

### 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



## 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



## Struktur der Oberflaeche

---

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



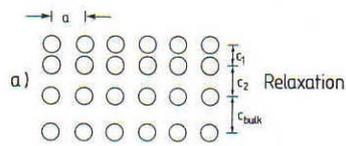
## Oberfläche als Störung

Die Oberfläche stellt eine starke Störung dar

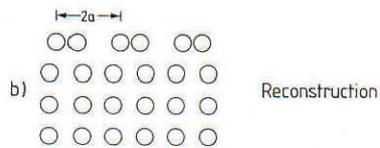
- ⇒ fehlende Bindungen (dangling bonds)
- ⇒ unkompensierte Kräfte ⇒ Verschiebungen
- ⇒ geänderte elektronische Zustände
- ⇒ Geänderte mechanische, chemische und elektronische Eigenschaften

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

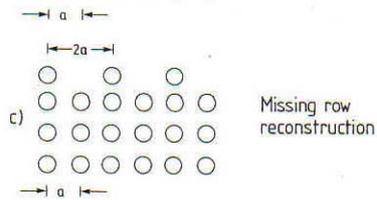
# Rekonstruktion, Relaxation



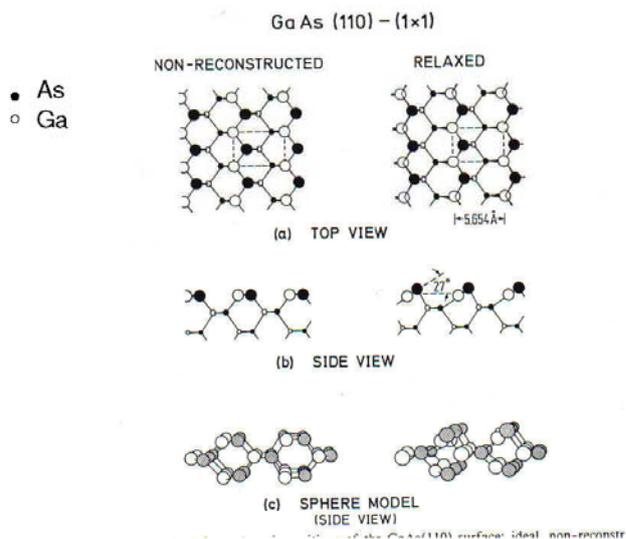
Relaxation: Veränderung der Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche



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



## GaAs(110)1x1



# Beispiele von Relaxationen

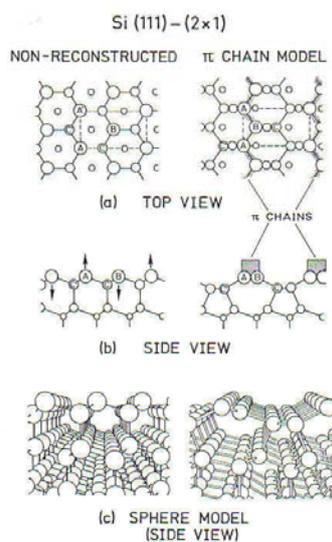
Relaxation nach aussen:

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

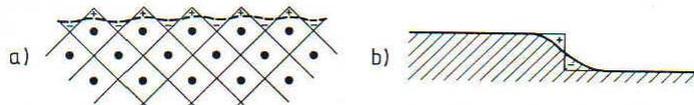
Relaxation nach innen:

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

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

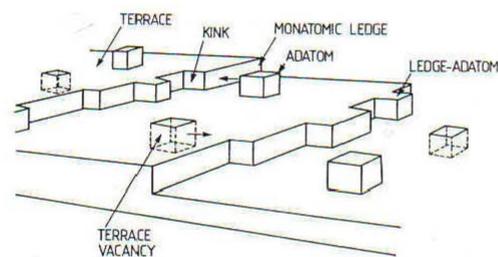


## Bildung eines elektronischen Oberflächendipoles



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



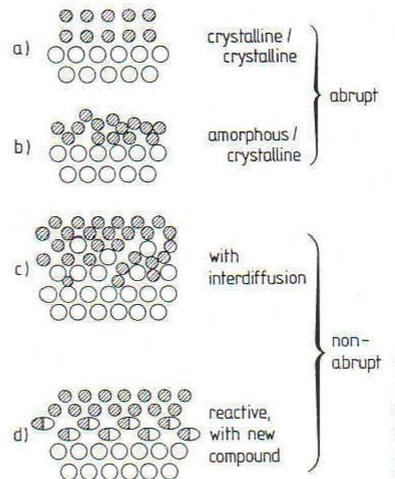
Ähnlich wie im Bulk ist der thermodynamisch stabilste Zustand (Einfluss der Entropie) nicht ein idealer Einkristall, sondern beinhaltet eine Verteilung von Defekten.

## 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

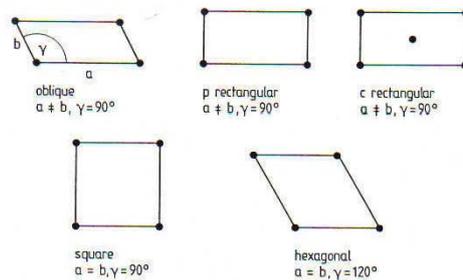


Fig.3.9. Five possible two-dimensional (2D) Bravais lattices

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:

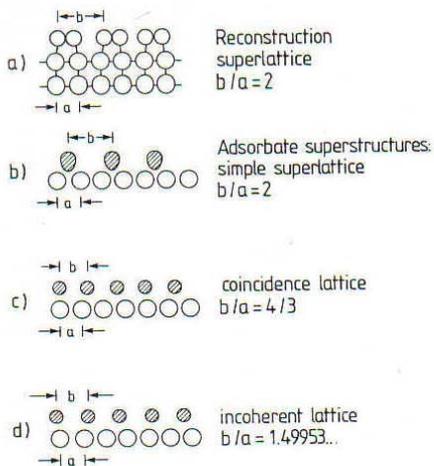
$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2$$

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

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

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

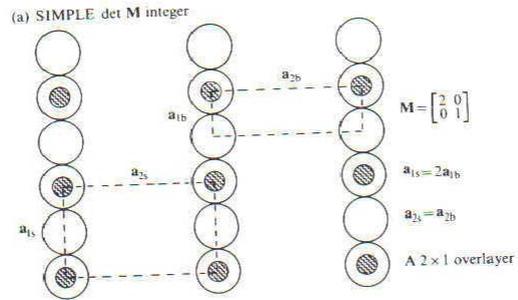
## Mögliche Überstrukturen (superstructures)



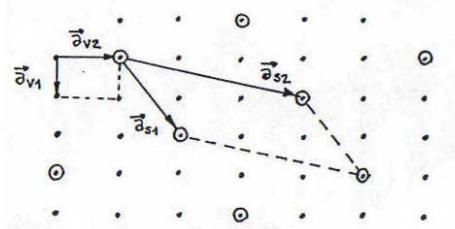
$$\det \mathbf{M} = \left| \frac{\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2} \right|$$

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

# Einfache Überstruktur



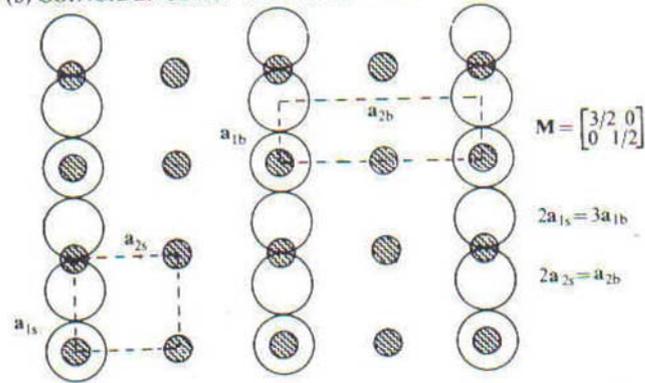
# Einfache Überstruktur



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

# 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

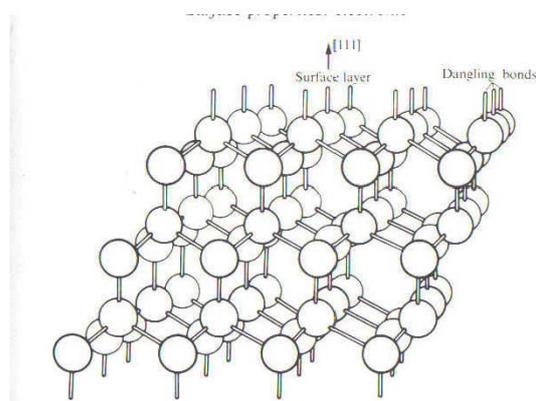
-Rekonstruktionen von Metallen

Ir, Pt, Au (110)2x1 „missing row“

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

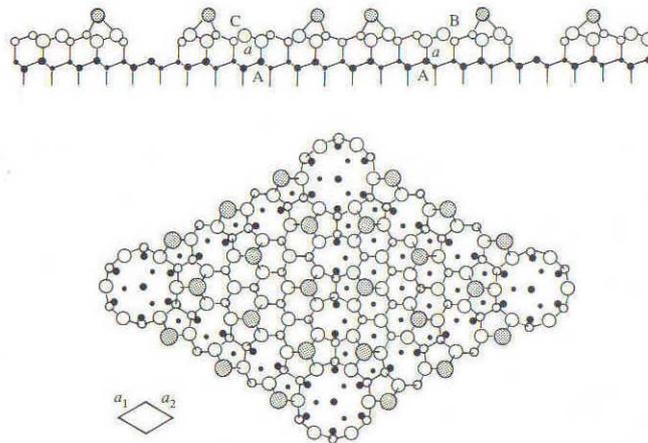
W(001) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$  R45°

## (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:

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

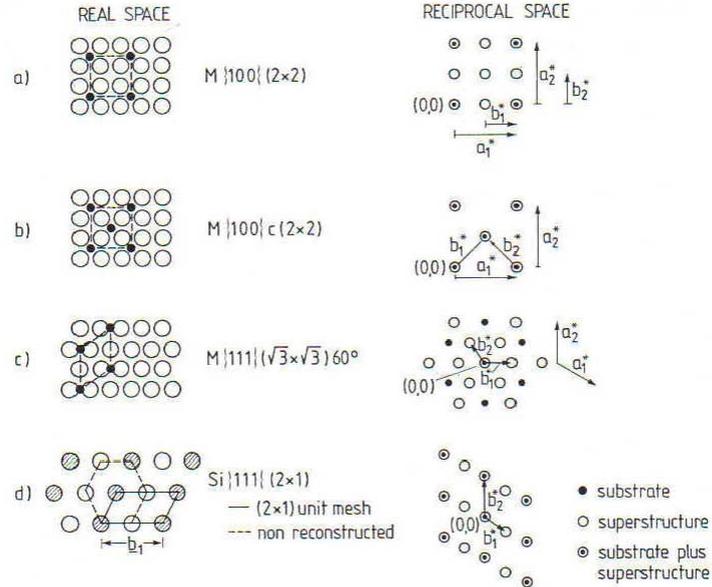
Der Übergang vom Substratgitter zum Oberflächengitter:

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

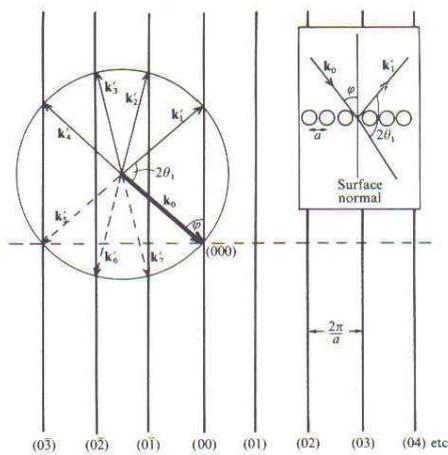
$\mathbf{M}^* = (\mathbf{M}^{-1})^T$  ist transponierte, inverse Matrix mit

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

# 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)

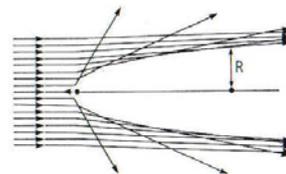
Low Energy Ion Scattering (LEIS): 1-5keV  
Medium Energy Ion Scattering (MEIS): 5-50keV  
High Energy Ion Scattering (HEIS): 50keV-5MeV  
auch Rutherford Back Scattering (RBS) genannt

Bei 2MeV beträgt die de Broglie Wellenlänge  $\lambda \approx 10^{-4} \text{Å}$   
⇒ 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<sup>++</sup>-Ionen  
Streuung ergibt Schatten-Kegel

# Rutherford Back Scatterings (RBS)

Rutherford Wirkungsquerschnitt:

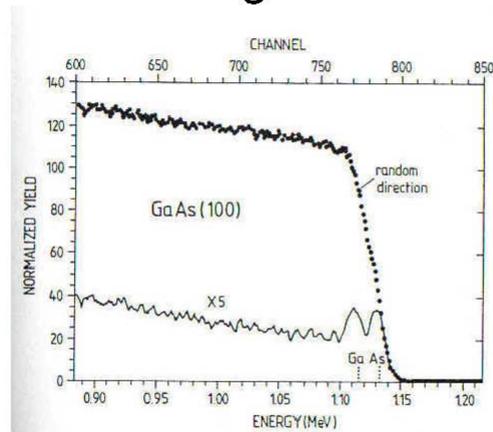
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{8\pi\epsilon_0 E_1} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2} - 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + o \left( \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^4 \right)$$

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)

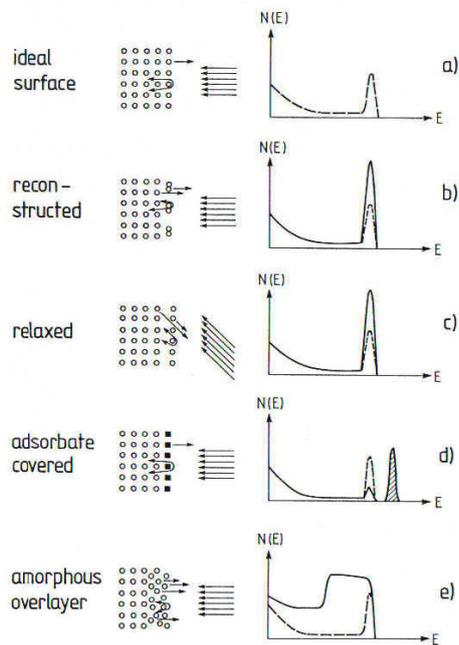
Der Wirkungsquerschnitt beträgt dann: 
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} (180^\circ) = 3 \cdot 10^{-8} \text{Å}^2$$

## Ionenstreuung auf GaAs(100)



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

# Ionenstreuung



# Molekularstrahlerzeugung (molecular beam evaporation)

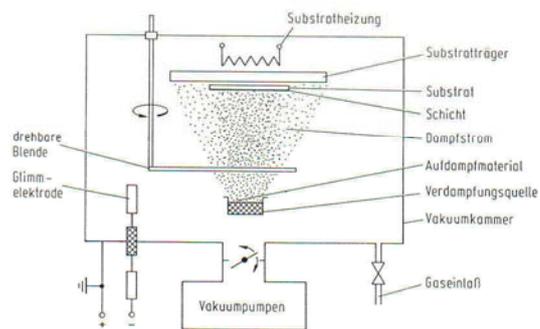


Abb. 5.1. Schema der Bedampfung im Hochvakuum

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

## Dampfdruckkurven

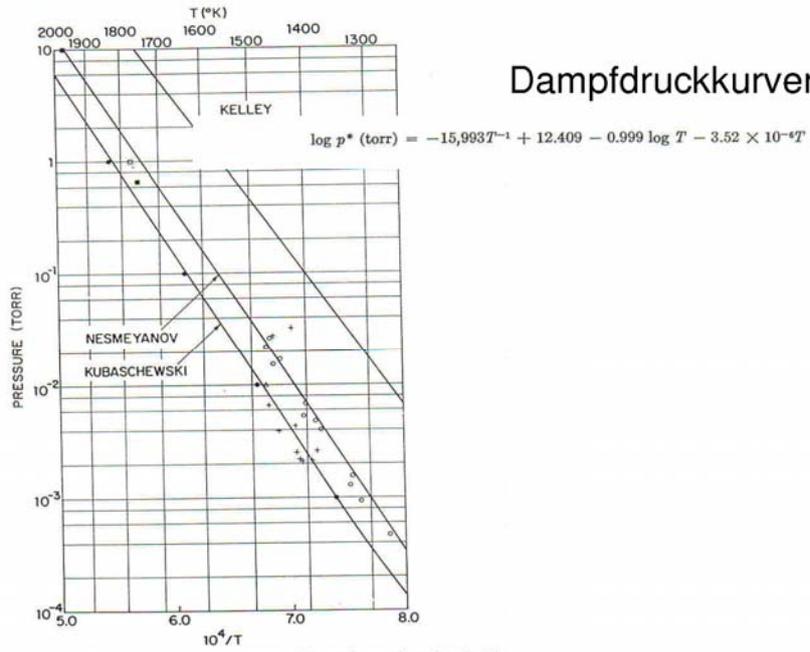
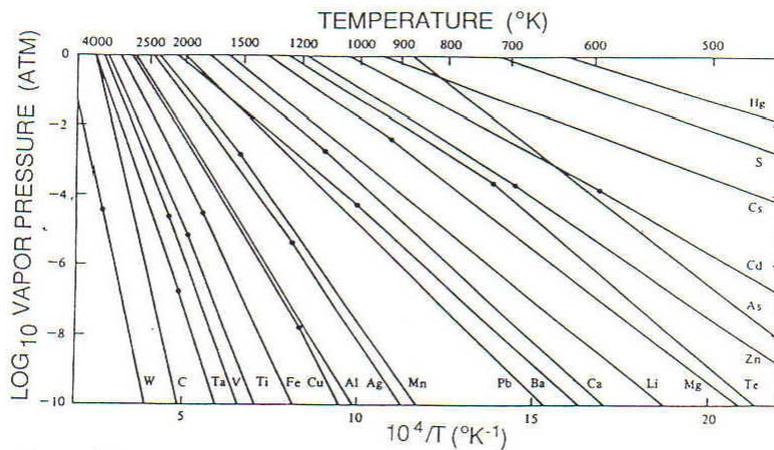


Fig. 1 Vapor pressure of liquid aluminum as measured by various authors (symbols), according to different vapor-pressure equations (lines), and tabulated by Honig (full circles).

## Verdampfen von Elementen



# Verdampfen von Verbindungen

Evaporation without dissociation	$MX(s \text{ or } l) \rightarrow MX(g)$	SiO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> GeO, SnO, AlN CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub>	Compound stoichiometry maintained in deposit
Decomposition	$MX(s) \rightarrow M(s) + (1/2)X_2(g)$	Ag <sub>2</sub> S, Ag <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> partial pressure (reactive evaporation)
b. Oxides	$MO_2(s) \rightarrow MO(g) + (1/2)O_2(g)$	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	

Note M = metal, X = nonmetal.

# Verdampfungsquellen

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

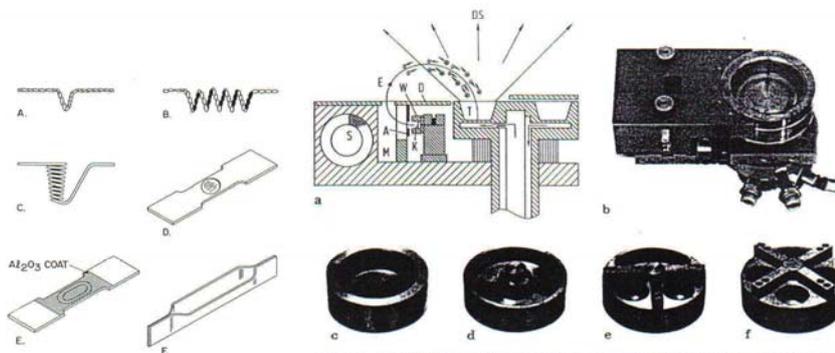


Abb. 5.8 a-f. Elektronenstrahl-Verdampfer in transversaler (270°-) Bauweise. a Schema; A Anode, K Kathode, W Wehnelblende, S Spule, M Polschube, D Deckplatte, E Elektronenstrom, DS Dampfstrom, T Tiegel mit Aufdampfmaterial; b Elektronenstrahl-Verdampfer, Typ Balzers ESQ 200; c Topftiegel; d Rinnentiegel; 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 Widerstandssofen 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: 0.001-10Å/s

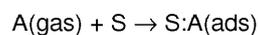
Die Raten werden mit einm Quarz-Dickenschichtmessgerät bestimmt



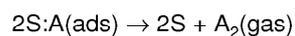
## Adsorption/Desorption

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).

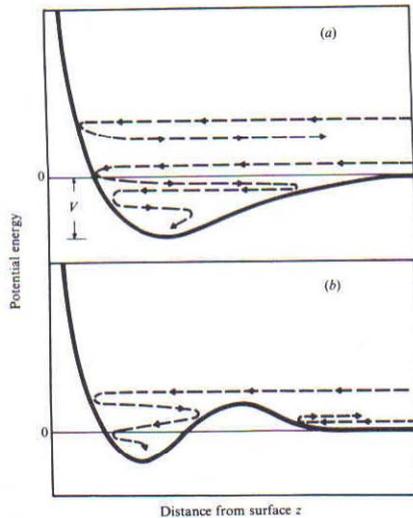
Wenn ein Gasatom oder Molekül  $A(\text{gas})$  auf einem Substrat  $S$  gebunden wird:



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



# Adsorption/Desorption

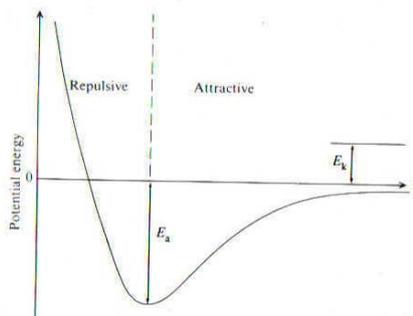


Was geschieht mit einem Atom/Molekül welches aus der Gasphase auf der Oberfläche landet?

(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)

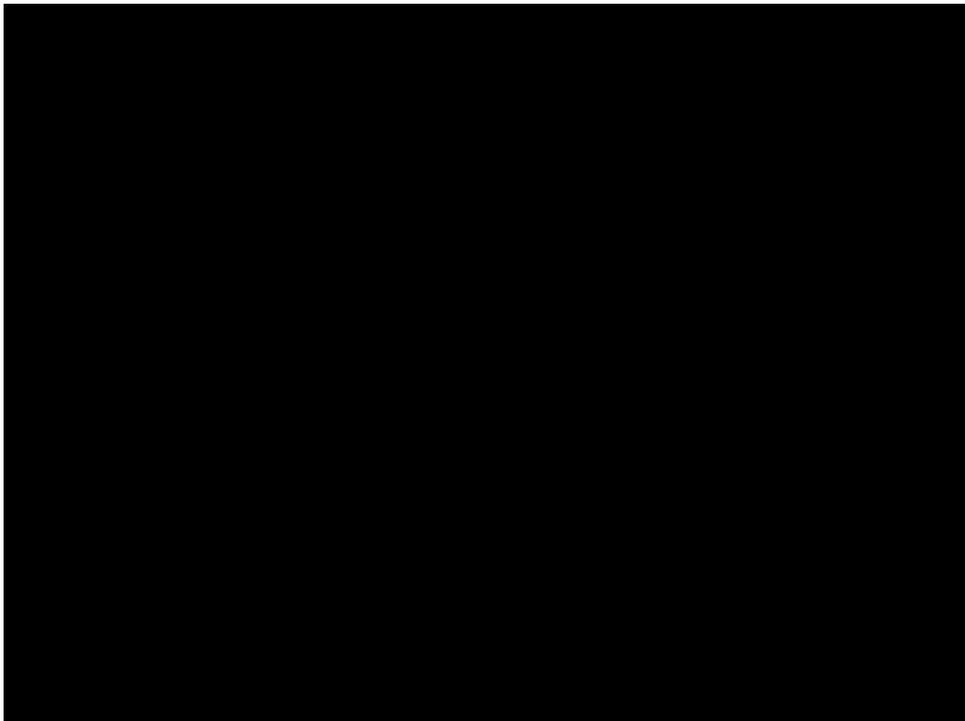
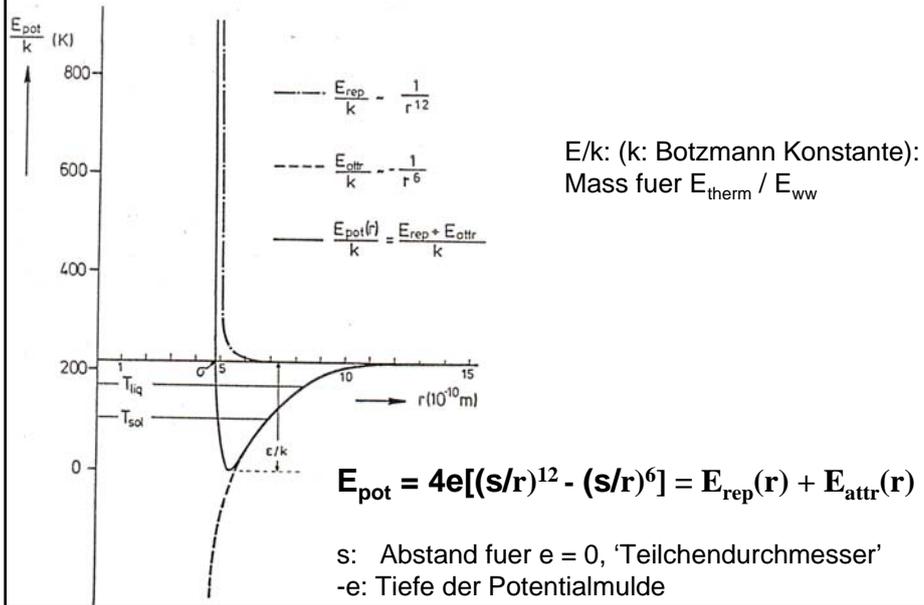
$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

Physisorption:  
Typ.: 50meV-0.25eV

Bsp.: He, Ne, CH<sub>4</sub> auf diversen Oberflächen

# Lennard – Jones Potential

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



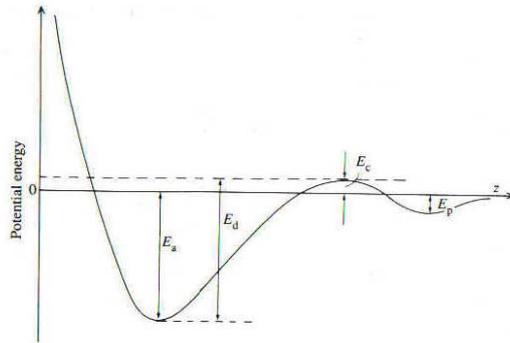
## Wiederholung

- Rekonstruktionen
- Kristall = Gitter „+“ Basis (3D und 2D)
- Gitter: Mathematik im 3D / 2D Punktraum
- Basis: Anordnung der Atome / Molekuele im Gitter
- Oberflaeche: Symmetriebruch → Komplexitaet, Chiralitaet (!)
- Reziprokes Gitter (3D und 2D)
- Wood Notation: Abbildung von tats. Oberflaechenstruktur auf 3D (bulk) Gitter

## Wiederholung II

- Ionenstreuung → Rekonstruktionen und Relaxationen
- Dampfdruck / Verdampfung (Quelle und Vakuumproblem)
- Adsorption / Desorption
  - a) Physisorption – VdW / Lennart Jones
  - b) Chemisorption

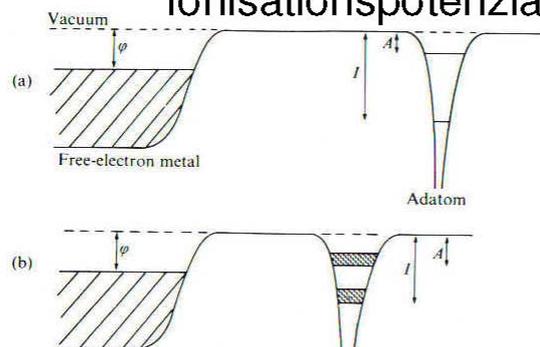
# Chemisorption



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 → Bänder**

# Chemisorption und Ladungstransfer

## Fall 1:

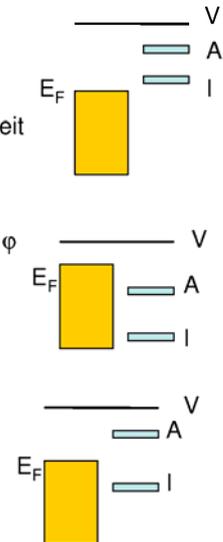
Ionisationsenergie  $I$  des Adatoms ist kleiner wie die Austrittsarbeit  $\phi$  des Metalls  $\Rightarrow$  Adatom gibt Ladung ans Metall ab  
 Z.B. Cs ( $I=3.87\text{eV}$ ) und Wolfram ( $\phi\approx 4.5\text{eV}$ )

## Fall 2:

Elektronenaffinität  $A$  des Adatoms ist grösser wie Austrittsarbeit  $\phi$  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.

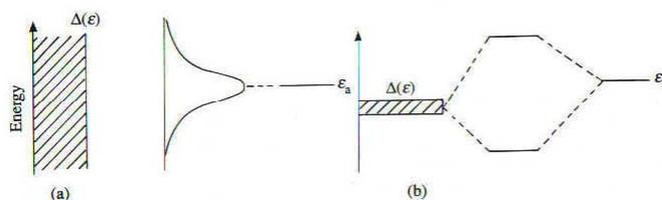


# Theorie der Chemisorption

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.

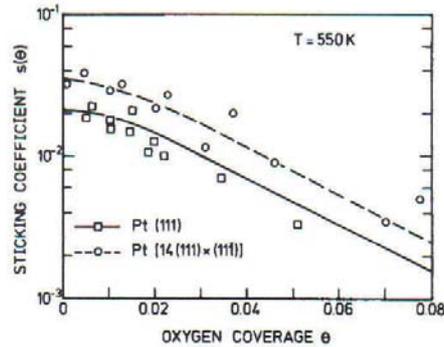
Bsp.: schwache Chemisorption: Sauerstoff auf Aluminium

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

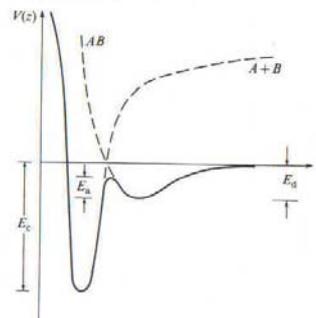
Table 7.1. Experimental values of sticking probabilities of gases on single-crystal surfaces

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

# Precursor-Zustand

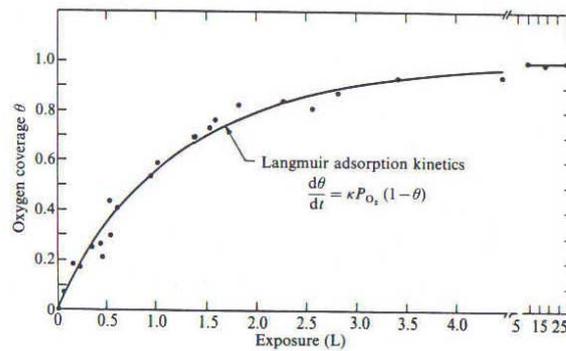
Adsorptionswahrscheinlichkeiten (sticking coefficients) sind erstaunlich klein.  
 Erklärung durch Lennard Jones: J. Lennard-Jones, Trans. Faraday. Soc. 28, 333 (1932).  
 Es wird angenommen, dass sich das Molekül zu Beginn in einem Precursor-Zustand befindet.  
 Es existiert somit eine Aktivierungsenergie. 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.



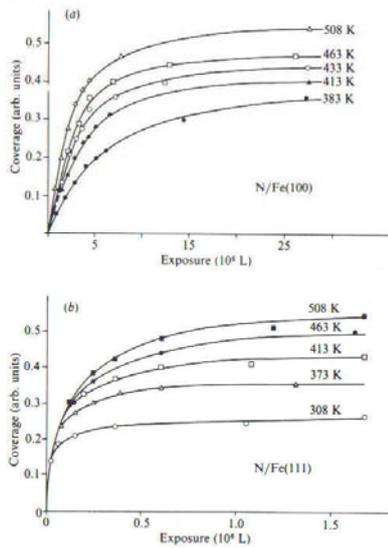
# Adsorptions-Kinetik

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  $\propto(1-\theta)$

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).



## Adsorptionskinetik

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  $K < 1$

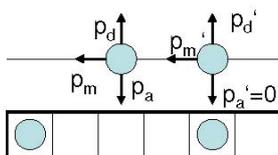
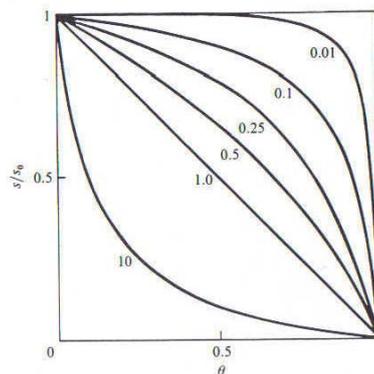
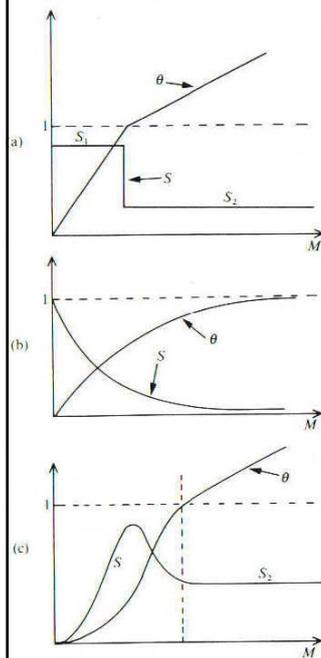


Fig. 14.6 Plot of  $s/s_0$  as a function of the parameter  $K$  in the precursor model of adsorption (Kisliuk, 1957).



## Sticking coefficient $S$ und Bedeckung $\theta$ als Funktion der Exposition (Langmuir)



Mögliche Szenarien:

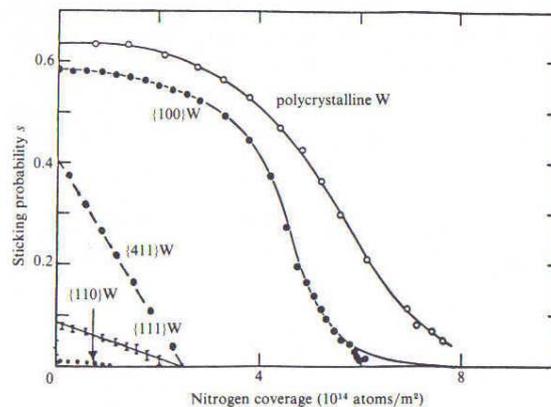
a) Konstantes  $S_1$  bis Monolayer absorbiert. Dann  $S_2$  für Adsorbat auf Adsorbatlayer. Z.B. Silber auf Nickel

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)

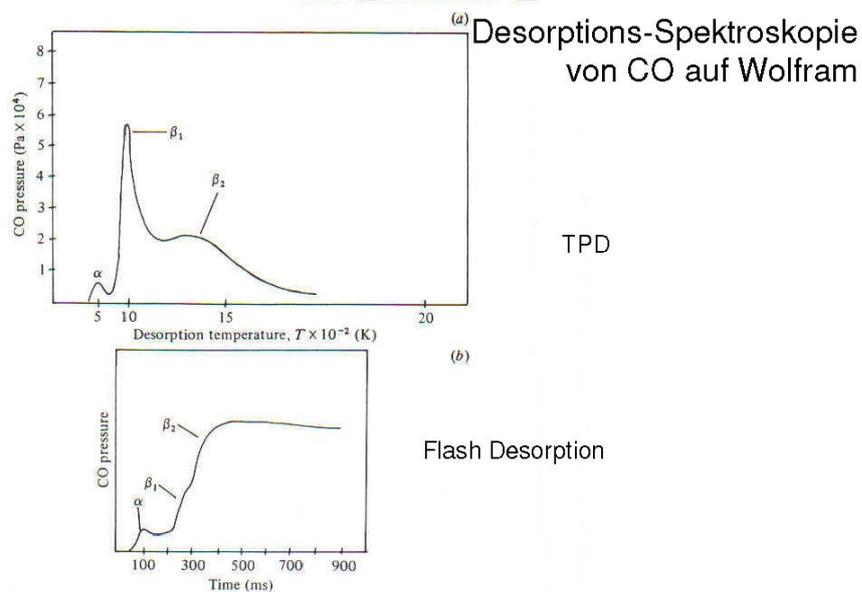
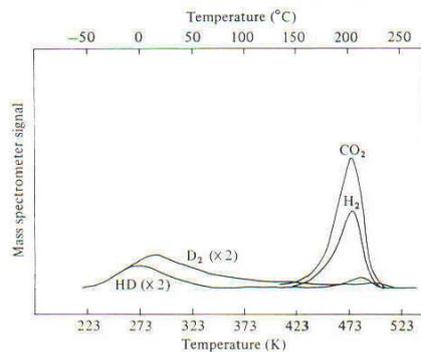
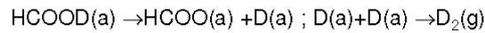


Fig. 5.1 Comparison of (a) thermal desorption and (b) flash desorption curves showing the  $\alpha$ ,  $\beta_1$  and  $\beta_2$  states of CO on W (Goymour & King, 1973; Ehrlich, 1961b).

# Isotopengemisch

Wird ein Isotopengemisch (z.B. O<sub>2</sub>-Gas mit <sup>16</sup>O<sub>2</sub> und <sup>18</sup>O<sub>2</sub>) benutzt, kann entschieden werden ob das Molekül während dem Adsorptions/Desorptionszyklus dissoziiert. Ist dies der Fall beobachtet man anschließend <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O.

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

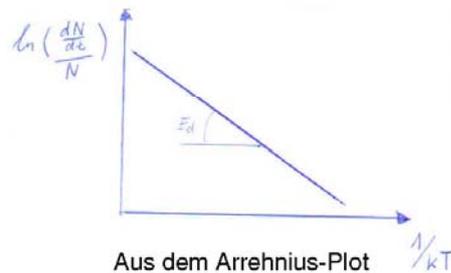


# Desorption 1. Ordnung

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



Aus dem Arrhenius-Plot kann Desorptionsenergie bestimmt werden.

## Desorptionskurven H auf W(100)

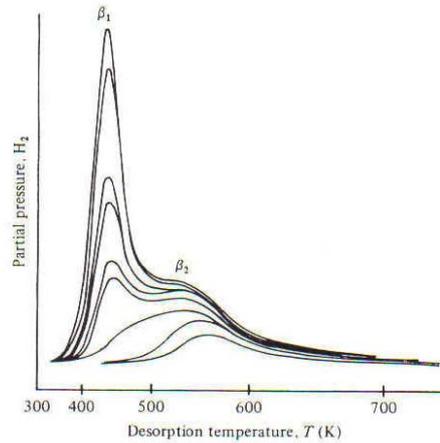


Fig. 5.3 Thermal desorption curves for H on W(100) showing the  $\beta_1$  and  $\beta_2$  states. Each curve corresponds to a different initial coverage (Madey & Yates, 1970).

## 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.

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

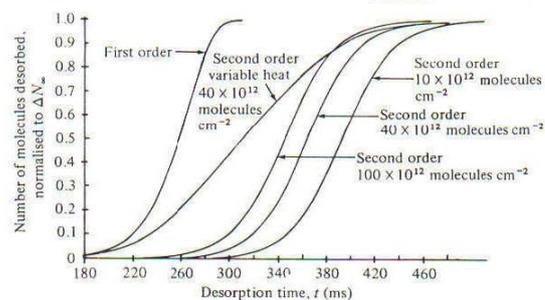
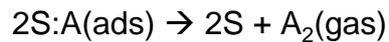
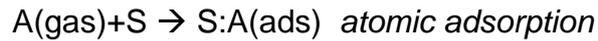


Fig. 5.2 Evolution curves for the first- and second-order desorption with the same activation energy, and identical heating curves (Ehrlich, 1961c).

## adsorption / desorption kinetics / dynamics

- Adsorption can be treated like a chemical reaction:



*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: