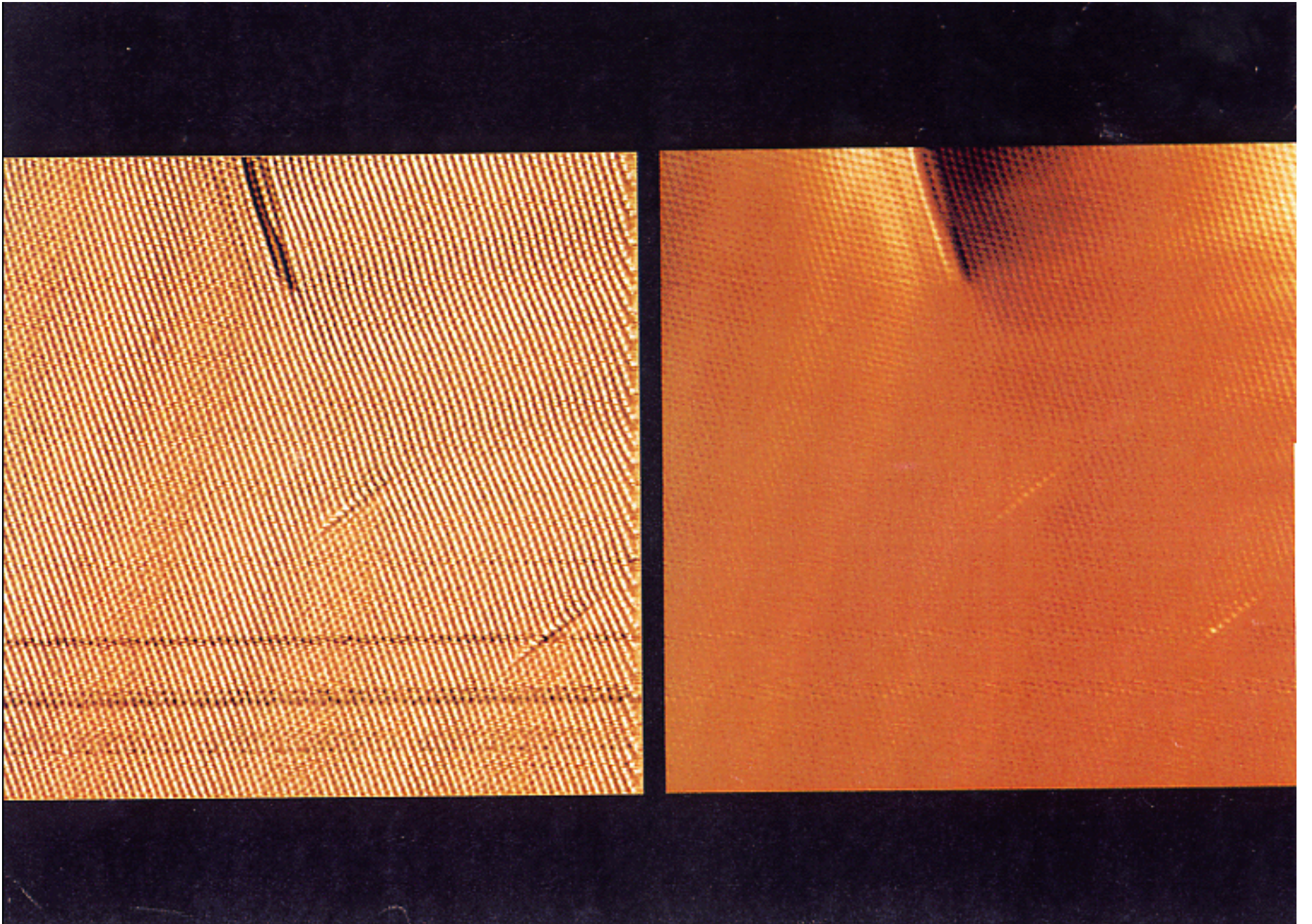


Repetition I

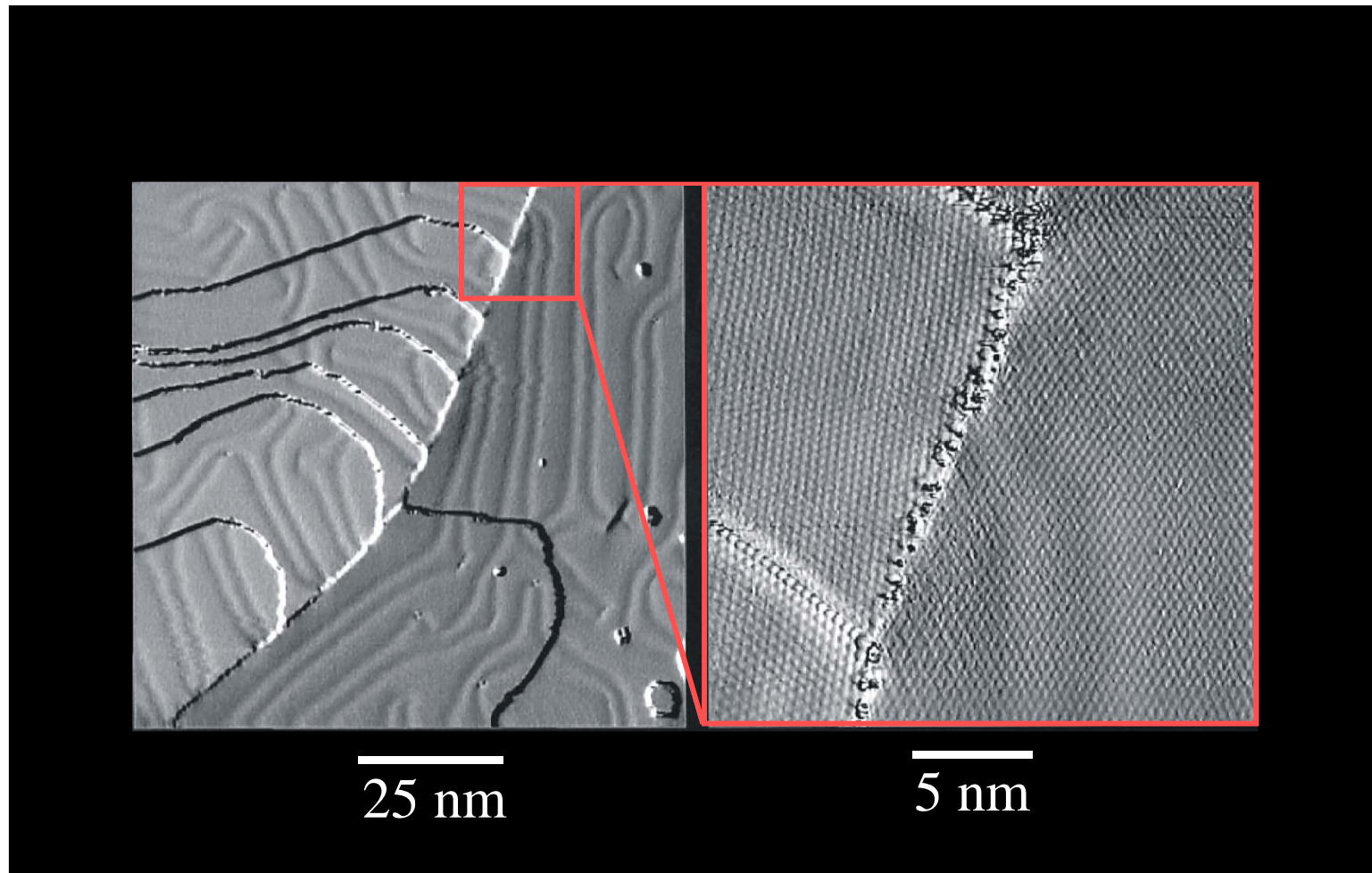
- Warum Oberflaechenphysik ?
- Wie Oberflaechenphysik ?– im Vakuum oder an ‘selbstreinigenden’ Systemen (Membranen, techn. Katalyse, LB-monlagen, SAM)
- Wie sind ‘saubere’ und ‘dreckige’ Oberflaechen, wie koennen sie aussehen
- Wie reinigen, praeparieren wir: Sputtern / Annealen ?
- Wichtige Elemente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

'take-home' Message

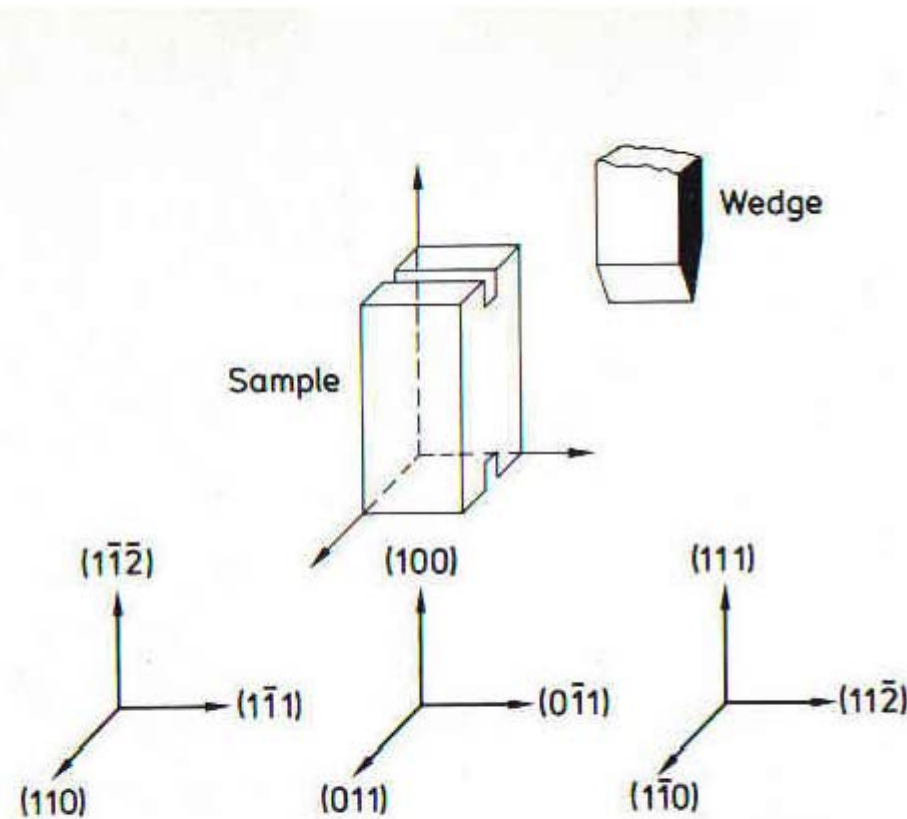
- Oberflächen und Grenzflächenwissenschaften verbinden Physik und Chemie und werden fuer 'kleine' oder niedrig Dimensionale Objekte sehr wichtig (→ Nano!, Technik, Bio / Med, Kolloide, ...)
- Vakuumtechnik
'total im Dreck' oder 'total sauber'
- Praeparationstechniken und das 'warum'



Au(111): atomically clean terraces and surface reconstruction



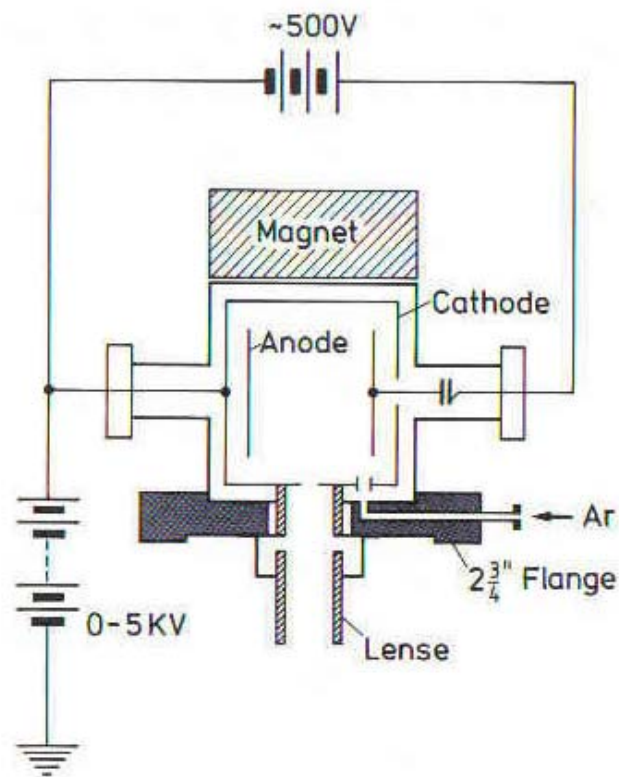
Spalten von Kristallen



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 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)

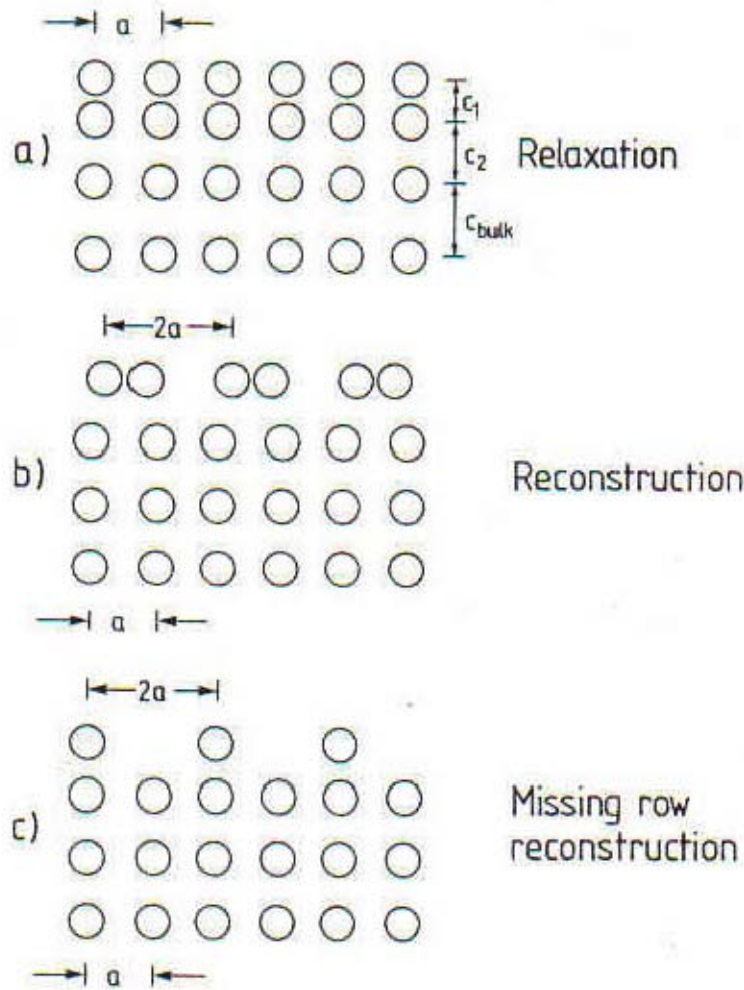
⇒ unkompensierte Kräfte ⇒ Verschiebungen

⇒ 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. 2×1 oder 7×7

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)

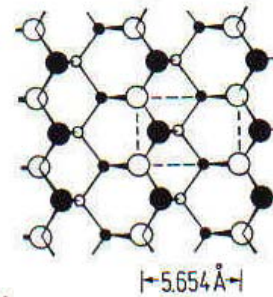
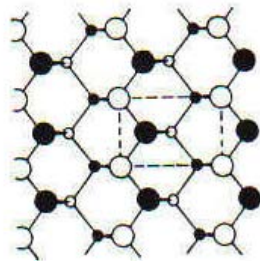
GaAs(110)1x1

GaAs (110) - (1x1)

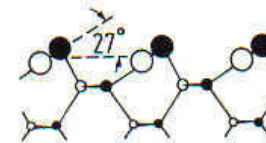
- As
- Ga

NON-RECONSTRUCTED

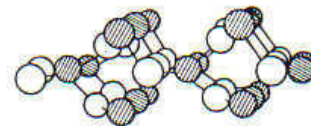
RELAXED



(a) TOP VIEW



(b) SIDE VIEW



(c) SPHERE MODEL
(SIDE VIEW)

Figure 1.10: (a) Top view of the GaAs(110) surface: ideal, non-reconstructed; (b) side view of the GaAs(110) surface: ideal, non-reconstructed; (c) sphere model of the GaAs(110) surface: ideal, non-reconstructed.

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

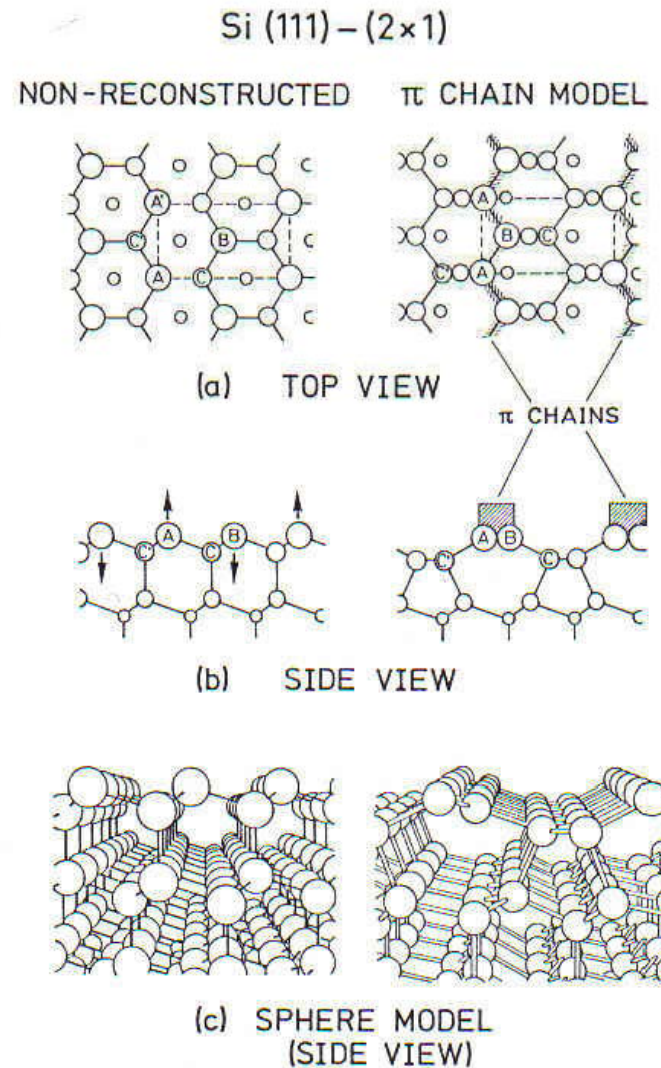
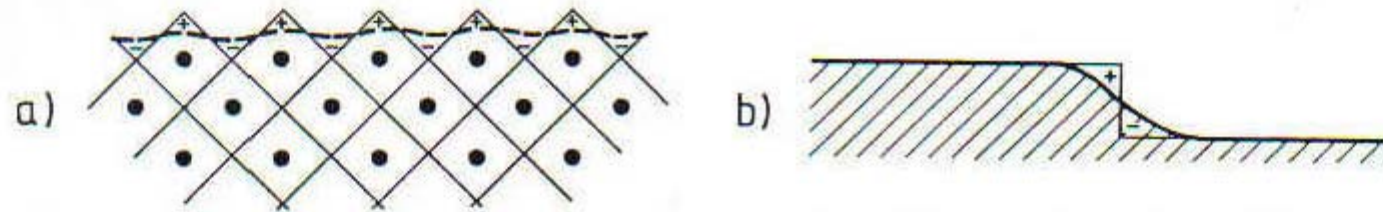


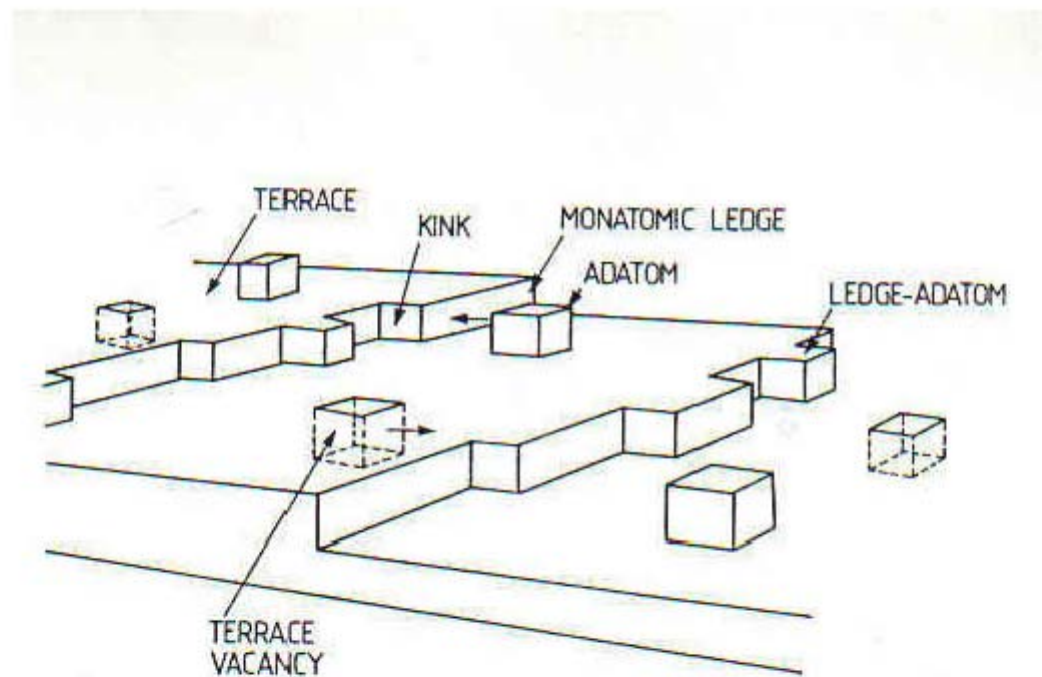
Fig. 3.6a. a) Atomic positions at the Si(111) surface: ideal, non-reconstructed

Bildung eines elektronischen Oberflächenendipoles



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



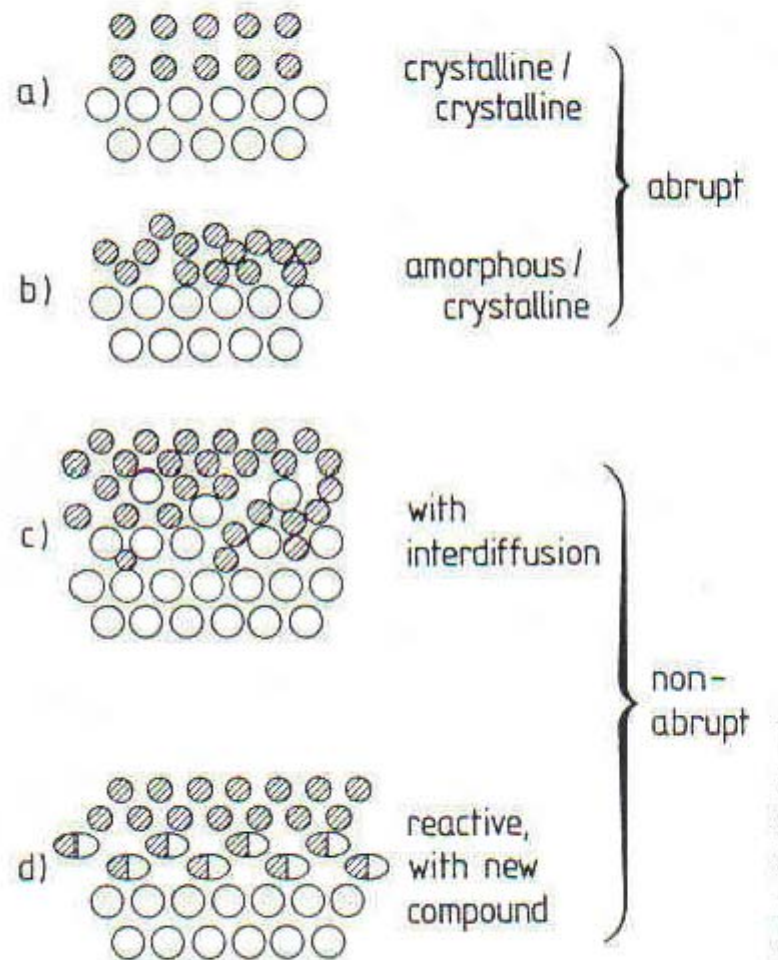
Ähnlich wie im Bulk ist der thermodynamisch stabilste Zustand (Einfluss der Entropie) nicht ein idealer Einkristall, sondern beinhaltet eine Verteilung von Defekten.

Grenzflächen (interfaces)

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

Es gibt abrupte oder
Kontinuierliche Grenzfläch

Bei reaktiven Grenzflächen
Entstehen neue Verbindur



2-dimensionale Gitter, Superstructures, Reziproker Raum

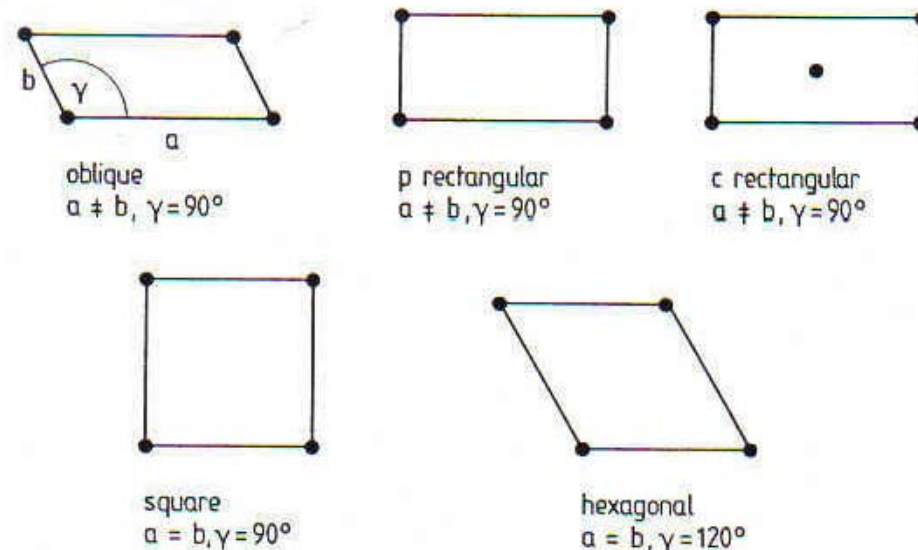
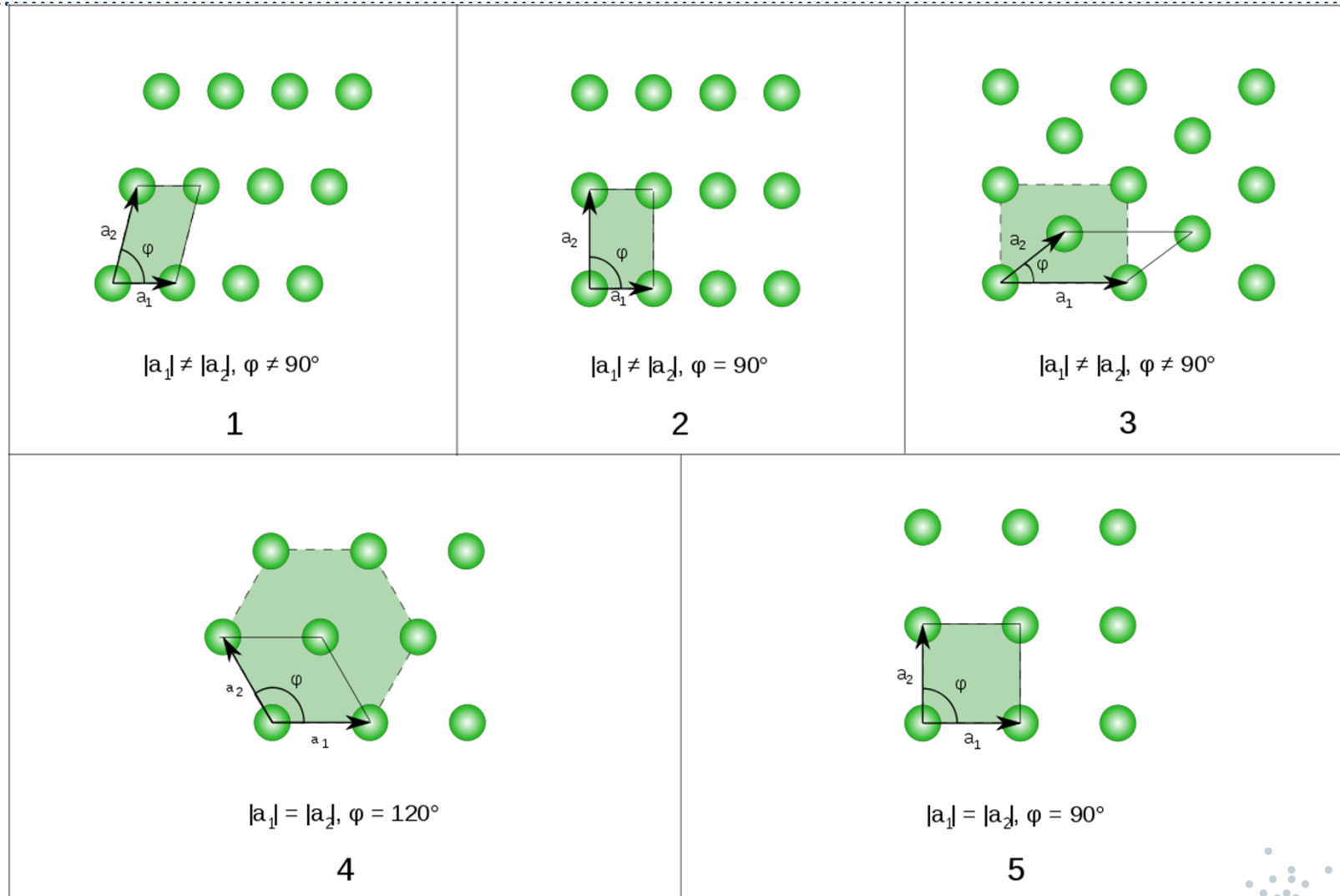


Fig.3.9. Five possible two-dimensional (2D) Bravais lattices

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

2D Bravais lattices



3D Bravais Lattices (7)

centered unit cells

Lattice System	Possible Variations	Axial Distances (edge lengths)	Axial Angles	Examples
Cubic	Primitive, Body-centred, Face-centred	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl , Zinc Blende , Cu
Tetragonal	Primitive, Body-centred	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	White tin , SnO₂ , TiO₂ , CaSO₄
Orthorhombic	Primitive, Body-centred, Face-centred, Base-centred	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Rhombic sulphur , KNO₃ , BaSO₄
Hexagonal	Primitive	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Graphite , ZnO , CdS
Rhombohedral	Primitive	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Calcite (CaCO ₃), Cinnabar (HgS)
Monoclinic	Primitive, Base-centred	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Monoclinic sulphur , Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
Triclinic	Primitive	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K₂Cr₂O₇ , CuSO ₄ ·5H ₂ O, H₃BO₃



Übergitter (super structure)

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

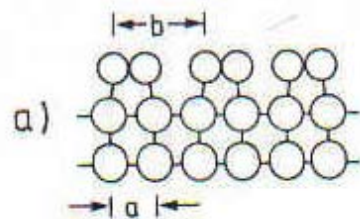
$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2$$

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

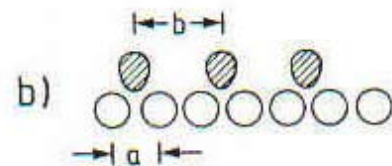
$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}$$

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

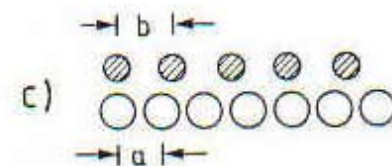
Mögliche Überstrukturen (superstructures)



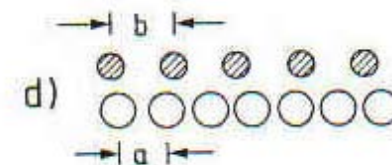
Reconstruction
superlattice
 $b/a = 2$



Adsorbate superstructures:
simple superlattice
 $b/a = 2$



coincidence lattice
 $b/a = 4/3$



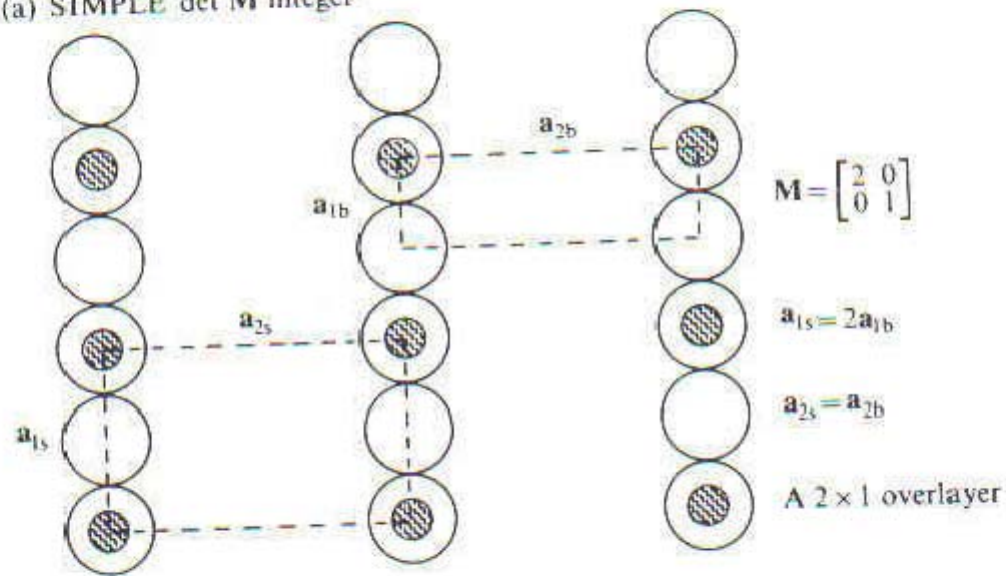
incoherent lattice
 $b/a = 1.49953\dots$

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

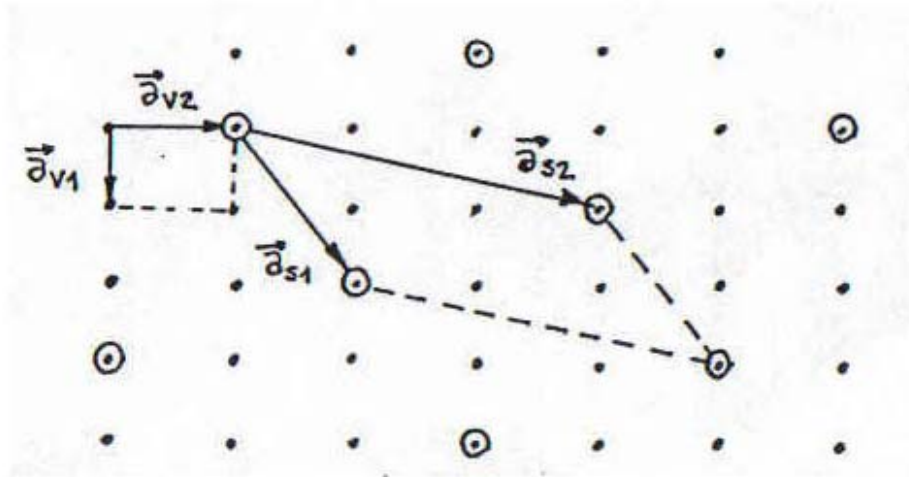
$\det \mathbf{M}$: integer \Rightarrow einfache Überstruktur
rational \Rightarrow koinzidente Überstruktur
irrational \Rightarrow inkohärente Überstruktur

Einfache Überstruktur

(a) SIMPLE det M integer



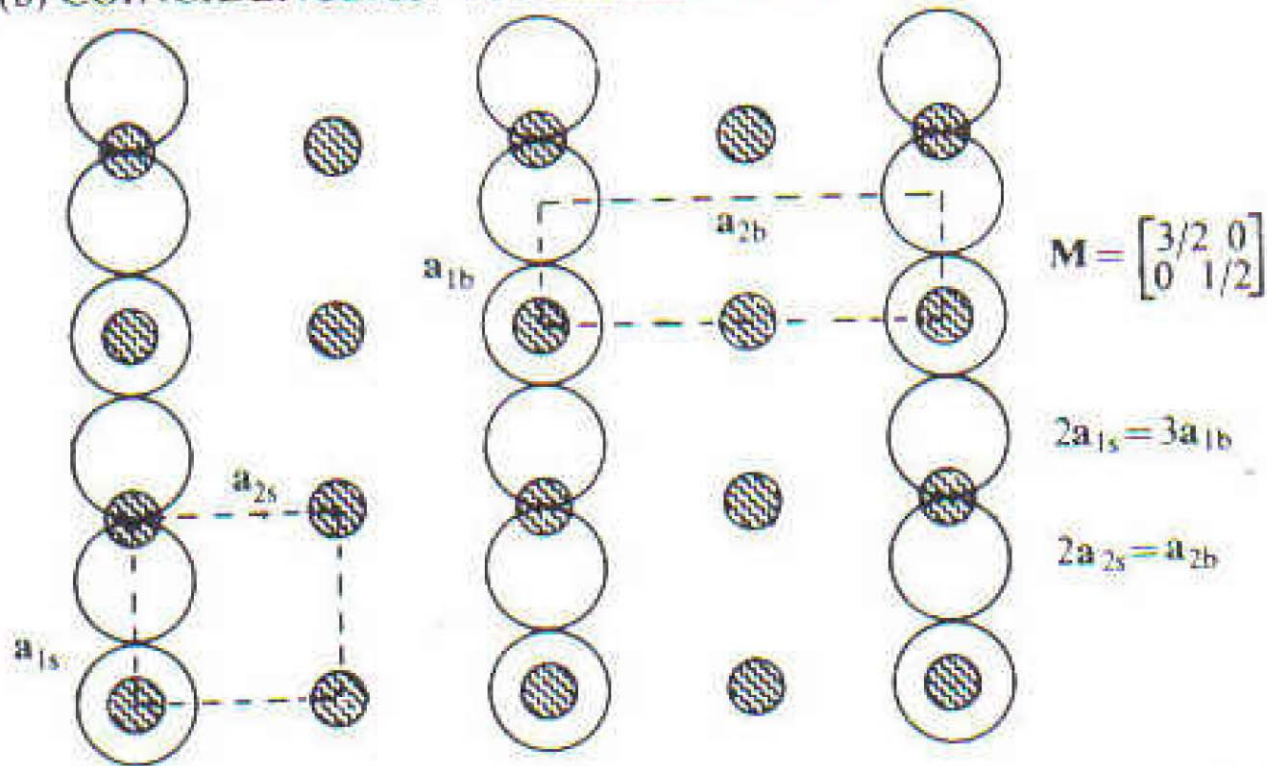
Einfache Überstruktur



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

Koinzidente Überstruktur

(b) COINCIDENCE. det M a rational fraction



Wood Notation:

Einfache Beschreibung:

Betrachte Oberfläche $X\{hkl\}$ z.B. 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

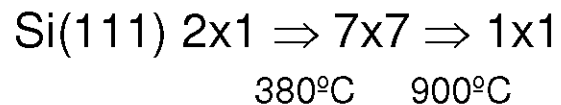
Au(111)22x $\sqrt{3}$

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

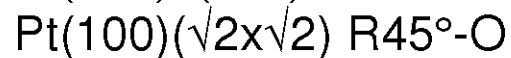
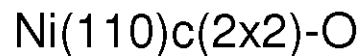
Beispiele von Rekonstruktionen

Symmetrie-Erniedrigung parallel zur Oberfläche:

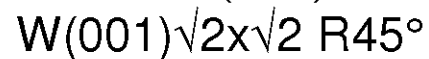
-Halbleiteroberflächen:



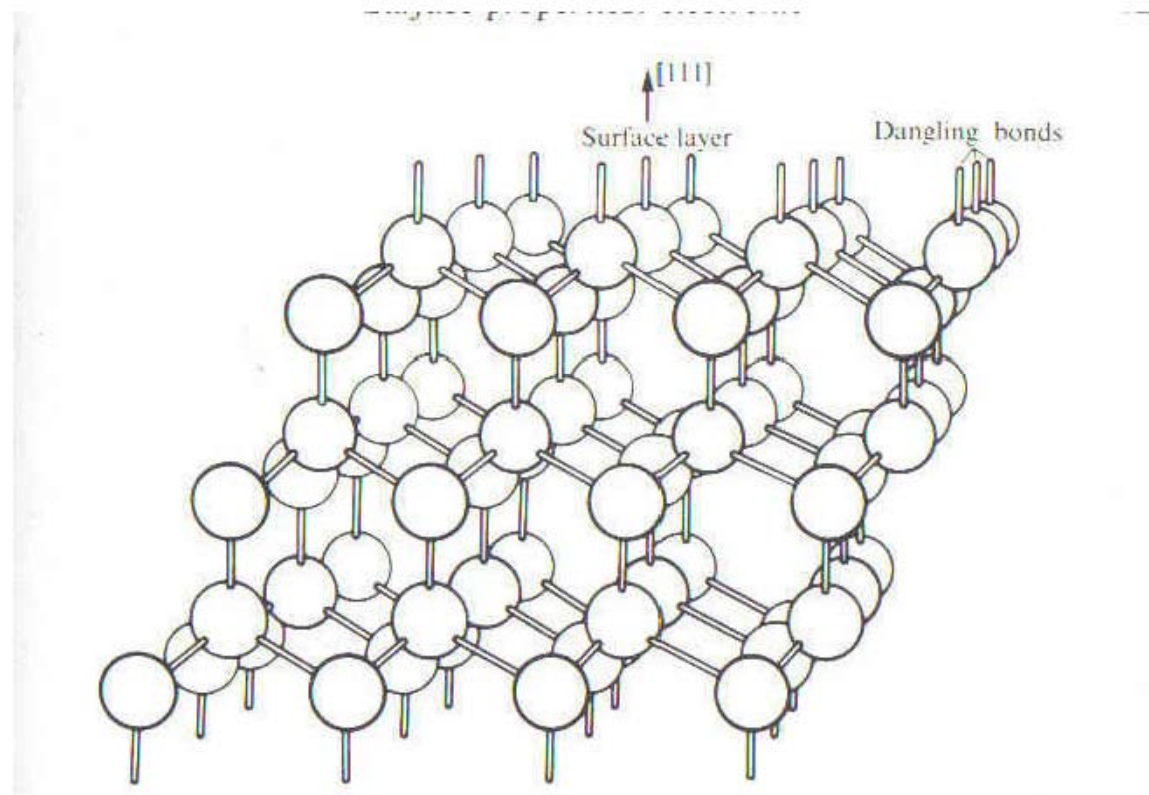
-Adsorbatstrukturen: laterale Wechselwirkungen führen zur Abstossung



-Rekonstruktionen von Metallen

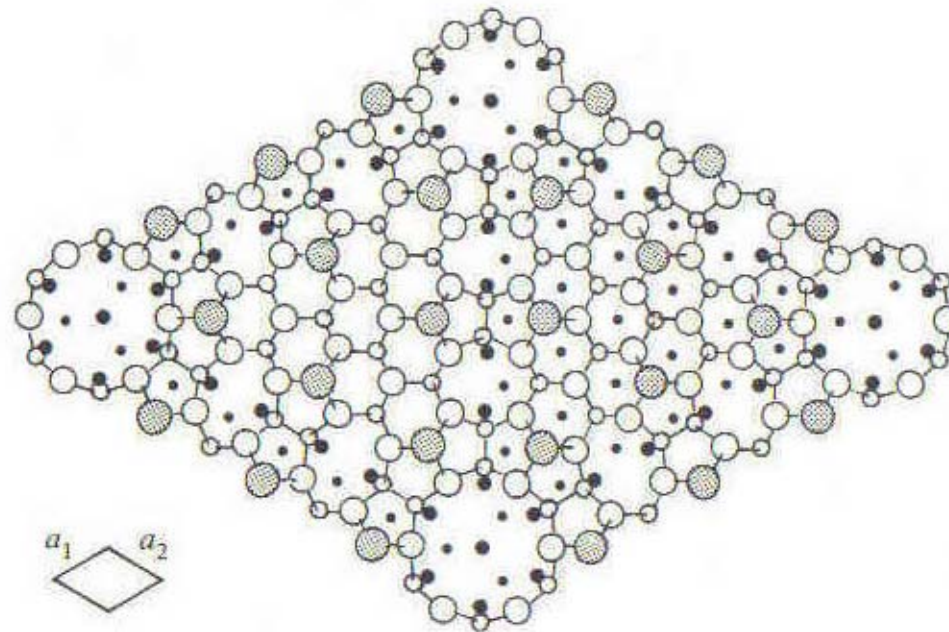


(111)-Fläche von diamantartigen Kristallen



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:

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

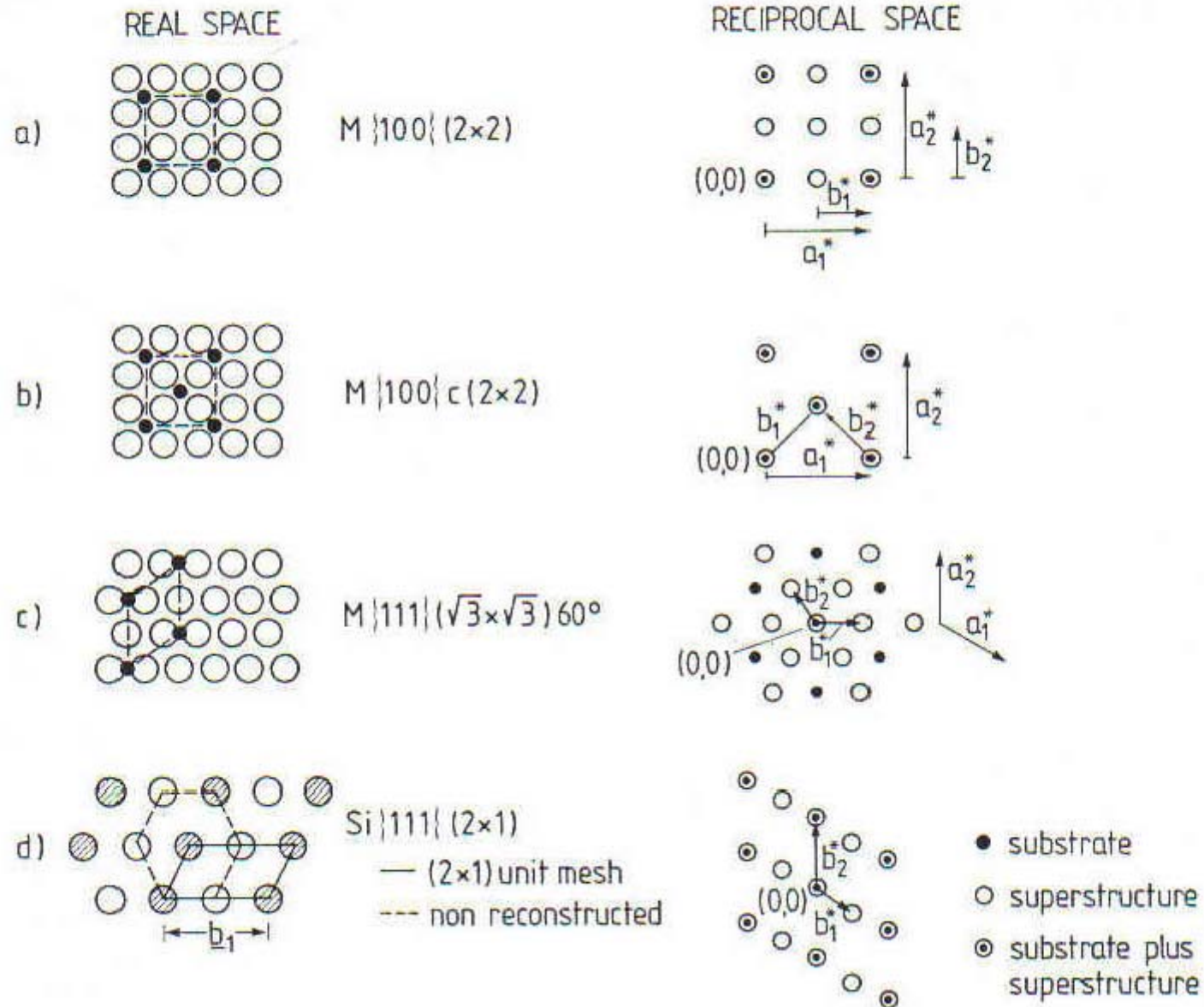
Der Übergang vom Substratgitter zum Oberflächengitter:

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

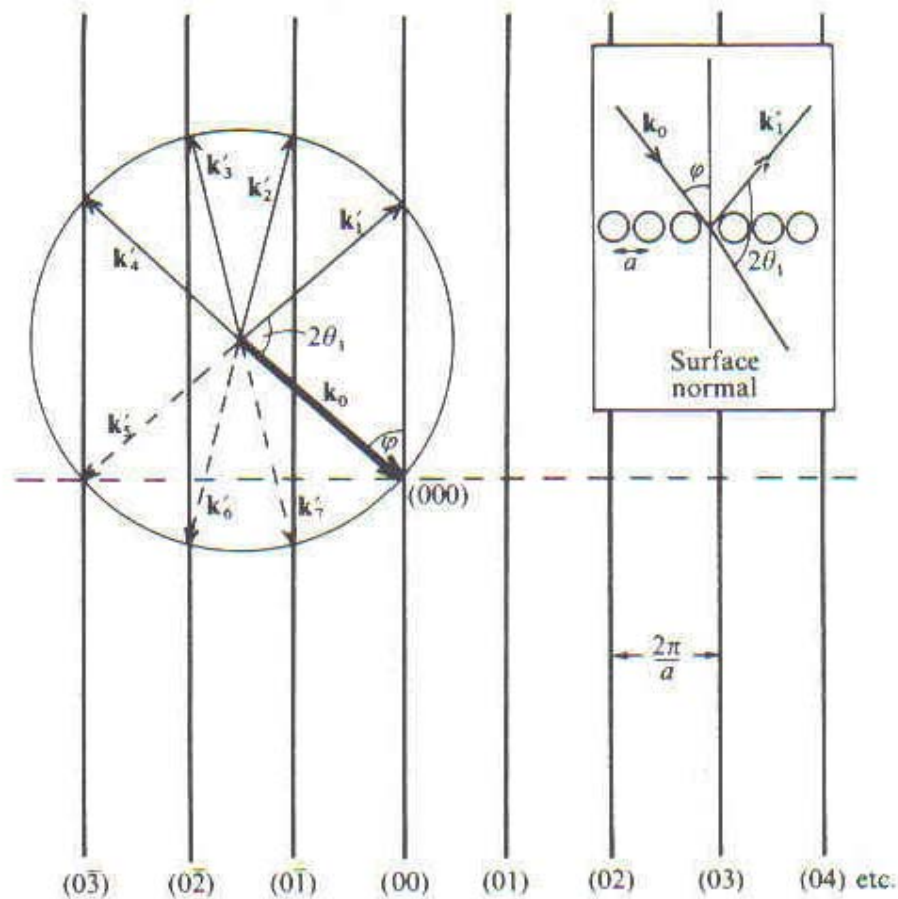
$\mathbf{M}^* = (\mathbf{M}^{-1})^T$ ist transponierte, inverse Matrix mit

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

Überstrukturen und reziproker Raum



Ewald-Konstruktion

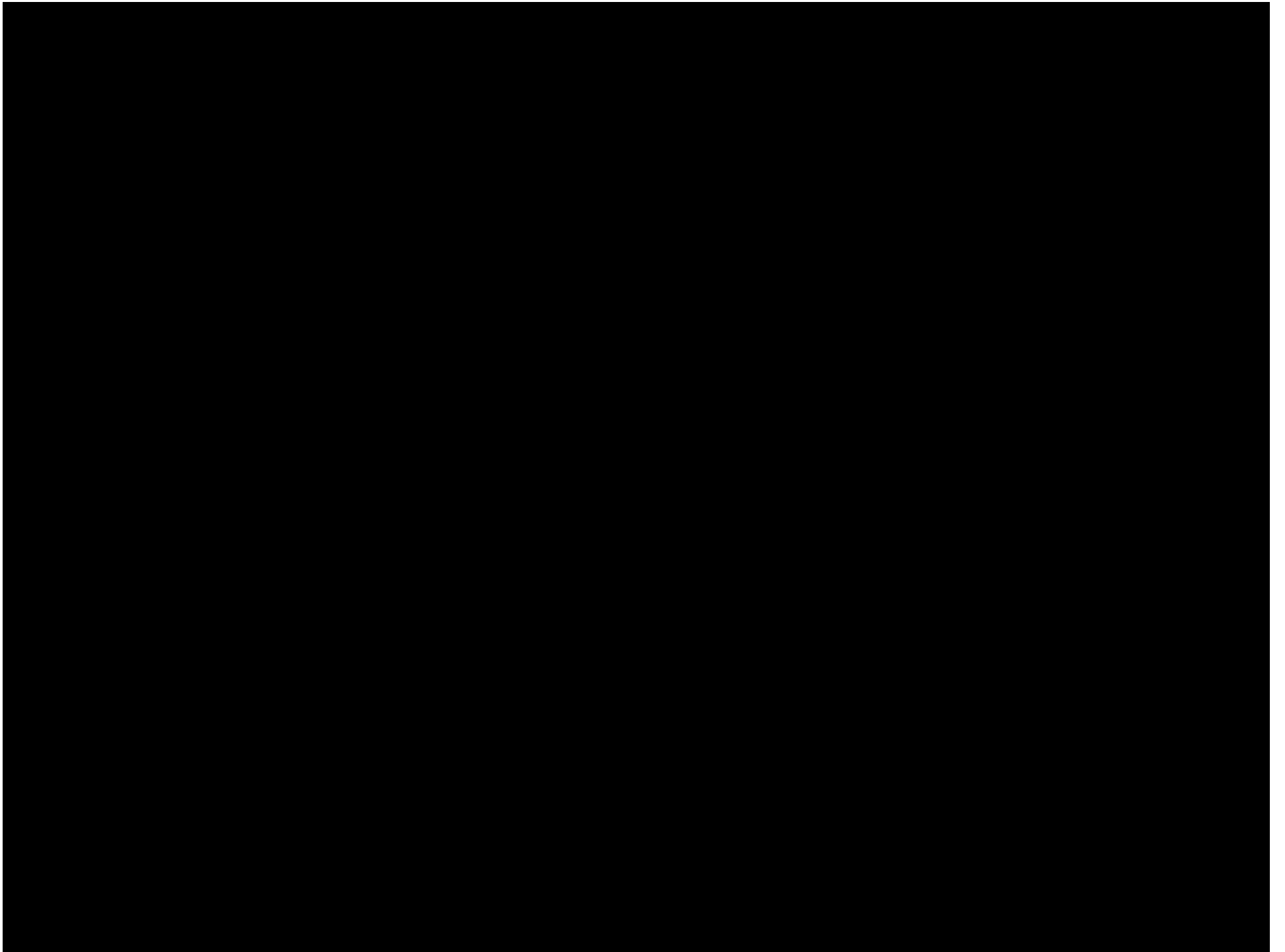


Laue-Bedingung:

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

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

Im 2d-Fall ist 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 $\lambda \approx 10^{-4} \text{Å}$

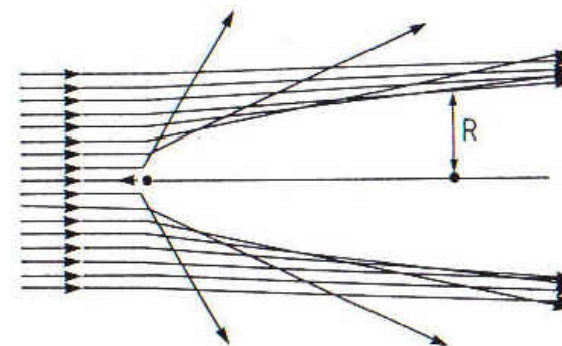
⇒ Teilchen verfolgen Trajektorie, die klassisch berechnet werden kann.

⇒ Interferenzeffekt können vernachlässigt werden. Problem wird als
Klassisches 2-Körperproblem behandelt.

Für die Rückstreuung ergibt sich aufgrund von Energie und Impulserhaltung:

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

⇒ Methode ist elementspezifisch



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

Rutherford Back Scatterings (RBS)

Rutherford Wirkungsquerschnitt:

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

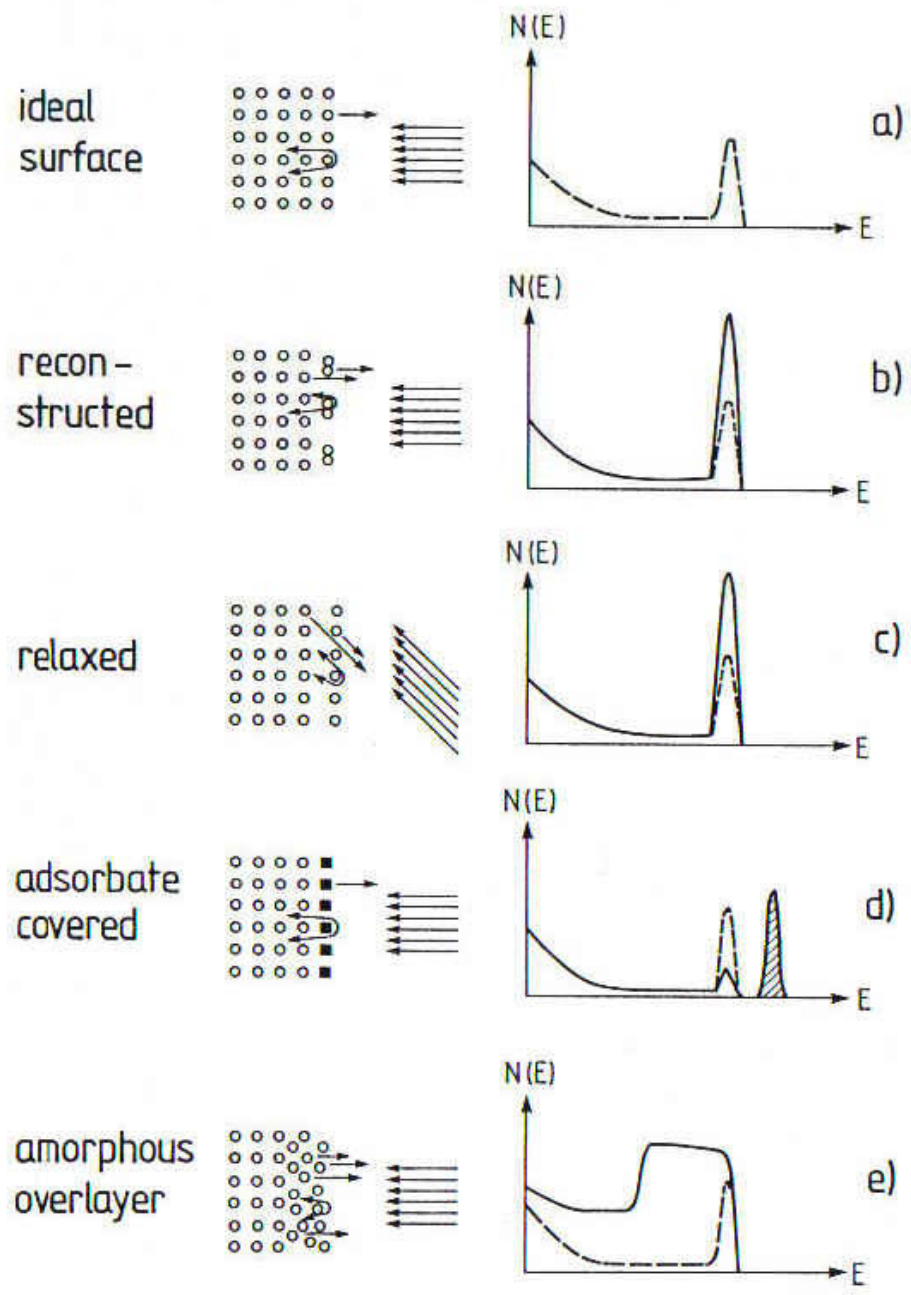
Der kleinste Abstand ist: $r_{\min} = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 E_1}$

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)

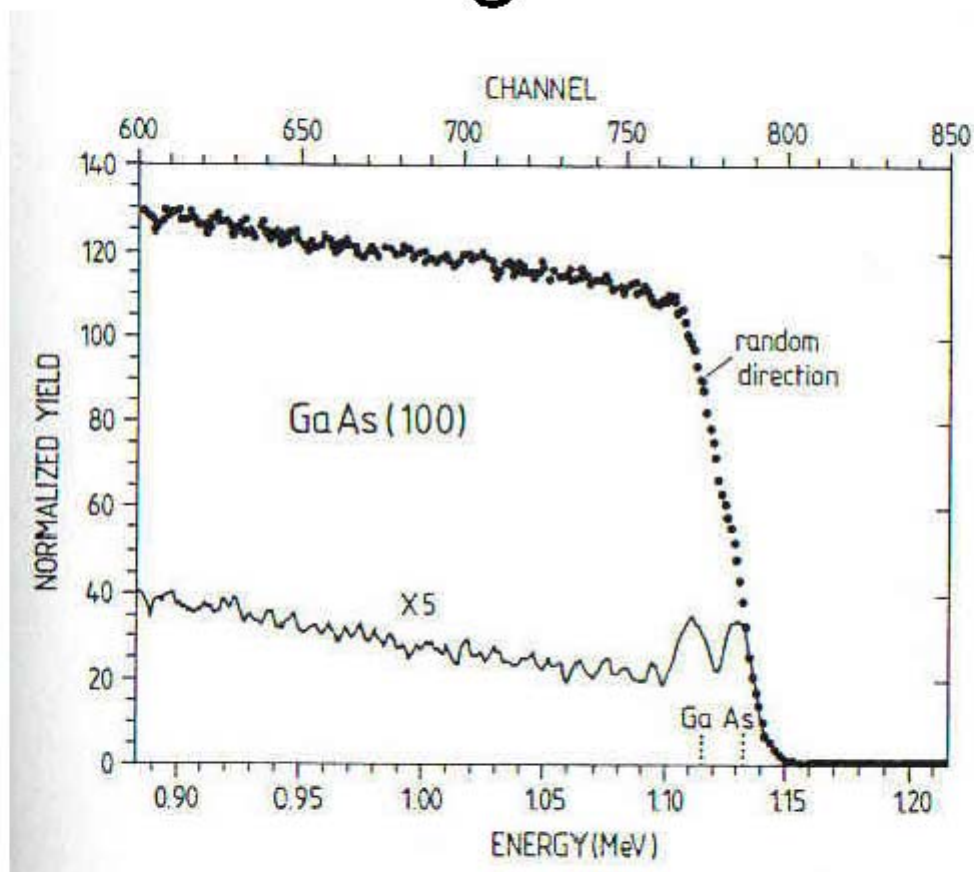
Der Wirkungsquerschnitt beträgt dann: $\frac{d\sigma}{d\Omega}(180^\circ) = 3 \cdot 10^{-8} \text{Å}^2$

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

Ionenstreuung



Ionenstreuung auf GaAs(100)



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

Molekularstrahlerzeugung (molecular beam evaporation)

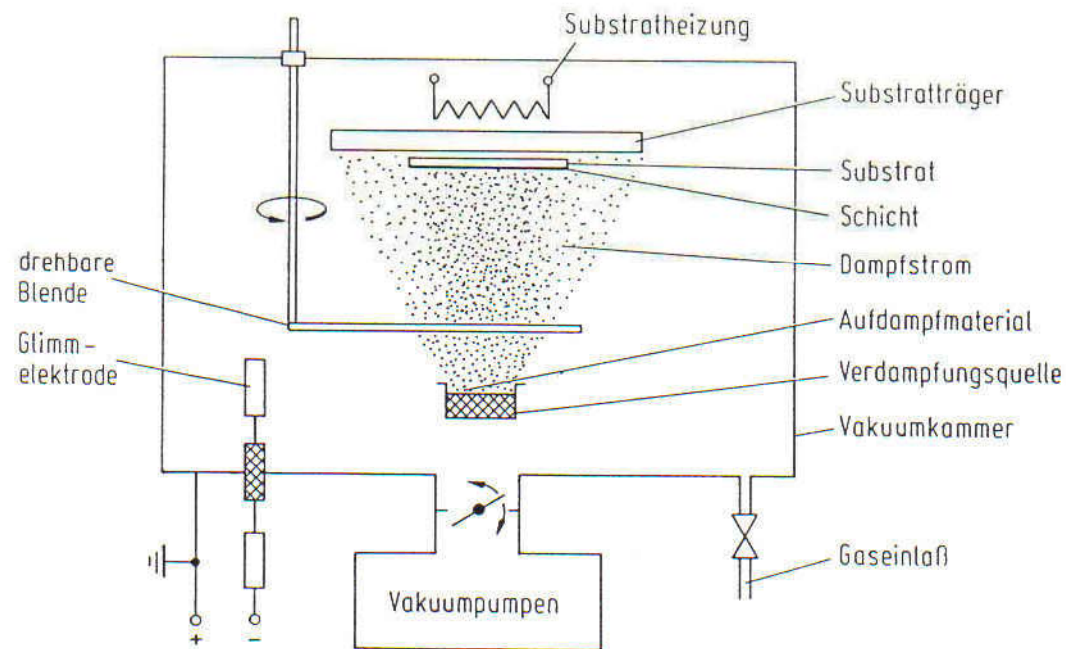


Abb. 5.1. Schema der Bedampfung im Hochvakuum

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

Dampfdruckkurven

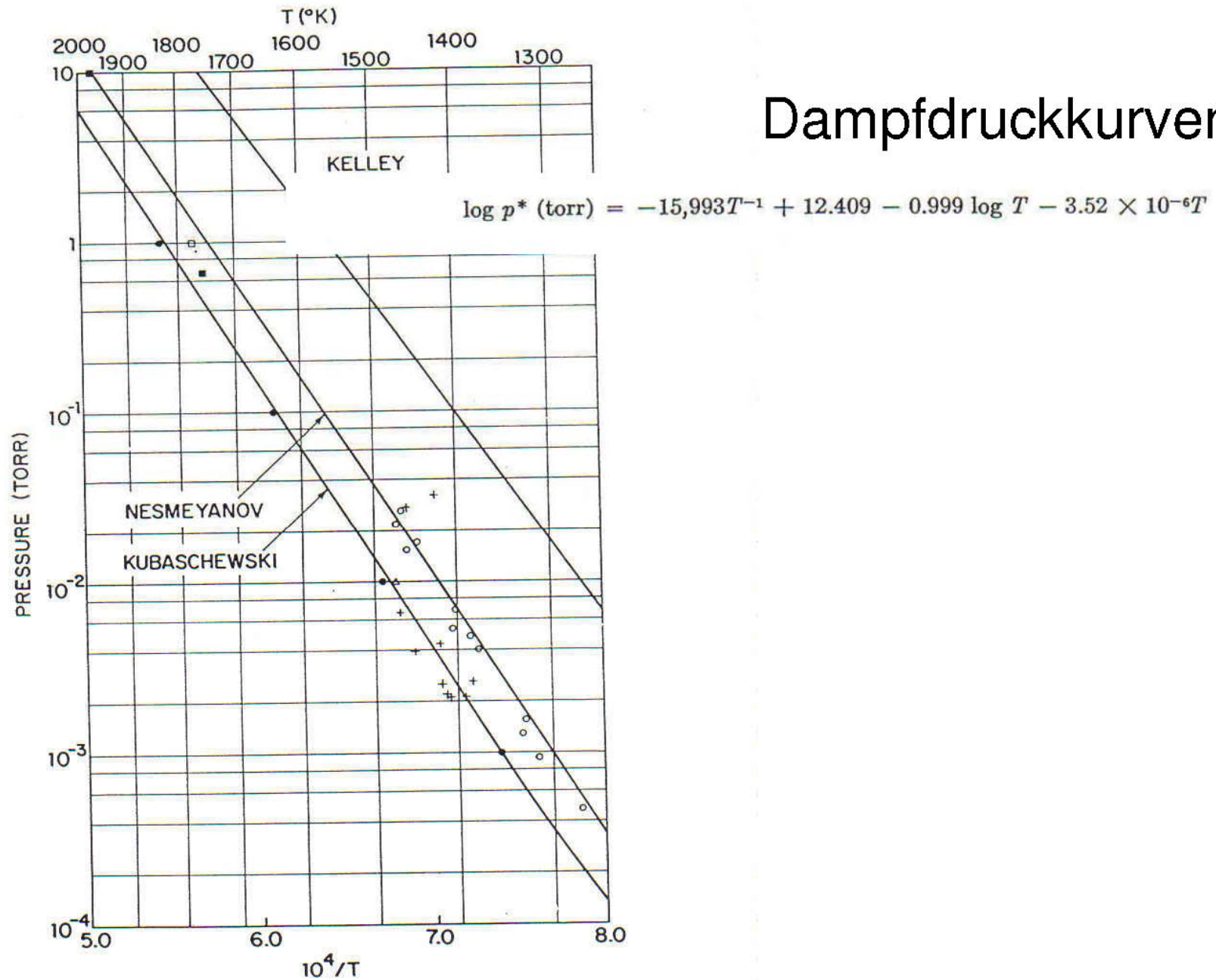
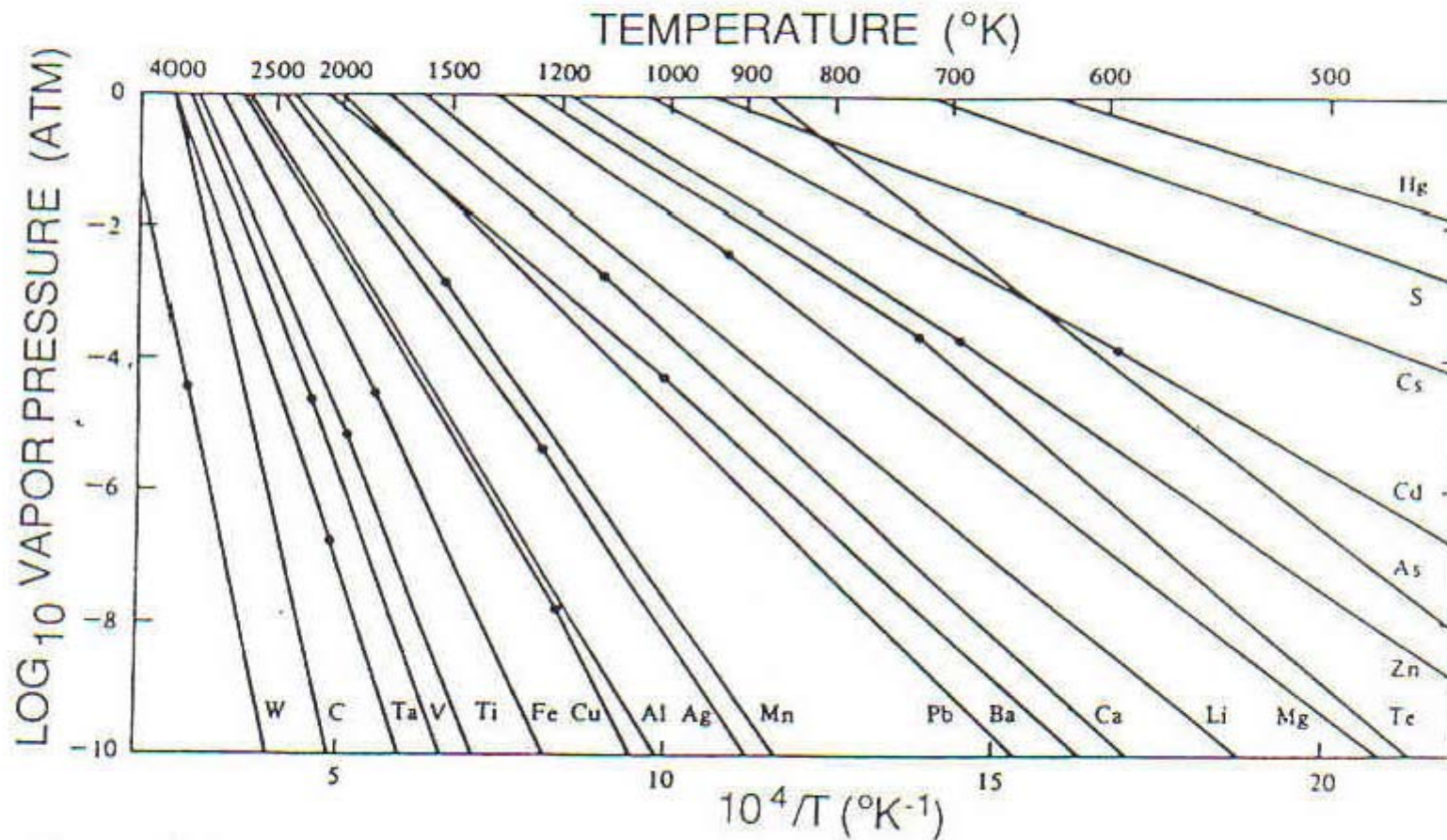


Fig. 1 Vapor pressure of liquid aluminum as measured by various authors (symbols), according to different vapor-pressure equations (lines), and tabulated by Honig (full circles).

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

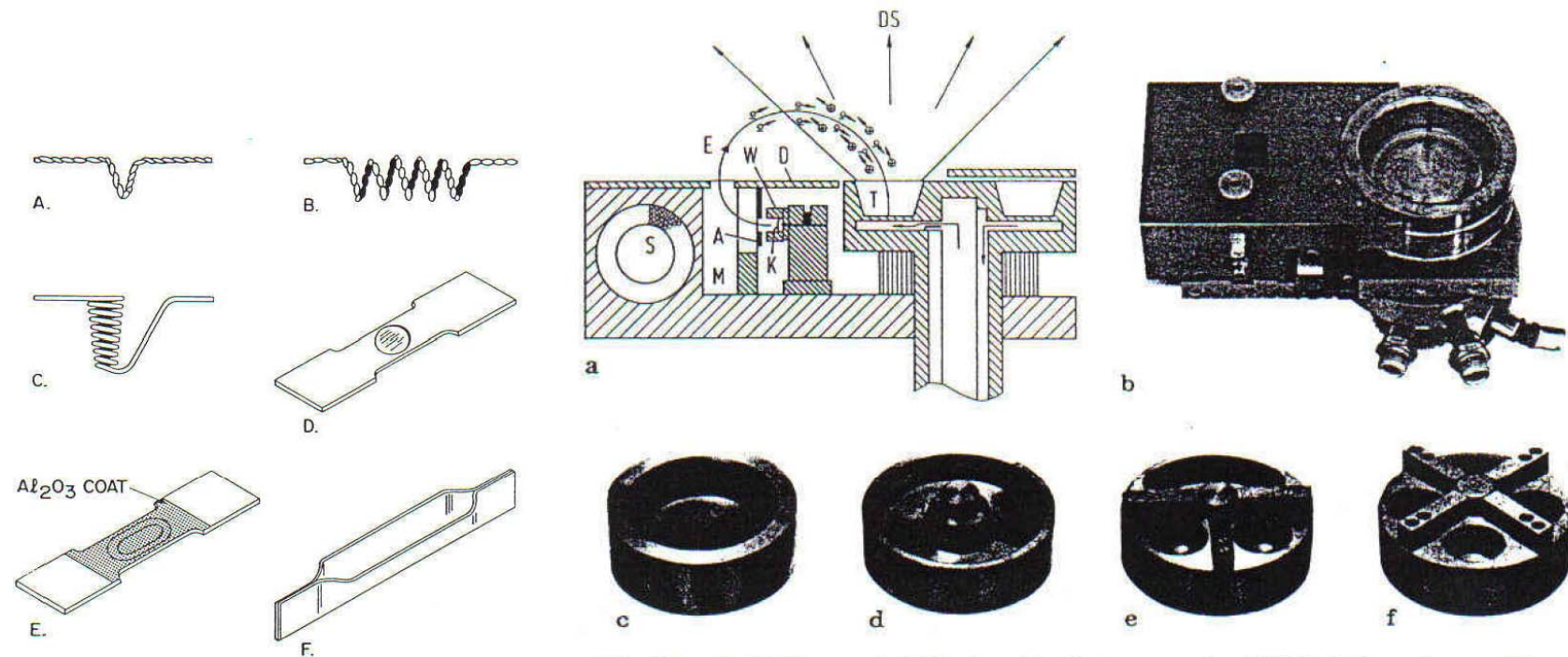


Abb. 5.8- a-f. Elektronenstrahl-Verdampfer in transversaler (270° -) Bauweise. a Schema; A Anode, K Kathode, W Wehneltblende, S Spule, M Polschuhe, D Deckplatte, E Elektronenstrom, DS Dampfstrom, T Tiegel mit Aufdampfmaterial; b Elektronenstrahl-Verdampfer, Typ Balzers ESQ 200; c Topftiegel; d Rinnentiegel; 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 Aufdampfpraten: $0.001-10\text{\AA}/\text{s}$

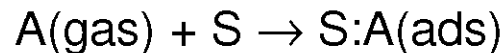
Die Raten werden mit einm Quarz-Dickenschichtmessgerät bestimmt



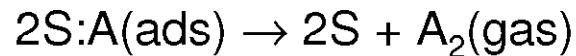
Adsorption/Desorption

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

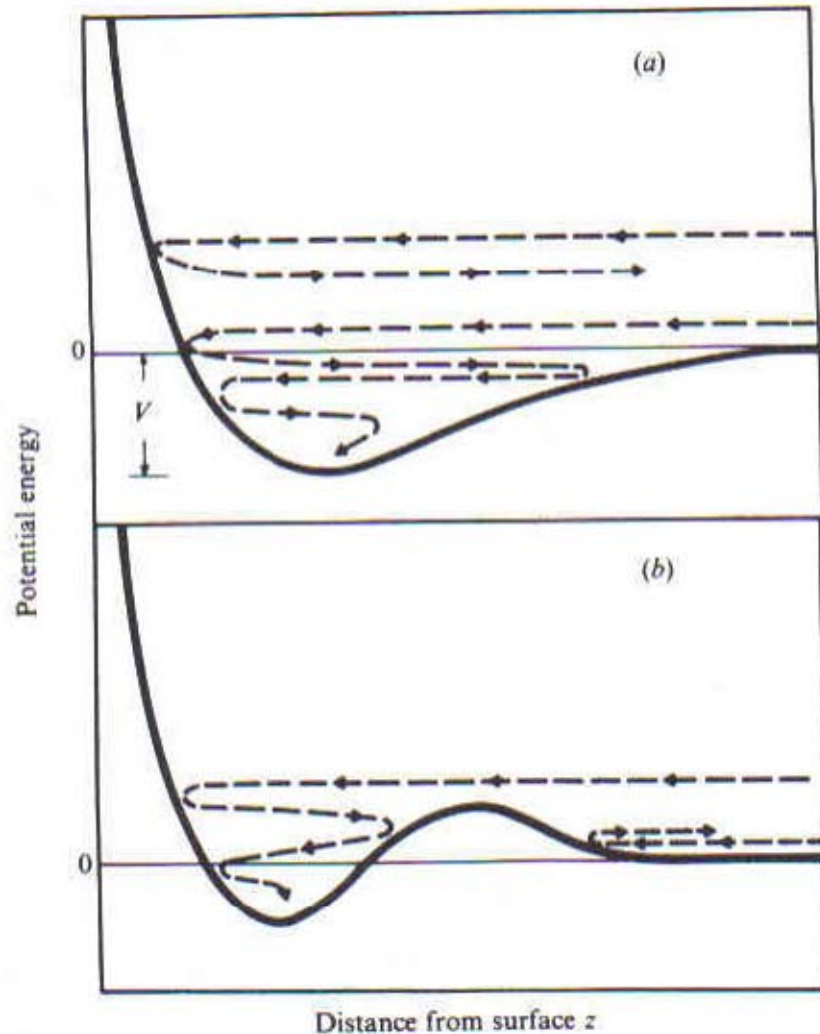
Wenn ein Gasatom oder Molekül $A(\text{gas})$ auf einem Substrat S gebunden wird:



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



Adsorption/Desorption

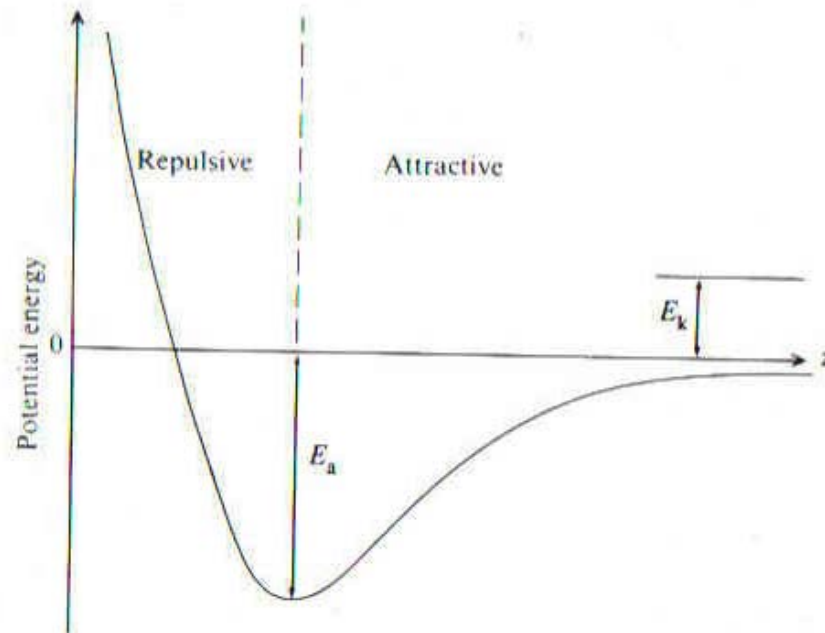


Was geschieht mit einem Atom/Molekül welches aus der Gasphase auf der Oberfläche landet?

(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:

Typ. : 50meV-0.25eV

Bsp.: He, Ne, CH₄ auf diversen Oberflächen

Physisorption:

Relativ schwache Wechselwirkung
(Van der Waals Wechselwirkung)

Die kinetische Energie wird
in Phononen umgewandelt.

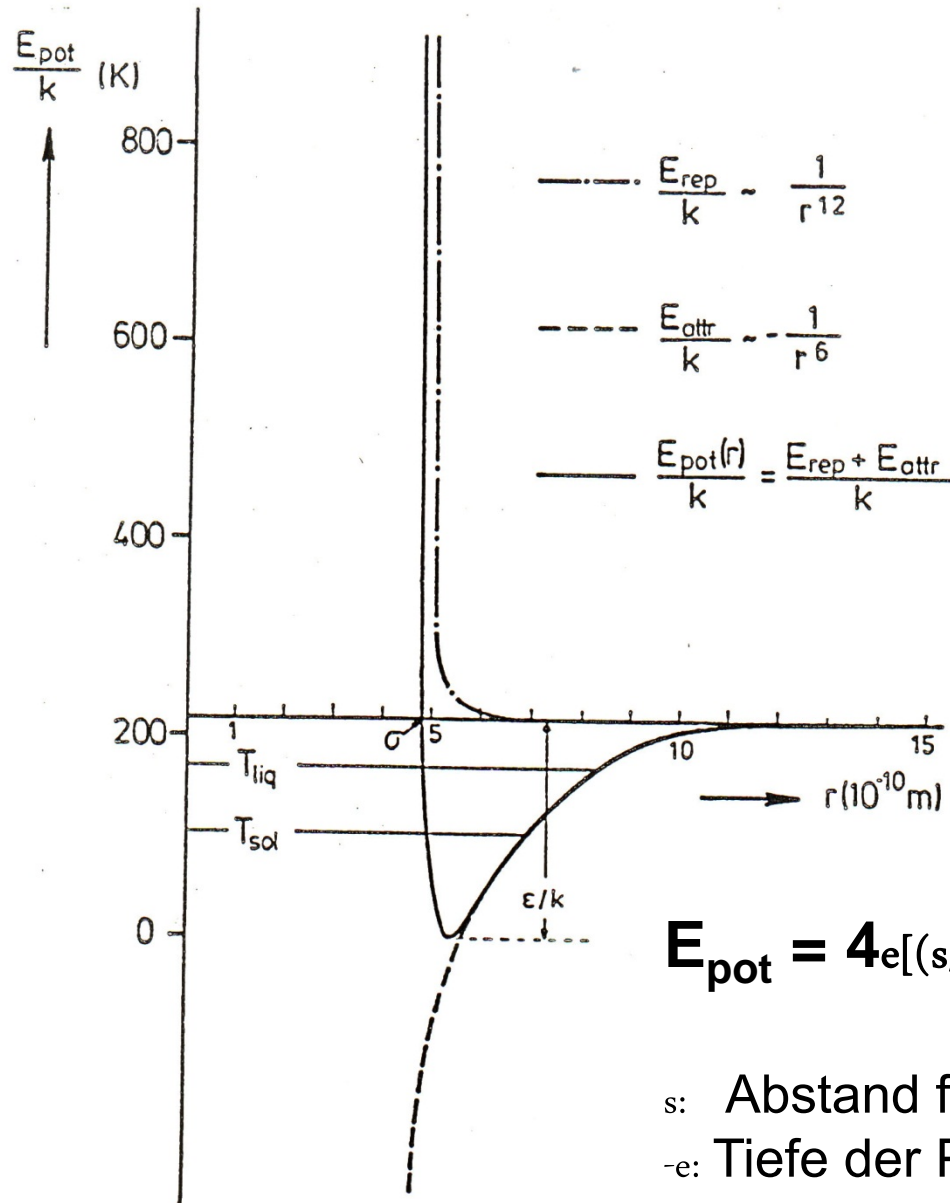
Um die Gleichgewichtslage wieder
zu verlassen muss die Aktivierungs-
Energie (Bindungsenergie) E_A
zugeführt werden.

Die Verweilzeit beträgt:
(residence time, stay time)

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

Lennard – Jones Potential

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



E/k : (k : Boltzmann Konstante):
 Mass fuer E_{therm} / E_{ww}

$$E_{pot} = 4e[(s/r)^{12} - (s/r)^6] = E_{rep}(r) + E_{attr}(r)$$

s : Abstand fuer $e = 0$, 'Teilchendurchmesser'
 $-e$: Tiefe der Potentialmulde