

# **Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research**

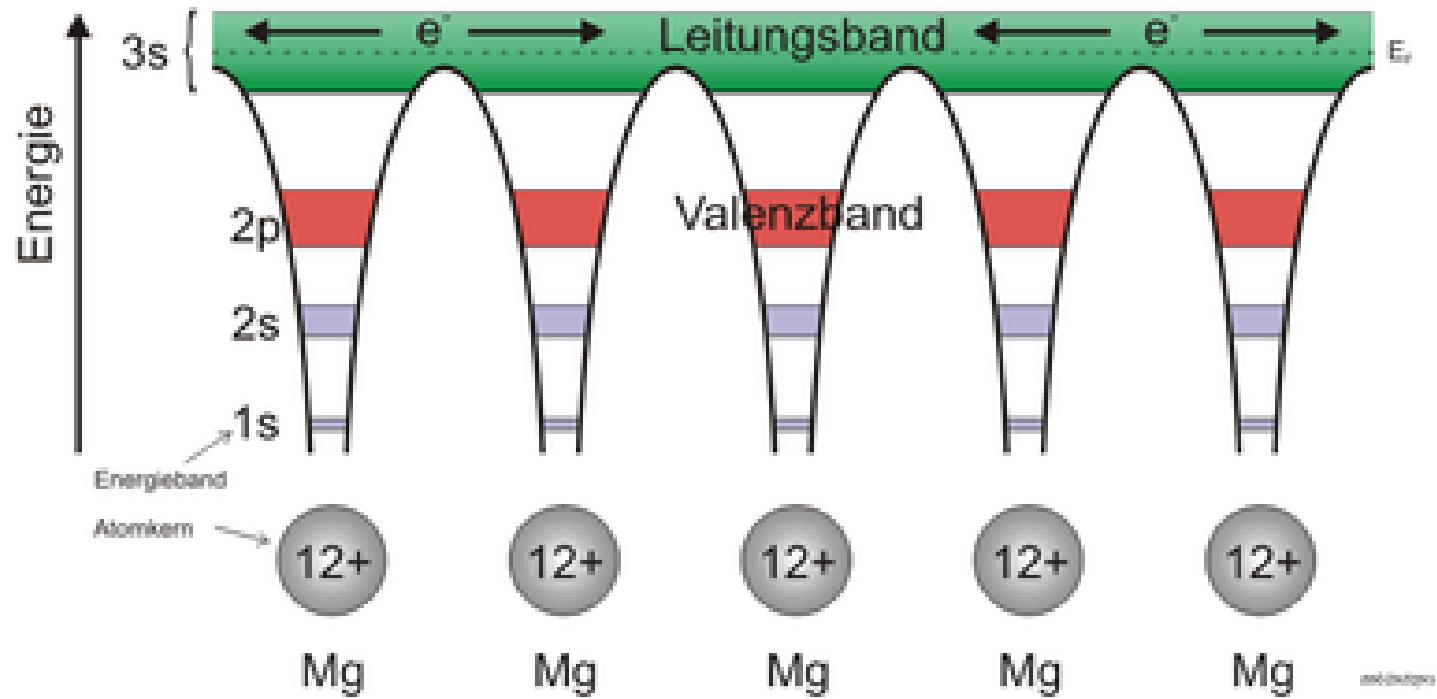
## **Band Structures**

**Literature:**

**Bergmann Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6  
Festkörperphysik**

**Charles Kittel: Einführung in die Festkörperphysik**

# Change of Energy Level from atom to solid



# **Band structure**

**The following properties of solids can be explained on a microscopic level by the band structure:**

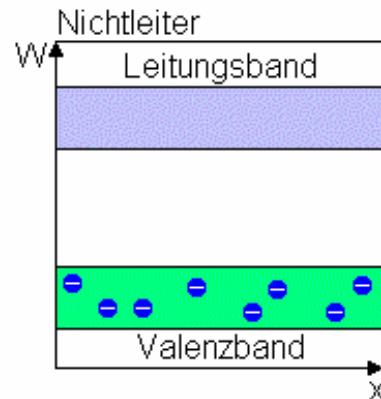
**Electrical conductivity**

**Thermal properties (heat capacity, heat conductivity)**

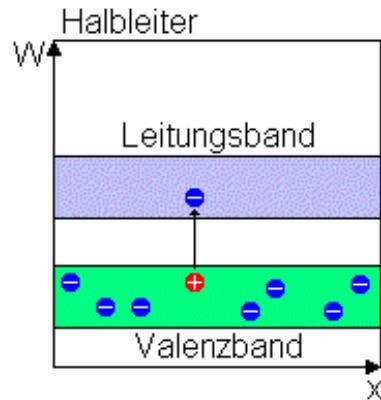
**Optical properties**

**Deducing of parameters like „effective mass“ and „density of states“**

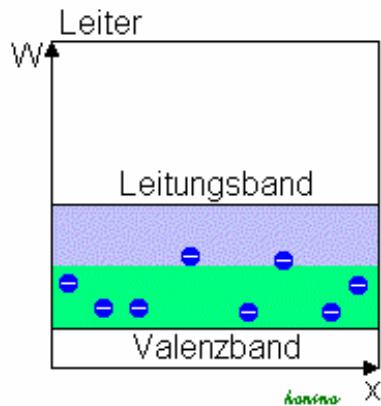
# Metal, Semiconductor, Isolator



**Bandgap  $E_g > 3\text{eV}$**



**Bandgap  $1\text{eV} < E_g < 3\text{eV}$**



**No bandgap**

# Electrical conductivity: metal - semiconductor

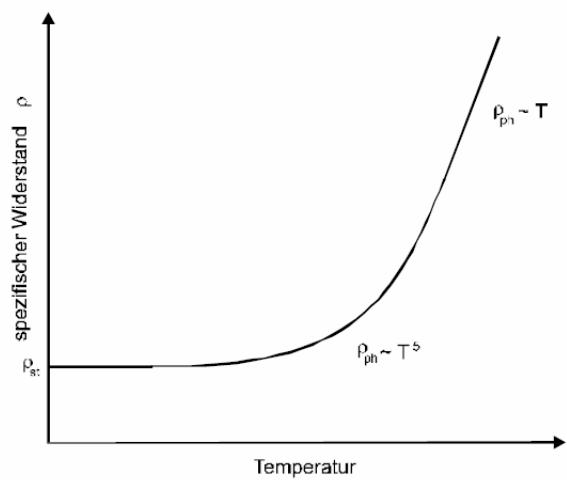


Abb. 1:  
Temperaturabhängigkeit  
des spezifischen Wider-  
stands eines Metalls.

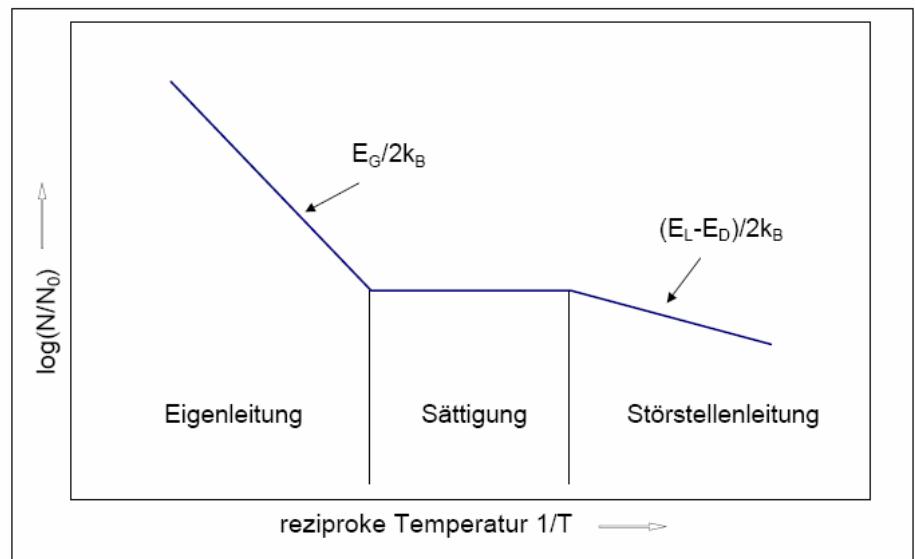
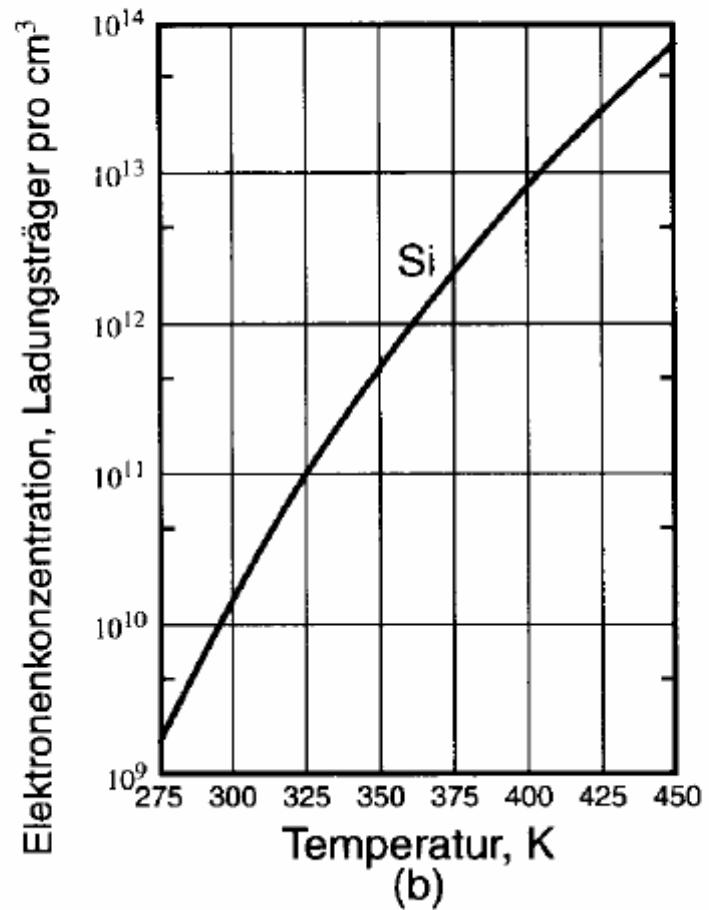
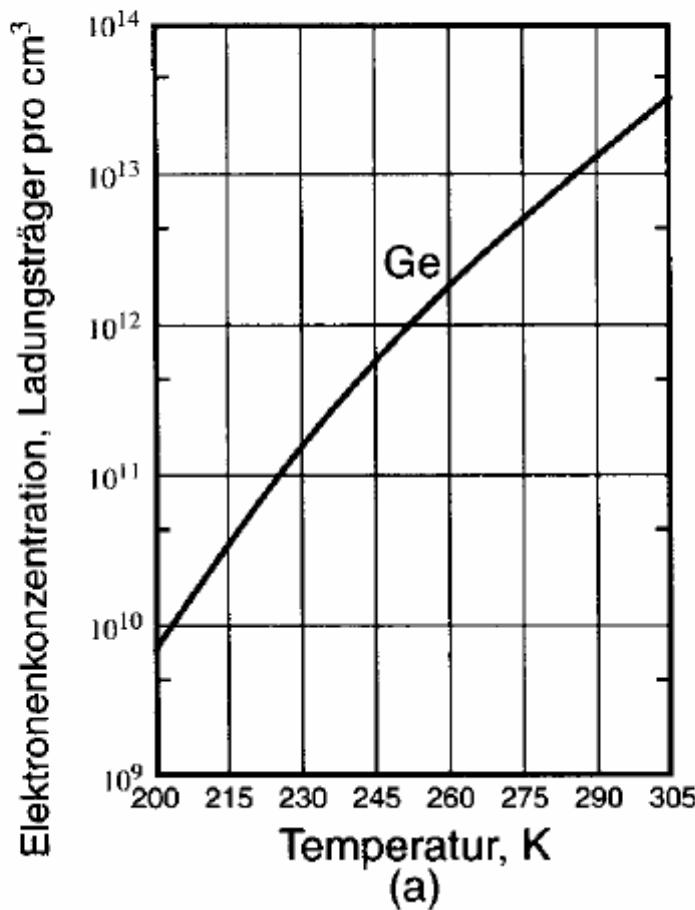


Abb. 2: Relative Ladungsträgerkonzentration eines  $n$ -Halbleiters als Funktion der reziproken Temperatur. Die Knickstellen befinden sich für Germanium bei ca. 50 K bzw. 10 K

Low temperature: defect scattering

Higher temperature: phonon scattering

# Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration intrinsischer Halbleiter

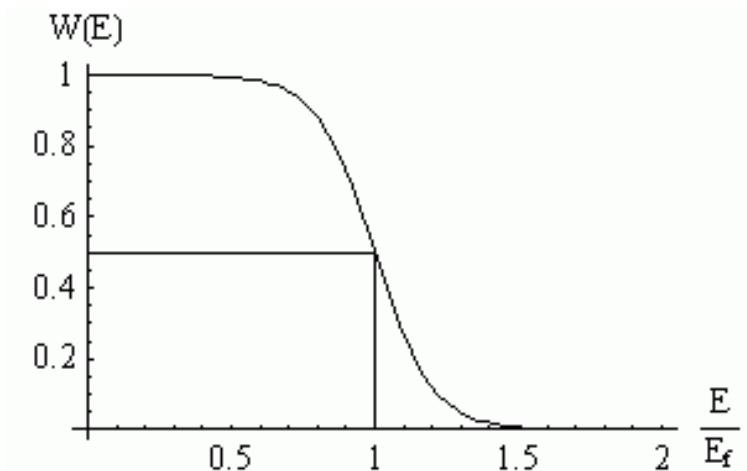
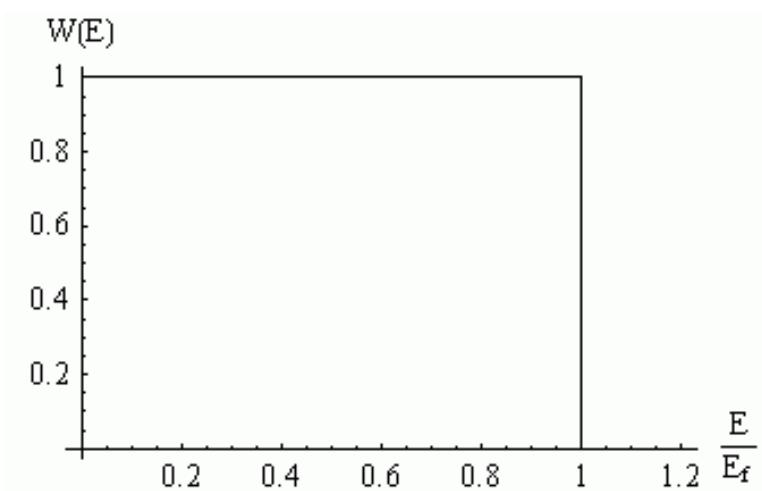


## Fermi-Dirac-Verteilung

$$W(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}$$

Fermi-Verteilung am absoluten Temperaturnullpunkt

Fermi-Verteilung bei endlichen Temperaturen



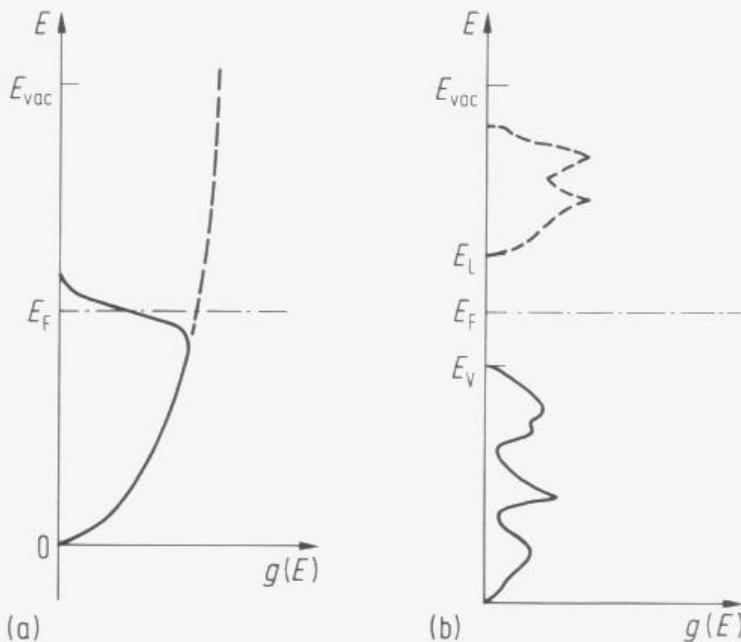
Auflösungsvermögen: 1K entspricht 0.34 meV

Auflösung ist mit 100 meV begrenzt bei RT

# Density of states

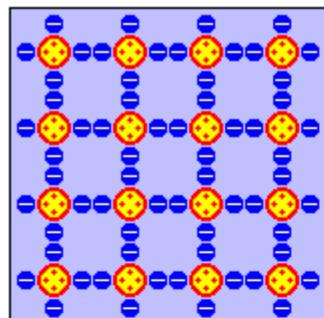
Metal

Semiconductor



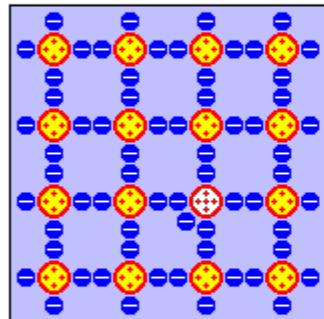
**Abb. 1.39** Schematische Darstellung der Zustandsdichte  $g(E)$  (gestrichelt) und der Dichte der mit Elektronen besetzten Energieniveaus  $g(E) \cdot f(E)$  (ausgezogen) als Funktion der Energie (a) für ein Metall und (b) für einen Halbleiter.  $E_F$  bezeichnet die Fermi-Energie,  $E_{vac}$  das Vakuum-Niveau eines Elektrons,  $E_L$  die Unterkante des Leitungsbandes und  $E_V$  die Oberkante des Valenzbandes.

# Doping of Semiconductors

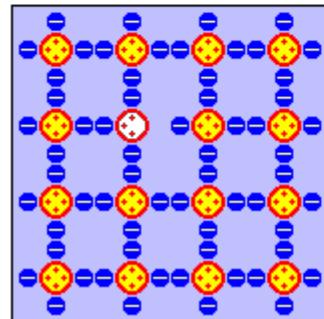


ungestörter Halbleiterkristall

n-Dotierung



p-Dotierung



a

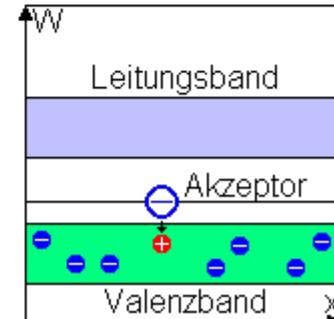
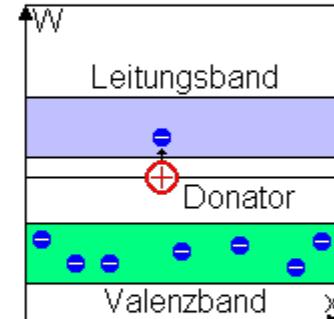
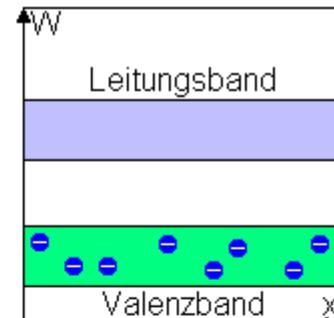
b

c

a

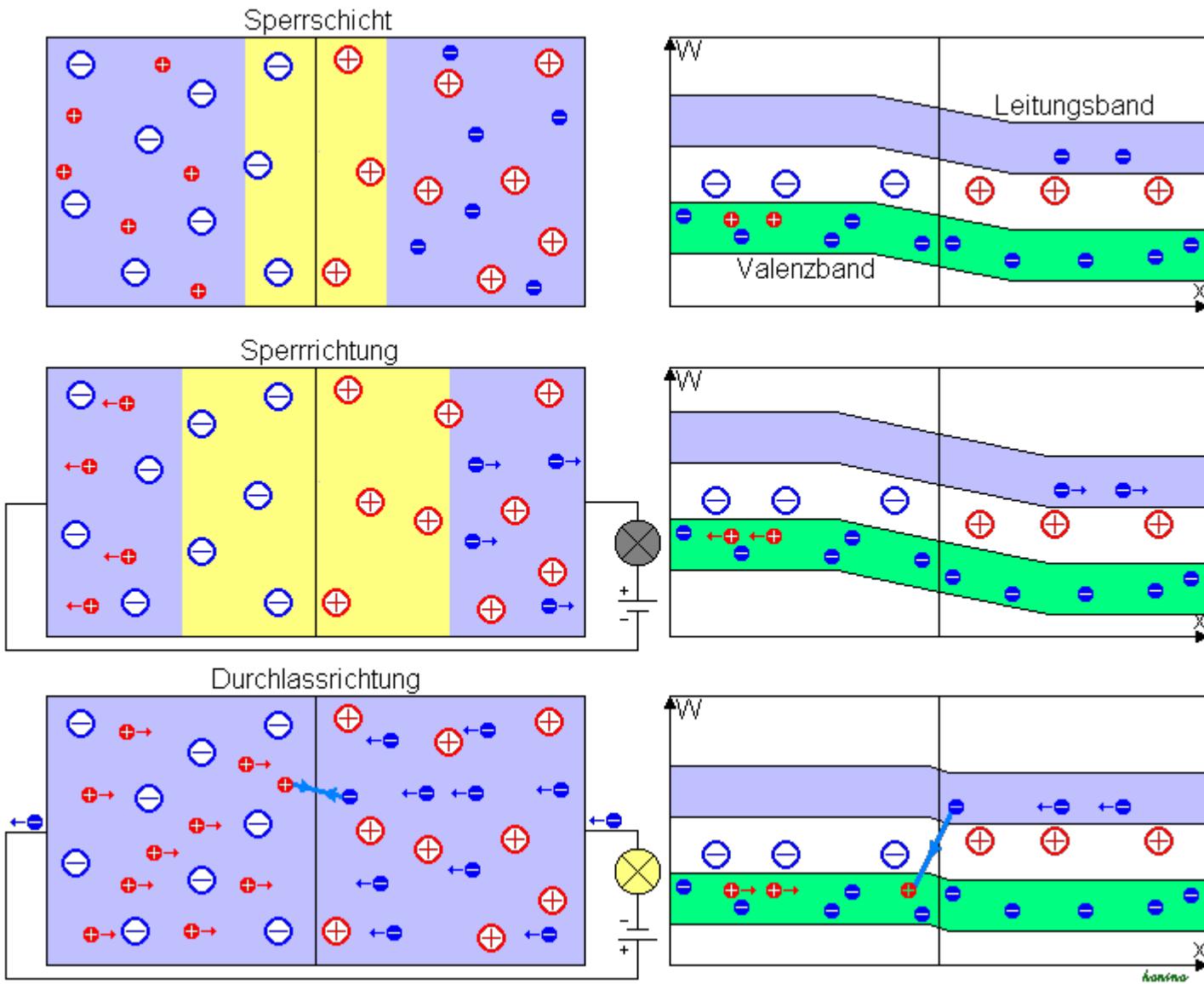
b

c

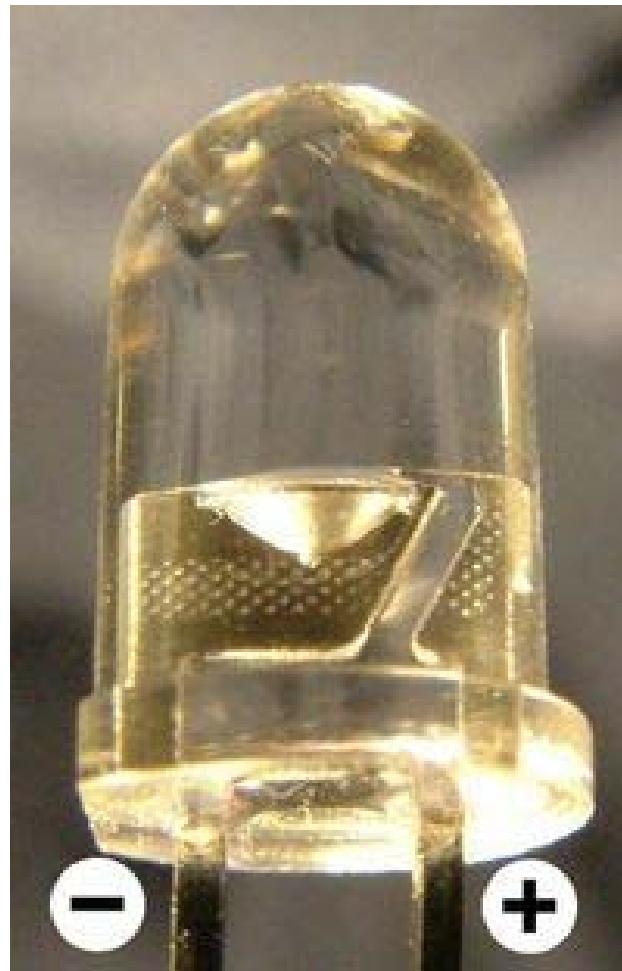
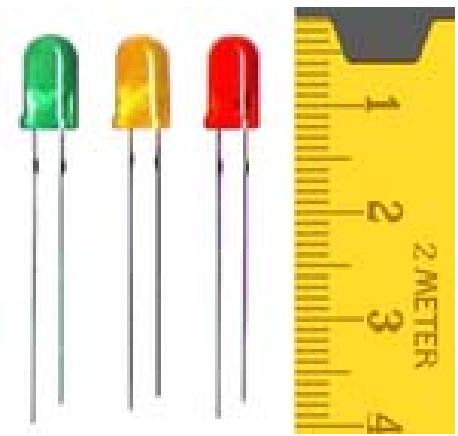


Kontext

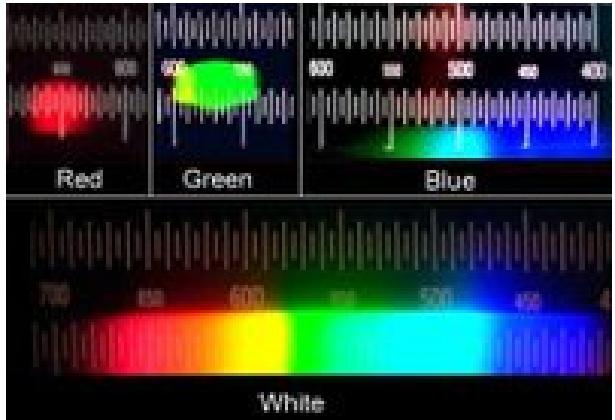
# pn transition



## LED: Light Emitting Diode

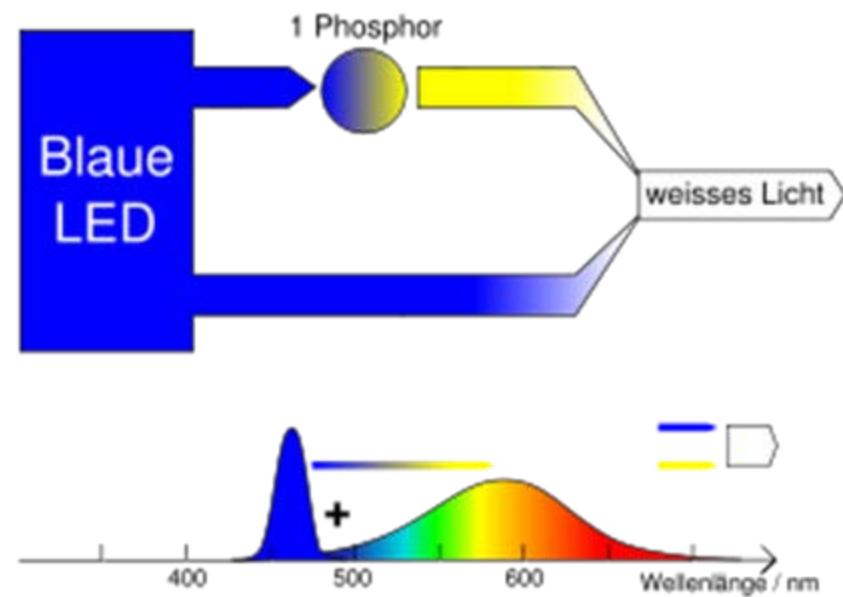
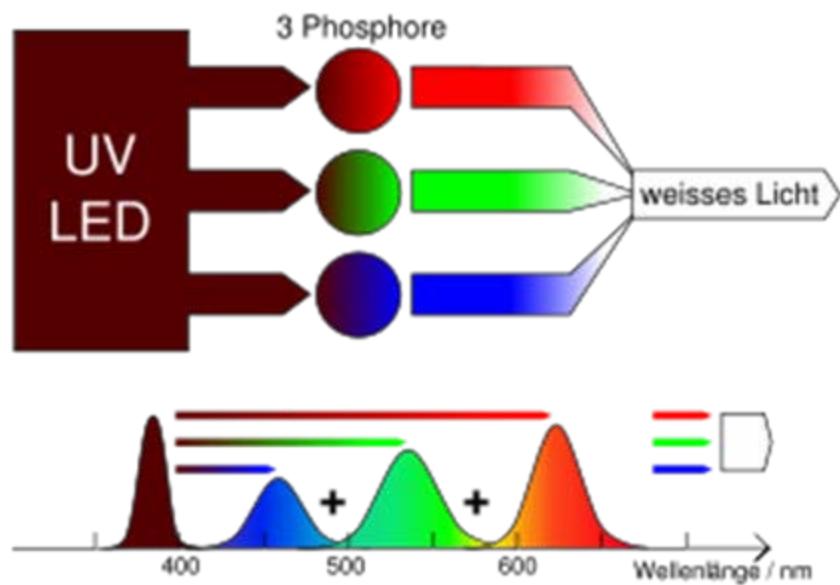


## Which materials are used?



Material	Colour
GaAlAs	Red and infrared, <1000 nm
GaAsP, AlInGaP	Red, orange and yellow
GaP	green
SiC	Blue, low efficiency
GaN, InGaN	UV, blue and green

# How to create white light by LEDs?



# Bandgaps

Material	Art	Energie in eV	
		0 K	300 K
Elemente			
<a href="#">Diamant</a>	indirekt	5,4	5,46–6,4
<a href="#">Si</a>	indirekt	1,17	1,12
<a href="#">Ge</a>	indirekt	0,75	0,67
<a href="#">Se</a>	direkt		1,74
IV-IV Verbindungen			
<a href="#">SiC</a> 3C	indirekt		2,36
<a href="#">SiC</a> 4H	indirekt		3,28
<a href="#">SiC</a> 6H	indirekt		3,03
II-VI Verbindungen			
<a href="#">TiO<sub>2</sub></a>		3,03	3,2
<a href="#">ZnO</a>	direkt	3,43	3,37
<a href="#">ZnS</a>			3,6
<a href="#">CdS</a>			2,42
<a href="#">CdSe</a>			1,74
<a href="#">CdTe</a>			1,45

Material	Art	Energie in eV	
		0 K	300 K
III-V Verbindungen			
<a href="#">InP</a>	direkt	1,42	1,27
<a href="#">InAs</a>	direkt	0,43	0,355
<a href="#">InSb</a>	direkt	0,23	0,17
<a href="#">InN</a>	direkt		0,7
<a href="#">In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N</a>	direkt		0,7–3,37
<a href="#">GaN</a>	direkt		3,37
<a href="#">GaP</a> 3C	indirekt		2,26
<a href="#">GaSb</a>	direkt	0,81	0,69
<a href="#">GaAs</a>	direkt	1,52	1,43
<a href="#">Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As</a>	x<0,4 direkt, x>0,4 indirekt		1,42–2,16
<a href="#">AlAs</a>	indirekt		2,16
<a href="#">AlSb</a>	indirekt	1,65	1,58
<a href="#">AlN</a>			6,2

# How to calculate band structures?

Schrödinger equation in one electron approximation:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

The potential is periodic with the elemental cell:  $V(r + R) = V(r)$

Bloch-Theorem:  $\psi_n(k, r + R) = \psi_n(k, r) \exp(ik \cdot R)$

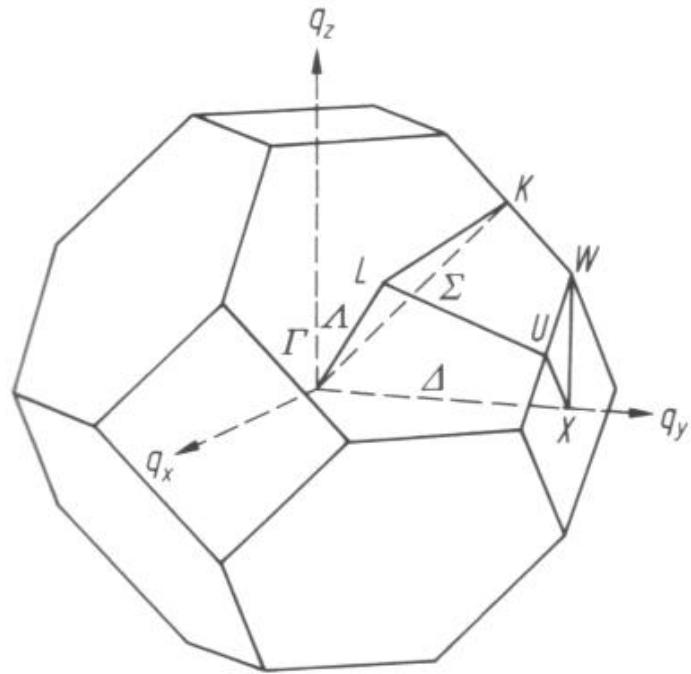
Bloch-Funktions:

$$\psi_n(k, r) = u_n(k, r) \exp(ikr); u_n(k, r + R) = u_n(k, r)$$

This equation has to be solved:

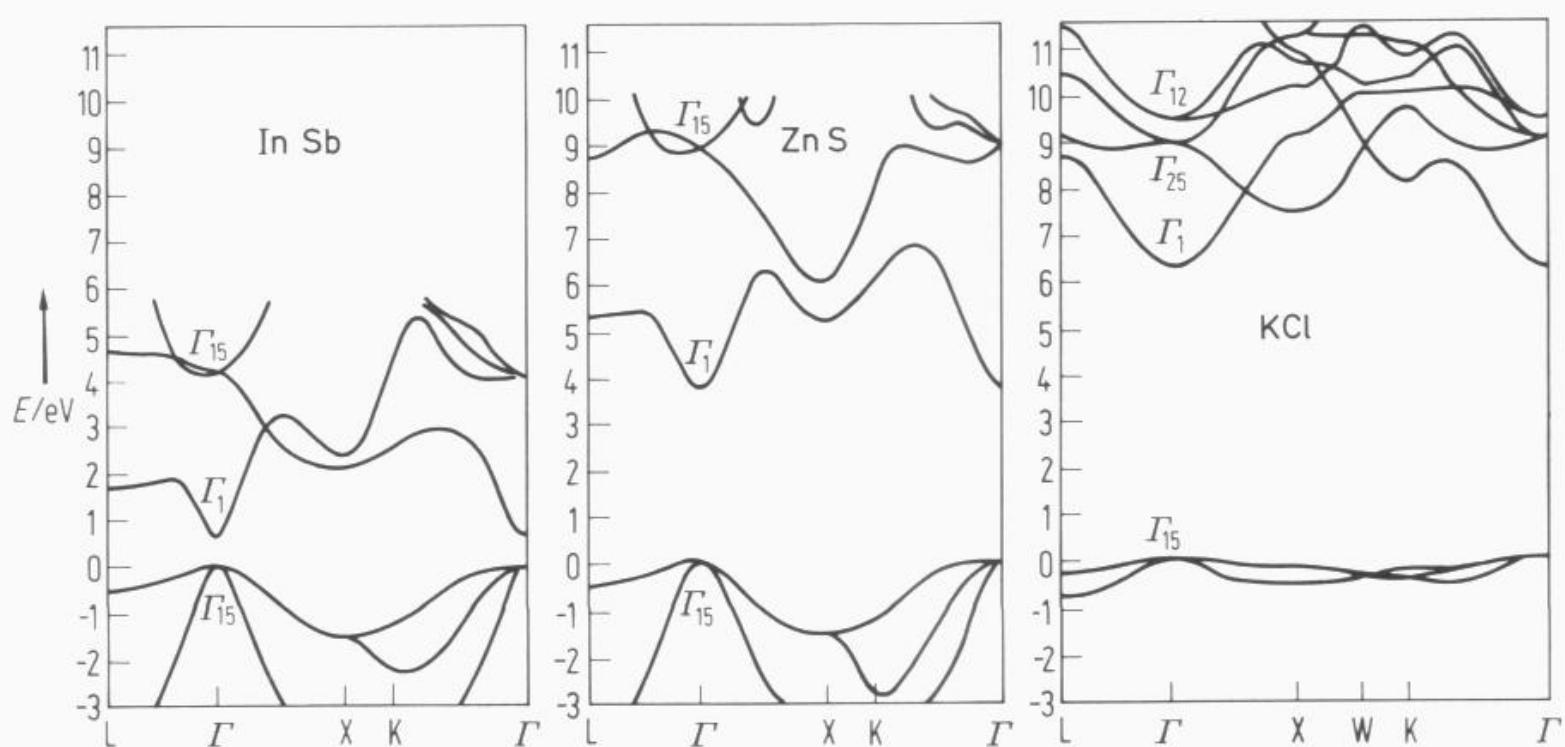
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - ik \frac{\hbar^2}{m} \nabla + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(r) \right] u_n(k, r) = E_n(k) u_n(k, r)$$

# Brillouin-Cell of cubic crystals



**Abb. 1.18** Brillouin-Zone kubischer Kristalle. Eingezeichnet sind einige Punkte und Geraden hoher Symmetrie.  $\Gamma$  bezeichnet das Zentrum  $(0, 0, 0)$ , der  $X$ -Punkt ist gegeben durch  $\frac{2\pi}{a} (0, 1, 0)$ , der  $L$ -Punkt durch  $\frac{\pi}{a} (1, 1, 1)$  und der  $K$ -Punkt durch  $\frac{3\pi}{2a} (0, 1, 1)$ .

# Calculated Band Structures



**Abb. 1.34** Energiebänder von III-V-, II-VI- und I-VII-Verbindungen. InSb hat die kleinste und KCl die größte Bandlücke (nach Cohen und Bergstresser und nach de Cicco).

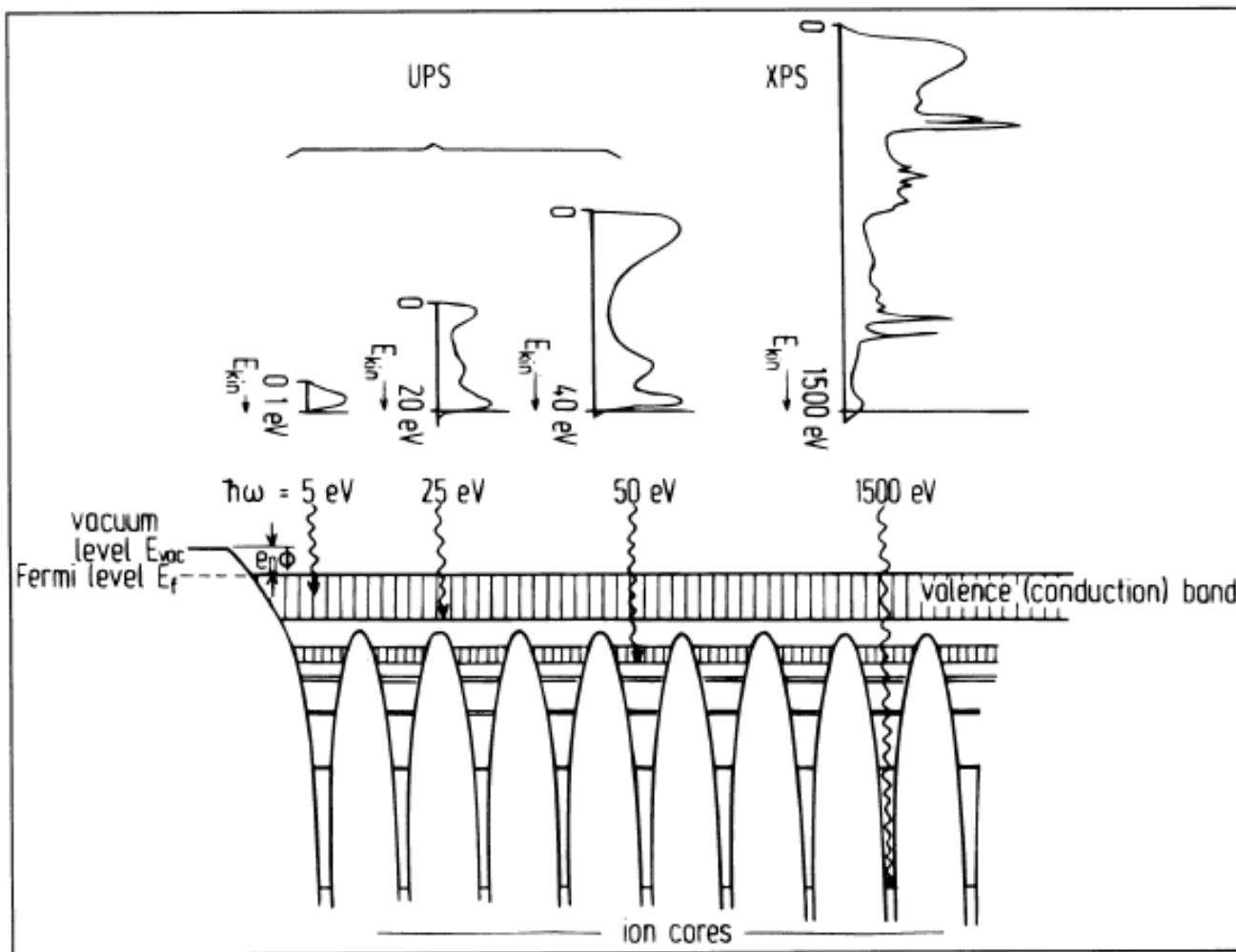
## Band structure calculation methods:

**Tight binding model** : each electron is usually associated with only one atom at a time, and treats the other atoms in the solid as perturbations.

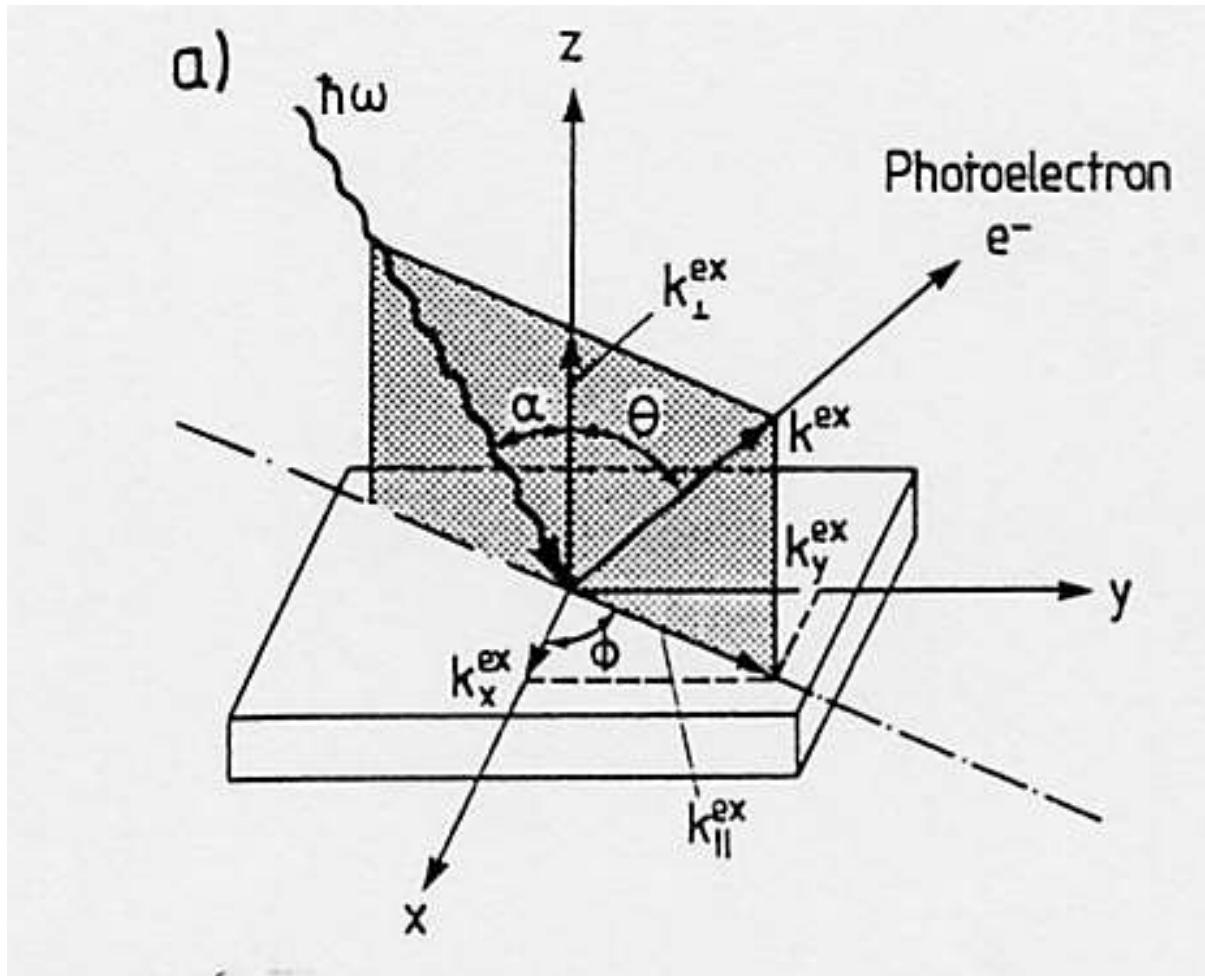
**Kroning-Penney-Model:** atoms are barriers to electron motion, while the electrons are otherwise free and independent. While simple, it predicts many of important phenomena, but is not quantitatively accurate.

**Density functional theory:** Traditional methods in electronic structure theory, in particular Hartree-Fock theory and its descendants, are based on the complicated many-electron wavefunction. The main objective of density functional theory is to replace the many-body electronic wavefunction with the electronic density as the basic quantity. Whereas the many-body wavefunction is dependent on  $3N$  variables, three spatial variables for each of the  $N$  electrons, the density is only a function of three variables and is a simpler quantity to deal with both conceptually and practically

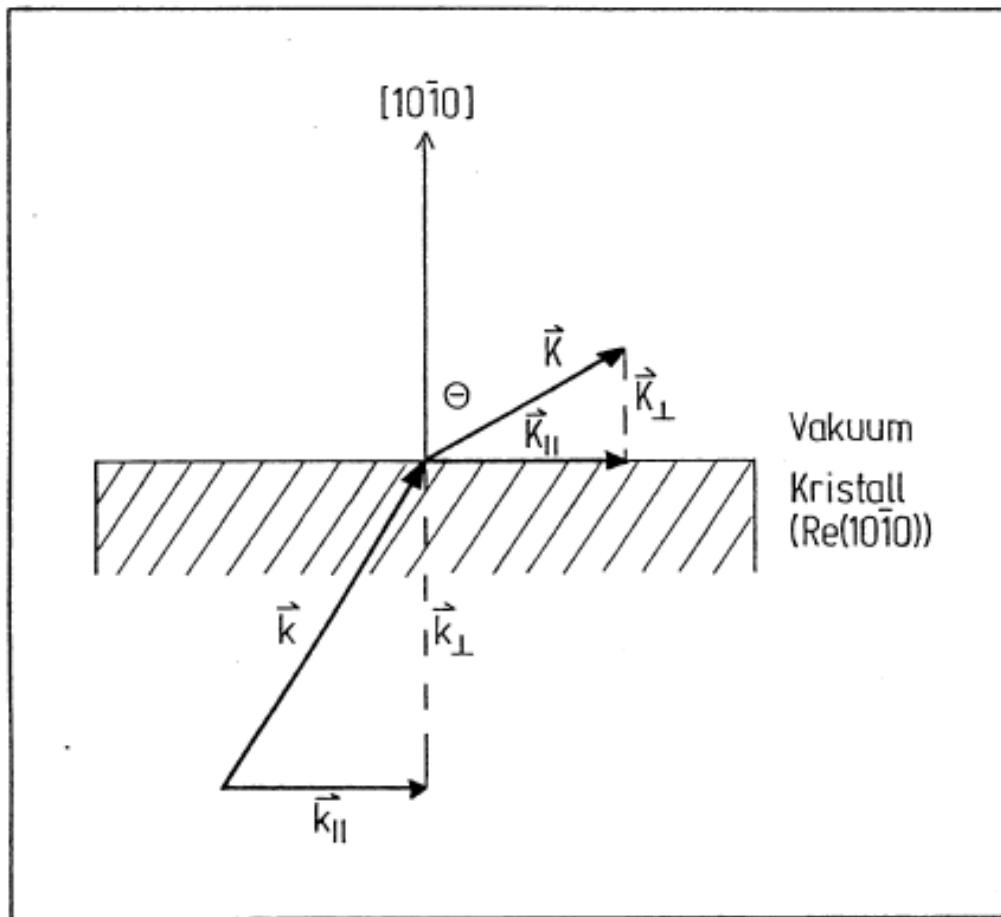
# Photoelectron Spectroscopy



# ARUPS (angle resolved UV photoelectron spectroscopy)

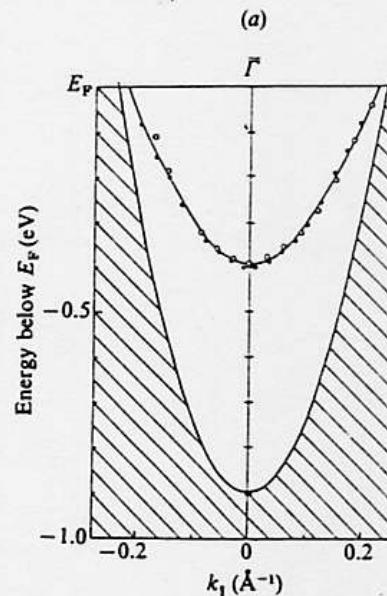
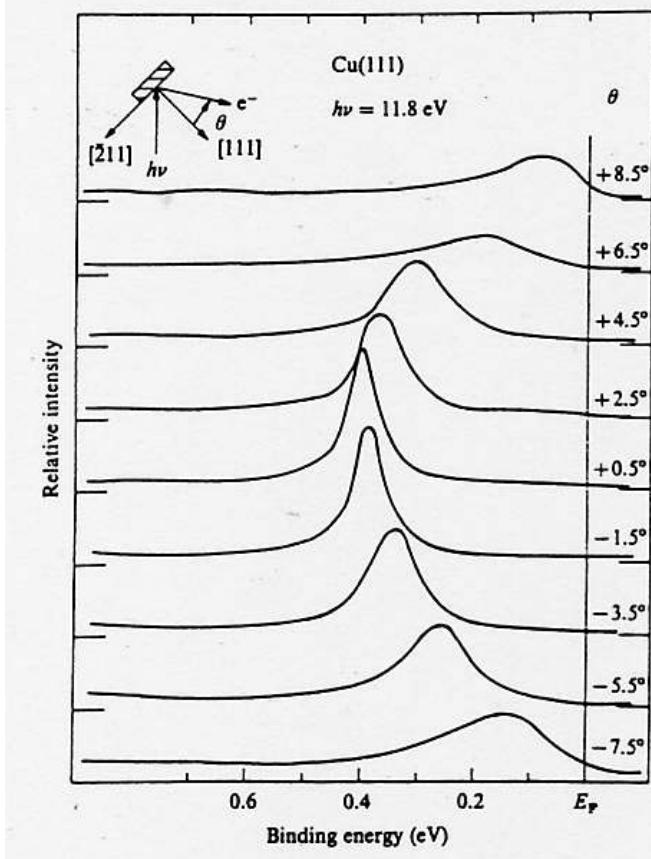


# ARUPS: $K_{\parallel}$ is constant

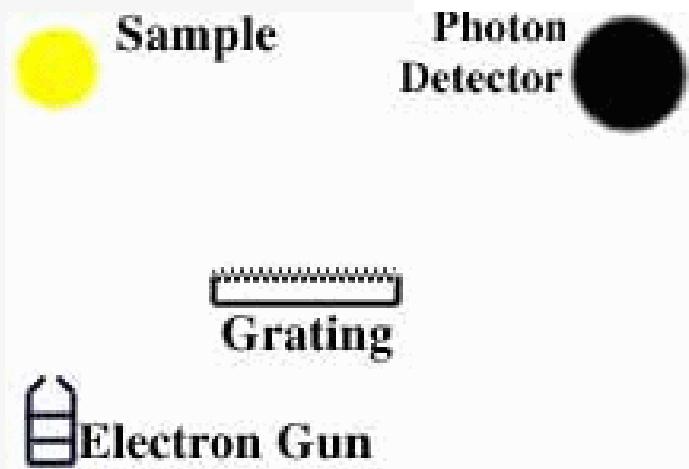
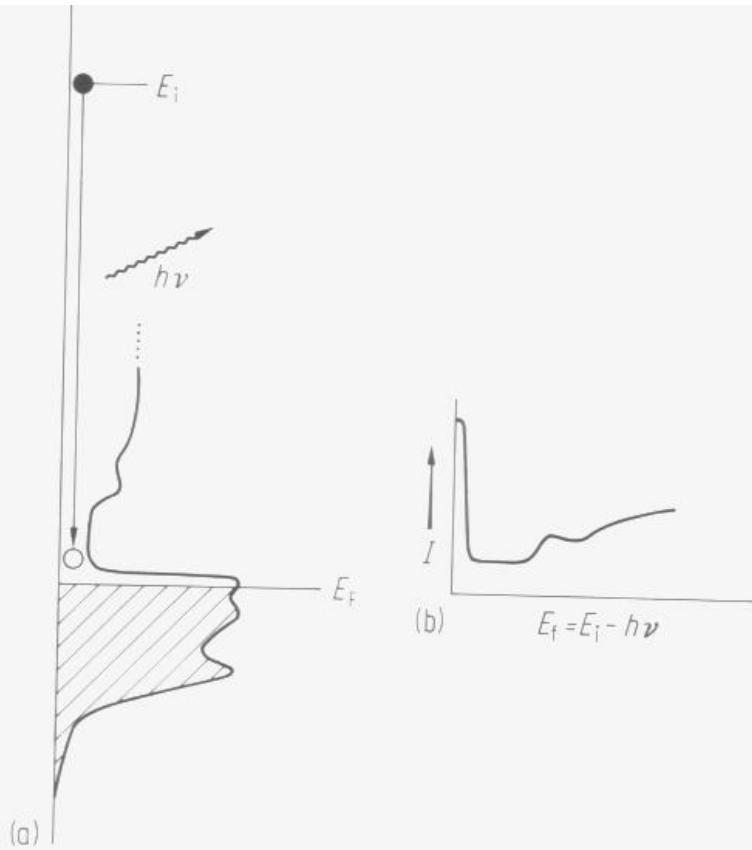


# ARUPS of Cu(111)

Fig. 4.20. Photoemission energy distribution curves from Cu(111) at different collection angles. Equation (4.32) has been used to express the electron kinetic energy in terms of the binding energy of the electron state (Kevan, 1983).

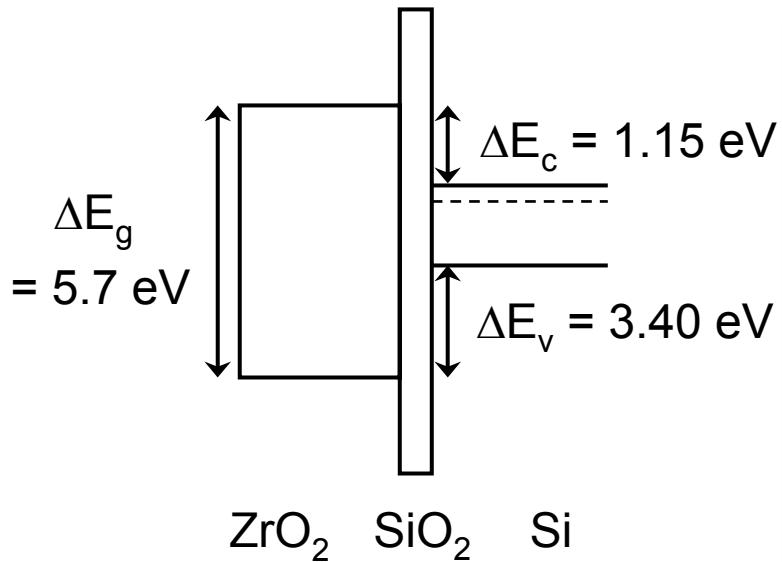


# Inverse Photoemission Spectroscopy (IPES)



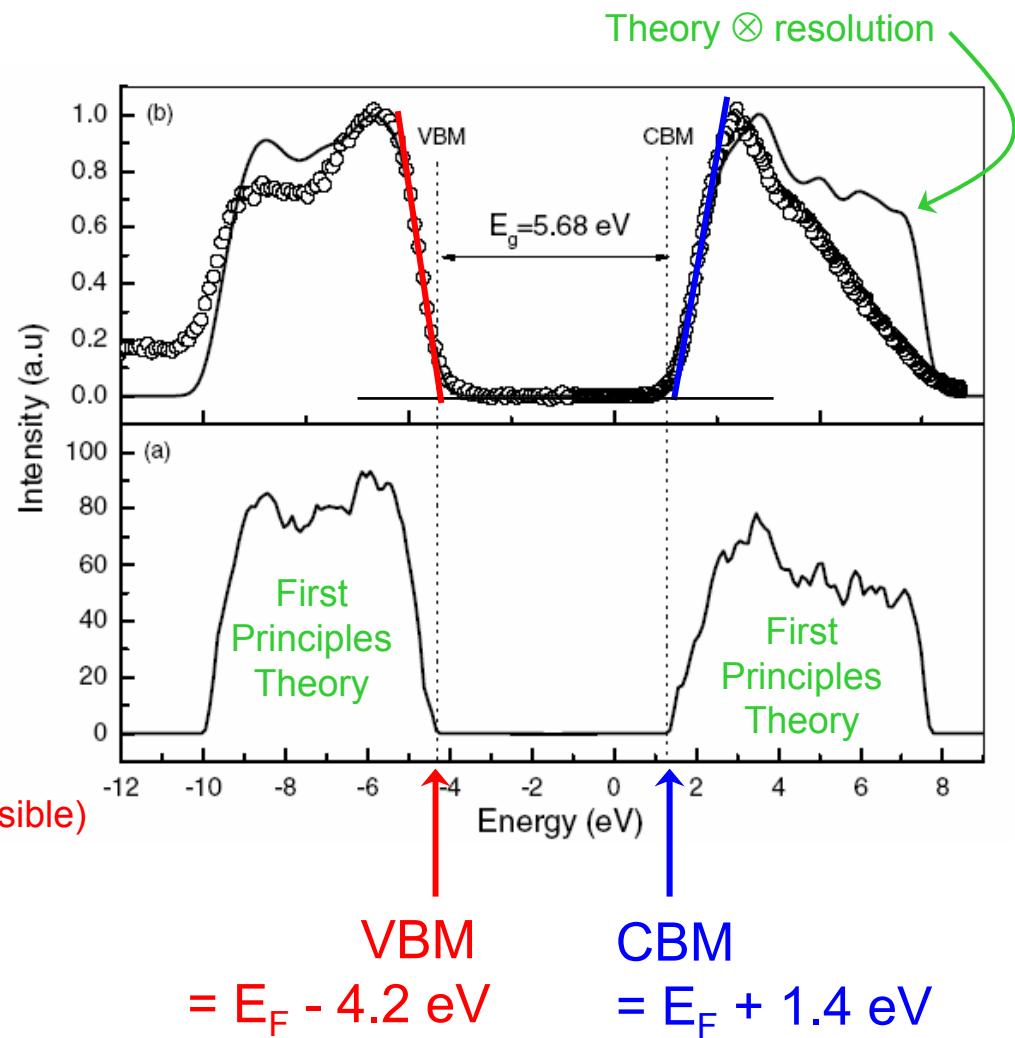
**Abb. 3.64** (a) Prinzip der inversen Photoemission. Elektronen der Energie  $E_i$  werden auf die Probe eingestrahlt. Diese können ihre Energie durch Abstrahlung eines Photons abgeben (Bremsstrahlung). Die maximale Energie des Photons wird dann erreicht, wenn das Elektron in einem freien Zustand unmittelbar über dem Fermi niveau übergeht. Die Energieverteilung der Photonen wird durch Matrixelemente und die Energieverteilung der freien Zustände bestimmt. (b) Inverses Photoemissionsspektrum (schematisch).

# Photoemission and Inverse Photoemission of $\text{ZrO}_2/\text{Si}$

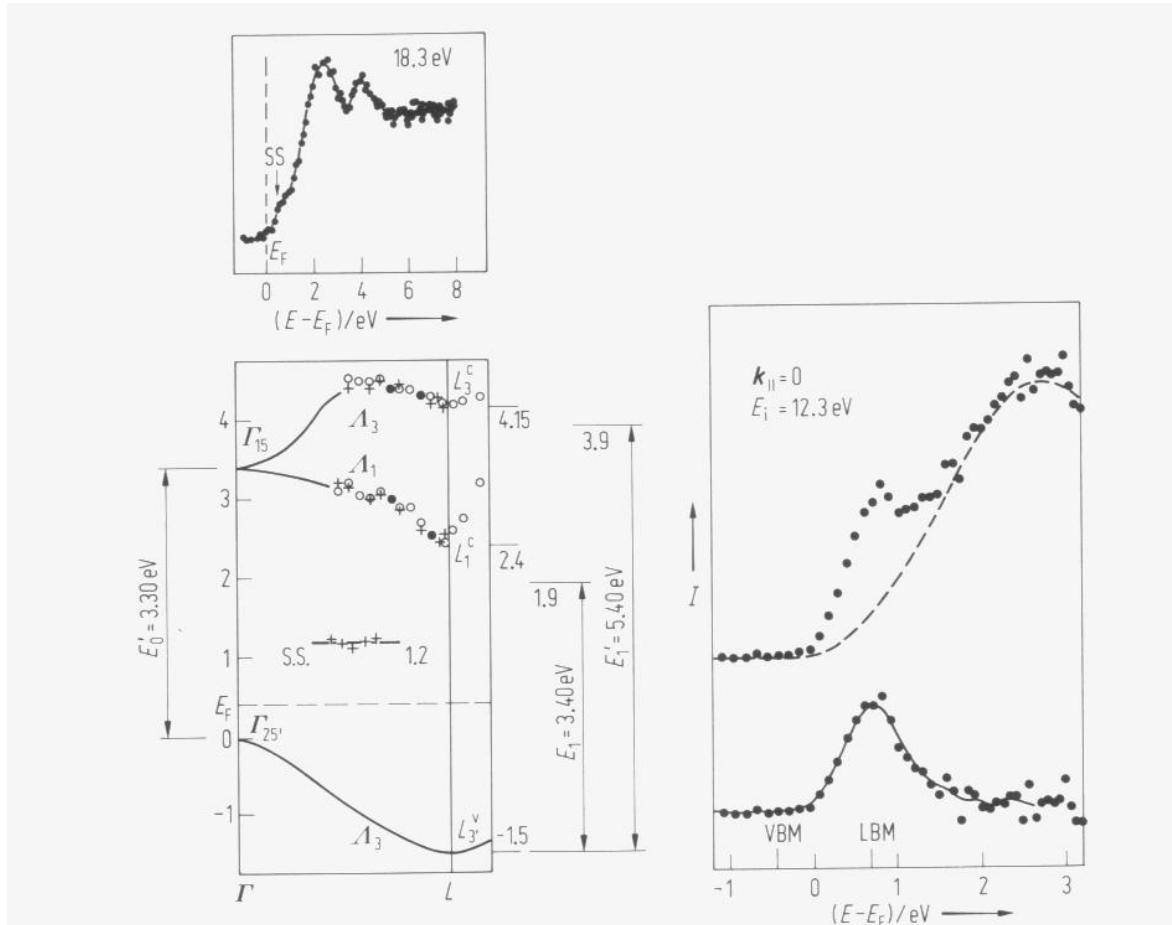


VBM, CBM Determination:

Comparison with Theory (where possible)

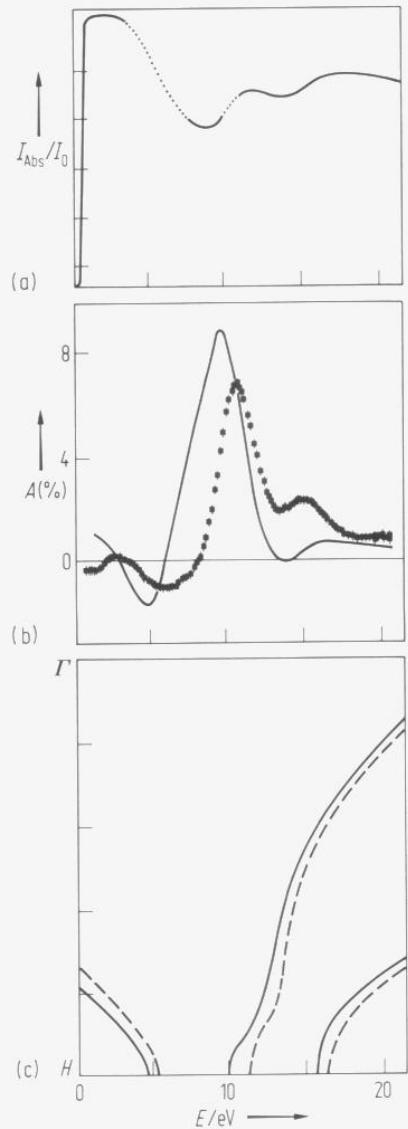


# IPES: Si(111)



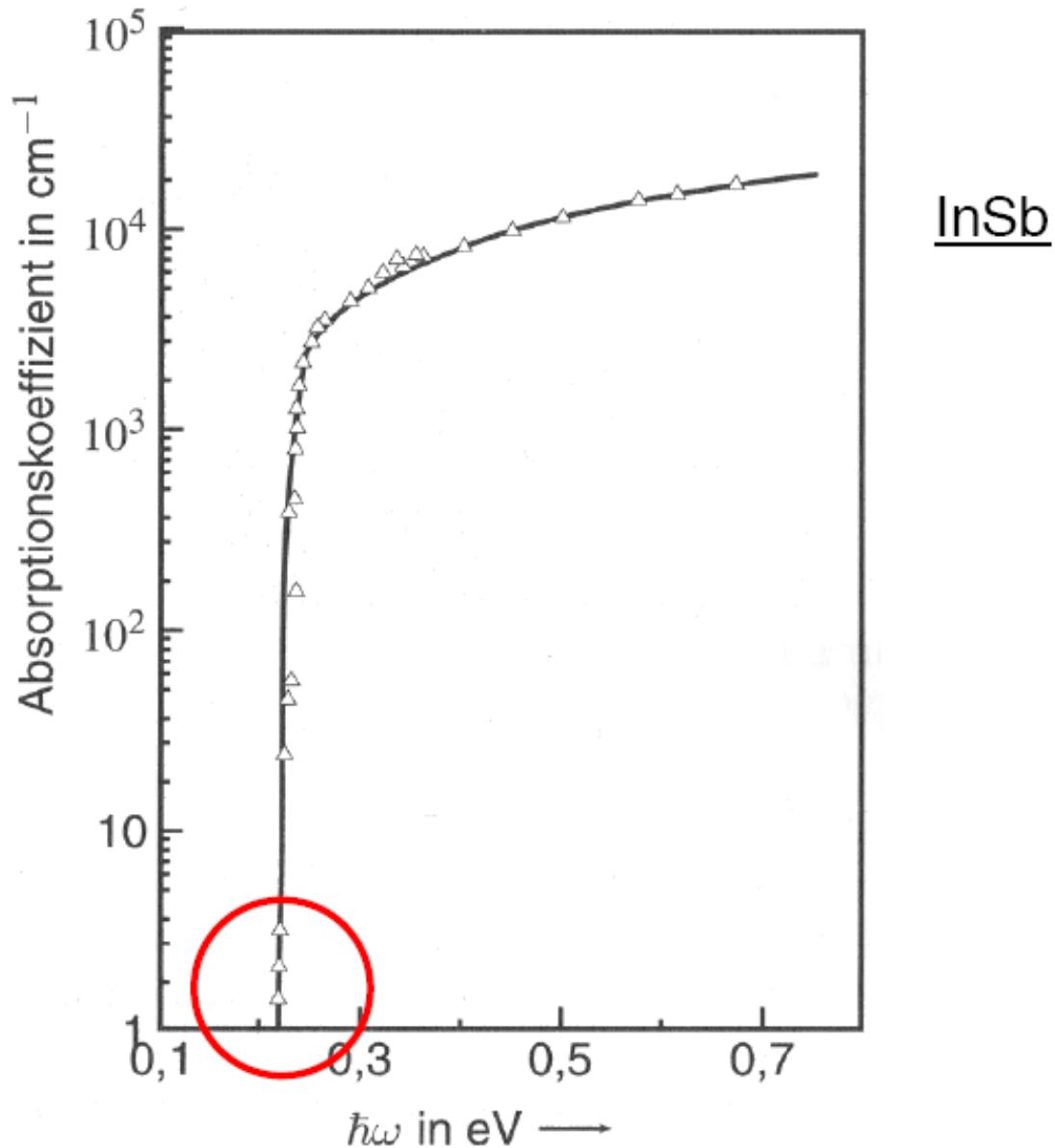
**Abb. 3.65** Bandstruktur des Leitungsbandes von Si(111) aus inverser Photoemission ( $I$  = Photonenintensität;  $\circ$  p-Typ,  $+$  n-Typ). Das Spektrum der Spaltfläche (rechts, Punkte) zeigt eine Struktur, die durch Vergleich mit dem Spektrum der kontaminierten Oberfläche (gestrichelt) als Oberflächenzustand (S.S.) identifiziert werden kann [44].

# Sample current spectroscopy



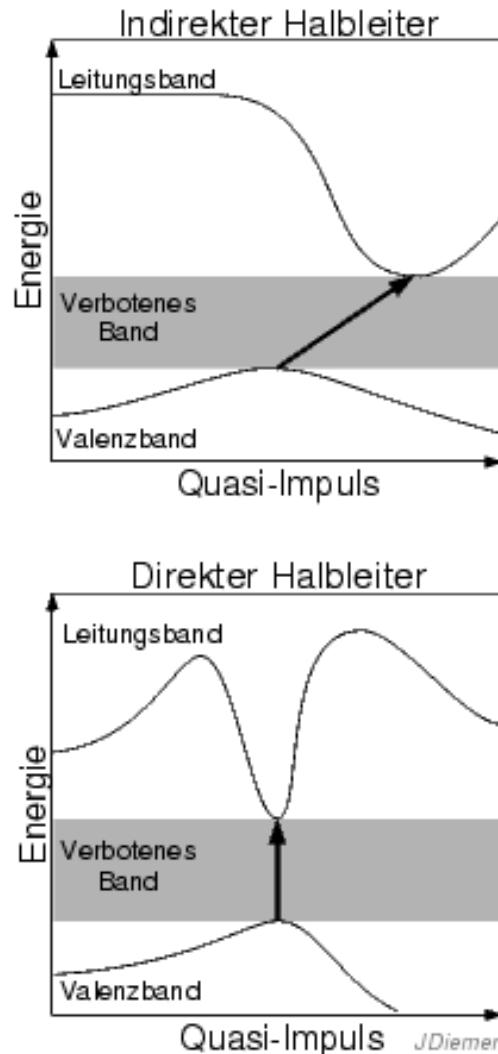
**Abb. 3.63** (a) Probenstrom einer Fe(100)-Probe in Abhängigkeit von der Energie eingestrahlten Elektronen. Das Minimum bei ca. 8 eV wird durch die Lücke in der Bandstruktur (c) bei dieser Energie hervorgerufen. Wegen der Austauschaufspaltung der Bänder im ferromagnetischen Fe ist der Probenstrom abhängig von der Spinpolarisation der Elektronen. Diese Abhängigkeit ist als Asymmetrie in (b) gezeigt (nach Dodi et al. [43]).

## Messung der optischen Absorption



Kittel, 14. Aufl., S. 220

# Direct – Indirect Semiconductor



Die Absorption eines Photons ist nur bei einer direkten Bandlücke effektiv möglich, bei einer indirekten Bandlücke muss ein zusätzlicher Quasiimpuls ( $k$ ) beteiligt werden, wobei ein passendes Phonon erzeugt oder vernichtet wird. Dieser Prozess mit einem Photon allein ist aufgrund des niedrigen Impulses des Lichts wesentlich unwahrscheinlicher, das Material zeigt dort eine schwächere Absorption.

# Exciton

An exciton is a bound state of an electron and an imaginary particle called an electron hole in an insulator or semiconductor, and such is a Coulomb correlated electron-hole pair. It is an elementary excitation, or a quasiparticle of a solid.

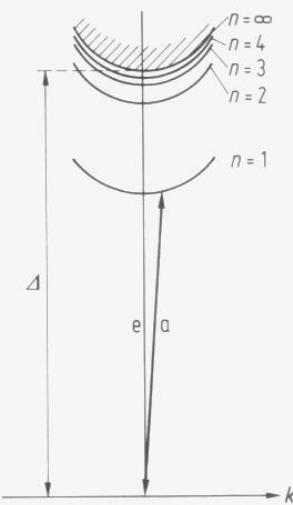


Abb. 1.56 Excitonenergiezustände. Erzeugung eines Exzitons durch Absorption eines Photons  $a$  und Vernichtung eines Exzitons durch Emission eines Photons  $e$ .  $\Delta$  bedeutet die Energiedifferenz des Kristalles.

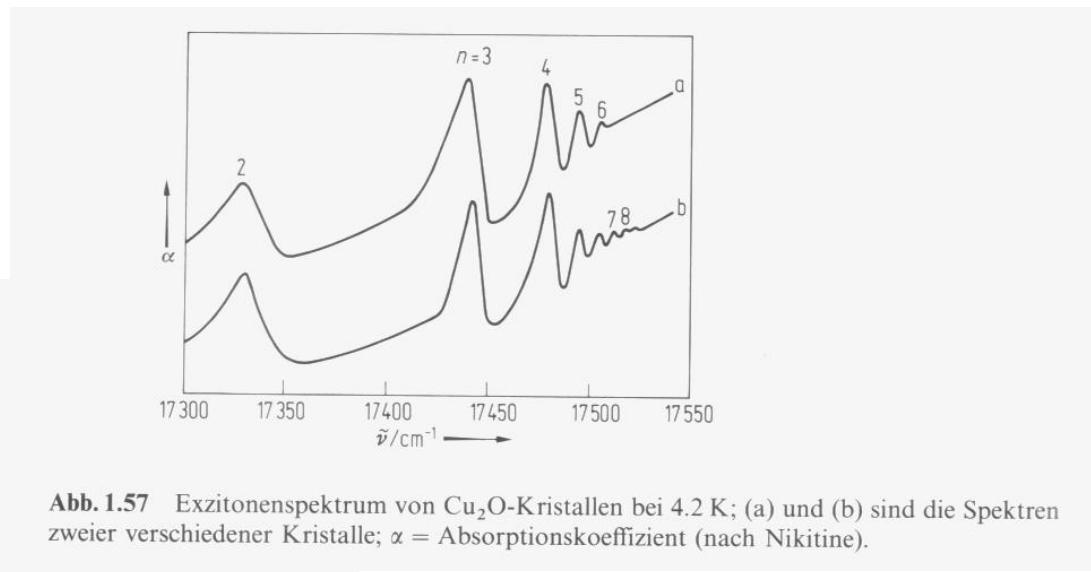
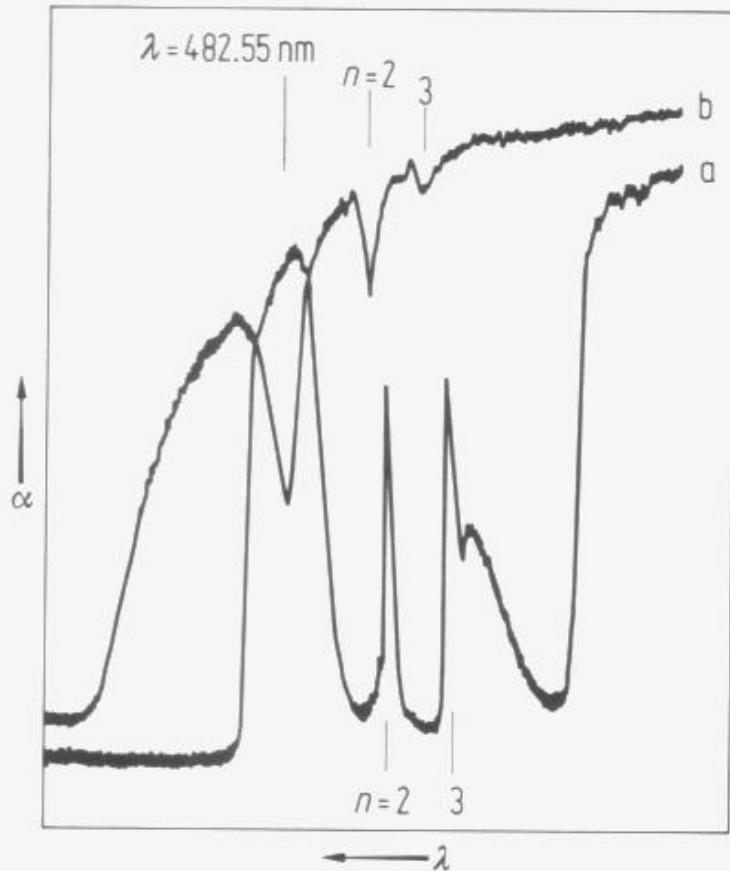


Abb. 1.57 Exzitonenspektrum von  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kristallen bei 4.2 K; (a) und (b) sind die Spektren zweier verschiedener Kristalle;  $\alpha$  = Absorptionskoeffizient (nach Nikitine).

# Exciton



**Abb. 1.58** Exzitonenlinien im Absorptionsspektrum (a) und im Emissionsspektrum (b) eines CdS-Kristalles bei der Temperatur des flüssigen Heliums;  $\alpha$  = Absorptionskoeffizient (nach Groß, Razbirin und Permogorov).

# Effective Mass

In solid state physics, a particle's effective mass is the mass it seems to carry in the *semiclassical model* of transport in a crystal. It can be shown that, under most conditions, electrons and holes in a crystal respond to electric and magnetic fields almost as if they were free particles in a vacuum, but with a different mass. This mass is usually stated in units of the ordinary mass of an electron  $m_e$  ( $9.11 \times 10^{-31}$  kg).

**Newton:**

$$\vec{F} = m\vec{a}$$

a: acceleration

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{reduced Planck's constant}$$

k: wave number or momentum since  $k = \frac{p}{\hbar}$

E(k) energy as a function of k or dispersion relation

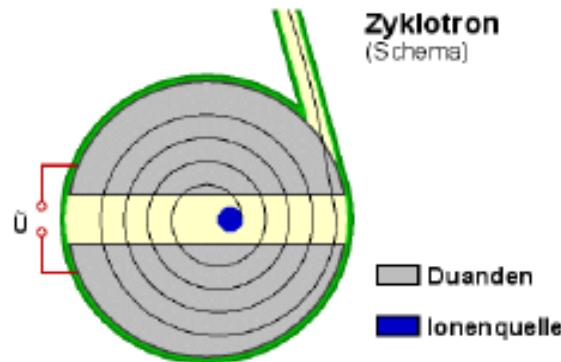
Effective mass:  $m^* = \hbar^2 \left[ \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} \right]^{-1}$

**Quantum mechanics:**

$$\vec{a} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} q \vec{E}$$

# Cyclotron Resonance

Cyclotron:

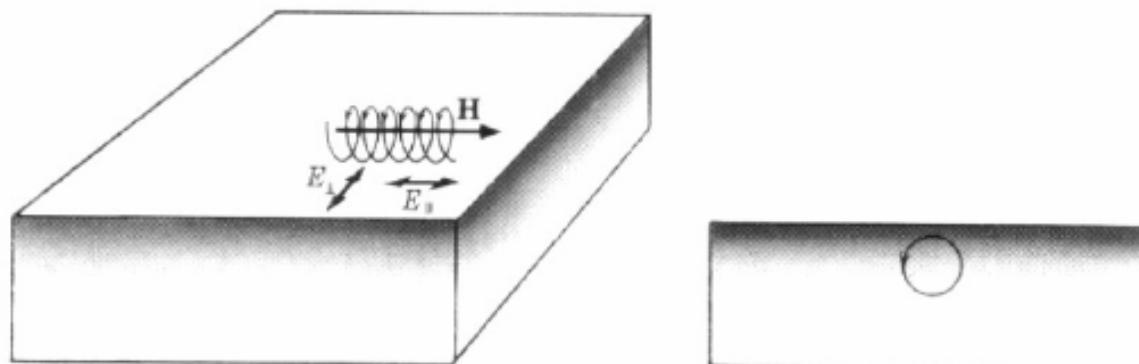


Lorentz-Force:

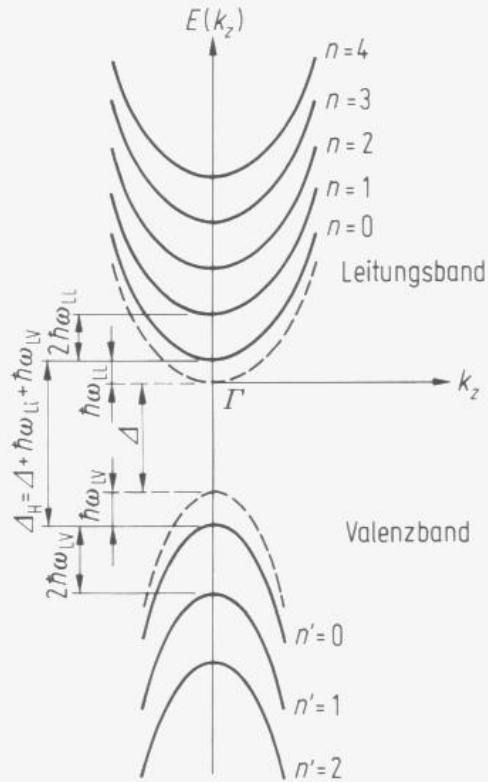
$$\mathbf{F} = -e \mathbf{v(k)} \times \mathbf{B(r, t)}.$$

Cyclotron Frequency:

$$\omega_c = \frac{e}{m^*} B$$



# Landau-Level



$$E = \hbar\omega_z \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}$$

**Abb. 1.46** Landau-Niveaus eines direkten Halbleiters. Das Leitungs- und Valenzband ohne das Magnetfeld ist gestrichelt eingezeichnet, dazu die Energiedicke  $\Delta$ . Im Magnetfeld vergrößert sich die Energiedicke zu  $\Delta_H = \Delta + \hbar\omega_{LL} + \hbar\omega_{LV}$ .

<b>Material</b>	<b>Electron effective mass</b>
	Group IV
<u>Si</u> (4.2K)	$1.08 m_e$
<u>Ge</u>	$0.55 m_e$
	III-V
<u>GaAs</u>	$0.067 m_e$
<u>InSb</u>	$0.013 m_e$
	II-VI
<u>ZnO</u>	$0.19 m_e$
<u>ZnSe</u>	$0.17 m_e$

**The following methods to measure the band structure were introduced:**

- Angle resolved UV Photoelectron Spectroscopy
- Inverse Photoelectron spectroscopy
- Sample current spectroscopy
- Optical spectroscopy
- Cyclotron Resonance
- 
-