

Vorbesprechung

- Vorlesungszeit / Konflikte
Di 10.15 – 12.00
- Daten Pruefung / Exkursion
- Uebungen / 2 Woeentlich 2 Stunden
Mo 16.15 – 18.00
- Pruefungsfragen ueber Inhalt der Vorlesung,
aehnlich wie in Uebungen
- Vorloesen von Uebungsaufgaben
- Benotung

Uebungen 12.30 – 14.00 (hier)

- Jan Girovski (Koordinator)
jan.girovski@psi.ch
- Frank Freitag
frank.freitag@unibas.ch
- Matthias Braeuninger
matthias.braeuninger@unibas.ch
- Tatjana Haehlen
tatjana.haehlen@psi.ch



Oberflaechenphysik

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

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



Literatur 'Surface and Interface Science'

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

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



Literatur 'Surface and Interface Science'

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



Links

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



Repetition Vakuumtechnik

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



NANOSCALE PROCESSES ON INSULATING SURFACES

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

.....

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

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



NANOSCALE PROCESSES ON INSULATING SURFACES

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

Contents:

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



Wissen-schaft

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



Oberflächenphysik: Das "weiss" Wikipedia

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



Verfahren der Oberflächenphysik

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



Das weiss Wikipedia "so schnell" nicht

Oberflächenwissenschaften

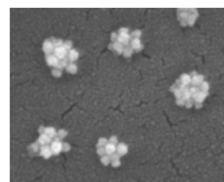
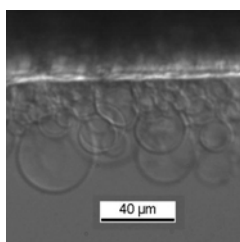
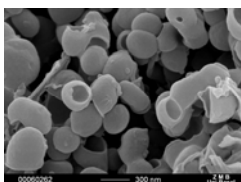
- Oberflächenchemie (Katalyse, Korrosion, Brennstoffzellen)
- Oberflächenphysik (Diffusion, viele Experimentelle und Theoretische Methoden)
- Nanowissenschaften (Nanostrukturen)
- Grenzflächenwissenschaften (Kolloide, Membranen, ...)
- Elektrochemie (Batterien, Korrosion,
- Oberflächentechnik (Biokompatible Materialien, Klebetechnik, Lithographie, Sensoren, Haftung, Reibung, ...)
- Halbleiterschaltungstechnik, 'Mikro'-- Technik
- ...

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



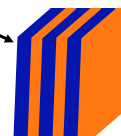
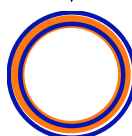
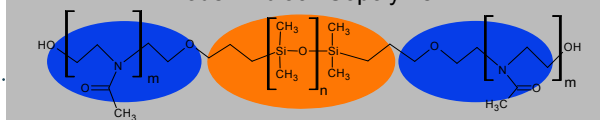
Polymer Vesicles and Membranes with Highly Selective Permeability

Wolfgang Meier
Department of Chemistry
University of Basel

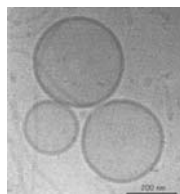


Autonomous Swiss Federal Institute of Technology Research

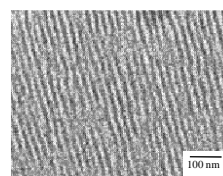
Model Triblock Copolymer



Nanotubes



Vesicles
Containers



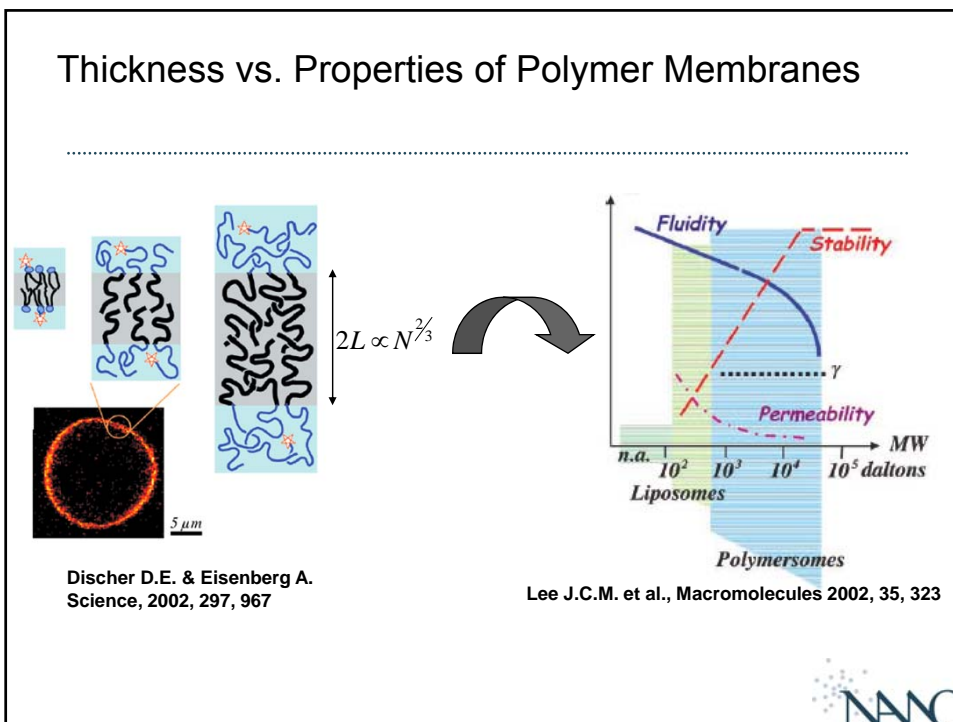
Lamellar Gels

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

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

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

Thickness vs. Properties of Polymer Membranes

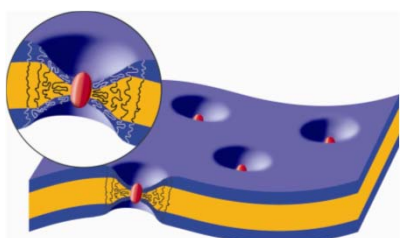


Block Copolymer Membranes as Mimics of Biological Membranes

Block Copolymer Membranes with Inserted Membrane Proteins



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



- Polymer chains can be compressed (increase in the local surface energy but decrease in the stretching energy!)
- Polydispersity allows small chains to segregate around a membrane protein

Pata et al. *Biophysical Journal*, 2003, 85 (3), 2111

Block Copolymer Membranes as Mimics of Biological Membranes

Zur Anzeige sind der QuickTime™
Datenkompressor „H.264 (Advanced Video Coding)“
benötigt.

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

Block Copolymer Membranes with Inserted Membrane Proteins

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

- Polymer chains can be compressed (increase in the local surface energy but decrease in the stretching energy!)
- Polydispersity allows small chains to segregate around a membrane protein

Pata et al. *Biophysical Journal*, **2003**, 85 (3), 2111

The Nanoreactor

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

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

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

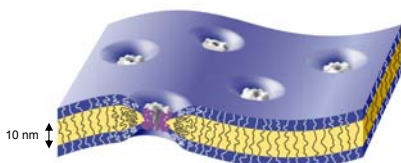
Cell-specific integration of artificial organelles
N. Ben-Haim et al, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1368

Polymer Membranes with Controlled Water Permeability

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

Insertion of Aquaporins

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



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

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

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

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

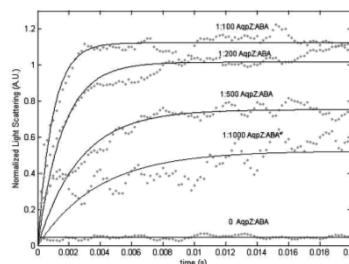
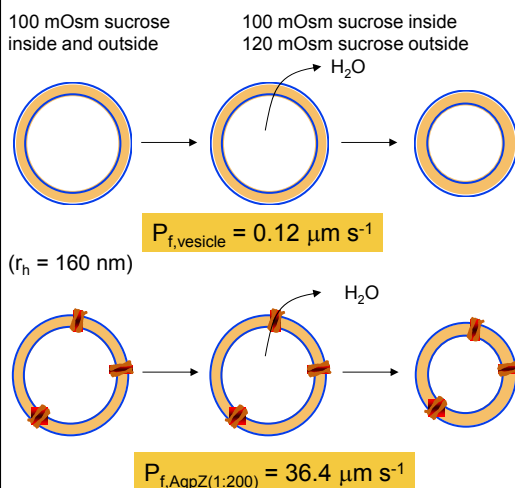
Model System: Aquaporin Z from *E. Coli* 10 additional His residues at the N terminus

Reconstitution of Aquaporin Z in PMOXA₁₅PDMS₁₁₀PMOXA₁₅ Vesicles

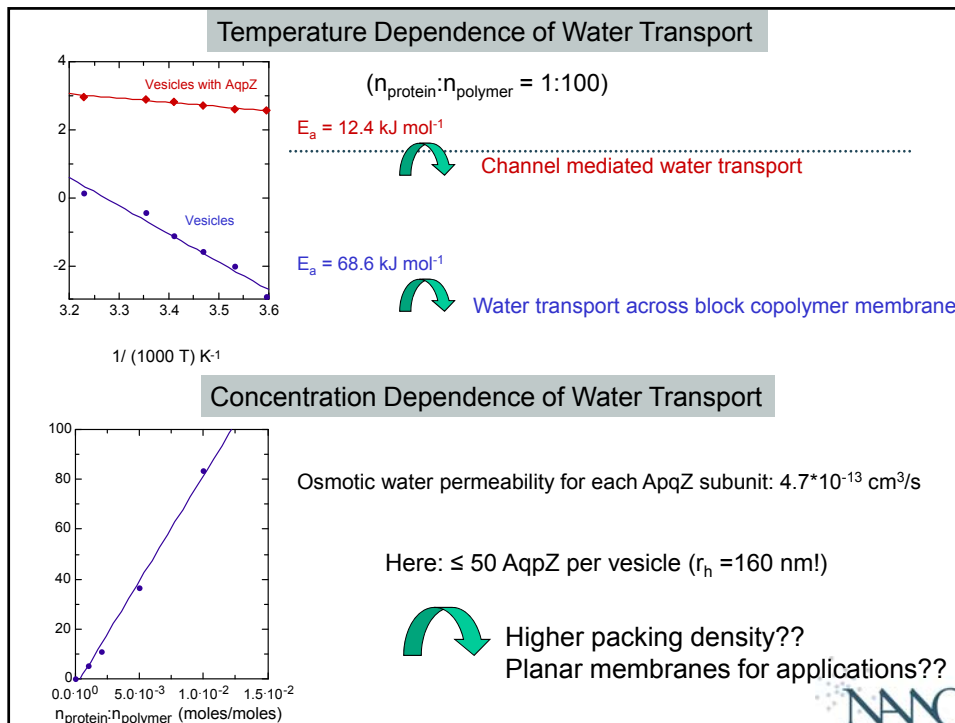
Membrane permeability can be determined from the increase in scattered light intensity ($\frac{\Delta I}{I_0} \propto \frac{\Delta R}{R_0}$) as a response to a step change in external osmolarity

$$P_f = \frac{k}{(S/V_0)} V_w \Delta_{osm}$$

Milon et al. *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 859, 1
 Borgnia et al. *J. Mol. Biol.* **1999**, 291, 1169



Water permeability can be considerably enhanced in the presence of AqpZ!

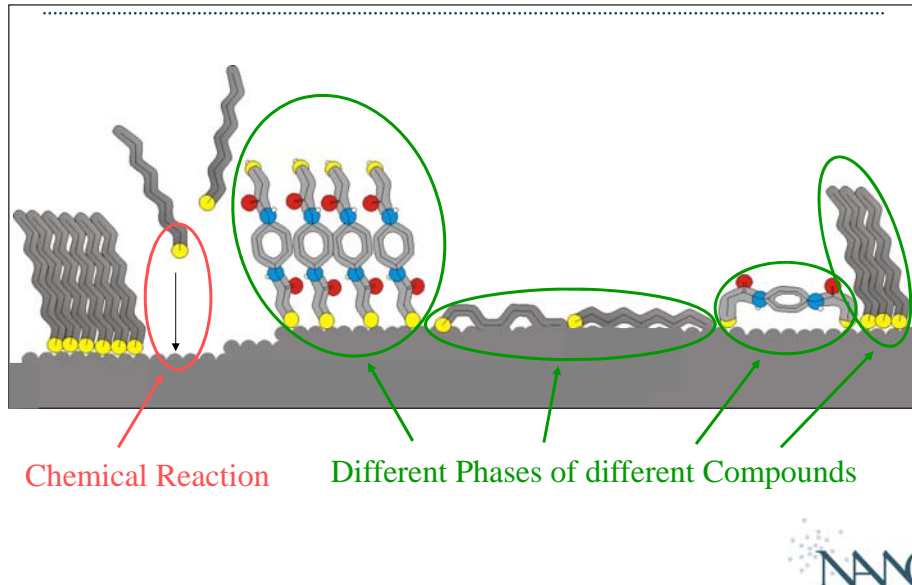


Oberflächenphysik: Historische Aspekte I

Quelle: A. Zangwill 'Historical Sketch'

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

Bonding, Orientation and Mixing on the Surface



Oberflächenphysik: Historische Aspekte II

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

Oberflächenphysik: Historische Aspekte III

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



Oberflächenphysik: Historische Aspekte IV

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



Oberflächenphysik: Historische Aspekte V

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

GLEICHZEITIG ~1975

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



Technologie und Innovation

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

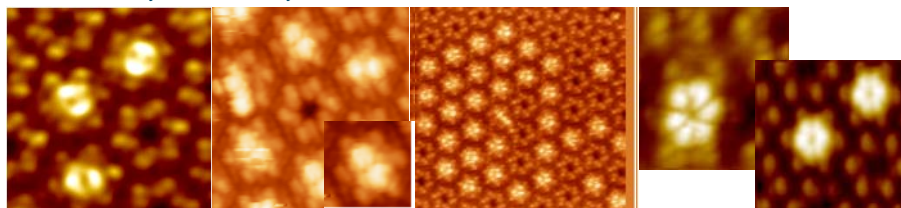


Molecular Rotors

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

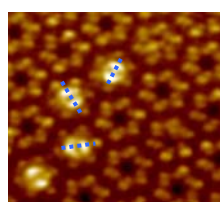
Temperature dependence

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

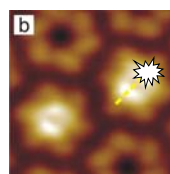
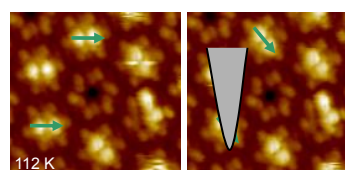
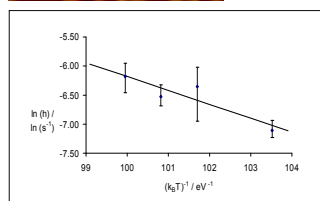


NANO

Supramolecular Multi-Position Device



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

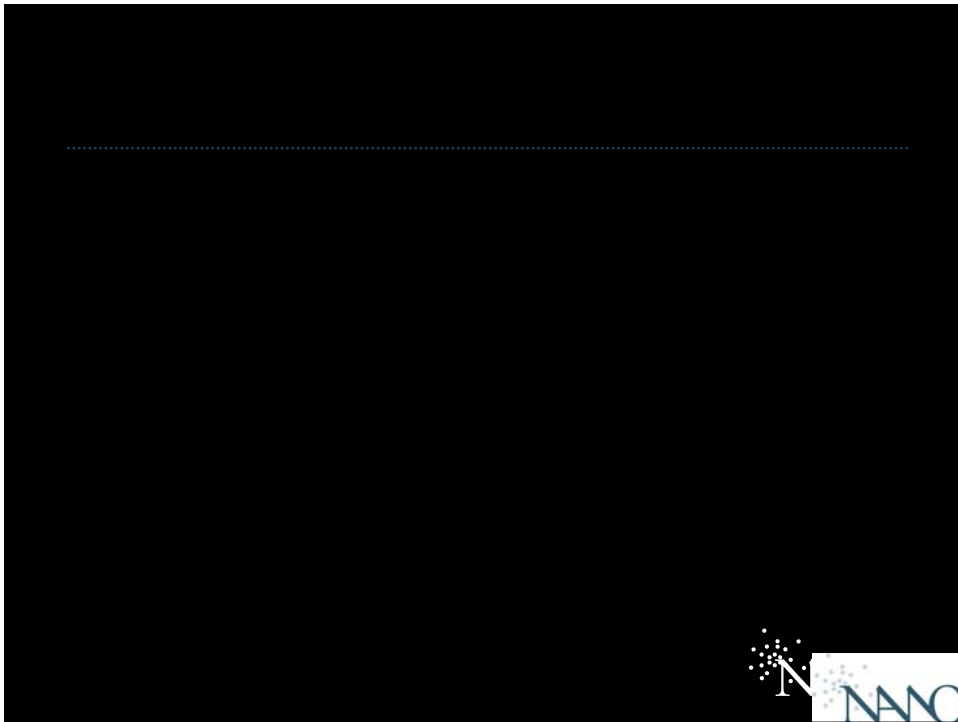


before after

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

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

NANO



Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'A'

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



Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'B'

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

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




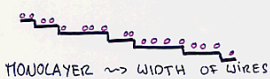
Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'


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




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

Sample preparation.  MIS-CUT ANGLE $\alpha \rightarrow$ STEP SPACING


Adsorbate deposition $\frac{1}{n}$ th MONOLAYER \rightsquigarrow WIDTH OF WIRES 

Annealing $T < T_s$  DIFFUSION \leftrightarrow

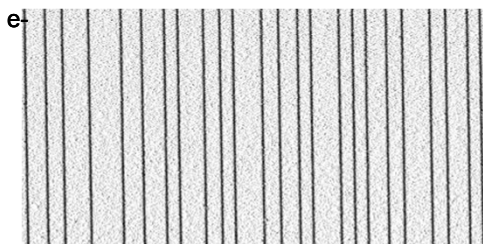
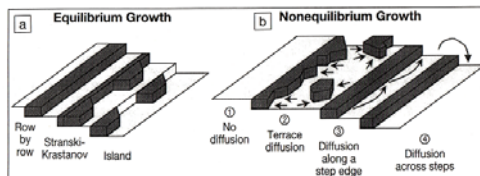
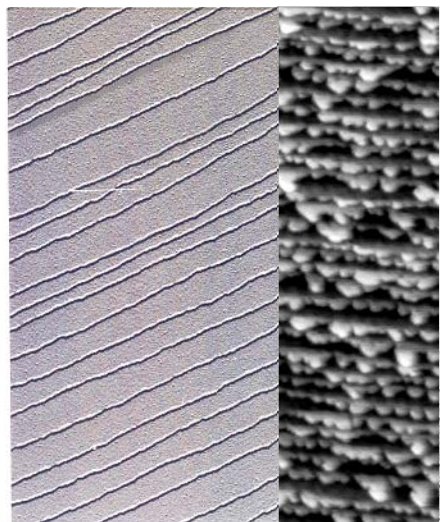
Annealing $T > T_s$  DIFFUSION $\leftrightarrow \uparrow$

CONTROLLING GROWTH KINETICS:

- Diffusion Anisotropy
- \rightsquigarrow Preferential Growth in certain Direction
- \rightsquigarrow Special Shapes of Grown Islands



'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



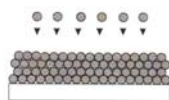
F. Himpsel, Th. Jung et al.
MRS Bulletin **24**, 20-24 (1999).



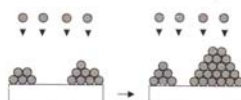
'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires jumping from 3D to 2D

Basic Growth Modes of Epitaxial Thin Films

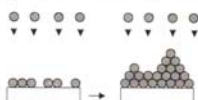
a) layer-by-layer growth



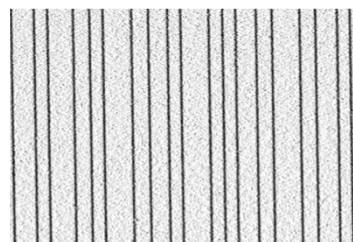
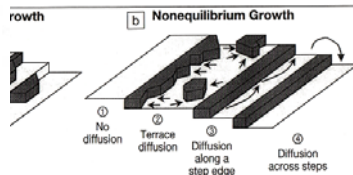
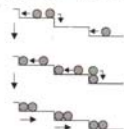
b) island growth



c) layer plus island growth



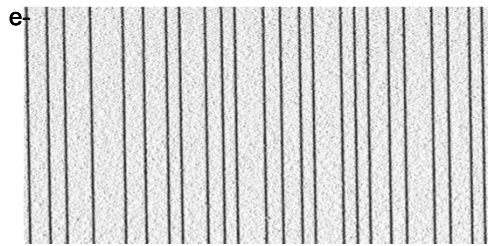
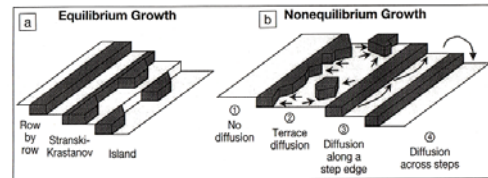
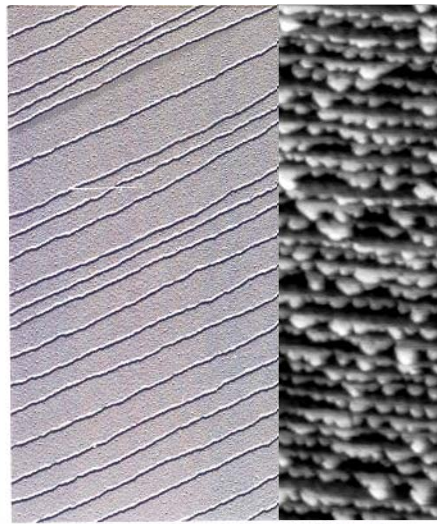
d) step flow growth ($l_T \ll l_D$)



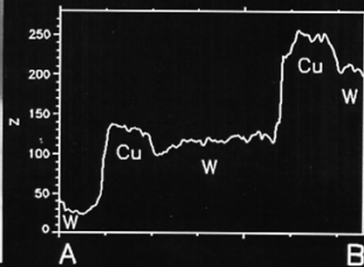
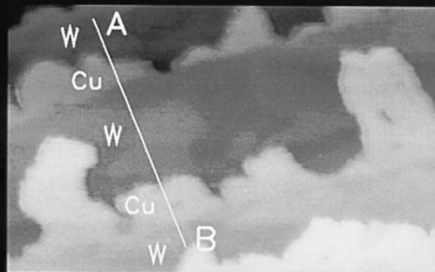
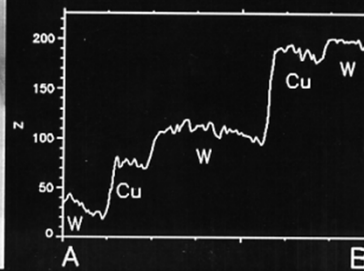
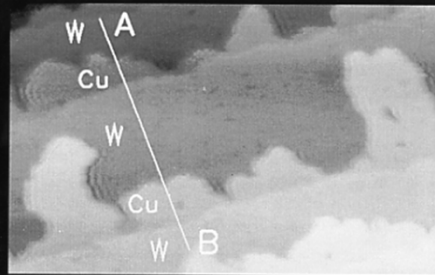
Th. Jung et al.
n **24**, 20-24 (1999).



'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



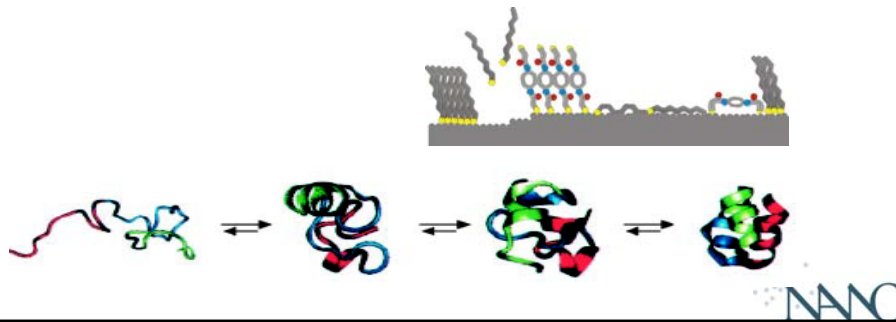
F. Himpsel, Th. Jung et al.
MRS Bulletin **24**, 20--24 (1999).



Molecular Self-Assembly

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

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



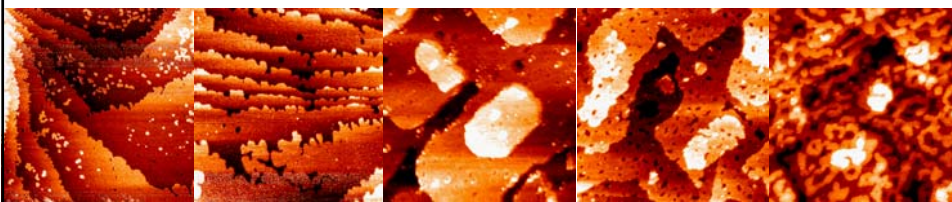
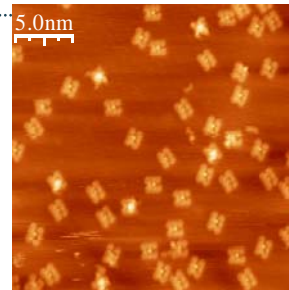
Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

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

Results: STM

Sample Characterization
with RT STM

MnTPPCI on Co(0001)



Co/Cu(100)

NANO

Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

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

NANO