

Oberflaechenphysik

- The surfaces of bodies are the field of very powerful forces of whose action we know but little.
Lord Rayleigh
- The surface was invented by the devil.
Wolfgang Pauli

Zitiert in: A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, pX: Preface Cambridge University Press, ISBN 0 521 34752 1



Literatur 'Surface and Interface Science'

Eine gute Uebersicht ueber die historische Literatur befindet sich im Vorwort von *Physics at Surfaces* von A. Zangwill

- *Ashcroft / Mermin* **Solid State Physics**
- *Henzler / Goepel* **Oberflaechenphysik** (in German) (Teubner, vergriffen)
- *John Venables* **Introduction to surface and thin film processes** (2000) Cambridge University Press
- *Jacob Israelachvili* **Intermolecular and Surface Forces** (Academic Press) (2nd or newer edition)
- *H. Lueth*, **Surfaces and Interfaces of Solids** (Springer Series in Surface Sciences -- Vol15.)
- *Stoehr J. and Siegmann H.C.* 2006 **Magnetism**, (Berlin: Springer)
- *S. Huefner*, Springer 1995, **Photoelectron Spectroscopy** (Springer Series in Solid State Sciences Vol. 82).
- *Gabor A. Somorjai*, **Surface Chemistry and Catalysis** by Wiley, New York, 1994. ISBN 0-471-03192-5
- *T. A. Delchar, and D. P. Woodruff* **Modern Techniques of Surface Science** (Cambridge Solid State Science Series)
- *Andrew Zangwill*, **Physics at Surfaces**, Cambridge University Press, Cambridge 1988. ISBN 0-521-34752-1
- *K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama*, **Surface Science: An Introduction** (Springer, Berlin, 2003)



Literatur 'Surface and Interface Science'

-
- *Wutz Handbuch Vakuumtechnik* Vieweg ISBN 3-528-64884-8
 - Vacuum Handbuch / Pfeiffer
http://www.pfeiffer-vacuum.com/filepool/File/Literatur_Pdf/Vacuum_Technology_Book/PI0249PE_KnowHow.pdf?referer=1446



Links

-
- On line Lectures / Tutorials:
<http://www.uksaf.org/tutorials.html>
 - List of Books useful to surface science users:
http://www.xpsdata.com/useful_books.htm
 - Vorlesung im SS 2007
<http://nanolino.unibas.ch/pages/teaching.htm>
 - Vorlesungskript im EVA der UniBS (Ernst Meyer public)
<http://eva.unibas.ch/>
<http://nanolino.unibas.ch/pages/teaching.htm>
- Lecture Notes by Ph. Hofmann Aarhus Universiteit (English)



Repetition Vakuumtechnik

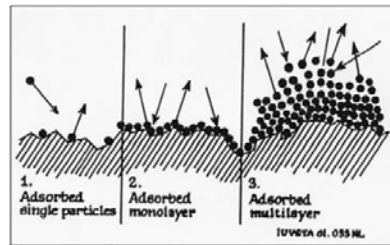
- Vakuum ermöglicht saubere Oberflächen
- Vakuum ermöglicht saubere Technologien
- Pumpen haben nicht alle einen Motor
- Pumpwiderstände / wie in Elektrizitätslehre
- Gas als Fluid wird zu Gas als 'gefangenem' Partikel
- ‚Monozeit‘ oder ‚Langmuir‘ / Haftkoeffizient



Monomolekulare Schichten (1)

- Monomolekulare Schicht

- Teilchendichte n_{mono}
- Monoatomare Schicht besitzt typisch etwa 10^{19} Teilchen / m^2 bzw. 10^7 Teilchen / μm^2 (10 Millionen pro μm^2)
- bei geringerer Bedeckung spricht man von einem Bedeckungsgrad
- bei höherer Bedeckung (mehrere Schichten) von Kondensation



Mikrosystemtechnik: Technologien & Prozesse
3. Reinraum & Vakuumtechnik

Prof. Dr. Roland Zengerle
Folie 84



Monozeit

Physikalische Experimente zur Bestimmung der Eigenschaften der Oberfläche von Festkörpern benötigen besonders reinliche Bedingungen, bereits eine **Monolage** kann zu verfälschten Ergebnissen führen. In der Praxis hat sich verbunden damit der Begriff der **Monozeit** t_{mono} verbreitet. Die Definition der Monozeit geht davon aus, dass jedes auf die Oberfläche auftreffende Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit 1 adsorbiert wird, also auf jeden Fall haften bleibt.

$$t_{\text{mono}} = \frac{n_{\text{mono}}}{p \cdot N_A} \sqrt{2\pi M_{\text{molar}} RT}$$

Wie deutlich die Druckabhängigkeit in Erscheinung tritt sieht man an folgendem Zahlenbeispiel typischer Monozeiten: Bei einem Druck von 10^{-6} mbar wird größenordnungsmäßig eine Monolage pro Sekunde abgeschieden, im Ultrahochvakuum bei 10^{-11} mbar liegt die Monozeit bereits im Bereich von 24 Stunden.

Häufig (veraltet) wird auch mit **Langmuir** operiert.

1 Langmuir = Dosis (Adsorbate/cm²) pro Sekunde bei einem Druck von 10^{-6} Torr

**NANOSCALE PROCESSES ON INSULATING SURFACES**

by Enrico Gnecco (University of Basel, Switzerland) &
Marek Szymanski (Jagiellonian University, Poland)

.....

Ionic crystals are among the simplest structures in nature. They can be easily cleaved in air and in vacuum, and the resulting surfaces are atomically flat on areas hundreds of nanometers wide. With the development of scanning probe microscopy, these surfaces have become an ideal "playground" to investigate several phenomena occurring on the nanometer scale. This book focuses on the fundamental studies of atomically resolved imaging, nanopatterning, metal deposition, molecular self-assembling and nanotribological processes occurring on ionic crystal surfaces. Here, a significant variety of structures are created by nanolithography, annealing and irradiation by electrons, ions or photons, and are used to confine metal particles and organic molecules or to improve our basic understanding of friction and wear on the atomic scale. Metal oxides with wide band gap are also discussed. Altogether, the results obtained so far will have an undoubted impact on the future development of nanoelectronics and nanomechanics.

World Scientific July 2009, ISBN: 978-981-283-762-2



NANOSCALE PROCESSES ON INSULATING SURFACES

by Enrico Gnecco (University of Basel, Switzerland) &
Marek Szymonski (Jagiellonian University, Poland)

Contents:

- Crystal Structures of Insulating Surfaces
- Preparation Techniques of Insulating Surfaces
- Scanning Probe Microscopy in Ultra High Vacuum
- Scanning Probe Microscopy on Bulk Insulating Surfaces
- Scanning Probe Microscopy on thin Insulating Films
- Interaction of Ions, Electrons and Photons with Halide Surfaces
- Surface Patterning with Electrons and Photons
- Surface Patterning with Ions
- Metal Deposition on Insulating Surfaces
- Organic Molecules on Insulating Surfaces
- Scanning Probe Spectroscopy on Insulating Surfaces
- Nanotribology on Insulating Surfaces
- Nanomanipulation on Insulating Surfaces



Wissen-schaft

- Kommt von 'Wissen schaffen', nicht von 'Wissen'
- Ist nicht das Lehrgebäude, sondern die Kunst mit Menschen, Papier, Bleistift, Rechenmaschinen, Messtechnik und dem gesamten z.Zt. verfügbaren Wissen zu arbeiten
- Lebt von der Diskussion, dem Diskurs der Kontroverse – es gibt Regeln
- Wird von Menschen ausgeführt mit allen Vor- und Nachteilen
- Urheberrechte sind –im Prinzip- geschützt, aber nicht notwendigerweise praktikabel einzufordern



Oberflächenphysik: Das “weiss” Wikipedia

- Die **Oberflächenphysik** ist ein Teilgebiet der [Festkörperphysik](#) und beschäftigt sich mit der *Geometrie*, der elektronischen *Struktur* und der *Adsorption* von *Stoffen* an *Oberflächen* von *Festkörpern*.
- **Inhaltsverzeichnis**
 - [1 Geometrie und Oberfläche](#)
 - [2 Adsorption](#)
 - [3 Verfahren der Oberflächenphysik](#)
 - [4 Siehe auch](#)
 - [5 Literatur](#)
 - [6 Weblinks](#)
- **Geometrie und Oberfläche**
- Unter der *Oberfläche* eines *kristallinen* Festkörpers versteht man den Bereich der *Grenzfläche*, in dem sich die geometrische und elektronische Struktur wesentlich von der des *Volumenfestkörpers* unterscheidet, das sind im Wesentlichen einige wenige *Atomlagen* von der Oberfläche aus gezählt.
- Die *Geometrie* der Oberfläche wird mit zweidimensionaler *Kristallographie* beschrieben. Statt der 14 *Bravais-Gitter* im Dreidimensionalen gibt es in zwei *Dimensionen* nur fünf Bravais-Gitter, das *Parallelogramm*-, *Quadrat*-, *Rechteck*-, *hexagonale* und das rechteckig-flächenzentrierte *Gitter*.
- **Adsorption**
- *Adsorption* eines Stoffes an einer Oberfläche bedeutet, dass sich *Atome* oder *Moleküle* aus der *Gasphase* auf der Oberfläche anlagern und dort durch *Van-der-Waals-Kräfte* (*Physisorption*) oder *chemische Bindungen* (*Chemisorption*) gebunden werden. Daher sind alle Festkörper an Luft von mindestens einer ganzen Lage Moleküle oder Atome bedeckt. Um dies zu vermeiden, werden die meisten Experimente unter starkem *Vakuum*, meistens Ultrahochvakuum, durchgeführt.
- *Physisorbate* sind meist sehr schwach gebunden, daher muss der Festkörper zur Untersuchung von Physisorbaten zumindest mit flüssigem *Stickstoff*, oft sogar mit flüssigem *Helium* gekühlt werden. Sie können durch Heizen auf relativ tiefe *Temperaturen desorbieren*, d. h., von der Oberfläche abgedampft, werden.
- *Chemisorbate* sind meist stärker gebunden und manche können bei Raumtemperatur untersucht werden, für schwächer gebundene Chemisorbate ist eine Kühlung mit flüssigem *Stickstoff* ausreichend.



Verfahren der Oberflächenphysik

[Auger-Elektronen-Spektroskopie \(AES\)](#)
[Beugung niederenergetischer Elektronen \(LEED\)](#)
[Beugung hochenergetischer Elektronen \(RHEED\)](#)
[Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie \(EELS\)](#)
[Elektronenstrahlmikroanalyse \(EPMA\)](#)
[Feldelektronenmikroskop \(FEM\)](#)
[Feldionenmikroskop \(FIM\)](#)
[Heliumatomstreuung \(HAS\)](#)
[Infrarot-Absorptionsspektroskopie \(IRAS\)](#)
[Metastabilen-Einschlag-Elektronenspektroskopie \(MIES\)](#)
[Niederenergetisches Elektronenmikroskop \(LEEM\)](#)
[Optische Rasternahfeldmikroskopie \(SNOM\)](#)
[Photoakustische Spektroskopie \(PAS\)](#)
[Photoelektronenbeugung \(PED\)](#)
[Photoelektronenemissionsmikroskop \(PEEM\)](#)
[Photoelektronenspektroskopie \(PES\)](#)
[Photoemission von adsorbiertem Xenon \(PAX\)](#)
[Rasterelektronenmikroskop \(REM\)](#)
[Raster-Transmissionselektronenmikroskopie \(STEM\)](#)
[Rastertunnelmikroskopie \(STM\)](#)
[Rasterelektronenmikroskopie \(AFM\)](#)
[Röntgen-Photoelektronenspektroskopie \(XPS\)](#)
[Röntgenabsorptionsspektroskopie: \[Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie \\(NEXAFS\\)\]\(#\) und \[SEXAFS\]\(#\)](#)
[Sekundärionen-Massenspektrometrie \(SIMS\)](#)
[Sekundär-Neutronenteilchen-Massenspektrometrie \(SNMS\)](#)
[Streuung niederenergetischer Ionen \(LEIS\)](#)
[Temperatur-programmierte Desorption \(TPD\), auch Thermische Desorptionsspektroskopie \(TDS\) genannt](#)
[Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie \(UPS\)](#)
[Oberflächensensitive Röntgenbeugung \(SXRD\)](#)



Das weiss Wikipedia "so schnell" nicht

Oberflaechenwissenschaften

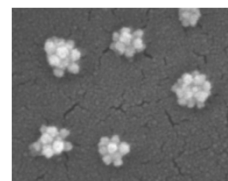
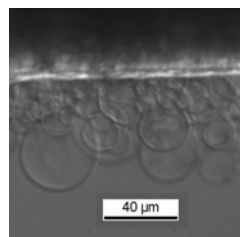
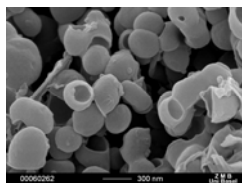
- Oberflaechenchemie (Katalyse, Korrosion, Brennstoffzellen)
- Oberflaechenphysik (Diffusion, viele Experimentelle und Theoretische Methoden)
- Nanowissenschaften (Nanostrukturen)
- Grenzflaechenwissenschaften (Kolloide, Membranen, ...)
- Elektrochemie (Batterien, Korrosion,
- Oberflaechentechnik (Biokompatible Materialien, Klebetechnik, Lithographie, Sensoren, Haftung, Reibung,)
- Halbleiterschaltungstechnik, 'Mikro'-- Technik
- ...

N.B. Oberflaechenwissenschaften → kein Wikipedia Eintrag (!)
 Surface Science → ein Umfangreicher Wikipedia Eintrag; Suchen Sie selbst
 Noch besser: '**Surface and Interface Science**'



Polymer Vesicles and Membranes with Highly Selective Permeability

Wolfgang Meier
 Department of Chemistry
 University of Basel



Zur Anzeige werden JavaScript™, Cookies, PHP (php.ini) und CSS benötigt.

Model Triblock Copolymer

Nanotubes

Grumelard et al.,
Chem. Commun. **2004**, 1462

**Vesicles
Containers**

Kita-Tokarczyk et al.,
Polymer **2005**, 46, 3540

Lamellar Gels

Nardin et al.,
Angew. Chem. **2000**, 112, 4247

Thickness vs. Properties of Polymer Membranes

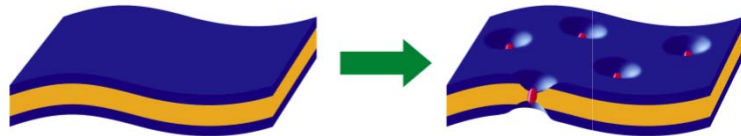
$2L \propto N^{2/3}$

Discher D.E. & Eisenberg A.
Science, **2002**, 297, 967

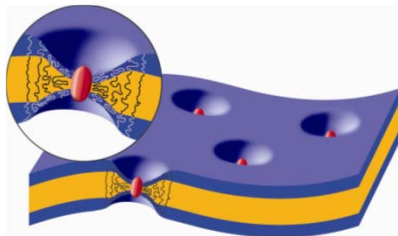
Lee J.C.M. et al., *Macromolecules* **2002**, 35, 323

Block Copolymer Membranes as Mimics of Biological Membranes

Block Copolymer Membranes with Inserted Membrane Proteins



Nardin et al. *Angew. Chem.*, **2000**, 117, 4247



- Polymer chains can be compressed (increase in the local surface energy but decrease in the stretching energy!)
 - Polydispersity allows small chains to segregate around a membrane protein
- Pata et al. *Biophysical Journal*, **2003**, 85 (3), 2111

Block Copolymer Membranes as Mimics of Biological Membranes

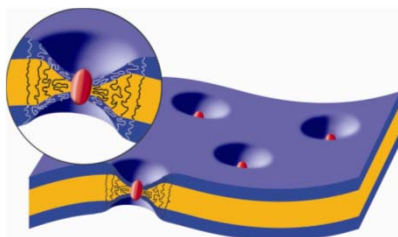
Zur Anzeige wird der QuickTime™ Dekompressor „QTIF (32-bit/32-bit)“ benötigt.

M.S. Bretscher, *Scientific American*, **1985**, 253(4), 86-90

Block Copolymer Membranes with Inserted Membrane Proteins



Nardin et al. *Angew. Chem.*, **2000**, 117, 4247



- Polymer chains can be compressed (increase in the local surface energy but decrease in the stretching energy!)
 - Polydispersity allows small chains to segregate around a membrane protein
- Pata et al. *Biophysical Journal*, **2003**, 85 (3), 2111

The Nanoreactor

- full activity of encapsulated enzyme
- protection against hostile outside environment
- activation / deactivation on demand

Nardin et al, *Chem. Commun* **2000**, 1433;
Eur. Phys. J. E **2001**, 4, 403; ...

Cell-specific integration of artificial organelles
 N. Ben-Haim et al, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1368

Biological recognition!
 A. Graff, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 5064

Polymer Membranes with Controlled Water Permeability

M. Kumar et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2007**, 104, 20723,

Insertion of Aquaporins

- Regulation of cell volume / internal osmotic pressure
- Reabsorption of water from the primary urine
- Water absorption in the root of plants etc.

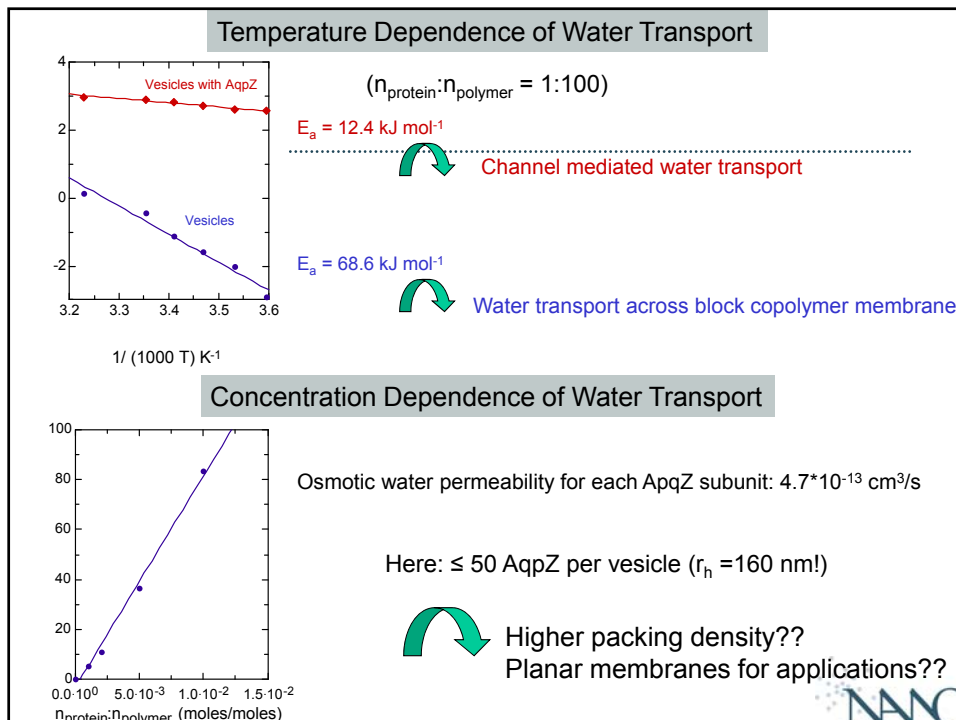
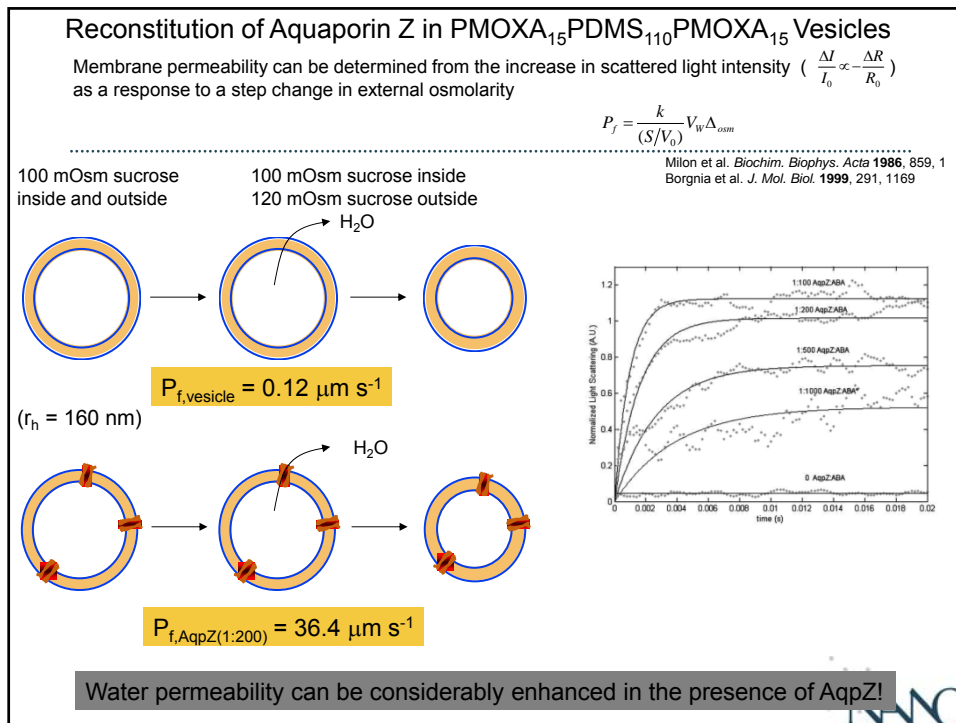
high water permeation rate;
 $\sim 10^9 \text{ H}_2\text{O} / \text{channel sec}$

high selectivity
 narrow pore inhibits transport for
 molecules, ions (salts), H_3O^+ and OH^-

B.L. de Groot, H. Grubmüller:
Science **2001**, 294, 2353

Tajkhorshid, E., Nollert, P., Jensen, M.O., Miercke, L.J., O'Connell, J., Stroud, R.M., and Schulten, K.,
Science **296**, 525-530 (2002)

Model System: Aquaporin Z from *E. Coli* 10 additional His residues at the N terminus



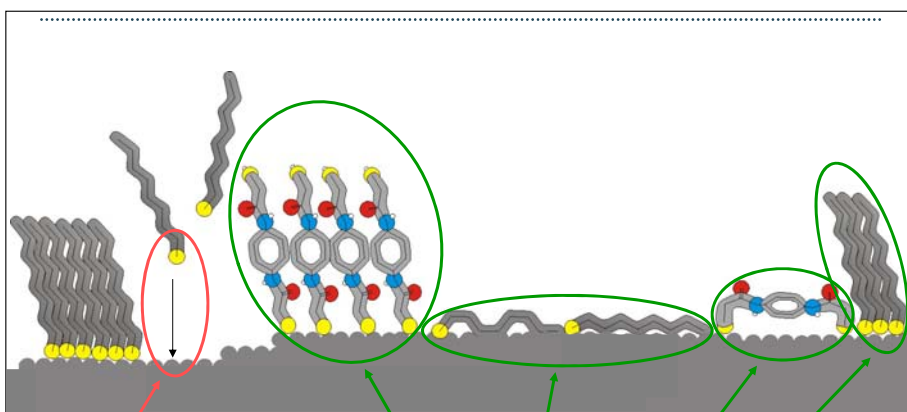
Oberflächenphysik: Historische Aspekte I

Quelle: A. Zangwill 'Historical Sketch'

- Katalyse $H_2@Pt$, Faraday 1833 & Berzelius 1836
- Cu/FeS (Metall-Halbleiter) Interface Gleichrichter K.F. Braun 1874
- 3D und Oberflächenphasen J.W. Gibbs 1877
- Austrittsarbeit, Adsorption, Thermo-ionische Desorption, mono-molekulare (LB !) Filme I. Langmuir NP 1932



Bonding, Orientation and Mixing on the Surface



Chemical Reaction

Different Phases of different Compounds



Oberflächenphysik: Historische Aspekte II

- Photoelektrischer Effekt A. Einstein NP 1921
- Elektronenstreuung C. Davisson L. Germer NP 1937 (Routineanwendungen erst nach 30! Jahren)
- Oberflächentheorie: Elektronenzustände an Oberflächen
Tamm (1932), Maue (1935), Goodwin (1939), ... Shockley (1939).
- Physisorption Lennard-Jones (1932)



Oberflächenphysik: Historische Aspekte III

- Resonanzmodell der Elektronenzustände eines Adsorbates Gurney (1935)
- Theorie der Metalloberfläche Bardeen (1935)
- Diodenverhalten von Halbleiterschichten, Mott (1938), Schottky (1939), Davydov (1939)
- Pause bis nach dem 'Manhattan Project'



Oberflächenphysik: Historische Aspekte IV

- Theorie des Kristallwachstums Burton&Cabrera (1949), Metalloberflächen Smith (1948)
- 'A device called a transistor which has several applications in radio where a vacuum tube ordinarily is employed' New York Times 1949
Punkt-kontakt-transistor ($\sim 1\text{cm}^3$) Bardeen & Brattain (1949)



Oberflächenphysik: Historische Aspekte V

- Monograph 'Semiconductor Surfaces' Unterscheidung 'realer' und 'sauberer' Oberflächen Many, Goldstein, Grover (1965)
N.B. noch keine Oberflächen-analytik, noch keine atomar sauberen Oberflächen.

GLEICHZEITIG ~1975

- Elektronenspektroskopie, und Auger Spektroskopie: Anwendungen zur Oberflächenanalytik
- Vakuumtechnik → kontrollierte Experimente
- Computertechnik → Oberflächentheorie
- Und dann ging's richtig los



Technologie und Innovation

- Ist ein wesentlicher Vorteil fuer eine Gesellschaft
- Ist von kommerziellem Interesse / vertraulich
- Kommt aus der 'offenen' Wissenschaft heraus, nur selten durch die Wissenschaftler selber
- Wird durch Patente und Marken geschuetzt
- Vakuumtechnik, Oberflaechenanalytik und Oberflaechenchemie / Physik haben eine gemeinsame Entwicklung erfahren seit ~40 Jahren

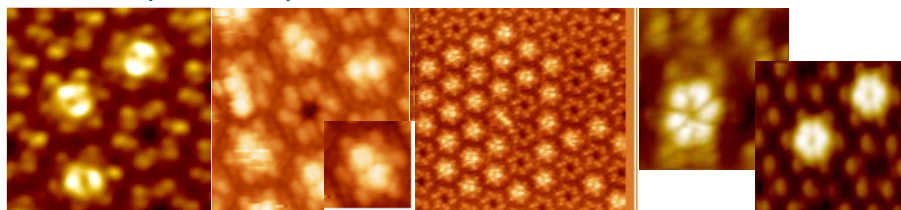


Molecular Rotors

N. Wintjes et al., Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 4089

Temperature dependence

- Porous porphyrin networks built on Cu(111)
- Trapped porphyrins nested on pores
 - Stable up to ~110 K
 - Thermally activated rotary motion above 112 K



77 K

112 K

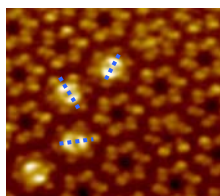
116 K

150 K

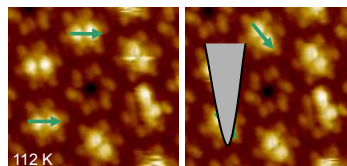
300 K



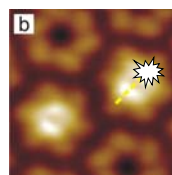
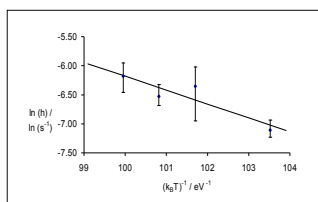
Supramolecular Multi-Position Device



- Nanoporous Porphyrin Network, P3 symmetry
- Two homochiral phases
- Three distinguishable positions of guest molecule



112 K



before

after

N. Wintjes et al., "A Supramolecular Multiposition Rotary Device", *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4089

- Switching either by thermal energy
- Or by interactions with the tip of an STM
- Energy needed for switching is 0.24 eV

Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'A'

- 'saubere' Chemie: 99.999 % und was dann?
- Wenige $^{0}/_{00}$ im Volumen belegen die Oberflaeche 'im Nu'
- Kontinuierliche Diffusionsverluste von Fremdatomen an die Oberflaeche (evtl. Desorption)
- Rasche Belegung der Oberflaeche mit 'intrinsischem' Dreck
- Loschmidt' und Avogadro lassen gruessen



Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'B'

- Oberflaechenbelegungsichte nach Exposition eines Gases:
 1 Langmuir $\sim 10^{-6}$ mbar sec
- Fuer Experimentierdauern von einem Tag (typisch!) braucht es $<\sim 10^{-10}$ mbar
- UHV !

N.B. nur wenige Oberflaechen, HOPG, Glimmer, ITO sind so inert, dass sie nach Luftexposition ohne Praeparation im Vakuum verwendet werden koennen.



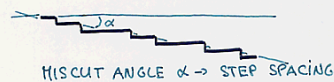
Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

- Spaltung: Alkalihalogenide (NaCl, KBr,...)
Erdalkalihalogenide (CaF₂,...)
Oxide (MgO)
Perovskite (YBCO etc) (O₂!)
Halbleiter (Si, GaAs,...)
- kaum zu spalten: Ag-Halogenide,
viele Metalle
→ duktile Verformung,
gezielte Spaltung / gezielter (Fehl)schliff
→ 'vicinale Oberflaechen'
Kontrolle des Stufenabstandes



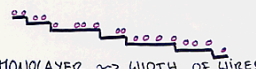
"NANOWIRES" assly in parallel by
Step Decoration & Controlling Growth.

Sample
preparation.



Adsorbate

deposition $1/n^{\text{th}}$ MONOLAYER \rightsquigarrow WIDTH OF WIRES



Annealing $T < T_s$

DIFFUSION \leftrightarrow



Annealing $T > T_s$

DIFFUSION $\leftrightarrow \uparrow$



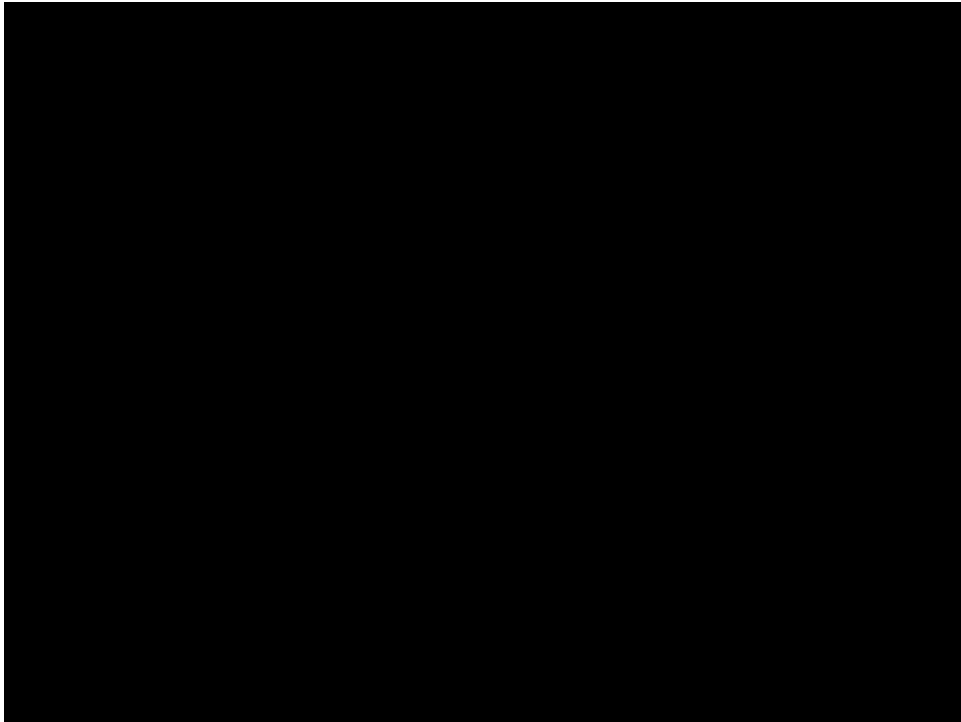
CONTROLLING GROWTH KINETICS:

Diffusion Anisotropy

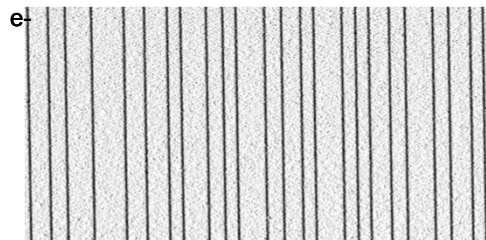
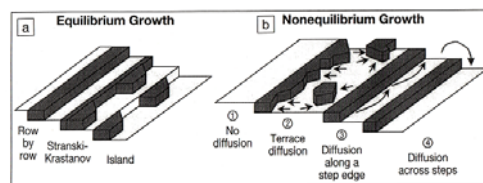
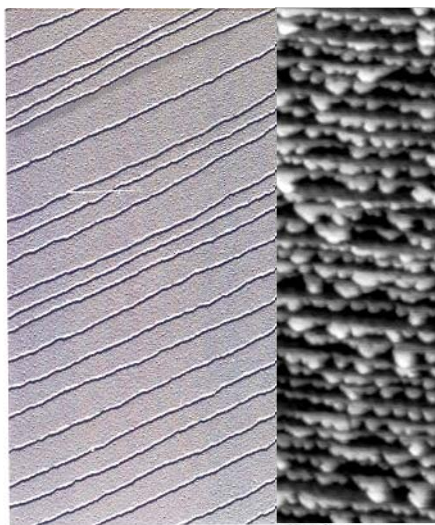
\rightsquigarrow Preferential Growth in certain Direction

\rightsquigarrow Special Shapes of Grown Islands





'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



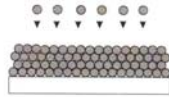
F. Himpsel, Th. Jung et al.
MRS Bulletin 24, 20--24 (1999).



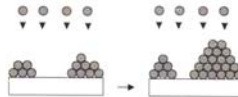
'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires jumping from 3D to 2D

Basic Growth Modes of Epitaxial Thin Films

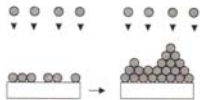
a) layer-by-layer growth



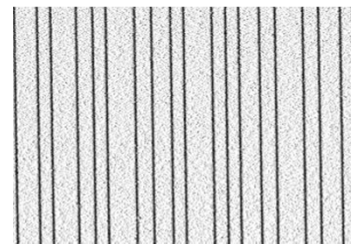
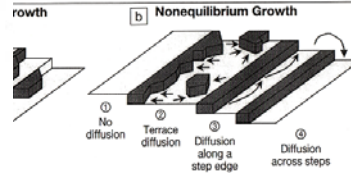
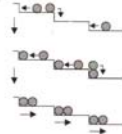
b) island growth



c) layer plus island growth



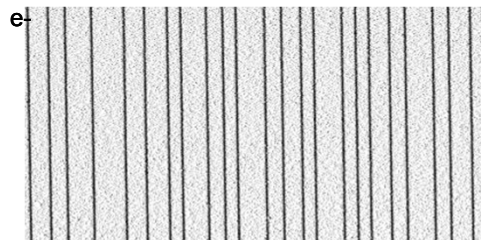
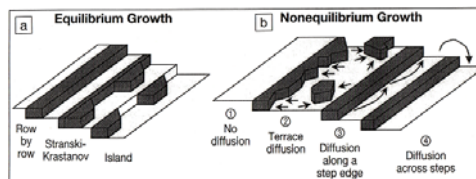
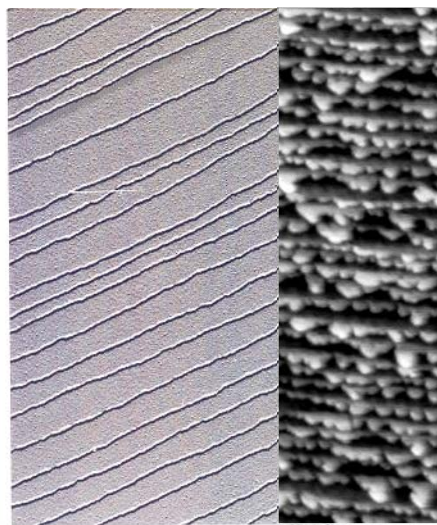
d) step flow growth ($l_T \ll l_D$)



Th. Jung et al.
MRS Bulletin 24, 20-24 (1999).

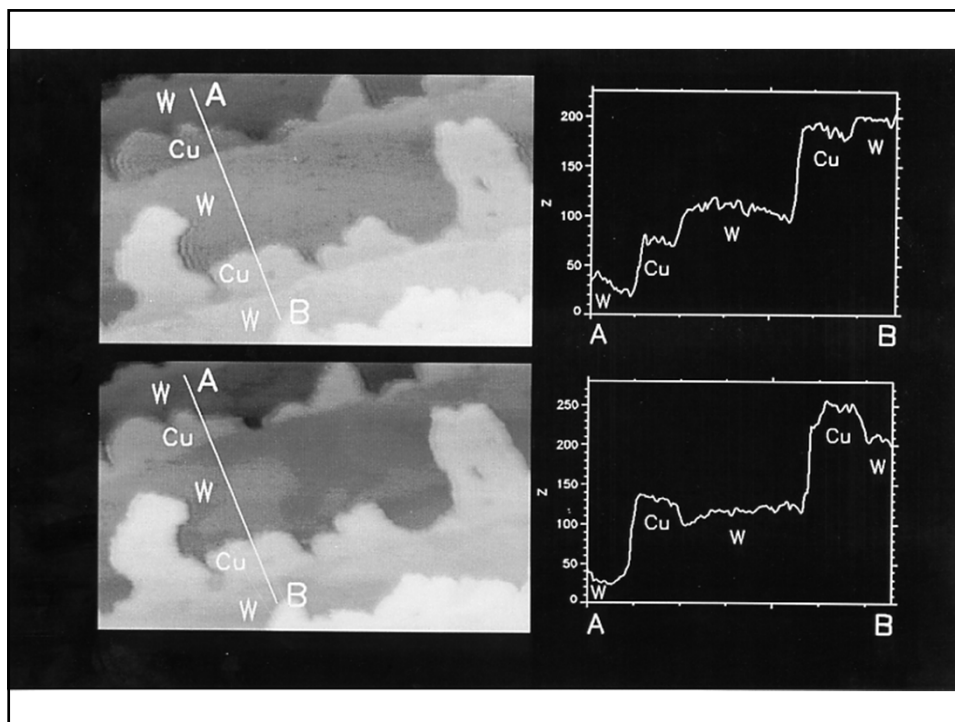


'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



F. Himpsel, Th. Jung et al.
MRS Bulletin 24, 20-24 (1999).

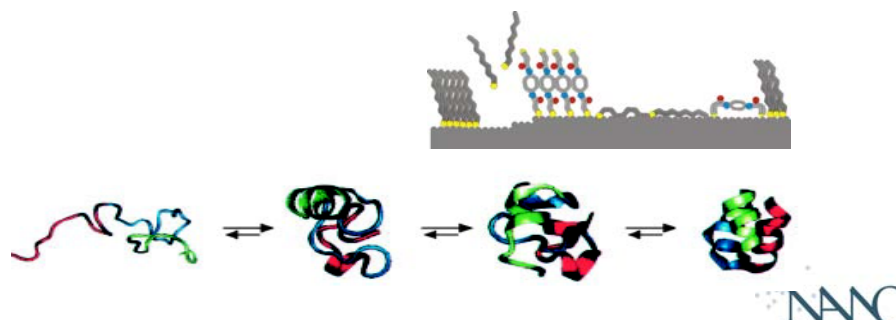




Molecular Self-Assembly

“Molecular self-assembly is the spontaneous association of molecules under equilibrium conditions into stable, structurally well-defined aggregates joined by non-covalent bonds. Molecular self-assembly is ubiquitous in biological systems and underlies the formation of a wide variety of complex biological structures.”

G.M. Whitesides, J.P. Mathias and C.T. Seto, *Science* **254**, 1312 (1991)



Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

- Heizen (Si-1200, Pt-1200, W-2400, Mo-2400, Cu-500, ...) bei kontaminationen auch mit reaktiven Gasen
- Zyklisches 'annealing' (dt. Ausheilen) und 'sputtern' (dt. Ionenbeschuss).
→ Reinigen einer Oberflaechennahen Schicht
- Aufdampfen im Vakuum



24346-01 Vorlesung mit Übungen: Oberflächenphysik 4 KP Di, 10.00-12.00 wöchentlich verlegbar

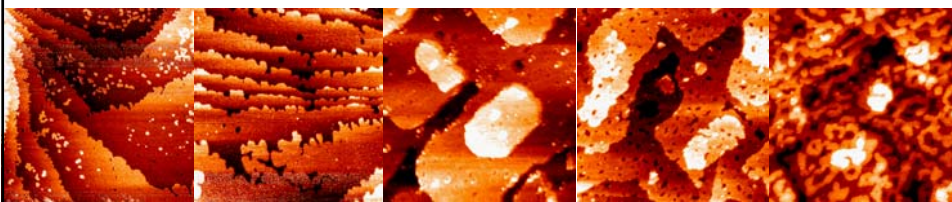
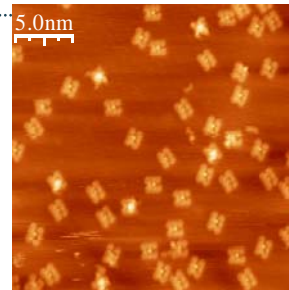
- Di, 26.02.2013 Fixing Dates, Intro to Vacuum Technology, Laboratory visit Basel (Tõni Ivás, Sylwia Nowakowska, Roland Steiner)
- Di, 5.03.2013 Introduction, Concepts Samples and Structure (Thomas Jung)
- Di, 12.03.2013 Adsorption / Desorption (Thomas Jung)
- Di, 19.03.2013 Electronic Properties and Surface Electron Spectroscopies: XPS/UPS, Auger, ARPES (Andriy Romanyuk)
- Di, 26.03.2013 Diffusion and Growth (Thomas Jung)
- Di, 2.04.2013 Electron Diffraction Methods, in particular RHEED, LEED (Bert Müller)
- Di, 9.04.2013 X-ray Absorption Spectroscopy (Frithjof Nolting)
- Di, 16.04.2013 Surface Magnetism XMCD / PEEM (Armin Kleibert)
-
- Di, 23.04.2013 Local Probes and Experiments I, STM, Inelastic tunneling and STS (Thomas Jung)
- Di, 30.04.2013 Local Probes and Experiments II, AFM
- Di, 07.05.2013 AFM Surface Optics, Kelvin Probe (Thilo Glatzel)
- Di, 14.05.2013 Applications of Surface Science in Industry (M. de Wild)
- Di, 21.05.2013 Schlussprüfung (Jan Novakovski, Jan Girovsky, Harald Rossmann, Thomas Jung)
- Di, 28.05.2013 Excursion (all)



Results: STM

Sample Characterization
with RT STM

MnTPPCI on Co(0001)



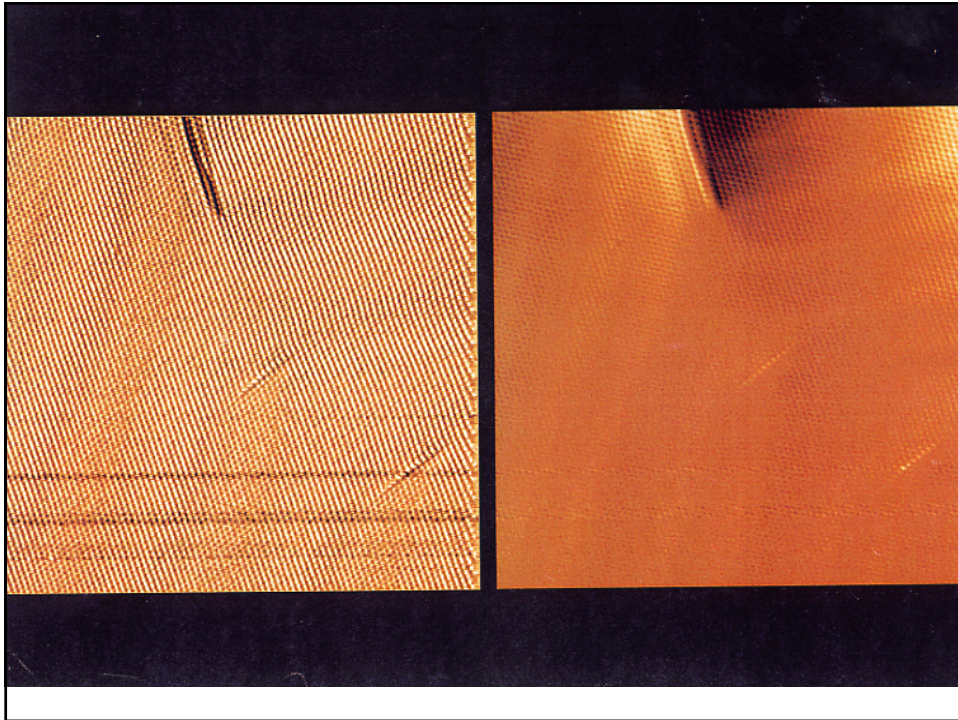
Co/Cu(100)

NANO

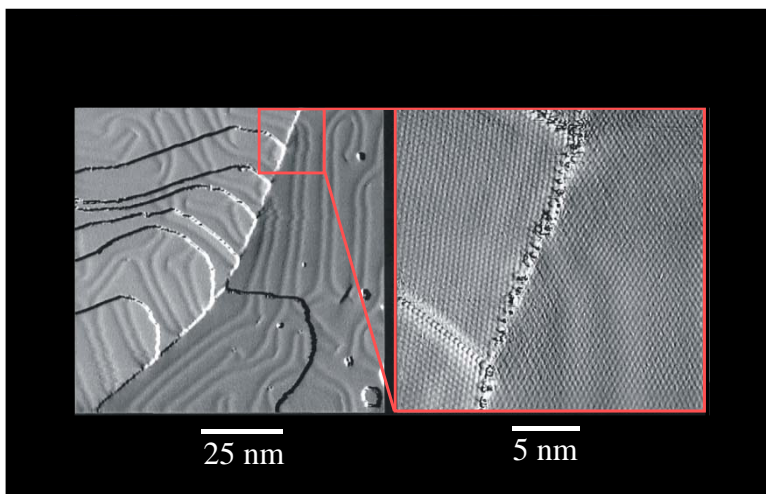
Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

- Heizen (Si-1200, Pt-1200, W-2400, Mo-2400, Cu-500, ...) bei kontaminationen auch mit reaktiven Gasen
- Zyklisches 'annealing' (dt. Ausheilen) und 'sputtern' (dt. Ionenbeschuss).
→ Reinigen einer oberflaechennahen Schicht
- **Aufdampfen im Vakuum**

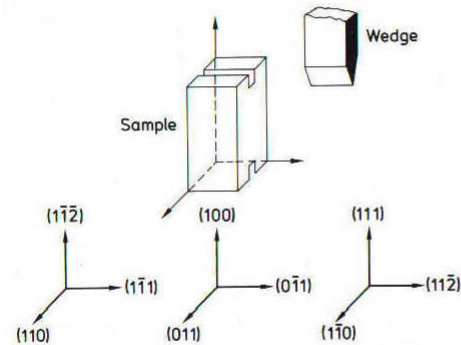
NANO



Au(111): atomically clean terraces and surface reconstruction



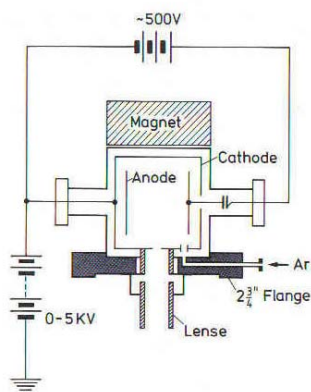
Spalten von Kristallen



Drei mögliche Richtungen zur Spaltung von (110)-Flächen

Spalten von Kristallen:
 Ionenkristalle wie NaCl und KBr (100)
 Si und Ge: (111)
 III-V-Halbleiter: (110)

Sputtern



Ionen-Sputter-Kanone:
 Zwischen Anode und Kathode ($U \approx 500V$)
 entsteht Plasma, d.h. Ionen werden durch
 durch Elektronenstöße erzeugt.
 Das Magnetfeld vergrößert den Weg der
 Elektronen.
 Die Linsen fokussieren die Elektronen

Typischerweise wird ein Druck von
 10^{-6} bis 10^{-3} mbar verwendet.
 Die Beschleunigungsspannungen sind
 im Bereich von 0-5kV. Mit Ionenströmen
 im μA -Bereich.

Für Metalle werden Zyklen von Sputtern
 und Annealen verwendet.
 Bei Isolatoren und Halbleitern wird selten
 gesputtert (eher Spalten oder Aufdampfen)

Struktur der Oberfläche

- Nicht einfach nur die Spaltung einer Kristallstruktur
- Beschreibung der Oberflächenstruktur
- Experimente zur Strukturbestimmung

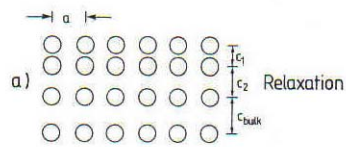
Oberfläche als Störung

Die Oberfläche stellt eine starke Störung dar

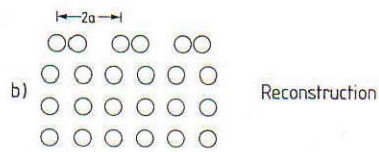
- ⇒ fehlende Bindungen (dangling bonds)
- ⇒ unkompensierte Kräfte ⇒ Verschiebungen
- ⇒ geänderte elektronische Zustände
- ⇒ Geänderte mechanische, chemische und elektronische Eigenschaften

Deshalb kommt es gegenüber dem „truncated bulk“ zu Veränderungen: Relaxationen und Rekonstruktionen

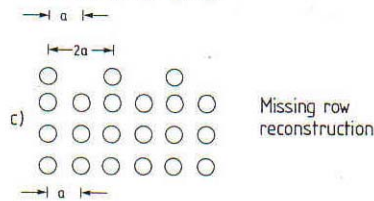
Rekonstruktion, Relaxation



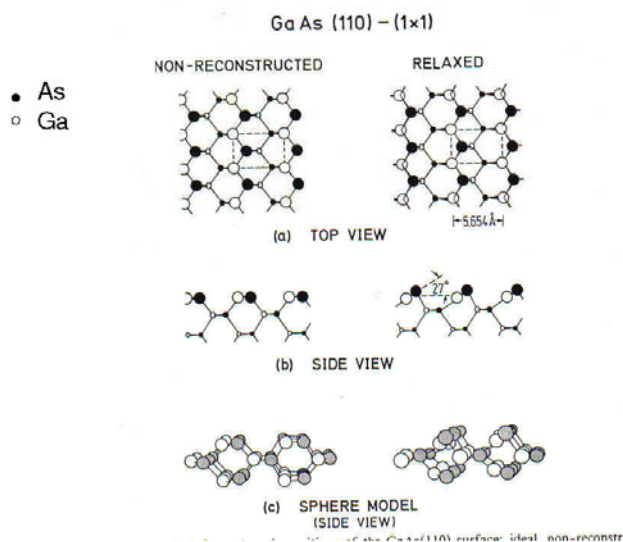
Relaxation: Veränderung der Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche



Rekonstruktion: Parallel zur Oberfläche werden Atome neu Angeordnet (grössere Einheitszelle) z.B. 2x1 oder 7x7



GaAs(110)1x1



Beispiele von Relaxationen

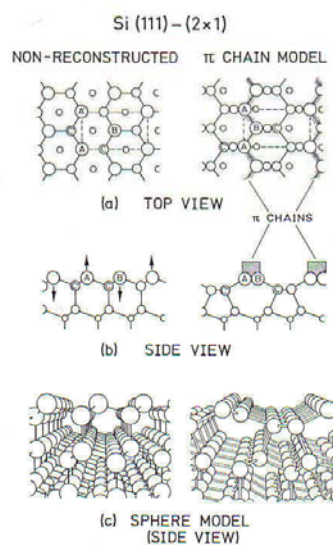
Relaxation nach aussen:

- Edelgaskristalle
- dickere Anionen auf nichtpolaren Spaltflächen von ionischen Kristallen
LiF, MgO, NaCl, KBr(001)

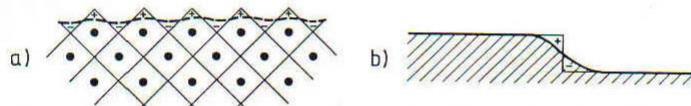
Relaxation nach innen:

- hochsymmetrische Metallflächen (100),(111) oder (110)

Rekonstruktion: z.B. Si(111)2x1

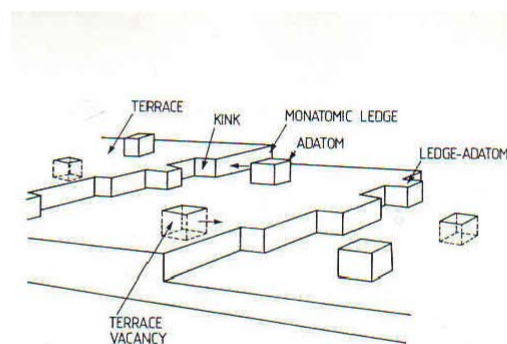


Bildung eines elektronischen Oberflächendipoles



Durch die Ausschmierung (smoothing) der elektronischen Ladung gegenüber dem Ionenrumpf entsteht ein Dipol an der Oberfläche (a) und an Stufen (b). Dies stellt eine Potentialbarriere dar, welche zu verschiedenen neuen Phänomenen führt (work function, surface band structure)

Defekte auf Oberflächen



Ähnlich wie im Bulk ist der thermodynamisch stabilste Zustand (Einfluss der Entropie) nicht ein idealer Einkristall, sondern beinhaltet eine Verteilung von Defekten.

Grenzflächen (interfaces)

Bis jetzt: solid-vacuum
Weitere Grenzflächen:
solid-solid, liquid-solid

Es gibt abrupte oder
Kontinuierliche Grenzflächen

Bei reaktiven Grenzflächen
Entstehen neue Verbindungen

a)

crystalline / crystalline

}

abrupt

b)

amorphous / crystalline

}

abrupt

c)

with interdiffusion

}

non-abrupt

d)

reactive, with new compound

}

non-abrupt

2-dimensionale Gitter, Superstructures, Reziproker Raum

oblique
 $a \neq b, \gamma = 90^\circ$

p rectangular
 $a \neq b, \gamma = 90^\circ$

c rectangular
 $a \neq b, \gamma = 90^\circ$

square
 $a = b, \gamma = 90^\circ$

hexagonal
 $a = b, \gamma = 120^\circ$

Fig.3.9. Five possible two-dimensional (2D) Bravais lattices

Im 2-dimensionalen Fall gibt es 5 Bravais Gitter.
Mit Berücksichtigung der 10 Punktsymmetriegruppen
ergeben sich 17 2d-Raumgruppen.

Übergitter (super structure)

Das Substratgitter wird durch die Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 beschrieben.
Das Oberflächengitter (Super structure) ergibt sich dann:

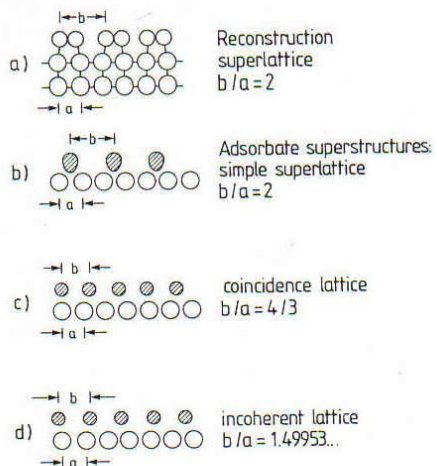
$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2$$

$$\mathbf{b}_2 = m_{21}\mathbf{a}_1 + m_{22}\mathbf{a}_2$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

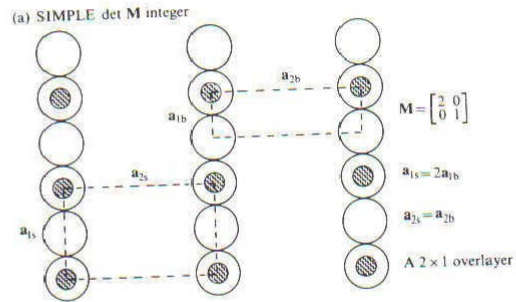
Mögliche Überstrukturen (superstructures)



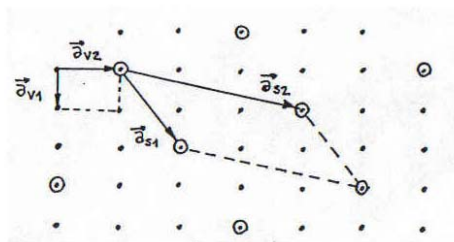
$$\det \mathbf{M} = \left| \frac{\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2} \right|$$

$\det \mathbf{M}$: integer \Rightarrow einfache Überstruktur
rational \Rightarrow koinzidente Überstruktur
irrational \Rightarrow inkohärente Überstruktur

Einfache Überstruktur

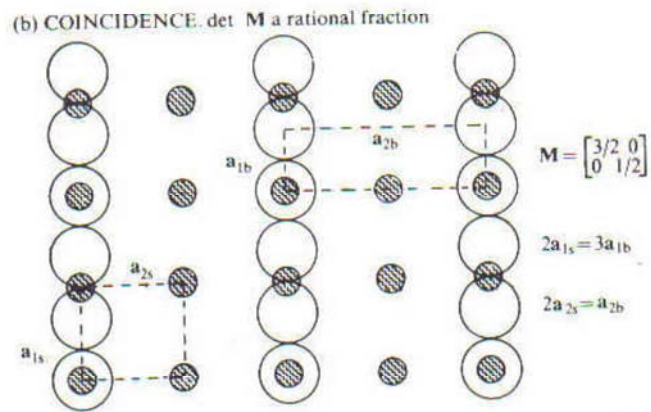


Einfache Überstruktur



$$M = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$$

Koinzidente Überstruktur



Wood Notation:

Einfache Beschreibung:

Betrachte Oberfläche $X\{hkl\}$ z.B. Si(111) oder NaCl(001)
 b_1 parallel a_1 und b_2 parallel zu a_2

Notation:

$X\{hkl\}(pxq)$ oder $X\{hkl\}c(pxq)$

c: centered unit cell

Wenn die Vektoren nicht parallel sind:

$X\{hkl\}(pxq)-R^\circ$

Beispiele: Si{111}(2x1) oder einfach Si(111)2x1

Si(111)7x7

Au(111)22x√3

Ni(110)c(2x2)-O (mit Adsorbat)

Beispiele von Rekonstruktionen

Symmetrie-Erniedrigung parallel zur Oberfläche:

-Halbleiteroberflächen:

Si(111) $2 \times 1 \Rightarrow 7 \times 7 \Rightarrow 1 \times 1$
 380°C 900°C

-Adsorbatstrukturen: laterale Wechselwirkungen führen zur Abstossung

Ni(110)c(2x2)-O

Pt(100)($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) R45°-O

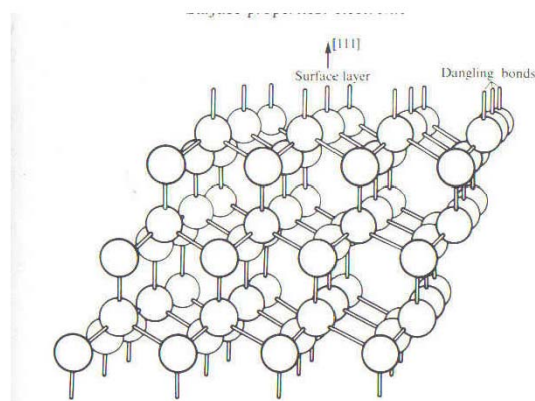
-Rekonstruktionen von Metallen

Ir, Pt, Au (110)2x1 „missing row“

Ir, Pt, Au (001)1x5 „hexagonal top layer“

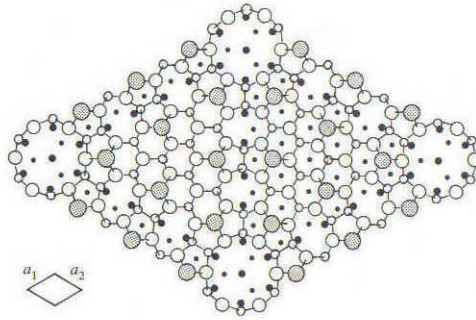
W(001) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45°

(111)-Fläche von diamantartigen Kristallen



Hohe Dichte an „dangling bonds“ (unabgesättigte Bindungen)
 führt zu starker Rekonstruktion

Si(111)7x7 Rekonstruktion



3 Schichten: „adatom“, „restatom“ und „stacking fault“
DAS-model (dimer adatom stacking fault model) von Takayanagi 1985