

Fizyka powierzchni

6

Dr Piotr Sitarek

**Katedra Fizyki Doświadczalnej,
Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wroclawska**

Lista zagadnień

- Fizyka powierzchni i międzypowierzchni, struktura powierzchni ciał stałych
- Termodynamika równowagowa i statystyczna
- Adsorpcja, nukleacja i wzrost
- Fonony powierzchniowe
- **Własności elektronowe**
- Techniki badania powierzchni
 - quasi-elastyczne rozpraszanie (LEED)
 - nieelastyczne rozpraszanie (AES)
 - mikroskopia elektronowa (SEM)
 - skaningowa tunelowa mikroskopia (STM)
 - metody optyczne (spektr. Ramana)

Własności elektronowe

Ograniczenie kryształu w jednym z kierunków

- ograniczenie ilości atomów w otoczeniu (zwykle)
- zerwane wiązania

przyczyną powstania powierzchni

Struktura elektronowa się zmienia!

Nawet powierzchnia idealna będąca „przedłużeniem” objętości powoduje powstawanie nowych poziomów elektronowych i różnych (w porównaniu do objętości) efektów wielociałowych – ze względu na zmiany w układzie wiązań chemicznych między atomami.

Różne wielkości makroskopowe powierzchni są związane ze zmianami jej struktury elektronowej: energia swobodna, siły przylegania czy reaktywność chemiczna danej powierzchni.

Własności elektronowe

Najbardziej istotnym staje się więc szczegółowe poznanie struktury elektronowej powierzchni.

Od strony teoretycznej stosuje się ogólne przybliżenie podobne jak w przypadku objętości kryształu.

W gruncie rzeczy korzysta się z przybliżenia jednoelektronowego do rozwiązania równania Schroedingera (w pobliżu powierzchni).

Efekty wielociałowe wprowadza się jako rozszerzenie powyższego.

Własności elektronowe

Problemy

- symetria translacyjna w płaszczyźnie powierzchni
- brak symetrii translacyjnej w kierunku wzrostu struktury – formalizm matematyczny staje się bardzo skomplikowany
- dokładne obliczenia struktury elektronowej wymagają znajomości położenia atomów
- ze względu na procesy relaksacji i rekonstrukcji powyższe nie jest proste do uzyskania

Własności elektronowe

Problemy

- Obecnie nie ma ogólnych i prostych technik eksperymentalnych, które pozwoliłyby na określenie struktury atomowej leżących przy powierzchni warstw atomowych
- znane i zwykle skomplikowane metody eksperymentalne pozwalają na uzyskanie pewnych informacji (dynamiczny LEED, STM i rozpraszanie atomowe)
- dotychczas bardzo niewiele powierzchni jest wystarczająco dobrze poznanych (np. GaAs(110) i Si(111))
- pewien przełom w poznawaniu struktury atomowej powierzchni dokonał się dzięki rozwojowi skaningowej elektronowej mikroskopii tunelowej (scanning electron tunneling microscopy - STM)

Własności elektronowe

Rzeczywiste obliczenia

- zakładamy model struktury atomowej
- obliczamy strukturę elektronową (i niektóre własności fizyczne – np. z fotoemisyjnej lub elektronowej spektroskopii strat energii (loss energy spectroscopy))
- porównujemy z eksperymentem

Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- zakładamy periodyczność w płaszczyźnie powierzchni
- pamiętamy, że symetria jest złamana w kierunku prostopadłym
- jedno-elektronowa funkcja falowa dla stanów w pobliżu powierzchni idealnej ma charakter Blocha dla współrzędnych $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$

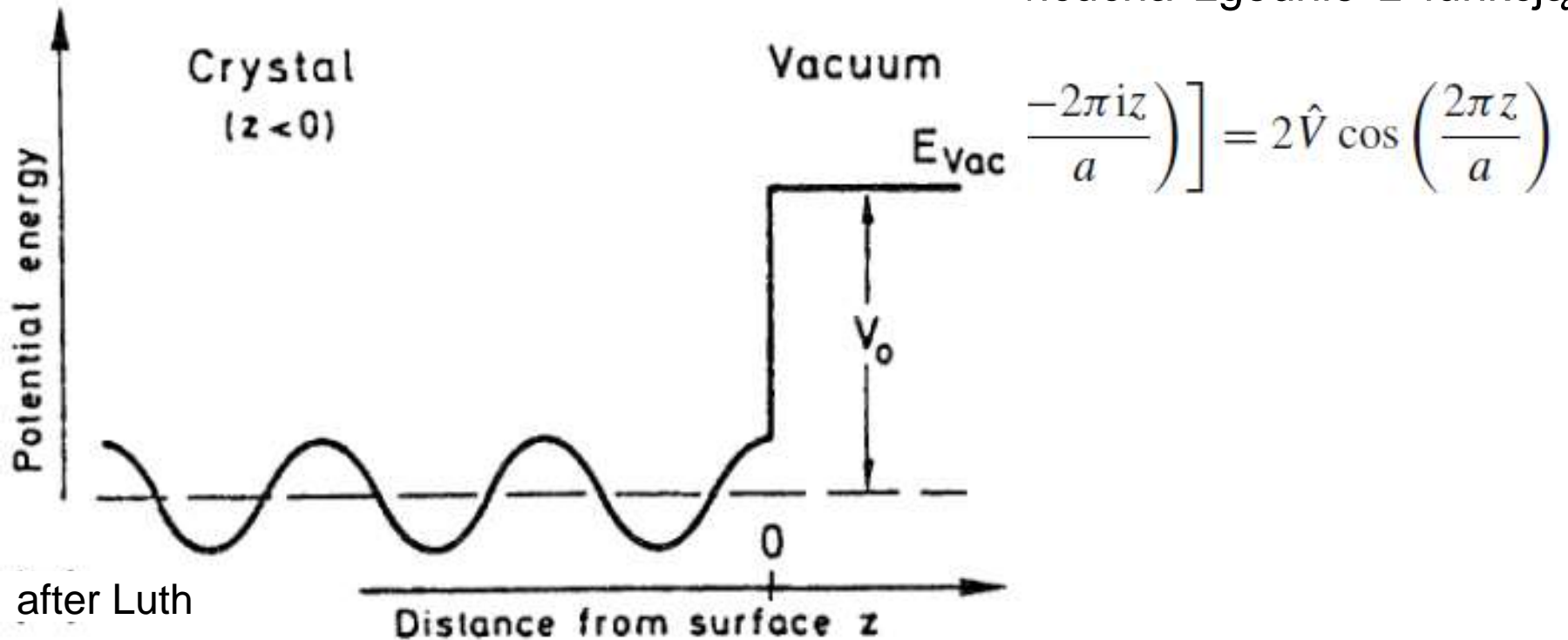
$$\phi_{ss}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = u_{k_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel})$$

- obwiednia $u_{k_{\parallel}}$ ma periodyczność powierzchni, jeśli zaniedbamy zmiany potencjału krystalicznego w płaszczyźnie powierzchni, $u_{k_{\parallel}}(z)$ nie będzie zależeć od \mathbf{r}_{\parallel} .

Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- najprostszemu model – pół-nieskończony łańcuch identycznych atomów
- zakładamy zmianę potencjału wzdłuż łańcucha zgodnie z funkcją



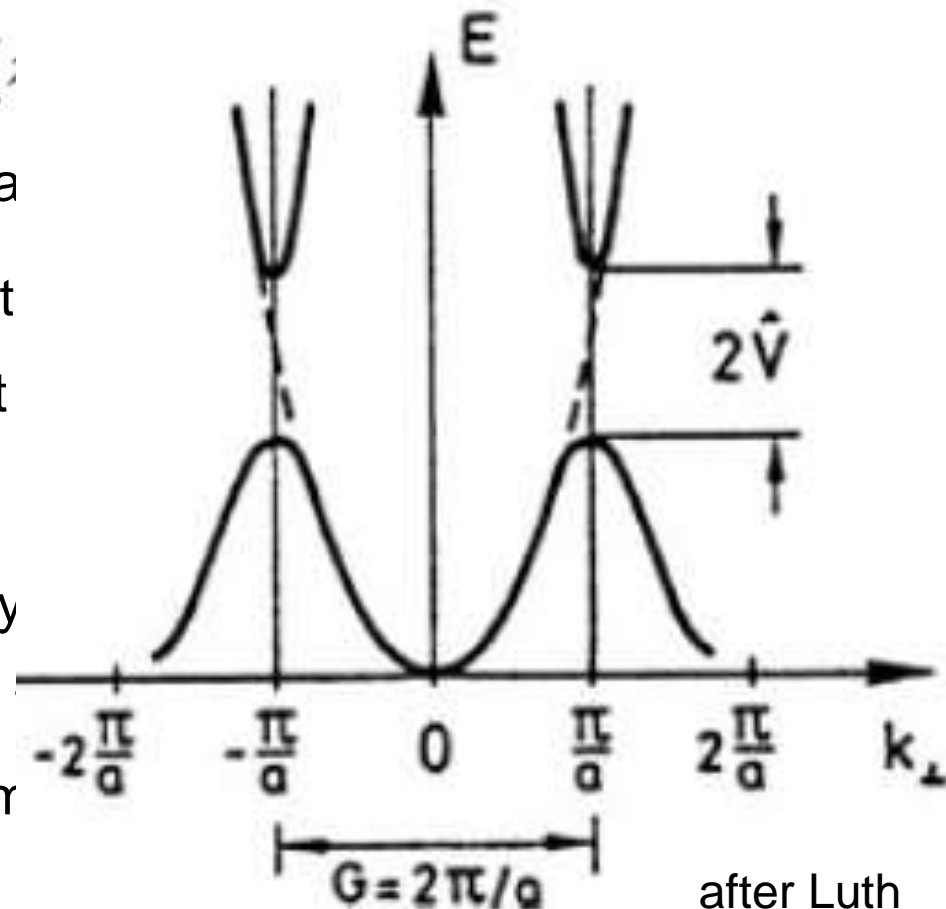
Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- musimy rozwiązać równanie Schrödingera

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \psi = E \psi$$

- zaczniemy w głębi kryształu – da
- blisko środka strefy Brillouina st płaskiej i energia ma kształt elektronu
- w pobliżu granicy strefy rozszczepienie – wynika ono z że funkcja falowa elektronu ma dwóch fal płaskich

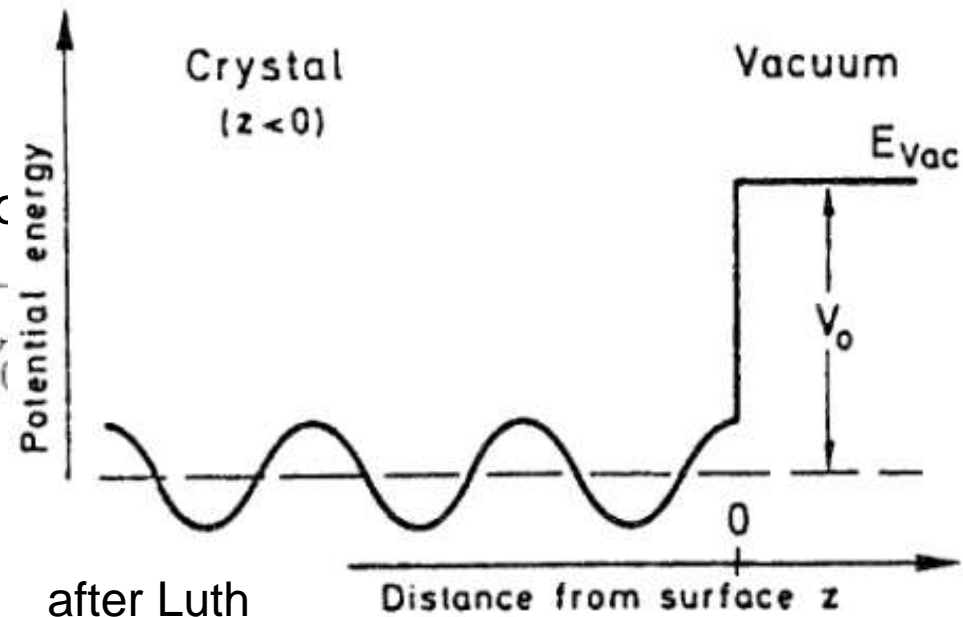


Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- szukamy rozwiązań RS w pobliżu powierzchni dla zadanego potencjału
- rozwiązania dla $z > 0$ i $z < 0$ muszą się zgadzać w $z = 0$ (funkcje falowe i ich pochodne)
- dla $z > 0$ – stały potencjał V_0 , musi to być funkcja wykładnicza

$$\psi_0 = D \exp \left[- \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (V_0 - E) z \right]$$



Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- warunki zszycia na powierzchni ($z = 0$) dla f. falowej wewnątrz kryształu ($z < 0$)

$$\psi_i = C e^{i\kappa z} \left\{ e^{i\pi z/a} + \frac{|\hat{V}|}{\hat{V}} \left[\frac{-\hbar^2 \pi \kappa}{ma|\hat{V}|} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 \pi \kappa}{ma|\hat{V}|} \right)^2 + 1} \right] e^{-i\pi z/a} \right\}$$

i dla $z > 0$

$$\psi_0 = D \exp \left[- \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} z \right], \quad E < V_0$$

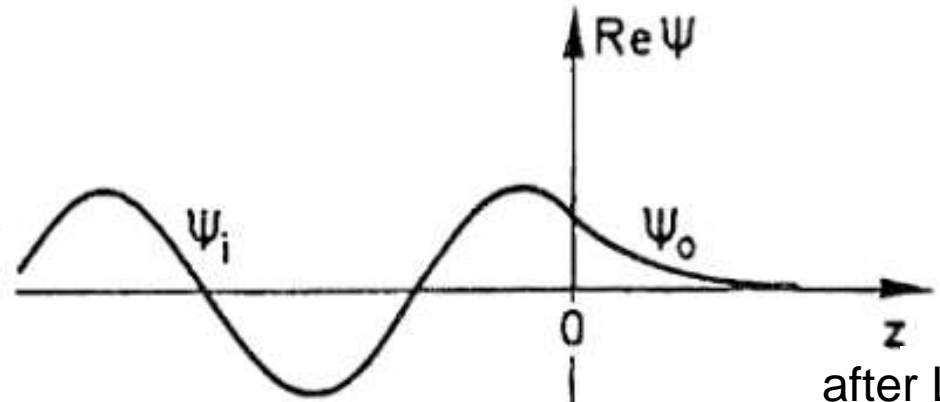
mogą być spełnione tylko dla fali stojącej

$$\psi_0(z = 0) = \alpha \psi_i(z = 0, \kappa) + \beta \psi_i(z = 0, -\kappa)$$

Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- fala stojąca

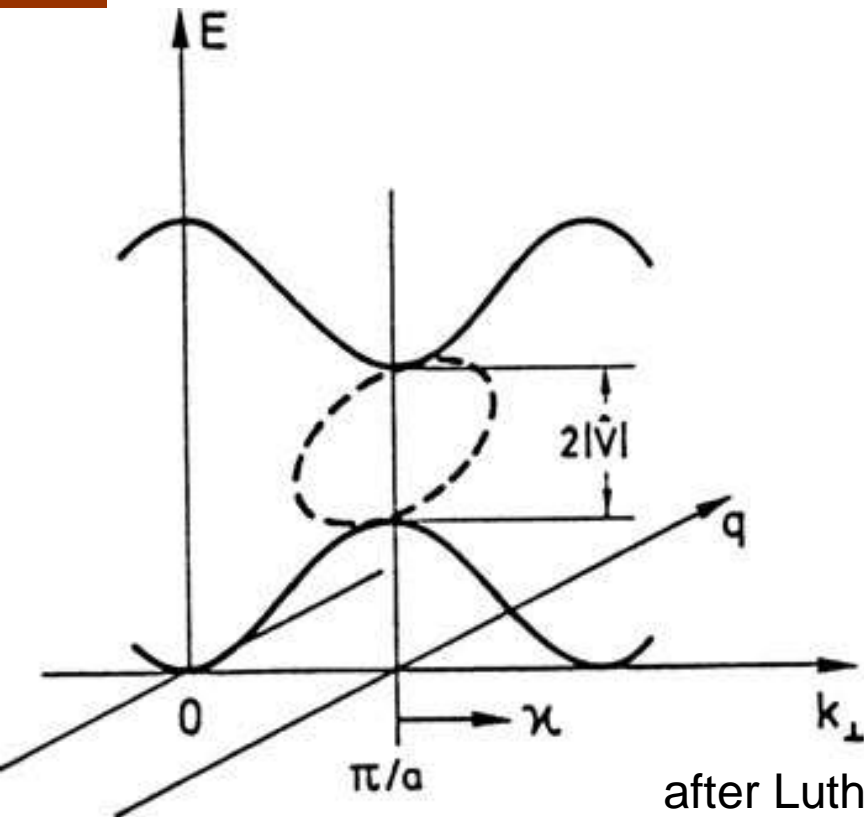


zjawiskami falami Blocha wewnątrz kryształu

zanikających fal po stronie próżni

energia elektronu jest tylko nieznacznie
sytuacji nieskończonego kryształu

tronowej jest więc widoczny aż do samej
wielkimi zmianami



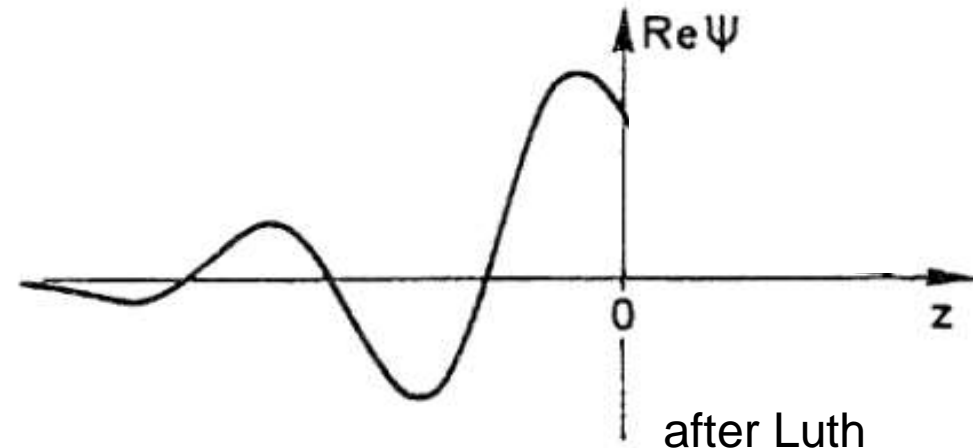
Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- dodatkowe rozwiązania na powierzchni staną się możliwe, jeśli zezwolimy na zespolone wektory falowe $\kappa = -iq$
- funkcje falowe elektronu dla urojonego κ wewnątrz kryształu dostajemy wstawiając κ do ψ_i , dostajemy

$$\psi'_i(z \leq 0) = Fe^{qz} \left\{ \exp \left[i \left(\frac{\pi}{a} z \pm \delta \right) \right] \mp \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{a} z \pm \delta \right) \right] \right\} e^{\mp i\delta}$$

co jest równaniem fali stojącej z wykładniczo malejącą amplitudą

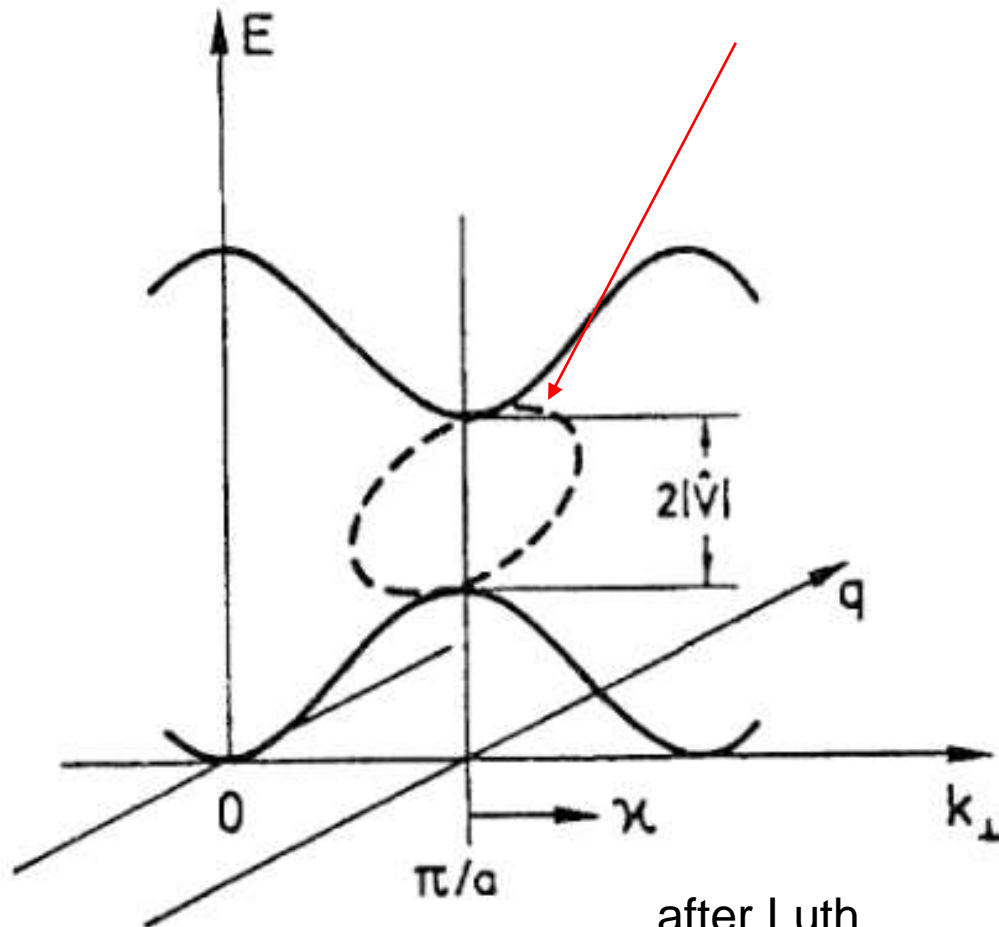


Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- wartości własne energii

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a} \right)^2 - q^2 \right] \pm |\hat{V}| \sqrt{1 - \left(\frac{\hbar^2 \pi q}{ma |\hat{V}|} \right)^2}$$



Własności elektronowe

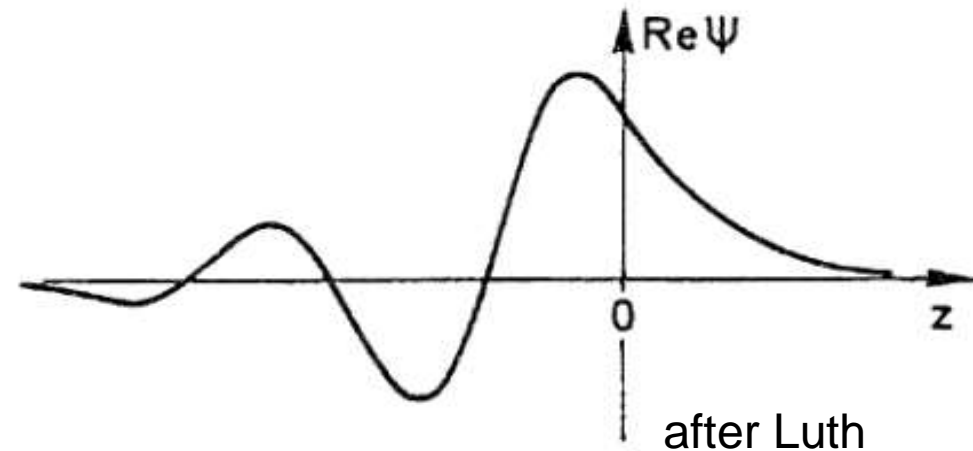
Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- równanie nie jest kompletne - brak jest części funkcji falowej dla $z > 0$

- $$\psi'_i(z \leq 0) = Fe^{qz} \left\{ \exp \left[i \left(\frac{\pi}{a} z \pm \delta \right) \right] \mp \exp \left[-i \left(\frac{\pi}{a} z \pm \delta \right) \right] \right\} e^{\mp i \delta}$$
malejącą ff po stronie próżni

- otrzymujemy warunki zszycia

$$\psi_0(z=0) = \psi'_i(z=0) \quad \text{and} \quad \left. \frac{d\psi_0}{dz} \right|_{z=0} = \left. \frac{d\psi'_i}{dz} \right|_{z=0}$$



Własności elektronowe

Pół-nieskończony łańcuch atomów w przybliżeniu prawie swobodnych elektronów

- elektrony w tym stanie są zlokalizowane w pobliżu powierzchni (max. funkcji falowej)
- powyższe warunki zszycia wymagają, aby w obszarze przerwy znajdował się tylko jeden stan elektronowy

Schockley states

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Wewnętrzne stany powierzchniowe

- stany powierzchniowe odpowiadające czystej i dobrze zorientowanej powierzchni kryształu z 2D translacyjną symetrią
- stany wynikające z relaksacji i rekonstrukcji – tworzą elektronową strukturę pasmową w 2D przestrzeni odwrotnej

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Wewnętrzne stany powierzchniowe

- ze względu na translacyjną symetrię w płaszczyźnie powierzchni (ff są typu Blocha) możemy rozwinąć rozważania dotyczące łańcucha 1D

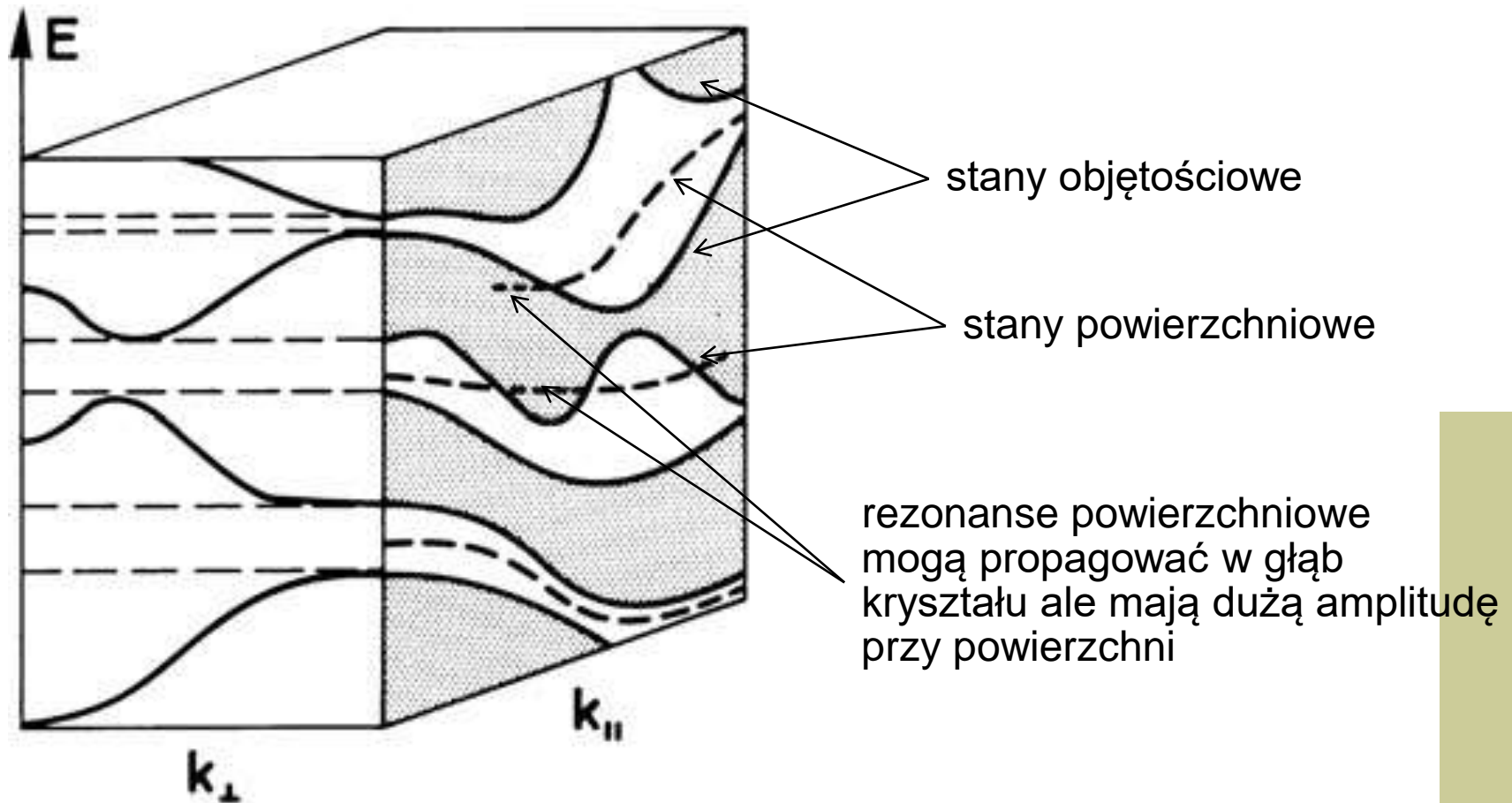
$$\phi_{ss}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = u_{k_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel})$$

- energia wzrasta o czynnik $\hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m$
- wartości własne są funkcjami $k_{\perp} = \frac{\pi}{a} - iq$ i k_{\parallel}

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Wewnętrzne stany powierzchniowe



Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Wewnętrzne stany powierzchniowe

- stany powierzchniowe wynikające z ograniczenia przestrzennego – **stany Shockleya**
- można zastosować inne podejście do wyznaczania stanów powierzchniowych, uwzględniające silnie związane elektrony
- przybliżenie zakładające, że funkcje falowe są liniowymi kombinacjami atomowych stanów własnych został po raz pierwszy podany przez Tamma
- stany powierzchniowe wynikające ze zmian potencjału – **stany Tamma**
- nie ma fizycznej różnicy między tymi rozwiązaniami – różne jest podejście matematyczne

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Wewnętrzne stany powierzchniowe

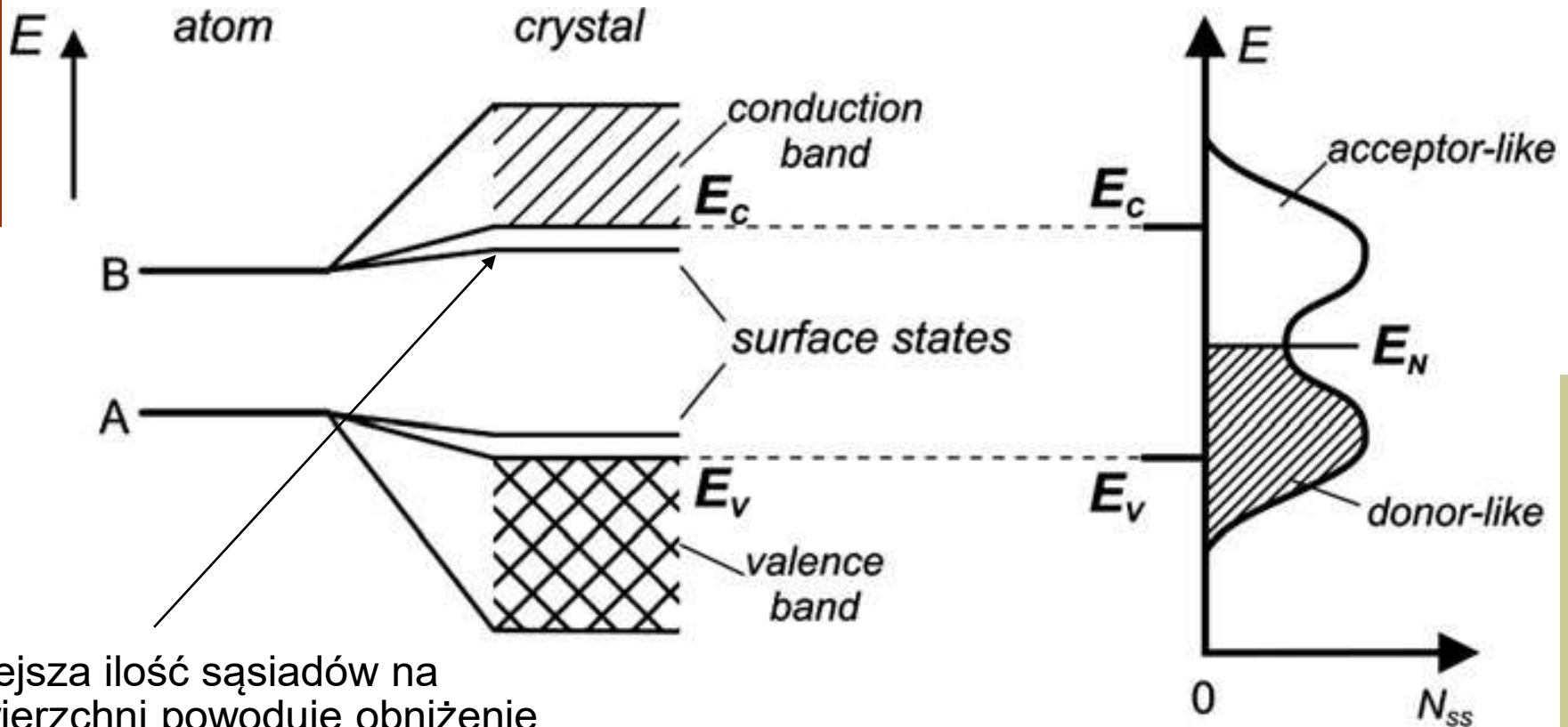
Przykłady stanów Tamma:

- **dangling bonds** – poziomy energetyczne są znacząco odsunięte od stanów objętościowych
- **back bond states** – ze względu na modyfikacje wiązań chemicznych pomiędzy najwyższymi warstwami atomowymi – mniejsze przesunięcie w stosunku do stanów objętościowych

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Wewnętrzne stany powierzchniowe



mniejsza ilość sąsiadów na powierzchni powoduje obniżenie energii stanu – bardziej podobny do stanu atomowego

after Luth

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Wewnętrzne stany powierzchniowe

- w większości przypadków stany powierzchniowe powstają jako złożenie stanów przewodnictwa i walencyjnych
- ich charakter wynika z względnego wkładu obydwu pasm – położenia wewnątrz pasma wzbronionego
- np. GaAs – stany powierzchniowe odpowiadające As mają charakter donorowy, natomiast dla Ge akceptorowy

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe dla kryształu 3D

Zewnętrzne stany powierzchniowe

- są wynikiem zaburzenia idealnej powierzchni
- stany defektowe – nie wykazują 2D symetrii translacyjnej w płaszczyźnie powierzchni
- dodatkowe stany mogą także wynikać z adsorpcji na powierzchni
- ich funkcje falowe są zlokalizowane w pobliżu defektów

Własności elektronowe

Spektroskopia fotoemisyjna

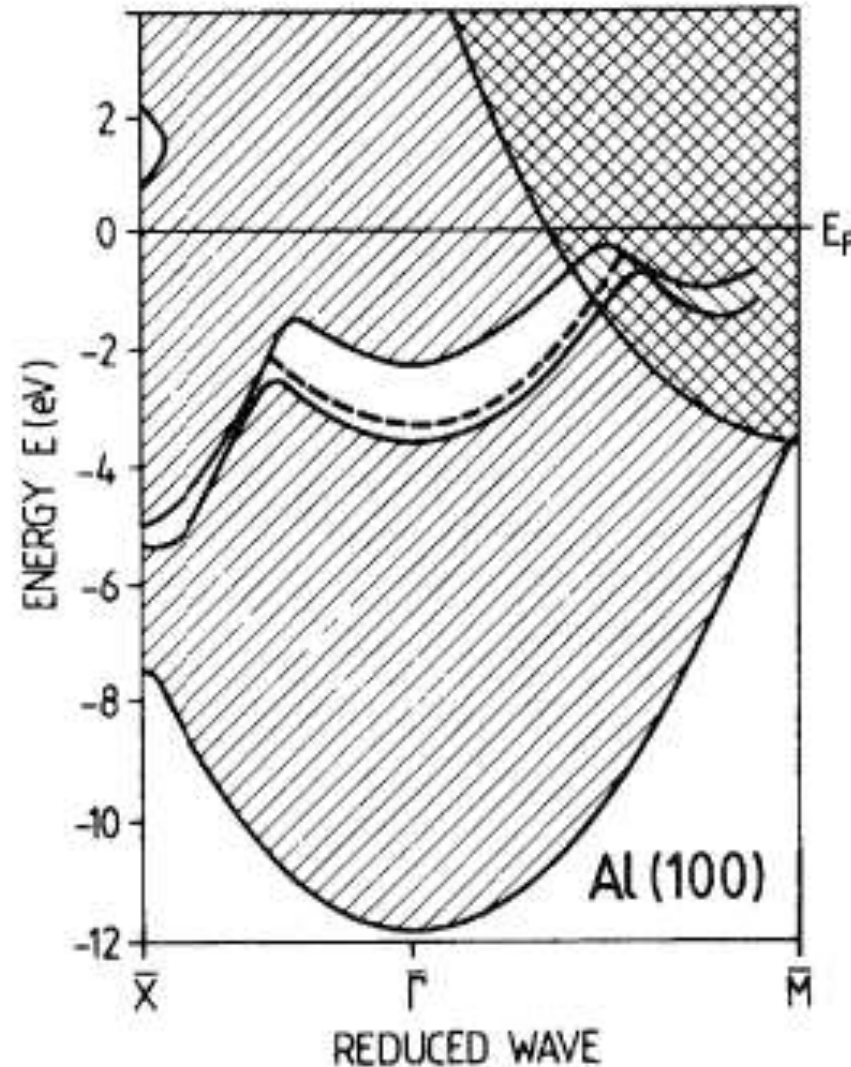
- dostarcza informacji o obsadzonych elektronowych stanach powierzchniowych
- powierzchnia jest oświetlana fotonami o określonej energii i wyemitowane elektrony są analizowane ze względu na ich energię kinetyczną
- metody, np: UPS – Ultraviolet PS, XPS – X-ray PS
- ARUPS – Angle-Resolved UPS – oprócz energii kinetycznej zbieramy informacje o kierunku emisji
- *angle-integrating electron analyzers* dają informacje o dużych częściach przestrzeni odwrotnej – gęstościach i obsadzonych stanach elektronowych

Własności elektronowe

Spektroskopia fotoemisyjna – przykłady

Stany na powierzchni metalu – typu s i p

- stan powierzchniowy ma także paraboliczny kształt – co potwierdza jego pochodzenie ze stanów podobnych do stanów swobodnych elektronów
- wygląda jak rozszczepiony od pasma 3D



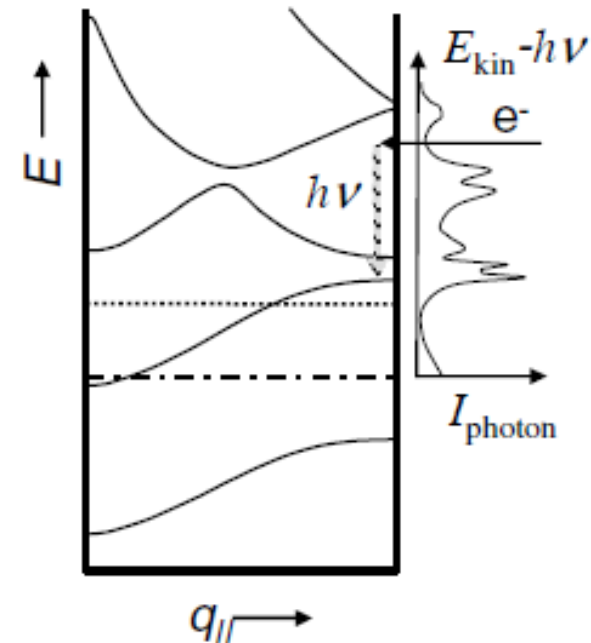
Własności elektronowe

Spektroskopia fotoemisyjna – stany nieobsadzone

UV-isochromat spectroscopy - inverse photoemission

- powierzchnia jest wystawiona na działanie wiązki elektronów (o istotnej intensywności) o określonej energii i pod określonym kątem padania (zwykle prostopadle do powierzchni)

- foton odpowiadający określonej energii elektronów padających jest obserwowany jako zależny od energii kinetycznej elektronów detektowanych

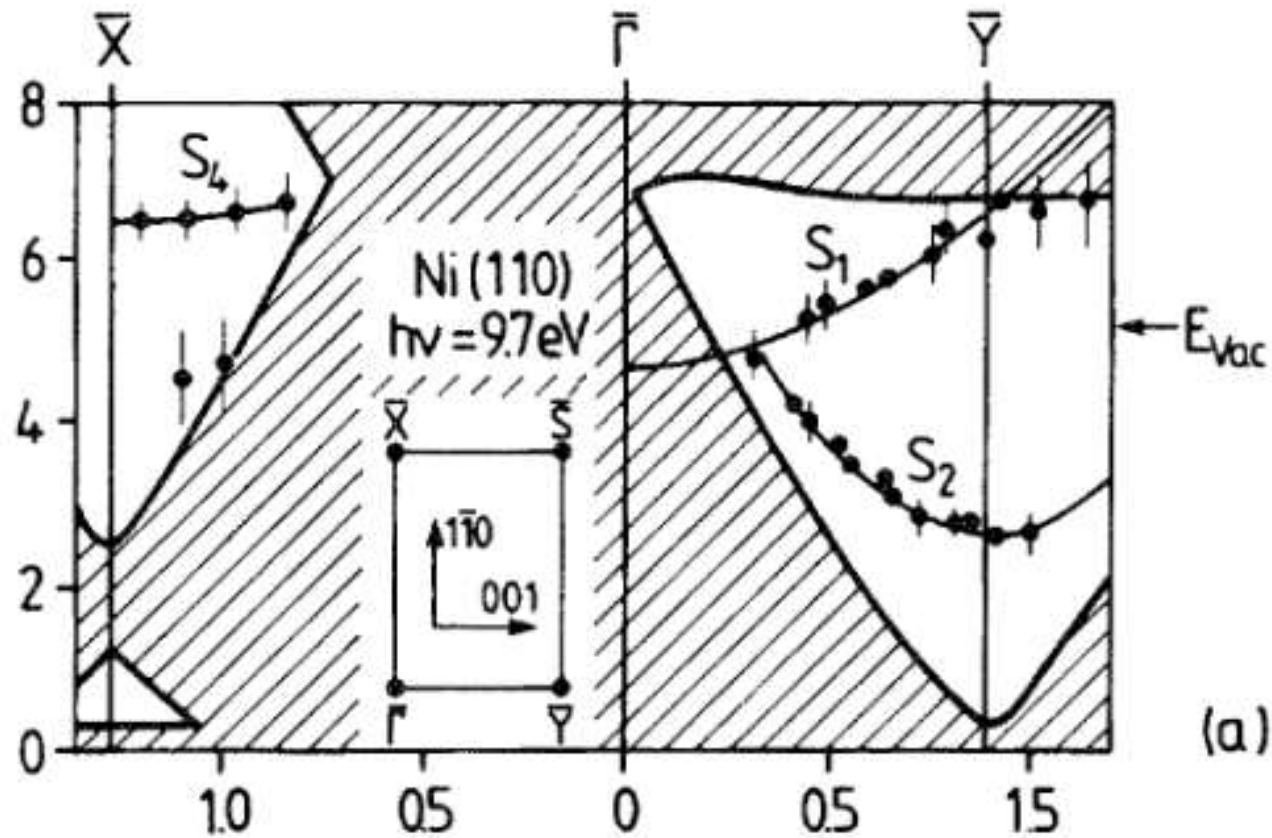


Własności elektronowe

Spektroskopia fotoemisyjna – stany nieobsadzone

UV-isochromat spectroscopy - inverse photoemission

Przykład

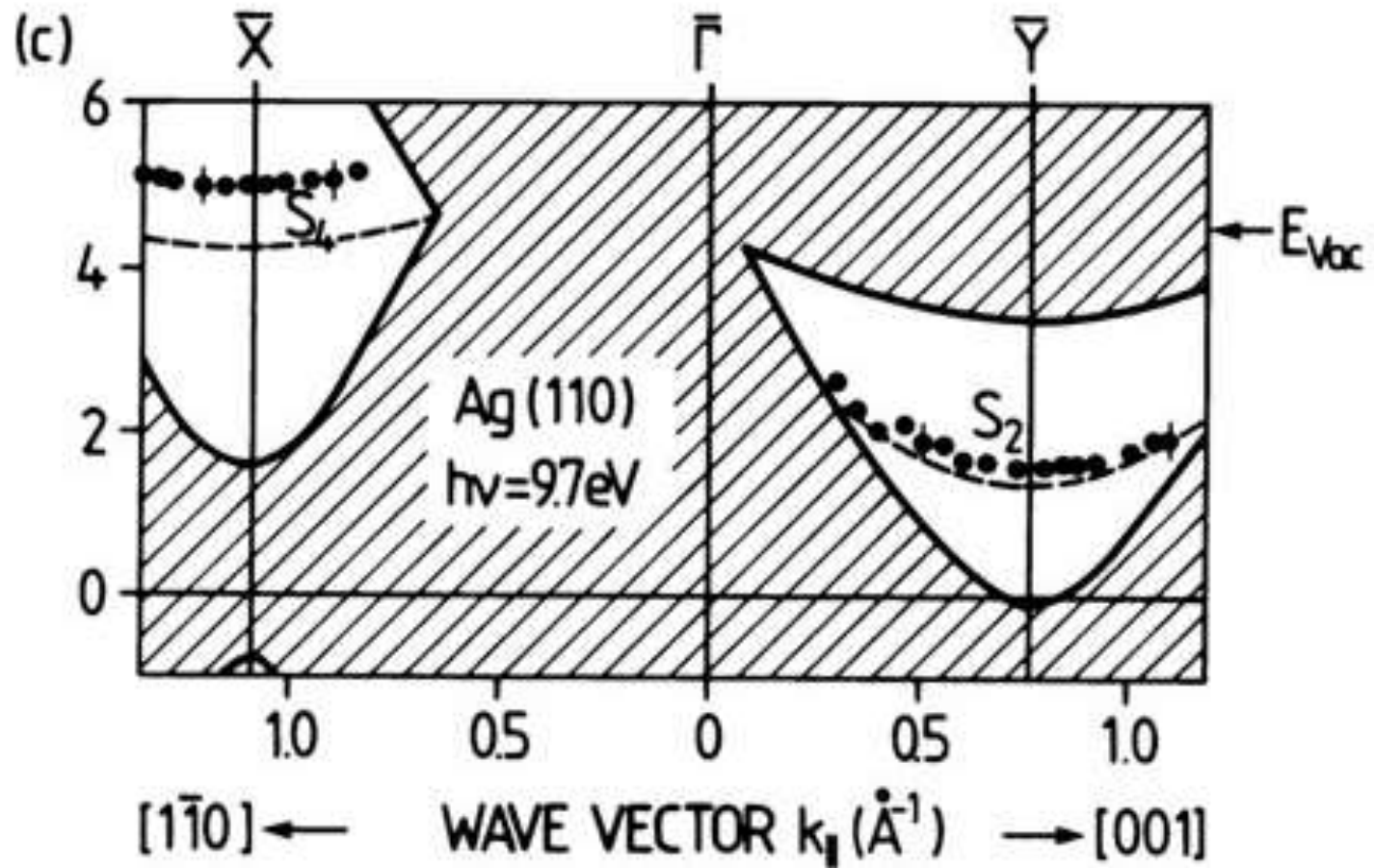


Własności elektronowe

Spektroskopia fotoemisyjna – stany nieobsadzone

UV-isochromat spectroscopy - inverse photoemission

Przykład



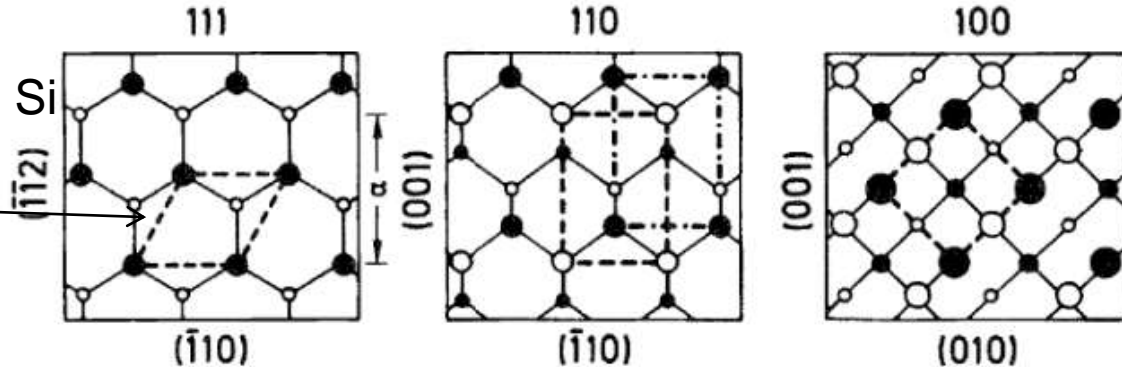
Własności elektronowe

Stany powierzchniowe półprzewodników

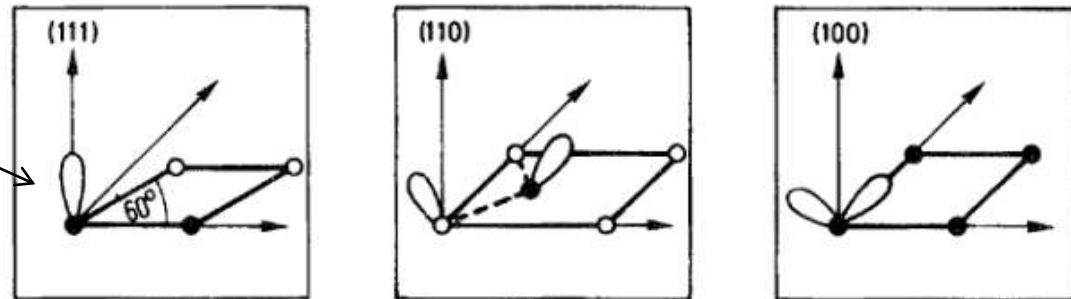
bez rekonstrukcji

str. blendy cynkowej (sp^3) – Ge, Si

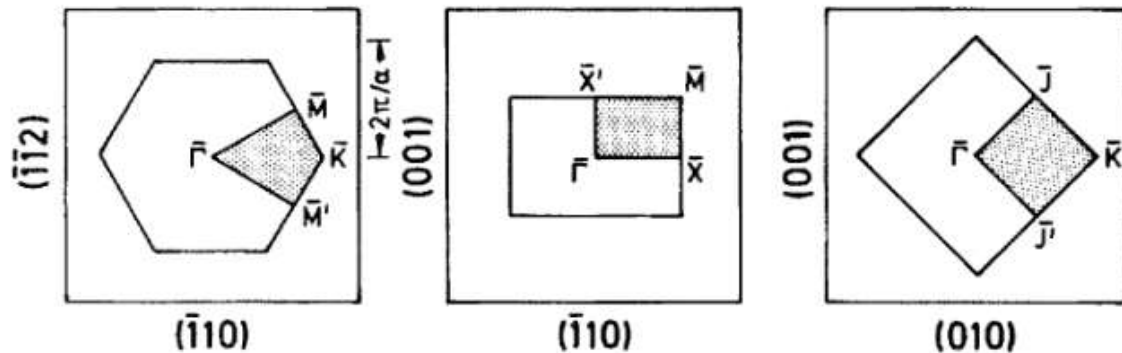
komórka elementarna



dangling-bond orbitals



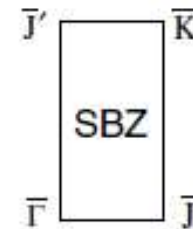
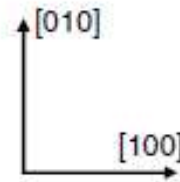
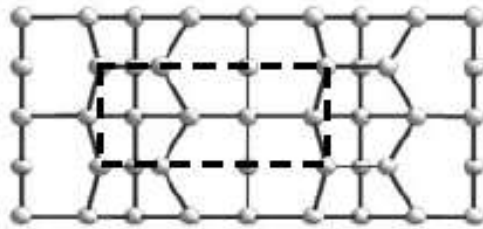
SBZ



Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w półprzewodnikach – Si i Ge

- pasma stanów powierzchniowych na czystej powierzchni półprzewodników pochodzące od „dangling bonds” i „back-bonds” atomów powierzchniowych



Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w półprzewodnikach – Si

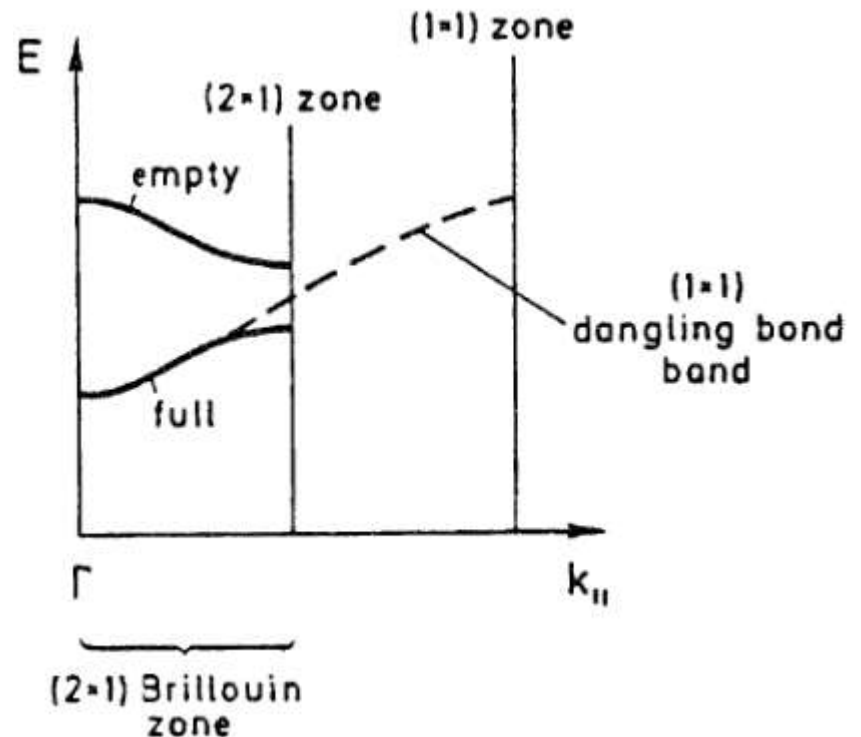
Si(111) powierzchnia łupana

(2 x 1) temperatura pokojowa

(1 x 1) niskie temperatury < 20K

(7 x 7) wysokie > 650K

„zamrożony” stan metastabilny



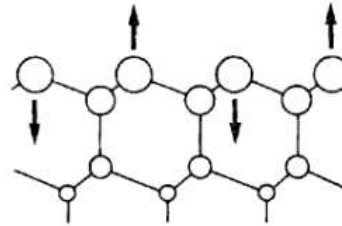
Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w półprzewodnikach – Si

Si(111) powierzchnia łupana

- silna dyspersja wzdłuż ΓJ
- wiązanie Si-Si jest zerwane w drugiej warstwie, „dangling bonds” p_z tworzą wiązanie π (jak w 1D układach organicznych)

BUCKLING MODEL
(a)

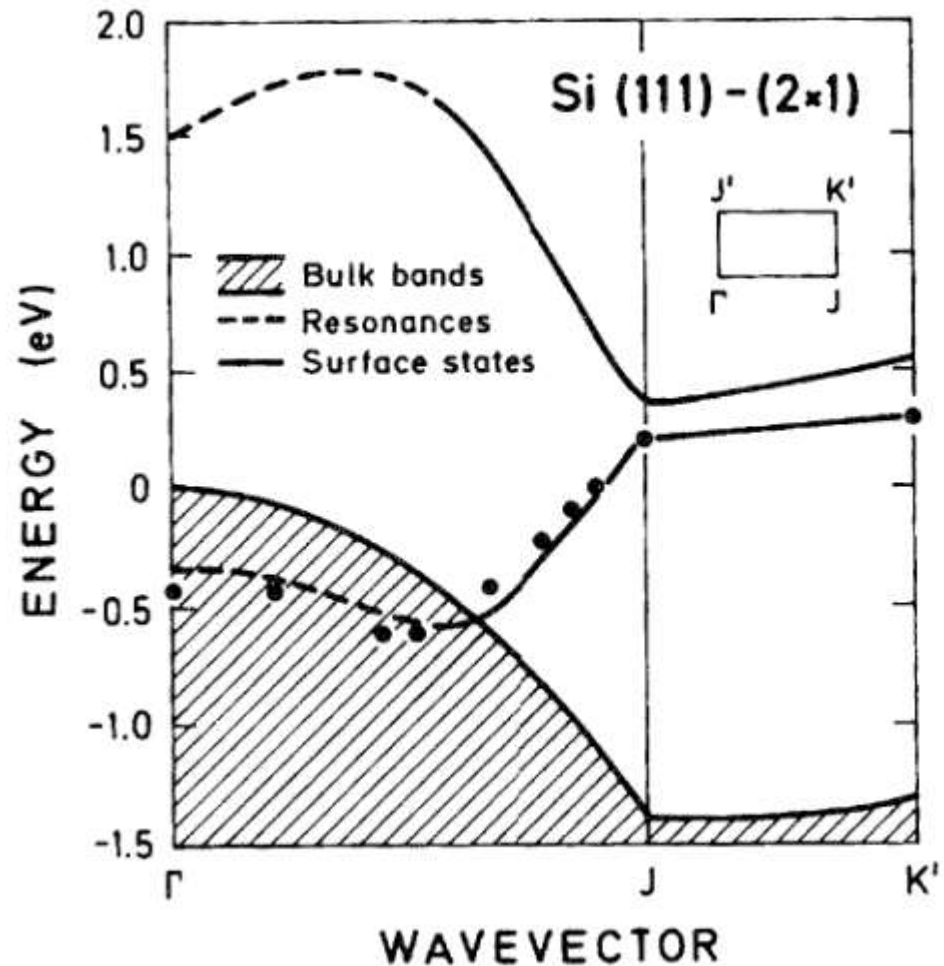


- każdy drugi rząd atomów jest uniesiony w stosunku do pierwotnego ustawienia, pozostałe rzędy są przesunięte w dół

Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w półprzewodnikach – Si

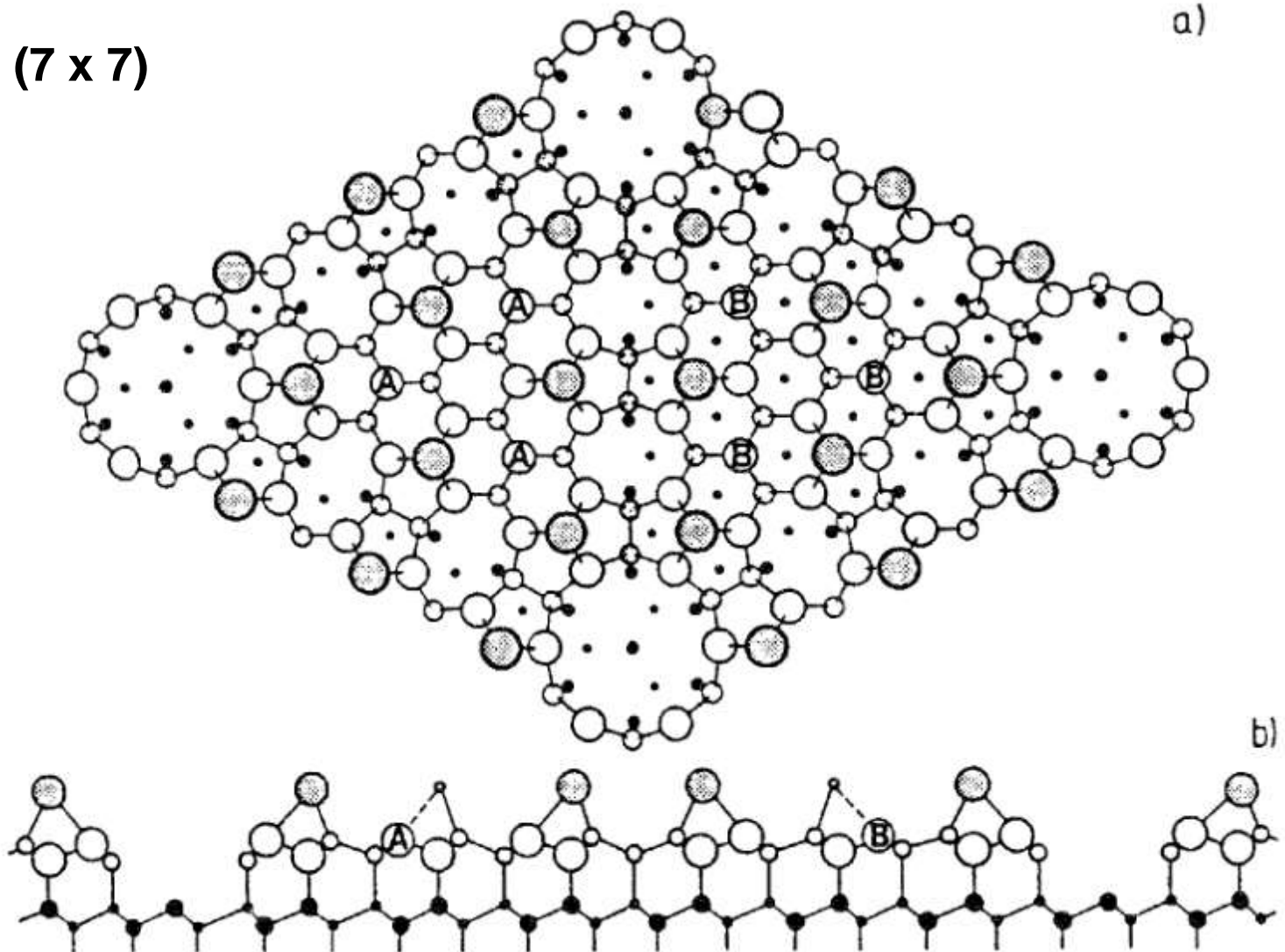
Si(111) powierzchnia łupana



Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w półprzewodnikach – Si

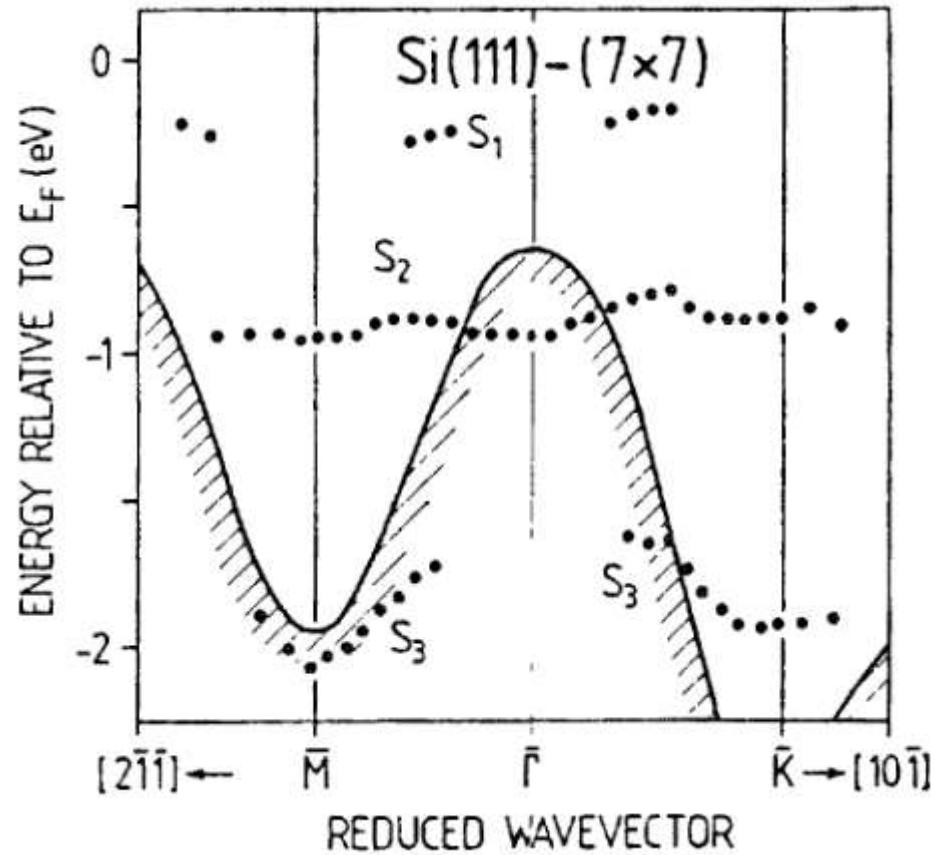
Si(111) (7 x 7)



Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w półprzewodnikach – Si

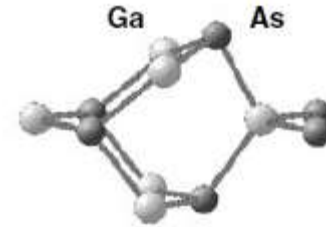
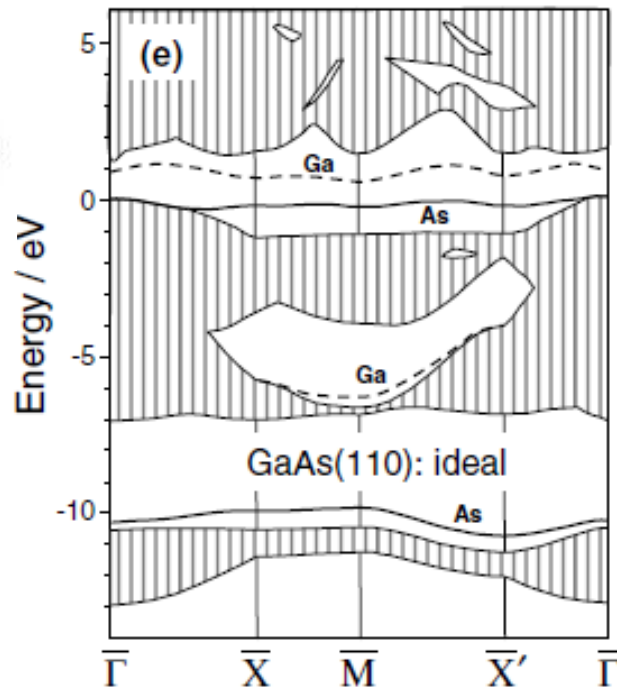
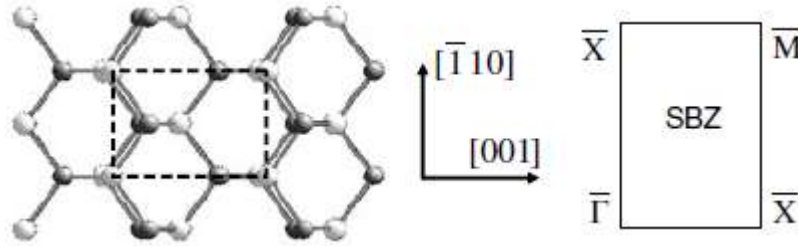
Si(111) (7 x 7)



Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w półprzewodnikach

GaAs(110)



Własności elektronowe

Stany powierzchniowe w metalach

Image potential states

- „image potential states” są specjalnymi stanami nieobsadzonymi, które istnieją pomiędzy poziomem próżni a poziomem Fermiego

