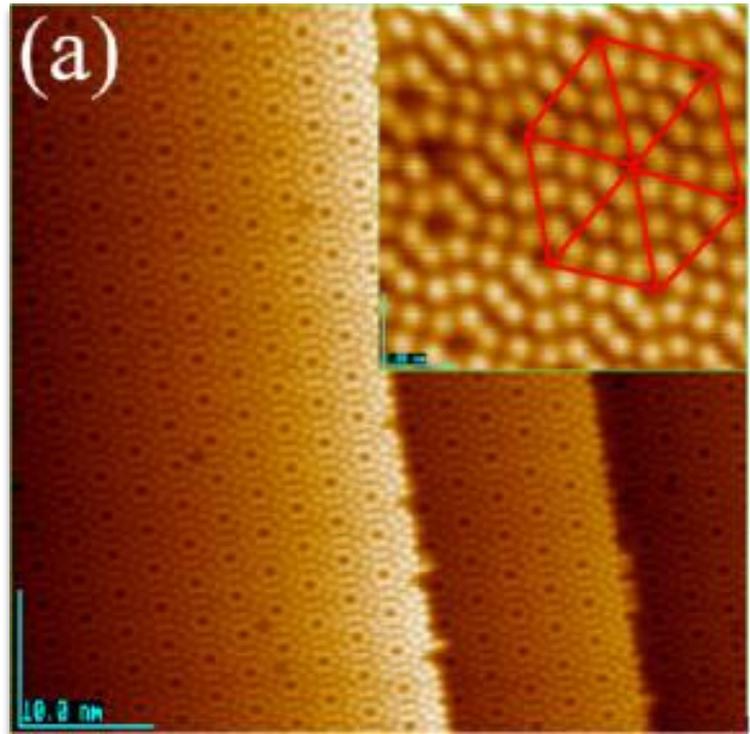


## Vorlesung 3



## 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**

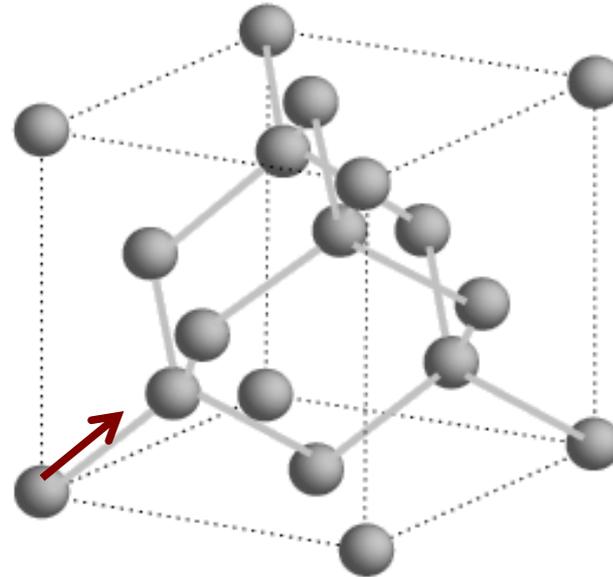
#### 1.7 Defekte an Oberflächen

## Diamantgitter und Zinkblende

**Diamant**

C, Si, Ge

elementare  
Halbleiter



**Zinkblende**

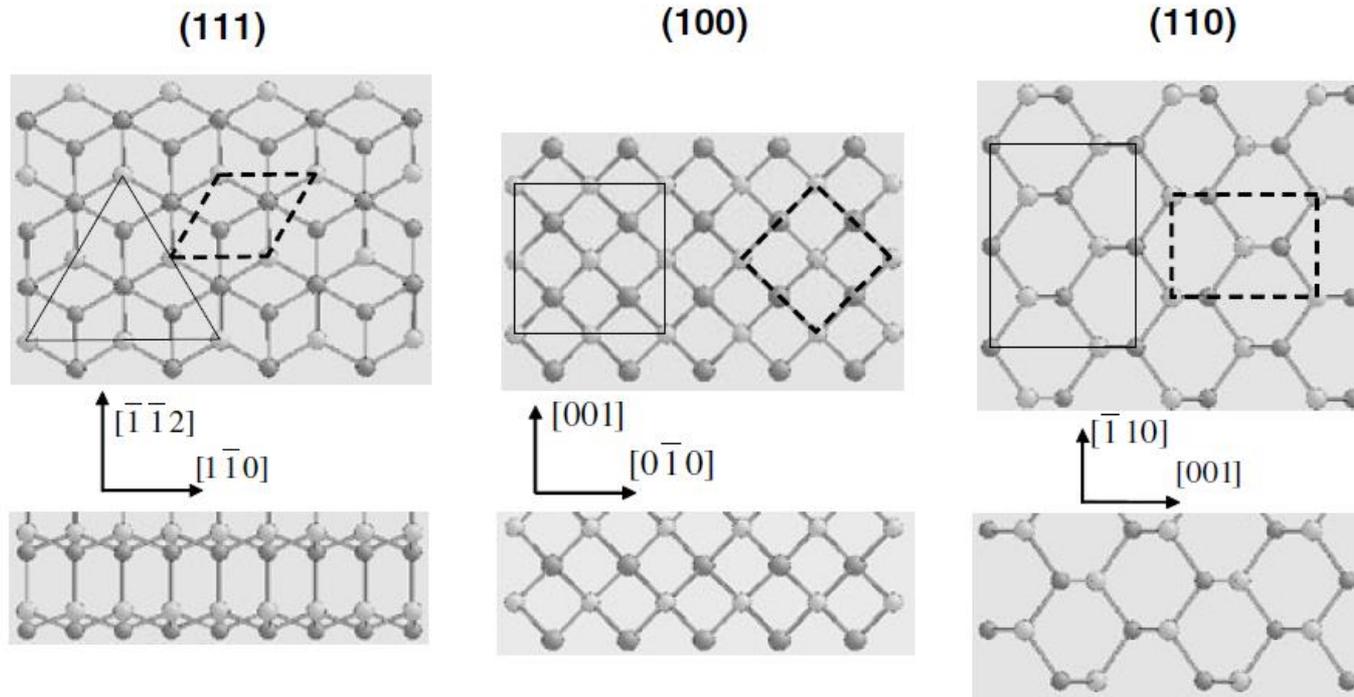
ZnS, GaAs, InP

III-V Halbleiter

- fcc Gitter mit Atomen an den üblichen Plätzen + Atome um  $1/4$ ,  $1/4$ ,  $1/4$  verschoben
- Jedes Atom hat 4 nächste Nachbarn in Form eines Tetraeders
- Bindungsachsen entsprechen einer  $sp^3$  Hybridisierung
- In der Zinkblende Struktur sind die Atome beider fcc Gitter unterschiedlich

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

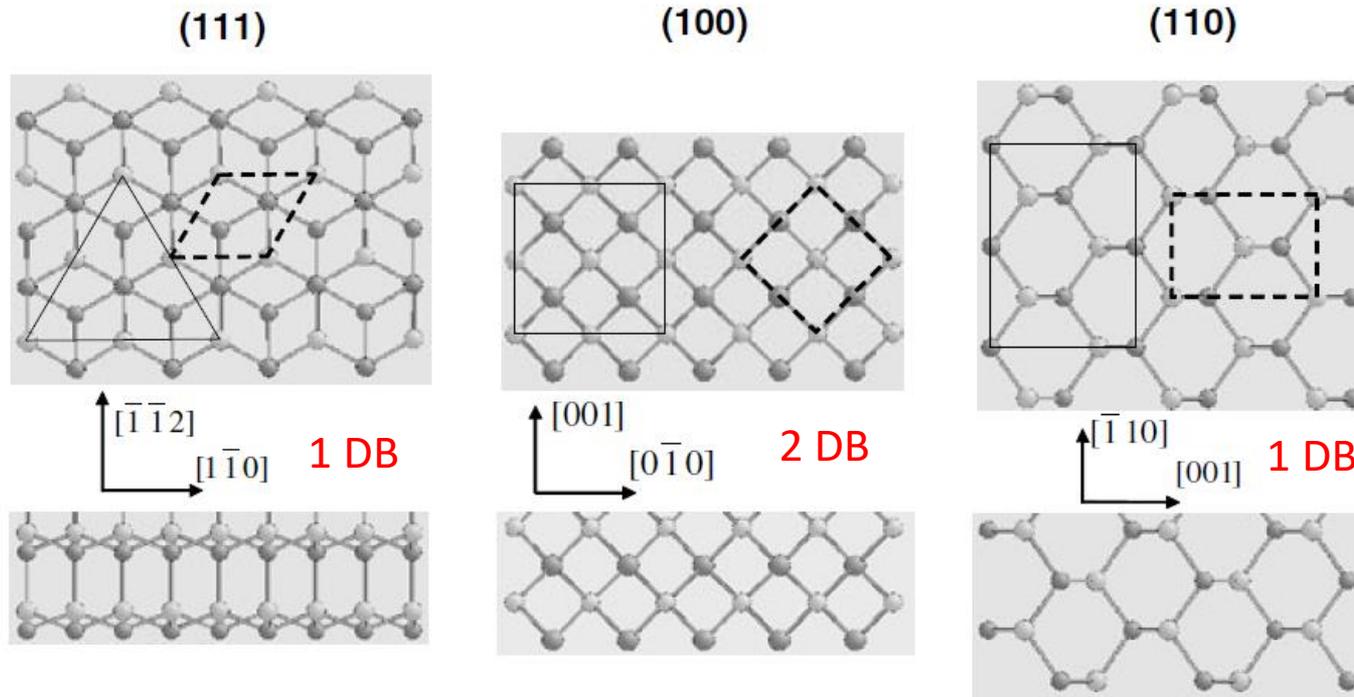
## Oberflächen von Diamant / Zinkblende



- Aufgrund der kovalenten Natur der Bindung bedeutet das Aufbrechen der Volumenstruktur an der Oberfläche gebrochene Bindungen (dangling bonds).
- Um die damit verbundene Energie mit den freien Bindungen zu minimieren werden fast alle Oberflächen der Elemente der Gruppe IV und von die III-V- und II-VI-Verbindungen auf die eine oder andere Weise rekonstruiert
- **Achtung:**  $\{111\}$  hat nur eine Atomsorte auf der Oberfläche. In der Zinkblende Struktur sind  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  nicht identisch.  $\rightarrow$  Polare Oberflächen

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

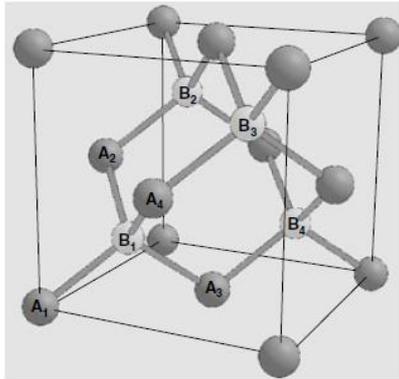
## Oberflächen von Diamant / Zinkblende



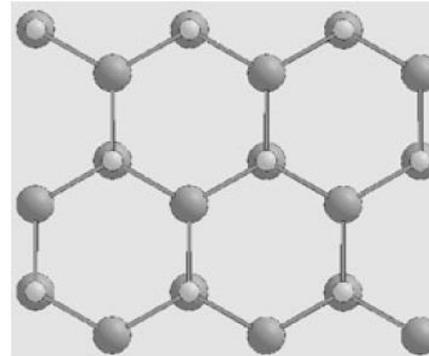
- Aufgrund der kovalenten Natur der Bindung bedeutet das Aufbrechen der Volumenstruktur an der Oberfläche gebrochene Bindungen (dangling bonds).
- Um die damit verbundene Energie mit den freien Bindungen zu minimieren werden fast alle Oberflächen der Elemente der Gruppe IV und von die III-V- und II-VI-Verbindungen auf die eine oder andere Weise rekonstruiert
- **Achtung:**  $\{111\}$  hat nur eine Atomsorte auf der Oberfläche. In der Zinkblende Struktur sind  $(111)$  und  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  nicht identisch.  $\rightarrow$  Polare Oberflächen

## Oberflächen von Wurtzit

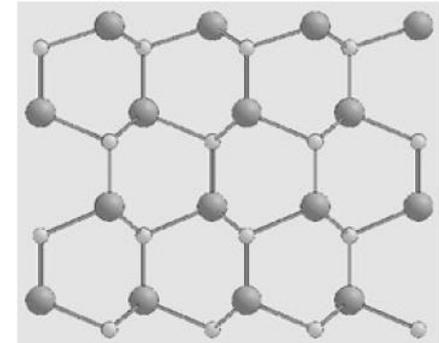
### Zincblende



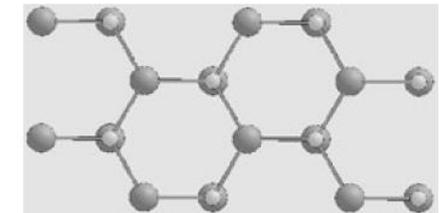
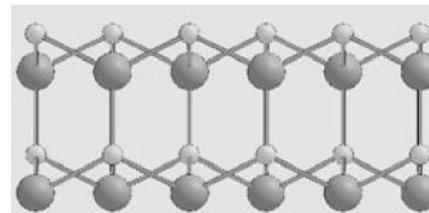
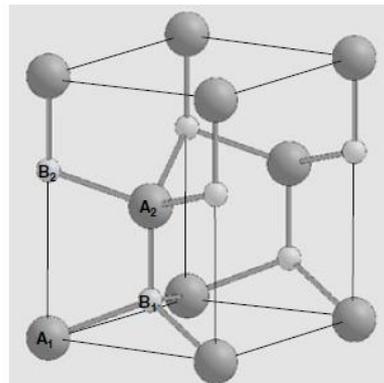
### (0001)



### (111̄0)



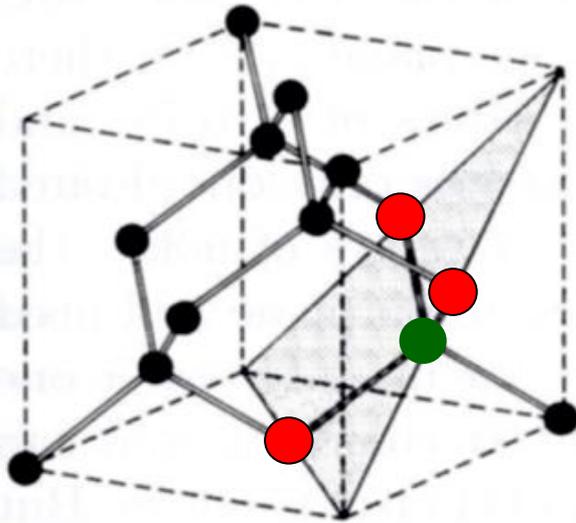
### Wurtzit



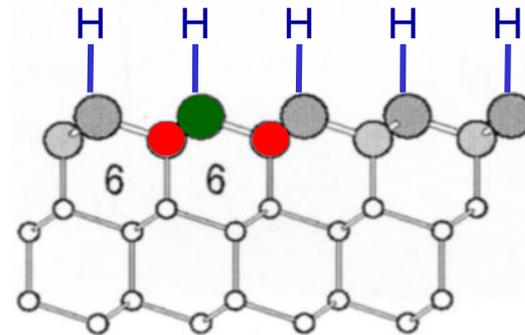
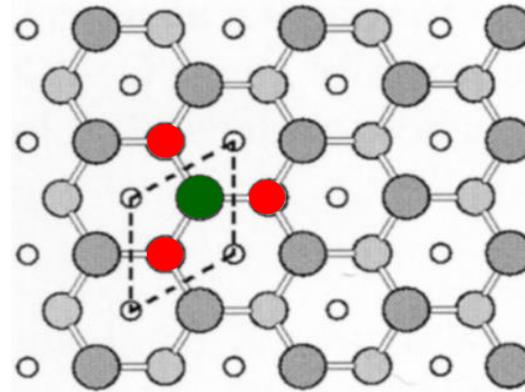
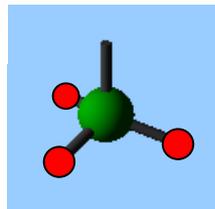
- Konstruiert aus den gleichen Tetrahedrons wie Zincblende, aber anders orientiert
- Auch Polar

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## Unrekonstruierte (111)-Oberfläche des Diamandgitters



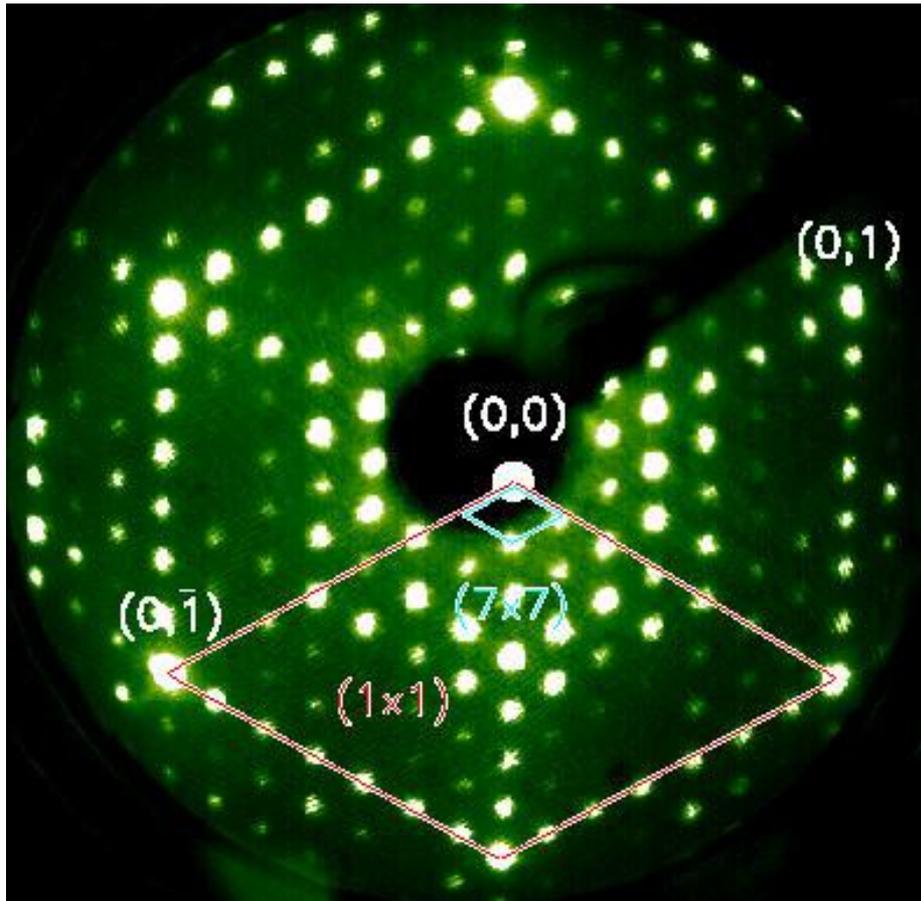
1 gebrochene  
Bindung pro  
OF-Atom



- Nicht im Equilibrium (kann eine  $\text{Si}(111)(2 \times 1)$  ausbilden)
- Diese Struktur kann durch Absättigung mit Wasserstoff stabilisiert werden:  **$\text{Si}(111)-(1 \times 1)-\text{H}$**

## Si(111)

### LEED

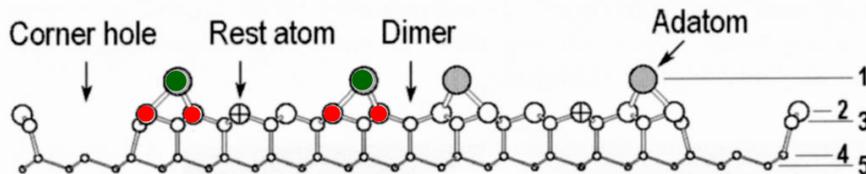
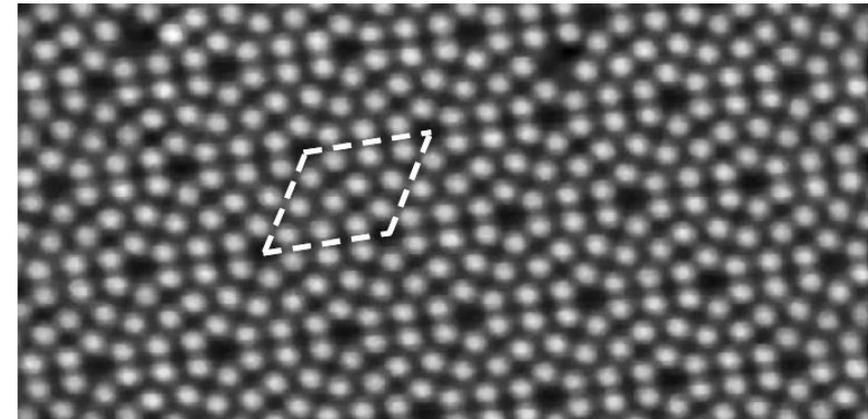
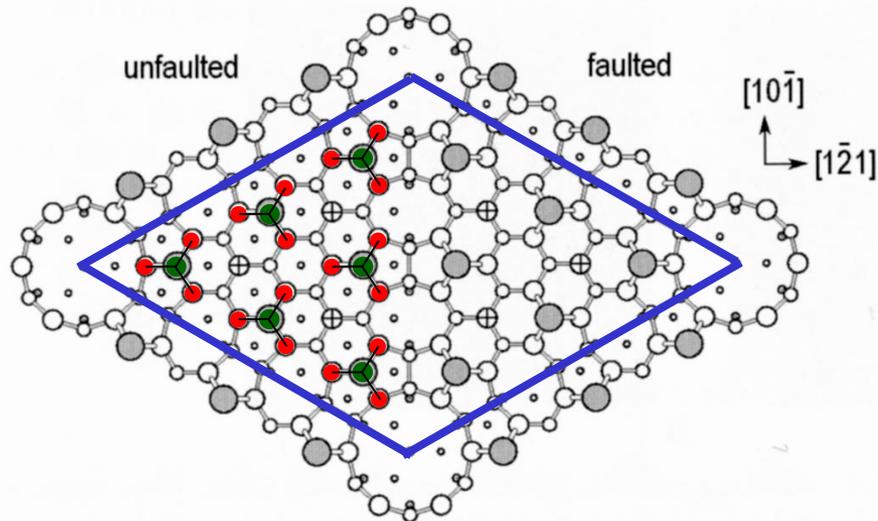


- Elektronenbeugung an sauberem Si(111) im Vakuum gibt nicht das einfache (1x1) Beugungsbild sondern eine (7x7) Struktur.
- Oberflächeneinheit zelle ist 7-fach größer in beiden Richtungen als das einfach terminierte Diamantgitter.
- Struktur der Oberfläche nicht klar bis zur Untersuchung mittels RTM.

# 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

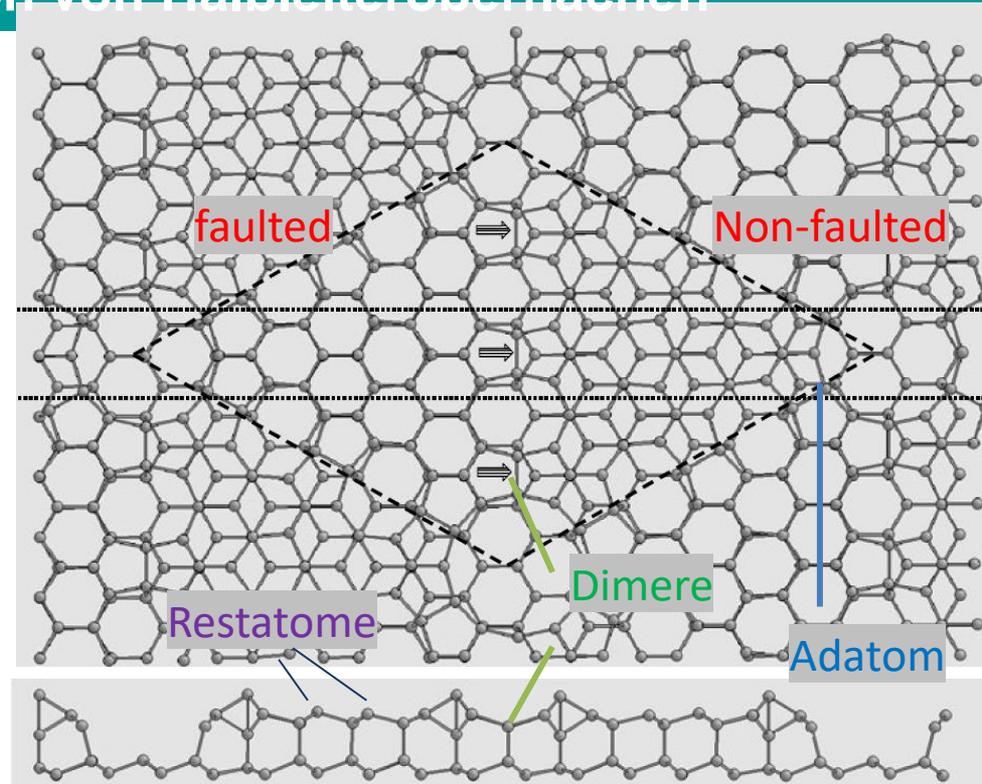
Rekonstruktion von  $7 \times 7 = 49$   
Einheitszellen:

12 Adatome  
6 Restatome  
18 Dimeratome

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

# 1.6 Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen

## (7x7) von Si(111)



**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:** **Restatome**: 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

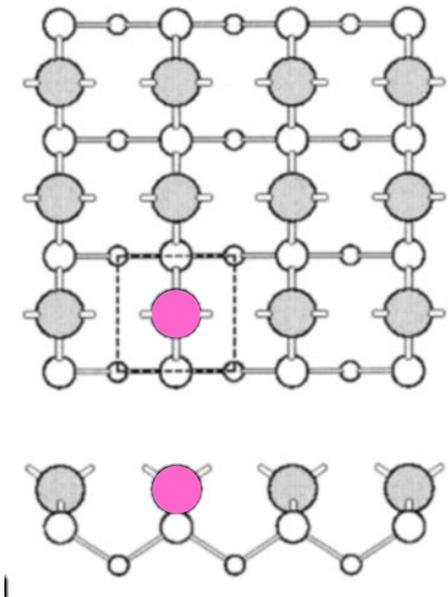
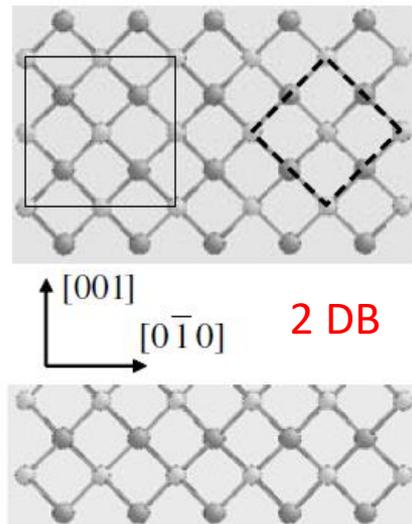
## Si(100) and Ge(100) surface

{100} Oberflächen haben zwei Dangling bonds per Atom

→ Weniger stabil als die unrekonstruierte (111)-Oberfläche

→ Wir erwarten Rekonstruktionen

(100)



# 1.6 Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen

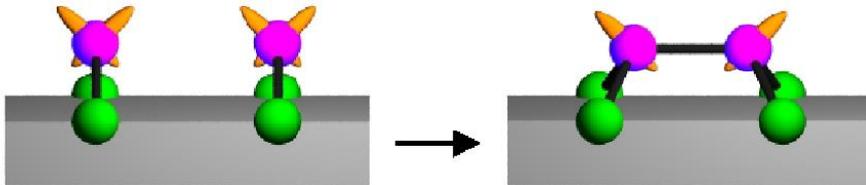
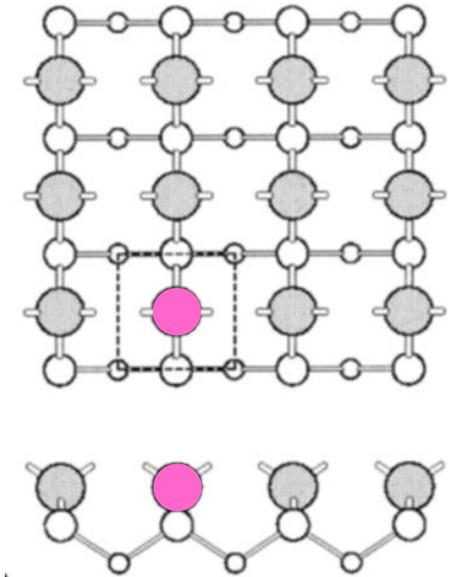
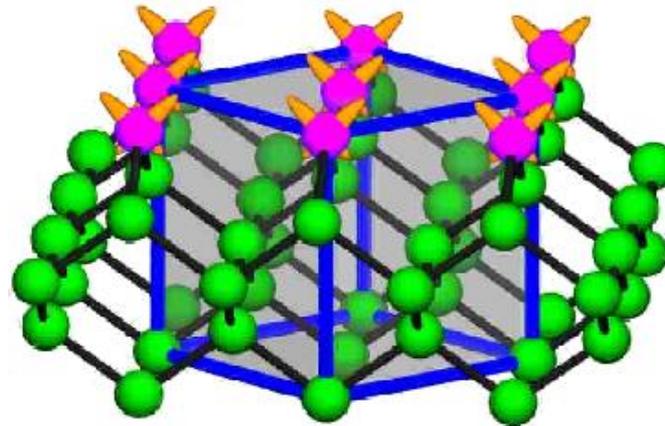
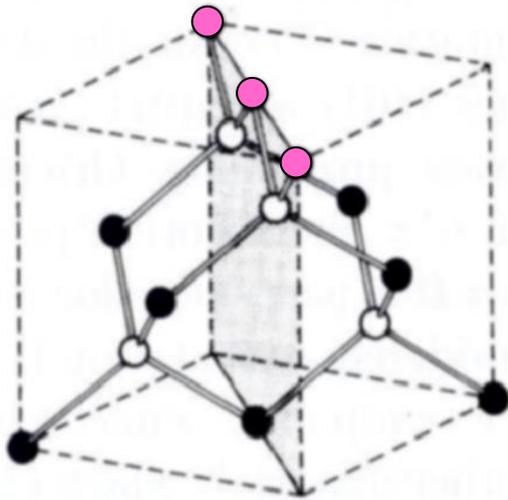
→ “Paarung” von Oberflächenatomen (Dimerisierung)



# 1.6 Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen

## Si(001)

Unrekonstruierte (100)-  
Oberfläche des Diamantgitters



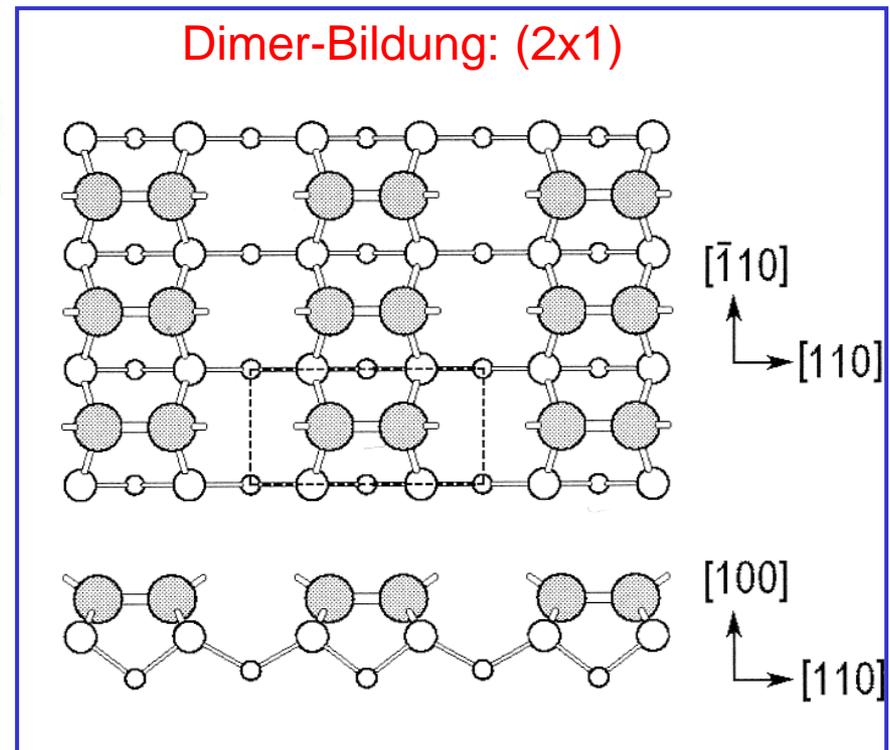
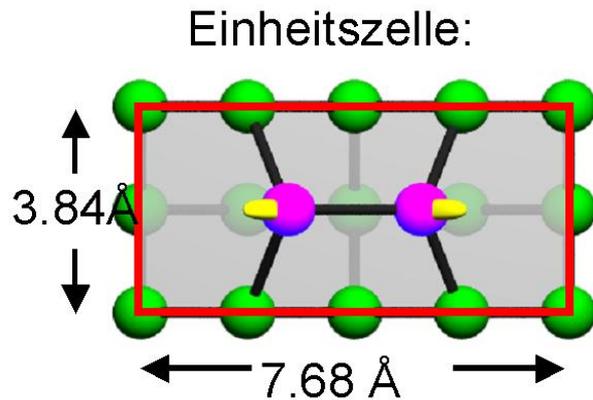
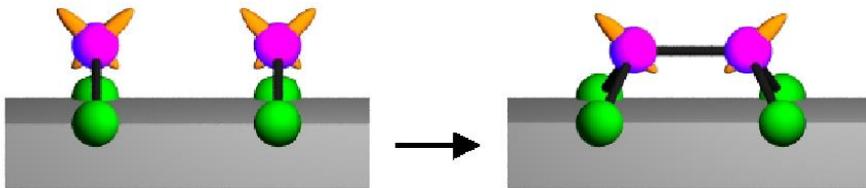
- Terminiert man die Volumenstruktur an einer (100) Oberfläche, so werden pro Atom zwei Bindungen gebrochen.
- Zwei Atome können jeweils eine Ihrer Bindungen beisteuern und Dimere bilden.

# 1.6 Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen

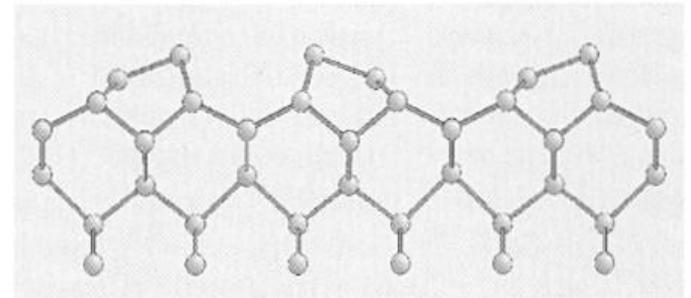
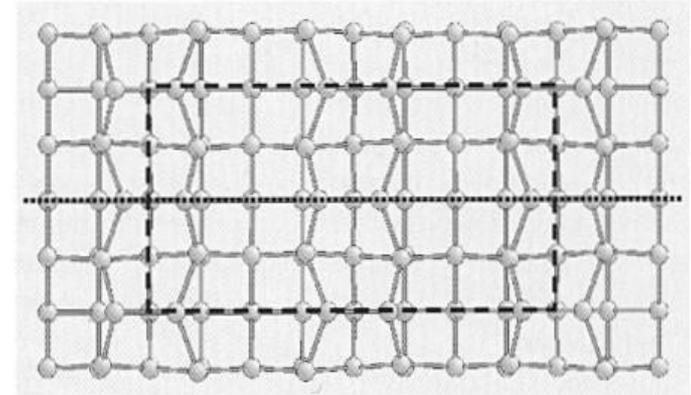
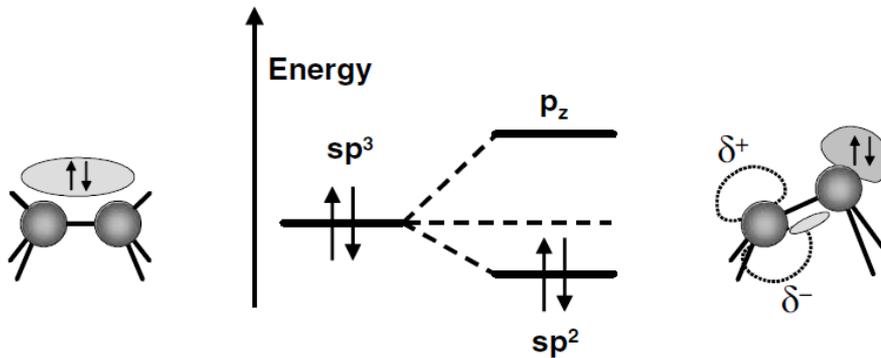
## Si(001)

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

2 gebrochene Bindungen pro Atom an der Oberfläche



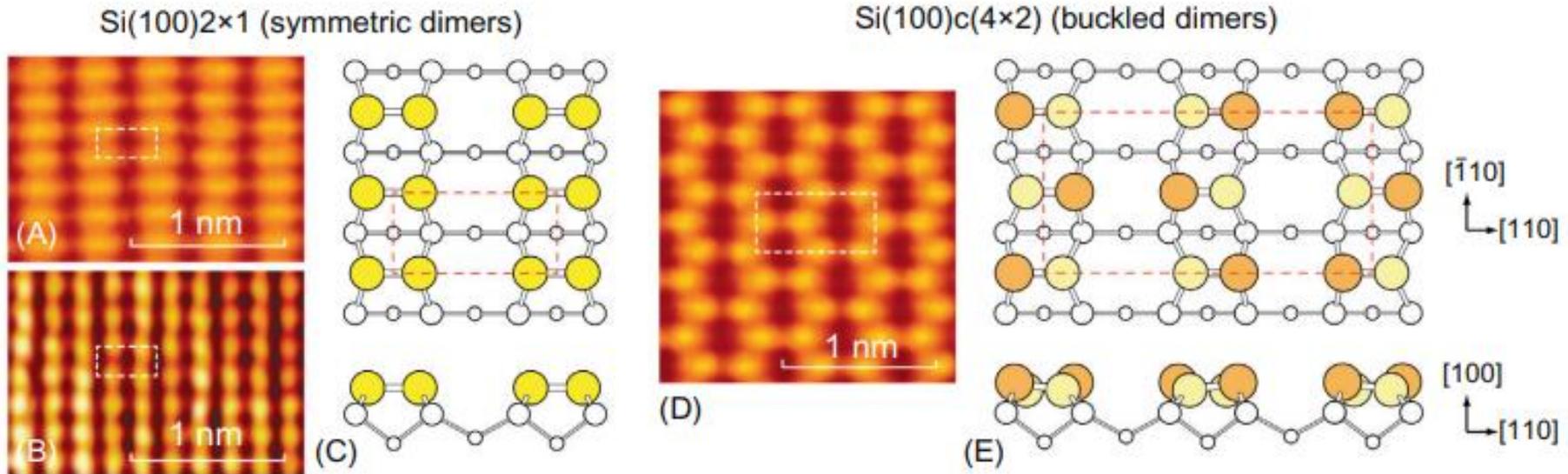
## Jahn-Teller Effekt



- 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.

# 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

## c(4x2) Si(100) und Ge(100)



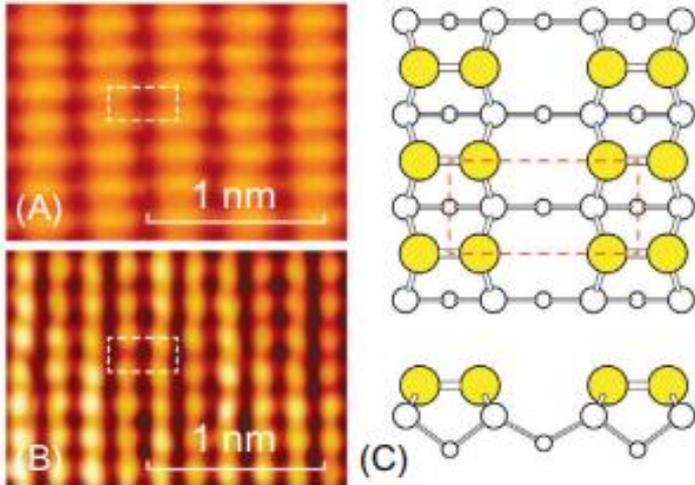
- c(4x2) Überstruktur vermindert mechanische Spannung vom Verkippen der Dimere.
- Warum können beide beobachtet werden?

Saranin, Surface Science: Single Atomic Layers on Crystal Surfaces

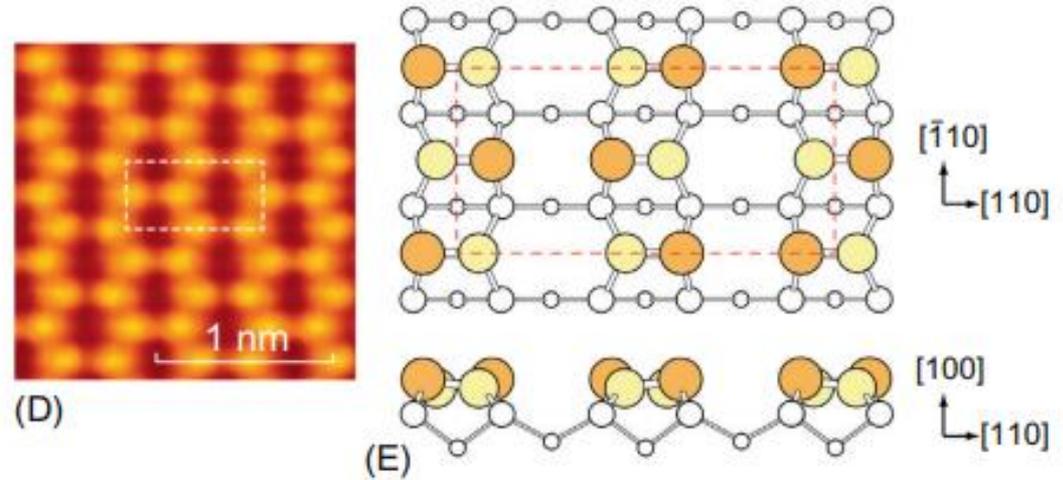
## Room temperature

## Low temperature

Si(100)2×1 (symmetric dimers)



Si(100)c(4×2) (buckled dimers)



## 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

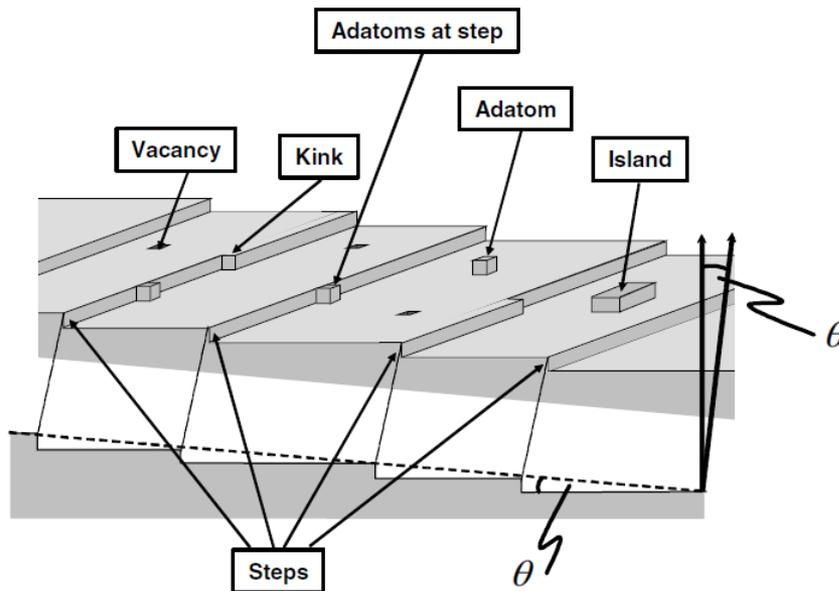
#### 1.5 Überstrukturen

#### 1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

#### **1.7 Defekte an Oberflächen**

## 1.7 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

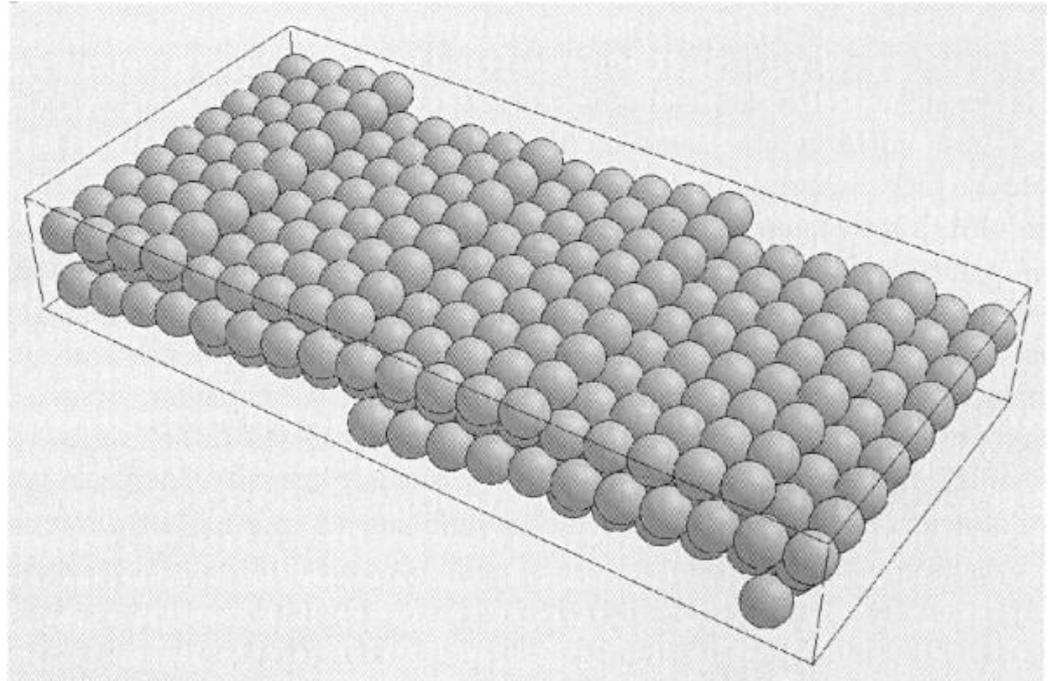
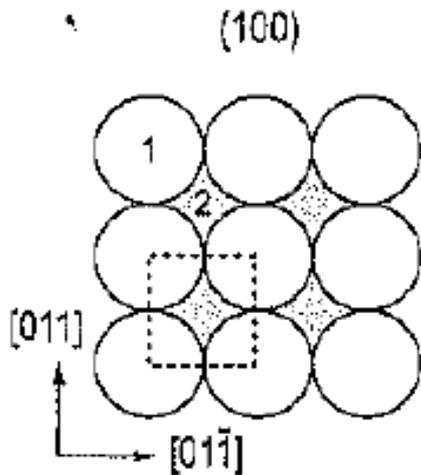
→ Atomare Stufen

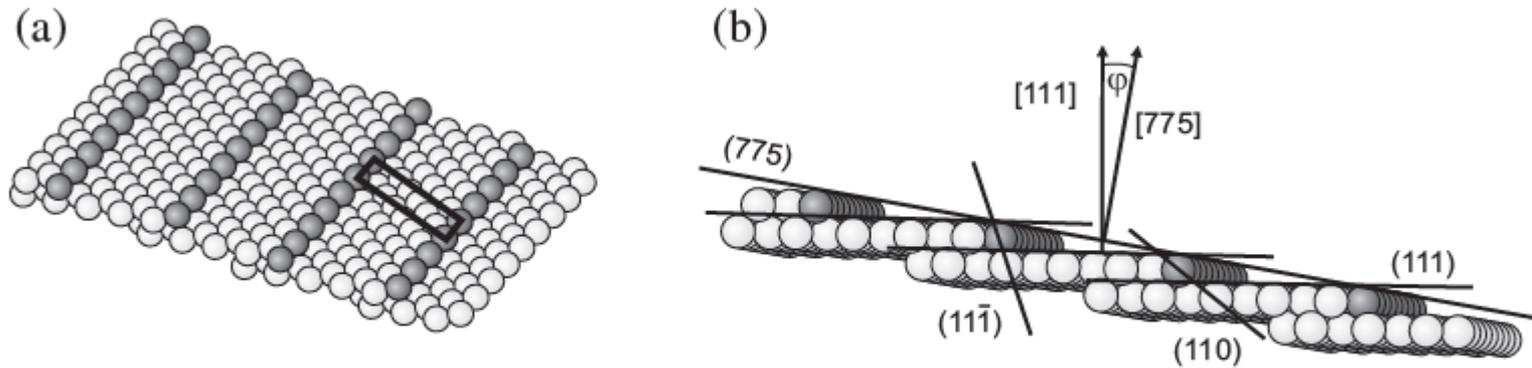
→ Vizinale Oberflächen

→ Wichtige Rolle im Kristallwachstum

fcc (1 1 9)

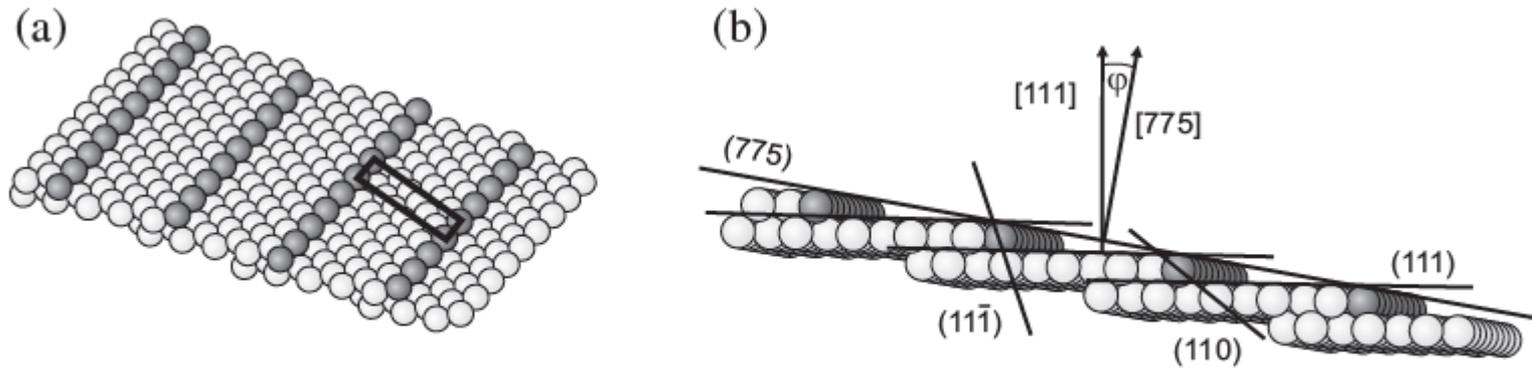
Vizinale der fcc (001)





**Abb. 1.5:** Stufen einer fcc(775)-Oberfläche (a) perspektivisch (mit Einheitszelle) und (b) in Seitenansicht.

$$\cos \theta = \frac{(0,0,1) \cdot (1,1,n)}{|(0,0,1)| |(1,1,n)|} = \frac{1}{\sqrt{1+2/n^2}} \quad \theta \approx \sqrt{2/n}$$

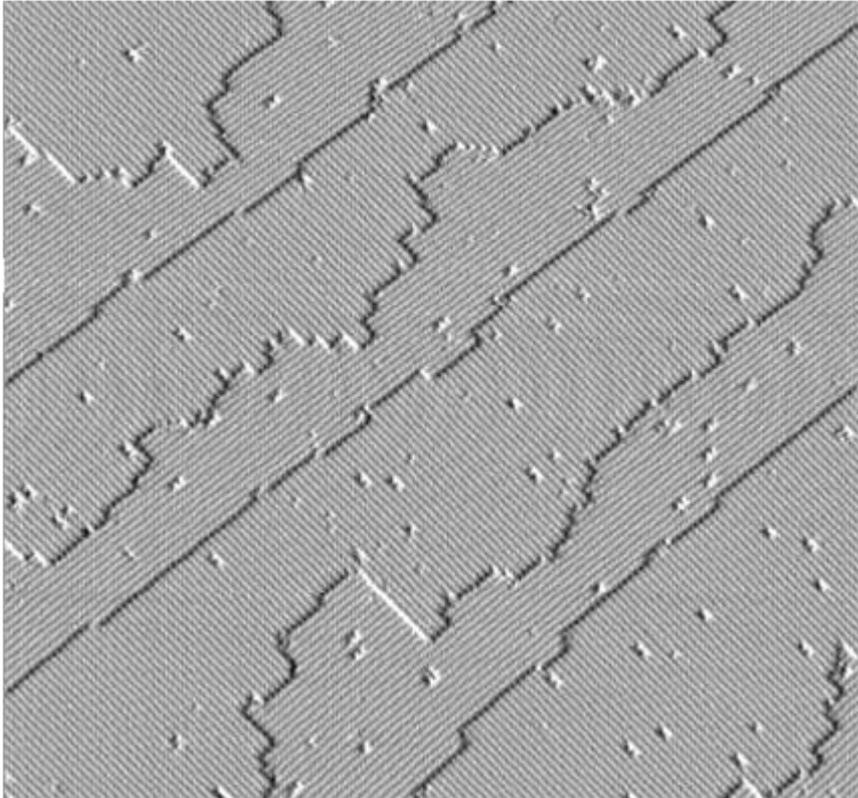


**Abb. 1.5:** Stufen einer fcc(775)-Oberfläche (a) perspektivisch (mit Einheitszelle) und (b) in Seitenansicht.

$$\cos \theta = \frac{(0,0,1) \cdot (1,1,n)}{|(0,0,1)| |(1,1,n)|} = \frac{1}{\sqrt{1+2/n^2}} \quad \theta \approx \sqrt{2/n}$$

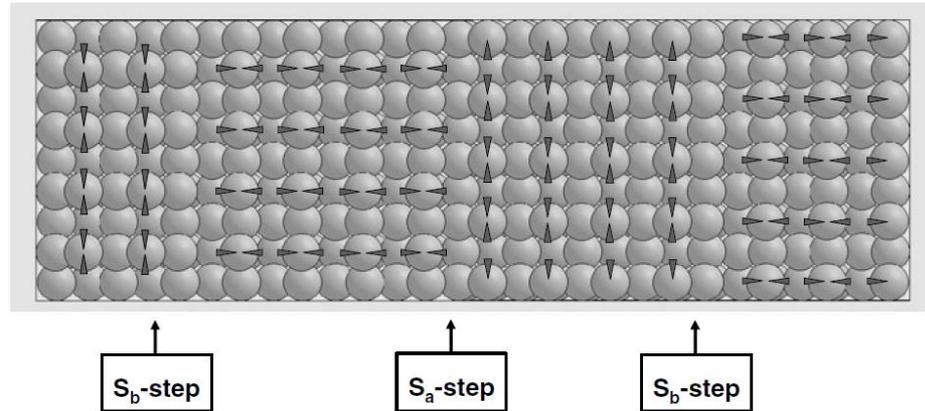
# 1.7 Oberflächendefekte

## Stufen auf Si(100) bzw. Ge(100)



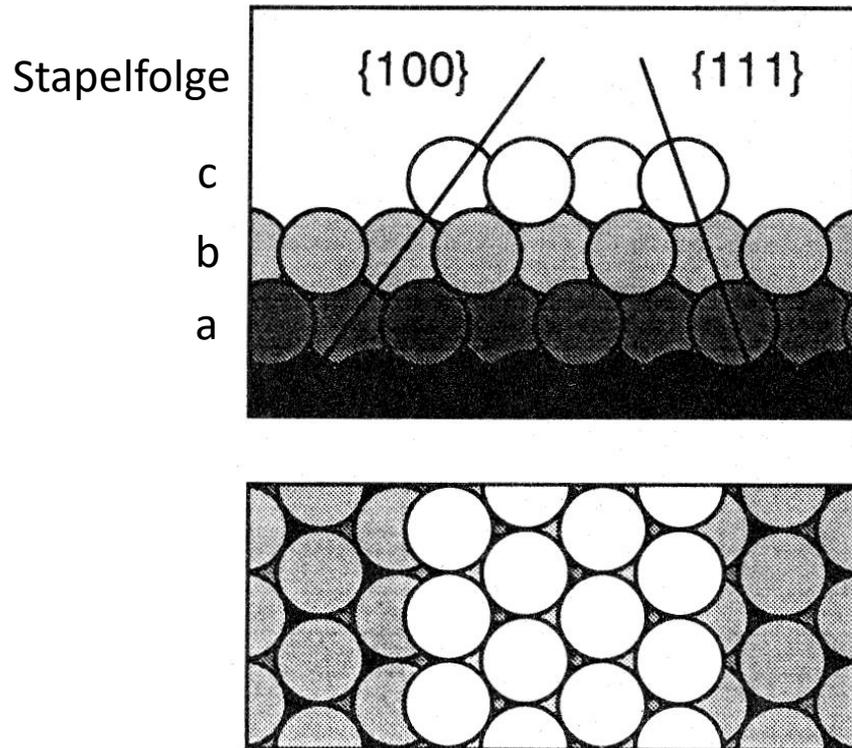
**{100}-Flächen der fcc- und bcc-Struktur:**  
vierzählige Rotationssymmetrie.

**{100}-Flächen der Diamandstruktur (auch kubisch):** zweizählige Rotationssymmetrie



- Alternierende Richtung der Dimere auf benachbarten Terrassen aufgrund der Tetraederstruktur.

## Vizinale Oberflächen von fcc {111}



Achtung!

Es existieren zwei verschiedene Typen von dicht gepackten Stufen.

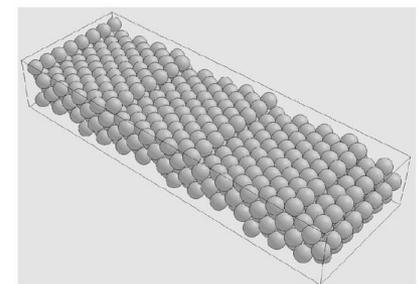
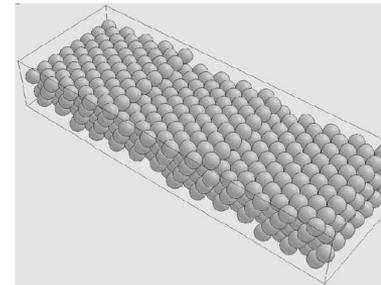
Typ A: vierzählige {100} Mikrofacetten

Typ B: dreizählige {111} Mikrofacetten

### Notation:

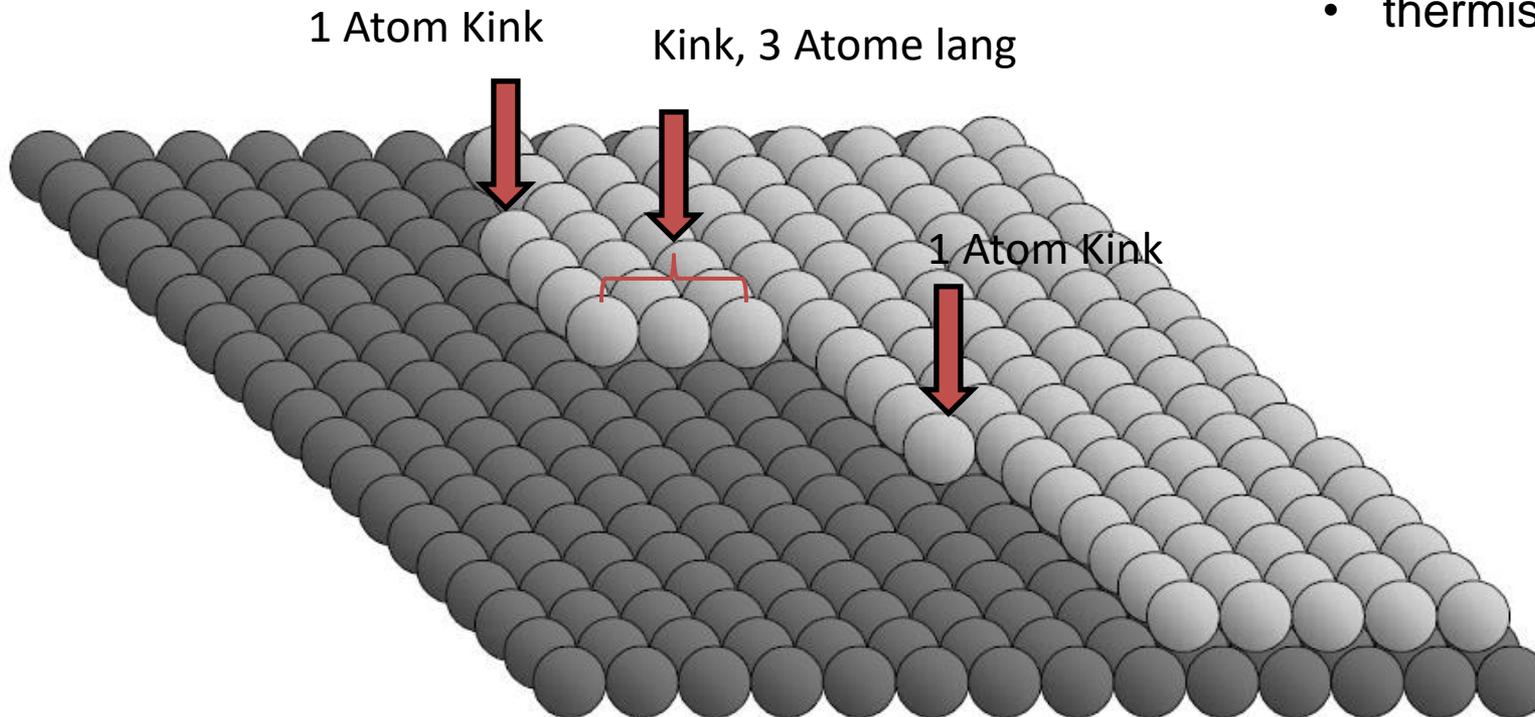
Vizinalen mit A-Stufen:  $\{n, n, n+2\}$

Vizinalen mit B-Stufen:  $\{n+1, n+1, n-1\}$

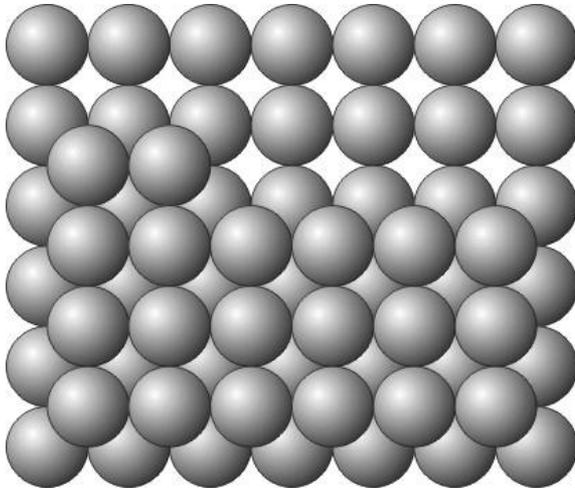


## Halbkristallagen oder „Kinks“

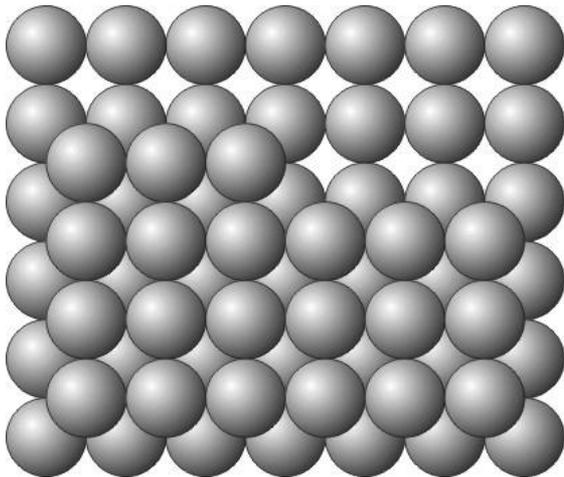
- 6 fach koordiniert
- thermisch erzeugt



## Halbkristallagen oder „Kinks“

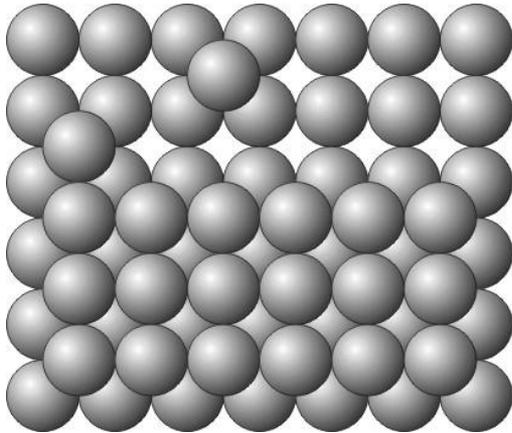


- Abdampfen eines Kinkenatoms in das Vakuum erzeugt wieder ein Kink. Die Oberfläche wird reproduziert.
- Die Energie für diesen Prozess bestimmt deshalb den Dampfdruck des Materials und ist die Kohäsionsenergie im thermodynamischen Sinn.

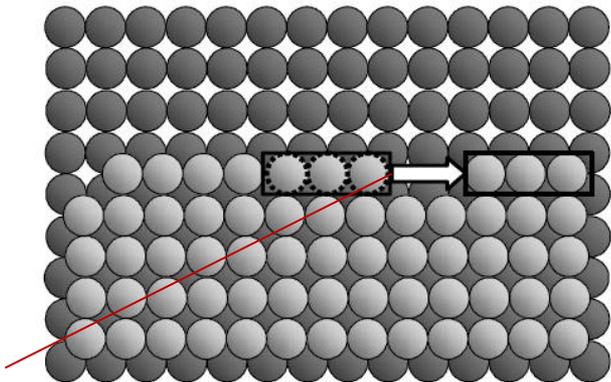


→ Abdampfen von Kinks in die Gasphase erhöht den Dampfdruck.

## Halbkristallagen oder „Kinks“



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



Kinks

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

Energy zur Erzeugung eines Kink

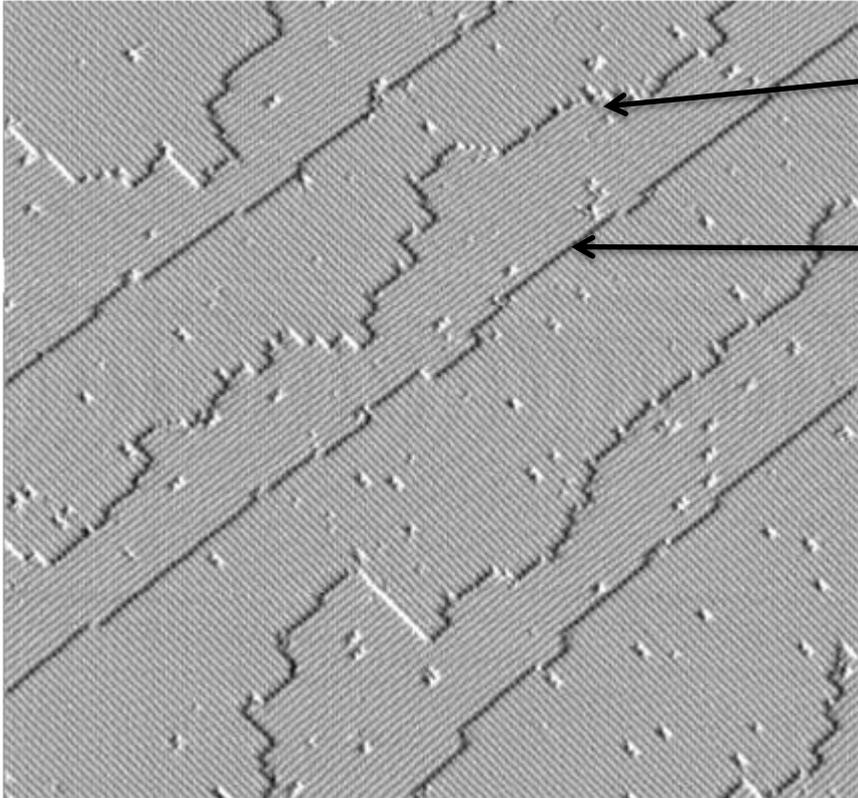
Kink-Konzentration

für Cu(111)

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

## 1.7 Oberflächendefekte

### Stufen auf Si(100) bzw. Ge(100)



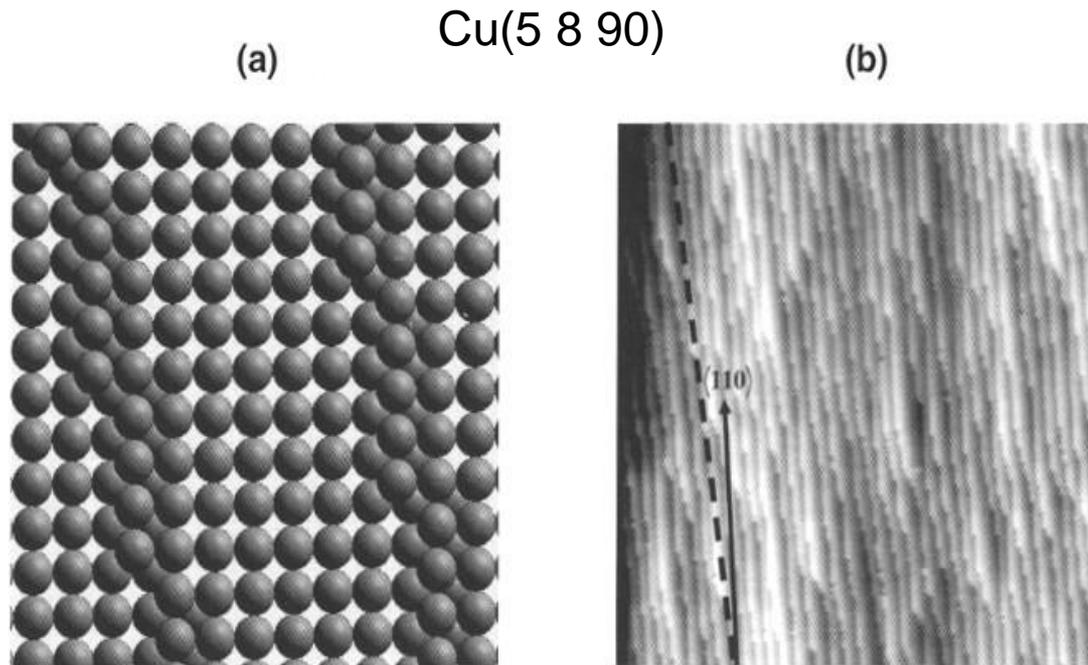
$S_b$  Stufe: viele Kinks  
→ niedrige Kinkenergie

$S_a$  Stufe: wenige Kinks  
→ hohe Kinkenergie

$$\varepsilon_k = 28 \text{ meV and } 90 \text{ meV}$$

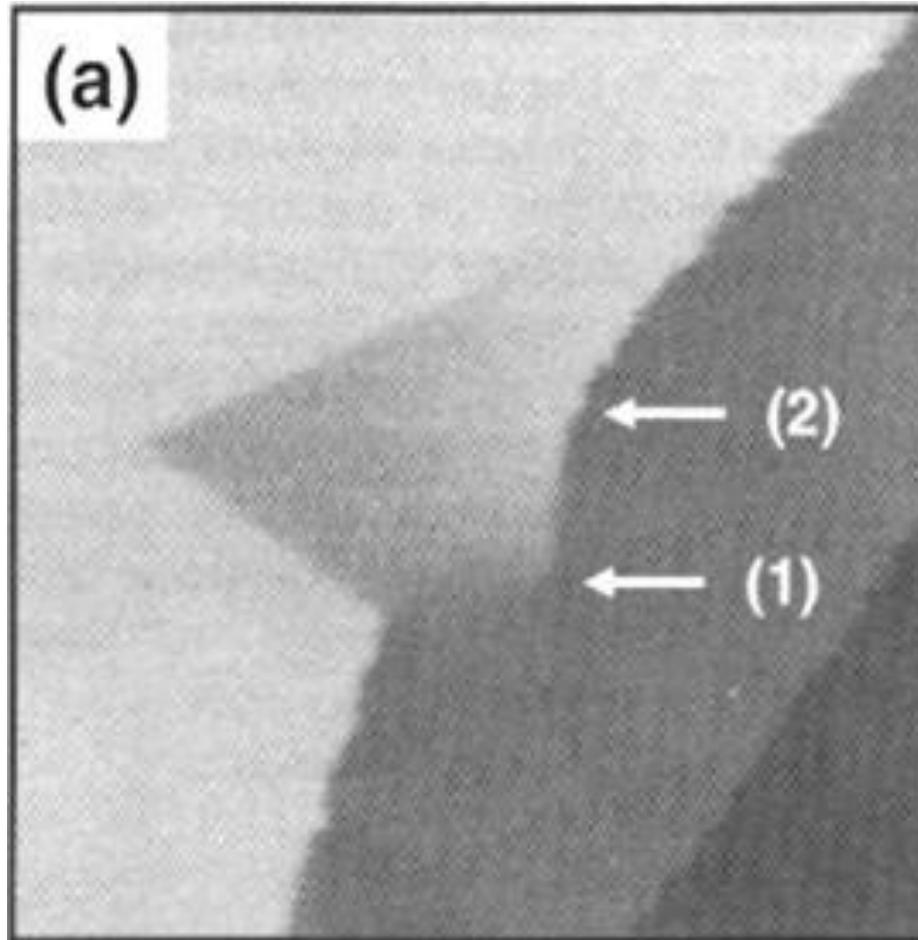
- Kostet auch weniger als bei Cu aufgrund der Rekonstruktion

## Doppelt fehlorientierte Oberflächen



Bei beliebiger Verkippung laufen Stufen nicht entlang (110) und es kommt zu geometrisch bedingten Kinks.

fcc Ag(111)

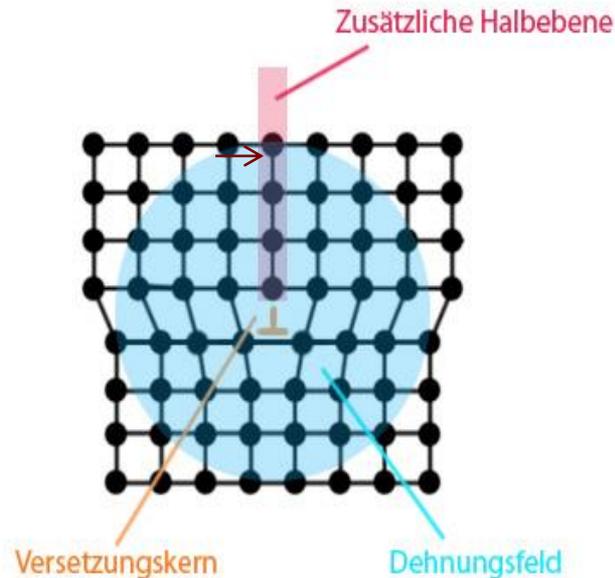


# 1.7 Oberflächendefekte

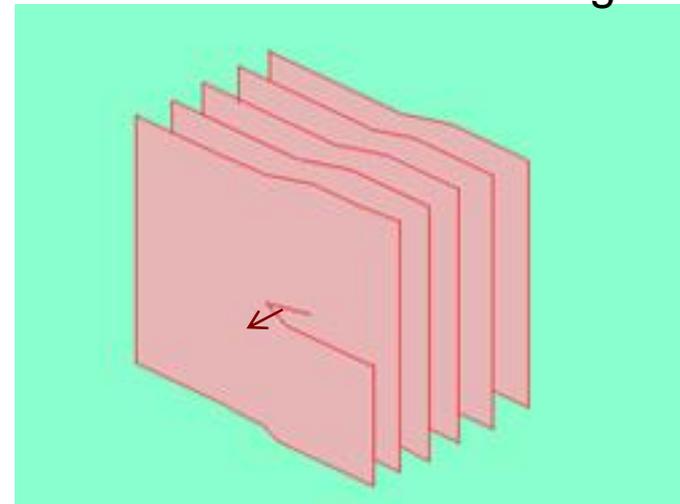
## Versetzungen im Kristallgitter

- Versetzungen sind Fehler der periodischen Anordnung der Atome im Volumen, die durch plastische Deformationen entstehen.
- "Verbiegen" führt zu Stufenversetzung
- "Tordieren" führt zu Schraubenversetzung

### Stufenversetzung



### Schraubenversetzung



- Ist der Burgers-Vector kürzer als ein Basisvektor, so nennt man die Versetzung „Partiell“.

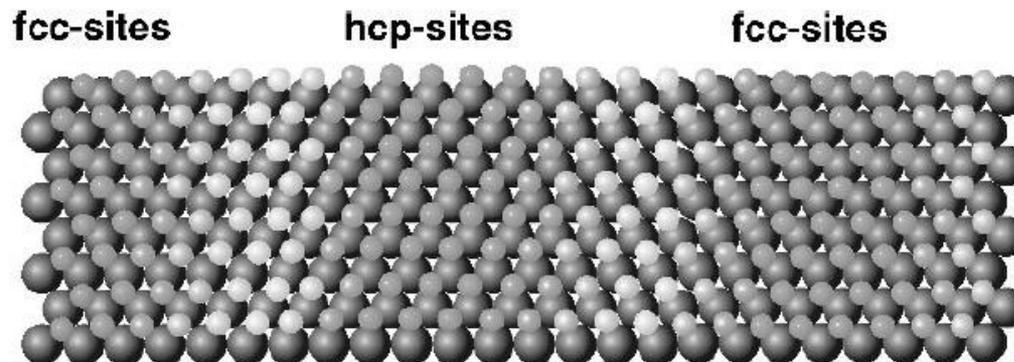
## Scherung (Gleiten) für fcc(111)

Gitterplätze der Atome

→ sind auf dreifachen Leerstellen

- Verschiebt man das Gitter der (111) Ebene von fcc nach hcp, dann "gleitet" der Kristall. Es wird kaum Energie benötigt.
- Man nennt daher diese (111) Ebenen Gleitebenen (fcc).

**Au(111):**



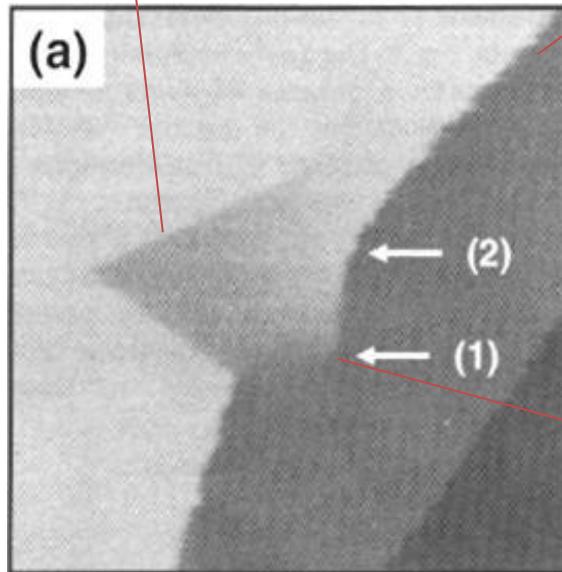
# 1.7 Oberflächendefekte

## Versetzungen an der Oberfläche

Shockley partial dislocations  
(wie bei Au(111) - Gleiten in den (111) Ebenen)

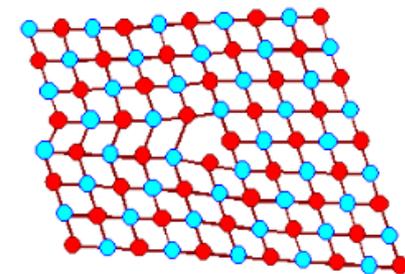
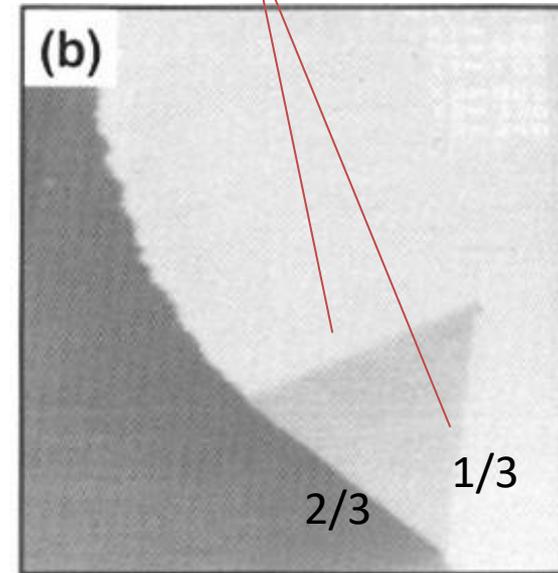
fcc Ag(111)

Shockley partial dislocations  
(Führt zu nicht-ganzzahligen Stufen)



**Kinks (2)**

**Schrauben  
versetzung  
(1)**



$$b = a/3 \langle 111 \rangle$$

## Versetzungen an der Oberfläche

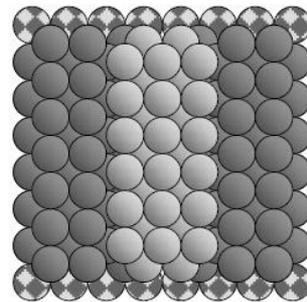
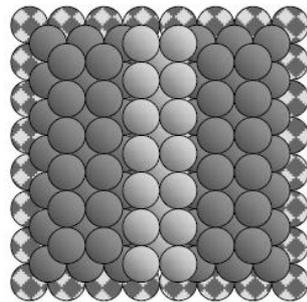
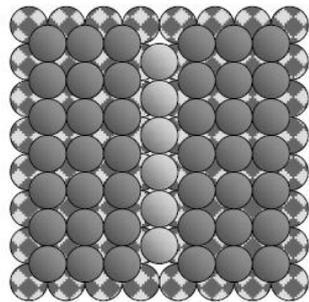
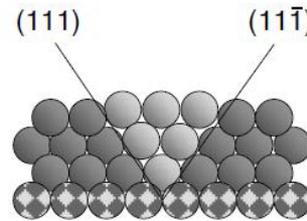
fcc Cu/Ni(100)

Cu ist etwa 2,3%  
größer als Ni

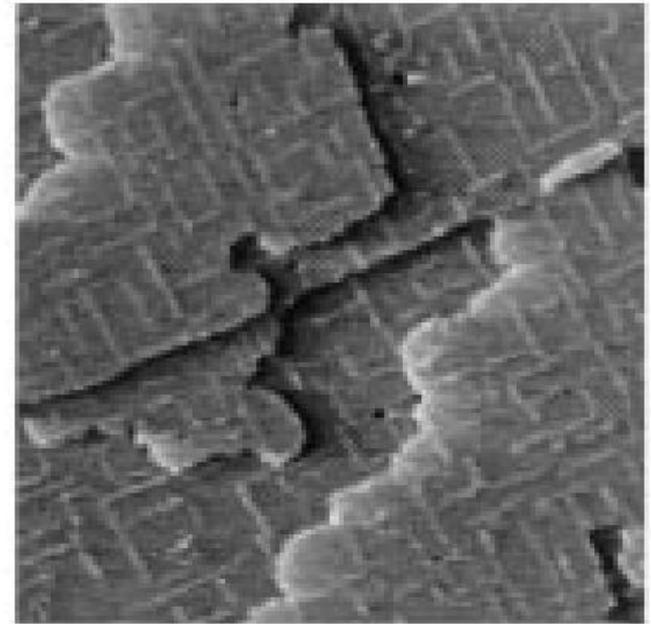
1 ML

2 ML

3 ML



a)  $\Theta = 3.6$  ML



- introduction of stacking faults into the first Cu-layer
- a gradual build-up of internal  $\{111\}$  facets.

## **Diamond, Zinblendende and Wurtzite:**

Ibach S. 19-32

## **Oberflächendefekte:**

Ibach S. 32-54