

## Vorlesung 2

## Übersicht über Kapitel 1

### 1. Die Oberfläche

#### 1.1 Definitionen

#### 1.2 Kristalle in 3D

#### 1.3 Raumgitter in 2D

#### 1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone

#### 1.5 Überstrukturen

#### 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

#### 1.7 Defekte an Oberflächen

*lattice + basis = crystal structure.*

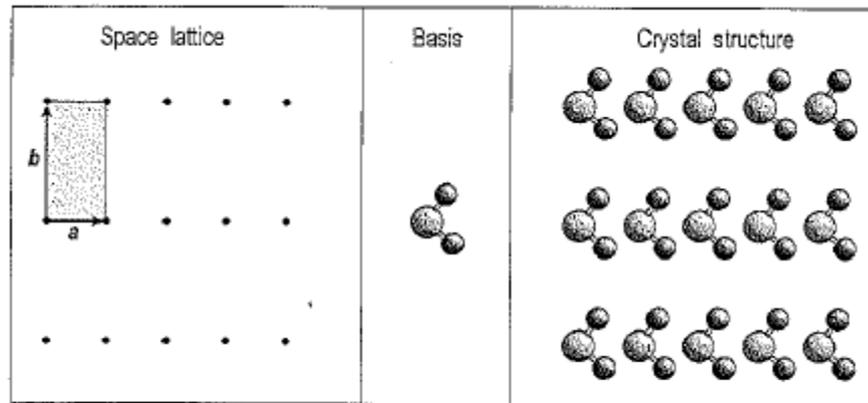
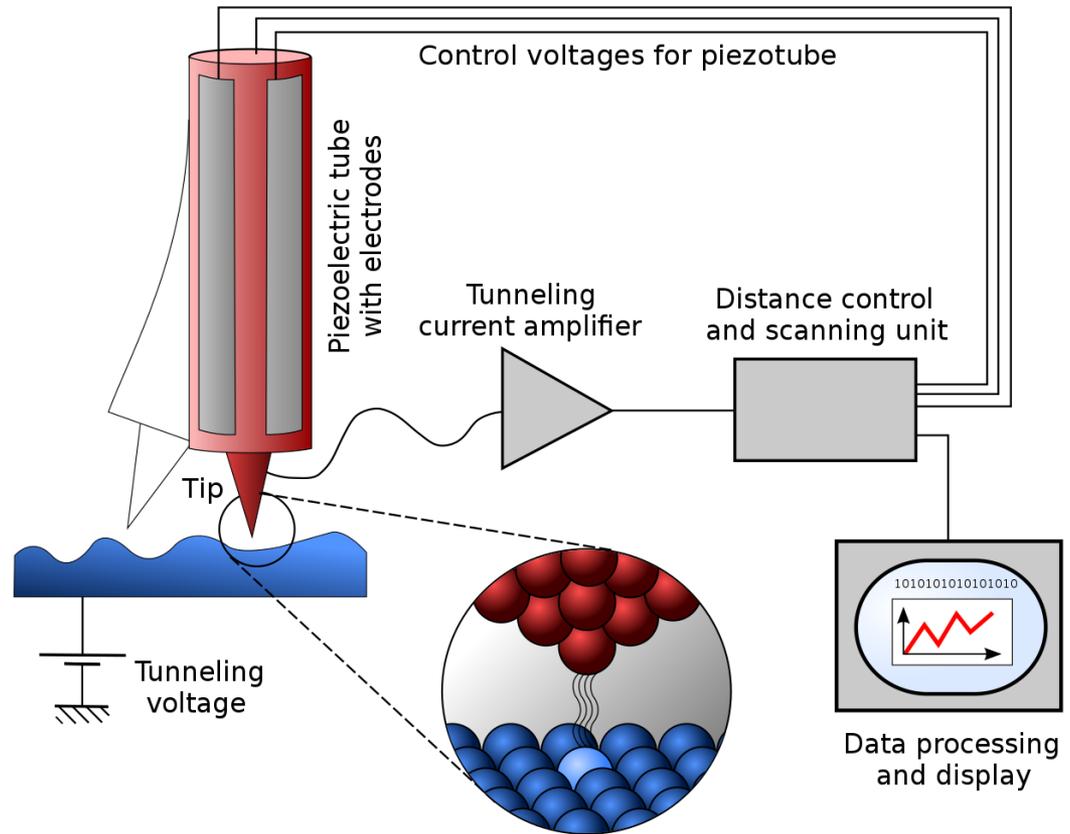
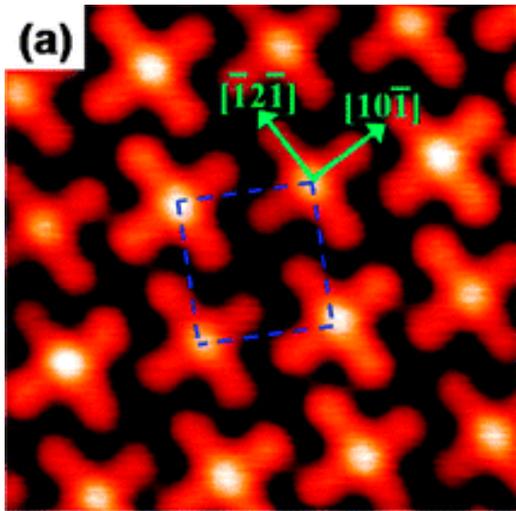
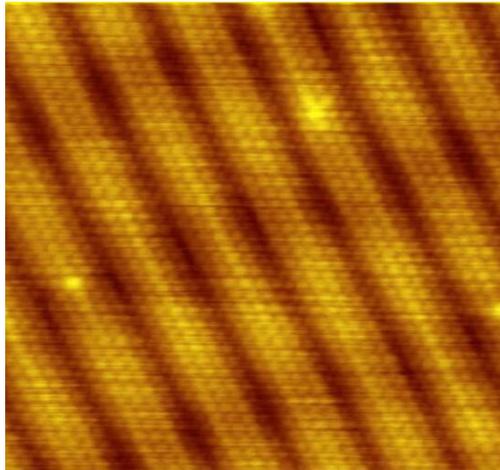


Fig. 2.1. The crystal structure is formed by the addition of the basis to every point of the space lattice

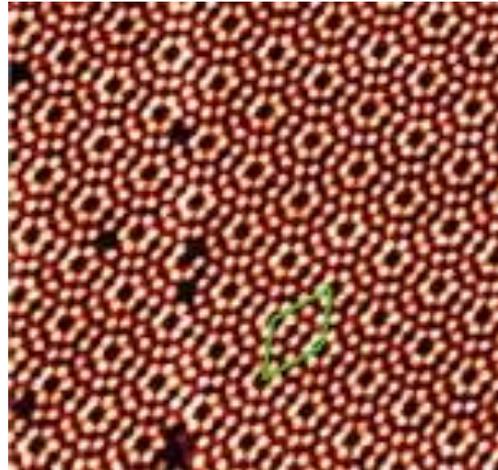


[https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_tunneling\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope)

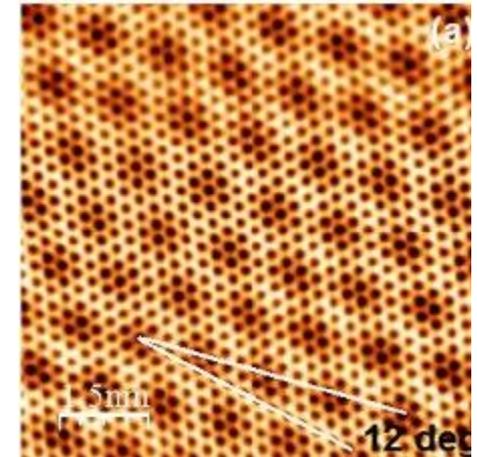
Au(001) Oberfläche



Si(111) Oberfläche



Graphen/Au(111) Oberfläche



Google Bildersuche: STM + superattice und STM + reconstruction

## Übersicht über Kapitel 1

### 1. Die Oberfläche

#### 1.1 Definitionen

#### 1.2 Kristalle in 3D

#### 1.3 Raumgitter in 2D

#### **1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone**

#### 1.5 Überstrukturen

#### 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

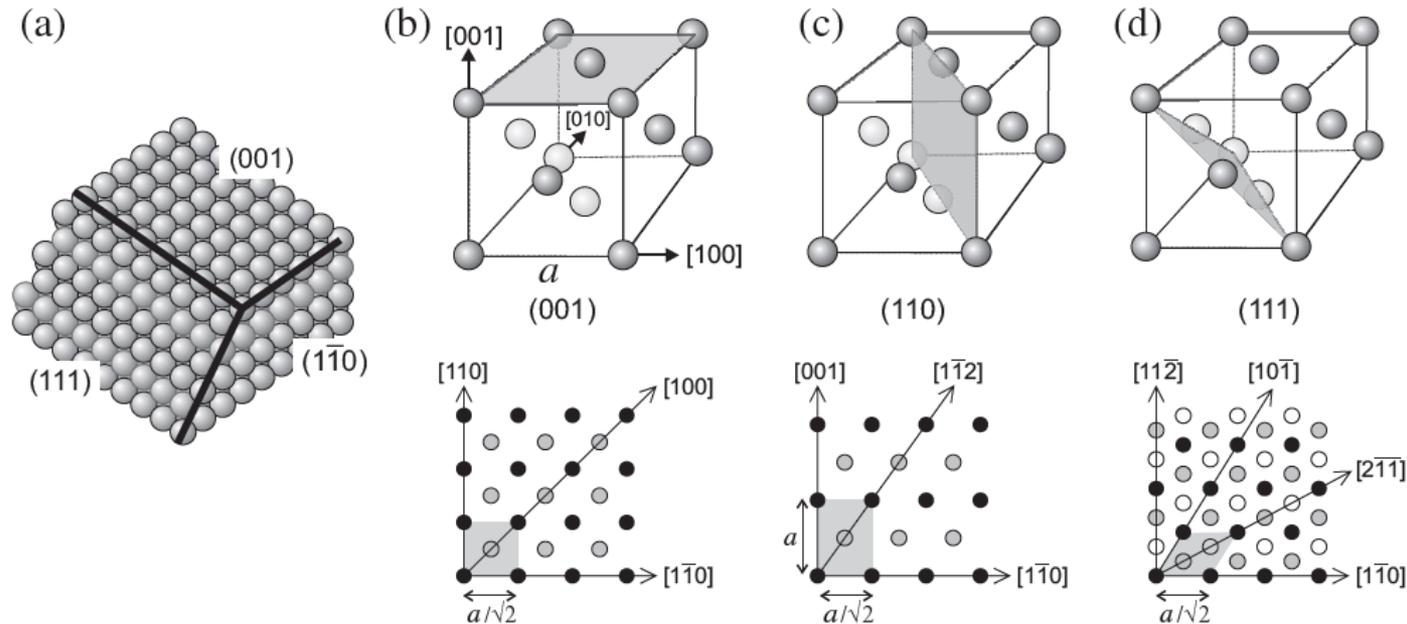
#### 1.7 Defekte an Oberflächen

## Lernziele

- Wie und Warum entstehen Relaxationen und Rekonstruktionen?
- Nomenklatur hierfür
- Die Au(111) Herringbone Struktur

# 1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone

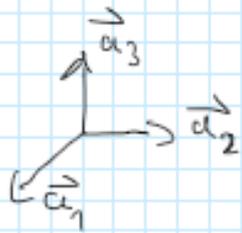
- Was passiert, wenn Sie einen Kristall brechen...



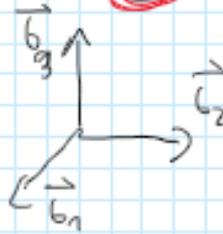
**Abb. 1.2:** (a) Drei niedrig-indizierte Flächen eines angeschnittenen fcc-Kristalls. In (b-d) sind die Flächen in der oberen Reihe schattiert in der räumlichen Einheitszelle dargestellt. Die untere Reihe zeigt die Atomanordnung in der Aufsicht mit schattierter Oberflächeneinheitszelle, wobei die Atompositionen in der 1., 2. und 3. Lage durch schwarze, graue und weiße Kreise gekennzeichnet sind.



• Das Reziproke Gitter in **3D**



FT  
⇒



$$\vec{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

Es gilt:  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) = 1 \rightarrow \vec{k} \stackrel{!}{=} \text{reziproker Gittervektor}$   
 $\vec{R} \stackrel{!}{=} \text{Gittervektoren im Reerraum}$



2D

$$\vec{b}_1 = 2\pi \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\vec{a}_1 \times \delta \vec{n}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \delta \vec{n})}$$

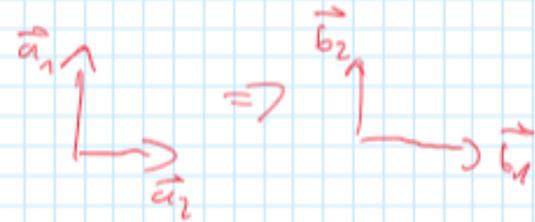
Normalenvektor  
zur Oberfläche

in 2D wird das reziproke Gitter wie folgt definiert

$$\vec{g}_{hk} = h \cdot \vec{b}_1 + k \cdot \vec{b}_2$$

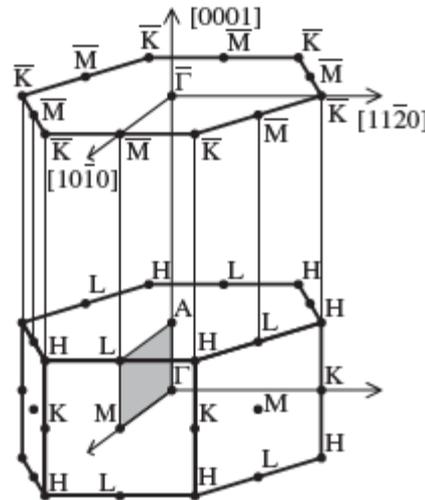
$\in \mathbb{Z}$

- $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  liegen in der selben Ebene wie  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$
- $\vec{a}_1 \perp \vec{b}_1$  und  $\vec{a}_2 \perp \vec{b}_2$



# 1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone

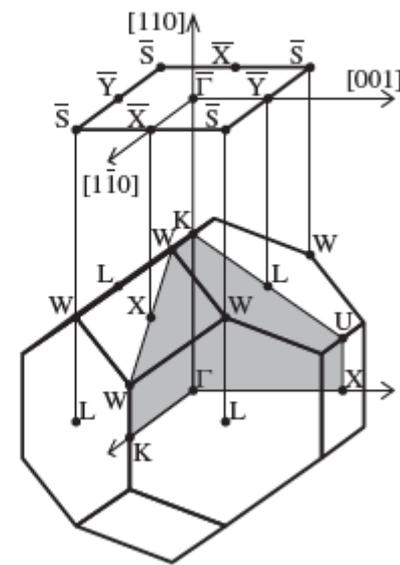
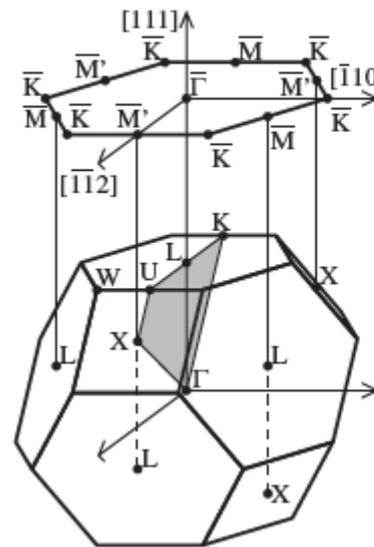
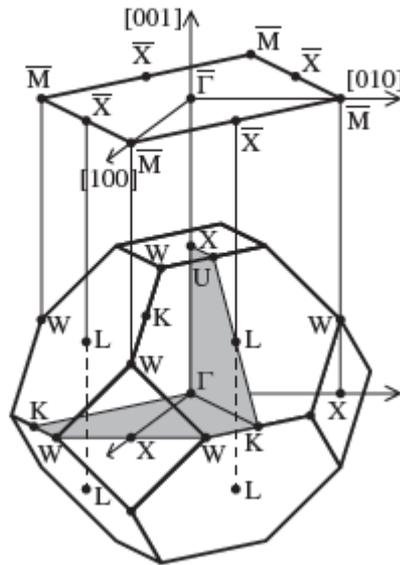
(0001) Oberflächen Brillouin Zone für hcp



# 1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone

## Oberflächen-Brillouin Zonen für fcc

(fcc)



2D

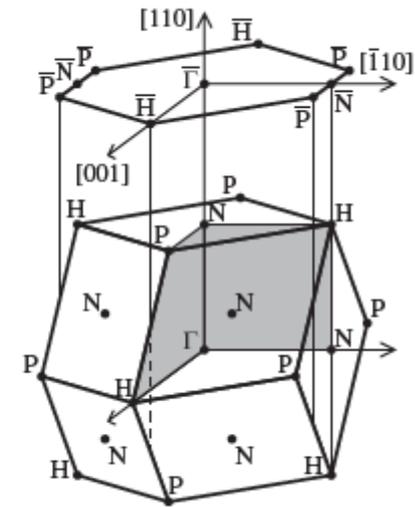
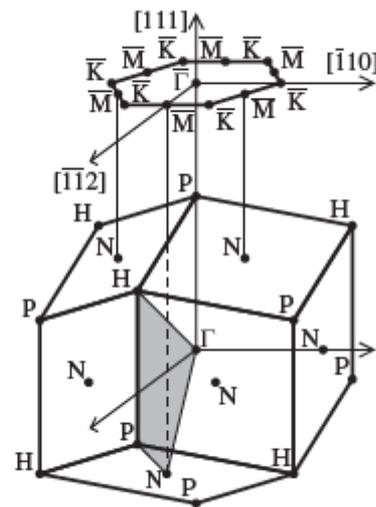
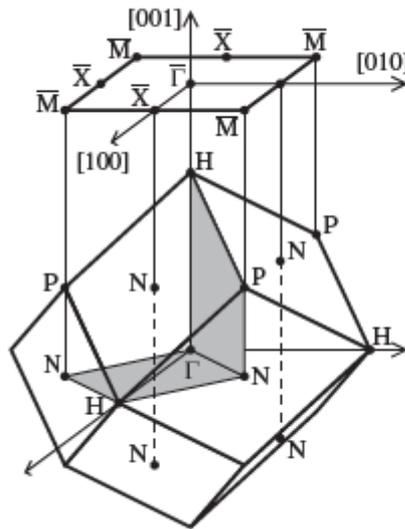
3D

Fauster, Anhang 3

# 1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone

## Oberflächen-Brillouin Zonen für bcc

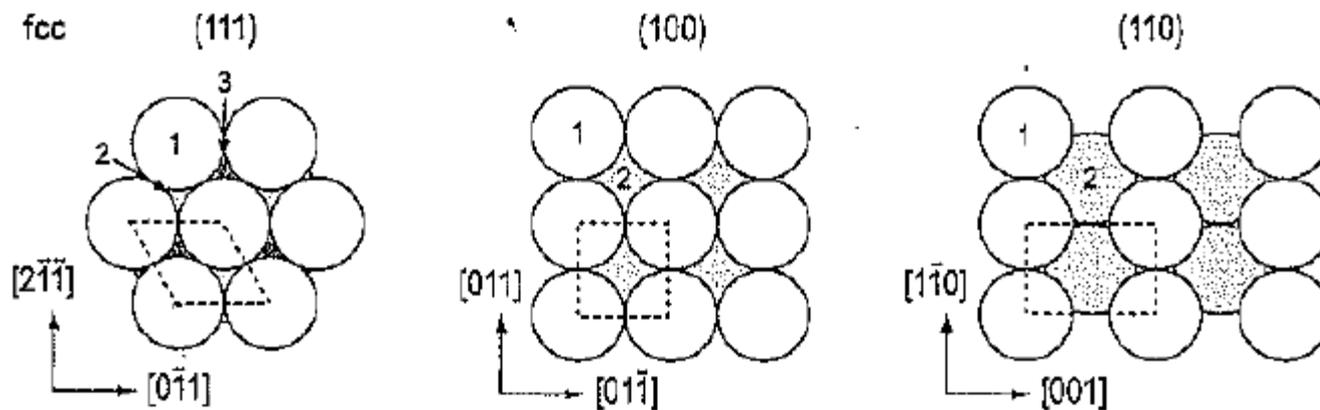
(bcc)



2D

3D

Fauster, Anhang 3



**Fig. 2.6.** Main low-index planes of a fcc (face-centered cubic) crystal

## Nomenklatur

- Echte Klammern:  $\rightarrow$  Miller Indices  $\rightarrow$  Kristallrichtungen
- Runde Klammern:  $\rightarrow$  Oberflächen:  $(100)$ ,  $(010)$ ,  $(001)$   
 $(\bar{1}00)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(00\bar{1})$
- Geschweifte Klammern:  $\rightarrow$  Klasse der identischen  
Oberflächen  
 $\rightarrow$  z.B. Klasse der  $\{100\}$ -Oberflächen

## Übersicht über Kapitel 1

### 1. Die Oberfläche

#### 1.1 Definitionen

#### 1.2 Kristalle in 3D

#### 1.3 Raumgitter in 2D

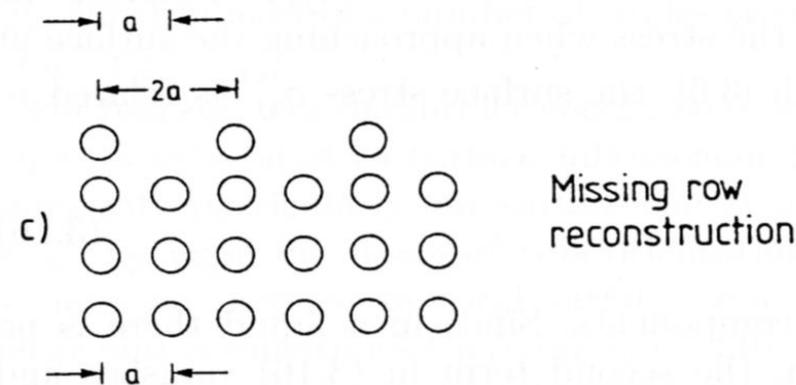
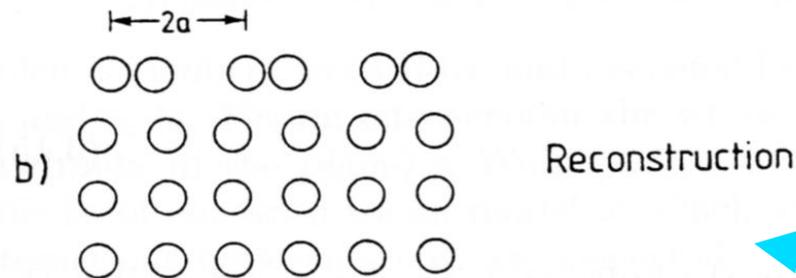
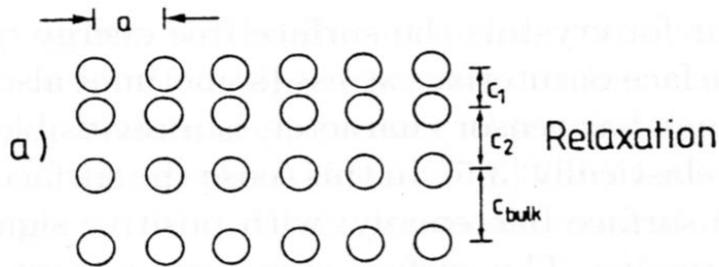
#### 1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone

#### 1.5 **Überstrukturen**

#### 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

#### 1.7 Defekte an Oberflächen

Meistens: Reaktion der Oberflächenatome auf „fehlenden“ Halbkristall



Atompositionen weichen von Festkörperplätzen ab:

- Relaxation  
(oberste Lagenabstände sind kontrahiert oder expandiert)

- Rekonstruktion  
(laterale Positionsveränderung, z.B. zum Absättigen von Bindungen)

### Definition: Unterschiedliche Formen der Anordnung

- Die Positionen der Oberflächenatome unterscheiden sich aufgrund der gebrochenen Symmetrie und der gebrochenen Bindungen vom Festkörper.
- Die Modifikationen werden als **Relaxationen** bezeichnet, wenn die Oberflächeneinheit zelle die des abgeschnittenen Volumens bleibt.
- Unterscheidet sich die Oberflächeneinheit zelle, so werden die entsprechenden Veränderungen der Strukturen als **Rekonstruktionen** adressiert.
- Das Gitter einer adsorbierten Phase mit einer Einheitszelle, die größer ist als die Oberflächeneinheit zelle des abgeschnittenen Volumens, wird als **Übergitter** bezeichnet, die zugehörige Struktur als **Überstruktur**.

# 1.5 Überstrukturen

- Überstrukturen oder Rekonstruktionen werden bezeichnet durch:

p : primitiv

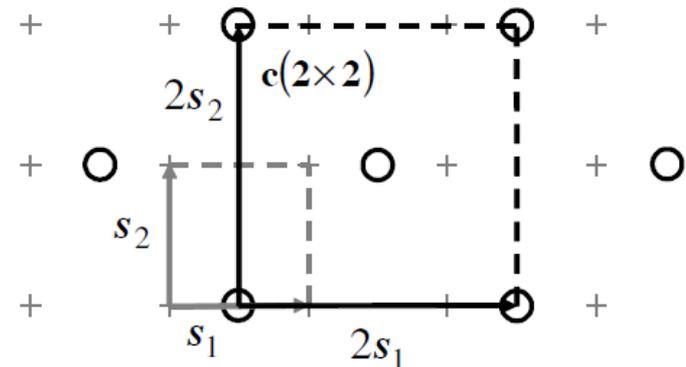
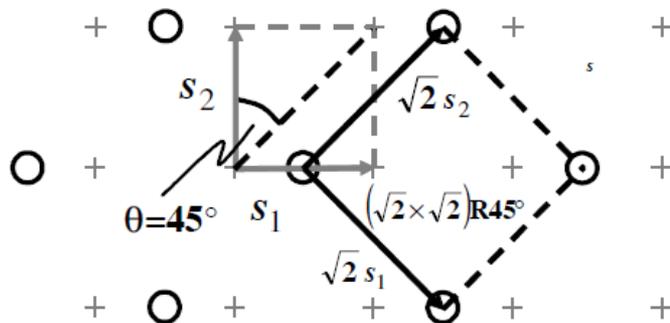
c : centered

Größe der Zelle und des Winkel:

$$\sqrt{2} \times \sqrt{2} \text{ R}45^\circ \quad \text{c}(2 \times 2)$$

- Die Nomenklatur ist nicht immer eindeutig.

**Beispiel:**

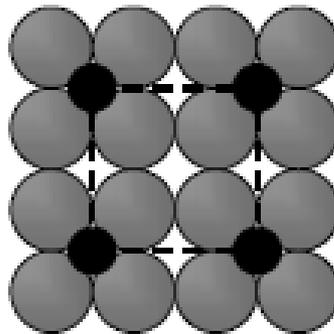


Ibach, S. 7

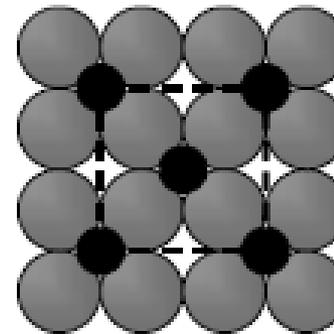
# 1.5 Beispiele von häufigen Überstrukturen

fcc (100)  
bcc (100)

p(2x2)

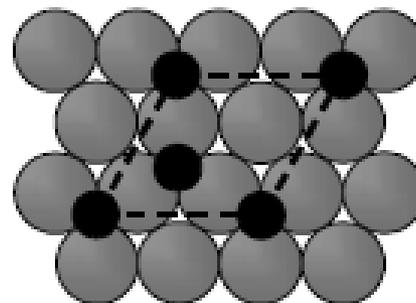


c(2x2)

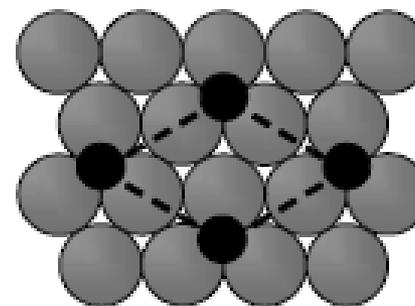


fcc (111)  
hcp (0001)

(2x2)



$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$



Ibach, S. 8

# 1.5 Rekonstruktionen und Überstrukturen

## fcc Adsorptionsplätze

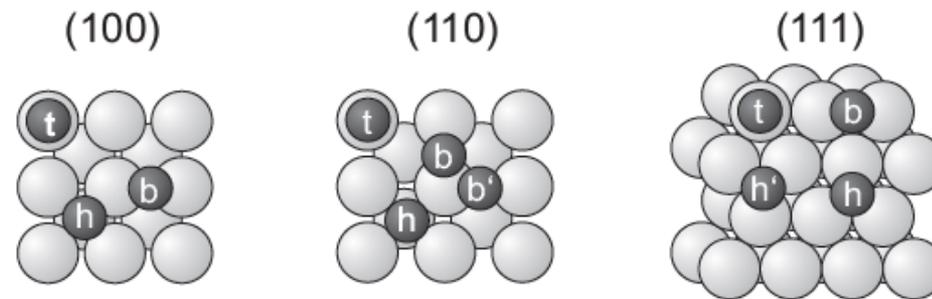
t = top

b = bridge

h = hollow

hcp oder fcc artige hollow sites möglich

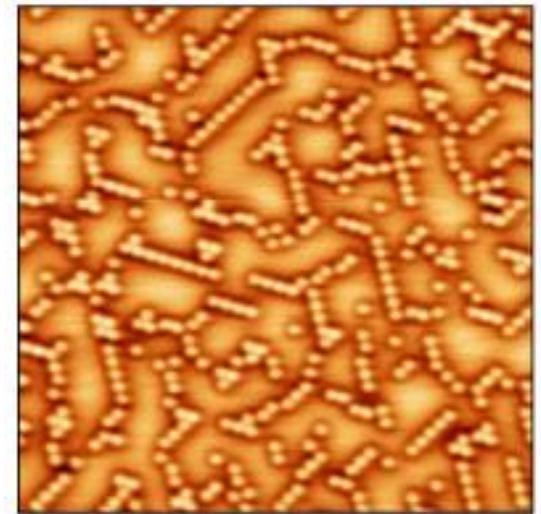
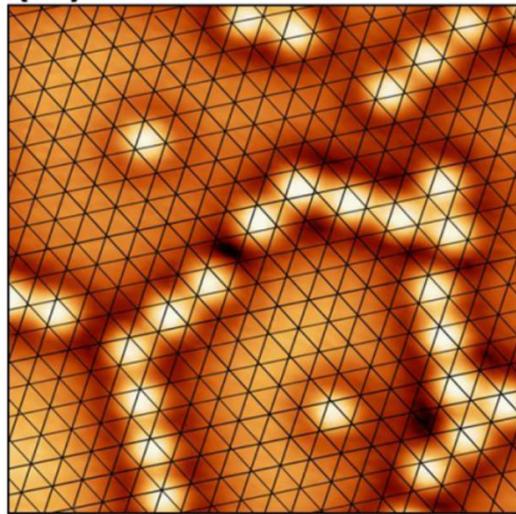
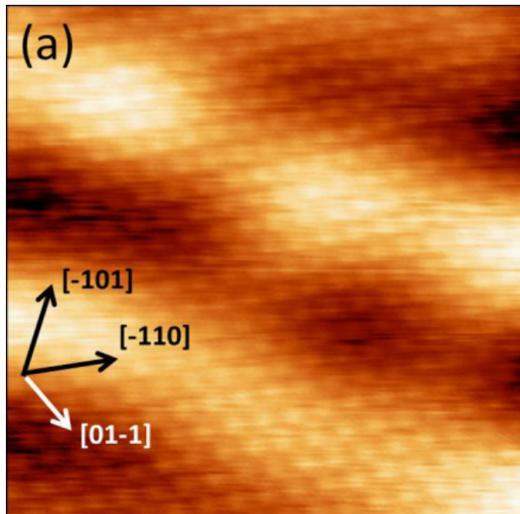
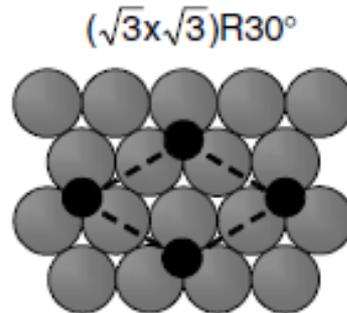
Auch unterschiedliche Bridge places möglich



*Abb. 1.6: Häufige Adsorptionsplätze bei (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen von fcc-Kristallen. Bei der (110)-Fläche sind kurze (b) und lange (b') Brückenplätze (engl. short/long bridge) zu unterscheiden, bei der (111)-Fläche hcp-artige (h) und fcc-artige (h') Muldenplätze, je nachdem, ob in der zweiten Substratlage direkt unter dem Adsorbat ein Atom liegt oder nicht.*

# 1.5 Rekonstruktionen und Überstrukturen

Bsp:

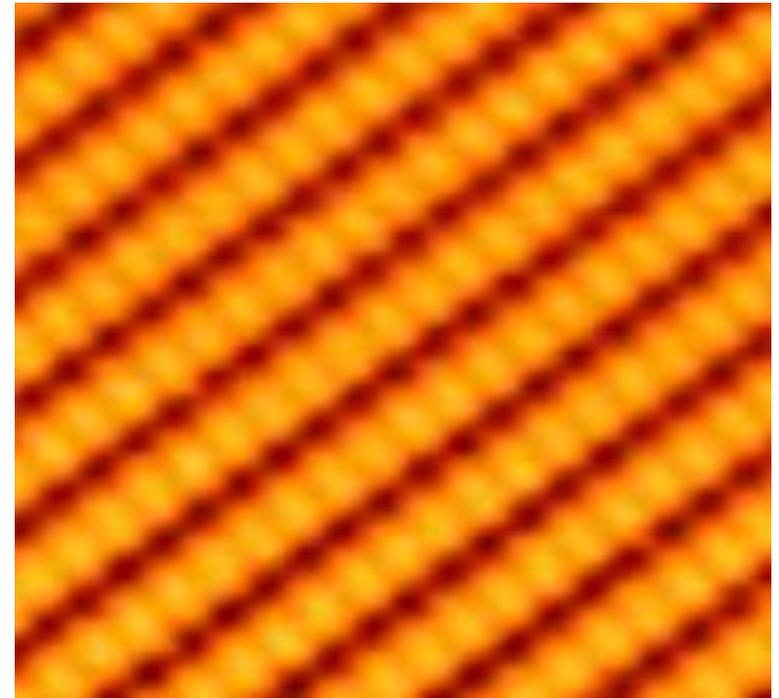
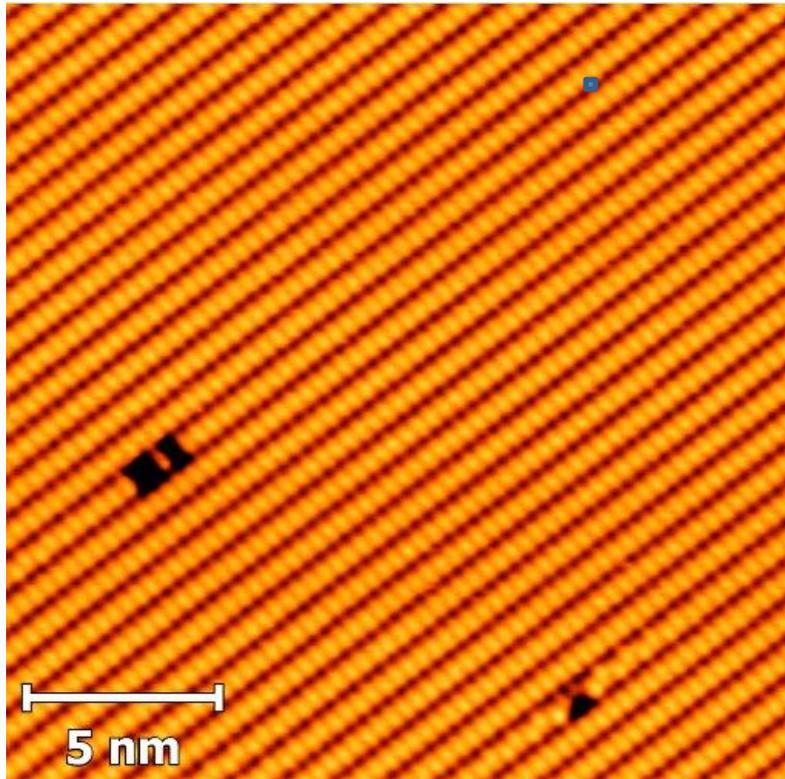


Walen et al., Self-organization of S adatoms on Au(111):  $\sqrt{3}R30^\circ$  rows at low coverage

<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4922929>

## Übung 1:

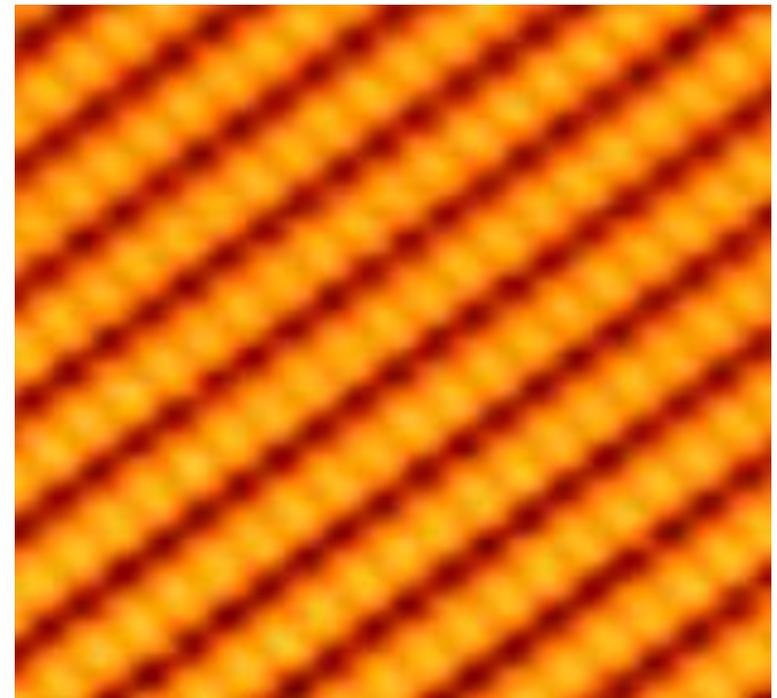
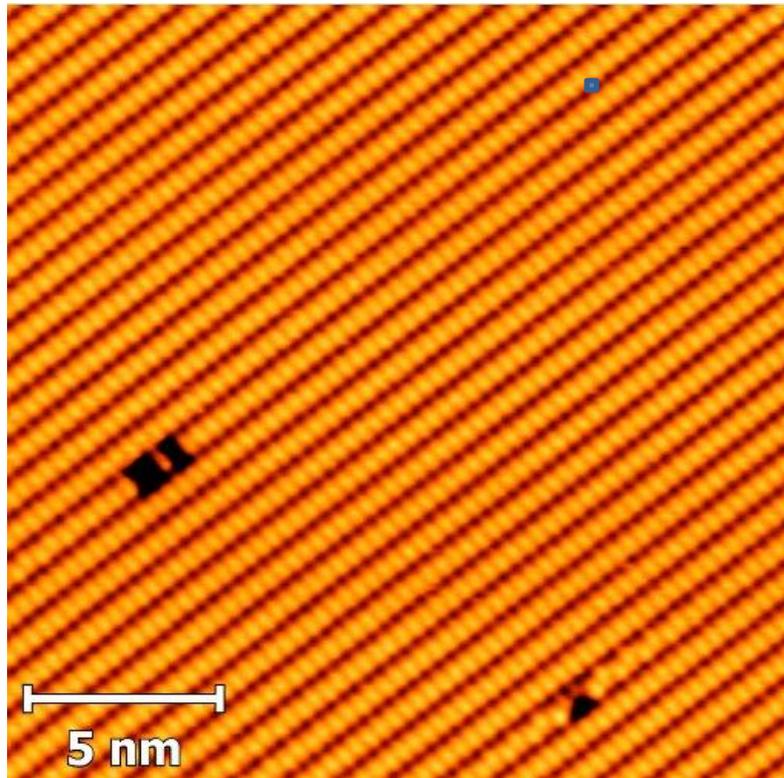
Si(001) 



[https://www.researchgate.net/publication/327481806\\_Hydrogen\\_resist\\_lithography\\_and\\_electron\\_beam\\_lithography\\_for\\_fabricating\\_silicon\\_targets\\_for\\_studying\\_donor\\_orbital\\_states/figures](https://www.researchgate.net/publication/327481806_Hydrogen_resist_lithography_and_electron_beam_lithography_for_fabricating_silicon_targets_for_studying_donor_orbital_states/figures)

## Übung 1:

Si(001)-2X1



[https://www.researchgate.net/publication/327481806\\_Hydrogen\\_resist\\_lithography\\_and\\_electron\\_beam\\_lithography\\_for\\_fabricating\\_silicon\\_targets\\_for\\_studying\\_donor\\_orbital\\_states/figures](https://www.researchgate.net/publication/327481806_Hydrogen_resist_lithography_and_electron_beam_lithography_for_fabricating_silicon_targets_for_studying_donor_orbital_states/figures)

# 1.5 Überstrukturen

- Bei komplizierten Überstrukturen verwendet man eine exakten Beschreibung nach **Woods**

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{s}_1 \\ \mathbf{s}_2 \end{pmatrix}$$

Vektor in Einheiten der Überstruktur

Vektor in Einheiten des Substrats

$$\begin{pmatrix} t_{11} \\ t_{21} \end{pmatrix} \text{ und } \begin{pmatrix} t_{12} \\ t_{22} \end{pmatrix}$$

Basisvektoren der Überstrukturen in Einheiten des Substrats

$$p\sqrt{2} \times \sqrt{2} \text{ R}45^\circ = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} i$$

Anzahl der „Schritte“ in Einheiten von  $s_1$  und  $s_2$

# 1.5 Überstrukturen

- Bei komplizierten Überstrukturen verwendet man eine exakten Beschreibung nach **Woods**

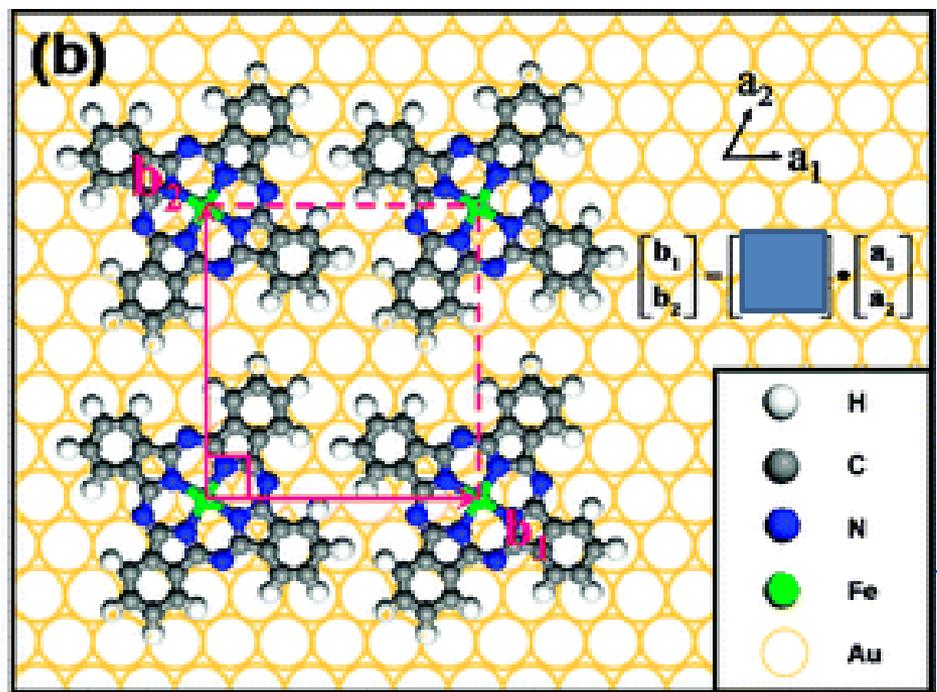
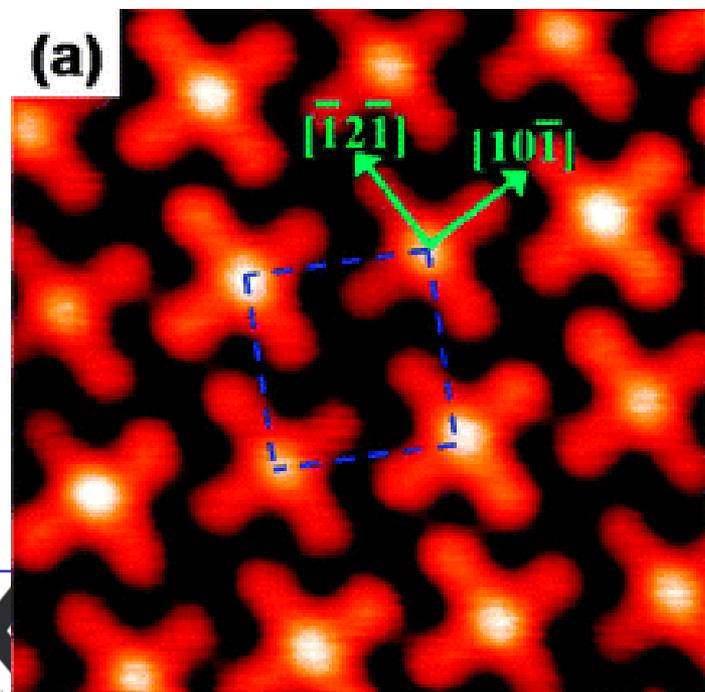
Anzahl der „Schritte“  
in Einheiten von  $s_1$   
und  $s_2$

Vektor in Einheiten der Überstruktur

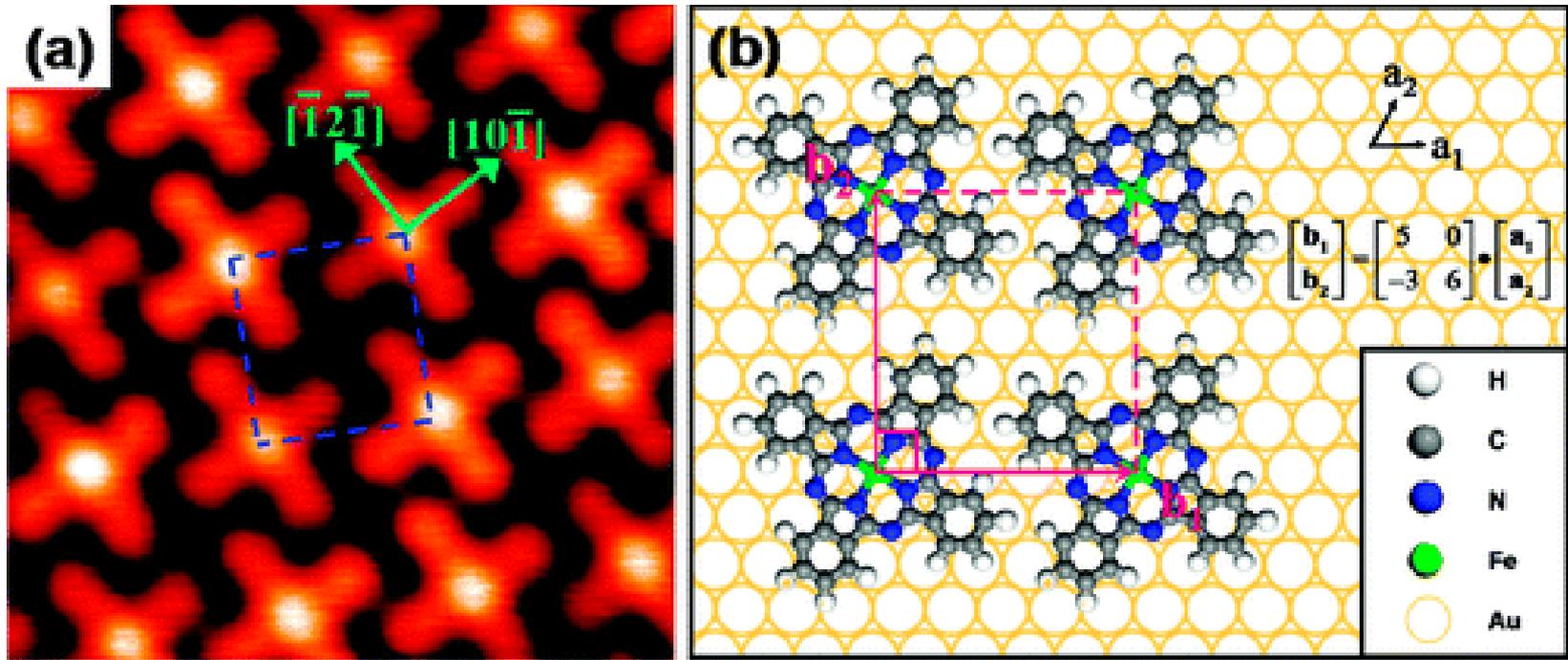
$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{s}_1 \\ \mathbf{s}_2 \end{pmatrix}$$

Vektor in Einheiten des Substrats

## Übung 1:



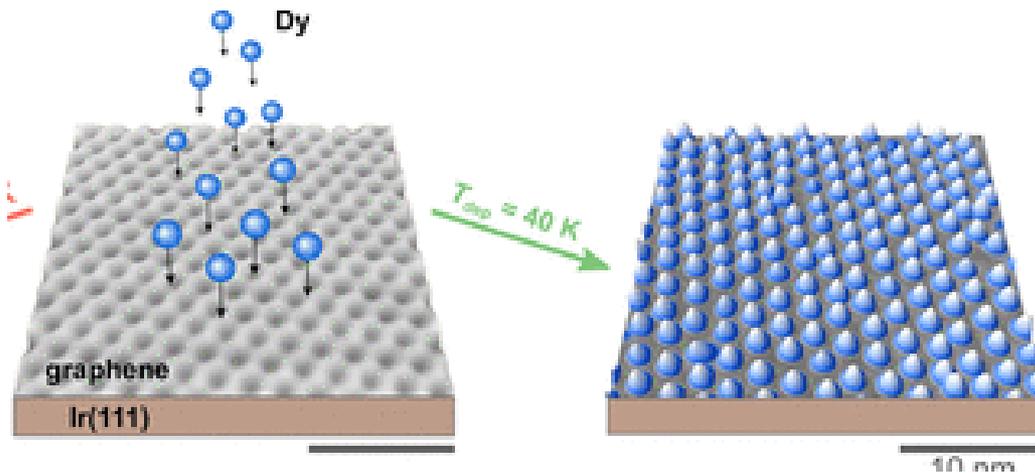
## Übung 2:



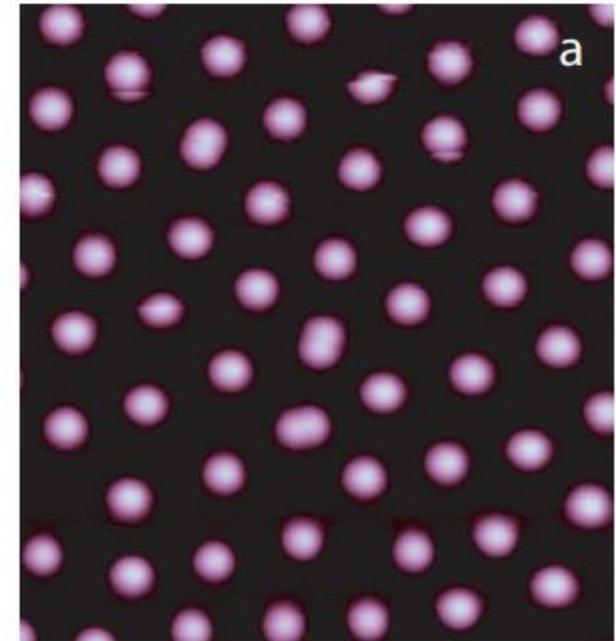
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp070388l>

# 1.5 Rekonstruktionen und Überstrukturen

## Superlattice ( $10 \times 10$ ) of Dy atoms on graphene/Ir(111)



## Ce Überstruktur auf Ag(111)



**Figure 7.** Sequence of STM topographies ( $21 \times 23 \text{ nm}^2$ ) of the hexagonal superlattice of Ce adatoms during a temperature increase from 3.9 to 4.8 K ( $U_s = -100 \text{ mV}$ ,  $I_s = 10 \text{ pA}$ ). See also the [movie](#).

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.6b03543>

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/6/1/016/pdf>

## Überstrukturen im reziproken Raum

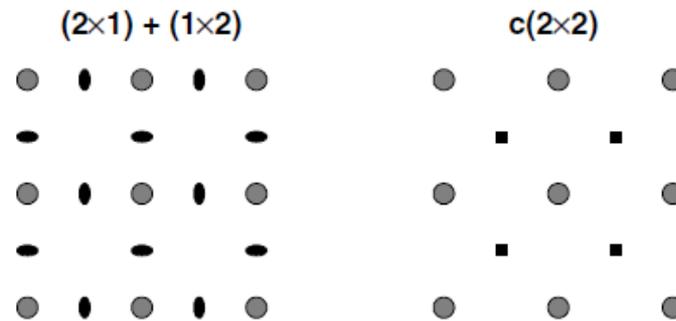
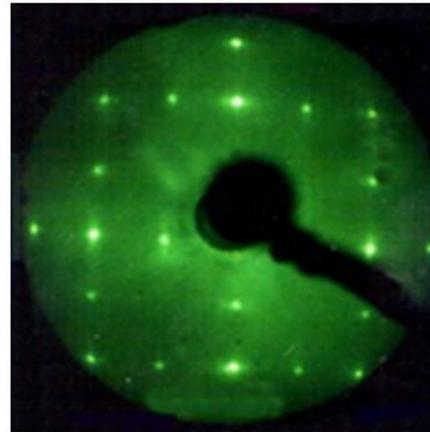


Fig.1.7. Diffraction pattern of two domains of a  $(1 \times 2)$  superlattice and a  $c(2 \times 2)$  superlattice on a  $(100)$  surface of a cubic material.

Ibach, S. 9

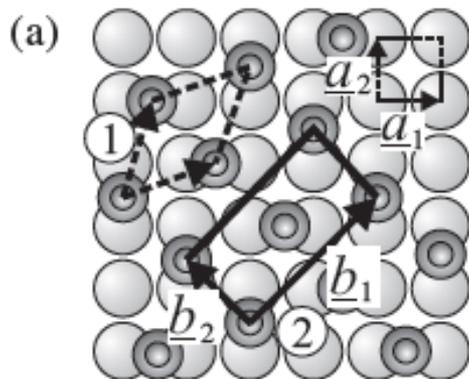
Low Energy Electron Diffraction  
(LEED) pattern einer Si(100)  
Oberfläche



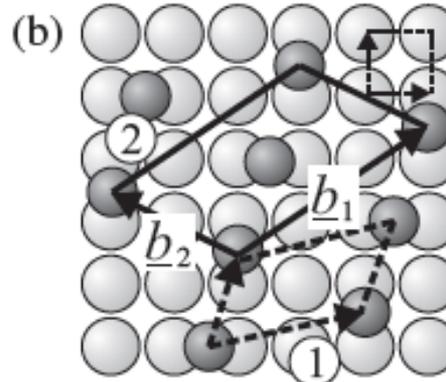
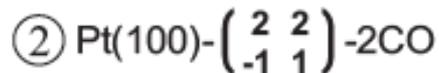
# 1.5 Rekonstruktionen und Überstrukturen

- Passt das immer??

*Koinzidenzstruktur  
Kommensurable Überstruktur*



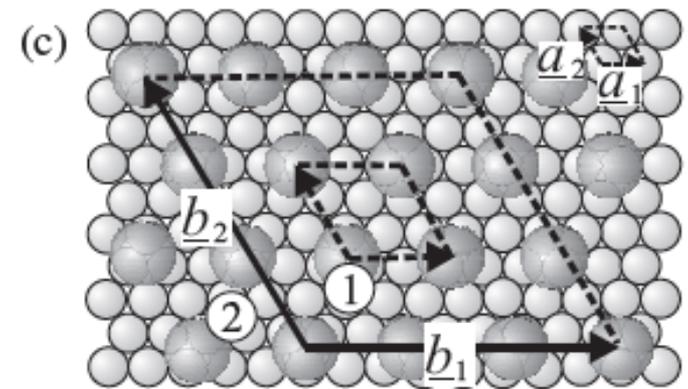
$$\textcircled{1} \begin{pmatrix} 3/2 & 1/2 \\ 1/2 & 3/2 \end{pmatrix}$$



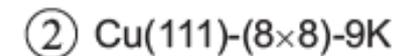
$$\textcircled{1} \begin{pmatrix} 5/2 & 1/2 \\ 1/2 & 3/2 \end{pmatrix}$$



*Inkommensurable Überstruktur*



$$\textcircled{1} \approx \begin{pmatrix} \sqrt{7} & 0 \\ 0 & \sqrt{7} \end{pmatrix}$$



$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{s}_1 \\ \mathbf{s}_2 \end{pmatrix}$$

## Einfaches Übergitter

1. Für ein *einfaches Übergitter* sind alle  $t_{ij}$  ganzzahlig und die Übergittervektoren sind auch Basisvektoren des Gesamtsystems.

## Kommensurable Überstrukturen

2. Bei *kommensurablen Überstrukturen* oder *Koinzidenzstrukturen* fällt die Adsorbatphase zwar an jedem Einheitszellenpunkt mit einem äquivalenten Punkt des Substratgitters zusammen, jedoch ist mindestens eines der  $t_{ij}$  gebrochen rational.

## Inkommensurable Überstrukturen

3. Eine Überstruktur nennt man *inkommensurabel*, wenn mindestens eines der  $t_{ij}$  irrational ist. Dabei besetzen die adsorbierten Spezies exakt genommen niemals den gleichen Substratgitterplatz, sodass sich keine Einheitszelle für das Gesamtsystem ergibt.

## Übersicht über Kapitel 1

### 1. Die Oberfläche

#### 1.1 Definitionen

#### 1.2 Kristalle in 3D

#### 1.3 Raumgitter in 2D

#### 1.4 Die Oberflächen-Brillouin Zone

#### 1.5 Überstrukturen

#### **1.6 Technologisch wichtige Oberflächen**

#### 1.7 Defekte an Oberflächen

## 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

- **fcc Oberflächen**
- **bcc Oberflächen**
- **Diamond, Zinkblende and Wurtzite**
- **Adsorbate**

**Wer relaxiert:** Metalle

**Wer rekonstruiert:** 5d Metalle, Halbleiter (hohe Dichte an “Dangling Bonds”)

Ibach, S. 12  
Oura, S. 173

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

kubisch flächenzentriert (fcc)

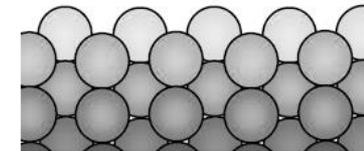
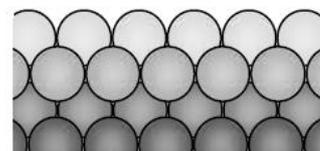
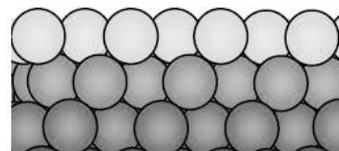
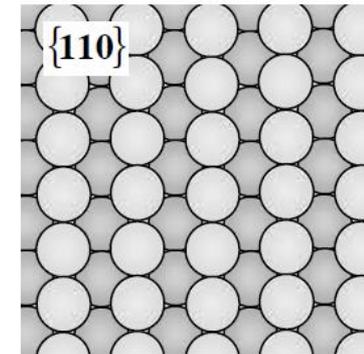
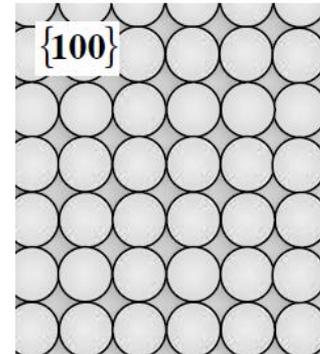
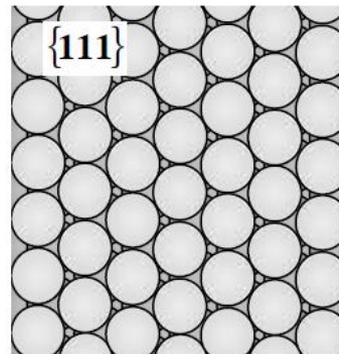
**Edelmetalle**  
("Münzmetalle")

Cu  
Ag  
Au  
Pt

**Katalysatoren**

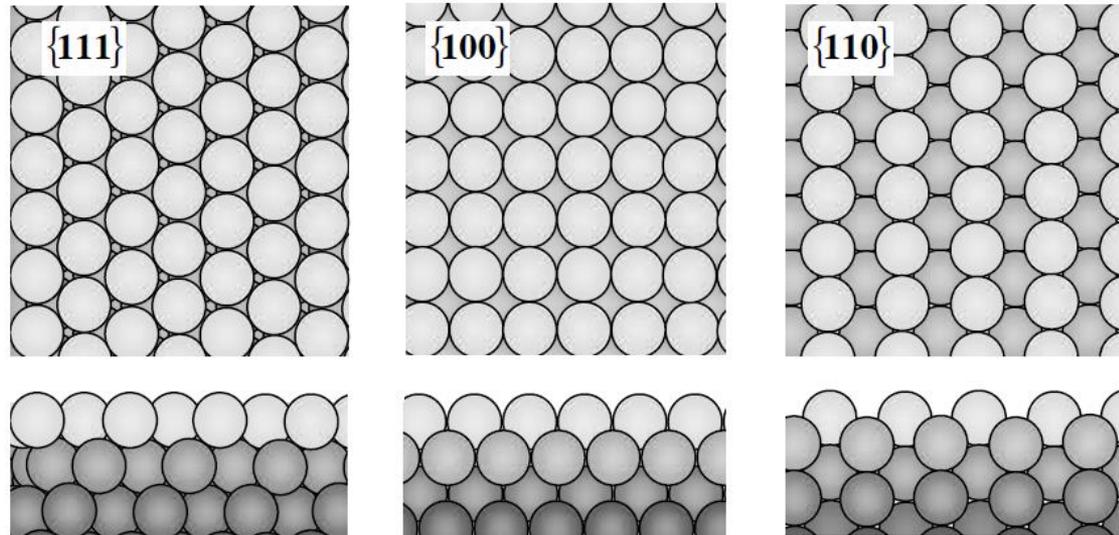
Pt  
Ni  
Rh  
Pd  
Ir

**most densely packed**  
→ **the most stable**



# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## kubisch flächenzentriert (fcc)



most densely packed  
→ the most stable

Geschlossen



Offen

Koordination der Oberflächenatome

9

8

7

Gebrochene Nächste-Nachbar Bindung

3

4

5

fcc

12 nächste Nachbarn  $\hat{=}$

Kohäsionsenergie  $E_c$   
 $\hookrightarrow$  Energie um Teilchen aus idealem Kristall zu entfernen

$\hookrightarrow$  pro Bindung:  $\frac{1}{12} E_c$   
 $E =$

$$\{111\} \quad E_c/4$$

$$\{100\} \quad E_c/3$$

$$\{110\} \quad \frac{11}{12} E_c = \frac{1}{2} E_c$$

$$E/A =$$

$$\sim 0.597 \frac{E_c}{a^2}$$

$$\sim 0.666 \frac{E_c}{a^2}$$

$$\sim 0.707 \frac{E_c}{a^2}$$

$\downarrow$  am größten

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## fcc Relaxation

- $\{101\}$ ,  $\{100\}$

Ni, Cu, Rh, Pd, Ag  $-(1-2)\%$

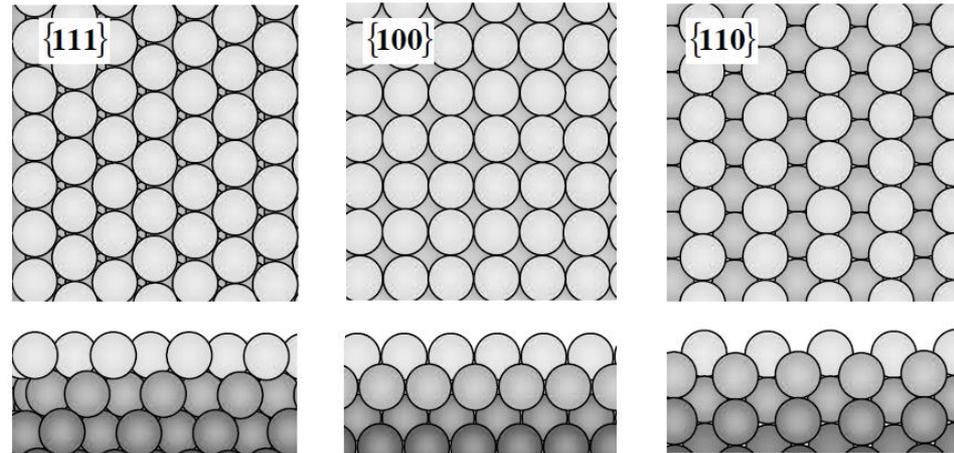
- $\{110\}$

Ni, Cu:  $-9\%$

Ag:  $-8\%$

Rh:  $-7\%$

Pd:  $-5\%$



**Table 1.2.** Relaxation of the distance between the surface layer and the second layer  $\Delta d_{12}$  and the second and the third layer  $\Delta d_{23}$  for several  $\{110\}$  surfaces.

Material	$\Delta d_{12}$	$\Delta d_{23}$
Cu $\{110\}$	$-9\%$	$+3\%$
Ag $\{110\}$	$-8\%$	$0\%$
Ni $\{110\}$	$-9\%$	$+3.5\%$
Pd $\{110\}$	$-5\%$	$+1\%$
Rh $\{110\}$	$-7\%$	$+2\%$

- **Im Gegensatz: Rekonstruktion**

5d Übergangsmetalle Ir, Pt, Au

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

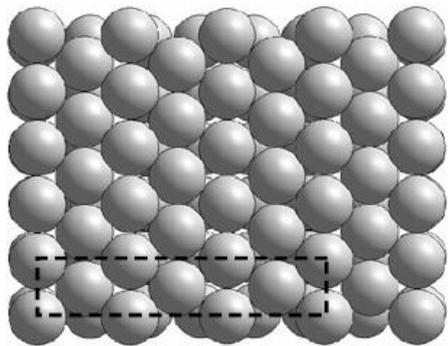
## 5d Übergangsmetalle Ir, Pt, Au

Rekonstruktionen statt Relaxationen: mehr Atome/Fläche als bei einer unrekonstruierten Oberfläche (bis zu 20% mehr Atome.) → fast hexagonal packing in der Oberfläche

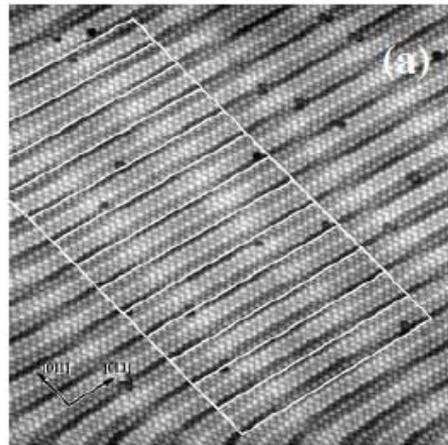
### Richtlinie:

Koordinationsverlust durch die "gebrochenen Bindungen" an der Oberfläche wird durch eine effektive Erhöhung der Koordination in der Oberflächenebene kompensiert.

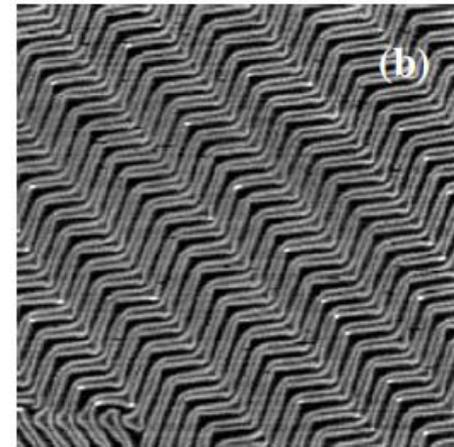
p(5x1) von Ir(100)



Pt(100)



Au(111)



Pt(100): inkommensurable Struktur:  
Oberflächenrekonstruktion ist in Bezug auf das Substrat leicht gedreht

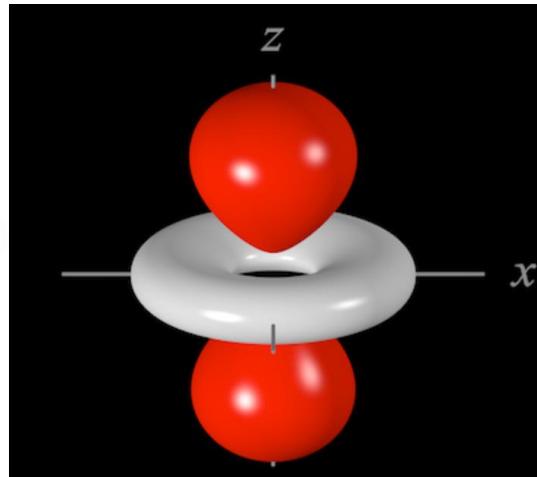
# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## Warum Rekonstruktion für 5d Metalle?

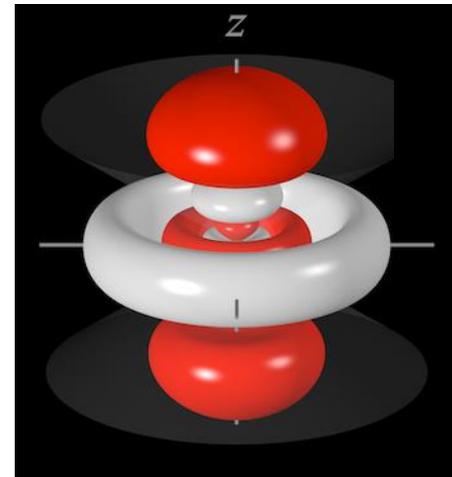
- 5d-Metalle greifen auf Rekonstruktion zurück, da die durch die beiden Knoten induzierte Steifigkeit der 5d-Orbitale eine Kompensation durch Relaxation der Atomabstände verhindert.



3d

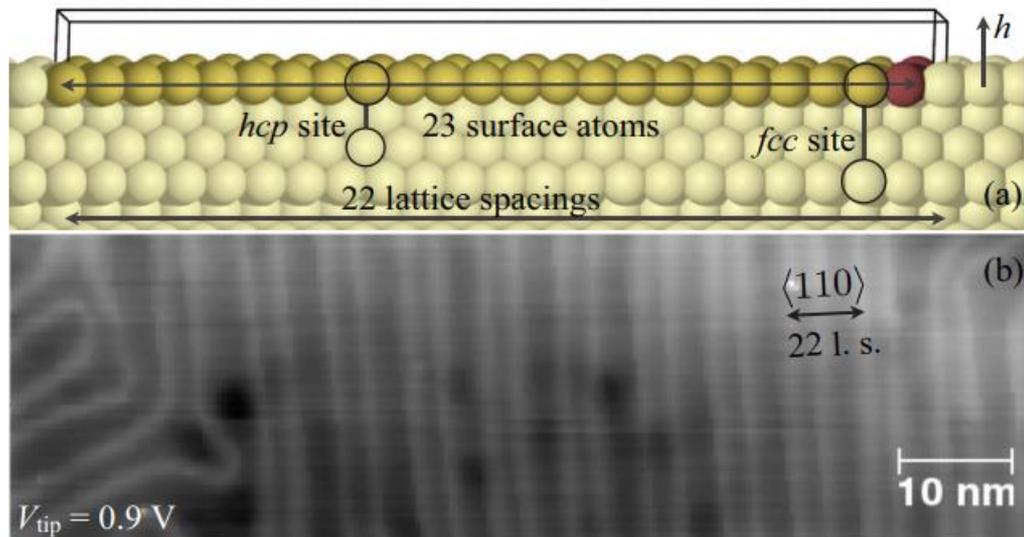


5d



# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

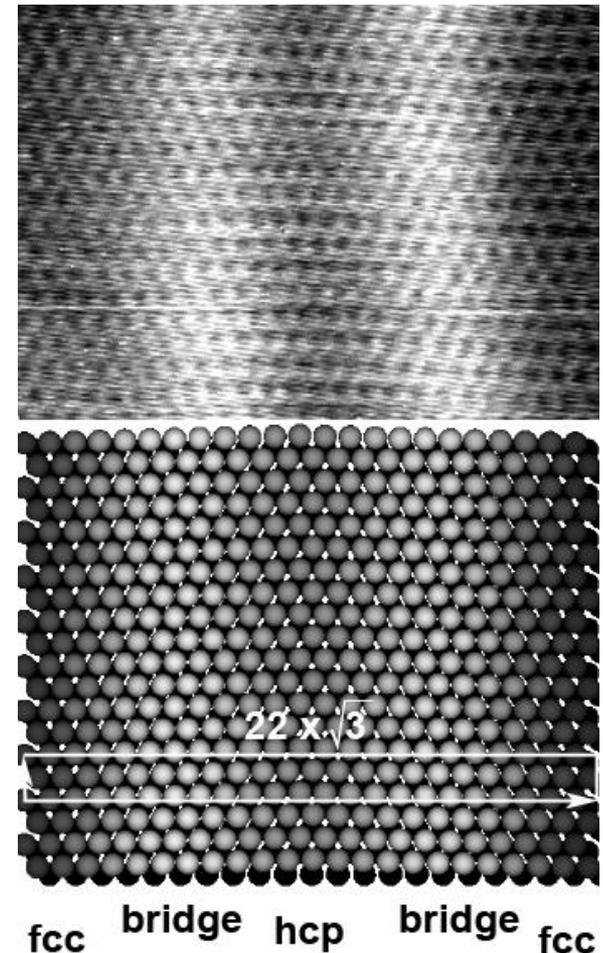
## Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche: „Herring-bone“-Rekonstruktion



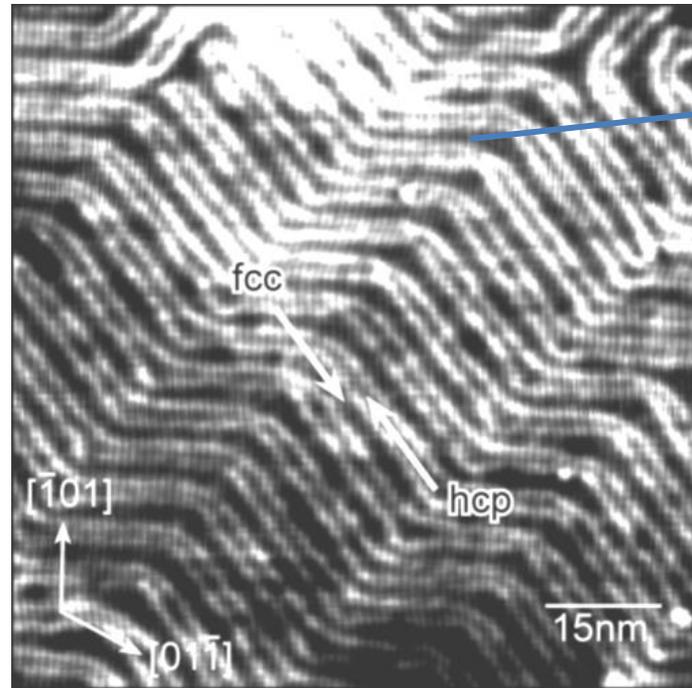
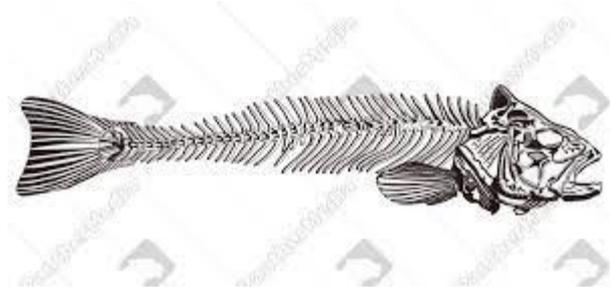
The unit cell of this reconstruction contains 23 surface atoms instead of 22

<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.87.235422>

Van Hove et al., Surf. Sci. **103**, 189 (1981).  
Barth et al., Phys. Rev. B **42**, 9307 (1990).



# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

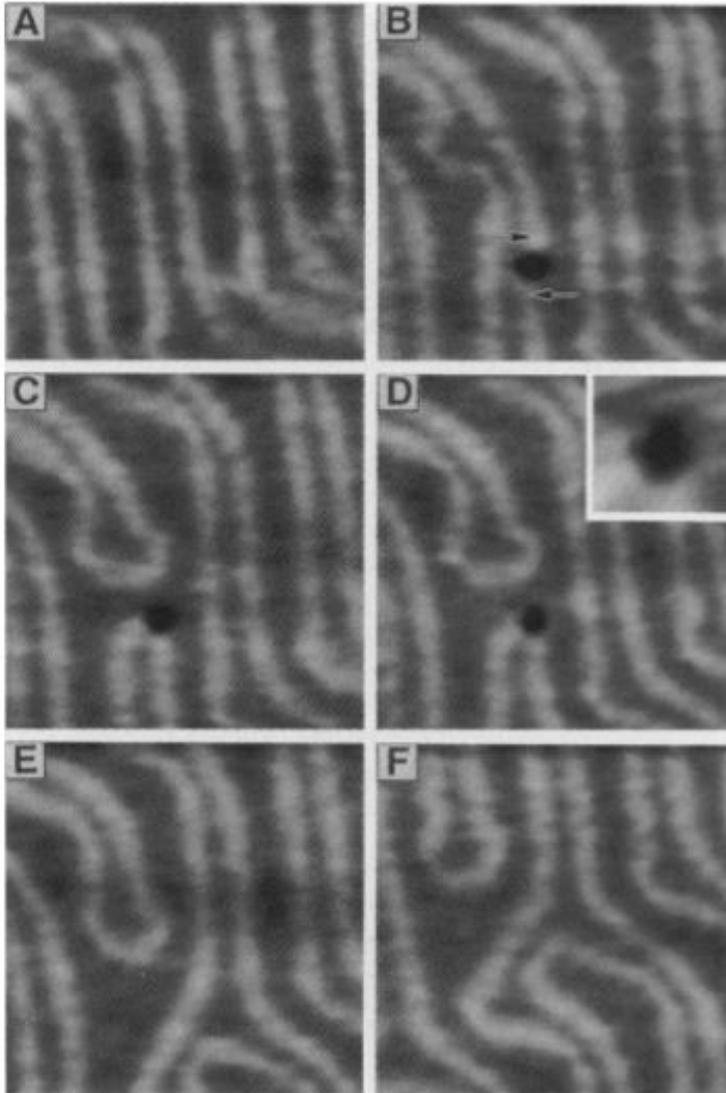


Rotational  
domain  
superstructure

Langreichweitige  
Fischgräten-Struktur

- Uniaxiale Kompression der obersten Lage entlang der  $[110]$ -Richtung zu einer  $(\sqrt{3} \times 22)$  Einheitszelle
- Zu der  $(\sqrt{3} \times 22)$  Rekonstruktion kommt eine zweite hinzu, die "Herringbone" Rekonstruktion  $\rightarrow$  Hilft die elastische Energie des Substrates zu reduzieren.

## 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen



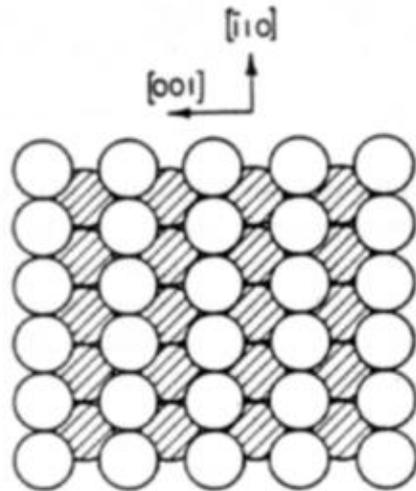
- Manipulation der Oberflächenrekonstruktion mit einer STM Spitze

Y.Hasegawa, Ph.Avoiris Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM  
*Science* 258, 11 (1992)

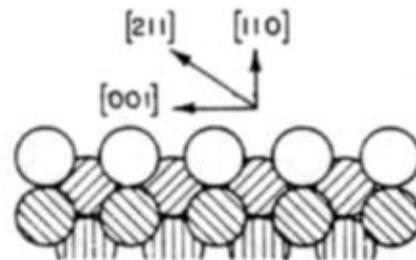
<https://www.science.org/doi/epdf/10.1126/science.258.5089.1763>

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

Bsp.: „Missing row“-Rekonstruktion einer fcc(110) Oberfläche

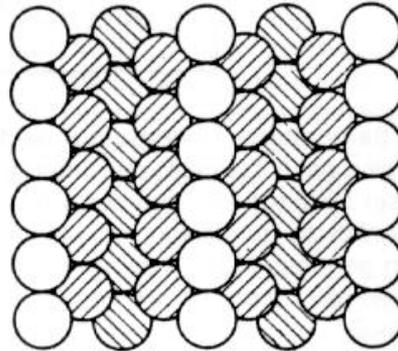


Aufsicht



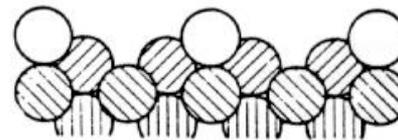
Seitenansicht

Missing row:



Aufsicht

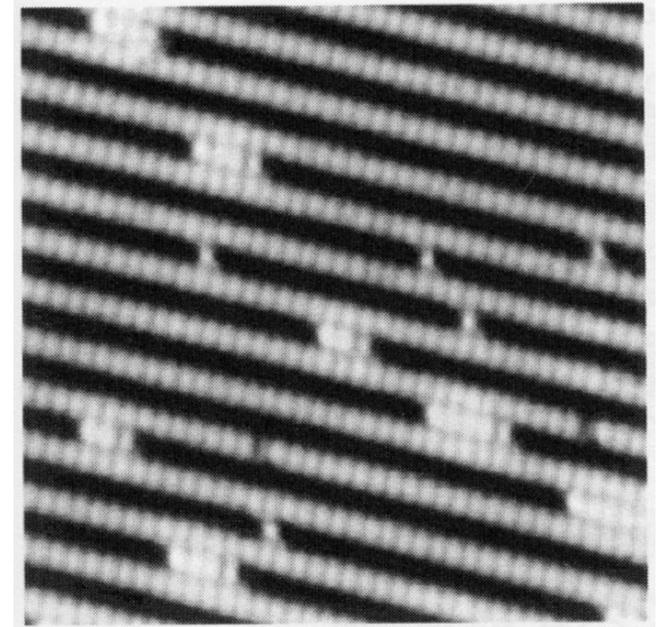
Verdopplung der Einheitszelle in [001]-Richtung



Seitenansicht

Pt(110)-(1x2)  
Au(110)-(1x2)

Rastertunnelmikroskop  
-Aufnahme von Pt(110)

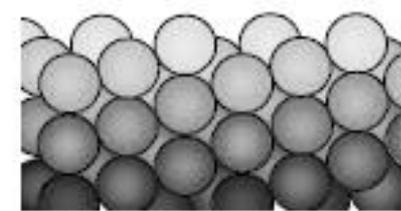
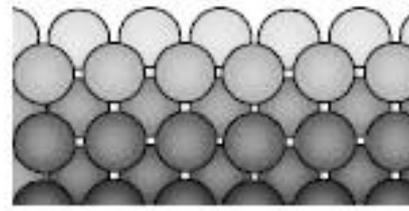
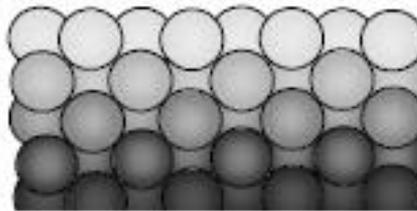
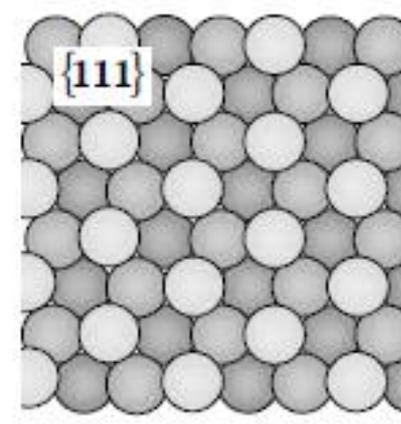
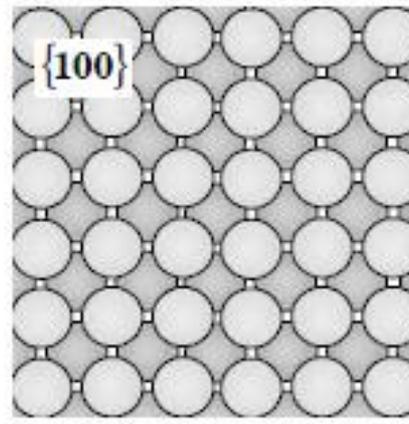
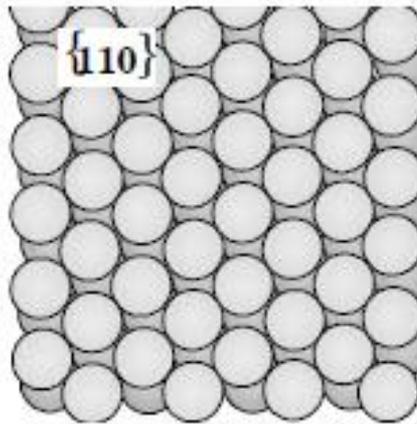


Ursache: (111)-Oberflächen favorisiert  
→ Minimierung der Oberflächenenergie durch (111)-Mikrofacetten

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## kubisch raumzentriert (bcc)

Typische Vertreter: W, Mo, Nb, Fe



Oberflächenatomdichte im Vergleich zur dichtesten Kugelpackung

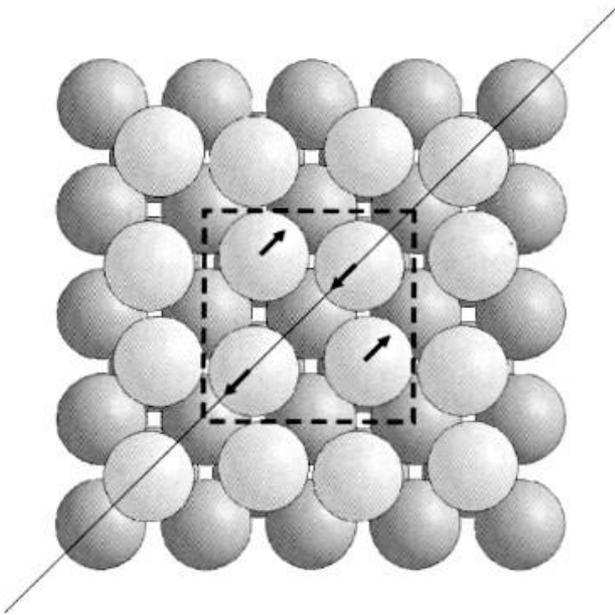
92%

71%

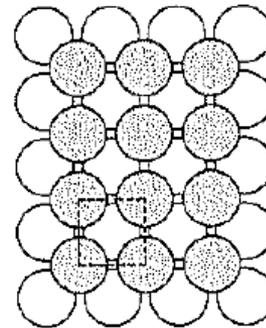
45%

## Rekonstruktionen von bcc Oberflächen

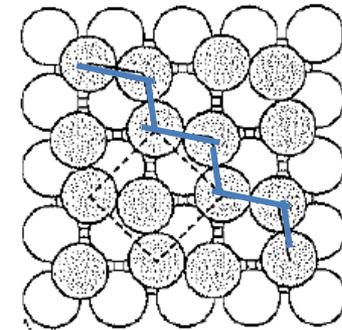
- (2x2) Rekonstruktion von W(100) für  $T < \sim 300\text{K}$



W(100)1x1 ideal termination



W(100)c(2x2) reconstruction



- Überhalb einer kritischen Temperatur kommt es zum thermischen Umschalten.

## **Reziprokes Gitter und Oberflächen-Brillouin-Zone**

Fauster S. 22-23, +Anhang

Oura S. 172-180

## **Überstrukturen**

Fauster S. 7-12

## **Metallische Oberflächen + Relaxationen + Rekonstruktionen**

Ibach S. 12-19

Fauster S. 12-15

Oura S. 172-180