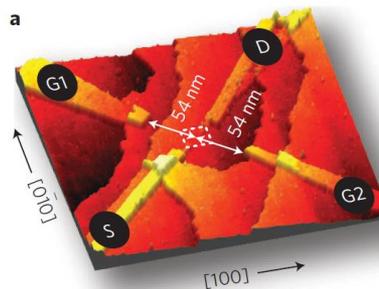
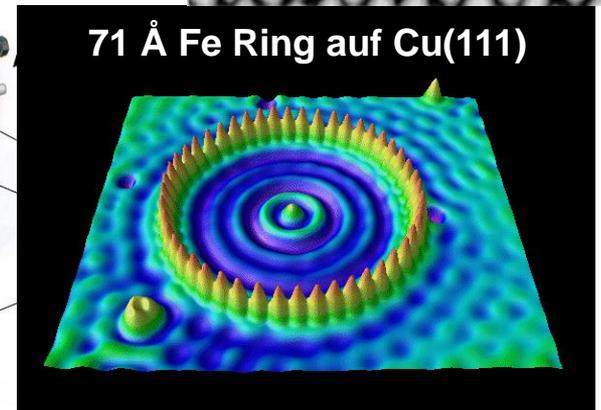
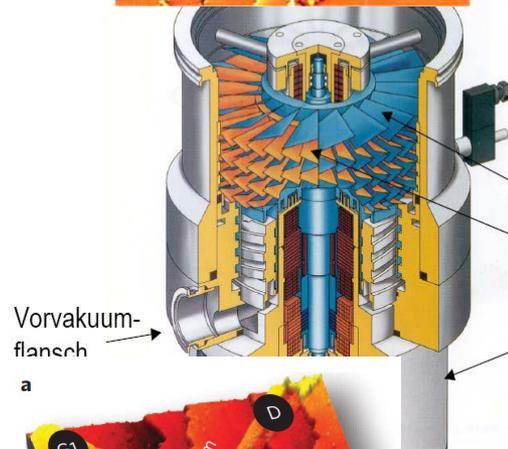
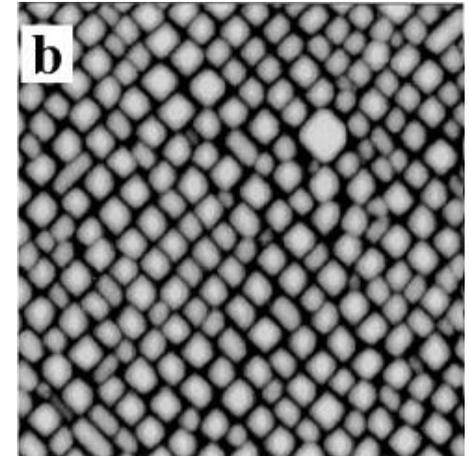
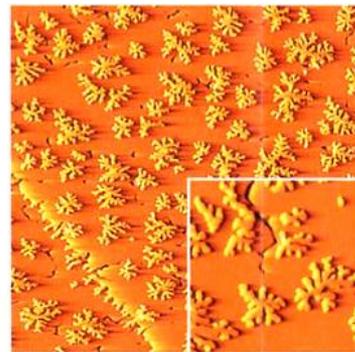
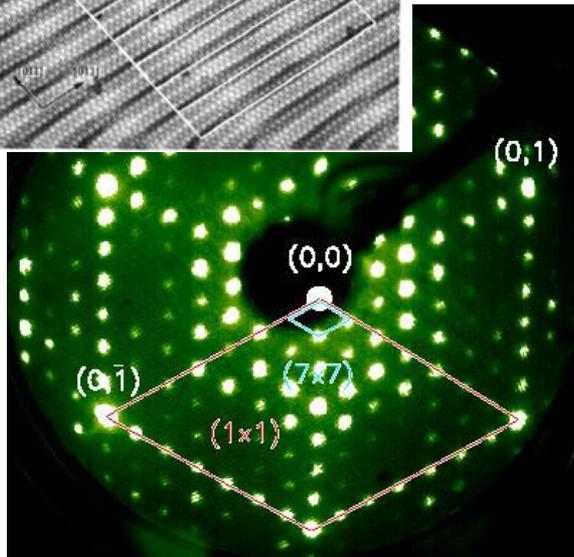
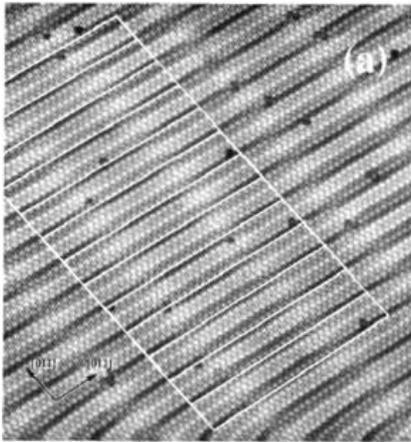


# Review Lecture

# Oberflächenphysik SS2022

Eine Vorlesung von Khalil Zakeri-Lori & Philip Willke

mit Übungen von Thomas Gozliniski



# MODULHANDBUCH

## Empfehlungen

Grundlagenkenntnisse der Festkörperphysik, Quantenmechanik und der Thermodynamik

## Arbeitsaufwand

300 Stunden bestehend aus Präsenzzeiten (75 Stunden), Nachbereitung der Vorlesung inkl. Prüfungsvorbereitung und Vorbereitung der Übungen (225 Stunden).

## Thematik

In der Vorlesung Oberflächenphysik wird die **Festkörperphysik an Oberflächen und Grenzflächen** sowie die **physikalische Chemie an Oberflächen** besprochen. Beginnen mit der **zweidimensionalen Raumgruppe** wird die **Struktur von Oberflächen** besprochen sowie Effekte, die durch die **Symmetriebrechung an Ober- und Grenzflächen** entstehen. Weiterhin wird das **Schichtwachstum** und die **Modifikation des Schichtwachstums mittels verschiedener Techniken** behandelt. Der Hauptteil der Vorlesung beschäftigt sich mit der **elektronischen Struktur von zweidimensionalen Systemen und Nanostrukturen** sowie **den experimentellen Techniken der Oberflächenphysik**.

## Qualifikationsziele

Der Studierende soll in die **Grundbegriffe der Oberflächenphysik eingeführt** werden, die **relevanten theoretischen Konzepte** beherrschen lernen sowie **die Konzepte und Messmethoden der Oberflächenphysik** verstehen und anwenden lernen. In der Übung soll der Studierende **konkrete Probleme der Oberflächenphysik** in Gruppen lösen unter Anwendung des in der Vorlesung vermittelten Faktenwissens.

## Übersicht über die Kapitel der Vorlesung

0. Motivation
1. Die Oberfläche
2. Dünne Gase
3. Methoden der Oberflächenphysik
4. Schichtwachstum
5. Oberflächenchemie
6. Elektronische Struktur von Oberflächen
7. Oberflächenmagnetismus
8. Quantennanowissenschaften auf Oberflächen

*lattice + basis = crystal structure.*

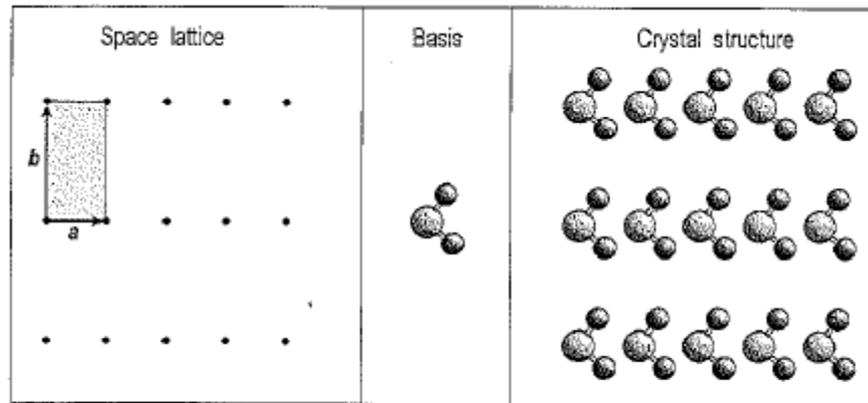
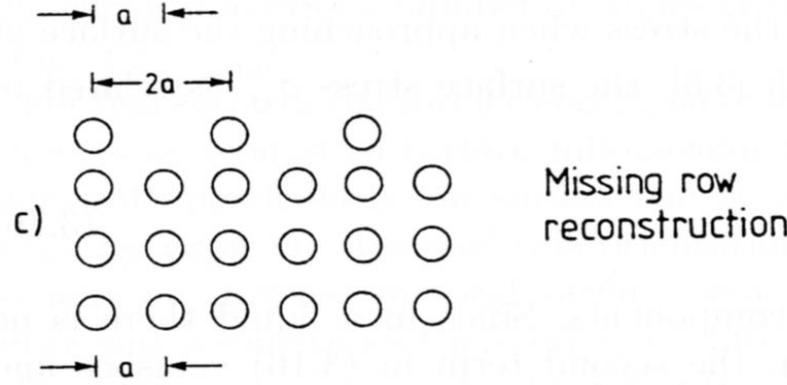
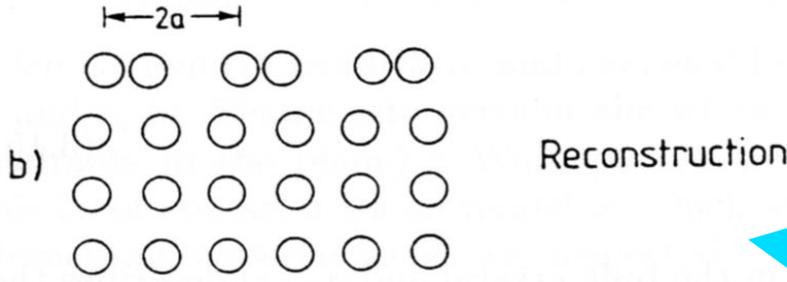
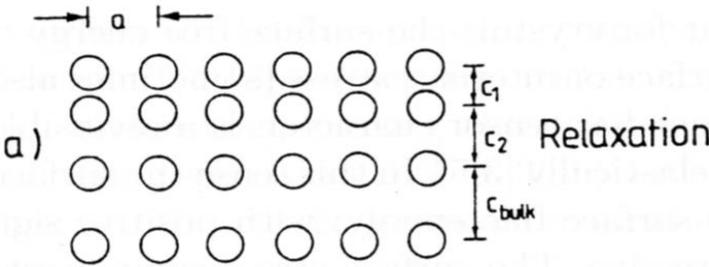


Fig. 2.1. The crystal structure is formed by the addition of the basis to every point of the space lattice

# 1.5 Überstrukturen

Meistens: Reaktion der Oberflächenatome auf „fehlenden“ Halbkristall



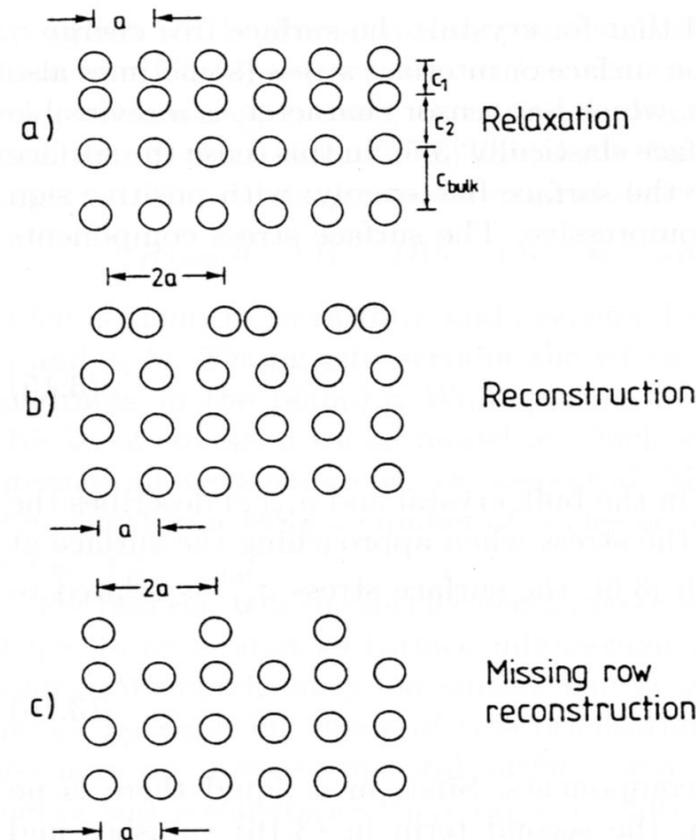
Atompositionen weichen von Festkörperplätzen ab:

•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**.



## 1.6 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)

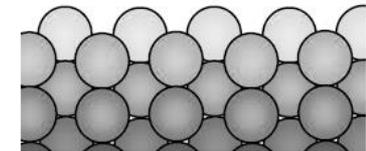
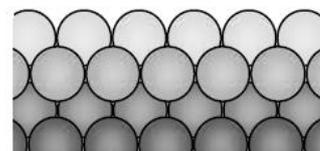
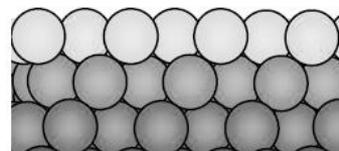
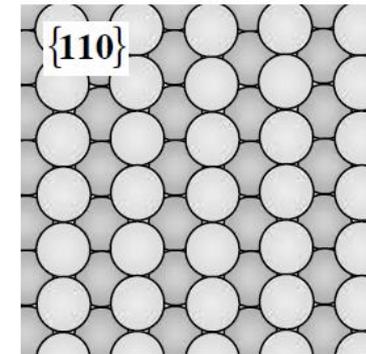
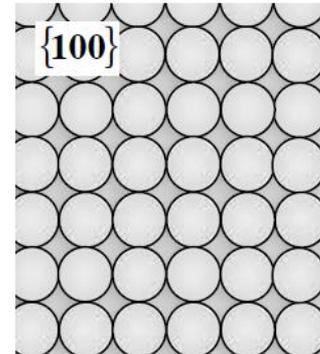
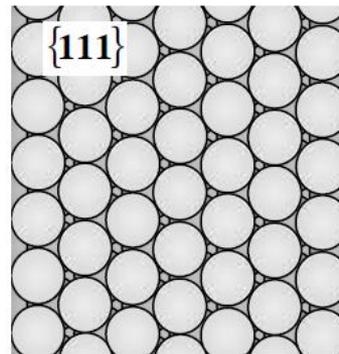
**Edelmetalle**  
("Münzmetalle")

Cu  
Ag  
Au  
Pt

**Katalysatoren**

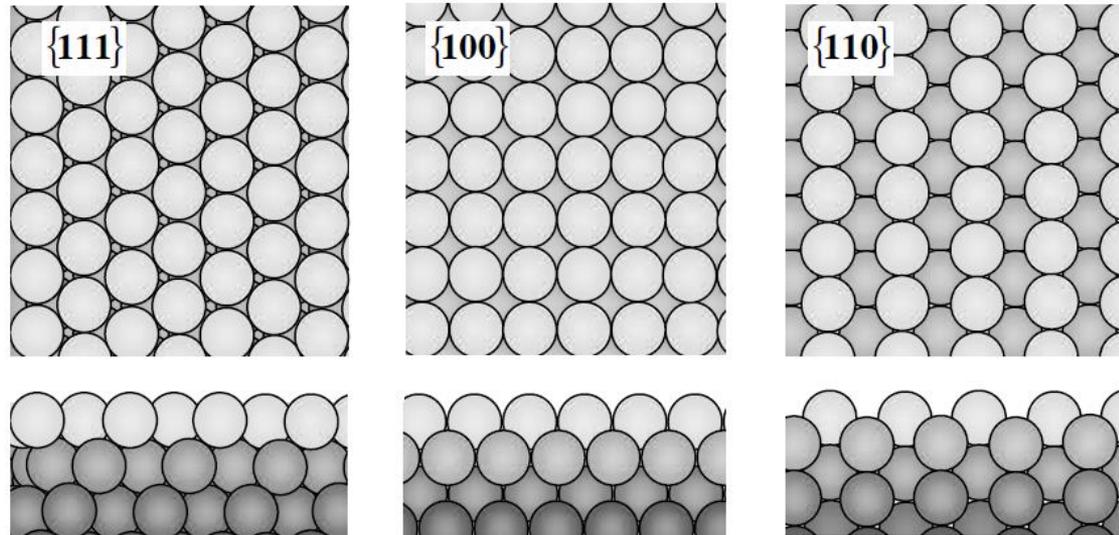
Pt  
Ni  
Rh  
Pd  
Ir

**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

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## fcc Relaxation

{101}, {100}

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

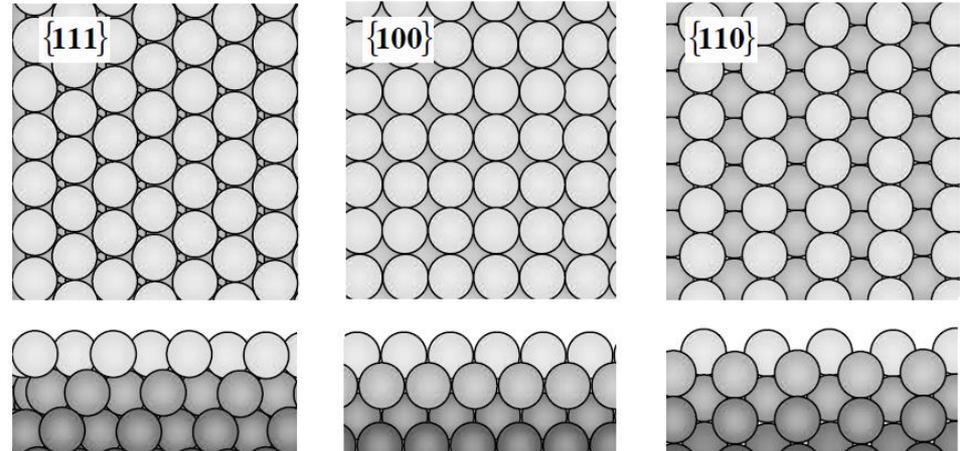
{110}

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

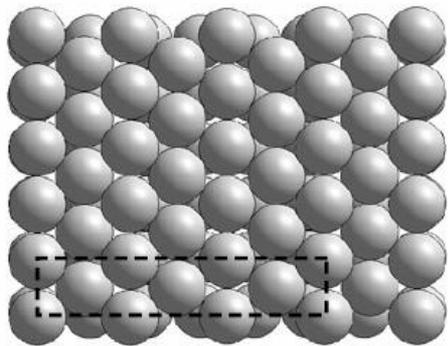
## 5d Übergangsmetalle Ir, Pt, Au

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

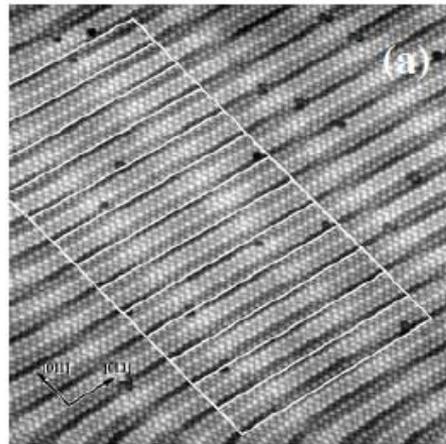
### Richtlinie:

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

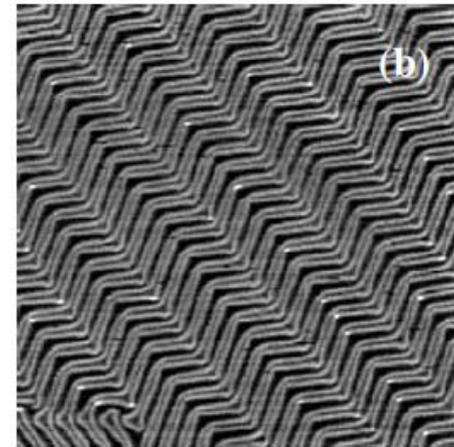
p(5x1) von Ir(100)



Pt(100)



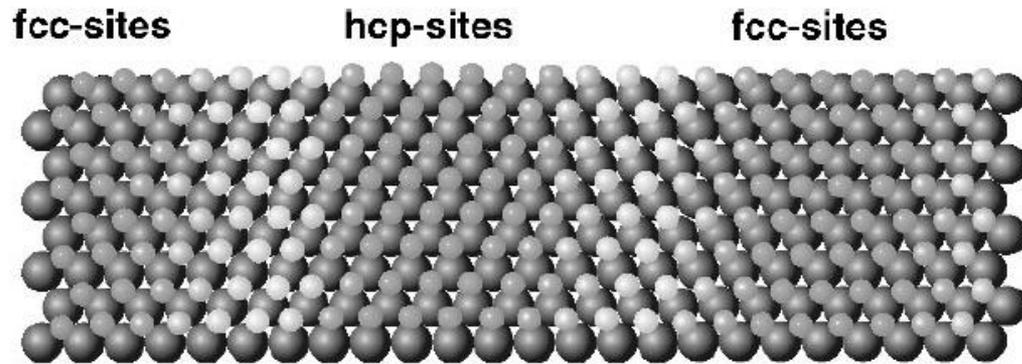
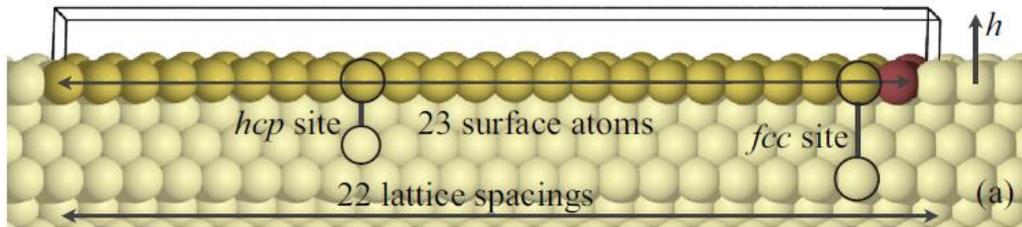
Au(111)



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

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

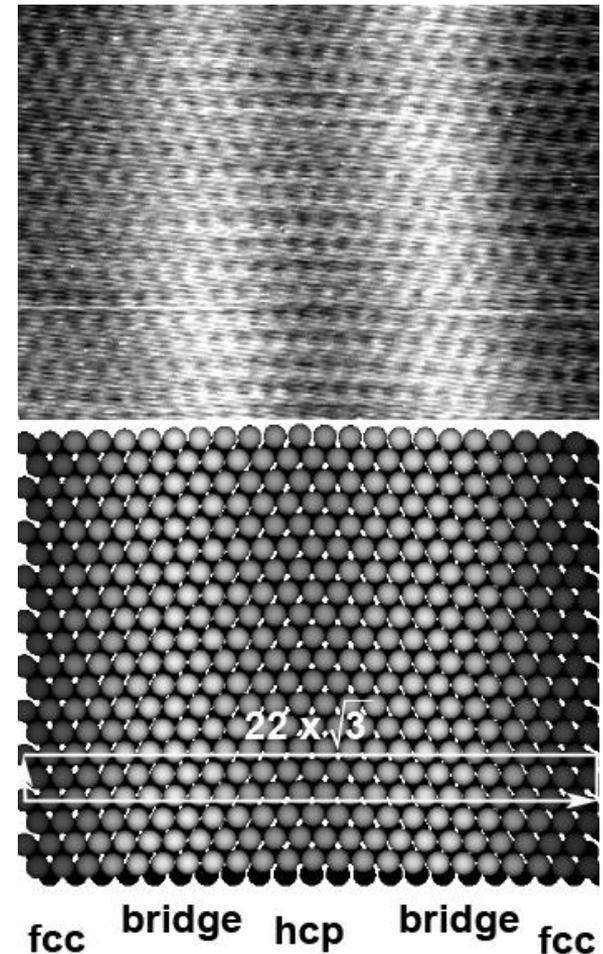
## Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche: „Herring-bone“-Rekonstruktion



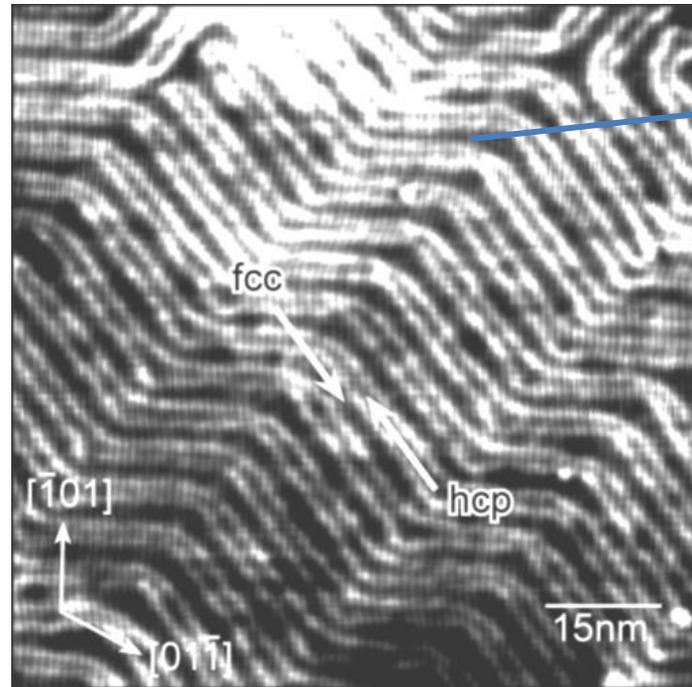
The unit cell of this reconstruction contains 23 surface atoms instead of 22

<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

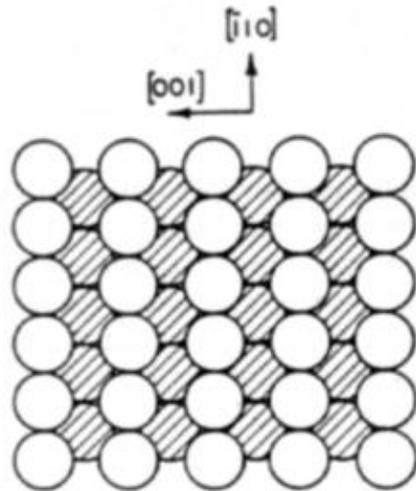


Langreichweitige  
Fischgräten-Struktur

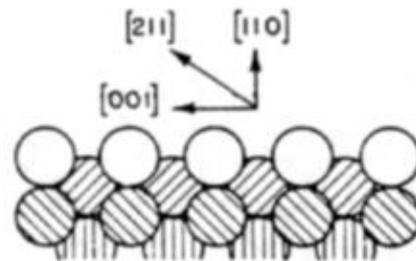
- Uniaxiale Kompression der obersten Lage entlang der  $[110]$ -Richtung zu einer  $(\sqrt{3} \times 22)$  Einheitszelle
- Zu der  $(\sqrt{3} \times 22)$  Rekonstruktion kommt eine zweite hinzu, die "Herringbone" Rekonstruktion  $\rightarrow$  Hilft die elastische Energie des Substrates zu reduzieren.

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

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

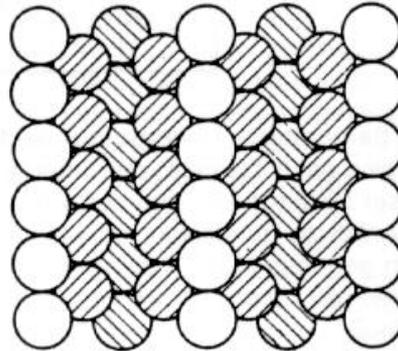


Aufsicht



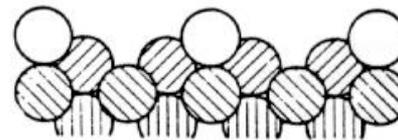
Seitenansicht

Missing row:



Aufsicht

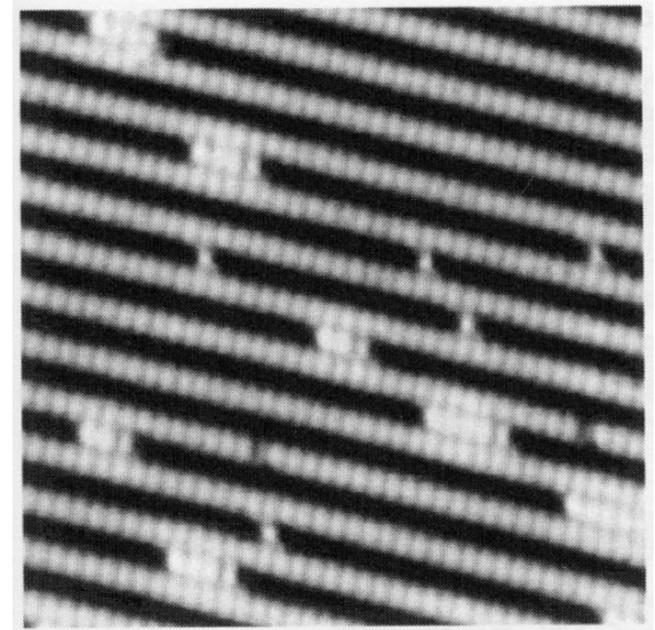
Verdopplung der Einheitszelle in [001]-Richtung



Seitenansicht

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

Rastertunnelmikroskop  
-Aufnahme von Pt(110)

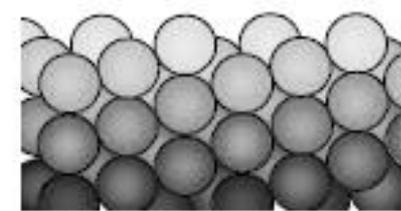
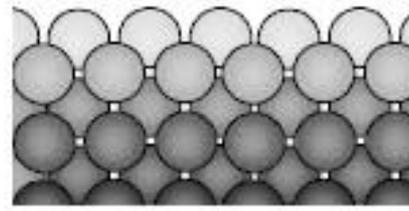
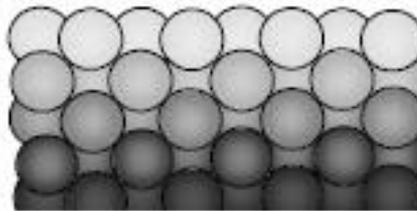
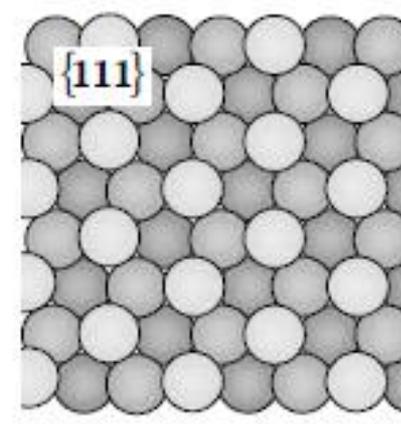
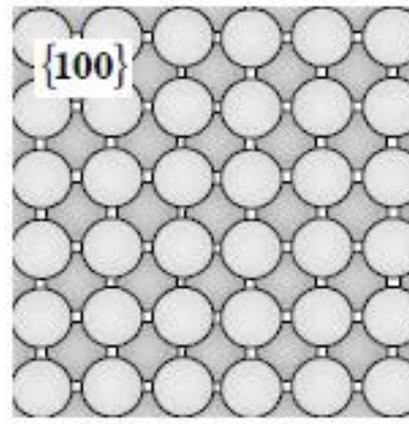
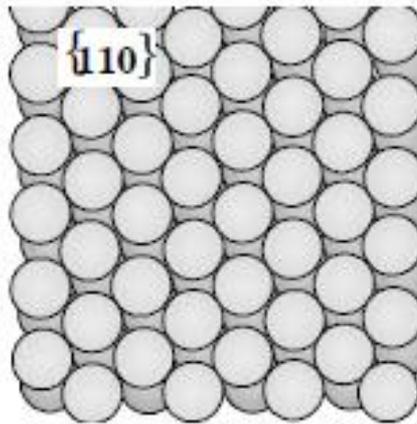


Ursache: (110)-Oberflächen favorisiert  
→ Minimierung der Oberflächenenergie  
durch (111)-Mikrofacetten

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## kubisch raumzentriert (bcc)

Typische Vertreter: W, Mo, Nb, Fe



Oberflächenatomdichte im Vergleich zur dichtesten Kugelpackung

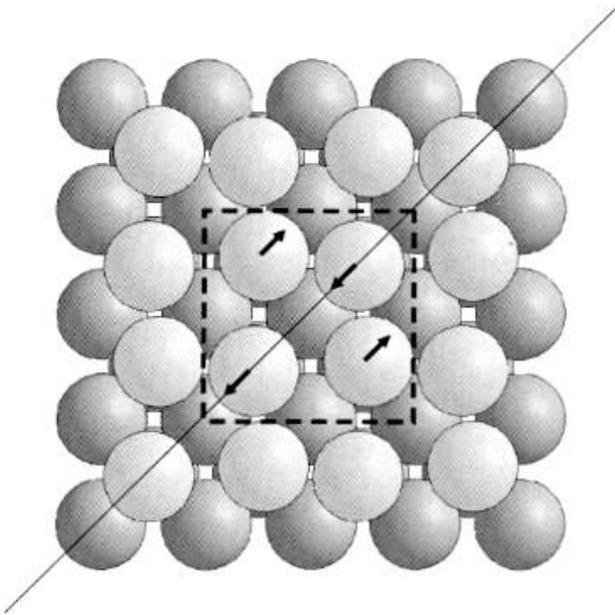
92%

71%

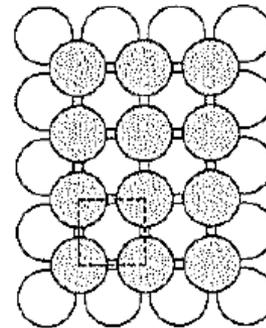
45%

## Rekonstruktionen von bcc Oberflächen

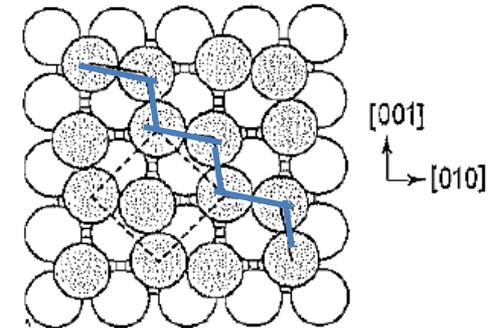
- (2x2) Rekonstruktion von W(100) für  $T < \sim 300\text{K}$



W(100)1x1 ideal termination



W(100)c(2x2) reconstruction



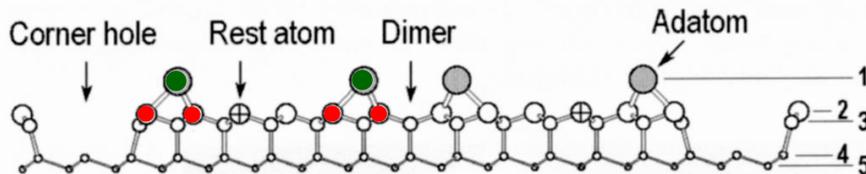
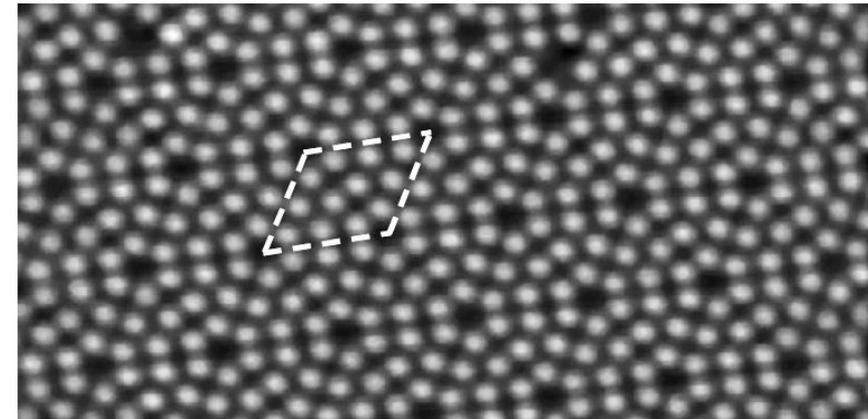
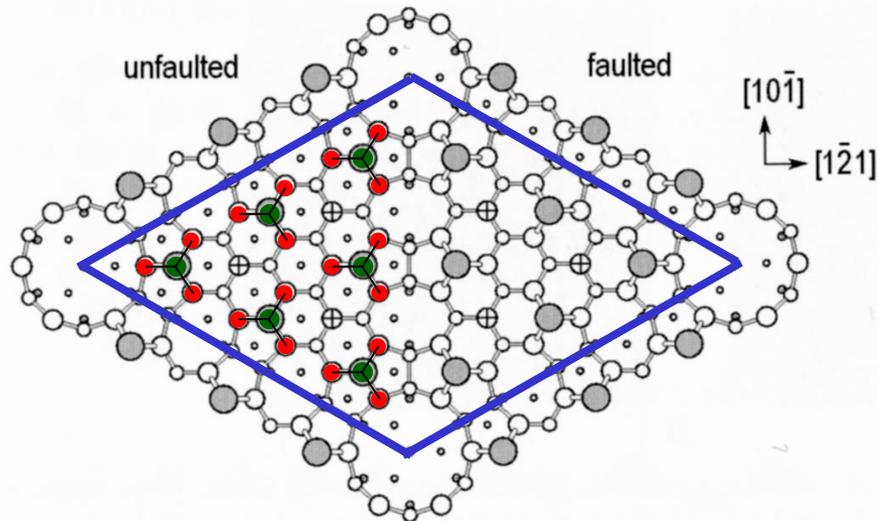
- Überhalb einer kritischen Temperatur kommt es zum thermischen Umschalten.

# 1.6 Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen

## (7x7) von Si(111)

Seit 1959: (7x7) Beugungsmuster

1985 (Takayanagi): DAS (Dimer-Adatom-Stacking Fault)-Modell

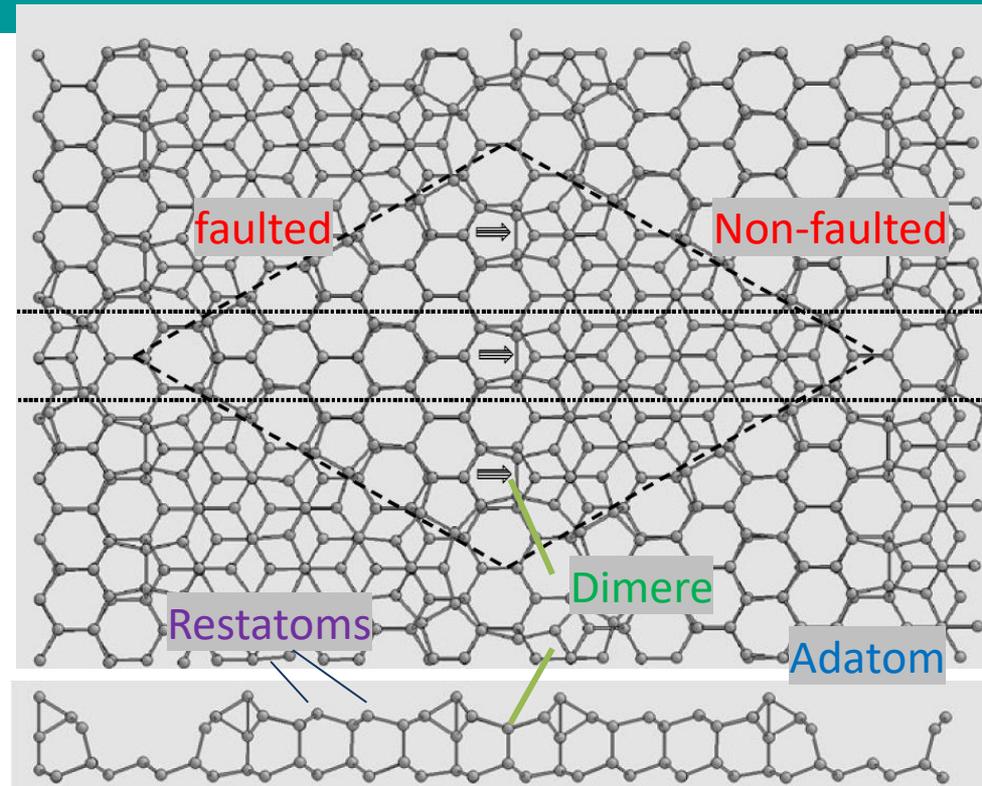


Erste STM-Aufnahmen 1983

Rekonstruktion von  $7 \times 7 = 49$   
Einheitszellen:

12 Adatome  
6 Restatome  
18 Dimeratome

(19 unangesättigte Bindungen,  
d.h. **0.39 db's pro OF-Atom**)



**Schritt 1:** **Stapelfehler**: Links: Wurztite; Rechts: Zinblendel bezogen auf das unterliegende Gitter

**Schritt 2:** **Dimere**: An der Domänengrenze zwischen dem Bereich mit und ohne Stapelfehler paaren sich sechs Siliziumatome, um drei Dimere zu bilden (Pfeile)

**Schritt 3:** **Adatom**: vier Adatome zwischen den großen Löchern an den Spitzen der rhombischen Einheitszelle. Die Positionen dieser Adatome entsprechen den weißen Flecken entlang einer Linie, die die beiden Spitzen der Einheitszelle im STM-Bild verbindet

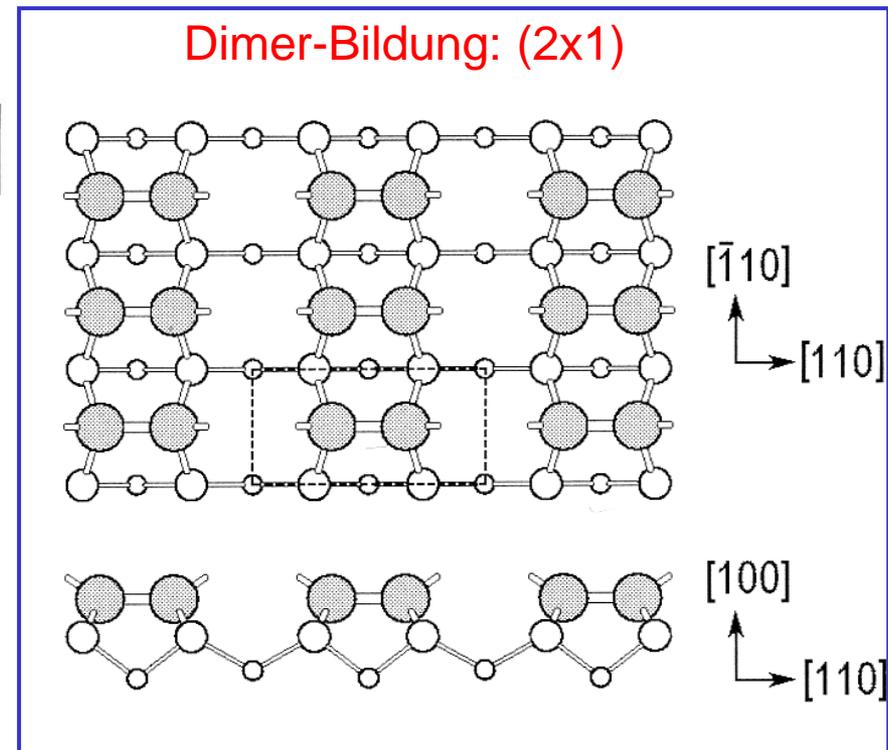
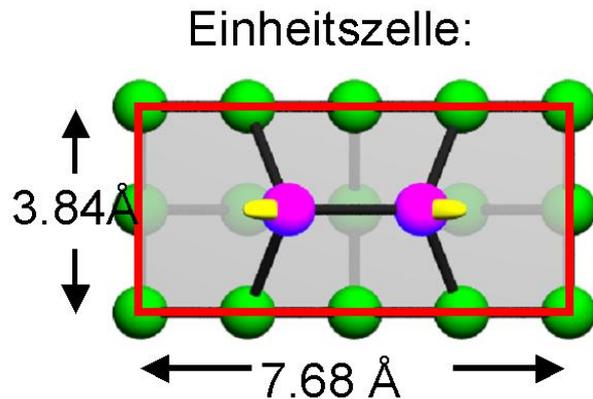
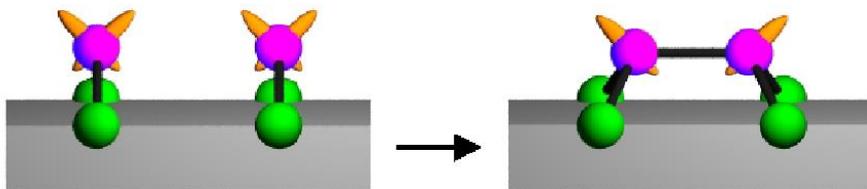
**Schritt 4:** **Restatoms**: Während die Adatome die Anzahl der freien Bindungen pro Einheitszelle reduzieren, behalten einige der Siliziumoberflächenatome ihre ursprünglichen freien Bindungen. Vier davon sind in der Seitenansicht dargestellt

# 1.6 Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen

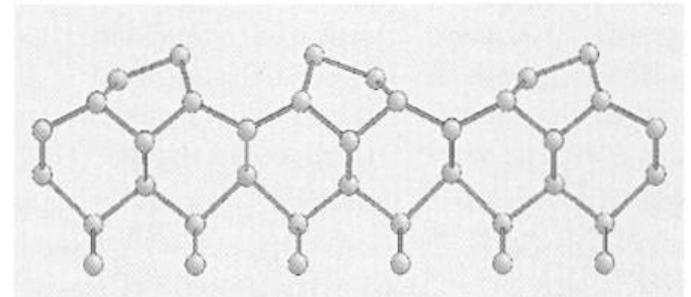
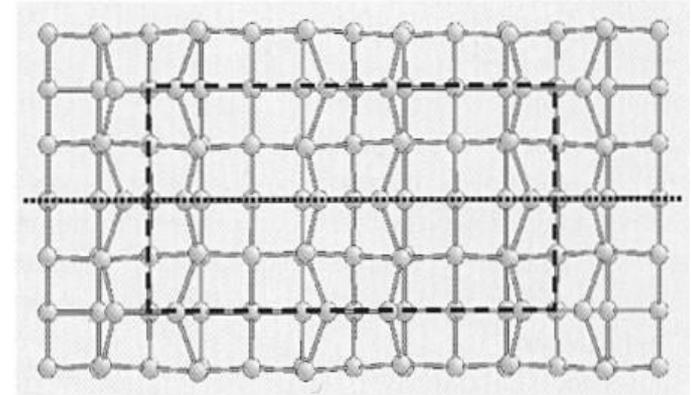
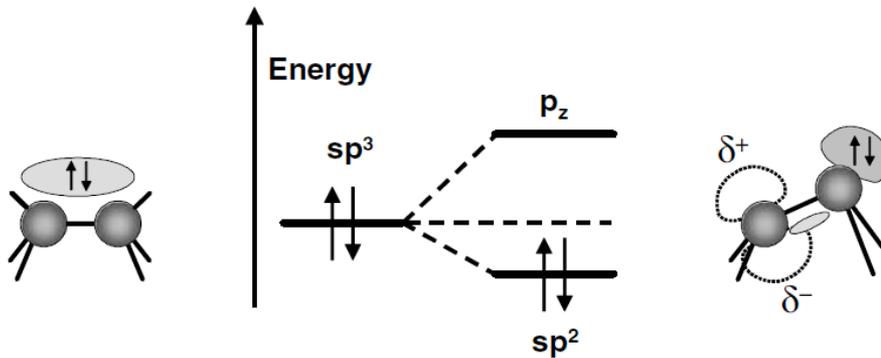
## Si(001)

Oberfläche minimiert freie Energie durch Reduzierung der Zahl ungesättigter Bindungen (auf Kosten von Verspannungen).

2 gebrochene Bindungen pro Atom an der Oberfläche



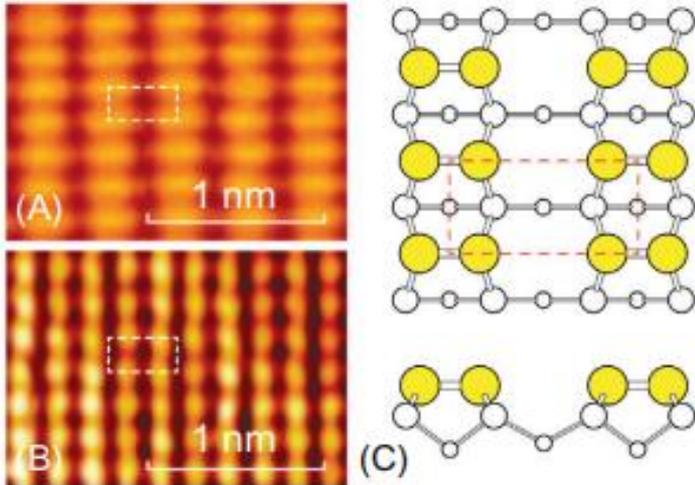
## Jahn-Teller Effekt



- Ein symmetrischer Dimer hat noch immer zwei Dangling Bonds
- Durch Symmetriebrechung kann die Energie gesenkt werden.
- Es findet ein Ladungstransfer innerhalb des Dimers statt.
- Die Bindungswinkel ändern sich ( $90^\circ$  für  $p^3$  und planar für  $sp^2$ ).
- Der Dimer verkippt.

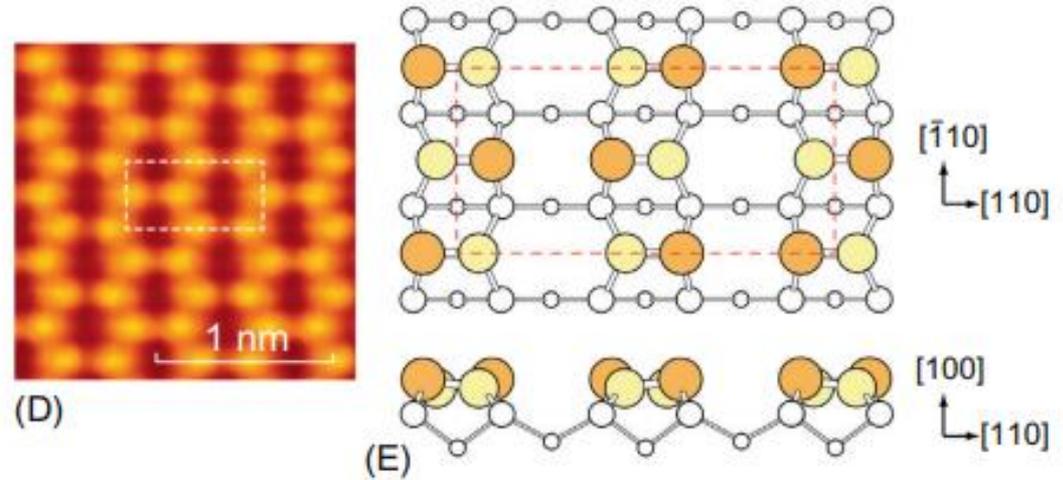
## Room temperature

Si(100)2×1 (symmetric dimers)



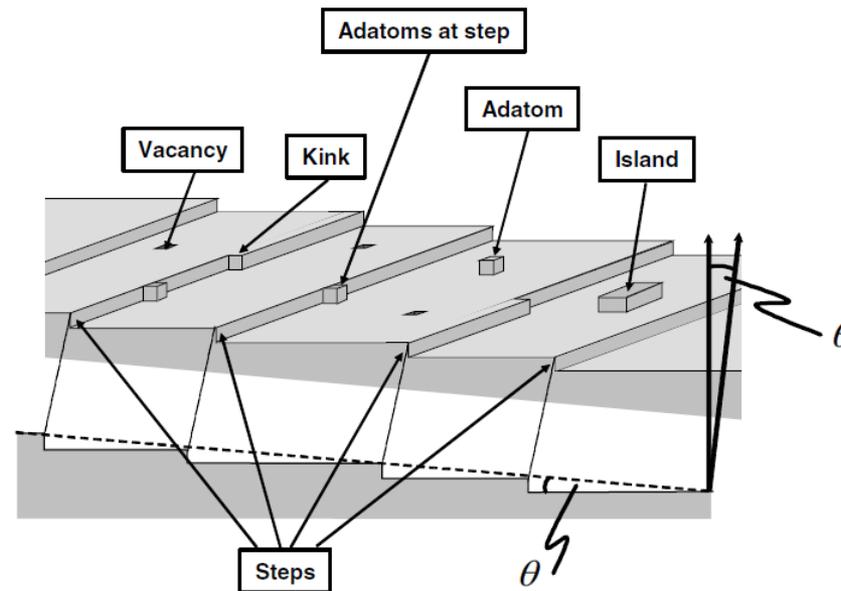
## Low temperature

Si(100)c(4×2) (buckled dimers)



## 1.7 Defekte an Oberflächen

- Stufen
- Kinks
- Versetzungen
- (Domänengrenzen)



# 1.7 Oberflächendefekte

**Stufen** : Bei der Präparation einer Einkristalloberfläche durch Sägen und Polieren kann die Auswahl des Normalenvektors nicht mit beliebiger Genauigkeit realisiert werden.

→ Es kommt zu Abweichen der orientiert der Oberfläche

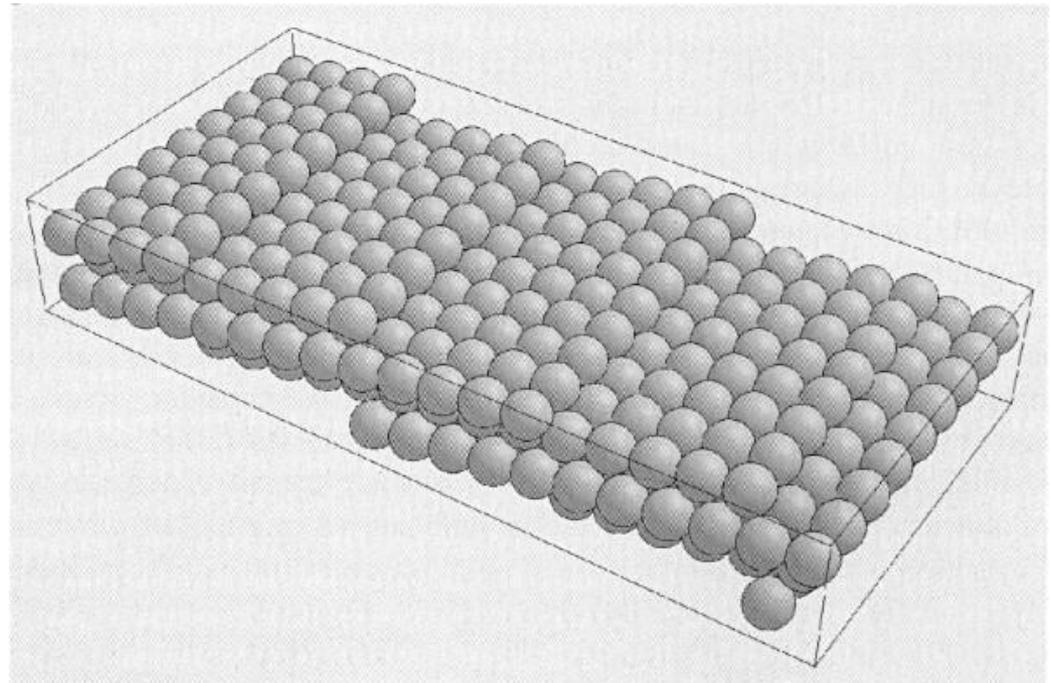
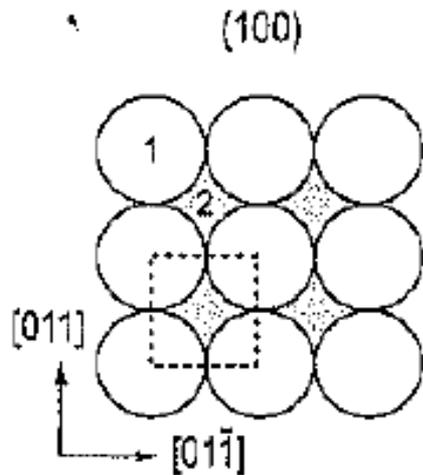
→ Atomare Stufen

→ Vizinale Oberflächen

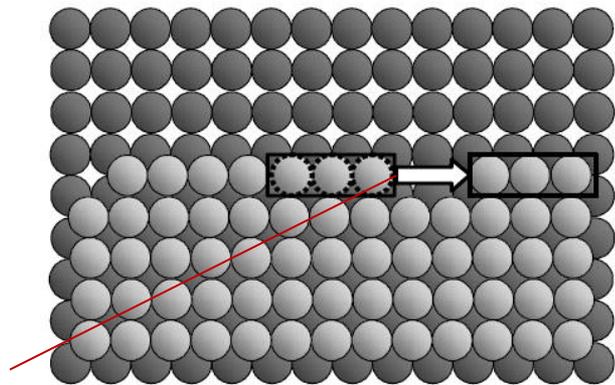
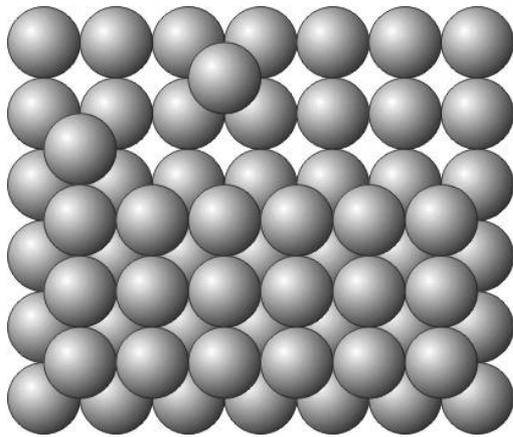
→ Wichtige Rolle im Kristallwachstum

fcc (1 1 9)

Vizinale der fcc (001)



## Halbkristallagen oder „Kinks“



- Analog bestimmt der 2D Abdampfprozess eines Kinkenatoms auf die Terrasse den Adatomdampfdruck.
- Ablöseenergie eines Kinks bei Cu ca 700 meV.
- Formationsenergie eines Kinks auf Cu(100) und Cu(111) ca 120 meV.

Kinks

$$P_k = 2 \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) \approx 0.022$$

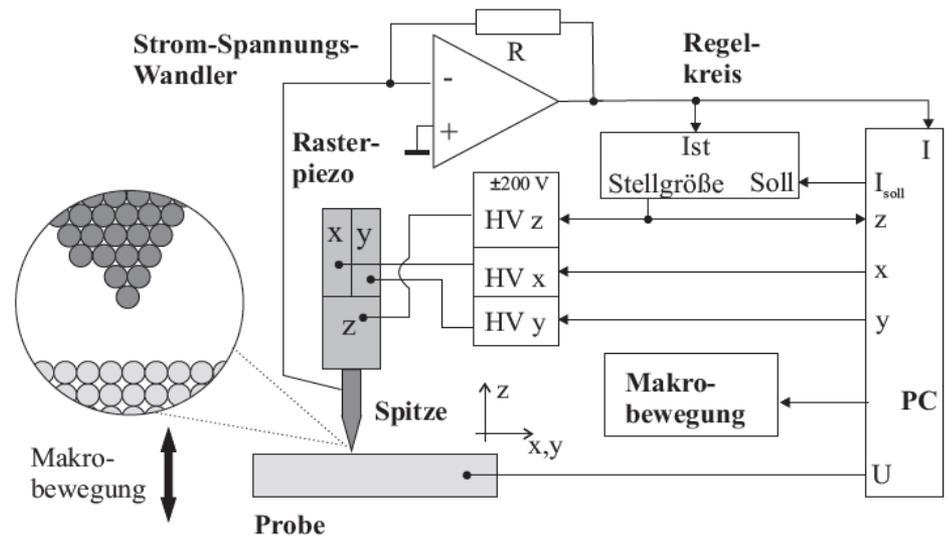
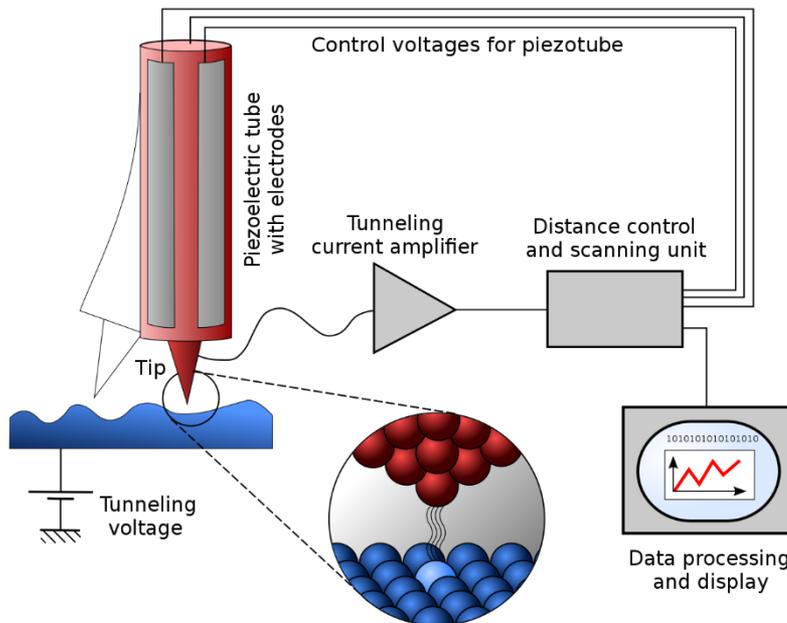
Energy zur Erzeugung eines Kink (blue arrow pointing to  $E_k$ )  
Kink-Konzentration (green arrow pointing to  $P_k$ )  
für Cu(111) (green arrow pointing to  $\approx 0.022$ )

12th der Kohäsionsenergie (ca. 290 meV für Cu)

# 3.7 Rastertunnelmikroskopie

## Prinzip

- Misst atomare **und** elektronische Struktur der Probe (und der Spitze...)
- Spitze wird in die Nähe der Oberfläche einer zu untersuchenden Probe gebracht und „gerastert“
- Die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze wird mit Hilfe eines Regelkreises konstant gehalten (Tunnelstrom oder Kraft)
- Ein RTM (STM) misst den quantenmechanischen Tunnelstrom



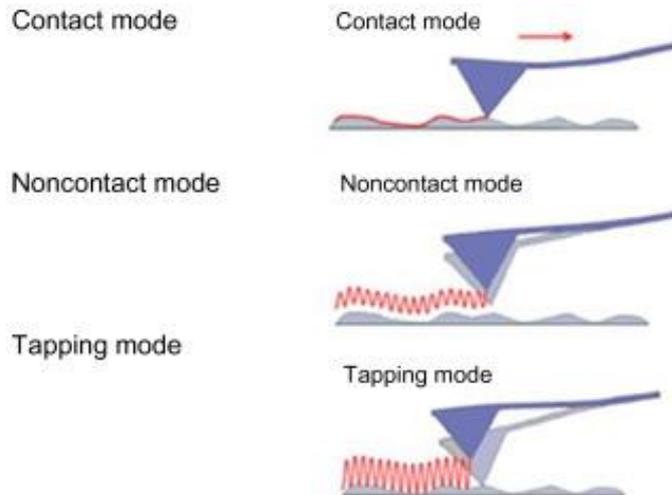
Wiki

Fauster, S. 128

# 3.8 Rasterkraftmikroskopie

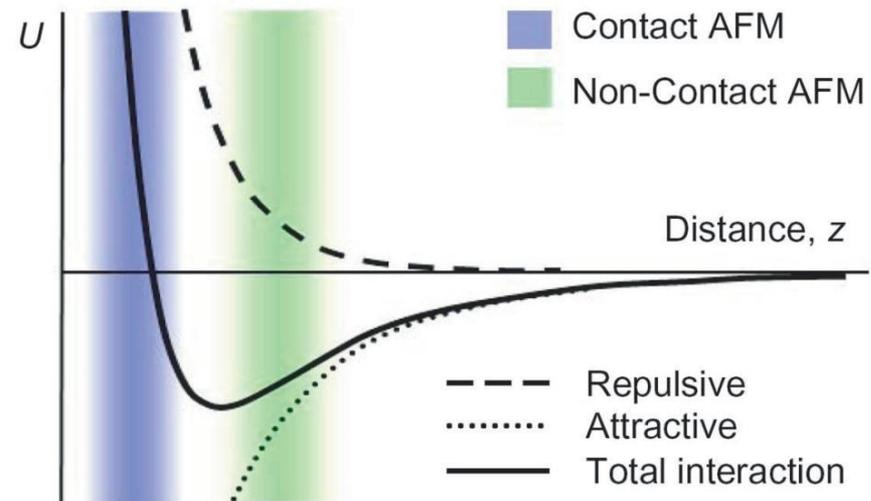
## Kontakt-AFM

- Auflösung durch Kontaktfläche limitiert
- möglichst kleine Kraft  $F$ , um die Kontaktfläche und die Gefahr plastischer Verformung von Probe und Spitze zu minimieren. Dies bedingt weiche Cantilever.
- Federkonstante eher weich,  $D = 5 - 500 \text{ mN/m}$



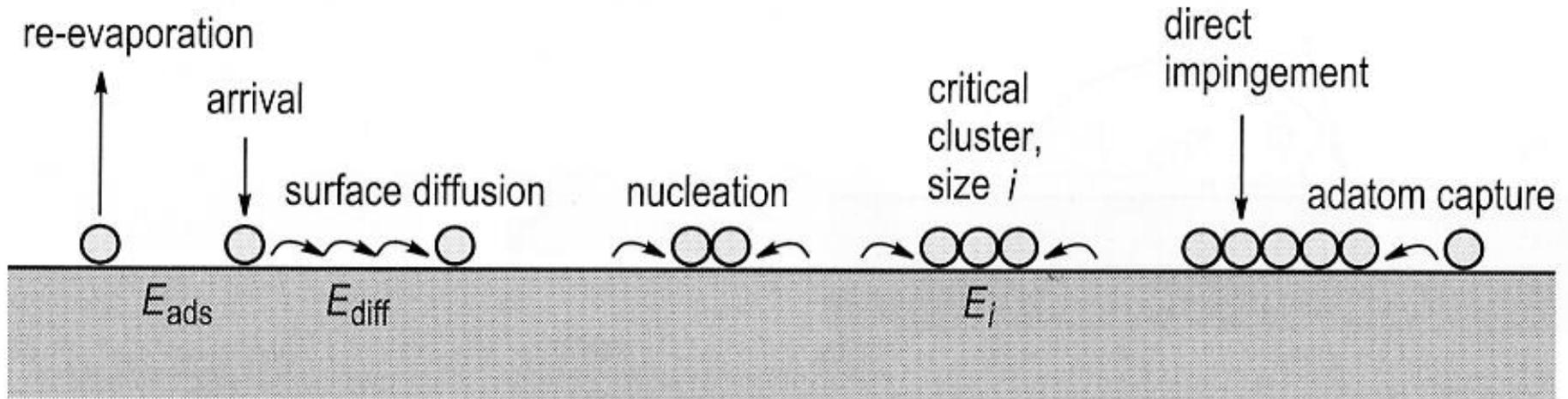
## Dynamisches AFM / non-contact AFM

- Cantilever führt eine erzwungene Schwingung aus. Dazu wird er auf einem Piezo montiert
- Erzwungene Schwingungen mit einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz
- Durch Nähe zur Oberfläche wirken Kräfte und es ändern sich die Eigenfrequenz
- $D = 1 - 50 \text{ N/m}$  Non-Contact mode AFM



# 4.1 Homoepitaxie

Wie funktioniert Wachstum auf einem idealen Kristall (keine Defekte, Stufen etc.)?



- Es existiert ein ganzer Zoo an Diffusionsprozessen
- Unterschiedliche Barrieren erlauben gezieltes Anschalten von Prozessen durch Temperaturwahl
- Ausnahme : Diffusion durch quantenmechanisches Tunneln bei leichten Elementen

Thermisch aktivierte Diffusion

Oura, S. 360

# 4.1 Homoepitaxie

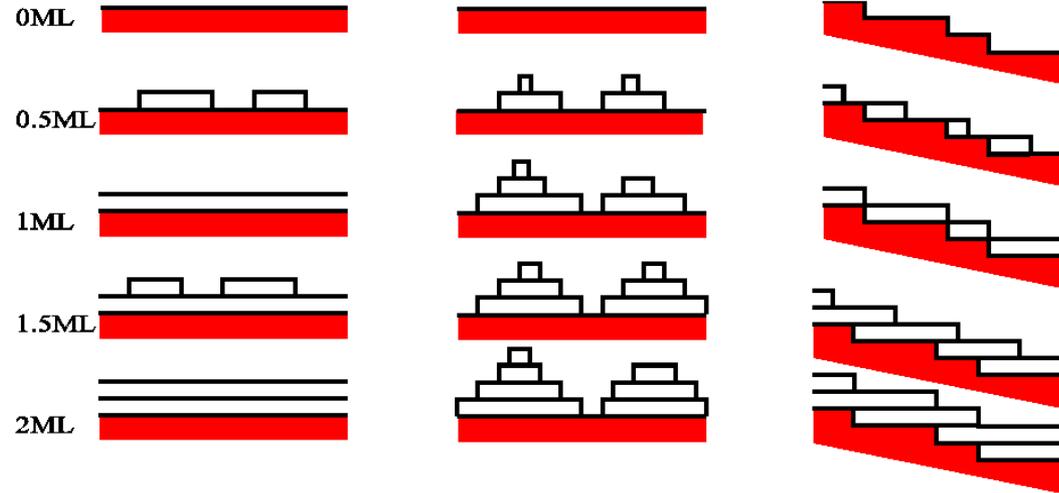
## Wachstumsmodi

2D

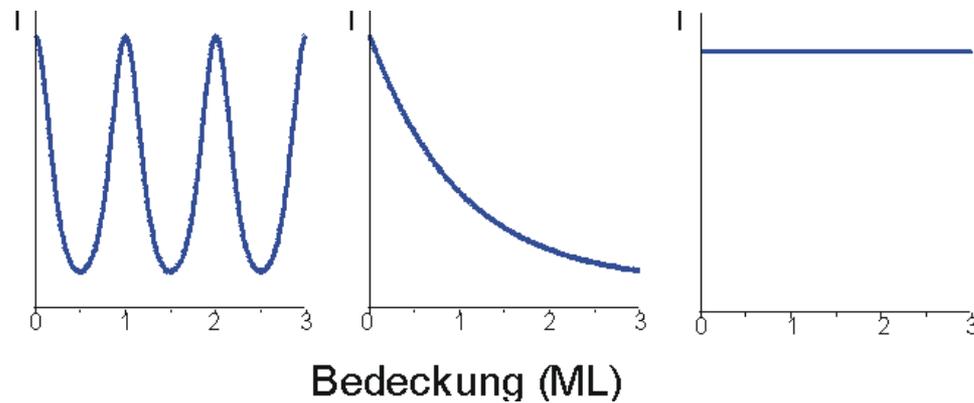
3D

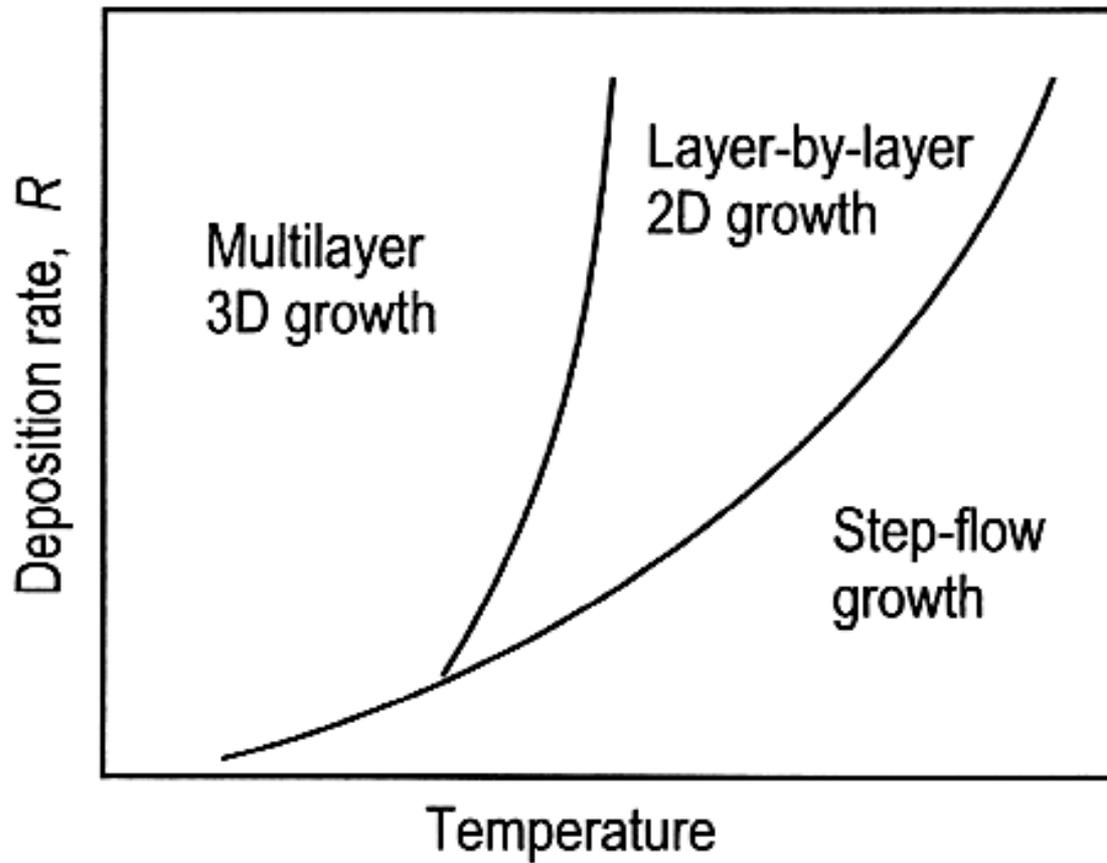
Stufenwanderung

Realraum



Streumethode

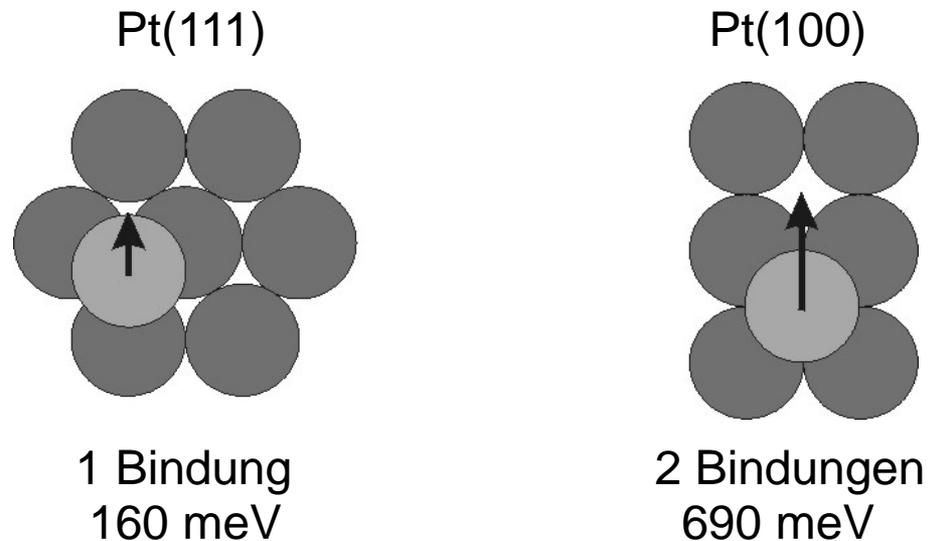




## Einfache Regeln für die Diffusionsbarrieren

**Daumenregel 1:** Höhe der Barriere wächst mit der Anzahl von Bindungen, die bei dem Prozess gebrochen werden müssen

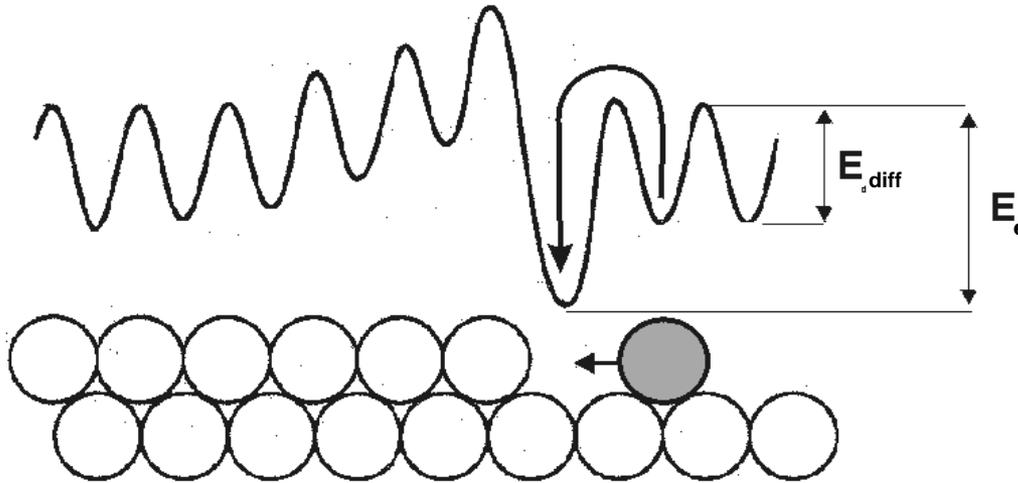
### Beispiel Pt



**Daumenregel 2:** Barrieren skalieren mit der Schmelztemperatur

## 4.1 Homoepitaxie

Was passiert, wenn ein Atom eine Stufenkante trifft?



z.B. Ag(111)

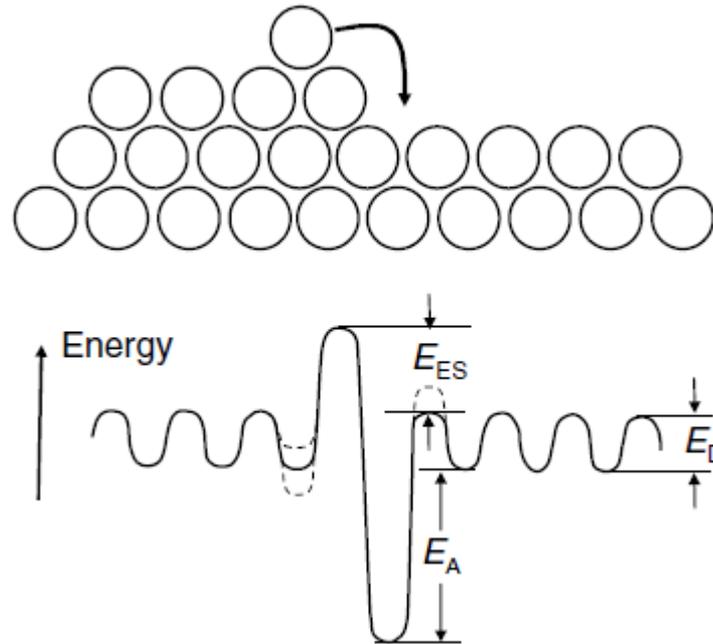
$$E_{diff} = 60\text{meV}$$

$$E_e = 500\text{meV}$$

- Koordination des Atoms steigt an der Stufenkante
- Atom ist an Stufe stärker gebunden
- Stufenkanten verhalten sich als Adatomsenken

→ Ist die Wachstumstemperatur hoch (schnelle Diffusion) oder die Aufdampftrate niedrig, so dass Adatome eher eine Stufenkante erreichen als andere Adatome, so fangen Stufen alles deponierte Material auf → Stufenwanderung

## Diffusion über Abwärtsstufe



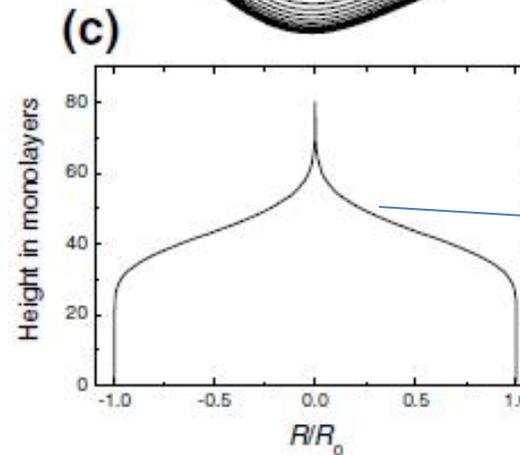
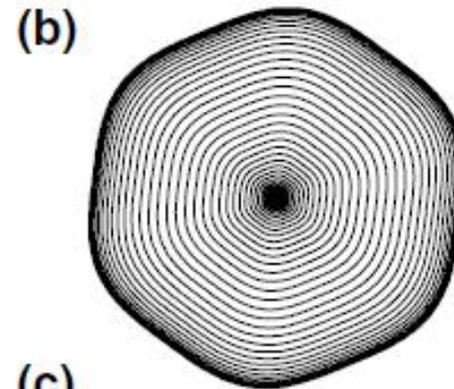
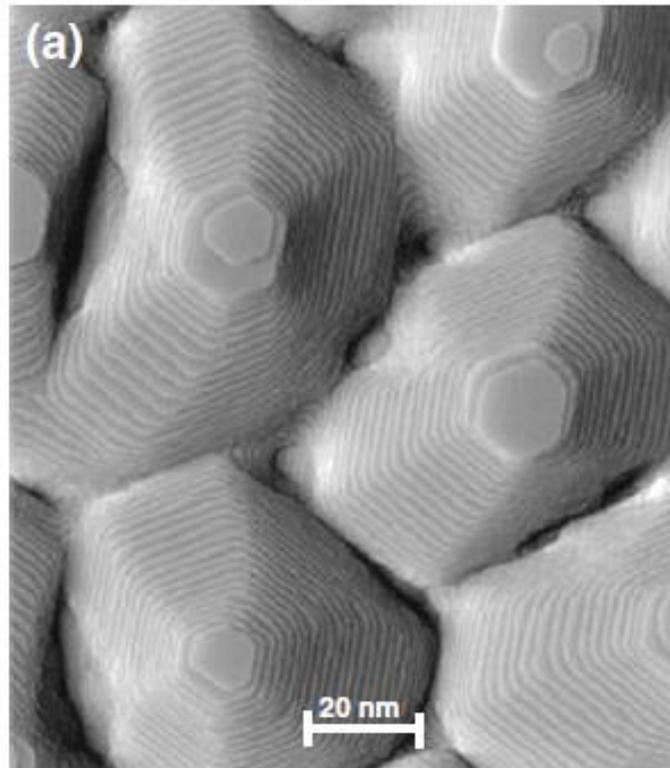
Ibach, S. 519

- Bei Diffusion über eine Abwärtsstufe kann die Barrierenhöhe zusätzlich zur Diffusionsbarriere  $E_{diff}$  um einen Betrag  $E_s$  erhöht sein
- zusätzliche Barriere führt zur Reflexion von Adatomen an einer Abwärtsstufe  
→ Schwöbel Ehrlich Barriere
- Im Extremfall führt dies zu 3D Wachstum

# 4.1 Homoepitaxie

## Systeme mit Schwöbel Ehrlich Barriere

Pt(111) surface after deposition of 40 ML of platinum at 440 K in the presence of  $1.9 \times 10^{-9}$  mbar CO which increases the SE barrier



Poisson-Verteilung  
für unendlich hohe  
SE Barriere

Ibach, S. 567

# 4.1 Homoepitaxie

## Cu/Cu(100)

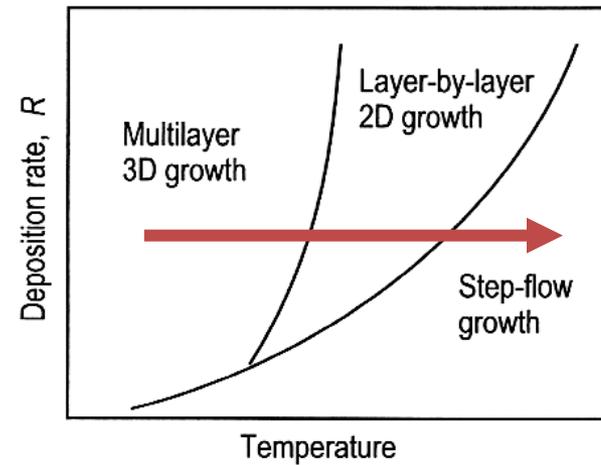
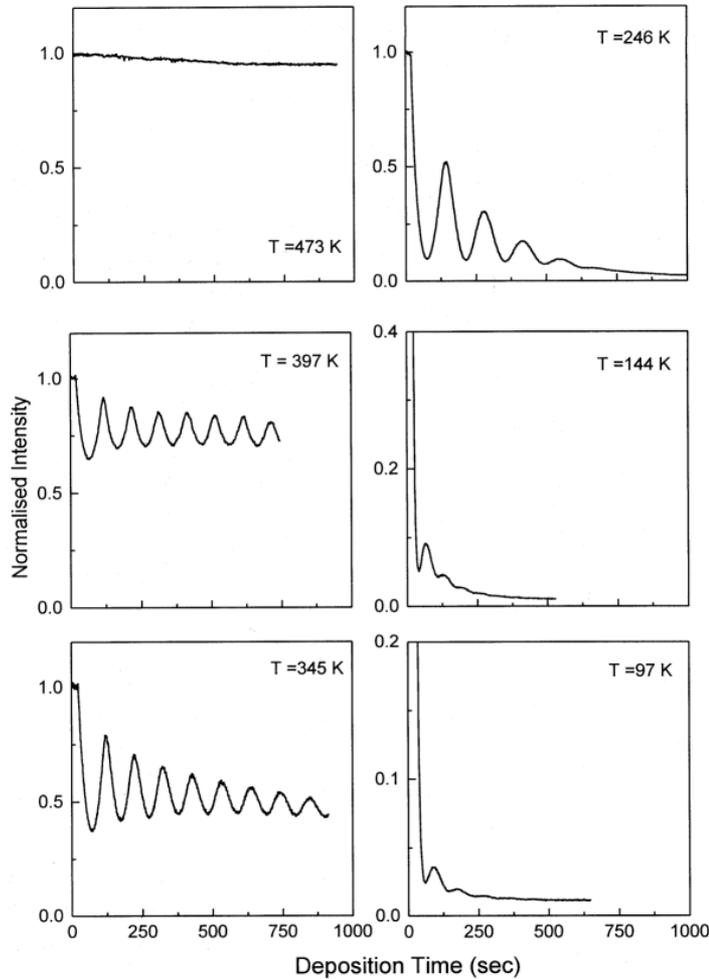
- Keine oder niedrige Schwöbel-Ehrlich Barriere

Stufenwanderung

Lage-für-Lage Wachstum

3D-Wachstum

T  
1/R



Quelle?

### Nukleation aus der thermodynamischen Perspektive

- Wir nehmen Keime in Form von runden 2D-Inseln an (Radius  $r_g$ ), so dass die zusätzliche freie Energie einer Insel aus  $g$  Atomen gegenüber der ebenen Oberfläche besteht

$$\Delta F_g = 2\pi r_g \beta = 2\beta(\pi\Omega_s g)^{1/2},$$

step line tension

Fläche eines Atoms

- Gibbs'sche freie Energie assoziiert mit der Insel:

$$\Delta G_g = 2\beta(\pi\Omega_s g)^{1/2} - \Delta\mu g$$

*supersaturation potential*

$$\Delta\mu = k_B T \ln(\Theta / \Theta_{eq})$$

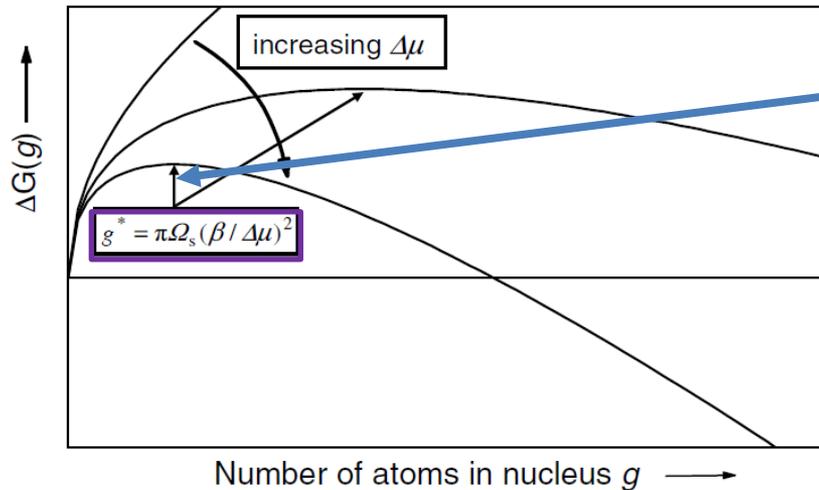
*(Wie viele extra Atome werden durch das Aufdampfen bereitgestellt?)*

Ibach, S. 573

## Nukleation aus der thermodynamischen Perspektive

- Die freie Gibbs-Energie von Inseln hängt daher sowohl von der Größe als auch vom Übersättigungspotential ab
- Inseln wachsen, wenn das Hinzufügen von Atomen  $\Delta G_g$  reduziert, sie zerfallen, wenn  $\Delta G_g$  durch Entfernen von Atomen kleiner wird.
- *Kritischer Keim:*

$$\frac{d\Delta G_g}{dg} = \beta(\pi\Omega_s)^{1/2} g^{-1/2} - \Delta\mu = 0$$



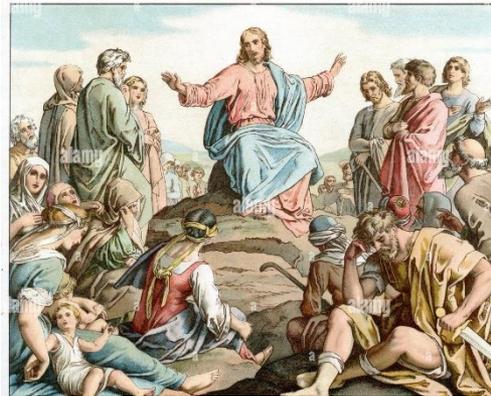
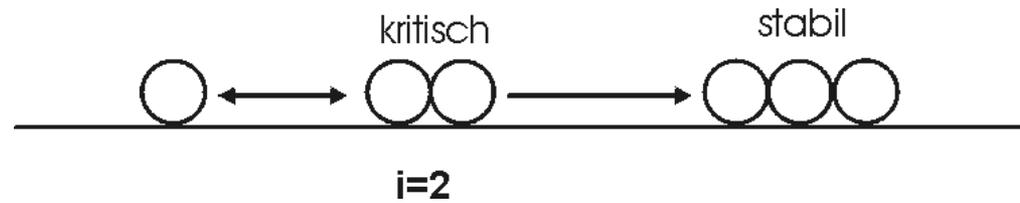
- Die kritische Energie spielt die Rolle einer Aktivierungsbarriere für die Keimbildung

$$\Delta G_{\text{crit}} = \pi\Omega_s \beta^2 / \Delta\mu .$$

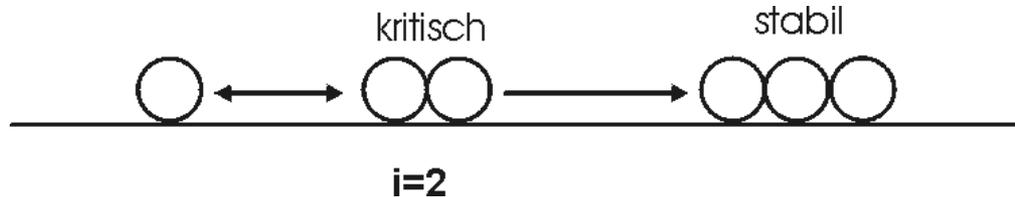
**Fig. 11.12.** Gibbs free energy of 2D-nuclei (islands) as function of size (schematic). The shape of the curve depends on the supersaturation  $\Delta\mu$ . Nuclei beyond the critical size given by the condition  $d\Delta G_g/dg = 0$  grow.

Ibach, S. 573

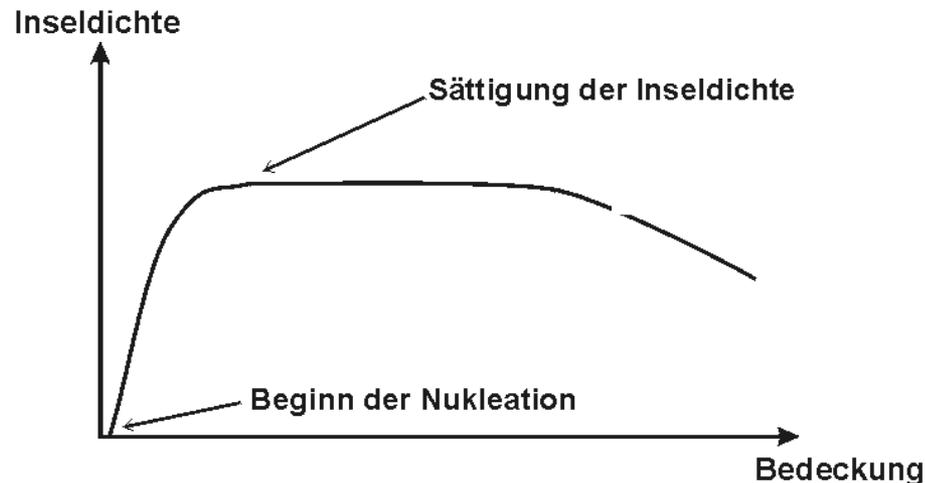
## Der kritische Keim



## Der kritische Keim



- Der kritische Keim ist der größte Cluster, der nicht stabil ist
- Nach Addition eines weiteren Atoms ist der Keim stabil und fängt umherdiffundierende Adatome analog zu Stufenkanten ein
- In Umgebung des Keims findet keine weitere Keimung statt
- Es stellt sich ein typischer Inselabstand ein



Leicht andere Schreibweise:

$$\Theta_s = [\Theta(i+2)]^{1/i+2} \left(\frac{F}{v'}\right)^p e^{-\frac{E_i}{(i+2)k_B T}} \quad p = \frac{i}{i+2}$$

Stabile Keime

$$\Theta_s = 3\Theta \left(\frac{F}{v'}\right)^{1/3} \quad \text{For } i = 1$$

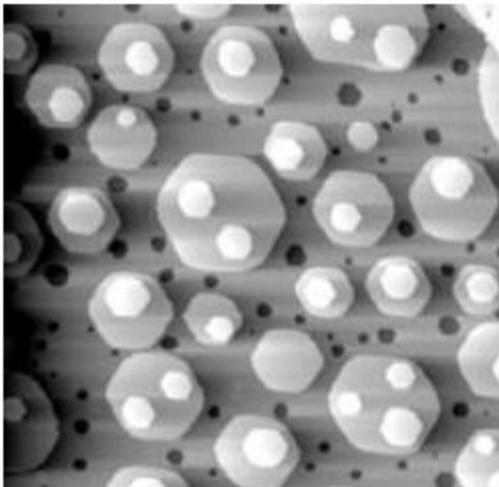
- Stabile Keime proportional zum Fluss und inverser Diffusionskonstante
- Atomistische Energien (Wachstumsrate) werden durch Wachstumsexperimente zugänglich

## 4.2 Nukleation

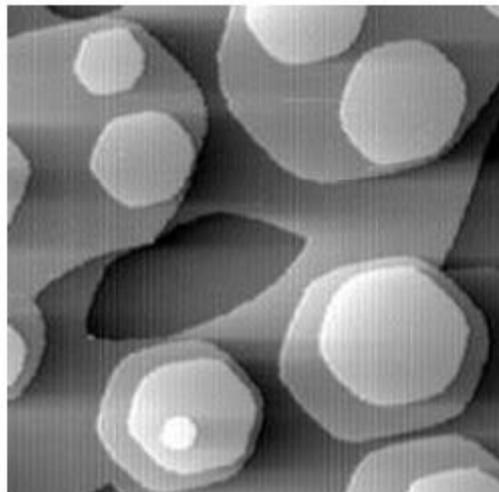
$$\theta_s = 3\theta \left( \frac{F}{v'} \right)^{1/3}$$

$v' \sim e^{-E_D/kT}$  hängt sehr stark von Temperatur ab

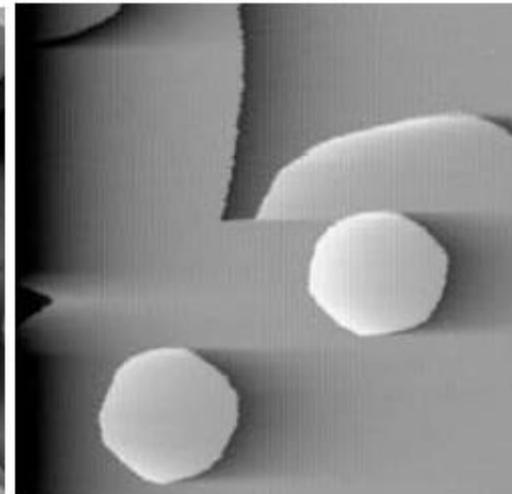
**$T = 300\text{K}$**



**$T = 340\text{K}$**



**$T = 360\text{K}$**



Ibach

# 4.2 Nukleation

## Island separation

$$L \sim 1/\sqrt{N}$$

$$L = 4\pi/S \sim 1/N^{1/2} \sim (D/F)^{p/2}$$

## Keimdichte in Cu/Cu(100)

- Größe des Kritischen Keims kann vom Fluss abhängen
- Temperaturabhängige Messungen erlauben Bestimmung der Diffusionsbarriere  $E_D$  und der Bindungsenergie

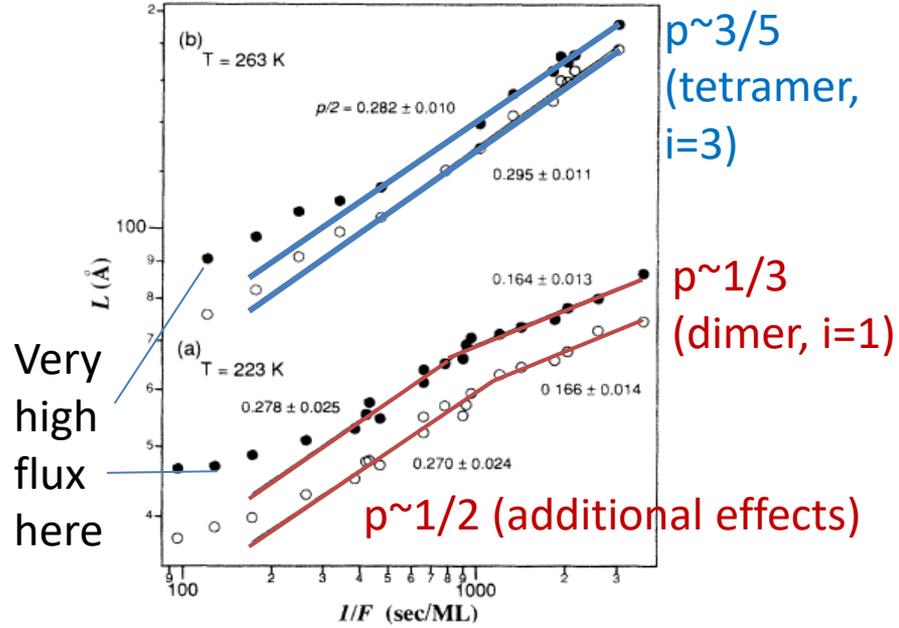


FIG. 3. The log-log plots of island separation vs inverse flux, where the slope gives  $p/2$  with the value marked in each data regime: (a)  $T=223$  K and (b)  $T=263$  K. Open circles correspond to  $\theta=0.3$  ML. Solid circles correspond to  $\theta=0.63$  and  $0.70$  ML, for temperatures of  $263$  K and  $223$  K, respectively.

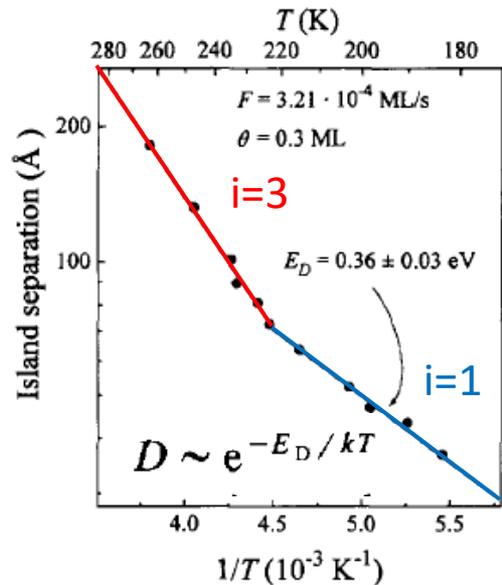


Fig. 4. Logarithmic plot of island separation  $L$  versus inverse temperature  $1/T$ .

Zuo et al. Phys. Rev. Lett. 72, 3064 1994

Dürr et al. Surface Science 328, 1995

## 4.2 Nukleation

- Inseln können auch wieder „verschwinden“

### Koaleszenz (Zusammenwachsen von Inseln bei Kontakt)

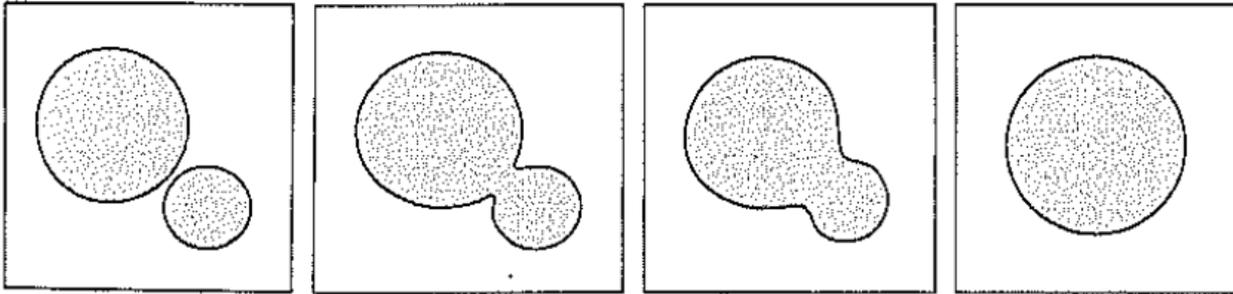


Fig. 14.15. Schematic diagram showing sequential stages of coalescence

### Reifung (Diffusionsfluss von kleinen zu großen Inseln)

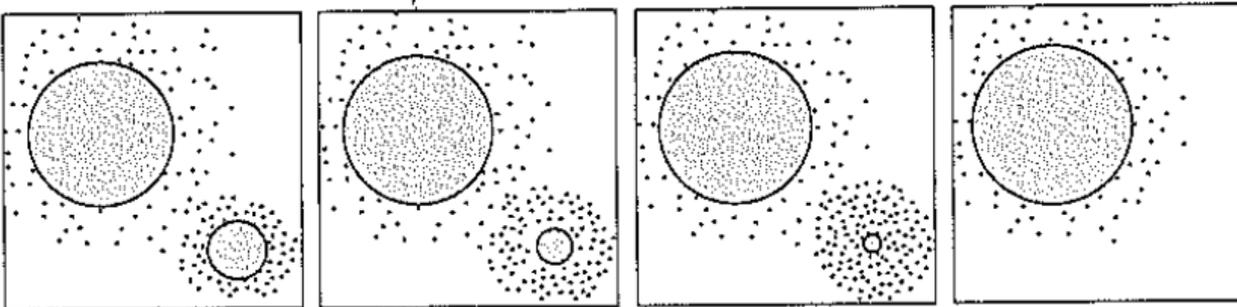


Fig. 14.16. Schematic diagram showing sequential stages of island ripening

- kleine Inseln schrumpfen
- Große Inseln wachsen
- mittlere Inselgröße nimmt zu



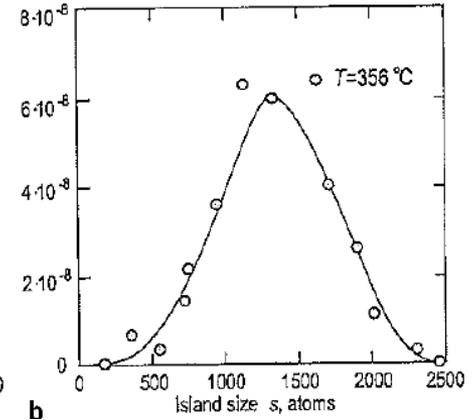
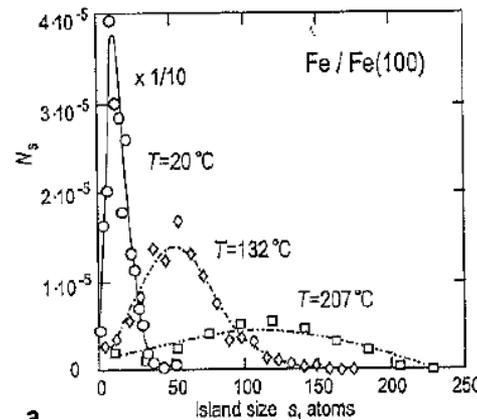
Oura, S. 372

# 4.2 Nukleation

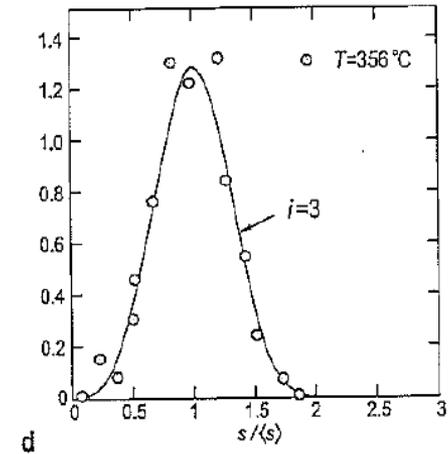
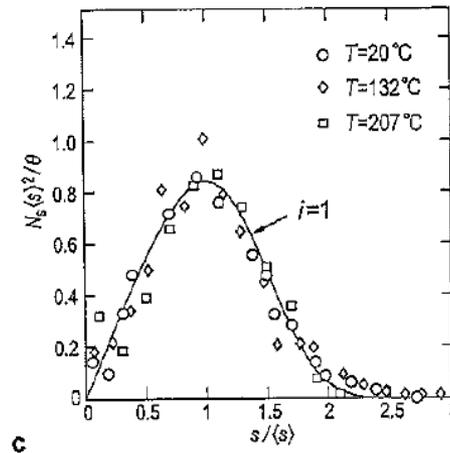
## Kritische Inselgröße für Fe/Fe(001)

- Für  $T = 20^\circ$ ,  $132^\circ$  und  $207^\circ$  ergibt sich die gleiche Scaling Function
  - Für  $T = 356^\circ$  ergibt sich eine andere
- Höhere kritische Keimzahl

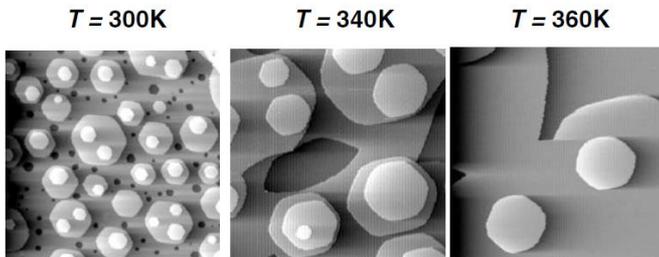
### Inselanzahl (Inselgröße)



### Scaling Function (normierter Inselgröße)



Zum Vergleich noch einmal Ag:



## 4.3 Inselformen

- **Fraktale**  
(Diffusion limited Aggregates, DLA)

Hwang et al., Phys. Rev. Lett. 67, 3279 (1991)

**Au/Ru(0001)**

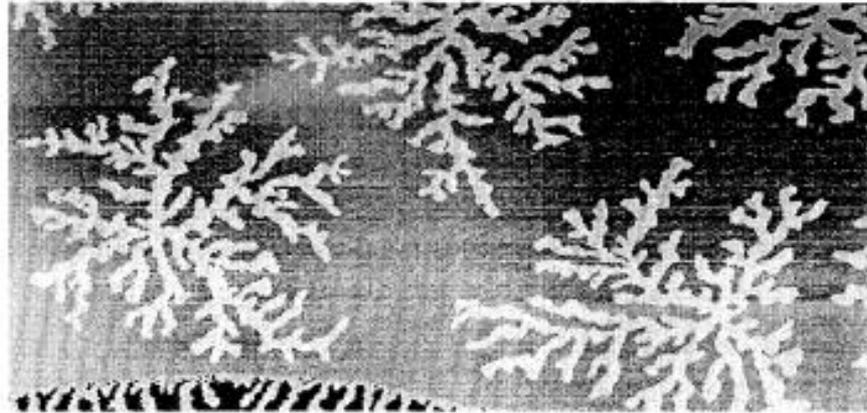
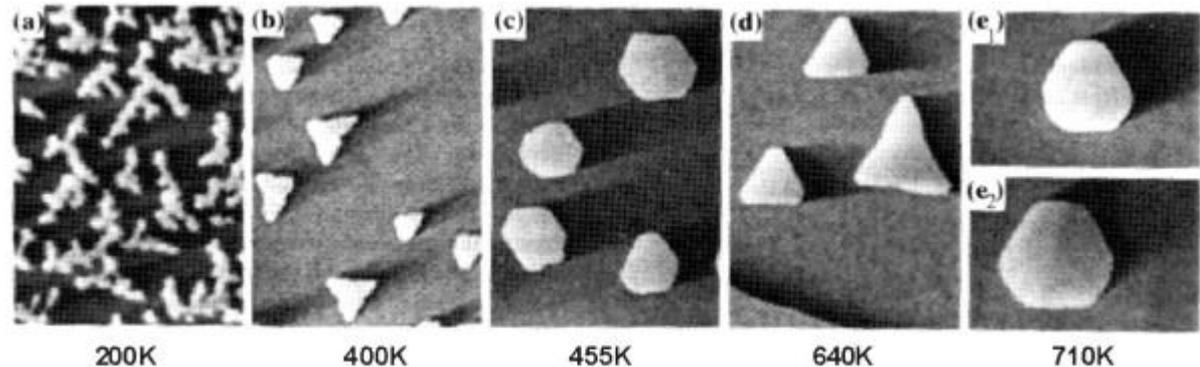


FIG. 3. Image of a film grown at room temperature with a flux of 0.2 ML/min,  $\Theta = 0.3$  ML ( $1.00 \mu\text{m} \times 0.65 \mu\text{m}$ ).

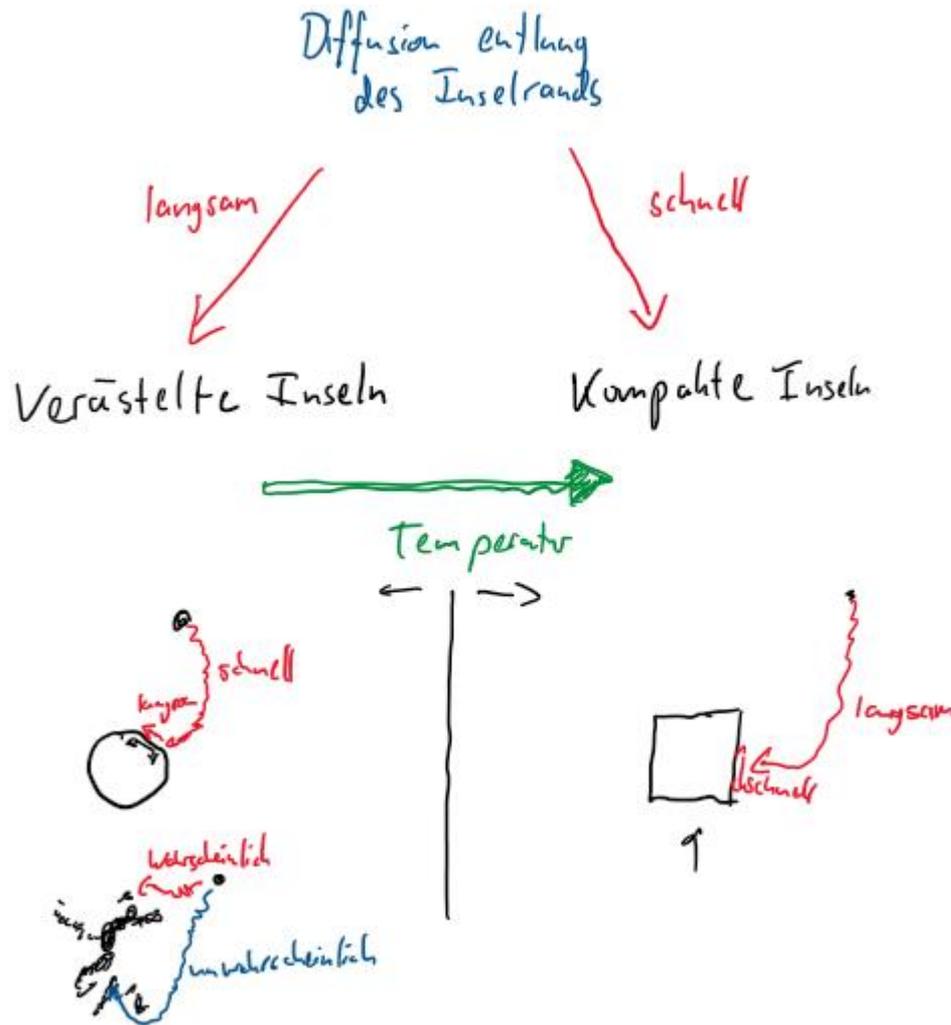
- **Übergänge unterschiedlicher Wachstumsarten**

Michely et al. Phys. Rev. Lett. 70, 3943 (1993)

**Pt/Pt(111)**

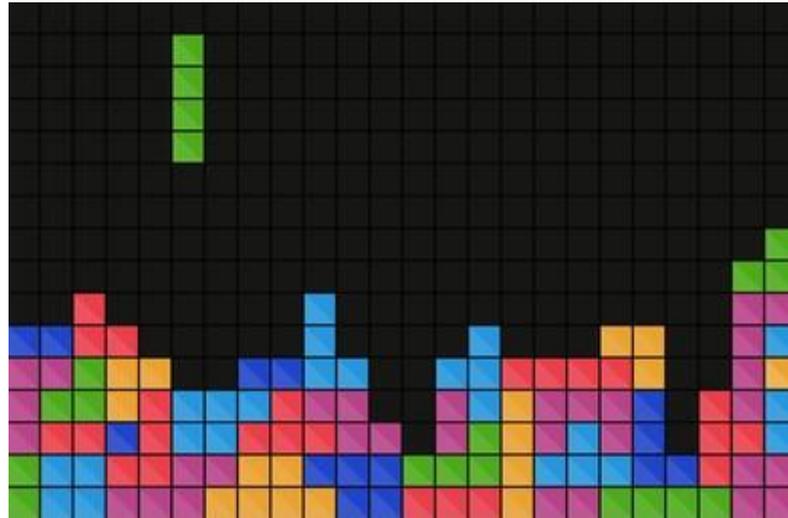


# 4.3 Inselformen

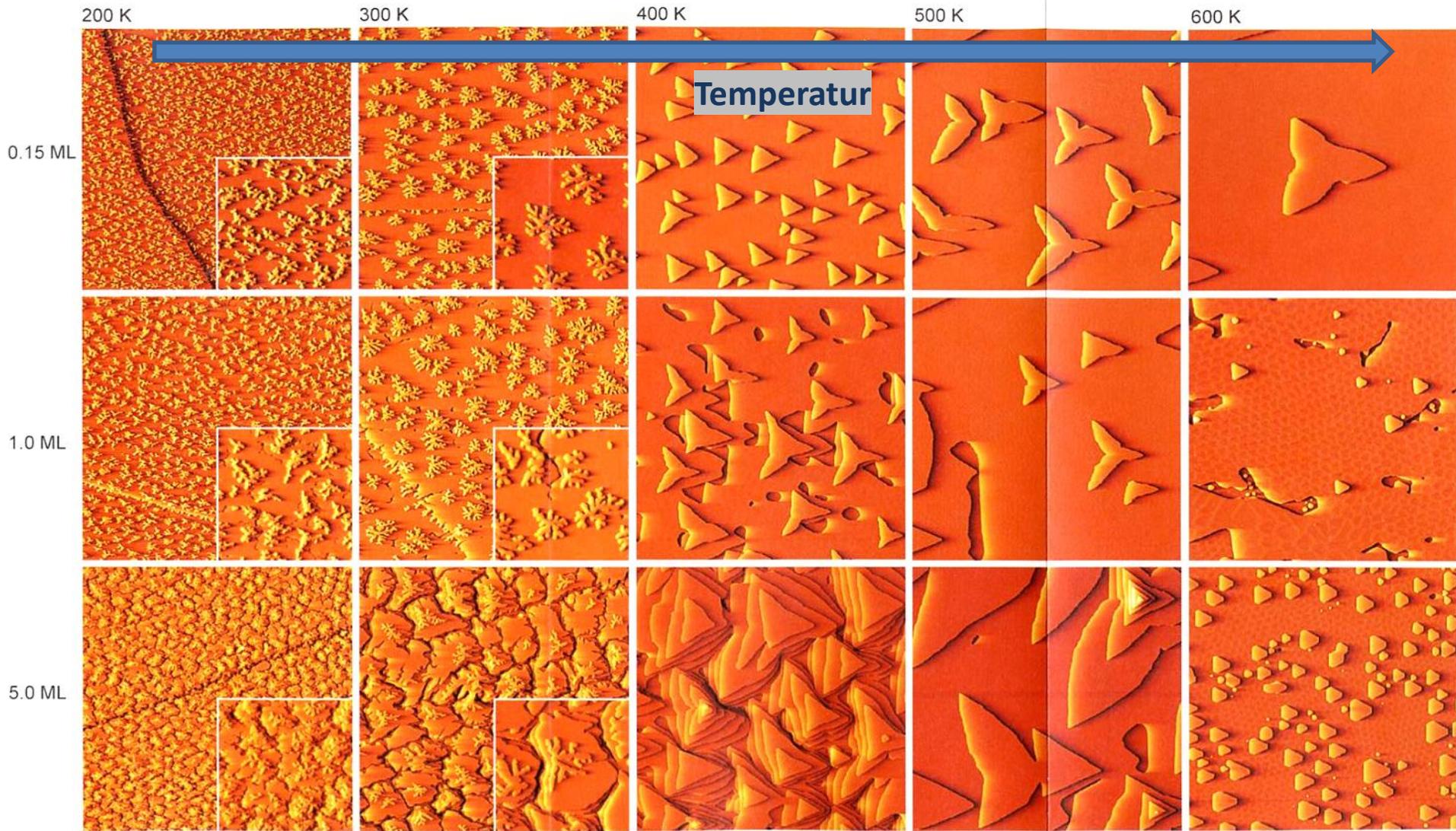


- Inselformen hängen vom Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten auf der Terrasse und entlang des Inselrands ab

## 4.3 Inselformen



# 4.3 Inselformen

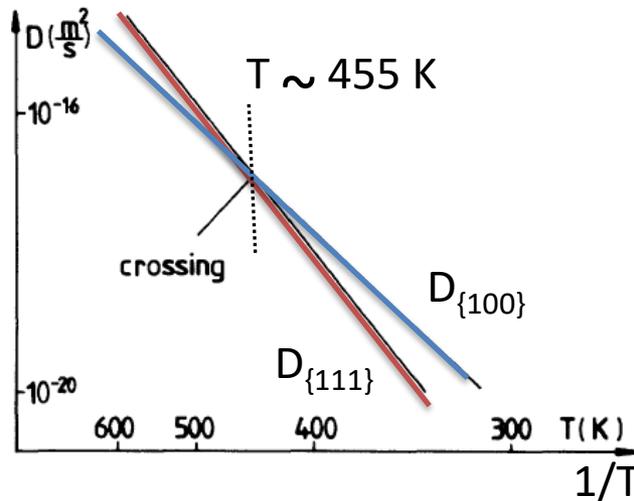
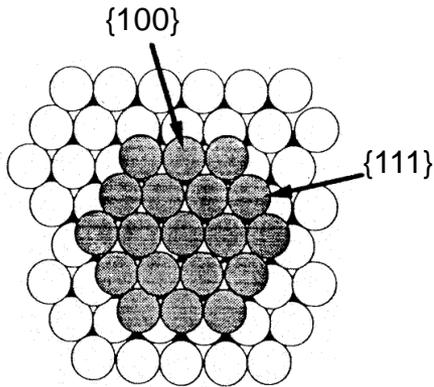


Beispiel: Platin auf Pt(111)

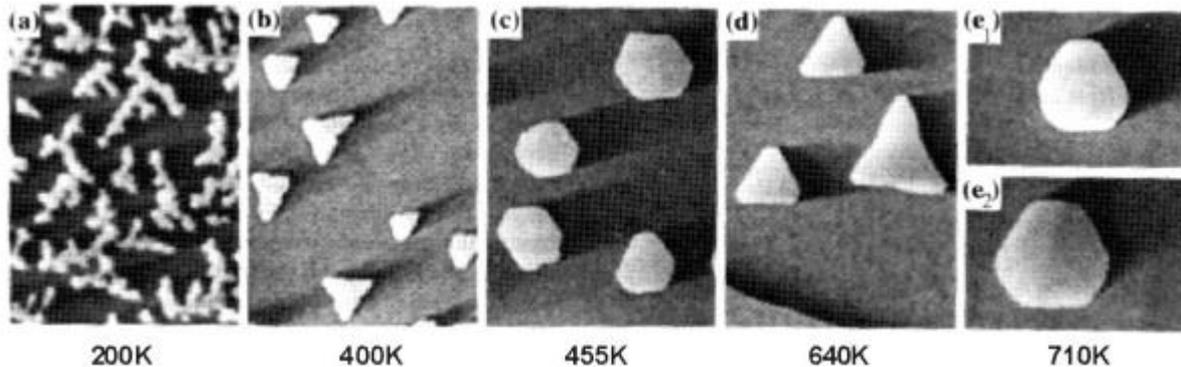
Aufdampftrate:  $7 \times 10^{-3}$  ML/s

Bilder:  $1560 \text{ \AA} \times 1560 \text{ \AA}$  Michely S. 126

# 4.3 Inselformen



- bei 710K Gleichgewichtsform
- unterhalb 710K Kinetik
- unterhalb 455K ist Diffusion entlang {111} langsamer  
 → höhere Nukleationswahrscheinlichkeit neuer Reihen an {111} Stufen  
 → mehr Anlagerung an {111} Stufen  
 → {111} Stufen sterben aus  
 → {100} terminierte Inseln



# 4.4 Wachstumsmanipulation

Pt/Pt(111)

0.2 ML

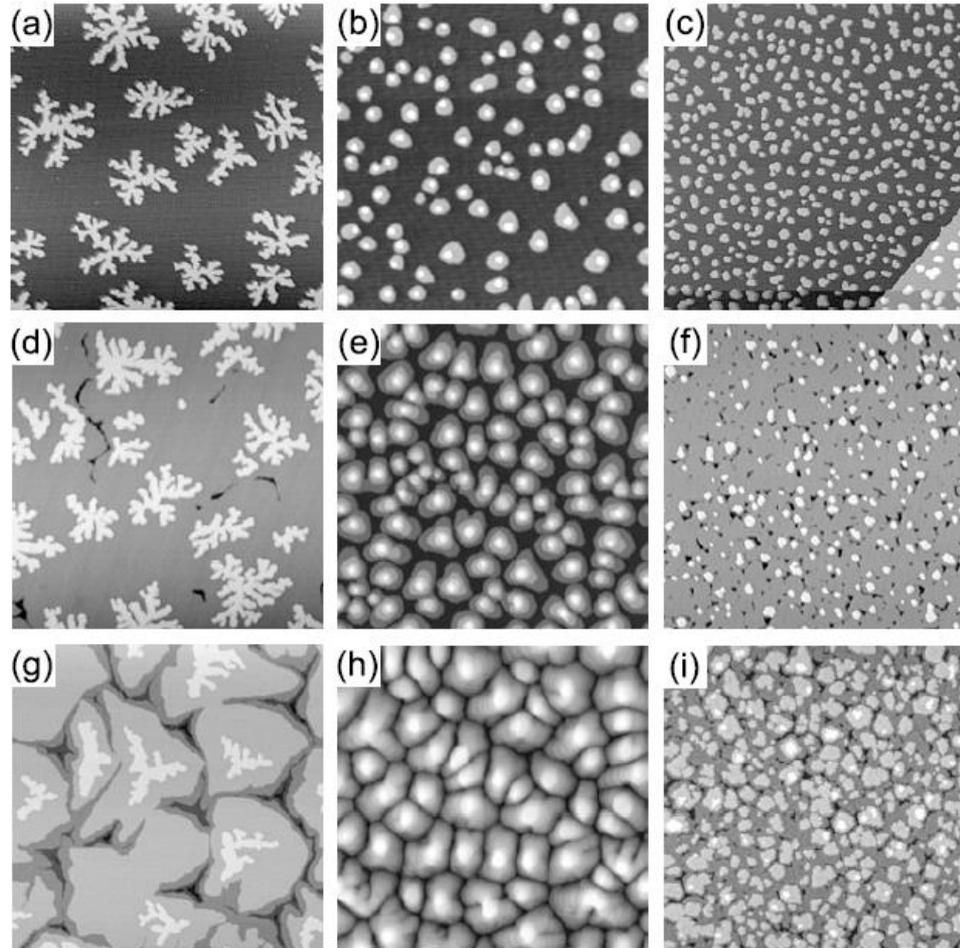
1 ML

5 ML

normal

+ CO

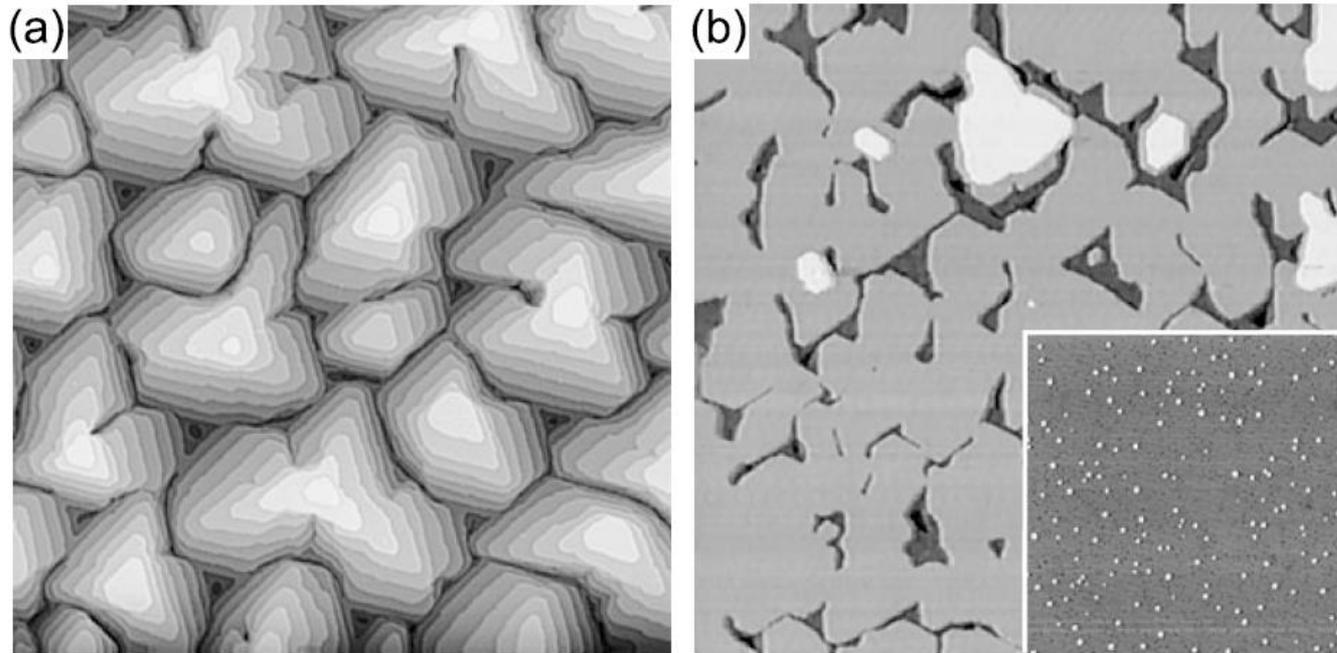
+O



Höhere  
SE-B

Kleinere  
SE-B

## 1. Probenoberfläche nach Ionen-Bombardment:



**Fig. 5.7.** Pt(111) after deposition of 5 ML Pt at 400 K in a CO background pressure of  $p_{\text{CO}} \approx 5 \times 10^{-10}$  mbar with  $F = 5 \times 10^{-3}$  ML/s $^{-1}$  (a) without and (b) with 4 keV Ar $^{+}$  ion pulses with a fluence of  $2 \times 10^{16}$  ions/m $^2$  at the beginning of each deposited layer. Topograph size is 2130 Å  $\times$  2130 Å. The inset in (b) shows the Pt(111) surface after the initial ion pulse on the same scale (Figs. 8a and 8d of [536])

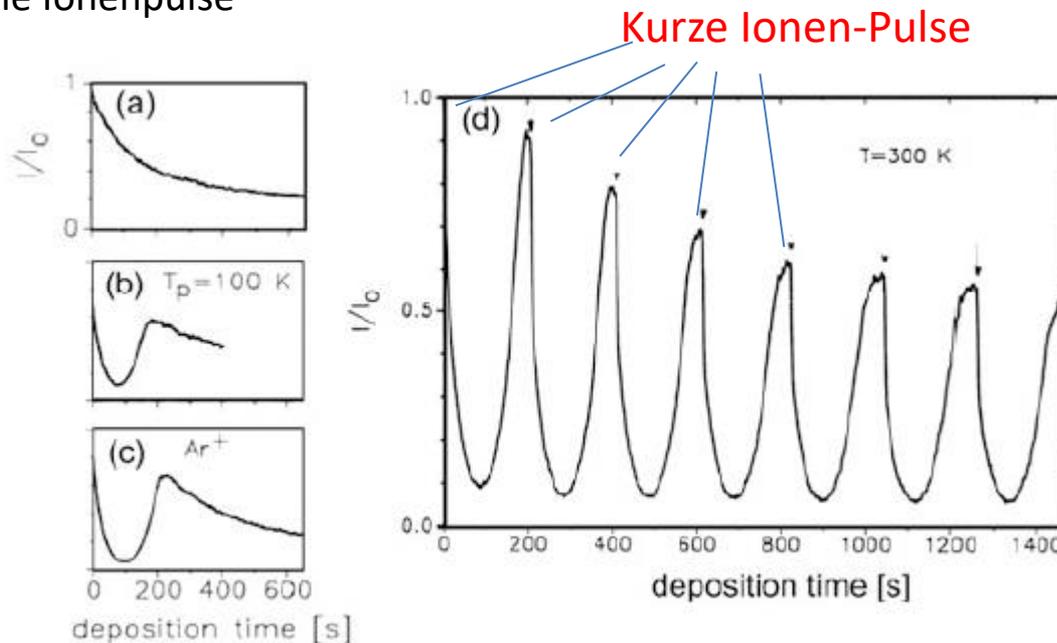
Michely, S. 238

# 4.4 Wachstumsmanipulation

## Layer-By-Layer Growth durch Wachstumsmanipulation

Wachstum von Ag auf Ag(111) mit Wachstumsmanipulationen zur Erzeugung hoher Insel-Zahldichte am Anfang

- (a) Abscheidung auf Ag Substrat bei 260 K.
- (b) Vorabscheidung von 0,05 ML bei 100 K → hohe Inseldichte. Anschließende Abscheidung bei 260K → charakteristisches Muster wie beim Layer-By-Layer Growth
- (c) Substrat beschossen mit 600 eV Ar-Ionen, gefolgt von Abscheidung unter identischen Bedingungen wie in (a) [hier keine Kühlung erforderlich]
- (d) Periodische Ionenpulse

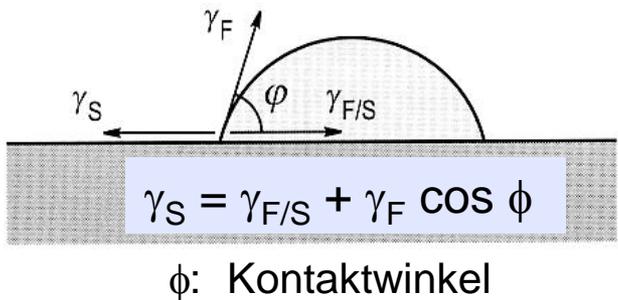


Michely, S. 236

# 4.5 Heteroepitaxie

## Klassifizierung von Schichtwachstum

Oberflächenspannung:  
 $\gamma = \text{Energie} / \text{Oberfläche}$   
 $= \text{Kraft} / \text{Grenzlänge}$



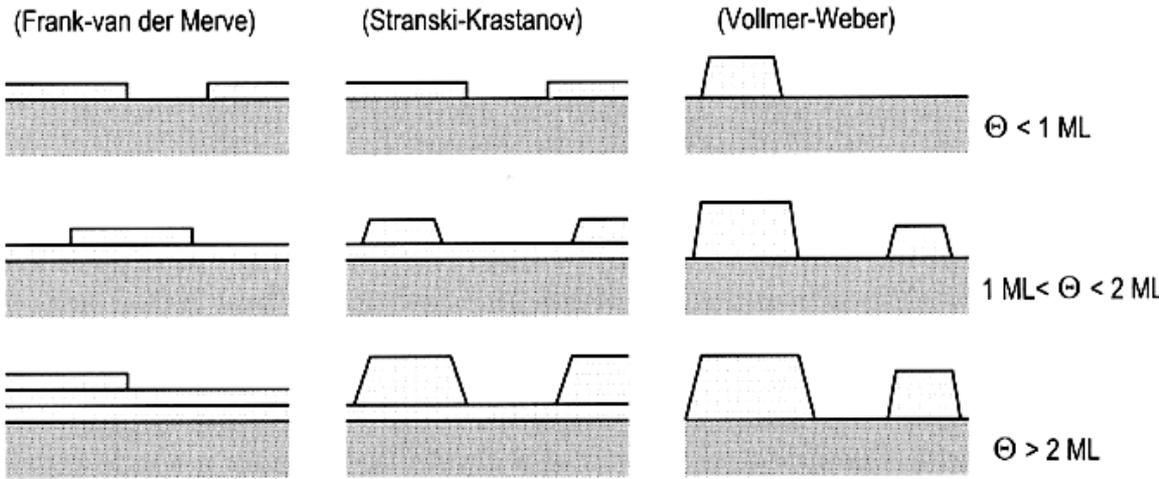
$\Rightarrow \gamma_S \geq \gamma_{F/S} + \gamma_F$  Lage-für-Lage-Wachstum

$\gamma_S < \gamma_{F/S} + \gamma_F$  Insel-Wachstum

➤ **Frank-van der Merve-Wachstum**  
 (Lage-für-Lage-Wachstum): benetzend

➤ **Vollmer-Weber-Wachstum**  
 (Inselwachstum): nicht benetzend

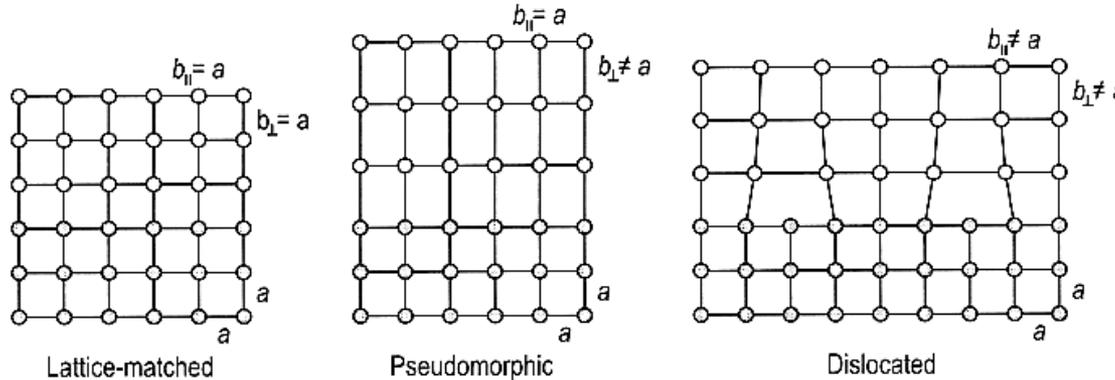
➤ **Stranski-Krastanov-Wachstum**  
 (Monolagen, dann Insel): Dicke der benetzende Zwischenschicht (Stranski-Krastanov-Schicht) vom System abhängig



# 4.5 Heteroepitaxie

## Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie

Substrat und Film haben im allgemeinen unterschiedliche Gitterkonstanten



Gitterfehlpass: 
$$f = \frac{b - a}{a}$$

- Beim Aufwachsen kommt es zur Verspannung des Films
- Verspannungsenergie nimmt mit Filmdicke zu
- Verspannungsenergie kann als Grenzflächenenergie behandelt werden

Übergang von 2D- nach 3D-Wachstum: Stranski-Krastanov Wachstum

epitaktisches Wachstum : geordnetes Aufwachsen

pseudomorphes Wachstum: Aufwachsen mit identischer Gitterkonstante

Oura, S. 378

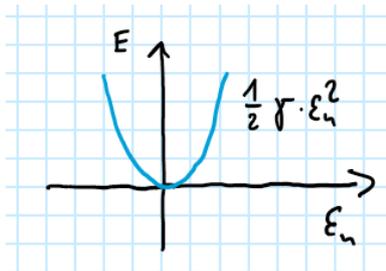
- Ist die elastische Energie groß genug, kommt es zur Versetzungsbildung, d.h. Atome sitzen nicht mehr in dem Adsorptionsminimum.

## Frenkel-Kontorova Modell

- Einfaches Potential-Modell

$$E = \frac{1}{2} \gamma a^2 \sum_{n=0}^{N-2} (\xi_{n+1} - \xi_n - f)^2 + \frac{1}{2} W \sum_{n=0}^{N-1} (1 - \cos 2\pi \xi_n), \quad (4.15)$$

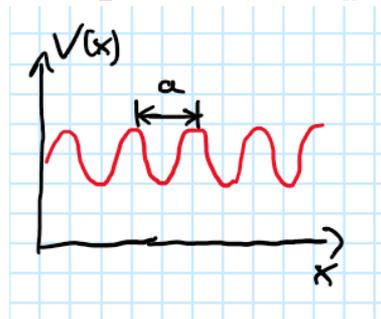
strain energy of the system



harmonische Näherung für Film mit Gitterkonstante b

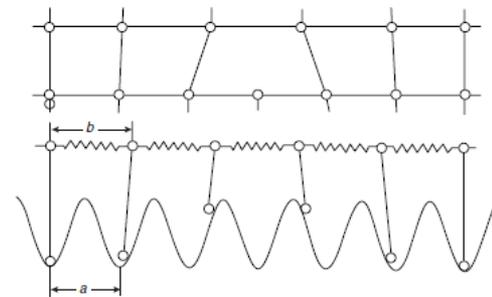
interaction across the interface

$$V(x) = \frac{1}{2} W \left( 1 - \cos 2\pi \frac{x}{a} \right)$$

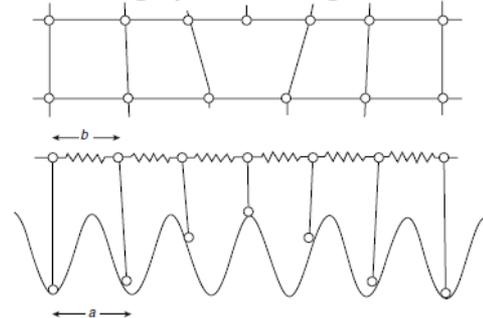


Periodisches Potential des Adsorptionsplatz auf dem Substrat mit Gitterkonstante a

Druckspannung  $b > a$



Zugspannung  $b < a$

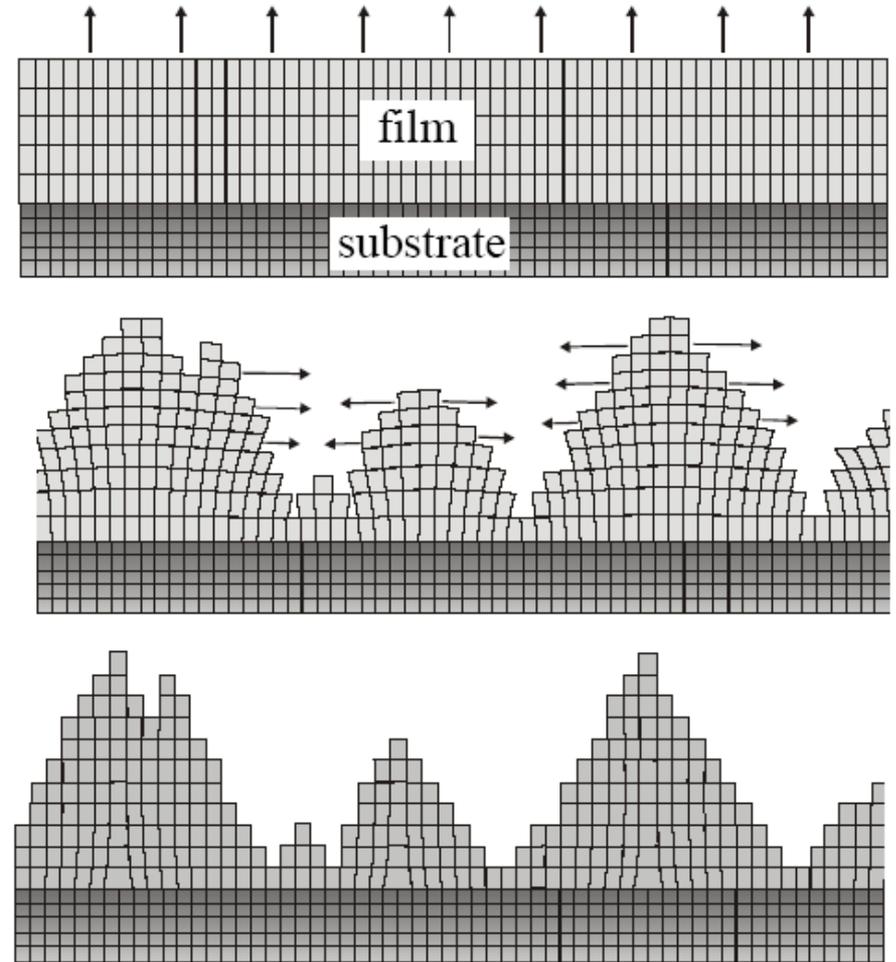
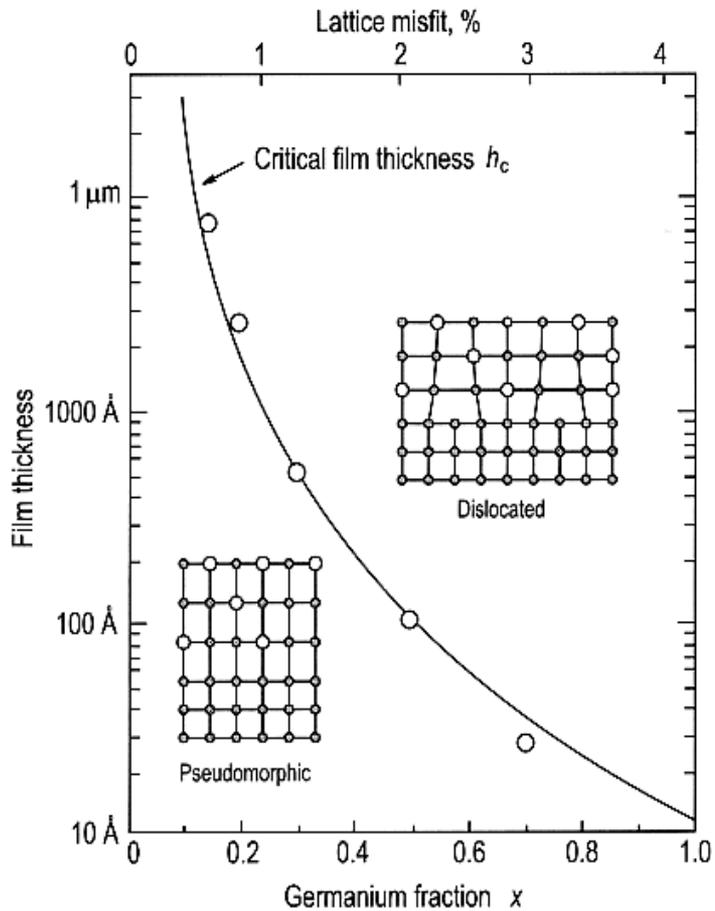


$a=b$  (Homoepitaxie): keine Verspannung

# 4.5 Heteroepitaxie

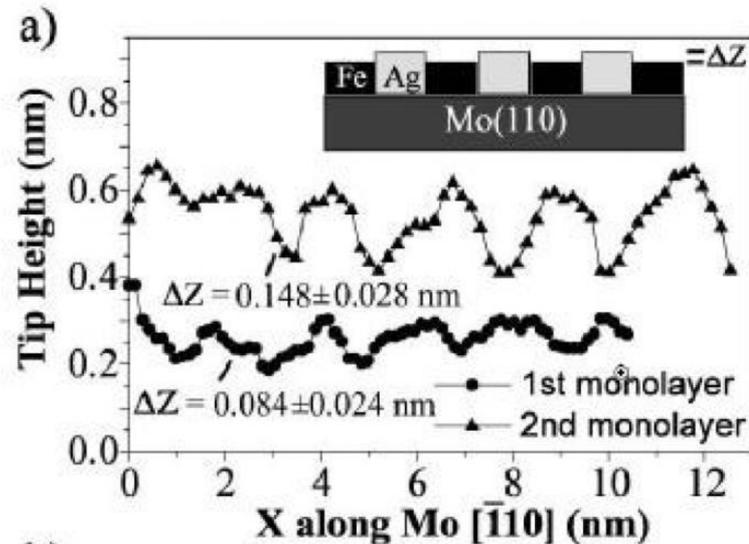
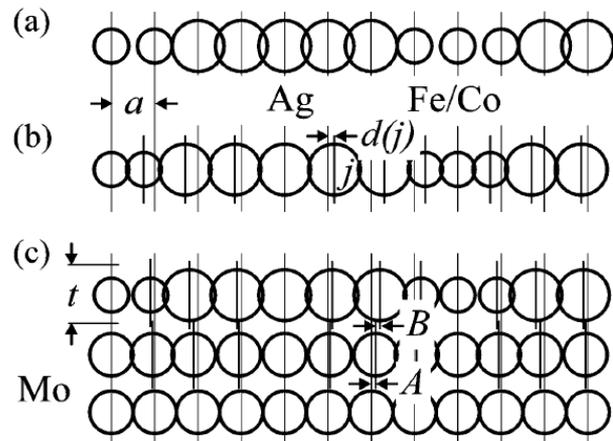
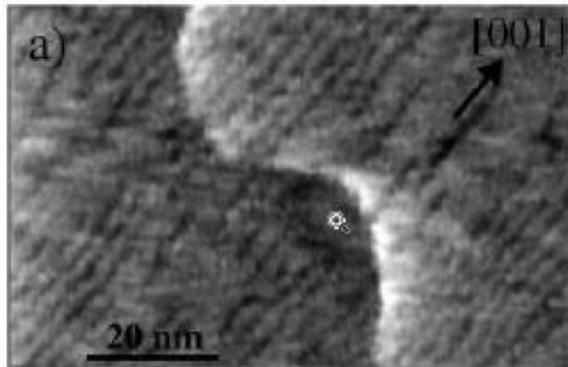
## Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie

Beispiel:  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x} - \text{Si}(100)$



## Spannungsinduziertes Wachstum von geordneten Streifen

1ML FeAg/Mo(110)

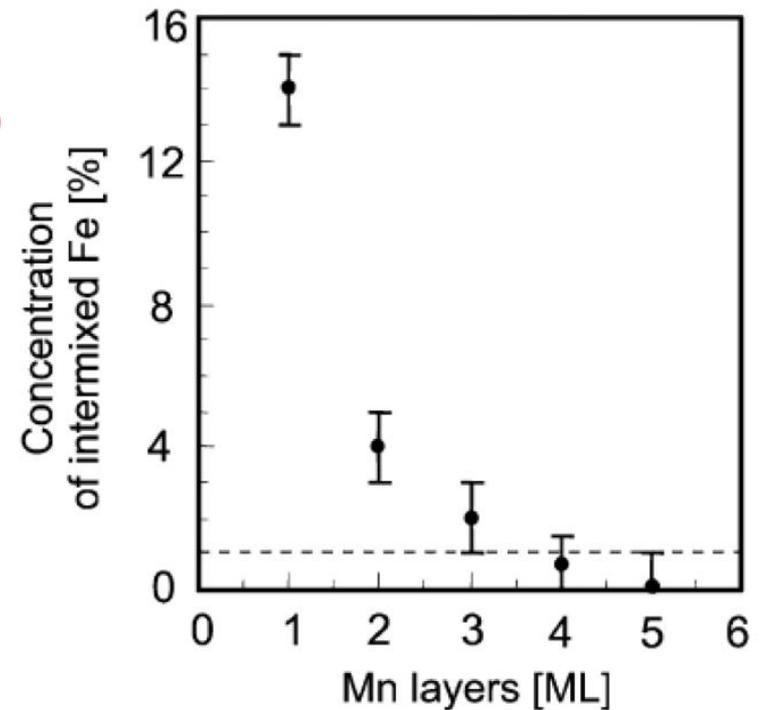
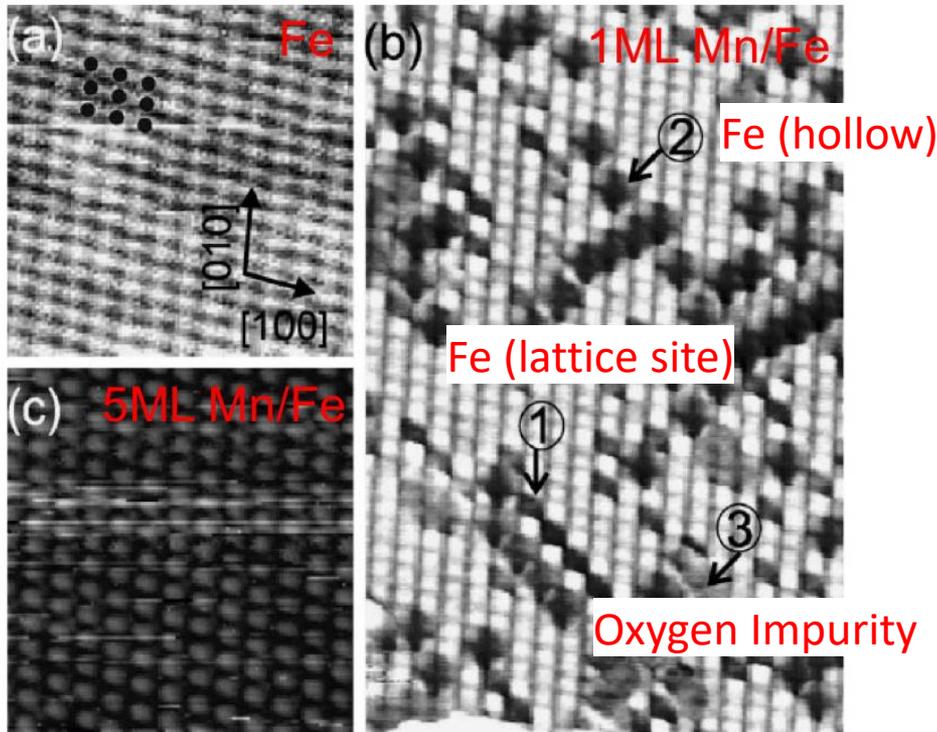


- Ag in Kompression und Co/Fe in Spannung

Tober et al., Phys. Rev. Lett. 81, 1897 1998

# 4.5 Heteroepitaxie

## Mn/Fe(100): Unscharfe Grenzfläche



- Diffusion über Austausch führt bei Mn/Fe(001) zu einem verwaschenen Übergang
- Erst bei 5ML Mn findet man keine Fe Atome mehr.

T. Yamada et al.

# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

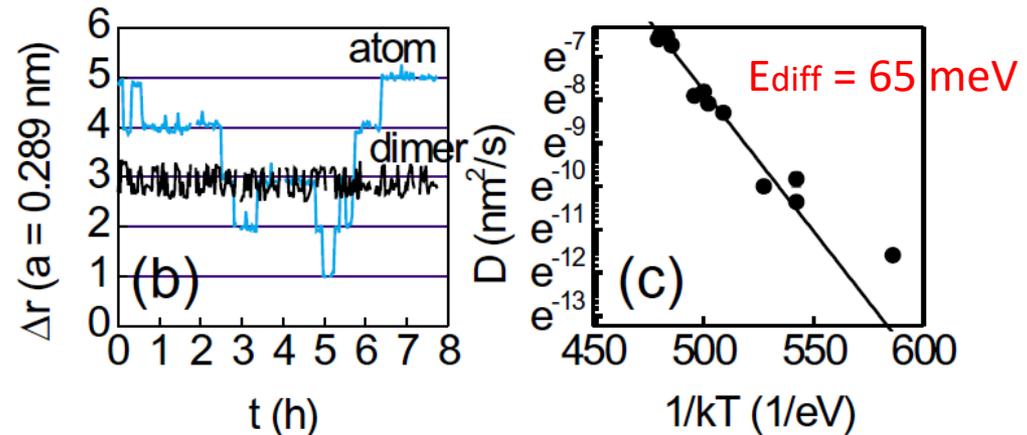
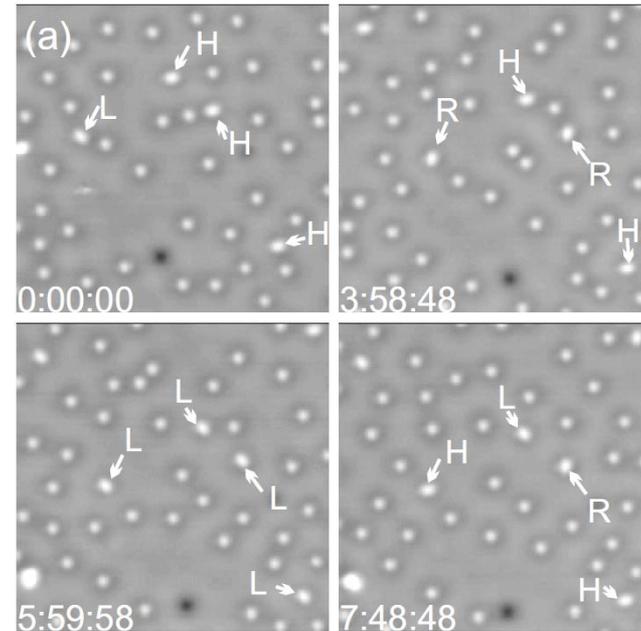
## Stabilität von Atomen und Dimeren

### Adatom-Diffusion

- Arrhenius-Gesetz:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{kT}\right)$$

- Kupfer Adatome und Addimere auf Ag(111) zwischen 6 und 25 K
- Dimer Rotation überhalb 16 K und Dimer Intercell (out-of-cell) Bewegung überhalb 24 K
- Die Aktivierungsenergie für Adatome: **~65 meV**
- Die Aktivierungsenergie für Dimer Intercell Bewegung: **~73 meV**

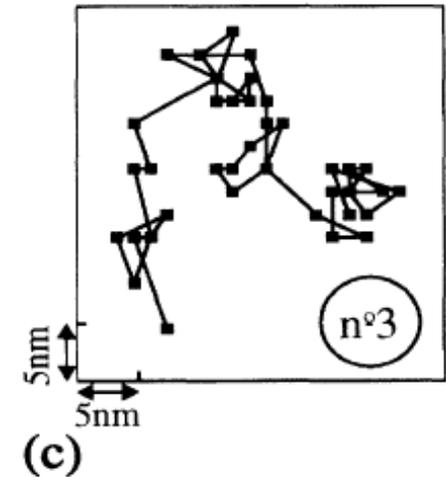
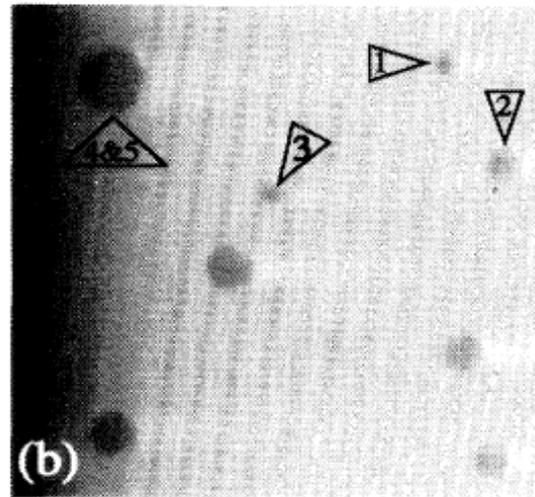
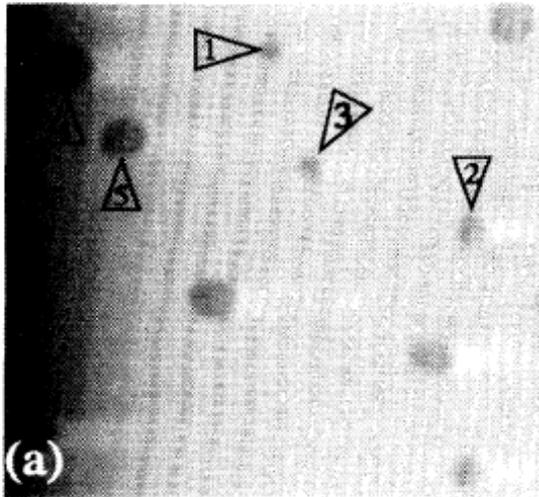


Morgenstern et al., Phys. Rev. Lett. 93, 056102 (2004)

# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

## Inselldiffusion

- Stufen fluktuieren
  - Auch Inseln sind Stufen (geschlossene Stufen)
- wir erwarten Diffusion von Inseln: Inselldiffusion (auch von Leerstellen-Inseln)



Morgenstern, K., et al. *Physical review letters*, 74(11), 2058. 1995

# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

- Bewegung der Insel kommt durch Diffusion von einzelnen Atomen zu Stande

Ansatz:

$$d\delta x n_s = \sqrt{N(t)}$$

Atomdichte auf der Terrasse

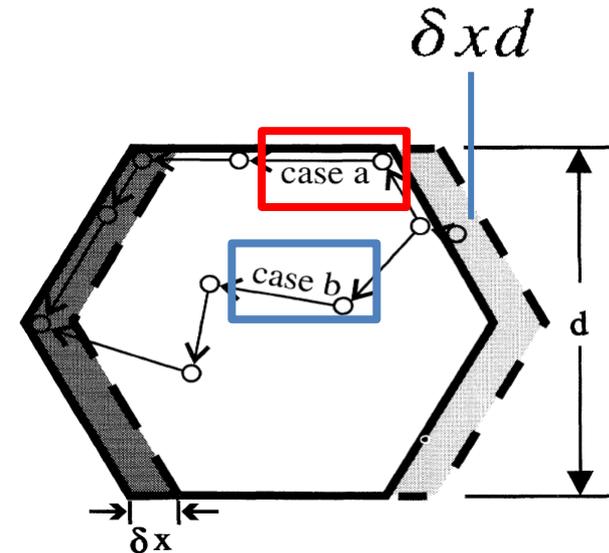
Anzahl der bewegten Atome

$$N(t) = N_0 t / \tau$$

Zahl der Atome, die zu jedem Zeitpunkt auf dem Weg sind

Zeit, die ein Atom für den Weg braucht

$$\rightarrow \delta x^2 = \frac{N(t)}{(dn_s)^2} = \frac{N_0 t}{n_s^2 d^2 \tau}$$



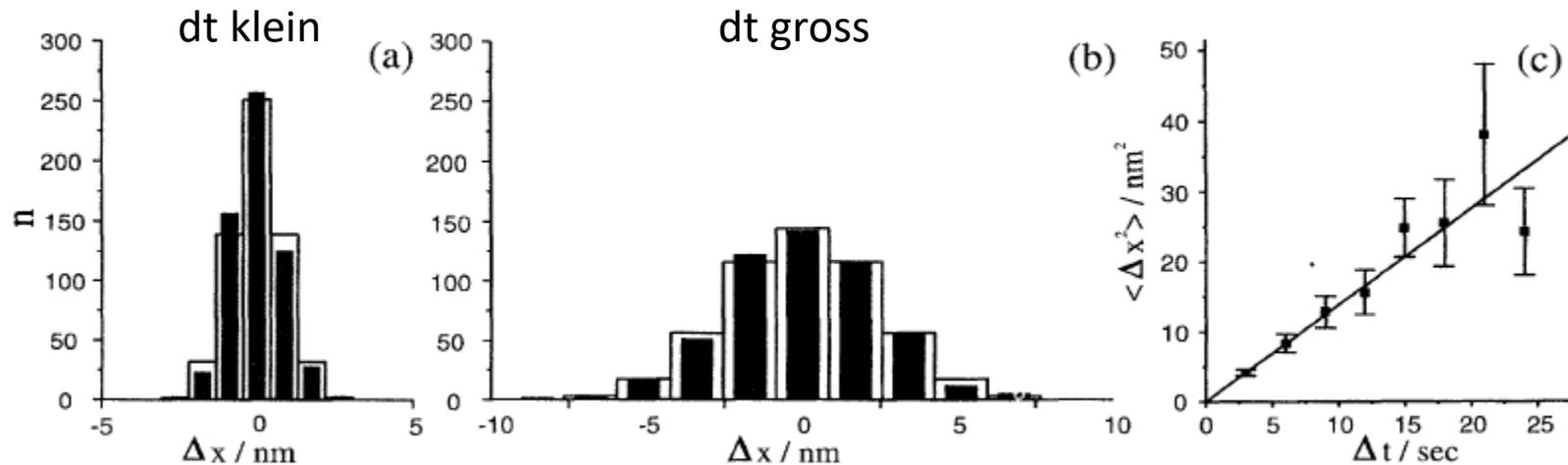
# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

## a) Randidfusion:

$$\delta x^2 \propto \frac{D_{st}\rho_{st}}{d^3} t \quad \propto \quad \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2Dt$$

## b) Terrassendiffusion:

$$\delta x^2 \propto \frac{D_s\rho_s}{d^2} t$$

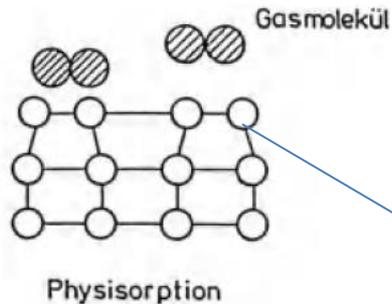


Morgenstern, K., et al. *Physical review letters*, 74(11), 2058. 1995

# 5.1 Adsorption

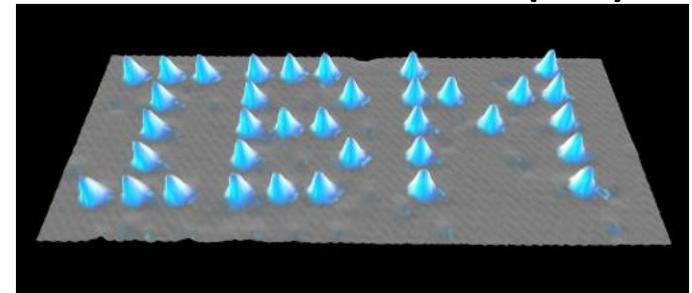
## Physisorption

- Schwache Wechselwirkung von Teilchen mit Bindungsenergien typischerweise unter 500 meV/Teilchen
- Typischerweise VdW-Wechselwirkung
- Da die Wechselwirkung bei der Physisorption relativ gering ist, ändert sich die Rekonstruktion der Oberflächenatome kaum.
- Kondensation: Physisorption mehrerer Monolagen
- **Beispiel:** Edelgase auf Metallen, Halbleitern oder Isolatoren bei tiefen Temperaturen



Oberflächenrekonstruktion  
bleibt bestehen

## Xenon Atome auf Ni(110)

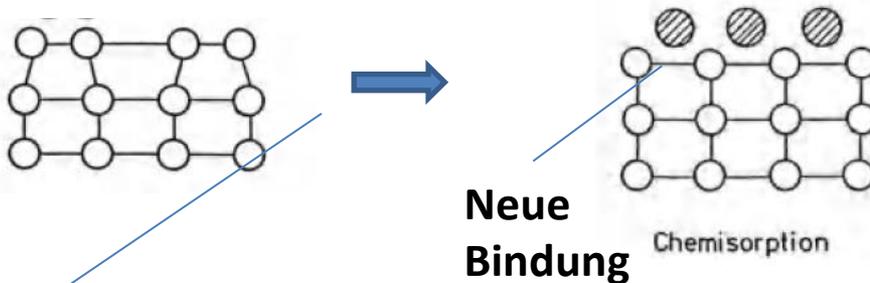


D. M. Eigler & E. K. Schweizer,  
Nature 344 (1990)

# 5.1 Adsorption

## Chemisorption

- starke chemische Wechselwirkung  $>500$  meV/Teilchen.
- Chemisorption ist sehr wichtig für Katalyse.
- Kann molekular ablaufen: Platin(111)/O<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen oder Nickel(111)/Kohlenmonoxid
- Kann *atomar* ablaufen: Platin(111)/Sauerstoff bei hohen Temperaturen oder Nickel(111)/Wasserstoff → Dissoziation von Molekülen an der Oberfläche führen:  
 $O_2 \rightarrow 2O/Pt(111)$   $T > 300K$   
 $H_2 \rightarrow 2H/Ni(111)$
- Starke Wechselwirkung kann zu einer Änderung der Oberflächenatomstruktur und Ladungstransfer führen



Oberflächenrekonstruktion  
(falls vorhanden) kann durch  
Bindungen gestört werden

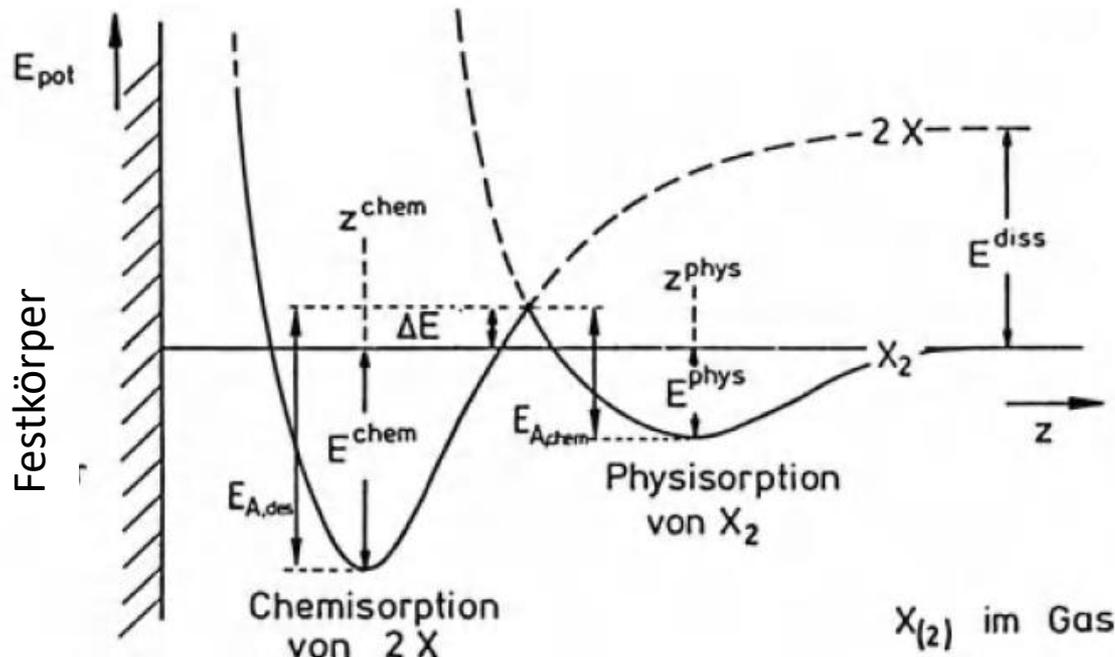
CO auf Cu(111)



# 5.1 Adsorption

## Energie des Systems "Molekül mit Unterlage"

- Was passiert, wenn wir uns der Oberfläche nähern?



- $\Delta E$ : "Aktivierungsenergie" für Chemisorption
- $E_{Diss}$ : Dissoziationsenergie ( $X_2$  in zwei Atome spalten und der Oberfläche nähern)

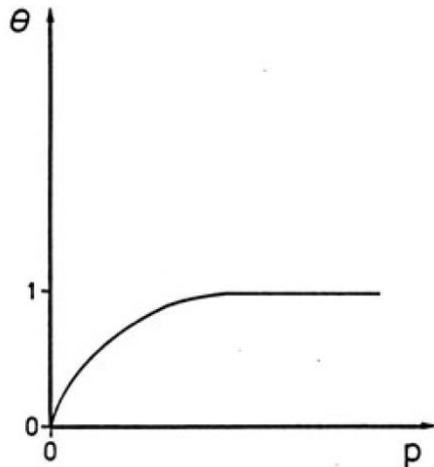
$\Delta E > k_B T$ : Physisorption

$\Delta E < k_B T$ : Chemisorption

- tiefe Temperaturen  $\rightarrow$  molekulare Physisorption,
- höhere Temperaturen  $\rightarrow$  "thermisch aktivierte" atomare Chemisorption

Oder: Chemisorption aus dem Physisorptionszustand ("precursor state")

## Langmuir-Isotherme



- Maximalbedeckung wird auch bei hohen Drücken nicht überschritten
- Annahme: lokale Adsorption
- keine Wechselwirkung zwischen Adsorbaten, außer, dass jeder Adsorptionsplatz nur einfach besetzbar ist.

In Gleichgewicht: Adsorption+Desorption = 0

Zahl freier Oberflächenplätze

Adsorption:  $\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) = k_3 \overbrace{(1 - \Theta)}^{\text{Zahl freier Oberflächenplätze}} \cdot p$

Desorption:  $-\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) = k'_3 \Theta$

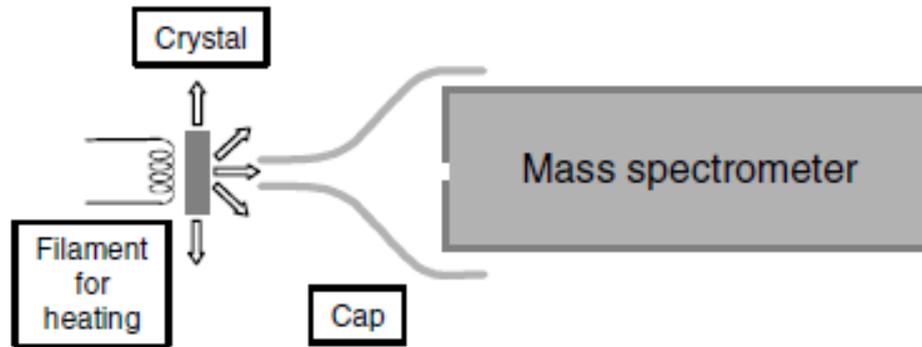


$$\Theta = \frac{k_3 p}{k'_3 + k_3 p}$$

$$= \frac{K p}{1 + K p} \quad (K = k_3/k'_3)$$

# 5.3 Desorption

## Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)



lineare Temperaturrampe

$$T(t) = T_0 + \alpha t$$

### Desorptionsrate

Anzahl der Adsorptionsplätze pro Fläche

$$r_{\text{des}} = n \Theta^n \cdot \nu_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$$

Labels for the equation components:

- $n$ : Desorptionsordnung
- $\Theta^n$ : Bedeckung
- $\nu_0$ : Ratenkonstante
- $e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$ : Desorptionsbarriere

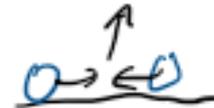
# 5.3 Desorption



$n=1$ : einfache Desorption



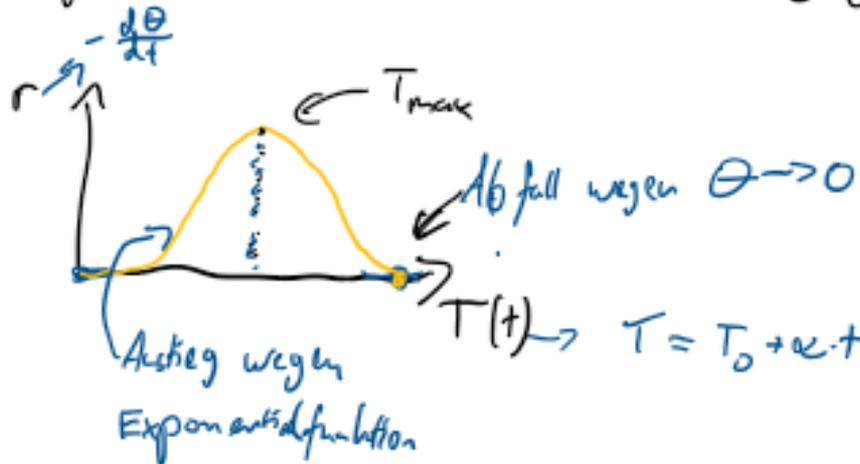
$n=2$ : Desorption von Dimeren



⋮

Experimentelle Ablauf

$$r = \Theta^n \cdot \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$$



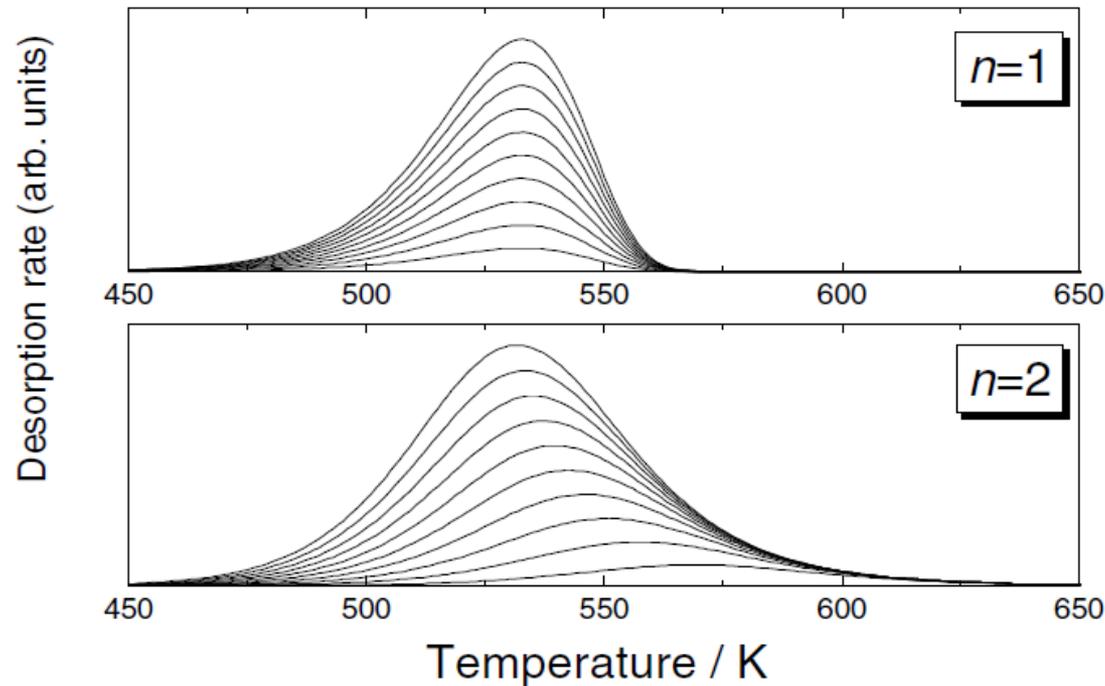
$$\Rightarrow \frac{E_0 \alpha}{k_B T_{\max}^2} = \nu_0 \cdot e^{-E_0/k_B T_{\max}} \quad (n=1)$$

$T_{\max} = \dots$  unabhängig von  $\Theta$

$$\frac{E_0 \alpha}{h_B T_{\max}^2} = \nu_0 \cdot e^{-E_0/h_B T_{\max}} \cdot 2 \cdot \Theta(T_{\max}) \quad (n=2)$$

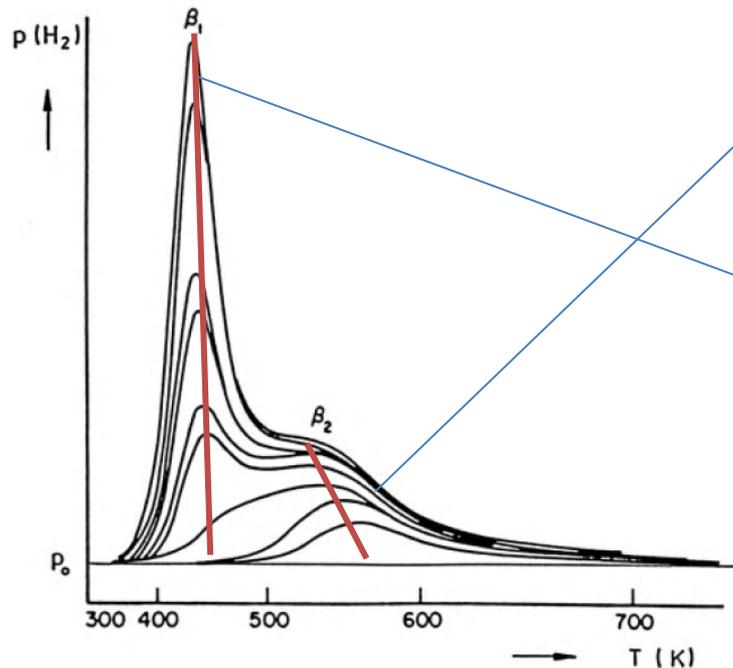
$T_{\max} = \dots$   $\rightarrow$  abhängig von  $\Theta$

### Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)



**Fig. 6.21.** Desorption spectra for the desorption order  $n = 0, 1, 2$  calculated from (6.34) under the assumption of a constant heating rate  $\alpha = 1 \text{ K/s}$ , a rate constant  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , and an activation energy  $E_{\text{act}} = 1.5 \text{ eV}$ . The initial coverage is varied from 0.1 to 1 in steps of 0.1.

## Desorption von Wasserstoff von W(100)



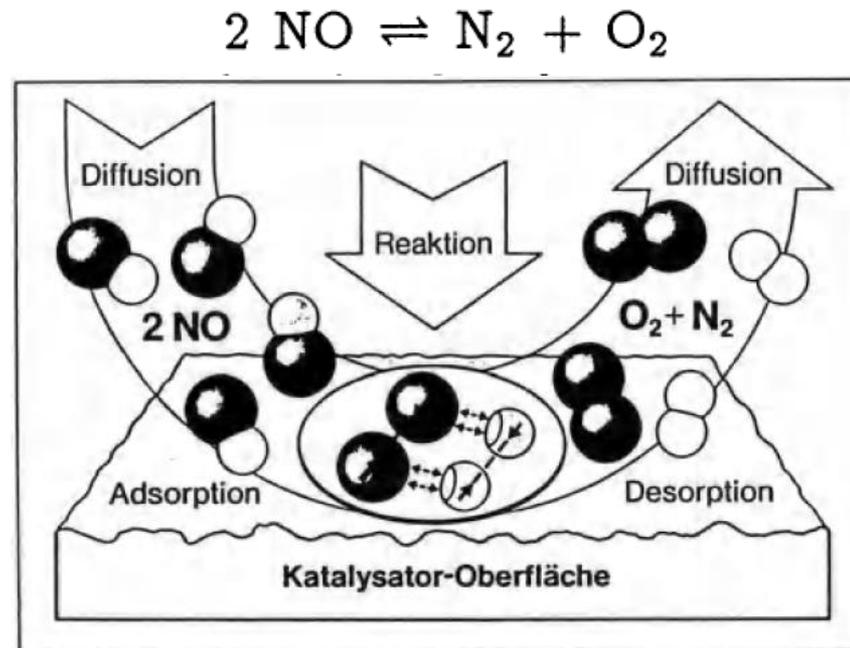
- Bei **niedriger Bedeckung** ( $\beta_2$  Peak) verschiebt sich der Peak zu niedrigeren Temperaturen  
 $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$
- Bei **hoher Bedeckung** ( $\beta_1$  Peak) liegt leichter gebundenes H<sub>2</sub> vor (2. Lage), welches direkt desorbiert

Abb. 5.4.8  
Thermische Desorptionsspektren von H<sub>2</sub> auf W(100). Jede Kurve entspricht einer bestimmten Anfangsbedeckung [Mad 70].

# 5.4 Katalyse

**Katalyse** bezeichnet die Änderung der Kinetik einer chemischen Reaktion mittels eines Katalysators mit dem Ziel, sie überhaupt erst in Gang zu bringen, sie zu beschleunigen oder die Selektivität in eine favorisierte Richtung zu lenken.

Bei der **heterogenen Katalyse** liegt der Katalysator oft in fester Form vor (so genannter Kontakt) und das Substrat reagiert aus der Gas- oder Flüssigphase.



Henzler, S. 530