

Tópico 9

Estrutura eletrônica: ARPES (Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy)

http://www.ifi.unicamp.br/gfs/Abner/FI216

Literatura extra: Hans Lüth "Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films" Springer.



A definição da *função trabalho* (ϕ) de um material é a energia mínima para retirar um elétron do material à 0 K.

Podemos definir formalmente como o trabalho necessário para levar uma carga até o infinito em frente a superfície (método da carga imagem)

Fatores físicos que influenciam a função trabalho:

Modelamento muito complicado e difícil de ser predito teoricamente. É influenciado pelo empacotamento, fase, face, reconstruções, dipolos de superfície, dopagem e por adsorbatos.

Podemos separar as contribuições para a função trabalho:

$$\Phi = \phi(+\infty) - \mu = \Delta \phi - \bar{\mu}$$

 $\phi(z)$ é a contribuição eletrostática. Este sofre uma pequena mudança de $\Delta \phi$ quando sai do material para o vácuo. Esta mudança é descrita por uma energia de correlação (μ_{XC}) \rightarrow potencial químico.

Note que em relação ao nível de vácuo existe uma diferença entre a energia do elétron dentro e fora do material : $V_0 = \mu + \Phi$ (Inner-potential)





Função trabalho e Estados de Superfície

□ Morfologia da superfície influenciando a função trabalho:



Figure 8.2: Charge distribution for an open (left) and a closed surface (right)

$\begin{array}{c} 6.0 \\ 5.5 \\ 5.0 \\ 4.5 \\ \hline \\ 3.5 \\ 3.0 \\ 2.5 \\ 2.0 \\ 1.5 \\ 0 \end{array}$





K Besocke, B Krahl-Urban, and H Wagner. Dipole moments associated with edge atoms; A comparative study on stepped Pt, Au and W surfaces. *Surface Science*, **68**, 39, 11 1977.

□ Aplicações:

- Emissão termiônica \rightarrow redução de ϕ emite em temperaturas menores.
- Band bending (tecnologia de semicondutores)
- Equalizar campos elétricos em câmaras de vácuo: exemplo calota esférica do analisador de elétrons, e vários outros experimentos que necessitam de potencial uniforme.

Medidas:

Efeito termiônico, STM, fotoemissão, Kelvin Probe. https://en.wikipedia.org/wiki/Work_function

Adsorbatos influenciando a função trabalho:



A ideia de **estados localizados na superfície** vem do fato da função de onda destes estados não só **decair exponencialmente fora do material**, no vácuo (isto também acontece para os estados de volume), mas **também no interior do material**: portanto, **só podem existir** em uma região muito particular, **a superfície**!

A solução para isto é permitir um vetor de onda complexo para o estado de superfície. Vamos ver isto para um caso 1-D.

$$-\frac{\hbar^2 d^2}{2m_e dz^2}\psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z)$$

O caso mais simples para um potencial não constante tem duas componentes de Fourier: +g = -g (g um vetor da rede recíproca: uma onda propagando-se no sentido + e outra no sentido -).

$$-\frac{\hbar^2 d^2}{2m_e dz^2}\psi(z) + U\left(e^{igz} + e^{-igz}\right)\psi(z) = E\psi(z)$$

A solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico será a função de Block:

$$\psi_k(z) = \sum_g c_{k-g} e^{i(k-g)z}$$



Estados eletrônicos de Superfície

A solução relevante para o nosso problema é de fato para k próximo ao limite da Zona de Brilloin: $k~pprox~\pi/a~=~g/2$

Para resolver o problema, iremos supor um caso similar ao da partícula livre: uma onda propagando e outra voltando

$$\psi(z) = Ie^{ikz} + Re^{i(k-g)z}$$
 $k \approx \pi/a = g/2$ e $k - g \approx -\pi/a$

Substituindo $\psi(z)$ na equação de Schrödinger, obtemos a matriz abaixo:

$$I\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - E\right) + RU = 0,$$
$$IU + R\left(\frac{\hbar^2 (k-g)^2}{2m_e} - E\right) = 0$$

A solução para estados I e R será dado pelo determinante:

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - E & U \\ U & \frac{\hbar^2 (k-g)^2}{2m_e} - E \end{vmatrix} = 0$$



Estados eletrônicos de Superfície

A solução para
$$k = g/2$$
: $E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \pm U.$

Típica abertura de gap na situação de um elétron "quase livre".

Para prosseguir a análise vamos introduzir:

 $q = \left(k - \frac{g}{2}\right)$ \rightarrow o vetor de onda relativo ao limite da BZ.

$$V = \frac{2m_e}{\hbar^2}U,$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\left(\frac{g}{2}\right)^2 + q^2 \pm \sqrt{g^2 q^2 + V^2} \right]$$

Para q=0 obtermos a solução anterior:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\left(\frac{g}{2} \right)^2 \pm V \right]$$



Figure 8.5: One-dimensional model explaining the existence of electronic surface states. The blue curve is the energy dispersion in the nearly free electron model, i.e. the energy of the bulk state as a function of wave vector k. The red curves are along the imaginary axis of the wave vector q'' and represent real energy eigenvalues for which a solution of the Schrödinger equation that can be obtained despite of the complex wave vector. The blue vertical bars represent the projection of the one-dimensional band structure along the real k axis.



Estados eletrônicos de Superfície

Vamos agora procurar por uma solução complexa, reescrevendo a solução dentro do sólido em termo do vetor de onda complexo q = q' + iq'':

$$\psi_i(z) = e^{-q''z} \left(I e^{i(q'+g/2)z} + R e^{-i(q'-(g/2))z} \right)$$

Para q = 0 + iq'' obtemos uma solução real quando o argumento na raiz for > 0.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\left(\frac{g}{2}\right)^2 + q^2 \pm \sqrt{g^2 q^2 + V^2} \right]$$

Ajustando os valores de *I* e *R* podemos conectar a função de onda do estado de volume para ter um decaimento exponencial no vácuo.

$$\psi_o(z) = T e^{\kappa z}$$



Figure 8.5: One-dimensional model explaining the existence of electronic surface states. The blue curve is the energy dispersion in the nearly free electron model, i.e. the energy of the bulk state as a function of wave vector k. The red curves are along the imaginary axis of the wave vector q'' and represent real energy eigenvalues for which a solution of the Schrödinger equation that can be obtained despite of the complex wave vector. The blue vertical bars represent the projection of the one-dimensional band structure along the real k axis.

Note que podemos obter uma solução tipicamente para $q'' \approx 0$. A função de onda para uma valor genérico, mas muito baixo de q" penetra muito no volume. Se q"=0 este se torna um estado de volume.

O resultado mostra que um estado de <u>superfície só pode existir no gap</u>. De fato, o <u>estado de superfície só pode existir</u> <u>onde não existem estados de *bulk*</u>. No caso 1-D a região onde não existem estados projetados do volume. Cuidado!!! em 3-D isto é um pouco diferente, e de fato vamos dizer que os estados de superfície existirão em regiões livres de estado de volume (gaps projetados).



Generalizando para o caso 3-D, a função de onda pode ser escrita em termos de componentes paralelas e perpendiculares à superfície.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}_{\parallel})e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}}e^{-\kappa r_{\perp}}$$

Termo exponencial de decaimento para o vácuo

Os números quânticos para o estado que só existe na superfície serão $k_{||}$ e E($k_{||}$) pois k_{\perp} não é periódico (lembre-se, estamos supondo uma função de Block!).

Se quisermos representar o estado de superfície em termos dos k de volume este seriam como em LEED representados por linhas.

Um estado de superfície real, não pode estar degenerado com qualquer estado de volume, ou seja ele "vive" nos gaps projetados da estrutura de banda de volume.

No exemplo ao lado temos uma dispersão tipo "elétron livre" desde $\overline{\Gamma} - \overline{X}$.



Figure 8.6: (a) Bulk band structure of aluminium along selected high symmetry directions. After Ref. [49]. (b) Bulk Brillouin zone of aluminium and projection in the (001) direction, giving the Al(001) surface Brillouin zone.



Figure 8.7: Projected bulk band structure of Al(001) (hatched areas) and electronic surface states and surface resonances (red lines). After Ref. [50].

Para uma descrição detalhadas dos diferentes estados de superfície, sugere-se o Cap. 8 do Hüfner.



Ressonâncias de superfícies, são estados de *bulk* que penetram a região de superfície com alta amplitude (linhas vermelhas na figura anterior penetrando a região hachurada).

Image potential states: Este é um estado cuja origem é completamente diferente das descritas até agora. No entanto este só pode existir na <u>região de gap (entre o nível de vácuo e acima do nível de Fermi).</u>

Devido ao efeito de blindagem metálica, um carga na frente de uma superfície metálica pode induzir um potencial atrativo do tipo potencial imagem.

Este potencial permite a existência de estados não ocupados chamados *image potential states* (excencialmente estados em um poço de potencial tipo Coulombiano: "quantum well").

No *lado do vácuo*, os estados estão confinados no poço. Por outro lado, no sólido este penetra e perde o seu caráter confinado, tornando-se um estado do volume (da banda). <u>No entanto, se nesta região existir um gap, este não poderá penetrar no sólido, ficando realmente confinado à região de superfície entre o vácuo e o sólido com energia superior à Energia de Fermi.</u>





M. Wolf, E. Knoesel and T. Hertel; Phys. Rev. B 54 (1996), R5295

https://www.fhi-berlin.mpg.de/~wolf/femtoweb/eldyn/imagepotential.php



Para medirmos a estrutura de banda e os estados de superfície discutidos até aqui, precisamos basicamente relacionar E vs k

Os estados desocupados podem ser medidos com técnicas como:

1- BIS (Bremmstralung Inverse Spectroscopy) e IPES: BIS- elétron com energia cinética variável incide na amostra preenchendo um nível desocupado, decai e emite um fóton com energia fixa que será detectado, por exemplo por um cristal cintilador (tipicamente CaF₂)

2- IPES (Inverse Photoemission Spectroscopy): elétron com energia fixa decai emitindo fóton com energia variável.



Fig. 1.13. (a) Energy diagram for Inverse PhotoEmission Spectroscopy (IPES). An electron is excited to an energy E_i and decays radiatively to energies E_f above the Fermi energy. The photon spectrometer is swept to record photons with different energies. (b) Energy diagram for Bremsstrahlung Isochromate Spectroscopy (BIS). Electrons with variable energy E impinge on a sample, thereby producing Bremsstrahlung. Its intensity is monitored with a spectrograph at a fixed ("isochromate") energy $\hbar\omega_0$



FI216- Tópicos de Física Experimental - Técnicas de Física de Superfícies

Abner de Siervo 2s/2018

Referência sobre BIS.



Medidas de E vs k : ESTADOS DESOCUPADOS

2- 2-PPES (Two-Photon Photoemission Spectroscopy):

Este é tipicamente um experimento *de "pumping & proble".* Utiliza-se um fóton com uma certa energia para promover o elétron para um estado desocupado (tipicamente um estado no gap) e um segundo fóton é utilizado para fotoemitir a partir deste estado. Em havendo resolução angular no experimento é possível determinar a dispersar E vs k.

- Tipicamente o tempo de vida no estado intermediário é muito curto (fs), com isto de tal maneira que o elétron decai para o estado fundamental antes que ocorra a segunda absorção.

- Alguns casos como os estados de potencial imagem tem tempo de vida suficientemente longos para permitir este tipo de medida.

3- STS (Scanning Tunneling Spectroscopy).

Como já comentado no tópico anterior é possível utilizar curvas I vs V, e duas derivadas (dI/dV, etc) para medir a dispersar local de estados (LDOS).

Note que isto poderá ser feito para os estados ocupados e os estados desocupados.

Pode-se utilizar a detecção direta do fenômeno na corrente de tunelamento ou ainda de forma indireta, por exemplo, catodo luminescência.

Retornaremos a este tópico novamente.



http://www.fhi-berlin.mpg.de/pc/electrondynamix/techniques/2PPE.htm



Sem sombra de dúvidas photoemissão resolvida em ângulo usando baixas energias é a técnica mais importante e mais utilizada atualmente para mapear a estrutura de **bandas de estados ocupados**.

Está técnica era conhecida como ARUPS (Angle-Resolved Ultraviolet Phoelectron Spectroscopy) e modernamente é conhecida como ARPES (Angle-Resolved Phoelectron Spectroscopy).

As técnicas são baseadas no efeito fotoelétrico e necessitam fótons de baixa energia que apresentam uma seção de choque alta para os estados de valência.

A técnica consiste em mapear a emissão de fotoelétron em função dos ângulos polar e azimutal de emissão. Com isto, a energia do estado $E(\vec{k})$ estará definida a partir de $B(\vec{k})$ usando a relação de conservação de Einstein para o efeito fotoelétrico. A medida do momento virá de uma projeção da medida angular (voltaremos a isto adiante).

Instrumentação utilizada no passado:



FI216- Tópicos de Física Experimental - Técnicas de Física de Superfícies

Abner de Siervo 2s/2018



- ✓ Baixa energia (~6 a ~100 eV): É necessário uma energia mínima superior à função trabalho do material para permitir promover os fotoelétrons a um estado do contínuo fora do material.
- ✓ Alta resolução em energia: Muitos fenômenos envolvem pequenos desdobramentos entre diferentes estados. Tipicamente procura-se resoluções de fótons da ordem de poucos meV ($\approx 1 \text{ meV}$).
- Alta colimação e resolução angular: Necessária para determinar com precisão o vetor k



Exemplo: Scienta Omicron **HIS13 UV source** Photon flux > 10^{16} photons/s • sr Small beam divergence (< $\pm 1^{\circ}$) Piezo ignition for easy operation (1...3meV) resolution

Fontes de laboratório: Lâmpadas de descarga (He, Ar, H, etc).

- Sistema para entrada de gás muito puro.
- Bombeamento diferencial (pressão controla da linha obtida. No caso de He, com ~10⁻³mbar (primeiro estágio) obtém-se preponderantemente He Iα = 21.2 eV. Pressões menores obtém-se com muito menor eficiência o He II α =40. 8 eV.
- Capilar longo de quartzo garante melhor bombeamento diferencial no segundo estágio e ~ 10⁻¹⁰ mbar na câmara de análise.



- ✓ Baixa energia (~6 a ~100 eV): É necessário uma energia mínima superior à função trabalho do material para permitir promover os fotoelétrons a um estado do contínuo fora do material.
- ✓ **Alta resolução em energia:** Muitos fenômenos envolvem pequenos desdobramentos entre diferentes estados. Tipicamente procura-se resoluções de fótons da ordem de poucos meV ($\approx 1 \text{ meV}$).
- Alta colimação e resolução angular: Necessária para determinar com precisão o vetor k

Fontes de laboratório: Lâmpadas de descarga (He, Ar, H, etc).



A possibilidade de monocromador e capilares mais complexos (permitem focalização) geram resoluções melhores além de melhor foco e alta intensidade.





- Baixa energia (~6 a ~100 eV): É necessário uma energia mínima superior à função trabalho do material para permitir promover os fotoelétrons a um estado do contínuo fora do material.
- ✓ Alta resolução em energia: Muitos fenômenos envolvem pequenos desdobramentos entre diferentes estados. Tipicamente procura-se resoluções de fótons da ordem de poucos meV ($\approx 1 \text{ meV}$).
- ✓ Alta colimação e resolução angular: Necessária para determinar com precisão o vetor k





https://arxiv.org/pdf/1704.03435.pdf



FI216- Tópicos de Física Experimental - Técnicas de Física de Superfícies

Abner de Siervo 2s/2018



- Baixa energia (~6 a ~100 eV): É necessário uma energia mínima superior à função trabalho do material para permitir promover os fotoelétrons a um estado do contínuo fora do material.
- ✓ Alta resolução em energia: Muitos fenômenos envolvem pequenos desdobramentos entre diferentes estados. Tipicamente procura-se resoluções de fótons da ordem de poucos meV ($\approx 1 \text{ meV}$).
- Alta colimação e resolução angular: Necessária para determinar com precisão o vetor k





ARPES : Analisador de e-



Figure 8.9: A hemispherical analyser with a two-dimensional detector. (a) Dispersive plane of the analyser that is used for energy resolution. (b) Non-dispersive plane for angular resolution. (c) Typical image detected on the CCD camera.



Uma parte fundamental para a realização de ARPES é um manipulador sofisticado com muitos graus de liberdade e possibilidade de resfriar a amostra e eventualmente aquecê-la na mesma instrumentação.

Solução da SPECS implementada no LNLS é similar à da figura abaixo

Proprietary design of PSI-Uni Amsterdam (M.Golden)

- 3 translations (resolution 5µm)
- 3 rotations (resolution <0.1°)
- L-He2 cooling to 10K (test in May 07)

SIS beamline: installation in summer 07 ADRESS beamline: spring 08





- Contato térmico
- 6 graus de liberdade
- Aquecimento limitado até 450K.

360°



- O principal processo envolvido em ARPES é a fotoemissão da mesma forma que em XPS.
- O princípio de conservação de energia é representado pela equação de conservação de Einstein e descrito formalmente por teria de perturbação (Regra de ouro de Fermi) no formalismo da Mecânica Quântica.
- Este envolverá a interação do fóton (aproximação de dipolo) com um elétron ligado em um átomo/molécula bem localizado espacialmente, a partir de um estado de energia localizado (níveis de caroço) ou delocalizado (banda). As regras de seleção para transição dipolar garantem que o elétron será promovido para um estado do contínuo com energia cinética e momento final bem definidos. Tais consideração de simetria são muito úteis para uma melhor compreensão das característica do estado inicial e pode ser utilizado, por exemplo para determinação da orientação espacial de uma molécula, por exemplo.



Figure 8.10: Photoemission cross section from the CO 4σ orbital with polarized light. The orientation of the molecule is indicated below. After Ref. [51].



Além da conservação de energia, é necessário ocorrer conservação de momento:

- Tomemos a situação mais simples, por exemplo um "elétron perfeitamente livre". Pela figura ao lado, fica absolutamente claro que uma transição óptica é impossível, pois não é possível conservar energia e momento ao mesmo tempo.
- Esta impossibilidade de transição eletrônica pode ser vista matematicamente na "regra de ouro": Se V=cte a probabilidade de transição é ZERO!



Fig. 6.6. PE process in a "perfectly free-electron" situation. Since photons can only excite an almost vertical transition, a transition between two states on the dispersion parabola cannot take place

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |\mathbf{A}_0 \cdot \int \Psi_f(\mathbf{r}) \nabla V \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$



Para que isto aconteça, precisamos levar em consideração que o elétron não está "perfeitamente" livre, mas sim associado a um potencial (mesmo que muito fraco) periódico. Nesta situação é possível conservar energia e momento incluindo um vetor da rede recíproca.





Figure 8.11: Momentum conservation in angle-resolved photoemission. (a) For a constant potential, it is impossible to simultaneously conserve energy and momentum during an optical excitation. (b) For a nearly free electron potential it is possible by adding a reciprocal lattice vector. (c) Same situation as for (b) but in a reduced zone scheme. After Ref. [52].

Fig. 6.7. Top: momentum addition for the PE process in a free-electron situation. Because of the smallness of κ , the momentum of the photon, the momentum triangle cannot be closed – thus making the transition impossible. Bottom: momentum addition for the PE process in a nearly free-electron situation, where the crystal can supply the momentum $\hbar G$. The triangle consisting of $\hbar k_i$, the initial-state momentum, $\hbar k_f = \hbar K$, the final-state momentum, and $\hbar G$, the crystal momentum, can now be closed (the photon momentum κ has been neglected in this situation)

Ref. S. Hüfner, 6.2



Podemos iniciar a discussão, mapeando a dispersão dos estados de sistemas 2D ou $E(k_{||})$, que é muito mais simples do que tentar entender a dispersão de estados de volume (3D), ou seja , $E(\vec{k})$. A justifica é novamente a mesma de LEED: <u>Como não temos conservação de momento k₁, no processo de fotoemissão devido</u> <u>a descontinuidade nesta direção, podemos ignorá-lo por agora</u>. Esta aproximação será mais apropriada no caso de "verdadeiros sistemas 2D". Voltaremos no futuro ao caso 3D.

Vários sistemas 3D, tem de fato um comportamento da sua estrutura eletrônica bi-dimensional. Este é o caso de sistemas como os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMD-Transition Metal Dichalcogenides), como por exemplo o MoSe₂, cupratos e supercondutores de alta TC, obviamento o grafeno, entre outros:



Estrutura do MoS₂: Note que devido ao grande gap entre as tricamadas (S-Mo-S), a interação entre estas tricamadas é muito fraca, tipicamente por forças do tipo van der Waals. <u>A consequência é que cada tricamada apresenta uma estrutura</u> eletrônica isolada das outras, formando redes periódicas 2D.

Grafeno é de fato um verdadeiro sistema 2D estudado extensivamente por ARPES.



- <u>Como k_{II} se conserva, temos que a conservação de momento do fotoelétron se dará com 2 vetores da superfície.</u>
 Podemos orientar a amostra de tal maneira que um dos vetores seja mapeado pelo ângulo Θ. O outro vetor será mapeado rodando a amostra em um outro ângulo do manipulador de amostras.
- Para obter k_{11} , precisamos medir a energia cinética E_{κ} e o ângulo em relação à normal e utilizar a relação:



Figure 8.9: A hemispherical analyser with a two-dimensional detector. (a) Dispersive plane of the analyser that is used for energy resolution. (b) Non-dispersive plane for angular resolution. (c) Typical image detected on the CCD camera.



Figure 8.13: (a) Energy diagram illustrating the photoemission from bulk states. The red and the blue curve illustrate the situation for two different final state bands. (b) The change in k_{\perp} causes a refraction of the outgoing electron wave at the surface potential barrier.



ARPES : Mapemento da disperção de estados 2D

No exemplo $h\nu = 67.5 \ eV$. Sabendo que $\Phi_{Al(001)} \approx 4 \ eV$ deveríamos esperar um limite em Ek $\approx 63.5 \ eV$ e não mais!

Obviamente o que acontece aqui é que não medimos em XPS (ARPES) <u>a função trabalho da</u> <u>amostra e sim a do analisador. Este não foi</u> <u>corretamente subtraído.</u>

Portanto, a melhor forma é reavaliar a expressão em termos da energia de ligação:

- Corrigimos a escala de energia de ligação, determinando a função trabalho do analisador (melhor se for feita com uma amostra poli cristalina e ajustando o Nível de Fermi).
- Agora podemos usar diretamente a dispersão de E_B vs k:

$$k_{\parallel} = \sin(\Theta) \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{h\nu - E_{bin} - \Phi}$$

Podemos fazer a mudança entre variáveis (Θ , Ek) para ($k_{||}$, E_B) para toda a imagem. Mas devemos estar alertas para uma correção de distorção pois o momento depende <u>do ângulo e da energia de</u> <u>forma não linear</u>!



Figure 8.12: ARPES measurement of the surface state dispersion on Al(001) in the $\overline{\Gamma} - \overline{X}$ -direction. (a) Photoemission intensity as a function of kinetic energy for single emission directions Θ . (b) Position of the surface state-related peak in (a) determined from fitting the spectra. (c) Final dispersion, obtained from a conversion of the axis to E_{bin} and k_{\parallel} . (d) Data in (a) as a grey scale plot (bright corresponds to high intensity). After Ref. [53].



- A figura abaixo ilustra muito bem o problema que temos em mapear a dispersão de estados de volume.
- 1- k_{\perp} não tem periodicidade perpendicular à superfície.
- 2- k_{\perp} não é um bom número quântico (não conserva!).

Consequências da não conservação de k₁:

Podemos tranquilamente determinar o valor de k₁ do foto-e no vácuo usando o modelo de elétron livre: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ e também o valor de k₁.

No entanto, não existe como determinar \mathbf{k}_{int} .

- No caminho o fotoelétron pode perder energia inelásticamente.
- k_{1 (int)} depende da dispersão dos estado inicial e do estado final ao mesmo tempo.
 Não sabemos como estes são, queremos determiná-los!

No exemplo temos duas bandas de estado final (azul e vermelho) sendo mapeadas por um mesmo fóton.

Não temos como *a priori* dizer qual destas duas está sendo mapeada.

- Solução: considerar um modelo simplificado de dispersão para o estado final: <u>elétron livre (no vácuo) iniciando</u> <u>no ponto Γ.</u>
- **Considerar a refração dos fotoelétrons.**



Figure 8.13: (a) Energy diagram illustrating the photoemission from bulk states. The red and the blue curve illustrate the situation for two different final state bands. (b) The change in k_{\perp} causes a refraction of the outgoing electron wave at the surface potential barrier.



- > $hv_1 e hv_2$ em emissão normal → **<u>sem refração!</u>**
- > Diferenças: Estado de bulk dispersa com k e o da superfície não sofre dispersão neste exemplo.
- Em ambos os casos existe uma dependência da energia cinética final do fotoelétron com a energia do fóton e o k₁ final.
- No caso do volume também existe uma dependência em k₁ inicial, enquanto que para o estado de superfície não
- Consequência:
- Estado de superfície: Binding Energy independe do fóton. \checkmark Estado de volume: Binding Energy depende do fóton hν₁ hv_2 E" E' bulk bulk surface surface intensity intensity state hv₂ state state state Ec EF Esurface Esurface state state Er binding energy binding energy k, k,
 - **Figure 8.14:** When taking a spectrum with two different photon energies but for the same \mathbf{k}_{\parallel} , bulk-related peaks do in general show a dispersion in the spectrum while surface state peaks stay at a fixed binding energy. One can think of the surface state as being present for all values of k_{\perp} . See also Fig. 8.15.



ARPES : Distinguindo estados de volume dos estados de superfície

Estado de superfície com Binding energy fixo e estado de volume binding energy (eV) dispersando como função da energia do fóton ! Ν 4 (a) hv (eV) 760 710 Х \times Г photoemission intensity (arb. units) ≤ ᠵ 425 Х k 入 215 Х 125 Г 10 5 0=E_F 12 8 4 0 binding energy (eV)



k calculado usando modelo de elétron livre

<u>1- Estado de superfície é melhor definido em energia do que o de volume</u>.

- **volume:** Como δz está bem definido devido (IMFP), o δk não está bem definido para cada elétron emitido de <u>um determinado k</u> <u>específico (já que depende de k_)</u> para um dado fóton \rightarrow <u>maior indefinição em ΔE .</u>
- **superfície:** No caso do estado de superfície não depender de k_{\perp} , portanto, temos uma boa definição em δk . Portanto, independente da energia do fóton temo \rightarrow <u>maior definição em ΔE .</u>
- 2- Note que existe uma ressonância do estado de superfície próximo ao ponto X. Isto tem a ver com o vetor de onda complexo que tem uma parte real no limite da zona de Brilloin. O estado de superfície também foi descrito desta forma, e decai exponencialmente longe do limite da zona de Brilloin. Neste ponto ambos "interferem de forma ressonante".

Veja que existe um paralelo interessante entre a física em ARPES e a física em LEED onde também existe uma forte dependência da intensidade do LEED como função da energia do elétron apesar da independência com o k_{\perp}



Figure 8.15: Normal emission spectra from Al(001) taken at different photon energies $h\nu$. (a) Individual spectra for different photon energies. (b) The same data shown as an intensity plot and as a function of k_{\perp} instead of the photon energy. Bulk high symmetry points are indicated. Yellow corresponds to high photoemission intensity. After Ref. [54].



Você certamente notou que até aqui identificamos estados de volume vs superfície mudando a energia do fóton \rightarrow síncrotron. E se isto não for possível? Podemos usar os seguintes critérios:

- 1. Estado de superfície deve estar dentro do *gap projetado da estrutura de banda do volume*.
- 2. Estados de superfície são extremamente sensíveis a contaminações de superfície
- 3. Estados de superfície tendem a mostrar picos estreitos em energia.

Estado tipo Schokley (s) facilmente descrito por um modelo de dispersão tipo elétron livre próximo do ponto $\overline{\Gamma}$.

Exemplos de estado de superfície em metais



Figure 8.16: Surface state dispersion on Cu(111). (a) Projected bulk band structure of Cu(111) (hatched blue area) with the surface state dispersion in red. (b) ARPES spectra taken at different emission angles close to the surface normal direction. (c) Grey-scale image of the same data.



No caso de Au(111) e outros metais com Z grande, uma dispersão do mesmo estado de superfície do Cu(111) pode ser observada agora com um spliting de bandas como função de k (levanta a degenerescência de spin da banda), menos em k=0.

Este não é um efeito de reconstrução de superfície.

Este é um efeito de interação de spin-órbita conhecido como Efeito Rashba.

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \pm \alpha \hbar k \qquad E(k) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(k \pm \frac{\alpha m_e}{\hbar^2}\right)^2 - \frac{\alpha^2 m_e}{2\hbar^2} \qquad \qquad \alpha \text{ descreve a interação spin-órbita}$$

Interpretação do spliting de energia em termos da força de Lorentz



Figure 8.17: (a) Measured surface state dispersion on Au(111) (photoemission intensity) from Ref. [57]. (b) Free electron dispersion (Rashba model with $\alpha = 0$). (c) Rashba model with $\alpha \neq 0$. The spin-degeneracy is lifted and the spin direction is indicated by the arrows pointing into and out of the plane of the paper.





Exemplo de ARPES: Adsorbatos







Vemos que a seção de choque para o estado 4o do CO é altamente dependente da direção de polarização da luz. Neste caso, ARPES indica que CO está perpendicular à superfície. Analisando o dado de XPS em adição, é possível dizer que o C é quem se liga à superfície de Ni.



Figure 8.20: Dispersion of the CO 4σ state for $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^{\circ}$ CO-Co(0001) and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$ CO-Co(0001). After Ref. [60].



Exemplo de ARPES: Gr/Ir(111) vs Gr/O/Ir(111)



Figure 7.44: STM constant current images of graphene on Ir(111). (a) Large scale image of the moiré with the moiré unit cell in white. (b) Smaller scale image with both moiré periodicity and atomic resolution and the graphene unit cell in white [39].



B. Wang, et al.; PCCP. 10, 3530-3534 (2008)



Figure 8.21: (a) Schematic illustration of the Dirac-cone like dispersion expected for graphene. (b) Two-dimensional Brillouin zone for graphene. (c) Electronic structure of graphene on Ir(111) measured around the \overline{K} point, i.e. photoemission intensity from ARPES in the vicinity of this point. (d) Same as (c) but with additional oxygen intercalated between the graphene and the Ir(111) surface. After Ref. [62].



Espectro XPS do Ir 4f7/2 e do O 1s medidos antes e após a intercalação do gás

Rosana Larciprete, et al.; ACS Nano, 6, 9551, 2013/01/15 2012.



Exemplo de ARPES: Gr/Ir(111) vs Gr/O/Ir(111)



Figure 7.44: STM constant current images of graphene on Ir(111). (a) Large scale image of the moiré with the moiré unit cell in white. (b) Smaller scale image with both moiré periodicity and atomic resolution and the graphene unit cell in white [39].



B. Wang, et al.; PCCP. 10, 3530-3534 (2008)



K_{II} - k_R(A⁻¹)

Figure 8.21: (a) Schematic illustration of the Dirac-cone like dispersion expected for graphene. (b) Two-dimensional Brillouin zone for graphene. (c) Electronic structure of graphene on Ir(111) measured around the \bar{K} point, i.e. photoemission intensity from ARPES in the vicinity of this point. (d) Same as (c) but with additional oxygen intercalated between the graphene and the Ir(111) surface. After Ref. [62].



Espectro XPS do Ir 4f7/2 e do O 1s medidos antes e após a intercalação do gás

Rosana Larciprete, et al.; ACS Nano, 6, 9551, 2013/01/15 2012.



A maior parte dos semicondutores reconstroi a superfície após uma clivagem. No caso de Si(111) ao aquecer o mesmo estabiliza a superfície na famosa reconstrução Si(111)-(7x7). Existe um caso intermediático metaestável, Si(111)-(2x1)



Esta superfície deve ter apenas uma ligação pendente por célula unitária que é periódica. Portando deveria formar uma estrutura eletrônica 2-D de superfície.

- Necessário 2 elétrons para formar uma banda completamente preenchida. Neste caso temos apenas 1 elétron disponível da estrutura tetravalente. **Portanto, deveremos formar uma banda metálica!**



Existia na literatura uma disputa sobre qual modelo de reconstrução de superfície era o verdadeiro (existindo um favorecimento para o *buckling model).*

ARPES RESOLVE A DISPUTA!





Figure 8.24: Comparison between experiment and theory for the chain model of Si(111)- (2×1) . After Ref. [64].



Em 2016 o Nobel de Física foi concedido a pesquisadores que estudaram estados topológicos da matéria.

- Verificamos no exemplo anterior a possibilidade da existência de um estado metálico sendo criado em um semicondutor puramente devido à sua estrutura de superfície.
- No caso de isolantes topológicos, este estado metálico pode ser criado na superfície puramente devido à condições de contorno topológicas do volume (isolante de um tipo) versus o vácuo (isolante de outro tipo) ...quanticamente falando!
- Sempre se faz a analogia de transformar uma bola em um prato ou um palito, mas é impossível criar um estado topológico com um buraco (bola não consegue virar uma rosquinha). Para isto, o estado topológico deveria existir antes da transformação (por exemplo, uma caneca).
- O exemplo diz que não se pode passar de um isolante de volume para o isolante vácuo por transformações contínuas em alguns materiais, para tanto, a superfície deve ser metálica (o equivalente à alça da caneca).



No exemplo vemos um sólido isolante trivial.

Se aplicarmos um campo magnético intenso em um metal, o efeito Hall mostra que o volume torna-se isolante (orbitas circulares), mas a superfície apresenta um estado condutor.

No efeito Hall Quântico a condução tem ainda direções específicas para elétrons com spin diferentes.





Figure 8.29: (a) Sketch of the quantum Hall effect. (b) Surface electronic structure model for $Bi_2Te_2Se(111)$ consistent with the theoretical predictions based on the bulk band topology. (c) ARPES measurement confirming the existence of the metallic surface state on $Bi_2Te_2Se(111)$. After Ref. [68].



Observation of the spin-polarized surface state in a noncentrosymmetric superconductor BiPd Madhab Neupane, et al.; NATURE COMMUNICATIONS | 7:13315 | DOI: 10.1038/ncomms13315



(a) Spin-integrated ARPES spectrum of surface states. The blue dashed lines and number indicate the momentum positions at which SR-ARPES measurements were carried out. (b) Spin-resolved energy-dispersive curvess (blue and red circles for up and down spin) and the in-plane spin polarization (red circle with error bar -right axis) at momentum position #1. (c) Same as b for momentum position #2. Helical spin-texture is observed in BiPd. Error bars represent the experimental uncertainties (s.d.) in determining the spin polarization. Spin-resolved measurements were carried out with photon energy of 25 eV and temperature of 20 K at Beamline-9B of the Hiroshima Synchrotron Radiation Center (HiSOR), Hiroshima, Japan.



Exemplo de "Dichroic" ARPES

Algo similar para acessar diferentes bandas de "spin", mas sem a necessidade de um detector Mott, pode ser feito tendo acesso a luz circularmente polarizada no síncrotron.

(a) scattering plane BiTel BiTeBr BiTeCl (b)

PHYSICAL REVIEW B 89, 125408 (2014)

FIG. 1. (Color online) (a) Experimental geometry common to both ARPES end stations. The analyzer slit is orthogonal to the scattering plane, defined by the photon and photoelectron wave vectors. (b) Crystal structure of BiTeX (X = I, Br, Cl) obtained from x-ray powder diffraction [34].



FIG. 2. (Color online) (a) Band dispersion of BiTeI measured at 25 eV along the $\overline{\Gamma K}$ high-symmetry direction and (b) corresponding dichroic signal $(I^- - I^+)$. The dashed vertical line indicates the scattering plane at k = 0 Å⁻¹, and green lines are a guide to the eye for the parabolic dispersion of the left spin branches. (c) Evolution of the dichroism in BiTeI at selected photon energies (25, 32, 48, 80, and 100 eV). (d) MDCs at E_F for 25, 48, and 100 eV shown in red, green, and black, respectively. The number of sign changes (zero crossing) is respectively equal to one, five, and three.