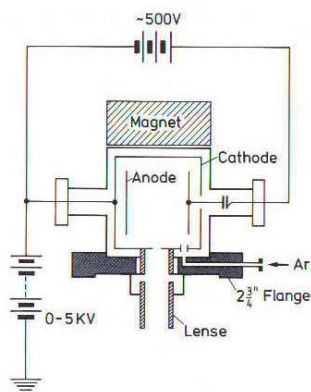


Repetition I

- Warum Oberflächenphysik ?
- Wie Oberflächenphysik ?– im Vakuum oder an 'selbstreinigenden' Systemen (Membranen, techn. Katalyse, LB-monlagen, SAM)
- Wie sind 'saubere' und 'dreckige' Oberflächen, wie koennen sie aussehen
- Wie reinigen, praeparieren wir: Sputtern / Annealen ?
- Wichtige Elemente der Vakuumtechnik / Messtechnik



Sputtern



Ionen-Sputter-Kanone:

Zwischen Anode und Kathode ($U \approx 500V$) entsteht Plasma, d.h. Ionen werden 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 Oberflaeche

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



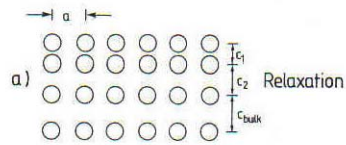
Oberfläche als Störung

Die Oberfläche stellt eine starke Störung dar

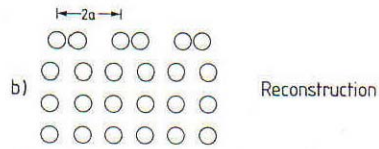
- ⇒ fehlende Bindungen (dangling bonds)
- ⇒ unkompensierte Kräfte ⇒ Verschiebungen
- ⇒ geänderte elektronische Zustände
- ⇒ Geänderte mechanische, chemische und elektronische Eigenschaften

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

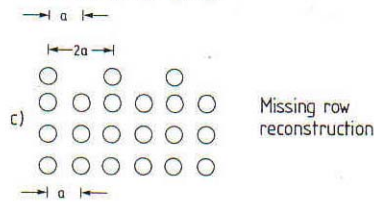
Rekonstruktion, Relaxation



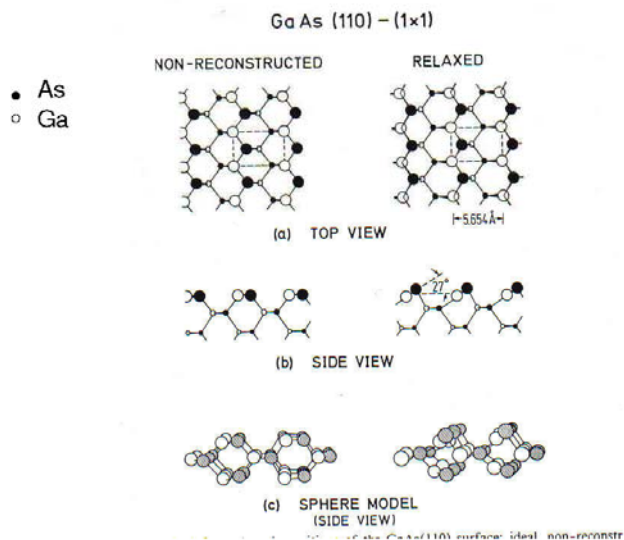
Relaxation: Veränderung der Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche



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



GaAs(110)1x1



Beispiele von Relaxationen

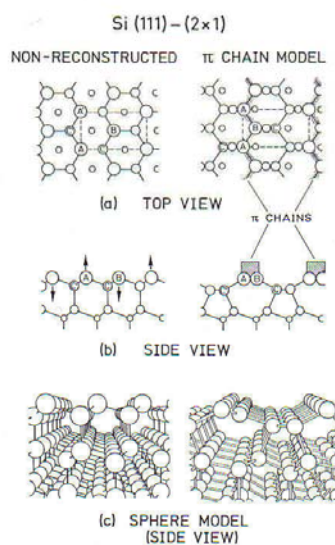
Relaxation nach aussen:

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

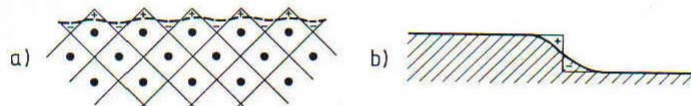
Relaxation nach innen:

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

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

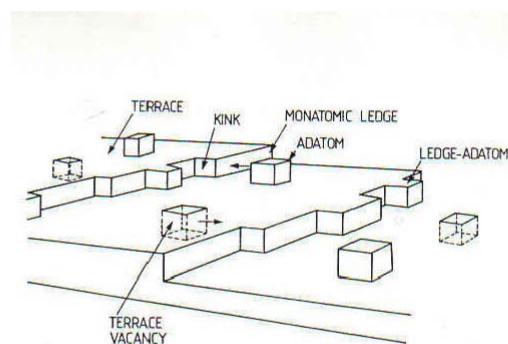


Bildung eines elektronischen Oberflächendipoles



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



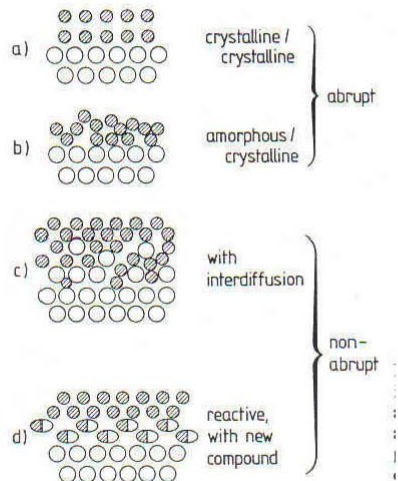
Ähnlich wie im Bulk ist der thermodynamisch stabilste Zustand (Einfluss der Entropie) nicht ein idealer Einkristall, sondern beinhaltet eine Verteilung von Defekten.

Grenzflächen (interfaces)

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

Es gibt abrupte oder
Kontinuierliche Grenzflächen

Bei reaktiven Grenzflächen
Entstehen neue Verbindungen



2-dimensionale Gitter, Superstructures, Reziproker Raum

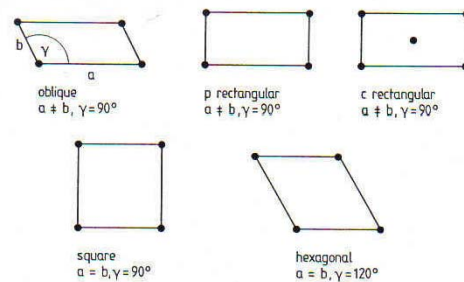


Fig.3.9. Five possible two-dimensional (2D) Bravais lattices

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:

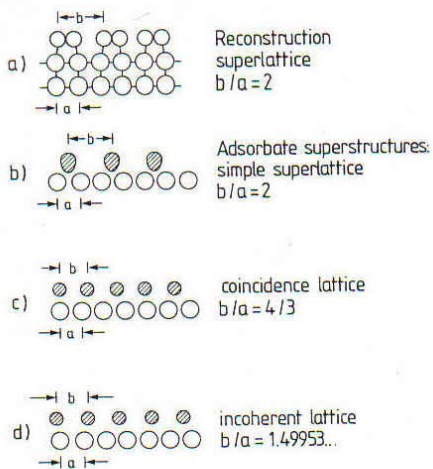
$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2$$

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

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

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

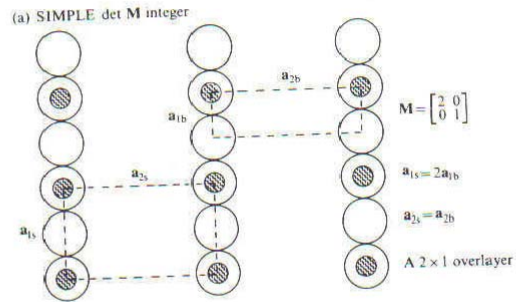
Mögliche Überstrukturen (superstructures)



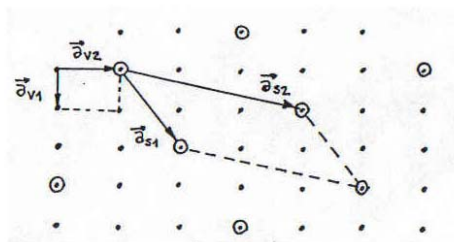
$$\det \mathbf{M} = \left| \frac{\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2} \right|$$

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

Einfache Überstruktur



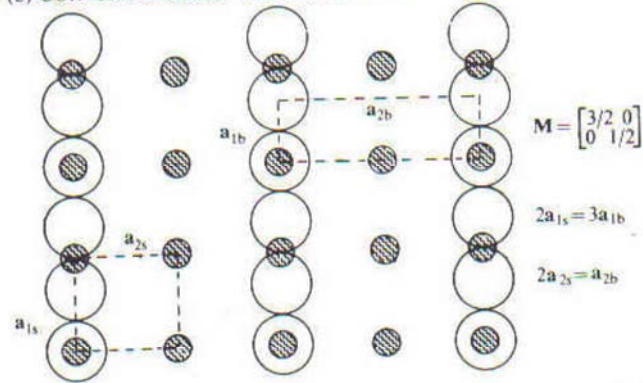
Einfache Überstruktur



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

Koinzidente Überstruktur

(b) COINCIDENCE. det M a rational fraction



Wood Notation:

Einfache Beschreibung:

Betrachte Oberfläche $X\{hkl\}$ z.B. $\text{Si}(111)$ oder $\text{NaCl}(001)$
 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: $\text{Si}\{111\}(2 \times 1)$ oder einfach $\text{Si}(111)2 \times 1$

$\text{Si}(111)7 \times 7$

$\text{Au}(111)22 \times \sqrt{3}$

$\text{Ni}(110)c(2 \times 2)-O$ (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

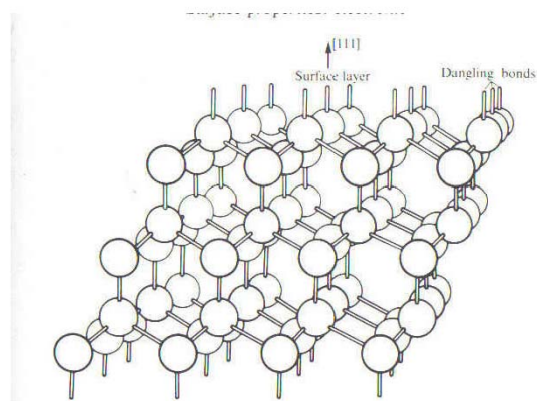
-Rekonstruktionen von Metallen

Ir, Pt, Au (110)2x1 „missing row“

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

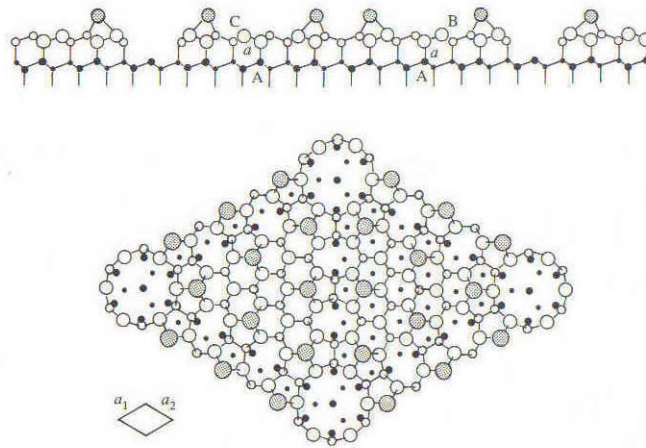
W(001) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45°

(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

Reziprokes Gitter

Für Diffraktionsexperimente eignet sich die Beschreibung mit dem reziproken Gitter am besten:

$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \hat{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad \mathbf{a}_2^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \hat{n}}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|}$$

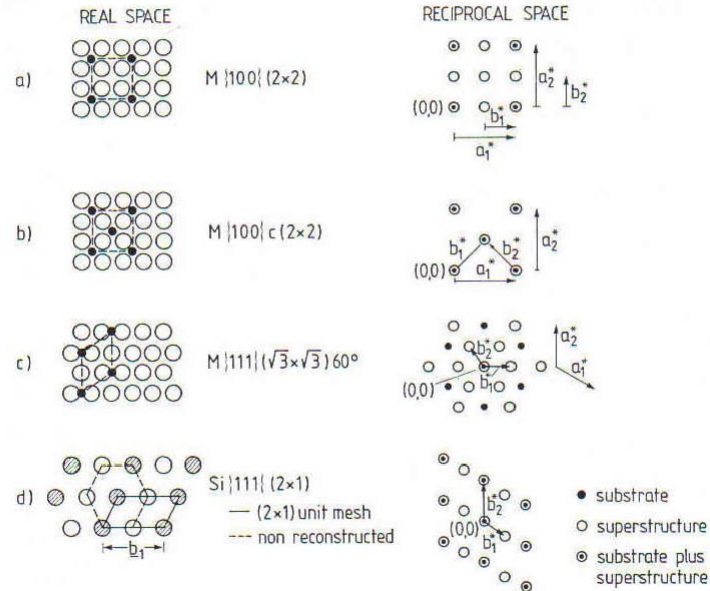
Der Übergang vom Substratgitter zum Oberflächengitter:

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

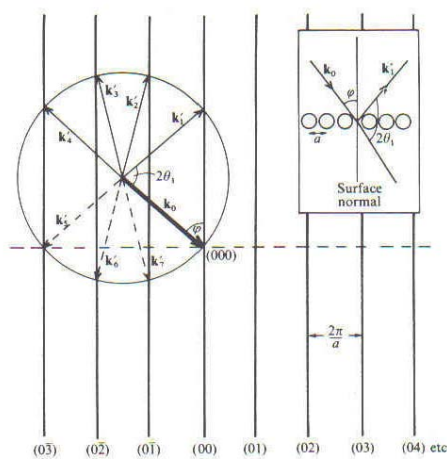
$\mathbf{M}^* = (\mathbf{M}^{-1})^T$ ist transponierte, inverse Matrix mit

$$m_{ii} = \frac{m_{ii}^*}{\det \mathbf{M}^*} \quad m_{ij} = \frac{-m_{ji}^*}{\det \mathbf{M}^*}$$

Überstrukturen und reziproker Raum



Ewald-Konstruktion

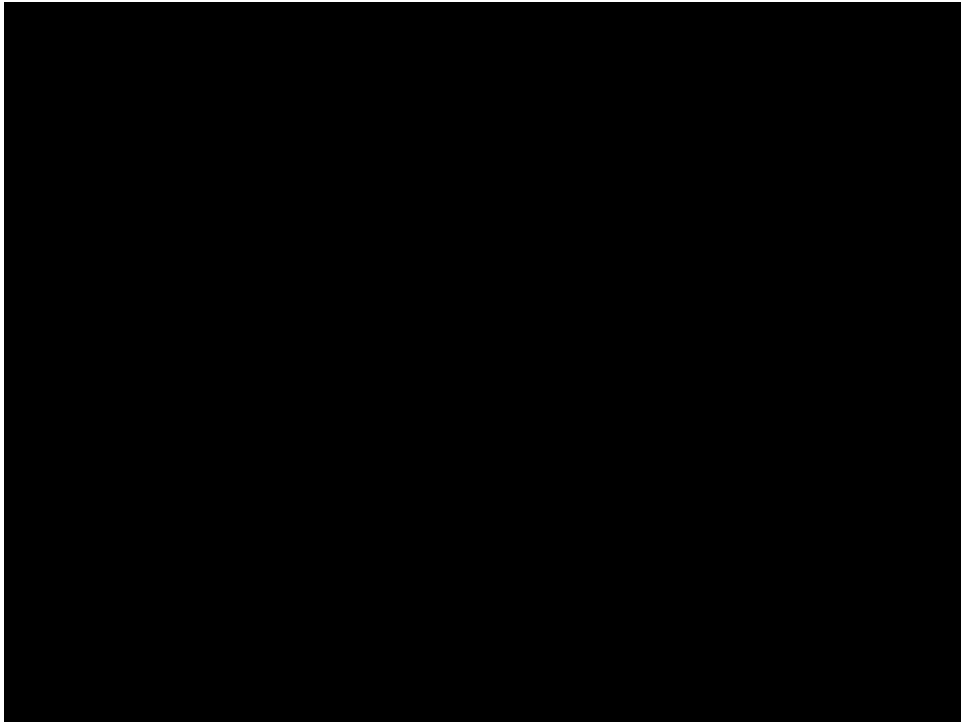


Laue-Bedingung:

$$\underline{K} = \underline{k}_0 - \underline{k}'_i$$

Wenn \underline{K} ein reziproker Gittervektor ist, erfolgt Konstruktive Interferenz \Rightarrow Bragg Peak

Im 2d-Fall ist \underline{K}_\perp beliebig d.h. die Laue-Bedingung Muss nur für die Parallel-Komponenten erfüllt sein.



Ionenstreuung (Ion Scattering)

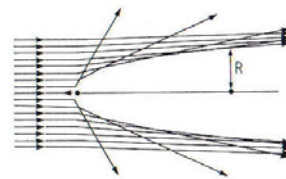
Low Energy Ion Scattering (LEIS): 1-5keV
Medium Energy Ion Scattering (MEIS): 5-50keV
High Energy Ion Scattering (HEIS): 50keV-5MeV
auch Rutherford Back Scattering (RBS) genannt

Bei 2MeV beträgt die de Broglie Wellenlänge $\lambda \approx 10^{-4} \text{Å}$
 \Rightarrow Teilchen verfolgen Trajektorie, die klassisch berechnet werden kann.
 \Rightarrow Interferenzeffekt können vernachlässigt werden. Problem wird als
Klassisches 2-Körperproblem behandelt.

Für die Rückstreuung ergibt sich aufgrund von Energie und Impulserhaltung:

$$\frac{E_1'}{E_1} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right)^2$$

\Rightarrow Methode ist elementspezifisch



Trajektorien von 1-keV He⁺-Ionen
Streuung ergibt Schatten-Kegel

Rutherford Back Scatterings (RBS)

Rutherford Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{8\pi\epsilon_0 E_1} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2} - 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 + o \left(\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^4 \right)$$

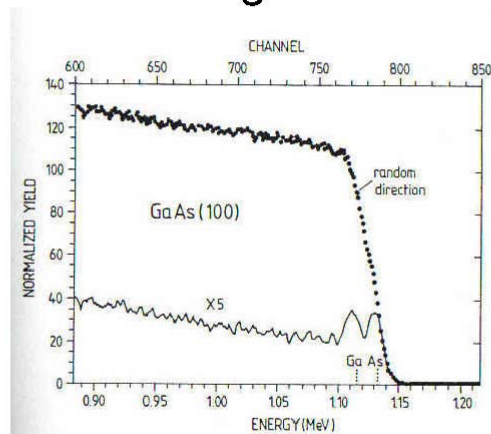
Der kleinste Abstand ist: $r_{\min} = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 E_1}$

Für eine 2MeV He-Ion ist der nächste Abstand zu einem Ag-Kern $7 \cdot 10^{-4} \text{Å}$
(d.h. ungeschirmtes Coulomb-Potential kann verwendet werden)

Der Wirkungsquerschnitt beträgt dann: $\frac{d\sigma}{d\Omega}(180^\circ) = 3 \cdot 10^{-8} \text{Å}^2$

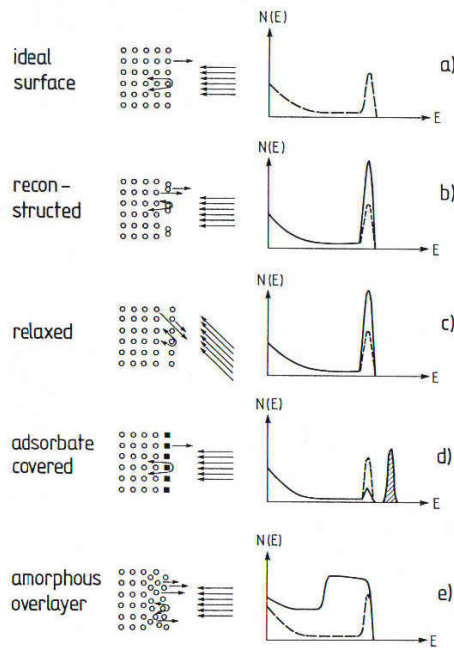
$r_{\text{Kern}} \sim 105 \text{ fm} = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{Å}$

Ionenstreuung auf GaAs(100)



1.4MeV He+ auf GaAs(001)
in einer zufälligen, non-channeling Richtung
und in Richtung [100]

Ionenstreuung



Molekularstrahlerzeugung (molecular beam evaporation)

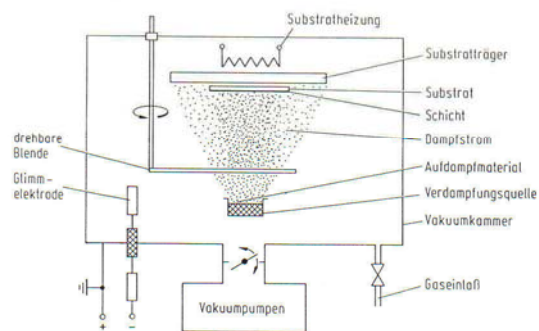


Abb. 5.1. Schema der Bedampfung im Hochvakuum

- 1) Verdampfung/Sublimation
- 2) Molekültransport
- 3) Kondensation

Dampfdruckkurven

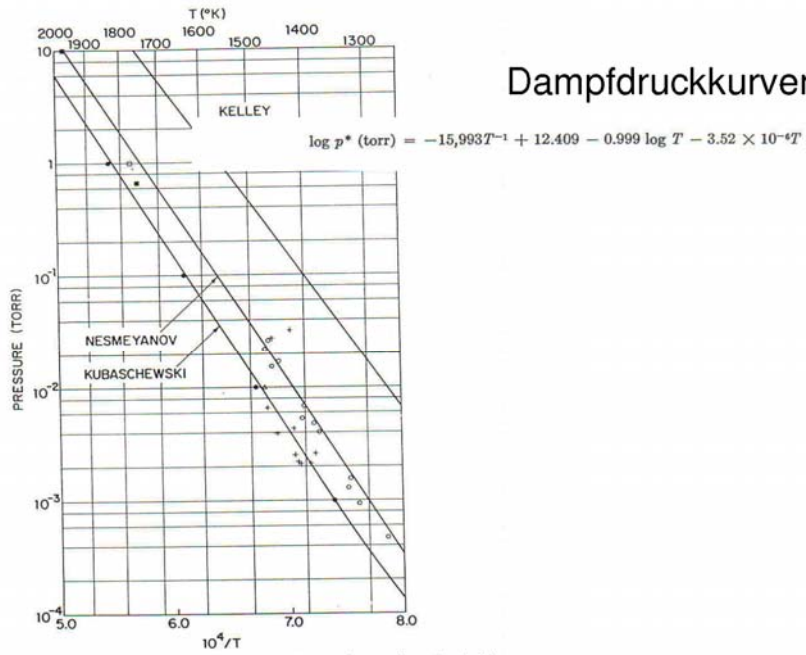
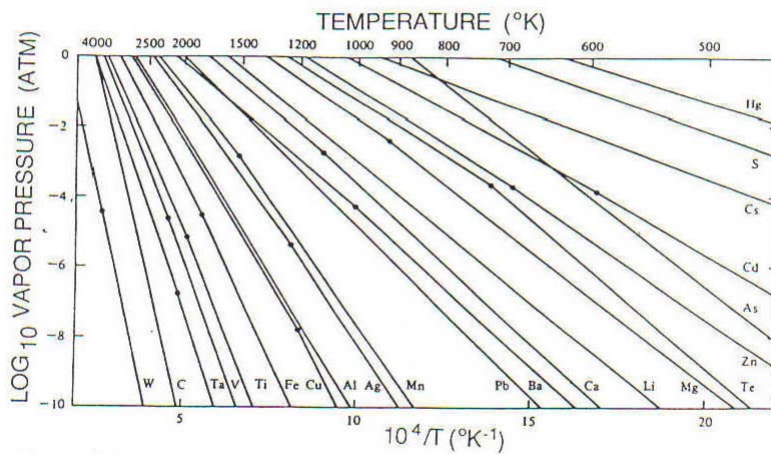


Fig. 1 Vapor pressure of liquid aluminum as measured by various authors (symbols), according to different vapor-pressure equations (lines), and tabulated by Honig (full circles).

Verdampfen von Elementen



Verdampfen von Verbindungen

Evaporation without dissociation	$MX(s \text{ or } l) \rightarrow MX(g)$	SiO, B ₂ O ₃ GeO, SnO, AlN CaF ₂ , MgF ₂	Compound stoichiometry maintained in deposit
Decomposition	$MX(s) \rightarrow M(s) + (1/2)X_2(g)$	Ag ₂ S, Ag ₂ Se	Separate sources are required to deposit these compounds
	$MX(s) \rightarrow M(l) + (1/n)X_n(g)$	III-V semiconductors	Deposits are metal-rich; separate sources are required to deposit these compounds
Evaporation with dissociation			
a. Chalcogenides X = S, Se, Te	$MX(s) \rightarrow M(g) + (1/2)X_2(g)$	CdS, CdSe CdTe	Metal-rich discolored deposits; dioxides are best deposited in O ₂ partial pressure (reactive evaporation)
b. Oxides	$MO_2(s) \rightarrow MO(g) + (1/2)O_2(g)$	SiO ₂ , GeO ₂ TiO ₂ , SnO ₂ ZrO ₂	

Note M = metal, X = nonmetal.

Verdampfungsquellen

1) Widerstandsheizung
direkt: C, Cr, Fe, Si, Mo, Ni, Pd, Rh, Ti möglich

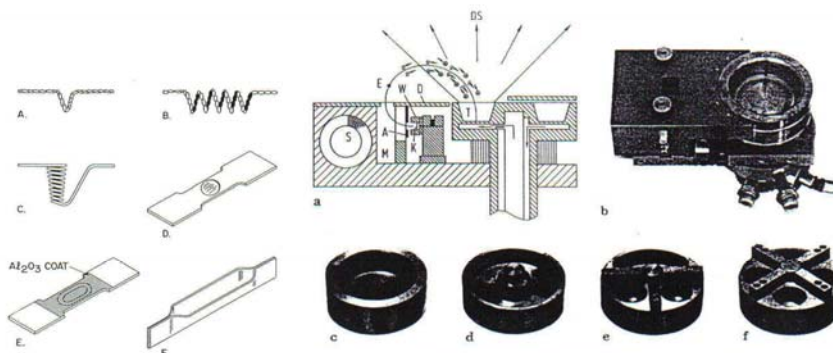


Abb. 5.8- a-f. Elektronenstrahl-Verdampfer in transversaler (270°-) Bauweise. a Schema; A Anode, K Kathode, W Wehneltblende, S Spule, M Polschube, D Deckplatte, E Elektronenstrom, DS Dampfstrom, T Tiegel mit Aufdampfmaterial; b Elektronenstrahl-Verdampfer, Typ Balzers ESQ 200; c Topftiegel; d Kinnentiegel; e Pendeltiegel; f Vierlochtiegel

Indirekte Widerstandsheizung

Elektronenstrahlheizung

Knudsen cell

Ein Tiegel (typ. Graphit oder Pt) wird mit dem zu verdampfenden Material gefüllt.

Der Tiegel wird einem Widerstandsofen geheizt (Ta-Folie). Das Material wird durch eine kleine Oeffnung evaporiert.



Im Tiegel befindet sich ein Thermometer, welches dann erlaubt die Temperatur genau einzustellen. Zusätzlich wird eine Wasserkühlung benutzt um konstante Umgebungsbedingungen zu haben.

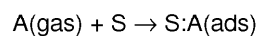
Typische Aufdampfraten: $0.001-10 \text{ \AA/s}$

Die Raten werden mit einem Quarz-Dickenschichtmessgerät bestimmt

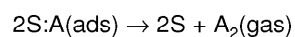
Adsorption/Desorption

Adsorption wird durch molekulare Auftretrate R_{ad} und den „sticking Coefficient“ s bestimmt. Bei der Desorption unterscheidet man Desorption 1. Ordnung (nicht-dissoziativ) und 2. Ordnung (dissoziativ).

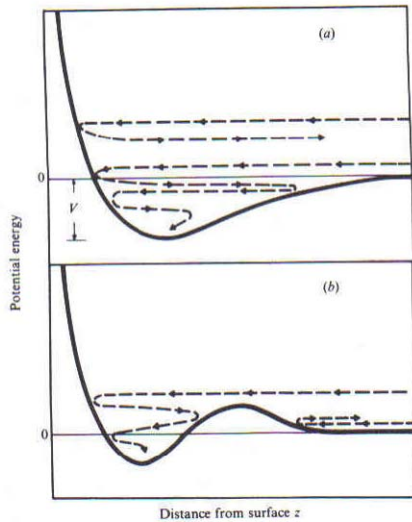
Wenn ein Gasatom oder Molekül $A(\text{gas})$ auf einem Substrat S gebunden wird:



Falls das Atom die Oberfläche wieder verlässt, bzw. mit einem anderen Adatom zu einem Molekül rekombiniert, dass dann in die Gasphase übergeht:



Adsorption/Desorption

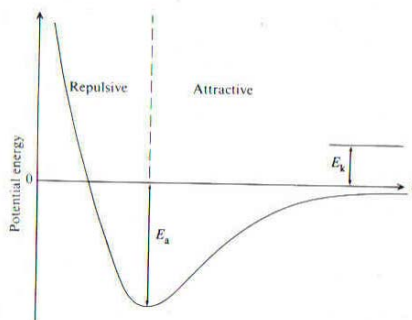


Was geschieht mit einem Atom/Molekül welches aus der Gasphase auf der Oberfläche landet?

(a) Je nach Energie: Repulsion und Reflexion ins Vakuum oder Umwandlung der kinetischen Energie in Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade und schliesslich Adsorption (Physisorption oder Chemisorption)

(b) Auf gewissen Flächen können auch niederenergetische Teilchen reflektiert werden. Bzw. Verweilen in einem Zwischenzustand.

Physisorption



Physisorption:
Relativ schwache Wechselwirkung
(Van der Waals Wechselwirkung)

Die kinetische Energie wird in Phononen umgewandelt.

Um die Gleichgewichtslage wieder zu verlassen muss die Aktivierungsenergie (Bindungsenergie) E_A zugeführt werden.

Die Verweilzeit beträgt:
(residence time, stay time)

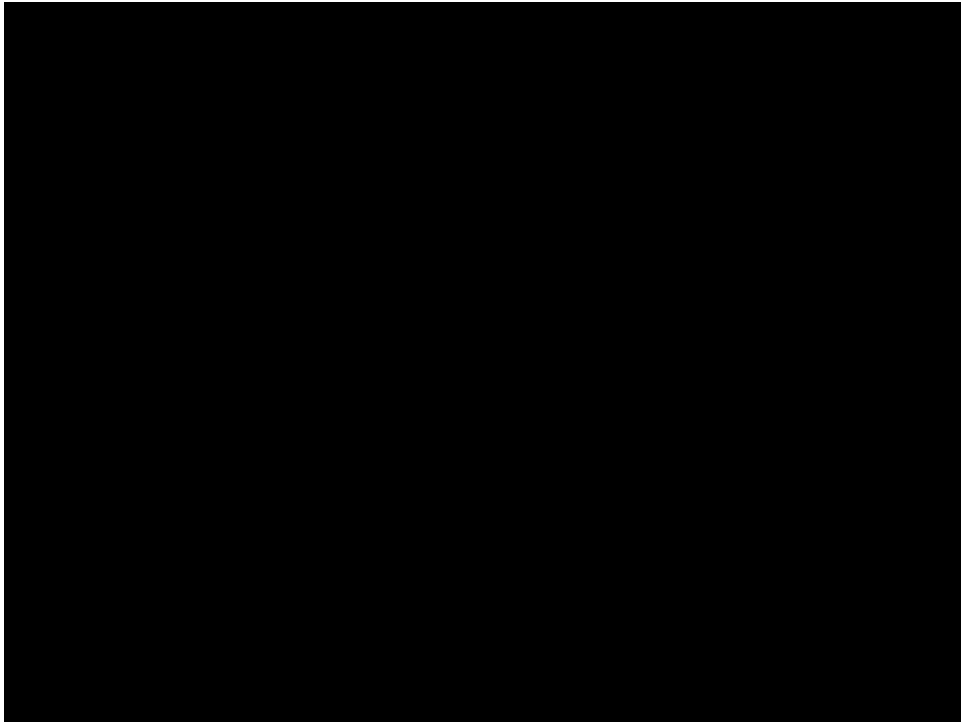
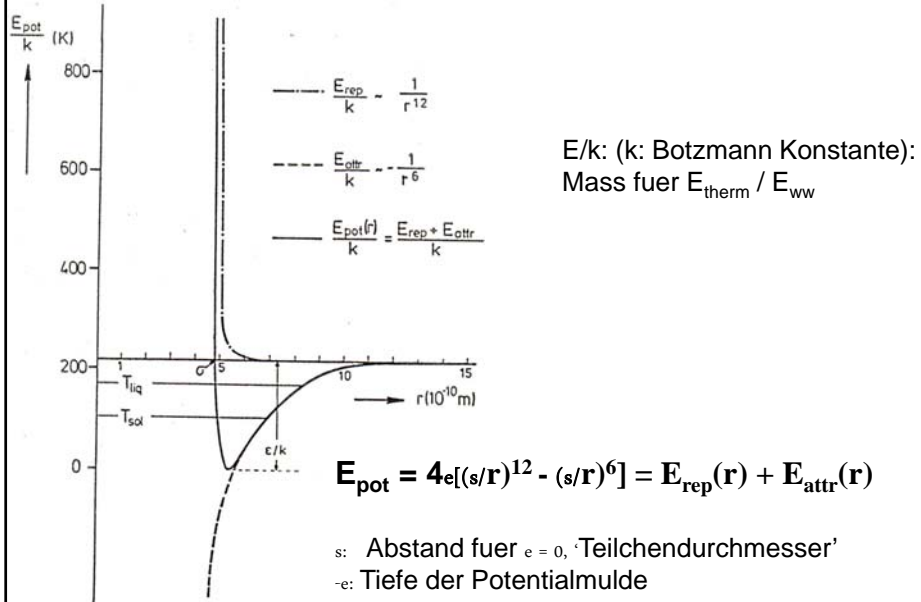
$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

Physisorption:
Typ.: 50meV-0.25eV

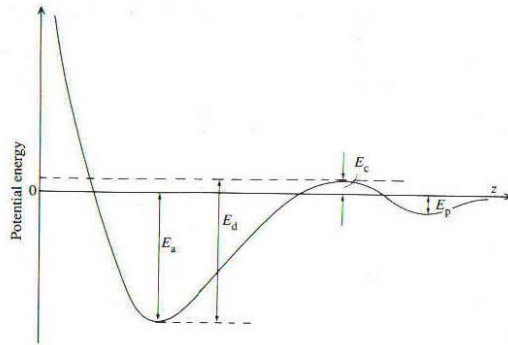
Bsp.: He, Ne, CH₄ auf diversen Oberflächen

Lennard – Jones Potential

vereinfachtes 'workhorse' Potential, attraktiv (vdW) und repulsiv (Pauli Kontakt)



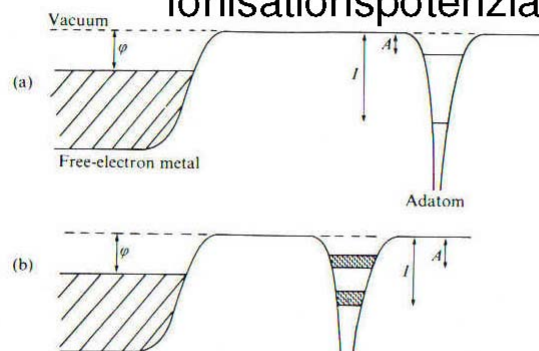
Chemisorption



Precursor-Zustand:
Zuerst schwach adsorbiert
Adatom kann über der Oberfläche
herumdifundieren bis es
in den chemisorpten Zustand
Wechselt.

Chemisorption: $E_A > 0.25\text{eV}$
Bindung ist mit Ladungstransfer verbunden (kovalente oder ionische Bindungen)
Es gibt auch dissoziative Chemisorption.

Elektronenaffinität und Ionisationspotenzial



Durch Annähern des Adatoms verändern sich die Affinitäts- und Ionisations-Niveaus in Bänder. Ionisationspotenzial: Energie um Elektron abzugeben.
Elektronenaffinität: Energie welche gewonnen wird wenn Elektron aufgenommen Wird.

Die Elektronen beginnen zu wechselwirken: Zustände → Bänder

Chemisorption und Ladungstransfer

Fall 1:

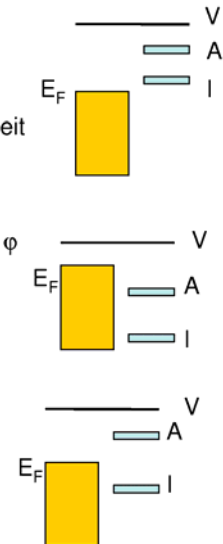
Ionisationsenergie I des Adatoms ist kleiner wie die Austrittsarbeit ϕ des Metalls \Rightarrow Adatom gibt Ladung ans Metall ab
 Z.B. Cs ($I=3.87\text{eV}$) und Wolfram ($\phi\approx 4.5\text{eV}$)

Fall 2:

Elektronenaffinität A des Adatoms ist grösser wie Austrittsarbeit ϕ eines Metallelektrons \Rightarrow Adatom nimmt Ladung auf
 Fluor ($A=3.6\text{eV}, I=17.5\text{eV}$) und Cs ($\phi\approx 1.8\text{eV}$). Es entsteht CsF.

Fall 3:

$I > \phi > A$
 z.B. Wasserstoff: $I=13.6\text{eV}$ und $A=0.7\text{eV}$. D.h. Wasserstoff wird auf den meisten Metallen ($\phi\approx 4-6\text{eV}$) neutral gebunden.

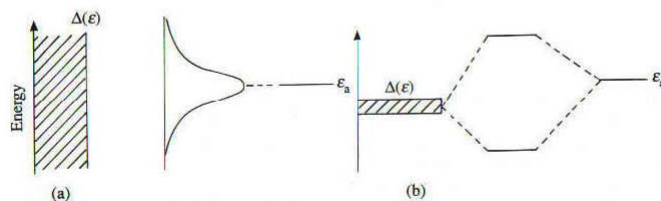


Theorie der Chemisorption

Durch den Überlapp der Wellenfunktionen von Adsorbat und Substrat, kommt es zur Bildung neuer Orbitale. Bei schwacher Bindung (im Vergleich zur Breite des Leitungsbandes) entspricht dies einer Verbreiterung der Adsorbat-orbitale. Bei starker Bindung entstehen bonding-antibonding Zustände. D.h. Niveaus werden aufgespalten.

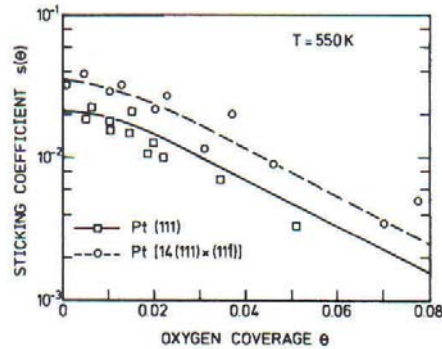
Bsp.: schwache Chemisorption: Sauerstoff auf Aluminium

Starke Chemisorption: CO auf Ni(111)



Adsorptionswahrscheinlichkeit

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit („sticking coefficient“) hängt stark von der Orientierung der Oberfläche und von der Rauigkeit. Gestufte Oberflächen haben einen grosseren sticking coefficient.
 ⇒ Katalyse



Sticking coefficients for oxygen on the flat Pt(111) and on the stepped Platinum surfaces as a function of oxygen coverage at 550 K. (After H. Hopster et al., J. Catal. 46, p. 32 (1977))

Sticking coefficients

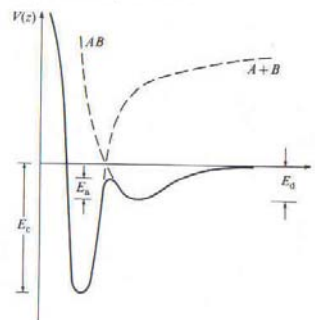
Table 7.1. Experimental values of sticking probabilities of gases on single-crystal surfaces

Surface	Gas	T (K)	η	References
W(110)	N ₂	300	0.004	1, 2
(110)	N ₂	300	<10 ⁻³	3
(110)	N ₂	300	<0.01	3a
(100)	N ₂	300	0.25-0.59	1, 4
(111)	N ₂	300	<0.04	1
(111)	N ₂	300	0.08	3a
(310)	N ₂	300	0.25-0.72	5
(210)	N ₂	300	0.28	5
(320)	N ₂	300	0.73	5b
(111)	N ₂	300	0.08	5b
(110)	H ₂	300	0.07	6
(110)	H ₂	80	<10 ⁻⁴	7
(100)	H ₂	300	0.18	6
(111)	H ₂	425	0.24	6
Re(0001)	N ₂	300	<10 ⁻³	8
(0001)	N ₂	300	0.002	9
Fe(110)	N ₂	300	10 ⁻⁷	10
(100)	N ₂	300	10 ⁻⁷	11, 12
(111)	N ₂	300	10 ⁻⁴	12
Pt(100)				
(5 × 20)	O ₂	300	4 × 10 ⁻⁴	13
(1 × 1)	O ₂	300	0.1	14, 15
(110)	O ₂	300	0.4	16
(111)	O ₂	550	0.02	17, 18
(100)				

Precursor-Zustand

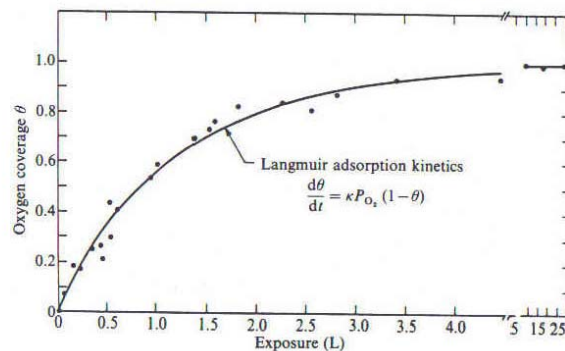
Adsorptionswahrscheinlichkeiten (sticking coefficients) sind erstaunlich klein.
 Erklärung durch Lennard Jones: J. Lennard-Jones, Trans. Faraday. Soc. 28, 333 (1932).
 Es wird angenommen, dass sich das Molekül zu Beginn in einem Precursor-Zustand befindet.
 Es existiert somit eine Aktivierungsenergie. Da dieser Precursor-Zustand nur sehr schwach gebunden ist
 (schwache Physisorption) kann das Molekül leicht desorbiert werden, was zu den kleinen
 sticking coefficients führt.

Fig. 14.5. Schematic view of a one-dimensional gas-surface interaction potential which contains both a precursor physisorption well and a deeper chemisorption well.



Adsorptions-Kinetik

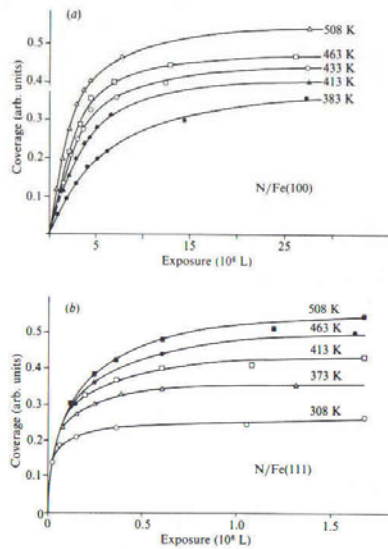
Fig. 14.2. $O_2/Rh(111)$ adsorption kinetics at 335 K. The unit of exposure is $1 L = 10^{-6}$ Torr s (Yates, Thiel & Weinberg, 1979).



Einfache Langmuir-Kinetik: Adsorptionsrate $d\theta/dt$ ist proportional zum Partialdruck und zur Anzahl freie Plätze $\propto(1-\theta)$

Adsorptionskinetik

Fig. 14.3. Rate of nitrogen chemisorption on iron surfaces at different surface temperatures as a function of exposure: (a) Fe(100); (b) Fe(111). Note the change of scales for the abscissa (Bozso, Ertl, Grunze & Weiss, 1977).



Anfangs-Steigung ergibt $s(\theta)/s_0$

N/Fe(100) ist T-abhängig
 \Rightarrow Precursor ergibt aktivierten Prozess

N/Fe(111) ist nicht T-abhängig

Kinetik mit Precursor

$$\frac{s}{s_0} = \left(1 + \frac{K\theta}{1-\theta} \right)^{-1}$$

$$K = \frac{p'_d}{p_a + p_d}$$

typisch $K < 1$

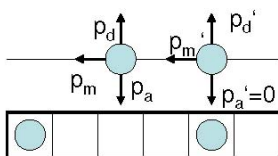
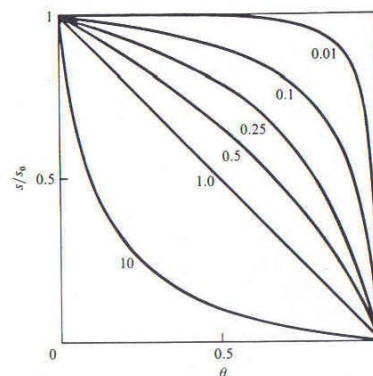


Fig. 14.6 Plot of s/s_0 as a function of the parameter K in the precursor model of adsorption (Kisliuk, 1957).



$p_a \sim 1 - \theta$: chemisorption

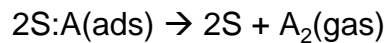
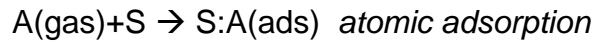
p_m : migration

p_d : desorption

Ann: physisorption unabh. von Bedeckung

adsorption / desorption kinetics / dynamics

- Adsorption can be treated like a chemical reaction:



recombinative molecular desorption

→ gesamter thermodynamischer Apparat der Chemie
ist anwendbar (Oberflächenreaktionen / Katalyse)

adsorption / desorption 'take home' message

- Complex multi – stage process
- T variation affects relaxation
- Important for the formation of interfaces and thin films
- Important for catalysis
- Important for the analysis of interface bonding
- Adsorption can be treated like a chemical reaction:

