

24346-01+Vorlesung mit Übungen: Oberflächenphysik 4 KP

Di, 10.00-12.00 wöchentlich verlegbar

- Di, 2.3. Fixing Dates, Intro to Vacuum Technology, Labvisits Basel
(Steiner / Jung / Iacovita)
- Di, 9.3. Introduction, Concepts, Samples and Structure (Thomas)
- Di, 16.3. Electron Diffraction Methods, in particular RHEED & LEED
(Mueller)
- Di, 23.3. Adsorption / Desorption
(Jung)
- Di, 30.3. X-ray Absorption Spectroscopy (Nolting)
- Di, 6.4. Surface Magnetism XMCD / PEEM (Nolting)
- Di, 13.04. Diffusion and Growth (Gnecco)
- Di, 20.04. Electronic Properties and Surface Electron Spectroscopies
XPS/UPS, Auger, ARPES; (Ballav)
- Di, 27.04. Local Probes and Experiments I, STM, Inelastic tunneling
and STS (Schintke)
- Di, 04.05. Local Probes and Experiments II, AFM FIM (Meyer)
- Di, 11.05. Surface Optics, Kelvin Probe (Glatzel)
- Di, 18.05. Applications of Surface Science in Industry (de Wild)
- Di, 25.05. Schlussprüfung
(Waeckerlin, Glatzel, Iacovita, Gnecco, Jung),
- Di, 01.06. Excursion to e.g. IBM Zurich Research Laboratory
(Nanolab, NJ-Lab and Thomas)



Uebungen

- Christian Waeckerlin (Koordinator) christian.waeckerlin@psi.ch
- Cristian Iacovita cristian.iacovita@unibas.ch
- Dorota Chylarecka dorota.chylarecka@psi.ch
- Nirmalya Ballav nirmalya.ballav@psi.ch
- Thilo Glatzel thilo.glatzel@psi.ch

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



Teilnehmerliste / email

Peter Rickhaus	<u>p_ri@bluewin.ch</u>
Thomas Gasche	<u>thomas.gasche@stud.unibas.ch</u>
Stefan Arnold	<u>stefan.arnold@stud.unibas.ch</u>
Andi Meier	<u>andi.meier@stud.unibas.ch</u>
Zeno Schumacher	<u>zeno.schumacher@stud.unibas.ch</u>
Ann-Lauriene Haag	<u>ann-lauriene.haag@stud.unibas.ch</u>
Gabriel Schweighauser	<u>gabriel.schweighauser@stud.unibas.ch</u>
Andre Kaufmann	<u>andre.kaufmann@psi.ch</u>
...	

Link fuer den 'Download' der Uebungen und Skripte

- <http://eva.unibas.ch>
-> Phil II / Departement Physik -> Jung public ->
Vorlesung: Oberflächenphysik

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

Repetition II

- Kristallographie / Oberflächenkristallographie
- Bragg, Laue: Beugung am Kristallgitter
- XRD, surface XRD, LEED, RHEED
- Ewald Kugel / Konstruktion
- Wood Notation und Oberflächenrekonstruktion (weitere Beispiele)

Repetition III

- What can we learn from Diffraction?
 - statistical average
 - lattice constants, size and structure of unit cell
 - position of atoms within cell (rocking curves, I/V)
 - spot profiles: defect structure
 - only RHEED: growth velocity
 - inelastic processes modify diffraction
(phonons, plasmons)

Wichtige Konzepte welche eventuell zu kurz kamen

- Relaxation
- Oberflächendipol
- Notation / Kristallographie
- alternative Diffraktion – bisher X-ray / e:
Ionen

Beispiele von Relaxationen

Relaxation nach aussen:

-Edelgaskristalle

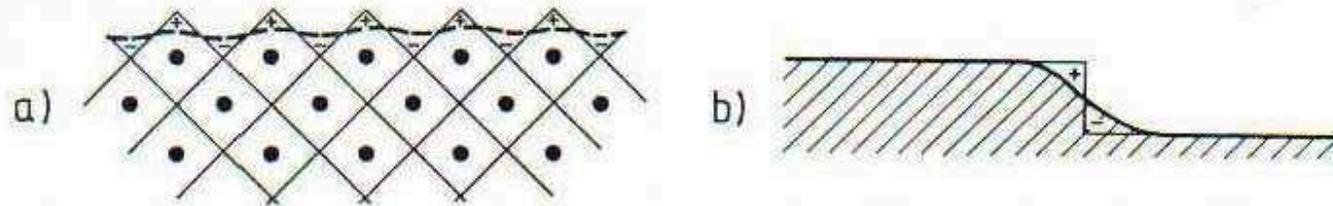
-dickere Anionen auf nichtpolaren Spaltflächen von ionischen Kristallen

LiF, MgO, NaCl, KBr(001)

Relaxation nach innen:

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

Bildung eines elektronischen Oberflächendipoles



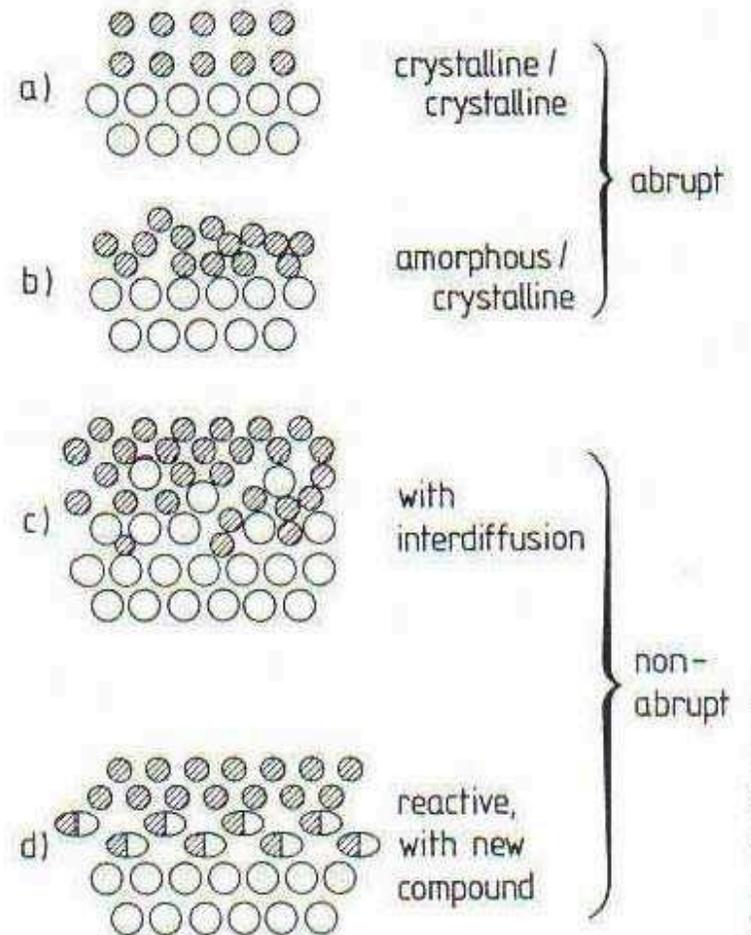
Durch die Ausschmierung (smoothing) der elektronischen Ladung gegenüber dem Ionenrumpf entsteht ein Dipol an der Oberfläche (a) und an Stufen (b). Dies stellt eine Potentialbarriere dar, welche zu verschiedenen neuen Phänomenen führt (work function, surface band structure)

Grenzflächen (interfaces)

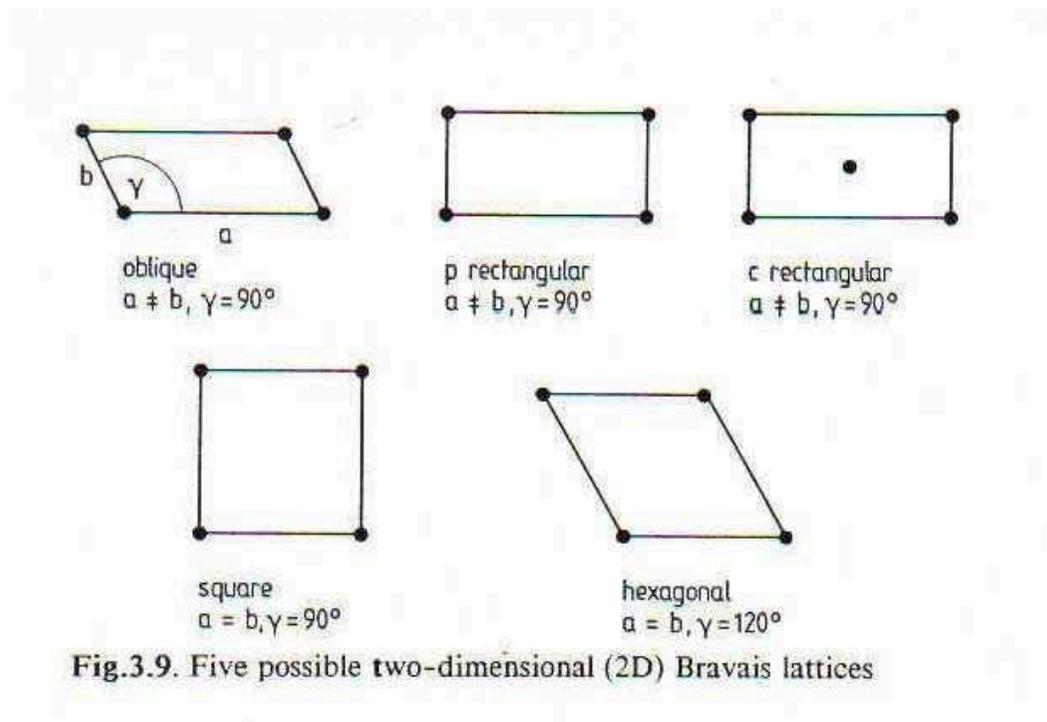
Bis jetzt: solid-vacuum
Weitere Grenzflächen:
solid-solid, liquid-solid

Es gibt abrupte oder
Kontinuierliche Grenzflächen

Bei reaktiven Grenzflächen
Entstehen neue Verbindungen



2-dimensionale Gitter, Superstructures, Reziproker Raum



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

Struktur = Gitter + Basis

Übergitter (super structure)

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

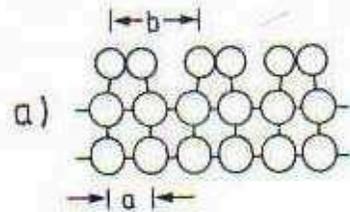
$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2$$

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

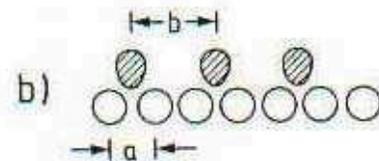
$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}$$

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

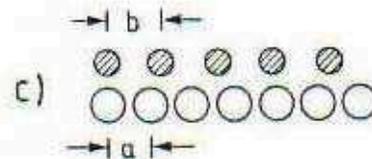
Mögliche Überstrukturen (superstructures)



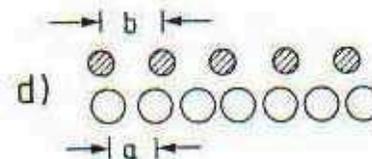
Reconstruction
superlattice
 $b/a=2$



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



coincidence lattice
 $b/a=4/3$



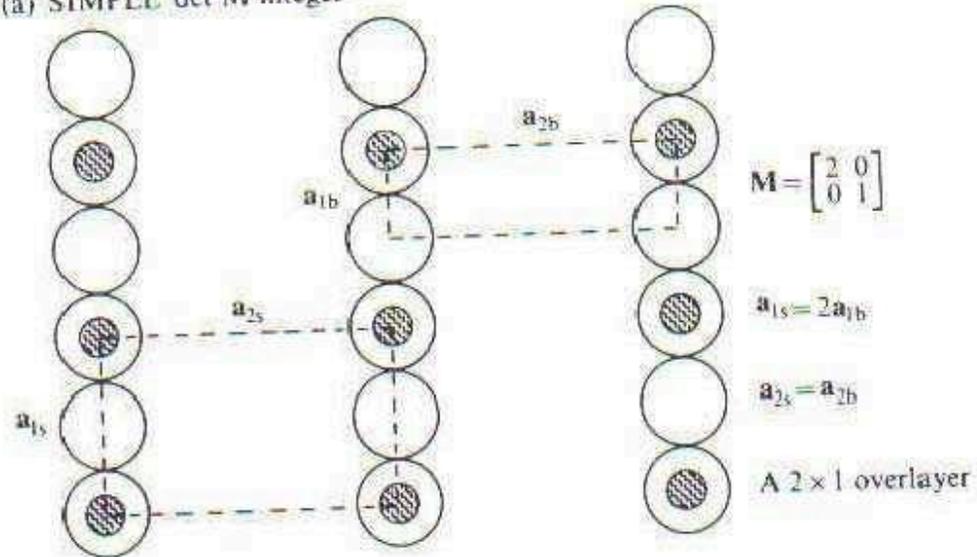
incoherent lattice
 $b/a=1.49953\dots$

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

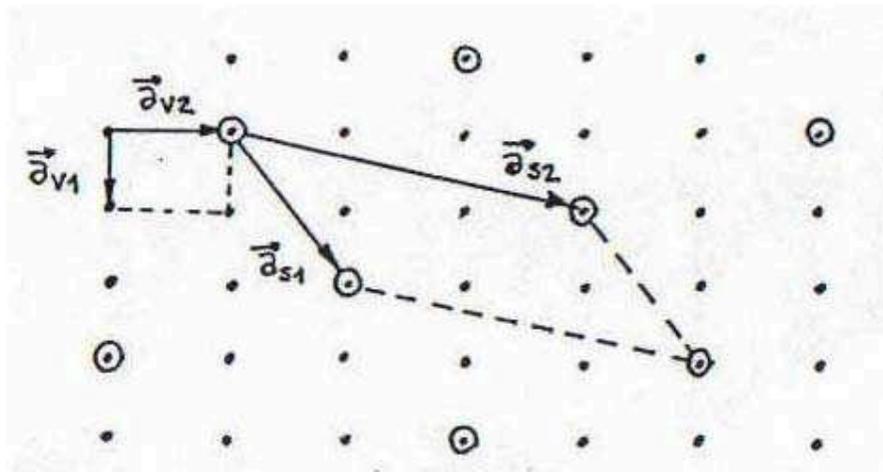
$\det \mathbf{M}$: integer \Rightarrow einfache Überstruktur
rational \Rightarrow koinzidente Überstruktur
irrational \Rightarrow inkohärente Überstruktur

Einfache Überstruktur

(a) SIMPLE det M integer



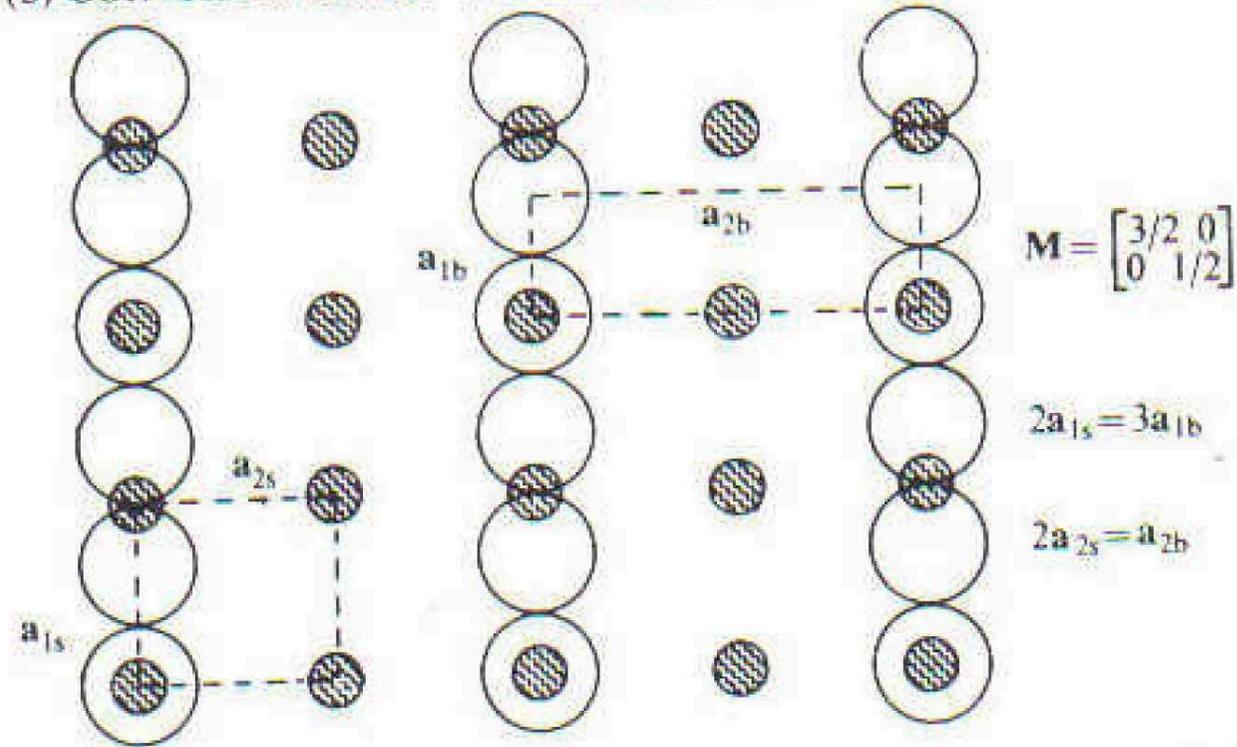
Einfache Überstruktur



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

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: $Si\{111\}(2 \times 1)$ oder einfach Si(111) 2×1

Si(111) 7×7

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

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

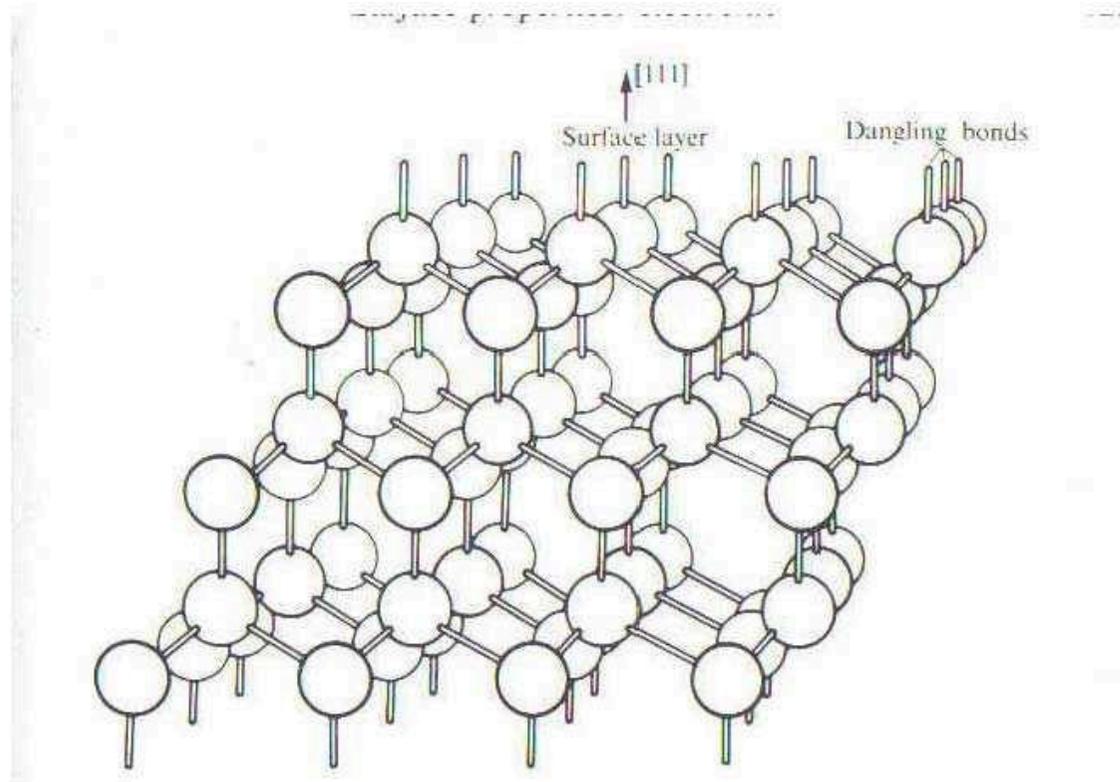
-Rekonstruktionen von Metallen

Ir, Pt, Au (110)2x1 „missing row“

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

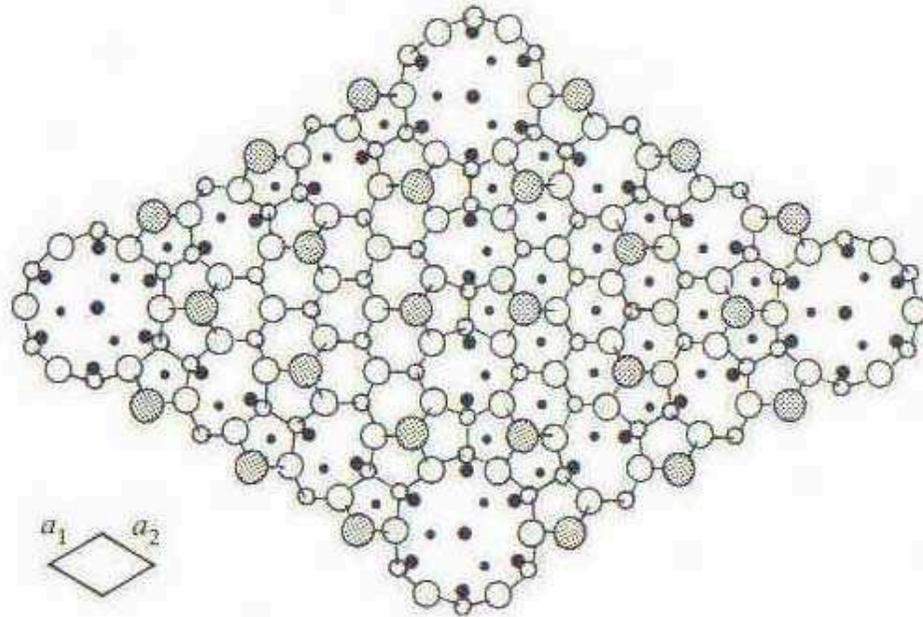
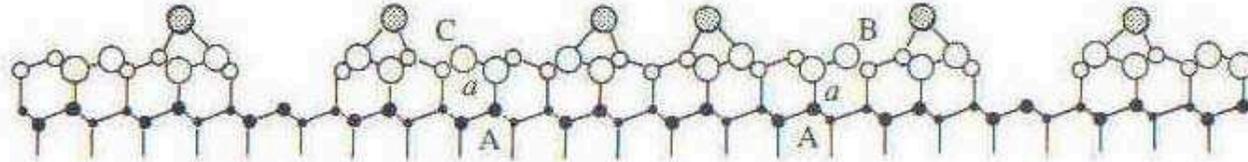
W(001) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45°

(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:

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

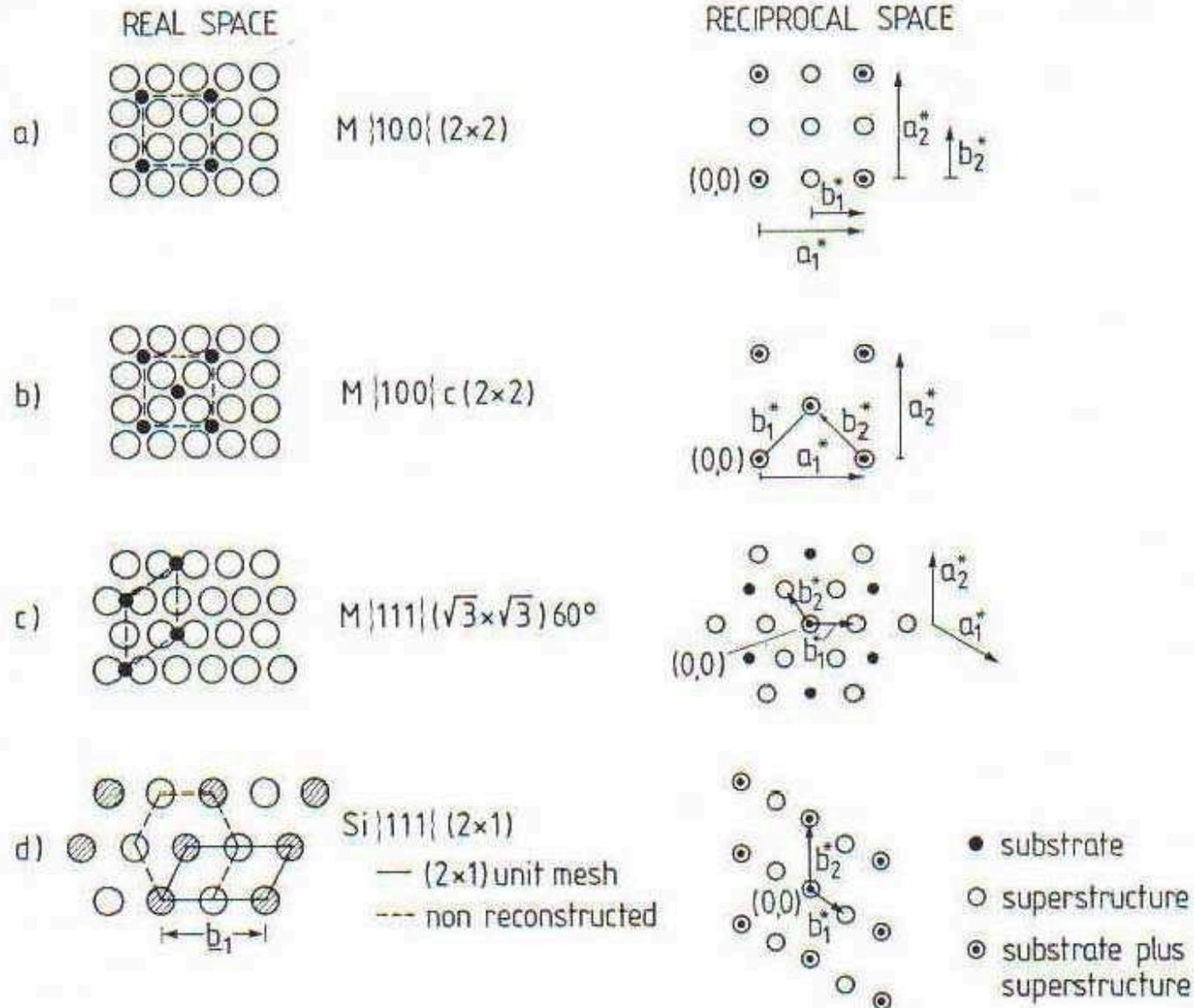
Der Übergang vom Substratgitter zum Oberflächengitter:

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

$\mathbf{M}^* = (\mathbf{M}^{-1})^T$ 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



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 $\lambda \approx 10^{-4} \text{Å}$

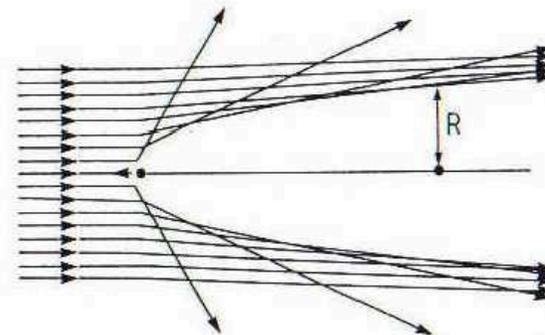
⇒ Teilchen verfolgen Trajektorie, die klassisch berechnet werden kann.

⇒ Interferenzeffekte 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:

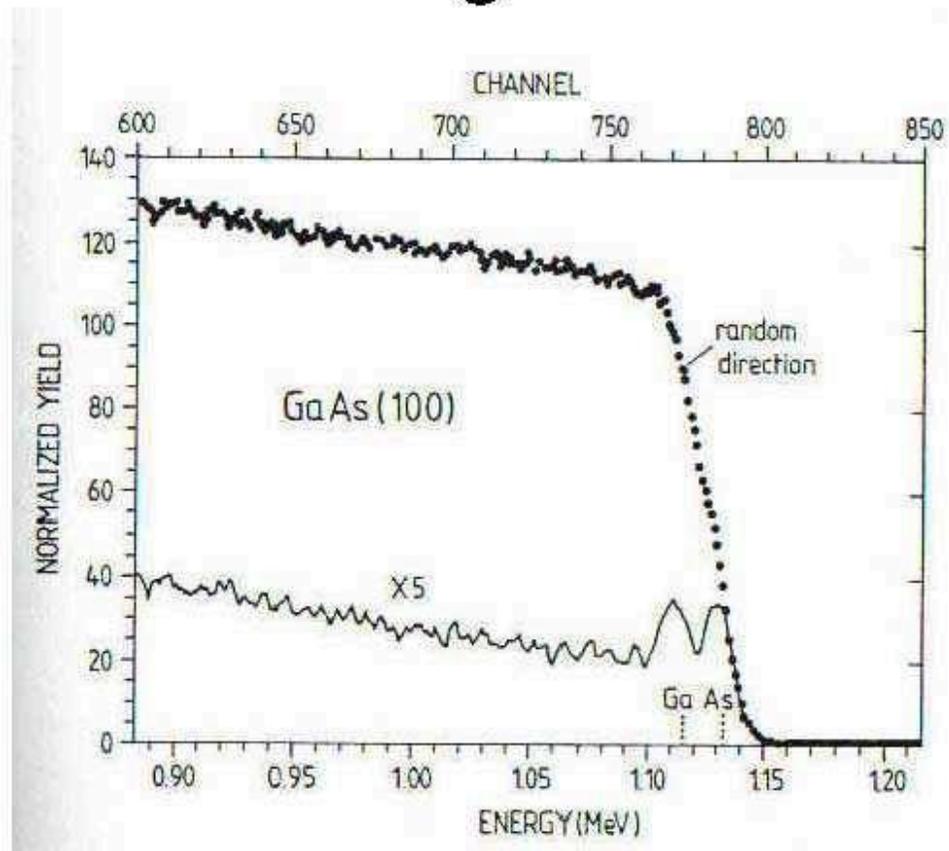
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{8\pi\epsilon_0 E_1} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2} - 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 + o \left(\left(\frac{m_1}{m_2} \right)^4 \right)$$

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)

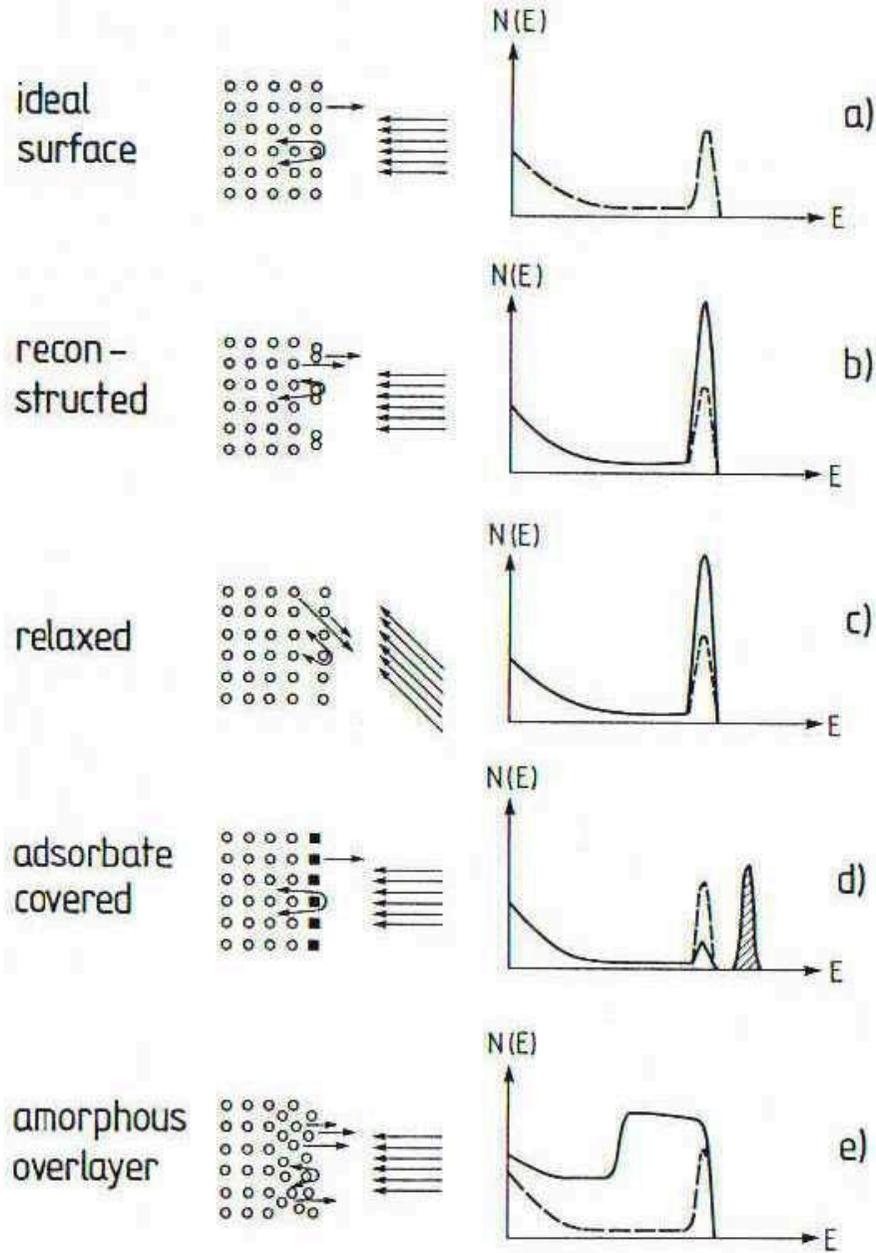
Der Wirkungsquerschnitt beträgt dann: $\frac{d\sigma}{d\Omega}(180^\circ) = 3 \cdot 10^{-8} \text{Å}^2$

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)

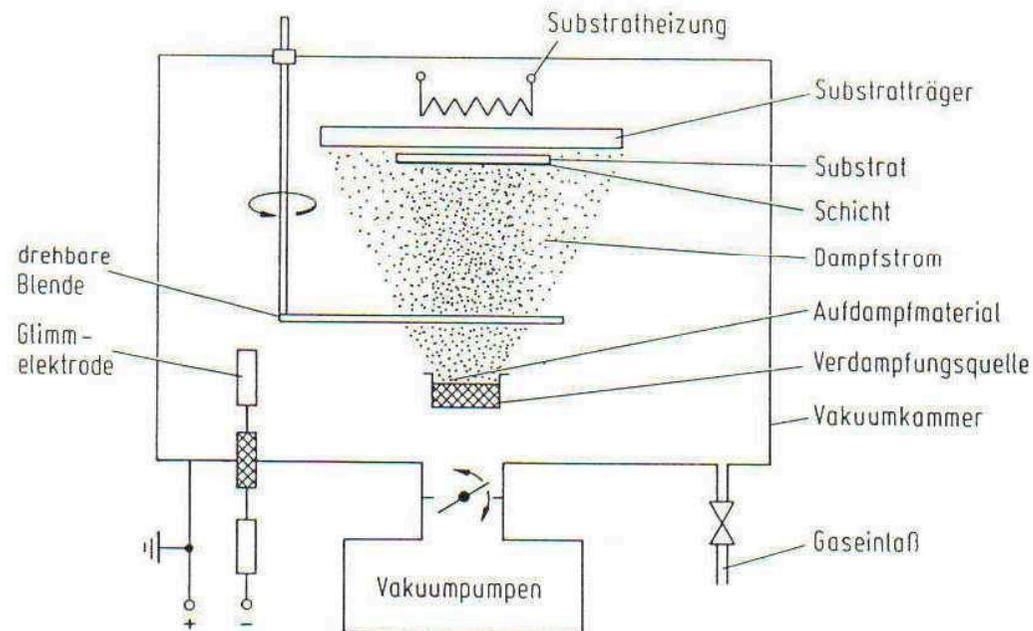


Abb. 5.1. Schema der Bedampfung im Hochvakuum

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

Dampfdruckkurven

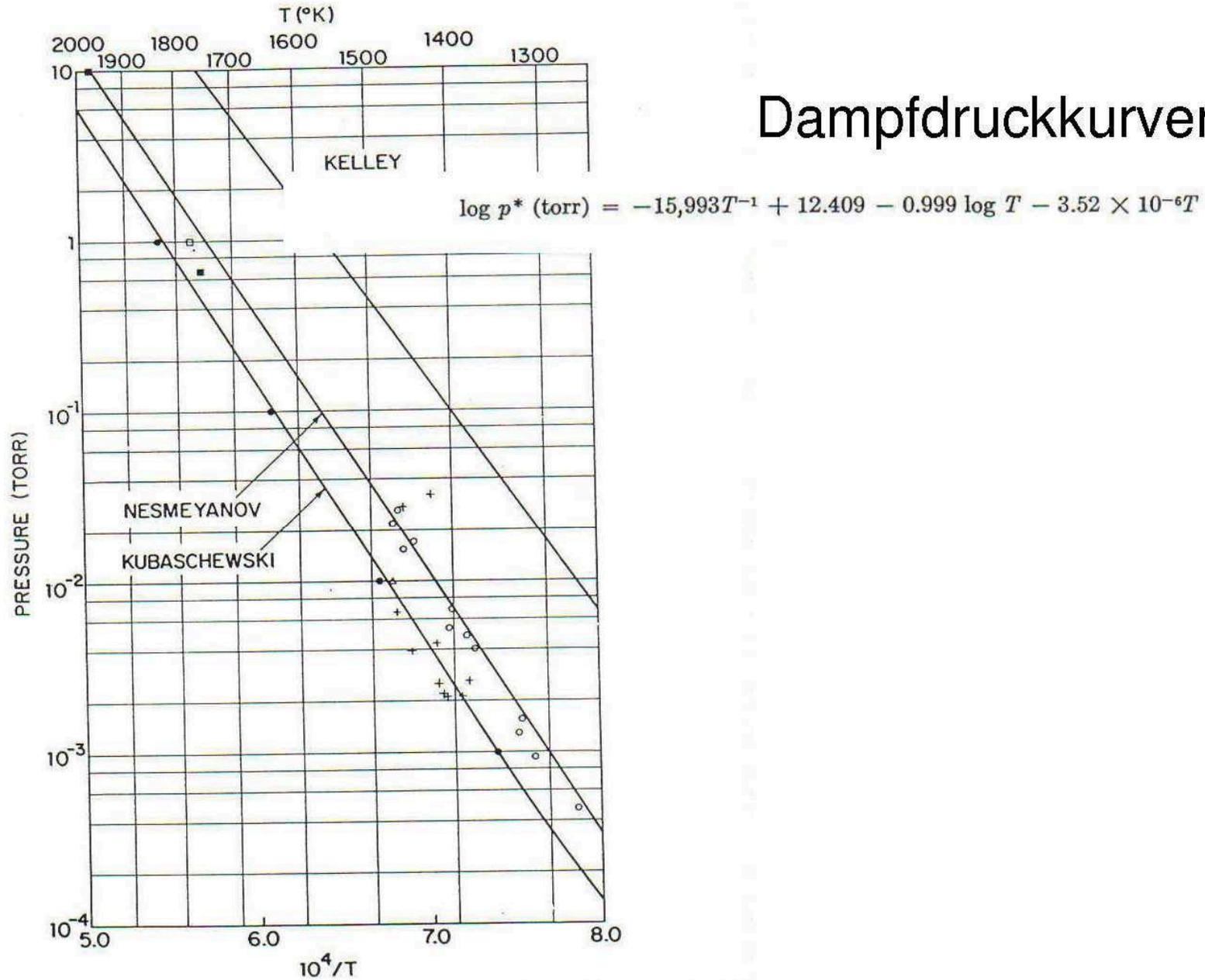
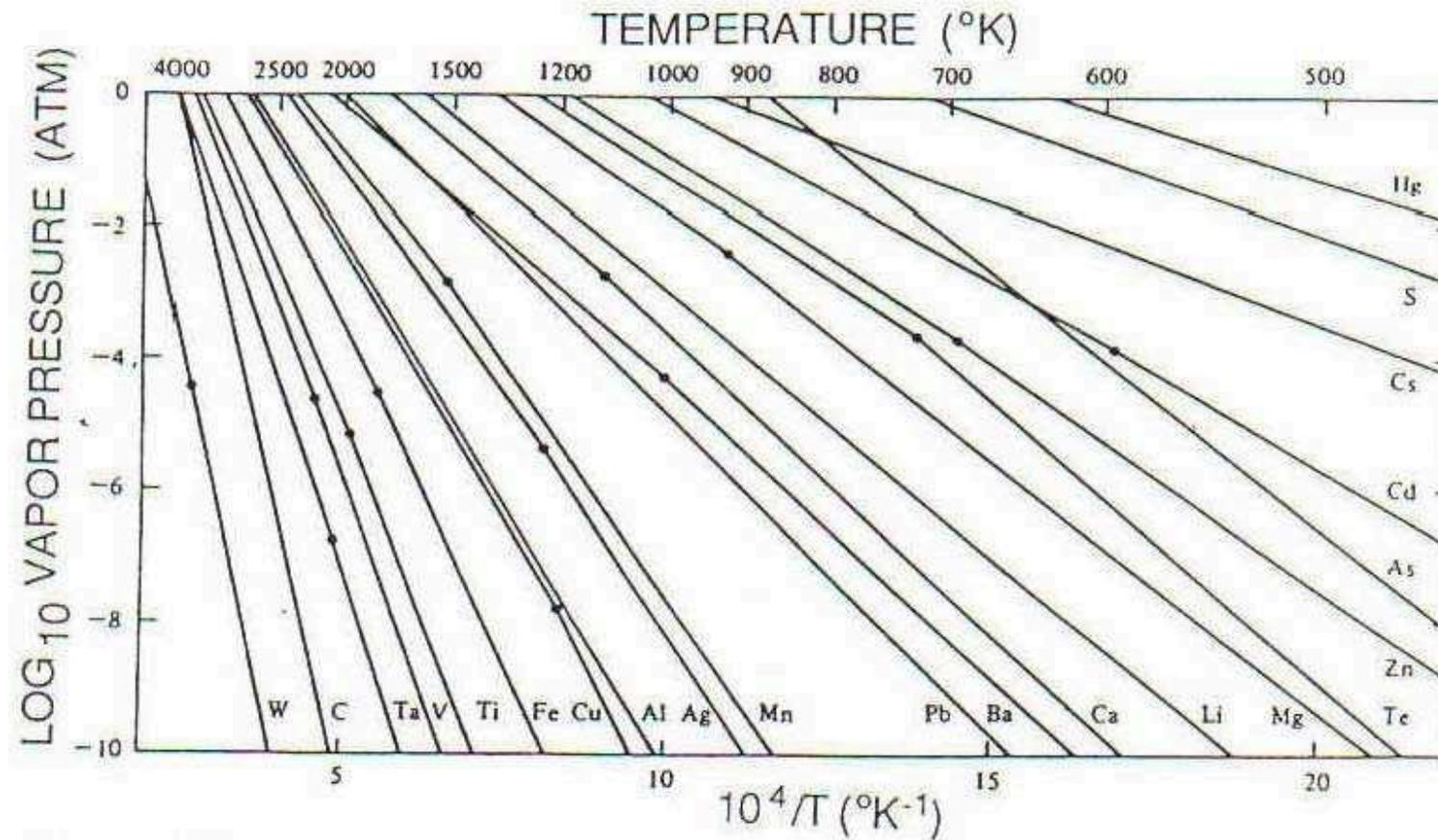


Fig. 1 Vapor pressure of liquid aluminum as measured by various authors (symbols), according to different vapor-pressure equations (lines), and tabulated by Honig (full circles).

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	
Evaporation with dissociation			Deposits are metal-rich;
a. Chalcogenides X = S, Se, Te	$MX(s) \rightarrow M(g) + (1/2)X_2(g)$	CdS, CdSe CdTe	separate sources are required to deposit these compounds
b. Oxides	$MO_2(s) \rightarrow MO(g) + (1/2)O_2(g)$	SiO ₂ , GeO ₂ TiO ₂ , SnO ₂ ZrO ₂	Metal-rich discolored deposits; dioxides are best deposited in O ₂ partial pressure (reactive evaporation)
	Note M = metal, X = nonmetal.		

Verdampfungsquellen

1) Widerstandsheizung

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

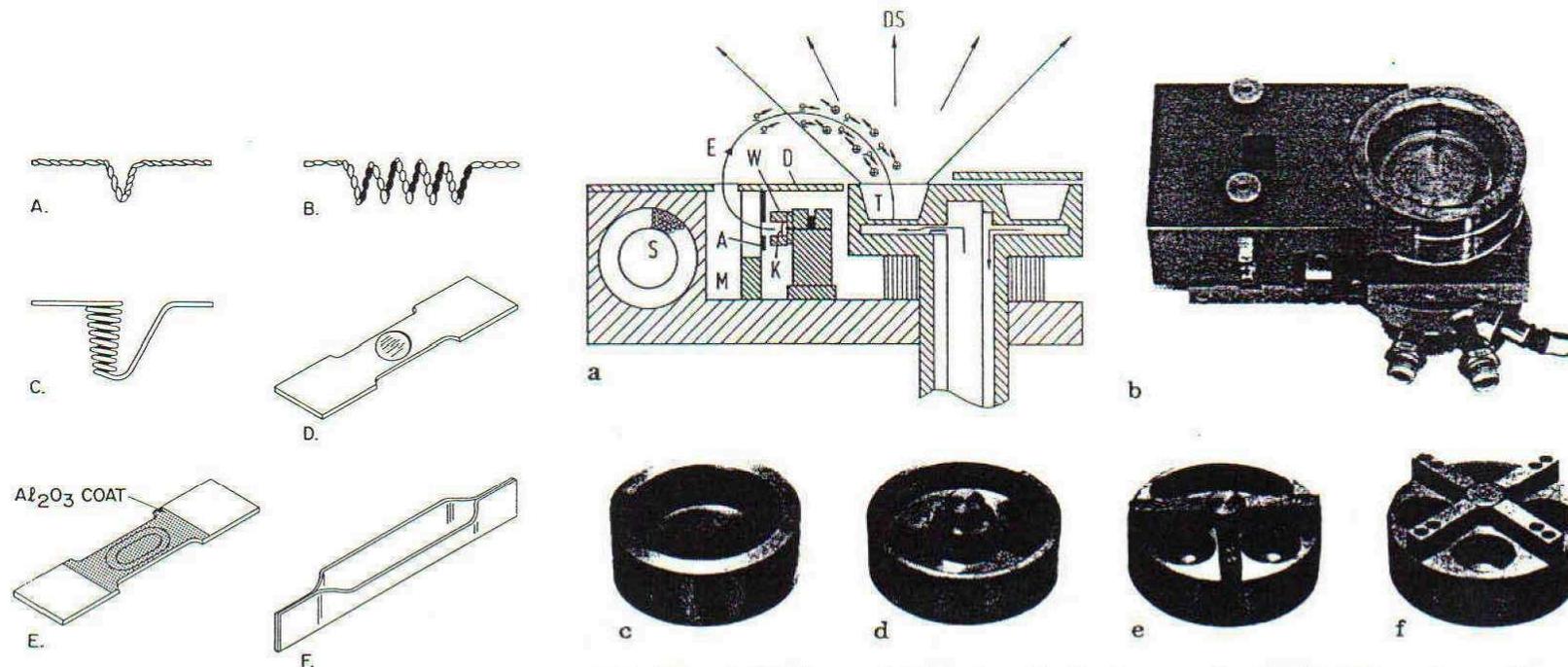


Abb. 5.8- a-f. Elektronenstrahl-Verdampfer in transversaler (270°-) Bauweise. a Schema; A Anode, K Kathode, W Wehneblende, S Spule, M Polschuhe, D Deckplatte, E Elektronenstrom, DS Dampfstrom, T Tiegel mit Aufdampfmaterial; b Elektronenstrahl-Verdampfer, Typ Balzers ESQ 200; c Topftiegel; d Rinnentiegel;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

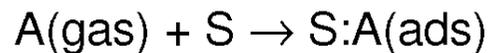
Typische Aufdampfpraten: $0.001-10\text{\AA}/\text{s}$

Die Raten werden mit einm Quarz-Dickenschichtmessgerät bestimmt

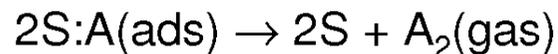
Adsorption/Desorption

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

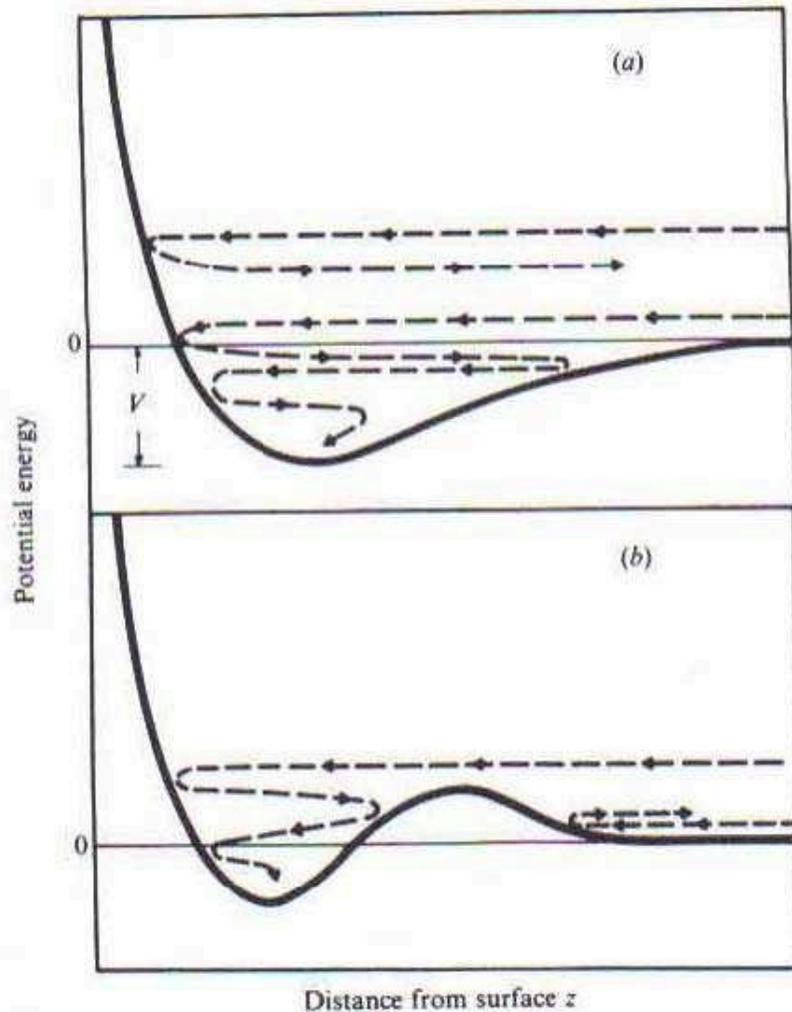
Wenn ein Gasatom oder Molekül $A(\text{gas})$ auf einem Substrat S gebunden wird:



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



Adsorption/Desorption

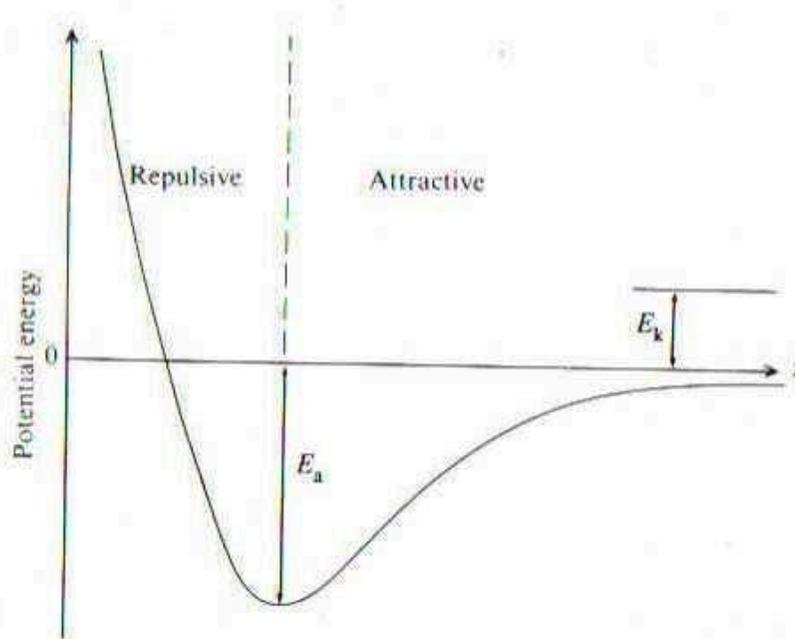


Was geschieht mit einem Atom/Molekül welches aus der Gasphase auf der Oberfläche landet?

(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.

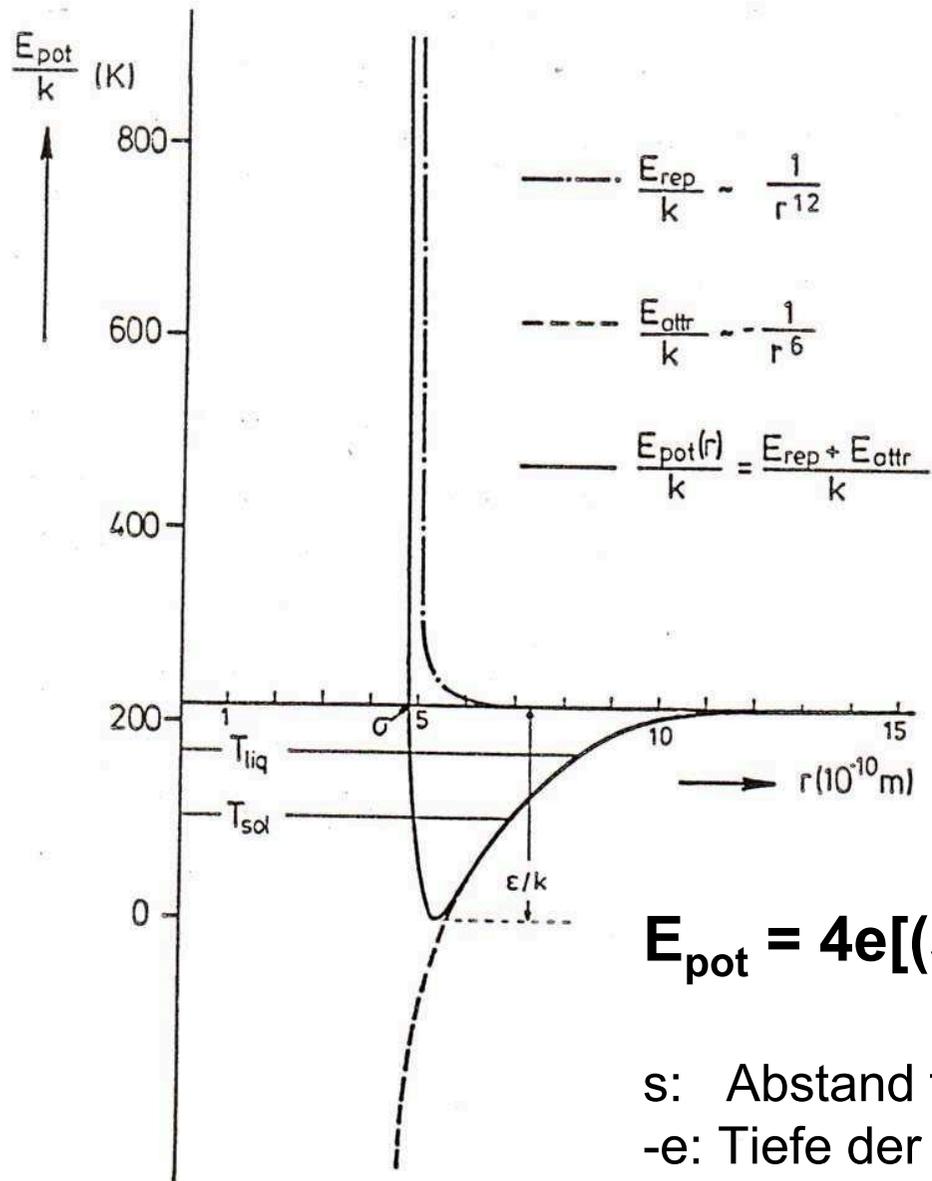
Um die Gleichgewichtslage wieder
zu verlassen muss die Aktivierungs-
Energie (Bindungsenergie) E_A
zugeführt werden.

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)

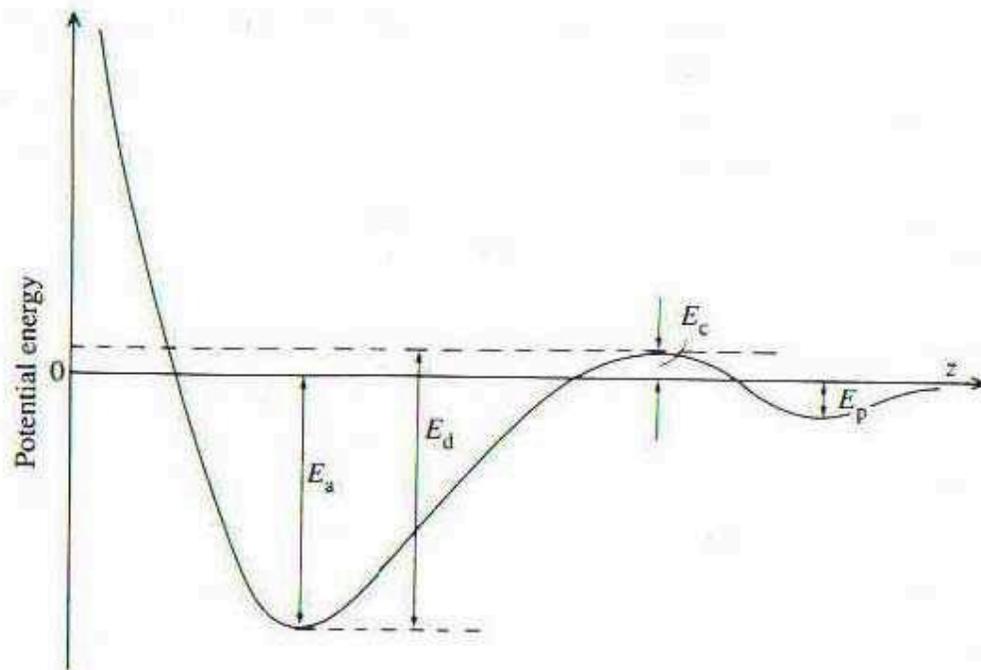


E/k : (k : Boltzmann Konstante):
 Mass fuer E_{therm} / E_{ww}

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

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

Chemisorption



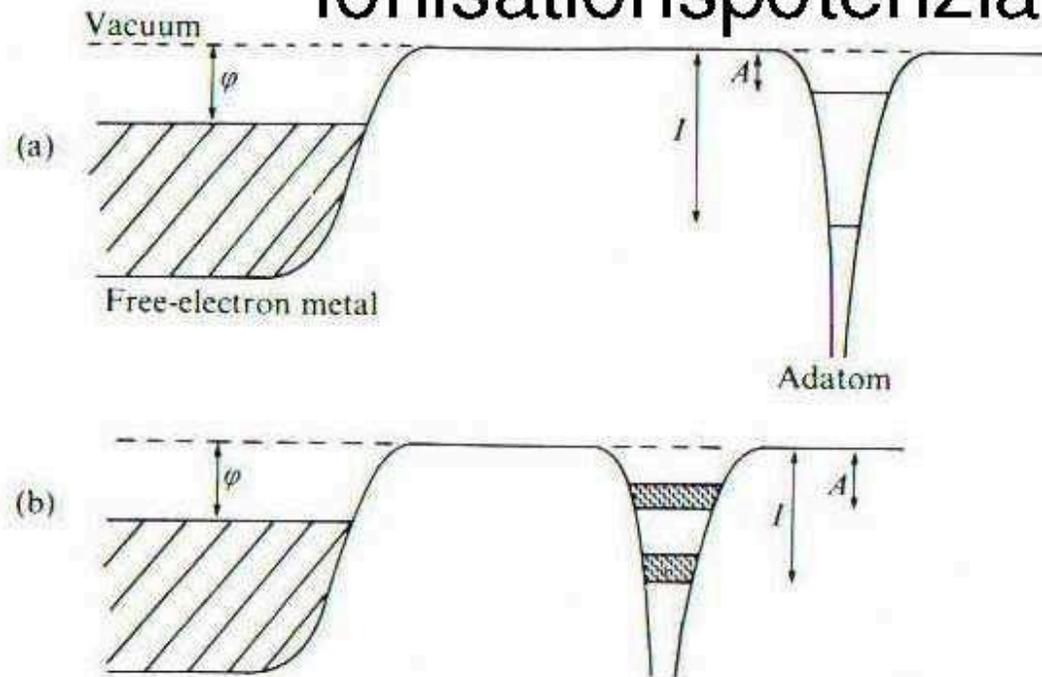
Precursor-Zustand:
Zuerst schwach adsorbiert
Adatom kann über der Oberfläche
herumdifundieren bis es
in den chemisorbierten Zustand
Wechselt.

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 \rightarrow 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:

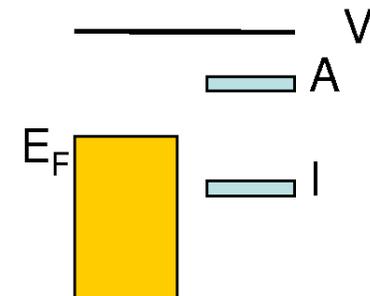
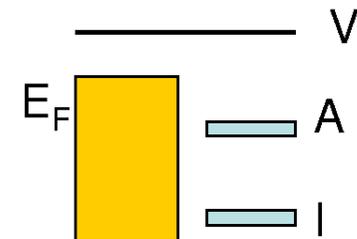
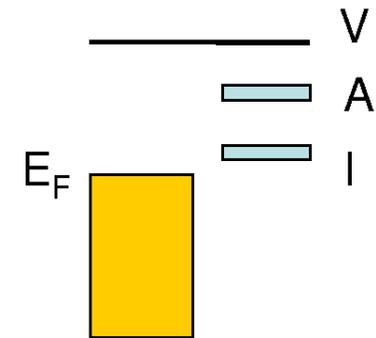
Elektronenaffinität A des Adatoms ist grösser wie Austrittsarbeit ϕ eines Metallelektrons \Rightarrow Adatom nimmt Ladung auf

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 denmeisten Metallen ($\phi\approx 4-6\text{eV}$) neutral gebunden.



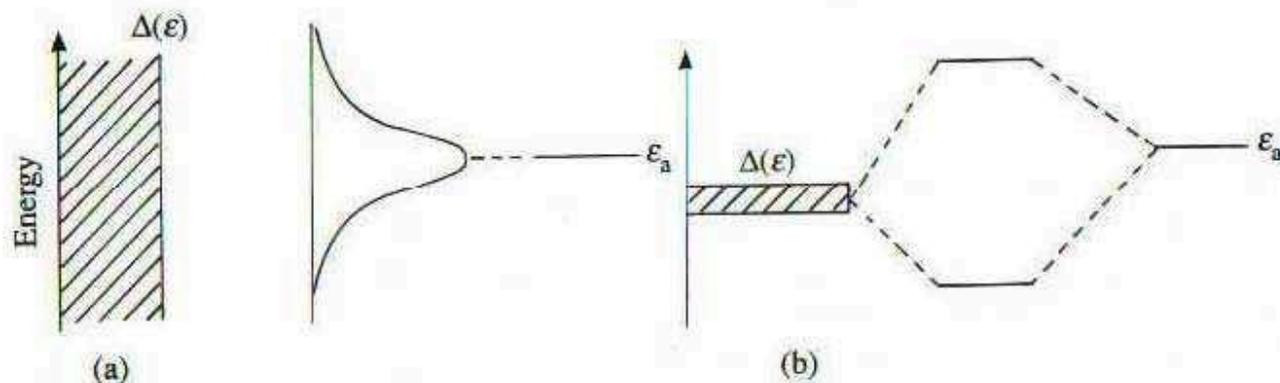
Theorie der Chemisorption

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 aufgespaltet.

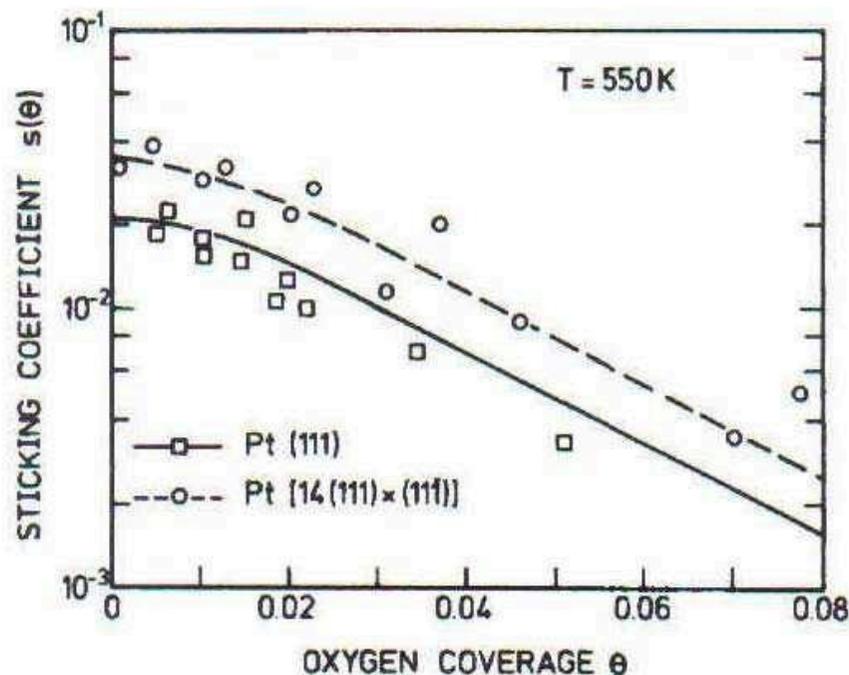
Bsp.: schwache Chemisorption: Sauerstoff auf Aluminium

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	$<10^{-5}$	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

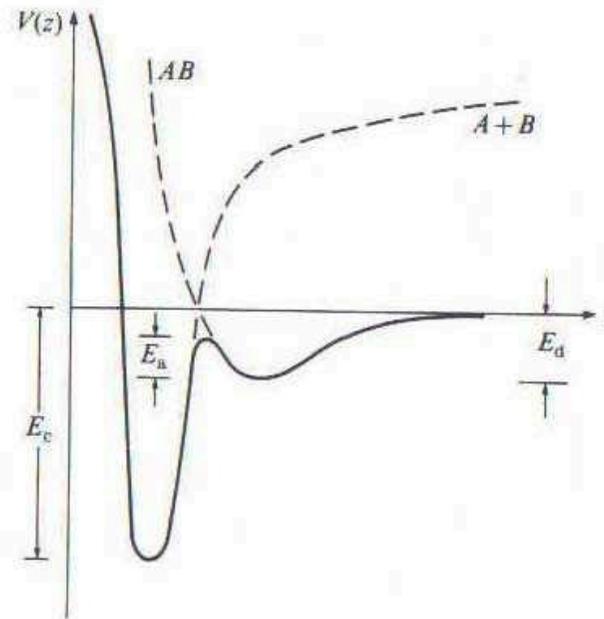
Adsorptionswahrscheinlichkeiten (sticking coefficients) sind erstaunlich klein.

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.

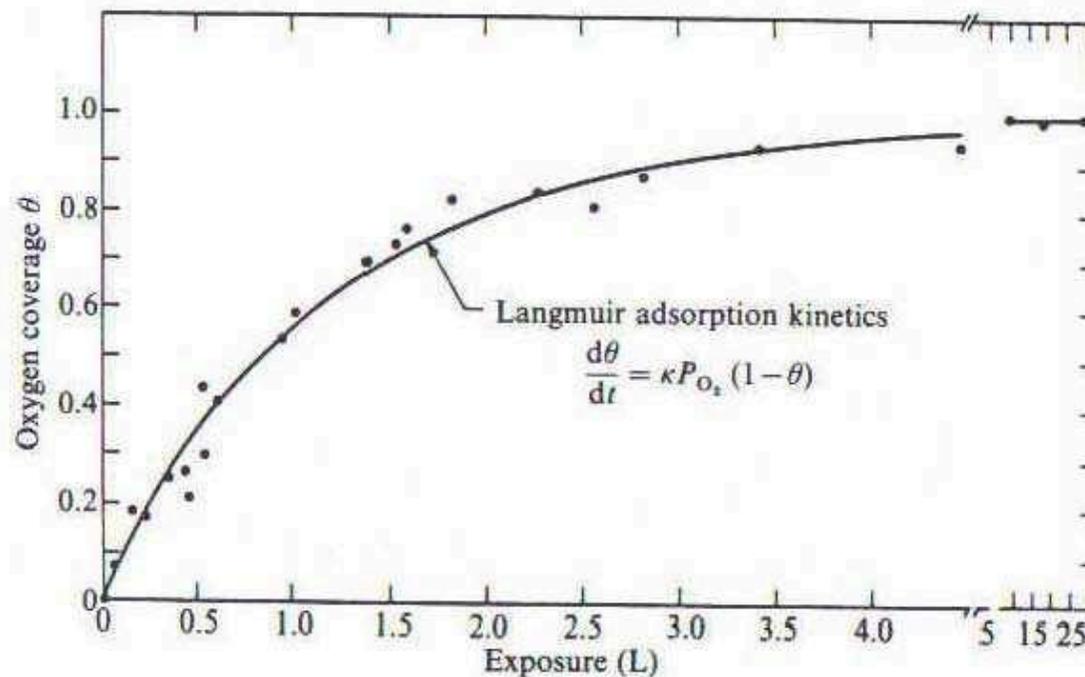
Es existiert somit eine Aktivierungsenergie. Da dieser Precursor-Zustand nur sehr schwach gebunden ist (schwache Physisorption) kann das Molekül leicht desorbiert werden, was zu den kleinen sticking coefficients führt.

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

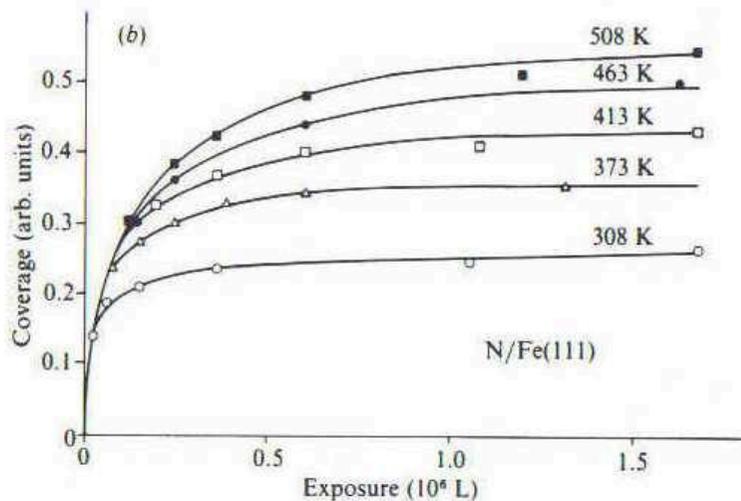
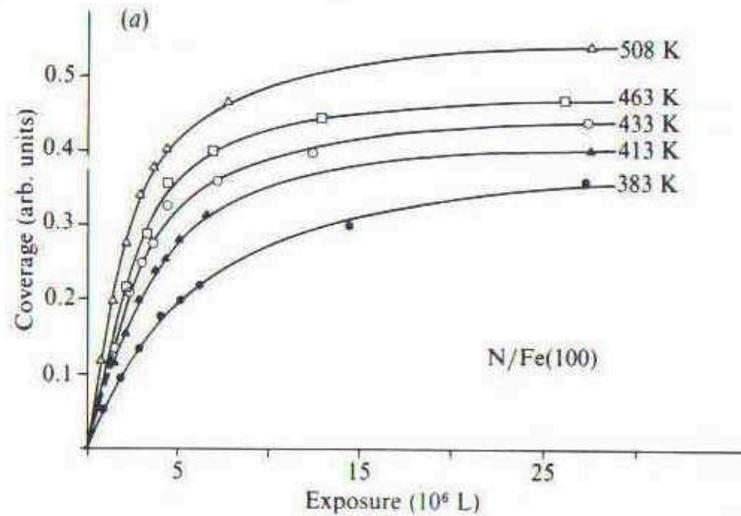
Fig. 14.2. $O_2/Rh(111)$ adsorption kinetics at 335 K. The unit of exposure is $1 L = 10^{-6}$ Torr s (Yates, Thiel & Weinberg, 1979).



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

⇒ 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 $K < 1$

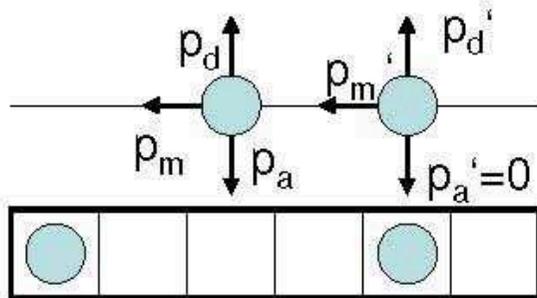
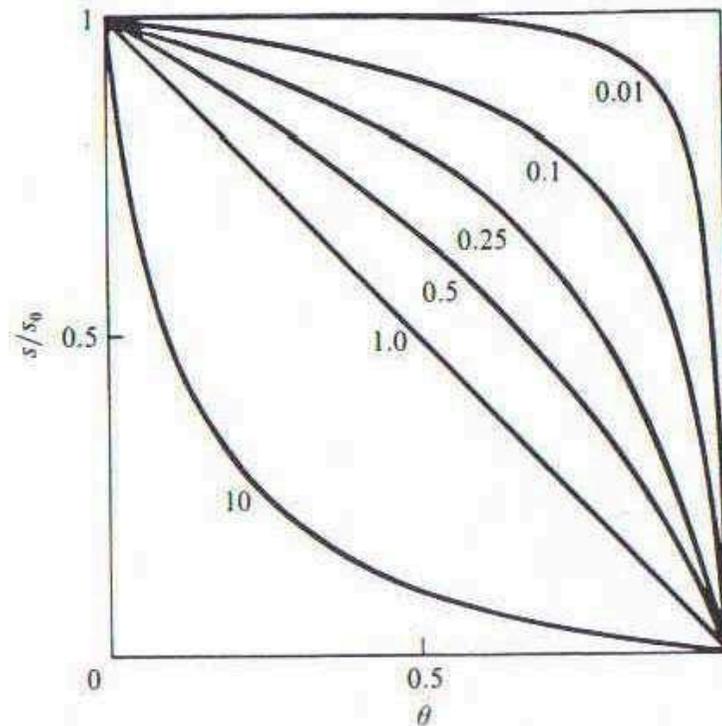
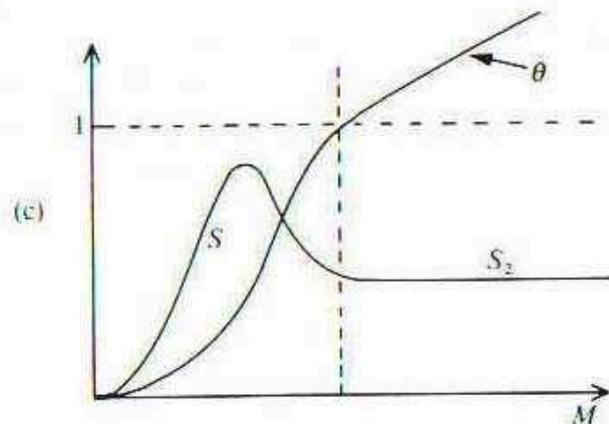
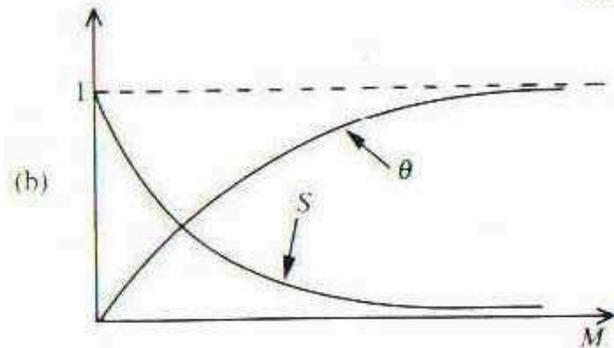
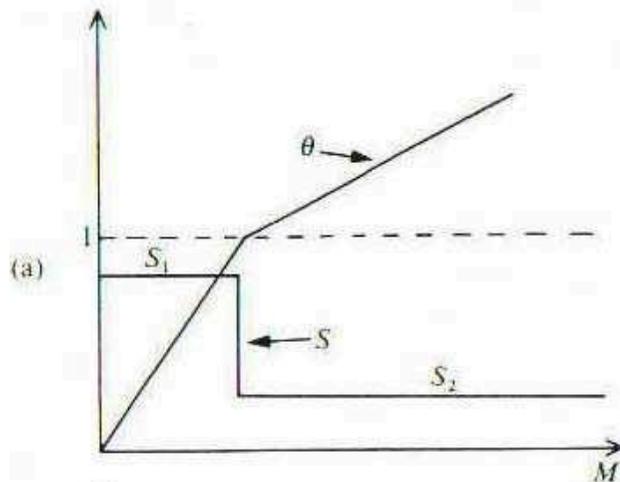


Fig. 14.6 Plot of s/s_0 as a function of the parameter K in the precursor model of adsorption (Kisliuk, 1957).



Sticking coefficient S und Bedeckung θ als Funktion der Exposition (Langmuir)



Mögliche Szenarien:

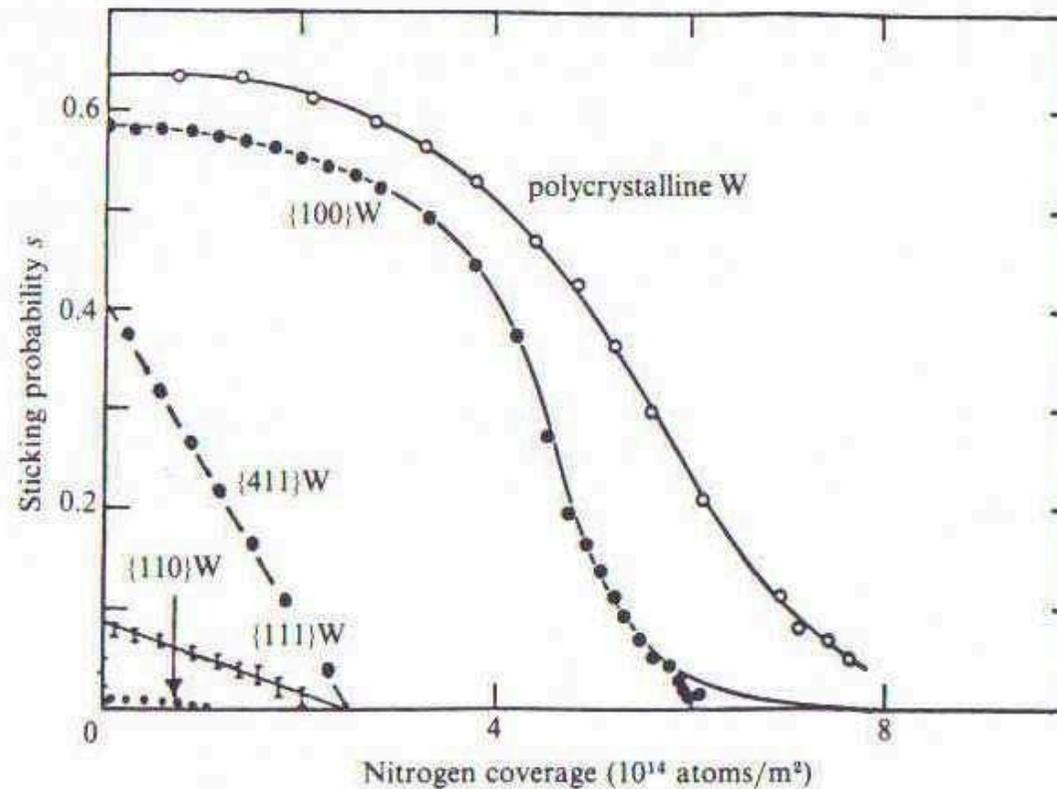
a) Konstantes S_1 bis Monolayer absorbiert. Dann S_2 für Adsorbat auf Adsorbatlayer. Z.B. Silber auf Nickel

b) Sticking coefficient nimmt mit der Bedeckung ab. Sobald der Monolayer komplett ist, gibt es keine weitere Adsorption. Z.B. Gas Adsorption auf Metallen.

c) Adsorption am Rand eines Nukleus (Cluster). Da die Cluster wachsen wird S auch grösser, bis Cluster zusammenstossen (coalescence). Z.B. Metalle auf Alkali Haliden.

Sticking coefficient für verschiedene Kristallflächen

Fig. 14.4. Converge dependence of the absolute sticking probability of N_2 on various single crystal surfaces of tungsten. Gas and surface are both at room temperature (King, 1977).

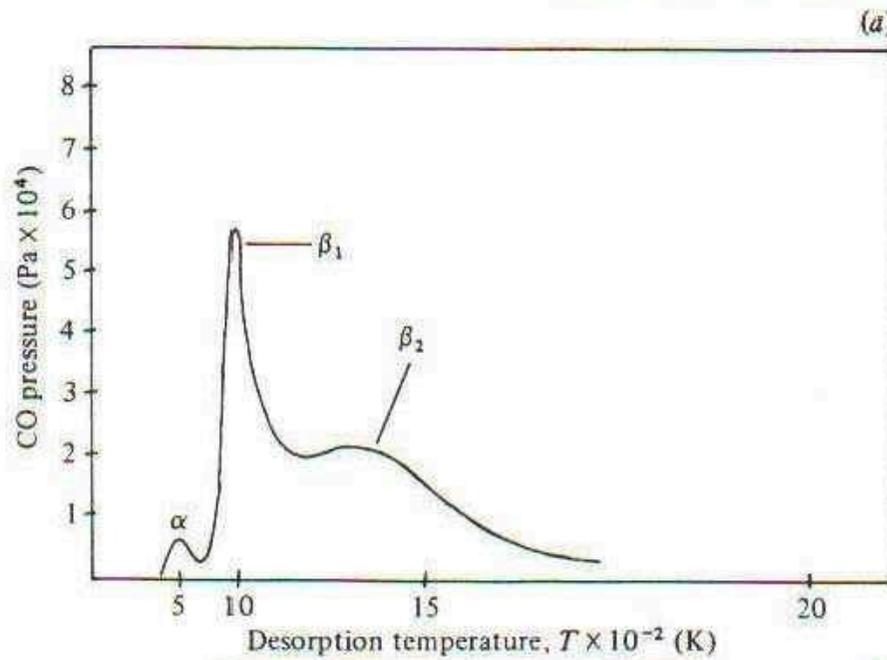


Desorptions-Spektroskopie

Adsorbate werden von der Substratoberfläche desorbiert. Während des Aufheizens wird entweder der Druck oder mittels Massenspektrometrie die Anzahl der emittierten Ionen gemessen.

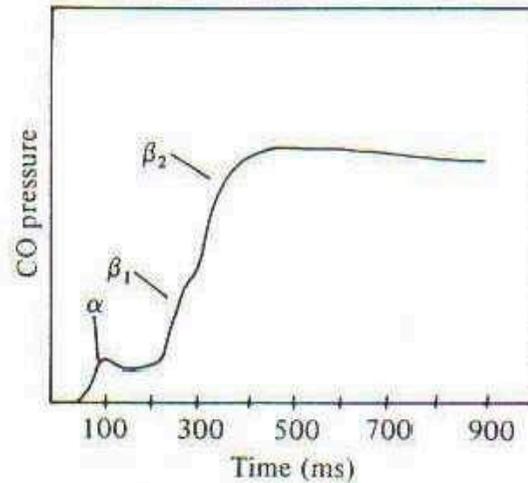
- 1) Thermische Anregung
 - a) Flash Desorption
 - b) TPD (Temperature Programmed Desorption)
- 2) Elektronische Anregung durch Elektronen bzw. Photonen
 - a) ESD (Electron stimulated desorption)
 - b) PSD (Photon stimulated desorption)
 - c) wird zusätzlich Winkelverteilung der Ionen gemessen
⇒ ESDIAD (ESD Ion Angular Distribution)

(a) Desorptions-Spektroskopie
von CO auf Wolfram



TPD

(b)



Flash Desorption

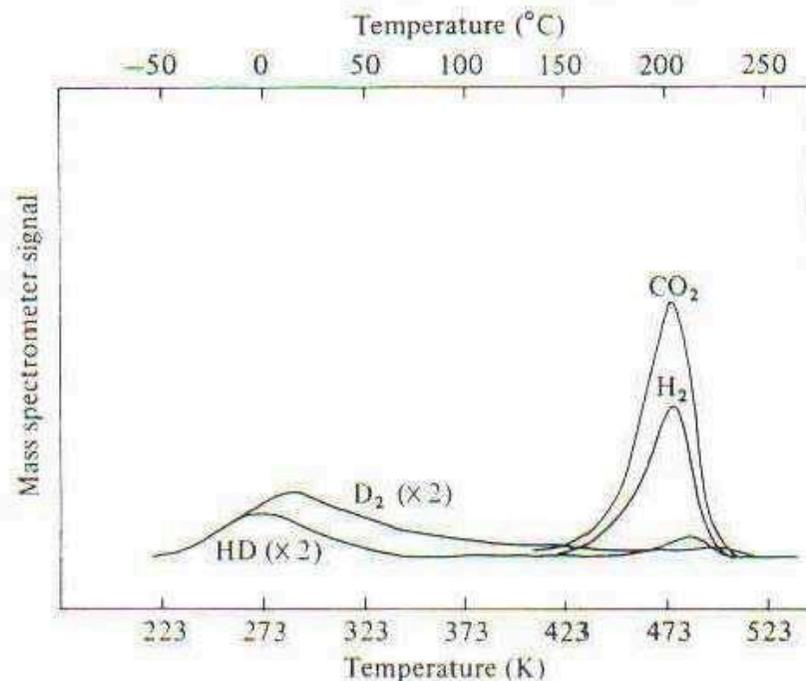
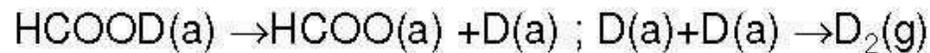
Fig. 5.1 Comparison of (a) thermal desorption and (b) flash desorption curves showing the α , β_1 and β_2 states of CO on W (Goymour & King, 1973; Ehrlich, 1961b).

Isotopengemisch

Wird ein Isotopengemisch (z.B. O₂-Gas mit ¹⁶O₂ und ¹⁸O₂) benutzt, kann entschieden werden ob das Molekül während dem Adsorptions/Desorptionszyklus dissoziiert.

Ist dies der Fall beobachtet man anschliessend ¹⁶O¹⁸O.

Bespiel: HCOOD (d.h. OH-Gruppe ist deuteriert) wird auf Cu(110) adsorbiert. Das Desorptionsspektrum zeigt, dass das Molekül bei 273K dissoziiert.



Desorption 1. Ordnung

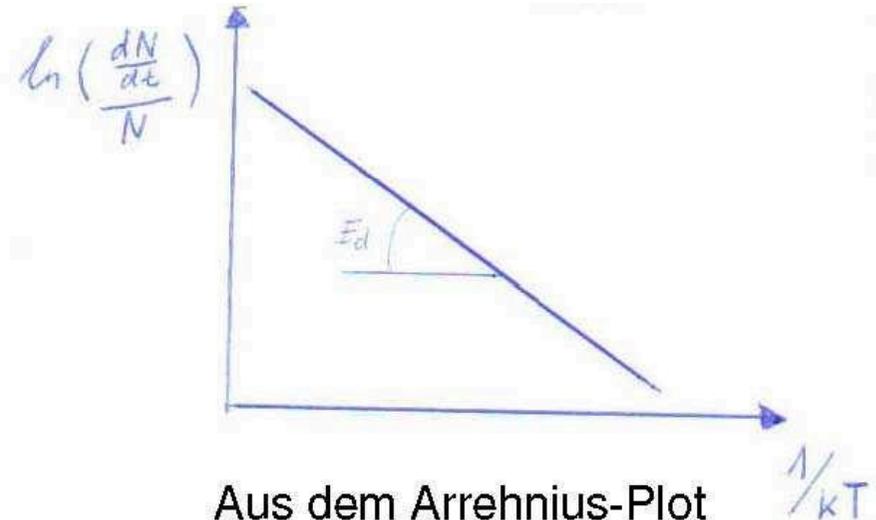
Desorption 1. Ordnung (nicht dissoziativ) folgt einem einfachen Boltzmann-Gesetz. Demnach ist die Anzahl der desorbierten Atome/Moleküle N_{des} pro Zeiteinheit gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{dN_{des}}{dt} = N \cdot \nu \exp(-E_d / kT)$$

E_d : Desorptionsenergie \approx Bindungsenergie

N : Oberflächenkonzentration

ν : typische Phononfrequenz $\approx 10^{13}$ Hz



Aus dem Arrehnus-Plot kann Desorptionsenergie bestimmt werden.

Desorptionskurven H auf W(100)

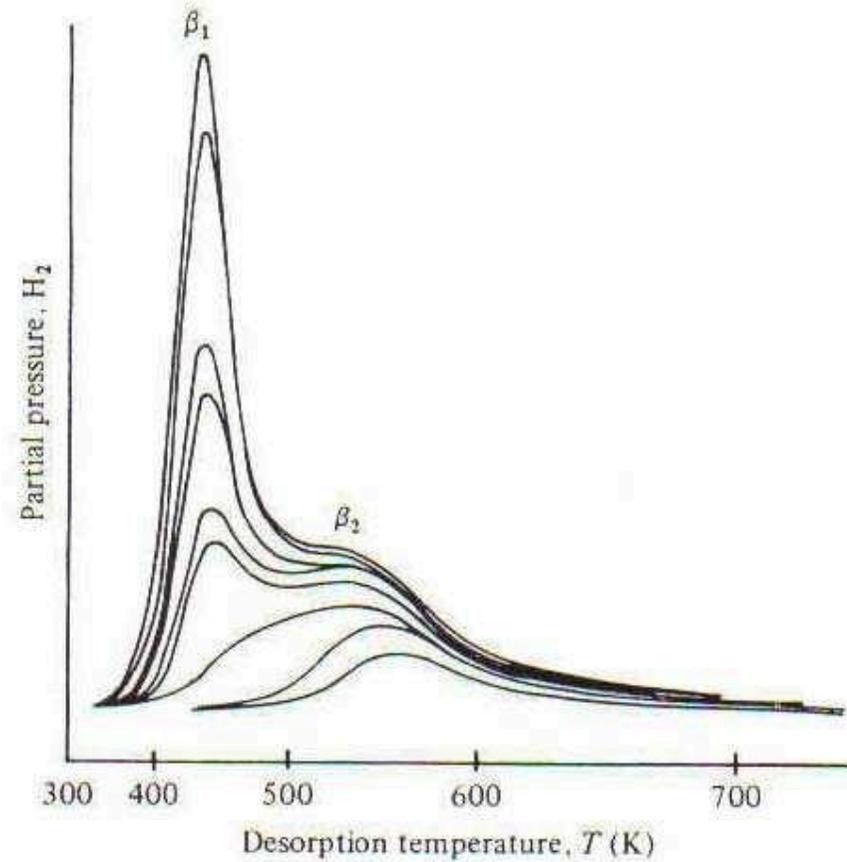


Fig. 5.3 Thermal desorption curves for H on W{100} showing the β_1 and β_2 states. Each curve corresponds to a different initial coverage (Madey & Yates, 1970).

Desorption 2. Ordnung

Desorption 2. Ordnung (Adsorption dissoziativ, Desorption reassoziativ)
Bedingung für Desorption ist, dass Partner in der Nähe ist. Deshalb ist die Desorptionsrate proportional zum Quadrat der Oberflächenkonzentration.

$$\frac{dN_{des}}{dt} = N^2 \cdot \nu \exp(-E_d / kT)$$

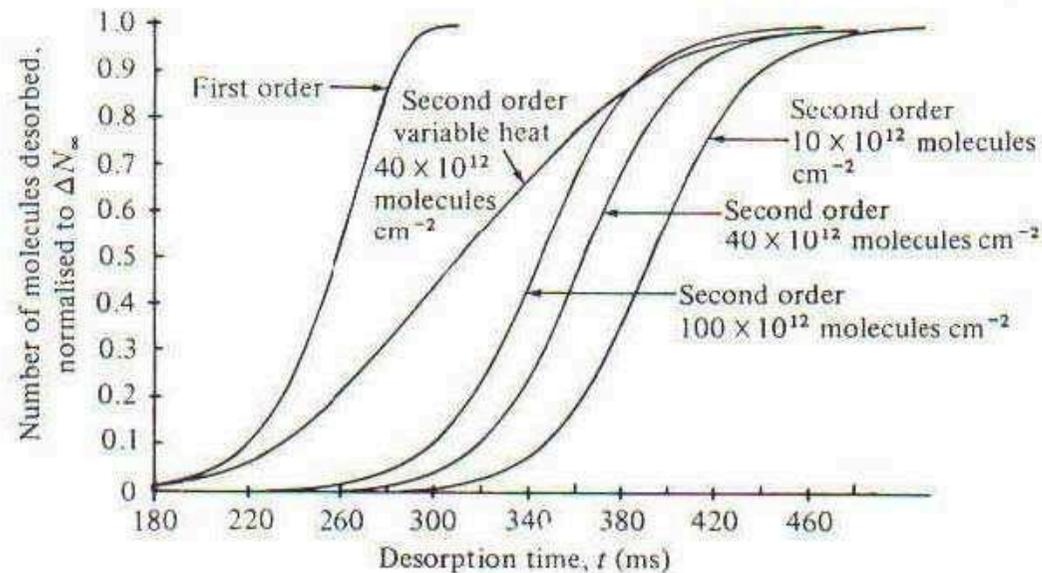


Fig. 5.2 Evolution curves for the first- and second-order desorption with the same activation energy, and identical heating curves (Ehrlich, 1961c).

adsorption / desorption kinetics / dynamics

- Adsorption can be treated like a chemical reaction:
 $A(\text{gas}) + S \rightarrow S:A(\text{ads})$ *atomic adsorption*



recombinative molecular desorption

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

adsorption / desorption

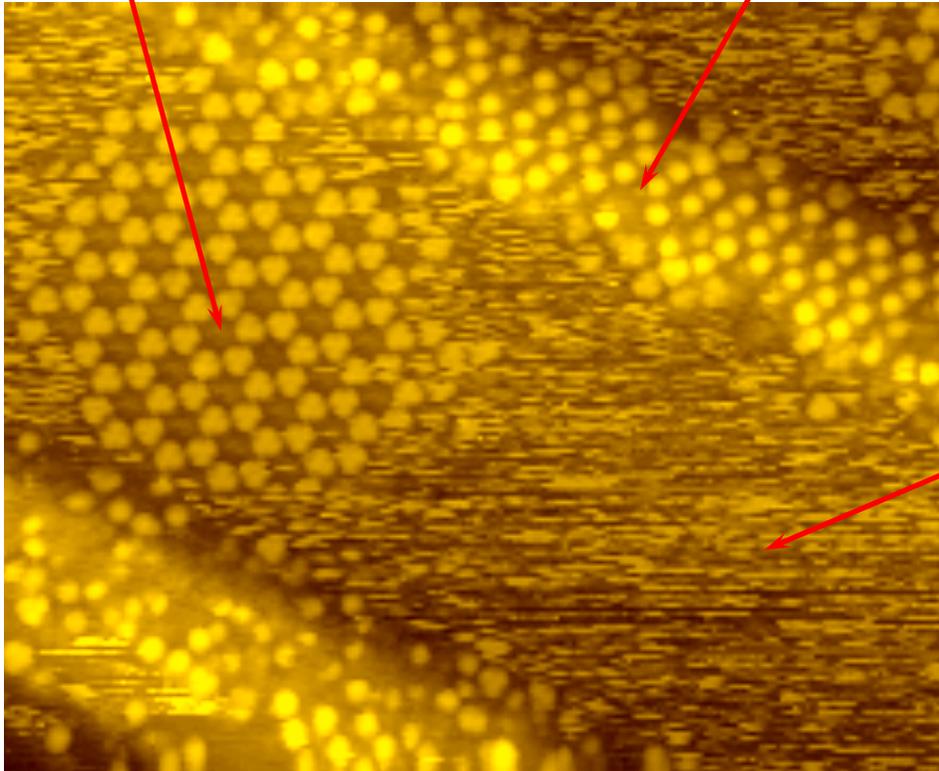
'take home' message

- 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:

Coexistence of 2D Crystal and 2D Gas Phase

2D Superstructure

Decorated steps



range 54x44nm

I=12pA, U=0.85V

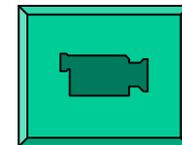
SubPc coverage ~0.3 ML

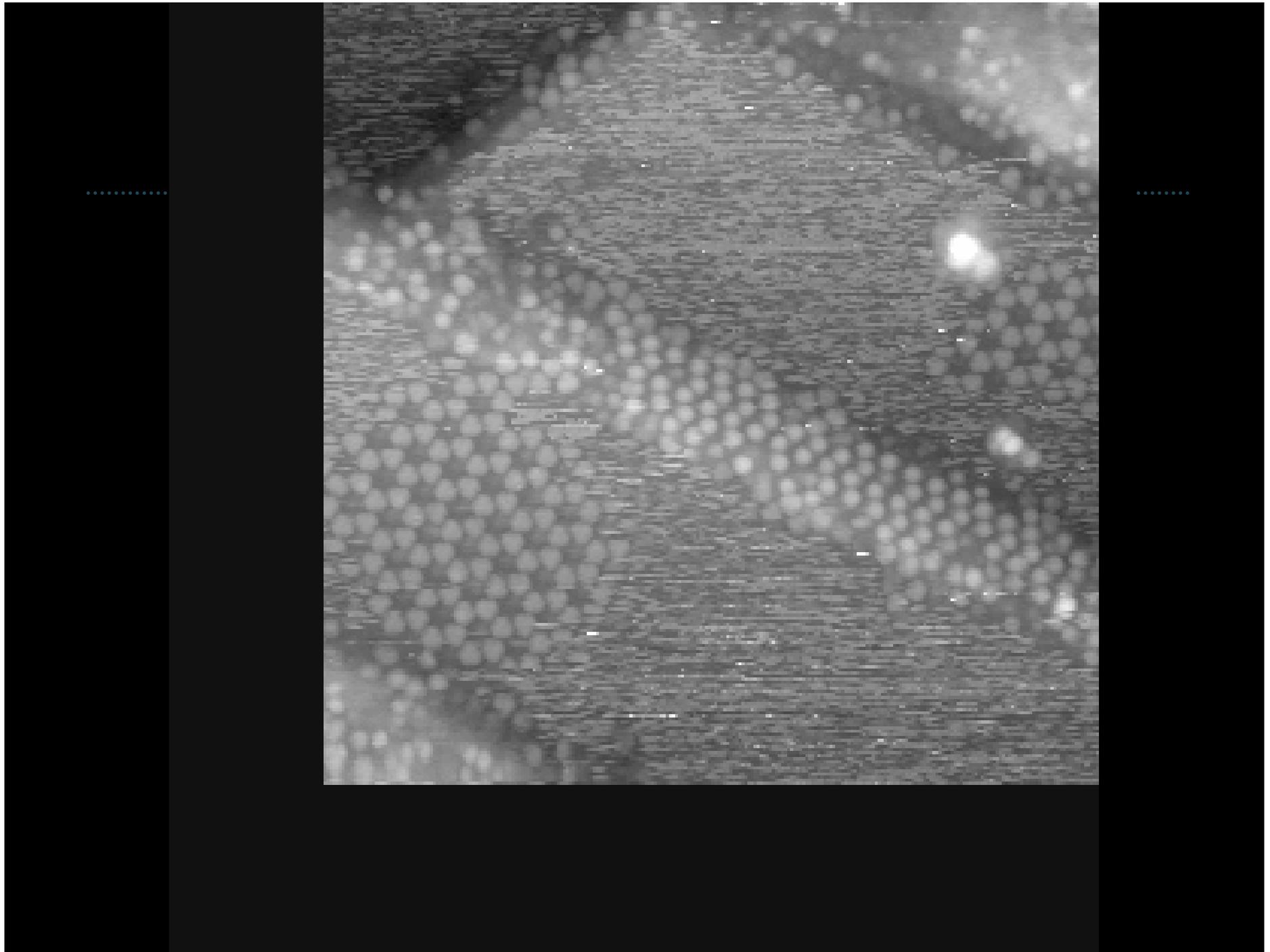
Molecular 2D-Gas

S. Berner et al.,

Chem. Phys. Lett. **348** (2001) 175

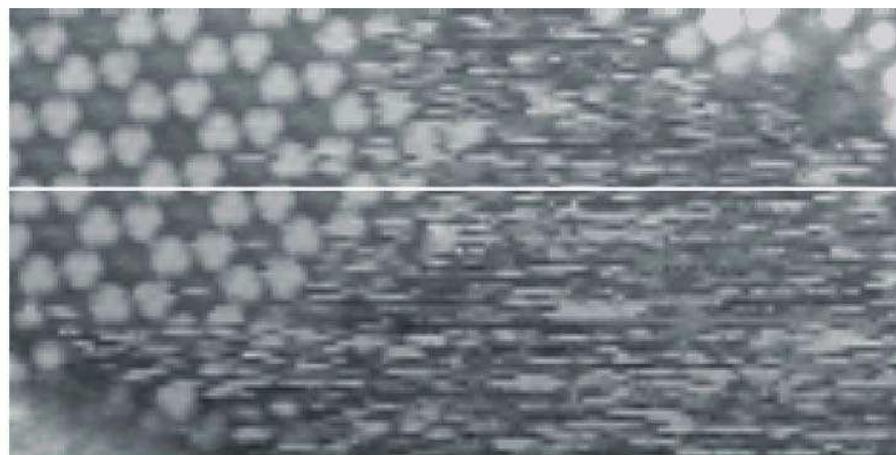
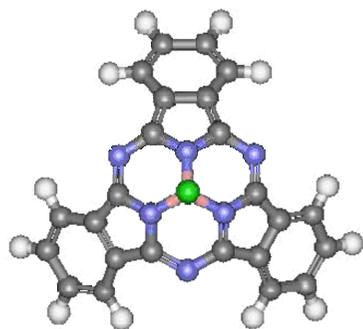
- Streak noise by mobile molecules
- Mobile molecules form 2D gas phase
- Island is in dynamic equilibrium with the surrounding gas phase



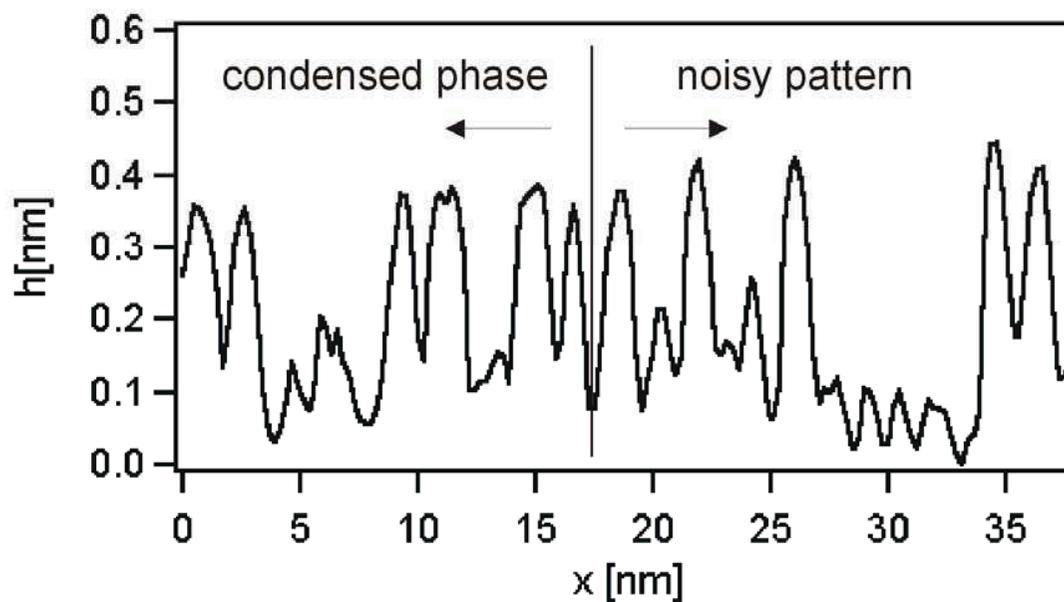


SubPc on Ag(111): Co-existence of molecular lattice gas and 2D solid

S. Berner et al. *Chemical Physics Letters* 348 (2001) 175-181

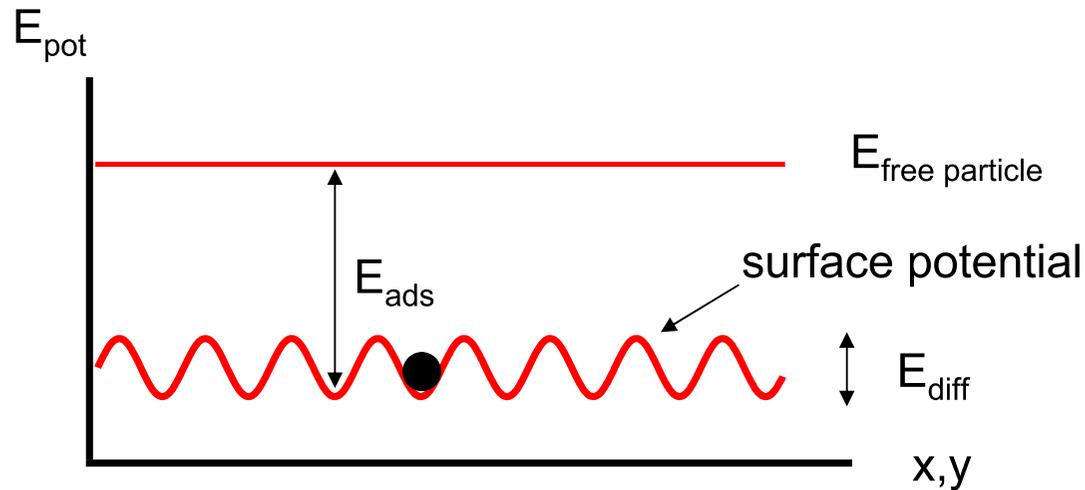


=> 2D lattice gas



Hopping rate:
 $31 \pm 10 \text{ s}^{-1}$

Introduction to Surface Diffusion



- $E_{\text{diff}} \ll kT \Rightarrow$ "free" particles \Rightarrow 2 D gas
- $E_{\text{diff}} > kT \Rightarrow$ 2 D lattice gas
- $E_{\text{diff}} \gg kT \Rightarrow$ immobile particles

Hopping rate $v = v_0 \cdot \exp - \frac{E_{\text{diff}}}{kT}$ $v_0 \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$

J.V. Barth, Surf. Sci.
Rep. **40** (2000) 75

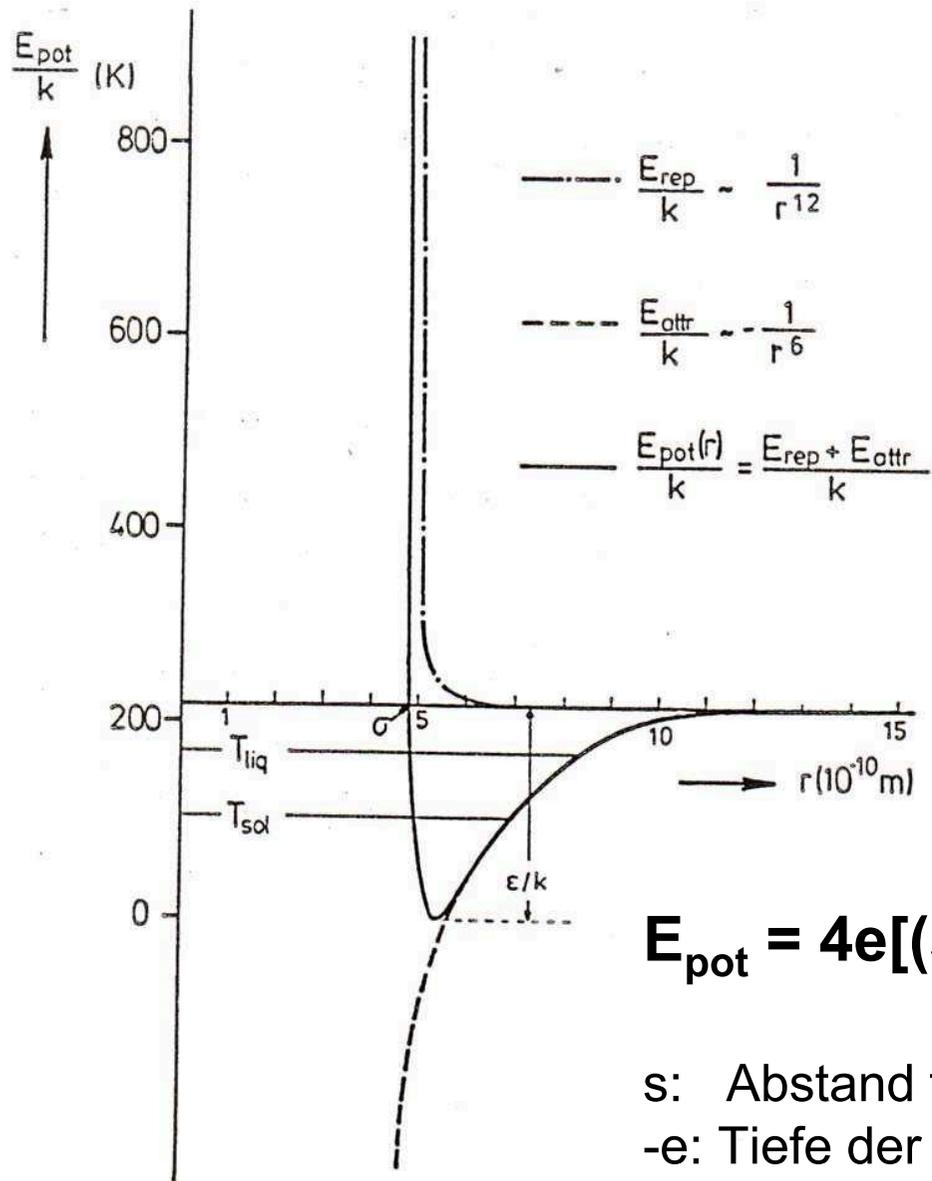
SubPc on Ag(111): $E_{\text{diff}} \sim 0.7 \text{ eV}$

Welche Experimente geben Aufschluss ueber Diffusionsprozesse:

- Rastertunnelmikroskopie 'beste Bilder' – Wechselwirkung 'image while hot' vs 'cook & look'
- Feld Ionen Mikroskopie 'top' – hohe Felder
- optische Beugung an Gitterstrukturen welche durch Tempern zerfallen 'sehr praezise', wenig WW durch die Messung
- Diffraktionsexperimente, Debye Waller Faktor 'wenig praezise'

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

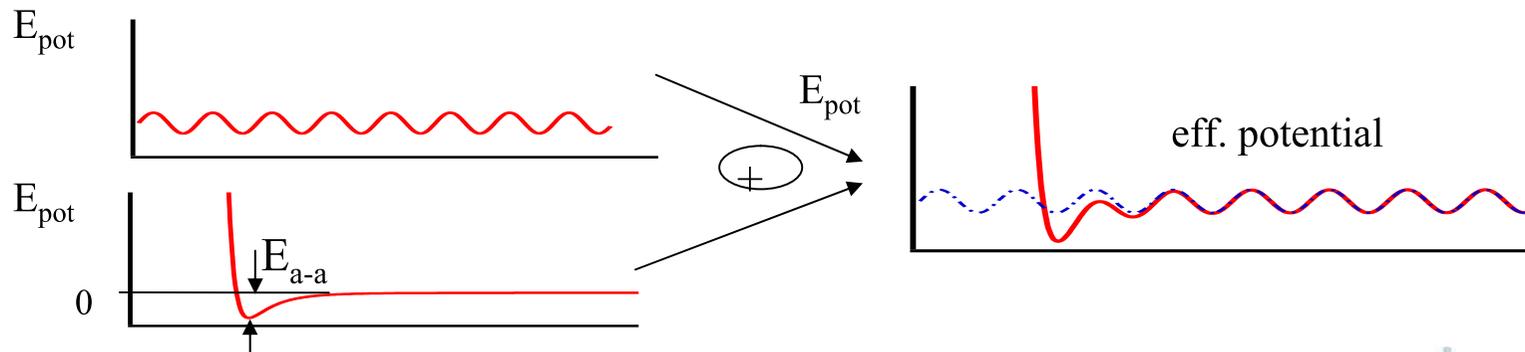
Adsorbate-Adsorbate Interaction

Lennard-Jones-Potential => Modification of the surface potential
due to the presence of a particle. (superposition of the.....
 surface potential and the Lennard-Jones-Potential)

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

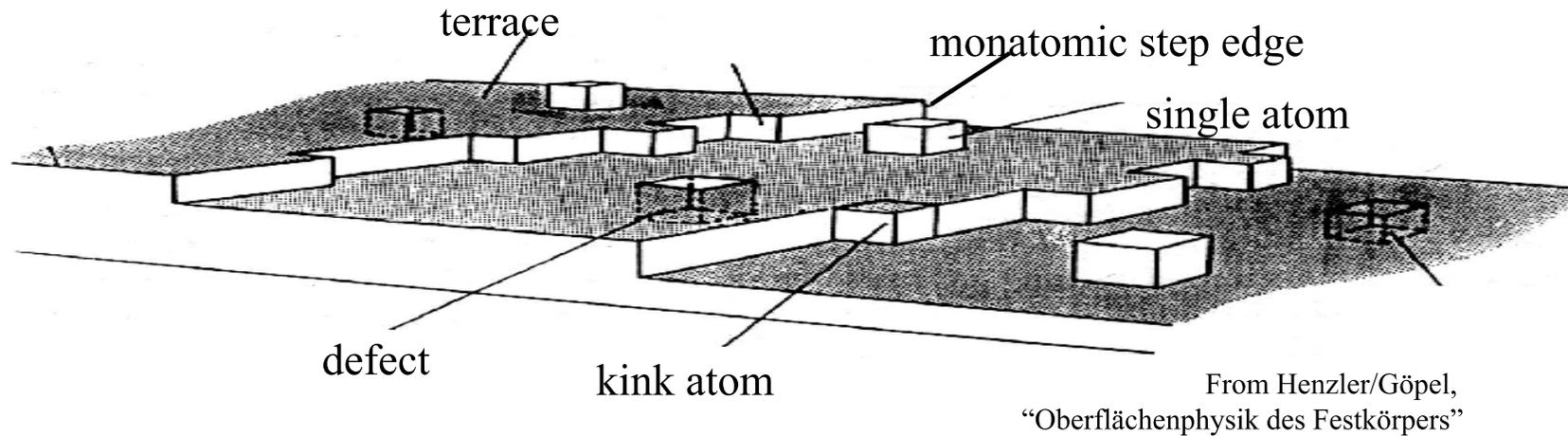
s: Abstand fuer $e = 0$, 'Teilchendurchmesser'
 -e: Tiefe der Potentialmulde

E/k : (k: Boltzmann Konstante) ist Mass fuer die thermische Energie im
 Vergleich zur Wechselwirkungsenergie

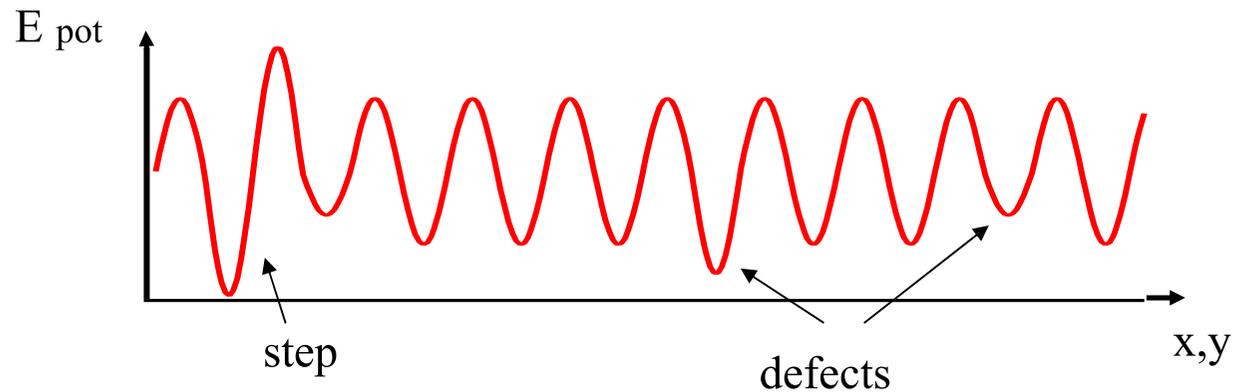


=> island formation (2 D crystal) for $E_{a-a} \gg kT$ and mobile particles

Real Surface



Steps, defects => modification of the surface potential



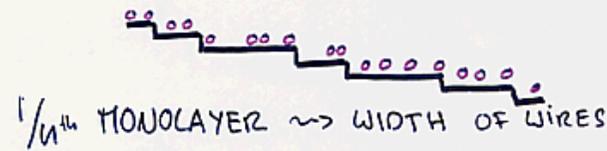
=> steps, defects may act as pinning centers for adsorbates

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

Sample
preparation.

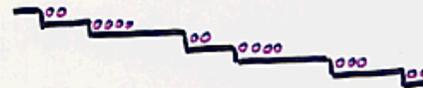


Adsorbate
deposition



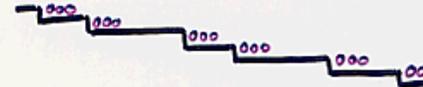
Annealing $T < T_s$

DIFFUSION \leftrightarrow



Annealing $T > T_s$

DIFFUSION $\leftrightarrow \updownarrow$



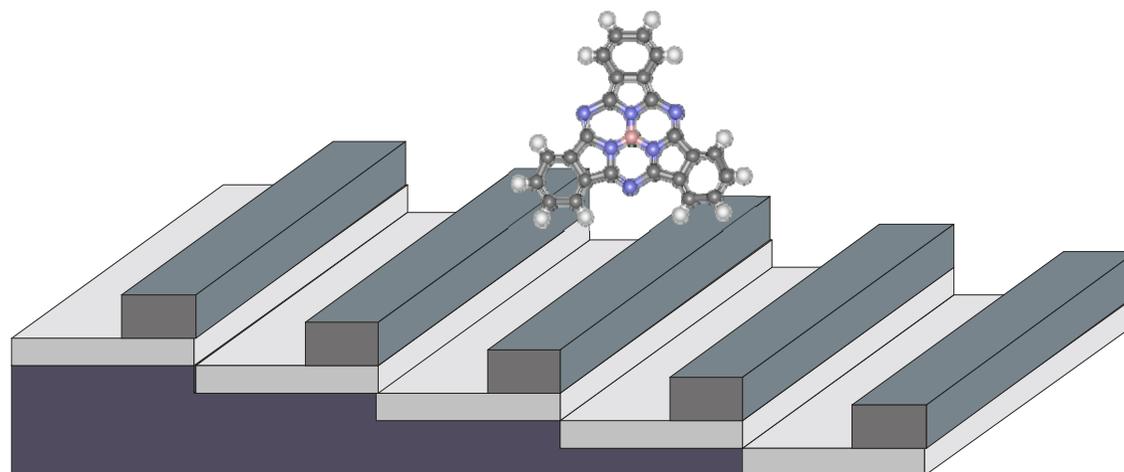
CONTROLLING GROWTH KINETICS:

Diffusion Anisotropy

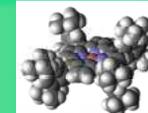
\leadsto Preferential Growth in certain Direction

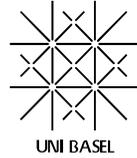
\leadsto Special Shapes of Grown Islands

Self-organized growth of metal-wires for contacting single molecules



NCCR Molecular Electronics:
M. De Wild, S. Berner, L. Ramoino, S. Schintke, and T.A. Jung, University of Basel, Switzerland



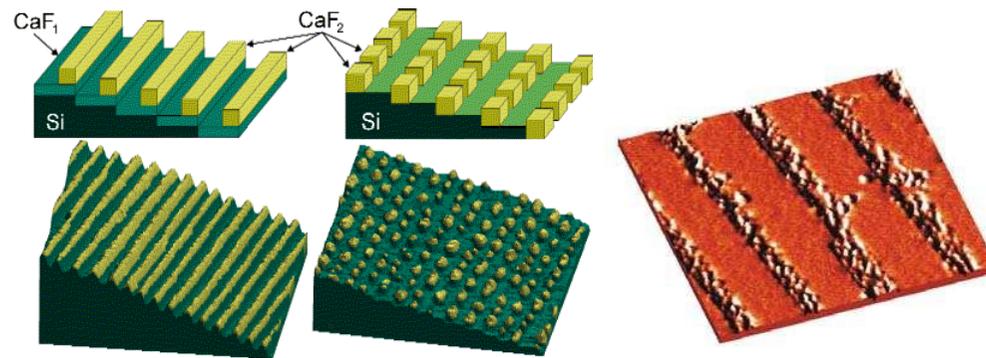


Bottom-up Assembly of Single Molecular Devices



Step A: Nanostructuring by formation of metal-insulator and semiconductor-insulator patterns in the nm dimension:
e.g. multiple step decoration on vicinal single crystal substrates

Step B: Confinement of individual molecules
between metallic contacts



Examples:

Self organised Growth of CaF_2 on Si(111)

Viemow et al., *Appl.Phys.Lett.* 72, 948 (1998)

Lin et al., *J.Appl.Phys.* 84, 255 (1998)

Selective adsorption of 3,10 dipropyl perylene on self-organised $\text{CaF}_1/\text{CaF}_2$ @ Si(111)

Rauscher et al., *Chem. Phys. Lett.* 303, 363 (1999)

Insulator at the Ultrathin Limit: MgO on Ag(001)

Schintke et al., *Phys. Rev. Lett.* 87, 276801 (2001)



One-dimensional confinement of molecules via selective adsorption

TOP:

CaF₂ / CaF wires

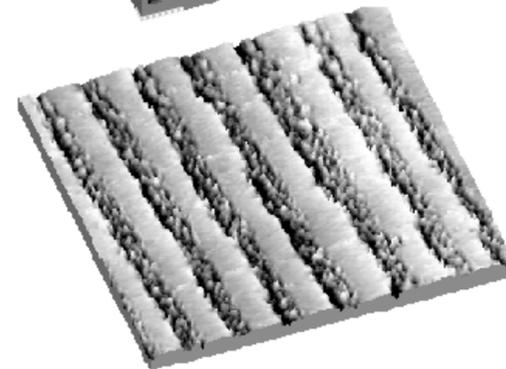
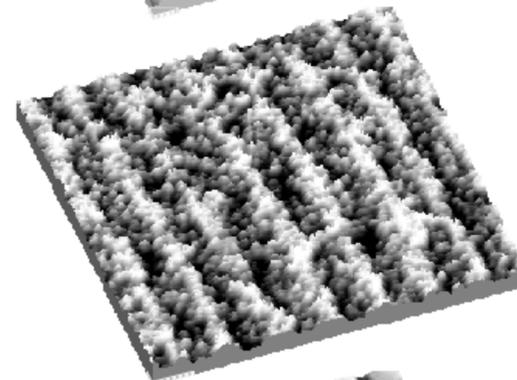
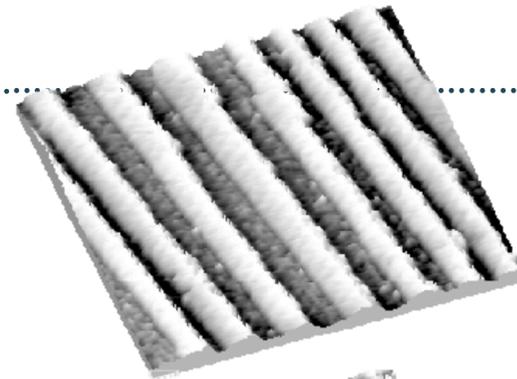
Center:

After deposition

Bottom:

After subsequent annealing

H. Rauscher et. Al, UWM, Chem. Phys. Lett.
in print,



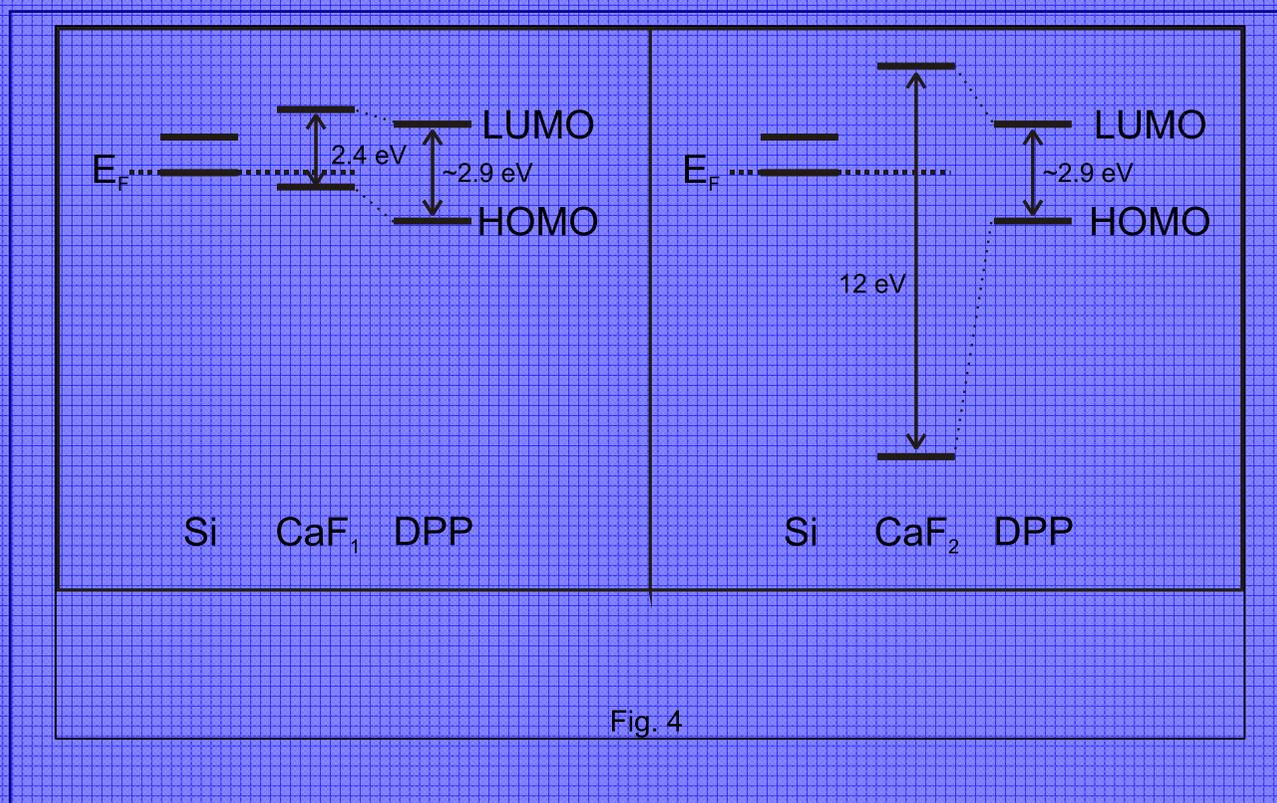
Elektronische Wechselwirkung von Atomen mit Donor (X) / Akzeptor (Y) Eigenschaft auf HL

- Folie p 360

Valenz- und Leitungsband-Bereich wird beeinflusst



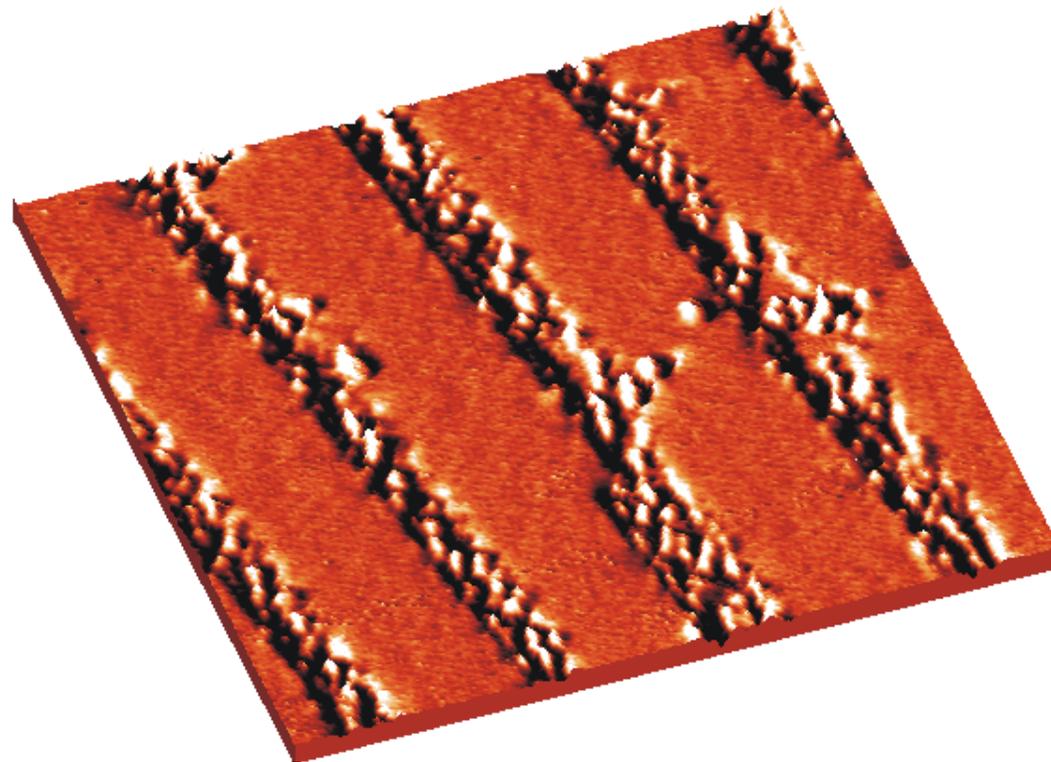
One-dimensional confinement of molecules via selective adsorption



H. Rauscher et. al, Chem. Phys. Lett. In Press, 1999



One-dimensional confinement of molecules via selective adsorption



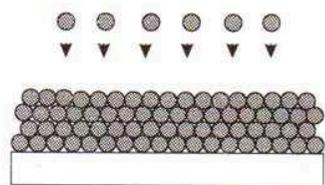
H. Rauscher et. al, Chem. Phys. Lett. In Press, 1999



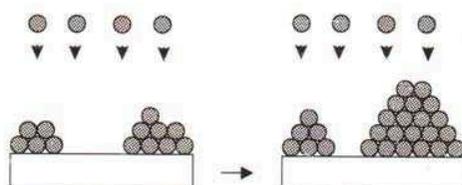
'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires jumping from 3D to 2D

Basic Growth Modes of Epitaxial Thin Films

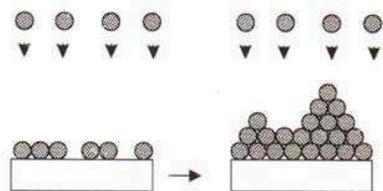
a) layer-by-layer growth



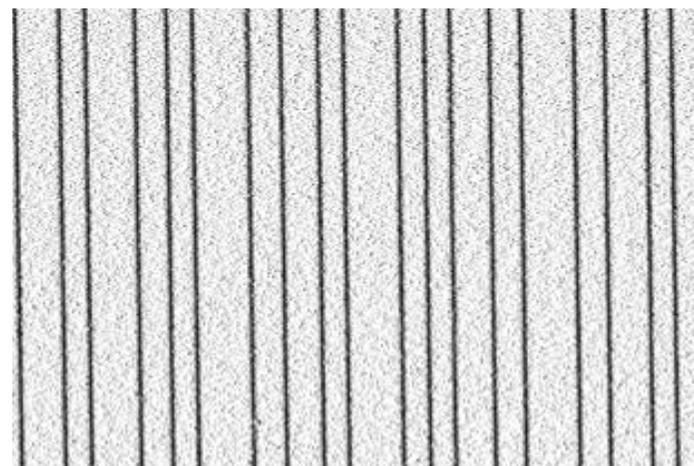
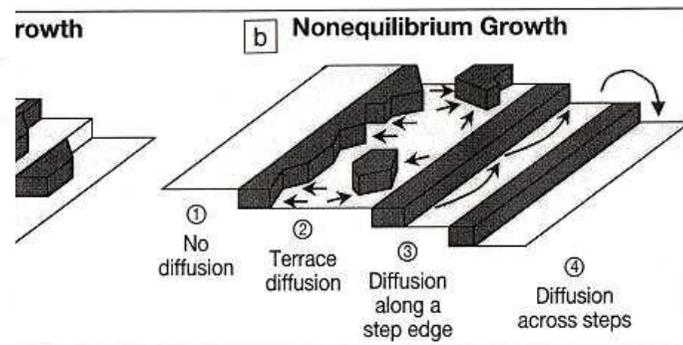
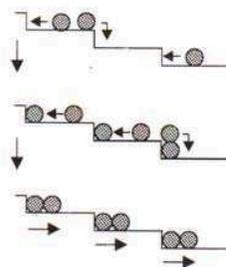
b) island growth



c) layer plus island growth



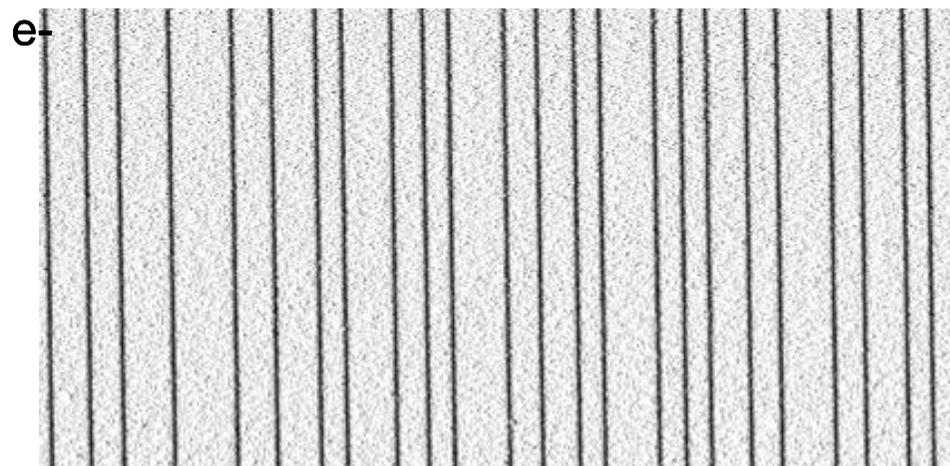
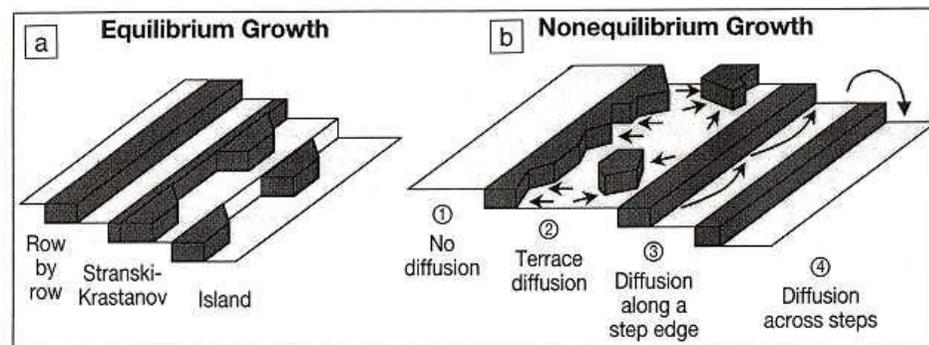
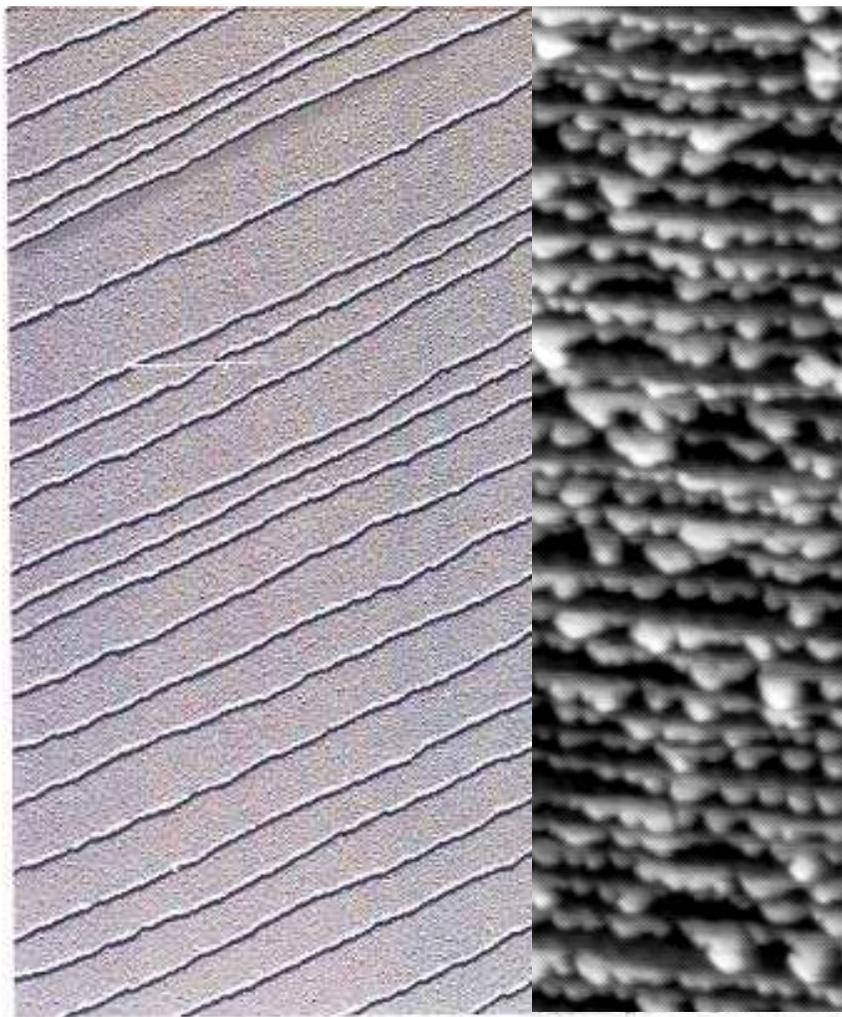
d) step flow growth ($l_T \ll l_D$)



Th. Jung et al.
n **24**, 20--24 (1999).



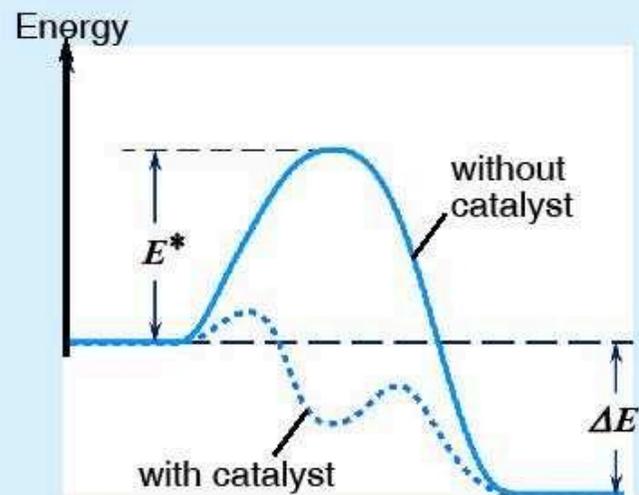
'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



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

Katalyse

Progress of a chemical reaction



Heterogene Katalyse (Katalyse an Oberflaechen)

N.B. Nobel Preis in Chemie 1932 –

"for his discoveries and investigations in surface chemistry".....

“Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies. In general, we should look upon the surface as consisting of a checkerboard ...”

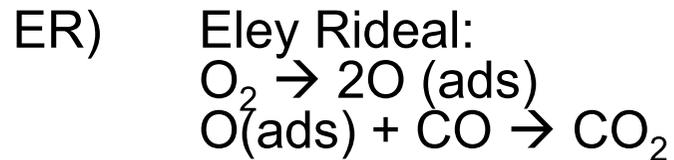
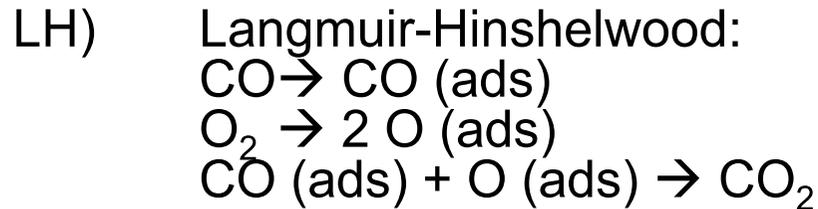
I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **17** (1922), 607



Heterogene Katalyse (Katalyse an Oberflaechen)

- Reaktanden zeitweise an Oberflaeche gebunden
(2D gas)
- $A + B + X \rightarrow C + D + X'$
welche Rolle spielt Oberflaeche genau, welche Rolle
Gas / Fluessigkeit im Medium?
- Welche Rolle spielt / Wo ist 'Aktive Stelle' (active site),
Stufenkante, Defekt, ... auf der Oberflaeche
→ Diffusion / Bindung / Aktivierung

Modellfall $\text{CO} \rightarrow \text{CO} (\text{Pt } 111) \rightarrow \text{CO}_2$



Aufenthaltszeit an der Oberflaeche bis zur Reaktion:

ER: $\tau \sim 0$; LH: τ (Reaktionsrate, Desorptionsrate)

Experiment mit Molekularstrahl an Pt(111)

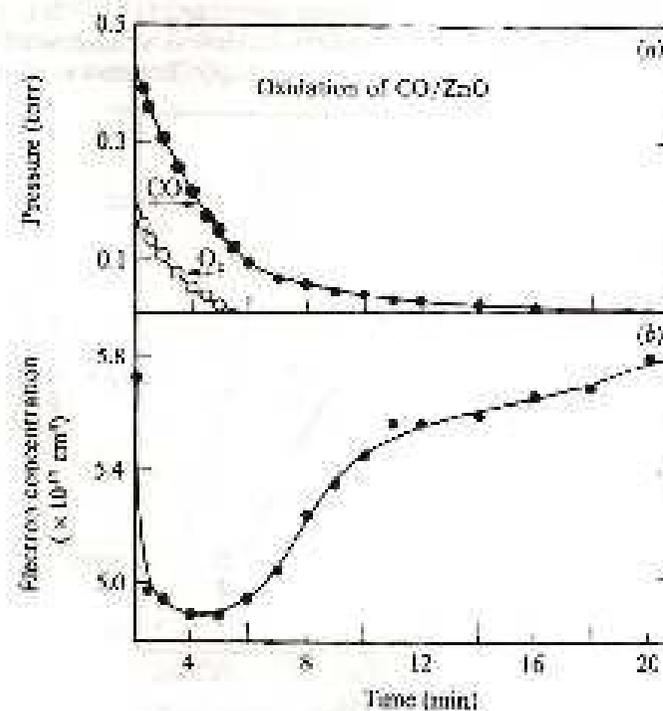
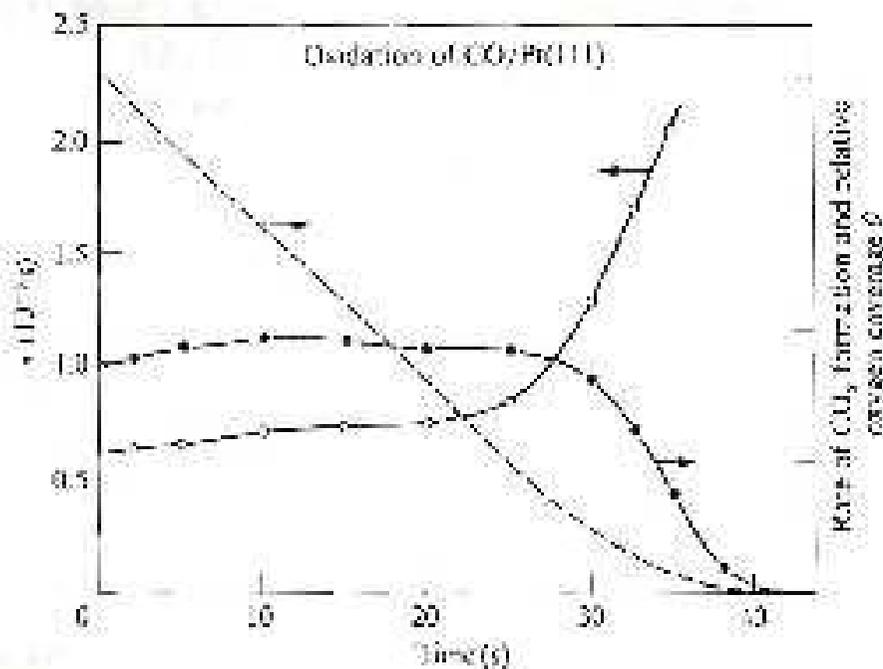
(Campbell, Ertl, Kuipers & Segner 1980 J. Chem. Phys. 73, 5862)

N.B. Ertl gewann 2007 Nobelpreis fuer Chemie

"for his studies of chemical processes on solid surfaces".



CO- Oxidation auf Oberflaechen



→ auf Pt(111)
→ auf ZnO

LH –mechanismus;
ER - mechanismus

Heterogene Katalyse

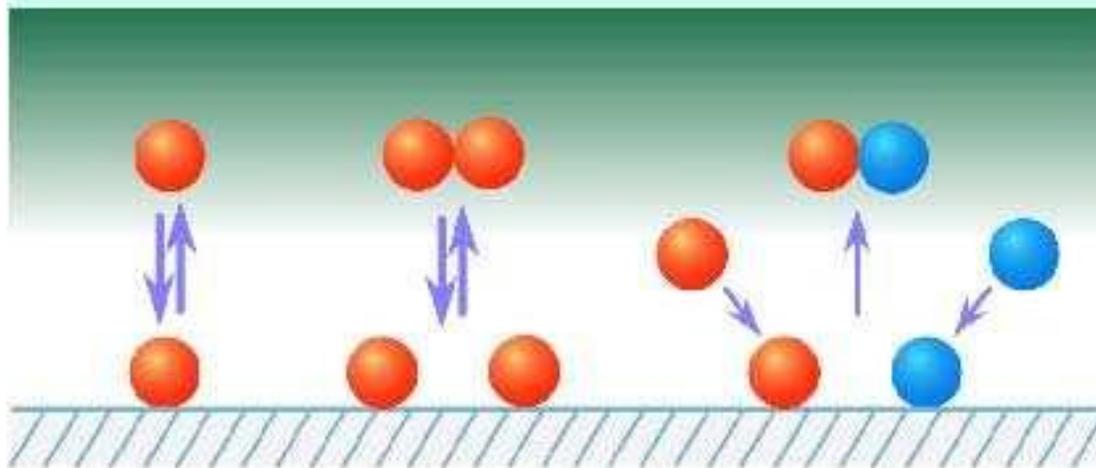


i: reactants

j: products

Steady-state reaction rate:

$$\frac{dn_i}{dt} = r = f(p_i, p_j, T, \text{catalyst})$$



The sales top ten of pharmaceutical drugs

Drug	Global Sales 2004 \$ billions	Active ingredient(s)	Form of active ingredient(s)	Therapy class
Lipitor	12.0	Atorvastatin	Single enantiomer	Cholesterol reducer
Zocor	5.9	Simvastatin	Single enantiomer	Cholesterol reducer
Plavix	5.0	Clopidogrel	Single enantiomer	Antithrombotic
Nexium	4.8	Esomeprazole	Single enantiomer	Antiulcerant
Zyprexa	4.8	Olanzapine	Achiral	Antipsychotic
Norvasc	4.8	Amlodipine	Racemate	Antihypertensive
Seretide/Advair	4.7	Salmeterol	Racemate	Bronchodilator
		Fluticasone	Single enantiomer	Anti-inflammatory
Erypo	4.0	Epoetin alpha	Protein	Red blood cell Stimulant
Ogastro	3.8	Lansoprazole	Racemate	Antiulcerant
Effexor	3.7	Venlafaxine	Racemate	Antidepressant
TOTAL	53.5			

Source: Chemical & Engineering News, Sep 2005

