Oberflächenphysik

Eine Zusammenfassung von Levin K.

November 2024

Vorwort

> „Gott hat das Volumen des Festkörpers erschaffen, aber die Oberfläche wurde vom Teufel gemacht.“
> - Wolfgang Pauli

Diese Zusammenfassung zum Thema *Oberflächenphysik* habe ich im Rahmen meiner Vorbereitung auf mein Schwerpunktsfach *Halbleiter & Oberflächen* erstellt. Sie sollte in der intensiven Lernphase während meines Studiums drei Hauptzwecken dienen:

1. **Vollständigkeit der Informationen:** Sie half mir sicherzustellen, dass ich keine wesentlichen Themen oder Details aus Vorlesungsmitschrieben, Fachbüchern oder Webseiten übersehe.

2. **Verständnis und Erklärbarkeit:** Die Zusammenstellung sollte mir ermöglichen, das Thema so gut zu verstehen, dass ich es auch jemandem erklären kann – ganz nach dem Motto von Richard Feynman: „Wenn du es nicht einem Ersti erklären kannst, hast du es selbst nicht verstanden.“

3. **Effizientes Lernen:** Am Ende wollte ich nur noch auf diesen eigenen Aufschrieb zurückgreifen müssen, um beim Lernen schnell und gezielt die nötigen Informationen nachschlagen zu können.

Beim Schreibstil habe ich mich an den Lehrbüchern von David Griffiths orientiert, die ich sehr schätze. Griffiths spricht die Leser*innen direkt an, als wäre er ihr Tutor, und beantwortet gleich mögliche Fragen, die beim Lesen aufkommen könnten. Dieses Prinzip habe ich übernommen, um die Inhalte für mich selbst und für andere verständlicher zu machen.

Vollständigkeit und Korrektheit sind bei einem solchen inoffiziellen Skript natürlich nie garantiert, aber ich habe mein Bestes gegeben und dabei stets darauf geachtet, alles so klar und präzise wie möglich zu vermitteln. Da diese Zusammenfassung mir beim Lernen sehr geholfen hat und ich direkt nach dem Abschluss meiner Masterarbeit sowieso nicht viel anderes zu tun hatte, habe ich mich entschlossen, sie zu digitalisieren und zu teilen.

Verwendete Abkürzungen:

2DEG	2d-Elektronengas
bcc	base-centered cubic; kubisch raumzentriert
BZ	Brillouin-Zone
DWF	Debye-Waller-Faktor
EZ	Einheitszelle, Elementarzelle
fcc	face-centered cubic; kubisch flächenzentriert
FK	Festkörper
hcp	hexagonal close-packed; hexagonal dichteste Kugelpackung
HL	Halbleiter
LB	Leitungsband
ML	Monolage
OF	Oberfläche
SGL	Schrödingergleichung
STM	scanning tunneling microscope; Rastertunnelmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
VB	Valenzband
WW	Wechselwirkung

Verwendete Materialien:

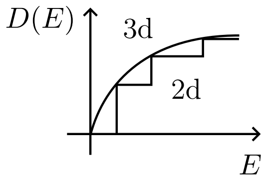
- Vorlesungsmitschrieb „Oberflächenphysik“ von Herrn Wulfhekel, 2016
- Vorlesungsfolien „Oberflächenphysik“ von Herrn Wulfhekel und Herrn Zakeri, 2018
- Fauster / Hammer / Lutz / Schmidt: Einführung in die Oberflächenphysik
- Henzler / Göpel: Oberflächenphysik des Festkörpers
- Skript „Experimentalphysik 5“ von Herrn Wegener, 2014
- https://www.uni-due.de/ag-hvh/mspa-leed_de.php
- Google und Wikipedia für kleinere Informationen

Alle Grafiken - mit Ausnahme der fcc-Brillouinzone auf Seite 61, welche aus den Folien von Herrn Zakeri entnommen wurde - sind selbstgezeichnet.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen

1.1 Was ist eine Oberfläche?



Periodizität des Kristalls wird an Oberfläche gebrochen

↳ 2d statt 3d. Dies bedeutet:

- zusätzliche Freiheitsgrade (andere Bindungsstrukturen),
- andere Zustandsdichte,
- andere elektronische Eigenschaften,
- andere chemische Eigenschaften (Reaktivität, Katalyse, Benetzbarkeit).

Als „Oberfläche“ bezeichnet man die ~ 3 äußersten Atomlagen.

⇒ Können Fremdatome (Verunreinigungen) enthalten; Netzebenenabstand kann anders sein als beim restlichen Kristall.

1.2 3d-Kristall

Wir erinnern uns an die 3d-Kristalle mit den Basisvektoren $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.
Der Kristall ist invariant unter der Translation um den Vektor

$\boxed{h\cdot\vec{a} + k\cdot\vec{b} + l\cdot\vec{c}}$ $\quad h, k, l \in \mathbb{Z}$: Miller-Indices

Notation:

„rund“:	(h k l):	Ebene	{h k l}:	Gesamtheit gleichartiger Ebenen
„eckig“:	[h k l] :	Vektor	⟨h k l⟩ :	Gesamtheit gleichartiger Vektoren

Im 3d gibt es 14 Bravais-Gitter. Man unterscheidet:

- Rechtwinklige oder schiefwinklige Gitter,
- Länge der Basisvektoren: verschieden, zwei gleich oder drei gleich,
- Wiederholung / Zentriertheit: Primitiv (P), flächenzentriert (F) oder innenzentriert (I).

Die **Punktgruppe** beschreibt die Symmetrie der Einheitszelle, d.h. Gesamtheit der Operationen, um den Kristall auf sich selbst abzubilden → 3d: 32 Möglichkeiten.
Dazu gehören:

- Translation (gibt es bei jedem Kristall),
- n-fache Rotationsachse; n = 1,2,3,4,6
  ↳ Warum nicht z.B. 5 oder 7?
  Weil nur n-Ecke in Frage kommen, mit denen man eine Fläche lückenlos ausfüllen kann.
- $\bar{n}$: Drehinversionsachse (Drehung und dann Inversionsspiegelung)

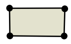
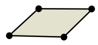
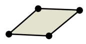
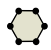
- $\bar{1}$: Punktspiegelung,
- m: Spiegelung an Ebene („mirror“),
- n/m: Drehung + Spiegelung senkrecht zur Drehachse.

$\Rightarrow$ 14 Bravais-Gitter, 32 Punktgruppen $\Rightarrow$ 230 Raumgruppen.

1.3 2d-Raumgitter

In 2d fallen alle Punktgruppen weg, die eine Spiegelebene an der Oberfläche und / oder eine Rotationsachse nicht senkrecht zur Oberfläche haben.

Bedeutet: Es gibt im 2d nur 5 Bravais-Gitter statt 14.

- Quadrat $|\vec{a_1}| = |\vec{a_2}|$ $\alpha = \beta = 90°$ 
- Rechteck $|\vec{a_1}| \neq |\vec{a_2}|$ $\alpha = \beta = 90°$ 
- Parallelogramm $|\vec{a_1}| \neq |\vec{a_2}|$ $\alpha \neq \beta$ 
- Raute $|\vec{a_1}| = |\vec{a_2}|$ $\alpha \neq \beta$ 
- Hexagon $|\vec{a_1}| = |\vec{a_2}|$ $\alpha = \beta = 120°$ 

Bedeutet auch: Wir haben es mit 17 Ebenengruppen statt 32 Punktgruppen zu tun.

Bestimmung nach Hermann-Mauguin: „Tapetengruppe“

1. P oder C: Primitive oder zentrierte Struktur?
2. n: Maximale Ordnung der Drehsymmetrie (1,2,3,4 oder 6)
3. m, g oder 1: Symmetrieachse senkrecht zu einer Haupttranslationsrichtung. Spiegelachse: m, Gleitspiegelachse: g, keine Symmetrieachse: 1
4. m, g oder 1: Symmetrieachse parallel oder diagonal $\left(\frac{180°}{n}, n > 2\right)$ zur Haupttranslationsrichtung.

Sind 3) und 4) beide vom Symbol 1 (= keine Symmetrieachsen), lässt man sie weg, z.B. P2 statt P211.
Analog wenn $n = 1$: p1g1 $\rightarrow$ pg, c1m1 $\rightarrow$ cm usw.
Translation gilt weiterhin bei allen.
Spiegelachsen gelten als unterschiedlich, wenn man sie nicht durch andere Spiegelachsen ineinander überführen kann.

1.4 Das reziproke Gitter

↳ Basisvektoren im Impulsraum.

3d: $\tilde{a_1} = 2\pi \frac{\vec{a_2} \times \vec{a_3}}{\vec{a_1}\,(\vec{a_2} \times \vec{a_3})}$

analog $\tilde{a_2} = 2\pi \frac{\vec{a_3} \times \vec{a_1}}{\vec{a_2}\,(\vec{a_3} \times \vec{a_1})}$, $\tilde{a_3} = 2\pi \frac{\vec{a_1} \times \vec{a_2}}{\vec{a_3}\,(\vec{a_1} \times \vec{a_2})}$

Es gilt: $\vec{a_i} \cdot \tilde{a_j} = 2\pi \delta_{ij}$,

$(\tilde{a_1}, \tilde{a_2}, \tilde{a_3})^\mathsf{T} = 2\pi\,(\vec{a_1}, \vec{a_2}, \vec{a_3})$,

$e^{i\,\vec{G}\cdot\vec{R}} = 1$, mit Gittervektor im Realraum $\vec{R}$ und rezip. Gittervektor $\vec{G}$

2d: Hat nur zwei Vektorrichtungen - wie also Kreuzprodukt bilden?
↳ n̂: Normalenvektor zur Oberfläche.

$\tilde{a_1} = 2\pi \frac{\vec{a_2} \times \hat{n}}{\vec{a_1}\,(\vec{a_1} \times \vec{a_2})}$, $\tilde{a_2} = 2\pi \frac{\vec{a_1} \times \hat{n}}{\vec{a_1}\,(\vec{a_1} \times \vec{a_2})}$

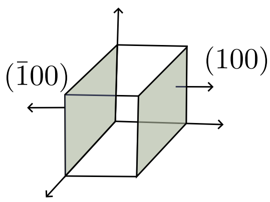
1.5 Rekonstruktion und Überstruktur

Klasse

Oberflächen werden durch Normalenvektor nach außen beschrieben.

Querstrich $\widehat{=}$ Minus

$$\underbrace{(100) \,\tilde{=}\, (\bar{1}00) \,\tilde{=}\, (010) \,\tilde{=}\, (0\bar{1}0) \,\tilde{=}\, (001) \,\tilde{=}\, (00\bar{1})}_{\text{Klasse der } \{100\}-\text{Oberflächen, d.h. gleiche Symmetrie wie } (100).}$$



Wie bereits erwähnt, muss die Oberfläche nicht so aufgebaut sein wie das Kristallinnere, insbesondere kann die Einheitszelle (EZ) eine andere sein.

Rekonstruktion

An der Oberfläche wird die Translationsinvarianz des Volumenkristalls aufgehoben → Atome haben zusätzliche Freiheitsgrade und können andere Positionen und zusätzliche Bindungen annehmen (z.B. Absättigung von *dangling bonds* bei Halbleitern).

Dies kann zur Vergrößerung, oft auch Formänderung, der Einheitszelle führen.

Überstruktur

Durch **Adsorption** von Fremdatomen ändert / vergrößert sich die Einheitszelle. Dies gilt auch, wenn nicht jeder Gitterplatz bedeckt ist, sondern z.B. nur jeder zweite.

Zur Beschreibung des Übergitters verwendet man die Oberflächenmatrix

$$\begin{pmatrix} \vec{a_1} \\ \vec{a_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{s_1} \\ \vec{s_2} \end{pmatrix}$$

a: Wirtsgitter
s: superstructure (Fremdatome)

oder - falls beide Drehwinkel gleich - die Wood-Notation

$$\mathrm{C/P} \left(\frac{\vec{s_1}}{\vec{a_1}} \times \frac{\vec{s_2}}{\vec{a_2}} \right) \mathrm{Rn}^\circ \quad \text{z.B.} \quad \mathrm{P} \left(\sqrt{2} \times \sqrt{2} \right) \mathrm{R}\ 45.$$

Relaxation

Der Abstand zwischen den Oberflächenlagen kann ein anderer sein als im Inneren des Festkörpers. (Oft alternierend: Lagenkontraktion und -expansion.)

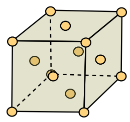
Erklärungsmodell: **Smoluchowski-Glättung**.

Durch Brechung der Bindungen ändert sich die Elektronendichte im Vergleich zum Volumeninneren. Der Festkörper gleicht diesen Gradienten aus und verschiebt den Ladungsschwerpunkt, indem er den Abstand der Lagen ändert.

1.6 Technologisch wichtige Oberflächen

1) fcc: 12 nächste Nachbaratome

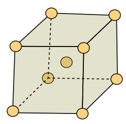
- Edelmetalle: Cu, Ag, Au, Pt
- Katalysatoren: Ni, Rh, Pd, Ir



Um ein Atom zu entfernen, müssen all seine Bindungen gebrochen werden:
Kohäsionsenergie E_C
↳ d.h. pro Bindung: $\frac{E_C}{12}$

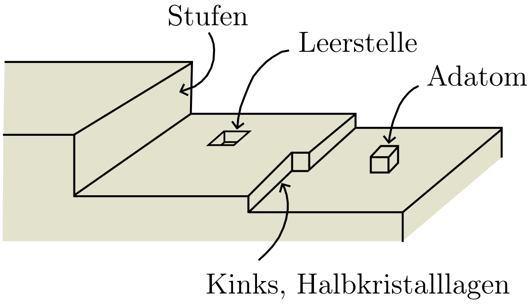
Energie pro EZ der Oberfläche:	Energie pro Fläche:
$\{111\}$ 3 Bindungen gebrochen $\rightarrow \frac{E_C}{4}$	$0,577\,\frac{E_C}{a^2}$
$\{100\}$ 4 Bindungen gebrochen $\rightarrow \frac{E_C}{3}$	$0,606\,\frac{E_C}{a^2}$
$\{110\}$ 5 Bindungen gebrochen $\rightarrow \frac{5}{12}\,E_C$	$0,707\,\frac{E_C}{a^2}$

2) bcc: 8 nächste Nachbaratome,
6 übernächste Nachbarn
Beispiele: W, Mo, Nb, Fe



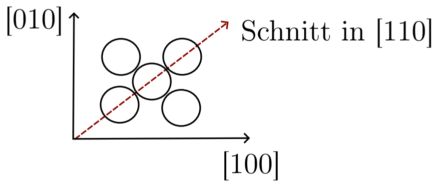
3) Diamant- und Zinkblendestruktur
↳ oft bei Halbleitern zu finden; wichtigstes Beispiel Si.

1.7 Defekte an Oberflächen

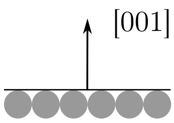


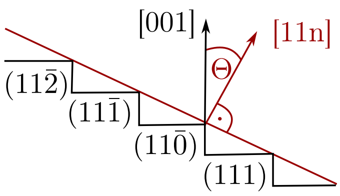
Stufen:
Wird der Kristall nicht entlang einer niedrig indizierten Oberfläche geschnitten, sondern diagonal, entsteht eine **vizinale Oberfläche**[1] mit Stufen bzw. Terrassen. Das kann ein Fehlschnitt sein, kann aber auch gewollt sein, da sich so mehr Adsorptionsplätze bieten.

z.B. fcc:



Oberfläche hat dann Terrassen entsprechend niedriger Indizierung, aber auch **makroskopische Oberfläche** („Einhüllende“ $\rightarrow$ Miller-Index höher als beim ursprünglichen Kristall).





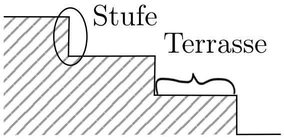
Öffnungswinkel:

$$\cos(\Theta) = \frac{\vec{A} \cdot \vec{B}}{|\vec{A}| \cdot |\vec{B}|} = \frac{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ n \end{pmatrix}}{\left|\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}\right| \cdot \left|\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ n \end{pmatrix}\right|} = \frac{n}{\sqrt{1} \cdot \sqrt{2+n^2}} = \frac{n}{\sqrt{2+n^2}}$$

[1]engl. vicinal = benachbart

$\Rightarrow \Theta \sim \frac{\sqrt{2}}{n}$

Aus Θ lässt sich die Breite der Terrassen errechnen. Hier: (001)-Ausrichtung, $\frac{n}{2}$ Atome breit.

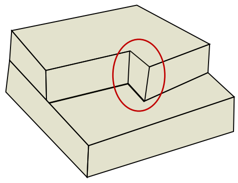


Diese regelmäßigen Terrassenbreiten findet man bei $T = 0$, darüber kann es auch unregelmäßig sein.

Halbkristalllagen (Kinks)

Unter einem Kink bzw. einer Kinke versteht man eine Stufe, die selbst noch einmal geknickt, also nicht „glatt“ ist.

Kinks entstehen, wenn an der Stufe ein Zusatzatom adsorbiert wird.
Koordinationszahl (= nächste Nachbarn): halb so viel wie im Volumen.
Gleichgewichtskonzentration der Kinks ist Boltzmann-verteilt.
Kinkkonzentration in einer Stufe: ρ_{kink}



$$\boxed{\rho_{\text{kink}} = e^{\left(-\frac{E_k}{\mathrm{k_B}T}\right)}}$$

E_k: Ablöseenergie, „Kinkenergie“
($\widehat{=}$ Kohäsionsenergie beim Abdampfen eines Atoms)
Es gilt $E_k < E_C$.

z.B. Cu ($E_k = 120\,\text{meV}$) bei $T = 300\,\text{K}$:
$\rho_{\text{kink}} = 0{,}008$; bedeutet: alle 125 Atome ein Kink.

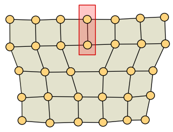
Vakuumdampfdruck:
Beim Abdampfen unter niedrigen Drücken wird das größere E_C verwendet. ρ_{kink} wird also wesentlich kleiner, d.h. Kinks treten seltener auf.
Um ein Atom abzudampfen, wären hier $E_C = 700\,\text{meV}$ nötig $\rightarrow \rho_{\text{kink}} = 7 \cdot 10^{-13}$.

Versetzungen

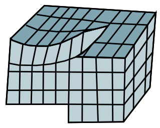
↳ Fehler der periodischen Anordnung der Atome.

Entweder als **Stufenversetzung**

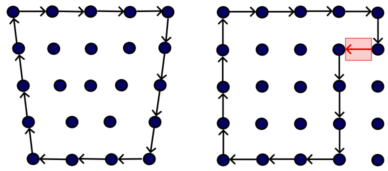
↳ aus Verschiebung / Verbiegung, $\vec{b} \perp$ Versetzungslinie.



Oder als **Schraubenversetzung**
$\rightarrow$ aus Torsion,
$\vec{b} \parallel$ Versetzungslinie.



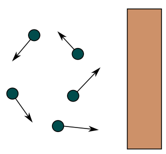
$\vec{b}$: **Burgers-Vektor**
Hier wird das gestörte Gitter mit dem ungestörten verglichen, indem man einen Rahmen um die Versetzung zieht und dabei die elementaren Schritte von einem Atom zum nächsten zählt. Wenn man dasselbe beim ungestörten Gitter macht, wird der Rand nicht geschlossen. Dieser fehlende Schritt wird als Burgers-Vektor bezeichnet.



Sonderfall: **Shockley-Partialversetzung**
Man hat eine Fehlausrichtung vorliegen (z.B. fcc mit einer Lage hcp). Dann stimmt die Stapelung nicht mehr (z.B. ABA statt ABC), und die „falsche“ Lage sitzt etwas tiefer. Allerdings nicht eine ganze Atomlage tiefer wie bei einer Stufe, sondern weniger (z.B. 1/3 Atomlage).

2 Dünne Gase

2.1 Adsorption von Gasen



Teilchendichte $n =?$

Mittlere Geschwindigkeit $\bar{v} =?$

Einfallender Fluss Φ, je nach Lehrbuch auch manchmal I

$$\boxed{\Phi_{\text{ein}} = \frac{\mathrm{d}N_{ein}}{\mathrm{d}A \cdot \mathrm{d}t} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m k_B T}}}$$

N: Anzahl Teilchen
p: Druck
m: Teilchenmasse

Beispiel:
N_2; $p = 10^5\,\mathrm{Pa}$, $T = 300\,\mathrm{K} \mathrel{\hat{=}}$ Umgebungsbedingungen
$\Rightarrow \Phi = 10^{27} \frac{\text{Moleküle}}{\mathrm{s \cdot m^2}} = 10^{23} \frac{\text{Moleküle}}{\mathrm{s \cdot cm^2}}$

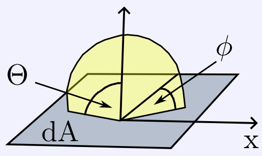
Wie lange dauert es dann, bis eine Oberfläche vollständig mit einem Gas bedeckt ist?

Zeit für eine Atomlage: $\tau = \frac{1}{\Phi}$.

Bedeutet auch: Je höher der Druck, desto schneller mit umgebendem Gas bedeckt. Kann man also nicht an normaler Luft durchführen → **Vakuum** nötig.

Einschub: Herleitung für den Fluss

Gasteilchen treffen auf Oberfläche.
Annahme: Haftkoeffizient = 1, d.h. alle Teilchen bleiben haften.
Integration über Halbkugel:



$$\Phi = \frac{\mathrm{d}^3 N_{\Theta,\phi,v}}{\mathrm{d}A \cdot \mathrm{d}t} = \frac{1}{4\pi} \underbrace{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \sin(\Theta)\cos(\Theta)\mathrm{d}\Theta\mathrm{d}\phi}_{2\pi\cdot\frac{1}{2}} \cdot \underbrace{\int_{n_v} v\mathrm{d}v}_{n\bar{v}} = \frac{1}{4} n\bar{v} \qquad (1)$$

Fasst man jeweils Teilchen gleicher Geschwindigkeit zusammen (Stichwort Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung):

$$\bar{v} = \int f(v) v\mathrm{d}v = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi \cdot m}} \qquad (2)$$

Aus der allgemeinen Gasgleichung bekannt: $p \cdot V = Nk_BT$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_BT} \qquad (3)$$

Nehmen wir (1), (2) und (3) zusammen:

$$\Phi = \sqrt{\frac{k_BT}{2\pi m}} \frac{p}{k_BT} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m \cdot k_BT}}$$

Aber zurück zu unserem Experiment:
Bei 10^{-7} Pa = 10^{-9} mbar: $\tau = 12\,500$ s, also 3 h 28 min 20 s.
Aber auch bei nur 1 % Bedeckung können sich Eigenschaften der OF bereits stark ändern.
Normal ist Haftkoeff. < 0,5.

2.2 Vakuum

Definitionen von Vakuum:

∗	HV (Hochvakuum):	p ∼ 10^{-4} Pa ∼ 10^{-6} mbar
∗∗	UHV (Ultrahochvakuum):	p ∼ 10^{-7} Pa ∼ 10^{-9} mbar
∗ ∗ ∗	XHV (extremely high vacuum):	p ∼ 10^{-10} Pa ∼ 10^{-12} mbar

Experimente werden üblicherweise im UHV durchgeführt. XHV ist schwierig herzustellen, und auch UHV verschafft mehrere Stunden Zeit.

Teilchendichte? $\boxed{pV = Nk_BT}$ $\Rightarrow n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_BT}$,
z.B. $p = 10^{-8}\,\mathrm{Pa} \rightarrow n = 2 \cdot 10^7 \frac{1}{\mathrm{cm}^3}$

Freie Weglänge? $\boxed{\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\frac{N}{V} \cdot q}}$ q: Streuquerschnitt (materialabhängig)

z.B. N_2: $q = 4 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{m}^2$, ansonsten siehe oben ($\frac{N}{V}$ wie gehabt):
$\Lambda \approx 10^5\,\mathrm{m}$, d.h. 100 km – warum so weit? → Moleküle stoßen nicht miteinander zusammen, nur mit Wänden der Kammer.

Typische Vakuumkammer:
$V = 100\,\mathrm{l}$ $A = 1\,\mathrm{m}^2$
$p = 10^{-8}\,\mathrm{Pa}$ $N = 2 \cdot 10^{12}$ Teilchen

Annahme: Eine Atomlage (Monolage, ML) sitzt auf der Oberfläche der Kammer und desorbiert.

$$\Lsh\ N = 1\,\mathrm{m}^2 \cdot \frac{1}{8 \cdot 10^{-20} \frac{\mathrm{m}^2}{\text{Teilchen}}} = 1{,}25 \cdot 10^{19}\ \text{Teilchen auf OF der Vakuumkammer.}$$

D.h. wenn diese in die Gasphase übergehen, steigt der Druck um 7 Größenordnungen. Deshalb will man Desorption von den Wänden unbedingt vermeiden.

Welche Materialien sind im Hochvakuum erlaubt?

Verboten: Zinn, Blei (auch Legierungen: Lötzinn, Bronze, Messing[2])
Grund: Zu hoher Dampfdruck, d.h. viele Atome gehen in Gasphase → UHV nicht möglich

Erlaubt / geeignet: Stainless steel 304, Wolfram, Molybdän
Grund: Niedriger Dampfdruck → wenig Desorption, leicht zu bearbeiten

2.3 Das Restgas

Restgas: Gase, die durch Desorption von den Materialien in der Vakuumkammer sowie durch Diffusion durch ihre Wände freigesetzt werden. Also **nicht** „Restgas = nicht abgepumpte Laborluft“, sondern „durch Diffusion / Permeation / Leck auftretendes Gas“. Ein typisches Restgas besteht vor allem aus H_2, CH_4, CO und CO_2.
Auch für Restgas gilt: Wenn es desorbiert, steigt der Druck.

[2] Messing enthält nicht Zinn, sondern Zink. Ist aber ebenfalls nicht für das Hochvakuum geeignet.

Beispiel

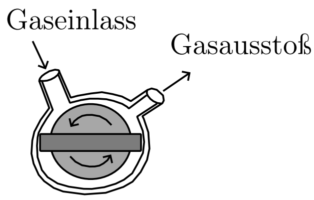
Wasser bedeckt die Oberfläche der Vakuumkammer und desorbiert.
Bei einer Pumpleistung von 100 l/s, sowie einem erreichten Druck von 10^{-8} Pa wären das $2 \cdot 10^{12} \frac{\text{Teilchen}}{\text{s}}$.
Ziel: 1 ML abpumpen → man bräuchte 120 Tage
(siehe $\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot mk_BT}}$, $\tau = \frac{1}{\Phi \cdot A}$).

Erhöht man jedoch die Temperatur (−20 °C → 150 °C) und den Dampfdruck (20 mbar → 4 bar, d.h. Faktor 2000), dauert es nur 15 Stunden, bei 250 °C sogar nur 4 Stunden.

Dieses Vorgehen, um unerwünschte Adsorbate schneller entfernen zu können, nennt man **bake-out** bzw. **Ausheizen**. Danach immer noch H/H_2-Restgas möglich, da Edelstahl dafür durchlässig.

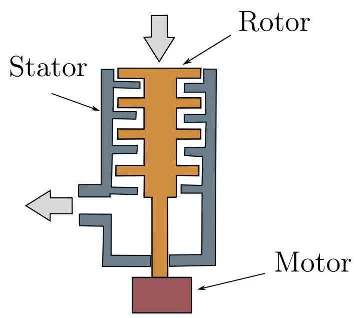
2.4 Vakuumpumpen

Welche Arten von Pumpen gibt es?



1) Drehschieber-Vorpumpe ($\sim 10^{-3}$ mbar)
Nachteil: Aufbau enthält Öl.
↳ Pumpe ist limitiert durch den Dampfdruck des Öls.

2) Turbomolekularpumpe (10^{-3}-10^{-9} mbar)
Aufbau ähnelt Flugzeugtriebwerk:



- Turbine mit Rotationsfrequenz von 50 000 Umdrehungen/min = 800 Hz
- Turbinenradius: 50 mm
- Geschw. der Rotorblätter (außen): 250 m/s
  vgl. therm. Geschw. der Moleküle:
  $$\bar{v} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{2\pi m}} = \begin{cases} \sim 120\,\text{m/s} & (\text{N}_2) \\ \sim 450\,\text{m/s} & (\text{H}_2) \end{cases}$$

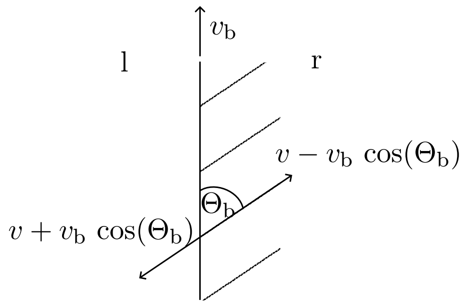
Funktionsprinzip: Mechanisch wird die Geschwindigkeitsverteilung verändert, sodass es

zu einem Druckunterschied kommt.
$v \to v - v_b \cos(\Theta_b)$

Fluss: $J = v \cdot \rho$

$$\underset{\rightarrow}{J} = \rho_r \cdot \int_{-v_b \cos(\Theta_b)}^{\infty} (v + v_b \cos(\Theta_b))F(v)\mathrm{d}v$$

$$\underset{\leftarrow}{J} = \rho_l \cdot \int_{v_b \cos(\Theta_b)}^{\infty} (v + v_b \cos(\Theta_b))F(v)\mathrm{d}v$$



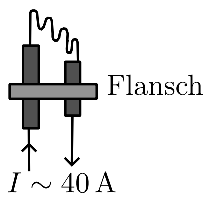
Flussdichte: $F(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}} v^2 \cdot \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)$

Im Gleichgewicht gilt: $\underset{\leftarrow}{J} = \underset{\rightarrow}{J}$

Kompression: κ

(...)

3) Titansublimationspumpe (TSP) (bis 10^{-10} mbar)
Stromfluss bringt Titan zum Sublimieren.
Gasförmiges Titan setzt sich auf Innenwand der Kammer ab, kondensiert dort zu einer aufgedampften Schicht und bindet auftreffende Gasatome (O_2, O, N_2, N...) mit Haftkoeffizient $s \sim 1$.



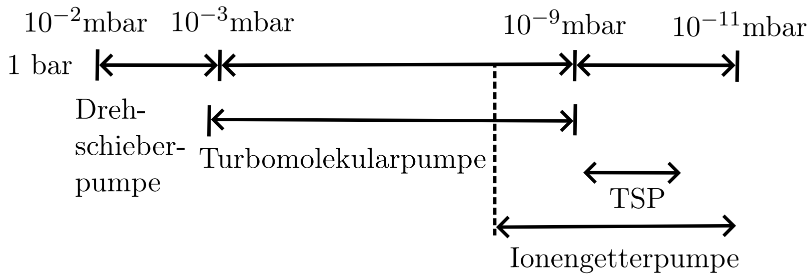
Vorteile: Hohe Pumpleistung $A\cdot <|v|>$, z.B. N_2:
$100\,\mathrm{cm}^3 \cdot 120\,\mathrm{m/s} = 1200\,\mathrm{l/s}$

4) Ionengetterpumpe, auch: Ionenzerstäuberpumpe (bis 10^{-11} mbar)

Prinzip: Restgas wird ionisiert und mithilfe eines Getters gebunden.

- Feldemission von Elektroden an der Kathode
- Elektronen laufen auf Spiralbahn entlang des B-Felds
- besonders lange Bahn $\to$ hohe Stoßwahrscheinlichkeit mit Restgas
- Restgas wird ionisiert und auf Kathode beschleunigt. Dort gibt es durch Stoß Titan ab, welches sich um Kollektor zusammen mit Restgas adsorbiert.
  $U = 5 - 7\,\mathrm{kV}$, Saugvermögen $\sim 50 - 2000\,\mathrm{l/s}$.

D.h. bei TSP und Ionengetterpumpe wird das Restgas nicht abgepumpt, sondern nur adsorbiert.

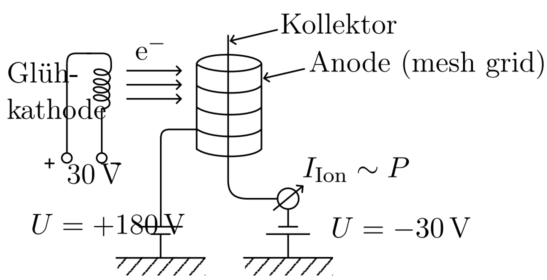


2.5 Druckmessungen

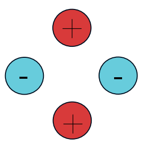
- Membranmanometer (bis zu 1 mbar)
  ↳ Druck verbiegt Blech, Zeiger bewegt sich

- Pirani-Manometer (bis zu 10^{-3} mbar)
  ↳ Wheatstone-Brücke; Leitfähigkeit abh. vom Druck

- Bayard-Alpert-Manometer bzw. Ionisationsmanometer (10^{-4} – 10^{-11} mbar)
  Elektronen aus der Glühkathode werden im elektrischen Feld beschleunigt. Dabei nehmen sie genug Energie auf, um die Restgasatome zu ionisieren. Die zwischen Kollektor und Anode erzeugten positiven Ionen werden vom Kollektor angezogen. Der gemessene Strom hängt von der Ionisationswahrscheinlichkeit ab.
  Röntgenlimit: $3 \cdot 10^{-11}$ mbar (Röntgenphotonen können entstehen, diese würden e$^-$ aus Kollektor entnehmen → unerwünschter Strom)



- Massenspektrometer
  Prinzip: i) Ionisation der Gasmoleküle
  ii) $\frac{q}{m}$-Separation
  iii) Strommessung



Je zwei gegenüberliegende Stäbe sind elektrisch verbunden. Zwischen den Stäben wird eine Spannung angelegt, die einen Gleich- und einen Wechselspannungsanteil enthält:

$+(U + V \cdot \cos(\omega t))$

$-(U + V \cdot \cos(\omega t))$

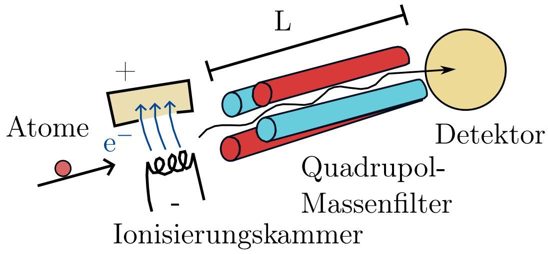
Flugzeit: $\tau = \frac{L}{v} = i\frac{2\pi}{\omega} \quad , i \in \mathbf{N}$

$q \cdot V = \frac{1}{2}mv^2 \quad \Rightarrow \quad v = \sqrt{2q\frac{V}{m}}$

$\Rightarrow \sqrt{2\frac{q}{m} \cdot V} = \frac{L \cdot \omega}{i \cdot 2\pi}$

$\Rightarrow \frac{q}{m} \sim \omega^2,$

$m \sim \omega^{-2}$



Potential in Ionisierungskammer: 150 V, da hier höchste Ionisationswahrscheinlichkeit. Im Spektrum sieht man diskrete Werte: Anhand der Massenzahlen der ionisierten Atome / Moleküle wird identifiziert, worum es sich handelt.

Wie kann man z.B. CO von N_2 (beides Masse 28) unterscheiden?

- Bei hoher mechanischer Präzision und elektr. Stabilität erhält man eine hohe Massenauflösung: m(CO) = 27,99 , m(N_2) = 28,006
- Prüfung auf Vorhandensein eines Peaks bei 14 (also N)

Kann auch für Lecksuche verwendet werden: Normalerweise kein He in der Kammer. Man pustet von außen He auf potentiell undichte Stelle. Dann misst man mit dem Massenspektrometer, ob He-Peak vorhanden.

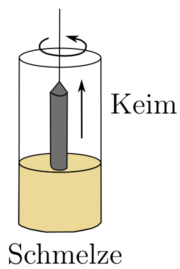
1	H
2	H_2
12	C
14	N
16	O
28	CO, N_2
44	CO_2

3 Methoden der Oberflächenphysik

3.1 Kristallpräparation

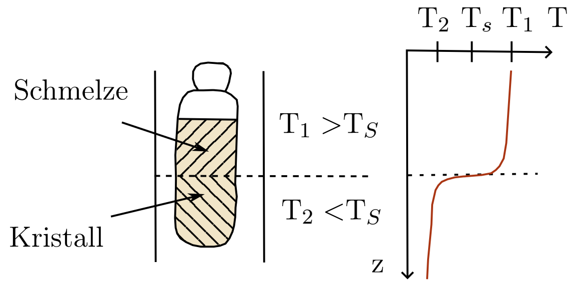
(a) Czochralski-Verfahren, auch Tiegelzieh-Verfahren, Ziehen aus der Schmelze

Im Schmelztiegel wird die zu kristallisierende Substanz wenige Grad über dem Schmelzpunkt gehalten (innerhalb des Ostwald-Miers-Bereiches, in dem keine spontane Keimbildung stattfindet).
In die Oberfläche der Schmelze wird ein Keim eingetaucht (kleiner Einkristall mit der gewünschten Kristallorientierung). Durch Drehen und langsames Nach-Oben-Ziehen wächst das erstarrende Material zu einem Einkristall, der das Kristallgitter fortsetzt.



(b) Bridgeman-Stockbarger-Methode

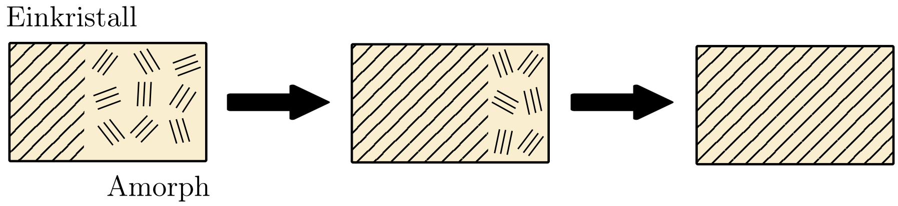
Durch ein Absenken, verbunden mit einer Drehbewegung der im Tiegel befindlichen Schmelze, kristallisiert die Schmelze im Übergang zum unteren Bereich des Ofens aus.
Wird oft für III-V-Halbleiter verwendet.



(c) Solid-phase-Epitaxie

↳ Wachstum eines dünnen Films (einige nm Dicke) auf einem Substrat, sodass die Kristallorientierung übereinstimmt

Mögliche Verspannungen im Kristall bauen sich durch Einbau von Gitterversetzungen ab.



3.2 Oberflächenpräparation

Präparationsverfahren:

(a) Spalten im UHV
(b) Tempern
(c) Chemische Reaktionen (Ätzen, Aufdampfen, Gasphasenabscheidung)
(d) Spattern (Zerstäuben)
(e) Kombination aus (a), (b), (c), (d)

(a) Spalten

Vorteile:
+ Einfach → saubere Oberflächen
+ Metastabile Oberflächen, z.B. (2×1) bei (111)-Silicium statt des üblichen (7×7) → kann sich nach einiger Zeit in stabile OF umwandeln

Nachteile:
- Nur für spröde Materialien geeignet
- Metastabile Oberfläche
- Viele Stufen
- Nicht alle OF-Orientierungen möglich (z.B. nicht für ionische Kristalle, da gleich viele + und - Ionen). Spaltung verläuft i.A. in Richtung der schwächsten Bindung.

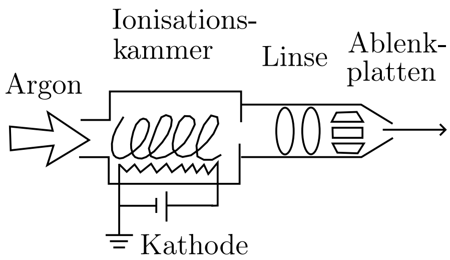
(b) Tempern:

(i) normales Verfahren → Widerstandsheizung.
Festkörper wird auf Temperatur unterhalb der Siedetemperatur erhitzt. Höhere Beweglichkeit der Atome → können Strukturdefekte ausgleichen. Dauer: Minuten bis Tage → schneller als langwieriges Schmelzen und Erstarren
(ii) Elektronenstrahl
(iii) Laser

Vorteil: + sehr flache Oberfläche
Nachteil: - funktioniert nicht mit allen Materialien

(d) Spattern:

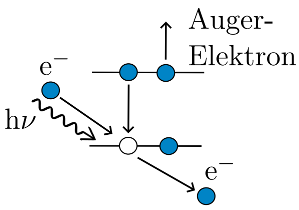
Elektronen gelangen von der Kathode zur Anode, werden beschleunigt (V ∼ 150 V), ionisieren Edelgasatome (hier: Ar). Diese werden durch Austrittsöffnung beschleunigt. Durch Rastern wird komplette Probe abgedeckt. Wird ein Ar^+-Strahl (∼ 500 eV) auf eine Oberfläche gerichtet, wird pro Treffer ein Atom abgestäubt.



Vorteile: + mit fast allen OF möglich
+ Ar reagiert nicht stark mit OF, hat außerdem eine hohe Masse → hoher Impulsübertrag
Nachteil: - Ionenbeschuss stört das OF-Gitter („Ausheilen“ der Schäden durch Tempern nötig)

3.3 Chemische Analyse

1) Auger-Elektronenspektroskopie (AES)



Externe Anregung durch e^- oder γ.
Elektron wird herausgeschossen.
Elektron einer äußeren Schale nimmt den Platz ein.
Frei werdende Energie wird auf ein drittes Elektron (Auger-Elektron) übertragen. Dieses verlässt das Atom.

Man unterscheidet also:
Primärprozess: Ionisation des Atoms mit Elektronen oder $h\nu$. Loch in einer der inneren Schalen.

Sekundärprozess: Rumpfloch hat Lebensdauer $\tau \approx \frac{\hbar}{\Delta E}$.

Zerfall über
- Röntgenfluoreszenz für große Z (XPS)
- Augerelektronenemission (AES)

! Endzustand bei Auger-Zerfall besitzt zwei Löcher.
↳ H, (He) können also nicht gemessen werden.

Anmerkung: Die Orbitale werden hierbei in römischen Zahlen angegeben (Röntgen-Notation). V steht für Valenzband, ansonsten gilt:

X_i	K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3
nl_j	$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$
Entartung 2j+1	2	2	2	4	2	2	4

Man spricht von einem XYZ-Übergang, z.B. einem KL_1L_2-Prozess.
X: Niveau des Rumpflochs
Y: Niveau des auffüllenden Elektrons
Z: Niveau des Auger-Elektrons (kann gleich wie Y sein)

Energiebilanz:

$$\begin{aligned} E_{\text{Auger}} &= E_i(N-1) - E_f(N-2) \\ &= E_B(X) - E_B(Y) - E_B(Z) - U_{\text{eff}} \end{aligned}$$

i: „initial“; Anfangszustand
f: „final“; Endzustand
E_B: Bindungsenergie

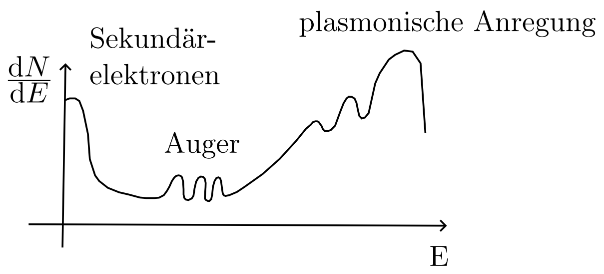
U_{eff} enthält die Coulomb-Wechselwirkungen der Y- und Z-Elektronen und Löcher, sowie die Austrittsarbeit des Spektrometers.
Das Auger-Elektron besitzt somit eine definierte kinetische Energie E_{Auger}.

Wirkungsquerschnitt für KL_1L_2-Prozess: $\left|\left\langle \Psi_1^i \Psi_2^i | V | \Psi_1^f \Psi_2^f \right\rangle\right|$

$$W_{KLL} \sim \left|\left\langle \Psi_{1s}(\vec{r_1}) e^{i\vec{k}\vec{r_2}} \right| \frac{e^2}{|\vec{r_1}-\vec{r_2}|} \left| \Psi_{2s}(\vec{r_1}) \Psi_{2p}(\vec{r_2}) \right\rangle\right|^2$$

Anmerkungen:
- Auger-Prozess unabhängig von Z
- Keine Dipol-Auswahlregeln, da WW über Coulomb-Potential
- Intensität abhängig von Anzahl der Valenzelektronen

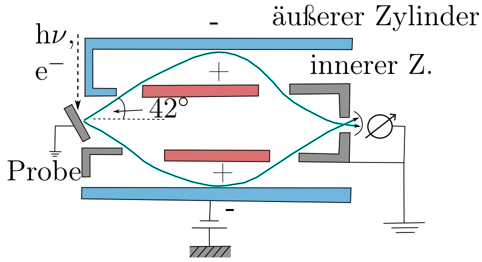
Je nach Übergang ist ein Peak im jeweiligen Spektrum erkennbar, der auf die Ordnungszahl des betreffenden Atoms schließen lässt.



Analysator: (a) Retarding field analyzer (RFA)

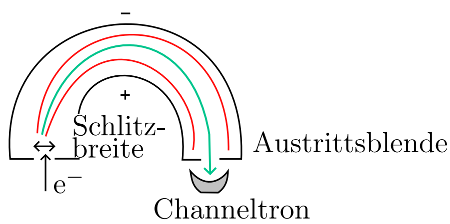
(b) Deflection analyzer $\begin{cases} \text{CMA (cylindric mirror analyzer)} \\ \text{CHA (concentric hemispherical analyzer)} \\ \text{127°-Winkel-Analysator} \end{cases}$

CMA (Zylinderspiegelanalysator)



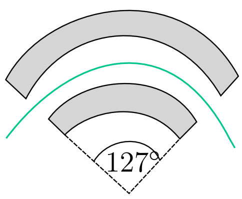
Sekundärelektronen werden emittiert. Ablenkung im „gekrümmten Kondensator“ → Variation der Kondensatorspannung führt dazu, dass Elektronen bestimmter Energien des Austrittsspalt treffen. Sie werden dort mit einem Channeltron vermessen.

CHA (Kugelsektoranalysator)



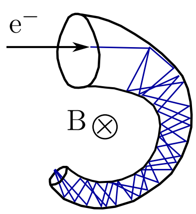
Funktionsweise analog, jedoch verwenden wir diesmal einen Kugelkondensator.

Variante: Der 127°-Analysator hat einen vorteilhaften Winkel für zusätzliche fokussierende Wirkung → auch niedrige Strahlenintensitäten können gemessen werden.



Bei beiden gilt: Je kleiner die Öffnung, desto höher die Auflösung, aber auch desto niedriger die Intensität.

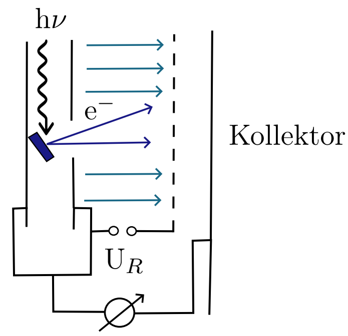
Channeltron



Trichterförmiges Glasröhrchen, das innen mit einer hochohmigen Schicht überzogen ist. Ein primäres Teilchen (Elektron, Photon oder Ion) kann eine Elektronenlawine von 10^8 e$^-$ auslösen, diese wird gemessen. Die Form plus der Einbringung in ein Feld verhindern, dass sich positive Ionen an dem Prozess beteiligen.

RFA (Verzögerungsplattenanalysator)

Elektronen werden in Richtung eines Verzögerungsfeldes (abhängig von U_R) emittiert. Nur wenn E_{kin} des Elektrons größer ist als eU_R, kann das e$^-$ das Gitter passieren und am Kollektor nachgewiesen werden.



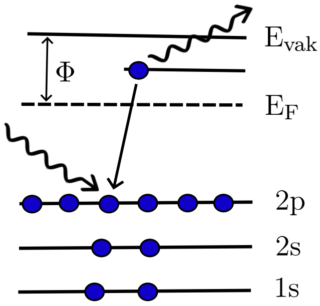
2) Röntgenfluoreszenz (XPS)

Konkurrenzprozess zu Auger, überwiegt bei großen Z.
Denn Prozess wird durch Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst; Elektron hat Spin $\frac{1}{2}$, Photon hat Spin 1.

↳ Photon löst Elektron einer Schale aus, dieses verlässt den Festkörper. Elektron relaxiert unter Aussendung eines Photons. Dieser Prozess kann von einem Auger-Prozess begleitet werden.

$$\underbrace{h\nu}_{\substack{\text{Ausgangs-}\\\text{photon}\\\text{(bekannt)}}} = \underbrace{E_{\text{kin}}}_{\substack{\text{Röntgen-}\\\text{strahlung}\\\text{(bekannt)}}} + E_{\text{Bindung}} + \underbrace{E_{\Phi}}_{\substack{\text{Austritts-}\\\text{arbeit}\\\text{(bekannt)}}}$$

↳ $E_B = h\nu - (E_{\text{kin}} + E_\Phi)$



XPS ist elementspezifisch. Daher kann man es nutzen, um die Konzentration einer Legierung zu bestimmen.

z.B. FeCr  50% Fe / 50% Cr $\longrightarrow$ $\dfrac{S_{\text{Fe}} \cdot I_{\text{pp}}^{\text{Fe}}}{S_{\text{Cr}} \cdot I_{\text{pp}}^{\text{Cr}}} = 1$

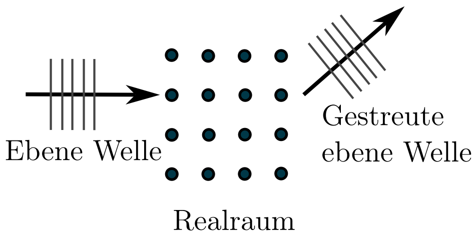
Intensität mal Stabilisierungsfaktor

Unterscheidung AES / XPS: Was wird ausgesendet, wenn ein äußeres e$^-$ die Lücke in der inneren Schale auffüllt – ein Auger-Elektron oder Röntgenstrahlung?

Vorteile / Nachteile:

	AES	**XPS**
Kompakt?	✓	✗
Einfach zu bedienen?	✓	✗
Anregungsquerschnitt	✓	✗, besser bei großen Z
Dipol-Auswahlregeln	nicht wichtig	wichtig
Oberflächenempfindlichkeit	✓	(✓)
Volumenempfindlichkeit	✗	✓

3.4 Beugungsmethode



Streuvektor: $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$

Annahme: elastische Streuung, d.h. $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$.

Gestreute Welle: $\Psi(\vec{q}_i, \vec{k}_i) = \frac{1}{N} \sum_n \Psi_n^{EZ}(\vec{q}, \vec{k}_i) e^{i\vec{q}\vec{r}_n}$

$$\Psi^{EZ}(\vec{q}, \vec{k}_i) = \sum_{j \in EZ} f_j(\vec{q}, \vec{k}_i) e^{i\vec{q}\vec{r}_j}$$

Intensität: $I = |\Psi|^2 = \underbrace{\left|\Psi^{EZ}(\vec{q}, \vec{k}_i)\right|^2}_{|F|^2} \cdot \underbrace{\frac{1}{N^2} \left| \sum_n e^{i\vec{q}\vec{r}_n} \right|^2}_{|G|^2}$

$$= |F|^2 \cdot |G|^2$$

f_j: atomarer Streufaktor
F: Streufaktor (auch: Formfaktor)
G: Gitterfaktor

$|F|^2 = |\Psi^{EZ}(\vec{q}\vec{k}_i)|^2$

$$|G|^2 = \frac{1}{N} \left| \sum_n e^{i(\vec{q}\vec{r}_n)} \right|^2 \overset{\substack{\text{für } \infty \\ \text{ausgedehnten} \\ \text{Kristall}}}{\equiv} \begin{cases} 1, \text{ wenn } \vec{q} = h \cdot \tilde{a} + k \cdot \tilde{b} + l \cdot \tilde{c} \\ 0 \text{ sonst} \end{cases}$$

denn $e^{a\tilde{a} + b\tilde{b} + c\tilde{c}} = 1$.

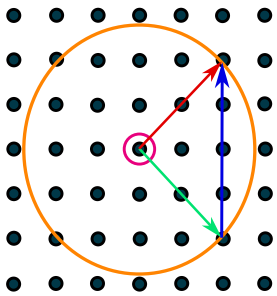
Was man sich noch über $\vec{q}$ (auch manchmal $\vec{G}_{\text{hkl}}$ genannt) merken sollte:

$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\mathrm{d}_{\text{hkl}}}$, d_{hkl}: Netzebenenabstand

oder allgemeiner $\frac{1}{d_{\text{hkl}}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$.

Ewaldkonstruktion

„Wo finden Beugungsreflexe statt? Welche Beugungsrichtungen (k_f) sind möglich?“



- Im Zentrum der Ewaldkugel liegt der Ursprung des Realraums, in dem sich der zu vermessende Kristall befindet.
- Der Radius der Kugel (in 2d: des Kreises) beträgt $k_i = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ: Wellenlänge)
- Wo die Kugel einen Gitterpunkt ($\hat{=}$ eine Gitterebene) schneidet (bzw. nah genug kommt), kann man einen Beugungsreflex erkennen. Es handelt sich um die Punkte, an denen ein $\vec{k_f}$-Vektor enden kann, d.h. hier ist die Bragg-Bedingung $\vec{q} = \vec{k_f} - k_i$ erfüllt.
- Drehung des Kristalls um den Ursprung des Realraums führt zu einer entsprechenden Drehung des reziproken Gitters um den Ursprung des reziproken Raumes.
- Variation von $|k_i|$ führt zu Verschwinden und Erscheinen von Gitterpunkten auf der Ewaldkugel. Bedeutet auch: Wählt man λ zu groß, wird die Ewaldkugel klein, und dann trifft man gar keinen Punkt.

De-Broglie-Wellenlänge

$$E_{\text{Photon}} = h\nu = \hbar\omega \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{hc}{E}$$

$$E_{\text{Teilchen}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

$$\text{Elektronen: } E = 10 - 600\,\text{eV}, \quad \Rightarrow \quad \lambda = \begin{cases} 2\,\text{Å bei } E = 37{,}5\,\text{eV} \\ 0{,}5\,\text{Å bei } E = 600\,\text{eV} \end{cases}$$

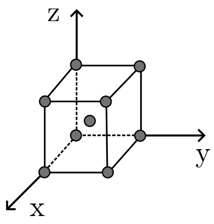
Photonen: $E = 10^4\,\text{eV}$ (X-Ray), $\Rightarrow \lambda \approx 1\,\text{Å}$

Neutronen: $E = 100\,\text{meV}$, $\Rightarrow \lambda \approx 1\,\text{Å}$

He: $E \sim 10\,\text{meV}$, $\Rightarrow \lambda \approx 1\,\text{Å}$

Therm. Energie bei Raumtemperatur: $k_B T = 25\,\text{eV}$

Beispiel: Beugung am bcc-Gitter



Atome bei (0,0,0), $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$

$$\Psi^{\text{EZ}}(\vec{q},\vec{k}_i) = f_1(\vec{q},\vec{k}_i)\cdot e^{i\vec{q}\begin{pmatrix}0\\0\\0\end{pmatrix}} + f_2(\vec{q},\vec{k}_i)\cdot e^{i\vec{q}\begin{pmatrix}1/2\\1/2\\1/2\end{pmatrix}}$$

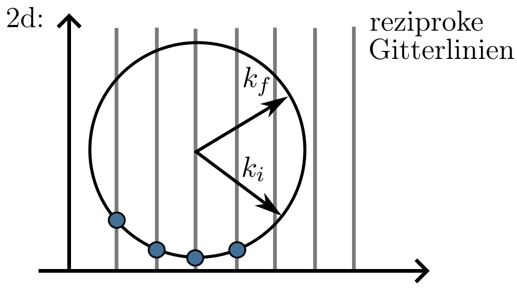
$$= f_1(\vec{q},\vec{k}_i)\cdot\underbrace{\exp(2\pi i(h\cdot 0+k\cdot 0+l\cdot 0))}_{1} + f_2(\vec{q},\vec{k}_i)\cdot\underbrace{\exp(2\pi i(h\cdot\frac{1}{2}+k\cdot\frac{1}{2}+l\cdot\frac{1}{2}))}_{-1^{(h+k+l)}}$$

$$\Rightarrow F = \begin{cases} f_1+f_2 & , \quad h+k+l \text{ gerade} \\ f_1-f_2 & , \quad h+k+l \text{ ungerade}\end{cases}$$

Wenn $f_1 = f_2$: $\Rightarrow \quad F = \begin{cases} 2f \\ 0 \end{cases} \quad , \quad I = \begin{cases} |2f|^2 \\ 0 \end{cases}$

Bedeutet: Hälfte aller Punkte wird ausgelöscht.

	Realraum	**reziproker Raum**	
3d:	$\vec{a},\vec{b},\vec{c}$	$\tilde{a},\tilde{b},\tilde{c}$	$\vec{q} = h\tilde{a}+k\tilde{b}+l\tilde{c}$
2d:	$\vec{a},\vec{b},\lvert\vec{c}\rvert\to\infty$	$\tilde{a},\tilde{b},\lvert\tilde{c}\rvert\to 0$	$\vec{q} = h\tilde{a}+k\tilde{b}+\epsilon\tilde{c}$



Impulserhaltung nur in der Ebene der Oberfläche.

$$\vec{q}_\parallel = \vec{k}_{f\parallel} - \vec{k}_{i\parallel} = \vec{G}_\parallel$$

Senkrecht zur Oberfläche ist $\vec{k}_\perp$ nicht erhalten, d.h. $\vec{q}_\parallel$ kann beliebig gestreut werden.

Womit sollte man ein Experiment durchführen?

Kriterien:
- möglichst leicht, damit Energie nicht zu klein wird
- nicht mit Oberfläche reagierend

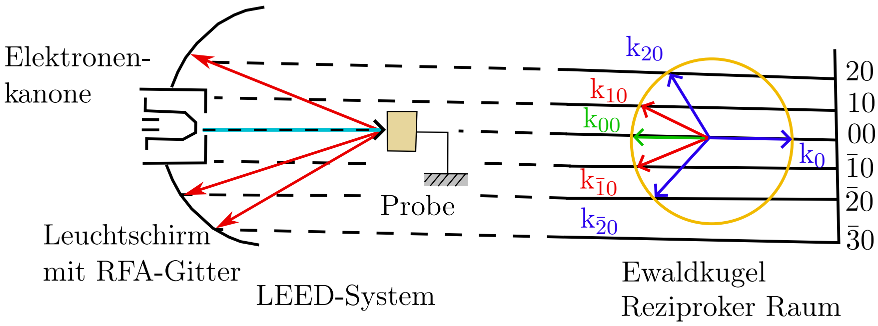
He-Atome $\rightarrow$ nur Streuung an der Oberfläche

Neutronen $\rightarrow$ keine Coulomb-WW da neutral; nur magnetische WW (Spin)

Elektronen $\rightarrow$ Eindringtiefe 2-3 Atomlagen

LEED (Low Energy Electron Diffraction)

↳ Strukturbestimmung mithilfe langsamer Elektronen
$E = 20 - 500\,\mathrm{eV}$, $\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = 0,05 - 0{,}3\,\mathrm{nm}$



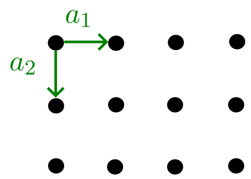
Was sieht man? → „Leuchtpunkt-Muster“ entspricht Projektion der Ewaldkugel. 00-Reflex sieht man i.A. nicht, da die Elektronenkanone davorsteht.

Wie kann man LEED-Bilder interpretieren (insb. Überstruktur erkennen)?
↳ Wir erinnern uns an die Überstruktur durch adsorbierte Atome:

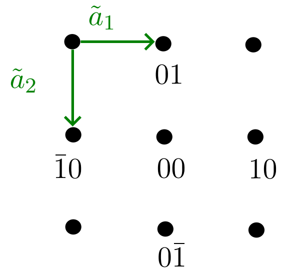
$$\left.\begin{array}{ll} \textbf{Realraum:} & \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{s}_1 \\ \vec{s}_2 \end{pmatrix} \\ \textbf{Reziproker Raum:} & \begin{pmatrix} \tilde{a}_1 \\ \tilde{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{t}_{11} & \tilde{t}_{12} \\ \tilde{t}_{21} & \tilde{t}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{s}_1 \\ \tilde{s}_2 \end{pmatrix} \end{array}\right\} \text{wobei } \tilde{t} = \left[t^{-1}\right]^{\intercal}, \text{ also invertiert und transponiert.}$$

$$\Rightarrow \quad \tilde{t}_{11} = \frac{t_{22}}{\det(t)} \qquad \tilde{t}_{12} = \frac{t_{21}}{\det(t)} \qquad \tilde{t}_{21} = \frac{t_{12}}{\det(t)} \qquad \tilde{t}_{22} = \frac{t_{11}}{\det(t)}$$

Beispiel 1:
simple cubic

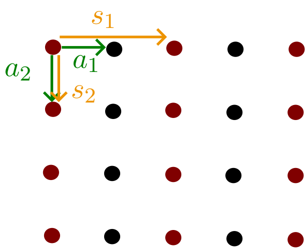


Realraum

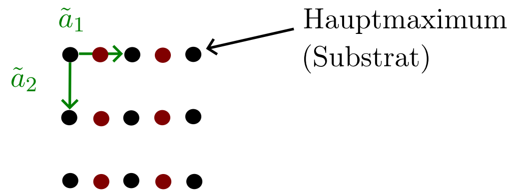


Rezip. LEED-Bild

Beispiel 2:
simple cubic mit reihenförmiger Überstruktur



(2x1)-Zelle

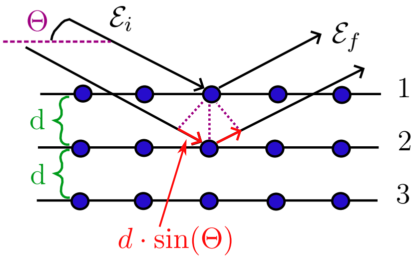


Die Nebenmaxima durch die Adsorbate sieht man nicht immer, aufgrund der Energieabhängigkeit von F. Kann man aber über t-Matrix ausrechnen.

$$\text{Hier:}\quad t = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \tilde{t} = \left[t^{-1}\right]^{\intercal} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{2}{2} \end{pmatrix}^{\intercal} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

LEED-IV

Potential $\xrightarrow{\text{beeinflusst}}$ Energie $\longrightarrow$ Formfaktor $\longrightarrow$ Intensität.



Gangunterschied: $n \cdot \lambda$

$2 \cdot d \sin(\Theta) = n \cdot \lambda$

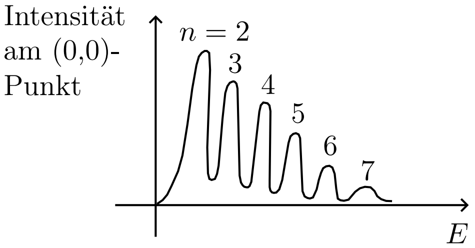
$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_f$

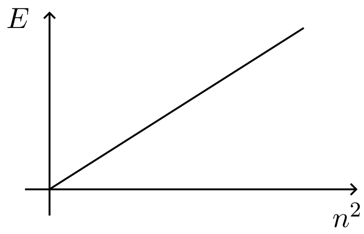
$E = E_{\text{kin}} + V = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$

$$\boxed{E = \frac{h^2}{8md^2 \sin^2(\Theta)} n^2 + V}$$

V: Inneres Potential
n: Ordnung

D.h. je mehr Schichten durchwandert werden, desto geringer die Intensität.





Vorteil: LEED-IV sehr genau: 0,05 Å in der Ebene (Atomabstand)
0,01 Å vertikal (Ebenenabstand)

Temperaturabhängigkeit

Intensität: $I = |\Psi|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2$

- $T = 0 \rightarrow$ Born-Oppenheimer-Näherung $\rightarrow$ Atomrümpfe bewegen sich nicht $\rightarrow \vec{r}$ nicht zeitabhängig (wie gehabt!)
- $T \neq 0$:

$$F_{\text{hkl}} = \Psi^{\text{EZ}}(\vec{q}, \vec{k}_i) = \sum_{j \in \text{EZ}} f_j(\vec{q}, \vec{k}_i) \exp(i\vec{q}\vec{r}_j(t)) \ , \ \ \vec{r}_j(t) = \vec{r}_{j0} + \vec{u}_j(t)$$

$$\rightarrow I = \underbrace{|F^0_{\text{hkl}}|^2}_{I_0} \cdot \underbrace{\exp(-\frac{1}{3}\langle u_j^2(t)\rangle \cdot |q|^2)}_{\text{Debye-Waller-Faktor}}$$

↳je größer q^2, desto kleiner der DWF

DWF = 1 (maximal), wenn $T = 0\,\text{K}$.

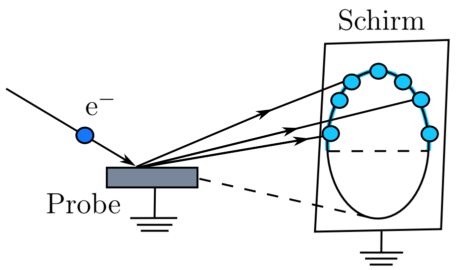
Mit $\vec{E} = \frac{3}{2} k_B T$ folgt: $\boxed{\text{DWF} \sim \exp\left(-\dfrac{\hbar^2 q^2 T}{M k_B \Theta_D^2}\right)}$

Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

↳ Kleiner Einfallswinkel[3], hohe Energie

Elektronenenergie: $10 - 50\,\mathrm{keV}$
(vgl. LEED: $10 - 300\,\mathrm{eV}$)

Streifender Einfall der Elektronen
→ geringe Eindringtiefe ($\sim 10\,\mathrm{nm}$),
hohe Oberflächenempfindlichkeit



Entstehung des Beugungsbildes:

- Die an der periodisch angeordneten Oberfläche elastisch gestreuten Elektronen mit ausreichend hoher Energie erzeugen auf dem Leuchtschirm Reflexe.
- Schnittpunkte der Ewaldkugel mit rezip. Gitterstangen bilden (Halb)Kreisbögen, die sogenannten Laue-Ringe.
- Kristallfehler erzeugen im Beugungsbild „Striche“ statt Punkte.

Vorteil: Beobachtung des Beugungsbildes während der Präparation (z.B. Aufdampfen) ermöglicht die Bestimmung und Optimierung der jeweiligen Präparationsparameter.

Nachteil: Hohe Energien führen zu großer Ewaldkugel, aber kleinen Streuwinkeln. Man kann also nur einen Ausschnitt der Ewaldkugel erkennen. Daher ist RHEED eher für qualitative Experimente geeignet, weniger für quantitative.

Genauigkeit: Lateral (in der Ebene): $\sim 0{,}01\,\text{Å}$
Vertikal: $\sim 0{,}05\,\text{Å}$

Eindringtiefe: $\sim 10\,\mathrm{nm}$ (vgl. LEED: $\sim 1\,\mathrm{nm}$)

Streuung thermischer Heliumatome (TEAS)

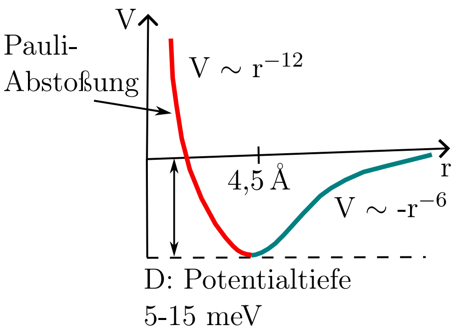
Thermal Energy Atom Scattering

↳ Statt Elektronen werden Heliumatome ($E_i \sim 5 - 15\,\mathrm{meV}$, $\lambda \sim$ Atomabstände) verwendet.

Aufgrund ihrer niedrigen Energie dringen die Heliumatome nicht in die Oberfläche, sondern begegnen nur der obersten Atomlage.
Welche Wechselwirkungen erfahren sie dabei?

[3]bedeutet: $< 5°$, also viel flacher als bei LEED

↳ Lennard-Jones-Potential (auch 6-12-Potential genannt)



- repulsiver Teil: Pauli-Abstoßung kommt vor allem durch Valenzelektronen zustande (→ Pauli-Prinzip)
  ↳ He-Atome können **nicht**...
  - in die Oberfläche eindringen,
  - mehrfach gestreut werden,
  - die Oberfläche beschädigen.
- attraktiver Teil: Van-der-Waals-Anziehung
  ⇒ hoher WW-Querschnitt: ~ 100 Å^2

TEAS ≙ 2d-Analogon zu Neutronenstreuung

3.5 Frühe Abbildungsmöglichkeiten im Realraum

1) Photoelektronenbeugung (PED)

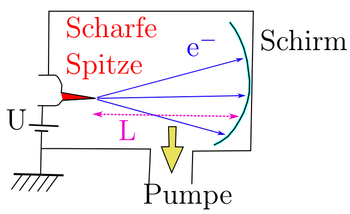
- Basiert auf Photoelektronenspektroskopie
- Interferenz der Wellenfunktion des Photoelektrons
- in Abhängigkeit von Emissionsrichtung und kinetischer Energie des Photoelektrons

2) Augerelektronenbeugung (AED)

- Prinzip: Augerelektronenspektroskopie
- Interferenz der Wellenfunktion des Auger-Elektrons
- in Abhängigkeit von Emissionsrichtung und E_{kin} des Auger-Elektrons

3) Feldemissionsmikroskop (FEM)

- Probe ist Spitze mit Radius $r = 10 - 100\,\text{nm}$
- Spannung: $U = 1 - 10\,\text{kV}$
- Vergrößerung $\sim \frac{L}{r}$, abgebildet wird die Kathodenspitze oder ggf. das, was auf ihr aufgedampft ist
  → Elektronen verlassen Spitze wegen hohem $\vec{E}$-Feld.
  Durch die Masse der Elektronen ist ihre transversale Impulskomponente nicht gut definiert
  → Verbesserung: FIM

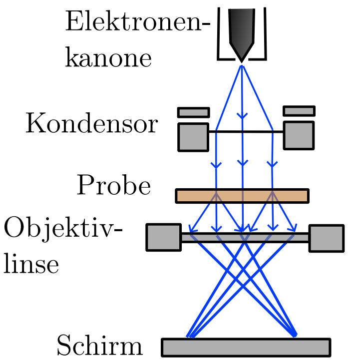


4) Feldionenmikroskop (FIM)

Aufbau wie FEM, aber bei Anwesenheit eines „Imaging Gas“ (z.B. He oder Ne bei 10^{-2} Pa).
↳ Durch die größere Masse der He^{+}-Ionen ist die transversale Impulskomponente der e^{-} wesentlich besser definiert. Dadurch entsteht eine atomare Auflösung von 2-3 Å.

Nachteile:
- Funktioniert nur mit W, Pt, Ir etc., da man eine leitende Spitze herstellen muss
- E-Feld-Einfluss; Imaging Gas notwendig

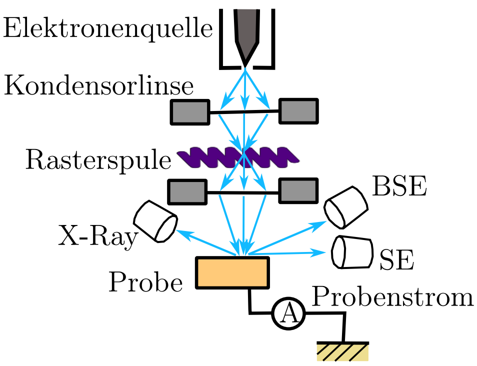
3.6 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)



- Funktionsweise analog zu optischem Mikroskop (hier jedoch magnetische Linsen)
- Elektronen mit $E_{\text{kin}} = 50 - 200\,\text{keV}$ **durchstrahlen** Probe
- Funktioniert nur mit dünnen Proben ($d = 100 - 1000\,\text{Å}$)
- Beugungslimit: $\dfrac{0,5\lambda}{\sin(\alpha)} \approx 2\,\text{Å}$
- Vorteil: gut zur Untersuchung von Grenzflächen verschiedener Materialien

Variante / Anwendung: „Scanning TEM“ (STEM), bei dem der Elektronenstrahl fein fokussiert wird und über die Probe gerastert wird.
↳ Energieverlust der Strahlelektronen wird aufgetragen. Auf diese Weise können Plasmonen, Auger-Elektronen etc. identifiziert werden.

3.7 Rasterelektronenmikroskop (SEM)



- Feiner Elektronenstrahl (1-10 keV) wird über Probe gerastert (Durchmesser 10-100 Å).
- Unterschied zu TEM: Probe wird nicht durchstrahlt. Gemessen werden Röntgenphotonen, zurückgestreute Elektronen (BSE) und / oder Auger-Elektronen / Sekundärelektronen (SE).
  ↳ Abbildung auf Bildschirm.
- Ist z.B. geeignet, um Defekte festzustellen, da der Neigungswinkel der Oberfläche die Sekundärelektronenemission beeinflusst.
- Intensität wird über Elektronenenergie aufgetragen

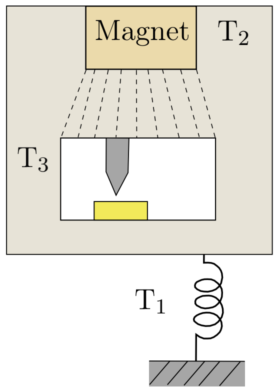
3.8 Rastertunnelmikroskop (STM)

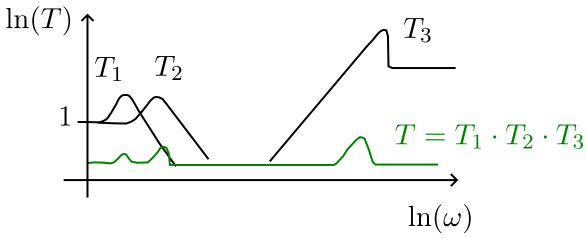
Messung von **Elektronenzustandsdichten** ermöglicht atomare Auflösung (lateral & vertikal), sodass z.B. Stufen erkennbar sind.

- Prinzip: Eine feine Metallspitze (Material: W, Pt, Au...) wird so nahe an eine **leitende** Oberfläche gebracht ($\leq 1\,\text{nm}$), sodass beim Anlegen einer Spannung ein Tunnelstrom fließt.

Dann wird die Spitze rasterförmig über die Oberfläche bewegt, während der Tunnelstrom durch einen elektronischen Regelkreis konstant gehalten wird. Der Abstand zwischen Spitze und Objekt kann dabei sehr genau (Picometer-Bereich) registriert werden.

- Mechanische Stabilität wichtig → wie können mechanische Vibrationen vermieden werden?
  ↳ Lösung: Mehrstufige Dämpfung, z.B. durch Kombination von Federaufhängungen und Wirbelstrombremsen.[4]
  T_1: pneumatische Dämpfung, $\omega_0 \sim 1\,\text{Hz}$, $Q \sim 1$
  T_2: Wirbelstrombremse, $\omega_0 \sim 3\,\text{Hz}$, $Q = 1$
  T_3: Transferfunktion des Mikroskops im Tunnelkontakt, $\omega_0 \approx 1 - 10\,\text{kHz}$
  Q: Dämpfungsverhältnis
  Transmissionskoeffizient: $T = T_1 \cdot T_2 \cdot T_3$
  ↳Resonanzfrequenz beim STM muss klein sein.





Der Piezo-Effekt

Piezo-Effekt: Legt man ein elektrisches Feld an Ferroelektrika an, kommt es zu einer Verformung.
Umgekehrt kommt es zu einer Änderung der elektrischen Polarisation (→ der Spannung) bei Festkörpern, wenn sie verformt werden.

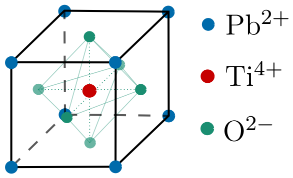
Dielektrische Verschiebungsdichte: $\vec{D} = \epsilon_0 \underbrace{\vec{E}}_{\text{E-Feld}} + \underbrace{\vec{P}}_{\text{elektr.Polarisation}} = \epsilon\epsilon_0 \vec{E}$

„Normale Materialien": $\vec{E} = 0 \Rightarrow \vec{P} = 0$
Ferroelektrika: $\vec{E} = 0 \Rightarrow \vec{P} = \vec{P}_0$ spontane Polarisation
Suszeptibilität: $\vec{\chi} \to -\vec{\chi} \Rightarrow \vec{P}_0 \to -\vec{P}_0$

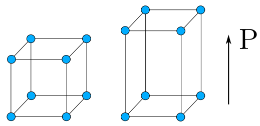
⇒ Für Systeme mit Inversionssymmetrie: $\vec{P} = -\vec{P}_0 \Rightarrow \vec{P}_0 = 0$.
Ferroelektrika verletzen die Inversionssymmetrie.

[4]Anmerkung des Skriptautors: Vollständig lassen die sich nicht vermeiden. Während meiner Masterarbeit musste ich feststellen, dass man mitunter eine Messung wegschmeißen konnte, nur weil währenddessen jemand zur Tür hereinkam.

Bsp. Perovskit: $BaTiO_3$ bzw. $PbTiO_3$



$T_C = 763\,\mathrm{K}$
$T > T_C$: kubisch
$T < T_C$: tetragonal
$|P_0| = 0{,}5\,\mathrm{C/m^2}$

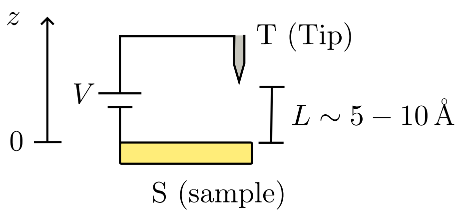


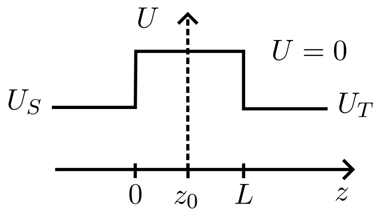
Verformung: $e = Z \cdot S + E \cdot d$

Z: mech. Spannung S: Elastizitätsmodul
E: E-Feld d: Piezo-Konstante

Was bedeutet dies für unser STM?
↳ Spitze ist an piezoaktivem Material befestigt.
Wenn $\vec{E} \parallel$ z-Achse: Querkontraktion $\approx$ 1-3 Å/V ,
Längsexpansion $\approx$ 2-6 Å/V
↳ Mittels kleiner Spannung kann man die Spitze präzise im pm-Bereich positionieren.

Tunneleffekt





$U_S = U_T = -U$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi$$

$$\hookrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi(z) + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z)$$

Ansatz: $\Psi(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz}$, $k = \dfrac{\sqrt{2m(E-U)}}{\hbar}$

Transmission nach Barriere: $\Psi^T = D \cdot e^{ikz}$

Tunnelstrom: $I \sim e^{2\sqrt{2m(U-E)}L/\hbar} = e^{-2\kappa \cdot L}$

Transmissionswahrscheinlichkeit: $T = \dfrac{I_t}{I_i} \approx T_0 \cdot e^{-2L\sqrt{2m(U-E)}/\hbar}$

bedeutet: $T = \dfrac{\text{Tunnelstrom}}{\text{einfallender Strom}}$

Tunnelmechanismus von

(...)

Bardeen-Modell[5]

Betrachte Probe (sample, S) und Spitze (tip, T) separat.

Probe: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_S(\vec{r})\right)\Psi^S(\vec{r}) = E^S\Psi^S(\vec{r})$

Spitze: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_T(\vec{r})\right)\Psi^T(\vec{r}) = E^T\Psi^T(\vec{r})$

Gesamtsystem: $H = H^S + H^T = -\frac{\hbar^2}{2s}\Delta + U_S(\vec{r}) + U_T(\vec{r})$
Gegenseitige Beeinflussung wird vernachlässigt.

Tunnelstrom wird mithilfe Störungsrechnung 1. Ordnung bestimmt → Man erhält die Tunnelmatrix $M_{\mu\nu}$:

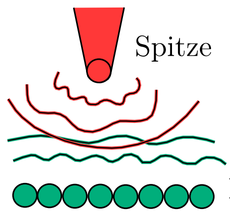
$M_{\mu\nu} = \langle\Psi_\nu^T|U_T|\Psi_\mu^S\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_\Sigma \left(\Psi_\nu^{T*}\vec{\nabla}\Psi_\mu^S - \Psi_\mu^S\vec{\nabla}\Psi_\nu^{T*}\right)$ $\quad$ Σ: Grenzfläche zwischen Spitze und Probe

↳ Überlapp der Wellenfunktionen in der Barriere → Tunnelstrom!

Tersoff-Hamann-Modell

Annahme: Spitze besteht aus einem einzelnen Atom mit s-Wellenfunktion am Ort $\vec{R}$.
Potential am Ort der Spitze ist ≈ 0.

Abstand zwischen Probe und Spitze: > 10 Å.



$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = -\Phi\Psi$ $\quad$ Φ: gesamte Austrittsarbeit

$\Rightarrow \nabla^2\Psi = \frac{2m}{\hbar^2}\Phi\Psi = \kappa^2\Psi$ $\quad$ $\kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar}$

Kugelwelle → man entwickelt mithilfe der Green-Funktion und erhält für die Tunnelmatrix:

$M_{\mu\nu}(\vec{R}_T) = -\frac{2m}{\kappa m}C\hbar^2\Psi_\mu^S(\vec{R})$

und für den Strom: $\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V} = A\cdot\rho^T\rho^S(\vec{R}_T, E_F^S + eV)$ $\quad$ ρ: Zustandsdichte

3.9 Rasterkraftmikroskop (AFM)

AFM → atomic force microscope
Problem beim Raster**tunnel**mikroskop war: Probe muss leitend sein.
↳ Unterschied beim Raster**kraft**mikroskop: Gemessen werden die Kräfte, die zwischen

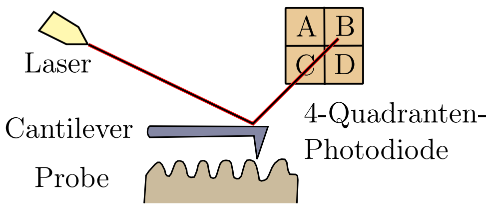
[5] Hier fragt Herr Wulfhekel manchmal, ob man John Bardeen kennt. Das war einer der Erfinder des Transistors, sowie einer der Entdecker der Supraleitfähigkeit. Für beides erhielt er einen Nobelpreis, und ist somit der einzige Mensch, der je zwei Nobelpreise in Physik bekam.

der abtastenden Spitze und der Oberfläche auftreten; dazu gehören:

- Pauli-Abstoßung
- Atombindungskräfte
- anziehende Van-der-Waals-Kraft
- elektrostatische Kräfte
- anziehende Kapillarkräfte

Somit lassen sich auch nichtleitende Proben untersuchen.
Weiterer Pluspunkt: funktioniert an der Luft (auch ohne Vakuum).

Aufbau:



- Cantilever: schwingender Stab (biegsam, mit Nanospitze)
- Biegung des Cantilevers wird durch Lichtzeigerdetektion gemessen → in welchem Quadranten trifft der Laserstrahl auf?
- Probe wird unter der Spitze bewegt

Messmodi:

1) Kontakt-Modus:

Spitze des Cantilevers berührt die Probe direkt. Entweder Abrastern der Probe, Messung der Verbiegung des Cantilevers → Spiegelung des Laserstrahls.
Oder (geregelter Fall): Verwendung eines Piezoelements, sodass die Auslenkung des Cantilevers, (d.h. die Kraft zwischen Spitze und Probe) gleich bleibt → Parameter des Regelkreises werden gemessen.

2) Dynamische Messung / Nicht-Kontakt-Modus:

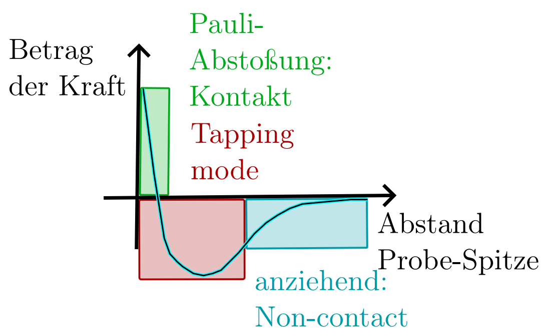
Cantilever wird mechanisch (z.B. durch Piezo-Element) zum Schwingen im nm-Bereich angeregt. Phasenverschiebung von 90° zwischen eigener und anregender Schwingung → Schwingende Kräfte zwischen Probe und Spitze führen zu Frequenzänderung, diese wird gemessen.

Typische Werte für $\omega_0 : \sim 150\,\text{kHz}$

$$U_{\text{pot}} = \frac{1}{2}k_0(z-z_0)^2 \quad , \quad F = k_0(z-z_0)$$

$$\omega_{\text{res}} = \sqrt{\frac{k_0+k'}{m}} = \sqrt{\frac{k_0+\frac{\partial F}{\partial z}}{m}}$$

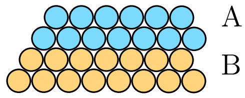
$$\approx \omega_0\left(1-\frac{1}{2}\frac{\partial F}{\partial z}\right)$$



Variante: **Tapping-Modus** → Schwingender Cantilever berührt jeweils kurz die Probe. Veränderte Amplitude und Frequenz werden gemessen.

4 Schichtwachstum

Ziel: Homogener Einkristall-Film aus Material A auf Material B.

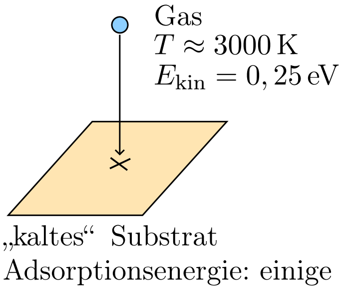


Molekularstrahlepitaxie: Adsorption aus der Gasphase.

Epitaxie: Kristallstruktur der aufwachsenden Schicht passt sich der des Substrats an.

Haftkoeffizient ≈ 1, kein Verdampfen von der OF.

Adsorptionsenergie (Kohäsionsenergie): einige eV bei Metallen



4.1 Homoepitaxie

Homoepitaxie = Schichtwachstum, bei dem Substrat und Schicht aus der gleichen Verbindung bestehen.

Würden die Gasmoleküle bei der Molekularstrahlepitaxie einfach an der nächstbesten Adsorptionsstelle haften bleiben, bekämen wir eine raue Oberfläche.
↳ Thermische Anregung: Adatom kann von einer Adsorptionsstelle zur nächsten „hoppen“ → **Oberflächendiffusion**

Mittlere quadratische Verschiebung:
$< \Delta r^2 >= \nu \cdot a^2 \cdot t = n^2 \cdot a$

ν: Sprungfrequenz
a: Sprungweite
n: Anzahl der „Hops“

Diffusionskoeffizient: $D = \dfrac{< \Delta r^2 >}{Z \cdot t} = \dfrac{\nu \cdot a^2}{Z}$

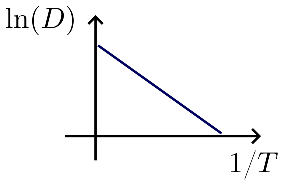
Anzahl nächste Nachbarn: $Z = \begin{cases} 2: \text{1d-Gitter} \\ 4: \text{2d quadr. Gitter} \\ 6: \text{2d hex. Gitter} \end{cases}$

Sprungfrequenz hat Arrhenius-Verhalten: $\nu = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_{diff}}{k_\mathrm{B} T}}$

ν_0: ca. 10^{12} Hz
E_{diff}: Energiebarrierenhöhe

$$\text{↳ } D = \frac{\nu a^2}{Z} = \underbrace{\frac{\nu_0 a^2}{Z}}_{D_0} \cdot e^{-\frac{E_{\text{diff}}}{k_\mathrm{B} T}}$$

$$= D_0 \cdot e^{-\frac{E_{diff}}{k_\mathrm{B} T}}$$



$$\boxed{\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{E_{\text{diff}}}{k_\mathrm{B}} \frac{1}{T}}$$

E_{diff} ist abhängig von... ($\sim 10\,\mathrm{meV} - 1\,\mathrm{eV}$)

- Anzahl der Bindungen, die gebrochen werden müssen
- Schmelztemperatur

D ist abhängig von...
- kristallographischer Anisotropie (Gitteraufbau)
- morphologischer Anisotropie (Stufen etc.)

Atomistische Mechanismen

1. Hopping-Mechanismus
2. Atom-Austausch-Mechanismus → auch bei Heteroepitaxie
3. Tunnelmechanismus → kleine Partikel, niedrige Potentialbarriere
4. Leerstellenmechanismus

Intralagen-Mechanismus → Diffusion von Adatomen auf den Terrassen

Interlagen-Transport → Diffusion von Adatomen über Stufenkanten

Clusterdiffusion-Mechanismen

(Cluster: Ansammlung von Atomen - von 3 bis zu mehreren 1000)

1. Sequentielle Verschiebung
2. Kantendiffusion
3. Verdampfen und Kondensation
4. Leapfrog-Mechanismus

Je größer der Cluster, desto weniger mobil ist er, und je höher ist seine Aktivierungsenergie.

Was passiert beim Aufdampfen unterhalb der kritischen Diffusionstemperatur?

z.B. CuAg(100) → Cu wird auf Ag aufgedampft; $T = 77\,\mathrm{K}$.

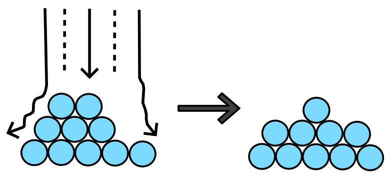
Thermische Diffusion eingefroren (ein Sprung innerhalb von 8 Jahren).

80 % der Energie werden bei der ersten Kollision an das Gitter übertragen; es entsteht kein 3d-Wachstum, sondern 2d-Wachstum; warum?

↳ Funneling (engl. funnel = Trichter; Trichtereffekt):

fcc- bzw. bcc-Struktur sorgt für „Abrutschen“ des Adsorbats und verhindert Überhänge.

↳ kein ideales, statistisches 3d-Wachstum



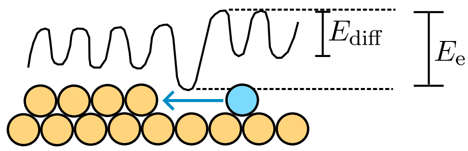
Was passiert an einer Stufe mit den Adatomen?

1) Atom trifft auf Stufenkante

E_{diff}: Diffusionsenergie / -barriere

E_e: Ehrlich-Energie

Stufenkante wirkt als Adatomsenke, sie fängt die Adatome auf. → Atom an Stufenkante: Koordination steigt, Atom wird stärker gebunden.



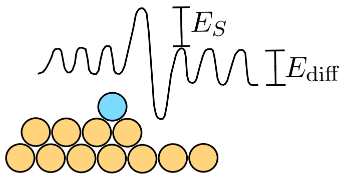
⇒ **Stufenwanderung**: $I(\Theta)$ =const. (I: Intensität, Θ: Bedeckung)

2) Diffusion über Abwärtsstufe

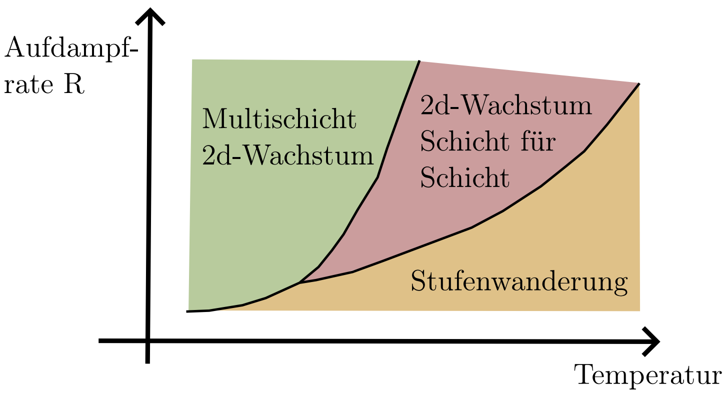
Bei Diffusion an Defekten kann es eine von E_{diff} verschiedene Barriere geben.

Hier: Bei Diffusion an einer Abwärtsstufe muss zusätzlich die Ehrlich-Schwöbel-Barriere E_S überwunden werden.

⇒ Reflexion von Adatomen. Hat zur Folge, dass Adsorbatlage nicht geschlossen werden kann, sondern nur Inseln bildet.



Bedeutet: Für Heteroepitaxie wollen wir keine bzw. niedrige Ehrlich-Schwöbel-Barriere.



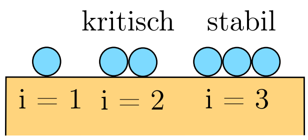
Diffusionslänge: $L = \sqrt{\langle(\Delta x)^2(t)\rangle} \sim e^{E_{\text{D}}/2k_{\text{B}}T}$

Bedeutet: L steigt mit T; bei ausreichender Temperatur können Atome ihre Insel verlassen und zum Substrat wandern.

4.2 Nukleation

Nukleation = Keimbildung:

Zwei oder mehr Atome auf benachbarten Gitterplätzen bilden einen Keim, der zu einer Insel wachsen kann.



„kritisch“: Größter Cluster, der nicht stabil ist (genaue Anzahl ist materialabhängig)

„stabil“: Cluster kann Adatome einfangen, analog zu Stufenkante.

Vgl. 3d: Wassertropfen im Wasserdampf

Freie Gibbs-Energie: $G = U - TS + pV$

Für Gas: $G = n \cdot \mu_g$

Für Tropfen im Gas:

$G_{gt} = (n - n_t) \cdot \mu_g + n_t \mu_t + 4\pi r^2 \sigma_t$

Differenz:

$\Delta G = G_{gt} - G = n_t \underbrace{(\mu_t - \mu_g)}_{-\Delta\mu} + 4\pi r^2 \sigma_t$

S: Entropie

T, p: konstant

n: Anzahl der Teilchen

μ: chem. Potential

Index g: Gas; Index t: Tropfen

r: Radius des Tropfens

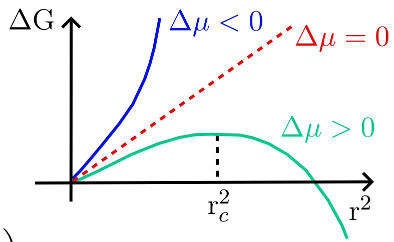
σ_t: OF-Spannung Tropfen

Mit $n_t = \frac{4\pi}{3} r^2 \cdot \frac{1}{V}$

(V: Teilchenvolumen in Flüssigkeit)

und $\Delta\mu = \mu_g - \mu_t$ folgt:

$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_t - \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta\mu$



Fazit:

- $\Delta\mu = \mu_g - \mu_t = k_{\mathrm{B}} T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)$; $p_s \hat{=}$ Sättigungsdampfdruck.
- Wird dieser überstiegen $\rightarrow \Delta\mu > 0$: Dampf übersättigt (löst mehr Wasser, obwohl Gleichgewichtspunkt bereits überschritten ist.)
- Höchste freie Gibbs-Energie bei kritischem Radius $r_c \rightarrow$ „kritischer Keim“

Analog gilt für 2d-Wachstum:

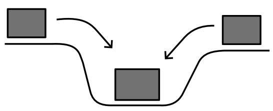
- Tropfen $\rightarrow$ Insel
- Gas $\rightarrow$ Adatome
- $\sigma_S \rightarrow \sigma_T$ (Stufenspannung)

Beispiel: Ag(111), $\Delta E \approx 500\,\mathrm{meV}$, $T = 300\,\mathrm{K}$.

$n_g = e^{-\frac{500\,\mathrm{meV}}{k_B T}} = e^{-\frac{500}{25}} = 2 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{ML}$

Bei einer typischen Aufdampfrate von $\sim$ 1 ML/s entsteht sehr schnell Übersättigung

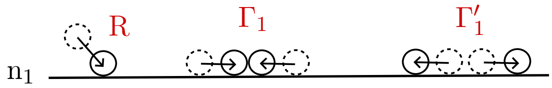
($\Delta\mu \gg 1$)



Keim

Kritischer Keim ist nur wenige Atome groß:
Bedeckung: $\Theta \le 0{,}05\,\mathrm{ML}$ (d.h. 5 % einer Monolage) genügen. Keim „saugt“ Adatome durch Diffusion an.

Inseldichte



$$\Gamma_j = \sigma_j D n_1 n_j - \delta_{j+1} n_{j+1}$$

R: Aufdampfrate
Γ: „Dimer bildet sich“-Rate
Γ': „Dimer zerbricht in einzelne Atome“-Rate
σ: Einfangsquerschnitt
D: Diffusionskoeffizient
δ: Zerfallsquerschnitt
Index: Auf wie viele Atome trifft das Einzelatom?

Was für eine Entstehungsrate haben die Inseln dann?

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} \sim R - 2\Gamma_1 + \Gamma_1'$$

Warum Vorfaktor 2?
↳ 2 Adatome „verschwinden“. Anders bei Zerfall: nur eines geht weg

⇒ **Allgemeine Form:**

$j = 1$: $\quad \frac{\mathrm{d}n_1}{\mathrm{d}t} = R - 2\Gamma_1 - \sum\limits_{j=2} \Gamma_j$

$j \ge 2$: $\quad \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} = \Gamma_{j-1} - \Gamma_j$

Annahme: Oberhalb kritischer Clustergröße i^* zerfällt Cluster nicht mehr:
$j > i^* \Rightarrow \delta_j \to 0$, stabile Insel.

Von i^* hängt auch die Inseldichte (Inseln pro Fläche) ab:

$$\frac{n_x}{n_0} \sim R^{\mathcal{X}} \cdot \exp\left(\frac{iE_{\text{diff}} + E_i}{(i+2)k_\mathrm{B}T}\right) \quad \text{mit} \quad \mathcal{X} = \frac{i}{i+2}$$

4.3 Inselformen

Inselform hängt vom Verhältnis zwischen Diffusion auf der Terrasse und entlang der Stufe ab.

$$\text{Diffusion entlang des Inselrands:} \begin{cases} \text{langsam: Verästelte Inseln} \\ \text{schnell: Kompakte Inseln} \end{cases}$$

Sonderfall: (110)-OF haben so gut wie immer quadratische Inseln, da Glättung durch Randdiffusion schneller als Aufrauung durch hinzukommende Atome.

Fraktale bzw. verästelte Inseln: Adatom trifft häufiger auf Inselrand. → Fraktale Inseln haben mehr Kinks, daher niedrigere Schwöbel-Ehrlich-Barriere.

Höhere Temperatur → höhere Diffusion → andere Formen:

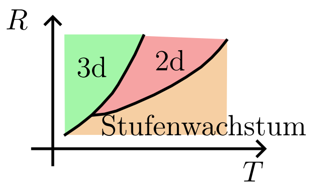
$\boxed{T_{\text{niedrig}}}$ Fraktale → Dreiecke → Sterne → Hexagone (Gleichgewichtsform) $\boxed{T_{\text{hoch}}}$

Grund: Unterschiedlich schnelle Diffusion sorgt für unterschiedlich schnelles Wachstum der Kanten

4.4 Wachstumsmanipulation

↳ Wie kann man für 2d-Wachstum sorgen?

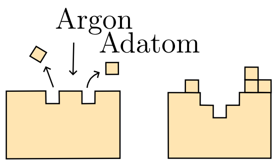
1) Temperatur



↳ beeinflusst **Diffusion** und damit Aufdampfrate R

(→ Welche Art von Wachstum)

2) Keimbildung durch Ionenbeschuss



Erzeugung verschiedener Defekte durch Ionenbeschuss. Pro Atom mit 1 keV werden $1-5$ Atome abgetragen → Adatome werden erzeugt, Ionenbeschuss führt also zu hoher Keimdichte.

3) „Surfactant“-assistiertes Wachstum

(surfactant = surface active agent = grenzflächenaktive Substanz)

↳ Durch Zugabe eines Katalysators wird Ehrlich-Schwöbel-Barriere gesenkt. Dadurch entsteht 2d- statt 3d-Wachstum.
Bedingung: Surfactant sollte „aufschwimmen“, also nicht in die wachsende Schicht eingebaut werden. Dies wird durch die Verwendung von Atomen ermöglicht, die untereinander eine verhältnismäßig geringe Bindungsenergie besitzen:

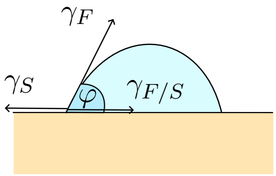
$E_{AA} > E_{AS} \gg E_{SS}$

A: Adsorbat- und Substrat
S: Surfactant

4.5 Heteroepitaxie

Auf einem Substrat soll ein dünner Film aufgebracht werden. Allerdings nicht irgendwie - das Ergebnis wäre ein rauer Film mit lokal stark fluktuierender Dicke. → Thermische Behandlung „glättet“ durch erhöhte Diffusion.

Genaue Wachstumsart hängt dann von Oberflächenspannung (= Energie pro Einheitsfläche bzw. Kraft pro Grenzlänge) ab.



φ: Kontaktwinkel

Oberflächenspannung...

...des Substrats: γ_S

...des Films: γ_F

...an der Grenzfläche: $\gamma_{F/S}$

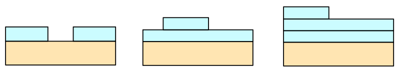
$\gamma_S = \gamma_{F/S} + \gamma_F \cdot \cos(\phi)$

Was für eine Wachstumsart bekommt man?

- $\gamma_S \geq \gamma_{F/S} + \gamma_F$: Lage-für-Lage-Wachstum (Frank-van-der-Merwe)
- $\gamma_S < \gamma_{F/S} + \gamma_F$: Insel-Wachstum (Volmer-Weber)

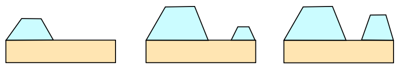
Frank-van-der-Merve-Wachstum

Lage für Lage, benetzend (d.h. kleiner Kontaktwinkel ϕ).
Inselbildung wäre energetisch ungünstig, da sie die Oberfläche vergrößern würde.



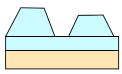
Volmer-Weber-Wachstum

Inselbildung, nicht benetzend.
Energetisch günstiger, nur eine kleine Fläche des Substrats zu bedecken. Inseln behalten ihre Form während des Wachstums bei.



Stranski-Krastanov-Wachstum

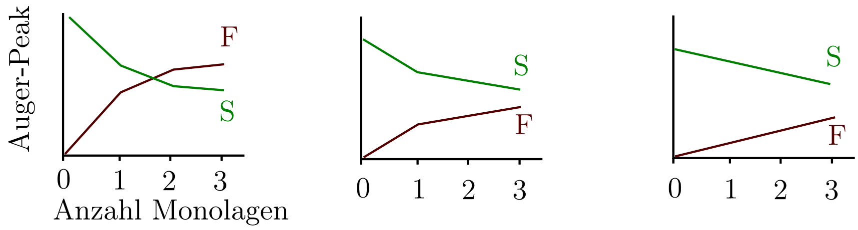
Mischform: Erst Monolagen, dann Inseln. Tritt auf, wenn sich Verspannungen in den ersten Schichten befinden, oder wenn sich an der Grenzfläche eine Legierung aus Film- und Substratmaterial bildet.



Wie erkennt man, um welchen Wachstumsmodus es sich handelt?

- RHEED $\rightarrow$ empfindlich auf Rauigkeit der Oberfläche; man betrachtet meist die Intensität von (0,0)
- Direkte Abbildung der Morphologie $\rightarrow$ Inselhöhen und Anzahl der Lagen (z.B. mit STM)
- Abschwächung des Substratsignals bei XPS oder Auger-Spektroskopie (nur Heteroepitaxie)

F: Film
S: Substrat

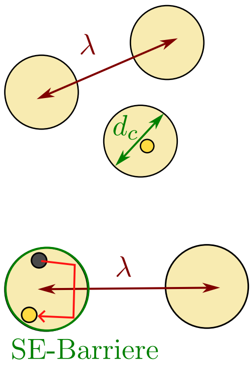


1) Schicht für Schicht / Frank-van-der-Merve

2) Schicht + Insel / Stranski-Krastanov

3) Inselwachstum / Volmer-Weber

Wann entsteht 2d- oder 3d-Wachstum?



λ: typischer Inselabstand bei Nukleation

d_c: kritischer Inseldurchmesser, bei dem 2. Lage nukleiert

•: Keim 2. Lage

- $d_c > \lambda$: Erst Koaleszenz (Zusammenwachsen) der Inseln, dann Nukleation der nächsten Lage
  ↳ 2d-Wachstum
- $d_c < \lambda$: Nukleation der nächsten Lage vor Koaleszenz → 3d-Wachstum

λ ist die Distanz, die die Adatome im Mittal diffundieren, bis sie einen neuen Keim bilden. Ist die Ehrlich-Schwöbel-Barriere > 0, so wird der mittlere Weg der Adatome auf einer Insel $> \lambda \Rightarrow d_c < \lambda \Rightarrow$ 3d-Wachstum.

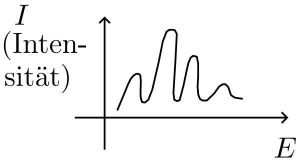
Will man 2d-Wachstum → Wachstumsmanipulation (siehe Unterabschnitt 4.4).

Verspannungseffekte bei der Heteroepitaxie

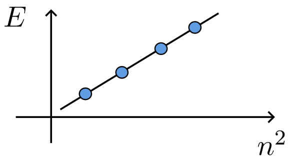
Gitterkonstante des Substrats (a) und des Films (b) sind für gewöhnlich unterschiedlich

↳ Gitterfehlpass: $f = \frac{b-a}{a}$

- Beim Aufwachsen kommt es zu Verspannung des Films, die entstehende Verspannungsenergie kann als Grenzflächenenergie behandelt werden.
- Übergang von 2d- zu 3d-Wachstum: Stranski-Krastanov
  ↳ Meist unerwünscht, da e^- an Versetzungen gestreut / gebeugt werden.
  ↳ Kann aber auch erwünscht sein, z.B. beim Bau eines quantum well.
- Mit LEED-IV lässt sich der Abstand der Lagen messen, denn durch die Verspannungen ist dieser nicht überall gleich.

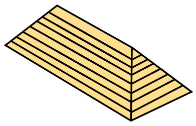


$\Rightarrow$



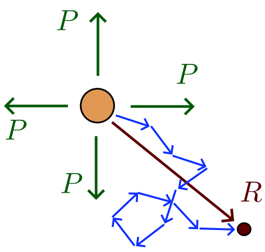
$$E = \frac{h^2}{8md^2 \sin^2(\Theta)} n^2 + V$$

- RHEED: Verbreiterung der Spots, wenn Versetzung vorliegt. Wenn Gitterabstand von S und F **in Ebene** gleich, und nur beim vertikalen Abstand abweichend, zählt das nicht als Defekt.
- Verspannungseffekte können zur Bildung von Hut-Clustern (dt. Dach-Clustern) führen.



4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

1) Brownsche Bewegung (2d)

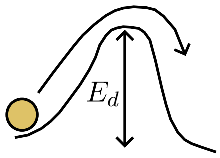


P: Sprungkonstante zum nächsten Gitterplatz (in einer gewissen Zeit)

Diffusionskonstante:

$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{k_B T}}$

Je kleiner die Insel, desto größer ist D_0.



(Diffusionsbarriere)

- Random walk: Bewegung wird in einzelne Schritte unterteilt $(t_0, t_1, t_2 \ldots t_n)$
- Schritt: $(\Delta x_i, \Delta y_i) = (x(t_i) - x(t_{i-1}), y(t_i) - y(t_{i-1}))$
- Distanz vom Startpunkt: $$\begin{aligned} R^2 &= (\Delta x_1 + \Delta x_2 + \ldots + \Delta x_n)^2 + (\Delta y_1 + \Delta y_2 + \ldots + \Delta y_n)^2 \\ &= \underbrace{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \ldots + \Delta x_n^2 + \Delta y_1^2 + \Delta y_2^2 + \ldots + \Delta y_n^2}_{\text{positive Terme}} \\ &\quad \underbrace{+2\Delta x_1 \Delta x_2 + \ldots + 2\Delta x_{n-1}\Delta x_n + 2\Delta y_1 \Delta y_2 + \ldots + 2\Delta y_{n-1}\Delta y_n}_{\text{positive und negative Terme; heben sich im therm. GG weg} \to 0} \end{aligned}$$

$$R^2 = N \cdot \left(\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle\right)$$

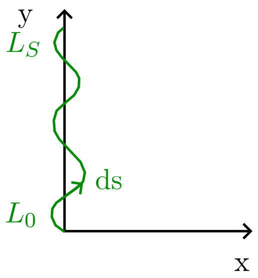
$$\Rightarrow R = \sqrt{N} \cdot \sqrt{\text{rms}^6} \qquad \text{mit} \qquad \sqrt{\text{rms}} = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle} = \begin{cases} \sqrt{4D\Delta t} & \text{(2d)} \\ \sqrt{2D\Delta t} & \text{(1d)} \end{cases}$$

Bedeutet: Distanz wächst wurzelförmig: $|R| \sim \sqrt{t}$ $\qquad$ t: Gesamtzeit

2) Stufenfluktuation

Gemeint sind die örtlichen und zeitlichen Fluktuationen von „geraden" Stufen, wie sie z.B. bei Vizinalflächen auftreten.

[6] rms: root mean square; quadratischer Mittelwert



β: Stufenspannung [J/m]; „Steifheit“ der Stufe

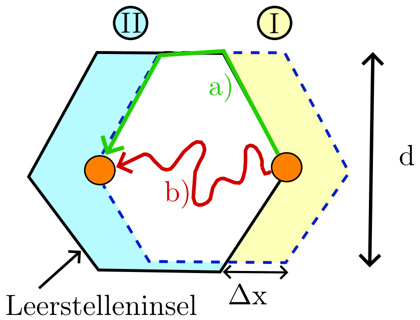
$$\Delta E = \beta \int_0^{L_S} \mathrm{d}s(-L_0) \approx \beta \int_0^{L_0} \left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}\right)^2 \mathrm{d}y$$

Ansatz: Fourier-Zerlegung; pro Fourierkomponente $\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T$.

Fazit: $\langle x(y) - x(y') \rangle = \frac{k_\mathrm{B}T}{\beta}|y - y'|$

↳ Einsteinsche Diffusion: $|\Delta x| \sim \sqrt{\Delta y}$

3) Inseldiffusion



Gleichgewichtsform wird durch die Wulff-Konstruktion gegeben, d.h. die geschlossene Stufe mit minimaler Gesamtenergie (hexagonal). Bedeutet: Kurve aus freier Energie pro Flächeneinheit.

Thermische Fluktuation der Form (Stufenkante) führt zur Diffusion der Insel.

Wir erinnern uns an die Einstein-Diffusion: $\left\langle \Delta x^2 \right\rangle = 2D\Delta t$

Bewegung der Insel entsteht durch Diffusion der Atome

$$\Rightarrow \underbrace{\underbrace{d \cdot \delta x}_{\text{Fläche, die bewegt wird}} \cdot \underbrace{n_t}_{\text{Atome pro Fläche}}}_{\text{Gesamtzahl der bewegten Atome}} = \underbrace{\sqrt{N(\delta t)}}_{\text{Anzahl der bewegten Atome im thermodyn. Mittelwert}}$$

$$N(\delta t) = N_0 \frac{\delta t}{\tau}$$

$$\Rightarrow \delta x^2 = \frac{N(\delta t)}{(\mathrm{d}n_t)^2} = \frac{N_0 \delta t}{\tau \mathrm{d}^2 n_t^2}$$

d: Durchmesser
δx: Verschiebung (Strecke)
N_0: Zahl der Atome, die sich gleichzeitig bewegen
δt: Zeitintervall
τ: Zeit, die ein Atom für den Weg braucht

Wie kommen die Atome von I nach II?

a) Randdiffusion entlang der Stufe: $N_0 \sim \rho_{St} \cdot d$

$\tau \sim \frac{d^2}{D_{St}}$

$\Rightarrow \delta x^2 \sim \frac{1}{d^3}$

ρ_{St}: Dichte der Stufenatome

d: Länge der Stufe

D_{St}: Diffusionskonstante entlang der Stufe

b) Terrassendiffusion: $N_0 \sim \rho_t \cdot d^2$

$\tau \sim \frac{d^2}{D_t}$

$\Rightarrow \delta x^2 \sim \frac{1}{d^2}$

ρ_t: Anzahldichte der Atome

d^2: Fläche der Terrasse

D_t: Diffusionskonstante entlang der Terrasse

$\Rightarrow$ Kleine Inseln legen einen größeren Weg zurück (δx), aber die d-Abhängigkeit ist unterschiedlich für die Fälle a) und b).

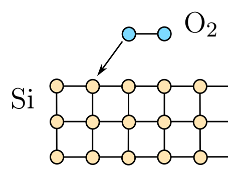
5 Oberflächenchemie

5.1 Adsorption

⚠ Unterschied:

Absorption: Eindringen von Stoffen in das Innere des Festkörpers

Adsorption: Anreicherung von Gasen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche



Physiosorption $\rightarrow$ Adsorption ohne chemische Reaktion.

Bindung nur über schwache Kräfte (<0,5 eV), z.B. über Van-der-Waals-Wechselwirkung oder Dipolmomente.

Beispiele: Ar/Cu(111), He^3/C $\Rightarrow$ Für Moleküle funktioniert Physiosorption also auch

Kondensation $\rightarrow$ Physiosorption von dickeren Schichten (dicker: $>$ 1 ML).

Üblicherweise $T_{\text{Physio}} > T_{\text{Kondensation}}$

Chemisorption $\rightarrow$ Eine chemische Bindung entsteht, $E >$ 0,5 eV, Moleküle werden dazu oft aufgespalten.

Beispiele: O_2/Pt(111) $\rightarrow$ 2 O/Pt(111)

Ohne Aufspalten: Physiosorption entsteht

Segregation $\rightarrow$ Adsorption gefolgt von Diffusion in die Tiefe.

↳ H_2 spaltet an der Pd-Oberfläche auf in 2 H.
H diffundiert ins Innere von Pd.
Anwendung: Wasserstoffspeicher. Jedes Pd bindet bis zu 2 H-Atome.

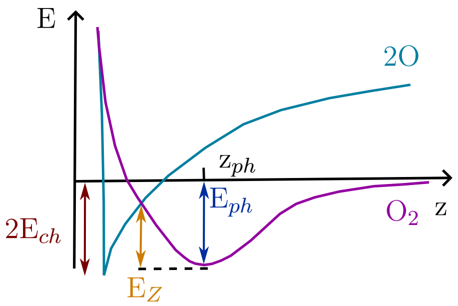
Verbindungsbildung

Al_2O_3: kaum Diffusion von O_2 → Passivierungsschicht

Fe_2O_3: mehr Diffusion → tiefere „Rost“schichten

Anwendung: Gassensor
z.B. $CO + O \rightarrow CO_2$:
Sauerstoff adsorbiert auf HL-Oberfläche: $O_2 \rightarrow 2\,O$. CO trifft auf Oberfläche.
Adsorptionsplätze liegen energetisch unter Fermi-Niveau.
↳ O nimmt e^- aus HL auf und ist somit negativ geladen.
↳ Ladungsträgerdichte wird gesenkt → Bandverbiegung.

5.2 Adsorptionskinetik



Hier: $O_2/Pt(111)$

Lenard-Jones-Potential

z: Abstand zur Oberfläche

E_{ph}: Physisorptionsenergie

E_{ch}: Chemisorptionsenergie; $E_{ch} > E_{ph}$

E_Z (oft auch E_A): Aktivierungsenergie

Einfallender Fluss: $\Phi_{\text{Ein}} = \frac{\mathrm{d}N_{\text{Ein}}}{\mathrm{d}A \cdot \mathrm{d}t} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot mk_BT}}$

Adsorptionsrate: $\Phi_{\text{ads}} = s \cdot \Phi_{\text{Ein}}$ (Teilchen pro Fläche und Zeit)

Haftkoeffizient: $s = \frac{e^{-E_A/k_BT}}{e^{-E_{ph}/k_BT}} < 1\,;$ auch: $s = f(\Theta)e^{-E_A/k_BT}$ (Θ: Bedeckung)

- Was passiert jetzt wann?
  1) $k_BT \ll E_{ph}, E_z$: Physisorption
  2) $k_BT > E_z$, $k_BT < E_{ph}$: Chemische Dissoziation
  3) $k_BT > E_{ph}$: Desorption

- Wovon hängt der Haftkoeffizient ab?
  ↳ Es gibt N_0 Adsorptionsplätze, N ist die Anzahl der besetzten.
  Bedeckung $\Theta = \frac{N}{N_0}$; wenn $\Theta = 1$ (eine Monolage), findet keine Adsorption mehr statt $\Rightarrow s = 0$.
  ↳ Es gilt zu unterscheiden:
  Betrachten wir eine einfache Adsorption:
  $s = s_0(1-\Theta) \quad \Rightarrow \quad \Phi_{ads} = s \cdot \Phi_{ein} = s = s_0(1-\Theta) \cdot \Phi_{ein},$
  oder eine dissoziative Adsorption (z.B. H_2): Moleküle müssen erst in zwei einzelne Atome aufspalten, und damit benötigt man jeweils nicht einen Adsorptionsplatz,

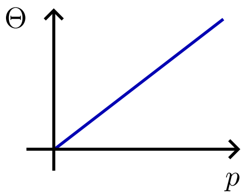
sondern zwei:

$s = s_0(1-\Theta)^2 \quad \Rightarrow \quad \Phi_{ads} = s_0(1-\Theta)^2 \cdot \Phi_{ein}.$

Adsorptionsisothermen

↳ Relation zwischen Bedeckung Θ und Gasdruck p bei fester Temperatur T.

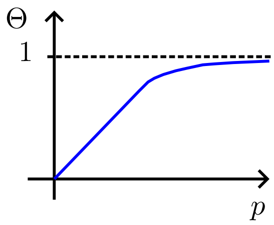
a) Henry-Isotherme



$\Theta = \kappa \cdot p \quad , \quad \kappa =$ Haftkoeffizient

Sieht man häufig bei $\Theta \ll 1$, also bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden.

b) Langmuir-Isotherme

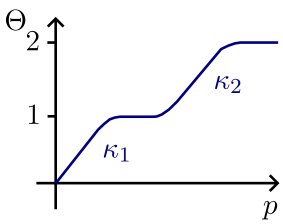


$\Theta_{\max} = 1\mathrm{ML} \qquad \Theta = \frac{\kappa p}{\kappa' + \kappa \cdot p}$

Annahmen dafür:

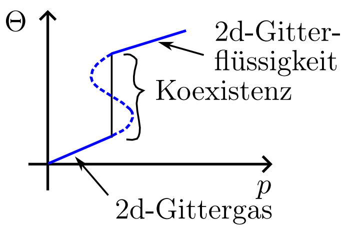
- lokale Adsorption
- keine WW zwischen Adsorbaten (harte Kugeln)
- jeder Platz nur einfach besetzt (nur eine Lage)

c) Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme



Mehrschichtadsorption

d) Hill-de-Boer-Isotherme



→ bei VdW-Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen

Kisliuk-Modell:

Wenn sich ein physisorbiertes Molekül über einem freien Adsorptionsplatz („intrinsischer Vorläufer“; extrinsisch wäre besetzt) befindet, wird es entweder...

	intrinsisch / frei → Wahrsch.	extrinsisch / besetzt → Wahrsch.
...adsorbieren	P_a	$P'_a = 0$
...desorbieren	P_b	P'_b
...weiterwandern	$P_c = 1 - P_a - P_b$	$P'_c = 1 - P'_b$

Haftkoeffizient: $s = s_0 \cdot \left(1 + K' \cdot \frac{\Theta}{1-\Theta}\right)^{-1}$ mit dem Kisliuk-Parameter $K' = \frac{P'_b}{P_a + P_b}$

↳ $K' = 0$: $s = s_0 =$const., $P'_b = 0$
$K' = 1$: $s = s_0(1-\Theta)$, Langmuir-Adsorption
$K' \gg 1$: P'_b hoch, P_a und P_b niedrig

s sinkt, wenn T erhöht wird.

Einfallender Fluss: $\Phi_{Ein} = I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ I: Dosis („Druck mal Zeit")

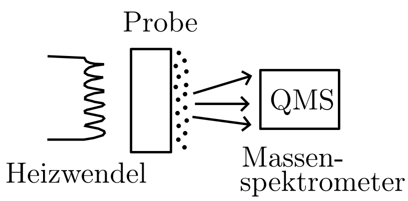
Einheit: L (Langmuir); $1\,\mathrm{L} = 133\,\mathrm{Pa} \cdot 10^{-6}\,\mathrm{s} = 1{,}33\,\mathrm{mbar} \cdot 10^{-6}\,\mathrm{s}$

Bei $s = 1$: 1 L entspricht Bedeckung mit einer Monolage

5.3 Desorption

↳ Umkehrprozess zur Sorption.
Das Atom / Molekül verlässt die Oberfläche des Festkörpers. Dies kann z.B. durch thermische, optische oder elektrische Anregung geschehen.

Thermische Desorptionsspektroskopie



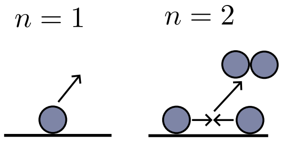
lineare Temperaturrampe: $T(t) = T_0 + a \cdot t$

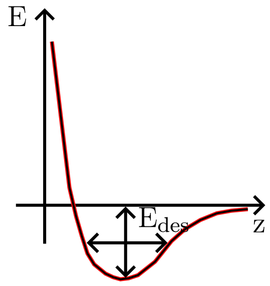
a: Heizrate

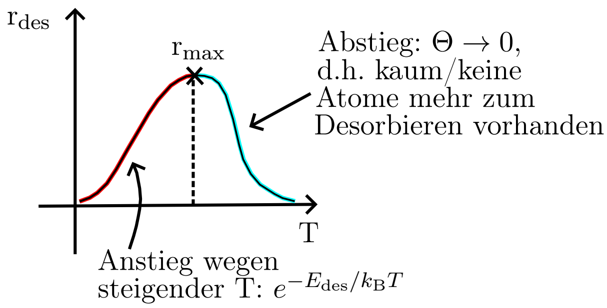
Desorptionsrate: $r_{\mathrm{des}} = \underbrace{-\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}}_{\text{minus, weil Umkehrprozess zur Adsorption}} = \Theta^n \nu_0 e^{-E_{\mathrm{des}}/k_{\mathrm{B}}T}$

(Polanyi-Wigner-Gleichung)

Θ: Bedeckung
Θ^n bedeutet: n-atomiges Molekül als Adsorbat
ν_0: Versuchsfrequenz, mit der das Adsorbat versucht zu desorbieren
E_{des}: Desorptionsbarriere







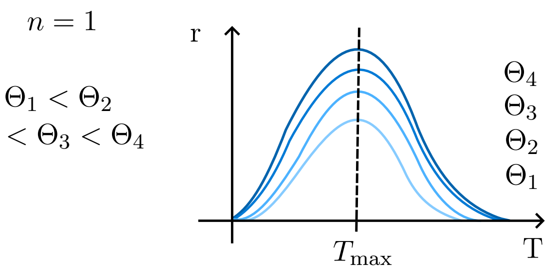
Bei welcher Temperatur liegt nun das Maximum von $r_{\mathrm{des}} = -\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}t}$?

↳ Nochmal ableiten: $\frac{\mathrm{d}r(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}^2\Theta}{\mathrm{d}t^2} \stackrel{!}{=} 0$

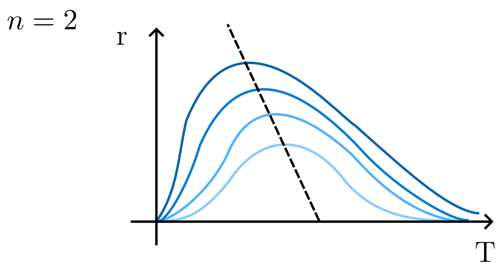
bzw. für $n = 2$: $\frac{\mathrm{d}^2\Theta^2}{\mathrm{d}t^2} \stackrel{!}{=} 0$

Fazit: $n = 1$: T_{max} hängt nicht von Θ ab.

$n = 2$: T_{max} hängt von der Bedeckung Θ ab: $\Theta \nearrow T_{\mathrm{max}} \searrow$



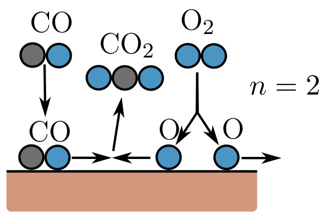
Peak immer beim gleichen T_{max}



Unterschiedl. T_{max} für verschied. Θ

5.4 Katalyse

- **Ammoniaksynthese:** $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $\Delta H > 0$ (endotherm)
  ↳ Stickstoff aus Luft, Wasserstoff aus Industrie. In Eisendruckbehälter geben, heizen.
  $p > 200 - 500\,\text{bar}$, $T \sim 450 - 600\,°\text{C}$ → stark endotherm
  Katalysator: z.B. Fe, Ir, Os, Rn, Re
  Was passiert?
  - N_2, H_2 adsorbieren auf Oberfläche.
  - Dissoziation[7] → für Chemisorption müssen N_2, H_2 zu 2N, 2H zerfallen
  - Reagieren miteinander → NH_3 desorbiert
- **Methansynthese:** $3\,H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$
  Katalysator: Ru, Fe, Co, Ni
  oder $3\,H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2$
  Katalysator: Pt
- Unterscheidung:
  1) homogene Katalyse (Gas-Gas)
  2) heterogene Katalyse (Gas-Feststoff)
- **Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus**
  ↳ Alle Reaktionspartner werden an der Oberfläche adsorbiert



Beispiel: $CO \rightarrow CO_{ad}$
$O_2 \rightarrow 2\,O_{ad}$
$CO_{ad} + O_{ad} \rightarrow CO_2$
Katalysator: Pt, Pb

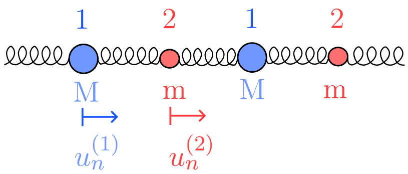
- **Eley-Rideal-Mechanismus** (selten)
  Nur ein Reaktionspartner wird adsorbiert, der andere kommt aus der Gasphase hinzu.
  Beispiel: Wasserstoff-Deuterium-Austausch

5.5 Phononen

- Was ist nochmal ein Phonon?
  ↳ Ein Quasiteilchen, das die Gitterschwingung eines Festkörpers beschreibt.
- Und was ist nochmal ein Quasiteilchen?
  ↳ Eine Anregung des Vielteilchensystems, die eine Dispersionsrelation (Energie-Impuls-Beziehung) besitzt, obwohl es sich nicht um ein Teilchen handelt.
  Beispiele: „Löcher“ im Halbleiter, Cooper-Paare, Exzitonen oder eben Phononen.

[7] Siehe Unterabschnitt 5.2: Für Dissoziation muss E_Z überwunden werden → Physisorption wird zu Chemisorption!

Betrachten wir unser Gitter als lineare Kette mit zweiatomiger Basis, gekoppelt durch ideale Federn:



Auslenkungen: $u_n = u_0 \cdot e^{i(kx-\omega t)}$
Federkonstante: f
Bewegungsgleichung (für $u_n^{(1)}$):
$M\ddot{u}_n^{(1)} = f(u_n^{(2)} - u_n^{(1)}) - f(u_n^{(1)} - u_{n-1}^{(2)})$

Analog für $u_n^{(2)}$. Es folgt daraus:

$$\omega^2_{\pm} = \frac{f}{Mm}\left[(M+m) \pm \sqrt{(M+m)^2 - 2mM(1-\cos(ka))}\right]$$

-: akustische Mode
+: optische Mode

So weit nichts Neues. Nun betrachten wir allerdings eine Oberfläche, d.h. die Atomkette kann nicht unendlich sein!

↳ Halbunendlicher Kristall / endlicher Kristall:
komplexer Wellenvektor $\tilde{k} = k_{\text{Re}} + ik_{\text{Im}}$

↳ Reelles ω entsteht nur, wenn $k_{\text{Re}} \cdot a = 0$ oder $k_{\text{Re}} \cdot a = \pi$ (1. BZ)

Lösung: $\sqrt{2f/M} < \omega < \sqrt{2f/m}$

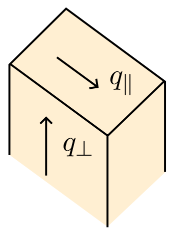
Oberflächenphononen befinden sich zwischen den akustischen und optischen Phononen, also in der Bandlücke.

Wie viele Moden gibt es? → $\omega(k)$ können entartet sein. Elementarzelle besitzt N Atome → Es gibt 3N Moden.[8]

↳ • 3 akustische Moden (1 longitudinal, 2 transversal)
• 3N-3 optische Moden (N-1 longitudinal, 2N-2 transversal)

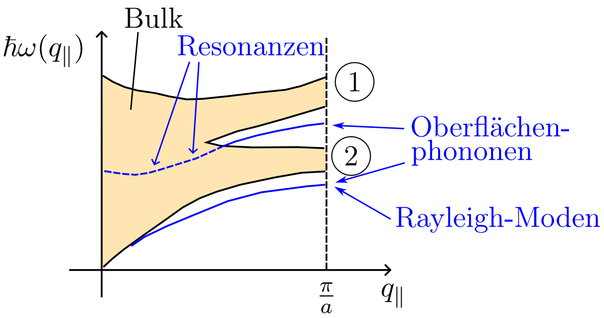
Was man sich zum Thema Oberflächenphononen noch merken sollte:

- Phononen = „Schwingungsenergiequantum“ → Anregung des Oberflächengitters; wird durch inelastische Streuprozesse (Stoß durch e^- bzw. Photon) zu- oder abgeführt. Gehört zu den Bosonen.
- Keine Periodizität senkrecht zur Oberfläche: $q_{\parallel}$ ist an OF wohldefiniert, $q_{\perp}$ nicht → lokalisierte Oberflächenanregungen
- Rekonstruktion & Relaxation ändern Schwingungseigenschaften
- Molekülschwingungen an OF:



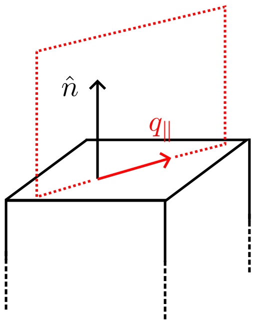
[8] Beispiel fcc: 4 Atome → 12 Moden.
Davon 3 akustisch, und $12 - 3 = 9$ optisch.

- Bindung zur OF: frustrierte Translationen und Rotationen
  (heißt: Bewegung in gleiche bzw. entgegengesetzte Richtung
  ↳ beide sind zusätzliche Moden zu den Normalmoden)
- chem. WW mit OF → verschobene Schwingungsfrequenzen
- charakt. Gruppenfrequenzen → Identifikation von Atomen und Molekülen
- verschiedene Adsorptionsplätze → Unterscheidung versch. Spezies



Oberflächenphononen existieren nur in der projizierten Bandlücke.

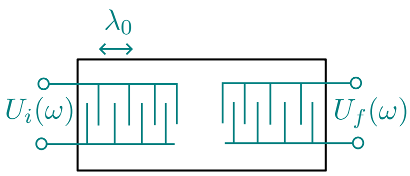
Rayleigh-Phononen



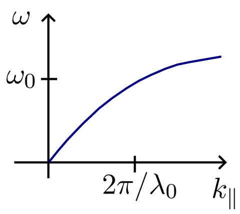
Sagittalebene: Wird durch OF-Normale und Richtung von $\vec{k}_\parallel$ (bzw. $\vec{q}_\parallel$) aufgespannt.

Rayleigh-Mode (die akustische Mode unterhalb der Festkörpermoden): Elliptische Bewegung mit Schwingungsamplitude, die ins Kristallinnere abfällt. Eindringtiefe hängt von k ab (größer bei kleinen k).

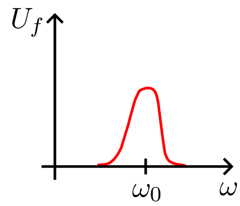
Anwendung: Rayleigh-Oberflächenwellenfilter
↳ Signalfilter, der z.B. in Handys und Fernsehempfängern benutzt wird



Wechselspannung mit variabler Frequenz regt Oberflächenphononen an, die durch die Struktur detektiert werden.



OF-Welle wird erzeugt

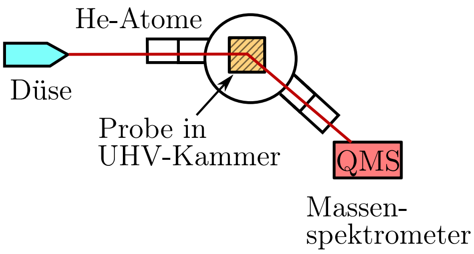


Welle wird wieder in ein elektr. Signal umgewandelt

Phononen-Messmethoden

Phononen können über inelastische Streuprozesse detektiert werden.

1) Inelastische Heliumstreuung (HAS)

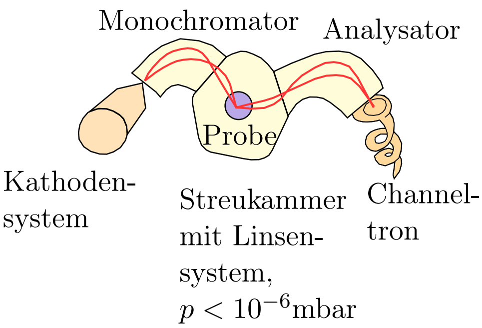


He-Strahl regt Phononen an und erfährt charakteristischen Energieverlust, der über Flugzeit-Messung bestimmt werden kann.

! Gutes Vakuum ($< 10^{-7}$mbar), reine Oberfläche wichtig, da sonst Adsorbate vermessen werden, bzw. da sonst nur geringe Streuintensität.

Energiebereich $2 - -50\,\mathrm{meV}$ bei Auflösung $\Delta E = 0{,}5\,\mathrm{meV}$

2) Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

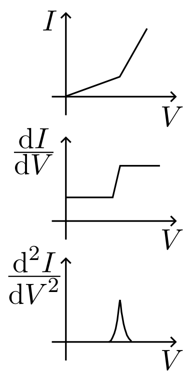


- Aufbau: Monochromator und Analysator sind 127°-Analysatoren, denn diese sortieren nicht nur die passende Energie bzw. Wellenlänge heraus, sondern fokussieren zusätzlich auch.
- Elektronenstrahl (in Grafik rot skizziert) definierter Energie trifft inelastisch auf Oberfläche → Phononen werden angeregt, Elektronen verlieren an Energie.
- Gestreute Elektronen werden energetisch analysiert → Spektren

- Energiebereich $5 - 1000\,\mathrm{meV}$, Auflösung $\Delta E = 5 - 10\,\mathrm{meV}$
- Sowohl Rayleigh-Moden als auch Adsorbatmoden messbar
  ↳ Stärke der WW wird gemessen → Unterscheidung, ob Physisortion oder Chemisorption
- Bestimmung von Isotopen möglich (denn: gleiche chem. WW, aber andere Masse → jedes Isotop hat anderes Spektrum)

3) Inelastische Tunnelspektroskopie (IETS)

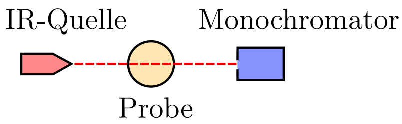
- Rastertunnelmikroskop (siehe Unterabschnitt 3.8) tastet Oberfläche an fixierter Stelle ab, Spannung wird variiert.
- Kennlinie aufnehmen
- 1. Ableitung liefert Zustandsdichte
- 2. Ableitung liefert Informationen über Schwingungen
- „Knick“ kommt durch Strom durch zusätzliche Kanäle zustande



4) Optische Methoden

a) Infrarotabsorptionsspektroskopie (IRAS)

↳ zur Untersuchung dipolartiger Moden



Absorption, wenn $f_{\text{IR}} \simeq f_{\text{Schwingung}}$.

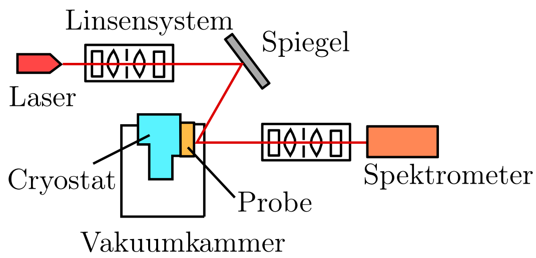
Energiebereich: $E = 40 - 1000\,\text{meV}$, $\Delta E = 0{,}1\,\text{meV}$

Kann auch bei hohen Drucken angewendet werden.

b) Raman-Streuung

↳ Inelastische Lichtstreuung: Gestreutes Licht besitzt andere Wellenlänge als das eingestrahlte Laserlicht

$$\underbrace{h\nu_i}_{\substack{\text{Energie}\\ \text{vorher}}} = \underbrace{h\nu_f}_{\substack{\text{Energie}\\ \text{nachher}}} + \underbrace{\hbar\omega_j(q)}_{\substack{\text{Energiedifferenz}\\ \text{durch Anregung /}\\ \text{Schwingung}}}$$



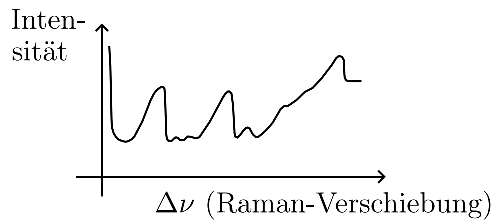
i: initial , f: final

Energiebereich: $E = 10 - 1000\,\text{meV}$

Auflösung: $\Delta E \approx 0{,}1\,\text{meV}$

Peaks lassen auf Rauigkeit der Oberfläche schließen.

Auch bei hohen Drucken möglich, aber: Kühlung nötig, da bei Erwärmung die Oberfläche glatter wird und die Peaks nicht mehr gut erkennbar sind.

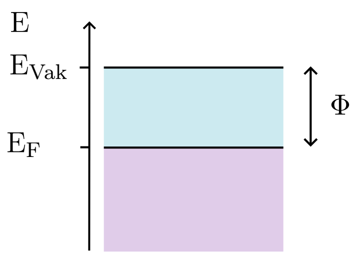


6 Elektronische Struktur von Oberflächen

6.1 Austrittsarbeit

Austrittsarbeit Φ: Minimale Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Inneren des Festkörpers (am Fermi-Niveau) ins Vakuum zu entfernen, d.h. außerhalb der Festkörperoberfläche.

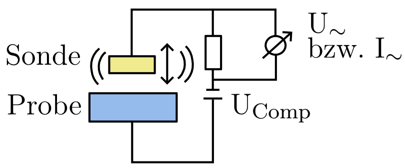
Also: $\Phi = E_{\text{Vak}} - E_{\text{F}}$.

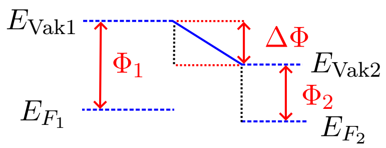


Da das Elektron an der Oberfläche eine Potentialbarriere zu überwinden hat, ist Φ von einigen (Oberflächen-)Parametern abhängig, z.B. Material, Struktur, Adsorbate, Defekte.

Φ kann z.B. durch thermische Elektronenemission oder Feldelektronenemission gemessen werden (Funktionsweise bei beiden: Stromdichte messen, diese ist abhängig von Φ), oder durch die Kelvin-Methode.

Kelvin-Methode (auch: Kelvin-Schwinger)





Sonde (Φ_1 ist bekannt) schwingt über Probe (mit Φ_2). Differenz: $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$

Sonde und Probe bilden einen Kondensator. Seine Spannung ist gegeben durch $U = \frac{\Delta\Phi}{e}$, Ladung $Q = C \cdot \frac{\Delta\Phi}{e}$.

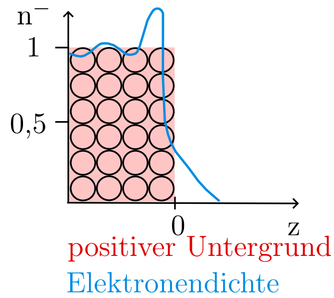
Lässt man die Sonde schwingen, ändert sich:
der Abstand $\to$ die Kapazität $\to$ die Ladung $\to$ der gemessene Strom.

Lege Kompensationsspannung U_{Comp} so an, dass $I_\sim = 0$:

Dann ist $U_{\text{Comp}} = \frac{\Delta\Phi}{e}$. $\Rightarrow$ Gibt Aufschluss über Rauigkeit / Stufenkanten, da e$^-$ dort leichter entweichen können.

Jellium-Modell

Vorstellung: Positive Ladung der Atomkerne minus der Rumpfelektronen ist nicht bei Atomrümpfen lokalisiert, sondern gleichmäßig (wie eine Geleemasse) im Inneren des Festkörpers verteilt:



Positive Ladungsverteilung $n^+(z) = \begin{cases} \bar{n}\,, \; z \leq 0 \\ 0\,, \; z > 0 \end{cases}$

Nun „Einfüllen“ gleich vieler Elektronen: $n^-(z) = \begin{cases} \bar{n}\,, \; z \to -\infty \\ 0\,, \; z \to +\infty \end{cases}$

Siehe Skizze: Die Elektronendichte in der Nähe der Oberfläche weicht innerhalb eines kleinen Bereichs ($\sim$ eine Gitterkonstante) von dem konstanten Wert $n^- = n^+$ ab.
↳ Ausbildung einer Dipolschicht: Elektron müsste Potentialsprung $\Delta\phi$ überwinden, um ins Vakuum zu gelangen $\to$ Austrittsarbeit lässt sich über Jellium-Modell berechnen.

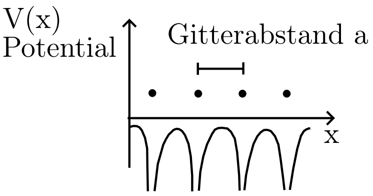
Analog: **Smoluchowski-Effekt**

Potentialverlauf an Stufen führt ebenfalls zu Oberflächendipol.

6.2 Bandstruktur von Metallen und Halbleitern

6.2.1 Metalle

Wir erinnern uns an Ex 5:



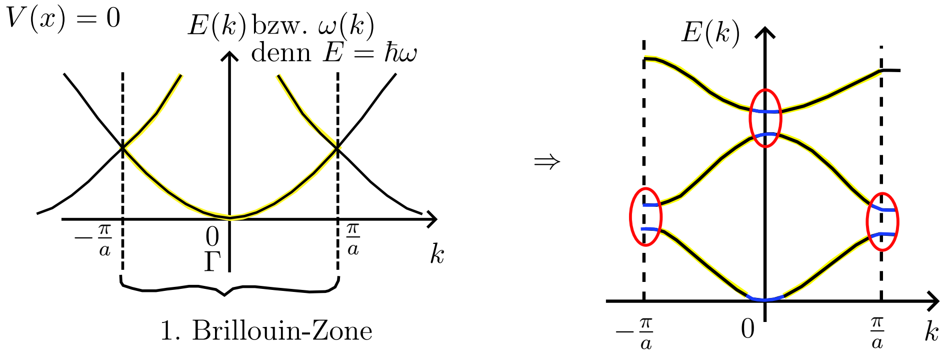
Beschreibung der Elektronen im Kristall als Blochwellen:

$\Psi(x) = u_{ik}(x)e^{-ikx}$,

gitterperiodisch: $u_{ik}(x) = u_{ik}(x+a)$

Eingesetzt in SGL:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right]\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x)$$

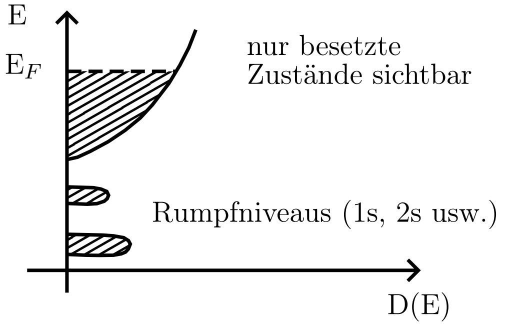


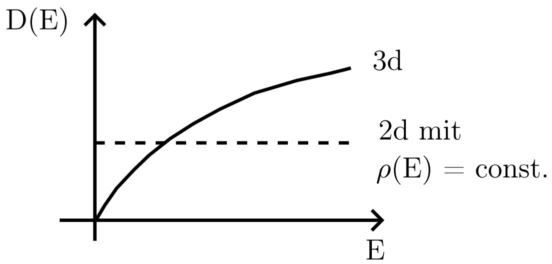
$V(x) \neq 0$, $\frac{d\omega}{dk}|_{\text{Rand}} = 0$: Aufspaltung (rot) sowie horizontal (blau) verlaufende Dispersion ($\omega'(k) = 0$) am Zonenrand und am Γ-Punkt.

Besonderheit bei Metallen: Mindestens ein Band schneidet die Fermienergie (was bei Halbleitern und Isolatoren nicht der Fall ist).

Zustandsdichte für das freie Elektronengas:

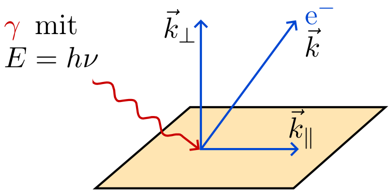
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad m^*\text{: effektive Masse} \quad \rightarrow \quad \rho(E) = \frac{V}{(2\pi)^3}\oint \frac{ds}{v_g} \quad v_g\text{: Gruppengeschwindigkeit}$$





Wie kann man die Dispersion bestimmen?

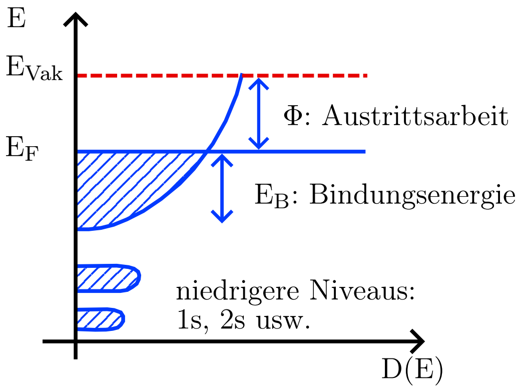
↳ **(Ultraviolett-)Photoemissionsspektroskopie**, kurz UPS



Photonen auf Oberfläche:

$h \cdot \nu \approx 10 - 100\,\text{eV}$ (UPS) $\rightarrow$ Auslösen von Valenzelektronen

$h \cdot \nu > 100\,\text{eV}$ (XPS) $\rightarrow$ X: X-Ray



Energieerhaltung

$$\boxed{E_{\text{kin}} = h\nu - \Phi - E_{\text{B}}}$$

liefert uns die Bindungsenergie E_{B}.

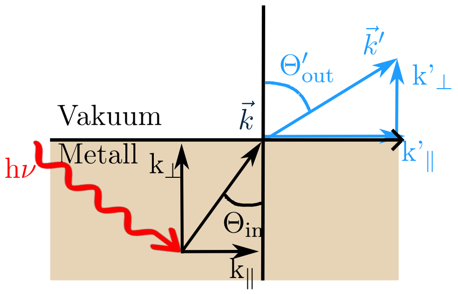
$E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_\parallel^2 + k_\perp^2)$

Unsere Energie ist translationsinvariant für $k_\parallel$, aber nicht für $k_\perp$, da sich das Potential senkrecht zur Oberfläche ändert.

↳ $h\nu$ ist bekannt, E_{kin} kann gemessen werden
$\Rightarrow$ Rückschlüsse auf Φ und E_{B}.

Winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (auch: Photoelektronenspektroskopie; kurz ARPES oder ARUPS)

↳ Wenn man nicht nur Φ und E_B herausfinden will, sondern auch $E(k)$ (sprich die Bandstruktur) und die Fermi-Fläche („deformierte Kugel“ um den γ-Punkt, auf deren Oberfläche überall $E(k) = E_F$ ist):



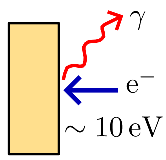
Brechung an der Oberfläche, aber $k_\parallel = k'_\parallel$ bleibt erhalten!

$$\vec{k}_\parallel = \vec{k} \cdot \sin(\Theta)\,,\ \vec{k} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - \Phi)}$$

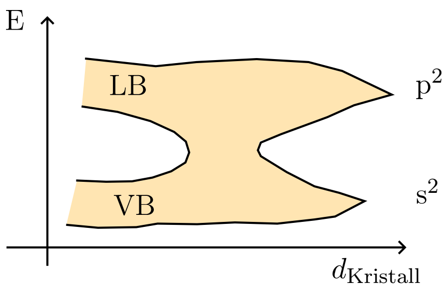
$$\vec{k}'_\parallel = \vec{k}' \cdot \sin(\Theta)\,,\ \vec{k}' = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}E}$$

Nachteil bei der Sache:

- ARPES dauert recht lange, da alle Winkel einzeln vermessen werden müssen
  → Lösung: UV-Laserpuls, zeitaufgelöste Detektion an Halbkugel (schnellere Elektronen, höhere Energie)
- Funktioniert nur für besetzte Zustände; was tun für höhere?
  → Lösung: Inverse Photoemission, d.h. e^- rein, γ raus.
  (Sehr seltener Effekt, zumal Photonen nur bei strahlender Rekombination auftreten. Daher nicht effizient.)



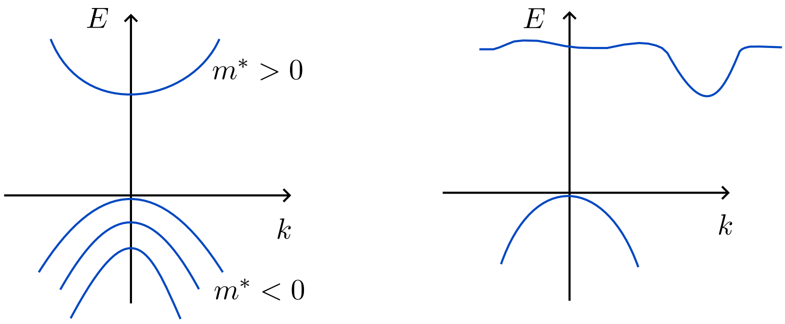
6.2.2 Halbleiter



Bei Halbleitern (Si, Ge, GaAs...):
An OF findet Aufspaltung der s- und p-Zustände statt.

Direkter oder indirekter HL $\Rightarrow$ LB-Minimum bei $k = 0$ oder nicht?

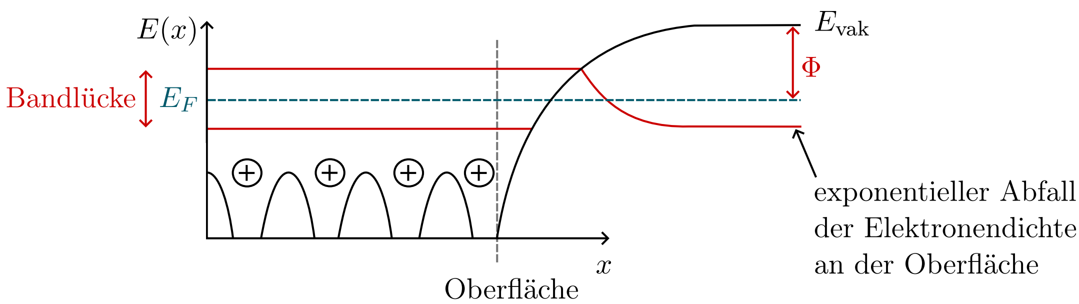
direkter HL (z.B. GaAs) indirekter HL (z.B. Si, Ge)



Effektive Masse: $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$

$E(k) = E_{\text{extr}} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*}\right)$

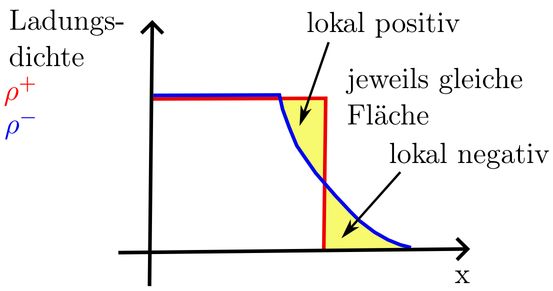
6.3 Die Elektronendichte an der Oberfläche



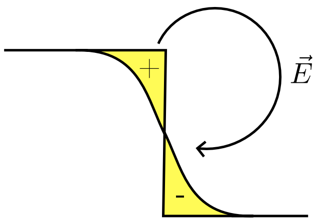
Was passiert mit der Festkörper-Wellenfunktion an der Grenzfläche zum Vakuum?

Lösung der SGL in beiden Gebieten:

- Im Festkörper: Ebene Blochwellen, Energiebänder
- Im Vakuum: exponentiell gedämpfte Wellenfunktion e^{ikz}
  ↳ exponentieller Abfall wie im Jellium-Modell vorhergesagt:



Elektronen „lecken" aus Metall heraus
→ Ausbildung eines **Oberflächendipols**.
Aber: Gesamtsystem nach außen neutral.



Gleiches Phänomen an Stufenkanten: **Smoluchowski-Effekt** $\rightarrow$ Dipol an Stufenkante.

$\Rightarrow$ Austrittsarbeit an Stufen niedriger, denn $\vec{E}$-Feld führt zur Fluktuation der Vakuumsenergie, während E_F konstant bleibt:

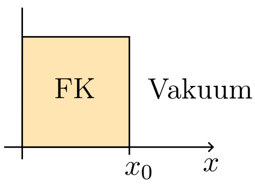
$\Phi = E_\mathrm{Vak} - E_\mathrm{F}$

Glatte Flächen: Φ größer als bei rauen Flächen.
↳ Wachstumsmodi können über Austrittsarbeit bestimmt werden.

Austrittsarbeit und Schichtwachstum

- 2d-Wachstum: wenig Stufenkanten $\rightarrow$ Austrittsarbeit oszilliert
- Inselwachstum: viele Stufenkanten $\rightarrow$ Austrittsarbeit sinkt

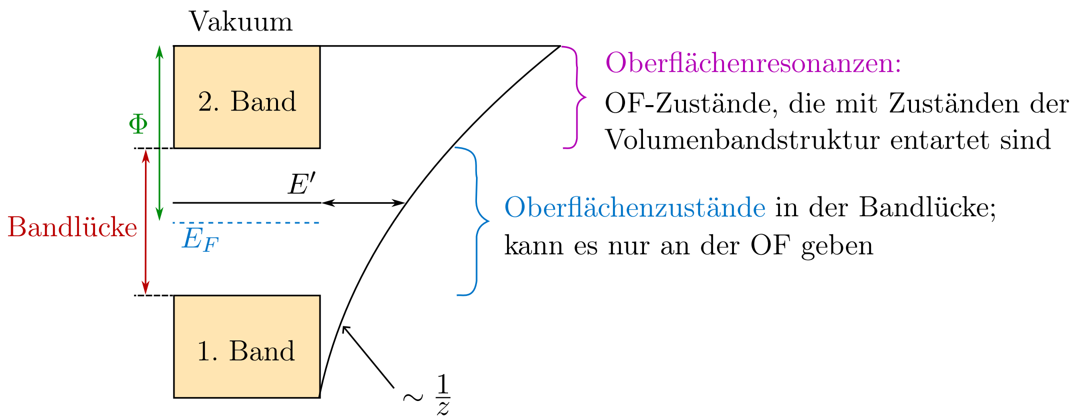
Oberflächenzustände



$$\Psi(x) = \begin{cases} x < x_0: & \text{Blochwellen} \rightarrow E(k) \text{ bildet Bandstruktur} \\ x > x_0: & \text{Ebene Wellen oder exponentieller Abfall; } V = E_\mathrm{Vak} \end{cases}$$

Was passiert an der Grenzfläche selbst?

$\Rightarrow$ An der Oberfläche können neue Zustände entstehen, die im Festkörper verboten sind. Zum Beispiel könnte bei einem Halbleiter ein OF-Zustand vorkommen, dessen Bandenergie die Fermi-Energie berührt (!) $\rightarrow$ dann würde sich die OF metallisch verhalten, obwohl es das Material selbst nicht ist.



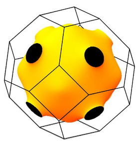
Ein Zustand an der OF, der eine Energie E' besitzt, die **zwischen den Bändern** liegt, kann weder in den

Kristall eintreten (keine solchen Zustände möglich), noch ins Vakuum (Austrittsarbeit).

Was man über Oberflächenzustände wissen sollte

- Ein OF-Zustand besitzt ein konstantes Potential in der xy-Ebene
  ↳ Entspricht einem 2d-Elektronengas (2DEG); Zustand hat an der Oberfläche eine Dispersion $E(k_{\|}) \rightarrow k_{\|}$ ist eine gute Quantenzahl. Dispersion in senkrechter Richtung $k_{\perp}$ findet **nicht** statt. $\rightarrow E = E(k_{\|}) = \frac{\hbar^2 k_{\|}^2}{2m}$
- Abbruch der Periodizität an der Oberfläche **kann** zu lokalen Lösungen der Schrödingergleichung an der OF führen, muss es aber nicht.
- Voraussetzung für einen OF-Zustand ist eine Bandlücke
  ↳ Bandlücken, die die E_F enthalten, gibt es bei Halbleitern, selten auch bei Metallen, für die für bestimmte k keine Blochlösungen existieren.
- Zusätzlich kann es auch an der Oberfläche lokalisierte Zustände geben deren Energie mit Bandenergien entartet sind; diese nennt man **Oberflächenresonanzen**.
- OF-Zustände verlaufen meist etwa parallel zu den 3d-Bandkanten.
- OF-Zustände bei einer reinen, perfekten Oberfläche werden **intrinsisch** genannt, solche bei Defekten, Stufen und Adsorbaten nennt man **extrinsisch**.

2DEG mit parabolischer Dispersion



Es ergeben sich Löcher in Form von Ringen in der Fermi-Fläche, genauer beim L-Punkt (= Mitte der Sechsecke in der Brillouin-Zone; gibt es beim fcc 8x).

Beispiele: Cu, Ag, Au (Au hat sogar zwei Ringe aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung[9]).
↳ Rashba-Effekt: Aufspaltung in zwei antiparallele Spinzustände, vor allem bei schweren Kernen: $\Delta E \sim Z$

Wie vermisst man Oberflächenzustände?

- ARPES
- STM → nächstes Kapitel

[9] Eigentlich gibt es immer zwei Ringe (spin up / spin down), doch bei leichten Kernen liegen sie übereinander.

6.4 Rastertunnelspektroskopie

Wir erinnern uns an die Tersoff-Hamann-Näherung, bei der die Spitze wie ein einzelnes Atom behandelt wurde → s-Welle.

$T = 0 \rightarrow$ differentielle Leitfähigkeit:

$$\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}U} = \underbrace{\frac{16\pi^3 c^2 \hbar^3 e}{\kappa^2 m^2}\rho^T}_{\text{const.}} \cdot \rho^S(r, \mathrm{eV})$$

$\Rightarrow \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}U}$ ist proportional zur lokalen Zustandsdichte ρ^S der Probe.

Was kann man damit anfangen? → Legierungspartner (z.B. bei Cr/Fe) identifizieren; Oberflächenzustand / Stufenkante erkennen (→ Stufe bei $\frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V}$)

$T \neq 0$: $\quad \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V} \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r, E) \cdot g(E - eV)\mathbf{d}E$

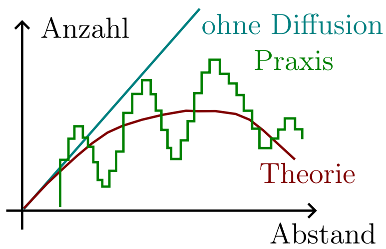
mit $g(E) = -\frac{\partial f(E)}{\partial E} = \frac{1}{(e^{(E-E_F)/k_BT})^2}\frac{E}{k_BT} \cdot e^{(E-E_F)/k_BT}$ $\quad f$: Fermi-Dirac-Verteilung

$\Rightarrow$ Thermische Verbreiterung

Stehende Wellen des Oberflächenzustands

Betrachte Verteilung diffundierender Cu-Atome an der Oberfläche. Theoretisch würde man eine zufällige Verteilung erwarten, aber es stellt sich ein typischer Abstand ein.

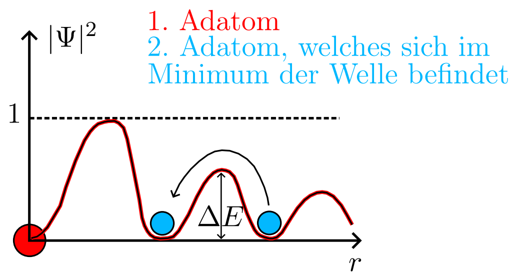
↳ Verteilungsfunktion zeigt Oszillationen auf theoretischer Verteilung.



Cu-Atome müssen bei Diffusion das Paarpotential überwinden → Oszillationen sind auf stehende Oberflächenwellen zurückzuführen. Diese wiederum kommen durch Streuung an Defekten zustande.

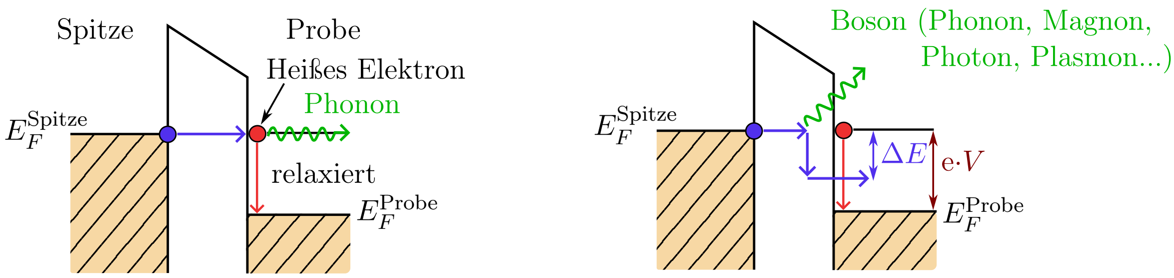
Paarpotential ist Boltzmann-verteilt, also $\sim e^{-\frac{\Delta E}{k_BT}}$.

Wie kann man die stehenden Wellen sichtbar machen?
↳ Konstruktion eines Quantenrings mit einem STM



6.5 Inelastische Tunnelspektroskopie

In der elastischen Tunnelspektroskopie haben wir das elektronische Spektrum untersucht. In der inelastischen Tunnelspektroskopie berücksichtigen wir auch bosonische Anregungen.



elastisches Tunneln | inelastisches Tunneln

Inelastisches Tunneln ist nur erlaubt, wenn der Endzustand des inelastisch gestreuten Elektrons unbesetzt ist: $\hbar\omega = \Delta$ E $< e \cdot V$

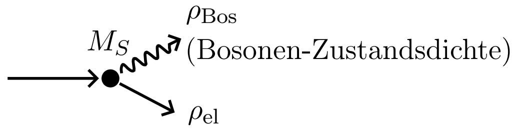
Der inelastische Kanal öffnet sich für $e \cdot V = \hbar\omega$.
$I = I_{el} + I_{inel}$; d.h. Tunnelstrom steigt durch inelastischen Prozess um ca. 0,1 % an.

Interferenzterme treten **nicht** auf, da die Endzustände der Elektronen unterschiedlich sind $\Rightarrow$ Erhöhung des Stroms durch Streuung.

Ableitung der Kennlinie / differentielle Leitfähigkeit (vgl. Unterabschnitt 6.4):

$\frac{\mathbf{d}I}{\mathbf{d}V} \sim \rho_{el}\, |M_t|^2$ (elastisch) $\qquad M_t$: Tunnelmatrixelement

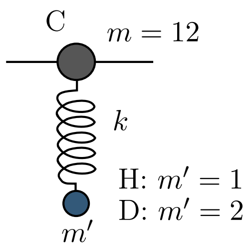
$\frac{\mathbf{d}^2 I}{\mathbf{d}V^2} \sim \rho_{el}\, \rho_{Bos}\, |M_s|^2\, |M_t|^2 \qquad M_s$: Streumatrixelement



↳ masseabhängig → lässt sich nicht nur zur Element-, sondern auch zur Isotopenbestimmung nutzen:

Vibrationsspektroskopie bei Molekülen

z.B. CH: Wasserstoff oder Deuterium?



$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\frac{\omega_D}{\omega_H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0,7071$$

Aber: Kohlenstoff schwingt auch, also nutze reduzierte Masse:

$$\frac{1}{m_{\text{red}}} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m'}$$

H-C: $\frac{1}{1} + \frac{1}{12} = \frac{13}{12}$

H-D: $\frac{1}{2} + \frac{1}{12} = \frac{7}{12}$ $\qquad \frac{\omega_D}{\omega_H} = \sqrt{\frac{7}{13}} \approx$ 0,7338

Frequenzverschiebungen lassen sich auch als Peaks von $\frac{\mathrm{d}^2 I}{\mathrm{d}U^2}$ messen:

$\omega_H \rightarrow 358$

$\omega_D \rightarrow 260$ $\qquad \frac{\omega_D}{\omega_H} = \frac{260}{358} \approx$ 0,74301

Atomare Manipulation

Überlappen sich die Wellenfunktionen von Spitze und Probe (= es kann ein Strom fließen), so muss eine kleine Kraft wirken.
(Wurde im Bardeen-Modell nicht berücksichtigt)

Beim STM kann Strom eingestellt werden:
kleiner Strom → kleiner Überlapp → kleine Kraft
großer Strom → großer Überlapp → große Kraft

Oberflächenatome können mit STM bewegt (gezogen, geschoben) werden. Beispiele:

- Quantenringe → stehende Wellen sichtbar machen
- Aufbau einer Nanostruktur Atom für Atom
- Herstellung einer chemischen Bindung (Atom wird auf Spitze übertragen und an anderer Stelle abgesetzt)

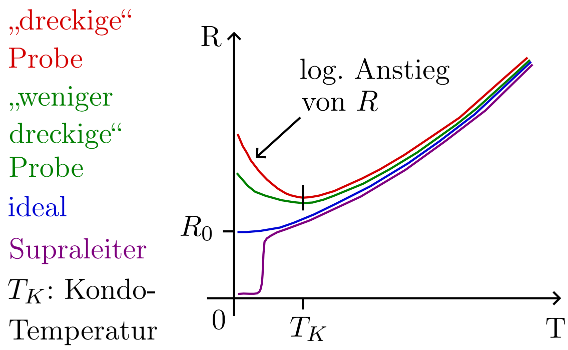
6.6 Kondo-Effekt

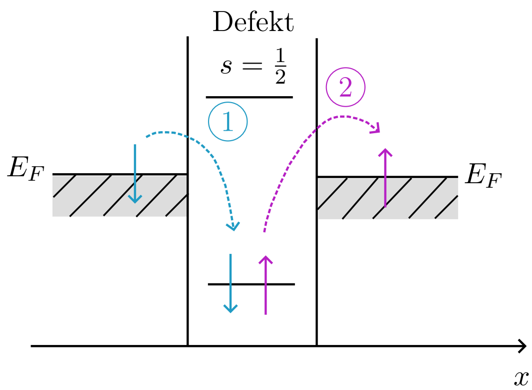
Magnetische Fremdatome (z.B. Co) in einem nichtmagnetischen Metall (z.B. Cu) führen zu einer Anomalie des Widerstands bei tiefen Temperaturen.

Unterhalb der Kondo-Temperatur steigt der Widerstand an. Steigender Widerstand bedeutet zusätzliche Streuung von Elektronen. Tritt bei nichtmagnetischen (Edel-)Metallen auf.

Der Kondo-Effekt tritt bei „magnetischen“ Verunreinigungen auf, d.h. bei Verunreinigungen, die Spin tragen.

Temperaturabhängigkeit kann nicht durch einfache Streuung erklärt werden.



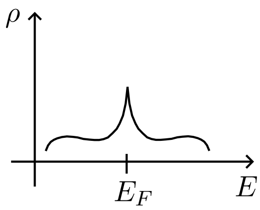


Ein magnetisches Fremdatom in Kontakt mit einem nichtmagnetischen Metall kann seinen Spin in einem zweistufigen Prozess umkehren:
Spin-up wird durch Spin-down ersetzt. Zwischenzustand schirmt den Spin des Fremdatoms ab: Zusätzliche Zustandsdichte an der Fermikante → Maximum.

Wir erinnern uns: Mit STM kann Zustandsdichte der Elektronen gemessen werden → Nachweis der Kondo-Resonanz.

Ist $k_B T < |J_{s_1 s_2}|$, formt sich ein Singulett im Elektronensystem, welches die Energie absenkt.

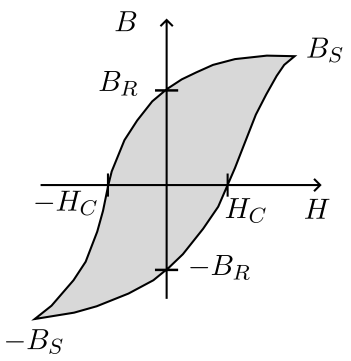
Der Singulett-Zustand ist an der Fermi-Energie lokalisiert.
Quantenteleportation / Fata Morgana

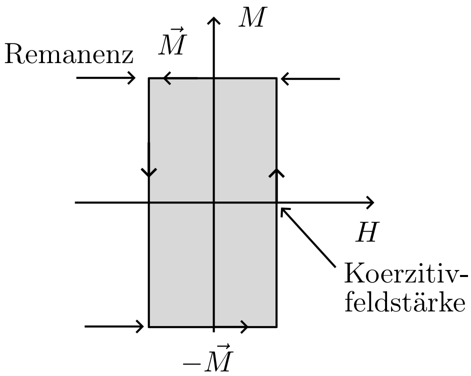


- Magnetisches Fremdatom im Innern eines leitenden Quantenrings.
- Das Atom erscheint als Punkt in der Zustandsdichte.
- Wird das Fremdatom in einen der Brennpunkte der Ellipse bewegt, erscheint ein zweiter Zustandsdichte-Punkt im zweiten Fokus → verschränkte Zustände. Kondo-Resonanz wird von Oberflächenzustand in den zweiten Fokus gespiegelt.

7 Oberflächenmagnetismus

Wir erinnern uns aus dem Grundpraktikum an die Hysterese (Magnetisierung und „Entmagnetisierung“ eines Materials durch ein externes Feld):





- Für $H = 0$ gibt es zwei stabile Systeme / Zustände
  $\rightarrow$ Information kann gespeichert werden.
- Stabilität wird durch die magnetische Anisotropie hervorgerufen (d.h. Magnetisierung stellt sich bevorzugt entlang einer bestimmten Kristallachse ein. Man unterscheidet zwischen **leichten Achsen** $\rightarrow$ kleines Feld nötig, und **schweren bzw. harten Achsen** $\rightarrow$ großes Feld nötig).
- Die Energie des Systems ist $E = E(\vec{M})$, d.h. sie hängt von der **Richtung** der Magnetisierung ab, nicht nur von der Größe selbst.
- System im Eigenzustand $\Rightarrow$ E hängt nicht von t ab.
  Zeitinversion T: $t \rightarrow -t$, $\vec{M} \rightarrow -\vec{M}$, aber $E \rightarrow E$.
  Also: $E(-\vec{M}) = E(\vec{M})$.

7.1 Magnetokristalline Anisotropie

In ferromagnetischen Metallen (Fe, Ni, Co) kommt die Magnetisierung durch die Spins der Leitungselektronen zustande.

Spin-Bahn-WW bewirken eine Richtungsabhängigkeit der Energie.

Fremdatome auf Oberfläche: Andere lokale Zustandsdichte, andere Anisotropie als im Volumen.

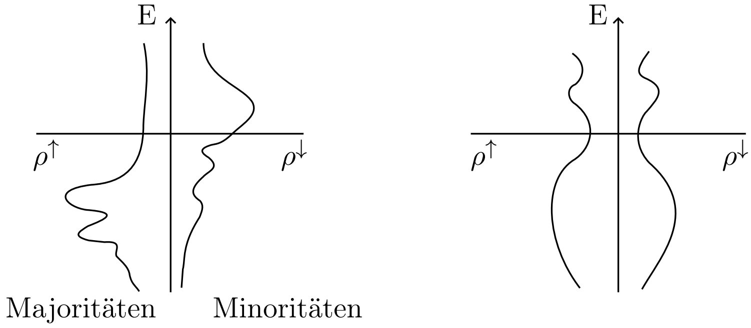
- Kleine Schichtdicke: Oberflächenanisotropie dominiert.
- $2 - 4\,\text{nm}$ Schichtdicke: Leichte Richtung senkrecht zum Film
- über $4\,\text{nm}$: Versetzungen entstehen, Magnetoelastische Anisotropie nimmt ab.

Magnetokristalline Anisotropie kann mithilfe einer Hysteresekurve vermessen werden.

Spinpolarisierte STM

↳ Methode zur Beobachtung und Untersuchung des Magnetismus auf atomarer Ebene

Probe Spitze (nichtmagnetisch)



Zustandsdichte des Ferromagneten spaltet in Majoritäts- ($\uparrow$) und Minoritätsladungsträger ($\downarrow$) auf.

Für nichtmagnetisierte Spitze hängt der Tunnelstrom nicht von der Magnetisierungsrichtung der Probe ab. Majoritäts- bzw. Minoritätsladungsträger tunneln nahe der Fermikante aus der Elektrode ins Vakuum.

Wovon hängt der magnetische Tunnelwiderstand (TMR) ab?

↳ Wenn beide Seiten parallel magnetisiert, ist der TMR 14 % niedriger als im antiparallelen Fall.

$$\begin{cases}\text{Parallel}\\ \text{Antiparallel}\end{cases} : \text{Elektronen tunneln in unbesetzte Zustände} \begin{cases}\text{gleichen}\\ \text{umgekehrten}\end{cases} \text{Spins.}$$

Bedeutet: Der Bereich zwischen Spitze und Probe wirkt wie eine Art Spin-Ventil, das je nach Spin bestimmte Elektronen wahrscheinlicher durchlässt als andere.

Magnetische Spitzen erzeugen einen topographischen Kontrast aufgrund der Spinpolarisation.

8 Übersicht der Experimente

Experiment	Steht für	Ziel	Besonderheiten	Was man misst	Energiebereich
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie	Bindungsenergie, Austrittsarbeit	Unabhängig von Z	Energie des Auger-Elektrons	
XPS	Röntgen-Fluoreszenz	Bindungsenergie; Konzentration der Legierung	Abhängig von Z	E_{kin} des Austrittselektrons	
LEED	Low energy electron diffraction	Kristallstruktur (reziproker Raum)		Beugungsreflexe / Ewaldkugel	einige eV
LEED-IV	LEED-intensity voltage	Schichtenabstand, Struktur der Einheitszelle		Energie; Intensität → wie viele Lagen durchlaufen	
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	Kristallstruktur (reziproker Raum)	auch in-situ möglich	Beugungsreflexe / halbe Ewaldkugel	einige keV
TEAS	Streuung thermischer Heliumatome	Stufenhöhe, Terrassenbreite (wie LEED / RHEED für Isolatoren)	Atome begegnen nur erster Lage; sind ungeladen		einige meV
FEM	Feldelektronenmikroskop	Kristallstruktur im Realraum	Nur für leitfähige Materialien	Beugungsbild	U = 1-10 kV
FIM	Feldionenmikroskop	Kristallstruktur im Realraum	dito; „Imaging Gas“	Beugungsbild	U = 1-10 kV

Experiment	Steht für	Ziel	Besonderheiten	Was man misst	Energiebereich
TEM	Transmissionselektronenmikroskop	Kristallstruktur	Funktioniert nur mit dünnen Proben ($< 1\,\mu m$)	Beugungsbild (bei STEM: Energieverlust)	50 – 200 keV
SEM	Rasterelektronenmikroskop	Kristallstruktur, Defekte	Funktioniert nur mit dünnen Proben ($< 1\,\mu m$)	Rückgestreute Elektronen $\to$ Energie	1 – 10 keV
STM	Rastertunnelmikroskop	Kristallstruktur im Realraum	Nur für leitfähige Materialien	Zustandsdichte der Elektronen $\to$ Tunnelstrom	
AFM	Rasterkraftmikroskop	Kristallstruktur im Realraum	Drei untersch. Modi; kein Vakuum nötig	Verbiegung Cantilever / Regelkreis / Frequenzänderung	
HAS	Inelastische Heliumstreuung	Terrassenhöhen und -breiten, Phononen, Desorptionsenergie, Gitterkonstante	Gutes Vakuum nötig, da man sonst Adsorbate vermisst	Energieverlust der He-Atome (Massenspektrometer)	2 – 50 meV
HREELS	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie	Phononenspektrum (Peak bei welchem Energieverlust)	Auch möglich, Rayleigh-Moden, Adsorbatmoden, Isotope zu unterscheiden	Energie (-verlust) der Elektronen	5 – 1000 meV

Experiment	Steht für	Ziel	Besonderheiten	Was man misst	Energiebereich
IETS	Inelastische Tunnelspektroskopie	1. Ableitung: Zustandsdichte, 2. Ableitung: Information über Schwingungen, elastische Kanäle	Wird an Stelle fixiert; nur Spannung wird variiert. Masseabhängig → Isotopbestimmung	Kennlinie (mit dem Rastertunnelmikroskop), 2x ableiten	
IR-FS	Infrarot-Fourier-Spektroskopie	Schwingungsfrequenz der Phononen		Energie der Photonen als elektr. Signale	40-1000 meV
Raman-Streuung		Rauigkeit der Oberfläche (Peaks über Frequenzverschiebung)	Auch bei hohen Drucken möglich; Kühlung notwendig	Energiedifferenz der Photonen	10-1000 meV
Kelvin-Schwinger		Austrittsarbeit → Vorhandensein von Stufenkanten, Schichtwachstum		Kompensationsspannung	
UPS	Ultraviolettphotoemissionsspektroskopie	Bindungsenergie, Austrittsarbeit		Elektronenenergie	10-100 eV
XPS	Röntgenphotoemissionsspektroskopie	Bindungsenergie, Austrittsarbeit		Elektronenenergie	> 100 eV

Experiment	Steht für	Ziel	Besonderheiten	Was man misst	Energiebereich
ARPES / ARUPS	Winkelaufgelöste (Ultraviolett) Photoemissionsspektroskopie	Bindungsenergie, Austrittsarbeit, $k_\parallel$, Bandstruktur	Funktioniert auch invers (Elektron rein, Photon raus)	Elektronenenergie und Austrittswinkel	10-100 eV
Spin-STM	Spinpolarisierte Rastertunnelmikroskopie	Magnetischer Tunnelwiderstand (parallel oder antiparallel?)	Spitze ist nicht spinpolarisiert ($\rightarrow$ Spin-Majoritäten$+$Minoritäten)	Zustandsdichte $\rightarrow$ Leitfähigkeit	