

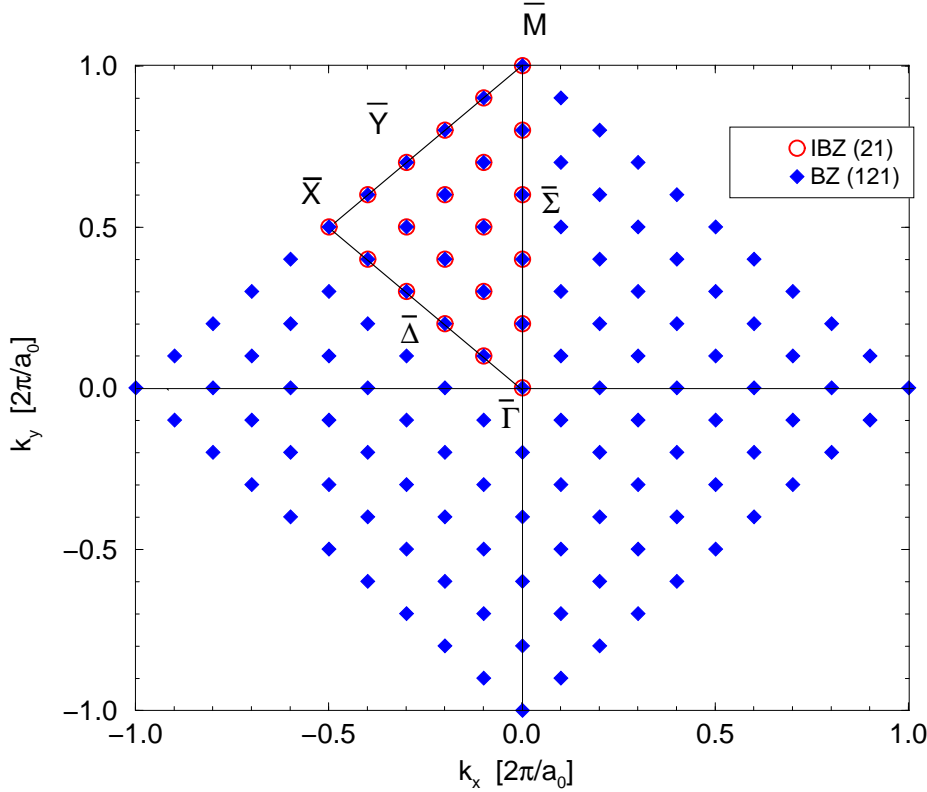
# Kapitel 5

## Die Oberflächen

### 5.1 Die (100)-Oberfläche, 2D Brillouinsche-Zone

Die zweidimensionale Brillouinsche Zone der (100)-Oberfläche ist ein Quadrat. Wie aus Abbildung (5.1) zu ersehen ist, hat jede ihrer Seiten eine Länge von  $\frac{2\pi\sqrt{2}}{a_0}$ . Dabei ist  $a_0$  die Gitterkonstante des unendlich ausgedehnten Kristalls im Ortsraum. Durch die spezielle Wahl der Basisvektoren im Ortsraum steht sie hier auf einer ihrer Ecken. Die BZ wurde mit  $\vec{k}$ -Punkten eines sogenannten Monkhorst-Pack-Schemas [Mon76] aufgesetzt, das im hier gezeigten Beispiel  $11 \times 11 = 121$  Punkte enthält. Diese Punkte entstehen dadurch, daß man die Vektoren, die die BZ aufspannen, jeweils ganzzahlig unterteilt. Zwei dicht benachbarte Punkte liegen hier also jeweils im Abstand von  $\frac{1}{11}$  der Gesamtlänge des reziproken Basisvektors in der jeweiligen Richtung voneinander entfernt. Eine gleiche Unterteilung beider Richtungen ist nicht zwingend und bietet sich aber im vorliegenden Fall nur auf Grund der quadratischen Form der BZ an. Auf diese Weise ist eine gleichmäßige Abdeckung der BZ mit Punkten erreicht worden. Die Geometrie der (100)-Oberfläche enthält 12 Symmetrioperationen. Die dazugehörigen 12 Symmetriematrizen, die die zugehörige Superzelle hat, erlauben eine Reduktion des Punktesatzes von 121 auf 21 Punkte. Dies führt zu einer erheblichen Verringerung des Rechenaufwandes. Die 21 Punkte der sogenannten irreduziblen Brillouinschen Zone (IBZ) beschreiben die gesamte Brillouinsche-Zone (BZ) hinreichend, denn die Eigenschaften an diesen Punkten übertragen sich mit Hilfe der Symmetriematrizen auf die 121 Punkte der gesamten BZ. Die IBZ-Punkte in Abb. 5.1 sind durch zusätzliche Kreise markiert. Eingezeichnet sind auch die sogenannten Hochsymmetriepunkte  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  und  $\bar{M}$  der (100)-Oberfläche, welche später auch in den Bandstrukturen auftreten werden. Die beiden reziproken Gittervektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$ , die die BZ aufspannen, liegen beide in der  $\vec{k}_x$ - $\vec{k}_y$ -Ebene und sind durch

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= (-1, 1, 0) \quad , \\ \vec{b}_2 &= (1, 1, 0)\end{aligned}\tag{5.1}$$



**Abbildung 5.1:** 2D Brillouinsche Zone der (100)-Oberfläche, eingezeichnet sind die Hochsymmetriepunkte  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  und  $\bar{M}$ . Die Punkte sind im Monkhorst-Pack-Schema [Mon76] aufgesetzt und die BZ wurde mit  $11 \times 11 = 121$  Punkten gerastert. Die zusätzlich mit Kreisen markierten Punkte liegen in der ersten Brillouinschen Zone.

in Einheiten von  $\frac{2\pi}{a_0}$  gegeben. Sie werden neben der Konstruktion der BZ auch zur Beschreibung der Hochsymmetriepunkte herangezogen. Diese Punkte sind gegeben durch

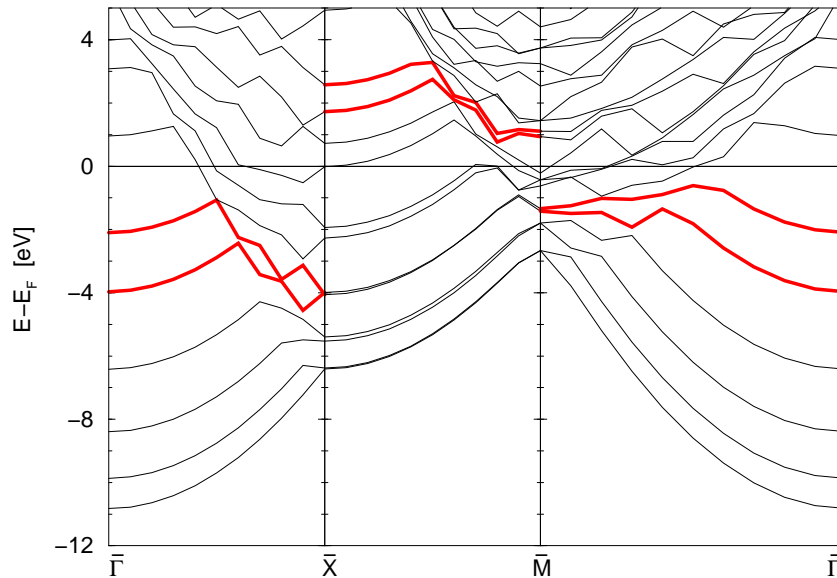
$$\begin{aligned}
 \bar{\Gamma} &= (0, 0, 0) \quad , \\
 \bar{M} &= \frac{1}{2} (\vec{b}_1 + \vec{b}_2) \quad , \\
 \bar{X} &= \frac{1}{2} \vec{b}_1 \quad .
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

In der Literatur werden Bandstrukturen entlang der Verbindungslinien zwischen den Hochsymmetriepunkten gezeigt. Für alle Rechnungen der verschiedenen Ober-

flächen wurden die experimentell ermittelten Gitterkonstanten verwendet, wie man sie beispielsweise in Ashcroft und Mermin [Ash76] findet.

### 5.1.1 Die Bandstruktur

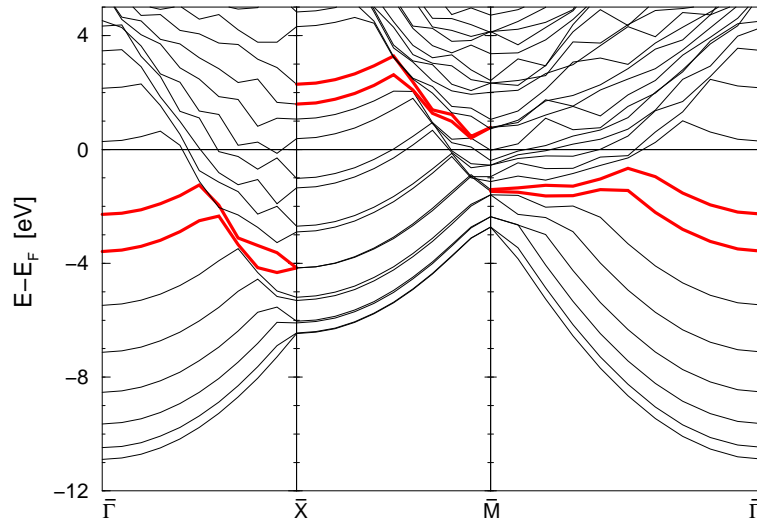
Als erstes wird Aluminium betrachtet. Es ist mit seinen s- und p-Valenzelektronen wie schon erwähnt ein NFE-Metall, das sich gut zu Testzwecken eignet und damit als gute Vorbereitung für die Behandlung der Edelmetalle dient. Die bei Aluminium verwendete Gitterkonstante ist  $a_0=7.653$  a.u. und führt im reziproken Raum auf die Längeneinheit  $\frac{2\pi}{a_0}=0.821$  a.u., die man in den Komponenten der reziproken Gittervektoren wiederfindet.



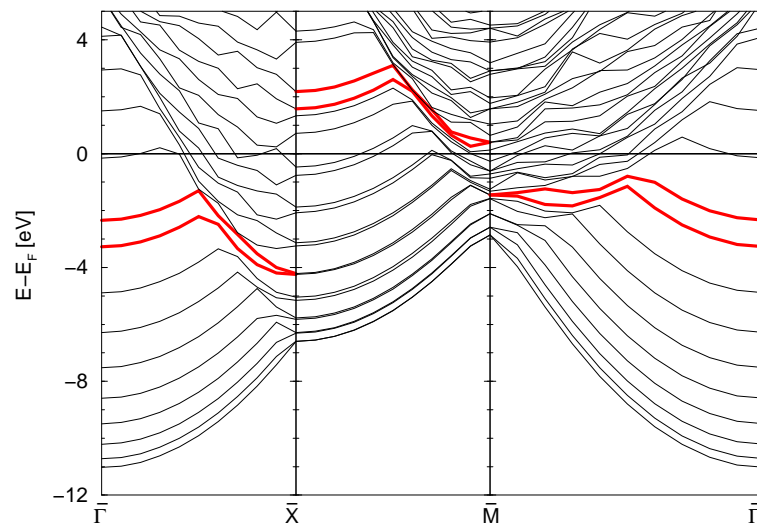
**Abbildung 5.2:** LDA Bandstruktur von Al(100) entlang der Verbindungslinien zwischen den Hochsymmetriepunkten der (100)-Oberfläche  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$  und  $\bar{M}$ . Die Rechnung basiert auf einer Superzelle mit 5 Lagen Atomen. Die fett gezeichneten Bänder enthalten Oberflächenzustände.

In den Abbildungen (5.2), (5.3) und (5.4) werden die LDA Bandstrukturen eines Aluminiumslabs mit 5, 7 und 9 Lagen Atomen gezeigt. Was zuerst auffällt ist die, im Vergleich zu Aluminium (unendlich ausgedehnter Festkörper), hohe Anzahl von Bändern. Die Superzelle enthält im Gegensatz zur primitiven Einheitszelle mehr als ein einziges Atom. Mit Zunahme der Atomlagen nimmt auch die Anzahl der Bänder unterhalb der Fermienergie zu, denn es müssen immer mehr Elektronen

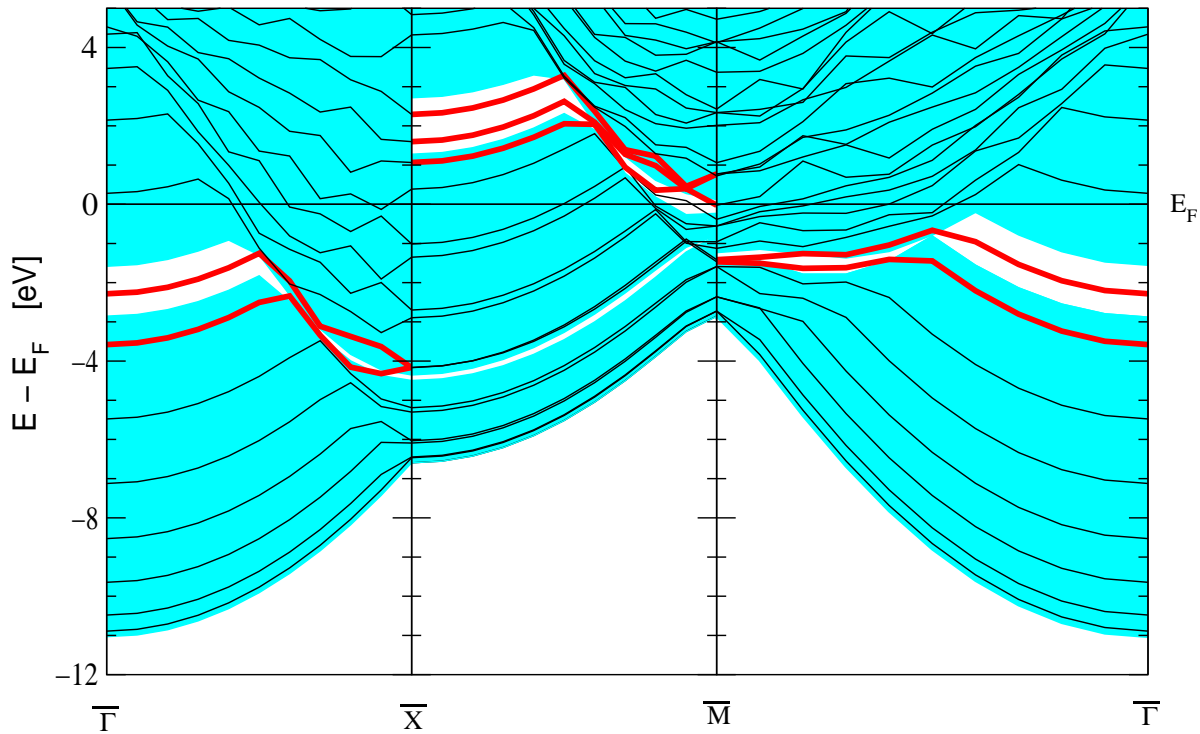
untergebracht werden. Da sich die besetzte Bandbreite kaum ändert, verringern sich zwangsläufig die Bandabstände.



**Abbildung 5.3:** LDA Bandstruktur von Al(100) berechnet mit 7 Lagen Atomen. Die Anzahl der besetzten Bänder unterhalb der Fermi-Energie beträgt 11.



**Abbildung 5.4:** LDA Bandstruktur von Al(100) unter Benutzung von 9 Atomlagen. Die Anzahl der besetzten Bänder beträgt hier schon 14.

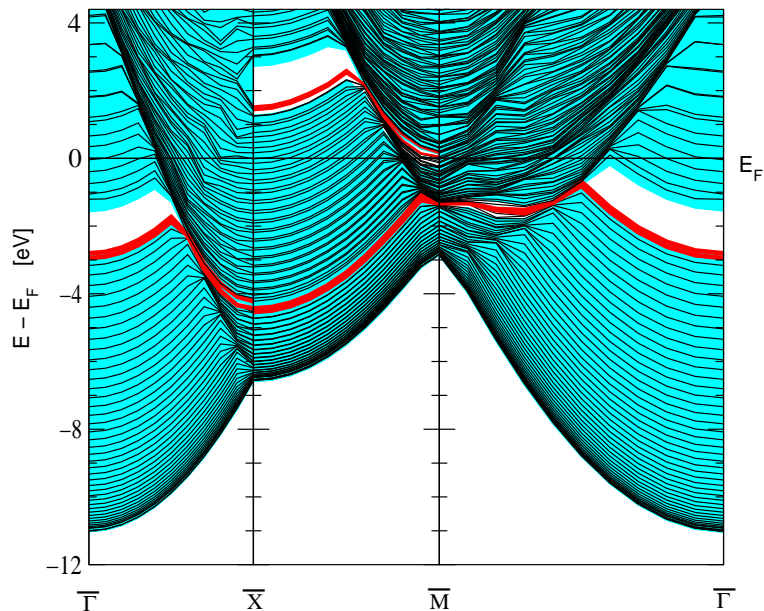


**Abbildung 5.5:** LDA Bandstruktur von Al(100) 7 Lagen Atome. Der schattierte Hintergrund stellt die aus drei Dimensionen in die zweidimensionale BZ der (100)-Oberfläche projizierte Bandstruktur des unendlich ausgedehnten Festkörpers dar. Bei dieser Projektion treten typische Bandlücken auf.

Für Slabs mit vielen Atomlagen liegen die Bänder also dichter als für solche mit einer geringeren Anzahl an Atomlagen. Abbildung (5.5) zeigt die Bandstruktur eines Aluminiumslabs mit 7 atomaren Lagen entlang der Verbindungslinien der Hochsymmetriepunkte der zweidimensionalen Brillouinschen Zone. Schattiert im Hintergrund ist die aus 3 Dimensionen in 2 Dimensionen projizierte Bandstruktur des unendlich ausgedehnten Festkörpers dargestellt. Charakteristisch bei dieser Projektion ist das Auftreten von Bandlücken, auch Gaps genannt. Die Bandlücken sind Bereiche, in denen es im unendlich ausgedehnten Festkörper keine Bänder gibt. Allein die Tatsache, daß es in der dreidimensionalen BZ kein Kontinuum der Energien gibt und damit verbundenen Bereichen ohne Zustände, überträgt sich beim Projizieren auch auf die zweidimensionale BZ. Der Aluminiumslab hat in diesen Bandlücken Zustände, wie man anhand seiner Bandstruktur erkennen kann.

Die endliche Dicke des Slabs führt auf Grund der periodischen Randbedingungen

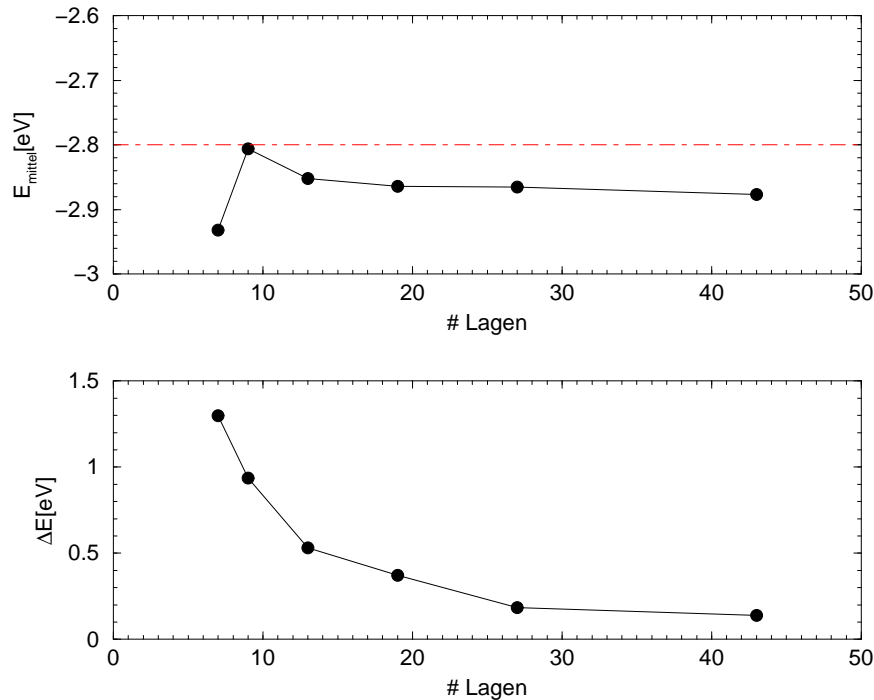
und Stetigkeit für die Wellenfunktionen an den beiden Oberflächen zu einer Diskretisierung der Zustände in  $z$ -Richtung des Wellenvektors, häufig auch Normalkomponente genannt. Aus diesem Grund weist der Slab diskrete Bänder auf, während die Projektion des Festkörpers (schattierter Hintergrund) kontinuierlich ist.



**Abbildung 5.6:** Bandstruktur von Al(100) berechnet aus einem Slab mit 43 Lagen Atomen. Die einzelnen Bänder liegen sehr dicht im Vergleich zu dem Slab mit 7 Lagen. Die Anzahl der besetzten Bänder beträgt 65.

Abbildung (5.6) zeigt die Bandstruktur eines Slabs, der von 7 auf 43 Lagen gedehnt wurde. In der gezeigten Bandstruktur in Abb. (5.6) treten drei Bandlücken auf. Auf die schmale, nicht eingezeichnete Bandlücke zwischen  $\bar{X}$  und  $\bar{M}$  unterhalb der Fermi-Energie soll hier nicht eingegangen werden. Die erste Bandlücke zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{X}$  bei etwa -2.8 eV unterhalb der Fermi-Energie, die zweite bei  $\bar{X}$  etwa 2 eV oberhalb der Fermi-Energie und die dritte zwischen  $\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}$ , genau wie die erste, bei etwa -2.8 eV unterhalb der Fermi-Energie. Wie bereits erwähnt, besitzt der Slab zwei Arten von Zuständen, die Oberflächen- und die Volumenzustände. In Abbildung (5.2) sind die Bänder der Oberflächenzustände durch dicke Linien markiert. Am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt findet man bei -4 eV und bei etwa -2 eV ein solches Band. Experimentell wird am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt jedoch nur ein Band nachgewiesen. Woher kommt das zweite Band? Die endliche Dicke des Slabs führt zu einer Wechselwirkung seiner beiden Oberflächen. Die Oberflächenzustände treten durch den Slab hindurch miteinander in Wechselwirkung und es kommt zu einer Bandaufspaltung. Je dicker der Slab ist, um so

geringer ist dieser Effekt. Die Abbildungen (5.2), (5.3) und (5.4) zeigen die Bandaufspaltung in Abhängigkeit der Slabdicke. Dabei sind die dicker markierten Bänder zu beachten, die Oberflächenzustände enthalten. In Abbildung (5.7) ist die energetische Konvergenz des Oberflächenzustandes am  $\bar{\Gamma}$  Punkt für die Al(100)-Oberfläche graphisch dargestellt. Im oberen Panel ist der Energieschwerpunkt ( $E_{SP}$ ) dargestellt und im Unteren die Aufspaltung, beides als Funktion der Slabdicke. Wie aus Abbildung (5.6) hervorgeht, findet man in der Konvergenz die Oberflächenzustände am  $\bar{\Gamma}$  Punkt energetisch am Boden der Bandlücke. Die Bänder liegen übereinander, fallen fast zusammen. Beide Oberflächen sind nun nahezu entkoppelt und auch experimentell wird ein Oberflächenzustand am Boden der Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$  Punkt bei -2.8 eV unterhalb der Fermi-Energie von [Gar78] nachgewiesen.



**Abbildung 5.7:** Durch Dehnen hervorgerufene Konvergenz des Oberflächenzustandes in Al(100) bei -2.8 eV am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Im oberen Panel ist der experimentelle Wert von Gartland et al. [Gar78] als Strich-Punkt-Linie eingetragen. Die Energieaufspaltung  $\Delta E$  im unteren Panel sinkt mit zunehmender Anzahl der Atomlagen. Dies bedeutet gleichzeitig die zunehmende Entkopplung der beiden Oberflächen, die in dem Slab stattfindet. Die Aufspaltung ist selbst bei einem sehr dicken Slab mit 43 Lagen noch endlich. In Aluminium klingen die Oberflächenzustände sehr langsam ab, brauchen viele Atomlagen, um abzufallen.

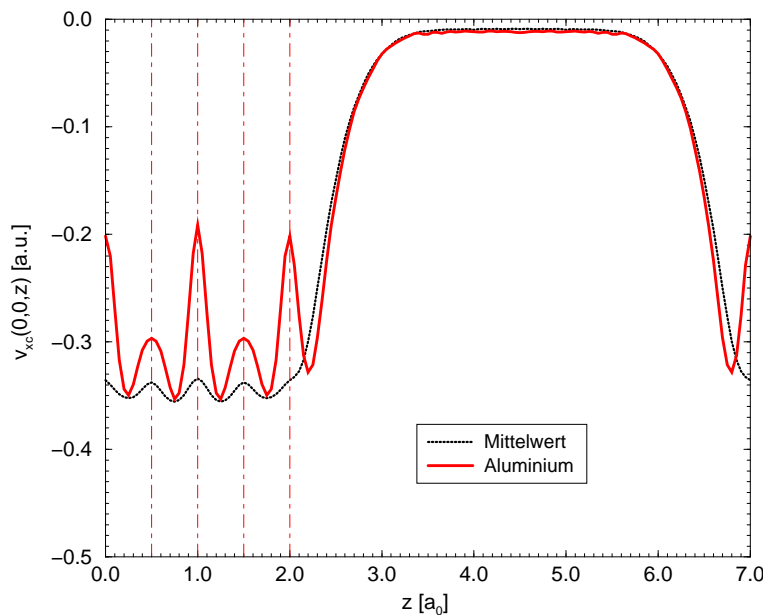
Die Strich-Punkt-Linie im oberen Panel markiert den experimentellen Wert des Oberflächenzustandes. Während sich die energetische Lage mit zunehmender Slabdicke so gut wie gar nicht mehr ändert, zeigt die Aufspaltung eine starke Abhängigkeit von der Dicke des Slabs. Dabei ist das Verhalten jedoch nicht linear, sodaß man schon mit relativ dünnen Slabs ab etwa 25 Lagen nur noch eine kleine Änderung der Aufspaltung beobachtet. Hieraus leitet sich für diesen Oberflächenzustand eine Abklingtiefe von etwa 12 Atomlagen ab.

### 5.1.2 Das Austausch-Korrelationspotential

Für alle im folgenden gerechneten Oberflächen werden die zugehörigen Austausch-Korrelationspotentiale gezeigt, da sie den wichtigsten und zugleich auch stärksten Beitrag zum effektiven Potential darstellen. Das effektive Potential setzt sich aus den beiden klassischen Coulomb-Anteilen des ionischen und elektronischen Beitrages und dem Austausch-Korrelationsanteil zusammen. Es gilt, wie schon erwähnt

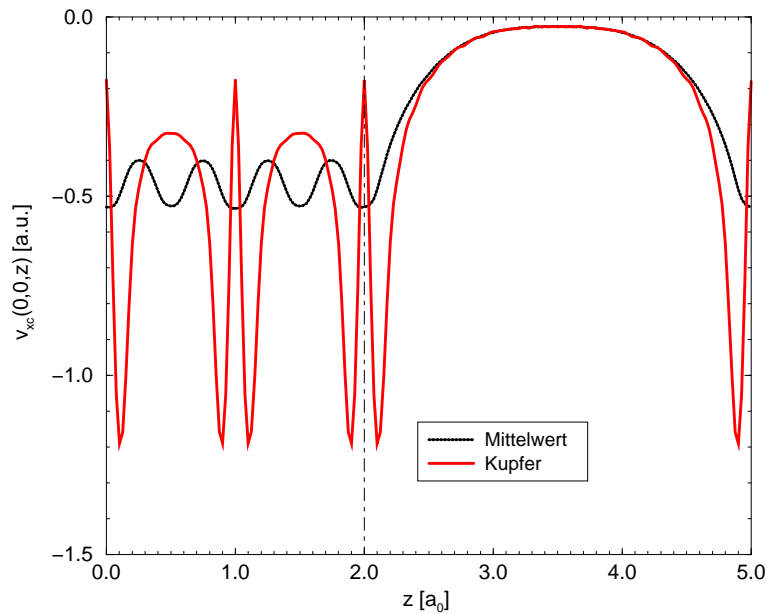
$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ion}} + v_{\text{ee}} + v_{\text{xc}} \quad . \quad (5.3)$$

Die beiden klassischen Anteile heben sich außerhalb eines kleinen Bereiches in der Oberflächenregion (Dipol) nahezu gegeneinander weg, sodaß hauptsächlich das Austausch-Korrelationspotential dem effektiven Potential seinen Charakter verleiht.



**Abbildung 5.8:** Das Austausch-Korrelationspotential von Al(100) 5 Lagen. Die Strich-Punkt-Linien markieren die Positionen der Atomlagen in z-Richtung.

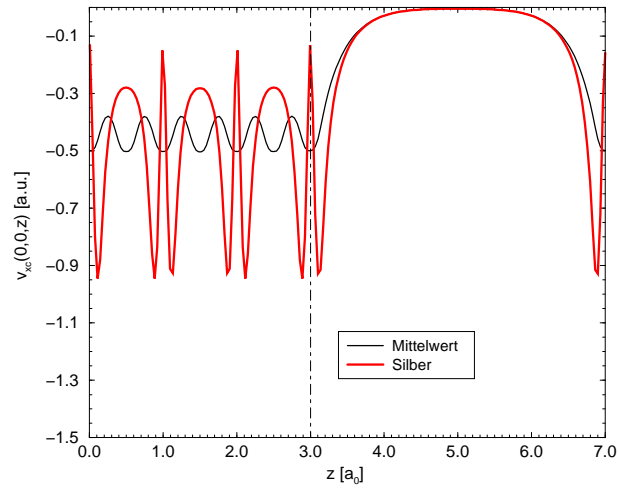




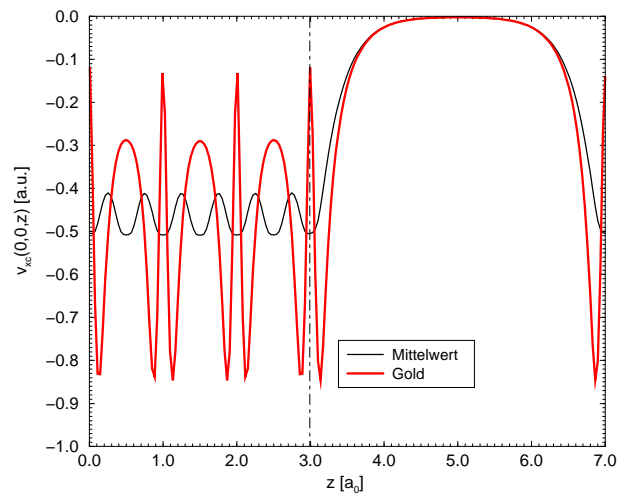
**Abbildung 5.9:** Das Austausch-Korrelationspotential von Cu(100) für einen Slab mit 5 Lagen. Die Strich-Punkt-Linie markiert die Position der Oberfläche des Slabs. Das über die x-y-Ebene gemittelte Potential oszilliert mit der Lagenzahl.

Abbildung (5.8) zeigt das Austausch-Korrelationspotential eines 5 Lagen Slabs entlang der z-Achse der Superzelle. Die Strich-Punkt-Linien markieren die Atomlagen. Die enggepunktete Linie zeigt das über die x- und y-Ebene gemittelte Potential entlang der z-Achse der Superzelle. Es oszilliert leicht mit der Länge des Lagenabstandes, sodaß man sogar die Lagen in z-Richtung bei  $z=0, 0.5a_0, a_0, 1.5a_0$  und  $2a_0$  abzählen kann. Sehr schön ist das exponentielle Abfallen des Potentials in den rechts liegenden Vakuumbereich hinein zu erkennen. Der Potentialwert im Inneren des Slabs stimmt gut mit dem des unendlichen Festkörpers in Abb. 3.2 überein. Abbildung (5.9) zeigt das Austausch-Korrelationspotential eines Cu(100) 5 Lagen Slabs. Die Strich-Punkt-Linie markiert hier die Oberfläche des Slabs. Aufgetragen wurde das nichtgemittelte Potential entlang der z-Achse, wobei  $x=0$  und  $y=0$  sind, und das über die x-y-Ebene gemittelte Potential. Deutlich tritt auch hier genau wie beim unendlich ausgedehnten Festkörper die für Kupfer typische starke Lokalisierung auf. Sehr schön ist auch hier der exponentielle Abfall in den Vakuumbereich hinein erkennbar.

Das gemittelte Potential ist auf Grund der starken Lokalisierung viel schwächer als das nichtgemittelte Potential. Die Austausch-Korrelationspotentiale von Silber in



**Abbildung 5.10:** Das Austausch-Korrelationspotential von Ag(100) berechnet mit 7 Lagern. Es gilt das gleiche wie für Cu.

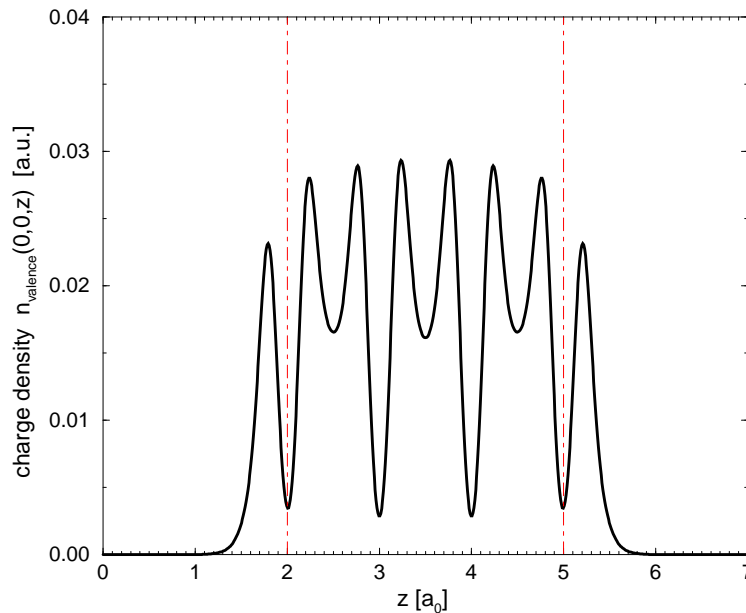


**Abbildung 5.11:** Das Austausch-Korrelationspotential von Au(100) ebenfalls berechnet mit 7 Lagern. Auch hier gilt das gleiche wie für Cu.

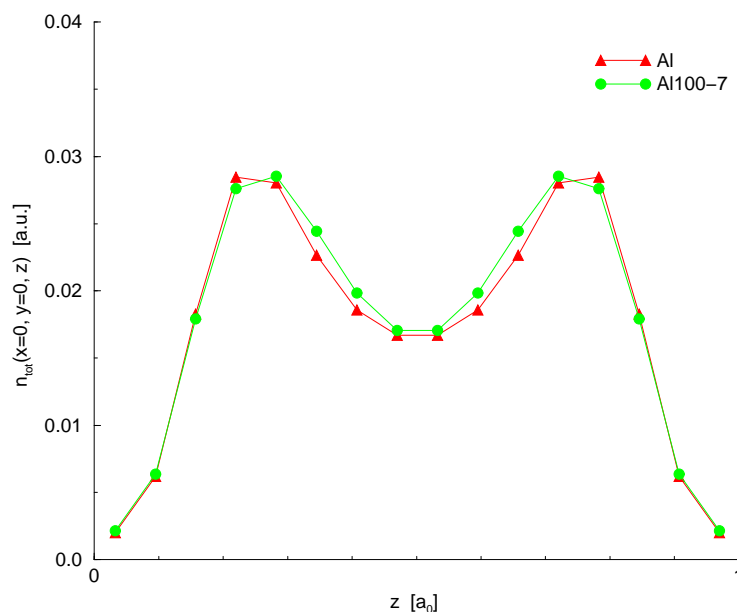
Abbildung (5.10) und Gold in Abbildung (5.11) zeigen ein ähnliches Verhalten wie bei Kupfer. Allerdings sind sie ein wenig schwächer. Die Ursache hierfür ist ihre etwas größere Gitterkonstante.

### 5.1.3 Die elektronische Dichte

Abbildung (5.12) zeigt die elektronische Dichte eines 7-Lagen Aluminiumslabs entlang der z-Achse der Superzelle für  $x=0$  und  $y=0$ . Die Strich-Punkt-Linien markieren die Oberflächen des Slabs, der zwischen ihnen liegt und sowohl rechts, wie auch links von Vakuum begrenzt wird. An den Gitteratomen selbst ist die Dichte geringer als in den Zwischenräumen zwischen ihnen. Dies rührt von der Orthogonalität zwischen den Wellenfunktionen der Valenzelektronen und denen der Rumpfelektronen. Deutlich ist hier wieder die *ab-initio*-Charakteristik zu erkennen und man kann sogar gut die Lagen abzählen, wobei die Atome auf den Flächenmitten des fcc-Gitters im Gegensatz zu denen, die direkt auf der Linie  $(0,0,z)$  liegen, auf Grund ihrer größeren Distanz für einen geringeren Abfall der Dichte sorgen. Auch hier sieht man, genau wie beim Austausch-Korrelationspotential, einen exponentiellen Abfall der Dichte ins Vakuum nach rechts und links hinein. Man muß sich das ganze periodisch nach  $-z$  und  $+z$  in beide Richtungen fortgesetzt vorstellen.



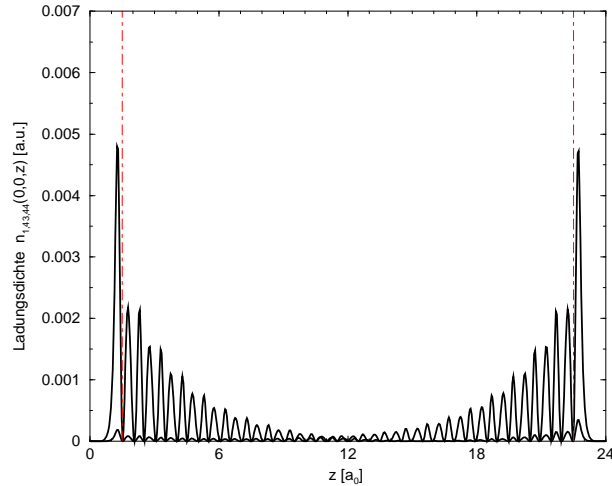
**Abbildung 5.12:** Die Valenzladungsdichte von Al(100) berechnet mit Hilfe eines Slabs mit 7 Lagen. Die Dichte benötigt etwa 3 Atomlagen, um sich auf ihren Volumenwert einzuschwingen.



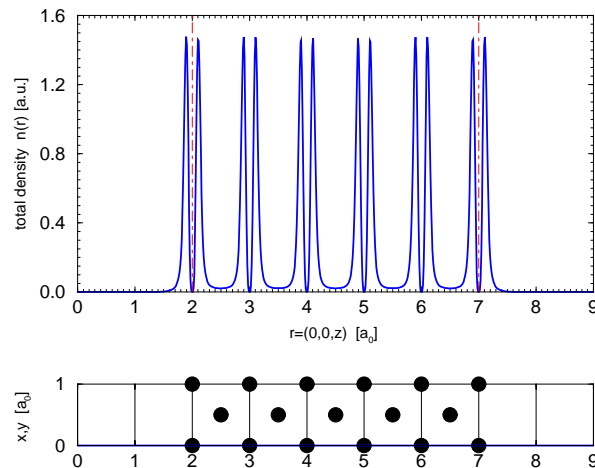
**Abbildung 5.13:** Die Valenzladungsdichte von Al(100) berechnet mit einem Slab mit sieben atomaren Lagen (Kreise) im Vergleich zur Valenzladungsdichte des unendlich ausgedehnten Al-Festkörpers (Dreiecke). Dabei wurde die Dichte des Slabs über eine Atomperiode im Zentralbereich des Slabs aufgetragen.

Wie gut die Übereinstimmung zwischen der Gesamtdichte der Valenzelektronen (Valenzladungsdichte) eines Slabs mit sieben Lagen 7 der Superzelle und der des unendlichen ausgedehnten Festkörpers ist, wird in der folgenden Abbildung deutlich. In Abbildung (5.13) ist die elektronische Dichte des zentralen Slabbereichs eines Slabs mit sieben atomaren Lagen (markiert durch die Kreise) gegen die elektronische Dichte des unendlichen Festkörpers (markiert durch die Dreiecke) über die Länge  $a_0=7.653$  a.u. einer Elementarzelle aufgetragen. Klar zu erkennen ist, daß der Slab bereits nach etwa 3 atomaren Lagen, dort beginnt der zentrale Slabbereich für den Slab mit sieben Lagen, nahezu Volumenverhalten zeigt. Abbildung (5.14) zeigt die elektronische Dichte des Oberflächenzustandes am  $\bar{\Gamma}$  Punkt bei  $-2.8$  eV für einen Slab von 43 Lagen Dicke. Die Dichte fällt bei Aluminium im Inneren des Slabs wie schon erwähnt nur sehr langsam ab. Hieran ist sehr deutlich zu sehen, daß an eine Entkopplung der beiden Oberflächen bei geringeren Lagenzahlen nicht zu denken ist. Selbst mit 43 Lagen ist dies noch nicht vollständig erreicht. Allerdings ist die Kopplung nur noch sehr schwach.

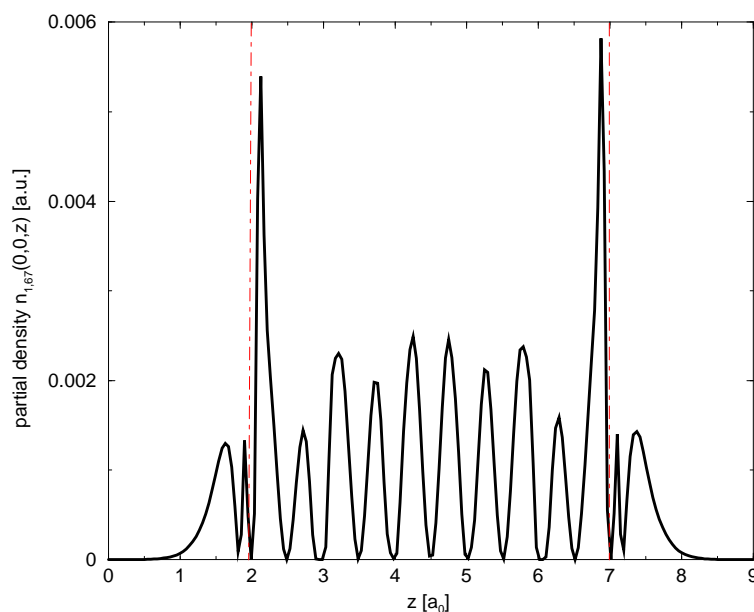
Abbildung (5.15) zeigt die Valenzladungsdichte eines Cu(100) Slabs mit 11 atomaren Lagen. Der Slab liegt wieder in der Mitte der Superzelle. Das Vakuum befindet



**Abbildung 5.14:** Die elektronische Dichte eines Oberflächenzustandes von Al(100) berechnet 43 Lagen Atomen. Die Strichpunktlinien markieren die beiden Oberflächen des Slabs, der bezüglich der  $z$ -Achse zwischen ihnen liegt. Deutlich ist der langsame Abfall der Dichte im Inneren des Slabs zu erkennen, der zur Aufspaltung der Energiebänder in der zugehörigen Bandstruktur führt. Es werden ca. 12 Atomlagen für das Abklingen benötigt.



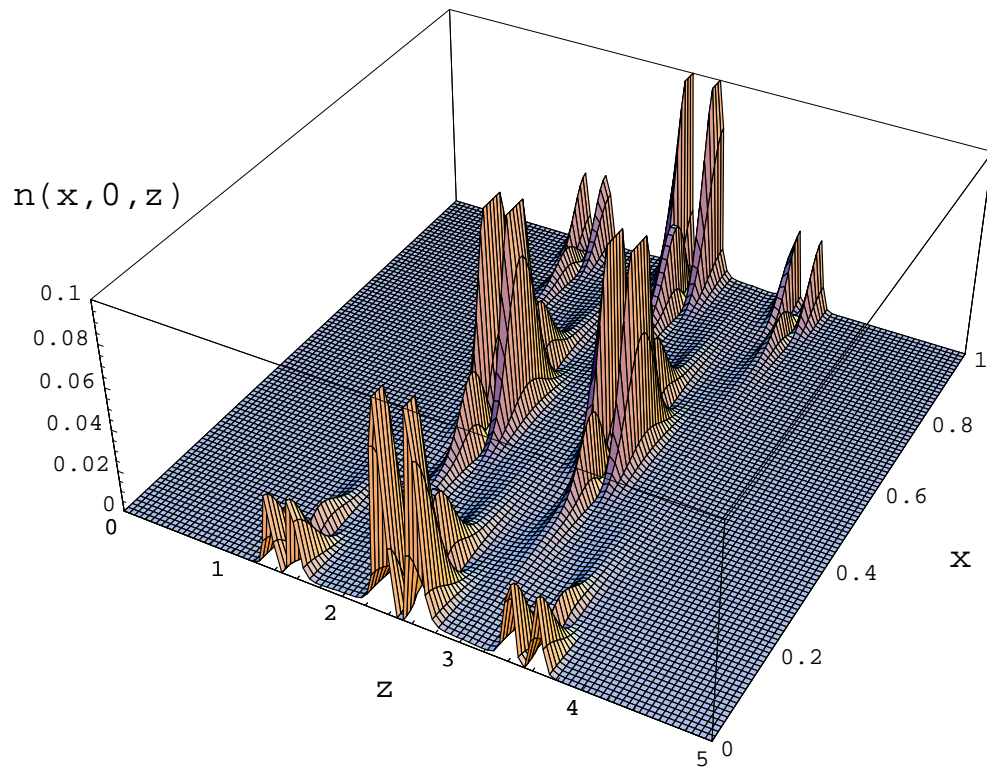
**Abbildung 5.15:** Die Valenzladungsdichte von Cu(100) berechnet mit Hilfe von 11 Lagen Atomen, aufgetragen entlang der  $z$ -Achse der Superzelle, die symbolisch im unteren Teil in ihrer Seitenansicht gezeigt wird. Die Kreise stellen die Atome dar und man kann sehr gut die fcc-Struktur erkennen.



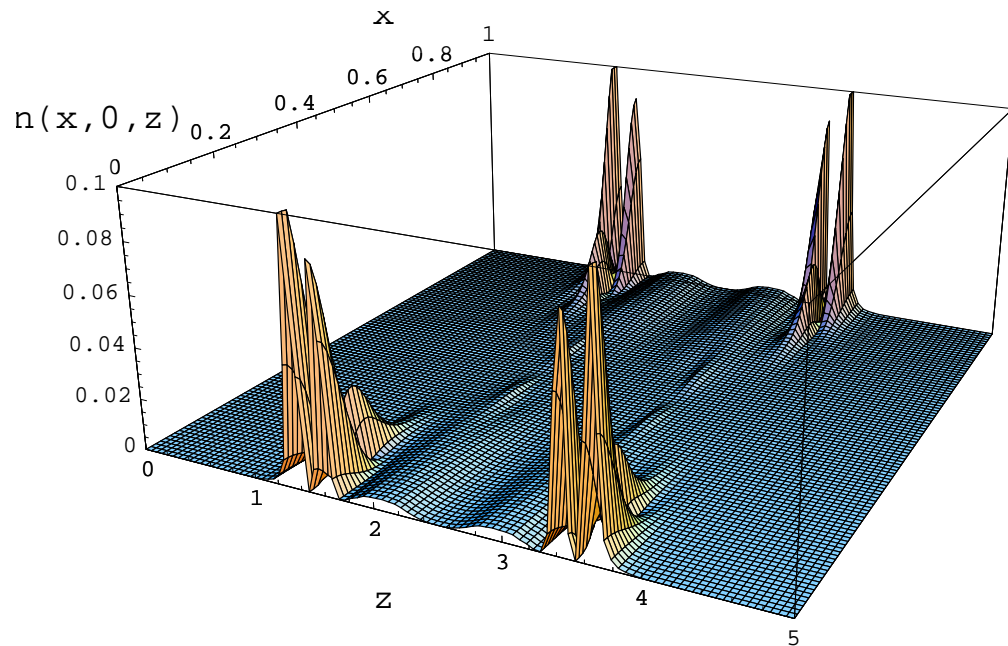
**Abbildung 5.16:** Elektronische Dichte des Oberflächenzustandes bei 1.13 eV oberhalb der Fermi-Energie  $E_F$  von Cu(100) berechnet mit 11 Lagens Atomen am  $\bar{\Gamma}$  Punkt

sich rechts und links. Die beiden Oberflächen sind durch die gestrichelten Linien markiert. Die Dichte ist stark lokalisiert. Abbildung (5.16) zeigt die elektronische Dichte eines Oberflächenzustandes des Cu(100) Slabs am  $\bar{\Gamma}$  Punkt. Man kann sehr schön erkennen, daß die elektronische Dichte am Rand von größerer Intensität ist als im Inneren des Slabs, das typische Merkmal des Oberflächenzustandes.

Um einen besseren Eindruck über die räumliche Verteilung der elektronischen Dichte zu erhalten, wird für den  $\bar{X}$ -Punkt der Cu(100)-Oberfläche die elektronische Dichte eines Volumenzustandes in Abbildung (5.17) mit der eines Oberflächenzustandes in Abbildung (5.18) verglichen. Beide Zustände sind sehr schön ausgebildet und gehören zu einem 5 Lagenslab. Der Volumenzustand stammt aus einem der zahlreichen d-Bänder, die alle solche Zustände enthalten, unterhalb der Fermi-Energie.



**Abbildung 5.17:** Die elektronische Dichte eines Volumenzustandes von Cu(100) für einen Slab mit fünf Lagen Atomen berechnet unterhalb der Fermi-Energie am  $\bar{X}$  Punkt. Dabei sind  $x$  und  $z$  in Einheiten der Gitterkonstanten  $a_0$  angegeben und die elektronische Dichte in a.u. . Sehr gut erkennbar ist die Struktur der Dichte innerhalb der Superzelle. So ist beispielsweise die Dichte entlang der Oberfläche für  $z = 3.5a_0$  und  $0 \leq x \leq a_0$  keine Konstante, sondern folgt auf Grund der starken Lokalisierung den Atompositionen in gravierendem Maße.



**Abbildung 5.18:** Die elektronische Dichte des Oberflächenzustandes bei 1.5 eV von Cu(100) berechnet mit Hilfe von fünf atomaren Lagen am  $\bar{X}$  Punkt. Die Koordinaten  $x$  und  $z$  sind in Einheiten der Gitterkonstanten  $a_0$  angegeben und die elektronische Dichte  $n$  in atomaren Einheiten. Die Dichte zeigt genau wie in Abb. 5.17 starke Struktur. Die *ab-initio*-Behandlung, in der die ionische Struktur mit einbezogen wird, ist, wie man sehen kann, für eine detaillierte Beschreibung unerlässlich.



### 5.1.4 Die Lebensdauer

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände. Dazu ist im unendlich ausgedehnten Festkörper die Spektralfunktion des betreffenden Zustandes bestimmt worden. Aus der Breite der Quasiteilchenanregung ließ sich anschließend die zugehörige Lebensdauer berechnen.

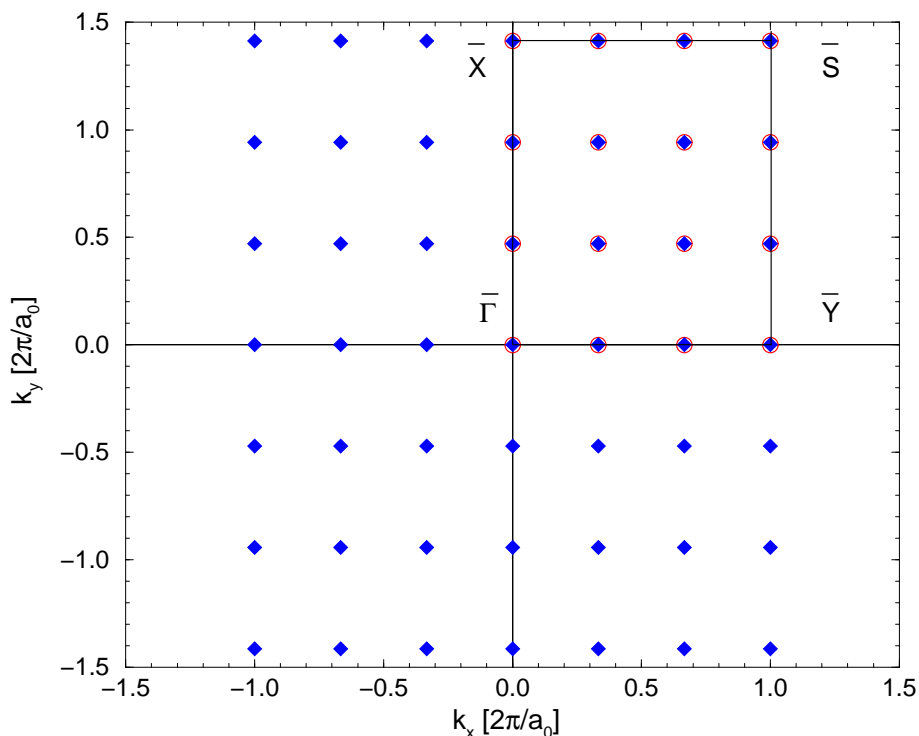
Für die Oberfläche, insbesondere Oberflächenzustände hat sich dieser Weg aus den in Kap. 3 erwähnten Gründen als nicht beschreibbar erwiesen. Aus den bereits dargelegten Gründen und unter Berücksichtigung der sorgfältig betrachteten Randbedingungen ist für Oberflächenzustände eine andere Vorgehensweise bei der Bestimmung der zugehörigen Lebensdauer gewählt worden. Tabelle 5.1 zeigt die Lebensdauern für eine Reihe von Zuständen der (100)-Oberfläche, die auf diese Art berechnet wurden.

**Tabelle 5.1:** Energetische Lage und Lebensdauern einiger Zustände der (100)-Oberfläche.

Oberfläche	Punkt	Energie [eV]	$\tau$ [fs]	$\tau_{bulk}$ [fs]
Al(100)	$\bar{\Gamma}$	-2.8	9.8	-
Cu(100)	$\bar{\Gamma}$	1.13	40.44	40
Cu(100)	$\bar{\Gamma}$	4.05	7.03	3.34
Cu(100)	$\bar{X}$	3.05	11.6	10
Ag(100)	$\bar{X}$	3.07	1.8	-
Ag(100)	$\bar{X}$	3.04	1.84	-
Ag(100)	$\bar{\Gamma}$	1.49	6.4	-

Dabei ist zu erkennen, daß trotz vergleichbarer Energien die Lebensdauer beispielsweise für Cu und Ag sehr unterschiedlich ausfallen. Generell scheint es der Fall zu sein, daß Zustände in Cu länger leben als in Ag. Da die betrachteten Oberflächenzustände in der zugehörigen Bandstruktur jeweils am Boden der Bänder liegen, die sie enthalten, können sie nur in Volumenzustände zerfallen. Hieraus und auch aus dem Überlapp der Oberflächenzustände mit den Volumenzuständen erklärt sich die vergleichbare Größenordnung der Lebensdauern im Vergleich mit dem Wert der Lebensdauern des unendlich ausgedehnten Festkörpers, der nur Volumenzustände besitzt. Unseres Wissens nach existieren für Oberflächenzustände dieser Oberfläche keine experimentellen Daten, sodaß diesbezüglich kein Vergleich durchgeführt werden kann.

## 5.2 Die (110)-Oberfläche, 2D Brillouinsche Zone



**Abbildung 5.19:** Die BZ der (110)-Oberfläche, BZ- und IBZ-Punkte sowie die Hochsymmetriepunkte  $\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{X}$ ,  $\bar{S}$  und  $\bar{Y}$ . Die BZ ist rechteckig und verfügt damit über verschieden lange Seiten, da die sie aufspannenden Vektoren, die senkrecht aufeinander stehen, nicht gleichlang sind.

Abbildung (5.19) zeigt die BZ der (110)-Oberfläche und die für diese Oberfläche charakteristischen Hochsymmetriepunkte. Auch hier sind wieder die Punkte der IBZ mit zusätzlichen Kreisen markiert. Die Gittervektoren der x-y-Ebene liegen parallel zur x- und y-Achse und unterscheiden sich in ihren Längen um einen Faktor  $\sqrt{2}$ . Dies führt im reziproken Raum zu den reziproken Gittervektoren

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= (1, 0, 0) \quad , \\ \vec{b}_2 &= (0, 1, 0) \quad ,\end{aligned}\tag{5.4}$$

wobei  $\vec{b}_1$  in Einheiten von  $\frac{2\pi}{a_0}$  und  $\vec{b}_2$  in Einheiten von  $\frac{2\pi\sqrt{2}}{a_0}$  angegeben ist. Die BZ sowie die IBZ werden dadurch rechteckig, was im Gegensatz zur (100)-Oberfläche

hier zu 4 Hochsymmetriepunkten in der IBZ führt. Die Hochsymmetriepunkte sind durch die reziproken Gittervektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  in folgender Weise gegeben

$$\begin{aligned}\bar{\Gamma} &= (0, 0, 0) \quad , \\ \bar{X} &= \frac{1}{2} \vec{b}_2 \quad , \\ \bar{Y} &= \frac{1}{2} \vec{b}_1 \quad , \\ \bar{S} &= \frac{1}{2} (\vec{b}_1 + \vec{b}_2) \quad .\end{aligned}\tag{5.5}$$

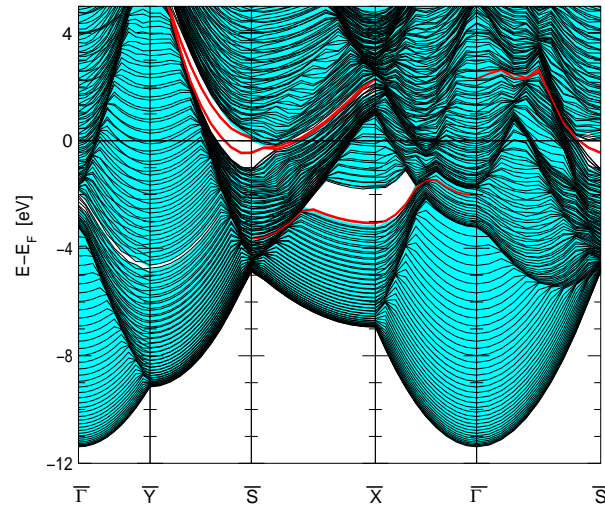
Diese Punkte, sowie ihre Verbindungslinien werden in den folgenden Bandstrukturen auftreten.

### 5.2.1 Die Bandstruktur

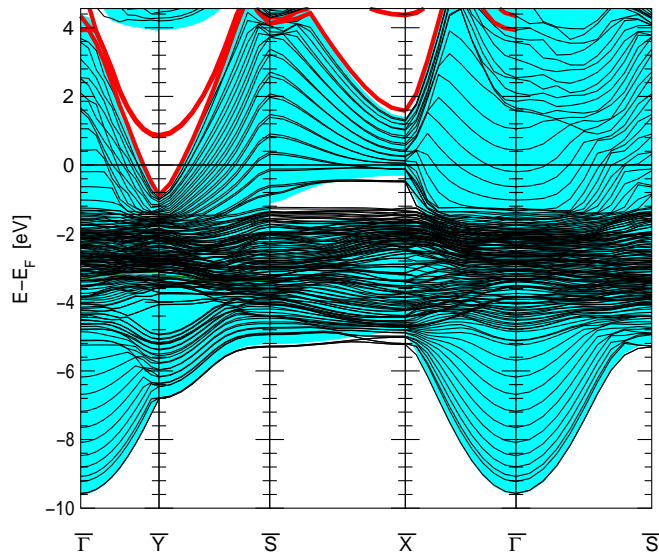
Abbildung (5.20) zeigt die Bandstruktur eines Aluminium-Slabs mit 59 atomaren Lagen der (110)-Oberfläche. Auch hier treten durch die Projektion von der dreidimensionalen BZ in die zweidimensionale BZ genau wie bei der (100)-Oberfläche charakteristische Bandlücken auf. Eine große läuft bei  $\bar{S}$  unterhalb der Fermi-Energie beginnend nach höheren Energien oberhalb der Fermi-Energie aus, wenn man sich in Richtung  $\bar{Y}$  bewegt. Eine zweite liegt leicht parabolisch mit der Breite von etwa 1.2 eV um  $\bar{X}$  unterhalb der Fermi-Energie bei etwa -2.4 eV. Die schmale parabolische Bandlücke um  $\bar{Y}$  bei etwa -4.7 eV unterhalb der Fermi-Energie soll im folgenden nicht weiter betrachtet werden.

Die dritte Bandlücke bei  $\bar{S}$  am rechten Rand der Bandstruktur, direkt unterhalb der Fermi-Energie wird auch nicht weiter betrachtet, da sie direkt am  $\bar{S}$  Punkt dieselbe Charakteristik aufweist wie die erste am  $\bar{S}$  Punkt. Die Bänder des Slabs, die Oberflächenzustände enthalten, liegen besonders um  $\bar{S}$  deutlicher in den Bandlücken als es bei der (100)-Oberfläche der Fall ist. Dort waren sie am unteren Rand der Bandlücke zu finden. So ziehen sich beispielsweise zwei Bänder deutlich durch die Bandlücke bei  $\bar{S}$ . Die Rechnung für diesen Slab wurde mit einem Netz von  $11 \times 11 = 121$  Punkten in der BZ und einem cutoff von 18 Ry für die Darstellung der Wellenfunktionen durchgeführt. Die besetzte Bandbreite des Slabs liegt bei  $\Delta = 11.3$  eV und die Austrittsarbeit wurde mit  $\Phi = 4.2$  eV berechnet. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert  $\Phi_{exp} = 4.24$  eV von [Gre76] ist sehr gut.

In Abbildung (5.21) ist die Bandstruktur eines Kupferslabs mit 27 Lagen gezeigt. Deutlich sind die d-Bänder als breiter dunkler Streifen zwischen -2 eV und -4 eV unterhalb der Fermi-Energie zu erkennen. Die Bandstruktur weist große Bandlücken bei  $\bar{Y}$  und  $\bar{X}$  auf. Die Bandlücke bei  $\bar{Y}$  beginnt bei ca. -1 eV unterhalb der Fermi-Energie und reicht hoch bis ca. 4 eV oberhalb der Fermi-Energie. Ihr unterer Rand



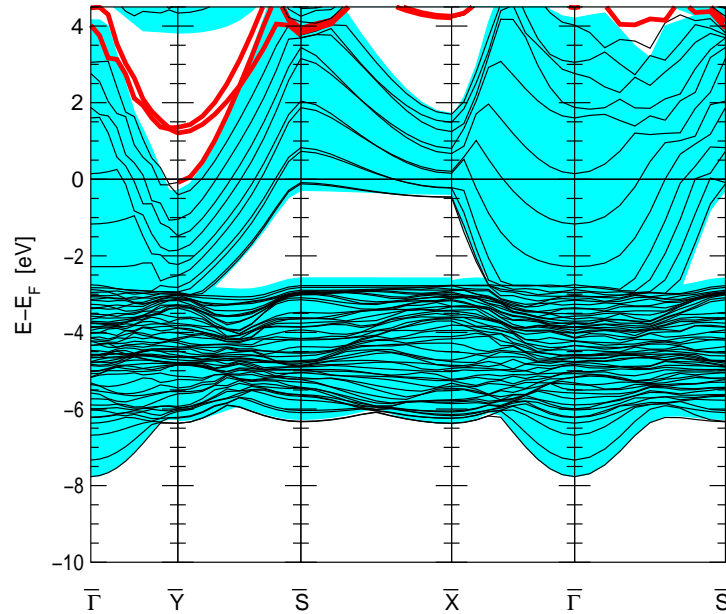
**Abbildung 5.20:** LDA Bandstruktur der (110)-Oberfläche für Aluminium berechnet für einen Slab mit 59 atomaren Lagen. Der schraffierte Hintergrund ist die aus drei Dimensionen in die zweidimensionale BZ projizierte Bandstruktur des unendlich ausgedehnten Kupferfestkörpers.



**Abbildung 5.21:** LDA Bandstruktur der (110)-Oberfläche für Kupfer berechnet für 27 atomare Lagen. Es gilt das gleiche wie in Abb. 5.20 aber für einen Cu-Slab mit 27 Lagen.

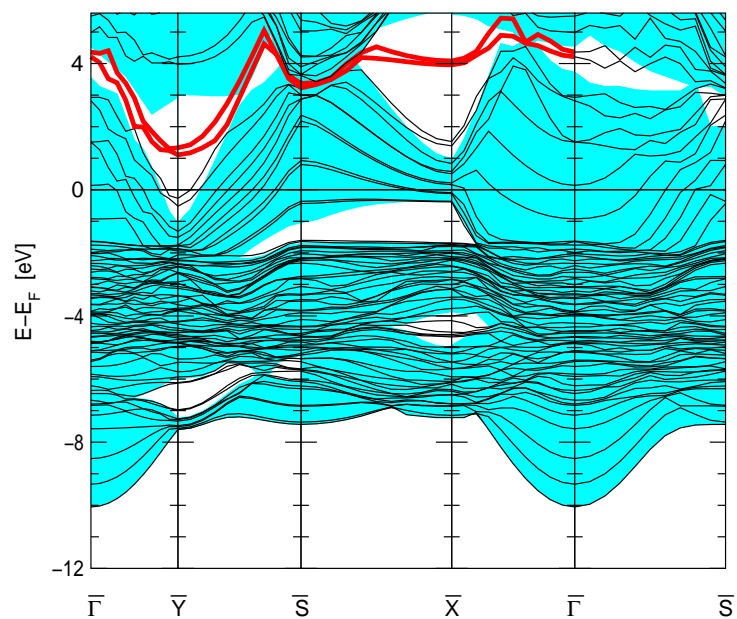
ist fast parabolisch und wird von einem Band gebildet, das Oberflächenzustände enthält. Die Bänder, die Oberflächenzustände enthalten, und das sind eine ganze

Reihe, sind wieder etwas dicker hervorgehoben. Zwei weitere Oberflächenbänder finden sich direkt in der Bandlücke und durchlaufen  $\bar{Y}$  bei etwa 1 eV. Die Bandlücke unterhalb der Fermi-Energie zwischen  $\bar{S}$  und  $\bar{X}$  enthält keine Oberflächenzustände. In der Bandlücke oberhalb der Fermi-Energie zwischen diesen beiden Punkten sind jedoch welche enthalten. Sie begrenzen die Bandlücke am oberen sowie am unteren Rand. Die Rechnung wurde mit einem Netz von  $6 \times 6 = 36$  Punkten in der BZ und einem cutoff von 60 Ry durchgeführt. Als besetzte Bandbreite ergab sich für den Kupferslab mit 27 Lagen  $\Delta = 9.54$  eV. Die Austrittsarbeit dieses Slabs wurde mit  $\Phi = 4.6$  eV berechnet. Der experimentelle Wert hierfür liegt nach [Qui93] bei  $\Phi_{exp} = 4.5$  eV. Insgesamt schmiegt sich, wie man sieht, die Bandstruktur des Slabs sehr gut an die projizierte Bandstruktur des unendlichen Festkörpers an.



**Abbildung 5.22:** LDA Bandstruktur der (110)-Oberfläche für Silber berechnet für einen Slab mit 11 Lagen Atomen. Hier gilt das gleiche wie für die Bandstruktur von Kupfer.

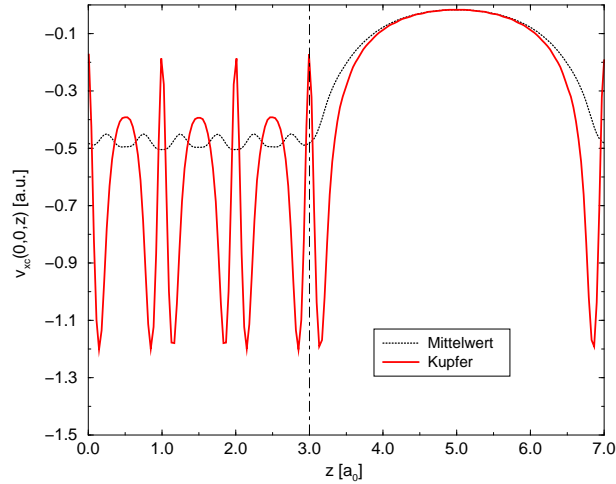
Die Abbildungen (5.22) und (5.23) zeigen die Bandstrukturen von Silber und Gold. Beide Rechnungen sind mit einem 11 Lagen Slab durchgeführt worden. Dabei wurde in beiden Fällen das gleiche Netz von  $6 \times 6 = 36$  Punkten in der BZ verwendet, da Konvergenztests ergeben haben, daß diese Punktdichte für diese Systeme ausreichend ist. Für Silber konnte der cutoff im Vergleich zu Kupfer um 10 Ry auf 50 Ry gesenkt werden. Für Gold mußte er wieder erhöht werden, auf den gleichen Wert von 60 Ry wie bei Kupfer.



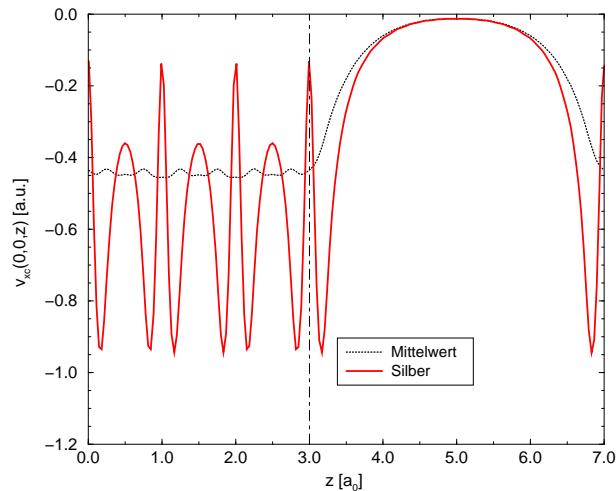
**Abbildung 5.23:** LDA Bandstruktur der (110)-Oberfläche für Gold berechnet für 11 Lagen Atome.

## 5.2.2 Das Austausch-Korrelationspotential

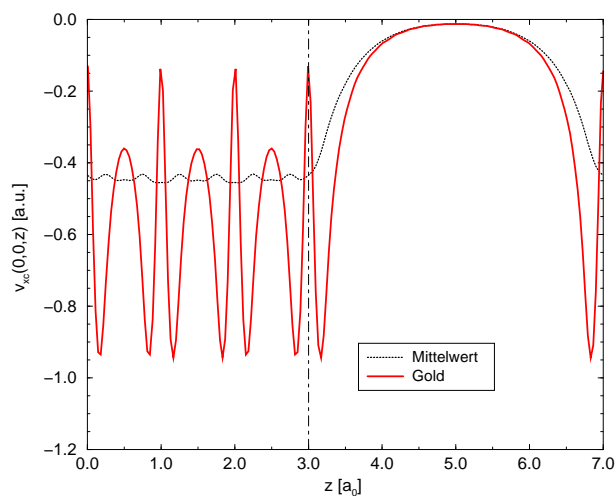
Abbildungen (5.24), (5.25) und (5.26) zeigen das Austausch-Korrelationspotential von Slabs mit 7 Lagen Atomen für die Oberflächen Cu(110), Ag(110) und Au(110). Die Strich-Punkt-Linien markieren jeweils wieder die Position der Oberfläche. Genau wie bei der (100)-Oberfläche ist das Potential von Kupfer wie dort schon begründet wieder am stärksten von allen Edelmetallen. Das gemittelte Potential fällt etwas früher ins Vakuum hin ab als das nichtgemittelte. Dabei ist es aber etwas langsamer im Abfallen. Die dichtere Lage der Atome im Slab sorgt dafür, daß das gemittelte Potential zum einen etwas glatter ist und zum anderen wie deswegen auch zu erwarten geringfügig stärker als für die (100)-Oberfläche ist. Augenfällig ist die starke Diskrepanz zwischen dem gemittelten und dem nichtgemittelten Potential, die um die Atompositionen bei  $z = 0, 1, 2, 3, 7 a_0$  bis zu 200 % beträgt. Dieses Ergebnis unterstreicht die Notwendigkeit der *ab-initio*-Behandlung erneut. Die Überschätzung durch das gemittelte Potential ist zwischen den Atompositionen bedeutend geringer als die Unterschätzung in der unmittelbaren Umgebung der Atome, so daß man in der Behandlung im Rahmen des Jelliummodells, in der das Potential im Inneren des Slabs als Konstante angesetzt wird, sehr weit von der Wirklichkeit entfernt ist.



**Abbildung 5.24:** Das Austausch-Korrelationspotential eines Cu(110)-Slabs mit 7 Lagern. Die Strich-Punkt-Linie markiert die Position der Oberfläche des Slabs, der zwischen  $z=0$  und  $z=3a_0$  liegt. Der rechte Bereich ( $z \geq 3a_0$ ) ist Vakuum. In der unmittelbaren Umgebung der Atome nimmt das Potential betragsmäßig große Werte an.



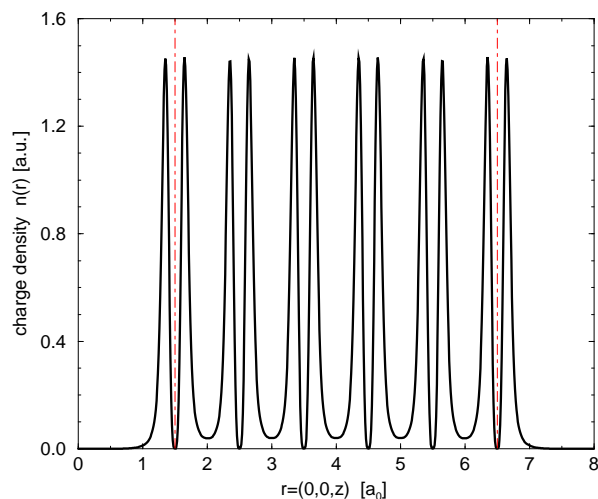
**Abbildung 5.25:** Das Austausch-Korrelationspotential eines Ag(110)-Slabs mit 7 Lagern. Es gilt hier das gleiche wie für Cu(110) in Abb. 5.24.



**Abbildung 5.26:** Das Austausch-Korrelationspotential eines Au(110)-Slabs mit 7 Lagen. Auch hier gilt das gleiche wie für Cu(110) in Abb. 5.24.

### 5.2.3 Die elektronische Dichte

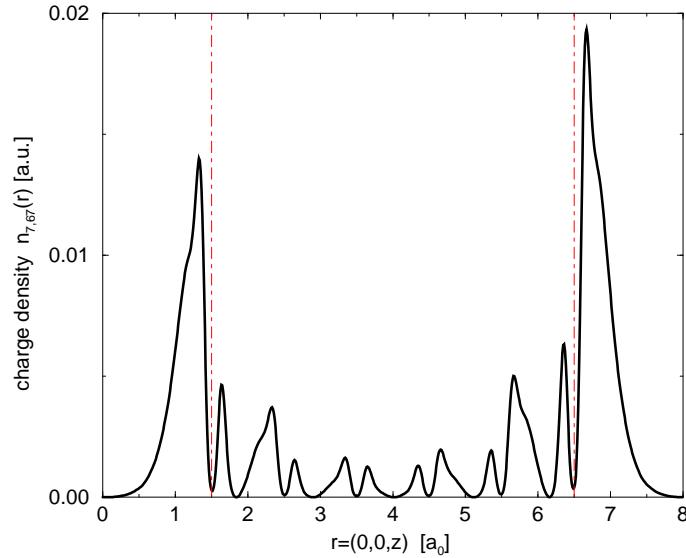
Hier sollen die elektronischen Dichten der (110)-Oberfläche behandelt werden. Abbildung (5.27) zeigt die elektronische Dichte eines Cu(110)-Slabs mit 11 Atomlagen.



**Abbildung 5.27:** Die elektronische Valenzdichte für Cu(110) 11 Lagen. Die Strich-Punkt-Linien markieren die Positionen der beiden Slaboberflächen. Der Slab liegt mittig von zwei gleichgroßen Vakuumpolstern eingepackt in der Superzelle.

Deutlich ist wieder die starke Lokalisierung um die Atome zu erkennen, insbesondere





**Abbildung 5.28:** Die elektronische Dichte eines Oberflächenzustandes von Cu(110) berechnet für 11 Lagen. Die Dichte ist hauptsächlich an den Oberflächen lokalisiert und fällt in das Innere des Slabs von den beiden Oberflächen her ab. Dieses Verhalten ist typisch für einen Oberflächenzustand.

die Zwillingsspeaks, die hauptsächlich durch die d-Elektronen hervorgerufen werden. Zwischen den Atomen fällt die Dichte sehr stark ab. Die Dichte setzt sich aus vielen Einzeldichten der einzelnen Zustände zusammen. Um dies zu verdeutlichen, soll als nächstes die elektronische Dichte eines einzelnen Zustandes betrachtet werden. In Abbildung (5.28) wird für den 11-Lagen Slab von Kupfer die elektronische Dichte des Oberflächenzustandes bei 1.46 eV am  $\bar{Y}$ -Punkt gezeigt. Sehr schön zu erkennen ist die große Intensität der Dichte an den beiden Oberflächen, sowie ihr Abfall in das Innere des Slabs hinein, der nach etwa 3 Atomlagen für diesen Zustand fast vollständig erreicht ist. Die Dichte ist zum größten Teil direkt an den Oberflächen lokalisiert. Dies ist das typische Dichteverhalten eines Oberflächenzustandes.

#### 5.2.4 Die Lebensdauer

Die Tabelle 5.2 zeigt verschiedene Oberflächenzustände der (110)-Oberfläche, für die Lebensdauern berechnet worden sind. Dabei ist zu sehen, daß Zustände, die nahe an der Fermi-Energie liegen, eine höhere Lebensdauer aufweisen als weiter entfernte. Dies wird auch in der FLT vorhergesagt.

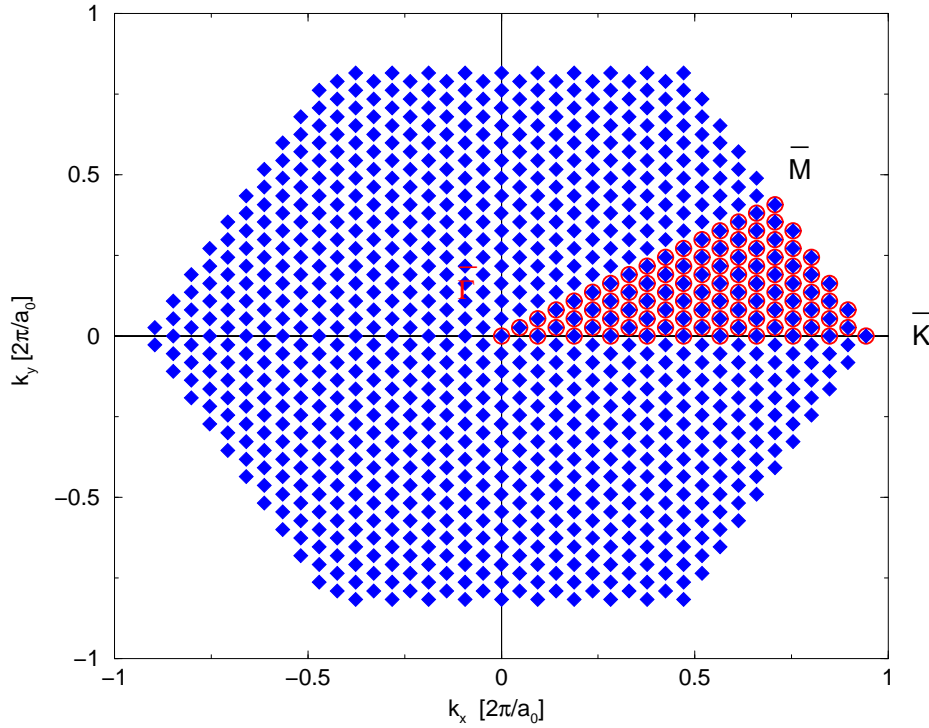
**Tabelle 5.2:** Lebensdauern einiger Zustände der (110)-Oberfläche im Vergleich zu Lebensdauern des unendlich ausgedehnten Festkörpers bei vergleichbaren Energien in dieser Richtung

Oberfläche	Punkt	Energie [eV]	$\tau$ [fs]	$\tau_{bulk}$ [fs]
Al(110)	$\bar{X}$	-2.81	18	13.03
Cu(110)	$Y$	-0.49	82	-
Cu(110)	$\bar{Y}$	1.46	17.61	19.94
Cu(110)	$\bar{Y}$	1.55	11.63	16.56
Cu(110)	$\bar{X}$	1.66	8.8	15.21
Ag(110)	$Y$	-0.04	260.45	-
Ag(110)	$Y$	1.49	4.86	-
Ag(110)	$\bar{Y}$	1.67	4.30	-

Auch hier sind die Zustände in Cu bei vergleichbaren Energien deutlich langlebiger als in Ag. Die Lebensdauern von Volumenzuständen liegen auch hier in der gleichen Größenordnung wie die der Oberflächenzustände. Allerdings ist hier die absolute Abweichung bedeutend größer als es für die (100)-Oberfläche der Fall war. Auch für diese Oberfläche liegen unseres Wissens nach keine experimentellen Ergebnisse für die Lebensdauer von Oberflächenzuständen vor, sodaß nicht verglichen werden kann.

### 5.3 Die (111)-Oberfläche, 2D Brillouinsche-Zone

In Abbildung (5.29) ist die BZ der (111)-Oberfläche zu sehen. Auch hier gibt es wieder charakteristische Hochsymmetriepunkte. Die IBZ Punkte sind mit Kreisen markiert und bilden in dieser Rechnung ein Dreieck oberhalb der positiven  $k_x$ -Achse. Das Monkhorst-Pack-Netz enthält  $30 \times 30 = 900$  Punkte in der BZ und 90 Punkte in der IBZ. Deutlich zu sehen ist die hexagonale Struktur der Grundfläche mit den Seitenlängen  $\frac{2\pi\sqrt{2}}{a_0}$ . Das Punktenetz weist, wie man sieht, auf den begrenzenden Seiten der Grundfläche der BZ einige Löcher auf. Der Grund hierfür sind die Winkel zwischen den begrenzenden Geraden der IBZ. Sie machen es unmöglich, ein lückenloses äquidistantes und gleichverteiltes Punktenetz aufzusetzen. Um die Lücken klein zu halten muß man, so wie es hier auch getan worden ist, viele Punkte nehmen. Rechnungen dieser Oberfläche erfordern für ein gutes Punktenetz also eine hohe Punktedichte. Dies führt dazu, daß die Rechnung im Vergleich zu den beiden anderen Oberflächen des fcc-Gitters bezüglich der Punkte etwas aufwendiger ist. Die Symmetriepunkte sind gegeben durch die reziproken Gittervektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$ , die



**Abbildung 5.29:** BZ der (111)-Oberfläche mit Hochsymmetriepunkten

beide in der  $\vec{k}_x$ - $\vec{k}_y$ -Ebene liegen. Die beiden Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  stoßen durch die Seitenmitten zweier benachbarter Seiten des Sechsecks und sind gegeben durch

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad , \\ \vec{b}_2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0\right) \quad ,\end{aligned}$$

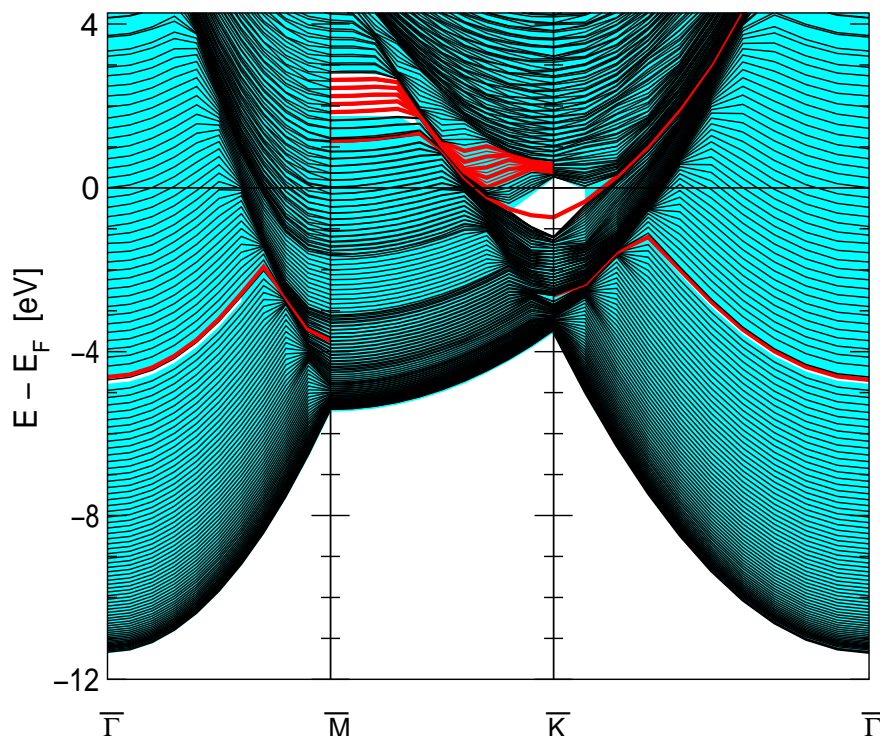
in Einheiten von  $\frac{2\pi\sqrt{2}}{a_0}$ .

Die Hochsymmetriepunkte ergeben sich aus diesen Vektoren wie folgt

$$\begin{aligned}\bar{\Gamma} &= (0, 0, 0) \quad , \\ \bar{M} &= \frac{1}{2} \vec{b}_1 \quad , \\ \bar{K} &= \frac{1}{3} (\vec{b}_1 + \vec{b}_2) \quad .\end{aligned}\tag{5.6}$$

### 5.3.1 Die Bandstruktur

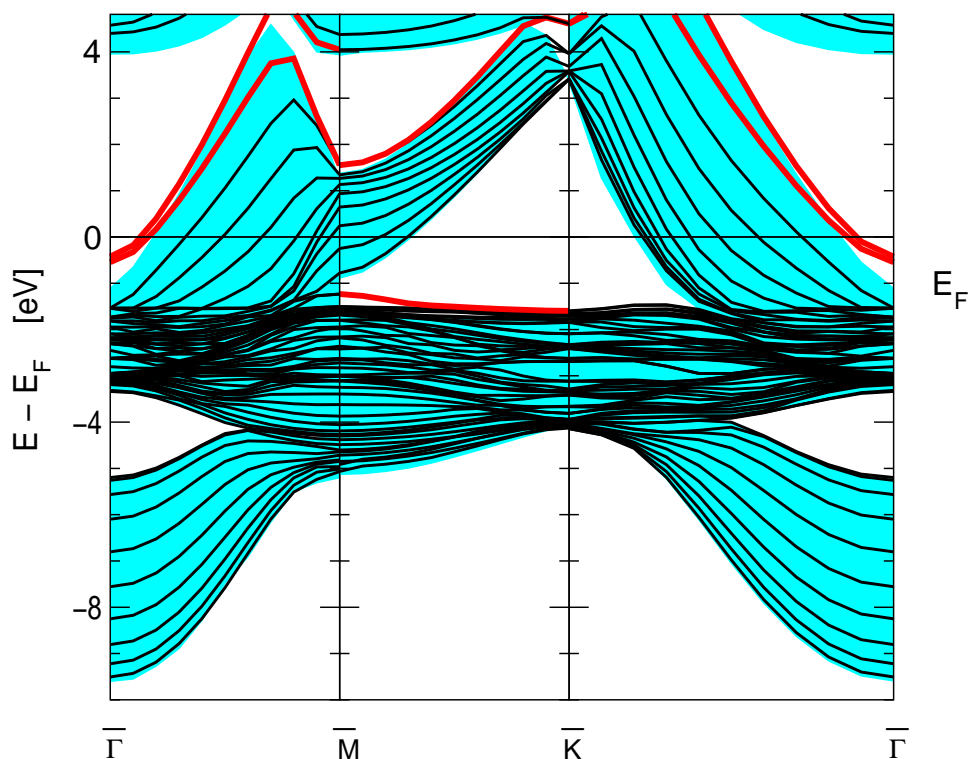
Als ersten Vertreter der (111)-Oberfläche zeigt Abbildung (5.30) die Bandstruktur von Aluminium. Es handelt sich um einen Slab mit 67 Atomlagen. In der Bandstruktur treten in der schattiert im Hintergrund gehaltenen Projektion vier Bandlücken auf. Eine sehr schmale am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt etwas oberhalb -5 eV, die zum Punkt  $\bar{M}$  hin ausläuft, eine ebenfalls sehr schmale um etwa -5 eV liegendes, wenn man vom  $\bar{\Gamma}$  Punkt aus Richtung  $\bar{K}$  geht und zwei deutlich größere bei  $\bar{M}$  um 2 eV und bei  $\bar{K}$  um -1 eV. Die Bandlücke bei  $\bar{M}$  ist reichlich mit unbesetzten Bändern gefüllt, während sich bei  $\bar{K}$  nur ein einziges besetztes Band hindurchzieht. Die Bänder in den Bandlücken gehören zu Oberflächenzuständen und sind deswegen etwas dicker und heller hervorgehoben als die anderen.



**Abbildung 5.30:** LDA Bandstruktur der (111)-Oberfläche für Aluminium berechnet für 67 Lagen

Für die Rechnung wurde ein cutoff von 10 Ry in der Entwicklung der Wellenfunktion verwendet. Als Punktenetz wurde ein Netz von  $12 \times 12 = 144$  Punkten in der BZ genommen, was wie schon erwähnt aus geometrischen Gründen notwendig ist. Die besetzte Bandbreite in dieser Rechnung beträgt 11.3 eV. Die Austrittsarbeit der (111)-Oberfläche von Aluminium wurde mit  $\Phi = 4.27$  eV in sehr guter Übereinstim-

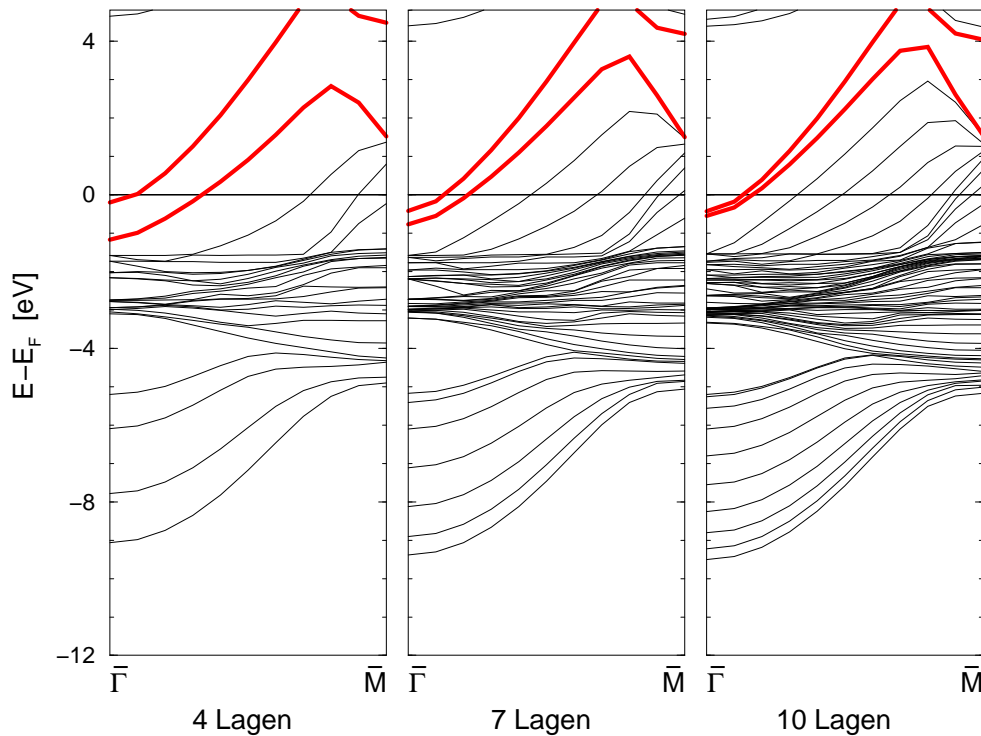
mung mit dem experimentellen Wert von  $\Phi_{exp} = 4.26$  eV [Gar77] berechnet.



**Abbildung 5.31:** LDA Bandstruktur der (111)-Oberfläche für Kupfer berechnet mit einem Slab mit 10 atomaren Lagen

Als zweiter Vertreter der (111)-Oberfläche soll in Abbildung (5.31) Kupfer vorgestellt werden. Die Bandstruktur gehört zu einem Slab mit 10 Atomlagen. Im Unterschied zu Aluminium treten hier sehr viele große Bandlücken auf. Die Bänder, die zu Oberflächenzuständen gehören, sind wieder dicker und heller hervorgehoben. Man findet sie in der Bandstruktur in der Bandlücke bei  $\bar{\Gamma}$  am unteren Rand bzw. zwischen  $\bar{M}$  und  $\bar{K}$  in der oberen Bandlücke am oberen und unteren Rand, sowie in der unteren Bandlücke am unteren Rand. Allerdings sind Bänder der Oberflächenzustände nicht in allen Bandlücken zu finden. So z.B. nicht in den Bandlücken am  $\bar{\Gamma}$  Punkt bei etwa -4 eV wenn man von ihr aus Richtung  $\bar{M}$  und Richtung  $\bar{K}$  geht. Abbildung (5.32) soll die Entwicklung der Bandstruktur speziell im Segment zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  für Slabs von 4, 7 und 10 Lagen Dicke zeigen. Dabei ist deutlich zu erkennen, daß die etwas dicker gezeichneten Bänder mit zunehmender Slabdicke besonders am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt deutlich aufeinander zulaufen, während sie ihre relative Lage am  $\bar{M}$ -Punkt kaum ändern. Ihr Auftreten bei verschiedenen Dicken zeigt, daß sie keine Erschei-

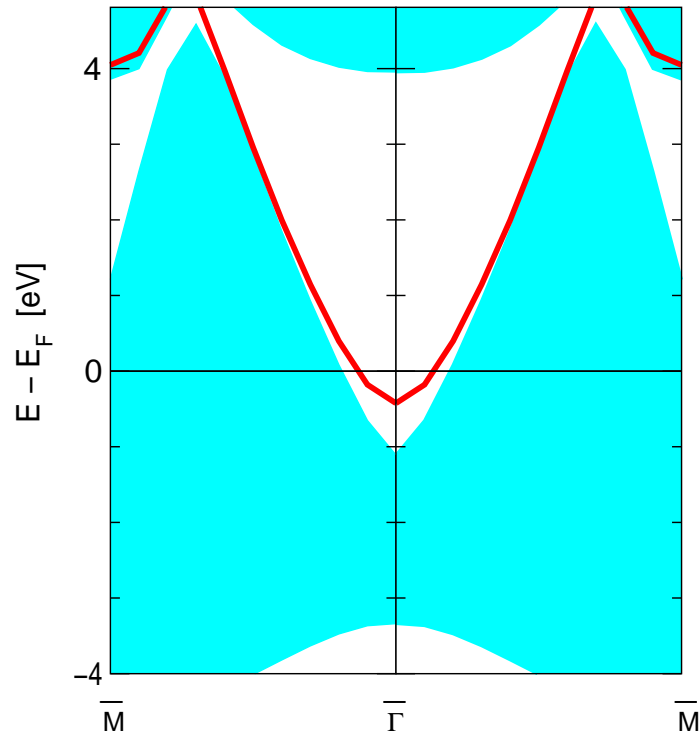
nung sind, die nur für den Slab mit 10 Lagen auftritt. Geht man zu noch größeren Dicken, so nähern sich die beiden Bänder immer weiter einander, um schließlich innerhalb der Bandlücke übereinanderzuliegen.



**Abbildung 5.32:** Bandstrukturvergleich der (111)-Oberfläche von Kupfer berechnet für die verschiedenen Dicken von 4, 7 und 10 Lagen

In der Umgebung des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes steckt hinter der Aufspaltung der beiden Bänder die Wechselwirkung der beiden Slaboberflächen. Experimentell wird dort nur ein Band nachgewiesen. Blickt man noch einmal auf Abbildung (5.31), so ist zu erkennen, daß diese beiden Bänder des Slabs bei etwa 1 eV oberhalb der Fermi-Energie mit der projizierten Bandstruktur in Fühlung gehen. Im gleichen Maße, wie sie sich den Volumenzuständen nähern, wächst auch ihre Aufspaltung, der Oberflächencharakter geht verloren und wird schließlich durch Volumencharakter ersetzt. Dichteuntersuchungen dieser beiden Bänder haben ergeben, daß bereits in der näheren Umgebung des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes der Charakterwandel eingeleitet wird und der reine Oberflächencharakter nur direkt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt selbst nachgewiesen werden kann. Abbildung (5.33) zeigt eine in der Literatur häufig anzutreffende Darstellung eines Ausschnittes aus der Bandstruktur der (111)-Oberfläche von Kupfer. Dabei wurde der Bandstruk-

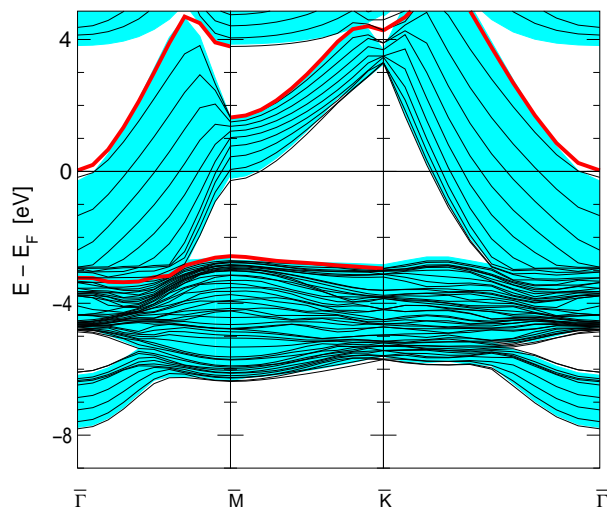
turteil zwischen  $\bar{\Gamma}$  und  $\bar{M}$  am  $\bar{\Gamma}$  Punkt gespiegelt und es entsteht ein symmetrisches Gebilde. Es zeigt das parabolische Oberflächenband des Shockley-Zustandes vor dem Hintergrund der projizierten Bandstruktur des unendlichen Festkörpers. Dieses Band ist experimentell sehr gut untersucht. Der Scheitelpunkt des Bandes liegt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bei etwa -0.5 eV unterhalb der Fermi-Energie. In der hier zu Grunde liegenden Rechnung beträgt die Dicke des Slabs ebenfalls 10 Atomlagen.



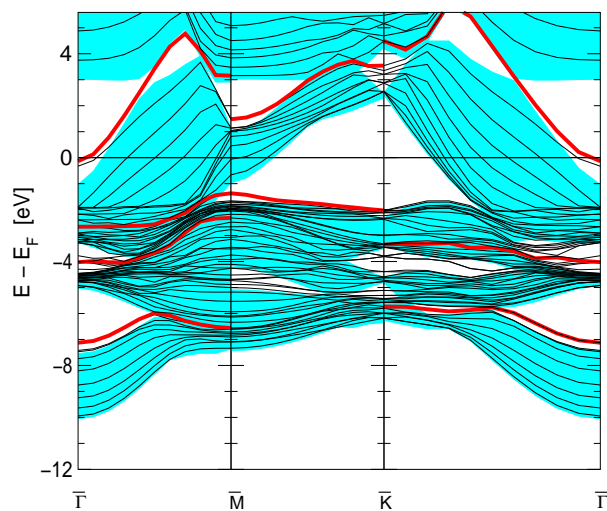
**Abbildung 5.33:** Parabolisches Oberflächenband von Kupfer, berechnet für 10 Lagen, um den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

Die Aufspaltung der beiden Oberflächenbänder, von denen nur das obere eingezeichnet ist, beträgt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt selbst für den Slab mit 10 Lagen noch  $\Delta=0.12$  eV. Das gleiche gilt vorgehend im wesentlichen auch für die (111)-Oberflächen von Silber und Gold, wo die Aufspaltung mit 0.2 eV in der gleichen Größenordnung ist. Als cutoff wurden in der Rechnung 60 Ry gewählt und es wurde ein Monkhorst-Pack-Netz von  $12 \times 12 = 144$  Punkten in der BZ verwendet. Die besetzte Bandbreite beträgt 9.5 eV. Für die Austrittsarbeit wurde  $\Phi = 4.81$  eV berechnet. Der experimentelle Wert liegt nach [Rie87] hier bei  $\Phi_{exp} = 4.88$  eV. Silber und Gold wurden ebenfalls mit 144 Punkten in der BZ gerechnet. Für Silber ergab sich bei einem cutoff von 40 Ry die besetzte Bandbreite zu 7.76 eV. Die berechnete Austrittsarbeit von  $\Phi = 4.86$  eV und der experimentelle Wert von  $\Phi_{exp} = 4.74$  eV liegen nicht weit auseinander.

Für Gold ergab sich mit einem cutoff von 60 Ry eine besetzte Bandbreite von 9.81 eV.



**Abbildung 5.34:** LDA Bandstruktur der (111)-Oberfläche für Silber, berechnet mit 10 Lagen.



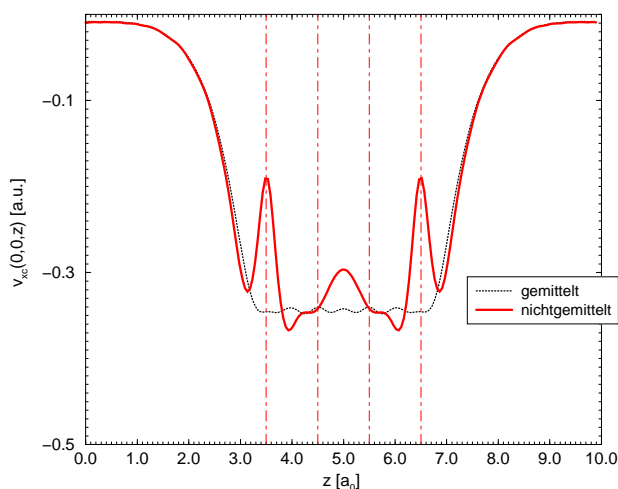
**Abbildung 5.35:** LDA Bandstruktur der 111-Oberfläche für Gold, mit einem Slab mit 10 Lagen ermittelt.

Die Berechnung der Austrittsarbeit für den 10 Lagenlab von Gold ergab  $\Phi = 5.59$  eV auf, was gut mit dem experimentellen Wert von  $\Phi_{exp} = 5.1$  eV, der von [Cao98] angegeben wird, in Übereinstimmung ist.



### 5.3.2 Das Austausch-Korrelationspotential

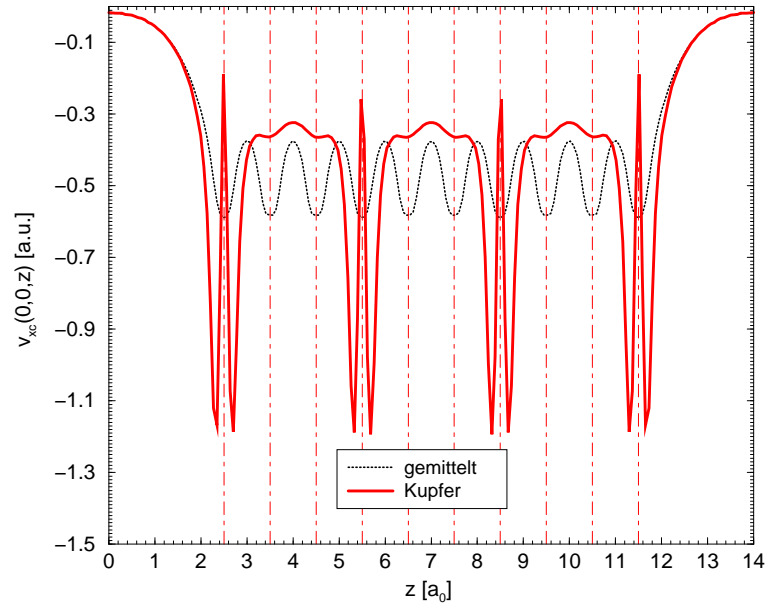
In Abbildung (5.36) sieht man das Austausch-Korrelationspotential eines Aluminium-Slabs mit 4 atomaren Lagen. Die Strich-Punkt-Linien markieren die z-Positionen der Gitteratome. Der Slab liegt bezüglich der z-Achse in der Mitte der Superzelle, rechts und links begrenzt vom Vakuum. Vergleicht man das gemittelte mit dem nichtgemittelten Potential (gemittelt wurde wieder über die x-y-Ebene), so hat man beim gemittelten Potential fast ein Kastenpotential vorliegen, daß im Inneren des Slabs auf Grund der starken Delokalisierung der Elektronen fast konstant ist und am Rand soft ausklingt. An den Atompositionen weicht es erheblich vom nichtgemittelten Potential ab. Insgesamt wird deutlich, daß das gemittelte Potential das nichtgemittelte für diese Werte von x und y überschätzt.



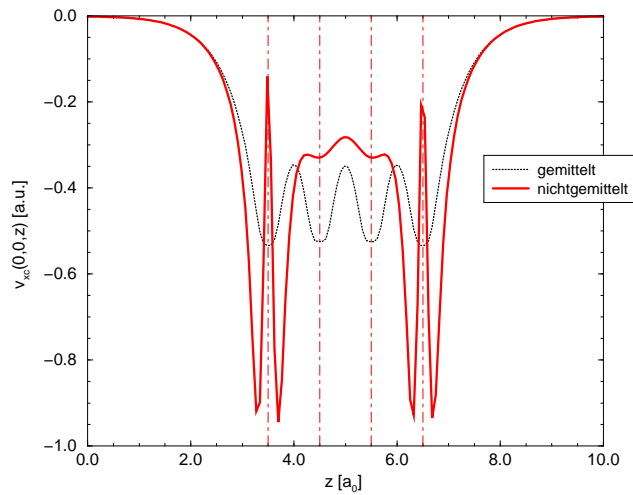
**Abbildung 5.36:** Austausch-Korrelationspotential von Al(111) 4 Lagen

In Abbildung (5.37) ist das Austausch-Korrelationspotential eines Kupferslabs mit 10 Lagen zu sehen. Das mittlere Potential ist im Vergleich zu den starken Spitzen des nichtgemittelten Potentials an den Atomrümpfen sehr schwach. Verantwortlich dafür ist wieder die starke Lokalisierung der Elektronen im Kupfer. Des weiteren oszilliert es verglichen mit Aluminium aus diesem Grund im Inneren des Slabs mit relativ großer Amplitude mit der Periode der Atomlagen. Bezogen auf die unmittelbare Umgebung der Gitteratome, wo sich, wie die Dichte zeigt, alle Elektronen konzentrieren, unterschätzt das gemittelte Potential die wahre Situation erheblich. Für das Austausch-Korrelations Potential von Silber in Abbildung (5.38) und das von Gold in Abbildung (5.39) gilt im wesentlichen das gleiche wie für das von Kupfer. Im Vergleich zur (110)-Oberfläche ist auf Grund der dichteren Packung der Atome in die z-Richtung das Potential für die (111)-Oberfläche geringfügig stärker. Selbst im

kleinen Silberlab von nur 4 Lagen ist schon das typische Verhalten gut ausgebildet. Ursache ist die schon erwähnte starke Lokalisierung der Elektronen.



**Abbildung 5.37:** Austausch-Korrelationspotential von Cu(111), berechnet für 10 Lagen.



**Abbildung 5.38:** Austausch-Korrelationspotential von Ag(111) für 4 Lagen

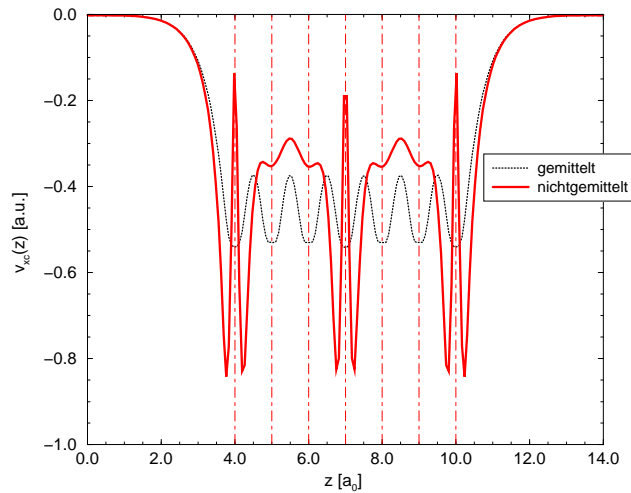


Abbildung 5.39: Austausch-Korrelationspotential von Au(111) für 7 Lagen

### 5.3.3 Die elektronische Dichte

In Abbildung (5.40) ist die elektronische Dichte eines Kupferslats mit 10 Lagen Atomen dargestellt. Die spezielle Struktur im Ortsraum ist dafür verantwortlich, daß wenn man in  $z$ -Richtung entlang der Kante der Superzelle geht, nur an jedem vierten Gitteratom ein nennenswerter Beitrag zur Dichte auftritt.

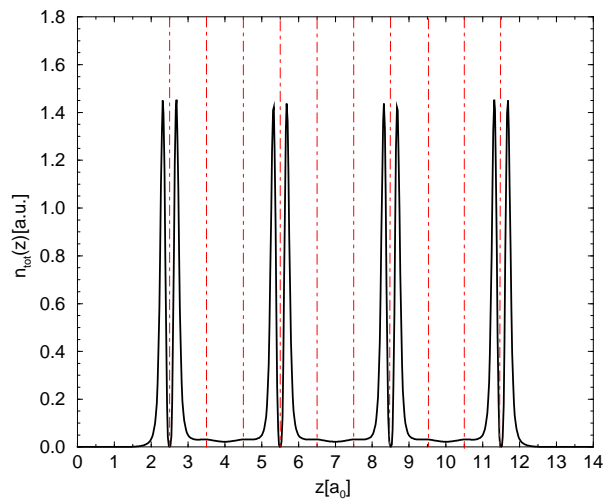
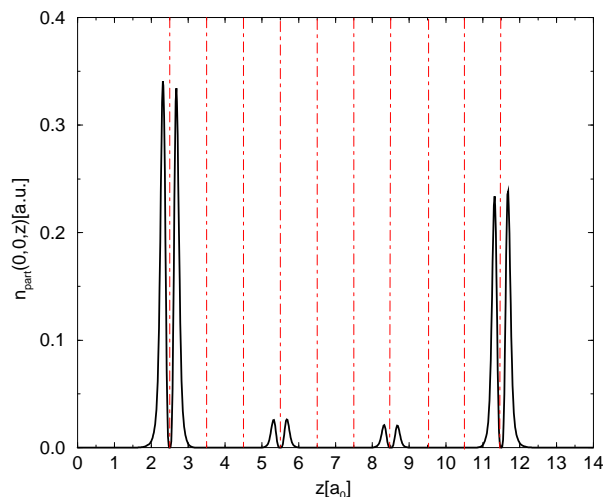


Abbildung 5.40: Die Valenzladungsdichte von Cu(111) für 10 Lagen.

Die aufeinanderfolgenden Atomlagen haben einen Abstand von  $d = \frac{a_0}{\sqrt{3}}$ . Ihre Positionen in  $z$ -Richtung ist durch die Strich-Punkt-Linien angedeutet. Die aufgesetzte



**Abbildung 5.41:** Die elektronische Dichte eines Oberflächenzustandes von Cu(111) für einen Slab mit 10 Lagen.

Supercelle hat in  $z$ -Richtung eine Länge von 14 d. Abbildung (5.41) zeigt die elektronische Dichte des Oberflächenzustandes am Punkt  $\bar{K}$  mit der Energie  $\epsilon = -1.614$  eV der (111)-Oberfläche von Kupfer. Gut zu sehen ist der Abfall der Dichte im Inneren des Slabs nach bereits vier Atomlagen auf ca.  $\frac{1}{10}$  ihres Wertes am Rand.

### 5.3.4 Die Lebensdauer

In Tabelle 5.3 sind die Lebensdauern verschiedener Oberflächenzustände der (111)-Oberfläche für Kupfer, Silber und Gold aufgelistet.

**Tabelle 5.3:** Berechnete Lebensdauern der (111)-Oberfläche und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen von 1) [Rei01] und 2) [Bru1999].

Oberfläche	Punkt	Energie [eV]	$\tau$ [fs]	$\tau_{exp}$ [fs]
Cu(111)	$\Gamma$	-0.43	65.99	29 <sup>1</sup>
Cu(111)	$M$	1.54	9.1	7.9 <sup>2</sup>
Cu(111)	$\bar{K}$	-1.61	9.08	-
Ag(111)	$\Gamma$	-0.015	39.34	-
Ag(111)	$M$	1.59	3.37	3.4 <sup>2</sup>
Au(111)	$\Gamma$	-0.15	28.30	-
Au(111)	$M$	1.45	37.35	-

Tendenziell ist gut zu erkennen, daß die Lebensdauer mit wachsendem Abstand von der Fermi-Energie kleiner wird, so wie es auch von der Fermi-Liquid-Theorie vorhergesagt wird. Silber hat bei vergleichbaren Energien die geringste Lebensdauer. Die Abweichung der berechneten Lebensdauer von der experimentell ermittelten speziell für Kupfer am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt rührt daher, daß wir die Elektron-Phonon-Kopplung in unserer Rechnung nicht berücksichtigt haben. Das heißt, dieser fehlende Zerfallskanal führt in unseren Rechnungen zu einer größeren Lebensdauer gegenüber dem Experiment. Ebenfalls nicht berücksichtigt sind Intrabandübergänge. Sie erhöhen nochmals die Lebensdauer der Zustände. Diese Intrabandübergänge spielen besonders für  $\vec{k}$ -Punkte am Boden des Bandes eine große Rolle. Für den  $\bar{\Gamma}$ -Punkt in Tabelle 5.3 ist genau diese Bedingung erfüllt.

