



# 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'

---

- Ashcroft / Mermin Solid State Physics
- Henzler / Goepel Surface Physics (in German) (Teubner, vergriffen)
- John Venables Introduction to surface and thin film processes (2000) Cambridge University Press
- Jacob Israelachvilli 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

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



# NANOSCALE PROCESSES ON INSULATING SURFACES

by Enrico Gnecco (University of Basel, Switzerland) &  
Marek Szymanski (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



# 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](http://www.xpsdata.com/useful_books.htm)
- Vorlesung im SS 2007  
<http://nanolino.unibas.ch/pages/teaching.htm>

# 19576-01 +Vorlesung mit Übungen: Oberflächenphysik 4 KP

**Di, 10.00-12.00 wöchentlich verlegbar**

---

Di, 15.9.09 Fixing Dates, Intro to Vacuum Technology, Labvisits  
Basel (Roland Steiner and Meike Stoehr) CONFIRMED

**Di, 22.9.09** Introduction, Concepts, Samples and Structure  
(Thomas)

Di, 29.9.09 Diffraction Methods, in particular LEED (Bert Mueller)

Di, 6.10.09 Adsorption / Desorption

Di, 13.10.09 Local Probes and Experiments I, STM / STS  
(S. Schintke)

Di, 20.10.09 Surface Magnetism and X-ray Absorption / PEEM  
(F. Nolting)

Di, 27.10.09 Diffusion and Growth (Enrico Gnecco)

Di, 3.11.09 Surface Vibrations and Surface (Meike Stoehr)

Di, 10.11.09 Electronic Properties and Surface Electron  
Spectroscopies

Di, 17.11.09 Local Probes and Experiments II, AFM FIM (E. Meyer)

Di, 24.11.09 Optics, Kelvin Probe ??? Thilo Glatzel

Di, 1.12.09 Applications of Surface Science in Industry  
(M. de Wild)

Di, 8.12.09 Schlusspruefung  
(Thilo, Enrico, Meike, Thomas and Assistants)

Di, 15.12.09 Exkursion to PSI-SLS (Frithjof, ... and Thomas)



# 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 selten praktikabel einzufordern



# Vorlesung und Seminar (statt Uebungen) Nanowissenschaften / Physik

---

- Vortraege zu ausgewaehlten neuen oder zentralen Themen
- Auswahl Thema: Eigener Vorschlag (evtl. Aus Blockkurs etc.) oder Themenvorschlag der Assistenten
- Bewertet wird Recherche, Literatur, Vortrag
- Eigenstaendige Literaturrecherche (unter Anleitung)
- Abgabe Powerpoint Slides
- Systematische Integration des / der Assistenten / Dozenten
- Vorlesungsblock: En groupe, alle zwei Wochen zwei Stunden
- Uebungsblock: Individueller Kontakt mit den / dem Assistentn
- Probevortrag im Uebungsblock moeglich
- Vortrag: Deutsche oder Englische Sprache

Gesamtes Vorlesungsprogramm wird auf FS10 mit hoffentlich mehr Teilnehmern verschoben, WERBUNG IST SEHR WILLKOMMEN.



# **19576-01** Vorlesung mit Übungen: Oberflächenphysik 4 KP

**Di, 10.00-12.00 wöchentlich verlegbar**

---

Di, 15.9.09 Fixing Dates, Intro to Vacuum Technology, Labvisits  
Basel (Roland Steiner and Meike Stoehr) CONFIRMED

**Di, 22.9.09** Introduction, Concepts, Samples and Structure  
(Thomas)

Di, 29.9.09 Vorstellung / Auswahl der Themen (Teilnehmer,  
Assistenten)

Di, 6.10.09 Fragen der Teilnehmer / Diskussion

Di, 13.10.09 Diskussion / Vorlesung Wahlthema

Di, 20.10.09 Vortrag 1. Thema

Di, 27.10.09 Diffusion and Growth (Enrico Gnecco)

Di, 3.11.09 Diskussion / Vorlesung Wahlthema

Di, 10.11.09 Diskussion / Vorlesung Wahlthema

Di, 17.11.09 Vortrag 3. Thema

Di, 24.11.09 Diskussion / Wahlthema

Di, 1.12.09 Vortrag 4. Thema

Di, 8.12.09 Vortrag 5. Thema

Di, 15.12.09 Exkursion to PSI-SLS (Frithjof, ... and Thomas)



# 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 [Volumenfestkörpers](#) 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 desorbiert](#), 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 \(FIM\)](#)
- [Heliumatomstrahlstreuung \(HAS\)](#)
- [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-Neutralteilchen-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

# Oberflaechenwissenschaften

---

- Oberflaechenchemie (Katalyse, Korrosion, Brennstoffzellen )
- Oberflaechenphysik (Diffusion, viele Experimentelle und Theoretische Methoden)
- Nanowissenschaften (Nanostrukturen)
- Grenzflaechenwissenschaften (Kolloide, Membranen, ...)
- Elektrochemie (Batterien, Korrosion,
- Oberflaechentechnik (Biokompatible Materialien, Klebetechnik, Lithographie, Sensoren, Haftung, Reibung, ....)
- Halbleiterschaltungstechnik, ‘Mikro’-- Technik
- ...

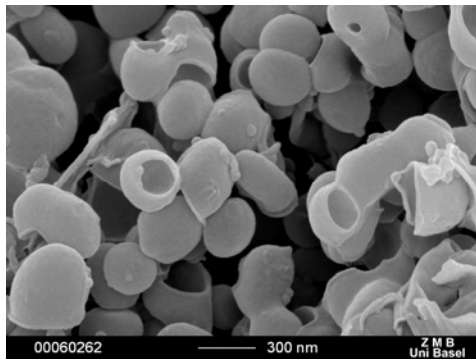
N.B. Oberflaechenwissenschaften → kein Wikipedia Eintrag (!)

Surface Science → ein umfangreicher Wikipedia Eintrag; Suchen Sie selbst

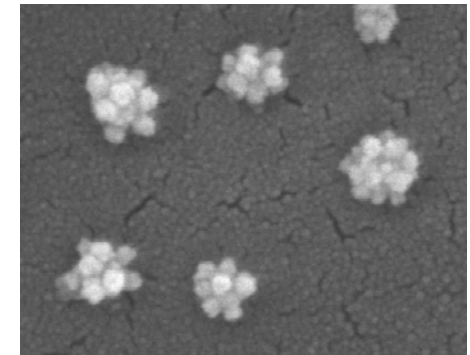
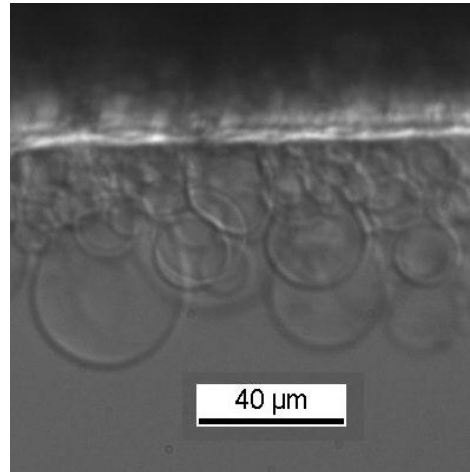
Noch besser: **‘Surface and Interface Science’**

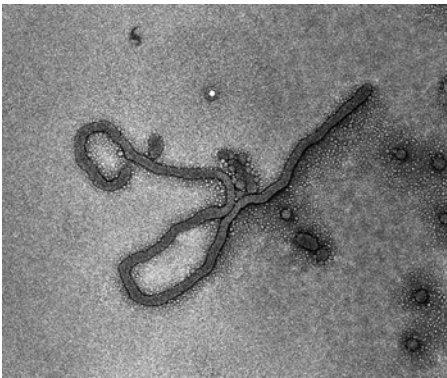
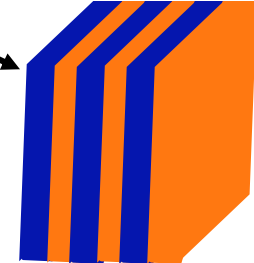
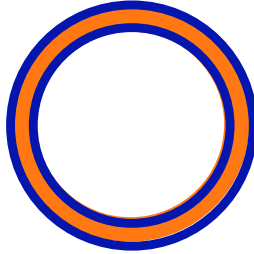
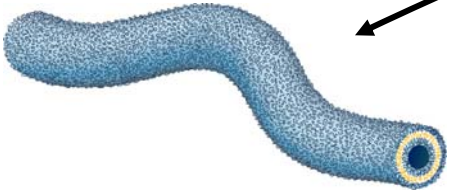
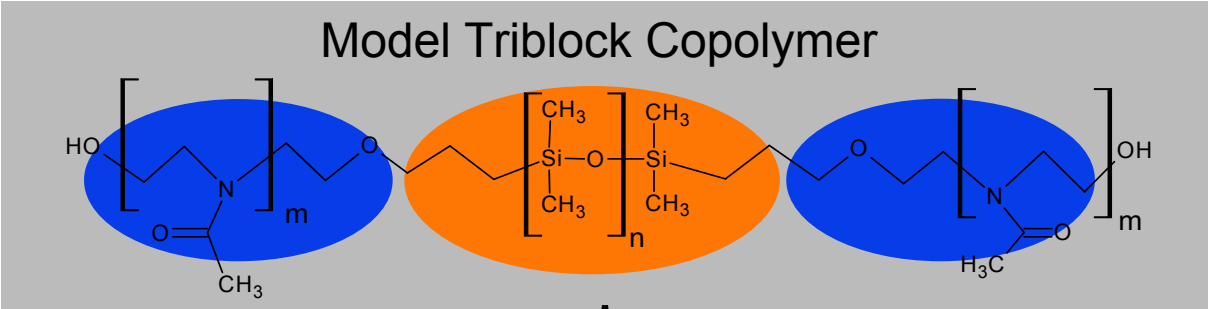


# Polymer Vesicles and Membranes with Highly Selective Permeability



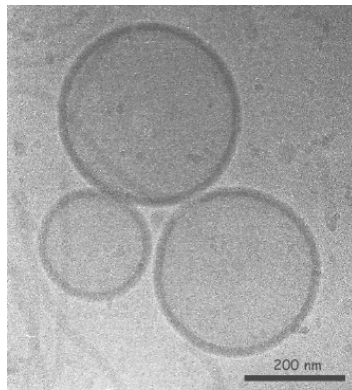
Wolfgang Meier  
Department of Chemistry  
University of Basel





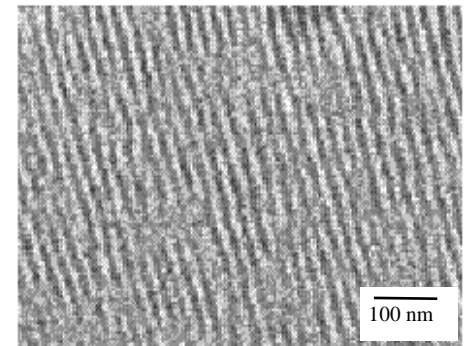
**Nanotubes**

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



**Vesicles  
Containers**

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

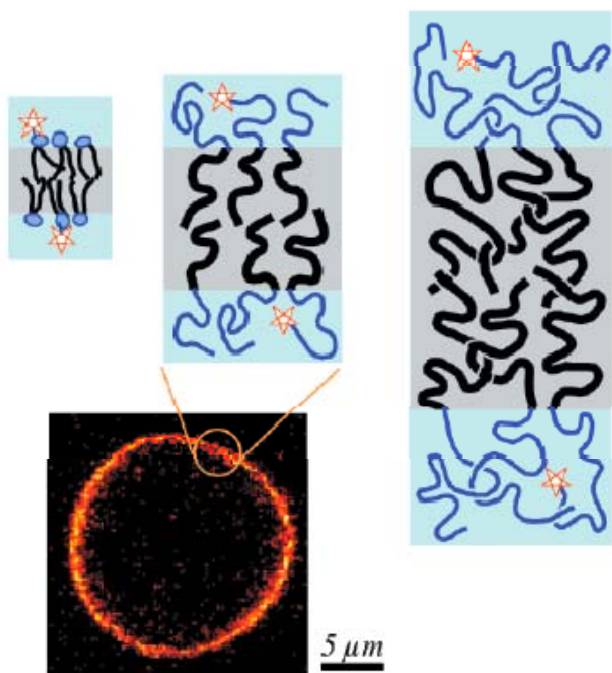


**Lamellar Gels**

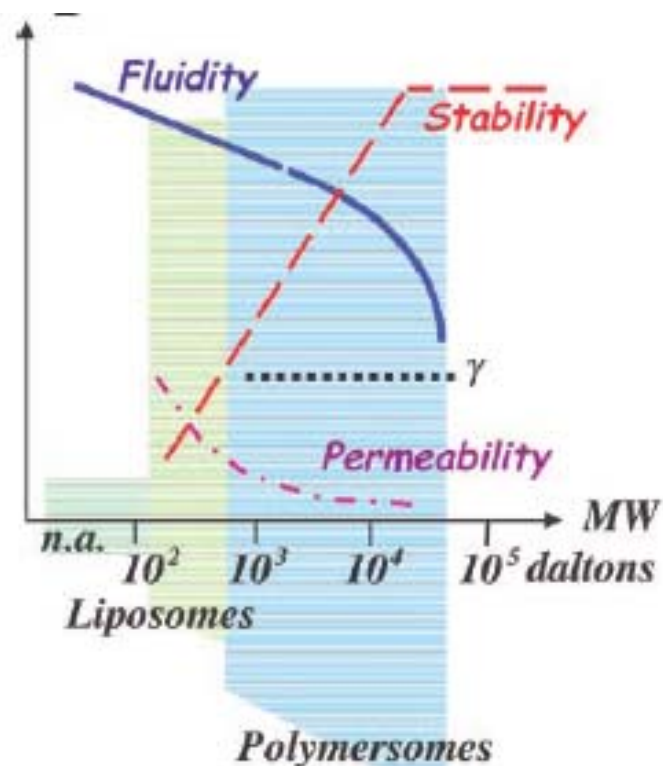
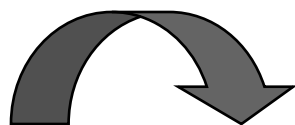
Nardin et al,  
*Angew. Chem.* **2000**, 112, 4247



# Thickness vs. Properties of Polymer Membranes



$$2L \propto N^{2/3}$$



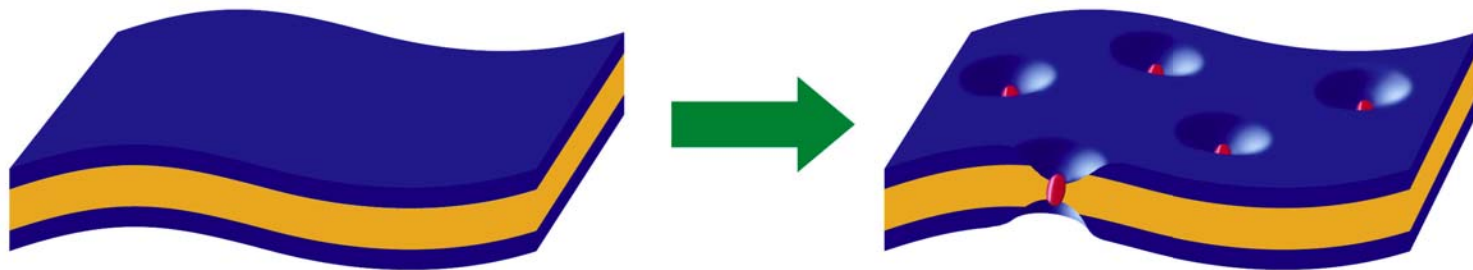
Discher D.E. & Eisenberg A.  
Science, 2002, 297, 967

Lee J.C.M. et al., Macromolecules 2002, 35, 323

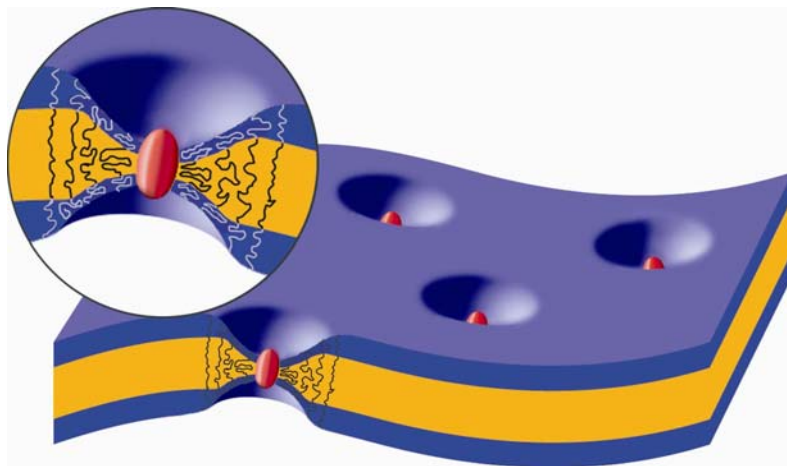


# Block Copolymer Membranes as Mimics of Biological Membranes

## Block Copolymer Membranes with Inserted Membrane Proteins



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



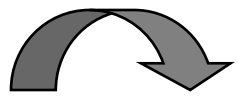
- Polymer chains can be compressed (increase in the local surface energy but decrease in the stretching energy!)
- Polydispersity allows small chains to segregate around a membrane protein

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

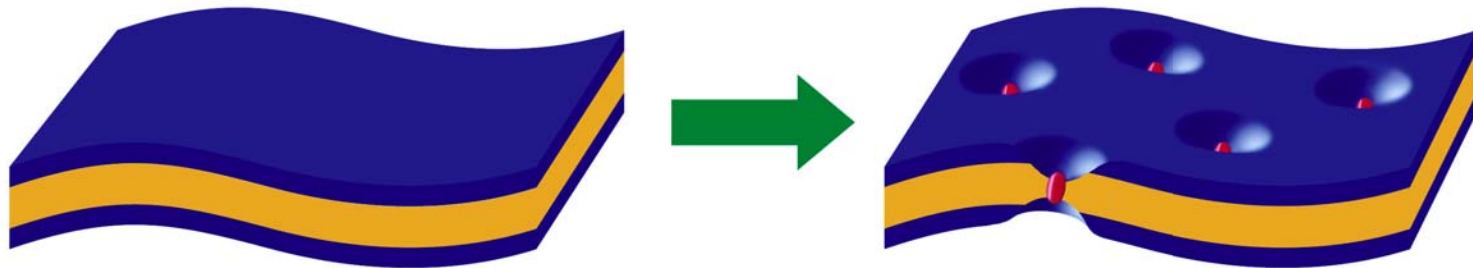
# Block Copolymer Membranes as Mimics of Biological Membranes

Zur Anzeige wird der QuickTime™  
Dekompressor „TIFF (Unkomprimiert)“  
benötigt.

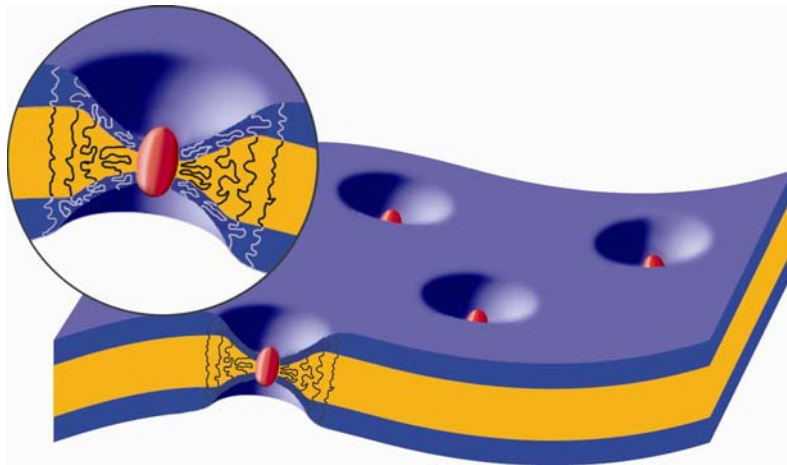
M.S. Bretscher, *Scientific American*, **1985**, 253(4), 86-90



## Block Copolymer Membranes with Inserted Membrane Proteins



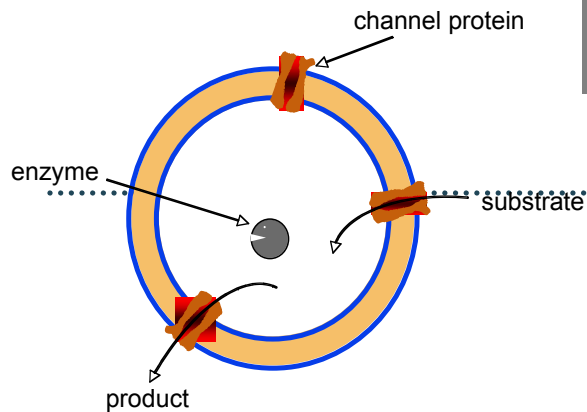
Nardin et al. *Angew. Chem.*, **2000**, 117, 4247



- 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

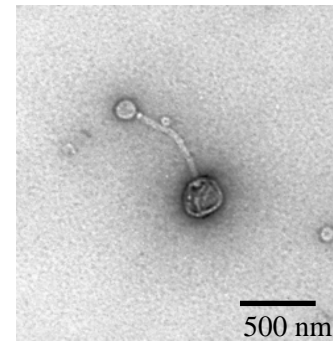
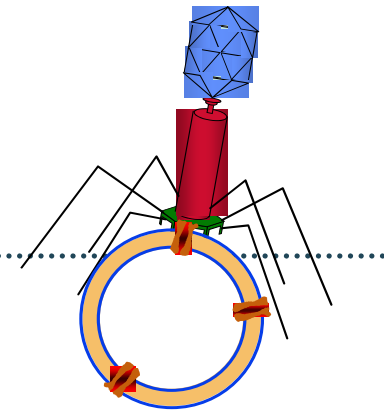
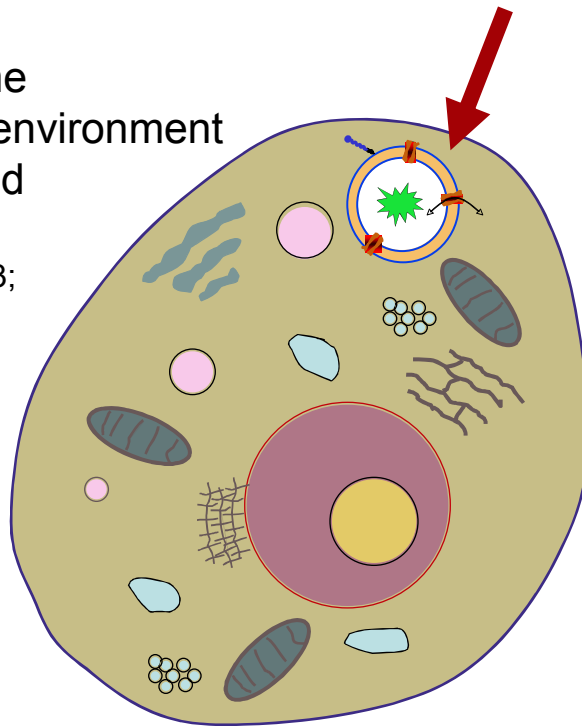
Pata et al. *Biophysical Journal*, **2003**, 85 (3), 2111

# 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

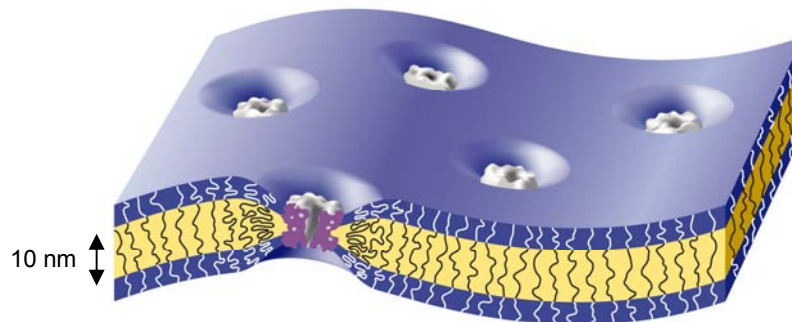


# Polymer Membranes with Controlled Water Permeability

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

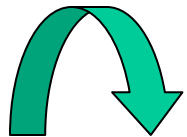
## Insertion of Aquaporins

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



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)



high water permeation rate;  
 $\sim 10^9$  H<sub>2</sub>O / channel sec

high selectivity  
narrow pore inhibits transport for  
molecules, ions (salts), H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup>

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

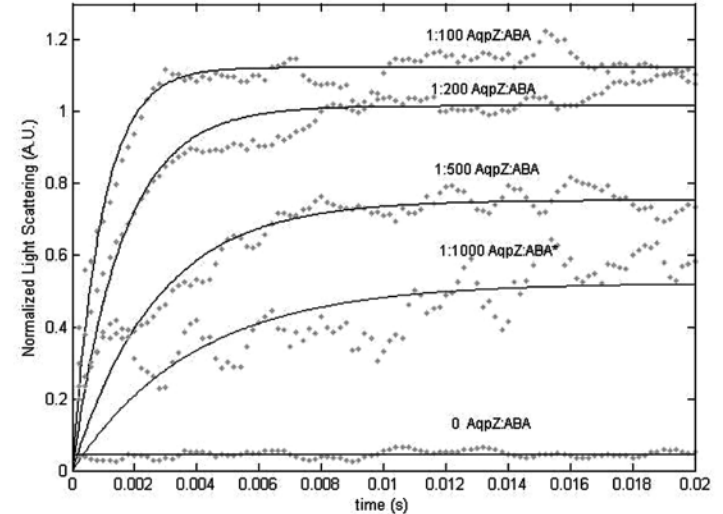
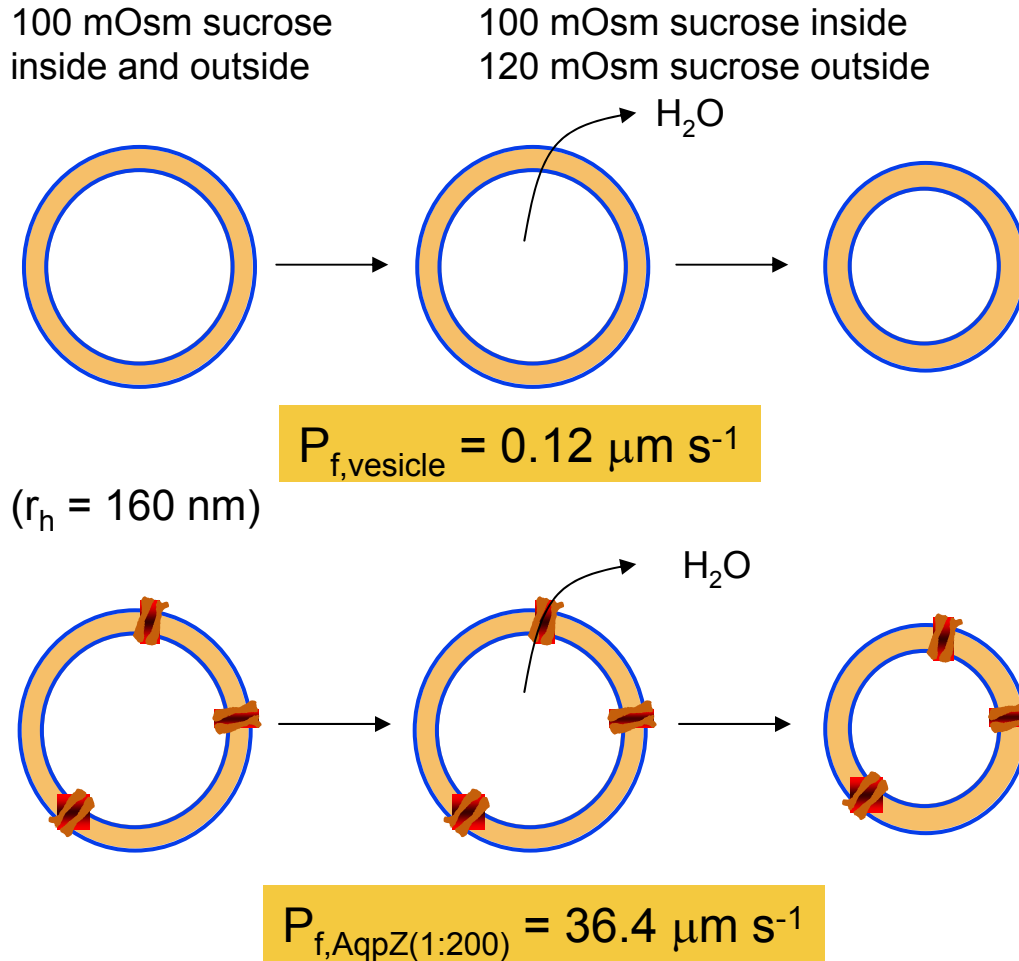


# Reconstitution of Aquaporin Z in PMOXA<sub>15</sub>PDMS<sub>110</sub>PMOXA<sub>15</sub> Vesicles

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

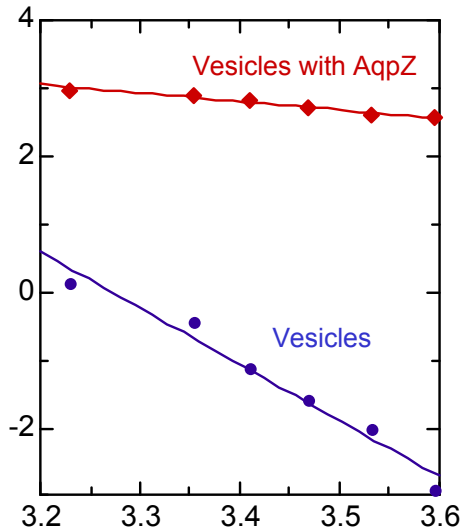
$$P_f = \frac{k}{(S/V_0)} V_w \Delta_{osm}$$

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!

## Temperature Dependence of Water Transport



1/ (1000 T) K<sup>-1</sup>

$$(n_{\text{protein}}:n_{\text{polymer}} = 1:100)$$

$$E_a = 12.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$



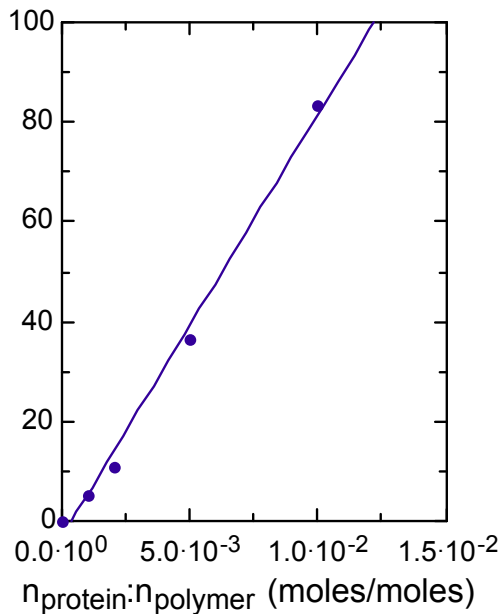
Channel mediated water transport

$$E_a = 68.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



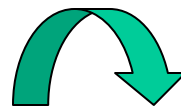
Water transport across block copolymer membrane

## Concentration Dependence of Water Transport



Osmotic water permeability for each AqpZ subunit:  $4.7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$

Here:  $\leq 50$  AqpZ per vesicle ( $r_h = 160 \text{ nm!}$ )



Higher packing density??

Planar membranes for applications??



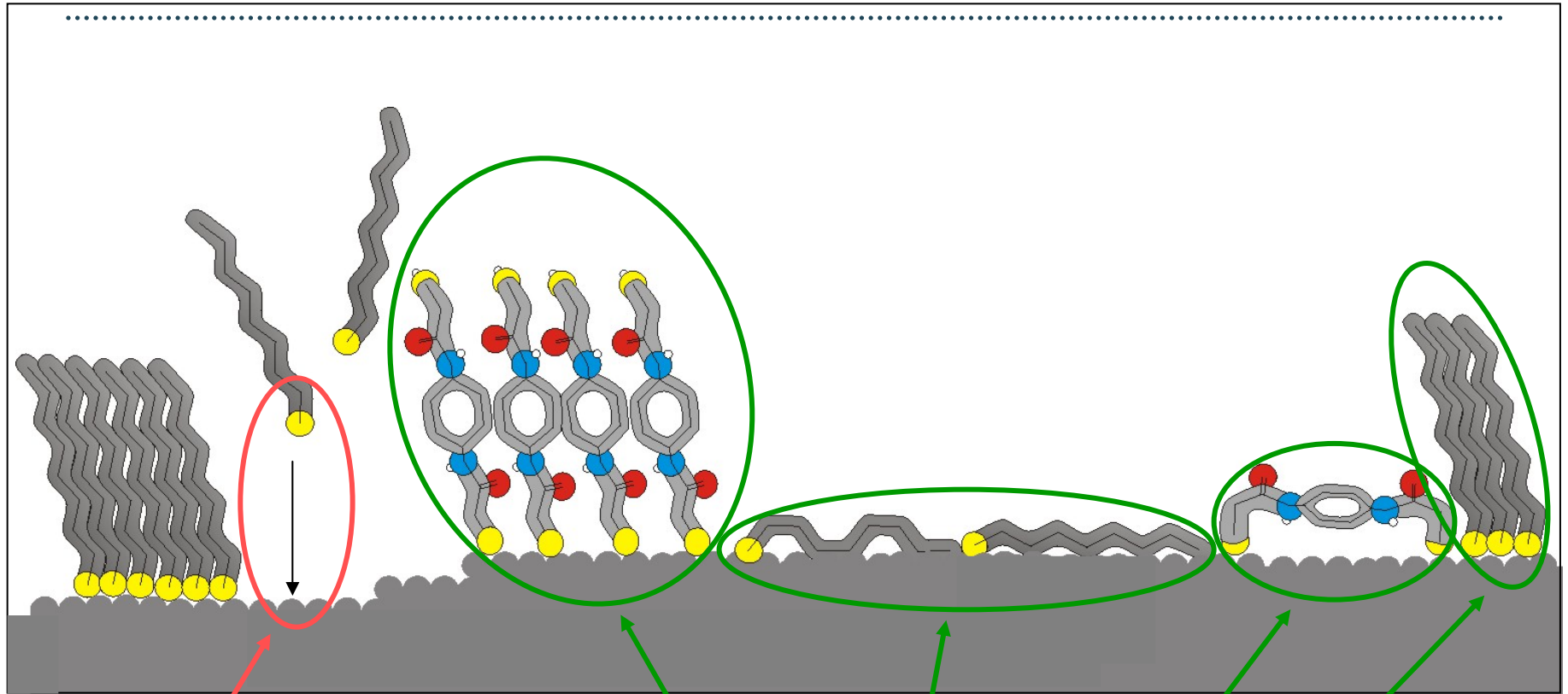
# Oberflächenphysik: Historische Aspekte I

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



Chemical Reaction

Different Phases of different Compounds



## 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 Halbleitergrenzschichten, 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 erst 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, Oberflaechenanalytik und Oberflaechenchemie / Physik haben eine gemeinsame Entwicklung erfahren seit ~40 Jahren



.....



# Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'A'

---

- 'saubere' Chemie: 99.999 % und was dann?
- Wenige  $\frac{0}{00}$  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.



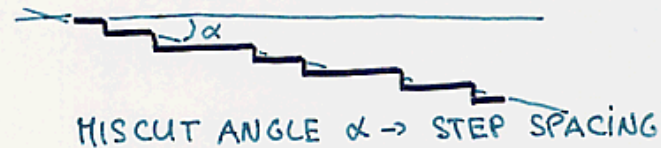
# Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

---

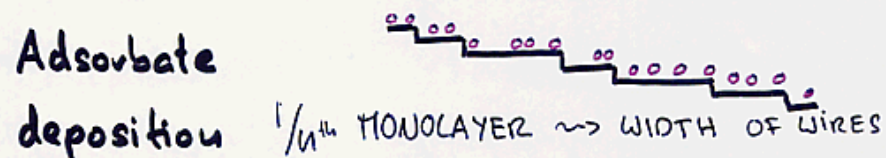
- Spaltung: Alkalihalogenide (NaCl, KBr,..)  
Erdalkalihalogenide (CaF<sub>2</sub>,...)  
Oxide (MgO)  
Perovskite (YBCO etc) (O<sub>2</sub>!)  
Halbleiter (Si, GaAs,...)
- kaum zu spalten: Ag-Halogenide,  
viele Metalle  
→ duktile Verformung,  
gezielte Spaltung / gezielter (Fehl)schliff  
→ 'vicinale Oberflaechen'  
Kontrolle des Stufenabstandes

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

Sample  
preparation.

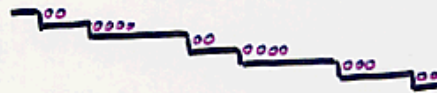


Adsorbate  
deposition



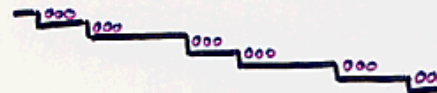
Annealing  $T < T_s$

DIFFUSION  $\leftrightarrow$



Annealing  $T > T_s$

DIFFUSION  $\leftrightarrow \updownarrow$



## CONTROLLING GROWTH KINETICS:

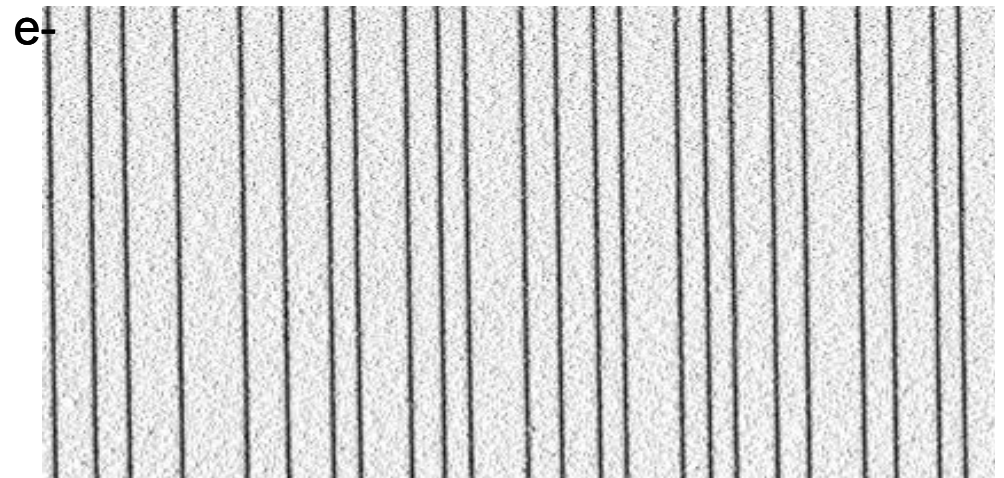
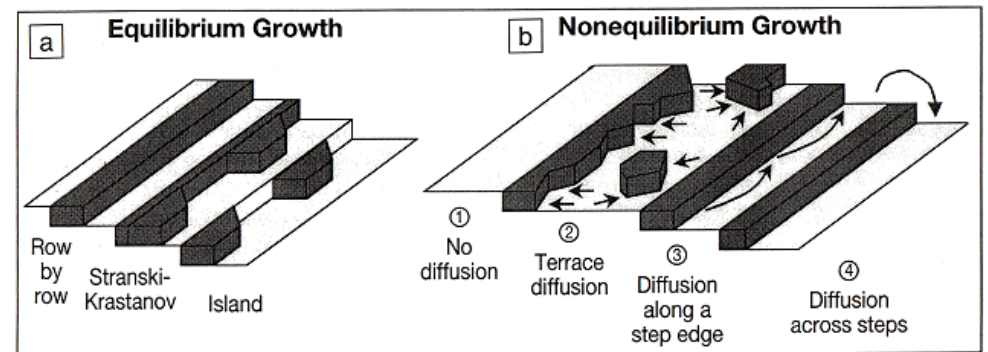
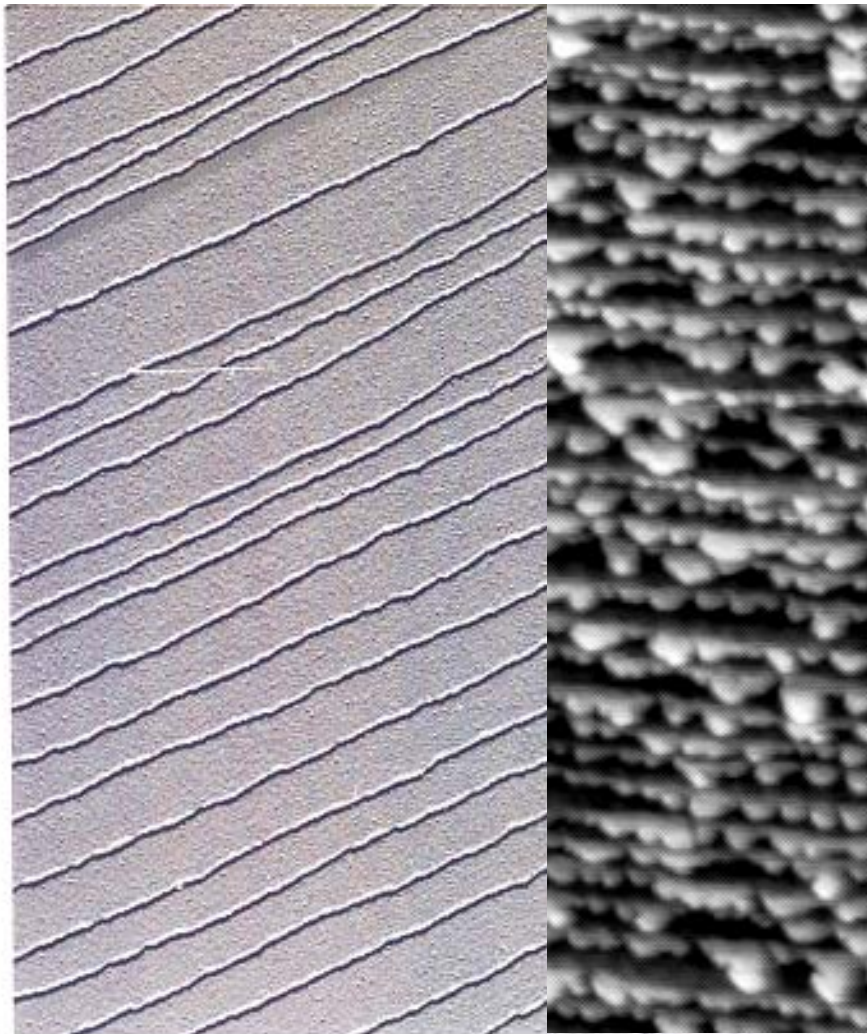
Diffusion Anisotropy

$\leadsto$  Preferential Growth in certain Direction

$\leadsto$  Special Shapes of Grown Islands



# 'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires

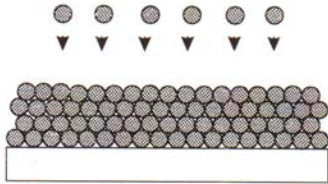


F. Himpsel, Th. Jung et al.  
MRS Bulletin **24**, 20--24 (1999).

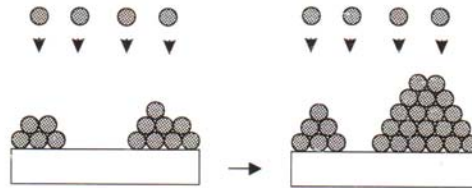
# 'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires jumping from 3D to 2D

## Basic Growth Modes of Epitaxial Thin Films

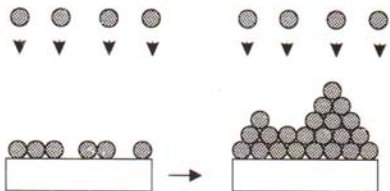
a) layer-by-layer growth



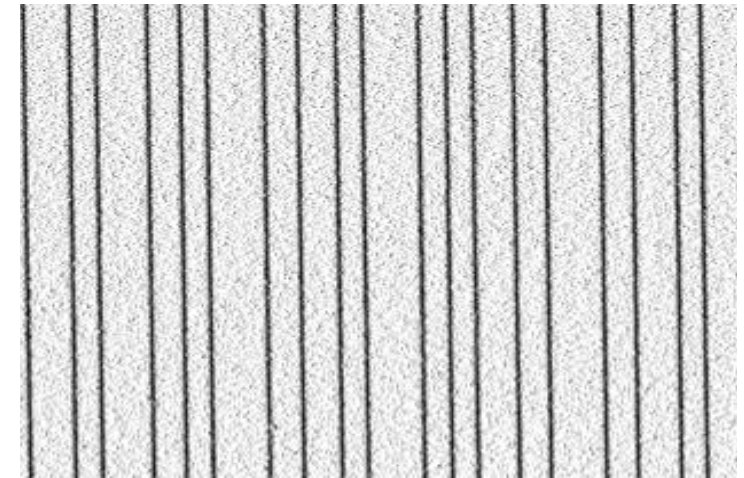
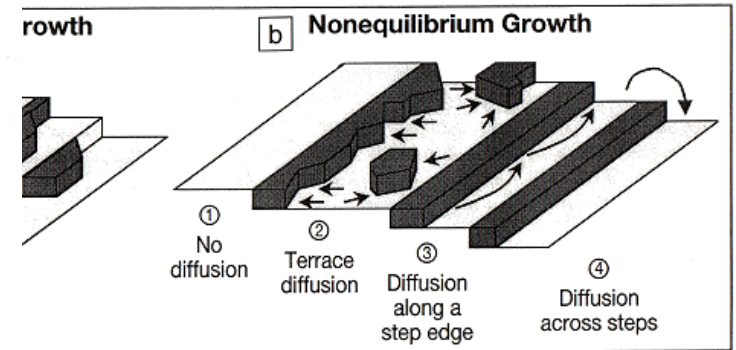
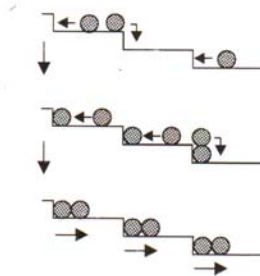
b) island growth



c) layer plus island growth



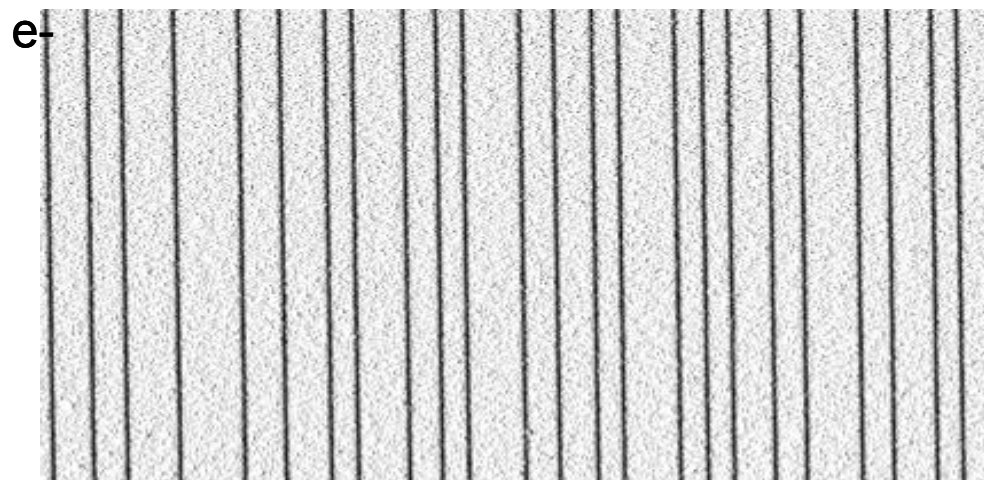
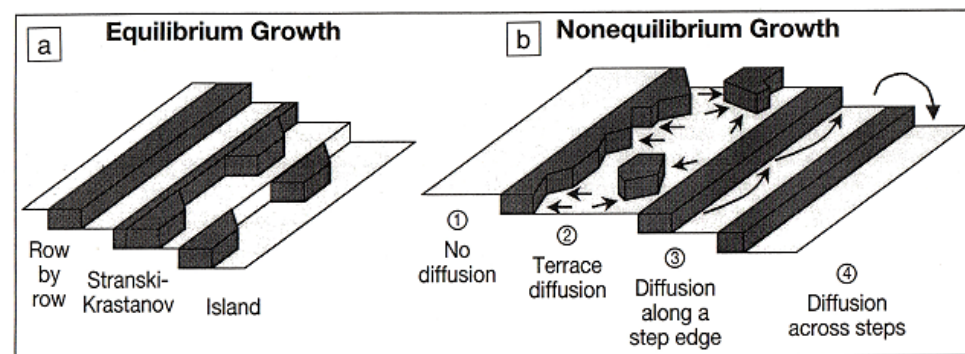
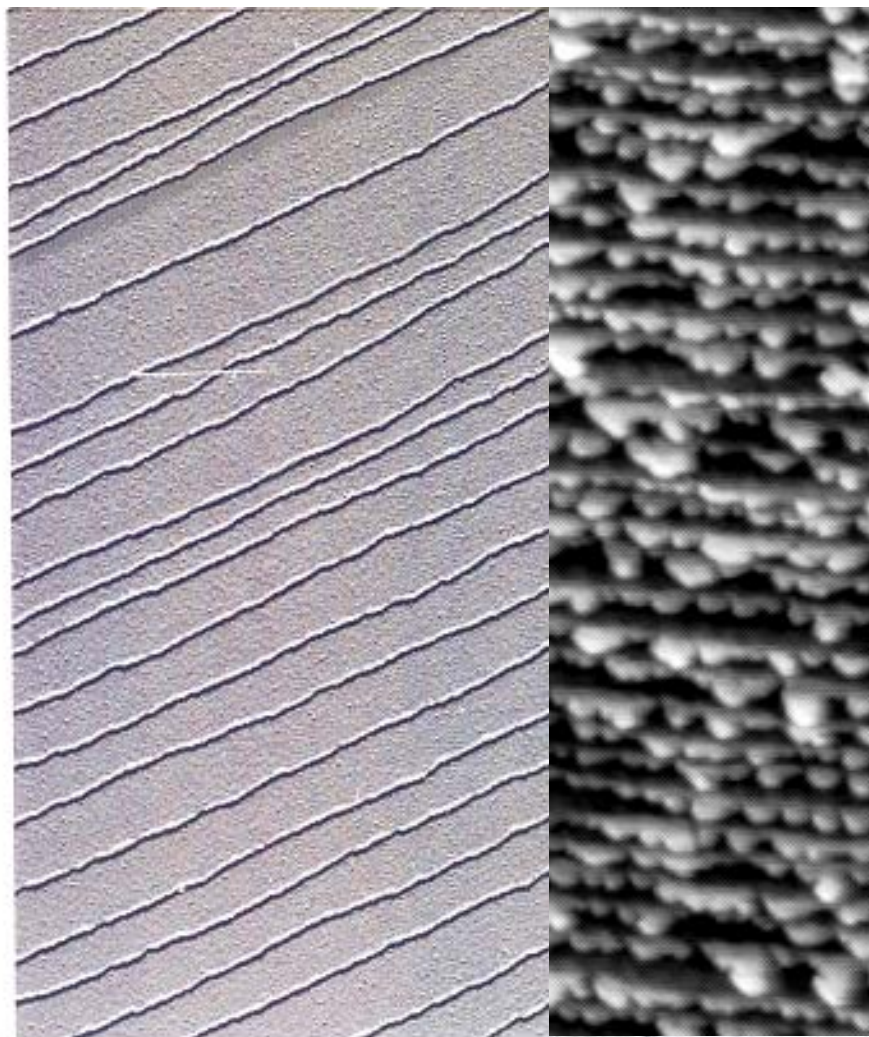
d) step flow growth ( $l_T \ll l_D$ )



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

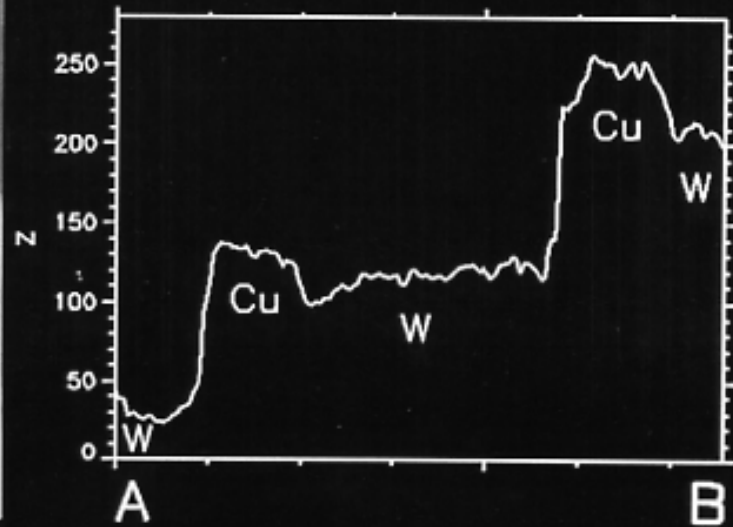
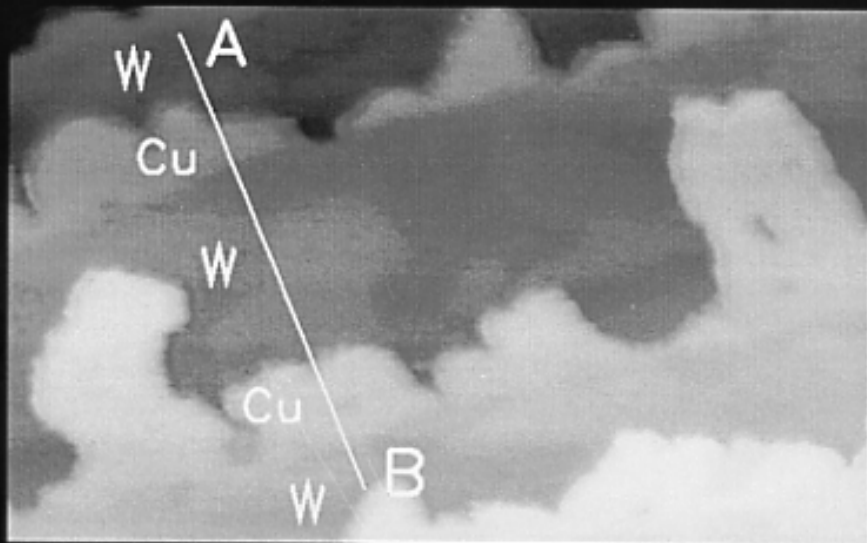
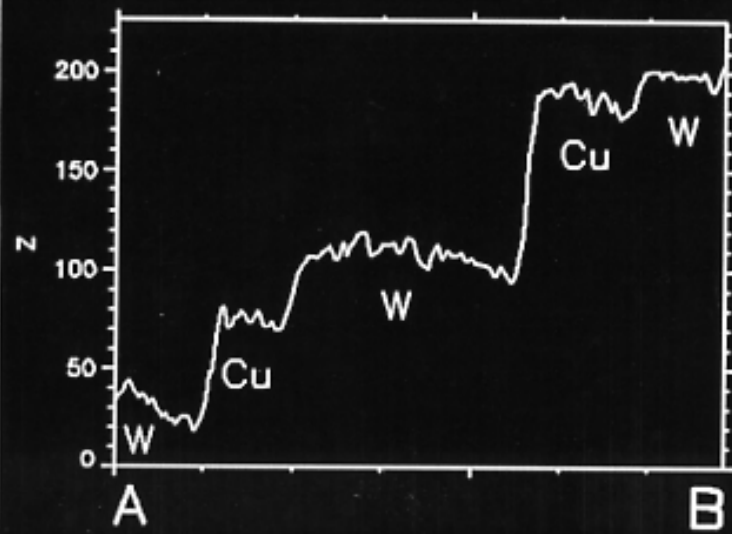
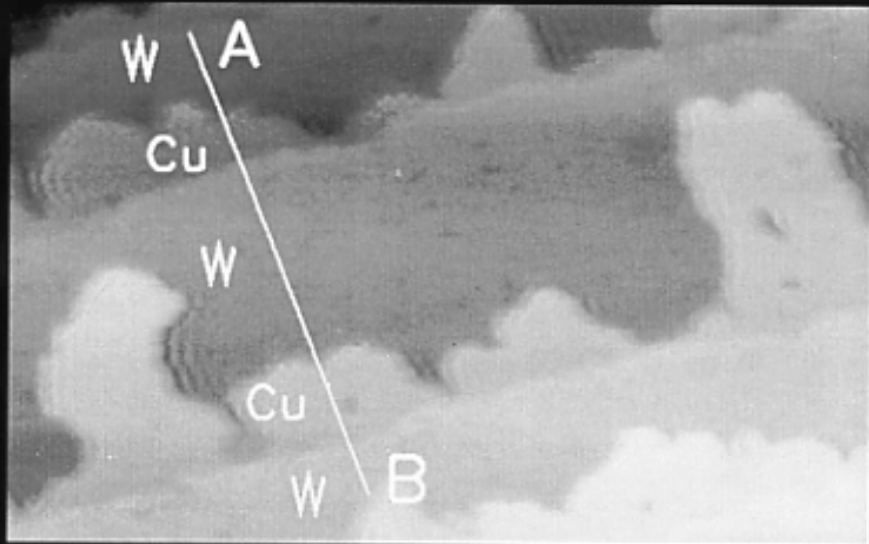


# 'Physical' Self Assembly of e.g. Nanowires



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



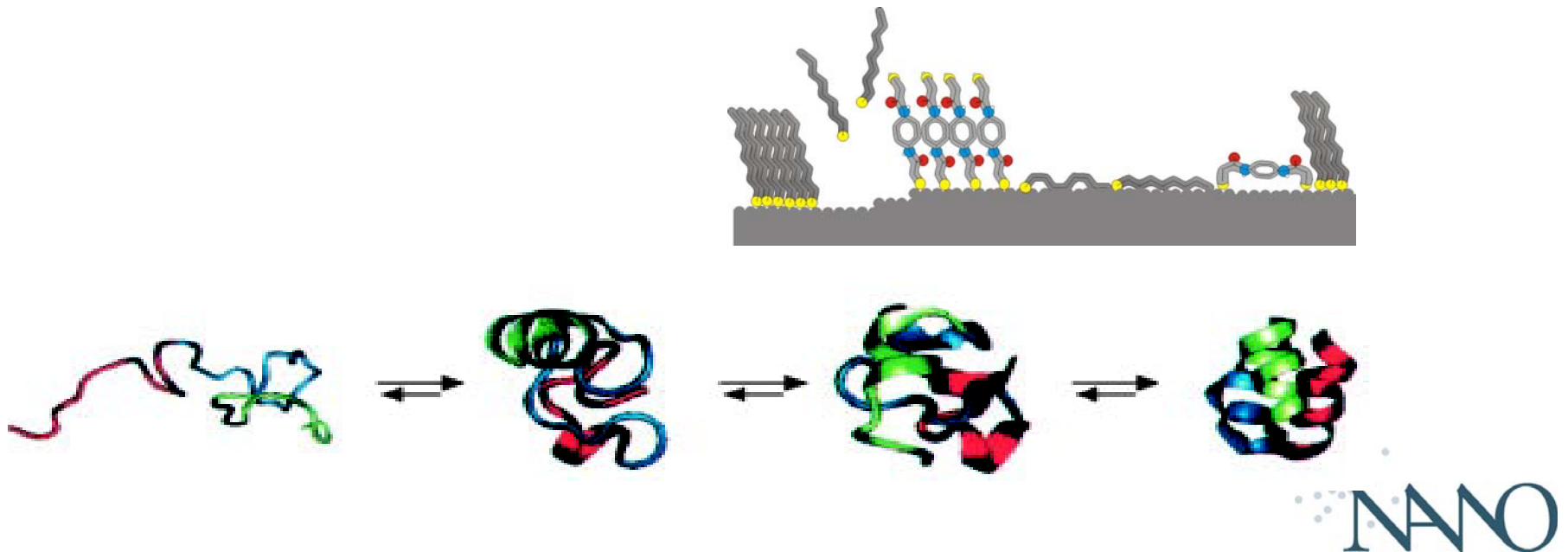


# Molecular Self-Assembly

---

“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'

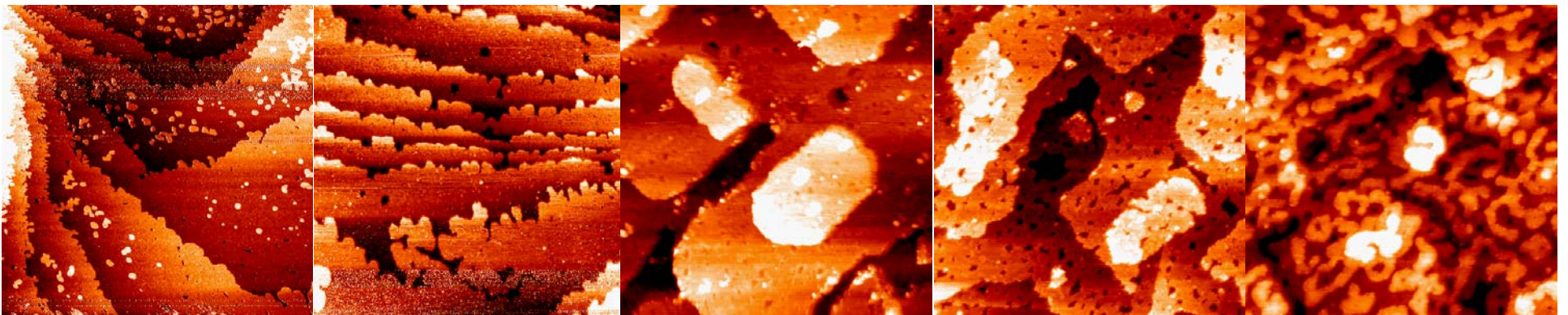
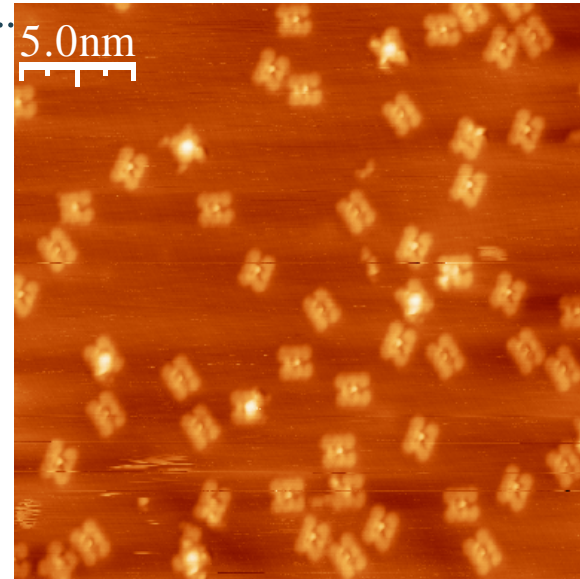
---

- 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)

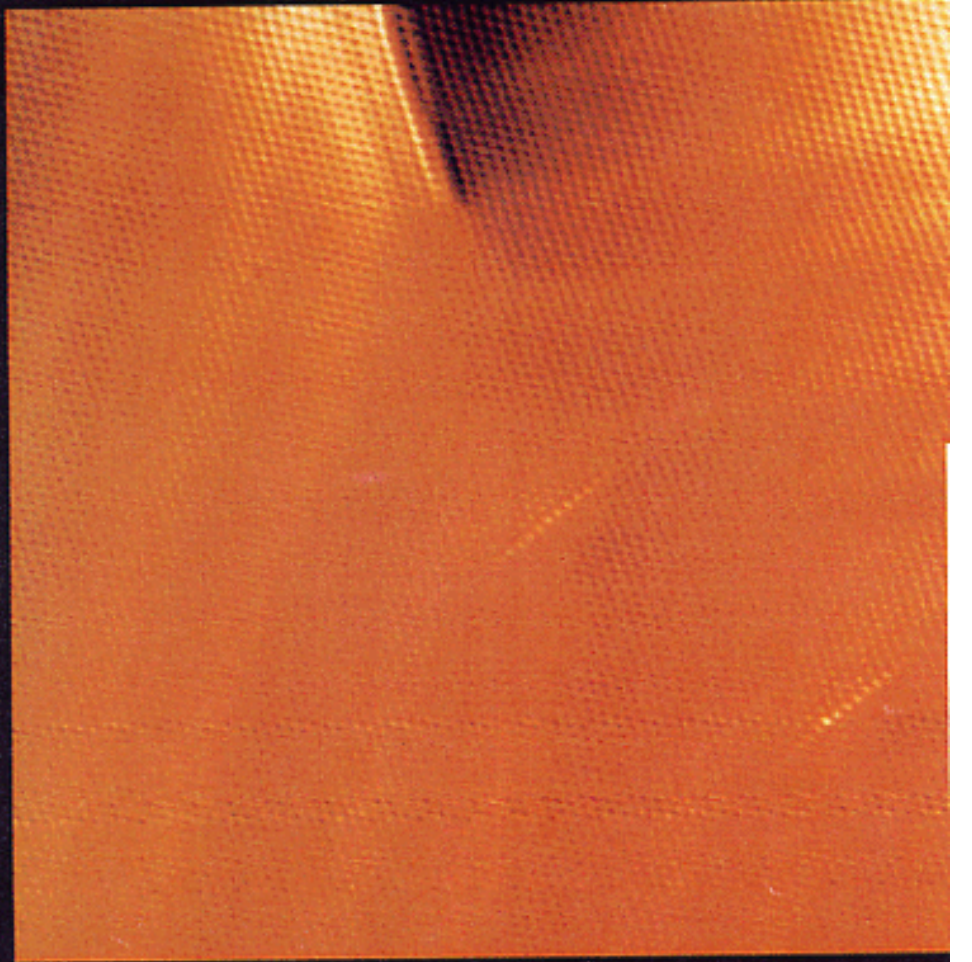
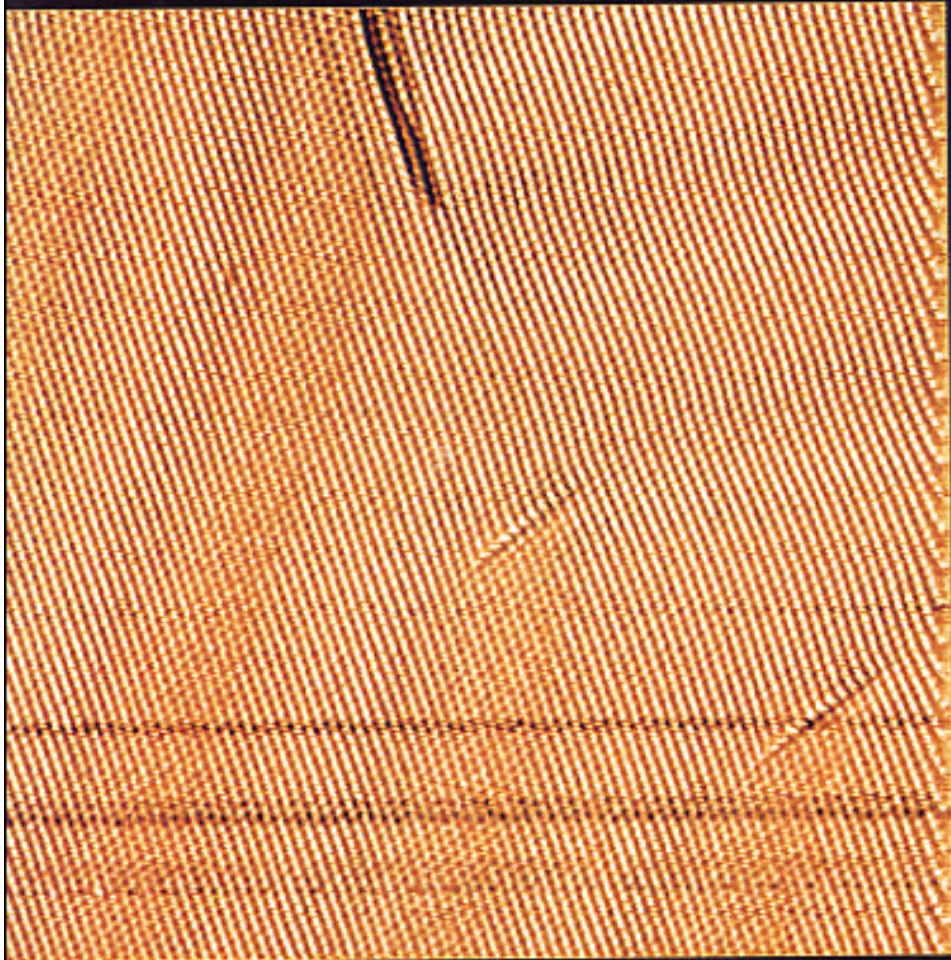


Co/Cu(100)

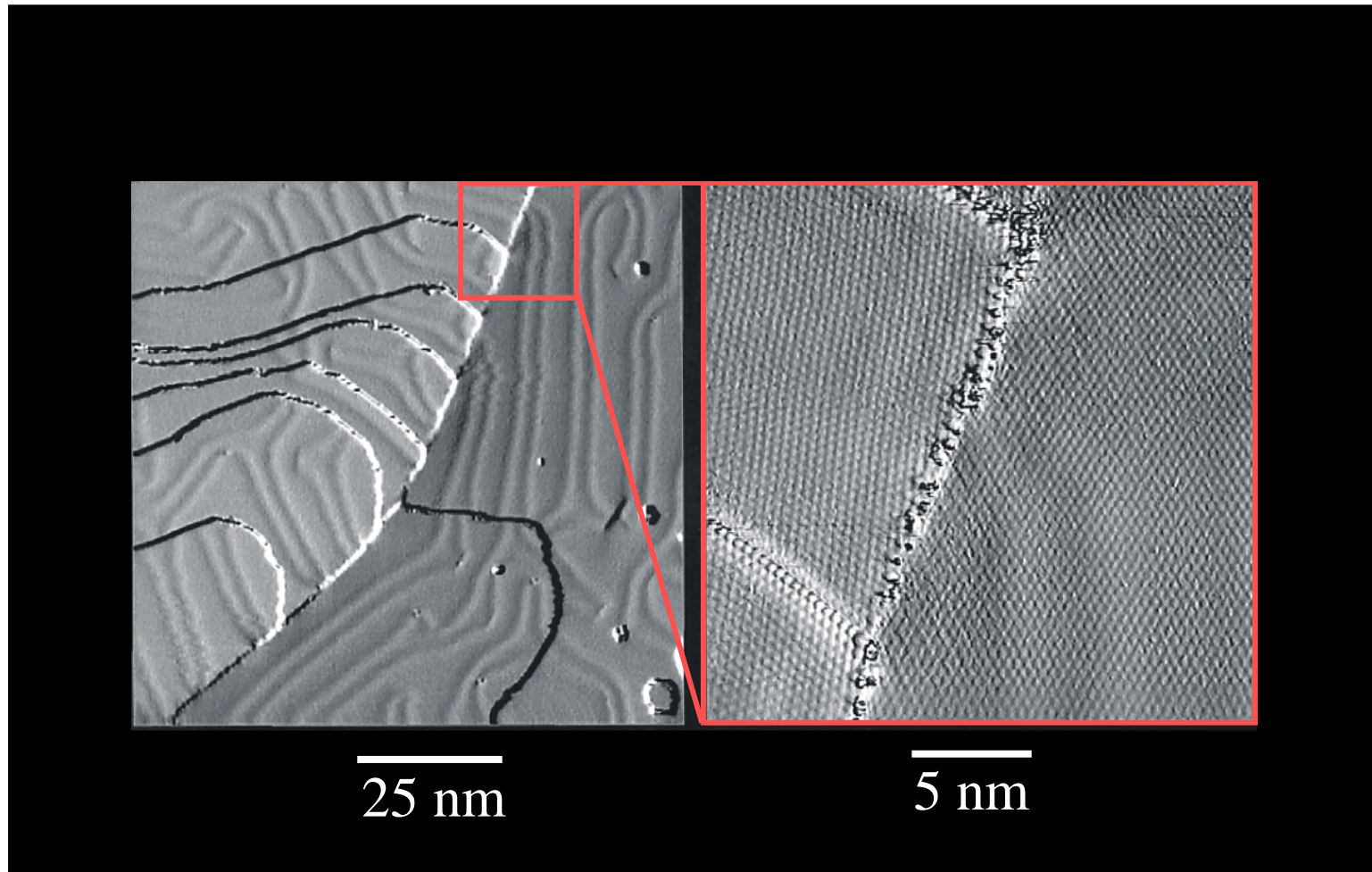
# Praeparation von 'atomar sauberen' Oberflaechen 'C'

---

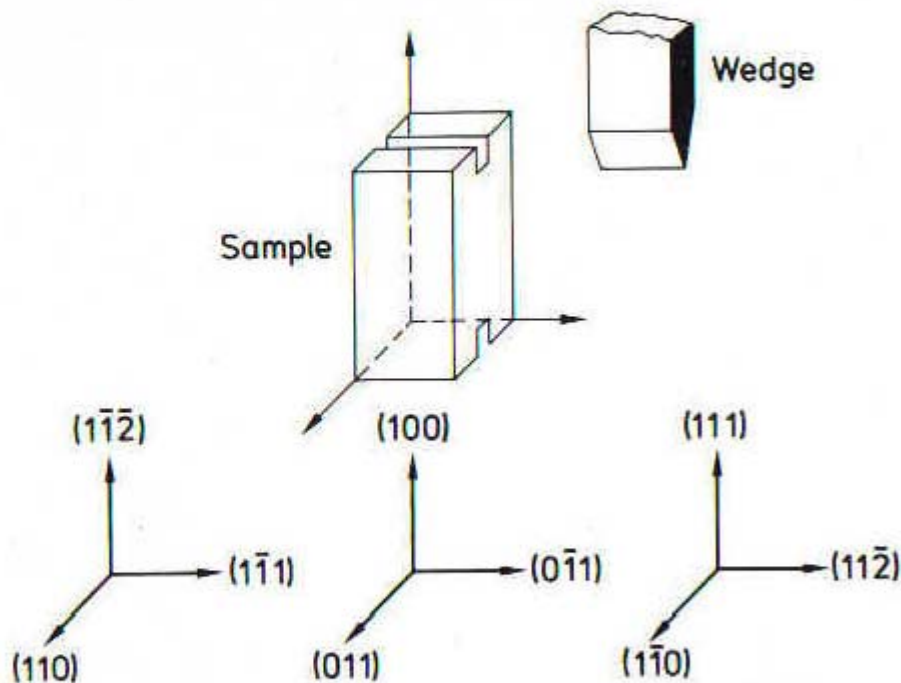
- Heizen (Si-1200, Pt-1200, W-2400, Mo-2400, Cu-500, ...) bei kontaminationen auch mit reaktiven Gasen
- Zyklisches 'annealing' (dt. Ausheilen) und 'sputtern' (dt. Ionenbeschuss).  
→ Reinigen einer Oberflaechennahen Schicht
- **Aufdampfen im Vakuum**



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



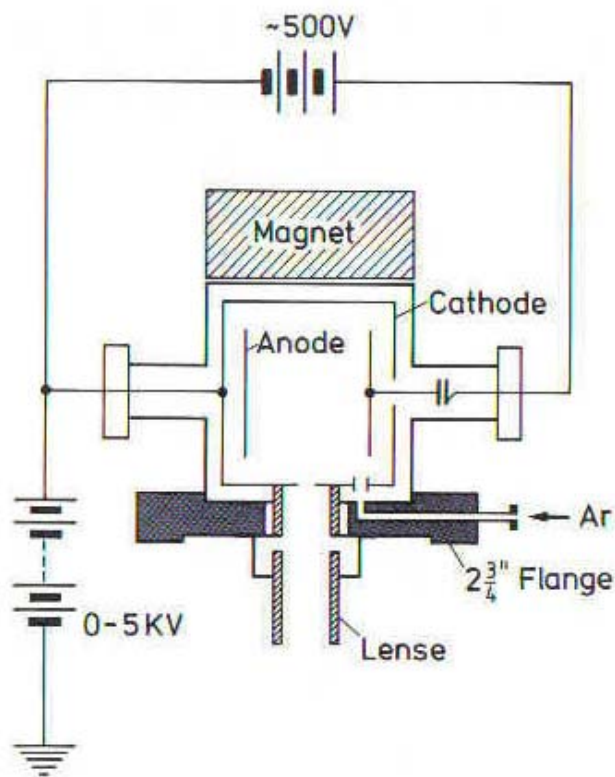
# Spalten von Kristallen



Drei mögliche Richtungen  
zur Spaltung von  $(110)$ -Flächen

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

# Sputtern



Ionen-Sputter-Kanone:  
Zwischen Anode und Kathode ( $U \approx 500V$ )  
entsteht Plasma, d.h. Ionen werden durch  
Elektronenstöße erzeugt.  
Das Magnetfeld vergrößert den Weg der  
Elektronen.

Die Linsen fokussieren die Elektronen

Typischerweise wird ein Druck von  
 $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  mbar verwendet.

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

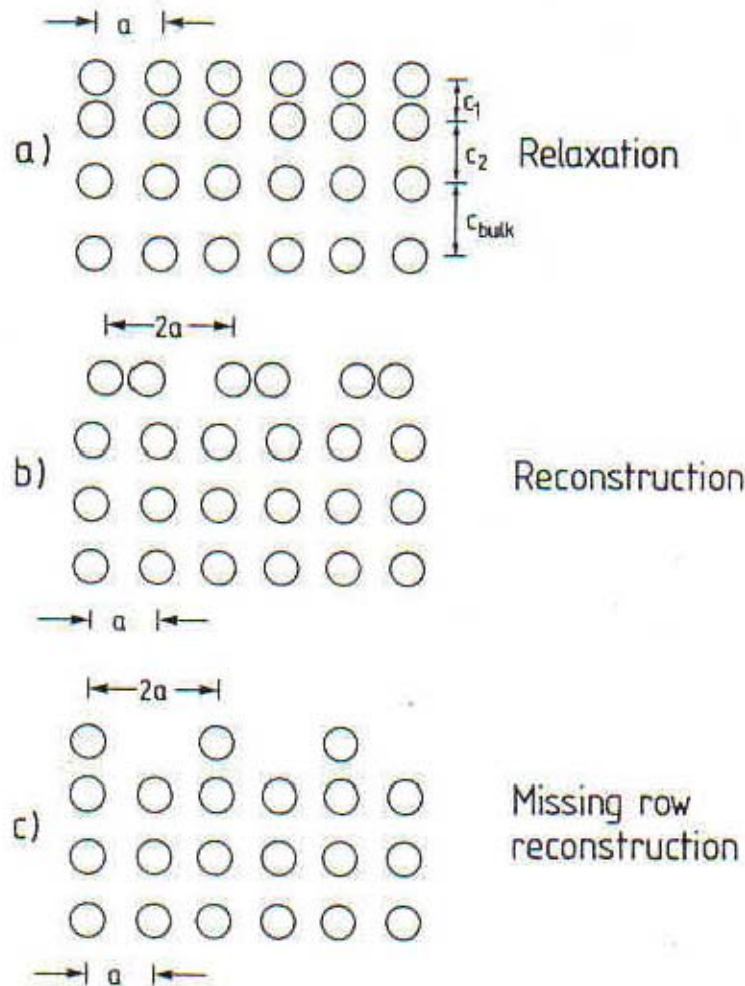
⇒ unkompensierte Kräfte ⇒ Verschiebungen

⇒ geänderte elektronische Zustände

⇒ Geänderte mechanische, chemische und elektronische Eigenschaften

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

# Rekonstruktion, Relaxation



Relaxation: Veränderung der Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche

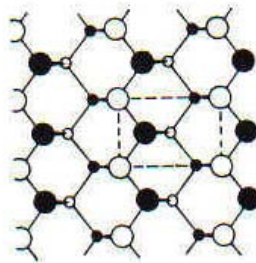
Rekonstruktion: Parallel zur Oberfläche werden Atome neu Angeordnet (grössere Einheitszelle) z.B.  $2 \times 1$  oder  $7 \times 7$

# GaAs(110)1x1

GaAs (110) - (1x1)

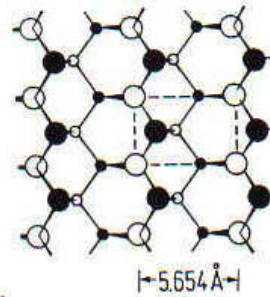
- As
- Ga

NON-RECONSTRUCTED

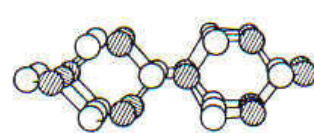
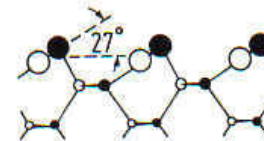


(a) TOP VIEW

RELAXED



(b) SIDE VIEW



(c) SPHERE MODEL  
(SIDE VIEW)

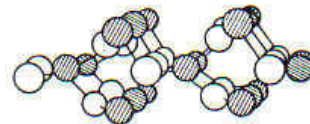


Figure 1.10: (a) Top view of the GaAs(110) surface: ideal, non-reconstr

# 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

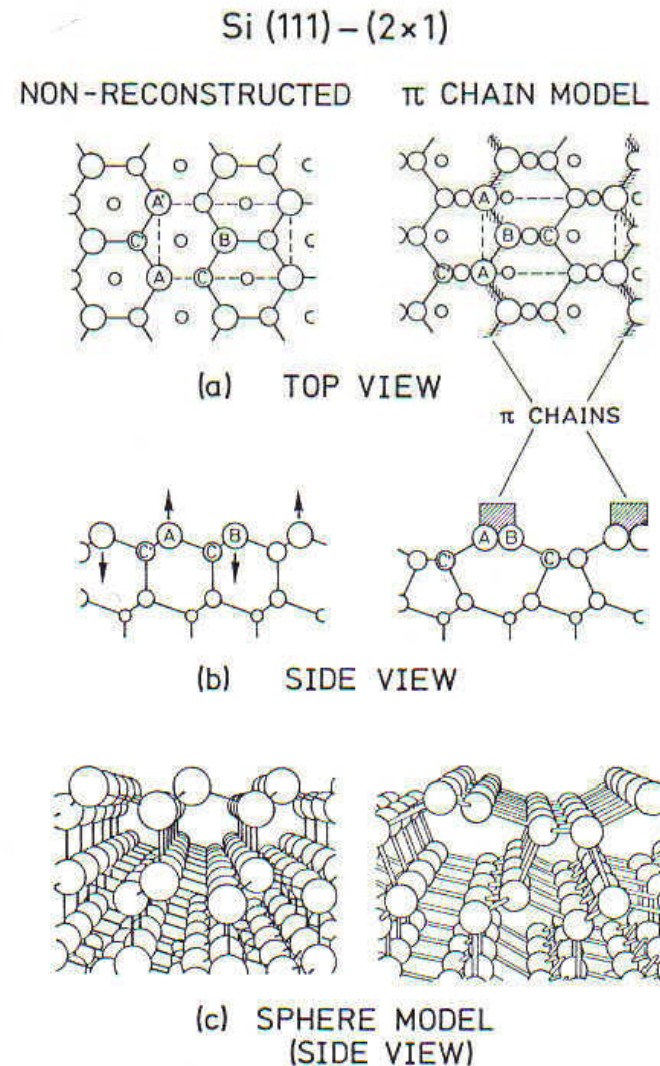
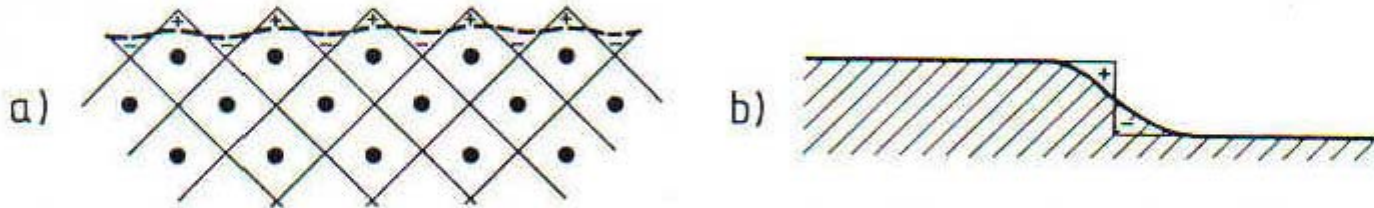


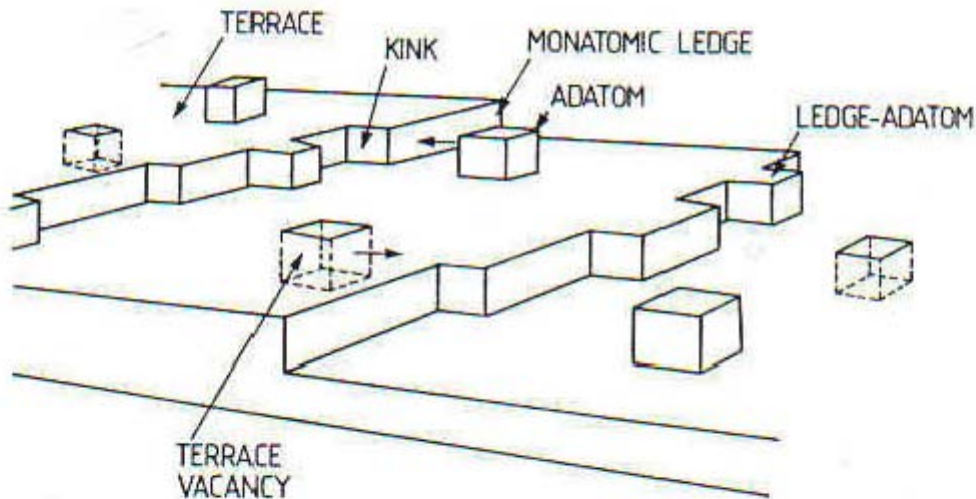
Fig. 3.6a. a) Atomic positions at the Si(111) surface: ideal, non-reconstructed

# 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



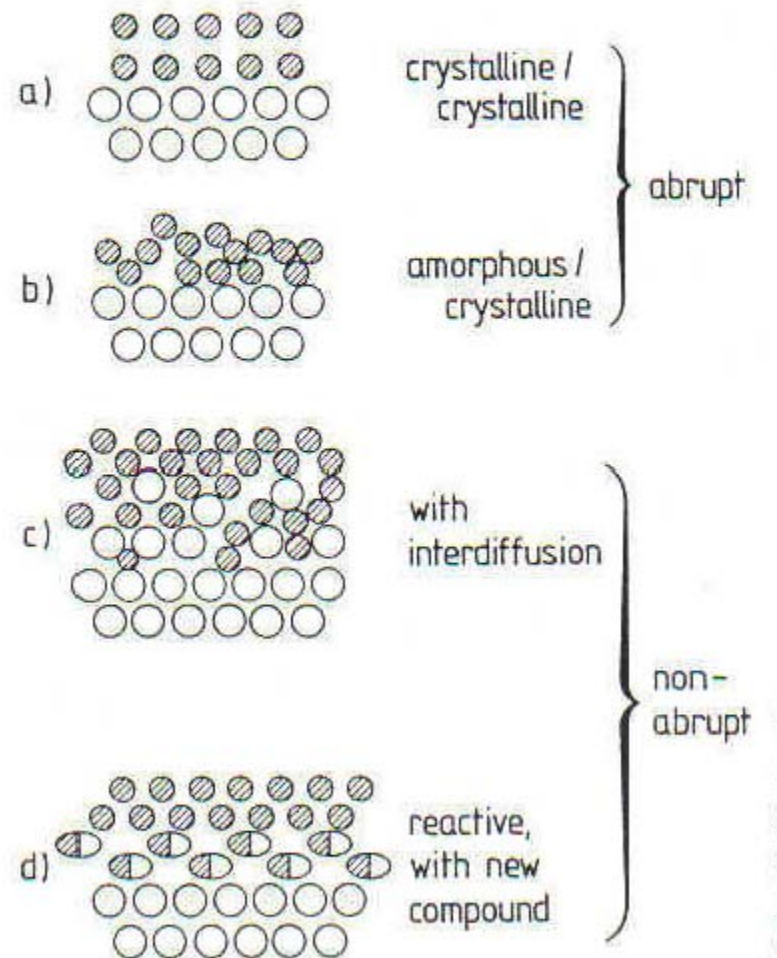
Ähnlich wie im Bulk ist der thermodynamisch stabilste Zustand (Einfluss der Entropie) nicht ein idealer Einkristall, sondern beinhaltet eine Verteilung von Defekten.

# 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

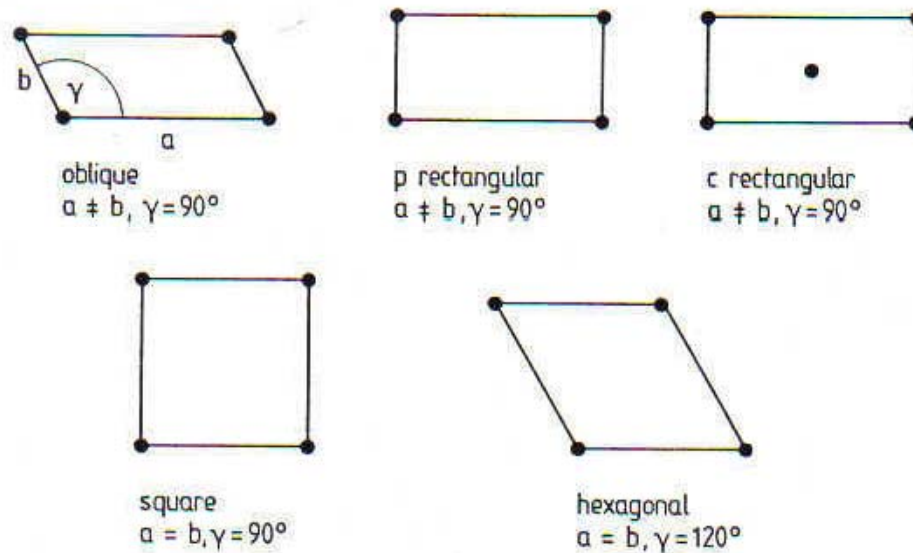


Fig.3.9. Five possible two-dimensional (2D) Bravais lattices

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:

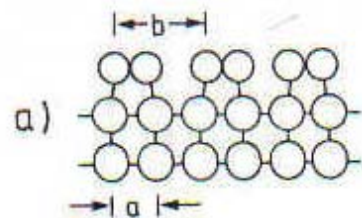
$$\mathbf{b}_1 = m_{11}\mathbf{a}_1 + m_{12}\mathbf{a}_2$$

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

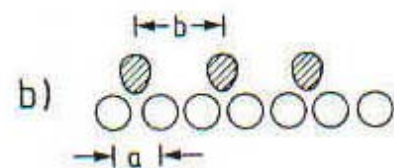
$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix}$$

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

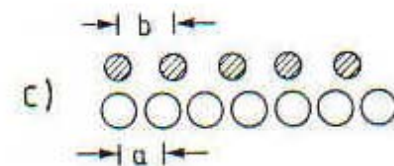
# Mögliche Überstrukturen (superstructures)



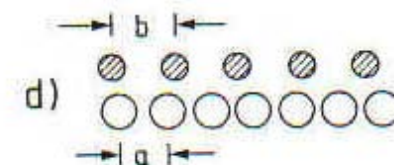
Reconstruction  
superlattice  
 $b/a = 2$



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



coincidence lattice  
 $b/a = 4/3$



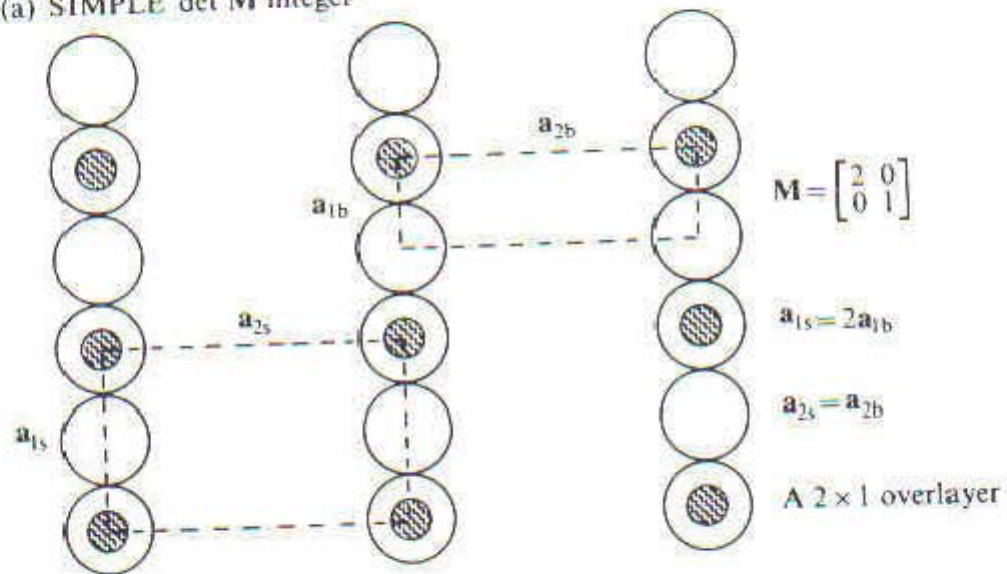
incoherent lattice  
 $b/a = 1.49953\dots$

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

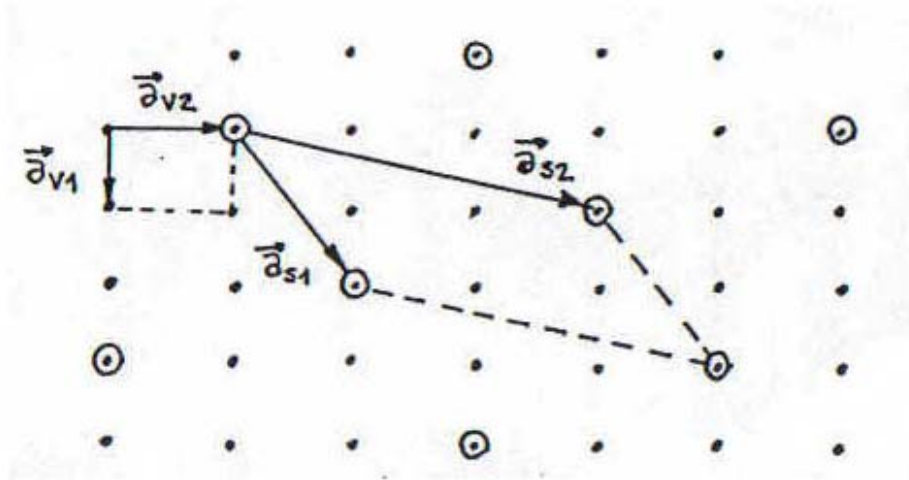
$\det \mathbf{M}$ : integer  $\Rightarrow$  einfache Überstruktur  
rational  $\Rightarrow$  koinzidente Überstruktur  
irrational  $\Rightarrow$  inkohärente Überstruktur

# Einfache Überstruktur

(a) SIMPLE det M integer



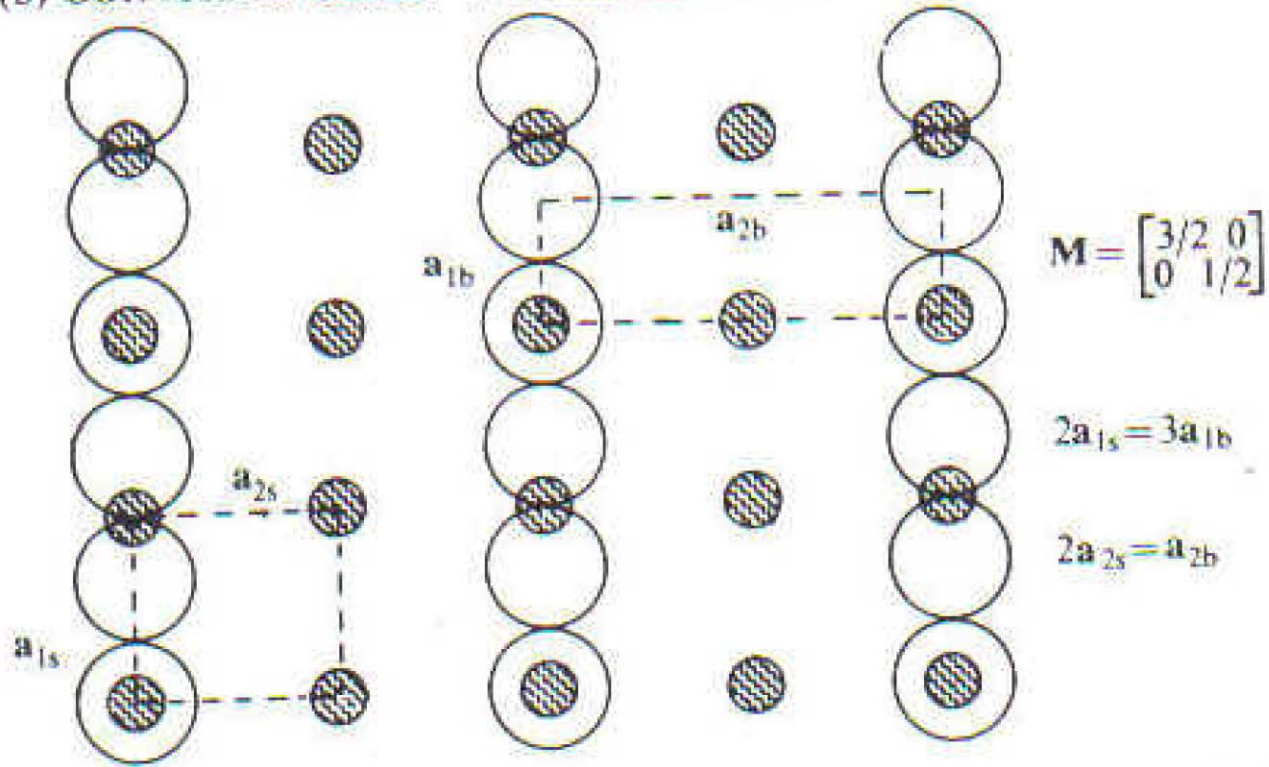
# Einfache Überstruktur



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

# 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) $2 \times 1$

Si(111) $7 \times 7$

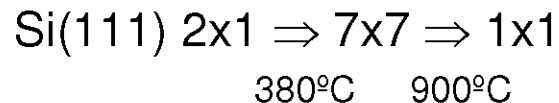
Au(111) $22 \times \sqrt{3}$

Ni(110) $c(2 \times 2)$ -O (mit Adsorbat)

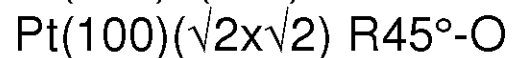
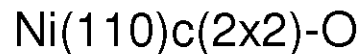
# Beispiele von Rekonstruktionen

Symmetrie-Erniedrigung parallel zur Oberfläche:

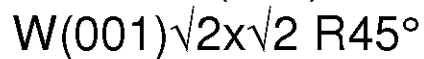
-Halbleiteroberflächen:



-Adsorbatstrukturen: laterale Wechselwirkungen führen zur Abstossung

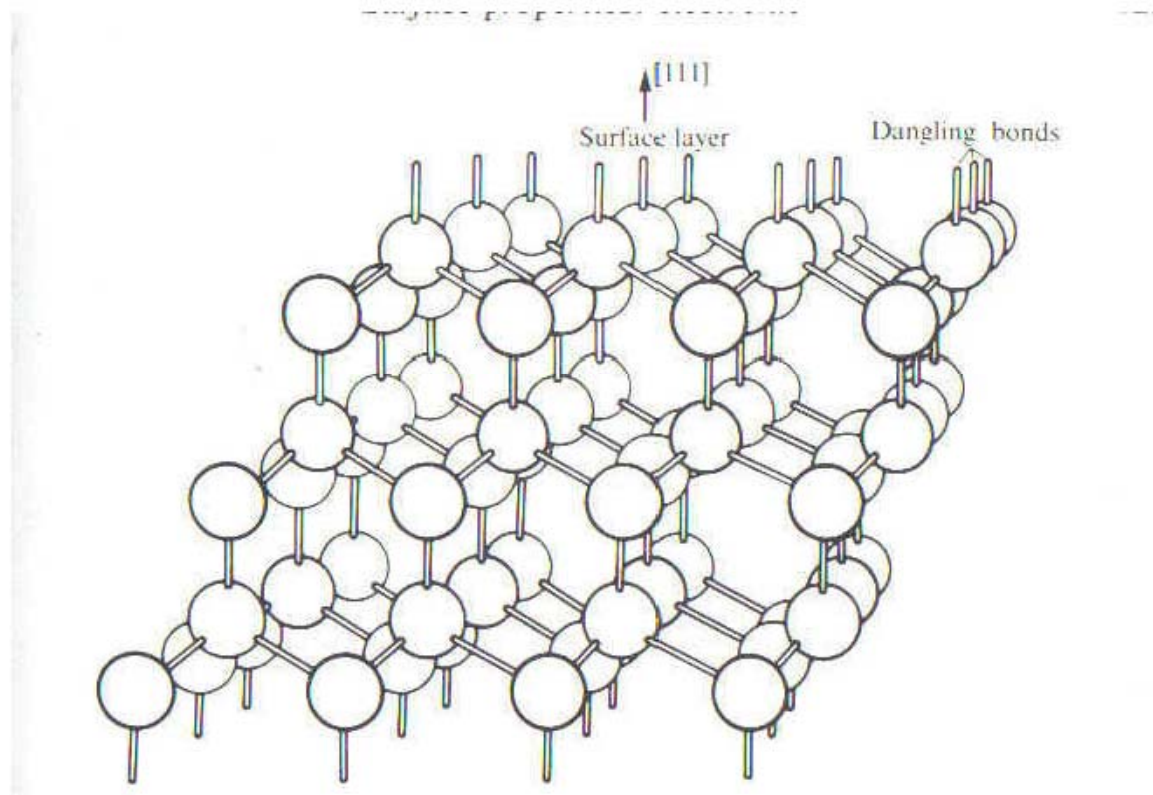


-Rekonstruktionen von Metallen



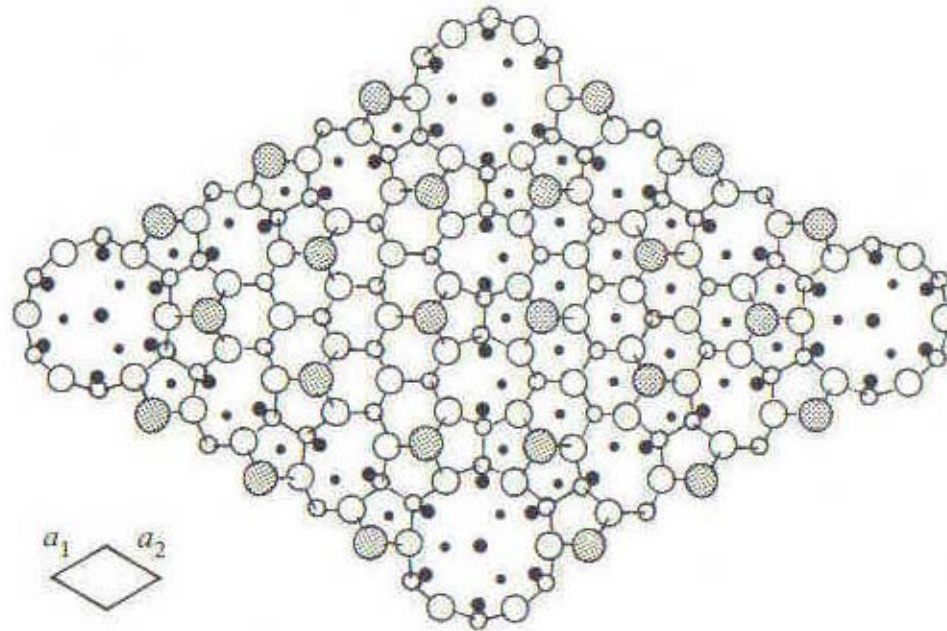
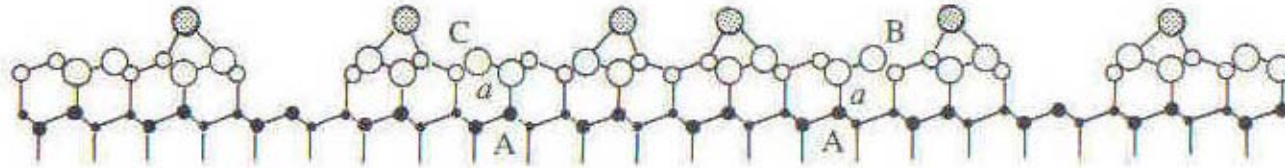


# (111)-Fläche von diamantartigen Kristallen



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

# Si(111)7x7 Rekonstruktion



3 Schichten: „adatom“, „restatom“ und „stacking fault“

DAS-model (dimer adatom stacking fault model ) von Takayanagi 1985

# Reziprokes Gitter

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

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

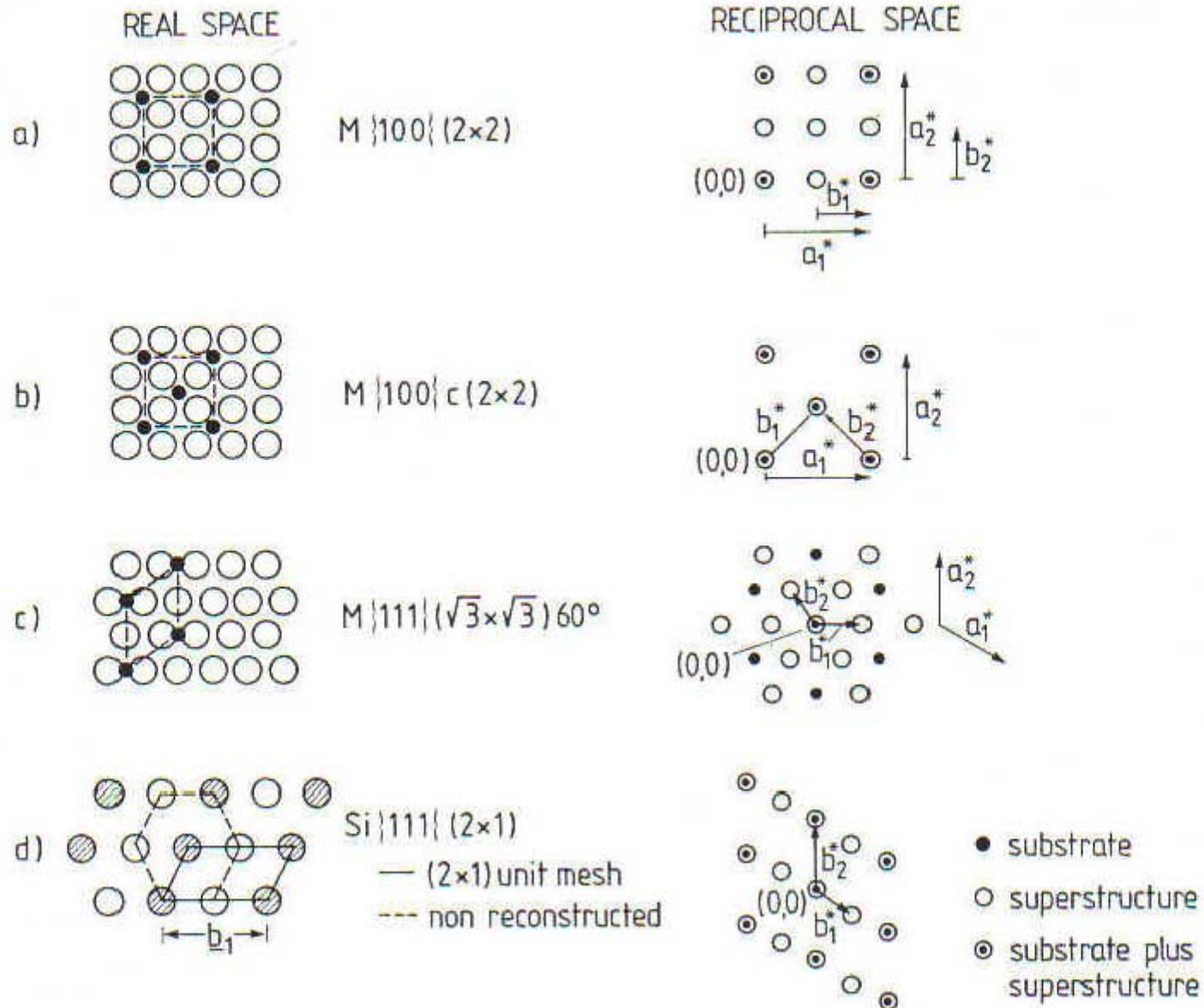
Der Übergang vom Substratgitter zum Oberflächengitter:

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

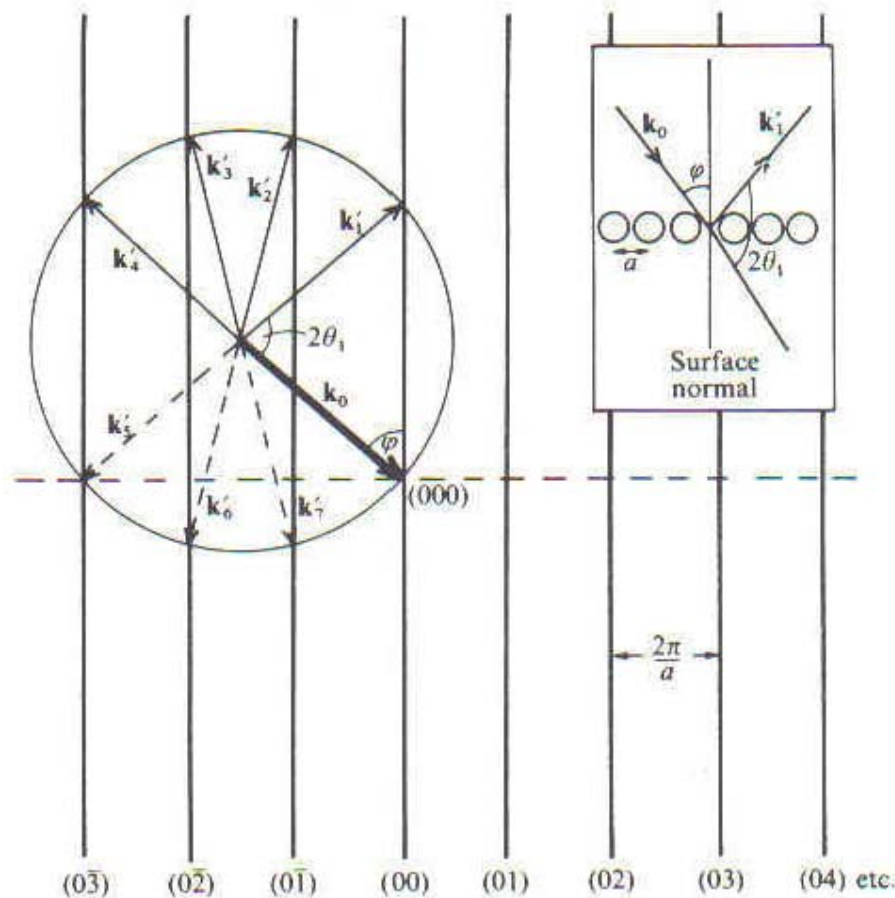
$\mathbf{M}^* = (\mathbf{M}^{-1})^T$  ist transponierte, inverse Matrix mit

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

# Überstrukturen und reziproker Raum



# Ewald-Konstruktion



Laue-Bedingung:

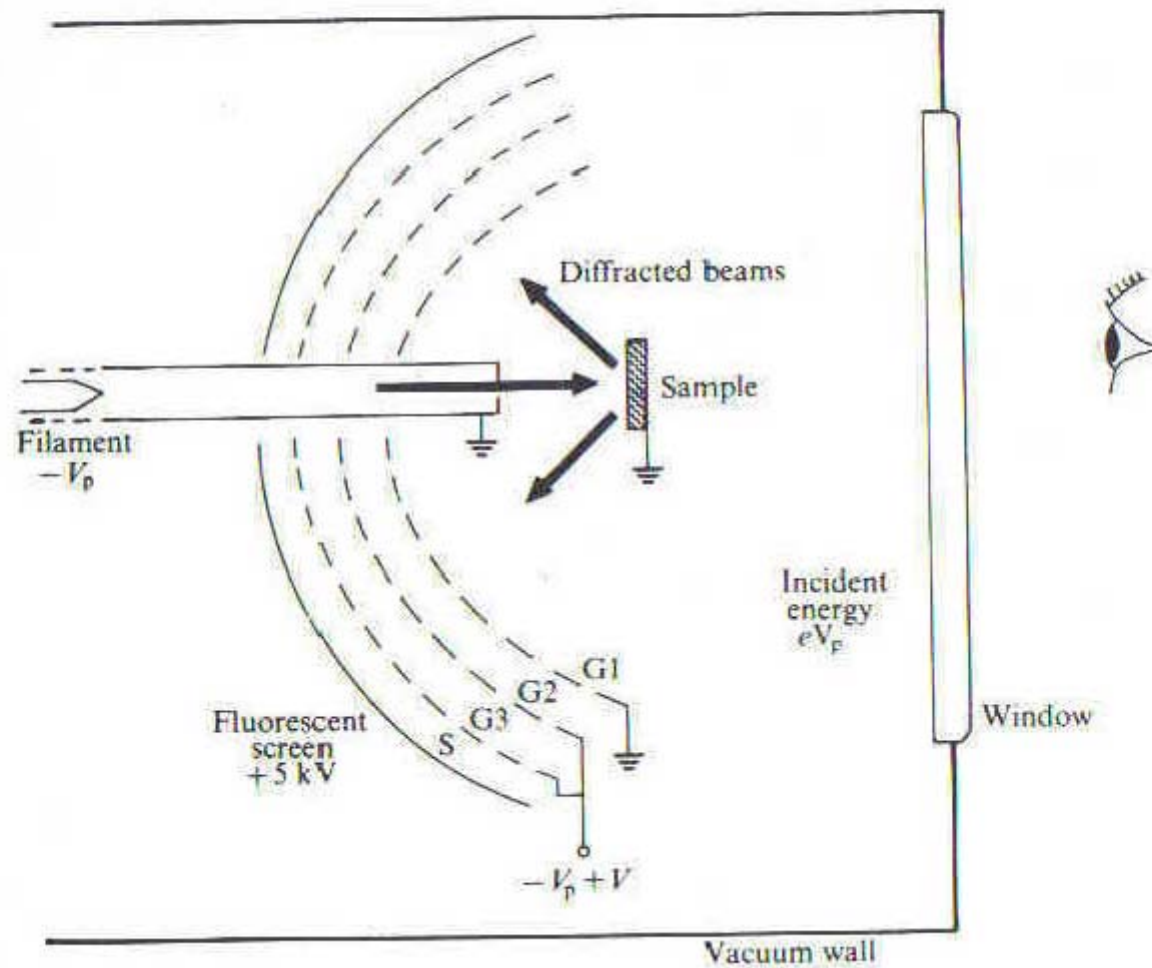
$$\underline{K} = \underline{k}_0 - \underline{k}'_i$$

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

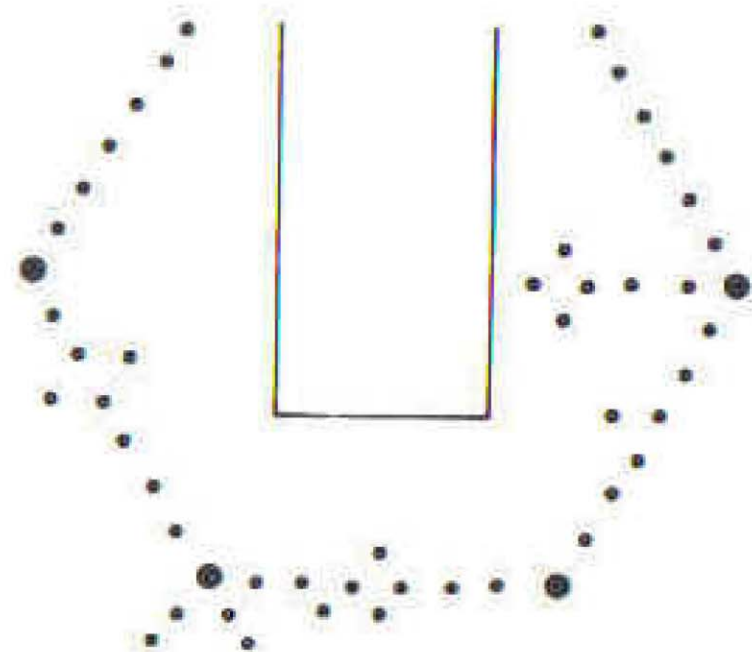
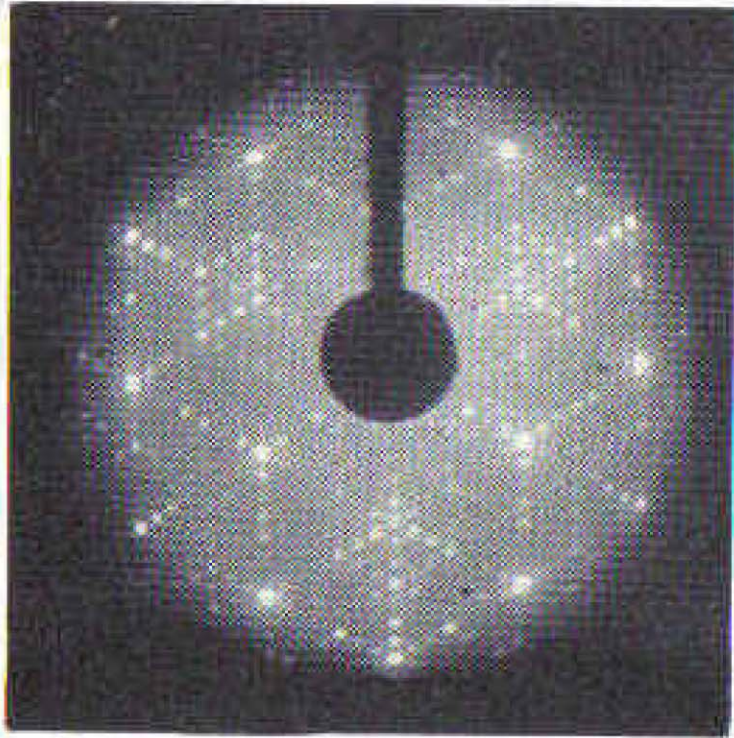
Im 2d-Fall ist  $K_{\perp}$  beliebig d.h. die Laue-Bedingung muss nur für die Parallel-Komponenten erfüllt sein.



# Low Energy Electron Diffraction (LEED)



# LEED von Si(111)7x7

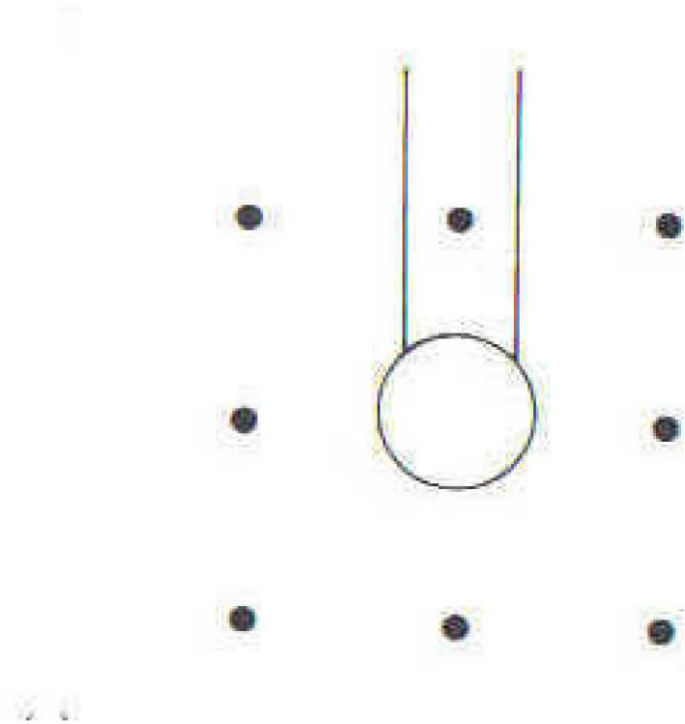




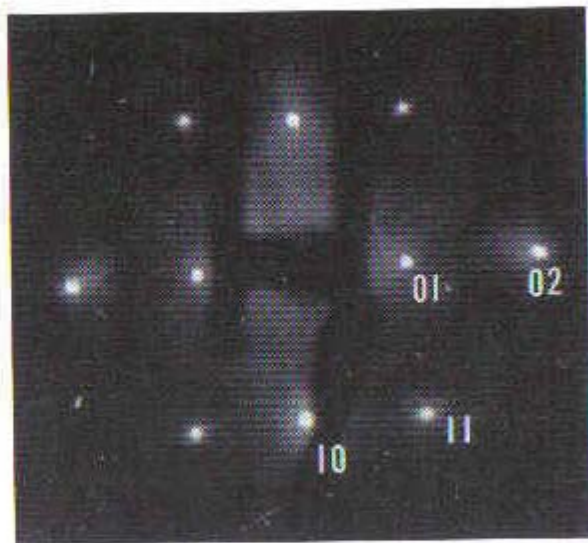
# LEED von Cu(100)



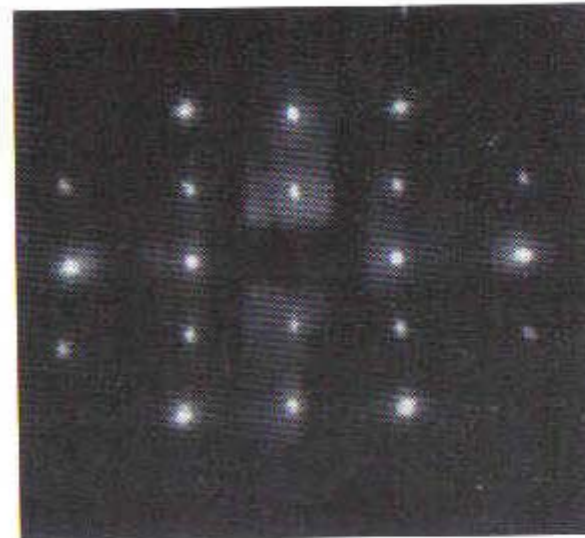
150V



# LEED Cu(100)2x1-O



(a)



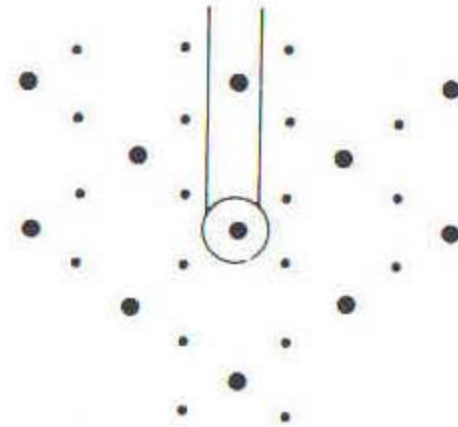
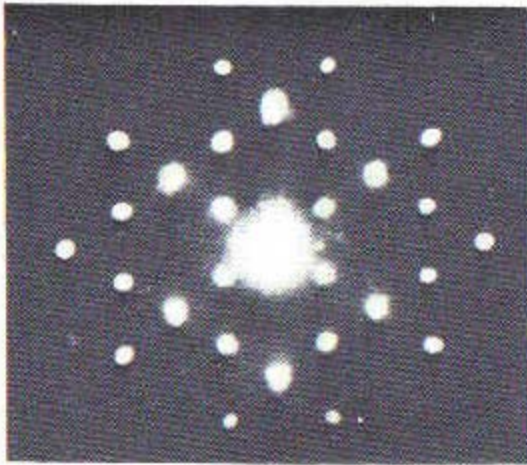
(b)

LEED von Cu(110)

a) Saubere Oberfläche

b) 2x1 bei niedrigerer Bedeckung mit Sauerstoff

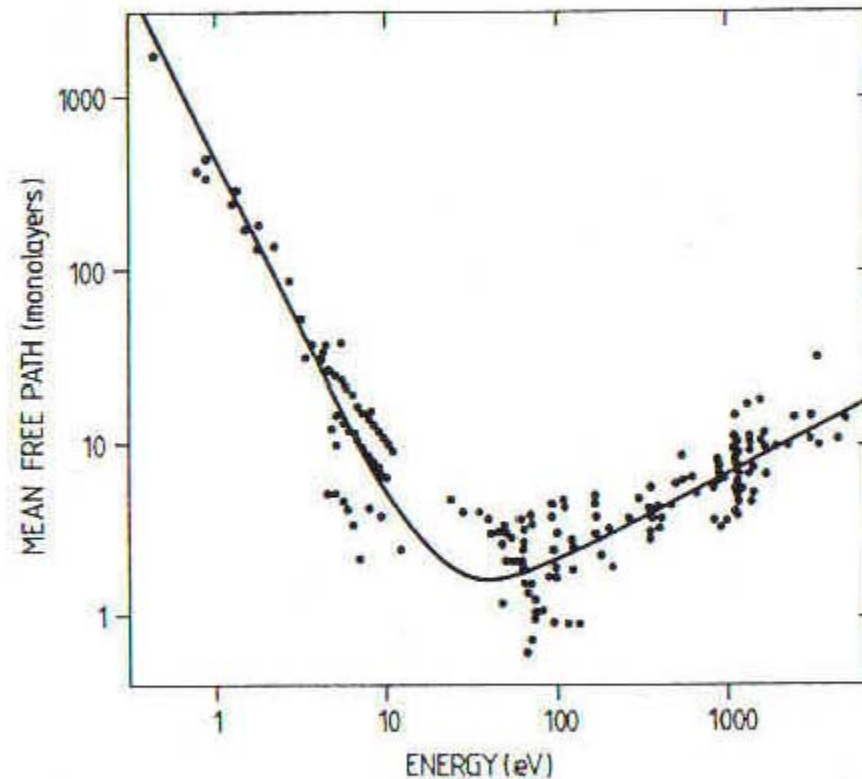
# LEED von W(110)2x1-O



53V

Sauerstoff auf W(110)

# Mittlere freie Weglänge



Mittlere freie Weglänge von Elektronen in verschiedenen Festkörpern als Funktion der Energie. Mechanismus: Anregung von Plasmonen deren Energie durch die Elektronendichte bestimmt ist.



# 'take-home' Message

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