

**24346-01+Vorlesung mit Übungen: Oberflächenphysik 4 KP**  
**Di, 10.00-12.00 wöchentlich verlegbar**

- .....
- Di, 21.02.2012 Fixing Dates, Intro to Vacuum Technology, Laboratory visit Basel (Toni Ivas, Sylwia Nowakowska, Roland Steiner)
  - Di, 28.02.2012 Fasnacht
  - Di, 06.03.2012 Introduction, Concepts Samples and Structure (Thomas Jung)
  - Di, 13.03.2012 Adsorption / Desorption (Thomas Jung)
  - Di, 20.03.2012 Electronic Properties and Surface Electron Spectroscopies: XPS/UPS, Auger, ARPES (Andriy Romanyuk)
  - Di, 27.03.2012 Diffusion and Growth (Thomas Jung)
  - Di, 03.04.2012 Electron Diffraction Methods, in particular RHEED, LEED (Bert Müller)
  - Di, 10.04.2012 Local Probes and Experiments I, STM, Inelastic tunneling and STS (Thomas Jung)
  - Di, 17.04.2012 X-ray Absorption Spectroscopy (Frithjof Nolting)
  - Di, 24.04.2012 Surface Magnetism XMCD / PEEM (Frithjof Nolting)
  - Di, 01.05.2012 Surface Optics, Kelvin Probe (Thilo Glatzel)
  - Di, 08.05.2012 Local Probes and Experiments II, AFM FIM (Thomas Jung)
  - Di, 15.05.2012 Applications of Surface Science in Industry (M. de Wild)
  - Di, 22.05.2012 Schlussprüfung (Jan Girovsky, Thomas Jung)
  - Di, 29.05.2012 Excursion (Thomas Jung)



## Uebungen 12.30 – 14.00 (hier)

---

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



## 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

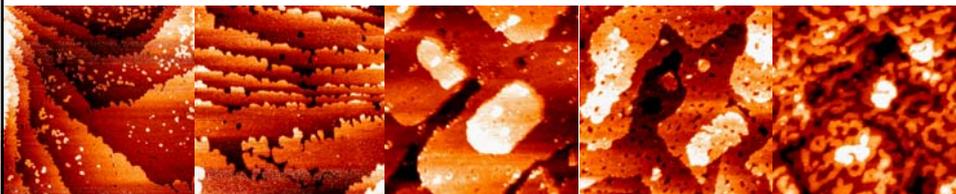
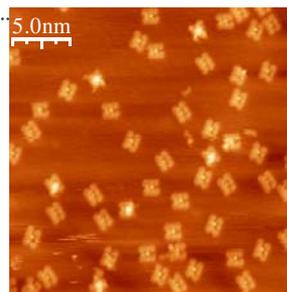


## Results: STM

---

Sample Characterization  
with RT STM

MnTPPCI on Co(0001)



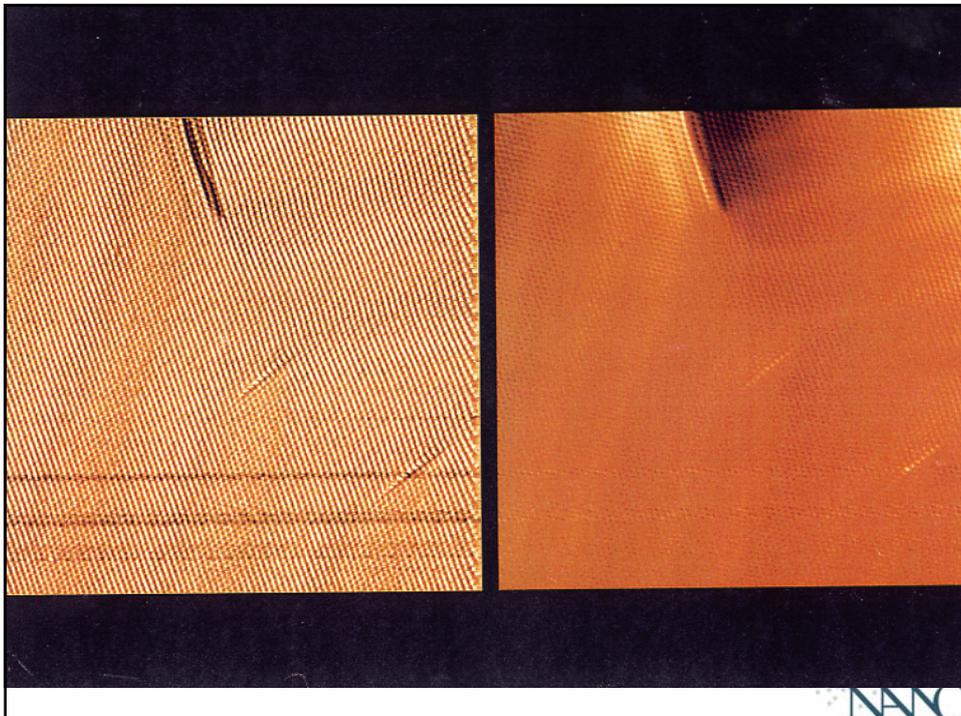
Co/Cu(100)



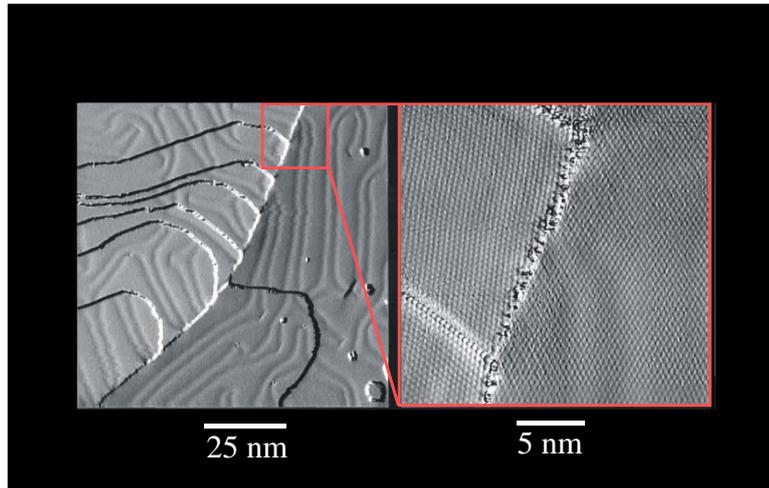
## Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

---

- 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](#)

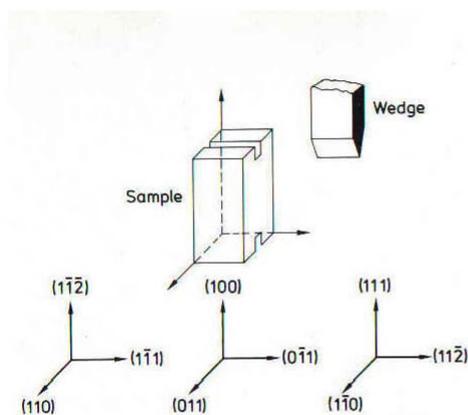


## Au(111): atomically clean terraces and surface reconstruction



NANO

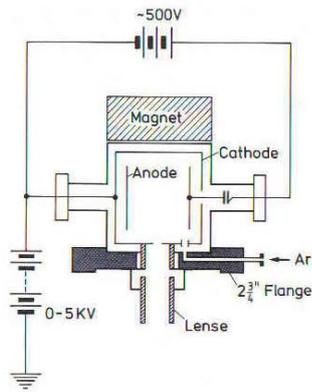
## Spalten von Kristallen



Drei mögliche Richtungen zur Spaltung von (110)-Flächen

Spalten von Kristallen:  
 Ionenkristalle wie NaCl und KBr (100)  
 Si und Ge: (111)  
 III-V-Halbleiter: (110)

# Sputtern



Ionen-Sputter-Kanone:

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

Das Magnetfeld vergrößert den Weg der Elektronen.

Die Linsen fokussieren die Elektronen

Typischerweise wird ein Druck von  $10^{-8}$  bis  $10^{-3}$  mbar verwendet.

Die Beschleunigungsspannungen sind im Bereich von 0-5kV. Mit Ionenströmen im  $\mu A$ -Bereich.

Für Metalle werden Zyklen von Sputtern und Annealen verwendet.

Bei Isolatoren und Halbleitern wird selten gesputtert (eher Spalten oder Aufdampfen)

## Struktur der Oberflaeche

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



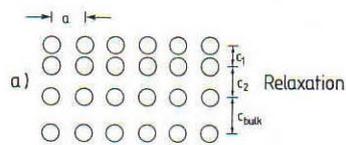
# Oberfläche als Störung

Die Oberfläche stellt eine starke Störung dar

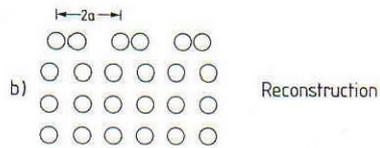
- ⇒ fehlende Bindungen (dangling bonds)
- ⇒ unkompenzierte Kräfte ⇒ Verschiebungen
- ⇒ geänderte elektronische Zustände
- ⇒ Geänderte mechanische, chemische und elektronische Eigenschaften

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

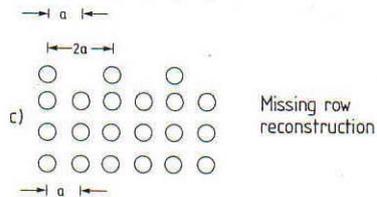
# Rekonstruktion, Relaxation



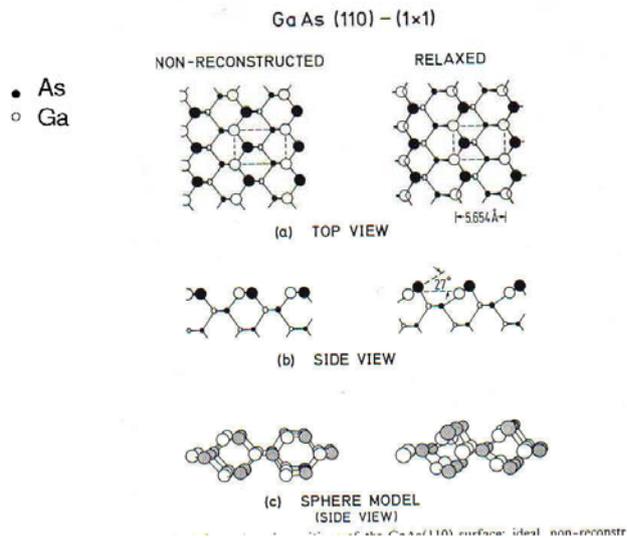
Relaxation: Veränderung der  
Gitterkonstante senkrecht zur  
Oberfläche



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



# GaAs(110)1x1



## Beispiele von Relaxationen

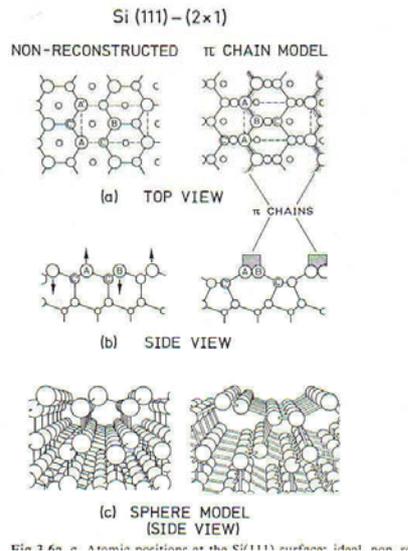
Relaxation nach aussen:

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

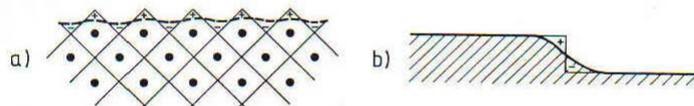
Relaxation nach innen:

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

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

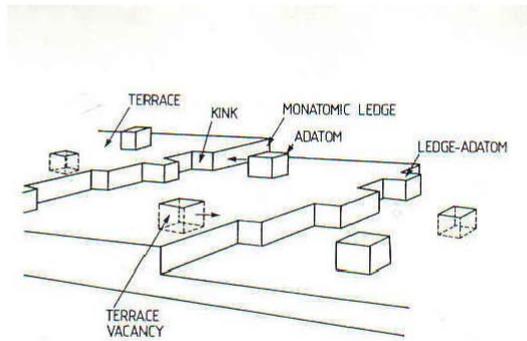


# Bildung eines elektronischen Oberflächendipoles



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



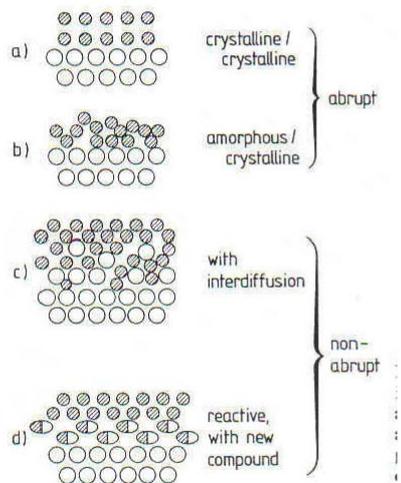
Ähnlich wie im Bulk ist der thermodynamisch stabilste Zustand (Einfluss der Entropie) nicht ein idealer Einkristall, sondern beinhaltet eine Verteilung von Defekten.

# 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

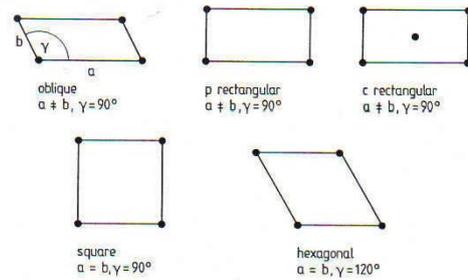


Fig.3.9. Five possible two-dimensional (2D) Bravais lattices

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:

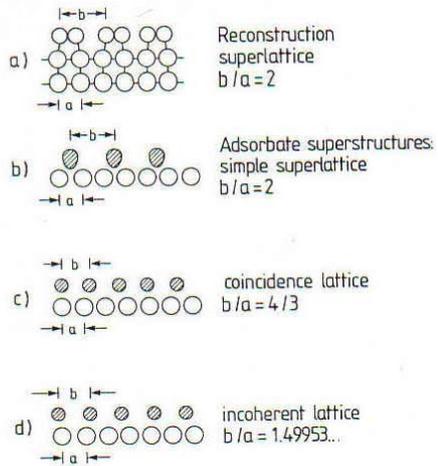
$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2$$

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

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

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

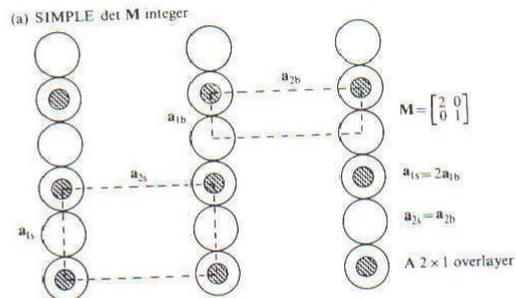
# Mögliche Überstrukturen (superstructures)



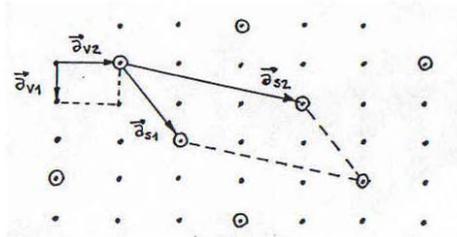
$$\det \mathbf{M} = \left| \begin{matrix} \mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2 \\ \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \end{matrix} \right|$$

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

# Einfache Überstruktur



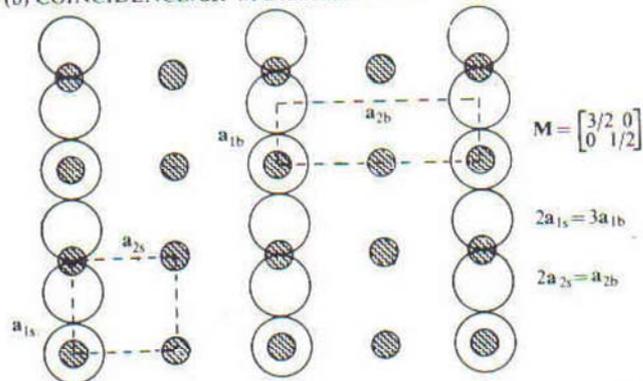
## Einfache Überstruktur



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

## Koinzidente Überstruktur

(b) COINCIDENCE. det  $\mathbf{M}$  a rational fraction



## Wood Notation:

Einfache Beschreibung:

Betrachte Oberfläche  $X\{hkl\}$  z.B. Si(111) oder NaCl(001)  
 $b_1$  parallel  $a_1$  und  $b_2$  parallel zu  $a_2$

Notation:

$X\{hkl\}(pxq)$  oder  $X\{hkl\}c(pxq)$

c: centered unit cell

Wenn die Vektoren nicht parallel sind:

$X\{hkl\}(pxq)-R^\circ$

Beispiele: Si{111}(2x1) oder einfach Si(111)2x1

Si(111)7x7

Au(111)22x√3

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

## Beispiele von Rekonstruktionen

Symmetrie-Erniedrigung parallel zur Oberfläche:

-Halbleiteroberflächen:

Si(111) 2x1  $\Rightarrow$  7x7  $\Rightarrow$  1x1  
380°C 900°C

-Adsorbatstrukturen: laterale Wechselwirkungen führen zur Abstossung

Ni(110)c(2x2)-O

Pt(100)(√2x√2) R45°-O

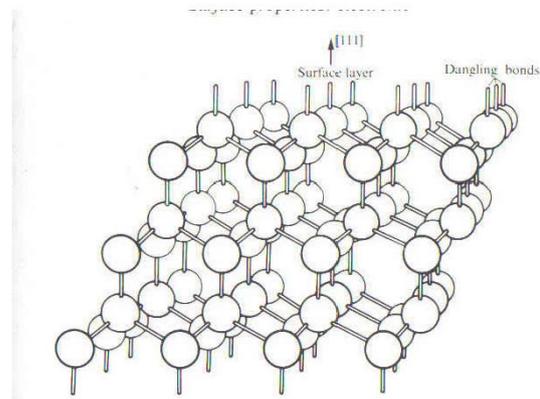
-Rekonstruktionen von Metallen

Ir, Pt, Au (110)2x1 „missing row“

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

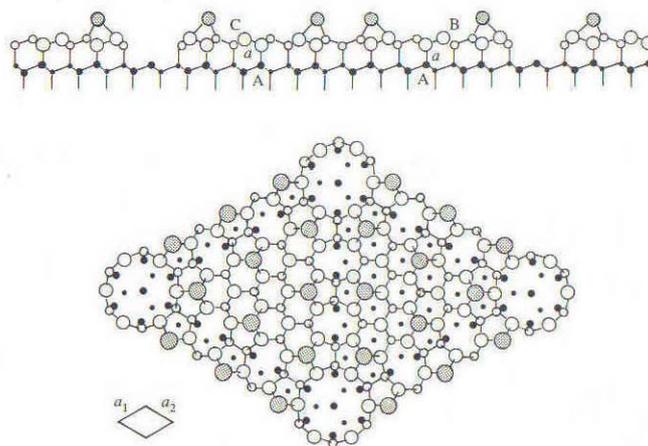
W(001)√2x√2 R45°

## (111)-Fläche von diamantartigen Kristallen



Hohe Dichte an „dangling bonds“ (unabgesättigte Bindungen)  
führt zu starker Rekonstruktion

## Si(111)7x7 Rekonstruktion



3 Schichten: „adatom“, „restatom“ und „stacking fault“  
DAS-model (dimer adatom stacking fault model ) von Takayanagi 1985

# Reziprokes Gitter

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

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

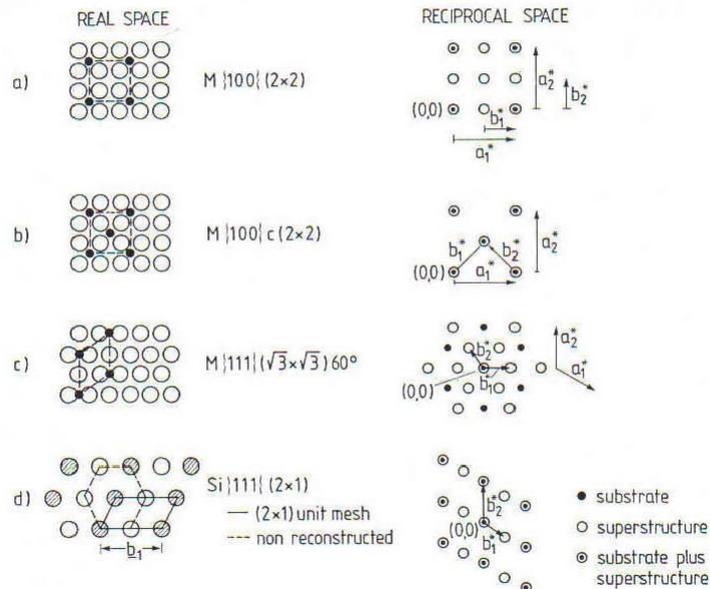
Der Übergang vom Substratgitter zum Oberflächengitter:

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

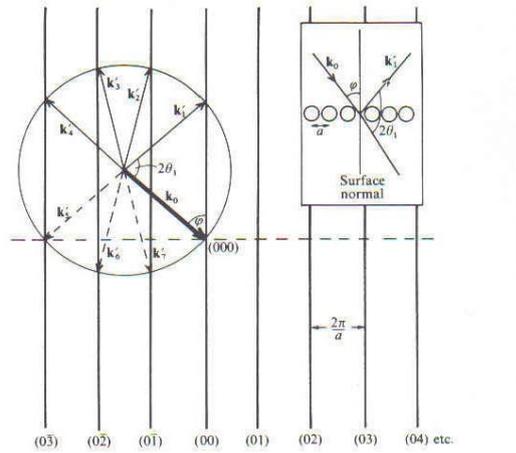
$\mathbf{M}^* = (\mathbf{M}^{-1})^T$  ist transponierte, inverse Matrix mit

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

## Überstrukturen und reziproker Raum



# Ewald-Konstruktion



Laue-Bedingung:

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

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

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

# Ionenstreuung (Ion Scattering)

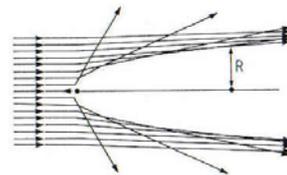
Low Energy Ion Scattering (LEIS): 1-5keV  
 Medium Energy Ion Scattering (MEIS): 5-50keV  
 High Energy Ion Scattering (HEIS): 50keV-5MeV  
 auch Rutherford Back Scattering (RBS) genannt

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

Für die Rückstreuung ergibt sich aufgrund von Energie und Impulserhaltung:

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

$\Rightarrow$  Methode ist elementspezifisch



Trajektorien von 1-keV He<sup>+</sup>-Ionen  
 Streuung ergibt Schatten-Kegel

# Rutherford Back Scatterings (RBS)

Rutherford Wirkungsquerschnitt:

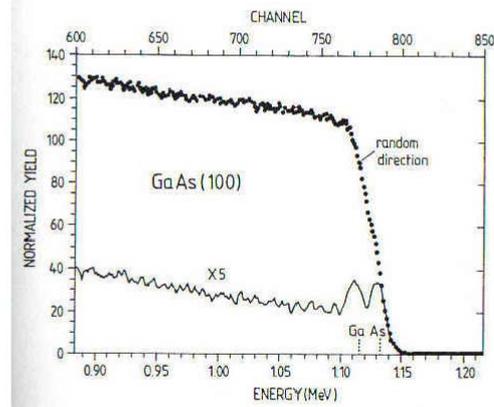
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{8\pi\epsilon_0 E_1} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta/2} - 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + o \left( \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^4 \right)$$

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

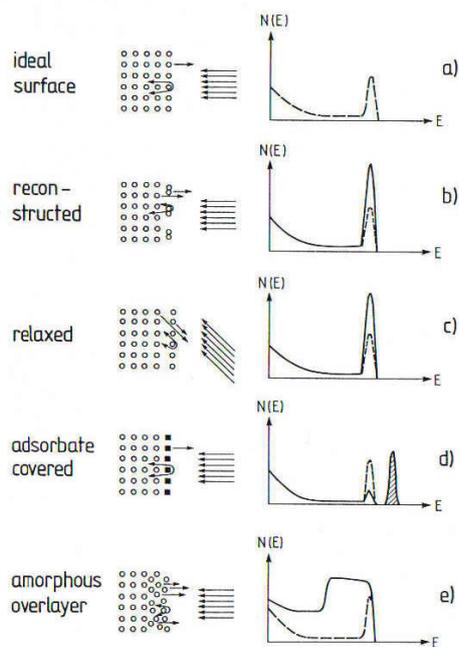
Für eine 2MeV He-Ion ist der nächste Abstand zu einem Ag-Kern  $7 \cdot 10^{-4} \text{Å}$   
 (d.h. ungeschirmtes Coulomb-Potential kann verwendet werden)

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)

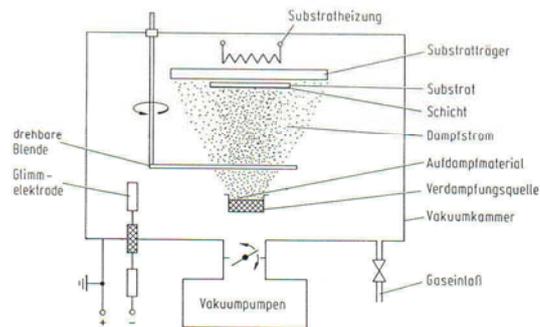


Abb. 5.1. Schema der Bedampfung im Hochvakuum

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

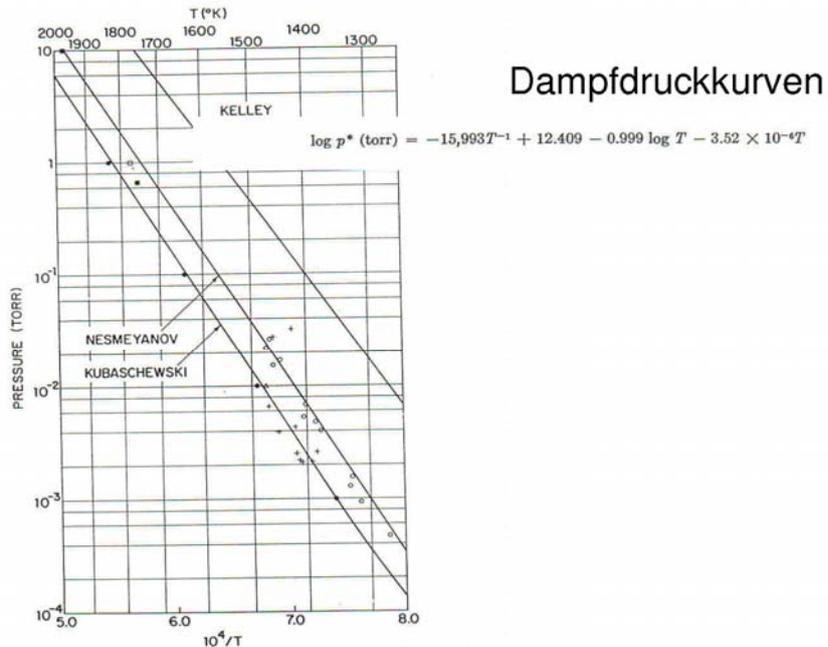
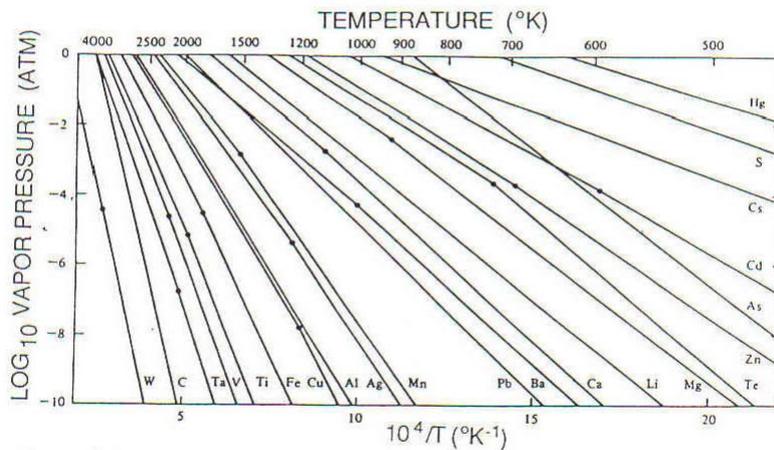


Fig. 1 Vapor pressure of liquid aluminum as measured by various authors (symbols), according to different vapor-pressure equations (lines), and tabulated by Honig (full circles).

# Verdampfen von Elementen



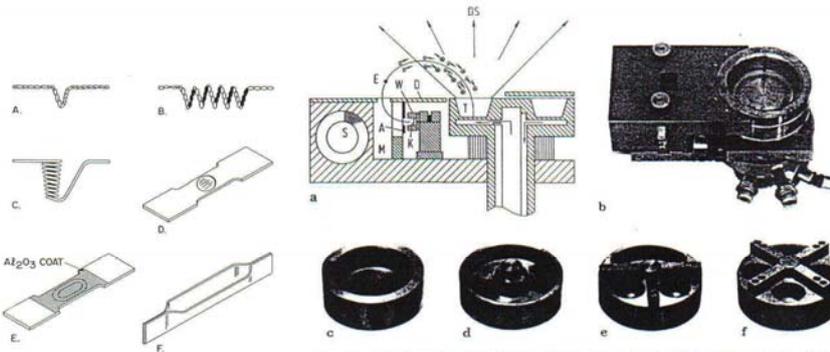
# Verdampfen von Verbindungen

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



Indirekte Widerstandsheizung

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

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.

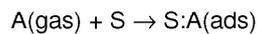
Typische Aufdampfraten:  $0.001-10 \text{ \AA/s}$

Die Raten werden mit einm Quarz-Dickenschichtmessgerät bestimmt

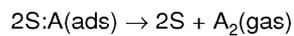
# Adsorption/Desorption

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).

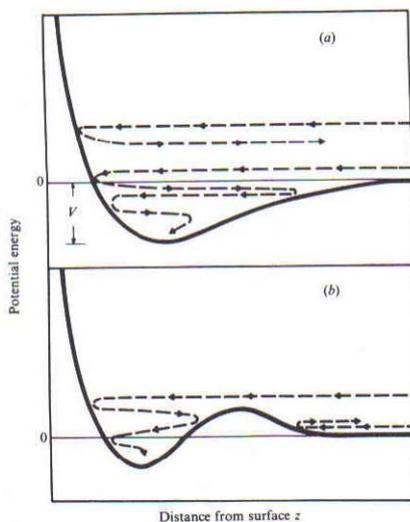
Wenn ein Gasatom oder Molekül  $A(\text{gas})$  auf einem Substrat  $S$  gebunden wird:



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



# Adsorption/Desorption

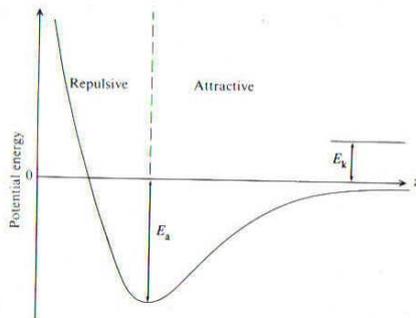


Was geschieht mit einem Atom/Molekül welches aus der Gasphase auf der Oberfläche landet?

(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:  
Typ.: 50meV-0.25eV

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

Physisorption:  
Relativ schwache Wechselwirkung  
(Van der Waals Wechselwirkung)

Die kinetische Energie wird  
in Phononen umgewandelt.

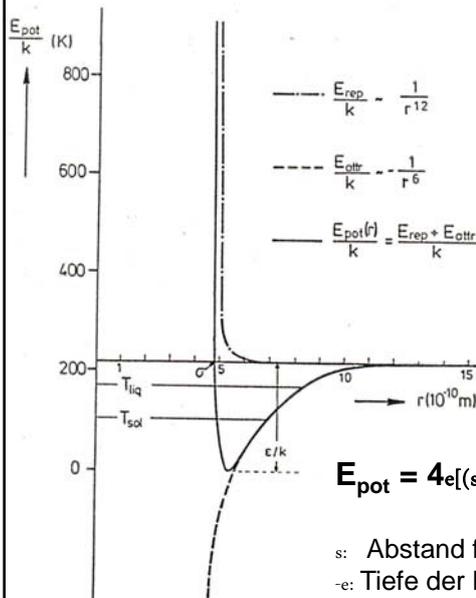
Um die Gleichgewichtslage wieder  
zu verlassen muss die Aktivierungs-  
Energie (Bindungsenergie)  $E_A$   
zugeführt werden.

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  $E_{\text{therm}} / E_{\text{ww}}$

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

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

