

## Übersicht über Kapitel 6

### 6. Elektronische Struktur

6.1 Austrittsarbeit, Jellium-Model, Friedel-Oszillationen

6.2 Die Bandstruktur von Metallen und Halbleitern

6.3 Oberflächenzustände

6.4 Bildpotential-Zustände

6.5 Photoemission und Inelastische Tunnelprozesse

# 6.1 Austrittsarbeit, Jellium-Model, Friedel-Oszillationen

## Austrittsarbeit $\Phi$ :

Def.: Minimale Arbeit, um ein  $e^-$  aus dem Festkörperinnern „weit vor“ die Oberfläche zu bringen.

- a) Thermische Emission
- b) FEM
- c) STM
- d) Photoemission
- e) Gegenfeldmethode
- f) Kelvin-Methode

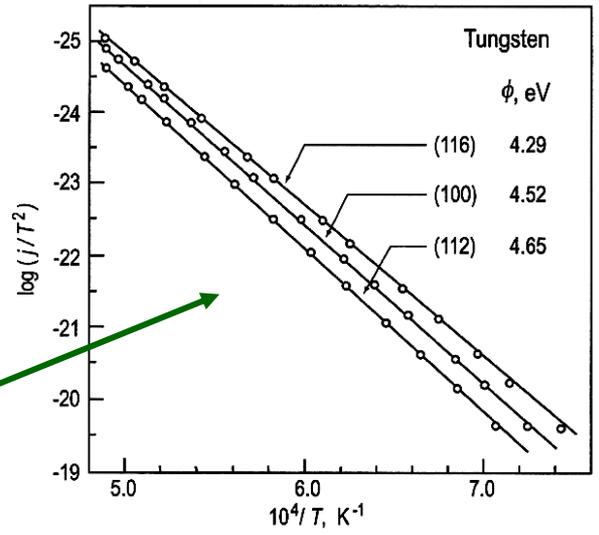
Wie misst man die Austrittsarbeit ?

Zu a) Thermische Elektronenemission aus Metallen

$$j_S = \frac{120A}{K^2 cm^2} T^2 e^{\frac{-\Phi}{kT}}$$

Richardson-Dushman-Gl.

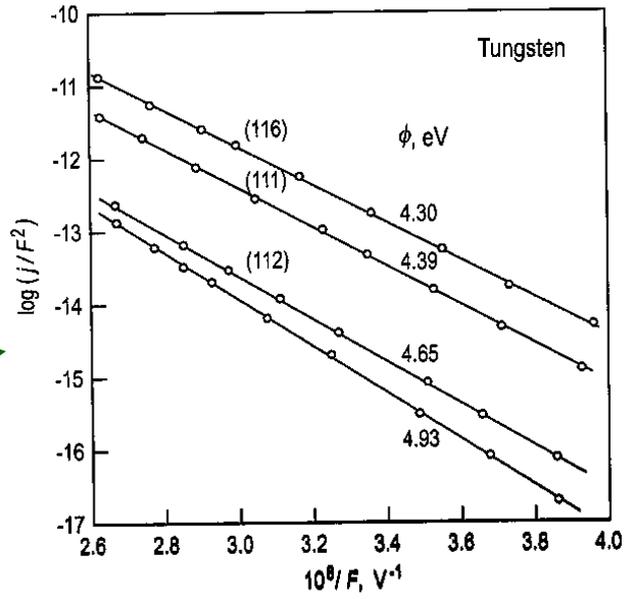
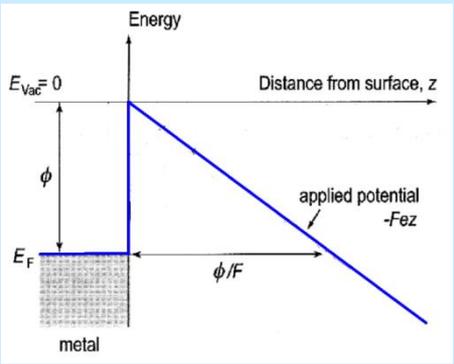
↑  
Stromdichte



Zu b) Elektron-Feldmission:

$$j_{FN} = \frac{c_1 F^2}{\Phi} \exp\left(\frac{-c_2 \Phi^{3/2}}{F}\right)$$

Fowler-Nordheim-Gl.



# 6.1 Austrittsarbeit, Jellium-Model, Friedel-Oszillationen

Zu f) Kelvin-Methode (Schwinger-Kondensator-Methode)

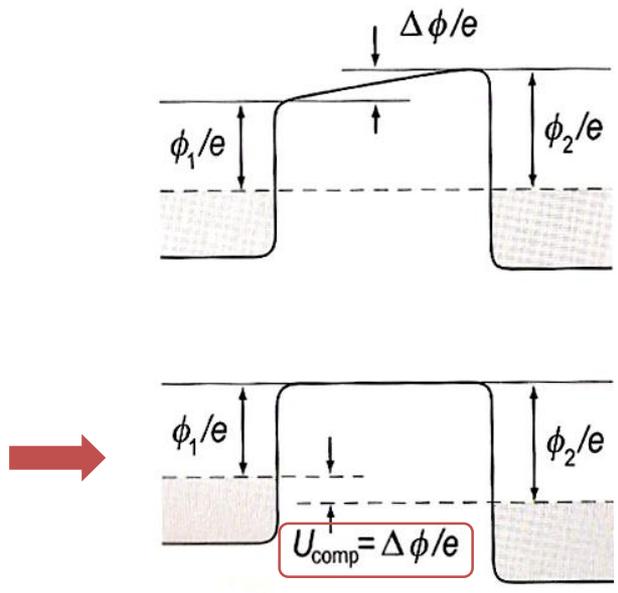
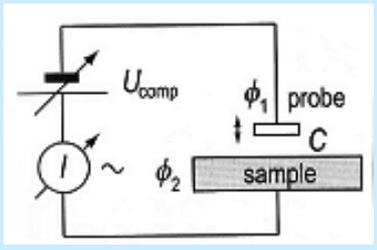
Lasse Metallplatte vor Oberfläche (etwa 1/3 mm Abstand) schwingen.

Spannung zwischen Probe und Platte:  $U = \Delta\Phi/e + U_{comp}$

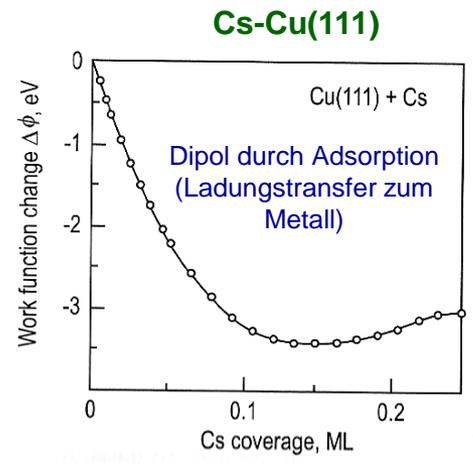
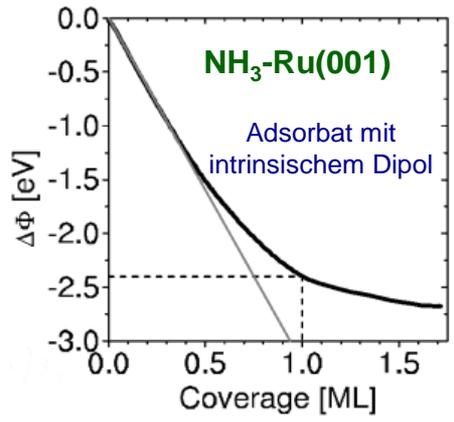
Kapazität der Anordnung bestimmt Ladung:  $Q = CU$   
 $= C(\Delta\Phi/e + U_{comp})$

Kompensiere Wechselstrom auf Null:

$$I = \frac{dC}{dt} U = \frac{dC}{dt} (\Delta\phi/e + U_{comp}) \stackrel{!}{=} 0$$



## Austrittsarbeitsänderungen durch Adsorbate



# 6.1 Austrittsarbeit, Jellium-Model, Friedel-Oszillationen

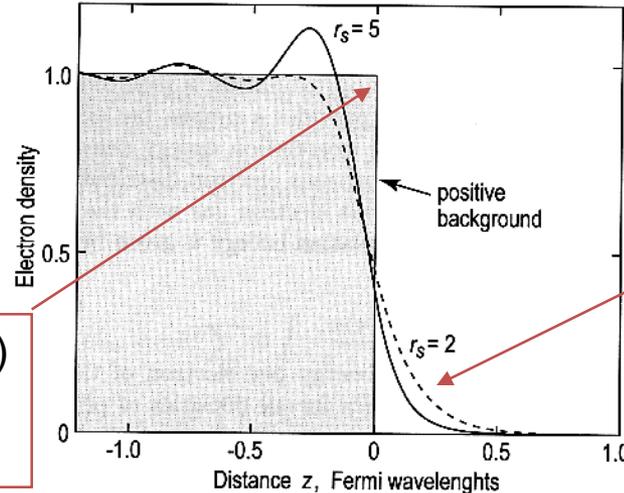
- Jellium-Model: „Elektron im Kasten“-Problem

$$n^+(z) = \begin{cases} \bar{n} & z \leq 0 \\ 0 & z > 0 \end{cases}$$

↑  
Positive Ladungsverteilung

Nun „Einfüllen“ gleich vieler Elektronen:

$$n^-(z) = \begin{cases} \bar{n} & z \rightarrow -\infty \\ 0 & z \rightarrow +\infty \end{cases}$$



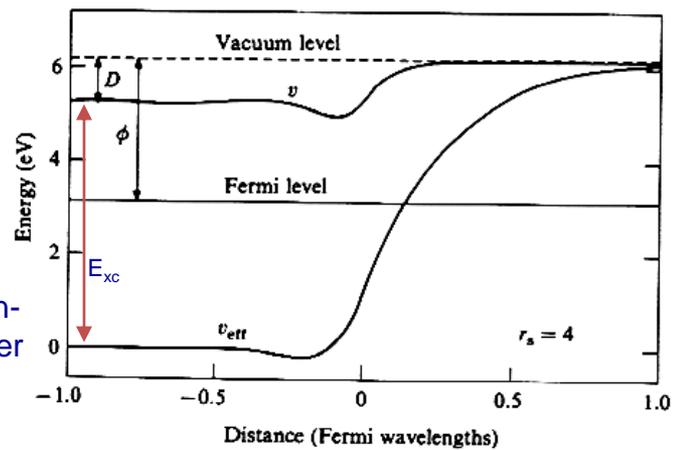
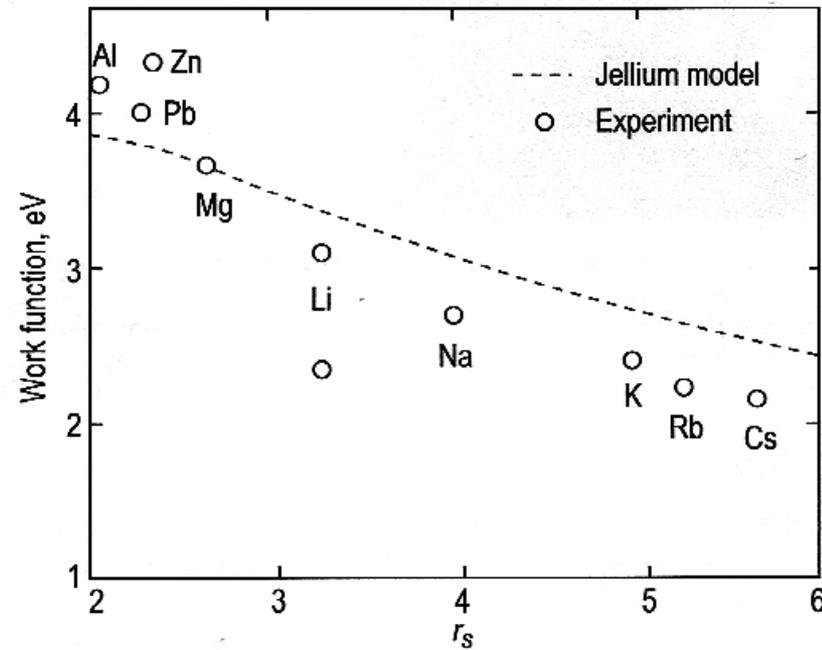
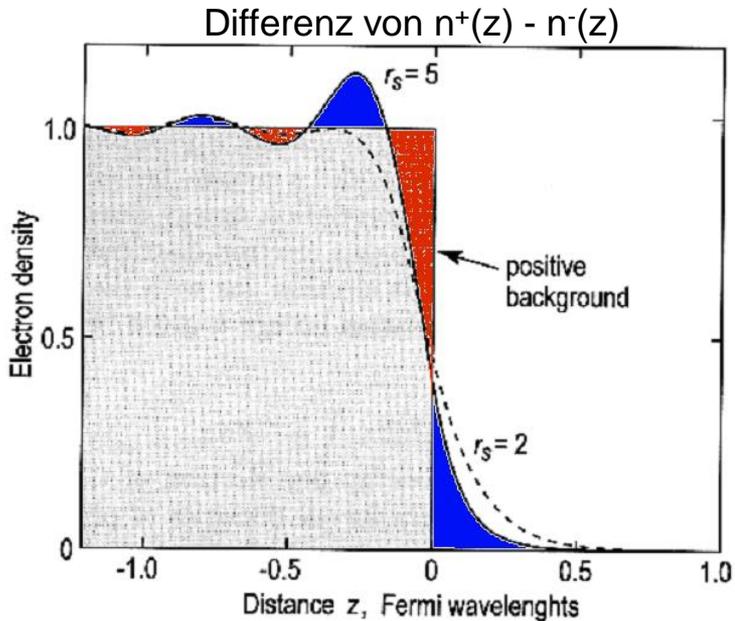
Elektronenwellenfunktionen  
reichen ins Vakuum heraus

Abrupte Änderung von  $n^+(z)$   
führt zu **Friedel-**  
**Oszillationen** von  $n^-(z)$

Oszillationen haben Wellenlänge  $\pi / k_F$  (Fermiwellenvektor; größtmöglicher Wellenvektor)

⇒ Differenz von  $n^+(z) - n^-(z)$  führt zu **elektrostatischen Dipolfeld** an der Oberfläche

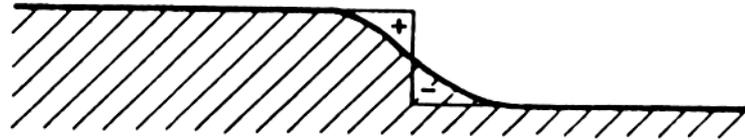
# 6.1 Austrittsarbeit, Jellium-Model, Friedel-Oszillationen



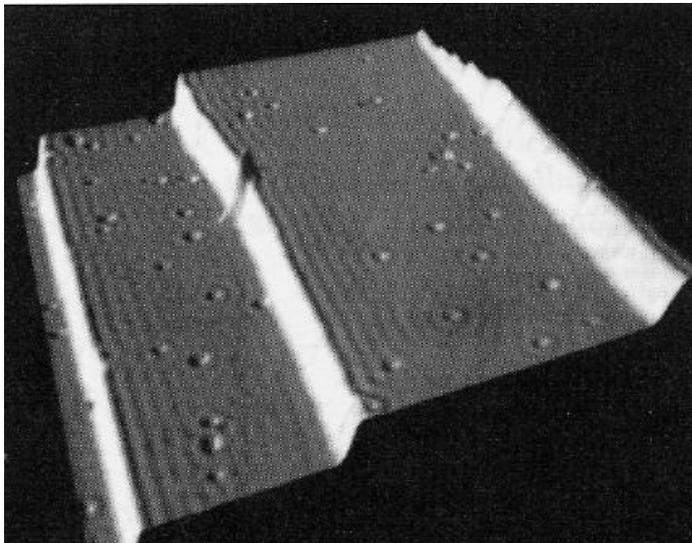
Elektrostatiches und effektives Eielektronen-Gesamtpotential an einer Jellium-Oberfläche

# 6.1 Austrittsarbeit, Jellium-Model, Friedel-Oszillationen

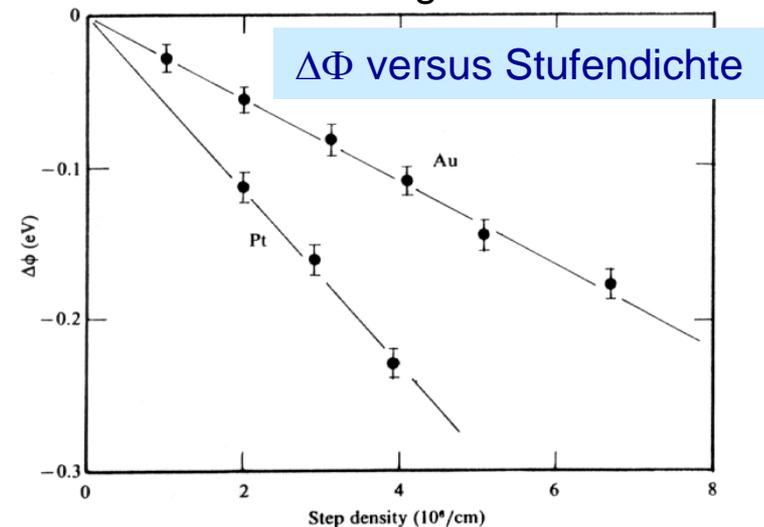
Potentialverlauf an Stufen führt ebenfalls zu Oberflächendipol  
(Smoluchowski - Effekt)



STM-Bild Stufen auf Cu(111):  
„Friedel-Oszillationen“ der Oberflächenelektronendichte  
 $U=0.1V$ ,  $500 \times 500 \text{ \AA}^2$



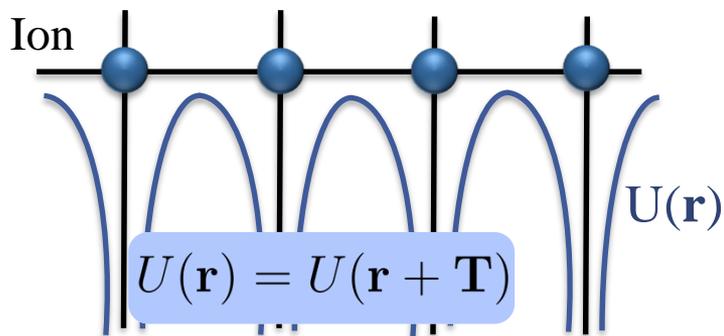
Einfluss von Stufen und  
Oberflächenrauhigkeit auf  $\Phi$



# 6.2 Die Bandstruktur von Metallen und Halbleitern

## Allgemeine Bemerkungen

### □ Bloch theorem



$$H\psi_n(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r})$$

Beschreibung der Elektronen im Kristall durch Blochwellen

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{Fourier-Koeffizient} \quad U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{unitcell} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) U(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

### Bloch theorem

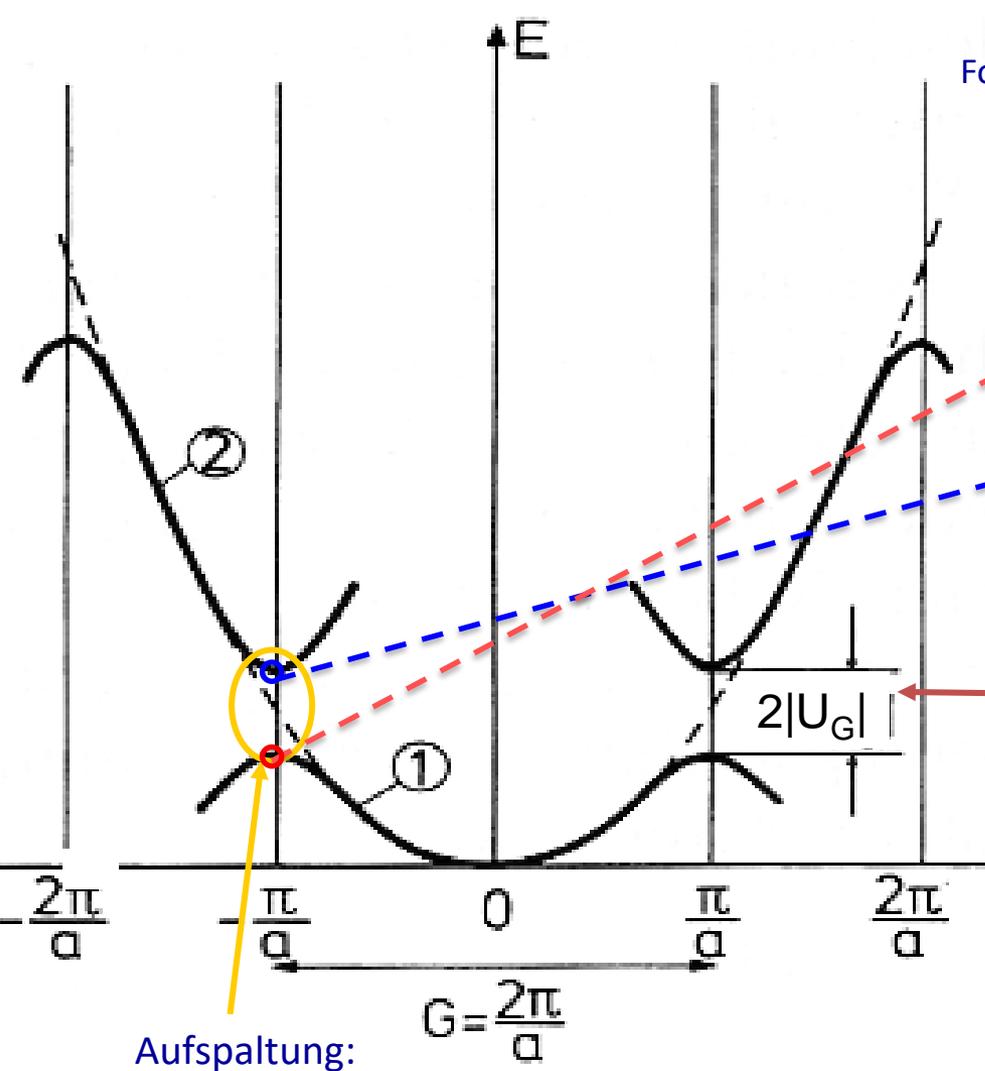
$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = 0$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$$

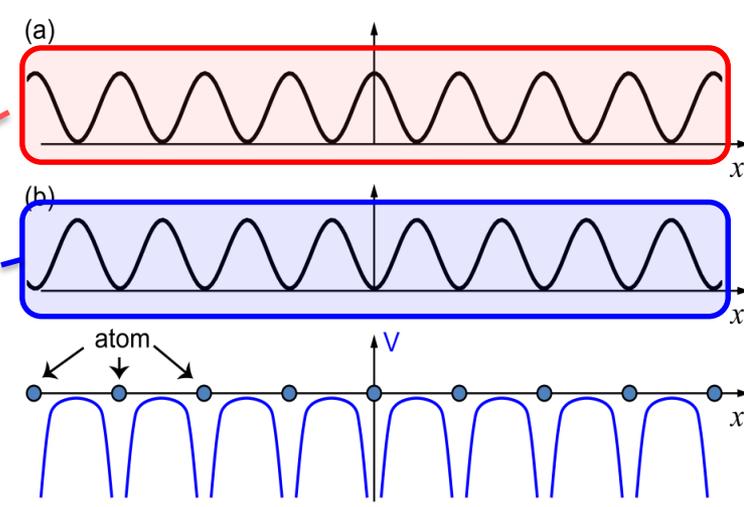
$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$$

# 6.2 Die Bandstruktur von Metallen und Halbleitern



Aufspaltung durch Fourier-Koeffizient  $U_G$  bestimmt

Ladungsdichte der stehenden Wellen an der Zonengrenze



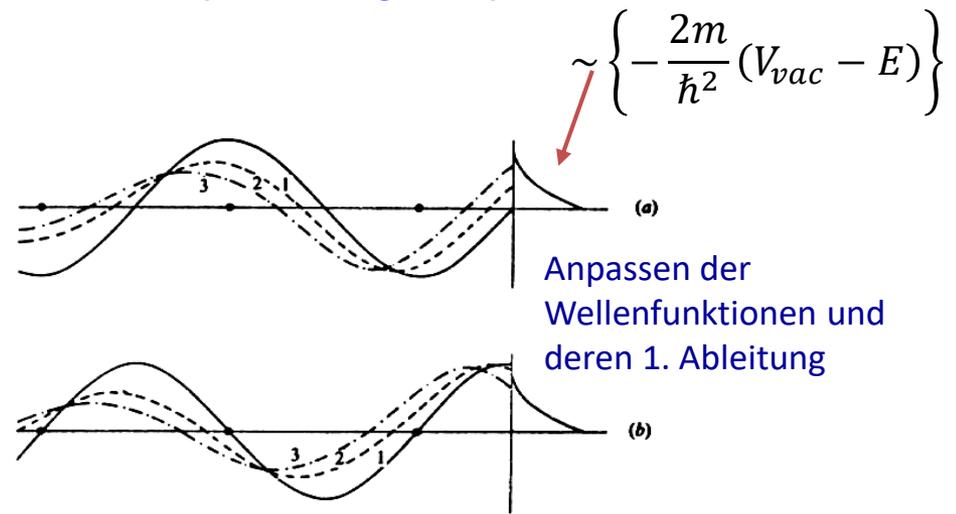
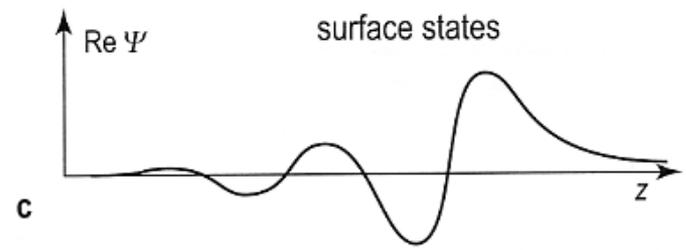
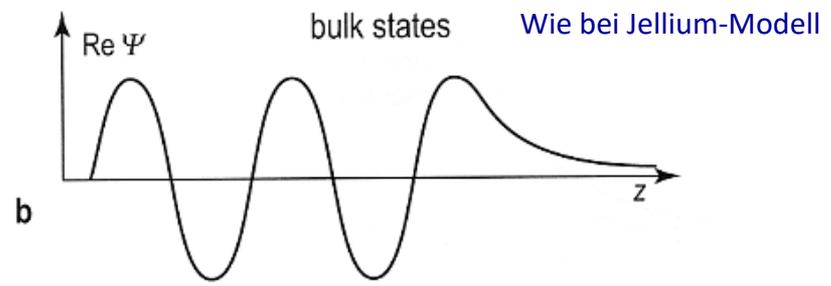
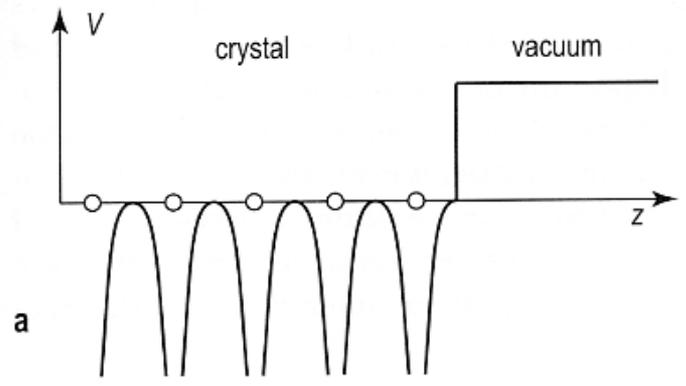
Aufspaltung:  
Entstehung einer Bandlücke

# 6.3 Oberflächenzustände

Was passiert mit Festkörper-Wellenfunktion an der Grenzfläche zum Vakuum?

Lösungen der Schrödingergleichung in beiden Gebieten:

- Im Festkörper: ebene Wellen (Blochwellen)
- Im Vakuum: exponentiell gedämpfte Wellenfunktion  $e^{-kz}$

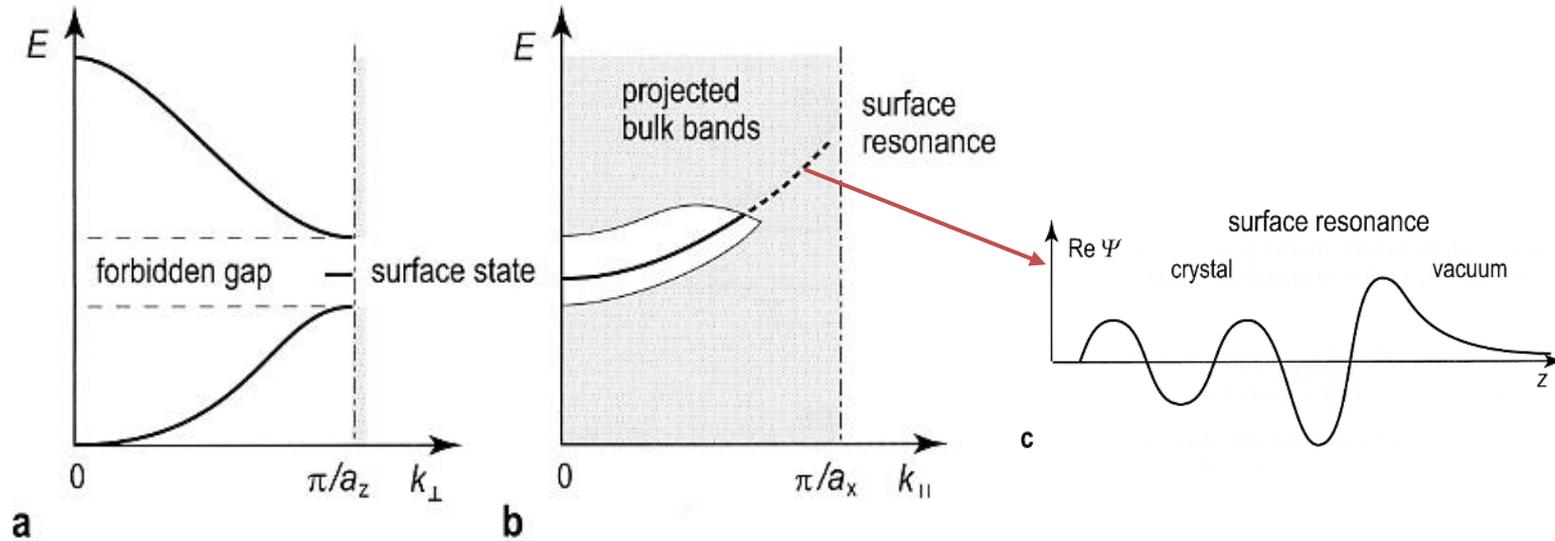


Aber an der Oberfläche können aber auch neue Zustände entstehen, die im Festkörper verboten sind:

## Oberflächenzustände

## 6.3 Oberflächenzustände

**Beachte:** Beschränkung der Wellenvektoren auf reale Werte gilt nur im Festkörper, da komplexe  $\mathbf{k}$  exponentiell anwachsende  $\Psi$  ergeben.

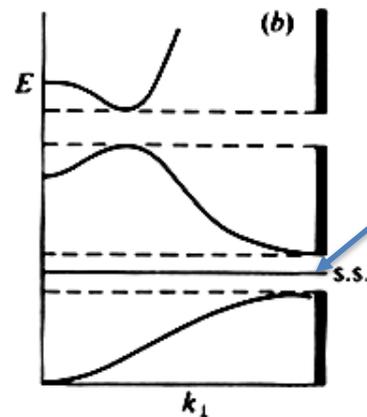


## 6.3 Oberflächenzustände

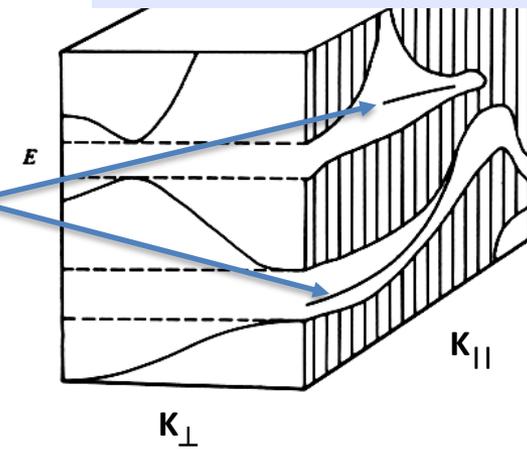
### Klassifizierung von Oberflächenzuständen

- Abbruch der Periodizität des Festkörpers an der OF kann (muss aber nicht!) zu lokalen Lösungen der Schrödingergleichung an Oberflächen führen.
- OF-Zustände existieren nur in den Bandlücken der FK-Bandstruktur (mit der entsprechenden Symmetrie)
- Häufig verlaufen OF-Zustände in etwa parallel zu den FK-Bandkanten
- OF-Zustände der perfekten OF werden **intrinsisch** genannt, solche in Zusammenhang mit Defekten, Stufen, Adsorbaten hingegen **extrinsisch**
- Oberflächenzustände besitzen KEINE Dispersion  $\perp$  zur OF

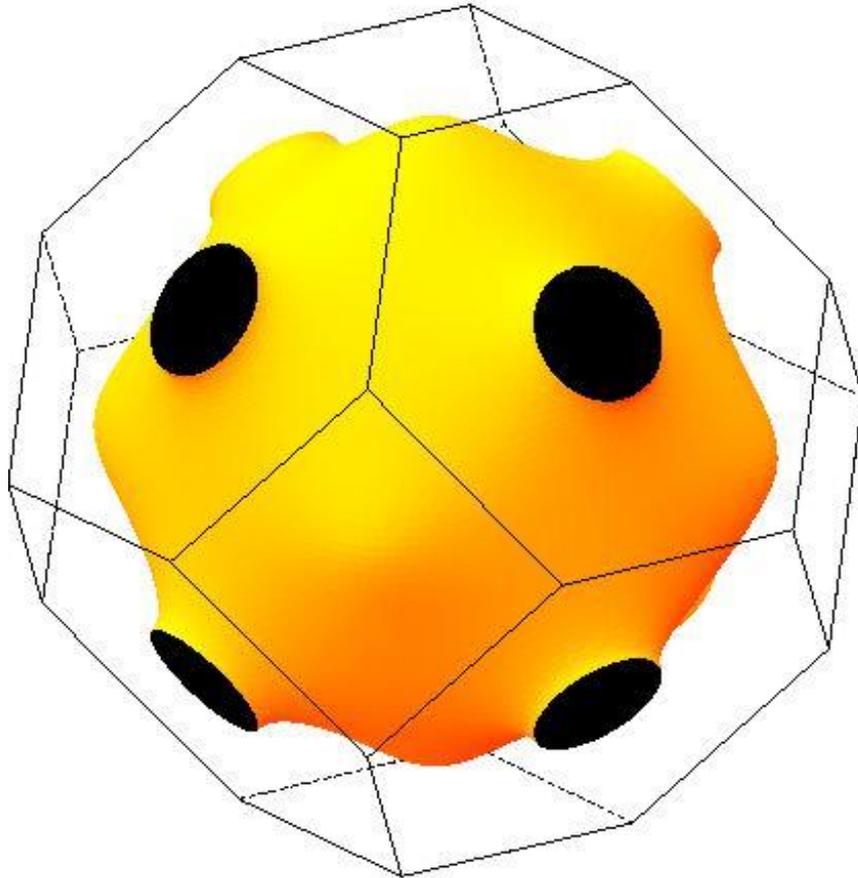
1D - Bandstruktur



„3D – Bandstruktur“



### Der Oberflächenzustand der fcc(111) Edelmetalloberflächen



- Die Fermi-Fläche von Cu, Ag und Au zeigen eine Lücke in (111) Richtung.
- Elektronen an der Oberfläche können weder in den Kristall noch können sie in das Vakuum (Austrittsarbeit).
- Ein zwei-dimensionaler Oberflächenzustand resultiert.

### Unterscheidung bei intrinsischen Oberflächenzuständen

- **Shockley-Zustand:** - s/p- Orbital Beiträge dominant (gilt nicht streng)
  - eher delokalisiert parallel zur OF
  - Dispersion erheblich
- **Tamm-Zustand** - d-Orbital Beitrag dominant (oder auch  $p_z$ )
  - eher lokalisierter Charakter
  - Dispersion eher gering
- **OF-Resonanz:** - Starke Mischung mit FK-Zuständen
  - Lokalisierung an der Oberfläche nur mäßig

### Wie erkennt man einen Oberflächenzustand im Experiment?

Reine 2D-Bandstruktur  $E = E(k_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m}$  , Festkörper:  $E = E(k_{\parallel}, k_{\perp})$

- ✓ OF-Zustände reagieren häufig empfindlich auf die Adsorption von Gasen
- ✓ OF-Zustände nahe  $E_F$  reichen weit ins Vakuum hinaus und können eine Energiebarriere für ankommende Gasteilchen bilden (→ Pauli Repulsion)

# 6.3 Oberflächenzustände

## OF-Zustände an Metalloberflächen Bsp.: Cu(111)

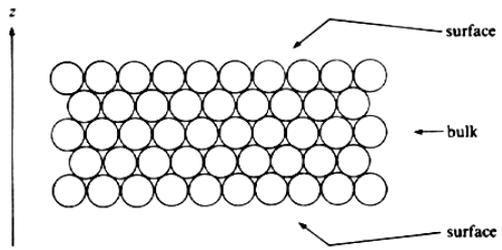
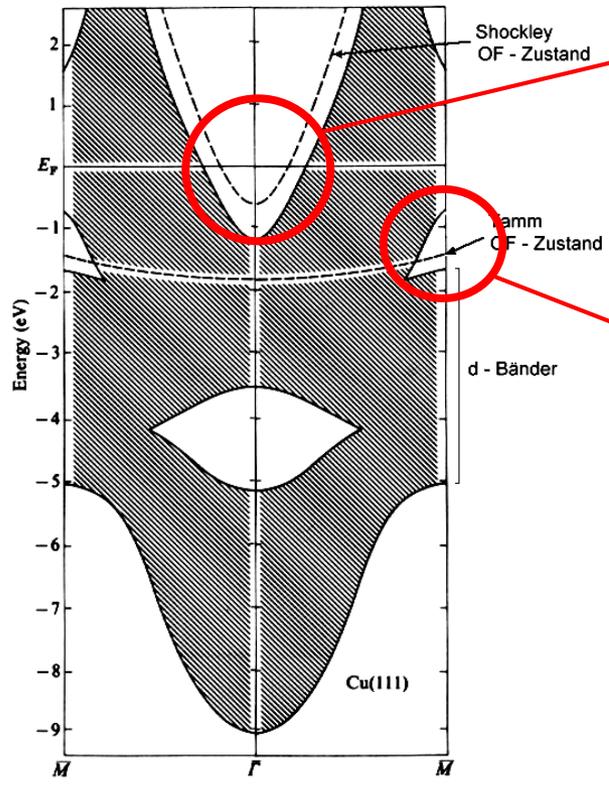
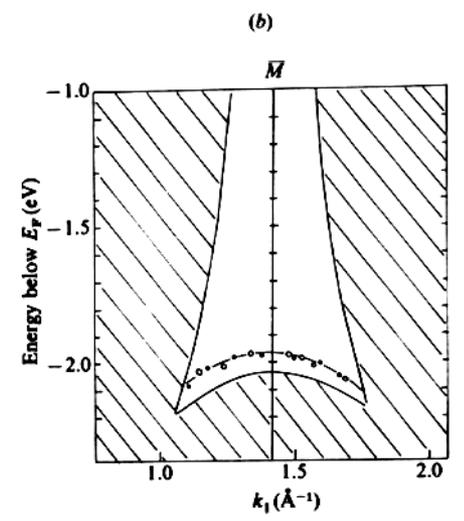
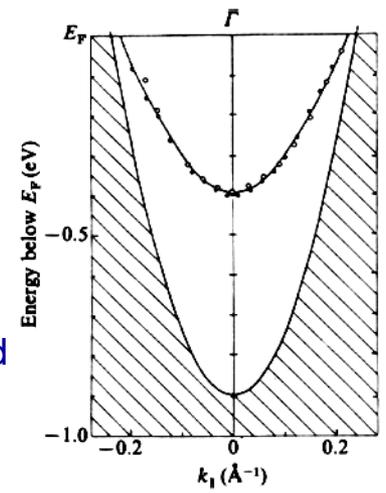


Fig. 4.17. Surface states (dashed curves) and bulk projected bands at a Cu(111) surface according to a six-layer surface band structure calculation (Euceda, Bylander & Kleinman, 1983).

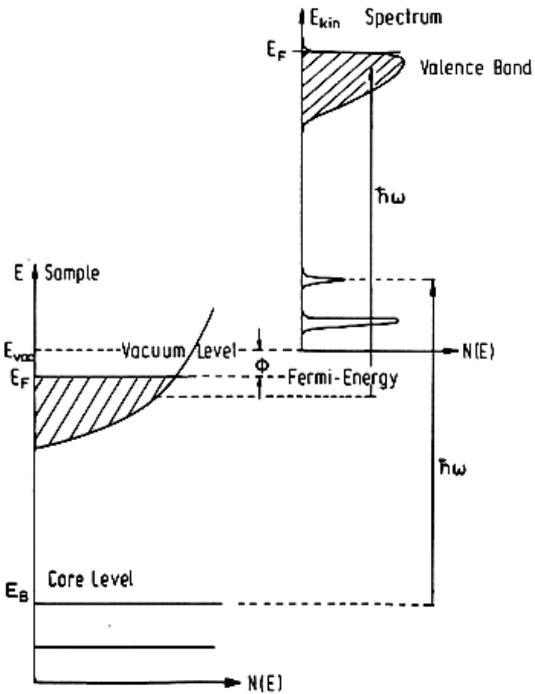


Shockley-Oberflächenzustand abgeleitet aus sp-Band bei  $\bar{\Gamma}$

Abgeleitet aus d-Zuständen am Zonenrand



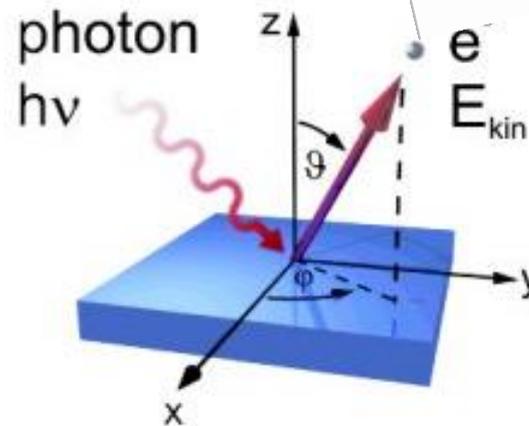
# 6.3 Oberflächenzustände, Photoemission



Winkelauflösung wichtiger: ARPES  
(angle-resolved photoelectron spectroscopy)

bei Valenzelektronen-Photoemission (UV photoelectron spectroscopy)

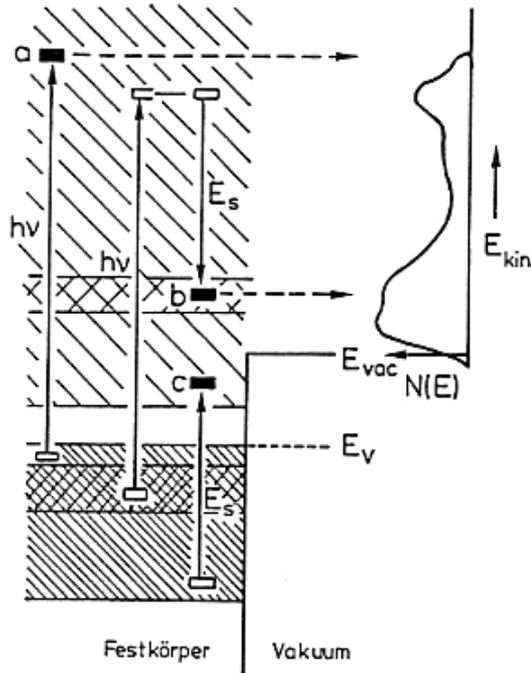
Photonenenergien: typ. 10 ... 50 eV



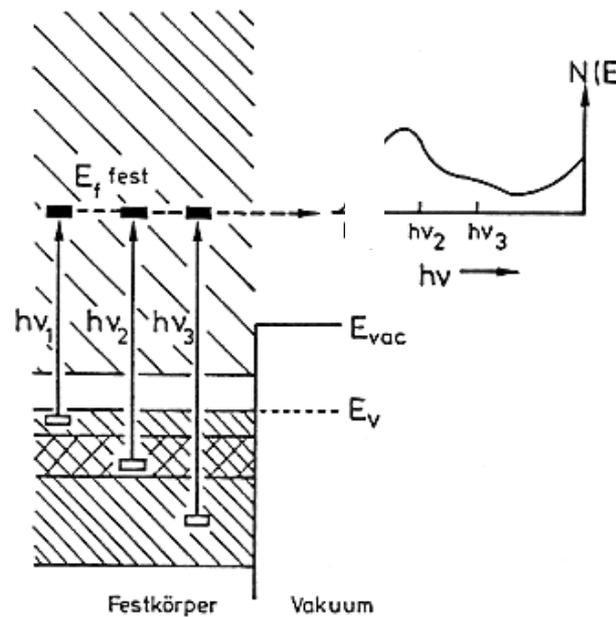
# 6.3 Oberflächenzustände, Photoemission

## Drei verschiedene Meßmethoden

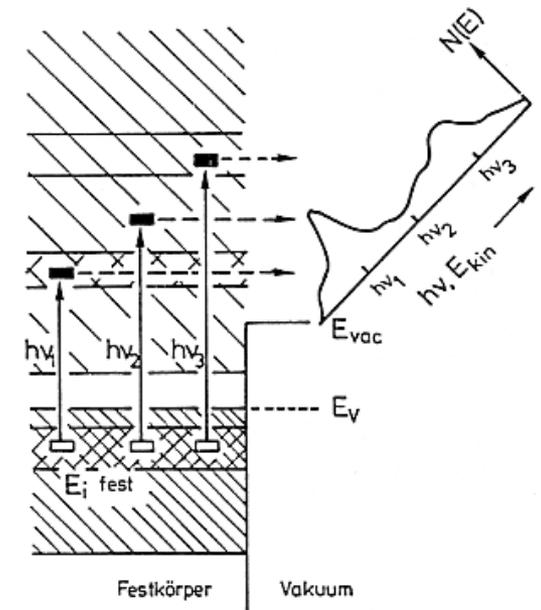
$N(E_{kin})$  bei konstantem  $h\nu$   
(EDC, „Energy Dispersive  
Curve“)



„Constant Final State“ bei  
konstantem  $E_{kin}$   
(CFS)



„Constant Initial State“, Scan  
von  $h\nu$  und  $E_{kin}$  (CIS)

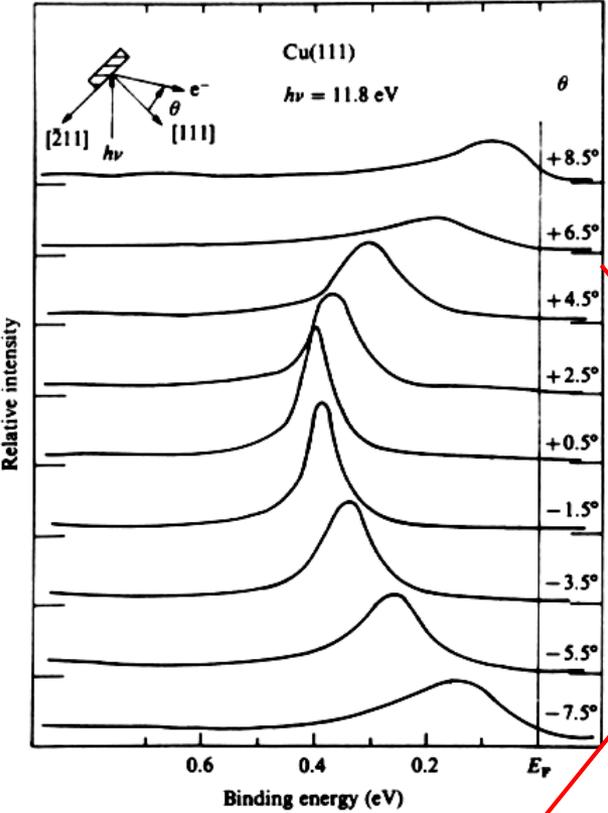


# 6.3 Oberflächenzustände

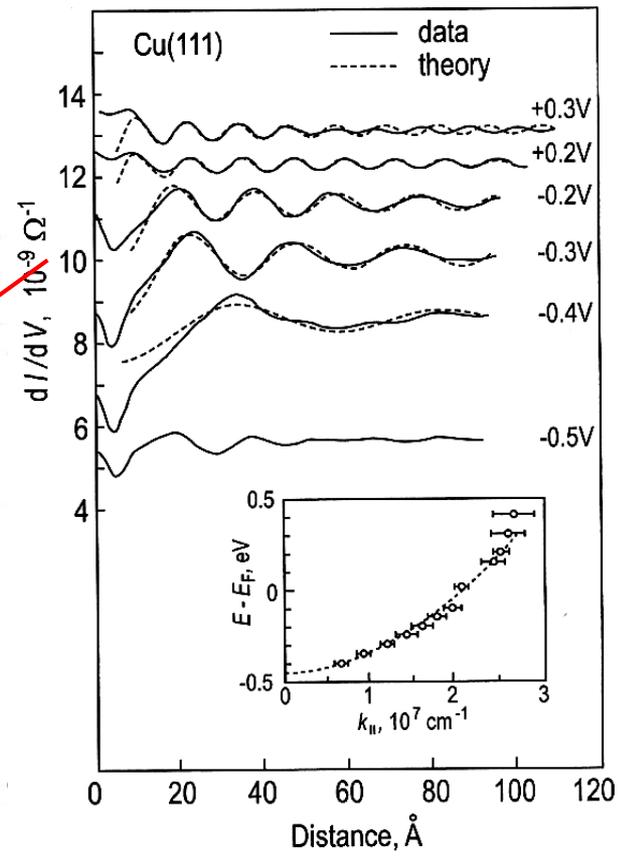
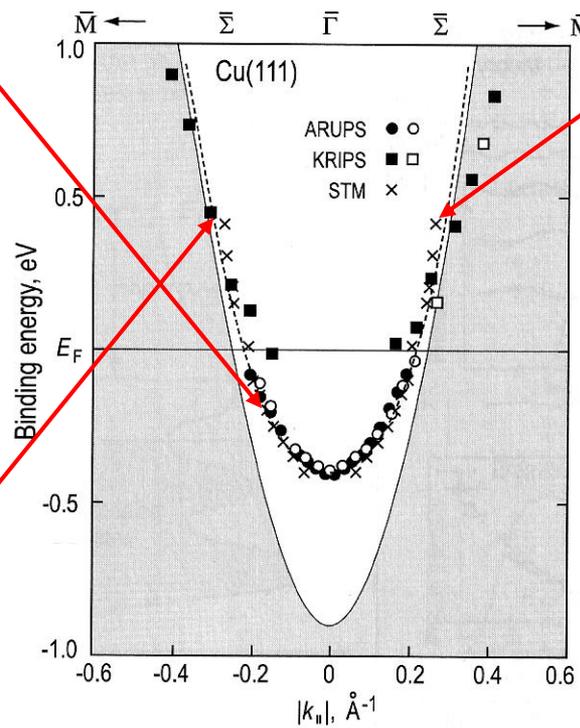
## Cu(111): Kombination verschiedener Techniken

Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie

STM: Modulationen mit Abstand von einer Stufenkante



Nicht gezeigt:  
Inverse Photoemissionsdaten

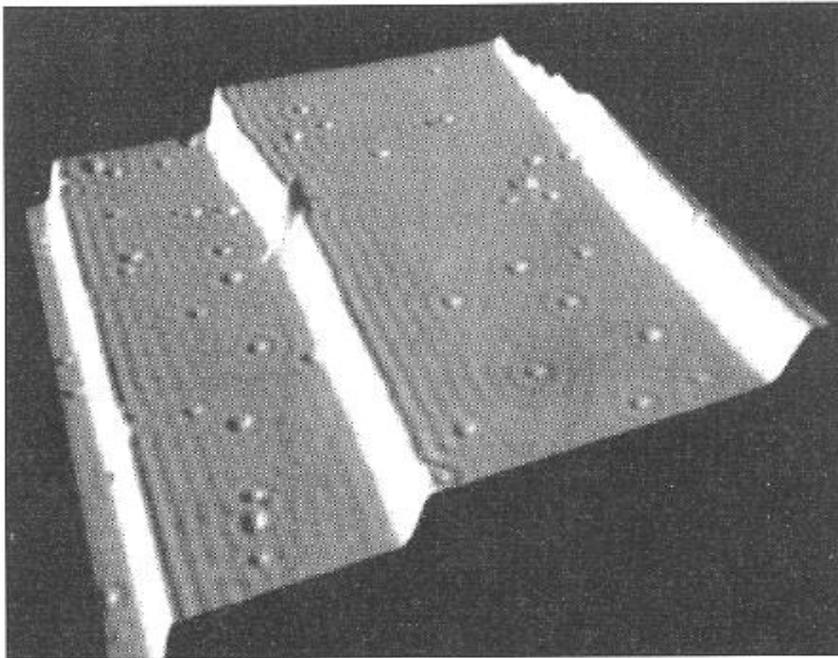


## 6.3 Oberflächenzustände

Wie misst man „Dispersion“ mit dem STM ?

STM-Bild Stufen auf Cu(111):  
Oszillationen der Oberflächenelektronendichte

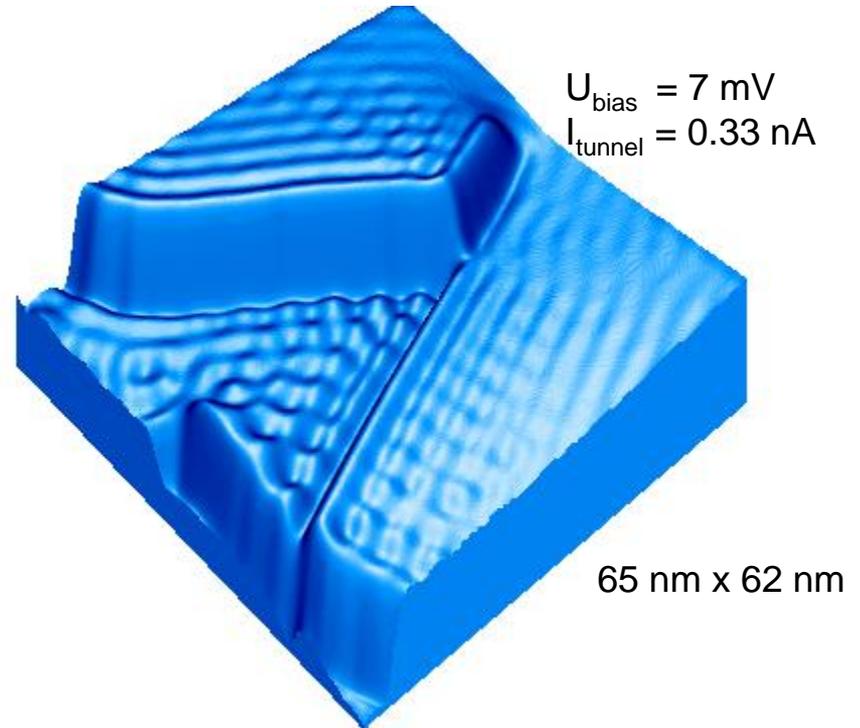
$U=0.1\text{V}$ ,  $500\times 500\text{ \AA}^2$

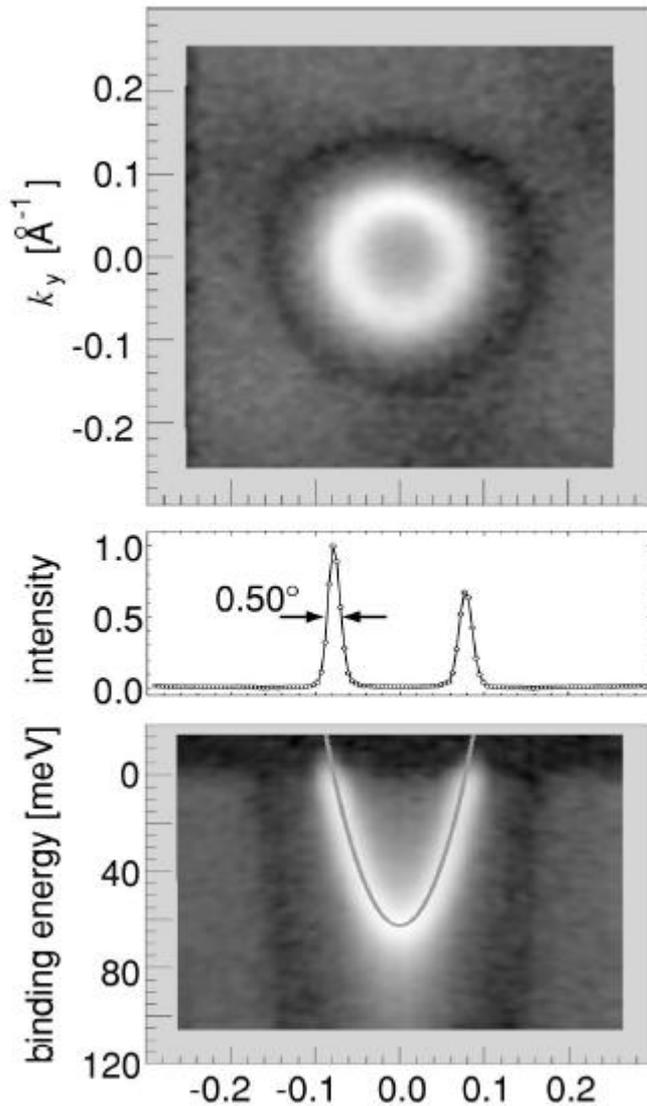


M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler ;  
Nature **363**, 524-7 (1993).

Ag(111) Oberfläche: s-p Oberflächenzustand  
nahe bei  $E_F$

Stehende Elektronendichtewellen infolge Streuung an  
Stufenkanten einer Schraubenversetzung



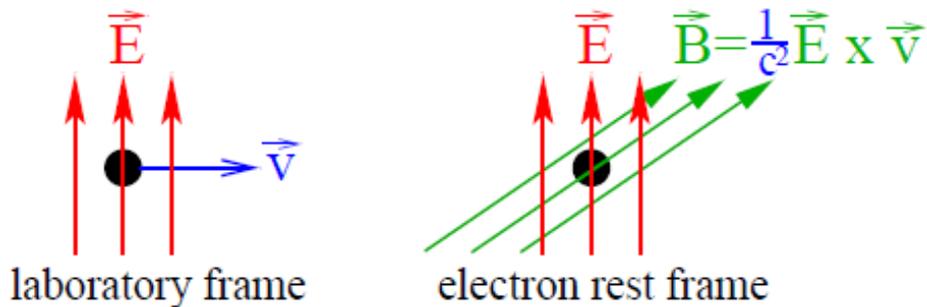


### Der Oberflächenzustand von Ag(111)

- Auf der (111) Oberfläche ist deutlich ein Ring um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei  $E_F$  zu sehen.
- Der Oberflächenzustand dispergiert parabelförmig wie ein freies Elektronengas.
- Ausbildung von zweidimensionalen, freien Zuständen auf der Ag(111) Oberfläche.

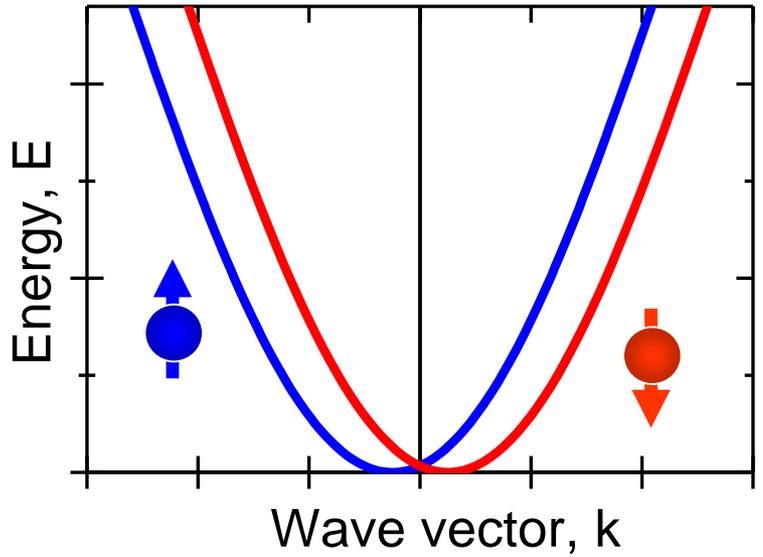
# 6.3 Oberflächenzustände

• Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung

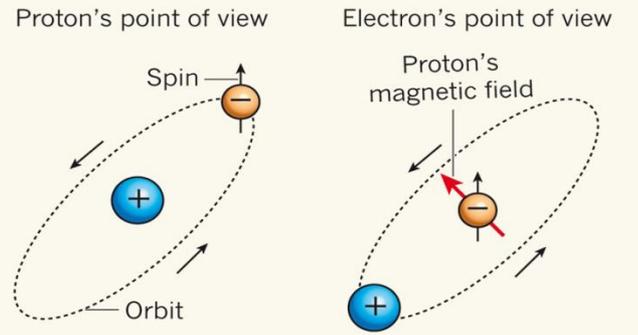


Rashba-Effekt

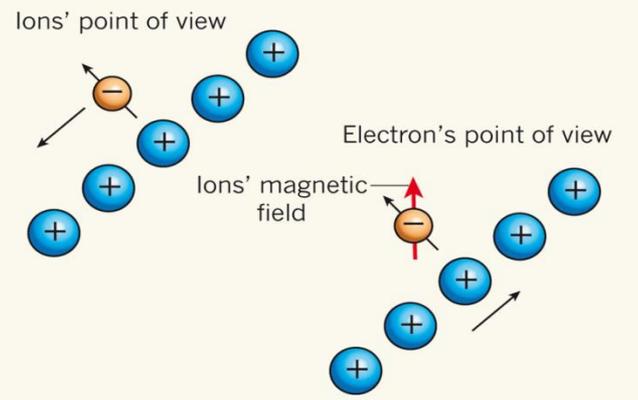
$$E_{\uparrow\downarrow} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \alpha k$$

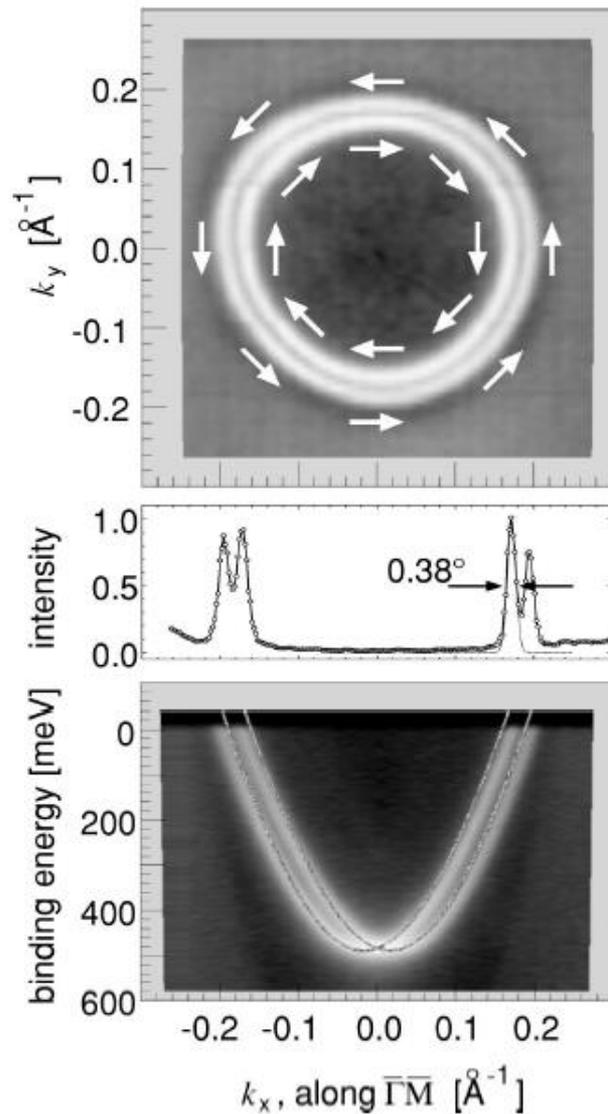


**a Electron in an atom**



**b Free electron**





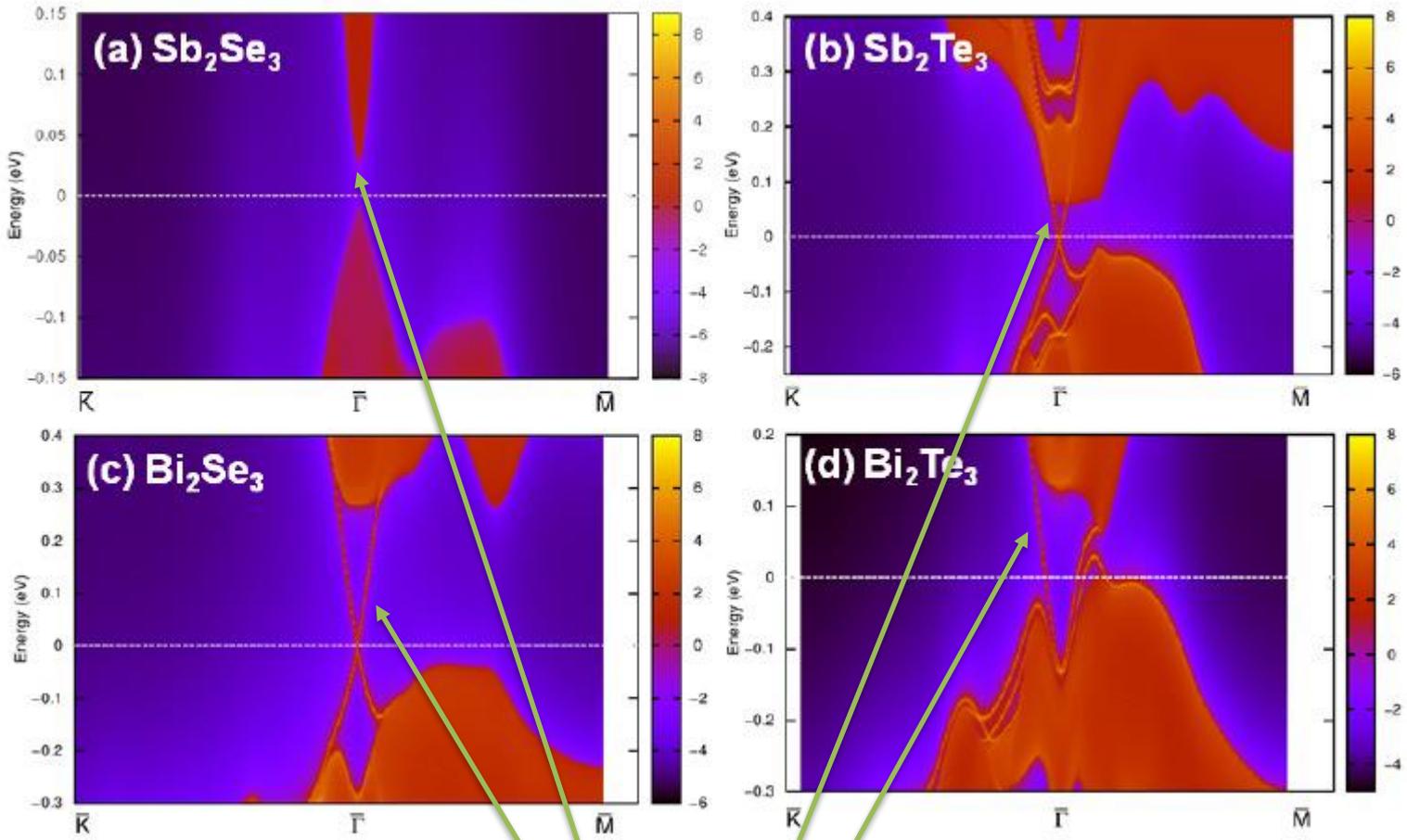
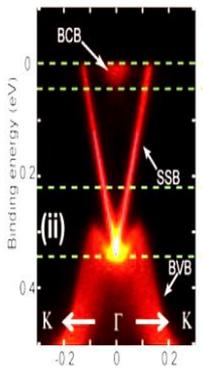
### Der Oberflächenzustand von Au(111)

- Es sind deutlich zwei Ringe zu erkennen.
- Der Oberflächenzustand dispergiert parabelförmig, ist aber aufgespalten in zwei Bänder.
- Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Je nach Moment  $k$  spaltet der Zustand in zwei antiparallele Spinzustände auf.
- Aufspaltung beobachtbar, da SB-WW proportional zu  $Z^2$ .

# 6.3 Oberflächenzustände

Der Oberflächenzustand von „topologische Isolatoren“)

Experiment (ARPES)

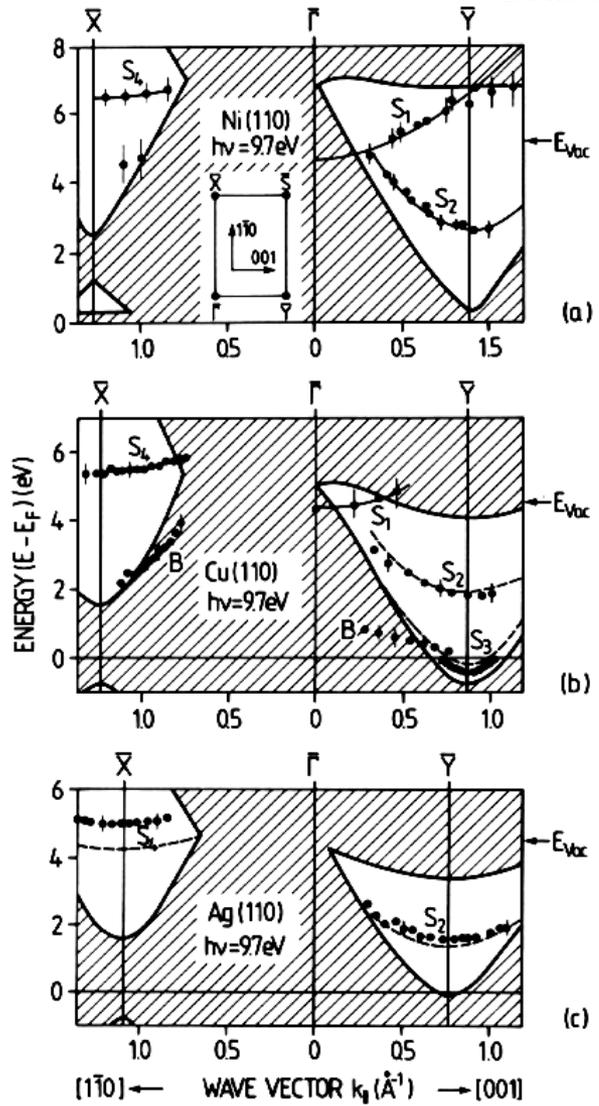


Oberflächenzustände

Theorie: H. J. Zhang, Nat. Phys. (2009),  
 Exp: Y. Xia, Nat. Phys. (2009)  
 Y. L. Chen, Science (2009).

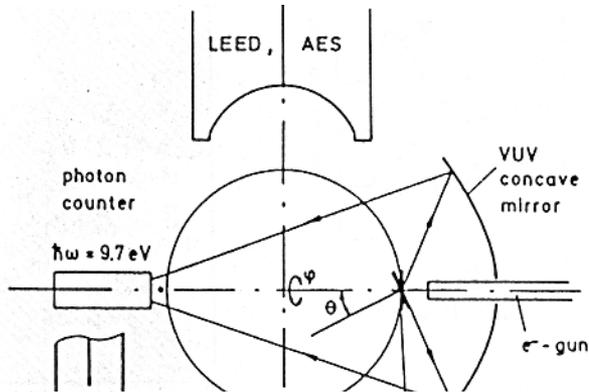
# 6.3 Oberflächenzustände

## Unbesetzte Oberflächenzustände



Unbesetzte Oberflächenzustände der (110)-Oberflächen von Ni, Cu und Ag.

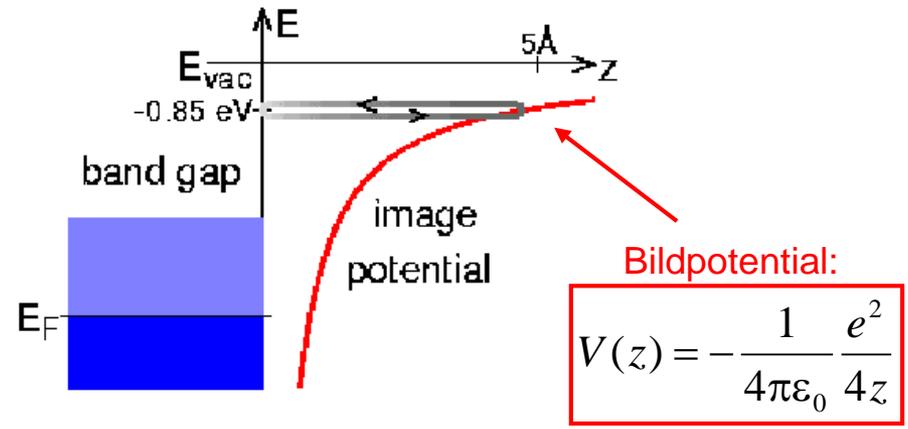
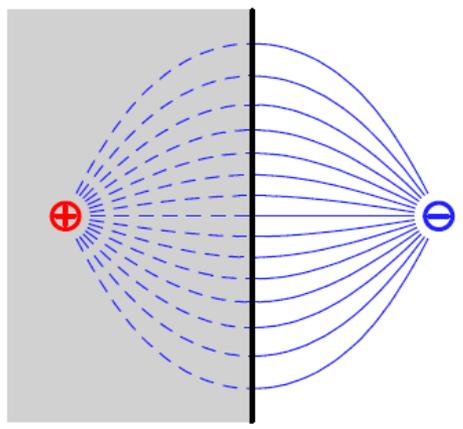
### Exp. Daten mit Inverser Photoemission:



Direkte Zeitumkehr der Photoemission: Elektron fällt ein, macht im Potential des Festkörpers/der OF optischen Übergang zu niedriger liegendem unbesetzten Endzustand; Photon der zur Energieerhaltung nötigen Energie wird ausgesandt (Bremsstrahlung). Dipolmatrixelement gültig; aber aus Phasenraumgründen ist Übergangswahrscheinlichkeit um Faktor  $10^7$  bis  $10^9$  kleiner. Durch Variation des definierten Einfallswinkels ist k-aufgelöste Spektroskopie möglich.

# 6.4 Bildpotential-Zustände

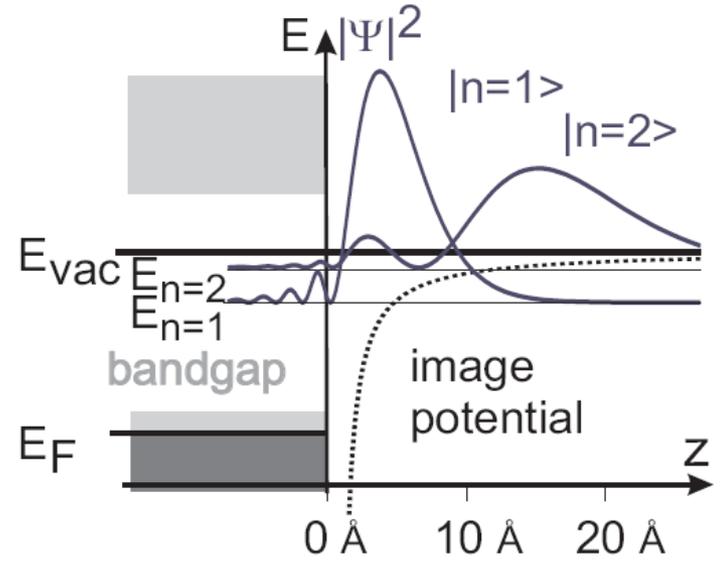
Was passiert, wenn man Elektron vor eine Oberfläche bringt?



Wasserstoff-artiges Problem:

$$E_n = E_{vac} - \frac{0.85 \text{ eV}}{(n+a)^2}, \quad n = 1, 2, \dots$$

Zustände konvergieren gegen  $E_{vac}$

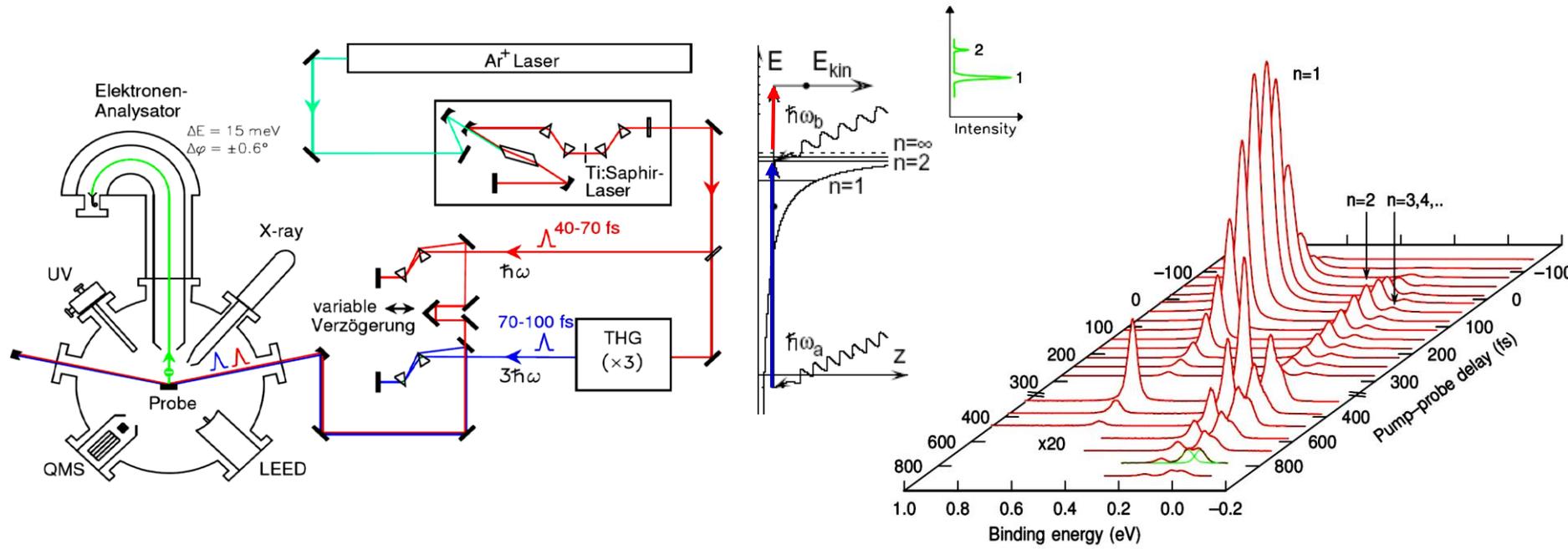


# 6.4 Bildpotential-Zustände

Wie misst man Bildpotentialzustände ?

- a) Inverse Photoemission (IPS)
- b) Rastertunnelspektroskopie (STS)
- c) Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE)

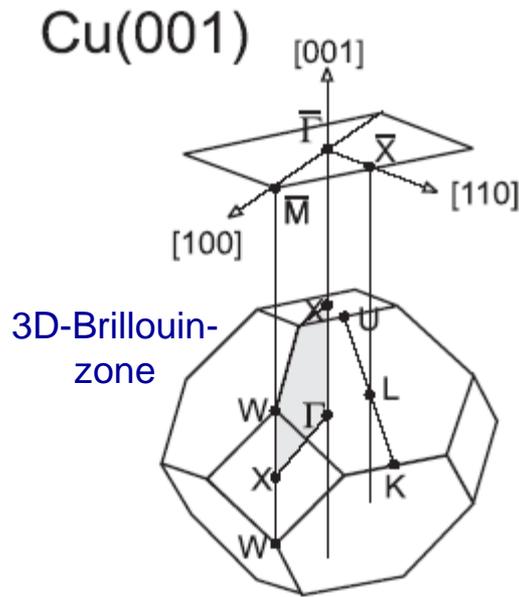
Experimenteller Aufbau:



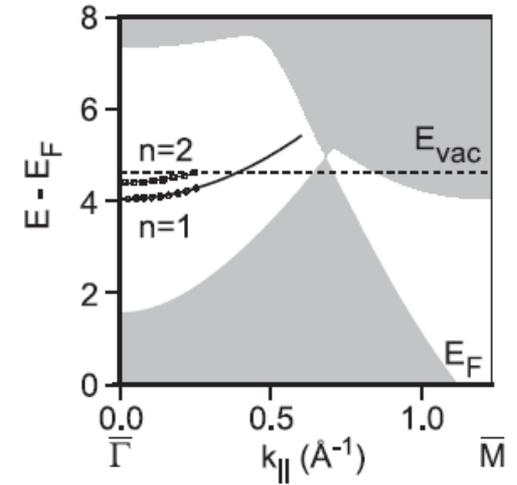
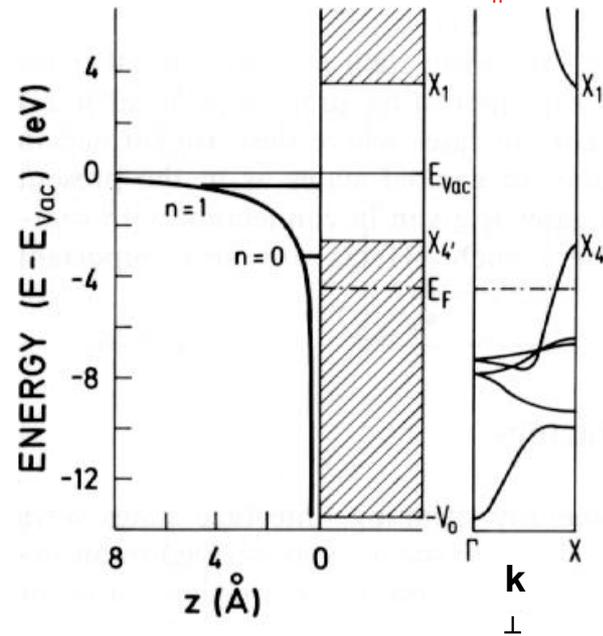
# 6.4 Bildpotential-Zustände

Bsp.

Wo (Energie, Impuls) gibt es eine Bandlücke der Volumenzustände

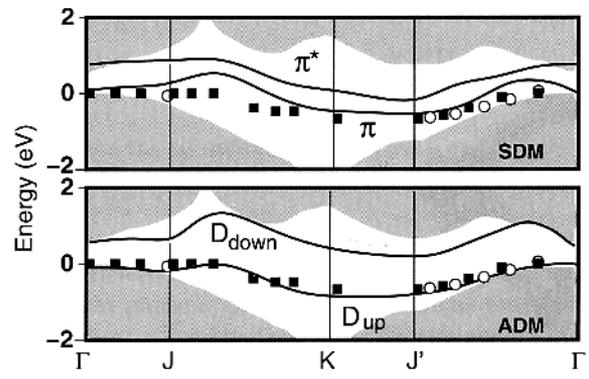
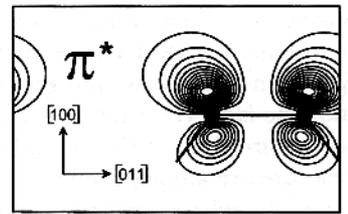
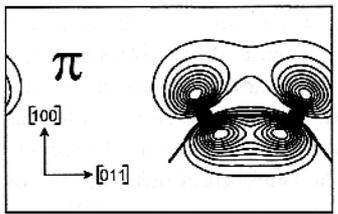
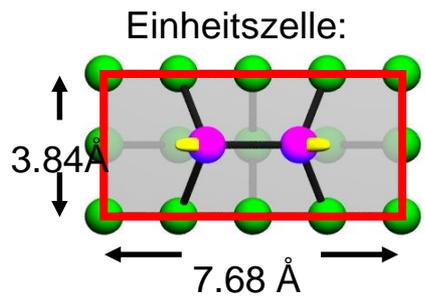
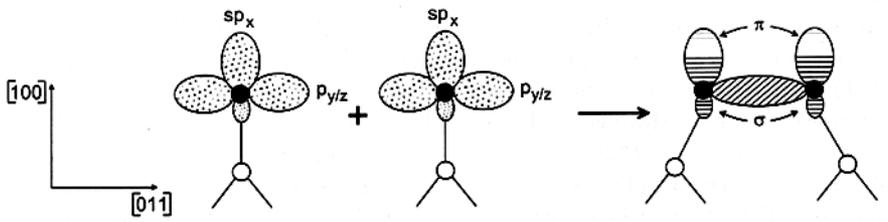
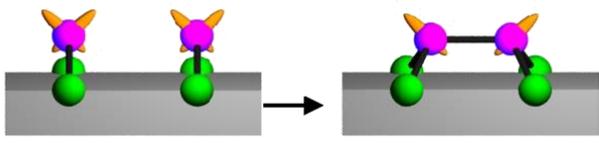


betrachte zunächst  $k_{\parallel}=0$



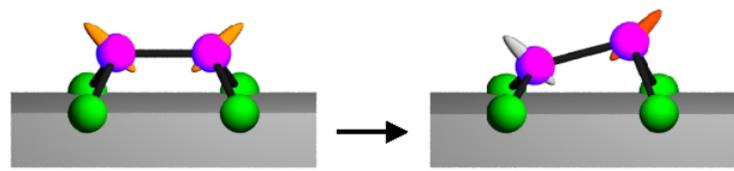
# 6.5 Oberflächenzustände an Halbleiteroberflächen

Si(001)-(2x1)



Symmetrische Dimere

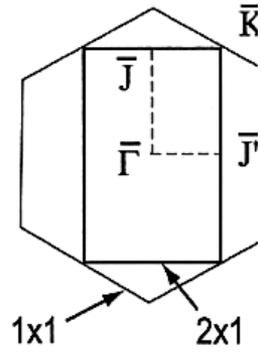
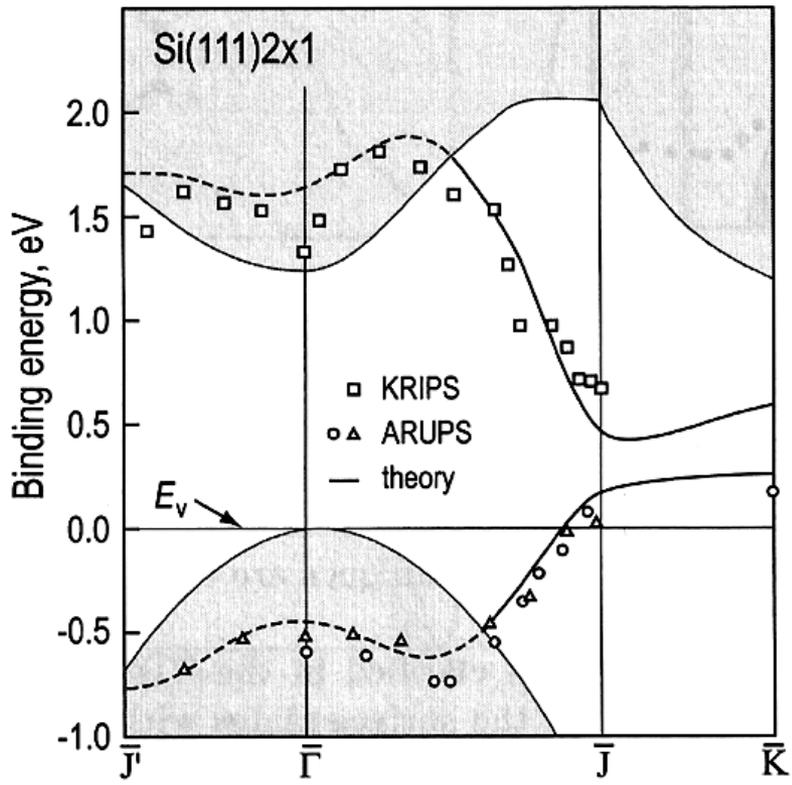
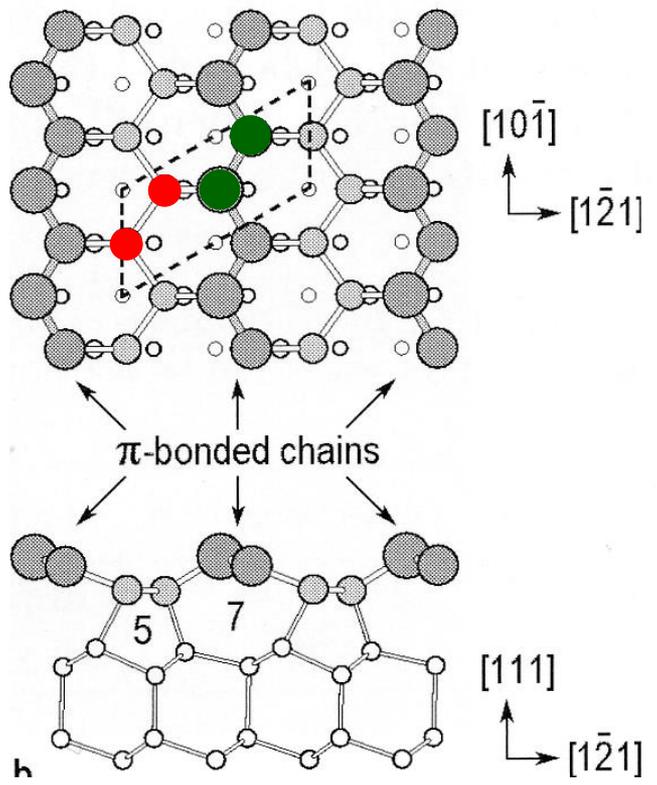
Asymmetrische Dimere



# 6.5 Oberflächenzustände an Halbleiteroberflächen

Bsp.: Si (111)-(2x1)

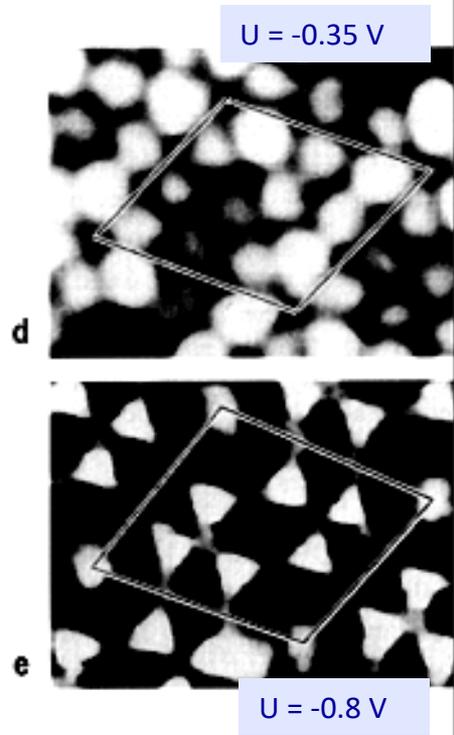
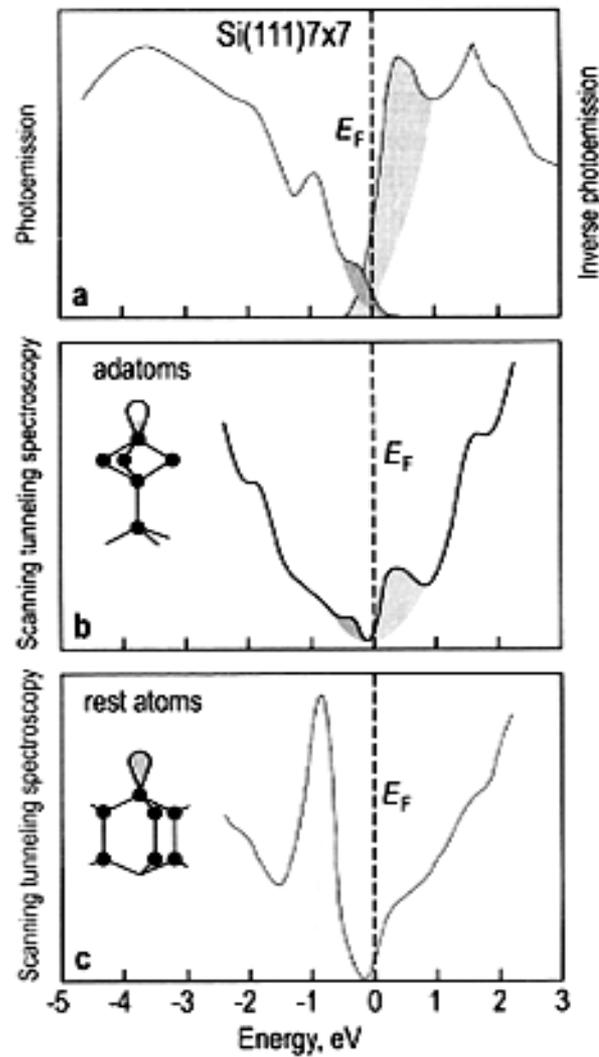
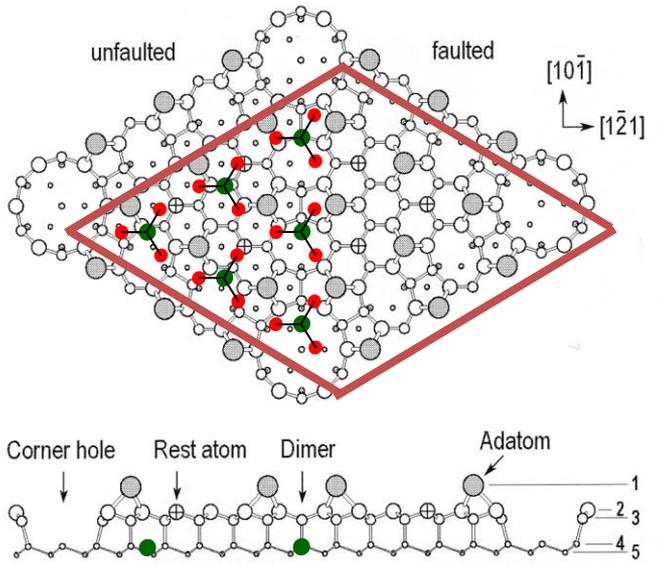
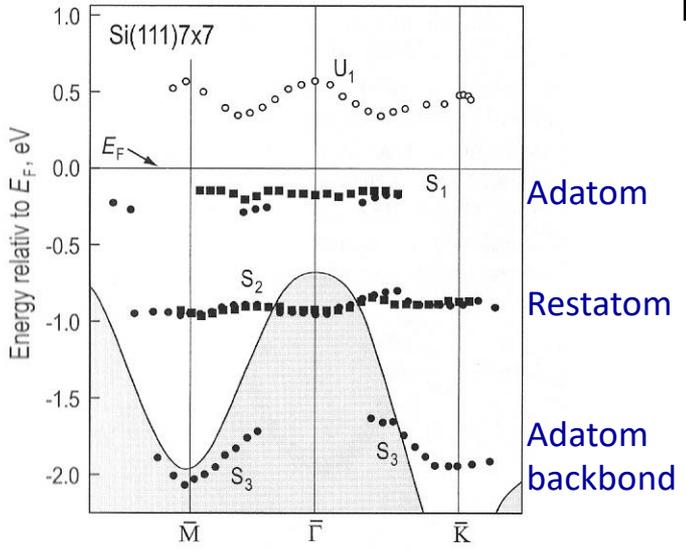
Ausbildung von  $\pi$ -gebundene Ketten:



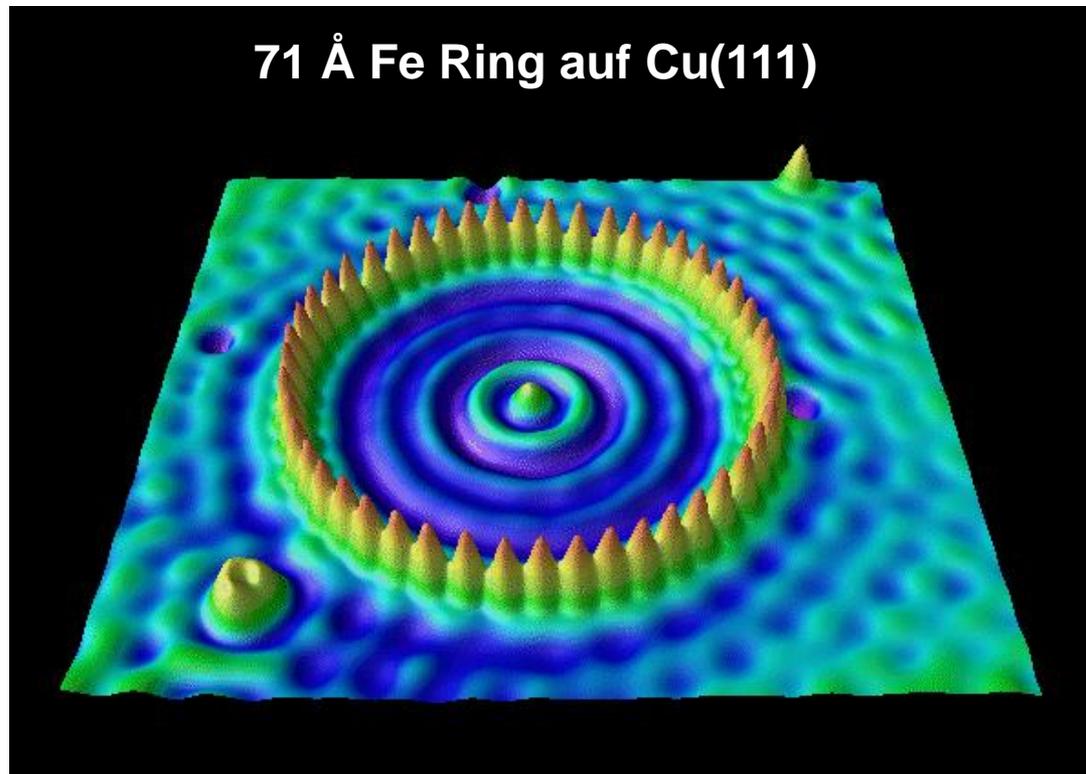
Starke Dispersion entlang der  $\pi$ -gebundenen Ketten, schwache senkrecht dazu

# 6.5 Oberflächenzustände an Halbleiteroberflächen

Bsp.: Si (111)-(7x7)



### Quantenringe

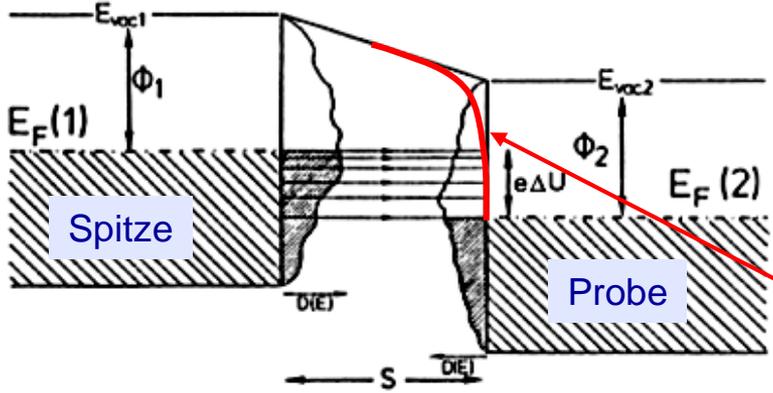


- Elektronen des Oberflächenzustandes werden von den Adatomen gestreut (hier Fe Atome).
- Stehende Wellen im Ring resultieren.

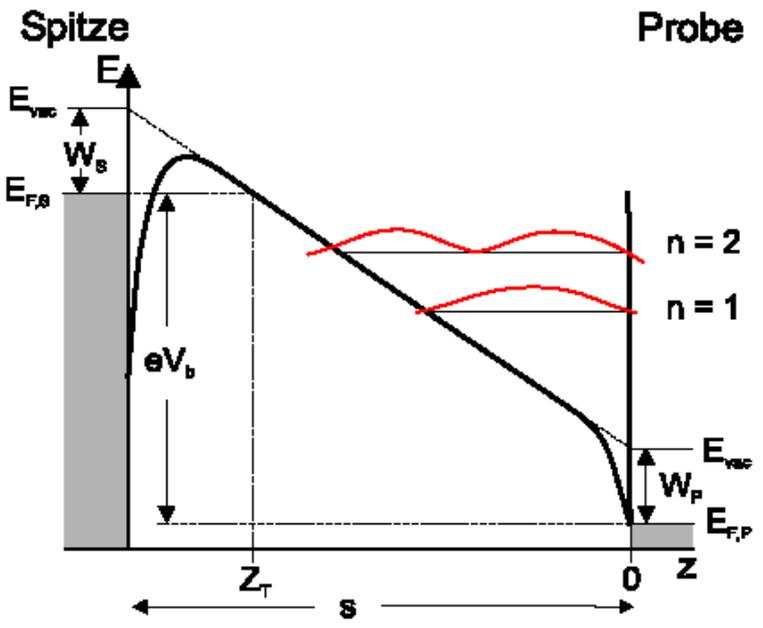
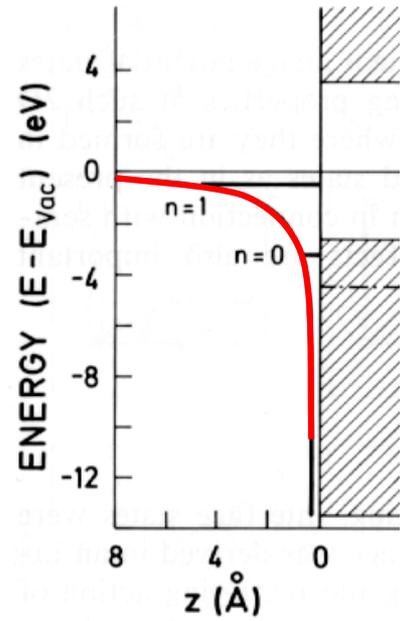
# 6.6 Photoemission und Inelastische Tunnelprozesse

Bildpotential-Zustände: atomar aufgelöst mit dem STM

STM: Bisher hatten wir Bildpotential vernachlässigt !



Bildpotential des tunnelnden Elektrons:  
resonanzartiges Tunnel durch Bildpotential-zustände



Bei kleinen Abständen und größeren Tunnelspannungen  
Übergang zu Feldemissionsresonanzen.