Elektronische Struktur der Oberfläche

- ultra violett photoionisation spectroskopie UPS

Beispiel Cs Film

- 1 Zustand $5p_{\frac{3}{2}}$ wird erwartet

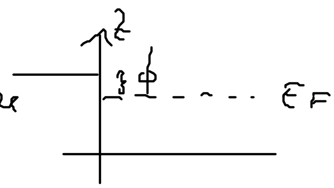
$\Rightarrow$ 2 Peaks treten auf von Oberfläche und Volumen der Probe

Oberflächenzustände

- Oberfläche hat ein anderes Potential wie Volumen

Sommerfeld-Modell

- Potential kasten $V(x) = \infty$ an Oberfläche

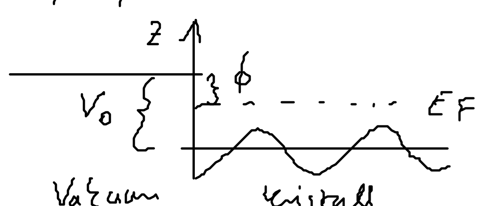


Quasi freie Elektronen in Potentialtopf

- $V(z) = V_0 + \sum_g V_g \, e^{igz}$ periodisches Potential mit Sprung an Oberfl.
- Näherung $g = 2\pi \frac{n}{a}$ $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ $V_0 = 0$

$\Rightarrow V(z) = 2V_g \cos(2\pi \frac{z}{a})$

$\Rightarrow$ Bandlücke bei $k = \pm \frac{\pi}{a}$



- Lösung der Schrödingergleichung

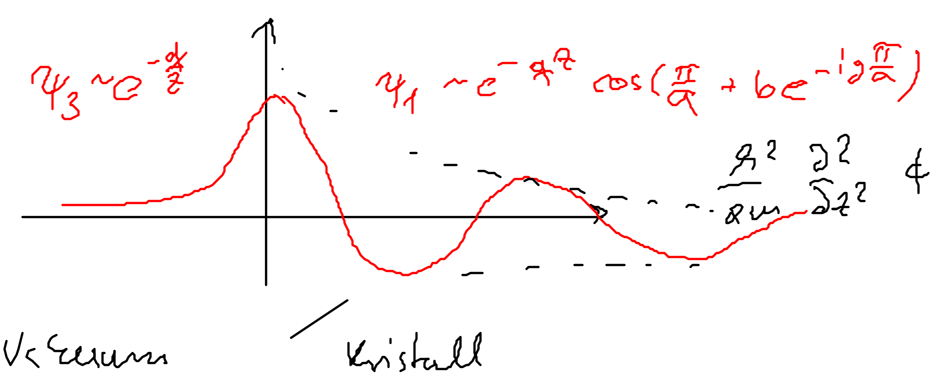
$\phi(z) = e^{ikz} \left(a + b e^{-ig\frac{z}{a}}\right)$ $g = \frac{2\pi}{a}$ $k \approx \pm \frac{\pi}{a}$

mit $k = p \pm iq$ $p = \frac{\pi}{a}$

$\phi(z) = e^{i(p \pm iq)z} \left(a + b e^{-ig\frac{z}{a}}\right)$

wenn $p = e^{i\delta}$ und $q = e^{-i\delta}$ suche δ

- Parameter an experimentelle Beobachtung anpassen



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z) + (E - V)\,\phi(z) = 0$$

- Elektronen ragen 1 bis 2 Gitterkonstanten über Grenzfläche hinaus
  ⇒ Oberfläche bündelt Elektronen

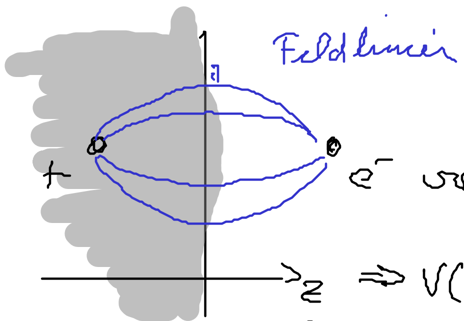
UPS

Messung der besetzten Oberflächenzustände

$I_{photoelektron}(E_{Bind}) \sim DOS(E_{Bind})$

⇒ zusätzlicher Zustand in der Bandlücke bei bestimmten Wellen.-zustand ist vor der Oberfläche.

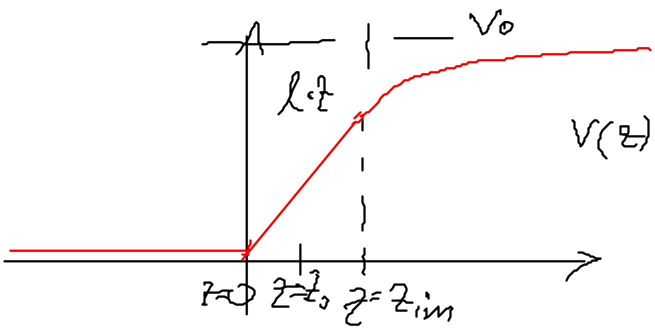
Bildladungszustände



e^- vor Oberfläche erzeugt Spiegelladung

⇒ $V(z) = \varepsilon \frac{e^2}{4z}$

Elektronen   Vakuum



$V(z) = V_0 + \frac{\beta}{4}(z-z_0)$

Kristall   Vakuum

$V_{im}(z) = V_0 + \frac{\beta}{4}(z-z_0)$

- Lösung der Energiegleichung

Energie der Zustände in der Bandlücke $E - V_0 = \frac{1}{4}a^2$

$E(n) = V_0 - \frac{0{,}85\,eV}{(n+\delta_n)^2}$ $n = 1, 2, 3, \dots$ $a = n + \delta_n$

Wahrscheinlichkeitsdichte $P(z)$

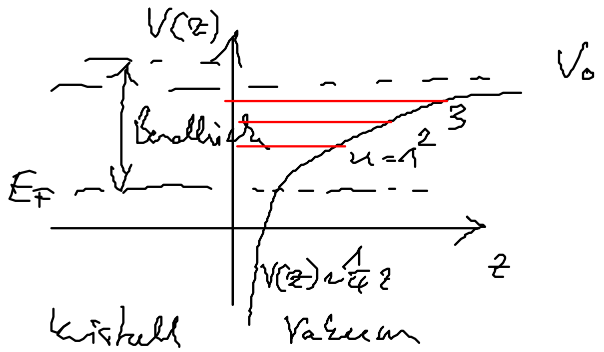
⇒ Wasserstoffartiges Energiespektrum $E(n)$
nicht alle Zustände in Bandlücke besetzt

- Airy Funktion für $z < z_{im}$

$\phi_R(z) = c_2 Ai(z) + c_3 Bi(z)$

- Whittaker-Funktionen $z > z_{im}$

$\phi_{im}(\xi) = c_1 W_{\alpha,\frac{1}{2}}(\xi)$



⇒ Oberfläche fängt Ionen, die mit Oberfläche reagieren können
⇒ je höher n ⇒ in weiterer Entfernung von Oberfl. noch Potenzial

Schichten-Zustände

z.B. Goldfilm auf Metalloberfläche (Genauigkeit auf 1 Atom)

- Schichtdicke $L = ma$ $m \in \mathbb{N}$
- Elektronen in Schicht interferieren mit sich selbst wenn $L = n \cdot \lambda$

⇒ Teilchen im Kasten, Elektronenstreuung an Grenzflächen
⇒ Phasenverschiebung an Grenzflächen (ϕ_B an Substrat, ϕ_C am Vakuum)

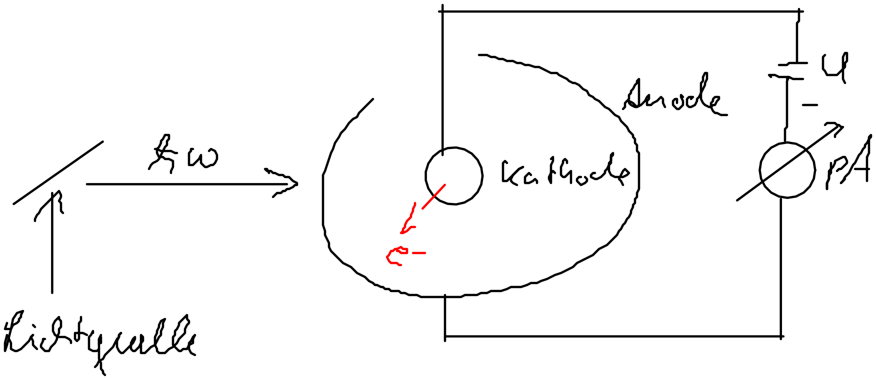
$\phi_B + \phi_C + 2ma k = 2\pi n$

LDA approximation zur Lösung
DOS ≙ Zustandsdichte (density of states)

Photoelektronenspektroskopie EPS

- Photoeffekt um Zustände an Oberfl. und im Volumen zu finden
- H. Hertz 1887

Monochromatisches Licht auf beschichtete Vakuumkugel

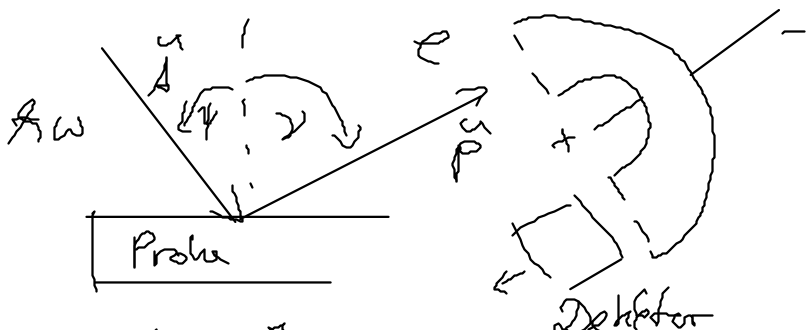


Gegenspannung anlegen

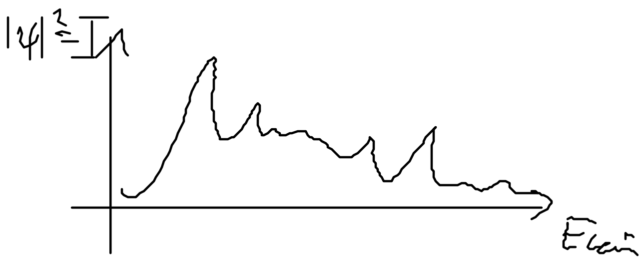
⇒ Austrittsarbeit ϕ und Plancksche Konstante $\hbar$

$$\left.\begin{aligned} E_{kin} &= \hbar\omega - \phi \\ eU_{max} &= E_{kin} \end{aligned}\right\} \text{Einstein 1905}$$

• Hier:



Polarisation $\vec{A}$, Impuls $\vec{p}$



• Messe Energie des Elektrons (aus Impuls)

• Energie der Photonen bekannt

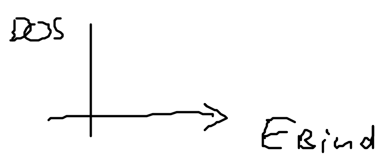
⇒ Energie des Elektrons im Festkörper E_{Bind}

$E_{kin} = \hbar\omega - \phi$ maximale

• Vakuum: $E_{kin} = 0$

$E_{kin} = \hbar\omega - \phi - E_{Bind}$

• $E_F \hat{=}$ höchst mögliche Energie im Metall

↳ 

Breite des Spektrums Δ

$\phi = \hbar\omega - \Delta$

Theorie

N_e Elektronen $\xrightarrow{\hbar\omega}$ $N_e - 1 \hat{=}$ Loch e^+

⇒ lokalisierte positive Ladung

Annahmen:

- Dauer der EPS ≈ 0
- keine WW zw Photoelektrons mit Substrat
- Photoionisation als schwache WW ⇒ Störungstheorie !

⇒ Beobachtung: Elektron wird entfernt ⇒ starke WW ?

⇒ Übergangswahrscheinlichkeit: (Festkörper → Vakuum)

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_i | \Delta | \Psi_f \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$\Delta \sim e^2 \frac{A_0 r}{m c}$$

A_0: Amplitude des Feldes

r: Übergangsmatrixelement

⇒ Koopman-Theorem $E_{Bk} = -\varepsilon_k$