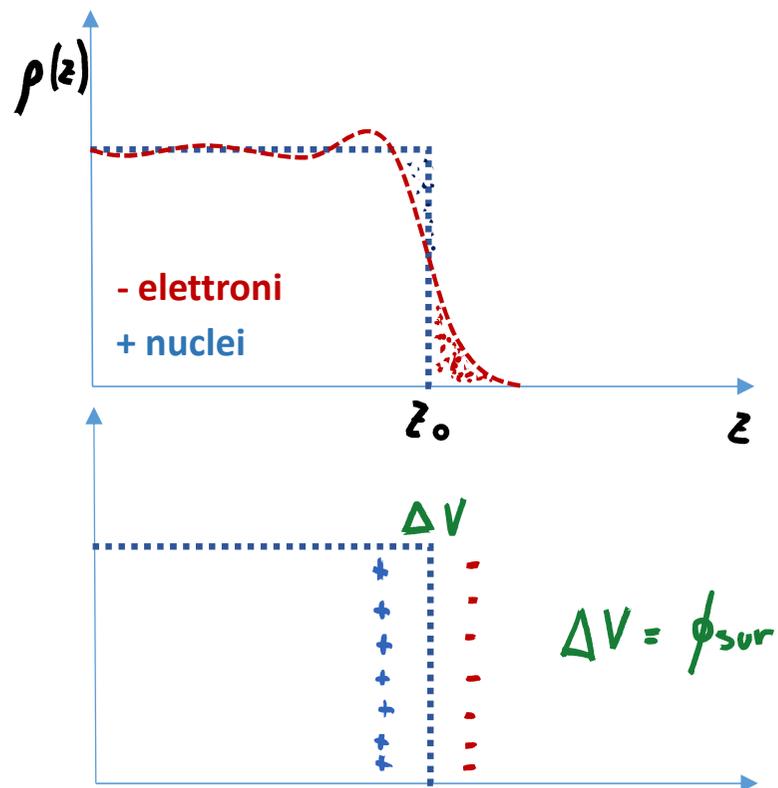


Nella fotoemissione da solidi la conservazione dell'energia si applica tenendo presente che per estrarre un elettrone devo spendere anche l'energia corrispondente alla funzione lavoro  $\phi$ . L'energia cinetica  $E_{kin}$  dell'elettrone fotoemesso sarà:

$$E_{kin} = h\nu - E_{binding} - \phi$$

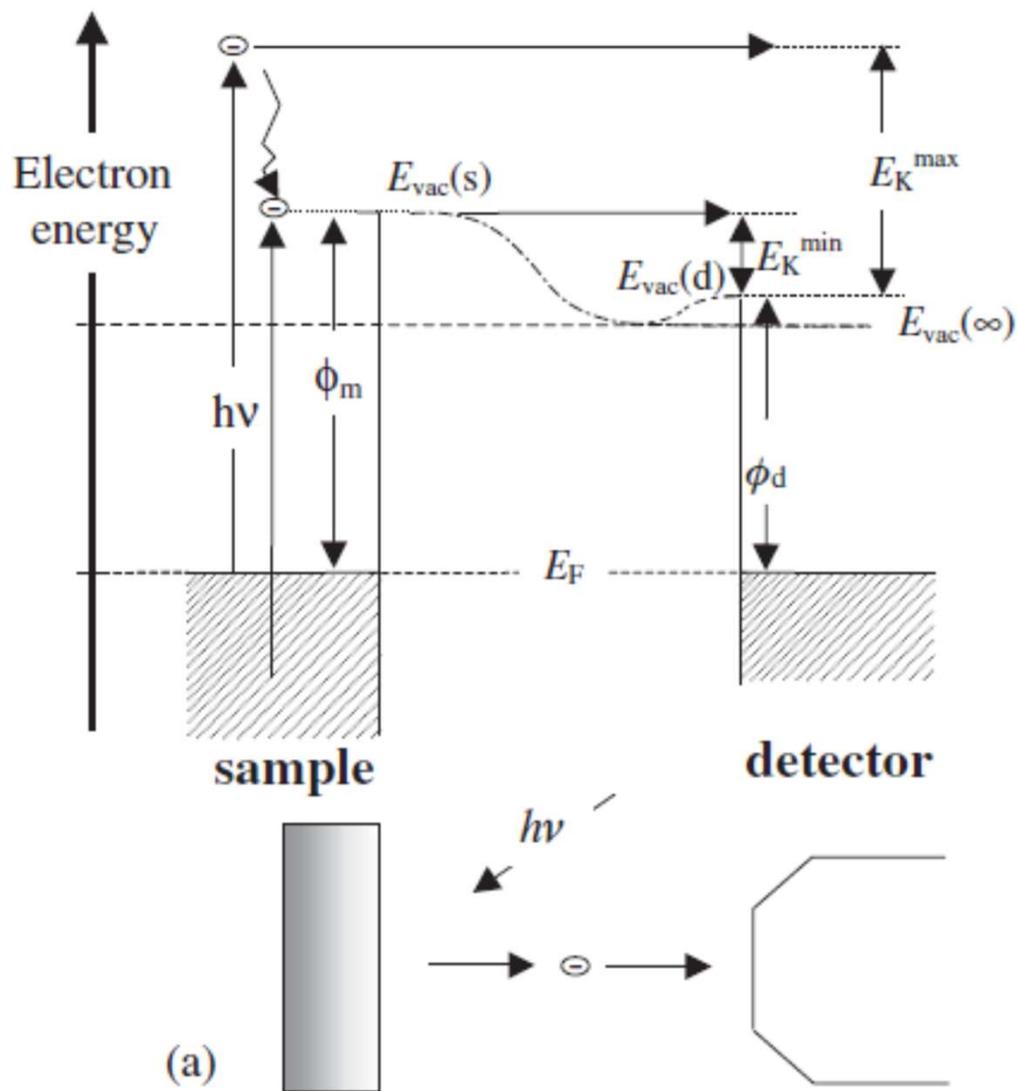
La funzione lavoro ha due contributi: uno di bulk e uno di superficie:  $\phi = \phi_{bulk} + \phi_{sur}$ . La componente di bulk può essere vista come l'opposto dell'energia che guadagno a mettere l'ultimo elettrone che mi compone un cristallo 3D infinito. La componente di superficie origina dalla presenza delle oscillazioni di Friedel: oscillazioni della densità di elettroni che, liberi di muoversi nel cristallo, si distribuiscono per la presenza dell'ostacolo rappresentato dalla superficie in modo non omogeneo dello spazio. Parte di essi sporgono oltre la linea di superficie (spill-out), creando uno scompenso di carica negativa(elettroni)-positiva(nuclei) all'interfaccia. Il risultato è che si genera un dipolo elettrico, che rappresenta per gli elettroni che escono dal materiale, un potenziale da superare



**Work function of elements (eV)**

Ag	4.26 – 4.74	Al	4.06 – 4.26	As	3.75
Au	5.10 – 5.47	B	~4.45	Ba	2.52 – 2.70
Be	4.98	Bi	4.31	C	~5
Ca	2.87	Cd	4.08	Ce	2.9
Co	5	Cr	4.5	Cs	1.95
Cu	4.53 – 5.10	Eu	2.5	Fe:	4.67 – 4.81
Ga	4.32	Gd	2.90	Hf	3.90
Hg	4.475	In	4.09	Ir	5.00 – 5.67
K	2.29	La	3.5	Li	2.9
Lu	~3.3	Mg	3.66	Mn	4.1
Mo	4.36 – 4.95	Na	2.36	Nb	3.95 – 4.87
Nd	3.2	Ni	5.04 – 5.35	Os	5.93
Pb	4.25	Pd	5.22 – 5.60	Pt	5.12 – 5.93
Rb	2.261	Re	4.72	Rh	4.98
Ru	4.71	Sb	4.55 – 4.70	Sc	3.5
Se	5.9	Si	4.60 – 4.85	Sm	2.7
Sn	4.42	Sr	~2.59	Ta	4.00 – 4.80
Tb	3.00	Te	4.95	Th	3.4
Ti	4.33	Tl	~3.84	U	3.63 – 3.90
V	4.3	W	4.32 – 5.22	Y	3.1
Yb	2.60 <sup>[14]</sup>	Zn	3.63 – 4.9	Zr	4.05

Ogni materiale ha una certa funzione lavoro. In realtà, per dato materiale, la funzione lavoro dipende anche da quale taglio di superficie consideriamo (una superficie 111 avrà una funzione lavoro leggermente diversa da una 110...)



Anche l'analizzatore di elettroni avrà una sua funzione lavoro  $\phi_d$ , che gli elettroni affrontano quando attraversano le fenditure di ingresso.

Un elettrone viene fotoemesso da un campione (f. lavoro  $\phi_m$ ) con energia cinetica:

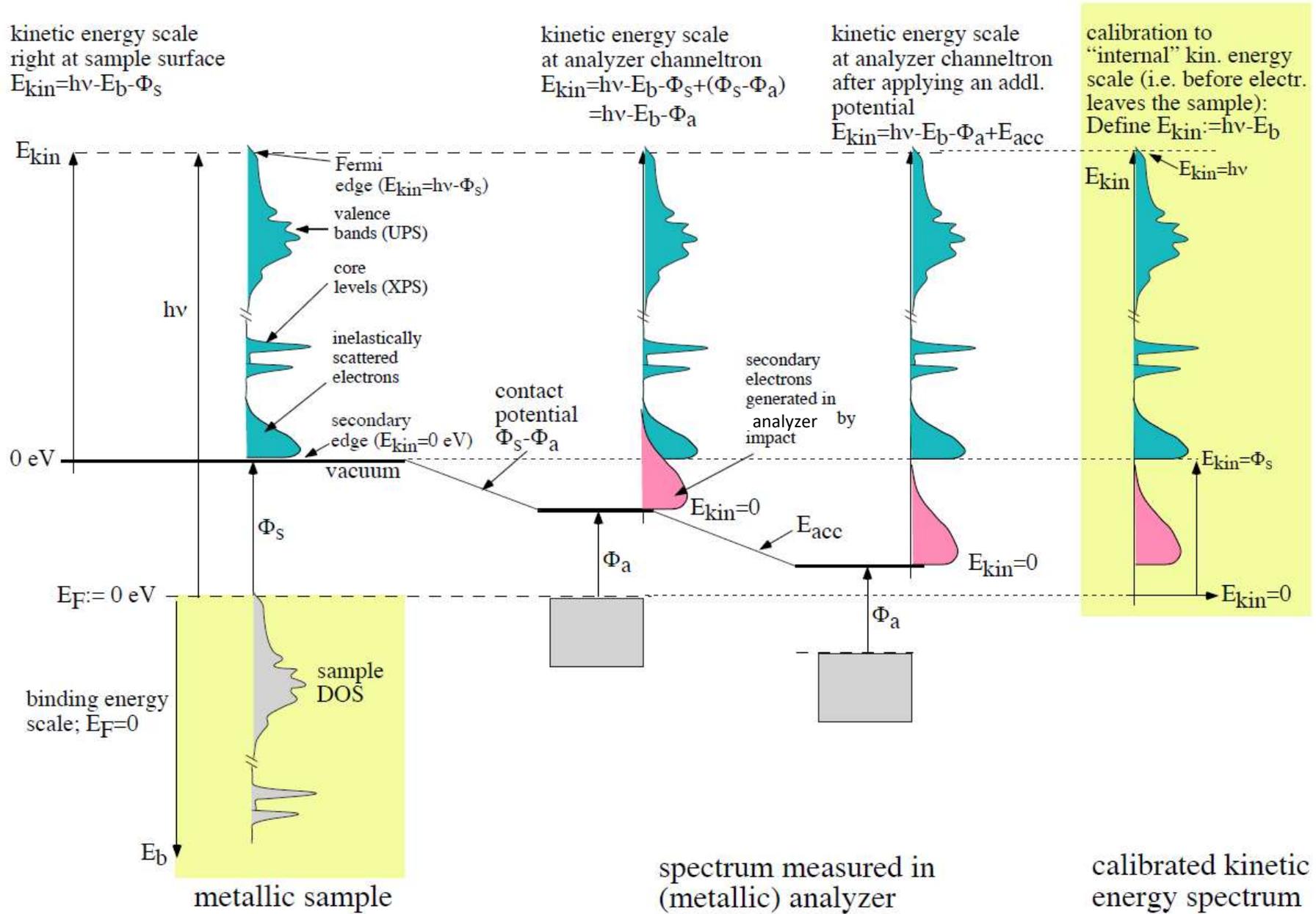
$$E_{kin} = h\nu - E_{binding} - \phi_m$$

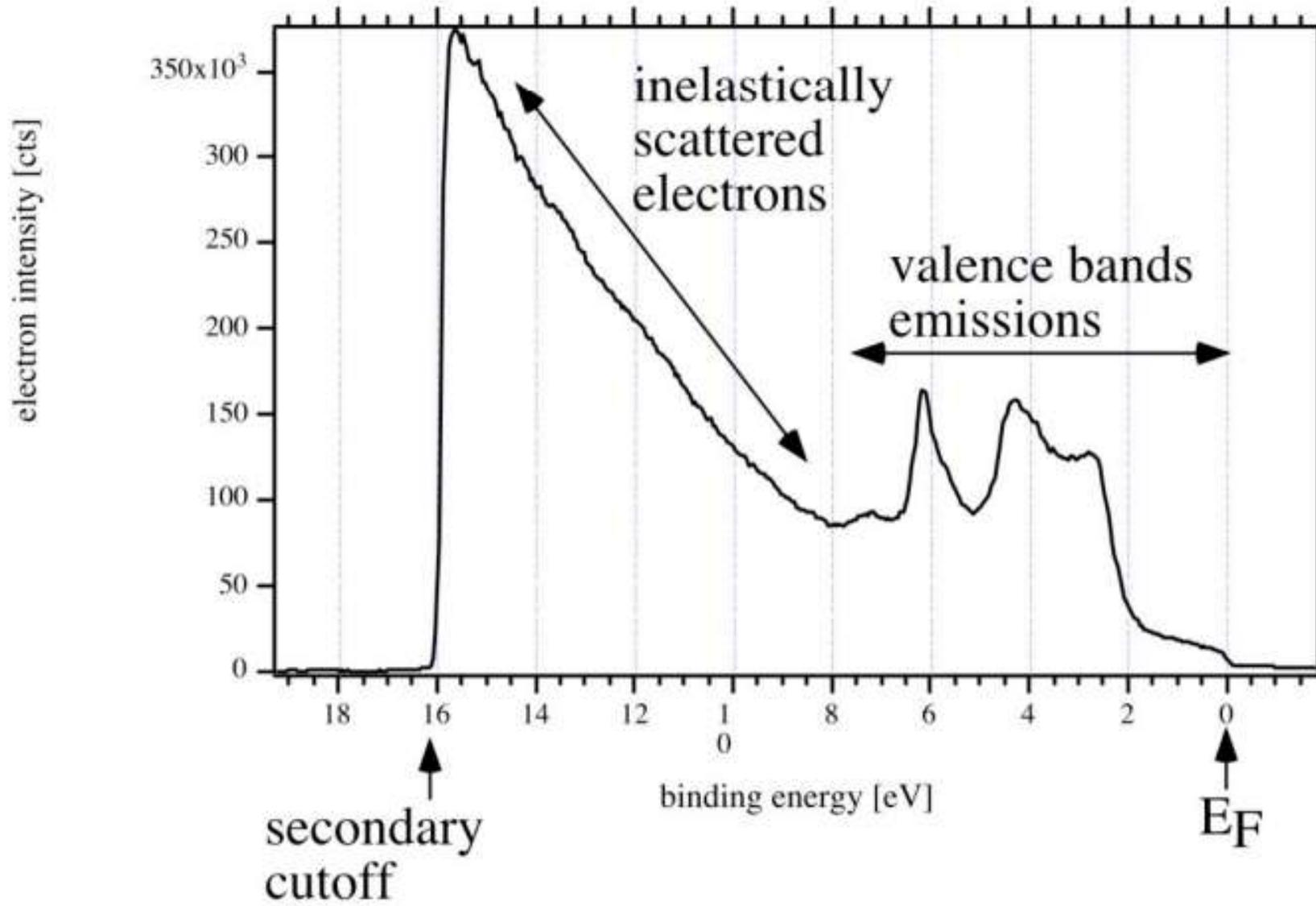
Esso si troverà ad un potenziale diverso dal punto di ingresso delle fenditure, che ad esempio hanno una f. lavoro minore. Significa che, se viaggia in quella direzione, raggiungerà le fenditure guadagnando in energia cinetica una quantità pari alla differenza delle funzioni lavoro. L'energia misurata dall'analizzatore sarà perciò:

$$\begin{aligned} E_{kin\ misurata} &= h\nu - E_{binding} - \phi_m + (\phi_m - \phi_d) \\ &= h\nu - E_{binding} - \phi_d \end{aligned}$$

**!! In una misura XPS non ho informazione sulla funzione lavoro del campione ma solo su quella dell'analizzatore!!**

# Come misuro la funzione lavoro di una superficie?





# ① Struttura elettronica nei solidi

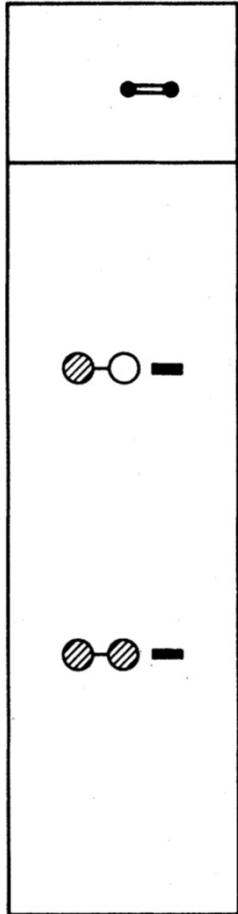
Gli elettroni della banda di valenza di un solido vivono in orbitali che occupano un continuo di livelli energetici. La distribuzione di tali livelli costituisce la struttura a bande del materiale. Un modo molto 'chimico' di capire l'origine delle bande è di considerare il cristallo come un enorme molecola. Roald Hoffmann fa questo nel lavoro qui sotto citato e dal quale sono tratte le figure delle prossime pagine. Per semplicità lui considera un cristallo 1-D, ma il tutto può essere esteso ai casi 2D e 3D.

## **A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces**

Roald Hoffmann

Reviews of Modern Physics, Vol. 60, No. 3, July 1988

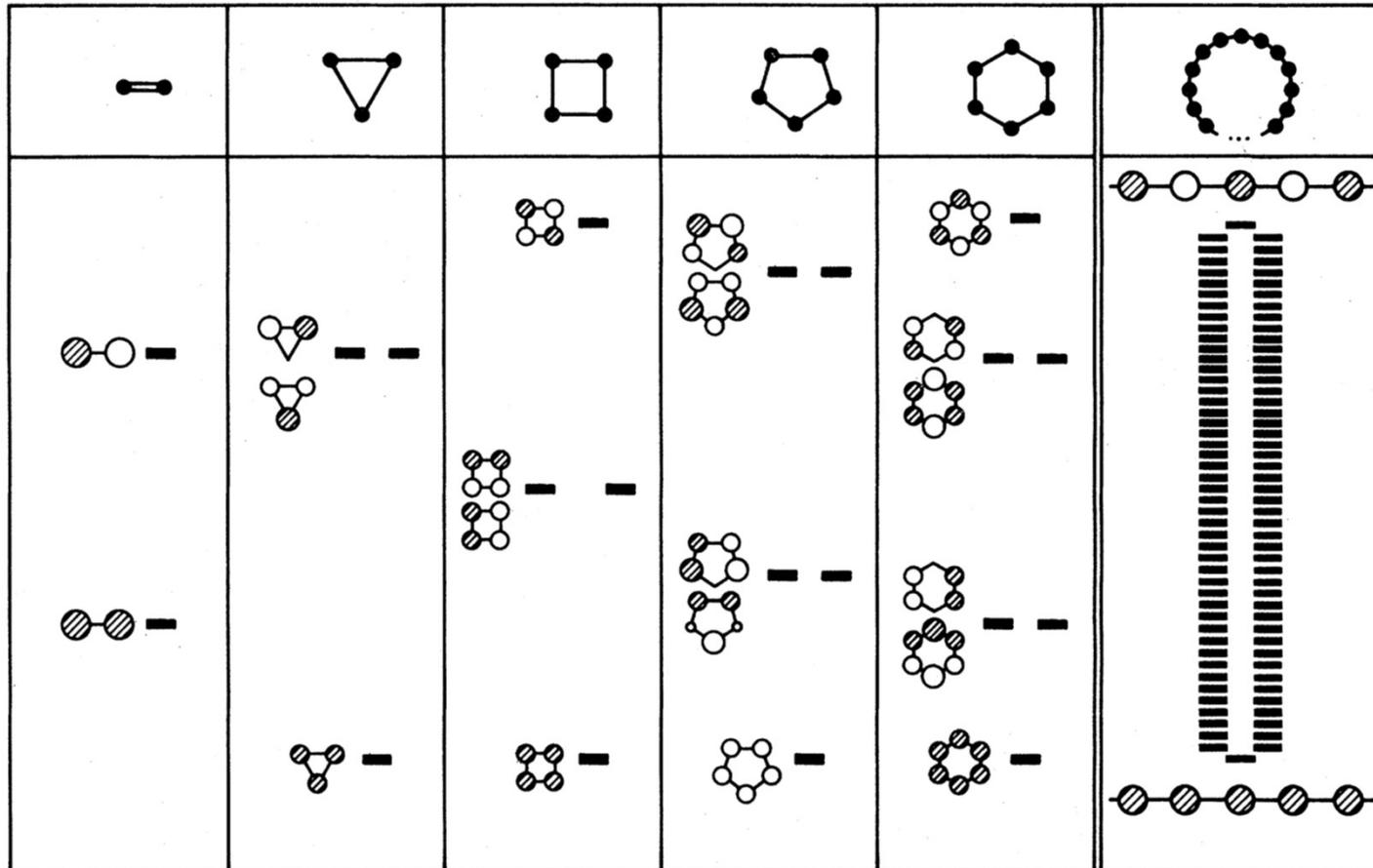
Considero un cristallo 1D costituito da N atomi di idrogeno.  
Il caso N=2 è quello della molecola biatomica H<sub>2</sub>, che conosciamo



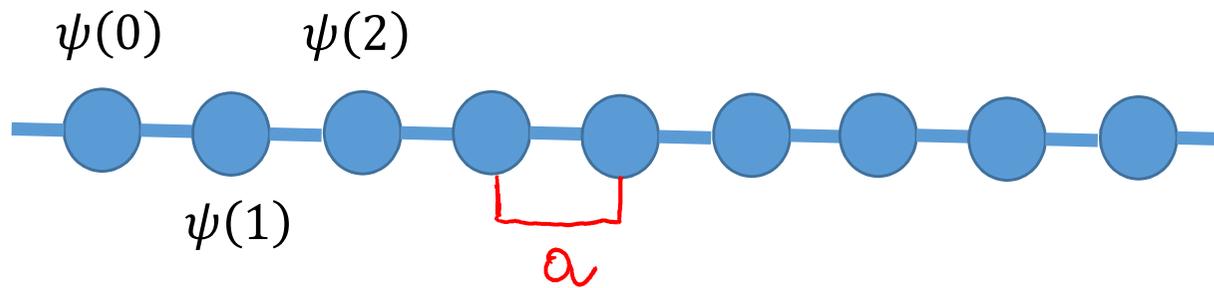
→ orbitale antiligante  $\psi \propto \psi(1) - \psi(2)$

→ orbitale legante  $\psi \propto \psi(1) + \psi(2)$

Descrivo i casi con  $N > 2$  imponendo le condizioni al contorno di Born-von Karman, per le quali gli orbitali a inizio e fine della catena sono posti essere uguali, in modo che la catena possa considerarsi chiusa e il cristallo infinito.



Avrò N orbitali molecolari derivanti dagli N orbitali messi in condivisione dagli atomi



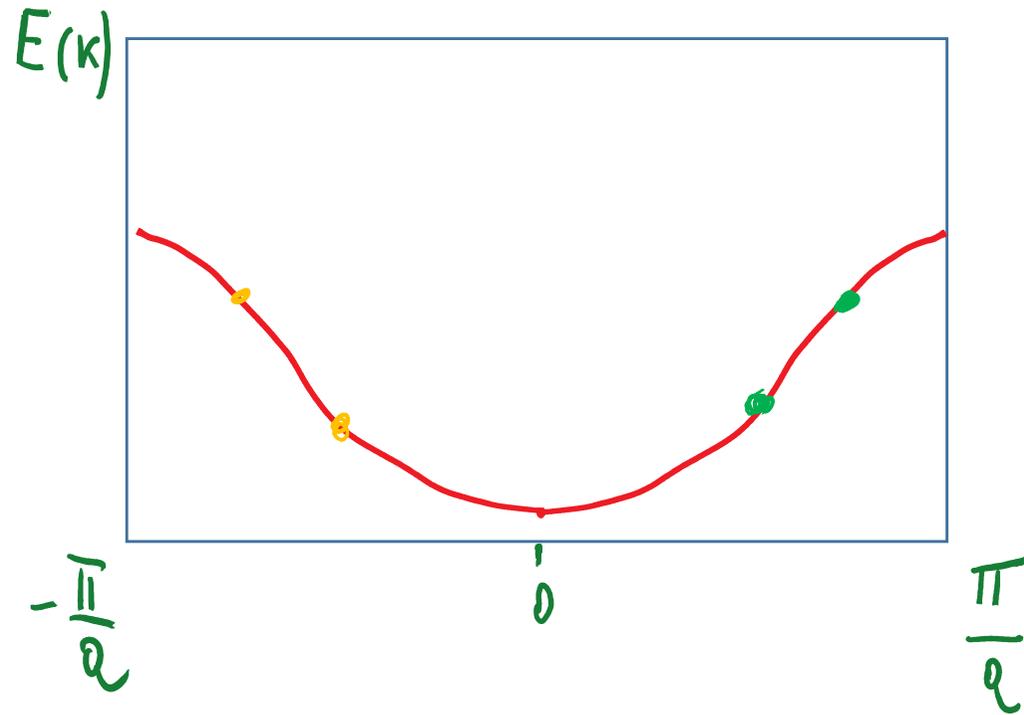
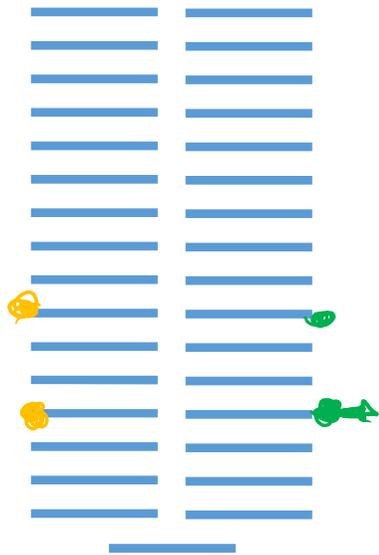
Un modo per esprimere tutte le combinazioni lineari degli orbitali atomici  $\psi(n)$  è:

$$\psi_k = \sum_{n=0}^N e^{ikna} \psi(n)$$

Se considero valori di  $k$  nell'intervallo  $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ , distanziati  $\frac{2\pi}{Na}$  tra loro, considero tutte le combinazioni indipendenti che mi descrivono gli orbitali molecolari possibili.

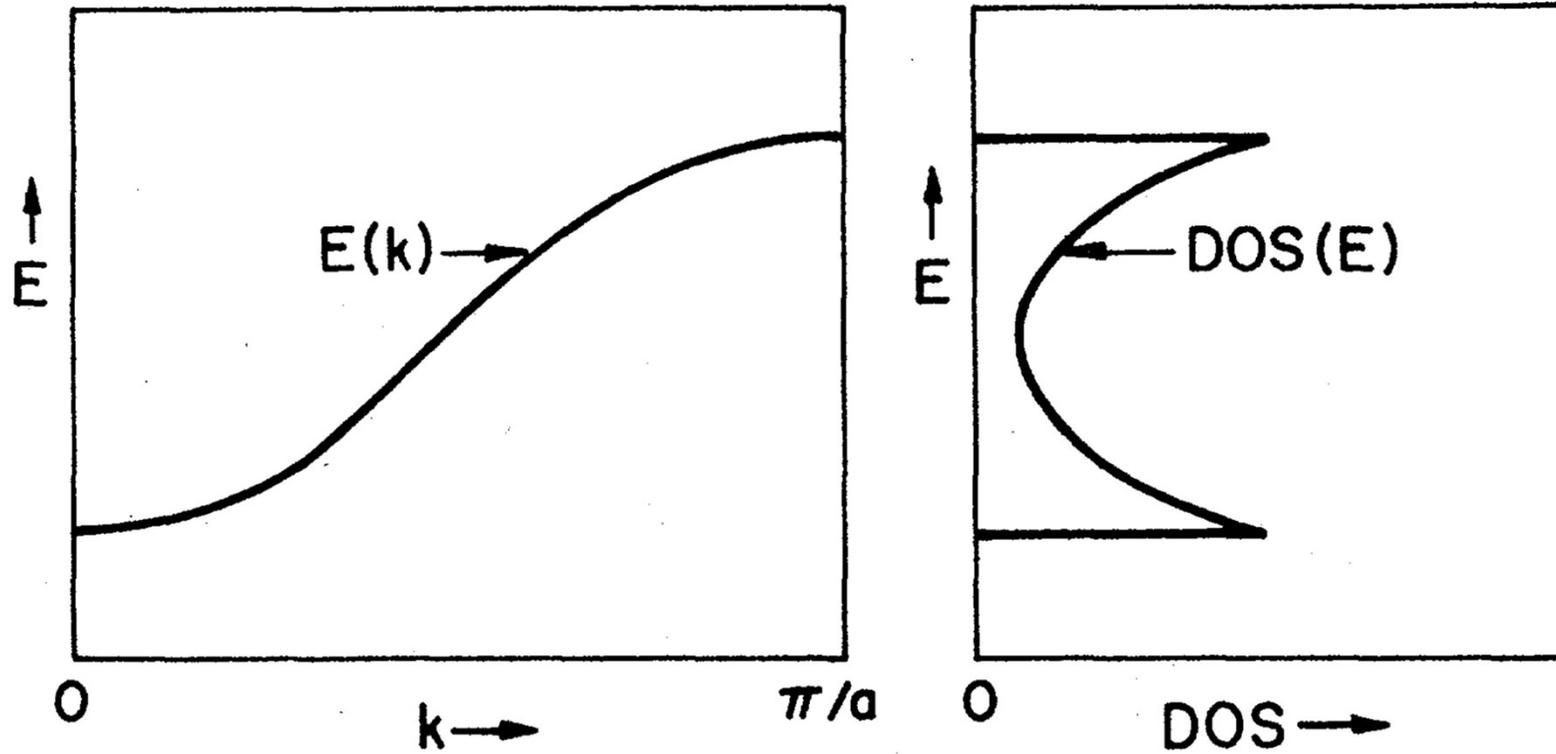
L'insieme dei  $k$  sono i punti della zona di Brillouin

Ogni funzione  $\psi_k$  corrisponde ad un livello energetico  $E_k$



Questa si chiama banda di dispersione, per esprimere che copre un certo range di energie.

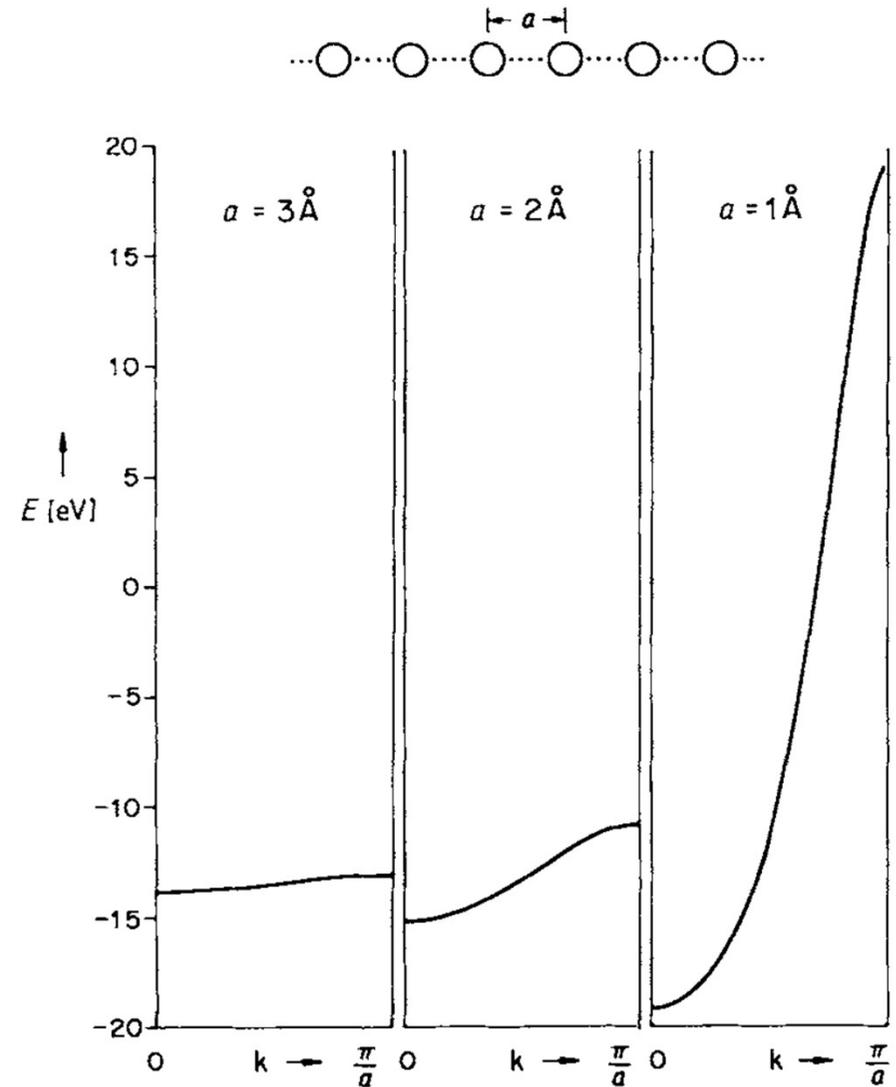
In un certo intervallo di energia troverò una certa densità di stati (DOS)



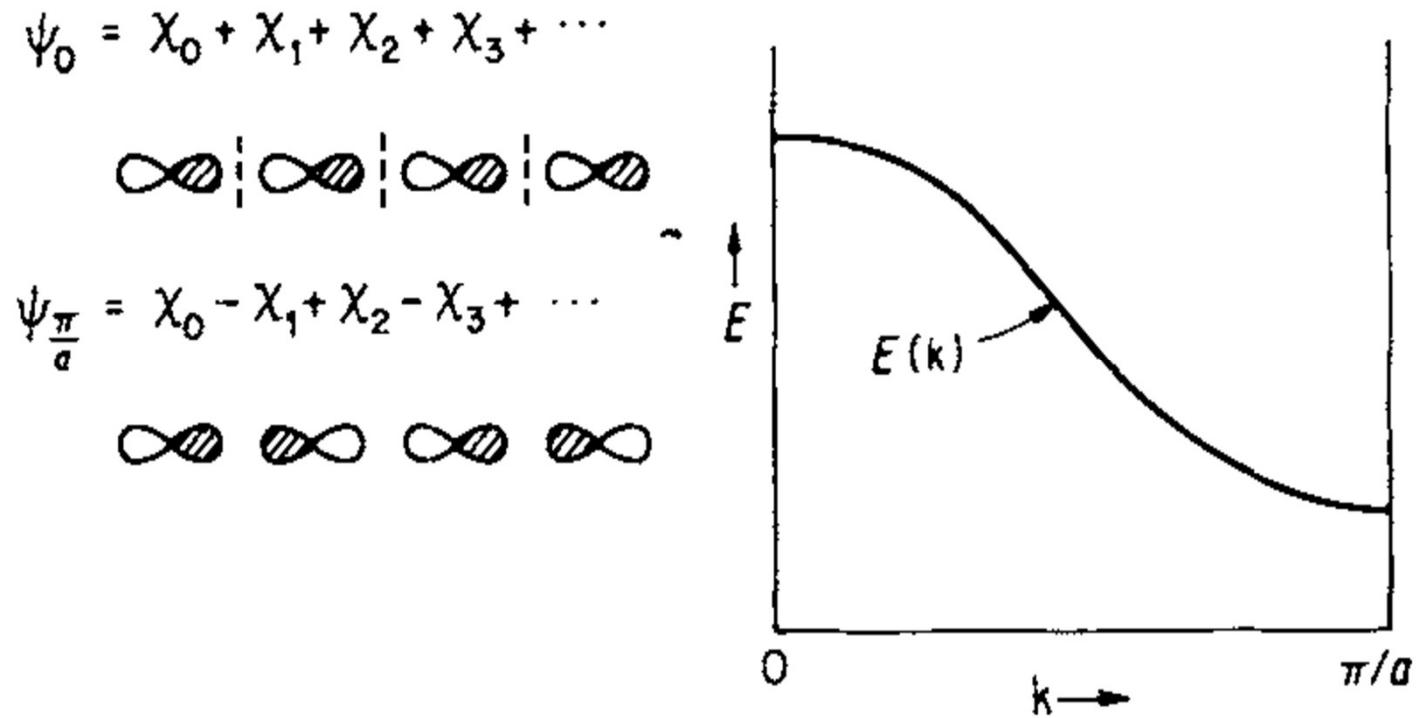
In una molecola biatomica, la differenza tra le energie degli stati leganti e antileganti dipende dall'overlap tra gli orbitali coinvolti.

$$E_{1,2} \propto \frac{1}{1 \pm S} \quad S \text{ integrale di overlap}$$

Se avvicinano gli atomi l'overlap aumenta e così aumenta la dispersione all'interno di una banda



La somma non è sempre lo stato a più bassa energia, dipende dalla simmetria degli orbitali interagenti. Questo comporta che l'andamento  $E(k)$  può avere pendenza opposta a quella vista finora.



In sistemi più complessi, in cui i legami coinvolgono più orbitali atomici, avrò una banda per ogni orbitale.

La forma delle bande dipende dagli orbitali coinvolti e dall'entità dell'interazione.

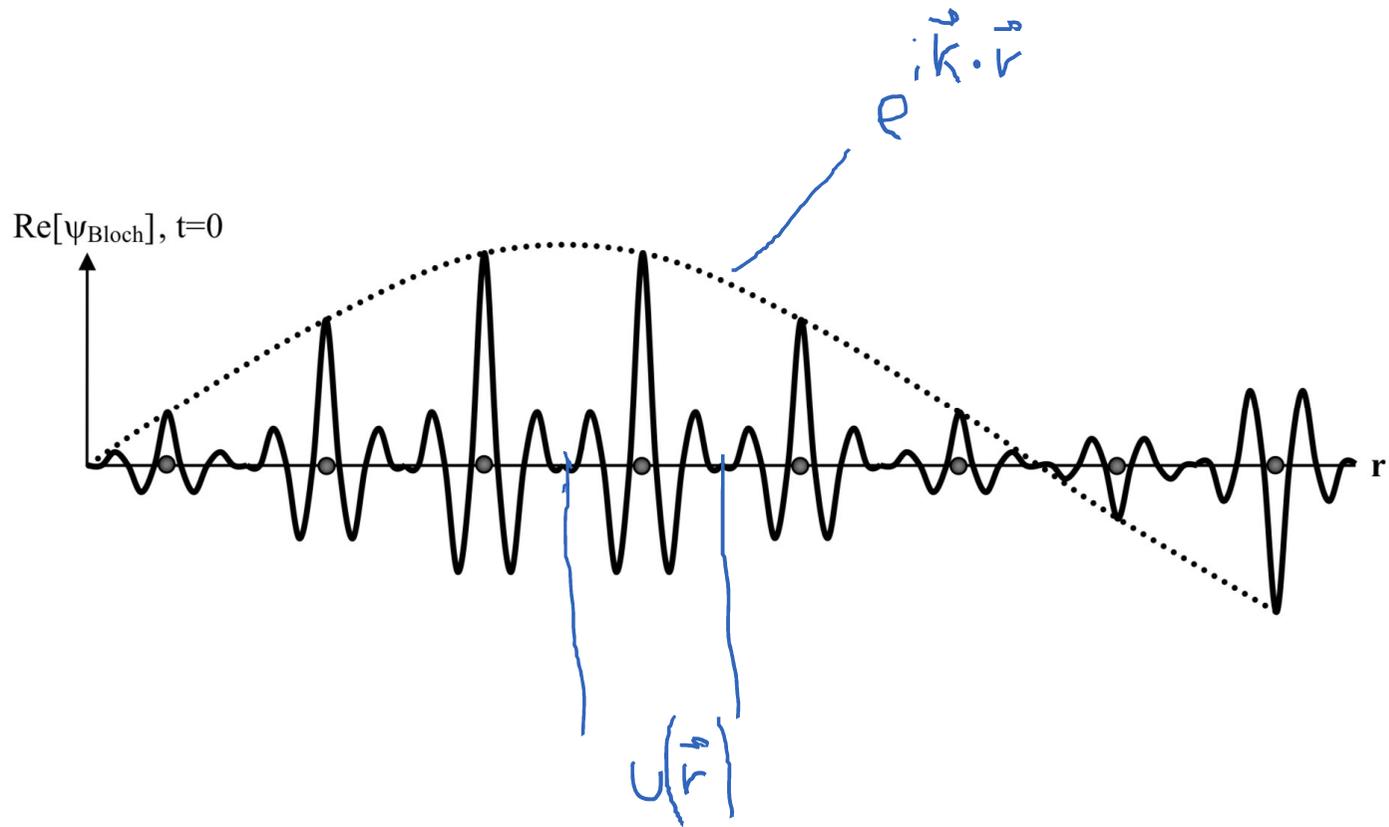
Le funzioni d'onda che abbiamo scritto per descrivere gli stati elettronici di sistemi periodici sono, si può dimostrare, delle funzioni di Bloch. Le funzioni di Bloch sono le funzioni con cui può essere descritto lo stato degli elettroni che si trovano in un potenziale periodico come quello di un reticolo cristallino (1D, 2D o 3D) e le cui proprietà sono definite dal Teorema di Bloch:

### **Teorema di Bloch:**

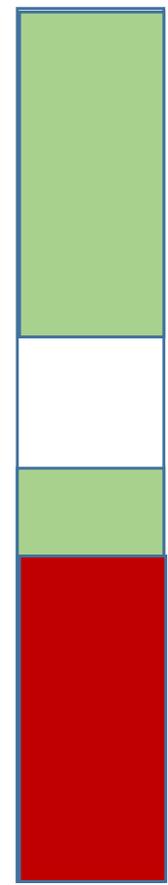
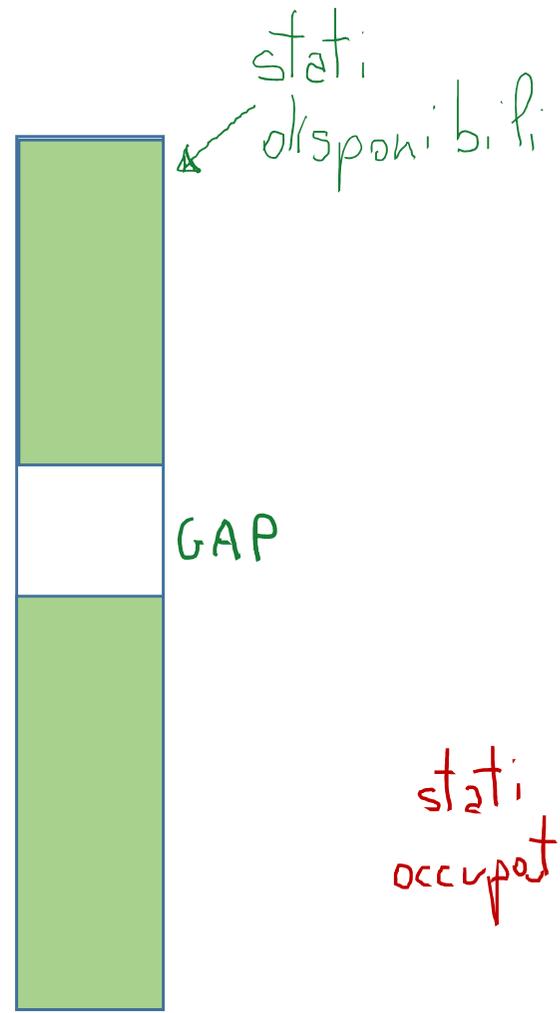
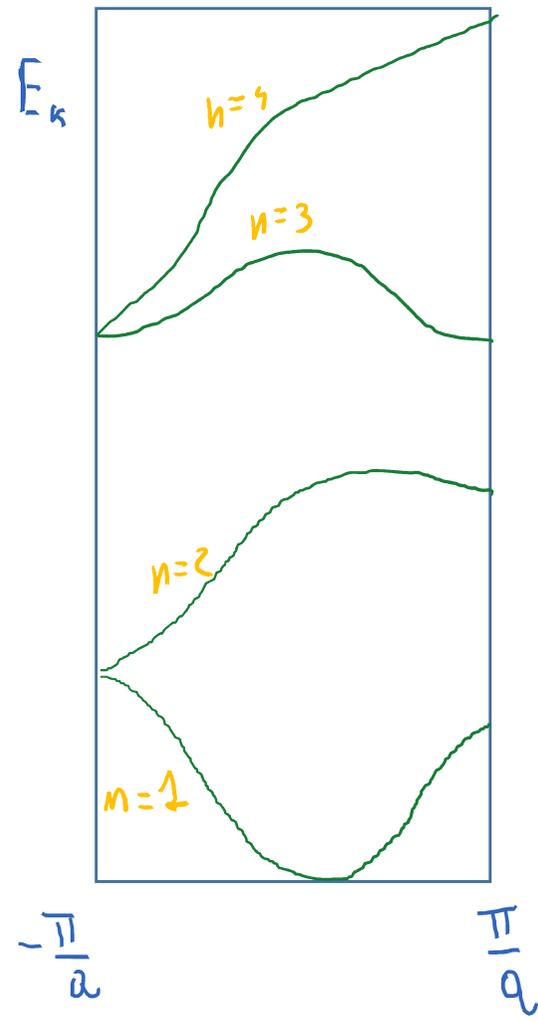
Gli autostati degli elettroni in un reticolo di Bravais possono essere scritti nella forma:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r})$$

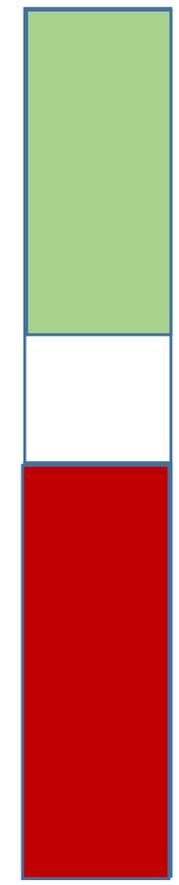
con  $u(\mathbf{r})$  funzione periodica del reticolo di Bravais ( $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ )



$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\vec{r})$$



metallo

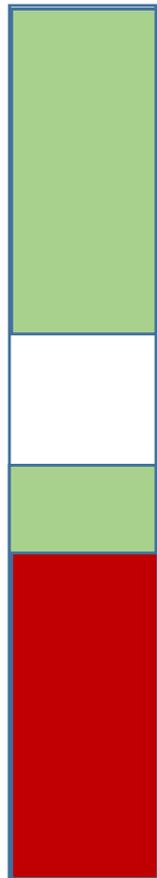


Banda di conduzione

Banda di valenza

Semiconduttore (gap  $\approx < 1-2$  eV)  
 Isolante (gap  $> 1-2$  eV)

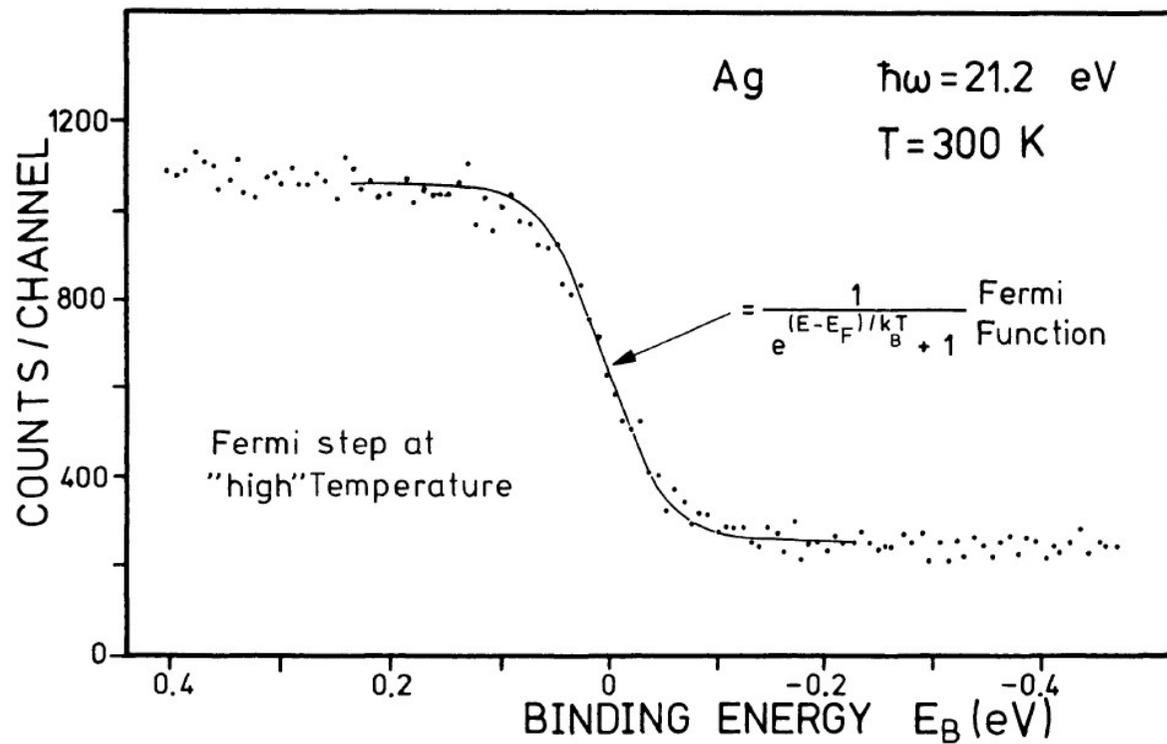
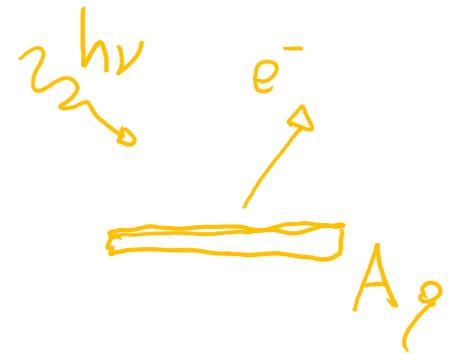
$\approx < 1-2$  eV



metallo

Gli elettroni si distribuiscono nei livelli disponibili secondo la funzione di distribuzione di Fermi-Dirac:

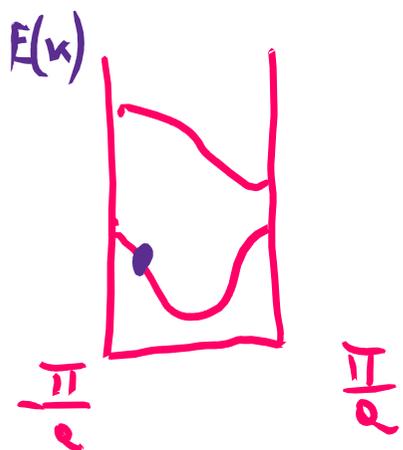
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{(E-E_F)}{K_B T}} + 1}$$



autostati:  $e^-$  in un cristallo:

$$\psi_{n\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_n(\vec{r})$$

$$u_n(\vec{r} + \vec{R}) = u_n(\vec{r})$$

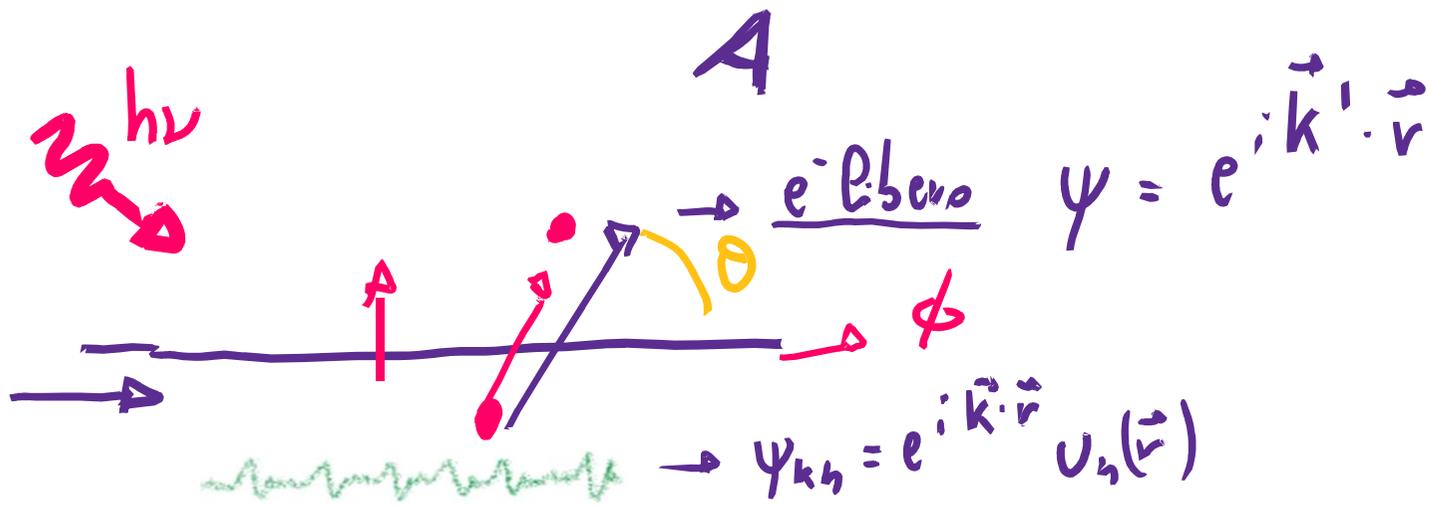


$$\vec{k} \in \text{BZ}$$

$$\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

autostato di  $\vec{p}$   
con autovettore  $\hbar\vec{k}$

Nelle f. di Bloch  $\vec{k}$  non è prop. al mom. della particella.



- Conservazione energia
- Conservazione momento



$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel} \text{ reticolo reciproco}$$

La presenza della funzione lavoro  $\phi$  non mi permette di conoscere esattamente  $\vec{k}_{\perp}$

