivi ad effetto tunnel capaci di operare ad alte frequenze con condizioni di switch indipendenti dalle condizioni di temperatura e di illuminazione.

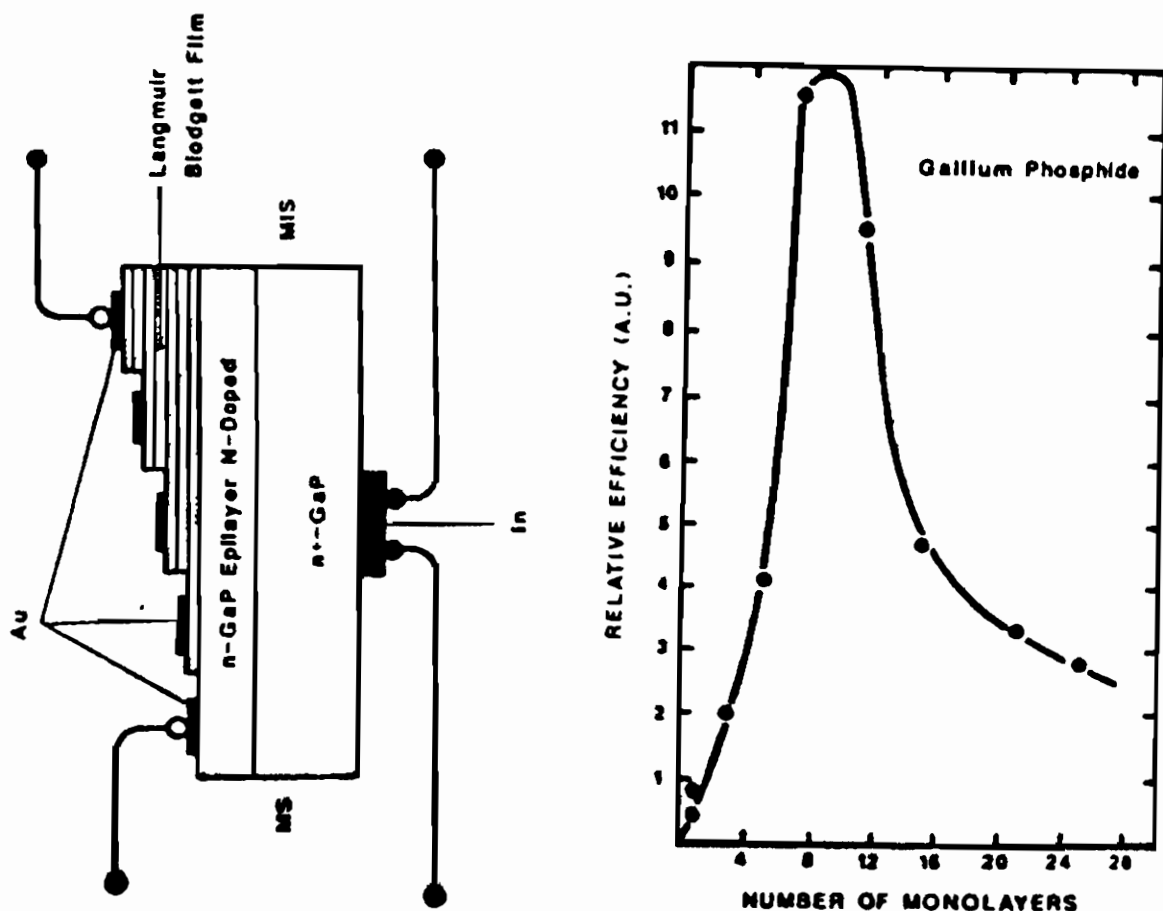


Fig. 21. a) Struttura di un diodo fotovoltaico costituito da una struttura metallizzazione di oro- LB film- GaP. b) L'efficienza del diodo fotovoltaico in funzione del numero di monostrati di ftalocianina costituente il film LB.

Poiché i composti organici rispondono più positivamente che quelli inorganici agli stimoli esterni quali pressione e temperatura, essi sono particolarmente adatti alla fabbricazione di sensori tras-

duttivi. Poiché i films sottili a causa del poco materiale presente sono molto veloci ed il tempo di variazione di stato é molto breve, i LB films sono particolarmente interessanti nella realizzazione di sensori acusti e per gas.

Riferimenti bibliografici

- [1] S.Eteman e A.J.Heeger, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **33**, 443 (1982).
- [2] G.G.Roberts, *Advances in Phys.* **34**, 475 (1985).
- [3] G.G.Roberts, in *Electronic and photonics applications of polymers*, edito da M.J.Bouden e S.R.Turner, (American Chemical Society, Washington D.C.,1988).
- [4] B.Belbeoch, M.Roulliay e M.Tournarie, *C.R.Acad.Sci.Ser.2* **12**, 871 (1985).
- [5] A.Barraud, J.Leloup, P.Maire e A.Ruaudel-Teixier, *Thin Solid Films* **133**, 133 (1985).
- [6] I.R.Peterson, G.J.Russel e G.G.Roberts, *Thin Solid Films* **109**, 371 (1983).
- [7] I.Robinson, D.J.Jarvis e J.R.Sambles, *J.Phys.D* **24**, 347 (1991).
- [8] J.Chollet, *Thèse Doctorat d'Etat*, Università di Parigi Sud, (1982).
- [9] J.D.Swalen, *J.Molec.Electr.* **2**, 155 (1986).
- [10] H.Hasmonay, M.Duperyrat e R.Duperyrat, *Opt.Acta* **23**, 665 (1976).
- [11] D.A.Outka, J.Stohr, M.M.Rotermund, J.Rabe, J.D.Swalen e B.Hermsmeier, di prossima pubblicazione.
- [12] N.Ueno, N.Gadeke, E.E.Kock, R.Engelhardt, R.Dudde, L.Laxhuber e M.Mohwald, *J.Molec.Electr.* **1**, 60 (1985).
- [13] J.Leolup, A.Ruaudel-Teixier, A.Barraud e P.Maire, *J.Chem.Phys.* **82**, 695 (1985).
- [14] C.A.Brown, F.C.Burns, W.Knoll e J.D.Swalen, *J.Chem.Phys.* **87**, 3616 (1983).
- [15] A.Barraud, J.Leolup, A.Gouzerh e S.Palacin, *Thin Solid Films* **113**, 117 (1986).
- [16] G.G.Roberts, P.S.Vincett e W.A.Barlow, *J.Phys.* **C11**, 2077 (1978).
- [17] C.Mori, H.Noguchi, M.Mizuno e T.Watanabe, *Japn.J.Appl.Phys.* **19**, 725 (1980).
- [18] D.Allara e J.D.Swalen, *J.Chem.Phys.* **86**, 2700 (1982).
- [19] C.R.Brundle, H.Hopster e J.D.Swalen, *J.Chem.Phys.* **70**, 5190 (1979).
- [20] M.Pomeranz, in *Phase transitions in surface films*, (Plenum Press, New York, 1980).

[21] H.Kuhn, D.Mobius e H.Bucker, *Phys.Meth. in Chem.* 1, 52 (1972).

[22] D.Mobius, *Ber.Bunsenes Phys.Chem.* 82, 848 (1978).

Vittorio Bellani

**Dipartimento di Fisica "A. Volta"
Università di Pavia
e
Gruppo Nazionale di Struttura della Materia
Sezione di Pavia**

LA CATODOLUMINESCENZA

Seminario tenuto il 29 novembre 1991

Introduzione

La catodoluminescenza (CL) é l'emissione di luce da parte di un materiale quando questo viene colpito da un fascio di elettroni incidente (raggi catodici). Eseguire una misura di catodoluminescenza su un solido significa misurare lo spettro di questa luminescenza per derivarne informazioni sulle proprietà fisiche del solido stesso. Questo fenomeno, venne osservato per la prima volta nella metà del 1800 durante degli esperimenti sulle scariche elettriche nei tubi di vetro in cui vi é fatto del vuoto, i quali presentavano della luminescenza quando i raggi catodici colpivano le pareti del tubo. Altri fenomeni di luminescenza, come per esempio la fotoluminescenza, sono studiati da molto tempo, perché non richiedono un ambiente in vuoto e sorgenti concentrate di elettroni. Assieme allo sviluppo delle tecniche di microscopia elettronica negli ultimi decenni, la catodoluminescenza si sta rivelando una tecnica importante per lo studio dei materiali luminescenti, in particolare i semiconduttori.

I meccanismi che portano all'emissione di fotoni nei materiali inorganici sono simili per i differenti tipi di energie di eccitazione, così che la catodoluminescenza può essere paragonata con altri fenomeni di luminescenza. Però sorgono delle differenze legate alle caratteristiche del processo di eccitazione. L'eccitazione con un fascio di elettroni, in genere porta all'emissione di luce da parte di tutti i meccanismi di luminescenza presenti nel materiale. Per esempio i centri di eccitazione-diseccitazione possono essere stimolati per collisione diretta o tramite un trasferimento di energia risonante da un coattivatore. La fotoluminescenza può dipendere fortemente dall'energia di eccitazione $h\nu$, e ciò può essere usato per una eccitazione selettiva o per studiare particolari processi di emissione. Inoltre lo studio dei materiali tramite catodoluminescenza può fornire informazioni risolte in profondità variando l'energia del fascio degli elettroni.

L'eccitazione di un solido tramite un fascio di elettroni può condurre alla creazione di portatori liberi in concentrazione anche alcuni ordini di grandezza maggiore rispetto a quella ottenibile con delle tipiche eccitazioni ottiche. Questo é particolarmente importante nello studio di materiali a grande gap, come il diamante.

In generale possono essere usati elettroni con energie fino a 100 KeV senza produrre danni nelle disposizioni atomiche. L'analisi tramite catodoluminescenza permette di sondare le proprietà dei materiali con una risoluzione spaziale fino a $1\mu\text{m}$ o meno. Per esempio; (1) la spettroscopia di catodoluminescenza può essere usata per l'identificazione dei centri di luminescenza per misurarne la concentrazione e distribuzione, come per determinare la composizione di un materiale; (2) misurando la dipendenza dell'intensità della catodoluminescenza dal potenziale di accelerazione del fascio di elettroni incidente si misurano la lunghezza di diffusione dei portatori e le velocità di ricombinazione superficiale; il tempo di vita dei portatori minoritari è determinabile da misure di catodoluminescenza risolte in tempo; (3) dalla mappa della catodoluminescenza del materiale si può misurare la concentrazione e la distribuzione di difetti, come le dislocazioni. Nei paragrafi seguenti discuteremo l'interazione elettrone-solido, i principi base della generazione e di interpretazione del segnale di catodoluminescenza, i limiti di risoluzione e di rivelazione della CL, e la caratterizzazione dei materiali tramite CL.

Interazione degli elettroni con i solidi

L'interazione tra il fascio di elettroni incidenti e il solido, la perdita di energia dell'elettrone, e la generazione di portatori nel solido stesso sono di fondamentale importanza nell'analisi dei solidi tramite CL.

I meccanismi di scattering possono essere divisi in elastici e inelastici. Si studia lo scattering elastico degli elettroni da parte dei nuclei di un atomo (i quali sono parzialmente schermati dagli elettroni ad essi legati) usando il modello di Rutherford. La sezione d'urto relativistica di Rutherford totale è data da:

$$\sigma = (5.21 \times 10^{-21}) \frac{Z^2}{E^2} \frac{4\pi}{\delta(\delta + 1)} \frac{(E + m_0c^2)^2}{(E + 2m_0c^2)^2} \quad (1)$$

dove Z è il numero atomico dell'atomo scatterante, E è l'energia

dell'elettrone in KeV, e δ é un parametro di screeneng:

$$\delta = (3.4 \times 10^{-3}) \frac{Z^{0.67}}{E} \quad (2)$$

L'angolo θ per una particolare evento di scattering puó essere ottenuto dalla probabilitá di scattering in un particolare intervallo angolare (da 0 a θ), e che puó essere ottenuto dall'equazione (1). La relazione che si ottiene dalla distribuzione di probabilitá é:

$$\cos \theta = 1 - \frac{2\delta R}{1 + \delta - R} \quad (3)$$

dove R é un numero casuale ($0 < R < 1$). La correzione relativistica nella (1) puó essere trascurata per energie degli elettroni minori di ~ 50 KeV. Il modello di scattering alla Rutherford é sufficientemente accurato per energie dell'elettrone comprese tra 20 e 50 KeV e per solidi con numeri atomici piccoli o intermedi. Per elettroni di bassa energia e per solidi con numero atomico elevato vá utilizzata la sezione d'urto di scattering di Mott^[1].

Lo scattering inelastico puó essere descritto tramite l'espressione di Bethe:

$$\frac{dE}{dS} = -2\pi e^4 N_A \frac{\rho Z}{EA} \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right) \quad (4)$$

dove S é la distanza percorsa nel solido, A il peso atomico, e J il potenziale di ionizzazione medio. J corrisponde all'energia media persa per interazione (per tutti i possibili processi di perdita energetica) e vale:

$$J = (9.76Z + 58.5Z^{-0.19})10^{-3}(KeV) \quad (5)$$

Per elettroni di bassa energia ($E < 6.34J$), deve essere usata una espressione empirica^[2]a modifica dell'espressione di Bethe. Gli elettroni che subiscono lo scattering elastico da parte degli atomi possono essere backscatterati con alta energia.

Lo scattering inelastico degli elettroni origina una grande varietá di segnali: emissione secondaria di elettroni, generazione di

coppie elettrone-lacuna, catodoluminescenza, elettroni Auger, e effetti termici, tra i quali onde elettroacustiche. Come risultato di questi eventi scatteranti la traiettoria originaria dell'elettrone viene randomizzata. La lunghezza di penetrazione (di Gruen) dell'elettrone é funzione dell'energia del fascio di elettroni incidenti E_b :

$$R_e = \frac{k}{\rho} E_b^\alpha \quad (6)$$

dove ρ é la densità del materiale, k e α dipendono dal numero atomico del materiale e dall'energia^[3]. Un importante metodo per studiare la dissipazione di un fascio di elettroni in un solido é la descrizione delle traiettorie tramite una simulazione Montecarlo.

La lunghezza della traiettoria casuale che un elettrone percorre nel solido può essere ottenuta dalle equazioni (4) e (5) ed é conosciuta come lunghezza di Bethe. La profondità effettiva alla quale si estende la dissipazione di energia é la lunghezza di penetrazione di Gruen (6).

Si ha^[3]:

$$R_e = (0.0398/\rho) E_b^{1.75} (\mu m) \quad (7)$$

dove ρ é espresso in g/cm^{-3} e E_b in KeV. Questa relazione é stata ricavata per un intervallo energetico da 5 a 25 KeV e per un numero atomico $10 < Z < 15$. Una espressione piú generale é quella di Kanaya e Okayama^[4] che é in buon accordo con i risultati sperimentali per un range di numeri atomici piú ampio^[4]:

$$R_e = (0.0276A/\rho Z^{0.889}) E_b^{1.67} (\mu m) \quad (8)$$

A é il peso atomico in g/mol. La Fig. 1 mostra un paragone tra le lunghezze di eccitazione calcolate secondo i modelli di Everhart-Hoff^[3] e Kanaya-Okayama per alcuni materiali, in funzione dell'energia del fascio elettronico.

La forma del volume eccitato dipende dal numero atomico, e vá da una forma a goccia per i materiali a basso numero atomico, a una forma sferica per $15 < z < 40$, fino a quella emisferica per i materiali a alto numero atomico. Una delle differenze fondamentali tra la CL e la PL é che mentre un fotone genera solamente una coppia elettrone lacuna, un elettrone da 20 KeV può generare

migliaia di coppie nel volume di eccitazione, che in genere ha un diametro di alcuni micron.

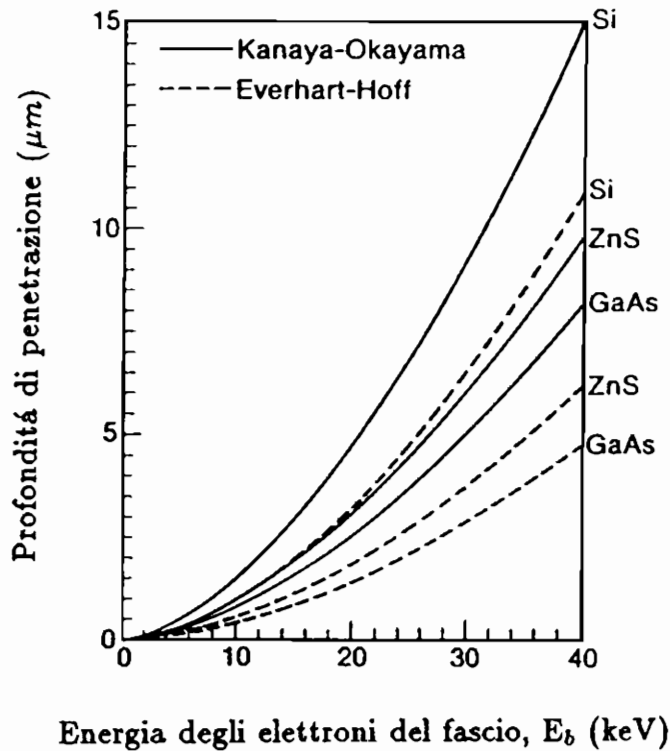


Fig. 1. Lunghezza di penetrazione dell'elettrone in vari materiali in funzione dell'energia del fascio di elettroni E_b .

Il fattore di generazione (cioè il numero di coppie elettrone-lacuna generate per ogni elettrone incidente) è dato da:

$$G = (1 - \gamma) \frac{E_b}{E_i} \quad (9)$$

dove E_i è l'energia di ionizzazione, e γ rappresenta la frazione di energia del fascio incidente persa a causa del backscattering degli elettroni. L'energia di ionizzazione E_i è legata al gap del materiale

E_g dalla relazione $E_i=2.8E_g+M$, dove $0 < M < 1eV$ a seconda del materiale^[5]. Il rate di generazione locale é:

$$g(r, z) = \langle g \rangle \frac{GI_b}{e} \quad (10)$$

dove $\langle g \rangle$ é la distribuzione normalizzata dell'energia di ionizzazione nel volume di generazione e I_b é la corrente del fascio di elettroni. Il rate di generazione locale é stato determinato sperimentalmente per il silicio da Everhart e Hoff^[3], che hanno proposto la funzione $g(z)$ seguente:

$$g(z) = 0.60 + 6.21z - 12.40z^2 + 5.69z^3 \quad (11)$$

Questa funzione é riportata in Fig. 2 per differenti energie del fascio, e rappresenta il numero di coppie elettrone-buca prodotte da un elettrone di energia E per unitá di lunghezza e per unitá di tempo.

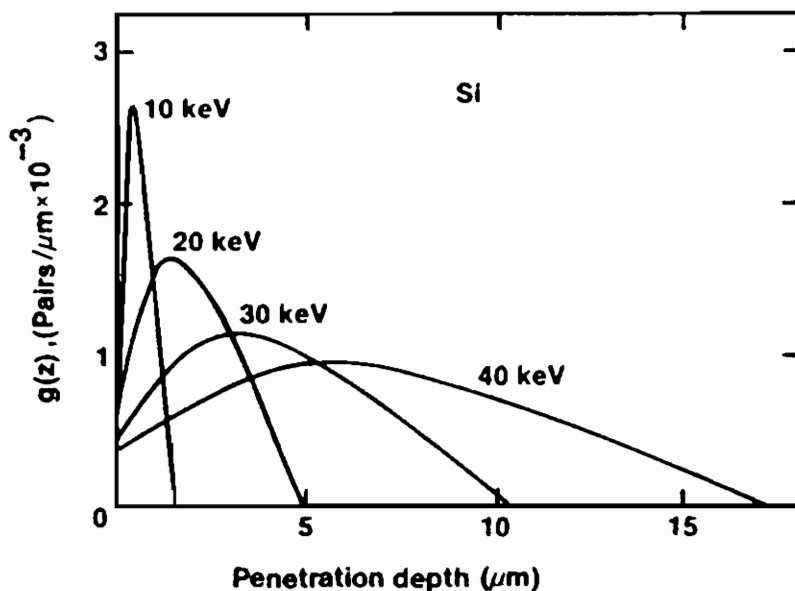


Fig. 2. Numero di coppie elettrone-buca prodotte da un elettrone incidente su silicio in funzione della profonditá, per quattro differenti energie.

In molte applicazioni é importante la conoscenza di come é distribuita la generazione dei portatori. Vengono frequentemente usate tre approssimazioni; quella di sorgente puntuale, quella della sfera uniforme, e la distribuzione Gaussiana (si vedano le Fig. 3 e 4). La distribuzione osservata sperimentalmente nei gas^[6], e nei resist^[7] é in buon accordo con le simulazioni Montecarlo per l'energia dissipata nel solido. Il modello Gaussiano del tipo $F(z) = F_0 \exp[-a^2 (z - z_0)^2]$ sembra fornire una buona approssimazione^[8]. Si é anche considerata una distribuzione quasi Gaussiana del tipo $g(r, \theta) \propto \exp(-r^2/a^2) \cos \theta$ per il calcolo della distribuzione della densità di portatori^[9].

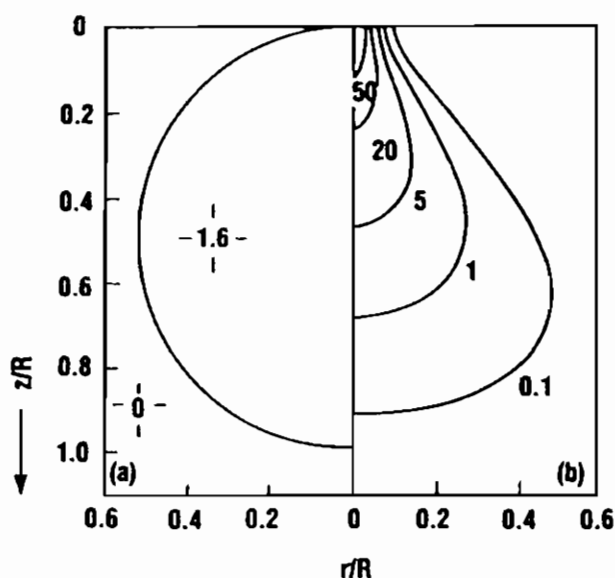


Fig. 3. Distribuzione spaziale dei portatori generati da un fascio di elettroni focalizzato; (a) approssimazione sferica uniforme; (b) approssimazione Gaussiana.

Nelle simulazioni Montecarlo delle traiettorie degli elettroni, ogni elettrone puó scatterare sia elasticamente che inelasticamente. Il cammino dell' elettrone stesso viene calcolato per passi; ad ogni passo, il tipo di scattering (cioè elastico o inelastico), e l'angolo di scattering vengono scelti usando numeri casuali R .

La perdita di energia é continua. La distanza S di uno step viene calcolata come:

$$S = -\gamma \ln(|R|) \quad (12)$$

dove γ , il libero cammino medio, può essere ottenuto dalla sezione d'urto di scattering:

$$\gamma = \frac{A}{(N_A \rho \sigma)} \quad (13)$$

dove N_A é il numero di Avogadro, ρ é la densità, e σ é la sezione d'urto totale di scattering data dalla (1). l'energia persa dall'elettrone durante il cammino si calcola dalla equazione (4) osservando che l'elettrone stesso continua a perdere energia fino a quando non può più produrre ionizzazione. γ , il coefficiente di scattering, si calcola dividendo il numero degli elettroni backscatterati per il numero totale delle traiettorie calcolate.

In Fig. 5 sono riportate le traiettorie di 100 elettroni nel GaAs, calcolate con una simulazione Montecarlo, per le energie di 10 KeV (a) e 30 KeV (b). Come si vede i confini del volume in cui si generano coppie non é ben definito. In generale i contorni di eguale energia dissipata determinati sperimentalmente sono in buon accordo con le simulazioni Montecarlo, e indicano che una frazione importante dell'energia viene dissipata in un piccolo volume attorno al punto di impatto degli elettroni.

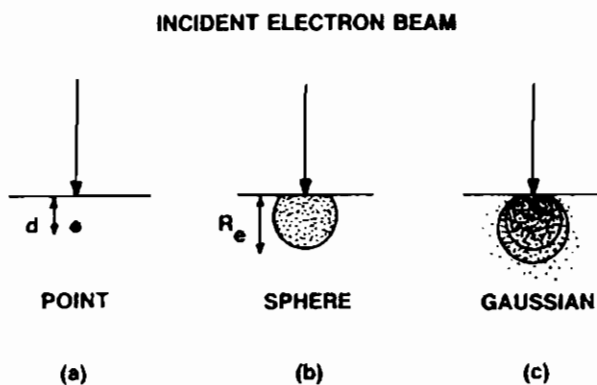


Fig. 4. Volume di generazione di forma puntuale (a), sferica uniforme (b), e gaussiana.

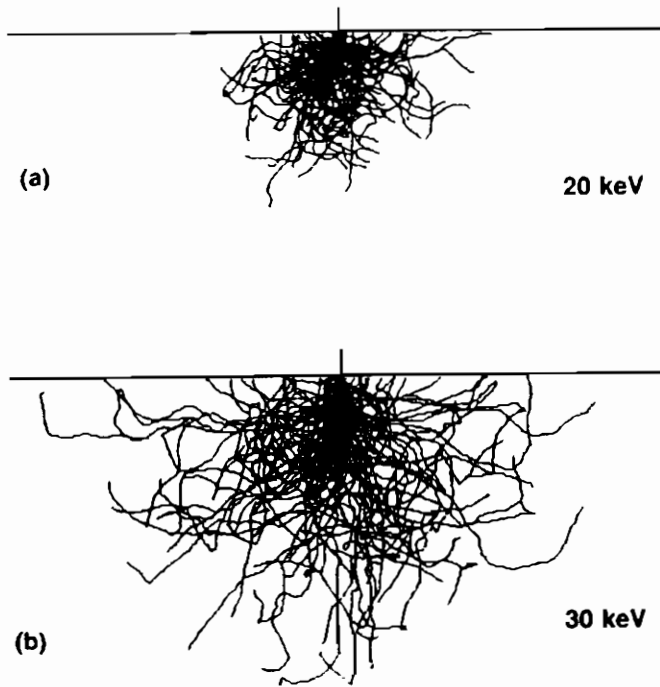


Fig. 5. Traiettorie di 100 elettroni di 10 KeV (a) e 40 KeV (b) nel GaAs (simulazione Montecarlo).

I processi di ricombinazione

I portatori generati in un semiconduttore sono soggetti a un processo di diffusione subito seguito da processi di ricombinazione, che includono anche quello che origina la luminescenza. La diffusione dei portatori minoritari in eccesso per irradiazione continua é trattato con un' equazione differenziale di continuit . Per elettroni in un semiconduttore di tipo *p* questa  :

$$D \frac{\partial^2(\Delta n)}{\partial^2 t} - \frac{\Delta n}{\tau} + g(r) = 0 \quad (14)$$

dove D é il coefficiente di diffusione, Δn é la densità dei portatori minoritari, τ il loro tempo di vita media, e $g(r)$ é il rate di generazione degli stessi. Si é assunto che τ é indipendente da Δn e che il moto dei portatori in eccesso é puramente diffusivo. Questo é soddisfatto se Δn é piccolo rispetto alla densità dei portatori maggioritari p_0 (per un semiconduttore di tipo p , e questo avviene nella condizione di bassa iniezione, che corrisponde a basse correnti del fascio di elettroni). Inoltre il moto dei portatori é puramente diffusivo quando non ci sono campi esterni.

I centri di ricombinazione con energia compresa nel gap del semiconduttore vengono chiamati radiativi se la ricombinazione origina dei fotoni, non radiativi nel caso opposto. Questi centri sono caratterizzati da un coefficiente di ricombinazione $R \propto \tau_r^{-1}$, dove τ_r é il tempo di ricombinazione. La lunghezza di diffusione L é legata al tempo di vita τ dalla relazione $L = \sqrt{D\tau}$. I centri di ricombinazione radiativi e non radiativi sono presenti contemporaneamente, e il tempo di vita osservabile é:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}} = \frac{\tau_{rr}\tau_{nr}}{(\tau_{rr} + \tau_{nr})} \quad (15)$$

dove τ_{rr} e τ_{nr} sono i tempi di ricombinazione radiativa e non. τ_{nr} in genere é il risultante di diverse ricombinazioni non radiative ($\tau_{nr}^{-1} = \sum_i \tau_{nr_i}^{-1}$). l'efficienza di ricombinazione radiativa (o internal quantum efficiency) η , che é definita come il rapporto tra il rate di ricombinazione radiativa R_{rr} e il rate di ricombinazione totale R é:

$$\eta = \frac{R_{rr}}{R} = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \tau_{rr}/\tau_{nr}} \quad (16)$$

Quindi $\eta \sim \tau_{nr}/\tau_{rr}$ quando $\tau_{rr} \gg \tau_{nr}$ (e questo é verificato nella maggior parte dei casi). Per un materiale che contiene un solo tipo di centri di ricombinazione radiativa e un solo tipo di centri di ricombinazione non radiativa, utilizzando $\tau = (N\rho V_{term})^{-1}$:

$$\eta = \frac{1}{1 + (N_{nr}\sigma_{nr})/(N_{rr}\sigma_{rr})} \quad (17)$$

dove N_{rr} e N_{nr} sono le densità dei centri radiativi e non radiativi, σ_{rr} σ_{nr} sono le loro sezioni d'urto di cattura, e V_{term} é la velocità

termica dei portatori. Il rate di emissione della CL é proporzionale a η , e la equazione (17) indica che solo dall'intensitá della CL non é possibile distinguere quantitativamente i processi radiativi da quelli non radiativi. E' possibile in alcuni casi assicurare la condizione $N_{rr} > N_{nr}$, ma solitamente $\sigma_{nr} \gg \sigma_{rr}$.

La dipendenza di η dalla temperatura é data da:

$$\eta = \frac{P_{rr}}{P_{rr} + P_{nr}} \quad (18)$$

in cui P_{rr} e P_{nr} sono le probabilitá di transizione radiativa e non radiativa. P_{rr} é indipendente dalla temperatura, e $P_{nr} \propto \exp(-E^*/kT)$. E^* é l'energia di attivazione. Quindi:

$$\eta = \frac{1}{1 + C \exp(-E^*/kT)} \quad (19)$$

La superficie di un cristallo puó contenere un' alta densitá di livelli localizzati con energia minore del band gap del materiale. Cosí i tempi di vita misurati sono determinati dai tempi di vita di volume (bulk) e superficiale:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{sup}} \quad (20)$$

Questo risultato é importante per la misura del tempo di vita dei portatori minoritari e nella catodoluminescenza risolta in tempo (in questa tecnica si misura come l'intensitá della luminescenza decade nel tempo, dopo che il fascio di elettroni eccitante é stato repentinamente interrotto). Gli stati superficiali sono dovuti al brusco cambiamento della struttura a bande tridimensionale alla superficie del solido. Inoltre le impurezze e gli ossidi superficiali producono livelli energetici discreti. In prossimitá della superficie si avrá una densitá non nulla di livelli localizzati a grande gap. Per mantenere una neutralitá di carica, qualsiasi eccesso di carica negli stati superficiali é compensato dalla concentrazione dei portatori liberi nel cristallo, e l'effetto degli stati di superficie si estende anche all'interno del cristallo stesso. In un cristallo puro,

τ_{bulk} è sufficientemente grande da permettere alla ricombinazione superficiale di dominare; per cui il tempo di vita dipende molto dal trattamento di preparazione superficiale.

In genere una ricombinazione tra banda di conduzione e banda di valenza è mediata dai livelli di donori o accettori, da livelli profondi e da ricombinazioni alla superficie. Questi sono processi competitivi, e la loro cinetica è studiata tramite la statistica di Hall-Shockley-Read (HSR)^[10]. Da questa statistica si rivela che i livelli profondi sono efficienti centri di ricombinazione.

I tempi di ricombinazione per vari processi sono stati calcolati nel GaAs^[11] e sono riportati nella Fig. 6.

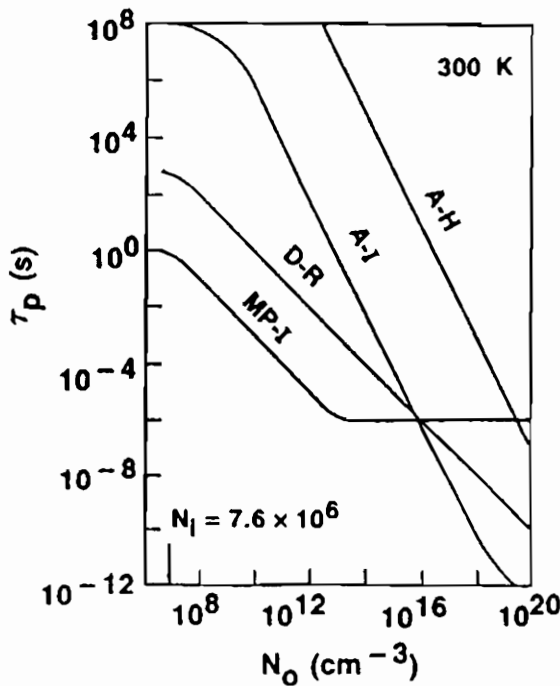


Fig. 6. Tempi di ricombinazione in funzione della concentrazione di elettroni nel GaAs. (A-H) ricombinazioni Auger nel cristallo massivo; (A-I) ricombinazione Auger su un' impurezza; (D-R) ricombinazione diretta banda-banda; (MP-I) emissione multifononica su un' impurezza.

Si hanno processi di ricombinazione Auger nel cristallo mas-

sivo (A-H), ricombinazione Auger a impurezze (A-I), ricombinazioni dirette banda-banda (D-R), e emissione a piú fotoni su un' impurezza (MP-I). In questi calcoli si é assunto; (1) un basso livello di iniezione (i.e. $n \ll N_0$) eccetto che per il processo A-H, nel quale si é assunto un alto livello di eccitazione; (2) che la ricombinazione Auger nel cristallo massivo (A-H) ha un tempo di vita $\tau_n = \tau_p = \tau_i(3n_i^2/n^2)$ dove n_i é la densità intrinseca di portatori $\tau_i = 10^{19} \text{sec}$ a 300 K; (3) nel processo D-R $\tau_n = \tau_p = [B(n_0 + p_0 + n)]^{-1}$ e $B = 6.310^{11} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$ a 300 K; (4) per i processi controllati da impurezze (A-I e MP-I) una concentrazione di impurezze di 10^{16}cm^{-3} e un livello di 0.5 eV sotto la metà della banda. Simili risultati sono applicabili a materiali drogati p. Sostituendo nella (16) i valori della figura per i tempi τ e per $\tau_{rr} = \tau_{D-R}$ si ha che solo l'1% delle coppie elettrone lacuna generate nel GaAs produce fotoni a temperatura ambiente !!

Formazione del segnale di catodoluminescenza

L'intensità del segnale di catodoluminescenza, cioè il numero di fotoni emessi per unità di tempo, si calcola dal rate di ricombinazione totale, $\Delta n(r)/\tau$, ricordando che solo una frazione, $\Delta n(r)\eta/\tau$ ricombina in modo radiativo. L'efficienza di ricombinazione radiativa é $\eta = \tau/\tau_{rr}$. Assumendo una dipendenza lineare dell'intensità della luminescenza, L_{CL} , dalla densità di portatori in eccesso Δn , possiamo scrivere per l'intensità totale della CL:

$$L_{CL}(r) = \int_V f \frac{\Delta n(r)}{\tau_{rr}} d^3 r \quad (21)$$

dove τ_{rr} é il tempo di vita per ricombinazione radiativa e f tiene conto dei parametri correttivi del sistema di rivelazione della CL e del fatto che non tutti i fotoni generati nel materiale sono effettivamente emessi (infatti nel materiale vi sono l'assorbimento ottico e le perdite per riflessione). Per studiare la formazione del segnale di CL dobbiamo conoscere la densità dei portatori minoritari in eccesso $\Delta n(r)$. La risoluzione dell'equazione di continuità

(14) é complicata^[12] e non é disponibile una sua espressione analitica. La soluzione dell'equazione si semplifica considerando una sorgente puntuale o una generazione uniforme. Per una distribuzione sferica, lontana da una sorgente puntuale, la soluzione dell'equazione di continuitá é:

$$\Delta n(r) = C \frac{e^{(-r/L)}}{r} \quad (22)$$

dove $L = \sqrt{D\tau}$ é la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari. Per una sorgente di dimensione finita, assumendo che il rate di generazione valga g_0 all'interno del volume di eccitazione e zero altrove, la soluzione é^[17]:

$$\Delta n(r) = \frac{Ae^{(-r/L)} + Be^{(r/L)}}{r} + \tau g_0 \quad (23)$$

Si può mostrare che $A = -B$ se il numero di portatori per unitá di tempo che escono dalla sfera é uguale al numero di portatori generati all'interno di essa meno il numero di portatori persi per ricombinazione. La (17) può essere espressa come:

$$\Delta n(r) = \frac{C \sinh(r/L)}{r} + \tau g_0 \quad (24)$$

Differenziando, si ha che Δn é massimo per $r = 0$. In questo punto, $\Delta n = (C/L) + \tau g_0$. Dalle (22), (24) e da si hanno informazioni sull'intensitá della CL.

Si ottiene la distribuzione in profonditá di Δn , sempre nell'assunzione di una sorgente puntuale dalla (22), assumendo che il numero totale di portatori generati per secondo é GI_b/e (I_b é la corrente del fascio di elettroni):

$$\Delta n(z) = \frac{GI_b}{2\pi eD} \int_0^\infty \frac{e^{(-\sqrt{u^2+z^2}/L)}}{\sqrt{u^2+z^2}} 2\pi u du = \frac{GI_b L}{eD} \exp(-z/L) \quad (25)$$

dove l'integrazione é nel piano x-y e u é una coordinata radiale nel piano dello strato in questione, cosí che $r^2 = u^2 + z^2$. Nell'ipotesi

che l'intensità della CL sia proporzionale alla concentrazione di portatori in eccesso Δn , l'intensità della luminescenza dovuta alle ricombinazioni radiative in uno strato di spessore dz alla profondità z è:

$$L_{CL}(z)dz \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{GI_b L \exp(-z/L)}{e\tau_{rr}D} dz \quad (26)$$

Il numero di fotoni generati in un secondo alla profondità z si ottiene ricordando che $L^2 = D\tau$:

$$L_{CL} = f_D f_A f_R \frac{GI_b \tau}{e\tau_{rr}} \quad (27)$$

o, ricordando che $\eta = \tau/\tau_{rr}$:

$$L_{CL} = f_D f_A f_R \eta \frac{GI_b}{e} \quad (28)$$

dove f_d è una costante che tiene conto del sistema di rivelazione, dell'efficienza del collettore della luce, dell'efficienza del fotomoltiplicatore (o del rivelatore a stato solido) ecc. I fattori f_A e f_R tengono conto dell'assorbimento e delle perdite interne per riflessione. Per un modello a sorgente puntiforme si ha:

$$f_A = \frac{L_{CL(obs)}}{L_{CL(gen)}} = \frac{\int_0^\infty L_{CL}(z)e^{(-\alpha z)} dz}{\int_0^\infty L_{CL}(z) dz} = \frac{1}{1 + \alpha L} \quad (29)$$

dove L_{CL} è l'intensità della CL e L è la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari.

Il fattore f_R si deriva^[13] usando la legge di snell $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$. Quando $\theta_2 = 90^\circ$, θ_1 è l'angolo di riflessione totale θ_c . La luminescenza è generata in maniera isotropa, e la frazione generata all'interno del cono di semiangolo θ_c fuoriesce. La frazione del segnale generato che fuoriesce è:

$$f_R = (1 - R) \frac{1}{4\pi} \int_0^{\theta_c} 2\pi \sin \theta_1 d\theta_1 = \left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right] \frac{n - \sqrt{(n^2 - 1)}}{2n} \quad (30)$$

e $2 < n < 4$ per materiali tipici. Per $n = 3$, $f_R = 2\%$; l'intensità di CL è notevolmente ridotto a causa delle riflessioni interne. La luce che viene riflessa internamente non viene poi completamente assorbita ma fuoriesce dopo avere subito riflessioni multiple. Occorre prendere precauzioni per evitare di rilevare questa luce multiriflessa, che origina tipiche figure di interferenza nello spettro di emissione^[14]. I fattori f_A e f_R e η possono dipendere dalla coordinata r , causando un contrasto nella CL. Questo accade molto di frequente; nel caso di campioni fortemente inhomogenei, per campioni con superfici corrugate o in strutture multistrato (caso particolare multi quantum wells e superreticoli), dove vi è una variazione locale delle caratteristiche ottiche. η inoltre ha variazioni locali dovute a fattori che alterano i processi radiativi e non radiativi.

L'intensità di luminescenza osservata dipende anche dalla temperatura, dalla presenza di difetti, dalla presenza di droganti e dalla loro concentrazione, dal fatto che la ricombinazione sia mono- o bi- molecolare, dalla presenza di campi elettrici interni. La necessità di tenere conto di tutti questi fattori rende difficile l'analisi quantitativa dell'intensità di CL. Essendo $L_{CL} \propto \eta$ non è possibile distinguere tra processi radiativi e non radiativi in modo quantitativo.

La ricombinazione superficiale è un processo non radiativo particolarmente importante in materiali come il GaAs, e si minimizza aumentando il potenziale del fascio di elettroni incidenti. Questo processo è descritto attraverso delle condizioni al contorno per la diffusione alla superficie:

$$s\Delta n = D \left| \frac{\partial \Delta n}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (31)$$

s è la velocità di ricombinazione superficiale. La soluzione della equazione di continuità con questa condizione al contorno è:

$$\Delta n = \frac{G\tau}{2\epsilon(\pi d)^2 L} \times \int_0^{R_c} \left[\exp\left(\frac{-|z - z_s|}{L}\right) - \frac{S - 1}{S + 1} \exp\left(\frac{-z - z_s}{L}\right) \right] g(z_s) dz_s, \quad (32)$$

dove $S = s\tau/L$ é la velocità di ricombinazione superficiale ridotta (adimensionale) e $g(z_s)$ é la distribuzione in profondità dei portatori minoritari alla sorgente. I risultati della (32) sono riportati nella Fig. 7.

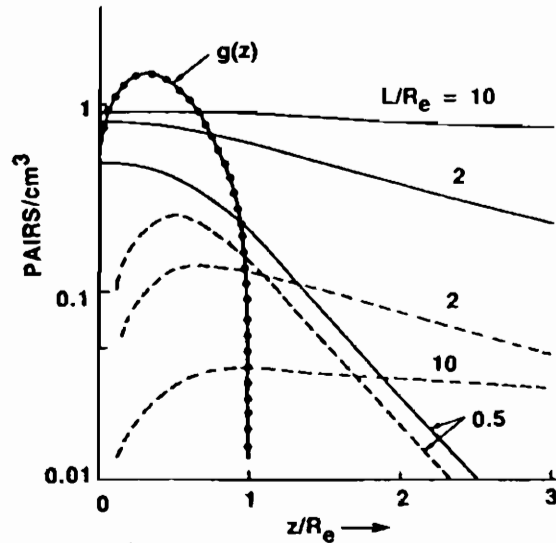


Fig. 7. Andamenti della funzione $g(z)$ in funzione della profondità ridotta per i due casi limite della lunghezza di diffusione; $S = 0$ (linea continua), $S = \infty$ (linea tratteggiata).

Il caso $S = 0$ rappresenta un campione con una superficie perfettamente riflettente, mentre $S = \infty$ rappresenta una superficie perfettamente assorbente. La ricombinazione superficiale riduce il numero di coppie prodotte e abbassa il livello di eccitazione. Questo fenomeno é minore in materiali a grande ricombinazione di bulk.

La densità di portatori minoritari persi per ricombinazione superficiale si ottiene differenziando la (32) rispetto a z_s e ponendo $z = 0$:

$$\Delta n_s = \frac{S}{S + 1} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-z_s}{L}\right) g(z_s) dz_s \quad (33)$$

Le perdite dovute a ricombinazioni superficiali aumentano con $S/(S + 1)$ e diminuiscono come $\exp(-z_s/L)$.

Per misure effettuate con un fascio di elettroni defocalizzato e nel caso di semplificarsi a una superficie di generazione sfericamente omogenea, si ha una rapida diminuzione dei portatori minoritari con la distanza^[15]. Nella Fig. 8 é riportata la distribuzione dei portatori minoritari nel caso $S = L = \infty$, e si ha che la densità dei portatori minoritari decade piú velocemente che esponenzialmente. La risoluzione dell' immagine di CL non diponderá molto dalla lunghezza di diffusione^[15] e questo si verifica sperimentalmente.

Le differenze tra la fotoluminescenza e la catodoluminescenza sono fondamentalmente dovute alla differente profonditá di eccitazione. per esempio nella Fig. 9 sono riportati gli spettri di PL e CL per un campione GaAs:Cr^[16]. Se si irradia un campione con un fascio di e di 40 KeV si generano portatori fino ad una profonditá di qualche micron. (Si veda la Fig. 10). Nella PL la penetrazione della luce visibile é meno di un micron (assumendo $\alpha \sim 4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

Nel calcolo dei portatori in eccesso della Fig. 10 si é assunto $S = 50$, $L = 0.76 \mu\text{m}$, e per la CL una generazione di portatori in eccesso Gaussiana. La distribuzione di portatori in eccesso é influenzata da possibili gradienti di concentrazione dei difetti e delle impurezze elettricamente attive che causano un moto dei portatori in aggiunta al loro moto diffusivo.

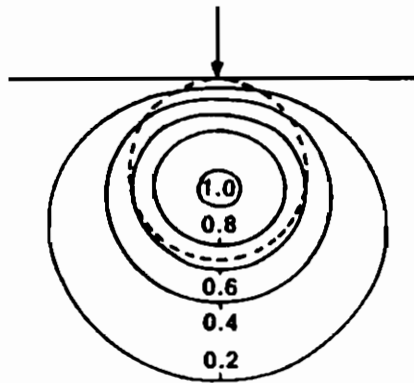


Fig. 8. Distribuzione spaziale dei portatori minoritari per $L=S=\infty$ rappresentata tramite le curve di uguale densitá di portatori. La curva tratteggiata é la sfera di generazione.

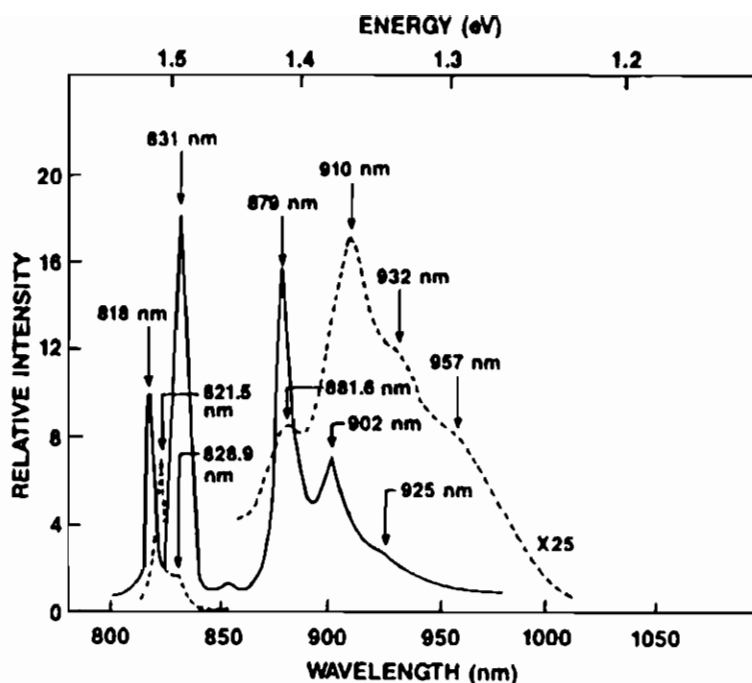


Fig. 9. Spettro di luminescenza a 4.2 K (linea continua) e spettro di catodoluminescenza a 90 K (linea tratteggiata) per GaAs:Cr.

Legame con le proprietà dei solidi

L'intensità della CL è legata all'intensità e al potenziale del fascio di elettroni incidenti dalla relazione:

$$L_{CL} = f(I_b)(V - V_0)^m \quad (34)$$

dove V_0 è il minimo potenziale del fascio di elettroni per avere luminescenza e $1 \leq m \leq 2$.

I modelli analitici per la catodoluminescenza nei semiconduttori sono apparsi negli anni 70 (Kyser et al.^[17], Wittry et al., Rao-Sahib et al.).

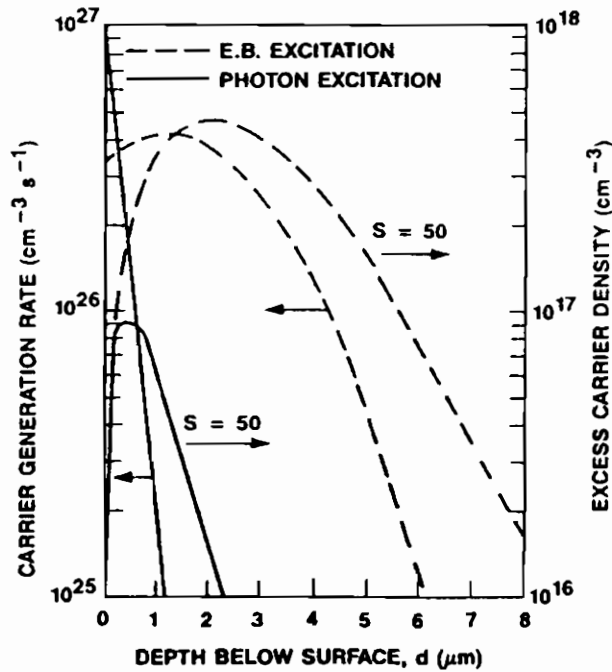


Fig. 10. Rate di generazione dei portatori e densità di portatori all'equilibrio per la fotoluminescenza (linea continua) e la catodoluminescenza (linea tratteggiata). $S = 50$ e' la velocità ridotta di ricombinazione superficiale (adimensionale).

La CL è proporzionale al rate di generazione di portatori in eccesso $g (g \propto I_b V_B)$. Come detto L_{CL} è proporzionale a $g \tau_{nr} (\tau_{rr} + \tau_{nr})^{-1}$, dove $g = GI_b/e$. Dal modello di Wittry si ha che $\tau_{rr} \ll \tau_{nr}$, così che la ricombinazione radiativa è dominante, e la intensità di CL è proporzionale solamente alla corrente. Quando $\tau_{nr} \ll \tau_{rr}$ vanno considerati separatamente i casi di bassa e alta eccitazione. Se l'eccitazione è bassa, la intensità di CL è proporzionale a n_0 (concentrazione di portatori all'equilibrio) e alla intensità del fascio di elettroni, mentre a alta eccitazione la CL è proporzionale a I_b^2 e indipendente da n_0 . I risultati sperimentali sono generalmente in accordo con questo, nel caso in cui la ricombinazione non radiativa domina e l'intensità di eccitazione è bassa; Non si è in grado di ottenere fasci elettronici sufficientemente

mente intensi per osservare la dipendenza quadratica all'intensità stessa. Le misure di intensità relativa in funzione della concentrazione di portatori liberi mostrano una dipendenza lineare. La variazione spaziale della intensità di CL indica che la purezza e la perfezione cristallina di un materiale hanno più importanza che la concentrazione di portatori nel determinare l'efficienza di CL.

Il calcolo della intensità di CL in funzione del potenziale del fascio di elettroni incidenti^[18], indica che esiste uno strato inattivo, di spessore d , partendo dalla superficie. Si interpreta questo dicendo che vi è una regione svuotata della carica spaziale, a causa del pinning del livello di Fermi dovuto agli stati superficiali. Assumendo che in questo strato hanno luogo solo ricombinazioni non radiative, l'efficienza di CL è (trascurando l'assorbimento):

$$\eta_{CL} = \frac{\int_d^{R_e} g(z_s) dz_s - \frac{S}{S+1} \int_d^{R_e} g(z_s) \exp[-(z_s - d)/L] dz_s}{\int_d^{R_e} g(z_s) dz_s} \quad (35)$$

avendo assunto una Gaussiana per la $g(z_s)$. Esiste una energia di soglia degli elettroni perché questi possano penetrare attraverso lo strato inattivo. In alcuni casi^[18] gli esperimenti sono stati fittati con questo modello per ottenere valori della lunghezza di diffusione, della velocità ridotta di ricombinazione superficiale, e della profondità dello strato inattivo. La dipendenza lineare tra L_{CL} e I_b non è sempre valida. Ad esempio nel p -GaAs, si è osservata una dipendenza superlineare^[19], $L_{CL} \propto I_b^m$ (m dipende sia da I_b che da V_B , $1 < m < 2$). In questo caso si sono ottenute le soluzioni per la densità dei portatori in eccesso nelle due ipotesi di esistenza e non di uno strato inattivo, assumendo una distribuzione Gaussiana della generazione di portatori^[19]. Si è anche assunto che la generazione totale di portatori sia invariante per una potenza del fascio di elettroni costante ($I_b V_b = \text{costante}$), e per un fascio elettronico focalizzato e non. Dalla relazione $L_{CL} \propto I_b^m$ si ha:

$$L_{CL} \sim \int_0^\infty [\Delta n(u)]^m du \quad (36)$$

dove $u = \rho z / R_e$ (R_e è il range dell'elettrone). Dalla soluzione trovata da Rao-Sahib^[19] si calcola l'integrale, analiticamente per

$m = 1$, numericamente per $m \neq 1$. L'accordo tra teoria e esperimento viene a mancare quando si considera un fascio di elettroni ben focalizzato e $m \neq 1$. Nel caso del n -GaAs vi é accordo perché $m \sim 1$ e indipendente da I_b e V_b .

Il metodo di Wittry é stato applicato al GaP drogato con accettori Zn e donori O^[20]. Questi due atomi posti in siti reticolari adiacenti, formano un complesso neutro che agisce da trappola per un elettrone e attira poi una buca formando un eccitone libero che può decadere radiativamente. A alte eccitazioni i centri di luminescenza Zn- O si svuotano e catturano i portatori minoritari. Una volta che questi sono pieni, i portatori minoritari in eccesso ricombinano non radiativamente nel bulk o sulla superficie; complessivamente si ha un aumento della intensità di CL con l'energia di eccitazione meno veloce che lineare. Se però il fascio di elettroni non é focalizzato, si trova ancora una dipendenza lineare. Nella Fig. 11 e' riportata l'intensità della CL misurata in tali cristalli, usando un fascio di elettroni non focalizzato e di potenza costante per un potenziale del fascio stesso compreso tra 5 e 40 keV.

Come anticipato, " l'autoassorbimento" della luce di CL, ha degli effetti significativi sulla stessa CL. Misure di CL su GaAs di tipo p - e n - e di elettroluminescenza (EL) attraverso una giunzione p - n nel GaAs mostrano differenze dovute all'autoassorbimento. La EL é generata dalla superficie della giunzione p - n , e gran parte della radiazione é generata a una profondità ancora maggiore che nella CL. Se L_0 é la intensità di EL per unità di profondità della giunzione, il fattore di correzione dovuto all'assorbimento dá:

$$\frac{L_{EL(obs)}}{L_{EL(gen)}} = \frac{L_0 \int_0^t \exp(-\alpha z) dz}{L_0 t} \quad (37)$$

dove t é lo spessore del materiale. Quindi:

$$\frac{L_{EL(obs)}}{L_{EL(gen)}} = \frac{1 - \exp(-\alpha t)}{\alpha t} \quad (38)$$

Il fattore di correzione nella CL é:

$$\frac{L_{CL(obs)}}{L_{CL(gen)}} = \frac{\int_0^\infty L_{CL}(z) e^{(-\alpha t)} dz}{\int_0^\infty L_{CL}(z) dz} = \frac{1}{1 + \alpha L} \quad (39)$$

dove L è la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari. Si vede che se $L \ll t$ lo spettro di EL è maggiormente modificato dall'autoassorbimento che quello di CL.

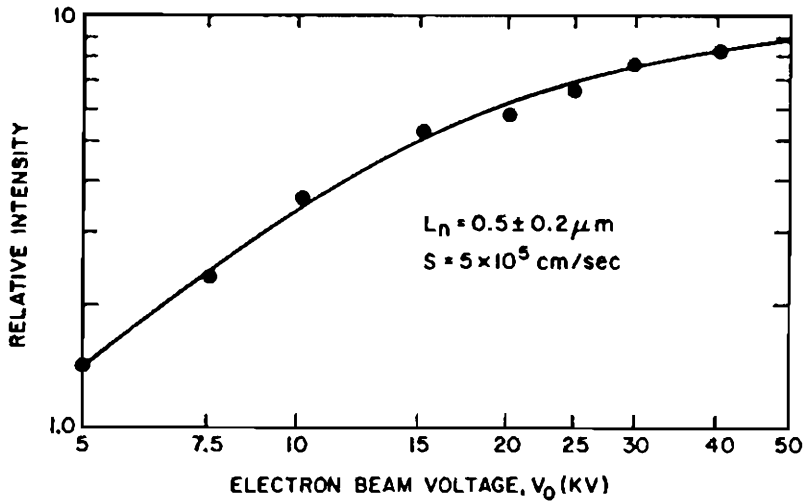


Fig. 11. Intensità della catodoluminescenza in funzione del potenziale del fascio di elettroni, a potenza costante. Punti: valori sperimentali. Linea continua: teoria.

Interpretazione della catodoluminescenza

E' relativamente semplice interpretare i picchi fondamentali di assorbimento (la cosiddetta catodoluminescenza intrinseca) perché $h\nu = E_g$ e perché in genere si conosce la variazione di E_g con i parametri del materiale e con le perturbazioni esterne. E' difficile interpretare le ampie bande della catodoluminescenza estrinseca (quelle che derivano da transizioni tra i livelli di stati localizzati delle impurezze) che si osservano a bassa temperatura, perché non vi è una teoria generale.

Anche i difetti superficiali, le condizioni di stress e le contaminazioni superficiali indotte dal fascio di elettroni influiscono fortemente sull' intensità della fotoluminescenza.

Tramite la catodoluminescenza risolta in tempo^[21], si determinano il tempo di vita dei portatori minoritari, la sezione d'urto di ricombinazione dei donori e degli accettori e si ottengono informazioni sui canali di ricombinazione. I canali non radiativi possono essere studiati con la scanning deep-level transient spectroscopy (SDLTS). Come detto nell'analisi della CL bisogna tener conto dell'effetto dei difetti sull'efficienza η della luminescenza di un materiale. l'effetto delle dislocazioni su η é dato da^[22]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + L_0^2 \pi^3 N_D / 4} \quad (40)$$

dove L_0 é la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari, e η_0 é l'efficienza in assenza di dislocazioni. In Fig. 12 sono riportati i valori derivati da misure di elettroluminescenza in un diodo emettitore GaAs e la curva teorica (40).

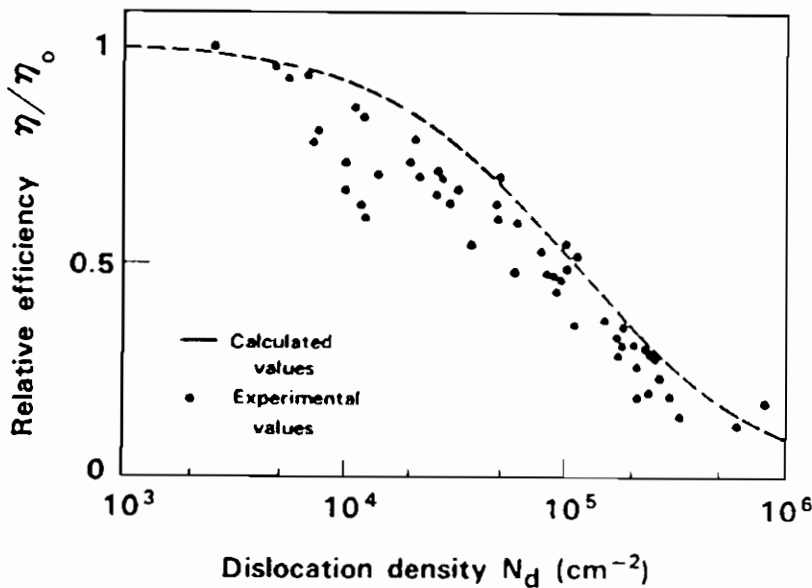


Fig. 12. Efficienza della luminescenza in funzione della densità di dislocazioni nel GaAs. (Punti: valori sperimentali. Linea tratteggiata: valori calcolati).

La cosiddetta correzione MAS (l'analogia della correzione ZAF

nel campo dei raggi x), permette di ottenere, tra l'altro la concentrazione delle impurezze dalle intensità delle bande di CL; (in pratica la MAF tiene conto delle contemporanee correzioni dovute al livello di iniezione, all'assorbimento e alla ricombinazione superficiale).

In quasi tutti i fenomeni di luminescenza la presenza di canali di ricombinazione competitivi implica che l'intensità di luminescenza non dipende soltanto dalla concentrazione di impurezze, ma anche dal tempo di vita dei portatori minoritari. Così per la completa caratterizzazione di un materiale sono indispensabili sia la misura dell'intensità sia la misura del tempo di decadimento della luminescenza. Vá inclusa anche una correzione per i diversi livelli di iniezione perché vicino al punto di impatto degli elettroni la densità dei portatori in eccesso é maggiore della concentrazione di impurezze ionizzate, mentre é l'opposto altrove. Nell'analisi della CL si dovrebbe sempre tenere conto delle correzioni dovute alla riflessione totale interna (correzioni MARS).

Si é anche fatta un' analisi delle forme di riga di CL. Gatos^[23] ha studiato l'effetto della temperatura e della concentrazione di portatori sulla CL nell'InP, determinando tra l'altro come aumenta la temperatura superficiale dell InP all'aumentare dell'energia del fascio di elettroni incidente.

Riferimenti bibliografici

- [1] M. Kotera, K. Murata, e K. Nagami, *J. Appl. Phys.* 52, 997 (1981).
- [2] T. Rao-Sahib, e D. Wittry, *J. Appl. Phys.* 45, 5060 (1974).
- [3] T. Everhart, e P. Hoff, *J. Appl. Phys.* 42, 5837 (1971).
- [4] K. Kanaya, e S. Okayama, *I. Phys. D: Appl. Phys.* 5, 43 (1972).
- [5] C. Klein, *J. Appl. Phys.* 39, 2029 (1968).
- [6] A. Cohn, e G. Caledonia, *J. Appl. Phys.* 41, 3767 (1970).
- [7] R. Shimizu, T. Ikuta, T. Everhart, e W. DeVore, *I. Appl. Phys.* 46, 1581 (1975).
- [8] C. Donolato, e P. Venturi, *Phys. Stat. Sol.* a73, 377 (1982).
- [9] S. Davidson, e C. Dimitriadis, *J. Microscopy* 118, 275 (1980).
- [10] R. Hall, *Phys. Rev.* 87, 387 (1952).
- [11] D. Kyser, D. Wytry, *The electron microprobe*, eds. T. McKinley, K. Heinrich, D. Wittry (Wiley, New York 1964).
- [12] K. Lohnert, e E. Kubalek, *Phys. Stat. Sol.* a83, 307 (1983).
- [13] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, New York, (1985).
- [14] C. Warwich, e G. Booker, *Appl. Phys. Lett.* 46, 574 (1985).
- [15] C. Donolato, *Optik* 52, 19 (1978).
- [16] S. Yin, e D. Wittry, *J. Appl. Phys.* 54, 360 (1983).
- [17] D. Wittry, e D. Kyser, *J. Appl. Phys.* 35, 2439 (1964).
- [18] D. Wittry, e D. Kyser, *J. Appl. Phys.* 38, 375 (1967).
- [19] T. Rao-Sahib, e D. Wittry, *J. Appl. Phys.* 40, 3745 (1969).
- [20] H. Casey, e J. Jason, *J. Appl. Phys.* 42, 2774 (1971).
- [21] D. Bimberg, J. Cristen, A. Werner, M. Kunst, G. Weimann, e W. Schlapp, *Appl. Phys. Lett.* 49, 76(1986).
- [22] M. Yamaguchi, e A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 59, 1751 (1986).
- [23] C. Gatos, J. Vaughan, J. Lagowsky, e H. Gatos, *J. Appl. Phys.* 52, 1464 (1981).

Luigi Sangaletti

**Dipartimento di Fisica Alessandro Volta
Università di Pavia
e
Gruppo Nazionale di Struttura della Materia
Sezione di Pavia**

**CORRELAZIONI ELETTRONICHE
IN OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE**

Seminario tenuto il 3 dicembre 1990

1. INTRODUZIONE

Gli ossidi dei metalli di transizione costituiscono una classe di materiali che fa parte della vasta famiglia dei composti dei metalli di transizione.

Tali composti mostrano una sorprendente gamma di proprietà fisiche, tanto elettriche quanto magnetiche. Per quanto riguarda le proprietà elettriche, troviamo isolanti con una grossa band-gap (V_2O_5 , Cr_2O_3 , $\alpha - Fe_2O_3$), ferroelettrici ($BaTiO_3$), semiconduttori (Cu_2O , FeS_2 , MnS), composti che presentano una transizione semiconduttore-metallo (VO_2 , V_2O_3 , Fe_3O_4 , Ti_2O_3), metalli (CrO_2 , NiS , CuS) e persino superconduttori ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$, $YBa_2Cu_3O_7$). La varietà delle proprietà magnetiche permette di avere antiferromagneti ($\alpha - Fe_2O_3$, NiO , CoO , MnO), ferrimagneti ($\gamma - Fe_2O_3$, ferriti e granati) e ferromagneti (CrO_2).

L'importanza di questi composti risiede nella possibilità di variarne le caratteristiche attraverso opportune sostituzioni degli elementi che li costituiscono. Un rimarchevole esempio di questo fatto è offerto dai cuprati superconduttori ad alta temperatura critica T_c , nei quali una opportuna scelta della stechiometria di alcuni elementi (del Ba nel $La - Ba - Cu - O$ e dell' O nell' $Y - Ba - Cu - O$) permette di passare dall'isolante antiferromagnetico al superconduttore ad alta T_c .

Gli ossidi dei metalli di transizione che saranno presi in esame in questo lavoro appartengono alla classe degli ossidi dei metalli 3d, cioè di quegli elementi che hanno uno o due elettroni sulla shell esterna 4s e differiscono tra loro per il grado di riempimento degli orbitali 3d (da 1 a 10 elettroni).

L'oggetto dell'indagine sarà la struttura elettronica degli ossidi di nichel (NiO) e di cobalto (CoO) che, con l'ossido di manganese (MnO), sono stati per lungo tempo considerati i prototipi degli isolanti di Mott. Lo studio della struttura elettronica permetterà di mettere in evidenza il ruolo del legante, cioè dell'ossigeno, la cui rilevanza in questi ossidi è tale da spingere una loro caratterizzazione dal punto di vista delle proprietà elettroniche oltre la descrizione dell'isolante di Mott-Hubbard.

A tal fine verranno dapprima presentati alcuni dati di spettroscopia ottica relativa ai suddetti ossidi unitamente ad una loro interpretazione alla luce dei modelli di campo cristallino e di campo del legante. Lo scopo di questa prima parte è quella di identificare, tra le diverse transizioni ottiche, quelle che coinvolgono un trasferimento di carica metallo-legante. Successivamente saranno presentati alcuni lavori di spettroscopia fotoelettronica indotta da radiazione X ai quali farà seguito la descrizione di un modello interpretativo di tali spettri. In questo caso sarà messo in luce un termine energetico (Δ) relativo al trasferimento di carica metallo-legante che, unitamente al termine (U) di interazione tra elettroni d sullo stesso sito reticolare, permette di sviluppare la descrizione

dei composti dei metalli di transizione oltre il modello di Mott-Hubbard raccogliendo in un unico quadro interpretativo tanto gli isolanti di Mott quanto gli isolanti a trasferimento di carica (*charge transfer*).

2. GLI ISOLANTI DI MOTT.

I monossidi di manganese, nichel e cobalto, come è stato anticipato, sono considerati i prototipi degli isolanti di Mott. Questi materiali sono composti prevalentemente ionici, antiferromagnetici, isolanti che cristallizzano nella struttura del cloruro di sodio (più o meno distorta). Gli stati 2p dell'ossigeno sono completamente occupati, gli stati 4s del metallo sono vuoti, e gli stati 3d del metallo sono parzialmente occupati. E' l'apparente incompatibilità tra il comportamento isolante e la parziale occupazione della shell d che rende tali composti particolarmente interessanti.

La loro struttura elettronica ha rappresentato una fonte di controversie sin da quando de Boer e Verwey nel 1937¹ mostrarono che i composti del tipo *NiO* non avevano un comportamento metallico come previsto dalla teoria dei solidi di Bloch e Wilson. A commento del lavoro di de Boer e Verwey, Peierls fu il primo a sottolineare che l'interazione repulsiva coulombiana tra gli elettroni d del *Ni* avrebbe potuto essere più grande della energia (cinetica) guadagnata attraverso la delocalizzazione e quindi ciascuno ione *Ni* avrebbe avuto 8 elettroni d e sarebbero rimasti solamente i gradi di libertà di spin².

Questa è l'idea che sta alla base della teoria di Mott-Hubbard³ nella quale è prevista l'esistenza di uno stato isolante con un gap di correlazione se l'interazione coulombiana tra elettroni d è maggiore della dispersione della banda d.

¹ J.H.de Boer e E.J.W. Verwey, Proc.Phys.Soc. 49, 50 (1937)

² Esistono diversi lavori di rassegna sugli isolanti di Mott. Un lavoro abbastanza recente con un capitolo dedicato agli ossidi di *Ni*, *Co* e *Mn* è quello di Brandow B.H. Advances in Physics 26,5 (1977), 651.

Si vedano anche:

Rev.Mod.Phys. 40, 677 (1968)

J.A. Wilson, Advances in Physics 21, 143 (1972)

G.J. Hyland, Journal of Solid State Chem. 2, 318 (1970)

³ Due tra i numerosi lavori dedicati da M.F.Mott e J.H.Hubbard alla problematica delle correlazioni elettroniche nei composti dei metalli di transizione sono:

N.F. Mott, Philosophical Magazine 20, 1 (1969)

J. Hubbard, Proc.Royal Soc. A276, 238 (1963)

Hubbard ha proposto un modello che contiene le caratteristiche essenziali per affrontare lo studio di questi specifici sistemi fisici. Nel modello di Hubbard l'insieme dei livelli elettronici di ciascuno ione metallico è ridotto ad un singolo livello di orbitale localizzato. Gli stati del sistema modello sono dati specificando le quattro possibili configurazioni di ciascuno ione: il suo livello energetico può essere vuoto, occupato da un elettrone con le due possibili orientazioni dello spin o doppiamente occupato con elettroni di spin opposto. L'Hamiltoniana per il modello di Hubbard contiene due tipi di termini: un termine diagonale in questi stati che è dato dal prodotto tra un parametro energetico positivo U e il numero di livelli ionici doppiamente occupati; un termine fuori diagonale in cui compare un elemento di matrice t non nullo tra quelle coppie di stati che differiscono solo per lo spostamento di un singolo elettrone (senza cambiarne lo spin) da uno ione ad uno dei suoi primi vicini.

Il primo termine, in assenza del secondo, favorisce la comparsa di momenti magnetici locali, poichè sopprime la possibilità di avere un secondo elettrone con spin opposto sul medesimo sito reticolare. Si può mostrare invece che il secondo gruppo di termini, in assenza del primo, dà origine a livelli di Bloch che descrivono elettroni delocalizzati. Nel caso in cui il numero di elettroni è uguale al numero di siti reticolari vi sono due situazioni limite. Se la repulsione intra-atomica è trascurabile ($t \gg U$) si ha una banda di tipo metallico mezza piena. Nel caso opposto ($U \gg t$) si ottiene l'Hamiltoniana di Heisenberg per un sistema antiferromagnetico, con una costante di scambio $|J| = \frac{4t^2}{U}$.

Nel caso monodimensionale (Fig.1) la situazione può essere descritta come segue.

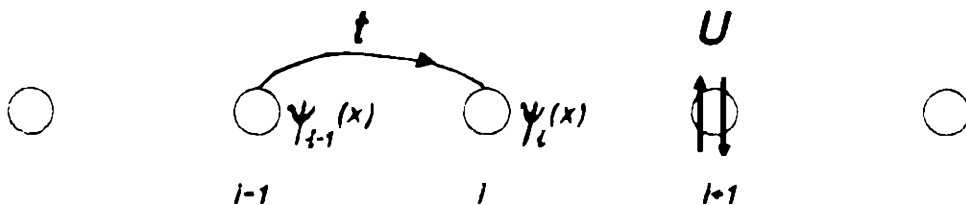


Fig.1

Gli atomi sono posti nei siti reticolari indicizzati con "i". A ciascun atomo è legato un elettrone con funzione d'onda $\psi_i(x)$. L'elettrone può muoversi da un sito all'altro se le $\psi_i(x)$ si sovrappongono. L'Hamiltoniana H risulta essere composta da due termini: t , che rappresenta la parte cinetica ed è definito come:

$$t = - \int dx \psi_i^*(x) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \psi_j(x)$$

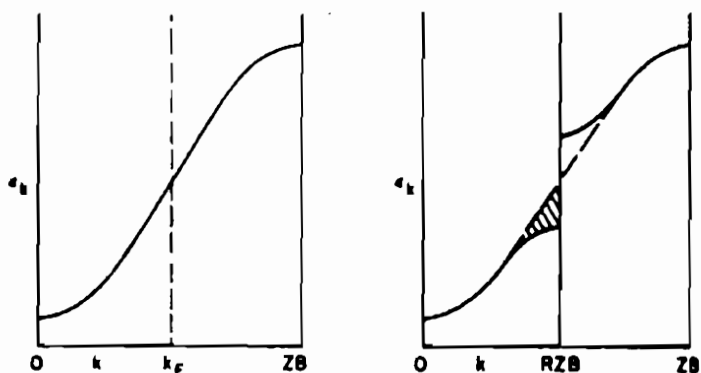


Fig.2. Struttura a bande di tipo *tight-binding* per un sistema monodimensionale: (a) sistema metallico, 1 atomo per cella unitaria: (b) sistema isolante, 2 atomi per cella unitaria.

dove $V(x)$ rappresenta la parte attrattiva del potenziale coulombiano, ed U che rappresenta la parte repulsiva di interazione elettrone-elettrone. Quindi avremo:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} d_i^\dagger d_j + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

dove $n_i = d_i^\dagger d_i$ è il numero di elettroni sul sito i -esimo. Il termine U è esprimibile attraverso i parametri di Racah A, B e C o attraverso gli integrali di Slater F_0, F_2 e F_4 . Si può osservare che se la distanza interatomica a aumenta, il termine t si approssima a zero e quindi $U \gg t$.

Alternativamente si può pensare ad una descrizione in termini di un gap energetico generato dal raddoppio della cella unitaria dovuto ad una qualche rottura di simmetria. Si consideri la solita catena monodimensionale di atomi descritta ora con un modello di tipo *tight-binding* (Fig.2a) (potrebbe essere una catena di atomi di idrogeno). Se per una qualche ragione la cella unitaria raddoppia, si apre un gap a cavallo del livello di Fermi (Fig.2b) ed i livelli energetici occupati in prossimità del gap vengono abbassati (questo dovrebbe produrre un incremento della densità degli stati). In tal modo si favorisce la transizione metallo-semiconduttore. Le cause del raddoppio della cella unitaria possono essere la comparsa di un ordinamento antiferromagnetico (Fig.3a) o di una distorsione di Peierls (Fig.3b).

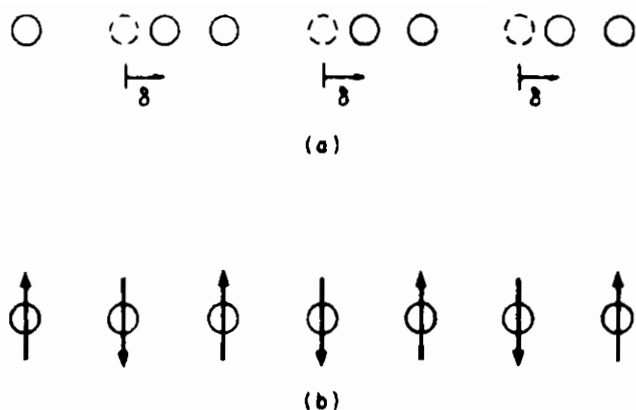


Fig.3. Due meccanismi che provocano il raddoppio della cella unitaria in un sistema monodimensionale: (a) distorsione di Peierls; (b) ordinamento antiferromagnetico.

3. LA TEORIA DEL CAMPO CRISTALLINO E DEL CAMPO DEL LEGANTE.

Gli ossidi dei metalli 3d richiedono una descrizione "localizzata" delle proprietà elettroniche: per tale ragione un ausilio nella descrizione degli stati elettronici venne trovato nelle teorie del campo cristallino (*crystal field theory*) e del campo del legante (*ligand field theory*)⁴.

Proprio in queste teorie e, naturalmente, dal complesso di misure sperimentali (spettroscopiche) sugli ossidi dei metalli 3d, emerge il ruolo del legante (nel nostro caso dell'ossigeno). Il legante è il responsabile della comparsa della cosiddetta energia del trasferimento di carica (Δ) relativa al trasferimento di un elettrone dalla shell completa dell'anione al catione metallico.

⁴ C.J. Ballhausen *Introduction to ligand field theory*, McGraw-Hill, 1962

La teoria del campo cristallino permette di trattare complessi ione metallico-legante considerando l'atomo metallico al centro del complesso come se fosse soggetto ad un campo elettrostatico generato dagli atomi o dalle molecole circostanti (il legante), in modo del tutto analogo a quello che accadrebbe se lo ione metallico fosse posto in una piccola cavità all'interno di un reticolo cristallino. Il campo generato dal reticolo distrugge la simmetria sferica dell'atomo libero e le conseguenze di questa situazione sono trattate con la teoria del campo cristallino. In questo modello non è previsto un *mixing* tra gli elettroni del legante e quelli dello ione metallico, perciò il ruolo del legante è piuttosto trascurabile: esso fornisce semplicemente un potenziale elettrostatico costante la cui simmetria rispecchia quella dei nuclei del legante. L'hamiltoniana per gli elettroni dello ione metallico è composta da due termini:

$$H = H_0 + V_{CF}$$

dove H_0 è l'hamiltoniana per lo ione libero e V_{CF} è il potenziale generato dal legante con la sua opportuna simmetria. Scritta in maggior dettaglio H si presenta come:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi_i(\mathbf{r}) \underline{l}_i \cdot \underline{s}_i + V_{CF}$$

Volendo affrontare il problema con un approccio perturbativo, bisogna valutare la grandezza relativa di V_{CF} , del termine di interazione spin-orbita $\xi_i(\mathbf{r}) \underline{l}_i \cdot \underline{s}_i$ e del termine di interazione coulombiana $\frac{e^2}{r_{ij}}$. Possono presentarsi tre casi:

1. $V_{CF} < \xi_i(\mathbf{r}) \underline{l}_i \cdot \underline{s}_i < \frac{e^2}{r_{ij}}$; approssimazione di campo debole (complessi delle terre rare)
2. $\xi_i(\mathbf{r}) \underline{l}_i \cdot \underline{s}_i < V_{CF} < \frac{e^2}{r_{ij}}$; approssimazione di campo intermedio (complessi del primo gruppo dei metalli di transizione)
3. $\xi_i(\mathbf{r}) \underline{l}_i \cdot \underline{s}_i < \frac{e^2}{r_{ij}} < V_{CF}$; approssimazione di campo forte (complessi covalenti)

E' convenzione distinguere i tre casi in campo (cristallino) debole, medio e forte ma questa distinzione non è, in realtà, così rigida: essa viene accolta come punto di partenza nello studio dei singoli problemi durante il quale viene, di volta in volta, valutato l'ordine di grandezza dei termini perturbativi ⁵.

⁵ Un'ampia trattazione del problema del campo cristallino, con una cura specifica nel valutare le grandezze relative del campo cristallino, e atomico, della interazione spin orbita e della repulsione coulombiana è dato dal lavoro di S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura: *Multiplets of Transition - Metal Ions in Crystals*, Academic Press, 1970. Nel cap.5 vengono presentati per le diverse occupazioni dei livelli 3d alcuni diagrammi che mostrano lo *splitting* di tali livelli nel passaggio dal limite di campo debole, in cui la gerarchia e la separazione dei livelli è regolata prevalentemente dalla regola di Hund, al limite di campo forte.

Una naturale estensione della teoria del campo cristallino che tenga conto della presenza degli orbitali del legante è rappresentata dalla teoria del campo del legante⁶. In questa teoria viene riconosciuta la presenza del legante ad un grado superiore rispetto al caso della teoria del campo cristallino: l'unità strutturale a partire dalla quale si calcola la funzione d'onda è l'intero complesso ione metallico-legante piuttosto che il singolo ione metallico centrale. Per costruire funzioni d'onda appropriate bisogna introdurre, accanto alle considerazioni relative alla simmetria dei potenziali elettrostatici, il cosiddetto metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - LCAO). Una prova della efficacia della descrizione attraverso gli orbitali molecolari rispetto a quella del campo cristallino venne data dalla analisi e dalla interpretazione di diversi dati sperimentali. Tra questi ricordiamo un lavoro di Owen e Stevens⁷ in cui si mostra che lo spettro EPR del complesso $IrCl_6$ presenta una struttura iperfine che può essere interpretata solo tenendo conto degli orbitali degli anioni Cl . Simili esperimenti compiuti da Tinkam⁸ su complessi MnF_2 , FeF_2 e CoF_2 danno identici risultati: gli elettroni responsabili delle proprietà magnetiche si muovono in un orbitale molecolare che si estende lungo l'intero complesso e quindi uno schema di descrizione di tipo orbitale molecolare risulta più realistico di quello fornito dal solo campo cristallino. Il metodo LCAO può essere quindi usato per costruire orbitali del complesso. Tali orbitali sono della forma:

$$\Psi = \Psi(\Gamma) + \sum_i a_i \psi_i$$

dove $\Psi(\Gamma)$ è una funzione d'onda dell'atomo centrale che si trasforma secondo la rappresentazione irriducibile Γ del gruppo puntuale molecolare e $\sum_i a_i \psi_i$ è una combinazione lineare delle funzioni d'onda del legante che si trasformano secondo la medesima rappresentazione irriducibile Γ . Nel caso di un complesso ottaedrico⁹, lavorando con gli orbitali di tipo d del metallo e gli orbitali di

⁶ D. McClure *Electronic spectra of molecules and ions in crystals*, in *Solid State Phys.* **9**, 399 (1959) (in particolare il cap.2). In questo lavoro vengono trattati soprattutto complessi molecolari al cui centro è posto uno ione di un metallo 3d. Sebbene i sistemi fisici presentati siano diversi dagli ossidi dei metalli 3d, lo studio di questi complessi ha costituito, soprattutto dal punto di vista sperimentale, un punto di partenza per l'interpretazione dei dati relativi agli ossidi.

Si veda anche il volume di Ballhausen C.J. (cit.).

⁷ J.Owen e W.H.Stevens, *Nature* **171**, 836 (1953)

⁸ M.Tinkam, *Proc.Roy.Soc.(London)* **A326**, 535 (1956)

⁹ Un complesso ottaedrico (*Fig.4*) è formato da uno ione metallico posto al centro di un ottaedro e coordinato con 6 ioni del legante che si trovano ai vertici di tale ottaedro. Il campo elettrostatico (campo cristallino) generato dagli ioni

tipo p del legante, si ricava che gli orbitali molecolari di simmetria e_g possono essere espressi nel modo seguente ¹⁰:

$$\psi_{x^2-y^2} = \alpha d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2}\beta(p_{z1} + p_{z3} - p_{z2} - p_{z4})$$

$$\psi_{z^2} = \alpha d_{z^2} + \frac{1}{2}\beta(2p_{z5} + 2p_{z6} - p_{z1} - p_{z2} - p_{z3} - p_{z4})$$

dove α e β sono i coefficienti di mixing tra i due contributi alla ψ che, nel caso in cui si trascuri la sovrapposizione tra gli orbitali del legante e quello dello ione centrale, sono legati dalla seguente relazione di normalizzazione:

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

e i p_{z_i} ($i = 1, \dots, 6$) rappresentano gli orbitali di tipo p del legante. Perché l'elettrone sia condiviso equamente tra i due orbitali, α deve essere uguale a β . Il passaggio dalla teoria di campo cristallino a quella del campo del legante dipende dal valore di α . Se α è uguale a 1, siamo nel caso di campo cristallino.

In Fig.4 è riportato lo schema dei livelli energetici di un complesso ione metallico-legante in coordinazione ottaedrica, calcolato secondo lo schema del campo del legante.

Lo ione metallico è coordinato con 6 atomi del legante disposti ai vertici di un ottaedro verso i quali puntano gli orbitali a simmetria e_g dello ione metallico. Sulla sinistra compaiono i livelli energetici relativi agli orbitali del legante e sulla destra i livelli energetici relativi agli orbitali dello ione metallico. Al centro è riportato lo schema dei livelli energetici calcolato attraverso la teoria del campo del legante. Sono evidenziate le transizioni di tipo *charge transfer* (tra livelli occupati derivati prevalentemente dagli orbitali del legante e livelli parzialmente occupati di natura prevalentemente metallica) e le transizioni di tipo *crystal field* (tra livelli prevalentemente metallici).

del legante ha l'effetto di rimuovere la degenerazione degli orbitali $3d$ dello ione metallico dando origine a due livelli energetici che posseggono simmetria t_{2g} ed e_g (rappresentazioni irriducibili, sulla base degli orbitali d , nel caso di simmetria cubica). Il primo (t_{2g}) è un livello tre volte degenere ed è composto da quegli orbitali, (d_{xy} , d_{yz} e d_{zx}), che non sono diretti verso gli ioni del legante bensì lungo le bisettrici dei piani xy , yz e zy rispettivamente. Tali orbitali, nei composti dei metalli M^{2+} ($M = Fe, Co, Ni$ e Cu), sono completamente occupati ($3 \times 2 = 6$ elettroni) e si trovano ad un livello energetico più profondo rispetto a quello doppiamente degenere corrispondente agli orbitali a simmetria e_g che puntano direttamente verso gli ioni del legante ($3d_{z^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$).

¹⁰ Ballhausen C.J., cit., pag. 158

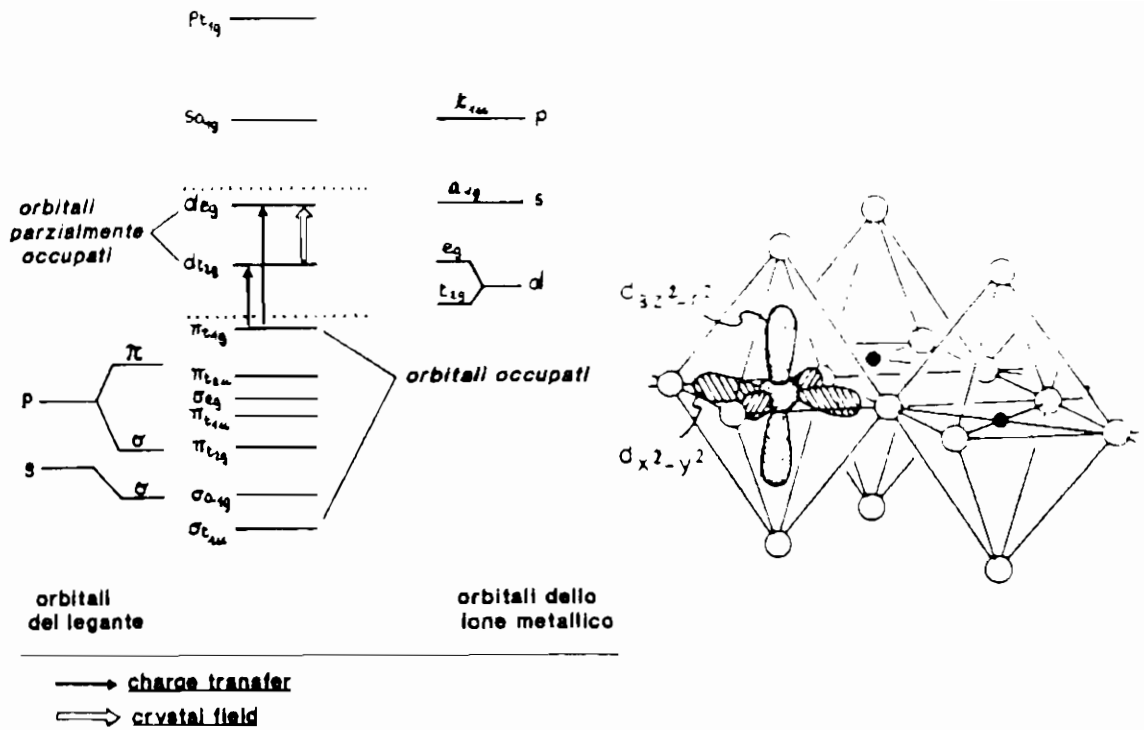


Fig.4. Schema dei livelli energetici per un complesso ione metallico-legante

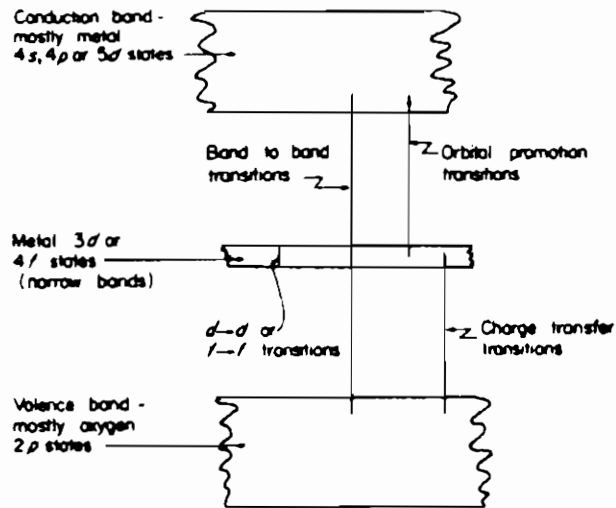


Fig.5. Schema delle transizioni che coinvolgono uno ione metallico 3d o 4d in un ossido di un metallo di transizione (Ref.9).

4. I DATI DI SPETTROSCOPIA OTTICA

Dallo schema dei livelli di *Fig.4* è derivato quello di *Fig.5*: esso rappresenta una estensione al caso degli ossidi dei metalli 3d della trattazione data per i complessi ione metallico-legante. Esistono alcune differenze rispetto a quest'ultimo caso dovute al fatto che gli orbitali molecolari possono rivelarsi poco adatti ad una descrizione di solidi che in taluni casi presentano una struttura energetica a bande piuttosto lontana da quella di complessi molecolari. Tuttavia lo schema di *Fig.5* può essere considerato come una guida per l'interpretazione dei dati spettroscopici, nel senso che vengono se non altro individuati quattro tipi rilevanti di transizione elettronica:

- (i) quelle di tipo *charge transfer*;
- (ii) quelle di tipo *crystal field* ($d \rightarrow d$ o $f \rightarrow f$);
- (iii) le transizioni tra banda di valenza (alla quale contribuiscono prevalentemente gli orbitali O2p dell'ossigeno) e banda di conduzione (formata soprattutto da stati 4s,4p o 5d del metallo);
- (iv) le transizioni tra stati 3d o 4f e la banda di conduzione (*orbital promotion*).

L'esatta posizione degli stati 3d o 4f del metallo rispetto agli altri stati non è, in generale, ben determinata: essa varia da composto a composto ed in alcuni casi questi stati possono presentare una sovrapposizione con la banda superiore o inferiore. La transizione tra le due bande è una transizione interbanda del tipo comunemente studiato nei semiconduttori: ci si aspetta che tra la quattro possibili transizioni sia quella più intensa. La transizione *charge transfer* si manifesta tra la banda piena degli ossigeni alla banda parzialmente piena di tipo 3d o 4f: essa può essere pensata come il movimento di una carica dall'ossigeno al metallo, da cui il termine *charge transfer*. E' l'analogo della transizione di tipo *charge transfer* familiare nella spettroscopia ottica dei complessi molecolari¹¹ in cui il termine "trasferimento di carica" ha un significato più realistico in quanto in tali complessi gli orbitali dell'ossigeno non formano ancora delle bande in cui gli elettroni sono delocalizzati. Anche il termine *orbital promotion*, definito in tal modo perchè un elettrone appartenente allo ione metallico viene portato in uno stato che è ancora associato allo ione metallico, perde un poco di significato se si pensa che lo stato finale spesso è costituito da una banda ed è quindi diverso dal semplice orbitale molecolare.

Fin qui sono stati trascurati nella discussione gli effetti eccitonici. In termini semplici un eccitone è composto da un elettrone e da una buca, creata ad esempio in seguito ad una transizione ottica, legati tra loro dalla attrazione coulombiana ed ha la possibilità di muoversi attraverso il cristallo. A causa del legame elettrone-buca, l'energia richiesta per creare tale stato è inferiore a quella necessaria per creare una coppia costituita da un elettrone ed una buca non interagenti. Esistono due casi limite di eccitone: quello di Wannier, in

¹¹ McClure, cit., pag.476 e segg.

cui la buca e l'elettrone sono debolmente legati e possono essere separati da diverse distanze reticolari; quello di Frenkel, in cui l'elettrone e la buca sono strettamente legati e si trovano sullo stesso sito reticolare. Negli ossidi magnetici gli eccitoni di Wannier possono essere associati alle transizioni (i), (iii) e (iv) ma poche sono state le evidenze sperimentali di tali effetti eccitonici. Gli eccitoni di Frenkel invece sono stati osservati ed identificati in dettaglio in connessione con le transizioni $d \rightarrow d$ e $f \rightarrow f$. Gli elettroni e le buche possono essere così fortemente legati da dare origine a spettri ottici molto simili a quelli che si ottengono nel caso in cui lo ione metallico è presente diluito come una impurezza in un reticolo che lo ospita ¹².

Questo schema interpretativo del tutto generale riassume le caratteristiche degli schemi che sono stati comunemente adattati per l'interpretazione dei singoli dati di spettroscopia ottica (assorbimento o riflessione in genere). Un esempio viene dato dal lavoro di Messik, Walker e Glosser ¹³ relativo a misure di termoriflettanza su campioni di *MnO*, *CoO* e *NiO*.

Un primo esame degli spettri di termoriflettanza ha permesso di distinguere le strutture dipendenti dalla temperatura da quelle indipendenti da essa. L'interpretazione dei dati si è basata su un modello empirico in cui compare una miscela di bande e di stati localizzati. All'interno di questo quadro è stato possibile collocare i diversi tipi di transizione che si manifestano in regioni energetiche abbastanza ben definite:

- (i) $E < 4eV$: eccitoni localizzati dovuti a transizioni $3d \rightarrow 3d$ intra-ioniche;
- (ii) $4 < E < 5eV$: transizioni tra livelli localizzati $3d$ e bande $4s$;
- (iii) $E = 6eV$: transizioni interbanda $2p \rightarrow 4s$.

Per energie superiori sono previste:

- (iv) transizioni di tipo *charge transfer* $2p \rightarrow 3d$;
- (v) transizioni di tipo $d^n d^n \rightarrow d^{n-1} d^{n+1}$.

In tal modo è stato possibile attribuire le strutture dipendenti dalla temperatura T a transizioni interbanda $O2p-M4s$ e quelle indipendenti da T a transizioni tra livelli generati dallo splitting di campo cristallino.

In *Fig.6* sono riportati i dati sperimentali in questione ed in *Fig.7* gli schemi dei livelli energetici dedotti da tali dati.

Nel caso del nichel sono riportati gli stati finali relativi allo specifico processo di interazione radiazione-materia considerato: i pedici α e β distinguono stati separati dall'integrale di scambio Δ_{cf} , t ed e si riferiscono ai livelli generati dallo splitting di campo cristallino (inserto di *Fig.7*).

In questo lavoro non viene identificata alcuna transizione del tipo *charge transfer*. Il caso dell'ossido di nichel era stato precedentemente discusso da Adler e Feinleib ¹⁴: essi proposero un intervallo di assorbimento ottico dovuto

¹² J.W.Allen: *Optical properties of magnetic oxides* in: *Magnetic Oxides*, John Wiley and Sons (1975)

¹³ L.Messik, W.C.Walker e R.Glosser, *Phys.Rev.* **B6**, 3941 (1972)

¹⁴ D.Adler e J.Feinleib, *Phys.Rev.* **B2**, 3112 (1970)

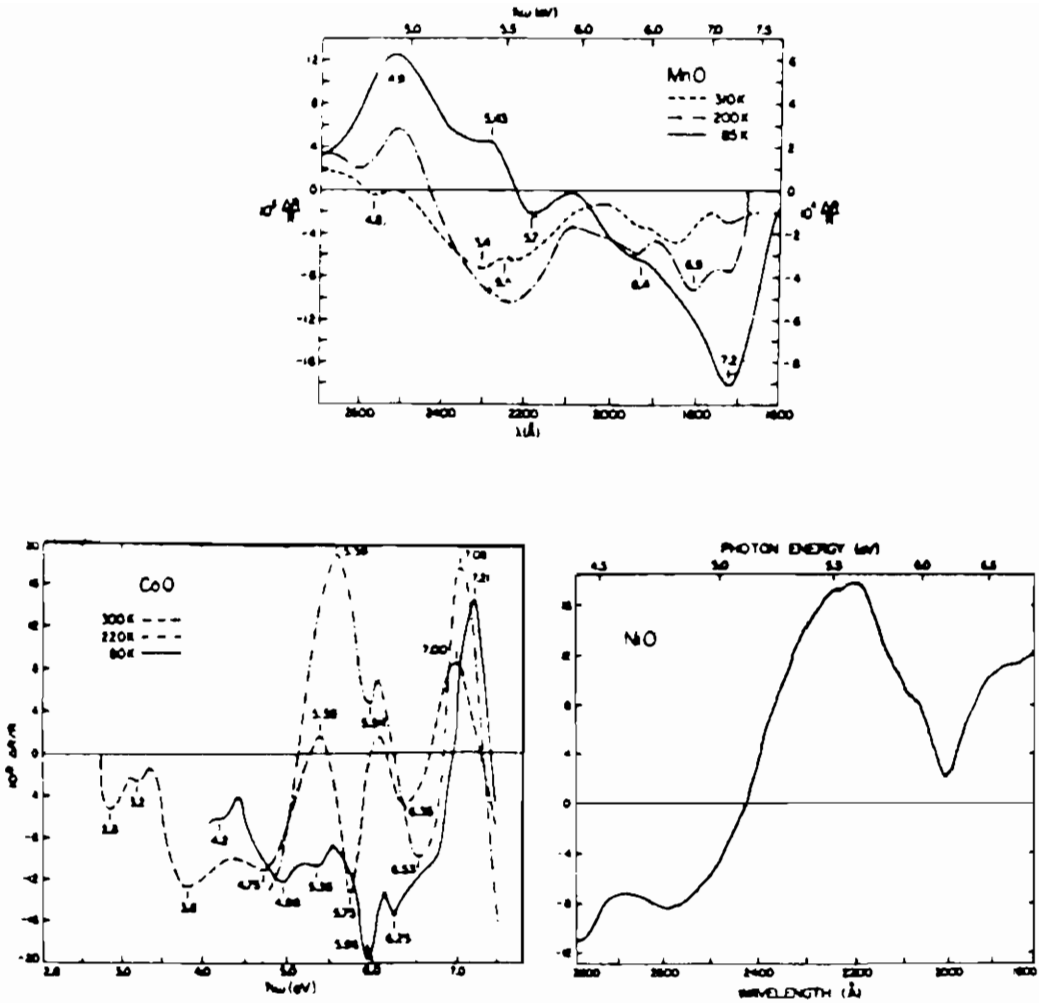
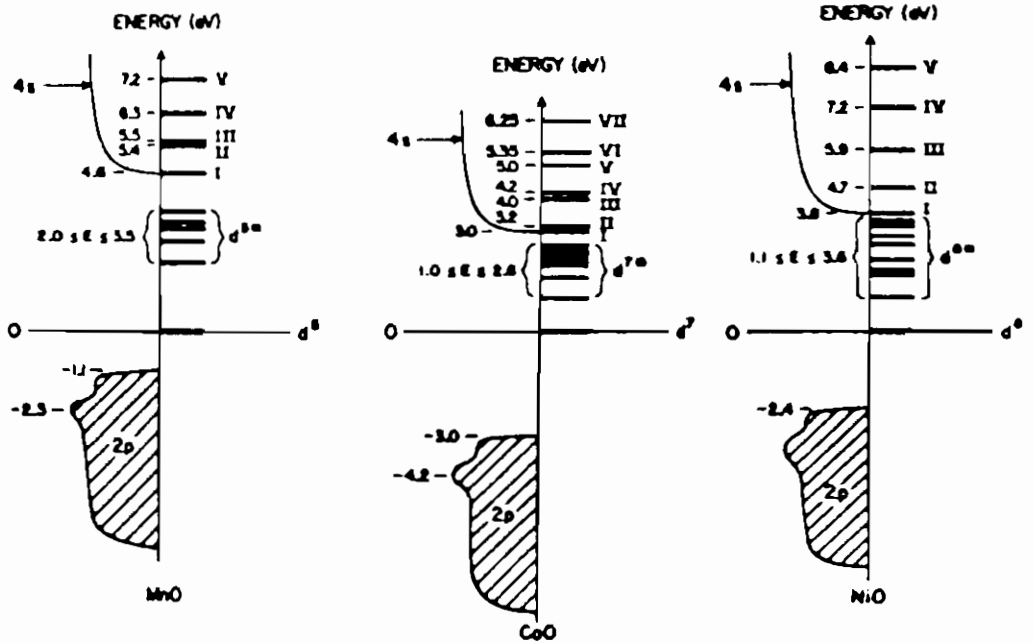


Fig.6. Spettri di termoriflettanza relativi agli ossidi di *Mn*, *Co* e *Ni* (Ref.13)

a transizioni $O2p \rightarrow Ni3d$ di $14 - 18eV$. Nello stesso lavoro le transizioni regolate dal termine U_{dd} sono confinate in un intervallo energetico di $13 - 20eV$, all'interno del quale cadono le transizioni *charge transfer* definite precedentemente (Fig.8).

Gli autori attribuiscono la soglia di assorbimento che compare a circa $4eV$ ad una transizione $3d^8 \rightarrow 3d^7s$. Le misure di Messick, Walker e Glosser invece spostano l'intervallo delle transizioni $3d \rightarrow 3d$ sotto i $10eV$ per i tre composti presi in esame.



$$\begin{aligned}
 \text{I} &= d^7(t_\alpha^3 t_\beta^3 e_\alpha) + 4s; & \text{II} &= d^7(t_\alpha^2 t_\beta^3 e_\alpha^2) + 4s & \text{III} &= d^7(t_\alpha^3 t_\beta^2 e_\alpha) + d^9(t_\alpha^3 t_\beta^3 e_\alpha^2 e_\beta) \\
 \text{IV} &= d^7(t_\alpha^3 t_\beta^3 e_\alpha) + d^9(t_\alpha^3 t_\beta^3 e_\alpha^2 e_\beta) & \text{V} &= d^7(t_\alpha^2 t_\beta^3 e_\alpha^2) + d^9(t_\alpha^3 t_\beta^3 e_\alpha^2 e_\beta)
 \end{aligned}$$

Fig.7. Schema dei livelli coinvolti nelle transizioni ottiche studiate con le misure di termoriflettanza riportate in Fig.6. Allo zero corrisponde, per convenzione, il livello occupato meno profondo in energia.

In un altro lavoro, Powell e Spicer¹⁵ analizzano le curve di riflettività per il NiO e ricavano da questi dati l'andamento del coefficiente di assorbimento: essi propongono che il processo di trasferimento di carica $2p3d^8 \rightarrow 3d^9$, che è parità-permesso, possa avere l'energia appropriata per la soglia di assorbimento a 4.3eV e che le strutture che si osservano tra 4 e 7eV siano prodotte dai diversi stati finali possibili a tale transizione

Le misure di spettroscopia ottica sui composti dei metalli 3d che fino a questo punto sono state presentate hanno mostrato che esistono due tipi di transizione (*charge transfer, orbital promotion*) cui può essere attribuita la soglia di assorbimento, spiegando quindi la natura del gap energetico. Tra esse inoltre non compare la transizione di tipo $3d \rightarrow 3d$ inter-atomica governata dal termine di repulsione coulombiana U . Alla luce di questi lavori si vede come la descrizione alla Mott-Hubbard dei composti NiO, MnO e CoO cominci a suscitare qualche problema, quanto meno si è indotti a concludere che il termine

¹⁵ R.J.Powell e W.E.Spicer, Phys.Rev. B2, 218[^] (1970)

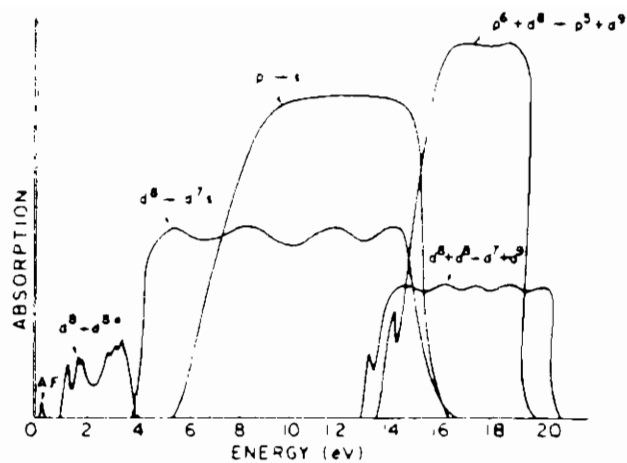


Fig.8. Schema dell'assorbimento ottico previsto per il NiO (Ref.14)

U non sia il solo termine energetico dominante nel problema dello studio della struttura elettronica di tali composti.

5. I DATI DI SPETTROSCOPIA FOTOELETTRONICA

Un notevole passo avanti nell'indagine della struttura elettronica degli ossidi dei metalli 3d è rappresentato dall'impiego della tecnica di spettroscopia fotoelettronica a raggi X. (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS*).

Nella teoria di Mott-Hubbard ed in quella di Anderson del superscambio si

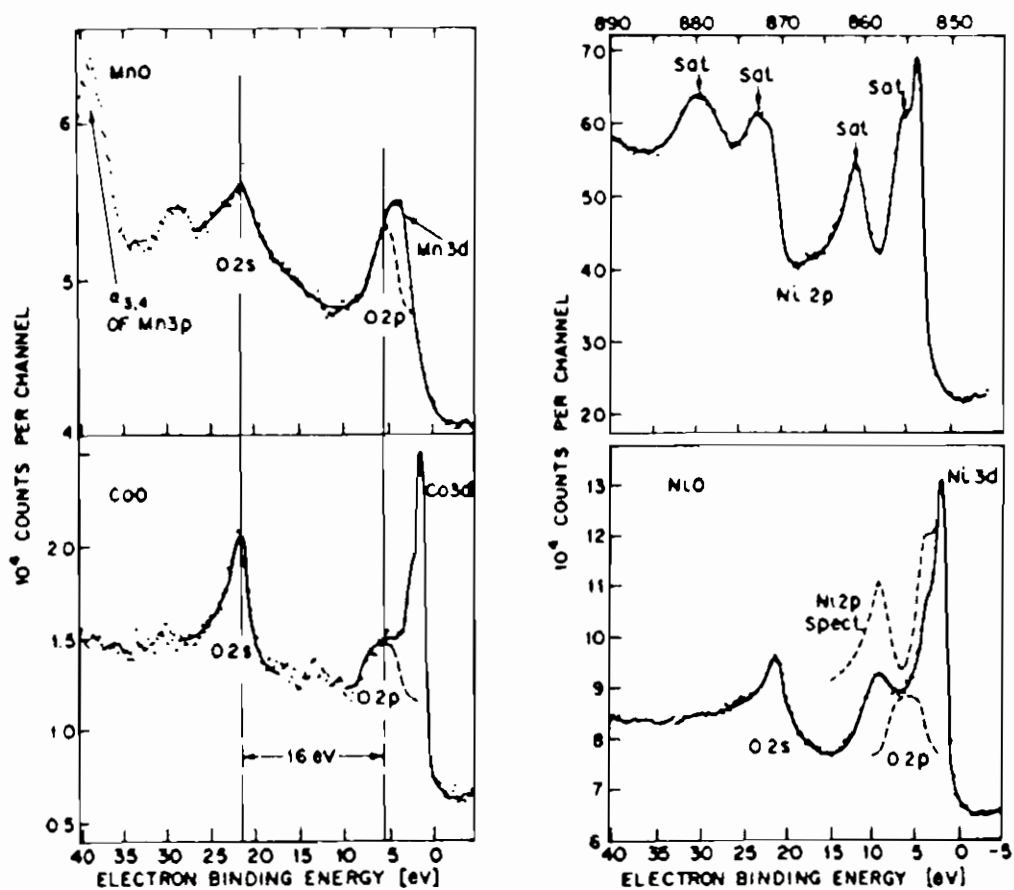


Fig.9 Spettri XPS della banda di valenza degli ossidi di *Mn*, *Co* e *Ni* (Ref.17).

assume (spesso implicitamente) che il termine di trasferimento di carica Δ sia molto maggiore di U . In tal modo il gap, qualora esistesse, risulterebbe determinato dalla minore delle due quantità U e Δ , cioè da U . L'unica possibilità di avere un metallo in presenza di un termine U è quella in cui la dispersione w della banda d sia maggiore di U .

Le misure di spettroscopia fotoelettronica hanno messo in evidenza che non è sufficiente considerare solo i termini U e w ma che è necessario tener conto anche del termine di trasferimento di carica Δ e della dispersione W della banda del legante per poter interpretare gli spettri di fotoemissione di alcuni composti dei metalli di transizione.

La questione fondamentale che ci si deve porre, alla luce anche dei risultati delle misure di spettroscopia ottica, è quanto siano grandi i termini U , Δ , w e W ed anche quanto sia rilevante il termine T di ibridizzazione tra gli orbitali p del legante e d del metallo. Nel caso degli alogenuri di rame¹⁶ si scoprì, ad esempio, che l'assunzione $\Delta \gg U$ non poteva più essere mantenuta: misure di fotoemissione e di spettroscopia Auger mostrarono che $U > \Delta$, cioè che l'energia necessaria a rimuovere un elettrone d da uno ione metallico ad un altro è superiore a quella necessaria per trasferire un elettrone da un orbitale p del legante ad un orbitale d del metallo.

In Fig.9 sono riportati gli spettri di fotoemissione relativi alla banda di valenza di CoO , MnO e NiO , oltre allo spettro relativo ai livelli $2p$ del nichel nel NiO . Dalle diverse strutture che compaiono si è cercato di individuare i contributi del metallo e del legante.

Si osservi che in tutti i composti esiste una struttura che ha il suo massimo a circa 2.5eV in energia di legame (*binding energy*) alla quale danno il loro contributo tanto gli orbitali $2p$ dell'ossigeno quanto gli orbitali $3d$ del metallo. Nel caso del NiO gli spettri dei livelli profondi (*core levels*) del Ni e della banda di valenza vengono sovrapposti per mostrare come le strutture satellite (*Sat*) dello spettro dei livelli $2p$ del Ni siano in qualche modo correlate (ovvero siano sensibili) alla struttura della banda di valenza¹⁷

E' chiaro che non è sufficiente classificare genericamente come satelliti le strutture che compaiono al fianco del picco principale (*main line*) in uno spettro. Innanzitutto bisogna cercare di risolvere meglio tali strutture. In Fig.10 sono riportati gli spettri della banda di valenza di NiO e CoO . Si può notare che ciò che si presentava come una spalla ad energie di legame immediatamente superiori a quella del picco principale, in questo caso è più facilmente distinguibile grazie alla maggiore risoluzione strumentale¹⁸.

¹⁶ G.van der Laan, C.Westra, C.Haas e G.A.Sawatzky Phys.Rev. **B23**, 4369 (1981)

¹⁷ S.Hufner e G.K.Wertheim, Phys.Rev. **B8**, 4857 (1973). Si veda anche S.Hufner e G.K.Wertheim, Phys.Rev.Lett. **28**, 1028 (1972)

¹⁸ Kowalczyk et al., citato da B.H.Brandow, Adv.Phys. **26**, 651 (1977)

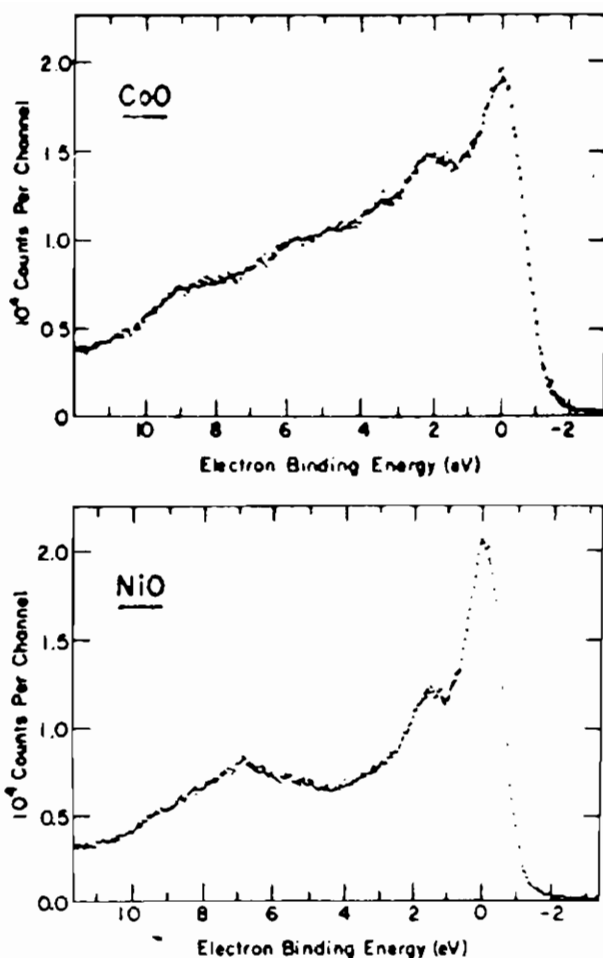


Fig.10. Spettri XPS della banda della valenza del *CoO* e del *NiO* (Ref.18)

6. INTERPRETAZIONE E MODELLI

Una interpretazione dei dati di fotoemissione che mette in evidenza il ruolo dei termini U e Δ e permette di attribuire i diversi satelliti a particolari stati finali del processo di fotoemissione è stata avanzata da G.A.Sawatzky e collaboratori. Il modello da loro proposto ¹⁹ è stato applicato tanto agli ossidi quanto agli alogenuri dei metalli di transizione e di esso è stata formulata anche una versione semplificata ma più trasparente rispetto alla fisica del processo di fotoemissione: l'approssimazione a cluster.

Di seguito verrà presentata questa versione semplificata del modello nel caso di spettri di fotoemissione relativi ad alogenuri di nichel. In Fig.11 compaiono gli spettri dei livelli 2p del Ni nei composti *NiF₂*, *NiCl₂*, *NiBr₂* e

¹⁹ J.Zaanen, G.A.Sawatzky e J.W.Allen, *J.Magn.Magn.Mat.* **54**, 607 (1986)

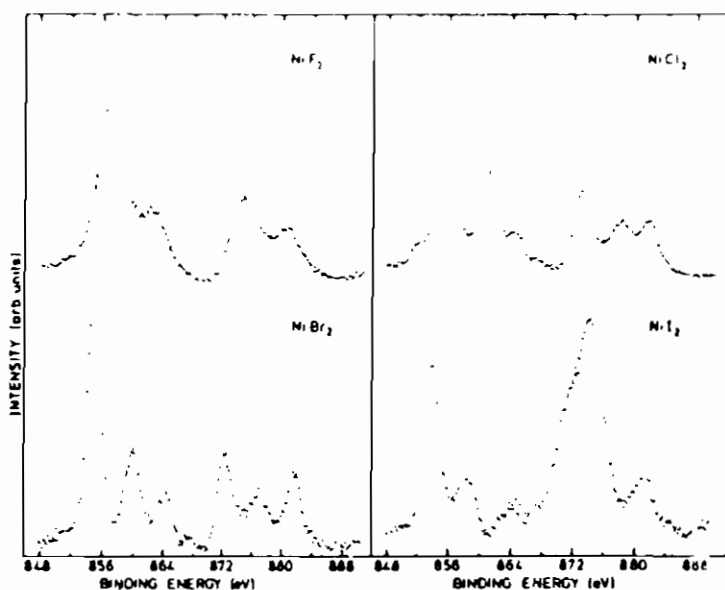


Fig.11. Spettri XPS del livello 2p del Ni negli alogenuri di nichel

NiI_2 ²⁰.

Per ogni spettro si possono distinguere due strutture, ciascuna delle quali presenta una *main line* ed uno o due satelliti. La struttura a maggiori energie di legame è attribuita al livello $2p_{1/2}$ del Ni, l'altra al livello $2p_{3/2}$ (lo spettro $2p_{3/2}$ del NiI_2 è oscurato dalla riga 3p dello iodio).

L'interpretazione di questo spettro si basa sulla cosiddetta approssimazione a cluster: in questo approccio un cluster $(NiL_6)^{4-}$ (L =legante) in cui il Ni presenta una coordinazione ottaedrica con il legante è considerato come una unità separabile. La sua struttura elettronica viene descritta attraverso la cosiddetta interazione configurazionale (*configuration interaction*), in cui sia nello stato iniziale che nello stato finale del processo di fotoemissione si tiene conto delle diverse configurazioni elettroniche che il cluster può assumere. Nel modello a cluster si tiene conto della ibridizzazione degli orbitali 3d del Ni con gli orbitali p del legante trascurando però l'ampiezza della banda p.

Per descrivere il processo di fotoemissione dobbiamo dare una descrizione del sistema sia nello stato iniziale (prima del processo di fotoemissione) che

²⁰ J.Zaanen, C.Westra e G.A.Sawatzky, Phys.Rev. **B33**, 8060 (1986)

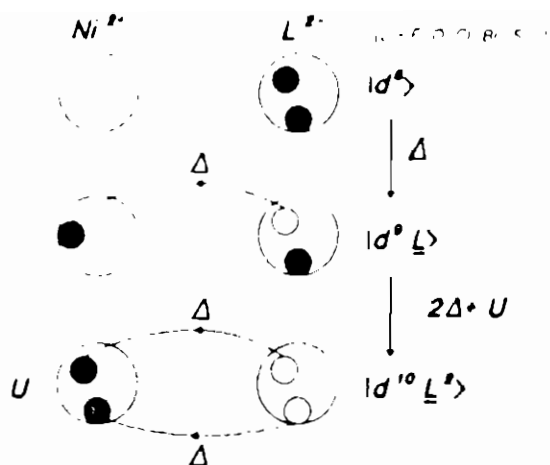


Fig.12. Stato iniziale del processo di fotoemissione: parametri energetici

nello stato finale (dopo il processo di fotoemissione).

Lo stato iniziale può essere pensato come una miscela di tre configurazioni interagenti: $|d^8\rangle$, $|d^9L\rangle$ e $|d^{10}L^2\rangle$. Esse rappresentano, nell'ordine: la configurazione con 8 elettroni sui livelli 3d del Ni^{2+} la configurazione in cui un elettrone dal legante è stato trasferito allo ione metallico i cui livelli 3d ospitano ora 9 elettroni e la configurazione in cui 2 elettroni sono stati trasferiti dal legante allo ione metallico che completa quindi la shell 3d. Le configurazioni $|d^8\rangle$ e $|d^9L\rangle$ differiscono per una energia Δ , l'energia necessaria per trasferire una carica dal legante al metallo. Le configurazioni $|d^8\rangle$ e $|d^{10}L^2\rangle$ differiscono per una energia $2\Delta + U$, dove U rappresenta la repulsione coulombiana tra i due elettroni trasferiti sul sito dello ione metallico (Fig.12). Il termine U può includere correzioni dovute alla polarizzazione del legante ed alla attrazione coulombiana tra l'elettrone d e la buca del legante (effetto eccitonico).

Gli stati $|d^8\rangle$, $|d^9L\rangle$ e $|d^{10}L^2\rangle$ si costruiscono combinando gli orbitali di simmetria e_g del Ni ($d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$) e gli stati del legante opportunamente simmetrizzati ($L_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{4}}(p_{z1} + p_{z3} - p_{z2} - p_{z4})$; $L_{3z^2-r^2} = \frac{1}{\sqrt{8}}(2p_{z5} + 2p_{z6} - p_{z1} - p_{z2} - p_{z3} - p_{z4})$). L'Hamiltoniana sarà quella di un sistema a tre livelli:

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2}T & 0 \\ \sqrt{2}T & \Delta & \sqrt{2}T \\ 0 & \sqrt{2} & 2\Delta + U \end{pmatrix}$$

²¹ I due elettroni 4s del Ni sono stati ceduti al legante: se il legante è monovalente (L^{1-}) si hanno composti del tipo NiL_2 (alogenuri), se il legante è divalente (L^{2-}) si hanno composti del tipo NiL (monossidi). Nelle rappresentazioni di Fig.12 e Fig.13, relative agli stati iniziale e finale del processo di fotoemissione, sul sito del legante compaiono sempre due elettroni per indicare che il Ni^{2+} può accogliere fino a due elettroni provenienti dalla banda formata dagli orbitali p della shell esterna del legante.

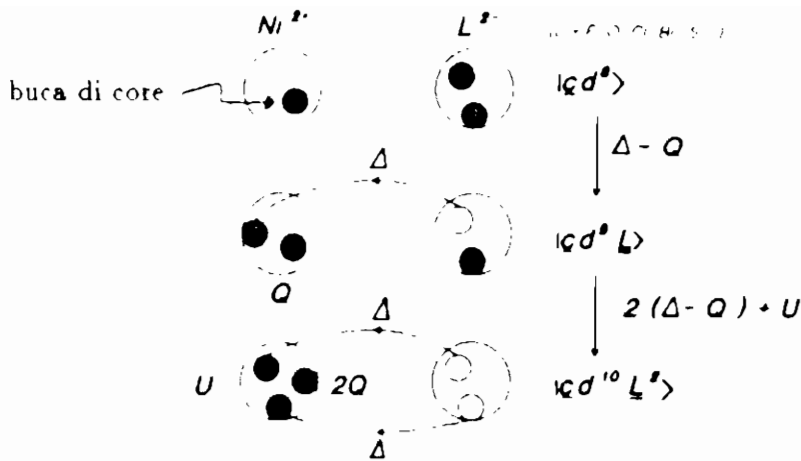


Fig.13. Stato finale del processo di fotoemissione: parametri energetici.

dove: $\sqrt{2}T =$ integrale di trasferimento $= \langle d^8 | H | d^9 L \rangle = \langle d^9 L | H | d^{10} L^2 \rangle$;
 $\langle d^8 | H | d^8 \rangle = 0$; $\langle d^9 L | H | d^9 L \rangle = \Delta$; $\langle d^{10} L^2 | H | d^{10} L^2 \rangle = 2\Delta + U$.

La diagonalizzazione di H permette di calcolare gli autovalori dell'energia ed i corrispondenti autostati $|\Psi_G\rangle$. La funzione d'onda che descrive lo stato fondamentale è:

$|\Psi_G\rangle = A(|d^8\rangle + \alpha|d^9 L\rangle + \beta|d^{10} L^2\rangle)$ dove $A^2 = 1 + \alpha^2 + \beta^2$ e G denota l'autostato corrispondente all'autovalore energetico dello stato fondamentale (*ground state*).

La proiezione di ciascun autostato (tanto $|\Psi_G\rangle$ quanto i due rimanenti autostati) su $|d^8\rangle$, $|d^9 L\rangle$ e $|d^{10} L^2\rangle$ permette di valutare il peso che ciascuna delle tre configurazioni ha nello stato iniziale.

Lo stato finale del processo di fotoemissione viene valutato procedendo in modo del tutto analogo a quello seguito nella descrizione dello stato iniziale (Fig.13). Naturalmente bisogna tener conto del fatto che, se stiamo trattando la fotoemissione dai livelli 2p del Ni, entrerà in gioco un'altro parametro energetico Q che rappresenta l'attrazione coulombiana tra la buca di core del Ni e l'elettrone trasferito dal legante.

Gli orbitali coinvolti nella descrizione sono: $|cd^8\rangle$, $|cd^9 L\rangle$ e $|cd^{10} L^2\rangle$ (c denota la buca di core nel Ni). La differenza in energia tra la configurazione $|cd^8\rangle$ e $|cd^9 L\rangle$ è $\Delta - Q$, tra le configurazioni $|cd^8\rangle$ e $|cd^{10} L^2\rangle$ è $2(\Delta - Q) + U$. Gli elementi diagonali della Hamiltoniana sono: $\langle cd^8 | H | cd^8 \rangle = E_c$, $\langle cd^9 L | H | cd^9 L \rangle = E_c + \Delta - Q$, $\langle cd^{10} L^2 | H | cd^{10} L^2 \rangle = E_c + 2(\delta - Q) + U$.

Il termine E_c rappresenta l'energia della buca di core ed in esso possono essere incluse le correzioni di polarizzazione e di Madelung. Anche nel termine Q si può tener conto dei termini di polarizzazione e di repulsione tra la buca di core e la buca del legante. I termini fuori diagonale sono ancora quelli definiti per lo stato iniziale. La diagonalizzazione della Hamiltoniana determina le

funzioni d'onda dello stato finale:

$$|\psi_i\rangle = A_i(|cd^8\rangle + \alpha_i|cd^6L\rangle + \beta_i|cd^{10}L^2\rangle)$$

Lo spettro di fotoemissione può essere descritto proiettando gli autostati $|\psi_i\rangle$ dello stato finale sul *ground state* $|\Psi_G\rangle$ dello stato iniziale e valutando il quadrato del modulo di tale integrale. In forma compatta:

$$\rho(\epsilon_k) = \sum_{i=1}^3 |\langle \psi_i | \Psi_G \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \epsilon_k - E_i)$$

dove E_i rappresenta l'energia dello stato finale, $\hbar\omega$ l'energia della radiazione incidente. Utilizzando l'espressione esplicita per $|\Psi_G\rangle$:

$$\rho(\epsilon_k) = \sum_{i=1}^3 (AA_i)^2 (1 + \alpha\alpha_i + \beta\beta_i)^2 \delta(\hbar\omega - \epsilon_k - E_i)$$

Questa espressione permette, noti i parametri Δ , T , U e Q , di valutare attraverso l'approssimazione a cluster lo spettro di fotoemissione, più precisamente permette di valutare la posizione in energia delle righe spettrali e la loro intensità relativa. Il modello può anche essere usato, una volta ricavata l'energia di legame e l'intensità delle righe, per dare una valutazione dei parametri Δ , T , U e Q .

Il ruolo di Q nello stato finale dello spettro di fotoemissione può essere rilevante: in seguito alla particolare struttura elettronica dei composti dei metalli di transizione la modifica della struttura elettronica della banda di valenza in seguito alla presenza di una buca di core dà origine a diverse configurazioni energetiche nello stato finale al variare della elettronegatività del legante che, come sarà mostrato in seguito, è legata alla quantità Δ .

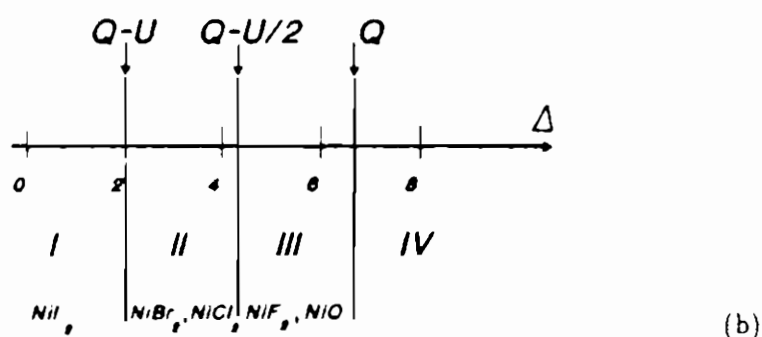
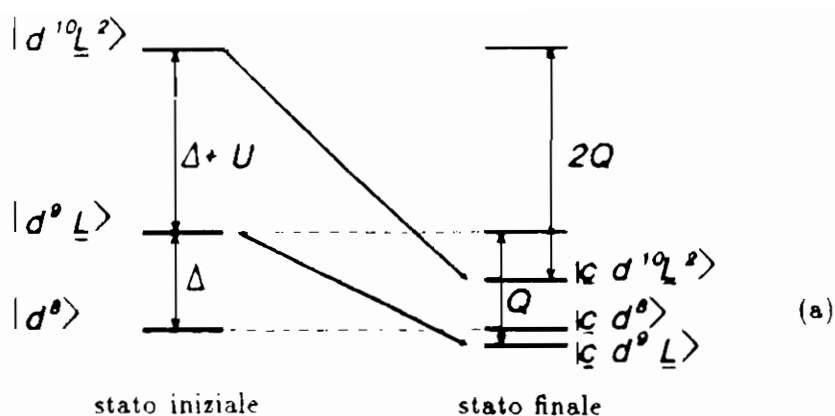
Consideriamo il caso in cui $Q = 7.0eV$, $U = 5.0eV$, $T = 2.0eV$ (valori che costituiscono una buona approssimazione nel caso dei composti del Ni). Sostituendo questi valori nell'espressione relativa agli elementi diagonali della matrice che rappresenta l'Hamiltoniana nello stato finale si ottiene, a meno di E_c :

$$\langle cd^8 | H | cd^8 \rangle = 0,$$

$$\langle cd^6L | H | cd^6L \rangle = \Delta - 7,$$

$$\langle cd^{10}L^2 | H | cd^{10}L^2 \rangle = 2(\Delta - 7) + 5.$$

Se si pone ad esempio $\Delta = 6$ si ottiene la situazione schematizzata in Fig.14a. La sequenza dei livelli energetici nello stato finale ($|cd^6L\rangle$, $|cd^8\rangle$, $|cd^{10}L^2\rangle$) è mutata rispetto alla sequenza dei livelli nello stato iniziale ($|d^8\rangle$, $|d^6L\rangle$, $|d^{10}L^2\rangle$). Al variare di Δ , cioè al variare del legante, è quindi possibile distinguere quattro regioni (I, II, III, IV in Fig.14b) che differiscono per la



I:	$E_{c d^{10} L^2}$	<	$E_{c d^0 L}$	<	$E_{c d^0}$
II:	$E_{c d^0 L}$	<	$E_{c d^{10} L^2}$	<	$E_{c d^0}$
III:	$E_{c d^0 L}$	<	$E_{c d^0}$	<	$E_{c d^{10} L^2}$
IV:	$E_{c d^0}$	<	$E_{c d^0 L}$	<	$E_{c d^{10} L^2}$

Fig.14. (a) schema dei livelli energetici nello stato iniziale e finale del processo di fotoemissione, calcolati per $T = 0$; (b) classificazione, al variare di Δ e per fissati U e Q , di alcuni composti del Ni in base alla sequenza dei livelli energetici nello stato finale del processo di fotoemissione.

sequenza dei livelli energetici nello stato finale del processo di fotoemissione. A ciascuna regione può essere fatto corrispondere un certo gruppo di elementi, distinti tra loro proprio dal valore di Δ e quindi della elettronegatività del legante.

Generalmente il peso dello stato $|cd^{10}L^2\rangle$ è minore di quello degli altri due stati essendo piuttosto improbabile avere un doppio trasferimento di carica dal

legante allo ione metallico.

Rimane il fatto, comunque, che il processo di trasferimento di carica produce una struttura rilevante negli spettri di fotoemissione ed in certi composti, come negli alogenuri di rame, è la *main line* a presentare un carattere prevalentemente $|cd^{10}L\rangle$. Alla struttura satellite, invece, contribuisce prevalentemente lo stato $|cd^9\rangle$ (n.b.: in questo caso il metallo, divalente, ha 9 elettroni d a differenza del Ni divalente che ne ha 8).

Fujimori e Minami²² hanno portato a termine calcoli molto accurati, relativi al processo di fotoemissione di elettroni dalla banda di valenza. In questi calcoli si è tenuto conto anche dei possibili livelli eccitati per descrivere lo stato finale. In tal modo nel trattare la configurazione $|d^7\rangle$ sono stati inclusi, oltre ai livelli $t_{2g}^5e_g^2$ e $t_{2g}^6e_g$ ai quali si perviene attraverso transizioni ad un elettrone dallo stato fondamentale, i livelli $t_{2g}^4e_g^3$ e $t^3_2ge_g^4$ (definiti più avanti come $|d^{7*}\rangle$); per la configurazione $|d^8\rangle$ in aggiunta ai livelli $t_{2g}^6e_g^2$ e $t_{2g}^5e_g^3$ si è considerato anche il livello $t_{2g}^4e_g^4$ ($|d^8L^-\rangle$). Tutto ciò ha portato ad un notevole incremento della matrice che rappresenta l'hamiltoniana, ma ha permesso una maggiore completezza nella trattazione del problema. I risultati sono riassunti in Fig.15. Si osservi il confronto con i risultati della teoria del campo del legante (LF theory) e la decomposizione dello spettro calcolato con la *configuration interaction* nei contributi dei diversi livelli $|d^7\rangle$, $|d^{7*}\rangle$, $|d^8L\rangle$, $|d^8L^-\rangle$, $|d^9L^2\rangle$: questa decomposizione permette di stabilire che alla *main line* contribuisce in prevalenza la configurazione $|d^8L\rangle$.

Una estensione del modello a cluster è costituita dalla Hamiltoniana di Anderson trattata nella cosiddetta *impurity approximation*. Come mostrano i calcoli della struttura a bande la struttura elettronica di singola particella è composta da una banda d al livello di Fermi che viene separata, a causa della interazione di campo cristallino, in una banda occupata a simmetria t_{2g} ed in una banda occupata per metà a simmetria e_g , entrambe con una dispersione di circa 0.5eV. Al di sotto del livello di Fermi si trova una banda occupata formata dagli orbitali p del legante. La sua ampiezza è di 3.0 – 4.0eV, quasi interamente dovuta alla ibridizzazione legante-legante ed il suo baricentro si sposta verso il livello di Fermi al decrescere della elettronegatività del legante. Infine, al di sopra del livello di Fermi (5.0 – 6.0eV), si trova una banda vuota alla quale contribuiscono gli orbitali s e p sia del metallo che del legante. La prima approssimazione consiste nel trascurare questi stati non occupati s e p. Tale approssimazione è giustificata dal grosso gap di eccitazione che li separa dagli stati occupati. Trascurando inoltre la sovrapposizione d-d il sistema può essere ben descritto dalla hamiltoniana di Anderson:

$$H = H_0 + H_d + H_{mix}$$

²² A.Fujimori e F.Minami, Phys.Rev B30, 957 (1984)

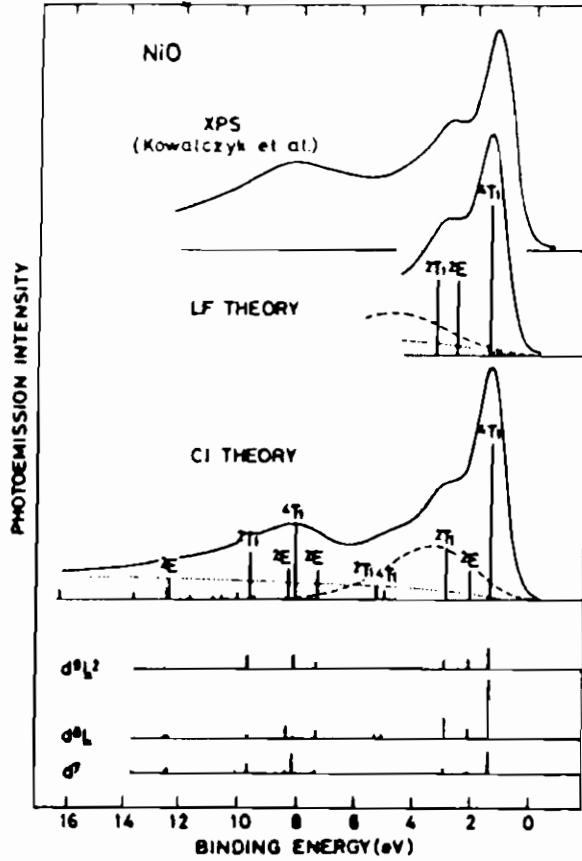


Fig.15 Banda di valenza del NiO: deconvoluzione degli spettri con il modello di *configuration interaction* (CI).

dove:

$$H_0 = \sum_{k,\sigma} \epsilon_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$$

$$H_d = \sum_{i,m,\sigma} \epsilon_{dm} d_{im\sigma}^\dagger d_{im\sigma} + \sum_{i,k,l,x,y} d_{ik}^\dagger d_{il} d_{ix}^\dagger d_{iy}$$

$$H_{mix} = \sum_{i,k,m,\sigma} V_{ikm} d_{im\sigma}^\dagger c_{km\sigma} + h.c.$$

H_0 descrive la struttura a bande dell'ospite, nel nostro caso la banda p dell'anione. H_d descrive la struttura elettronica di uno ione Ni nel sito reticolare i -esimo secondo il gruppo di simmetria puntuale del solido (è incluso lo splitting del campo cristallino), U descrive l'interazione di scambio e coulombiana d-d. H_{mix} descrive l'ibridizzazione tra gli stati d della impurezza nel sito i -esimo e gli stati p dell'anione.

L'approssimazione rilevante che viene effettuata è quella di trascurare la simmetria traslazionale degli ioni del metallo di transizione, riducendosi a trattare il problema di una singola impurezza ospitata in una banda piena di origine anionica. Questo problema può essere risolto esattamente e, nel limite in cui l'ampiezza della banda del legante è nulla, questa Hamiltoniana descrive il cluster trattato in precedenza.

In Fig.16 sono riportati i risultati del *fitting* dei dati sperimentali relativi agli alogenuri di nichel ottenuto con il modello di Anderson.

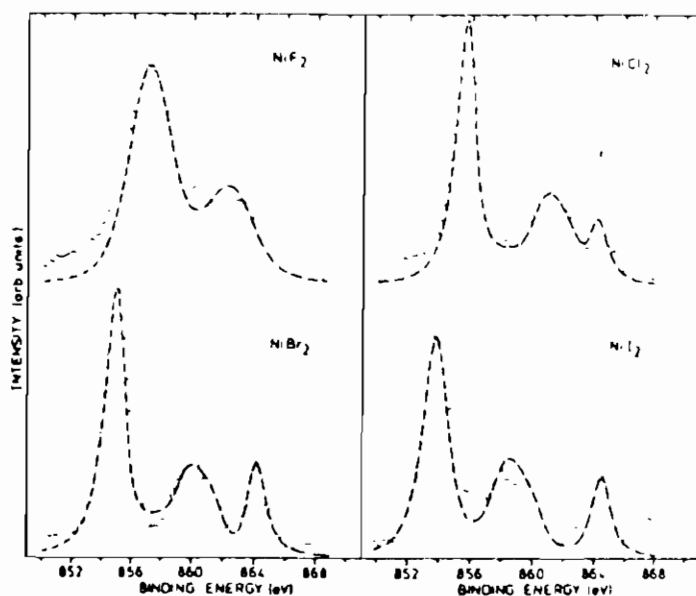


Fig.16. *Fitting* dei dati riportati in Fig.11 con il modello di Anderson nella *impurity approximation*.

7. IL GAP ENERGETICO E LO SCHEMA ZSA

Abbiamo già visto come il modello a cluster o l'Hamiltoniana di Anderson nella *impurity approximation* permettono di trattare il processo di fotoemissione sia dai livelli di core che dalla banda di valenza, tanto per la fotoemissione indotta da raggi X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*: XPS), quanto per quella indotta da radiazione ultravioletta (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*: UPS - Fig.17). E' inoltre possibile trattare i processi di fotoemissione inversa (*Bremsstrahlung Isocromat Spectroscopy*: BIS - Fig.17) e le transizioni ottiche (gli spettri di assorbimento).

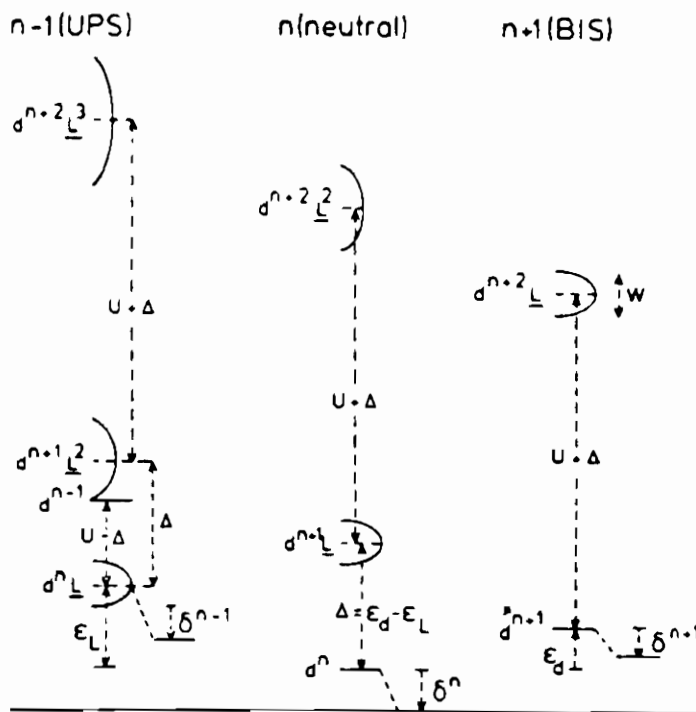


Fig.17. Schema dei livelli energetici per lo stato iniziale (*neutral*), e finale (UPS o BIS) per un processo di fotoemissione diretta o inversa.

Questo fatto rende possibile il calcolo del gap energetico E_{gap} e la identificazione degli stati coinvolti nella transizione attraverso il gap.

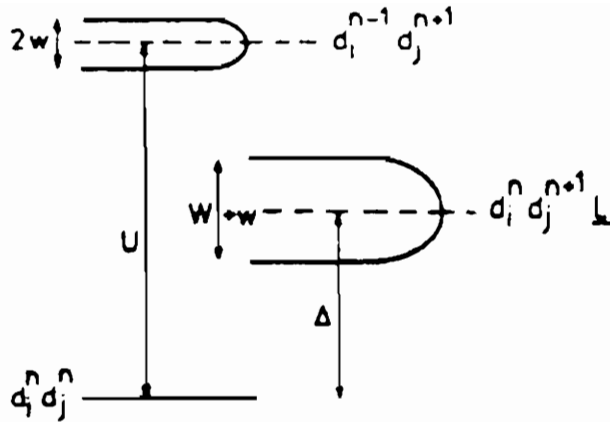


Fig.18. Configurazione dei livelli energetici in un sistema in cui $\Delta < U$.

Se si definisce: E_{gap} = minima energia necessaria per aggiungere un elettrone al sistema + minima energia necessaria per rimuovere un elettrone dal sistema, allora, con riferimento alla Fig.17, si ha:

$$E_{gap} = E_0(n-1) + E_0(n+1) - 2E_0(n) = \Delta - \frac{W}{2} - \delta(n-1) - \delta(n+1) + 2\delta(n)$$

dove:

$E_0(n-1)$, $E_0(n)$ ed $E_0(n+1)$ rappresentano i livelli energeticamente più bassi dello stato finale del processo di fotoemissione UPS, dello stato iniziale (atomo neutro) e dello stato finale del processo di fotoemissione inversa; W è l'ampiezza della banda p (in Fig.17 è rappresentata da una semiellisse); δx rappresenta il cosiddetto *hybridization shift*: esso dipende da W , T , Δ ed U ed è calcolabile esattamente nel modello di Anderson. Si noti che la rappresentazione di Fig.17 vale nel caso $U > \Delta$ tanto che nella espressione di E_{gap} non compare la quantità U . La Fig.18 schematizza la configurazione dei livelli energetici di un sistema del tipo NiO in cui il gap energetico è determinato dalla quantità Δ , essendo $U > \Delta$. Sperimentalmente questo equivale al caso riportato in Fig.19, dove gli spettri XPS e BIS relativi al NiO sono stati opportunamente accostati per dare una valutazione del gap energetico.

Il calcolo di E_{gap} in funzione di Δ per diversi valori di U , con l'ausilio del modello di Anderson, ha permesso di determinare una sorta di diagramma delle fasi (Fig.20), noto come diagramma ZSA (dal nome degli autori Zaanen,

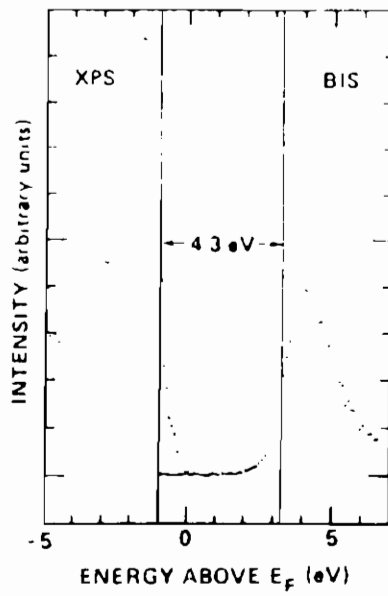


Fig.19. Determinazione sperimentale del *gap* energetico nel NiO.

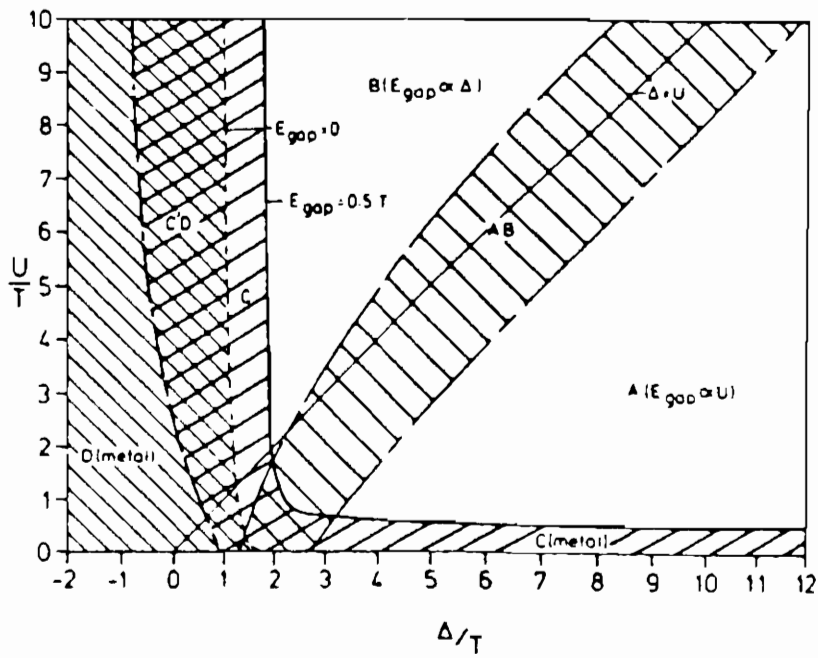


Fig.20. Diagramma ZSA.

Sawatzky ed Allen)²³ in cui le diverse regioni evidenziate corrispondono a differenti famiglie di composti dei metalli di transizione.

Discutiamo brevemente le regioni del diagramma:

(A) isolanti di Mott-Hubbard: $E_{gap} \propto U$; sia le buche che gli elettroni si muovono nella banda d e sono pesanti; un esempio di questi composti è dato da V_2O_3 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 e dai loro alogenuri.

(B) semiconduttori di tipo charge transfer: $E_{gap} \propto \Delta$ (e quindi alla elettronegatività dell'anione); le buche sono leggere (nella banda di valenza dell'anione) e gli elettroni sono pesanti (banda d); esempi: $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuO , $NiCl_2$, $NiBr_2$ e NiI_2 .

(AB) regione intermedia: le buche sono di massa intermedia, gli elettroni pesanti; esempi: NiO , NiF_2 e CuF_2 .

(C) metalli di tipo "d": sia le buche che gli elettroni sono pesanti; esempi: fasi ad alta temperatura di V_2O_3 , Ti_2O_3 , TiO e CrO_2 .

(D) metalli di tipo "p": buche leggere nella banda dell'anione: esempi: CuS , $CuSe$, e $NiSe$.

(C') regione intermedia in cui vi sono forti fluttuazioni tra gli stati d^n , $d^{n+1}L$, d^nL e d^{n+1} poichè tutti hanno un peso considerevole in prossimità del livello di Fermi; per un grande U questa situazione descrive il NiS e per un valore piccolo di U essa descrive i semimetalli TiS_2 e $TiSe_2$.

²³ J.Zaanen, G.A.Sawatzky e J.W.Allen Phys.Rev.Lett. 55, 418 (1985)

8. CONCLUSIONI

Si è mostrato quindi che per $U > \Delta$, come nel caso dei metalli di transizione più pesanti, il gap è di tipo *charge transfer*, mentre per $U < \Delta$, come nel caso dei metalli di transizione leggeri il gap è di tipo d-d. Poichè la differenza di elettronegatività tra il catione e l'anione determina l'energia del trasferimento di carica, il gap energetico, per grandi valori di U è circa proporzionale alla elettronegatività dell'anione. Risulta quindi naturale aspettarsi che il gap si chiuda per i solfuri di *Ni* e *Cu* anche se l'interazione coulombiana d-d rimane grande. In altri termini: si può avere un comportamento che si avvicina a quello metallico anche se U è grande, basta che il termine Δ , in competizione con U per determinare il gap, sia molto più piccolo di U . Lo schema ZSA, dunque, permette di descrivere e classificare la vasta fenomenologia dei composti dei metalli di transizione in base non solo al termine di repulsione coulombiana U ma anche tenendo conto del termine di *charge transfer* Δ , in competizione con il precedente per determinare la natura del gap energetico. In tal modo si è fatta luce sulla natura del gap dell'ossido di nichel, precedentemente attribuito al termine U nel contesto della teoria di Mott-Hubbard.

Lo studio degli ossidi dei metalli 3d si è ha recentemente avuto, sul piano sperimentale diversi sviluppi. Sono state effettuate misure di fotoemissione risolta angolarmente ²⁴ su monocristalli di *CoO* e *NiO*. Questa tecnica ha permesso di ricostruire le curve di dispersione $E = E(k)$ delle bande energetiche. In tal modo gli autori hanno potuto confrontare la dispersione misurata sperimentalmente con quella ottenuta dai calcoli della struttura a bande. Essi concludono che gli stati prevalentemente di natura 3d mostrano una certa dispersione, ma essa è meno del 25 per cento di quella calcolata. Ciò indica che è necessario andare oltre la rappresentazione ad 1 elettrone per descrivere le bande 3d. D'altra parte la dispersione è ampia abbastanza da suggerire di estendere i modelli teorici a cluster per includere gli effetti traslazionali del reticolo.

Lo schema ZSA e l'hamiltoniana di Anderson nella *impurity approximation* hanno avuto inoltre una vasta applicazione ai fini di interpretare i dati di fotoemissione relativi ai superconduttori ad alta T_c ^{25 26 27} e all'ossido

²⁴ Z.-X. Shen, C.K. Shih, O. Jepsen, O. W.E. Spicer, I. Lindau e J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2442 (1990)

²⁵ Z.-X. Shen, J.W. Allen, J.J. Yeh, J.-S. Kang, W. Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M.B. Maple, Y.D. Dalichaouch, M.S. Torikachvili, J.Z. Sun e T.H. Geballe, *Phys. Rev.* **B36**, 8414 (1988)

²⁶ H. Eskes e G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1415 (1988)

²⁷ A. Balzarotti in *Studies of High Temperature Superconductors*, A.V. Narlikar (ed.), Nova Science Publishers Inc., vol.4, 113 (1989)

di rame (CuO)^{28 29 30}. Recenti lavori^{31 32} hanno evidenziato che (i) il modello di Anderson sia nella *impurity approximation* che nella approssimazione a *cluster* presenta come punto cruciale la valutazione dei parametri U , Δ , E_{pd} , $E_{Madelung}$, e che (ii) l'interpretazione dei dati di sperimentali con tale modello richiede una attenta analisi della natura del processo di fotoemissione, con particolare riferimento al grado di adiabaticità del processo di rilassamento della carica.

²⁸ J.Ghijsen, L.H.Tjeng, J.van Elp, H.Eskes, J.Westerink, G.A.Sawatzky e M.T.Czyzyk, *Phys.Rev.* **B38**, 11322 (1988)

²⁹ Z.-X.Shen, R.S.List, D.S.Dessau, F.Parmigiani, A.J.Arko, R.Bartlett, B.O.Wells, I.Lindau e W.E.Spicer, *Phys.Rev.* **B42**, 8081 (1990)

³⁰ J.Ghijsen, L.H.Tjeng, H.Eskes, G.A.Sawatzky e R.L.Johnson, *Phys.Rev.* **B42**, 2268 (1990)

³¹ J.Zaanen e G.A.Sawatzky, *Journal of Solid State Chem.* **88**, 8 (1990)

³² B.H.Brandow, *Journ.of Solid State Chem.* **88**, 28 (1990)

Volume I - n. 1	CINQUANTA ANNI DI INTERAZIONI DEBOLI: DALLA TEORIA DI FERMI ALLA SCOPERTA DEI BOSONI PESANTI - Marcello Conversi	pag. 1
Volume I - n. 2	EFFECTS OF DIOXINS ON NATURE AND SOCIETY - Opening talk, Sergio P. Ratti	pag. 3
	DIOXIN IN MISSOURI - Armon F. Yanders	pag. 11
	DEMONSTRATION OF INNOVATIVE REMEDIAL ACTION TECHNOLOGIES AT UNITED STATES MILITARY DIOXIN CONTAMINATED SITES - Terry L. Stoddard	pag. 23
	TIMES BEACH DIOXIN RESEARCH FACILITY - Robert J. Schreiber	pag. 41
	E.P.A. RISK ASSESSMENT OF CHLORINATED DIBENZO-P-DIOXIN AND DIBENZOFURANS (CCDs/CDFs) Donald G. Barnes, Patricia Roberts	pag. 51
	RECENT INTERNATIONAL COOPERATION IN EXCHAN- GE OF INFORMATION ON DIOXIN - Donald G. Barnes	pag. 63
	CHLORACNE AND THE AGENT ORANGE PROBLEM IN THE U.S.A. - Betty Fischmann	pag. 69
Volume II - n. 1	CONVEGNO SU "LA CONOSCENZA ATTUALE DELLA INTERAZIONE GRAVITAZIONALE" - MOTIVAZIONI DEL CONVEGNO - Sergio P. Ratti	pag. 3
	LA CONOSCENZA ATTUALE DELLA INTERAZIONE GRAVITAZIONALE: UN PROBLEMA APERTO - Sergio P. Ratti, Roberto Silvotti	pag. 5
	SVILUPPI RECENTI SULLA CONOSCENZA DELLA COSTANTE DI GRAVITAZIONE UNIVERSALE - Anna Grassi, Giuliano Strini	pag. 19
	LIMITI SPERIMENTALI SULLA MISURA DELL'ACCE- LERAZIONE DI GRAVITA' - Roberto Cassinis	pag. 31
	CONSEGUENZE SPERIMENTALI DELLA IPOTESI DI ESISTENZA DI UNA QUINTA INTERAZIONE - Fabrizio Massa	pag. 43
	VERIFICA DEL PRINCIPIO DI EQUIVALENZA E FORZE TRA PARTICELLE ELEMENTARI - Bruno Bertotti	pag. 81
Volume II - n. 2	TRANSIZIONE LIQUIDO SOLIDO - Mario Tosi	pag. 3
	EQUAZIONI DI MAXWELL NEL VUOTO ED ELETTRO- DINAMICA QUANTISTICA - Emilio Zavattini	pag. 27
Volume III - n. 1	METODI DI DILATAZIONE ANALITICA E RISONANZE IN SISTEMI QUANTISTICI NON RELATIVISTICI - Fausto Borgonovi	pag. 1
	CAMPO ELETTRICO ED EMISSIONI DA CARICHE IN UN MEZZO - Michele Spada	pag. 13
	SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE DI SUPERRETTICOLI SEMICONDUTTORI - Luciano Colombo	pag. 29
	SOLITONI IN FISICA NUCLEARE - Marco Radici	pag. 51
	ASPETTI NON LOCALI DEL COMPORTAMENTO QUANTISTICO - Oreste Nicosini	pag. 83
Volume III - n. 2	CARATTERIZZAZIONE OTTICA IN SITU DI FILMS SOTTILI - Alessandra Piaggi	pag. 1
	TRANSIZIONI DI WETTING - Tommaso Bellini	pag. 23
	FORZE A TRE CORPI NEI GAS RARI - Silvia Celi	pag. 49
Volume III - n. 3	FLAVOUR PHYSICS - Luciano Maiani	pag. 1
	THE STANDARD ELECTROWEAK MODEL: PRESENT EXPERIMENTAL STATUS - Pierre Darrulat	pag. 27
	WHY BE EVEN-HANDED? - Martin M. Block	pag. 47
Volume IV - n. 1	LA FISICA DEI COLLIDER - Paolo Bagnaia, Fernanda Pastore	pag. 1
Volume IV - n. 2	SOLAR WIND AND PHYSICS OF THE HELIOSPHERE - Bruno Coppi	pag. 2
	THE IGNITOR PROJECT - Bruno Coppi, Francesco Pegoraro	pag. 32
Volume V - n. 1	MULTI-BODIED PHASE SPACE - A NEW APPROACH - Martin M. Block	pag. 1
	SCATTERING BRILLOUIN RISONANTE - Cristina Bosio	pag. 20

	METODO DI RINORMALIZZAZIONE PER LO STUDIO DELLA STRUTTURA ELETTRONICA DI SUPERRETTICOLI - Saverio Moroni	pag. 40
	MECCANISMI DI CONDUCIBILITA' IONICA MEDIATI DA DIFETTI ESTRINSECI - IL CASO DEL QUARZO Alberto Paleari	pag. 57
Volume V - n. 2	STATISTICHE QUANTISTICHE ED INDISTINGUITABILITA' Gianluca Introzzi	pag. 69
	FISICA DELLE ALTE ENERGIE ALLE KOAN FACTORIES Renato Diaferia	pag. 1
	NEUTRONI FREDDI E NEUTRONI ULTRAFREDDI - Gianluca Raselli	pag. 15
Volume VI - n. 1	TRANSIZIONI ORDINE-DISORDINE NELLE DISPERSIONI COLLOIDALI - Paolo Di Trapani	pag. 51
	LE UNITA' DI MISURA DELLA RADIOPROTEZIONE - S.P. Ratti	pag. 1
	L'INCIDENTE NUCLEARE DI CHERNOBYL - G. Belli	pag. 7
	NORMATIVA E PRINCIPI DI RADIOPROTEZIONE - A. Benco	pag. 17
	APPENDICE 1 - Pubblicazioni I.C.R.P. - A. Benco	pag. 56
	APPENDICE 2a) - Il regime giuridico dell'impiego pacifico dell'energia nucleare	pag. 59
	APPENDICE 2b) - Elenco di provvedimenti di interesse per le attività di impiego pacifico dell'energia nucleare e delle radiazioni ionizzanti	pag. 64
	APPENDICE 2c) - Raccolta di Circolari Ministeriali relative all'utilizzazione delle sostanze radioattive e delle macchine radiogene	pag. 78
	APPENDICE 2d) - Raccolta di Circolari Ministeriali relative al trasporto delle sostanze radioattive	pag. 85
	RADIOATTIVITA' AMBIENTALE E RADIOECOLOGICA - A. Cigna	pag. 87
Volume VI - n. 2	EFFETTI BIOLOGICI DELLE RADIAZIONI IONIZZANTI - M. Caprotti	pag. 107
	MODELLO PREVISIONALE DELLA CONCENTRAZIONE DI ^{90}Sr , ^{134}Cs E ^{137}Cs NELLA CATENA ALIMENTARE - A. Cigna	pag. 117
	L'AMBIENTE E LA RADIOPROTEZIONE IN RELAZIONE AD INCIDENTI NUCLEARI - A. Cigna	pag. 131
	INCIDENTE NUCLEARE "CHERNOBYL" E SUE RIPERCUSIONI SULLA CATENA ALIMENTARE - R. Cazzaniga, G. Dominici, A. Malvicini, E. Sangalli	pag. 157
	PRIMA VALUTAZIONE DELL'IMPATTO RADIOLOGICO AMBIENTALE NELLA ZONA DI ISPRA IN RELAZIONE ALLO INCIDENTE NUCLEARE DI CHERNOBYL - A. Benco	pag. 177
Volume VII - n. 1	APPROCCIO FRATTALE ALLA DESCRIZIONE DELLA RADIOATTIVITA' IN ARIA IN ITALIA DOPO CHERNOBYL - G. Salvadori	pag. 201
	ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROSCOPY - M. Amiotti	pag. 1
	LIVELLI ELETTRONICI PROFONDI IN SEMICONDUTTORI E LORO CARATTERIZZAZIONE - A. Sassella	pag. 35
	LA RICERCA DEL BOSONE DI HIGGS AI FUTURI ACCELERATORI - G. Montagna	pag. 57
Volume VII - n. 2	SIMMETRIA CHIRALE E TEOREMA DI GOLDBERGER-TREIMAN - C. Gobbi	pag. 81
	CRESCITA, CARATTERIZZAZIONE ED APPLICAZIONI DEI LANGMUIR-BLODGETT FILMS - M. Amiotti	pag. 1
	LA CATODOLUMINESCENZA - V. Bellani	pag. 35
	CORRELAZIONI ELETTRONICHE IN OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE - L. Sangaletti	pag. 63