

# Physikalische Chemie II

## Oberflächenphänomene

### Atomspektroskopie

1. Motivation und Einführung
2. Vakuumtechnik und Druckmessung
3. Elementarprozesse an Oberflächen (Adsorption, Desorption, Reaktionen)
4. Geometrische Struktur von Oberflächen – Grundlagen
5. Beugungsmethoden zur Bestimmung der geometrischen Struktur
6. Grundlagen der Atomspektroskopie
7. Apparative Voraussetzungen
8. Röntgenabsorptionsspektroskopie
9. Röntgenemissionsspektroskopie
10. Photoelektronenspektroskopie (UPS, XPS)
11. Anwendungen (Elementaranalyse, Bindungsanalyse)

# **1 MOTIVATION UND EINFÜHRUNG**

## 1.1. Warum Physikalische Chemie an Oberflächen ?

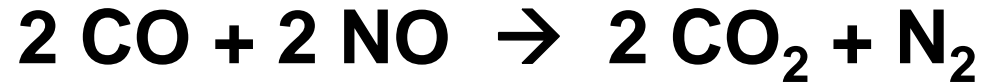
### Prinzipielle Bedeutung von Oberflächen:

- Festkörper sind endlich
- Wechselwirkung mit Umgebung weitgehend über Oberfläche  
→ „*Oberflächen sind die Haut von Festkörpern*“
- Neue Eigenschaften (reduzierte Dimension)
- Neue Materialien (Schichtsysteme)
  
- Auch Flüssigkeiten haben Oberflächen

## Praktische Bedeutung von Oberflächen:

- Reibung, Schmierung
- Plasma/Wand Wechselwirkung (→ Fusion)
- Wärmeübertrag / Wärmeisolierung (→ Beschichtung von Fenstern)
- Selbstreinigende Oberflächen (Lotus-Effekt)
- Kristallwachstum und Epitaxie
- Halbleiterschichten und Mikro bzw. Nanostrukturierung
- Korrosion / Korrosionsschutz
- Reaktionen an Oberflächen
  - *Elektrochemie*
  - *Oberflächenphotochemie (→ Ozonloch)*
  - *Katalyse - Beispiel: Pt-Katalysator im Auto*

## Elementarschritte von Oberflächenreaktionen

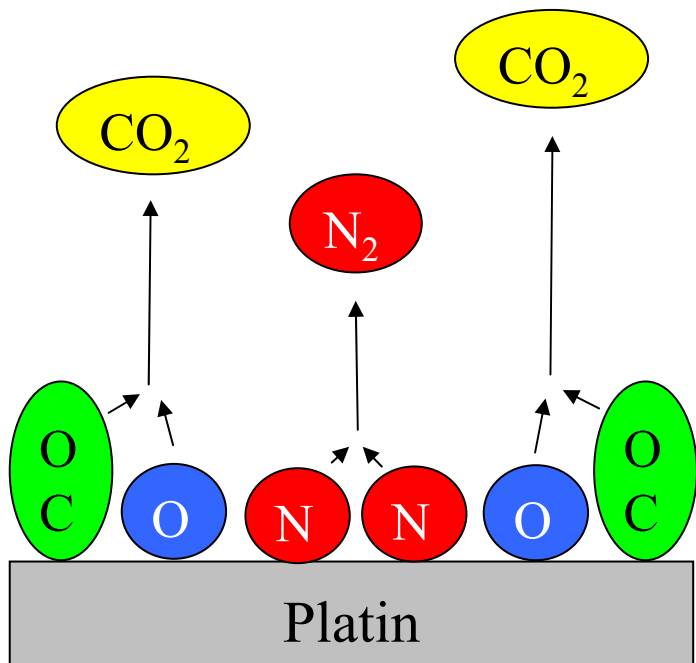
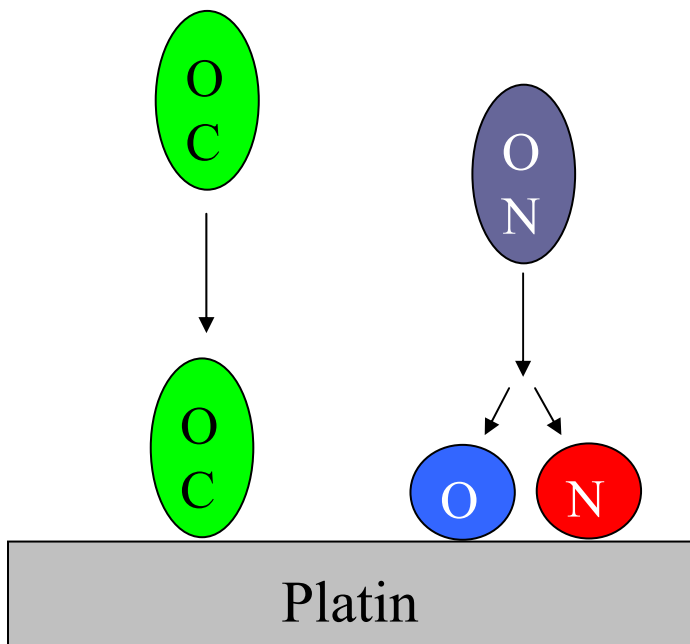


### ■ Mikroskopisches Verständnis

- ⇒ Adsorption / Dissoziation
- ⇒ Chemische Bindung
- ⇒ Diffusion
- ⇒ Reaktion
- ⇒ Desorption

### ■ Gezielte Modifizierung

- ⇒ Ultradünne Metallschichten
- ⇒ Ultradünne Oxidschichten

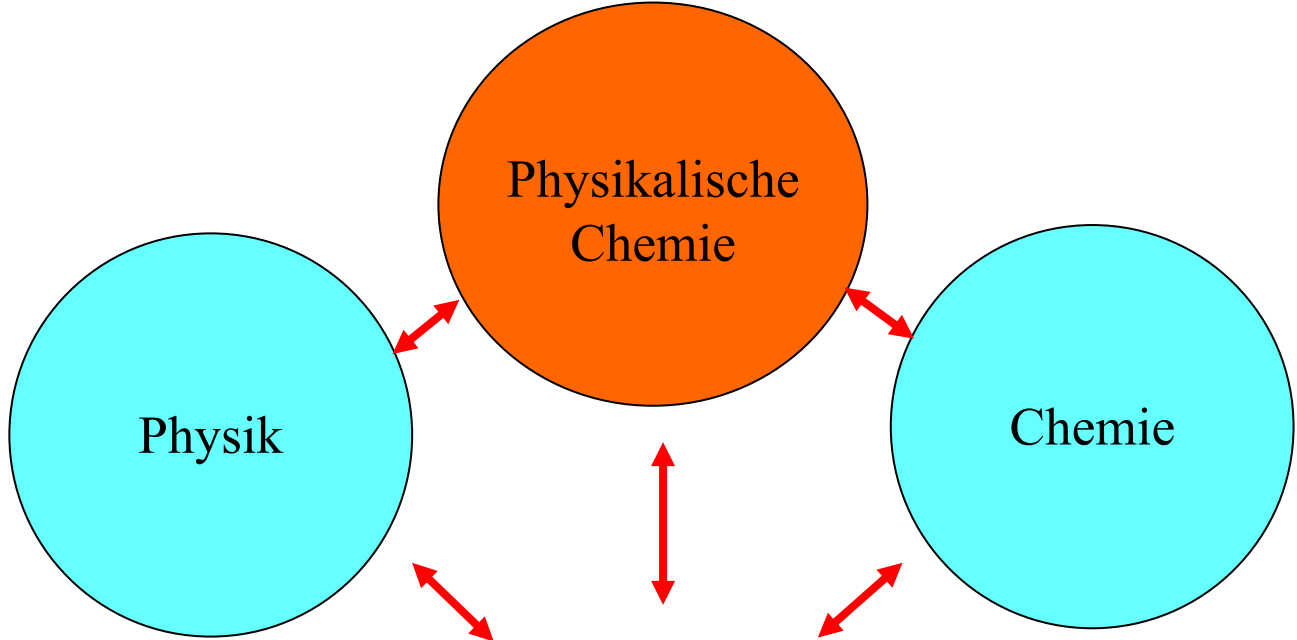


Aus der langen Liste praktischer Anwendungen sehen wir

## **INTERDISZIPLINÄRE WISSENSCHAFT**

- Physik
- Chemie
- Physikalische Chemie
- Materialwissenschaft
- Kristallographie

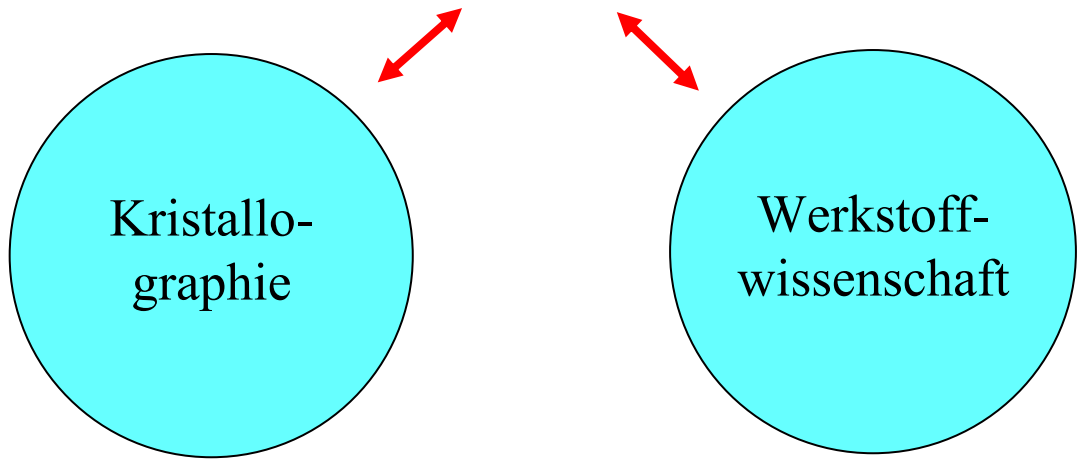
→ **SURFACE SCIENCE (OBERFLÄCHENFORSCHUNG)**



**Oberflächenforschung  
(Surface Science)**



**INTERDISZIPLINÄRE  
WISSENSCHAFT**



### 1.1.1. Historisches:

Erste Anfänge in 20-er und 30-er Jahren

- *Langmuir*: Austrittsarbeit
- *Davission und Germer*: Elektronenbeugung

50/60-er Jahre: Glasapparaturen

- *Müller*: Feldemissions- und Feldionenmikroskopie

Ende 60-er Jahre:

- Durchbruch mit UHV-Technologie
- *Siegbahn*: Elektronenspektroskopie

80-er Jahre:

- *Binnig und Rohrer*: Rastertunnelmikroskopie

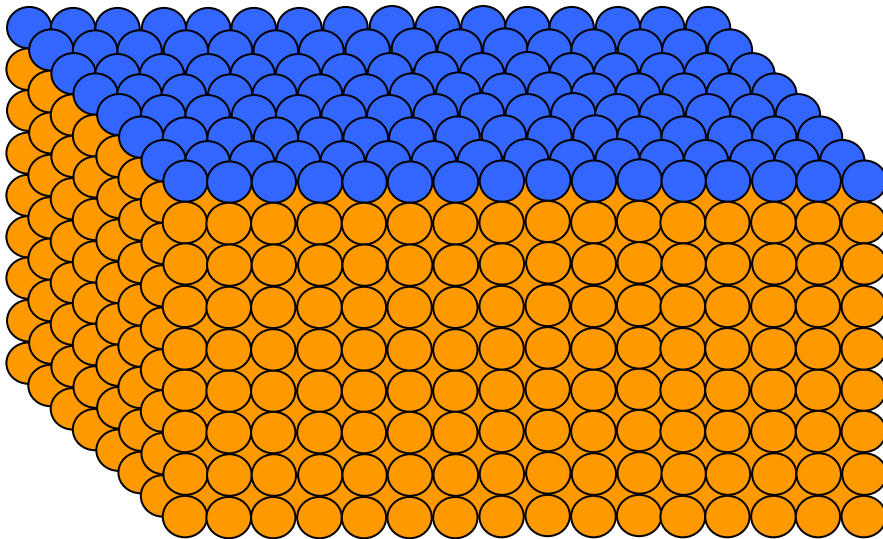
Heute:

- sehr aktives und lebendiges Forschungsgebiet

## 1.1.2. Was verstehen wir unter „Oberfläche“ ?

- **Mathematik** → 2D-Fläche eines 3D-Körpers
- **Erdoberfläche** → einige km
- **Umgangssprache** → Randschicht (1  $\mu$ m-1mm)
- **Oberflächenforschung:**

*"Eigenschaften der **obersten atomaren** Schichten und aller damit zusammenhängenden Änderungen von **Volumeneigenschaften**"*



**Oberflächen sind  
(quasi-) zweidimensional !!!**

## 1.1.3. Warum ist Oberflächenforschung anspruchsvoll ?

a) **Definition der Oberflächen** (Voraussetzung für grundlegendes Verständnis)

- *geometrisch* → *Struktur*

- *chemisch* → *Reinheit, chemische Zusammensetzung*

Betrifft Herstellung und Charakterisierung

b) **Messungen an Oberflächen**

→ Geringe Anzahl von Oberflächenatomen (there is so little of them !)

Volumen: 1 cm<sup>3</sup> .. ~10<sup>23</sup> Atome

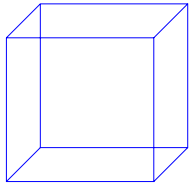
Oberfläche: 1 cm<sup>2</sup> .. ~10<sup>15</sup> Atome (10<sup>-8</sup>-10<sup>-7</sup> Vol)

→ **Oberflächenempfindliche SONDEN**

c) **Verständnis: Potentialsprung**

→ Vielteilchenphysik ohne Vereinfachung durch Translationssymmetrie

„Surfaces are nice, but there is so little of them“



**Kupferwürfel mit Kantenlänge 1 cm:**

(Durchmesser eines Kupferatoms: 0,25 nm)

**Volumen: 1 cm<sup>3</sup> ~ 100 000 000 000 000 000 000 000 Atome (=10<sup>23</sup>)**

**Oberfläche: 1 cm<sup>2</sup> ~ 10 000 000 000 000 000 Atome (=10<sup>16</sup>)**

**Eine Fläche zugänglich: ~ 2 000 000 000 000 000 Atome (=2 x 10<sup>15</sup>)**

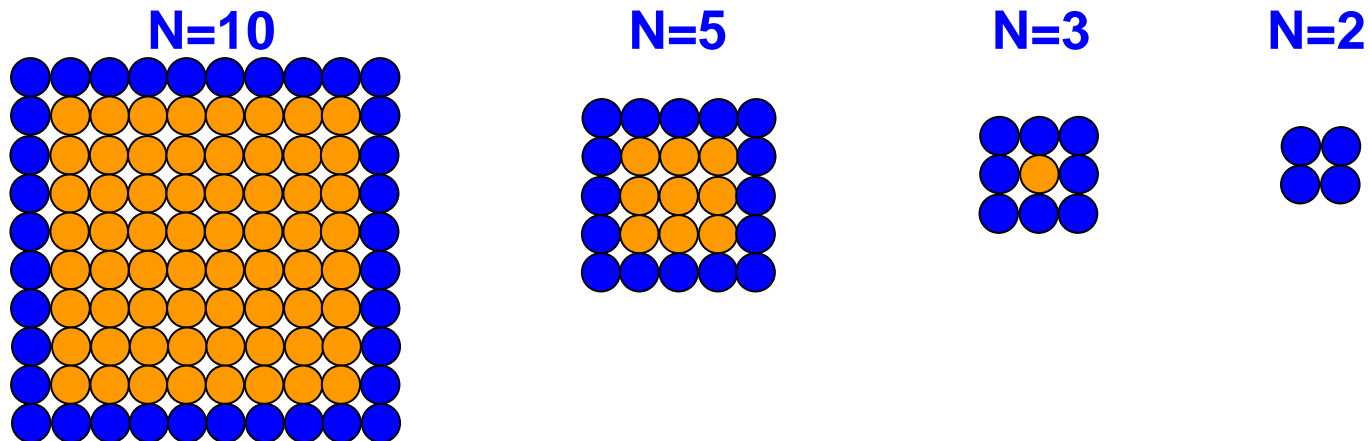
→ 1 Oberflächenatom pro **50 000 000** Volumenatome

→ **Oberflächensensitive Messverfahren**

Übergang zu Mikro- und Nanostrukturierung:  
 → Oberflächeneffekte werden immer wichtiger !!

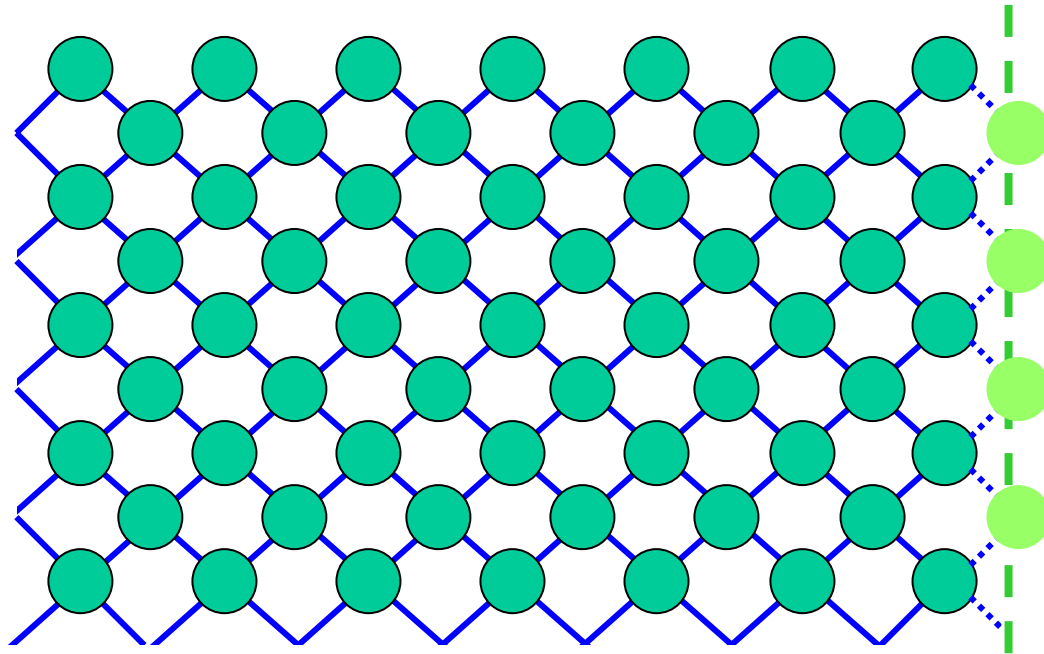
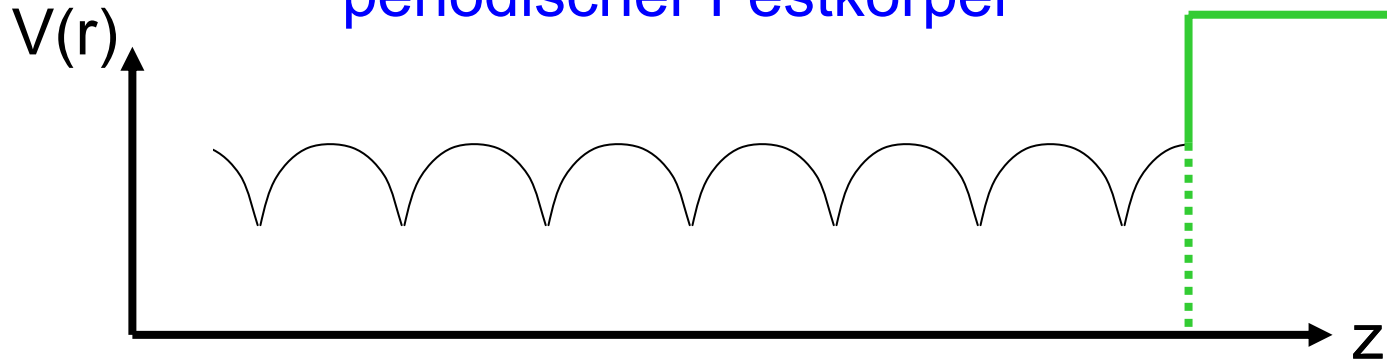
Kantenlänge [m]	Volumen- Atome	Oberflächen-Atome	Verhältnis OF / Vol
0,001 = 1 mm	$10^{20}$	$10^{14}$	0,000001
0,000000001 = 1 nm (entspricht 4 Cu-Atomen)	8	56	7

Veranschaulichung in zwei Dimensionen:



Unendlich ausgedehnter  
periodischer Festkörper

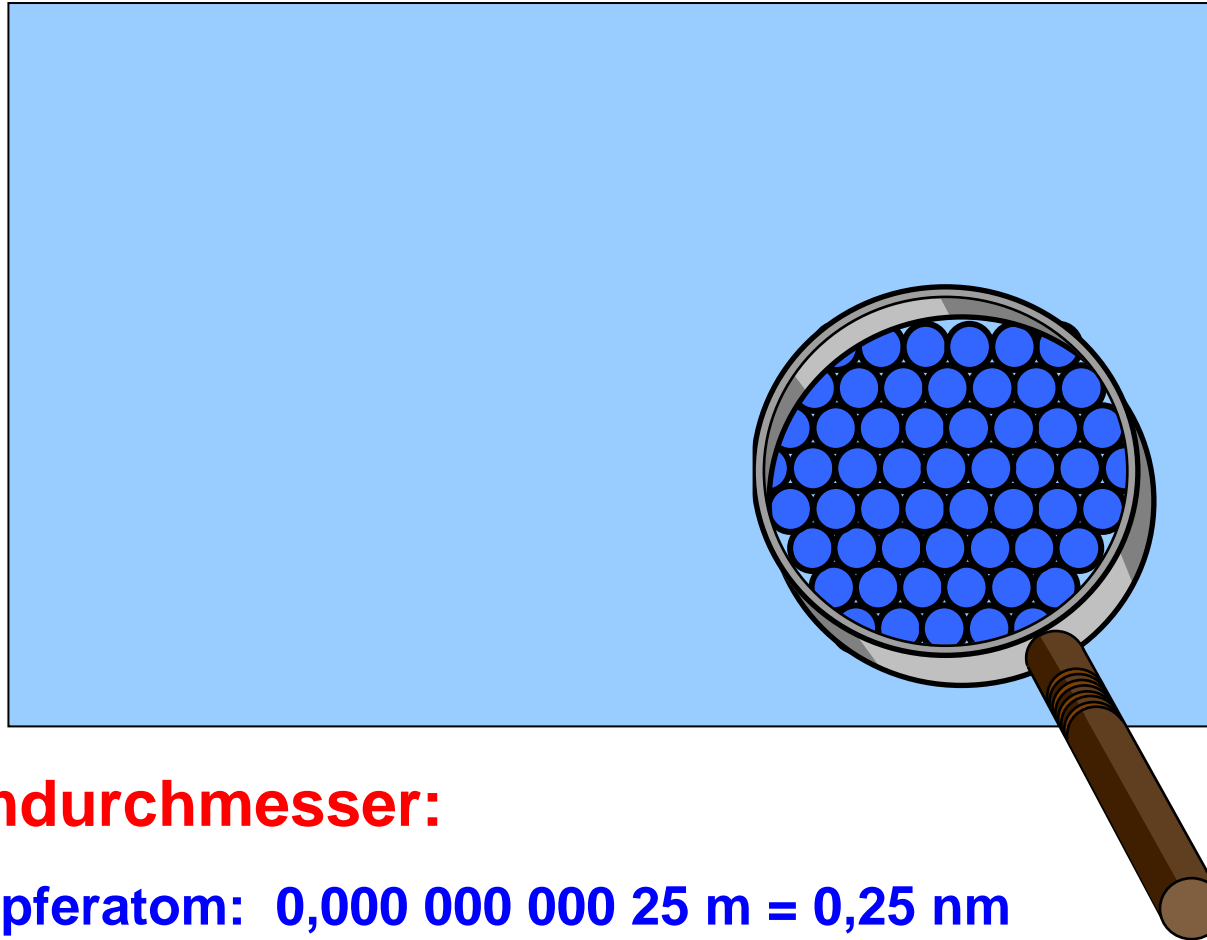
Vakuum



Hier: idealistisch

➔ Relaxation

# Mikroskopische Abbildung von Festkörperoberflächen

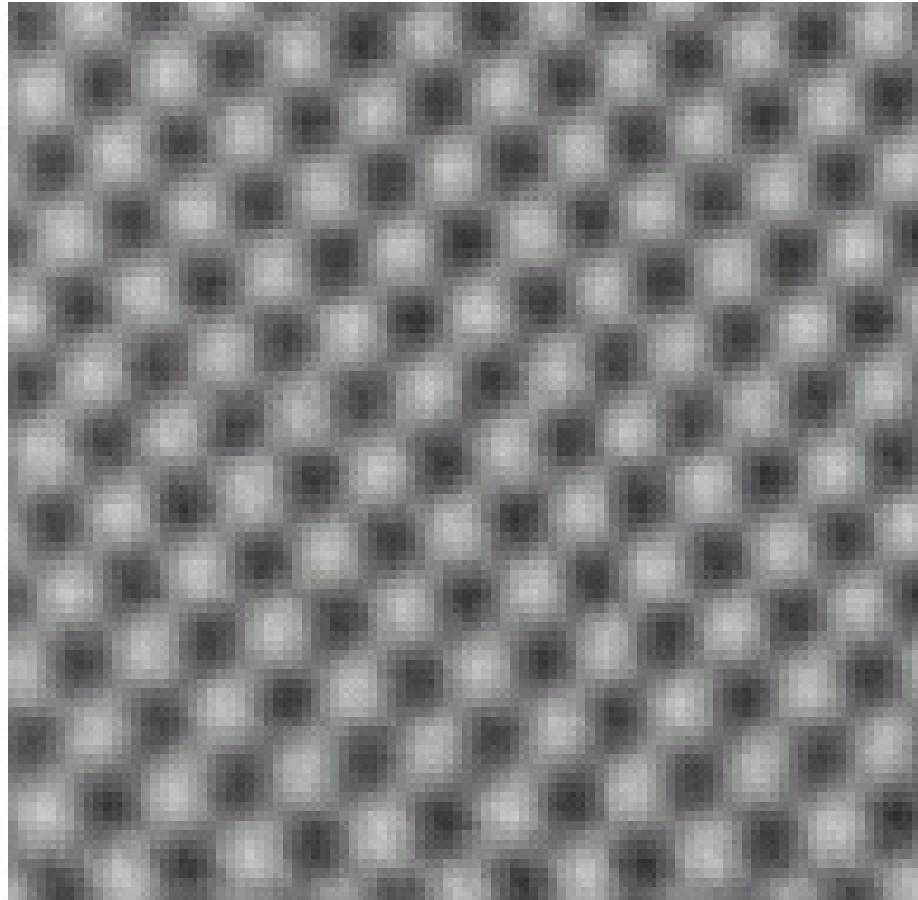


**Atomdurchmesser:**

Kupferatom:  $0,000\ 000\ 000\ 25\ \text{m} = 0,25\ \text{nm}$

**„Vergrößerung“:**  $\sim 1\ 000\ 000\ 000$  - fach

# Rastertunnelmikroskopie (STM): Ag(100)



**1 nm**

## 1.2. Ziele der Oberflächenforschung

- ⇒ **Mikroskopisches Verständnis der relevanten Vorgänge**
- ⇒ **Grundlagen und Anwendung von Messverfahren**
- ⇒ **Verbesserungen in Anwendung und Technologie**

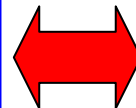
### ■ **Modellsysteme bei definierten Bedingungen**

- Einkristalloberflächen
- Ultrahochvakuum

### ■ **Komplexere Systeme**

- Neue Materialien – Schichtsysteme
  - o Metall-Schichtsysteme => *Katalyse*
  - o Halbleiterschichtsysteme => *Laser*

⇒ **Grundlagenforschung**

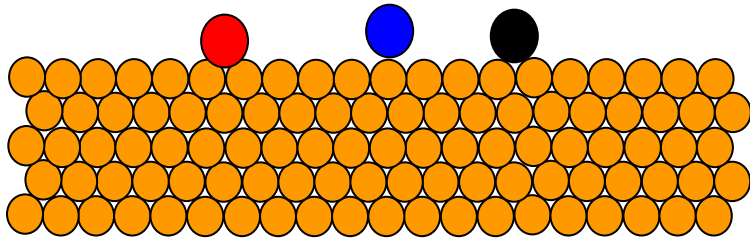


### ■ **Realsysteme**

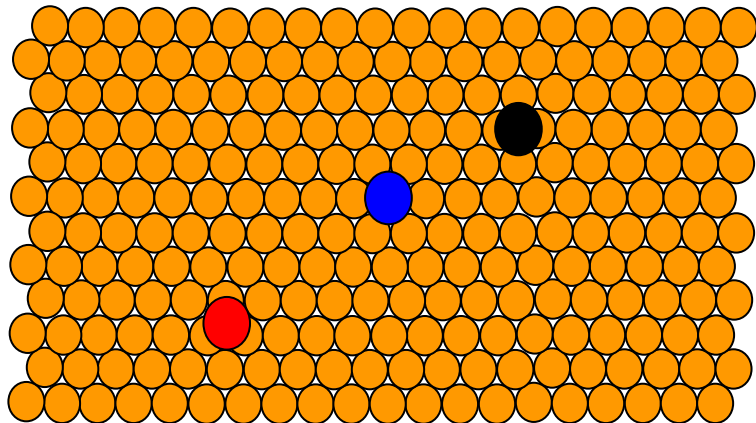
- Katalysator-Entwicklung
- Korrosionsforschung
- Elektronische Bauelemente
- Reibung / Schmierung

⇒ **Angewandte Forschung**

## Einkristalloberflächen: → *Periodische Anordnung der Atome*



Seitenansicht



Draufsicht

### Definierte Adsorptionsplätze:

**On-top** = einfach koordiniert

**Bridge** = zweifach koordiniert

**Hollow** = dreifach koordiniert

(vierfach koordiniert)

## Ultrahochvakuum:

→  $10^{-13}$  bar = 0.000 000 000 000 1 bar

→ *notwendig für saubere Oberfläche*

→ *komplizierte und aufwendige Apparaturen*

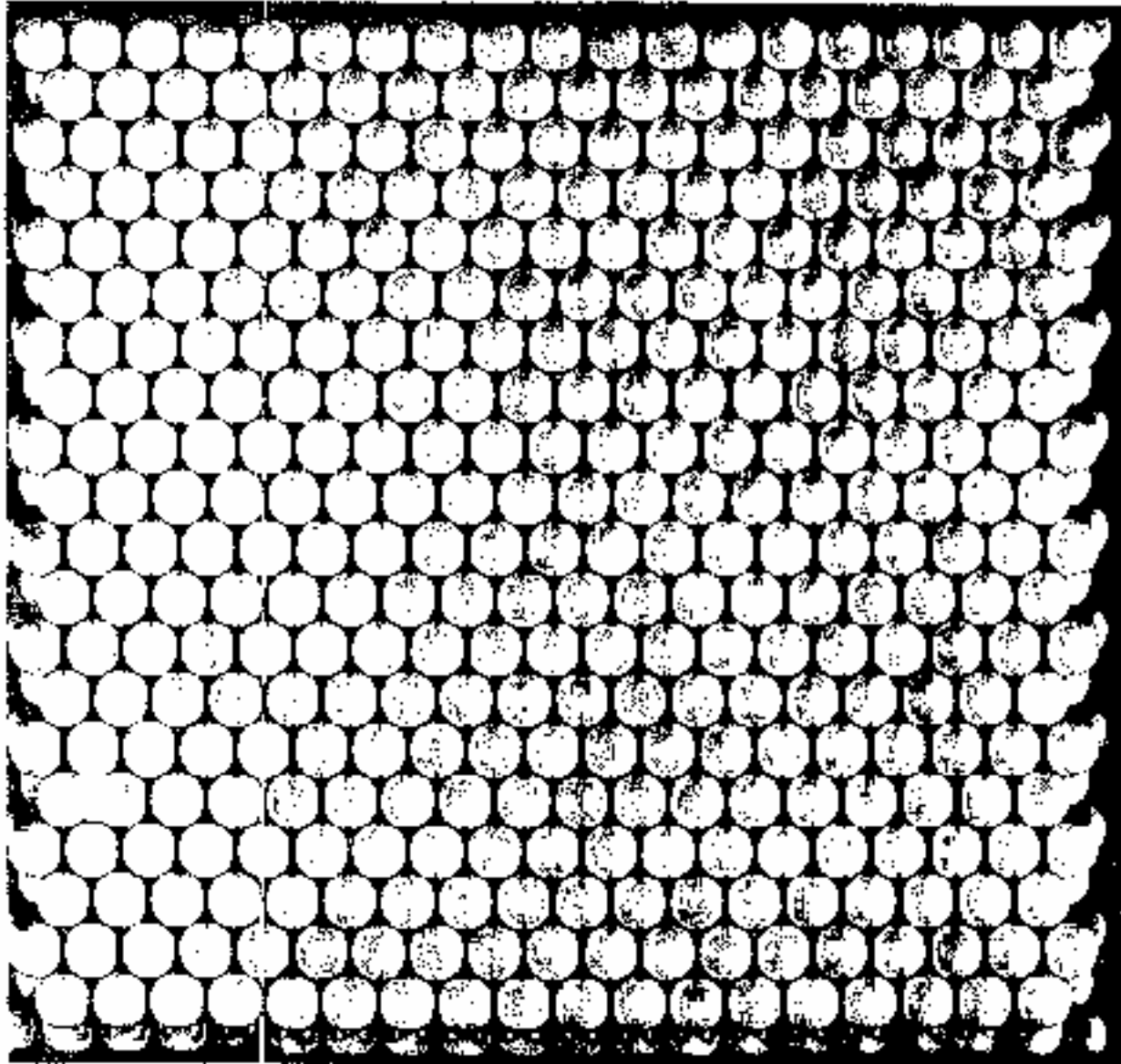
## Wir wollen verstehen lernen:

- Reine Oberflächen
- Gas-Oberflächen-Wechselwirkung

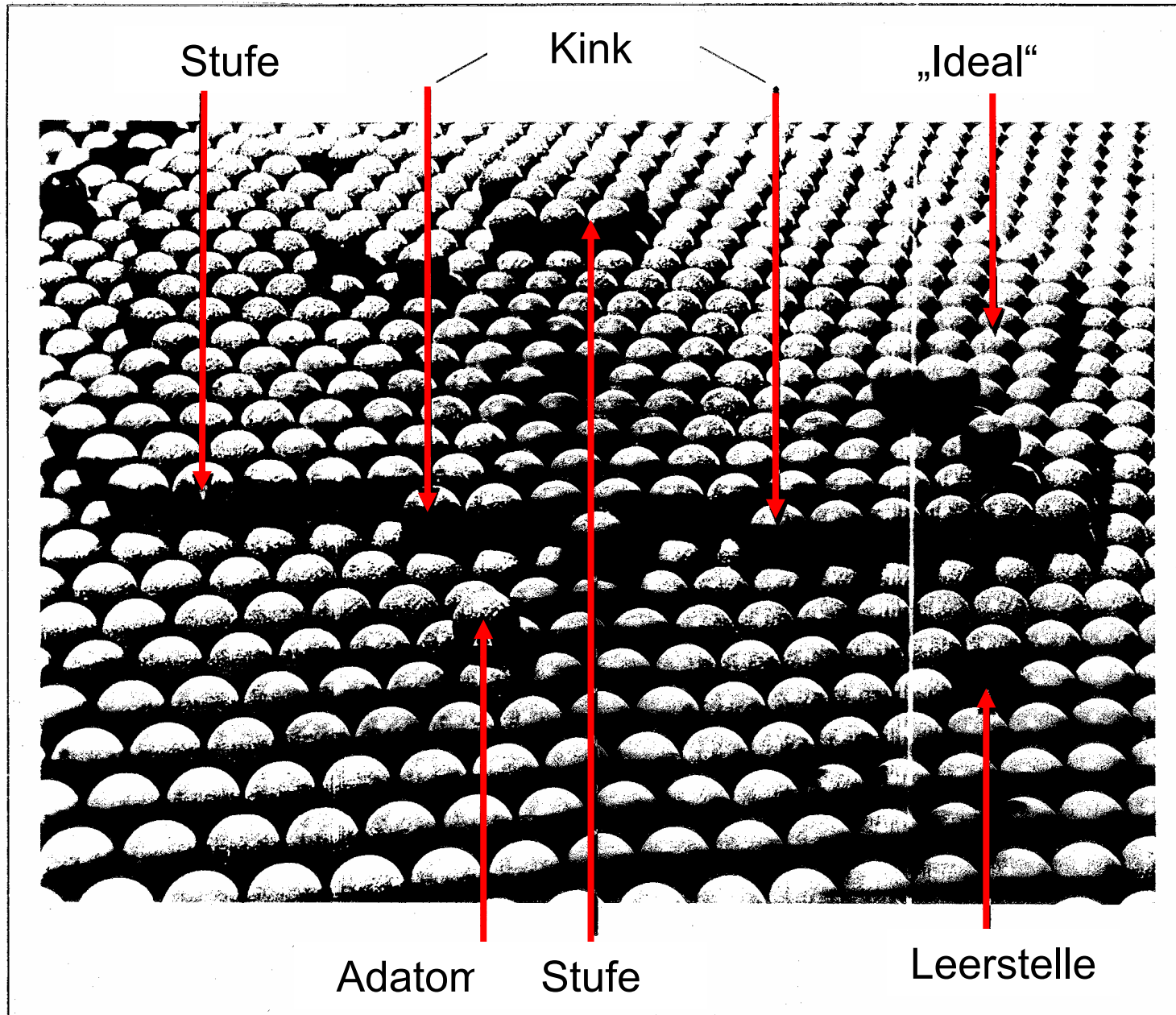
### Reine Oberflächen

- Elektronische Eigenschaften
- Chemische Zusammensetzung
- Geometrische Struktur und Morphologie
- Schwingungseigenschaften

# Kugelmodell einer „idealen“ Oberfläche

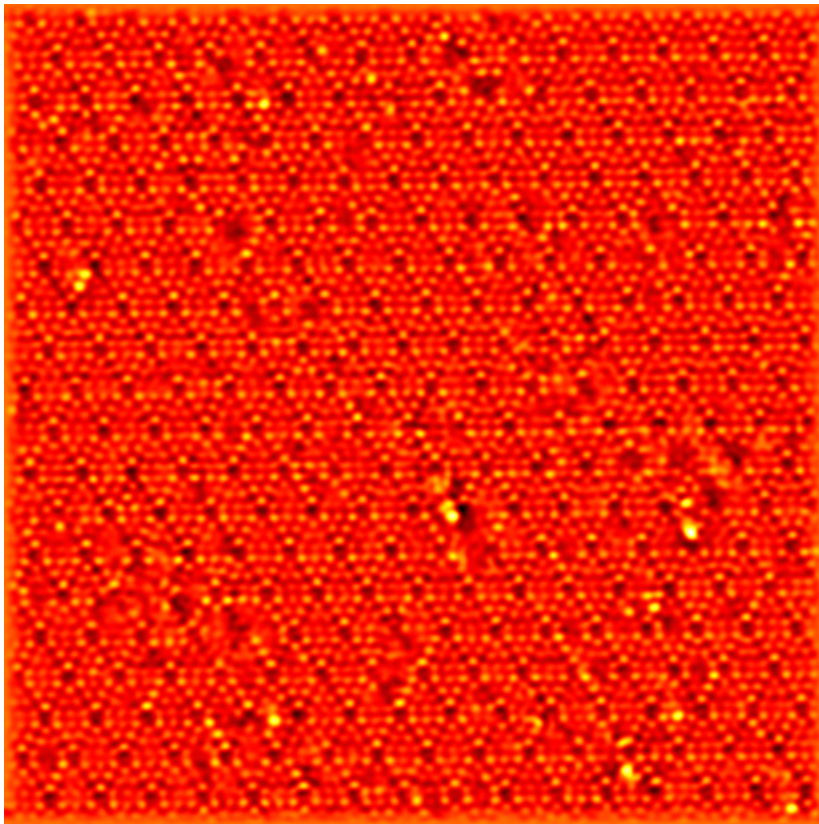


# Kugelmodell einer „realen“ Oberfläche => „DEFEKTE“

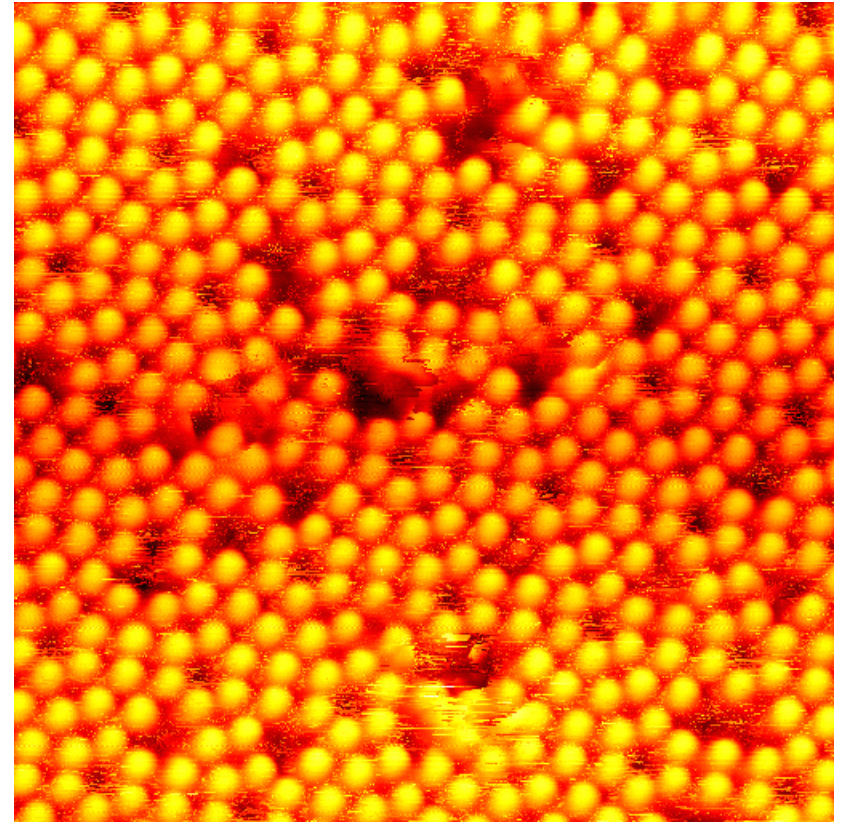


# Rastertunnelmikroskopie (STM): Abbildung einer Siliziumoberfläche

*(U. Starke, Festkörperphysik, Uni Erlangen)*

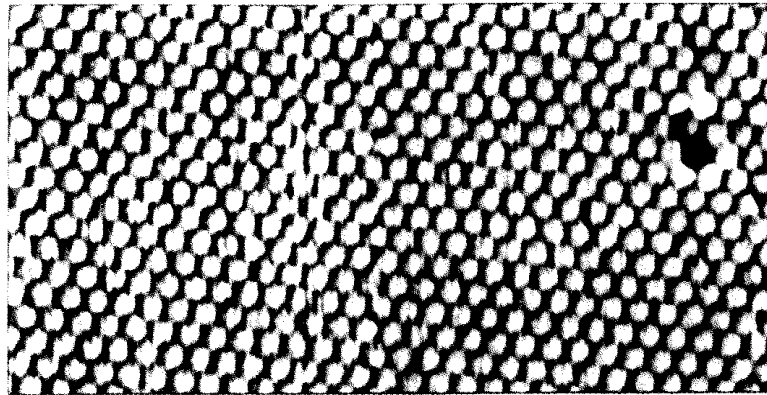


446 nm x 446 nm



194 nm x 194 nm

STM study of **Cu/Ru(0001)**: (Behm et al, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 754)



Cu monolayer

7,7nm x 40nm



Cu multilayers

4 layers (relaxed);  
correspond to Cu(111)

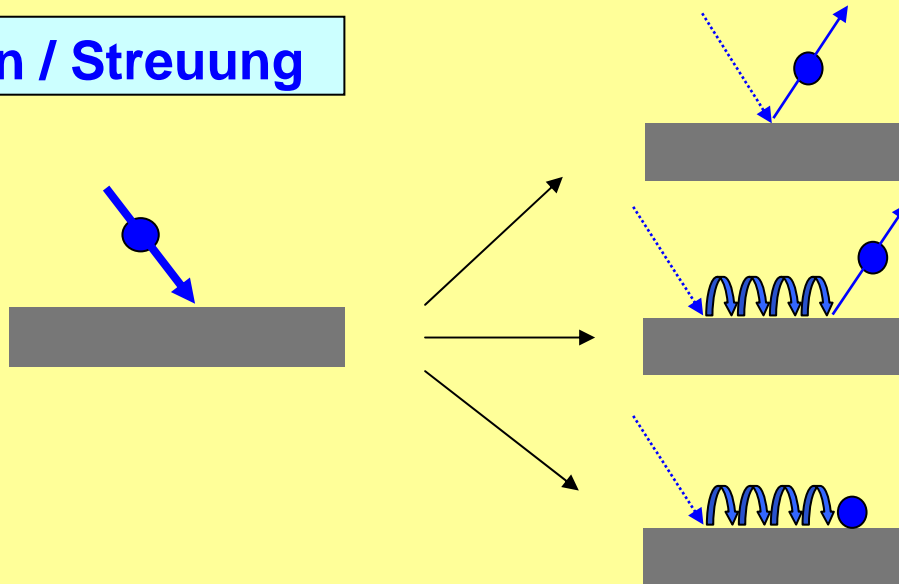
2 layers

3 layers

193nm x 115nm

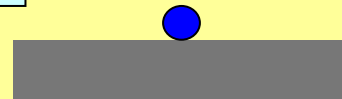
# Gas-Oberflächen Wechselwirkung

## Adsorption / Streuung



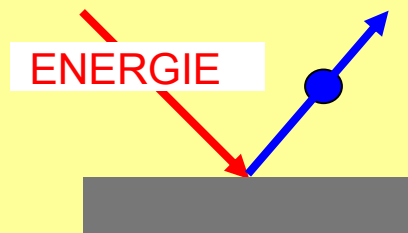
- Quasielastische Streuung
- Direkt inelastische Streuung
- Trapping/Desorption
- Adsorption

## Zustand der Adsorption



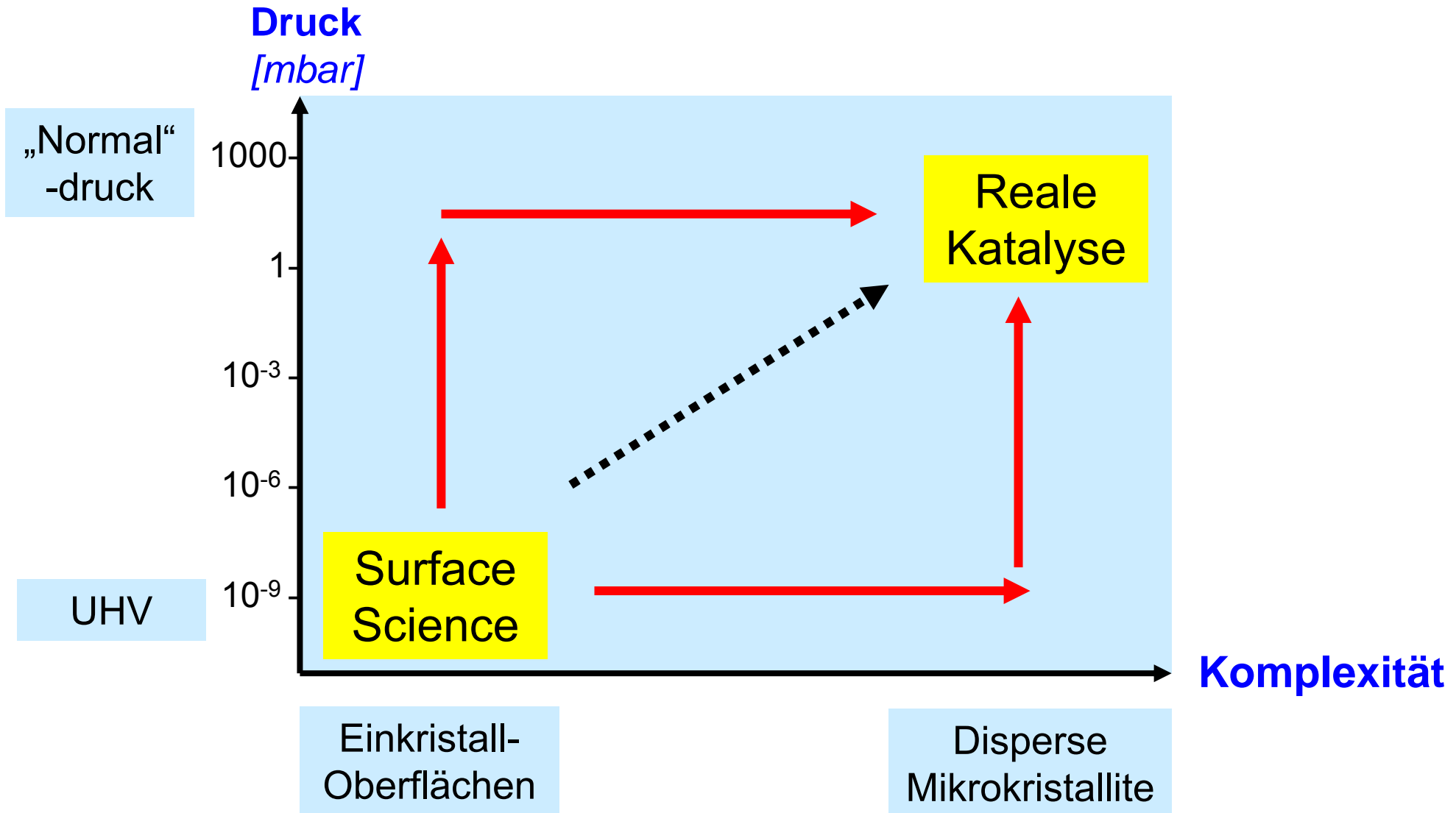
- Chemische Identität
- Elektronische Struktur
- Geometrische Struktur
- Vibrationseigenschaften

## Desorption



- Thermisch
- Elektronisch
- Impulsübertrag

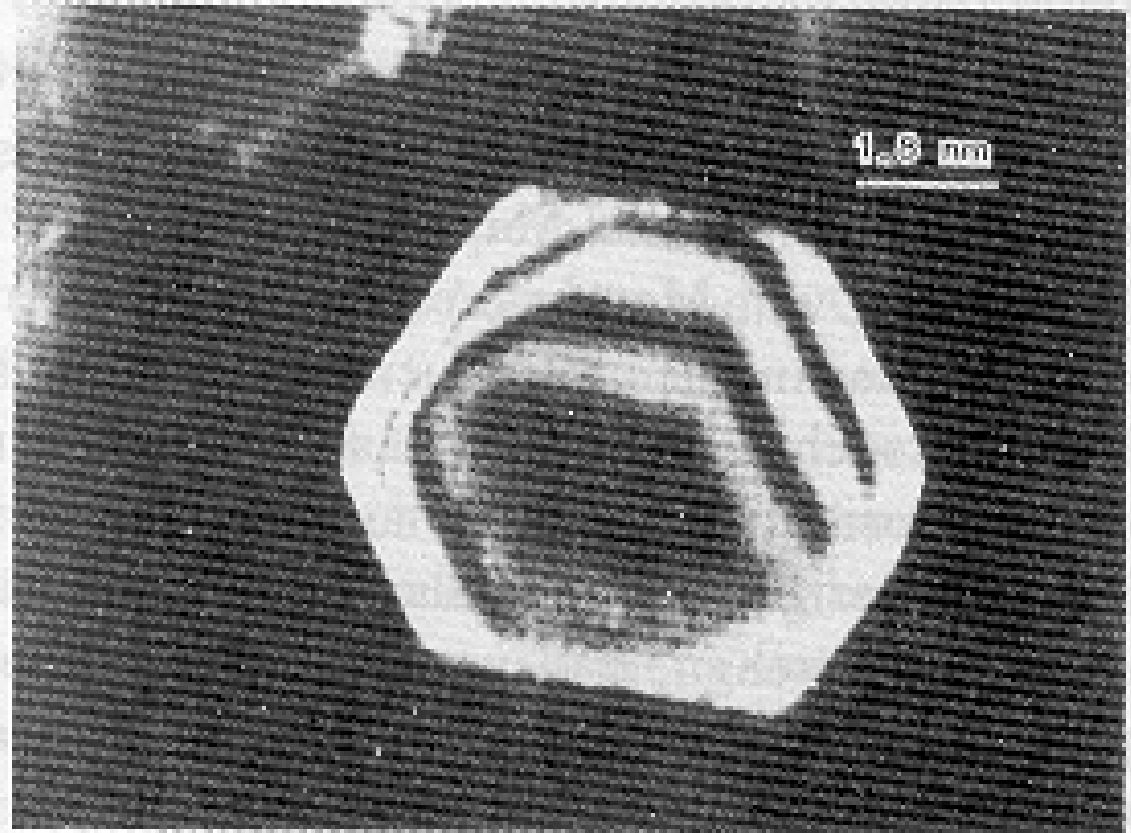
# „Pressure Gap“ and „Materials Gap“



## „Reale“ Katalysatoroberfläche

Abb. 1.1.3

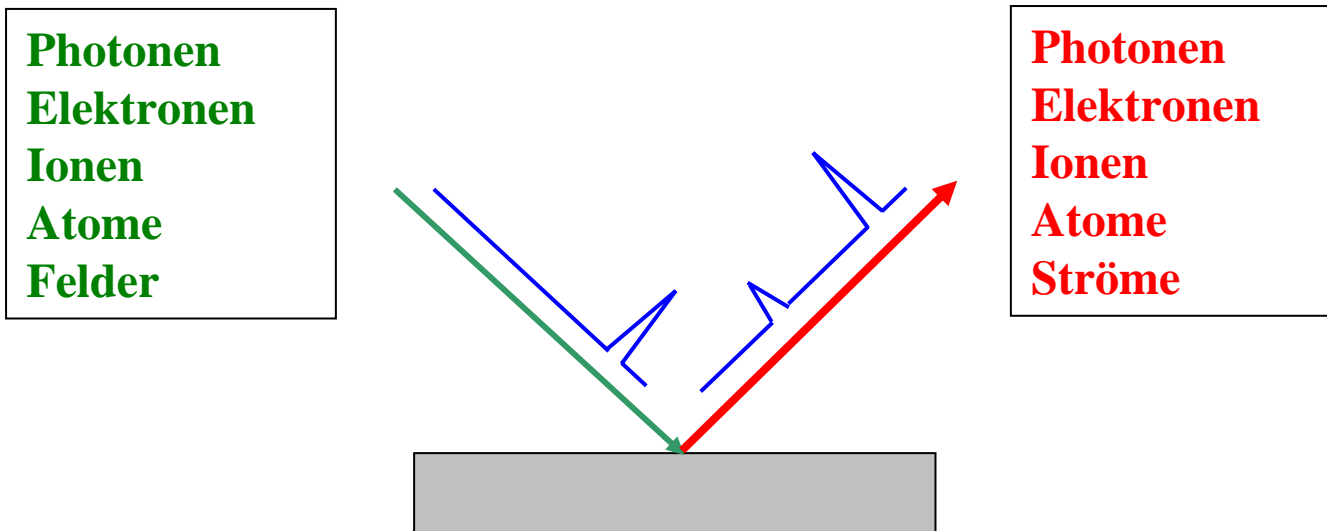
Beispiel für reale Oberflächen: Platinkatalysatorpartikel auf Graphit, aufgenommen mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Deutlich erkennbar sind Stufen gleicher Interferenzen. Modelle für den atomaren Aufbau derartiger Teilchen sind in Abb. 1.2.3 gezeigt [Per 82].



## 1.4. Überblick über experimentelle Methoden der Oberflächenforschung

### Verschiedenste Sonden

**SOLLEN OBERFLÄCHENEMPFINDLICH SEIN**  
(d.h. stark mit Materie wechselwirken)



→ **SOLLEN OBERFLÄCHENEMPFLINDLICH SEIN - d.h. stark mit Materie wechselwirken**

**ALLGEMEIN:** - Sonde A rein, Sonde B (A) raus - z.B. Photon regt Emission von Elektron an  
- eine der beiden muss oberflächenempfindlich sein  
- für Beugung an Oberflächen:  $\lambda \approx$  Atomabstand (einige Å)

a) Langsame Elektronen (10-2000 eV; 150 eV → ~1Å)

⇒ *Inelastische mittlere freie Weglänge (Abfall auf 1/e): 5-25 Å*

b) Photonen (10-10000 eV; 10000 eV → ~1 Å): UV-, Röntgenstrahlung

⇒ *Inelastische freie Weglänge: ~μm*

⇒ *Sekundärsonde muss oberflächenempfindlich sein*

*(z.B. Elektronen bei Photoelektronenspektroskopie)*

c) Ionen (bis einige 1000 eV)

⇒ *SEHR oberflächenempfindlich, aber NICHT zerstörungsfrei*

d) Neutralteilchen (einige 10 meV bis eV; He: 25 meV → ~1 Å)

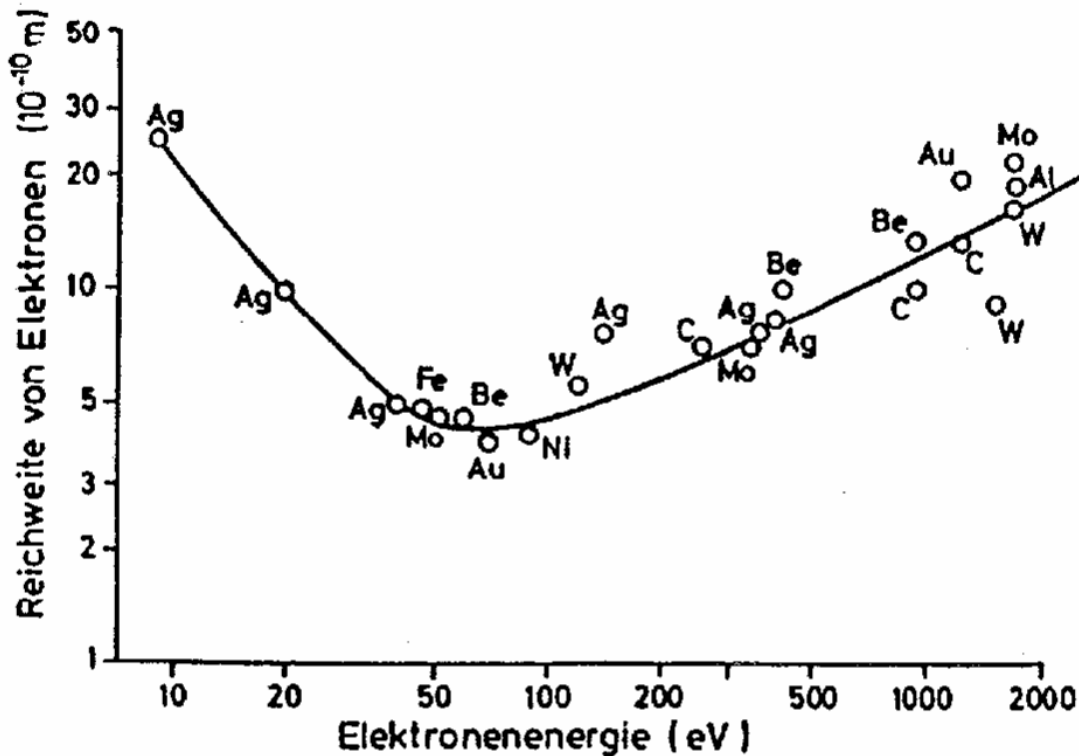
⇒ *EXTREM oberflächenempfindlich, zerstörungsfrei*

e) Statische Felder und Tunneln (Sonde A=FELD)

⇒ *Feldemission, Tunnelmikroskopie*

⇒ **VIELZAHL VON EXPERIMENTELLEN METHODEN**

# Warum Elektronen als Sonde ?



kleine freie Weglänge:

Ausdringtiefe (10-1000 eV):

5 - 30 Å (einige Atomlagen)

DeBroglie-Wellenlänge in Größenordnung atomarer Dimensionen

$$\lambda [\text{Å}] = (150 / E [\text{eV}])^{1/2}$$

d.h. bei 150 eV  $\rightarrow \lambda = 1 \text{ Å}$

$\rightarrow$  günstig für Beugungsexperimente zur Strukturuntersuchung

## 1.5. Präparation von wohldefinierten Oberflächen

### 1.5.1 Einkristalloberflächen

a) Schneiden und Polieren (meiste Metalle, einige HL (z.B.Si))

1) Einkristallstab orientieren – Röntgenbeugung (Laue-Verfahren, Diffraktometer)

2) Scheibe abschneiden mit

- *Funkenerosion (Metalle)*
- *diamantbesetzter Trennscheibe (Halbleiter)*

3) Polieren

- *Sandpapier*
- *Diamantpaste (bis  $0.25\mu\text{m}$ ) - spiegelnde OF*

4) UHV-Behandlung

- *Ausheilen von Defekten durch Tempern*
- *Abtragen der zerstörten Schicht und von Verunreinigungen durch Sputtern*
- *Reinigung durch chemische Reaktionen*  
(z.B. C-Verunreinigung: O anbieten, reagiert zu CO, CO desorbiert)

Verfahren hängt von Material ab -- KOCHREZEPT

## b) Spalten im UHV (für viele HL und Isolatoren)

- 1) Einkristallstab orientieren
- 2) Keil in Richtung Spaltfläche ansetzen (i.a. niedrigindizierte Fläche)
- 3) "sanfter" Schlag auf Keil

⇒ Perfekte, saubere Einkristalloberfläche

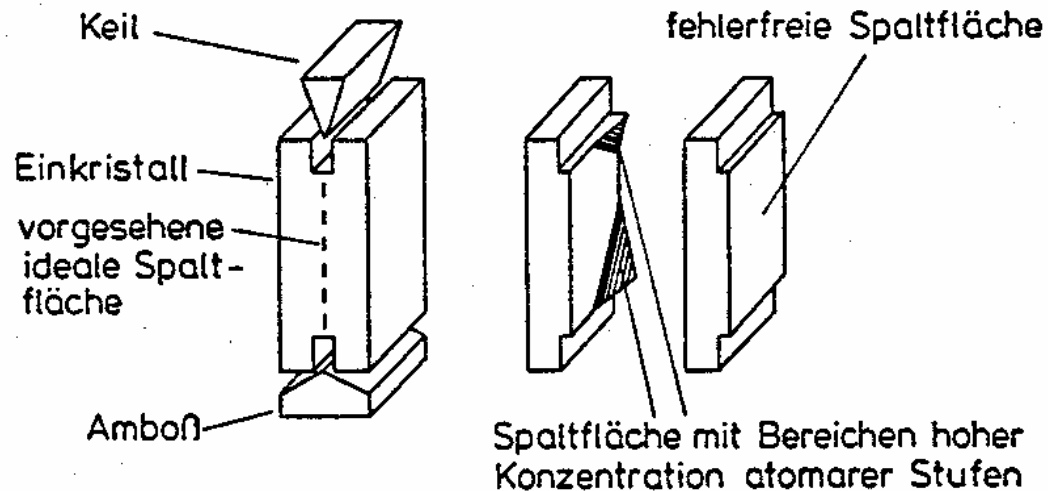


Abb. 2.3.1  
Typische Spaltanordnung für Einkristalle (links). Nichtideale Bereiche mit hohen Konzentrationen von atomaren Stufen können nach dem Spalten auftreten.

## 1.5.2. Dünne Schichten

→ **NEUE Materialien mit NEUEN Eigenschaften**

Herstellung:

Molekularstrahlepitaxie (MBE):

- Aufdampfen von Metallen (z.B. Cu auf Ni)
- Koverdampfen zweier Materialien (z.B. Ga und As → GaAs)

Chemical vapor deposition (CVD):

- Abscheiden aus Gasphase (z.B. Silan → Si)

Elektrolytisch

Ionenbeschuss (Sputtern)

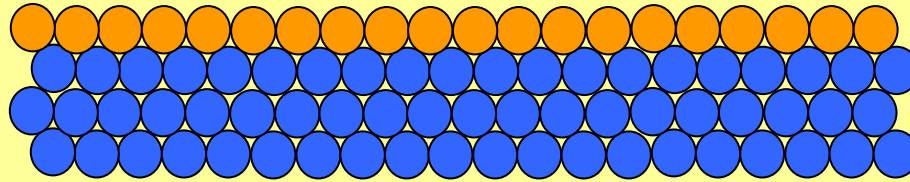
Laserablation

.....

**Genauigkeit:** Bruchteile einer Lage

**Empfindlich:** gegen Defekte und Verunreinigungen

# Neue Materialien → Ultradünne Schichtsysteme



„Materialien mit neuartigen Eigenschaften“

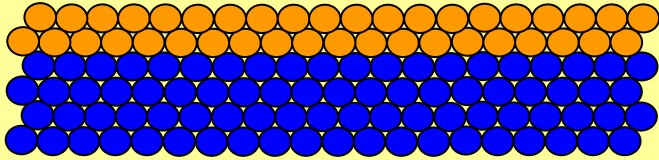
- Metallschichten auf Metallen  
Cu/Ni, Cu/Ru, Cr/Ru, Zn/Ni, .....
- Metallschichten auf Oxiden  
Pt/TiO<sub>2</sub>, Co/MoO<sub>3</sub>
- Oxidschichten auf Metallen  
Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, NiO
- Metall/Molekül-Sandwich Schichten  
Cu/Benzol, Cr/Benzol, Cr/H<sub>2</sub>O, ...
- Molekulare Schichten  
Benzol, Cyclohexan, H<sub>2</sub>O, ...
- Heteroepitaktische II-VI Halbleiterschichten  
BeTe, BeSe, ZnSe, CdTe, ...
- Silizidschichten  
FeSi, IrSi

➔ Herstellung - Wachstum und gezielte Modifikation

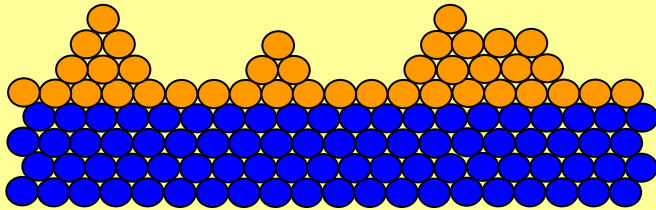
➔ Elektronische und geometrische Eigenschaften

➔ Chemische Eigenschaften – Adsorption und Reaktivität

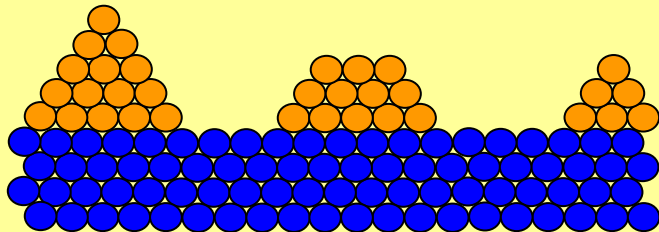
# Wachstumsverhalten



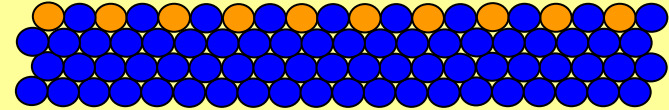
**Zweidimensional**  
(Frank-van der Merve)



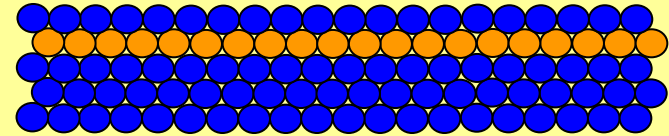
**Mischform**  
(Stranski-Krastanov)



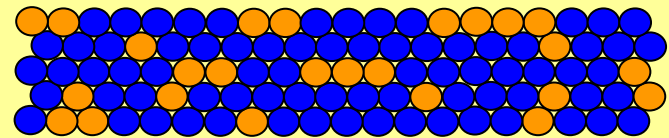
**Dreidimensional**  
(Volmer-Weber)



**Oberflächenlegierung**



**Segregation**

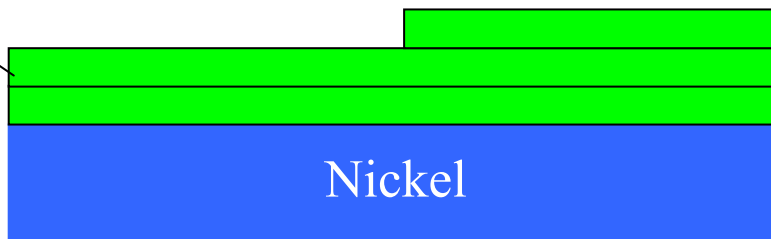


**Volumenlegierung**

# Wachstum molekularer Schichten: **Cyclohexan** auf **Metallen**

**Nickel**

Cyclohexan



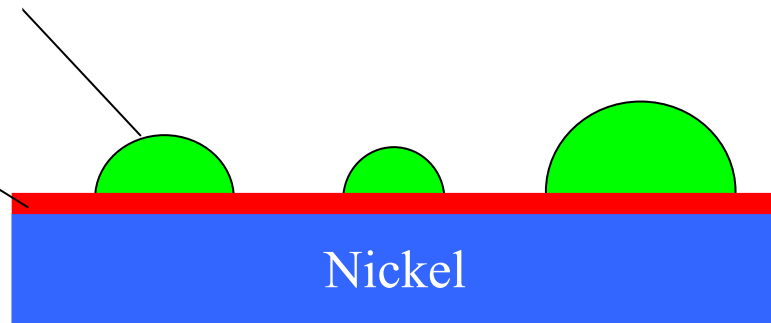
⇒ **Zweidimensionales Wachstum**

⇒ Adsorbat-Substrat Wechselwirkung  
**stärker als**  
Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung

**1 Monolage K / Nickel**

Cyclohexan

K

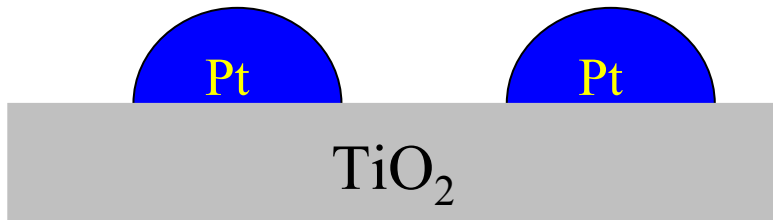


⇒ **Dreidimensionales Wachstum**

⇒ Adsorbat-Substrat Wechselwirkung  
**schwächer als**  
Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung

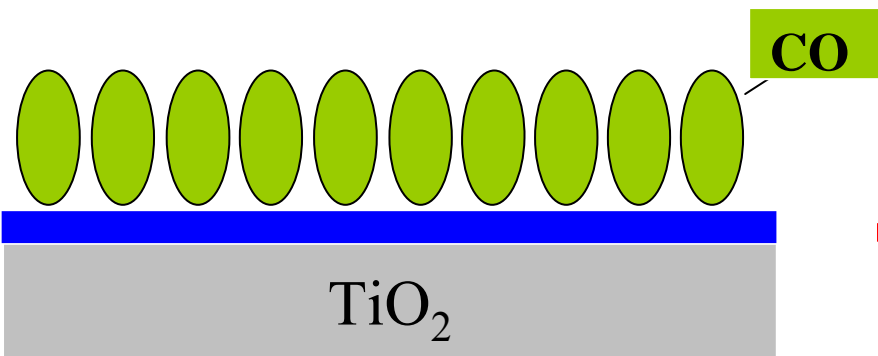
# Wachstum metallischer Schichten: Pt auf $\text{TiO}_2(110)$

Vakuum



⇒ **Dreidimensional** (nicht-benetzend)

CO-Atmosphäre ( $10^{-6}$  mbar)



⇒ **Zweidimensional** (benetzend)