

Zur Quantenchemie der Kristalloberfläche

VON DR. J. KOUTECKÝ

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER TSCHECHOSLOWAKISCHEN AKADEMIE
DER WISSENSCHAFTEN, PRAG (TSCHECHOSLOVAKEI)

Einleitung

- I. Elektronenzustände im endlichen Kristall
 - 1. Volumenzustände
 - 2. Energiespektren von Kristallmodellen mit lokalisierten Bindungen
 - 3. Oberflächenzustände
 - a) Bei großer Änderung des Potentialverlaufs im Kristallinneren
 - b) Bei starker Bindung zwischen Atomen der Oberfläche und solchen der zweiten Schicht

II. Chemisorptionszustände

- 1. Tammsche Chemisorptionszustände
- 2. Shockleysche Chemisorptionszustände

III. Oberflächenzustände an halb-unendlichen Kristallen des Diamant-Typs

- 1. Begrenzung durch die Fläche (111)
- 2. Begrenzung durch die Fläche (100)

IV. Oberflächenzustände in Kristallen mit verschiedenartigen Atomen

V. Abschließende Betrachtungen

Einleitung

Das Studium der chemischen Bindung in Festkörpern gewinnt ständig an Bedeutung [1, 2]. An einer Oberfläche kann man für die chemische Bindung besondere Verhältnisse erwarten: einerseits existieren in der Oberfläche freie Valenzen [3], anderseits sind die Atome an der Oberfläche anders gebunden als im Kristallinneren [4–6], und damit auch anders angeordnet. Diese Erscheinungen sind nicht nur für die Festkörper-Physik, sondern auch für die Deutung der Stoffeigenschaften, die für Chemisorption und Katalyse eine Rolle spielen, wichtig. Die Quantenchemie der Oberfläche befaßt sich mit den möglichen Energiezuständen des Elektronensystems an der Oberfläche eines endlichen Kristalls und den Wellenfunktionen, die den Zustand dieser Elektronen beschreiben. Sie ermöglicht damit Schlüsse auf die Elektronenverteilung in den Oberflächenschichten. Da die Störung der idealen Gitterperiodizität durch eine freie oder adsorptiv beladene Oberfläche mit einer Störung im Kristallinneren formale Ähnlichkeit besitzt, kann man die für das gestörte Kristallinnere geschaffenen Theorien heranziehen. Diese vor allem für Halbleiter entwickelten Methoden setzen jedoch die Kenntnis des Energiespektrums eines endlichen Kristalls voraus [7–10].

- [1] W. B. Pearson u. G. H. Wolff, Discuss. Faraday Soc. 18, 142 (1959).
- [2] Chr. K. Jørgensen, Symposium on Local Properties of Perfect Crystals, Geneva 1962.
- [3] P. Handler: Semiconductor Surface Physics, University of Pennsylvania Press, Philadelphia 1957, S. 23; Semiconductor Surfaces. Pergamon Press, Oxford 1960, S. 1.
- [4] R. E. Schlier u. H. E. Farnsworth, J. chem. Physics 30, 917 (1959).
- [5] D. Haneman, J. physic. Chem. Solids 14, 162 (1960).
- [6] D. Haneman, Physic. Rev. 121, 1093 (1961).
- [7] P. Agrain u. C. Dugles, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 363 (1952).
- [8] K. Hauffe u. H. J. Engell, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 366 (1952).
- [9] F. F. Wolkenstein, Advances Catalysis related Subjects 9, 807 (1959).
- [10] K. Hauffe, Advances Catalysis related Subjects 7, 213 (1955).

Besonders anschaulich sind die Einelektronen-Näherungen, obgleich sie für quantitative Rechnungen ziemliche Nachteile haben. In der Einelektronen-Näherung setzen wir voraus, daß den Elektronen gewisse Zustände zugeschrieben werden können. Die Gesamtenergie des Elektronensystems läßt sich dann als Summe der Energien der besetzten Zustände ausdrücken. Die Wellenfunktionen, welche die Zustände einzelner Elektronen im Kristall beschreiben, können wir, analog zur Terminologie der Quantenchemie, als „Molekül-Eigenfunktionen“ bezeichnen. Man setzt sehr oft voraus, daß man die Molekül-Eigenfunktionen annähernd als Linearkombinationen der Atom-Eigenfunktionen ausdrücken kann, d.h. als Linearkombinationen der Wellenfunktionen, welche die Elektronenzustände in den einzelnen Atomen beschreiben (LCAO-Methode [*]).

Wenn man also eine Atom-Eigenfunktion, welche an dem Atom α lokalisiert ist, durch $\chi_{\alpha i}$ bezeichnet, so hat die Molekül-Eigenfunktion nach der Methode der Molekül-Eigenfunktionen in der MO-LCAO-Näherung folgende Form:

$$\Psi_j = \sum_{\alpha i} c_{j; \alpha i} \chi_{\alpha i}$$

$c_{j; \alpha i}$ sind die Koeffizienten, deren Quadrat die Wahrscheinlichkeit angibt, in dem der j-ten Molekül-Eigenfunktion entsprechenden Zustand das Elektron in der Atom-Eigenfunktion $\chi_{\alpha i}$ zu finden. Allgemein können wir einige einem einzigen Atom zugehörige Atom-Eigenfunktionen, die wir durch den Index i unterscheiden, betrachten. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrones in der Nähe des Atoms α ist dann $\sum_i |c_{j; \alpha i}|^2$; wir bezeichnen sie auch als Elektronendichte. Die Koeffizienten $c_{j; \alpha i}$, die in der einfachsten Version (Hückelsche Näherung) die Lösung des quantenchemischen Problems bestimmen, müssen dem Gleichungssystem

$$(\alpha_{\alpha i} - E_j)c_{j; \alpha i} + \sum_k \beta_{\alpha i; \gamma k} \cdot c_{j; \gamma k} = 0$$

genügen.

E_j bedeutet die Einelektronen-Energie; $\alpha_{\alpha i}$ ist das sogenannte Coulomb-Integral, welches ein Maß für die Energie eines an

[*] LCAO = linear combination of atomic orbitals.

einer isolierten Atom-Eigenfunktion lokalisierten Elektrons ist; $\theta_{\alpha i} \cdot \chi_{\gamma k}$ ist das Resonanz-Integral, welches ein Maß für die Überlappung, und daher einer möglichen Bindung, zwischen den Atom-Eigenfunktionen $\chi_{\alpha i}$ und $\chi_{\gamma k}$ der Atome α und γ darstellt.

Die Lösung des erwähnten Gleichungssystems ist nur für bestimmte Werte der Energie E , möglich. Die Gesamtheit dieser Energien wird als Spektrum erlaubter Energien bezeichnet. Denkt man sich den Kristall aus Elementarzellen aufgebaut, so lassen sich die Atome mit der Nummer (p) der Elementarzelle und der Nummer (γ) des Atoms in der Zelle bezeichnen. Dann kann man den Ausdruck für die Molekül-Eigenfunktion in der folgenden Form schreiben:

$$\Psi_j = \sum_{p\gamma, i} c_{j, p\gamma, i} \cdot \chi_{p\gamma, i}$$

Aus dem periodischen Aufbau des unendlichen Kristalls folgt, daß die Beziehung

$$c_{j, p\gamma, i}^2 = |c_{j, 1\gamma, i}|^2$$

gelten muß, d.h. daß für äquivalente Plätze des Kristalls die gleiche Elektronen-Aufenthalts wahrscheinlichkeit gelten muß. Da die Zahl von Elementarzellen in einem unendlichen Kristall unendlich groß ist, ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Elektrons in einer einzigen Elementarzelle unendlich klein.

Diese Näherung ist nur dann berechtigt, wenn die Elektronen verhältnismäßig stark an die einzelnen Atome im Kristall gebunden sind. Der große Vorteil liegt darin, daß man die Ergebnisse der Theorie leicht mit Hilfe chemischer Begriffe anschaulich deuten und mit den Erfahrungen aus der organischen oder anorganischen Chemie vergleichen kann.

Aufgabe der Oberflächen-Quantenchemie ist es also, die erlaubten Energieniveaus der Einelektronen-Zustände bei gegebener Anordnung der Atomkerne im endlichen Kristall zu finden und die zugehörigen Einelektronen-Wellenfunktionen, die „Molekül-Eigenfunktionen“, zu bestimmen.

b) Oberflächenzustände: Ihre Energie ist vorwiegend durch die Verhältnisse in Oberflächennähe bestimmt, deshalb, weil die Wahrscheinlichkeit, daß sich Elektronen in diesen Zuständen in größeren Entfernungen von der Oberfläche befinden, vernachlässigbar klein ist. Die Aufenthalts wahrscheinlichkeit des Elektrons in den Oberflächenschichten des Kristalls hat jedoch einen begrenzten Wert. Solche Oberflächenzustände [11] wurden in Einelektronen-Näherung an verschiedenen Modellen mit vereinfachenden Methoden [12–14] berechnet. Es hat sich gezeigt, daß es Oberflächenzustände mit diametral verschiedenen Eigenschaften gibt.

1. Volumenzustände

Wir widmen unsere Aufmerksamkeit kurz einigen Eigenschaften der Volumenzustände, die für den Charakter der Oberflächenzustände von Bedeutung sind.

Denkt man sich einen Kristall aus einzelnen, aus unendlicher Entfernung bis zum Gitterabstand genäherten Atomen entstanden, so treten bei seiner Bildung in den ursprünglich diskreten Energieniveaus der Elektronen der isolierten Atome sehr wesentliche Änderungen ein. Infolge Überlappung der Atom-Eigenfunktionen werden die diskreten Niveaus zu Energiebändern erweitert. Bei starker Wechselwirkung zwischen den Atomen oder Ionen kann dies so weit geschehen, daß sich die Bänder überlappen oder durchschneiden (Abb. 1). Falls aus irgendwelchen Gründen (z.B. der Symmetrie) die Wellenfunktionen, die aus verschiedenen Atom-Eigenfunktionen

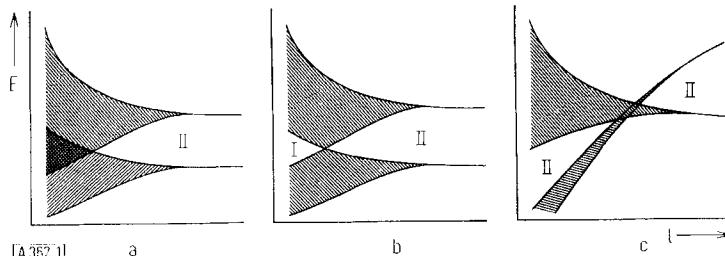


Abb. 1. Bänder erlaubter Energien der Molekül-Eigenfunktionen.

a: Überlappung der Bänder; b: Durchschneiden der Bänder; c: Überlappung der Bänder; vorwiegend durch Änderung des Coulomb-Potentials bei der Kristallbildung verursacht. I: ein den Abstand zwischen den Elektronen charakterisierender Parameter; E: Energie; I: Lücke erster Art; II: Lücke zweiter Art.

I. Elektronenzustände im endlichen Kristall

In einem endlichen Kristall kann man zwei Arten von Zuständen unterscheiden:

a) Volumenzustände: Die Energien dieser Zustände sind praktisch mit den Energien der Zustände in einem unendlichen Kristall identisch. Die Elektronen sind gleichmäßig im ganzen Kristall verteilt, so daß der Einfluß der Oberflächen auf ihre Energie gering ist. Die Aufenthalts wahrscheinlichkeit eines Elektrons in einer beliebigen Elementarzelle eines großen Kristalls ist wiederum sehr klein und auf äquivalenten Atom-Eigenfunktionen in großen Abständen von der Oberfläche konstant.

nen entstanden sind, nicht in Wechselwirkung treten können, überlappen sich die Bänder, und es entstehen Zustände verschiedenen Charakters mit gleicher Energie (Abb. 1a). In diesem Fall kann man die Molekül-Eigenfunktionen nach den Atom-Eigenfunktionen einteilen, durch deren Linearkombinationen sie entstehen. Die Molekül-Eigenfunktionen haben die Form

$$\Psi_{j(i)} = \sum_{p\gamma, i} c_{j, p\gamma, i} \cdot \chi_{p\gamma, i}$$

(Über den Index i wird nicht summiert).

[11] I. Tamm, Physik. Z. Sowjetunion 1, 733 (1932).

[12] I. M. Lifshitz u. I. J. Pekar, Fortschr. physik. Wiss. (russ.) 56, 531 (1955).

[13] J. Koutecký, J. physic. Chem. Solids 14, 233 (1960).

[14] J. Koutecký, Physica Status Solidi 1, 554 (1961).

Ist eine Wechselwirkung zwischen den Wellenfunktionen möglich, so durchschneiden sich die Bänder bei einem gewissen Abstand der Atomkerne (Abb. 1b). Bei weiterer Verminderung der Atomabstände bildet sich wiederum eine Lücke zwischen den Bändern. Breite und Lage dieser Bänder, und sogar ihr Charakter, sind nach dem Durchschneiden ganz anders als ohne Durchschneiden bei kleineren Atomabständen. Das Durchschneiden ist oft ein Zeichen für eine lokalisierte Bindung zwischen Atomen des Kristalls. In die zwei Bänder gruppieren sich die Energien der Bindungs- oder Antibindungszustände dieser lokalisierten Bindung ein. Eine Änderung in der Lage der Bänder kann nicht nur durch Wechselwirkung zwischen den Eigenfunktionen – d.h. beispielsweise durch die Bildung einer chemischen Bindung – zu stehen kommen, sondern auch durch Veränderungen im Coulomb-Potential eines Elektrons in gegebenem Atom-Orbital während der Annäherung der Atome (Abb. 1c). Als Beispiel betrachten wir einen aus zwei verschiedenen Atomen (A und B) zusammengesetzten Kristall. Das höchste Niveau der Einelektronen-Energie eines freien Atoms A, in dem sich Elektronen befinden, liege unter dem analogen Niveau des freien Atoms B. Der Kristall ist durch Ionen gebildet, die durch den Übergang aller Elektronen vom höchsten teilweise besetzten Niveau des Atoms A auf das höchste teilweise besetzte Niveau des Atoms B entstehen. Bei Näherung der Ionen von A und B wird durch elektrostatische Anziehung die Energie vermindert, was sich in einer Verschiebung des höchsten besetzten Bandes des Ions B äußert. Daher liegt das Band bei kleinen Ionenabständen niedriger als das unbesetzte, das aus dem ursprünglich teilweise besetzten Band (degenerierte Niveaus) des freien Atoms A entsteht.

Der Übergang eines Elektrons vom höchsten besetzten Band, das aus dem Energieniveau des Atoms B entstanden ist, in das unbesetzte Band, das aus dem degenerierten Niveau des Atoms A entstanden ist, entspricht der Bildung neutraler Atome in einem aus einwertigen Ionen gebildeten Gitter.

Man kann die Lücken zwischen den erlaubten Energien der Volumenzustände als Lücken erster Art und Lücken zweiter Art unterscheiden. Die Lücken erster Art werden durch eine lokalisierte Bindung verursacht, wobei die Lokalisation nicht vollkommen sein muß. Die Energiebänder, welche durch eine Lücke erster Art getrennt sind, entsprechen Molekül-Eigenfunktionen der bindenden oder antibindenden Zustände. Die Lücken zweiter Art trennen Bänder, deren Molekül-Eigenfunktion aus verschiedenen Atom-Eigenfunktionen entstanden sind; dabei muß die energetische Reihenfolge der Molekül-Eigenfunktionen nicht mit der der Atom-Eigenfunktionen in den isolierten Atomen übereinstimmen. Besonders Ionenkristalle zeichnen sich dadurch aus, daß sich die energetische Reihenfolge der Molekül-Eigenfunktionen von der der Atom-Eigenfunktionen unterscheidet.

Kristalle, in denen eine Lücke zwischen den Energiebändern der Bindungs- und Antibindungszustände existiert und bei welchen die Bindungszustände nach dem Pauli-Prinzip voll besetzt und die Antibindungszustände unbesetzt sind, sind Isolatoren oder Halbleiter. Nach der Terminologie der Festkörper-Physik werden das höchste vollbesetzte Energieband als Valenzband und das erste unbesetzte als Leitfähigkeitsband bezeichnet. Isolatoren und Halbleiter sind also Stoffe mit großer bzw. kleiner Lücke zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband.

Metalle weisen eine erhebliche Verbreiterung der Bänder mit entsprechend starker Überlappung auf, wobei das entstehende komplizierte Band nicht voll besetzt ist.

Die Art der Lücke kann entweder durch Untersuchung derjenigen Wellenfunktionen bestimmt werden, die zu den durch die Lücke getrennten erwähnten Bändern führt oder auch durch chemische und physikalische Informationen über die Bindungszustände im Kristall. Der anschaulichkeit halber gehen wir jetzt auf ein einfaches Modell ein.

2. Energiespektren von Kristallmodellen mit lokalisierten Bindungen

Informationen über die meisten typischen Kristalleigenschaften erhalten wir bereits mit dem vereinfachten Modell einer Kette aus Atomen, die miteinander in Wechselwirkung stehen.

Von jedem Atom berücksichtigen wir nur zwei Atom-Eigenfunktionen, aus denen wir die Molekül-Eigenfunktionen bilden [15–17] (Abb. 2). Die erste Atom-Eigenfunktion ist kugelsymmetrisch (s-Eigenfunktion), die zweite soll antisymmetrisch [*] zu einer Ebene sein,

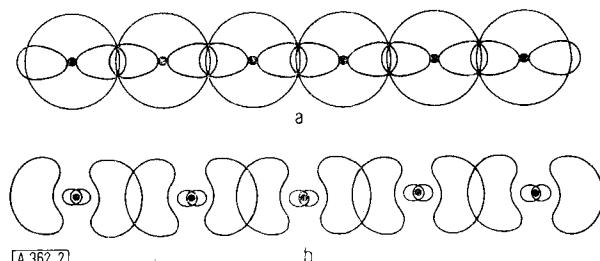


Abb. 2. Lineare Atom-Kette.

a: 2s- und 2p-Atom-Eigenfunktionen, durch deren Linearkombination nach der MO-LCAO-Methode die Molekül-Eigenfunktionen entstehen; b: 2sp-Hybride, welche die lokalisierte Bindung bei kleinen Atomabständen verursachen.

die das Atom durchschneidet und zur Atom-Kette senkrecht steht (2p-Eigenfunktion). Die übrigen 2p-Atom-Eigenfunktionen lassen wir unberücksichtigt. Falls der Abstand zwischen den Atomen sehr groß ist, kann man zwei Energieniveaus unterscheiden, von denen das eine dem 2s- und das andere dem 2p-Zustand zugehört. Bei der gegenseitigen Annäherung der Atome entstehen aus diesen Niveaus Bänder, vorwiegend durch die Wechselwirkung der s-Eigenfunktionen untereinander und der p-Eigenfunktionen untereinander. Die außerdem vorhandene Wechselwirkung zwischen den s- und p-Eigenfunktionen verursacht eine Beimischung von 2p-Eigenfunktionen zu den 2s-Eigenfunktionen und umgekehrt. Erst bei kleinen Abständen kann man von lokalisierten Bindungen zwischen den Atomen sprechen, d.h. es bilden sich 2sp-Hybride (Abb. 2b).

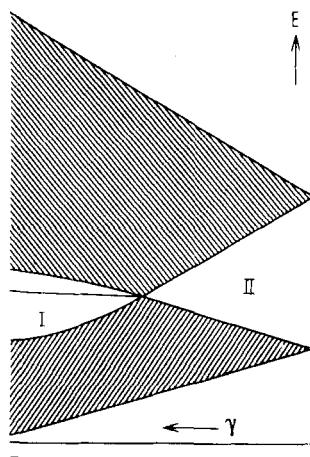
Es ist zweckmäßig, die sp-Hybride dann zu berücksichtigen, wenn die Wechselwirkung zwischen dem gleichen Atom angehörenden Hybriden kleiner ist als die Wechselwirkung zwischen sp-Hybridren zweier benachbarter Atome. Das Entstehen sp-hybridisierter Bindungen innerhalb einer unendlichen Atomkette, bei ent-

[*] Antisymmetrisch bedeutet, daß die Atomeigenfunktion bei der Spiegelung in der Ebene das Vorzeichen wechselt.

[15] E. T. Goodwin, Proc. Cambridge philos. Soc. 35, 232 (1939).

[16] K. Artmann, Z. Physik 131, 244 (1952).

[17] J. Koutecký u. M. Tomášek, J. physic. Chem. Solids 14, 241 (1960).

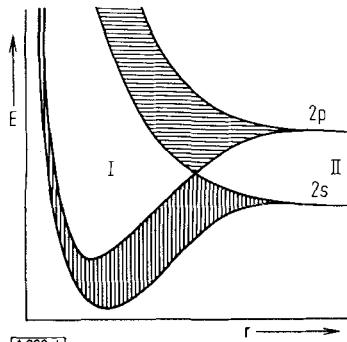


A 362.3

Abb. 3. Abhängigkeit des Bänderdiagramms einer linearen Atom-Kette (Abb. 2) vom Atomabstand.

γ : ein annähernd exponentiell vom Atomabstand r abhängender Parameter [$\gamma \sim e^{-kr}$]. In der Lücke I ist das Energieniveau des Shockleyschen Oberflächenzustands eingezeichnet.

sprechendem Atomabstand, äußert sich im Durchschneiden der Bänder und in einer neuen Lücke (siehe Abb. 3). Die Energietücke (II) bei großem Atomabstand ist vorwiegend durch die energetische Verschiedenheit der atomaren 2s- und 2p-Eigenfunktionen verursacht. Die Lücke (I) für kleinere Atomabstände ist durch die Existenz lokalierter Bindungen bedingt. Als konkretes Beispiel ist in Abbildung 4 die Abhängigkeit der energetischen Zustände des Diamants vom Atomabstand wiedergegeben [18].



A 362.4

Abb. 4. Abhängigkeit des Bänderdiagramms des Diamants vom Abstand r der Kohlenstoffatome [18].

Die Lücke II bei großen Abständen zwischen den Kohlenstoffatomen ist wieder durch die Verschiedenheit der Energien von 2s- und 2p-Atom-Eigenfunktionen verursacht. Die Lücke I bei kleineren Atomabständen hängt mit den lokalisierten Bindungen zwischen den hybriden sp^3 -Eigenfunktionen zusammen.

3. Oberflächenzustände

a) Bei genügend großer Änderung des Potentialverlaufs im Kristallinneren

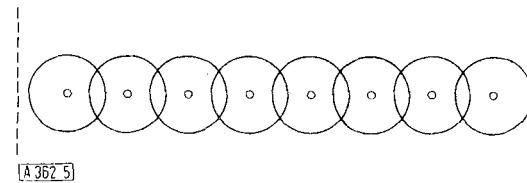
Wir betrachten einen einfachen Fall, in dem man nur ein Band der Volumenzustände berücksichtigen muß, die aus den Atom-Eigenfunktionen einer Art entstan-

den sind. Wir nehmen also die Wellenfunktion in der Form

$$\Psi_j = \sum_p c_{j,p} \cdot \chi_p$$

(Indices, außer denen der Elementarzelle, sind überflüssig). Die Summation über p läuft von $-\infty$ bis $+\infty$ bei einer unendlichen Kette und von 1 bis $+\infty$ bei einer endlichen Kette.

Als Modell dient uns eine lineare Atom-Kette mit einheitlichem Atomabstand, wobei wir uns an jedem Atom eine kugelsymmetrische Atom-Eigenfunktion des s-Typs denken (Abb. 5). Wir erhalten ein einziges Band erlaubter Energien der Volumenzustände. Diese Voraussetzung wird in einem realen Kristall dann einigermaßen



A 362.5

Abb. 5. Einfachstes Modell einer endlichen linearen Atom-Kette; die s-Atom-Eigenfunktionen werden zu Molekül-Eigenfunktionen kombiniert.

erfüllt sein, wenn die Bänder erlaubter Energien der Volumenzustände ziemlich weit voneinander entfernt und durch breite Lücken zweiter Art getrennt sind.

Die Existenz der Kristalloberfläche kann mit einer Störung der im Kristallinneren idealen Periodizität des Potentialverlaufs verbunden sein (Abb. 6). Ein Maß für die Potentialstörung ist die Differenz der Coulomb-Integrale ($\alpha_i - \alpha$), wobei α_i das Coulomb-Integral für das i -te Atom, α das Coulomb-Integral für das Atom in einer idealen unendlichen Kette ist. Falls diese Störung nur das Gebiet der Oberflächenatome erfaßt, erhalten wir die von Tamm [11] beschriebenen Oberflächenzustände, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons exponentiell mit der Entfernung von der Oberfläche sinkt. Dies geschieht also, im Unterschied zu später zu besprechenden Oberflächenzuständen, in einer monotonen Funktion. Dabei muß die Abnahme des Potentials an der Kristalloberfläche genügend groß sein [11, 16, 19], damit es

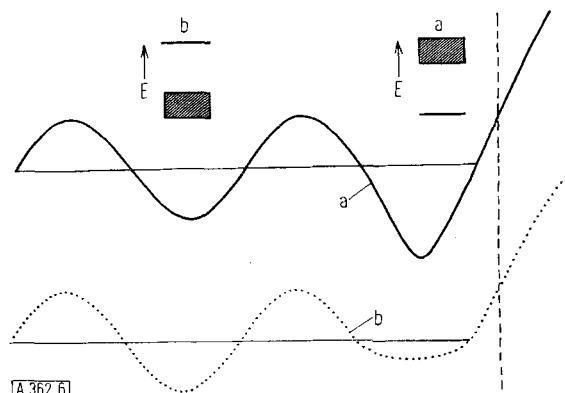


Abb. 6. Tammsche Oberflächenzustände. Schematische Darstellung des Potentials und der zugehörigen Einelektronen-Energie für das Modell der Abb. 5, in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche.

a: Abnahme und b: Zunahme des Potentials im Gebiet der Oberflächenatome (senkrechte gestrichelte Linie: Kristallgrenze).

[18] G. E. Kimball, J. chem. Physics 3, 560 (1935).

[19] E. T. Goodwin, Proc. Cambridge philos. Soc. 35, 221 (1939).

für das Elektron vorteilhafter ist, im tieferen Potentialtopf beim Oberflächenatom lokalisiert zu sein, als die energetisch begünstigte Delokalisierung anzustreben. Bei genügend großer Abnahme des Potentials an der Oberfläche liegt das energetische Niveau des lokalisierten Zustandes unter dem Band erlaubter Energien der Volumenzustände (Abb. 6a). Im Falle einer Zunahme der Potentiale an der Kristalloberfläche erscheinen ebenfalls Tammsche Oberflächenzustände (Abb. 6b). Diese sind jetzt aber energetisch ungünstig und liegen über dem Band erlaubter Energien der Volumenzustände. Die Elektronen in Volumenzuständen sind im Kristallinneren delokalisiert und können diesem ungünstigen Gebiet ausweichen, so daß sie kleinere Energien haben als Elektronen in Oberflächenzuständen.

Die Existenzbedingung des Tammschen Oberflächenzustandes im Falle $\alpha_j = \alpha$ ($j \neq 1$) lautet, in den Coulomb-Integralen ausgedrückt: $|\alpha_1 - \alpha| > \beta$, wobei β das Resonanz-Integral zwischen zwei benachbarten Atom-Eigenfunktionen ist. Die exponentielle Abnahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons beim p-ten Atom ist durch die Beziehung gegeben:

$$|c_p/c_{p-1}|^2 = |(\alpha_1 - \alpha)/\beta|^2.$$

Die Energie des Tammschen Zustandes lautet

$$E = \alpha_1 + \beta^2/(\alpha_1 - \alpha).$$

Geht man vom Modell einer endlichen Atom-Kette zu einem halb-unendlichen [*] Kristall über, so bleiben alle qualitativen Folgerungen wie im eindimensionalen Fall, nur die diskreten Energieniveaus der Oberflächenzustände erweitern sich zu Bändern (Abb. 7). Die Zahl der Tammschen Oberflächenzustände ist der Zahl der Oberflächenatome gleich.

Falls die Potentialstörung tiefer unter die Oberfläche greift, können Zustände mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nicht nur in den Ober-

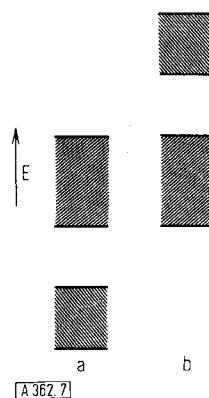


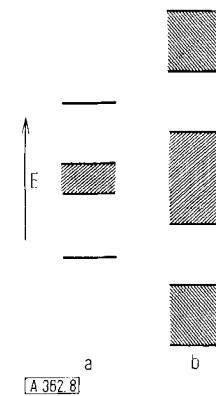
Abb. 7. Energien der „Molekül-Eigenfunktionen“ eines durch eine einzige Fläche begrenzten kubischen Kristalls unter der Annahme, daß man nur eine Atom-Eigenfunktion jedes Atoms zur Konstruktion der Molekül-Eigenfunktion benutzen kann. (Die Bänder der Volumenzustände sind von rechts oben nach links unten schraffiert, die Bänder der Oberflächenzustände von links oben nach rechts unten).
a: Abnahme und b: Zunahme des Potentials im Gebiet der Oberflächenatome.

[*] Halbunendlich bedeutet, daß der Kristall durch eine Ebene begrenzt ist, so daß er einen Halbraum einnimmt.

flächenzellen, sondern auch in den unter der Oberfläche liegenden Zellen existieren [20]. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Tammschen Oberflächenzustände durch örtliche Potentialänderungen an und dicht unter der Oberfläche bedingt sind. Zu ihrer Existenz ist das bloße Vorhandensein der Oberfläche nicht genügend.

b) Bei starker Bindung zwischen Atomen der Oberfläche und solchen der zweiten Schicht

Wir betrachten wieder lineare Atom-Ketten, setzen jedoch voraus, daß die Bindung zwischen dem ersten und dem zweiten Atom unter der Oberfläche stärker ist als im Kristallinneren [20, 21]. Diese Verstärkung der Bindung bedeutet eine Abnahme der Energie für das Elektron, welches in einem Bindungszustand zwischen den beiden Atomen lokalisiert ist. Eine Lokalisation des Elektrons im Antibindungszustand (bezogen auf die verstärkte Bindung) ist dagegen unvorteilhaft. Im Einklang mit dieser Vorstellung erhalten wir zwei lokalisierte Zustände, wenn die Verstärkung der Bindung zwischen dem ersten und zweiten Atom genügend groß ist; der eine liegt unterhalb, der andere oberhalb des Bandes erlaubter Energien für Volumenzustände (Abb. 8).



[A 362.8]

Abb. 8. Einelektronen-Energien bei einer verstärkten Bindung. a: zwischen dem ersten und dem zweiten Atom einer linearen Atom-Kette; b: zwischen der ersten und der zweiten Oberflächenschicht eines halbunendlichen Kristalls. (Ähnliche Spektren erhalten wir auch im Fall der Chemisorption bei voller Besetzung der Oberfläche). (Die Bezeichnung der Bänder ist dieselbe wie in der Abb. 7).

In der MO-LCAO-Approximation ist die von den Verhältnissen im Kristallinneren abweichende Bindungsstärke zwischen dem ersten und zweiten Atom unter der Oberfläche durch die Verschiedenheit der Resonanz-Integrale $\beta_{1,2}$ sowie β (für zwei Nachbaratome im Kristallinneren) ausgedrückt. Die Existenzbedingung lautet:

$$\beta_{1,2}^2 > 2\beta^2.$$

Bei genügender Verstärkung der Bindungen zwischen mehr als zwei Atomschichten erhalten wir sowohl unterhalb als auch oberhalb des Bandes erlaubter Energien der Volumenzustände mehrere lokalisierte Zustände in der Lücke zweiter Art.

Bei gleichzeitiger Änderung des Coulomb-Potentials in der Oberflächenschicht und der Bindungsstärke zwischen den Atomen der Oberflächenschichten entstehen Übergangs-

[20] J. Koutecký, Physic. Rev. 108, 13 (1957).

[21] T. A. Hoffmann, Acta physica Acad. Sci. hung. 3, 195 (1953).

fälle. Die Abnahme des Coulomb-Potentials unterstützt das Entstehen lokalisierter Bindungs-Oberflächenzustände und erschwert Antibindungs-Oberflächenzustände. Die Zunahme des Coulomb-Potentials bewirkt das Gegenteil. Die Verschiebung der Energie des lokalisierten Zustandes kann nämlich so groß sein, daß die Energie des Oberflächenzustandes mit irgendeiner Energie des Volumenzustandes identisch wird, so daß es keinen Grund für die selbständige Existenz eines Oberflächenzustandes gibt und dieser verschwindet.

II. Chemisorptionszustände

1. Tammsche Chemisorptionszustände

Die Änderung des Coulomb-Potentials und der Bindungsstärken in den Oberflächenschichten kann durch die bloße Existenz der Kristalloberfläche verursacht werden. Das Potential im Gebiet der Oberflächenatome kann sich jedoch auch durch die Adsorption von Ionen ändern [7, 8, 10]. Falls die Oberfläche vollständig bedeckt ist, braucht ihre Symmetrie durch die Adsorption nicht gestört zu sein. Wenn sich homöopolare Bindungen zwischen den chemisorbierten Partikeln und den Oberflächenatomen bilden [22–24], kann man die Chemisorption bei vollkommener Bedeckung auch so beschreiben, daß sich die chemisorbierten Partikel in den Kristall eingliedern, und die gegenüber dem Kristallinneren abweichenden Bindungsstärken den Bindungen zuschreiben, die zwischen den chemisorbierten Partikeln („Gitterpunkten“) und den Grenz-Atomen des Kristalls bestehen. Es muß die Bedingung erfüllt sein, daß die chemisorbierten Teilchen wenigstens annähernd ein zweidimensionales Netz mit der Symmetrie der Kristalloberfläche bilden (Abb. 9). Wir bekommen so eine vollkommene Analogie zum Kristall mit veränderter Bindungsstärke zwischen den Atomen der Oberfläche und denen der zweiten Schicht (vgl. Abschnitt I. 3b). Man kann also die Lokalisation der Elektronen in Ober-

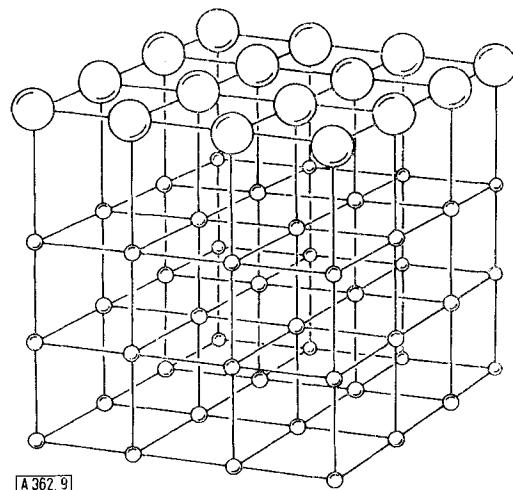


Abb. 9. Schema eines Chemisorptions-Modells bei voller Besetzung und gewährter Symmetrie der Oberfläche.

[22] F. F. Wolkenstein, Z. physik. Chem. (russ.) 21, 1317 (1947).

[23] J. Koutecký u. A. Fingerland, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 1 (1960).

[24] T. B. Grimley, Advances Catalysis related Subjects 12, 1 (1960).

flächenzuständen mit der in starker Chemisorptionsbindung verglichen.

Es entstehen bei der Chemisorption Bindungszustände, deren Energie unter dem Band erlaubter Energien für Volumenzustände liegt. Außerdem entsteht ein Band, das den Antibindungszuständen der Chemisorptionsbindung entspricht und oberhalb des Bandes erlaubter Energien für Volumenzustände liegt (Abb. 8). Die Existenzbedingung für diese Zustände ist wieder eine gegenüber der Bindung zwischen Atomen im Kristallinneren wesentlich größere Stärke der Chemisorptionsbindungen. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so wird kein lokalisierte Zustand gebildet, der eindeutig den Elektronen zugeschrieben werden könnte, welche die Chemisorptionsbindungen vermitteln. Alle Elektronen im Kristall nehmen dann gleichmäßig an der Chemisorptionsbindung teil und die chemisorbierten Partikeln scheinen nur eine Verlängerung des Kristalls zu sein: die Chemisorptionsbindung hat metallischen Charakter. Ähnlich wie bei den Oberflächenzuständen kann die von den Atomen des Kristalls verschiedene Elektronegativität der chemisorbierten Atome im Kristallinneren Verschiebungen lokalisierter Chemisorptionsbänder verursachen. Diese Verschiebung kann sogar zum Verschwinden dieser Bänder führen, da sie in ein Band der Volumenzustände eintauchen.

Bei unvollkommen besetzter Oberfläche [24–27] ist zwar die Symmetrie der Kristalloberfläche gestört, so daß die chemisorbierte Schicht formal nicht mehr als Fortsetzung des Kristalls aufgefaßt werden darf, jedoch bleiben die wesentlichen Schlüsse auch dann noch gültig. Wegen der Analogie der lokalisierten Oberflächenzustände bei starker Chemisorptions-Bindung zu den Tammschen Oberflächenzuständen nennen wir sie Tammsche Chemisorptionszustände.

2. Shockleysche Chemisorptionszustände

Im Bänderdiagramm erlaubter Energien der Volumenzustände können, wie erwähnt, die Lücken zwischen den Bändern durch die Existenz lokalisierter Bindungen zwischen Atomen der Elementarzelle verursacht werden. Falls die Kristalloberfläche lokalisierte Bindungen oder wenigstens solche, die stärker als andere Bindungen sind, durchschneidet, finden wir Shockleysche Oberflächenzustände [28–31], die in der Lücke erster Art liegen. Wenn die Lücke von zweiter Art ist, entstehen durch Oberflächenbildung überhaupt keine lokalisierten Oberflächenzustände. Die Shockleyschen Oberflächenzustände sind also Ausdruck lokalisierter freier Valenzen in der Oberfläche eines Kristalls mit lokalisierten Bindungen [13, 14, 32].

Wir machen uns das Entstehen der Shockleyschen Oberflächenzustände an dem einfachen Modell einer linearen Atom-Kette klar [17, 33]. Von jedem Atom betrachten wir nur eine 2s- und eine 2p-Eigenfunktion. Die Achse der maximalen Elektronendichte (Abb. 2a) stimmt bei der 2p-Eigenfunktion mit der Achse der Kette überein. Wenn wir die Kette unterbrechen, und wenn in dieser Kette lokalisierte Bindungen zwischen sp-Hybridren (Abb. 2b) bestehen, so unter-

[25] J. Koutecký, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 835 (1956).

[26] J. Koutecký, Trans. Faraday Soc. 54, 1038 (1958).

[27] T. B. Grimley, Proc. physic. Soc. 72, 835 (1956).

[28] A. W. Maue, Naturwissenschaften 38, 648 (1934).

[29] A. W. Maue, Z. Physik 94, 717 (1935).

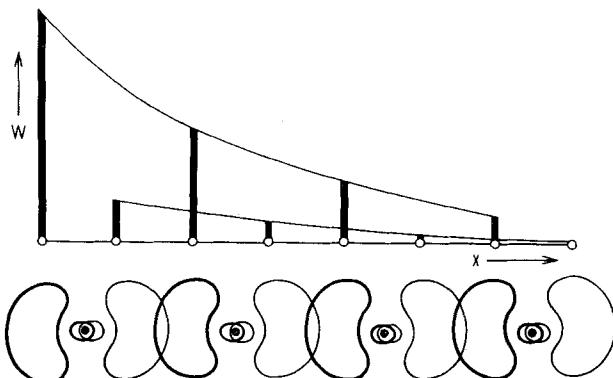
[30] E. T. Goodwin, Proc. Cambridge philos. Soc. 35, 205 (1939).

[31] W. Shockley, Physic. Rev. 56, 317 (1939).

[32] J. Koutecký, Kinetik u. Katalyse (russ.) 2, 319 (1961).

[33] J. Koutecký, Czechoslov. J. Physics B 11, 565 (1961).

brechen wir auch eine dieser lokalisierten sp-Bindungen. Es entsteht ein Zustand, in dem das Elektron in Oberflächen-nähe lokalisiert ist, und zwar vorwiegend im sp-Hybrid der unterbrochenen Bindung. In diesem Zustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in den in Richtung der Kettenunterbrechung orientierten sp-Hybridren bedeutend höher als in dem entgegengesetzt orientierten sp-Hybrid am selben Atom. Die Wahrscheinlichkeit des Aufenthalts in diesem zuletzt genannten Hybrid ist sogar vernachlässigbar klein, falls die Wechselwirkungen zwischen zwei sp-Eigenfunktionen, die nicht die Bindung zwischen zwei benachbarten Atomen bilden, vernachlässigbar sind. Außerdem nimmt bei den sp-Eigenfunktionen gleicher Orientierung die Amplitude der Wellenfunktion mit wachsender Entfernung vom Ort der Kettenunterbrechung ab (Abb. 10).



A 362.10

Abb. 10. Schematische Darstellung der Wellenfunktion bei Shockleyschen Oberflächenzuständen.
W: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in einer 2sp-Hybrid-Eigenfunktion; x: Abstand von der Oberfläche.

Zur Bildung des Shockleyschen Oberflächenzustands genügt eine bloße Unterbrechung der Bindung der Oberflächenatome. Eine Änderung im Coulomb-Potential innerhalb eines endlichen Kristalls kann dagegen das Verschwinden der Shockleyschen Oberflächenzustände zur Folge haben. Wie erwähnt, liegen die Shockleyschen Oberflächenzustände immer in der Lücke zwischen den Bändern erlaubter Energien der Volumenzustände, und zwar gewöhnlich in einer nicht zu breiten Lücke (Abb. 3). Die Änderung des Potentials im Kristallinneren verursacht eine Verschiebung des dem Oberflächenzustand zugehörigen Energieniveaus, das dann mit dem oberen oder unteren Band der Volumenzustände zusammenfließen kann.

Falls ein Oberflächenatom, an dem durch die Kristalloberfläche unterbrochene lokalisierte Bindungen existieren, in Wechselwirkung mit einem Molekül aus der Gasphase tritt, können Chemisorptionszustände des Shockleyschen Typs entstehen. Diese Oberflächenzustände, welche die Bindungs- und Antibindungszustände der Chemisorptionsbindung bilden, sind nur dann lokalisiert, wenn die Chemisorptionsbindung nicht zu stark ist. Wir nennen diese Zustände Shockleysche Chemisorptionszustände, weil sie sich von den Shockleyschen Oberflächenzuständen ableiten lassen.

Ist die Stärke der Chemisorptionsbindung vergleichbar mit der im Kristallinneren, so werden die Energien der Chemisorptionszustände von den Bändern erlaubter Energien der Volumenzustände überdeckt und sind nicht mehr lokalisiert. Falls die Stärke der Chemi-

sorptionsbindung sehr groß ist, können Energiebänder von Chemisorptionszuständen des Tammschen Typs unterhalb des niedrigeren oder oberhalb des höhergelegenen Bandes erscheinen. Eine bedeutende Rolle spielen auch die Unterschiede in den Elektronegativitäten der beteiligten Atome.

Die Shockleyschen Oberflächenzustände können auch dann auftreten, wenn im Kristall stärkere und schwächere Bindungen vorhanden sind [32–36]. Als Modell betrachten wir eine Atomkette, bei der es für unsere Zwecke genügt, eine einzige Atom-Eigenfunktion zu berücksichtigen. Diese Atom-Eigenfunktion soll zu einer durch das Atom gehenden, senkrecht auf der Atomkette stehenden Ebene symmetrisch sein. Die Abstände zwischen den Atomen alternieren, so daß in der Kette immer eine stärkere und eine schwächere Bindung abwechseln. In einer halb-unendlichen Kette, die durch die Unterbrechung einer stärkeren Bindung entsteht, bildet sich der Shockleysche Oberflächenzustand in der Lücke zwischen den Bändern erlaubter Energien der Atomkette. Durch die Unterbrechung einer schwächeren Bindung entstehen keine Shockleyschen Zustände.

In der MO-LCAO-Näherung ist der durch verschiedene Bindungslängen verursachte Unterschied der Bindungsstärken durch die Verschiedenheit der Resonanz-Integrale ausgedrückt. In der Kette alternieren Bindungen mit den Resonanz-Integralen β und β' . Falls durch die Oberflächen eine Bindung mit β unterbrochen wird, lautet die Existenzbedingung des Shockleyschen Oberflächenzustandes

$$|\beta/\beta'| > 1$$

Die Energie ist dann durch die Beziehung $E = \alpha$ gegeben, wobei α das Coulomb-Integral einer isolierten Atom-Eigenfunktion ist.

Die Moleküleigenfunktion für den Shockleyschen Oberflächenzustand kann in der Form

$$\Psi = \sum_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{p}; 1} \cdot \chi_{\mathbf{p} 1}$$

geschrieben werden, da $c_{\mathbf{p}; 2} = 0$. In der Elementarzelle befinden sich zwei Atome.

Dieses Modell ist ein Gedankenexperiment, da die mögliche Veränderung der Atomabstände beim Übergang von der unendlichen zur halb-unendlichen Kette nicht berücksichtigt wurde. Wenn wir dem Oberflächenatom die Nummer 1 geben und die Atome nach dem Kristallinneren hin fortlaufend numerieren (wachsende Entfernung von der Unterbrechungsstelle der Kette), so ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in den Eigenfunktionen geradzahliger numerierter Atome aufzufinden, gleich Null, falls wir Wechselwirkungen nur zwischen den unmittelbar benachbarten Atom-Eigenfunktionen in Betracht ziehen. Dann ist eine Analogie der Shockleyschen Oberflächenzustände zu den nichtbindenden Eigenfunktionen, die aus der Theorie konjugierter Kohlenwasserstoffe bekannt sind [37], zu sehen.

Nach der MO-LCAO-Theorie der konjugierten Kohlenwasserstoffe kommen bei „alternierenden“ Kohlenwasserstoffen [*] mit ungerader Zahl von Atomen im konjugierten System Eigenfunktionen vor, die zwei charakteristische Eigenschaften besitzen:

- a) Die Energie dieser Eigenfunktionen entspricht der eines p_z -lokalierten Elektrons. Das Elektron in diesem

[34] M. Tsuji, S. Huzinaga u. T. Hasino, Rev. mod. Physics 32, 425 (1960).

[35] J. A. Pople u. S. H. Wahnsley, Molecular Physics, 5, 15 (1962).

[36] H. C. Longuet-Higgins u. L. Salem, Proc. Roy. Soc. (London) A 251, 172 (1959).

[37] H. C. Longuet-Higgins, J. chem. Physics 18, 265 (1950).

[*] Alternierend bedeutet hier: zwei unterscheidbare Atomarten sind so angeordnet, daß sich immer übereinanderliegende Nachbarn entsprechen.

Zustand bedingt keine Stärkung oder Schwächung der Bindungen zwischen den Atomen des konjugierten Systems; daher wird dieser Zustand als nicht-bindender (zum Unterschied von den Bindungs- und Antibindungszuständen) bezeichnet.

b) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron ist nur für die eine Atom-Art von Null verschieden. Die nichtbindende Eigenfunktion hängt damit zusammen, daß die Kohlenwasserstoffe mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen Radikale sind, falls jedes Kohlenstoffatom ein Elektron in das konjugierte System der π -Elektronen liefert.

Die Shockleyschen Oberflächenzustände sind also ein Ausdruck der Radikaleigenschaften einer Oberfläche, auf welcher freie Valenzen existieren. Es läßt sich zeigen, daß die Energiebänder der Shockleyschen Oberflächenzustände nur zur Hälfte durch Elektronen besetzt sind, sofern die Zahl der Elektronen der Zahl der Atom-Eigenfunktionen gleich ist.

Es muß betont werden, daß qualitativ übereinstimmende Ergebnisse auch mit anderen Modellen in Einelektronen-Näherung erhalten werden. Es wurden Modelle studiert, in denen ein lineares Potential längs der Bindung von Atom zu Atom einen konstanten Wert hatte, während die Atome Potentialtöpfe sehr kleiner Breite und großer Tiefe darstellten (Modell von Kronig-Penney [38–43]). Auch hier kann man Tammsche und Shockleysche Oberflächenzustände unterscheiden, die in ihren Eigenschaften den Zuständen ähnlich sind, die man mit der MO-LCAO-Methode berechnet. Man kann daraus schließen, daß die Ergebnisse im Rahmen der Einelektronen-Näherung qualitativ von der verwendeten Methode unabhängig sind.

III. Oberflächenzustände an halb-unendlichen Kristallen des Diamant-Typs

1. Begrenzung durch die Fläche (111) [44]

Bisher wurden die Eigenschaften der Haupttypen der Oberflächenzustände an vereinfachten Modellen gezeigt. Bei komplizierten Spektren erlaubter Energien der Volumenzustände können verschiedene Kombinationen und Übergänge von Oberflächen- oder Chemisorptionszuständen auftreten.

Der Diamant ist ein realer Kristall mit ausgeprägten lokalisierten Bindungen. Die Fläche (111) schneidet je eine der durch sp^3 -Hybridisierung gebildeten lokalisierten Bindungen eines jeden Oberflächenatoms (Abb. 11); jedes Oberflächenatom ist durch drei Bindungen an drei Atome einer anderen Schicht gebunden. Wir stellen uns ein einfaches Modell vor, in welchem wir die gegenseitige Wechselwirkung zwischen den sp^3 -Hybriden be-

[38] R. L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. (London) A 130, 499 (1931).

[39] P. Phariseau, Physica (Utrecht) 26, 737 (1960).

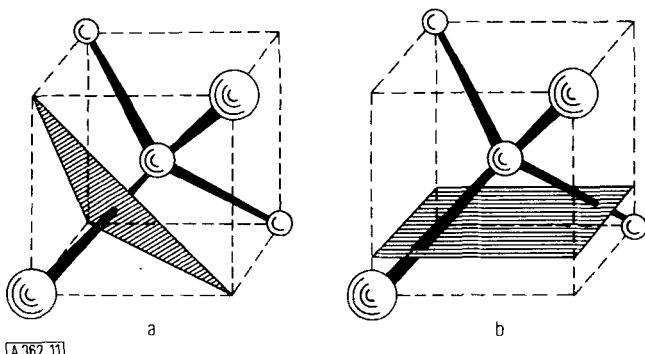
[40] P. Phariseau, Physica (Utrecht) 26, 1192 (1960).

[41] T. B. Grimley u. B. W. Holland, Proc. physic. Soc. 78, 217 (1961).

[42] J. Koutecký, Czechoslov. J. Physics B 12, 177 (1962).

[43] J. Koutecký u. M. Tomášek, Czechoslov. J. Physics B 12, 48 (1962).

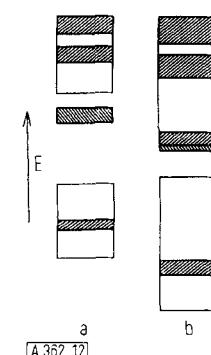
[44] J. Koutecký u. M. Tomášek, Physic. Rev. 120, 1212 (1960).



A 362.11
Abb. 11. Lage der $2sp^3$ -Eigenfunktionen von Grenz-Atomen im Diamant.

a: Begrenzung des Kristalls durch die Ebene (111); b: durch die Ebene (100).

nachbarter Atome betrachten, deren maximale Elektronendichte auf der Verbindungslinie dieser Nachbaratome liegt. Weiter wird die Wechselwirkung zwischen den sp^3 -Hybriden desselben Atoms berücksichtigt; diese Wechselwirkung erlaubt, daß sich das Elektron von einer Bindung zur anderen bewegen kann. Dieses vereinfachte Modell berücksichtigt keine weiteren Wechselwirkungen, die jedoch bereits beim Diamant zweifellos eine große Bedeutung haben, erst recht aber bei den verwandten Kristallen des Siliciums und Germaniums. Wir betrachten also die Resonanz-Integrale γ zwischen den sp^3 -Hybriden benachbarter Kohlenstoffatome und Resonanz-Integrale γ' zwischen sp^3 -Hybriden desselben Kohlenstoffatoms. Für Diamant scheint das Verhältnis $\gamma'/\gamma = 0,25$ vernünftig zu sein. Dieses Modell liefert zwei Bänder erlaubter Energien der Volumenzustände (Abb. 12): das eine Band entspricht den Bindungs-, das andere



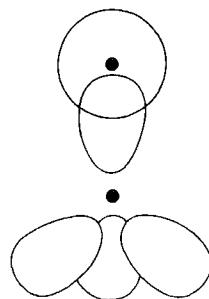
A 362.12
Abb. 12. Einelektronen-Energien eines durch die Ebene (111) begrenzten Kristalls des Diamanttyps. Die Bänder der Oberflächenzustände sind schraffiert. (Die Energiebänder der Volumenzustände sind nicht schraffiert. Die Bänder der Oberflächenzustände sind von links oben nach rechts unten schraffiert, wenn sie sich nicht mit den Bändern der Volumenzustände überlappen. Im Falle der Überlappung sind sie von rechts oben nach links unten schraffiert.)

a: Schwache und b: starke Wechselwirkung zwischen den sp^3 -Hybriden desselben Atoms.

den Antibindungszuständen, bezogen auf die lokalisierte Bindung zwischen den sp^3 -Hybriden der benachbarten Kohlenstoffatome. Die endliche Breite beider Bänder wird durch die Wechselwirkung der demselben Atom zugehörigen sp^3 -Hybride verursacht. Falls diese Wechselwirkung nicht wäre, würde das Energiespektrum des Diamants nur aus zwei diskreten Linien bestehen, die dem Bindungs- und Antibindungszustand

des Elektrons in der lokalisierten Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen zugehörten. Diese Wechselwirkung hat auch die komplizierte Struktur der einzelnen Bänder zur Folge. Sowohl das Valenz- als auch das Leitfähigkeitsband besteht nämlich aus Teilbändern, die den verschiedenen Möglichkeiten zur Wechselwirkung zwischen den sp^3 -Hybriden desselben Kohlenstoffatoms entsprechen. Diese Teilbänder überlappen sich, da eine Wechselwirkung zwischen den diesen Teilbändern entsprechenden Zuständen aus Symmetriegründen verboten ist.

In der Lücke erster Art zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband befindet sich das Band der Shockleyschen Oberflächenzustände, dessen Eigenschaften durch die Existenz freier Bindungen an der Oberfläche verursacht sind. Das Band ist nur halb besetzt. Ein Elektron in einem Zustand, dessen Energie diesem Band zugehört, ist in einem sp^3 -Hybrid der Oberflächenatome lokalisiert, das von der Kristalloberfläche nach außen gerichtet ist. Wir begegnen hier wieder der typischen alternierenden Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den hybridisierten Eigenfunktionen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein in diesem Shockleyschen Zustand befindliches Elektron in den übrigen sp^3 -Hybriden der Oberflächenatome auftritt, ist sehr klein. Die Wahrscheinlichkeit für die in Richtung Oberfläche → Kristallinneres orientierten sp^3 -Hybride der Atome der zweiten Schicht ist in diesem Modell sogar gleich Null.



[A 362.13]

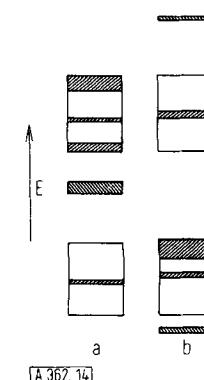
Abb. 13. Modell einer Chemisorption auf der Fläche (111) des Diamants. Die sp^3 -Atom-Eigenfunktionen eines Oberflächenatoms des Diamantkristalls und die s-Atom-Eigenfunktion des chemisorbierten Atoms sind schematisch gezeigt. Durch die Überlappung einer s- und einer sp^3 -Atom-Eigenfunktion entsteht die Chemisorptionsbindung.

Im Valenz- wie im Leitfähigkeitsband erhalten wir jedoch weitere Oberflächenzustände, deren Existenz durch die komplizierte Struktur der Volumenbänder möglich ist. Elektronen in diesen Zuständen sind bevorzugt in sp^3 -Hybriden lokalisiert, welche die Bindungen zwischen der ersten und zweiten Atomschicht vermitteln. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons dieses Zustands im sp^3 -Hybrid, das einem Kohlenstoffatom der zweiten Schicht zugehört und ins Kristallinnere gerichtet ist, ist in diesem Modell wiederum gleich Null. In diesen Zuständen spiegeln sich also die spezifischen Bindungsverhältnisse zwischen den Atomschichten in Oberflächennähe wider. Die Oberflächenzustände bedingen einen Unterschied im Charakter der Bindungen zwischen der ersten und der zweiten

[45] J. Koutecký, Surface Science, im Druck.

Schicht einerseits, und zwischen der zweiten und dritten Schicht andererseits.

Die Wechselwirkung des sp^3 -Hybrids eines Oberflächenatoms mit der Eigenfunktion eines chemisorbierten Atoms kann zu lokalisierten Chemisorptionszuständen führen (Abb. 13) [45]. Falls diese Wechselwirkung bedeutend schwächer als die Wechselwirkung zwischen sp^3 -Hybriden benachbarter Atome im Kristallinneren ist, entstehen Shockleysche Bindungs- und Antibindungszustände in der Lücke zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband (Abb. 14a). Bei sehr starker Wechselwirkung können dagegen Energieniveaus lokalisierter Chemisorptionszustände unterhalb des Valenz- oder oberhalb des Leitfähigkeitsbandes entstehen (Abb. 14b). Diese Bänder gehören dem Tammschen Typ an.



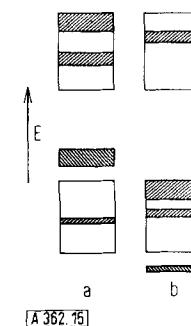
[A 362.14]

Abb. 14. Erlaubte Einelektronen-Energien bei einer Chemisorption auf der Fläche (111) des Diamants, nach dem Modell der Abb. 13.

a: Schwache und b: starke Chemisorptionsbindung.
(Die Bezeichnung der Bänder ist dieselbe wie in Abb. 12).

Außerdem erhalten wir auch Chemisorptionsbänder, welche lokalisierten Oberflächenzuständen innerhalb des Leitfähigkeits- und des Valenzbandes der Volumenzustände entsprechen. Diese Oberflächenzustände charakterisieren ihrerseits die Bindungsverhältnisse zwischen der ersten und der zweiten Atomschicht unter der Oberfläche.

Wenn wir einen großen Unterschied zwischen der Energie eines in Richtung Kristall → Vakuum orientierten sp^3 -Hybrids eines Oberflächenatoms und der Energie der sp^3 -Hybride im Kristallinneren voraussetzen, so erhalten wir die Tammschen Oberflächenzustände. Eine solche Änderung der Energie führt zur Bil-



[A 362.15]

Abb. 15. Erlaubte Einelektronen-Energien bei a: schwacher und b: starker Änderung des Potentials des ins Vakuum gerichteten sp^3 -Hybrids eines Oberflächenatoms der Fläche (111) des Diamants.

(Die Bezeichnung der Bänder ist dieselbe wie in Abb. 12).

dung von Bändern unterhalb des Valenz- oder unterhalb des Leitfähigkeitsbandes der Volumenzustände (Abb. 15). Außerdem liegen innerhalb der Bänder der Volumenzustände die Bänder der Oberflächenzustände. Eine kleine Änderung der Energie des ins Vakuum gerichteten sp^3 -Hybrids eines Oberflächenatoms gegenüber einem Atom im Kristallinneren verursacht nur eine Verschiebung des Bandes der Shockleyschen Oberflächenzustände.

2. Begrenzung durch die Fläche (100) [46]

Die Ebene (100) durchschneidet je zwei Bindungen eines jeden in der Kristalloberfläche liegenden Kohlenstoffatoms (Abb. 11). Die Wechselwirkung dieser beiden freien sp^3 -Hybride führt zur Hybridisierung ihrer Eigenfunktionen. Das Spektrum der erlaubten Energien der Oberflächenzustände (Abb. 16) weist zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband ein Band I auf, welches niedriger liegt als im Fall eines halb-unendlichen,

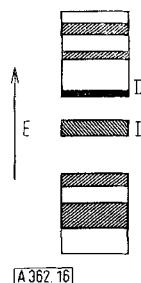


Abb. 16. Erlaubte Elektronen-Energien eines durch die Ebene (100) begrenzten Diamant-Kristalls.

(Die Bezeichnung der Bänder ist dieselbe wie in Abb. 12).

durch die Fläche (111) begrenzten Diamant-Kristalls. Dieses Band ist voll besetzt. Weiter existiert in der Umgebung der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes ein Band II, das in unserem Modell zu einem einzigen Niveau degeneriert ist. Dieses Band ist im Grundzustand unbesetzt. Wir haben hier keine freien Valenzen, sondern eine Art freie Elektronenpaare der Oberflächenatome. Wenn also die Fläche (111) den Charakter eines Polyradikals hat, so sind für die Fläche (100) Elektronenpaare charakteristisch, die zur Bildung von Donator-Acceptor-Bindungen mit Molekülen der Gasphase neigen. Selbstverständlich können durch Anregung andere Valenzzustände entstehen, die andere Bindungen ermöglichen.

IV. Oberflächenzustände in Kristallen mit verschiedenartigen Atomen [47,48]

Die Betrachtungen galten bisher Kristallen, die aus gleichen Atomen zusammengesetzt waren. Man kann fragen, ob die bisherigen Ergebnisse auch dann noch zutreffen, wenn sich in der Elementarzelle verschieden-

artige Atome befinden, und ob die Anwesenheit von zweierlei Atomen nicht Oberflächenzustände einer neuen Art verursacht.

Mit Hilfe der MO-LCAO-Methode wurde das einfache Modell einer Kette studiert, in deren Elementarzelle sich zwei verschiedene Atome A und B befinden [47, 48]. Die Volumenzustände bilden zwei Energiebänder, zwischen welchen sich eine Lücke zweiter Art befindet. Eine endliche Kette entsteht wiederum durch Unterbrechung einer Bindung. An der Oberfläche soll ein Atom der Art A und darunter eines der Art B liegen. Die Atome A und B sind durch verschiedene Coulomb-Integrale α_A und α_B charakterisiert, wobei $\omega = \alpha_A - \alpha_B$ die Breite der Lücke zwischen beiden Energiebändern der Volumenzustände ist.

Es zeigt sich, daß die Endlichkeit der Kette, d.h. die Unterbrechung der Bindungen an der Oberfläche, für die Shockleyschen Oberflächenzustände nicht ausreicht. Ähnlich wie im Falle einer aus gleichartigen Atomen bestehenden Kette ist die Alternation der Bindungen und das Entstehen eines endlichen Kristalls durch Unterbrechen einer stärkeren Bindung für die Shockleyschen Oberflächenzustände notwendige Bedingung. Die Bedingung für Tammsche Oberflächenzustände, durch genügend große Änderung des Coulomb-Potentials in der Umgebung eines Randatoms, ist qualitativ ähnlich der für eine Kette gleichartiger Atome.

Die Existenzbedingung für Tammsche Oberflächenzustände lautet:

$$\delta^2 + \delta\omega/2 < \beta$$

wenn wir eine Änderung des Coulomb-Integrals eines Oberflächenatoms mit

$$\delta = \alpha_1 - \alpha_A$$

bezeichnen (β bedeutet das Resonanzintegral). Das Entstehen Tammscher Oberflächenzustände ist dann erleichtert, wenn der Potentialunterschied zwischen dem Randatom und seinen Nachbarn vergrößert wird.

Außer den bekannten Oberflächenzuständen begegnen wir hier jedoch auch charakteristischen neuen. Wir können z.B. voraussetzen, daß das Potential eines im Atom-Orbital des A-Atoms lokalisierten Elektrons kleiner ist als beim B-Atom. Verursacht nun die Oberfläche eine Erhöhung des Potentials für das Elektron in der Umgebung des Randatoms A, so wird das Randatom A einem B-Atom innerhalb der Kette ähnlicher als einem A-Atom innerhalb der Kette. Wir finden in der Lücke zwischen den Energiebändern der Volumenzustände ein Energieniveau des Oberflächenzustandes, der für Ketten mit verschiedenartigen Atomen charakteristisch ist. Ein ähnliches Ergebnis erhalten wir auch dann, wenn das Potential eines in einem Orbital des A-Atoms lokalisierten Elektrons größer als in einem B-Atom ist, und, bedingt durch die Oberflächenbildung, kleiner wird. Dabei wird wieder das A-Atom in der Oberfläche einem B-Atom innerhalb der Kette ähnlicher als einem A-Atom innerhalb der Kette. Die Existenzbedingung für diesen Oberflächenzustand lautet $\delta\omega < 0$.

[46] J. Koutecký, Czechoslov. J. Physics B 12, 184 (1962).

[47] A. T. Amos u. S. G. Davison, Physica (Utrecht), im Druck.

[48] J. Koutecký, unveröffentlicht.

V. Abschließende Betrachtungen

Für ein in Oberflächennähe lokalisiertes Elektron sind also verschiedenartige Zustände möglich, je nachdem, welche physikalischen und chemischen Ursachen zur Lokalisation des Elektrons in Oberflächennähe geführt haben. Oberflächenatome weisen im allgemeinen andere Eigenschaften auf als freie oder im Kristallinneren gebundene Atome. Der Charakter der Oberflächenzustände, besonders das Maß der Lokalisation, zeigt, wieweit Oberflächenatome Eigenschaften von Atomen aus dem Kristallinneren beibehalten haben.

Trotz der Verschiedenartigkeit der Oberflächenzustände gibt es zwischen ihnen eine Verwandtschaft, die eine einheitliche Theorie erlaubt.

Erst bei Kenntnis der Besetzung des Einelektronen-Energiespektrums erhält man Informationen über den Einfluß der Oberflächenzustände auf das Verhalten von Oberflächen. Als Beispiel kann die Vorstellung von *Wolkenstein* [9] zum Entstehen einer Chemisorptionsbindung auf der Oberfläche von Ionenkristallen dienen. Danach entsteht bei der Chemisorption ein lokalisierte Zustand vom Tammschen Typ. Die zugehörige Wellenfunktion wird durch die Linearkombination von Eigenfunktionen angeregter Atome gebildet. Durch eine Linearkombination der gleichen Atom-Eigenfunktionen entsteht auch das Leitfähigkeitsband der Volumenzustände eines Ionenkristalls. In diesem Chemisorptions-Oberflächenzustand können entweder ein Elektron, geliefert vom Atom des Chemisorbats (schwache Bindung), oder zwei Elektronen (starke Bindung) lokalisiert sein. Ein weiteres in der Theorie der Chemisorption und der Katalyse benutztes Modell ist die bereits erwähnte Ionosorption [10].

In der Theorie der Chemisorption wurden bisher keine fixierten freien Valenzen der Oberfläche betrachtet. Wir haben jedoch im Fall einer idealen, durch die Fläche (111) gebildeten Oberfläche des Diamanten gesehen, daß das Band des Shockleyschen Zustands in der Lücke zwischen dem Leitfähigkeits- und dem Valenzband nur halb besetzt ist; das ist ein Charakteristikum der Existenz fixierter freier Valenzen in der Oberfläche. Die zugehörigen Oberflächenzustände können leicht verschwinden, wenn eine stärkere Bindung mit einem Chemisorbat

gebildet wird. Dies steht im Einklang damit, daß auf verunreinigten Oberflächen des Germaniums die Konzentration der Oberflächenzustände sehr niedrig ist.

Wie die Beispiele zeigten, sind die bisherigen Theorien der Chemisorption und Katalyse auf spezielle Fälle zugeschnitten. Die Quantenchemie beweist, daß es mannigfache Zustände gibt, nach denen Elektronen an der Oberfläche lokalisiert sein können; die sehr verschiedenen Oberflächeneigenschaften erklären sich daraus. Die Oberflächen-Quantenchemie hat also noch drei grundständische Probleme zu lösen:

1. Es sind die theoretischen Grundlagen für Oberflächenzustände von elektrisch leitenden sowie von salzartigen Kristallen auszuarbeiten. Erste Schritte in dieser Richtung wurden bereits getan [49, 50]. Für die Stoffklassen bedeuten die mit der MO-LCAO-Methode erhaltenen Ergebnisse nur grobe und nicht ganz zuverlässige Näherungen.
2. Wenigstens für einige einfache Stoffe sollte eine halbquantitative Berechnung der Oberflächenzustände möglich werden, um daraus quantitative Aussagen über die Stärken der Bindungen zwischen Oberflächenatomen oder von Chemisorptionsbindungen gewinnen zu können. Dazu ist es natürlich notwendig, auch die kleinen, in ihrer Gesamtheit nicht vernachlässigbaren Änderungen der Energien von Volumenzuständen bei der Bildung einer Oberfläche eingehend zu studieren [51].
3. Die qualitativen und quantitativen theoretischen Ergebnisse sind auf die Chemisorption von Oberflächen, in der Elektrochemie der Halbleiter [52], sowie bei der Erklärung des Einflusses von Oberflächen auf die Halbleitereigenschaften auszunützen. Die Quantenchemie kann nicht nur zur Deutung der Eigenschaften von reinen Oberflächen, sondern auch von Oberflächen-Verbindungen, einem Problem bei reellen Oberflächen, angewendet werden.

Eingegangen am 21. März 1963, ergänzt am 16. Dezember 1963 [A 362]

[49] E. Antončík, J. physic. Chem. Solids 21, 137 (1961).

[50] D. A. Dowden u. D. Wells, Actes du II-ème congrès international de catalyse 1960, II, Ed. Technip, Paris 1961, S. 1499.

[51] B. I. Osharov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 135, 1168 (1960).

[52] H. Gerischer: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering I. Interscience Publishers, New York 1961, S. 139.