

Materialwissenschaft III b – Oberflächen und Grenzflächen

Dozent: Prof. Jaegermann

Grenzflächen von Materialien

14. Oktober 2008

I Einführung

Oberflächenphysik } Oberflächen-Wissenschaft
Oberflächenchemie } (surface science)

Begriffspaare: nicht Oberfläche sondern Grenzfläche

Grenzfläche } Klassische Felder
Fest / Vakuum
Fest / Luft (Gas)
Fest / Flüssig
Fest / Fest

Grenzfläche } Neue Felder (nicht in Vorlesung)
Flüssig / Flüssig
"soft matter" / Flüssig

2. Ausdehnung von Oberflächen / Grenzflächen

Klassische Festkörperphysik $1 \text{ cm}^3 \rightarrow \sim 10^{23}$ Atome

- Physikalische Theorie nutzt Translationssymmetrie
- Oberflächenatome 10^{15} cm^{-2} werden vernachlässigt

Oberflächen- / Grenzflächenforschung

Definition:

Einfluss der Oberfläche / Grenzfläche auf physikalische / chemische Prozesse materialwissenschaftlicher Eigenschaften von Bedeutung

- Abhängig von Eigenschaft
- Abhängig von Dimension \rightarrow nano

Bild 1:
physikalische Eigenschaften,
Prozesse und
Volumeneigenschaften im
Bezug auf Schichtdicke

Anteil Oberflächenatome vs. Volumenatome

Kantenlänge Würfel	1 nm	1 μm	1 mm
N_{Vol}	1	$2,7 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{19}$
N_{OF}	26	$5,4 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^{13}$
$N_{\text{OF}}/N_{\text{Vol}}$	0,96	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Bild 2 (Abb. 1.1.2 & 1.2.3):
Atompositionen im
würfelförmigen Festkörper &
typische Struktur von
Festkörperteilchen

- wichtig bei miniaturisierten Systemen (Nanotechnologie), dünnen Schichten, Clustern, Verbundsystemen
- Festkörper-Oberflächen (Grenzflächen) im atomaren Bereich sehr heterogen
 - ↳ Ausbildung unterschiedlicher Positionen ("sites") mit unterschiedlichen Bildungsverhältnissen

These (von Prof. Jaegermann):

Oberflächen- und Grenzflächenwissenschaft ist eine der zukünftigen Schlüsselwissenschaften

Bild 3 (Abb. 3.4.14 & 3.4.13):
Wachstum einatomarer Inseln
mit 2×1 Struktur auf gestufter
Si(100) Struktur & Si(111)
Oberfläche mit 7×7
Überstruktur in zwei Domänen

Problem:

Charakterisierung von OF / GF auf atomarer Ebene

- wo sitzen die Atome
 - wie sind die physikalischen Eigenschaften
- } Methodisches **und** theoretisches
Problem

Typische Problemkreise

- 1) Katalyse und Reaktionen an Oberflächen
- 2) Kristallwachstum und Epitaxie
- 3) Halbleiter-Heterogrenzflächen
- 4) Struktur und Dynamik an elektrochemischen Grenzflächen
- 5) Sensoranwendungen
- 6) Mechanische Eigenschaften von Korngrenzen

Beispiel Einsatz Katalysator: $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

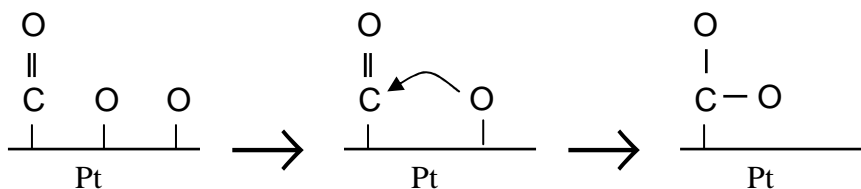


Bild 4:
Katalyse – Prinzip und
Bedeutung (Schaubild)

Bild 5:
Wirkung der Katalyse
(Schaubild)

Bild 6:
Klassifizierung in der Katalyse
(Schaubild)

Bild 7:
Dynamik der Molekül-
Oberflächen-Wechselwirkung

Bild 8:
Verkleinerung der
elektronischen Funktion
(Schaubild)

Bild 9:
Integrierte Schaltkreise (IC's)
im Größenvergleich (Schaubild)

Bild 10:
Moderner 4 Mb-Speicherchip
im Größenvergleich mit
menschlichem Haar
(Schaubild)

Bild 11 (Abb. 1.1.6 & 1.1.7):
Querschnitt durch eine 4-Mbit-
DRAM-Speicherzelle &
Schematische Darstellung einer
Mehrschichtenverbindung mit
verschiedenen Grenzflächen

Bild 12:
Elementarschritte des
Filmwachstums

Bild 13:
Film Growth: Island shape
(Schaubild)

Bild 14:
Metalle auf Substraten (TEM
und STM)

Bild 15:
Fest/Flüssig-Grenzflächen
(Elektrochemische
Doppelschicht)

Bild 16:
Semiconductor/Electrolyte-
Contact: Interface Processes

Bild 17:
Prinzip der Sauerstoff- und
Säurekorrosion (Schaubild)

Bild 18 (Abb. 1.3 & 1.6):
Erste verwendete Ausgangs-
konfiguration der Atome in der
Korngrenze & Berechnete
Struktur eine Korngrenze
zwischen zwei Körnern einer
hexagonalen Struktur.

Bild 19:
Integrated UHV-system for
sample preparation and surface
analysis

Annahme bis auf weiteres: Gasphase definiert.

II. Oberfläche (Festkörper / Gas Grenzfläche)

Definition aus thermodynamischer Sicht

Bild 20 (Fig. 3.1):
Schematic description of a
solid/vapor interface

Gleichgewicht Festkörper \leftrightarrow Gasphase

Zu Bild 20: Übergang von FK zu Gas: Abnahme von Dichte Material A

Fest/Fest: Abnahme Dichte A, Zunahme Dichte B, Grenzfläche im Bereich des Übergangs

\Rightarrow Inhomogene Bereich zwischen zwei homogenen Bereichen

Dicke der Grenzflächen-Phase 3 Å bis 100 Å.

\Rightarrow Jede extensive (von Menge der Phase abhängig) thermodynamische Größe wird zerlegt

$$\text{in } X_{Ges} = X_{Solid} + X_{Vapour} + X_{Interface}$$
$$X : N, V, U, S, H, G$$

(intensive Größen: T, ρ , μ)

Bild 21:
Adsorption (Thermodynamik)

1. Adsorption:

- Gleichgewichtsvorgang \rightarrow Thermodynamik
- Ungleichgewichtsbedingungen \rightarrow kinetische Kontrolle (typisch für Experiment)

Gedankenexperiment: Spalten von Festkörper in Gas

Oberflächenkonzentration adsorbierter Teilchen: $N_s^{ad} = \frac{N^{ad}}{2A}$

$$N^{ad} = N_g^{(vor)} - N_g^{(nach)} = \Delta N \text{ in Gasphase durch Erzeugung von } 2A$$

$$N_g \text{ ist gegeben durch } p \cdot V = N_g \cdot R \cdot T$$

Messung vor und nach Ek-Spaltung

\Rightarrow Konzentration der Adsorbatspezies auf Oberfläche $\Rightarrow N_s^{excess}$

$$N_s^{excess} = \frac{N^{ad}}{2A} = N_{ges} - N_{gas} - N_{solid}$$

$$U^{excess} = U_{ges} - U_{gas} - U_{solid}$$

$$S^{excess} = S_{ges} - S_{gas} - S_{solid} \quad (\text{gültig für alle extensiven Größen})$$

⋮

Am Beispiel innerer Energie U: U^{excess} ist die Oberflächenenergie

21. Oktober 2008

Innere Energie

Bild 21:
Adsorption (Thermodynamik)

- a) quasi unendlichen Festkörper (T, p konstant)

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, N_i) \\ &= TS - pV + \sum_i \mu_i N_i \quad (\text{Euler-Gleichung}) \end{aligned}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\begin{aligned} G &= U - TS - pV \\ &= \sum_i \mu_i N_i \quad (\text{Gibbs-Duheme-Gleichung}) \end{aligned}$$

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i$$

- b) Erzeugung einer "zusätzlichen" Fläche A

$$\rightarrow \text{benötigte Arbeit } W = \gamma(hkl) \cdot A(hkl)$$

$$\gamma(hkl) = \lim_{dA \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dA(hkl)} \right) \quad \text{Oberflächenenergie, Oberflächenspannung der Fläche hkl}$$

quasi-unendlicher Festkörper + Oberfläche A(hkl)

$$U(S, V, N_i, A(hkl))$$

$$U = TS - pV + \sum_j \gamma_j(hkl) \cdot A_j(hkl) + \sum_i \mu_i N_i$$

$$U_s^{excess} = \sum_j \gamma_j(hkl) \cdot A_j(hkl)$$

totales Differential

$$dU = TdS - pdV - \sum \gamma(hkl) dA(hkl) + \sum \mu_i dN_i$$

Im Vergleich zu Volumen $U_s^{excess} = \sum \gamma(hkl) dA(hkl)$

→ System strebt Minimum von $\int_A \gamma(hkl) dA(hkl) \equiv \text{Minimum}$

d.h. Minimierung der Oberflächenenergie U_s^{excess}

→ Minimierung der Oberflächenanteile mit großer Oberflächenenergie $\gamma(hkl)$

Änderung von $\gamma(hkl)$

Oberflächenrelaxation	}	Vakuum
Oberflächenrekonstruktion		
Adsorption	}	Gasphase

Oberflächenenergie, Oberflächenspannung im allgemeinen Falls, ausgehen von G

$$\gamma(hkl) = \left(\frac{\partial G}{\partial A(hkl)} \right)_{p,T,N_i} > 0 \text{ für Fläche (hkl)}$$

$$\gamma(hkl) \approx \frac{1}{2} \frac{z \cdot E_{Bind}(hkl)}{A(hkl)} \text{ als Abschätzung}$$

$$\approx \frac{1}{2} \Delta_{subl}$$

	$z \cdot E_{Bind}$	A	γ Gamma
(100)	1	1	1
(110)	2	$\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
(111)	3	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$

"Atome relaxieren und rekonstruieren, um Oberflächenenergie zu minimieren."

Bild 22:
"Gebrochene Bindungen an der Oberfläche"

Bild 23 (Fig 3.3):
Schematic drawing of surface and simple Wulff plot

Bild 24:
Gleichgewichtsform von Oberflächen (Kristallen) (Wulff'sche Konstruktion)

Bild 25:
Blei (fcc-Gitter)

Relaxation und Rekonstruktion von Oberflächen

Minimierung der freien Energie der OF $\gamma(hkl)$

$$\gamma(hkl) = E_s(hkl) - TS_s(hkl)$$

$E_s \equiv$ Energie der Oberfläche: $U_s^{excess} + pV_s \approx U_s$

$S_s^{excess} \equiv$ Entropie der Oberfläche

Gleichgewicht $\delta \int_A \gamma(hkl) dA = 0$

$\rightarrow \int_A \gamma(hkl) dA \rightarrow \text{Minimum}$

\rightarrow Entropieterm S_s der Oberfläche wird vernachlässigt

für Minimierung des U_s^{excess}

Minimum des Produkts Oberflächenenergie \cdot Fläche

\rightarrow Minimierung der Oberflächenenergie

Gleichgewichtsform der Oberfläche wird durch Transport von Atomen erzeugt.

\rightarrow einfach bei Flüssigkeiten

\rightarrow thermisch aktiviert bei Festkörper-Oberflächen

$$\bar{j} = - \left(\frac{D_0}{A \cdot k \cdot T} \right) \cdot \exp \left(\frac{-E_A^D}{k \cdot T} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial r} \mu_s$$

Oberflächendiffusion tritt nur bei hinreichen hohen Temperaturen auf.

z.B.: $> 450 \text{ }^\circ\text{C}$ für Ge

$> 099 \text{ }^\circ\text{C}$ für Si

Die Bildung eines lokalen Minimums der Oberflächenspannung

\Rightarrow drastisch für Halbleiter (gerichtete Bindungen)

\Rightarrow weniger problematisch bei Metallen (ungerichtete Bindungen)

- Relaxation:
- Veränderung der Bindungsabstände senkrecht zu Oberfläche
 - keine Überstruktur
 - keine Aktivierungsenergie

Bild 27 (Table 3.1):
Relaxation and Reconstruction
& Multilayer Relaxation of
various metal surfaces

⇒ typische Werte: $\Delta c_{12} \sim -10 \%$

$\Delta c_{23} \sim +2 - 5 \%$

- Rekonstruktion:
- Veränderung der Atomanordnung in der Oberflächenebene
 - Überstrukturen
 - Aktivierungsenergie zum Teil notwendig

Bild 28 (Fig 3.2 & Fig 3.6):
Illustration of the three most
important low-index crystal
planes & Perspective view of
an fcc(100) surface

Bild 29 (Fig 4 & Fig 7):
Top view of the 1×5
reconstruction of the Ir(100)
surface & Atomic resolution
STM image of the
reconstructed Au(111) surface

Bild 30:
Tetraedisch gebundene HL

Rekonstruktionen von Halbleitern

Typische Halbleiter: Si, Ge, C, GaAs, CdTe, ...

Volumen: Fcc-Kristallgitter, sp^3 -Hybridisierung der Atome → tetraedrische Bindungswinkel

Oberflächen: Volumenartige Oberfläche (bulk truncated surface)

Je nach Oberflächen-Orientierung unterschiedliche Zahl von "dangling bonds"

⇒ Rekonstruktion der Oberfläche zur Minimierung der dangling bonds

d.h. Reduzierung von $\gamma(hkl)$

d.h. Umhybridisierung der Oberflächenatome)

⇒ jede Halbleiter-Oberfläche zeigt typische Rekonstruktionen (abhängig von T)

⇒ Nebenbedingung: Ausbildung von polaren Oberflächen (Polare Flächenladung)
energetisch unmöglich

Typische Beispiele von Halbleitern

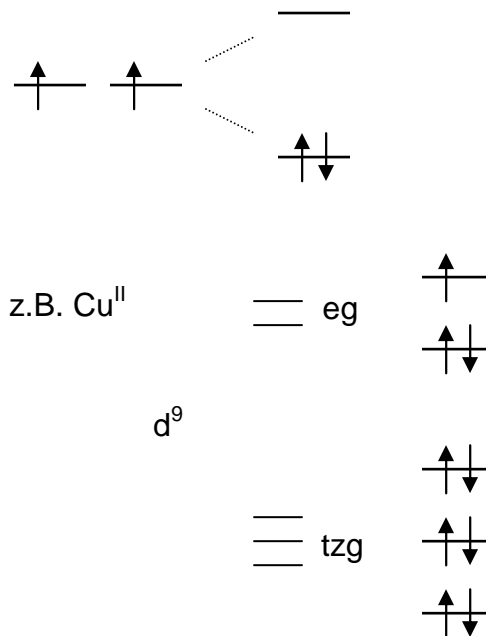
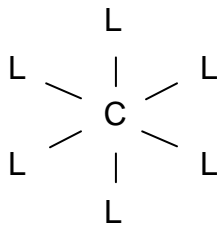
Bild 31 (Fig. 9.1):
Formation of untilted and tilted dimers on {100}-oriented surfaces

Si(100) 2×1

- Paarbildung von benachbarten Si-dangling bonds
→ gespannten σ -Bindung
- Jahn Teller-Verzerrung der symmetrisch gebundenen Oberfläche
(elektronisch getriebene Gitterverzerrung → asymmetrische Dimere)

(Umhybridisierung: $sp^3 \rightarrow p + sp^2$ (BH_3) Ladungstransfer von A → B
 $sp^3 \rightarrow s + p^3$ (NH_3))

Jahn-Teller-Verzerrung



"Da ein Atom beide Elektronen 'bekommt', erfährt das System einen Energiegewinn."

GaAs(110) – (1×1)

Bild 32 (Fig. 3.5a-c):
Atomic positions of the
GaAs(110) surface

Nicht polare Oberfläche von 3-5 Halbleitern

- keine Rekonstruktion sondern nur Relaxation
- asymmetrische Struktur der Oberflächenatome

· Umhybridisierung $Ga (sp^3 \rightarrow sp^2 + p)$ Ladungstransfer Ga → As
 $As (sp^3 \rightarrow p^3 + s)$

Bild 33 (Fig. 3.6a-c): Atomic positions at the Si(111) surface	Bild 34 (Fig. 11.6): Atom arrangement of Si(110) - (7×7) surfaces according to the dimer-atom-stackin fault (DAS) model	Bild 35: STM ein Si(111) - (7×7)
Bild 36: Fortsetzung von Bild 35	Bild 37: Polare Oberflächen II	Bild 38: GaAs(100) Oberflächen

28. Oktober 2008

Einschub: 2 dimensionale Kristallographie + Überstrukturen

5 Bravais-Gitter	}	→ Realstruktur: Gitter + Basis
10 Punktgruppen		→ Symmetrie der Realstruktur definiert
17 Raumgruppen		Punkt- und Raumgruppen

1) quadratisches Gitter
 $a=b, \gamma=90^\circ \rightarrow (100)$ Oberfläche kubischer Kristalle

Bild 39 (Fig. 3.3)
 Direct and reciprocal lattices for the five two-dimensional Bravais lattices

2) rechteckiges Gitter
 $a \neq b, \gamma=90^\circ \rightarrow (110)$ Oberfläche kubischer Kristalle, Spaltfläche von 3-5 Halbleitern

3) hexagonales Gitter
 $a=b, \gamma=120^\circ \rightarrow (111)$ Oberfläche kubischer Kristalle, Si-Spaltfläche, (0001) Graphit

4) rechtwinklig zentrierte Gitter
 $a \neq b, \gamma = \arccos\left(\frac{b}{2a}\right)$

5) schiefwinkliges Gitter
 $a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$

Reziproke 2D Gitter

$$\text{Reales Gitter: } \vec{T} = r \cdot \vec{a} + s \cdot \vec{b} + (t \cdot \vec{c})$$

$$\text{Reziprokes Gitter: } \vec{G}_{hkl} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + (l \cdot \vec{c}^*)$$

$(t \cdot \vec{c})$ bzw $(t \cdot \vec{c}^*)$ sind Tiefeninformationen

Reziproke Gitter

$$3\text{D: } \vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \vec{c}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \text{ Spaltprodukt}$$

$$\Rightarrow \vec{a}^* \text{ steht senkrecht auf } \vec{b}, \vec{c} \quad \left| \vec{a}^* \right| = \frac{2\pi}{d_{100}}$$

$$2\text{D: } \vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{n}_c}{A} \text{ mit } A = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{n} = \left| \vec{a} \times \vec{b} \right| \text{ Fläche der Oberflächen-Einheitszelle}$$

$\vec{n} \equiv$ Normalenvektor zur Oberfläche

$$\Rightarrow \vec{a}^* \text{ steht senkrecht auf } \vec{b}, \quad \left| \vec{a}^* \right| = \frac{2\pi}{d_{10}}$$

Länge entspricht 2π / Abstand der Gitterlinien der Oberfläche

Bezeichnung von Überstrukturen

1) Wood'sche Notation

$$S(hkl) - i \left(\frac{b_1}{a_1} \times \frac{b_2}{a_2} \right) \cdot R\alpha(-\eta A)$$

S: Substratmaterial

i: p für primitiv, c für zentriert

a_i : Länge der Basisvektoren der unrekonstruierten Oberfläche (Substrat)

b_i : Länge der Basisvektoren der rekonstruierten Oberfläche (Adsorbat)

α : Winkel zwischen \vec{a} und \vec{b}

A: Adsorbatspezies

η : Zahl der adsorbierten Spezies in rekonstruierte Einheitszelle

Bild 40 (Fig. 3.10a-d)
Different possibilities for surface unit meshes which are different from that of the underlying bulk material

Beispiele:

$$Ni(100) - p(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) - R(45^\circ) - CO$$

$$Ni(100) - c(2 \times 2) - CO$$

$$Ir(110) - (2 \times 2) - 2S$$

Übergitter in Matrixschreibweise

Einheitszelle Substrat: (\bar{a}_1, \bar{a}_2)

Einheitszelle Oberfläche (oberste Lage): (\bar{b}_1, \bar{b}_2)

$$\begin{pmatrix} \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2 \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{pmatrix} \quad M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

$$\det(M) = \frac{|b_1 \times b_2|}{|a_1 \times a_2|} = \frac{\text{Fläche Einheitszelle von B}}{\text{Fläche Einheitszelle von A}}$$

$\det(M)$: ganze Zahl \rightarrow Übergitter
rationale Zahl \rightarrow kohärentes Gitter
irrationale Zahl \rightarrow inkohärentes Gitter

Bild 41:
Real space lattice & reciprocal
lattice

31. Oktober 2008

Darstellung "sauberer" Oberflächen

Möglichst ausgehend von einkristallinen Proben hinreichend großer Dimension.

\Rightarrow Kristallzüchtung

- 1) Spalten, Brechen, (Kratzen) von Kristallen
 - \rightarrow + Gibt saubere Oberflächen, geordnete Spaltflächen
 - \rightarrow - Nicht alle Flächen zugänglich
 - \Rightarrow Halbleiter, Keramiken

Bild 42 (Fig. 2.1 & 2.2):
Semiconductor sample
prepared for cleavage &
scheme of a multile cleavage
set-up

2) Heizen und Tempern, Ionenbeschuß und Heizen

(Ionenbombardement und annealing (BA))

- + Sehr gut für Metalle
- – nicht gut auf Halbleiter, Oxide anwendbar (gut geht Sn, Ge)
- ⇒ Ergibt saubere und geordnete Flächen
- ⇒ Im Prinzip sind alle Flächen möglich
- ⇒ – Für viele Materialien nicht oder begrenzt anwendbar (*"Nicht anwendbar, wenn sich dadurch Stöchiometrie ändert"*)

Bild 43 (Fig. IV.4a-c):
"Ionenbombardement (Sputtering)": Three regimes of sputtering by elastic collisions

3) Herstellung von Kristallinen Schichten unter UHV-Bedingungen

⇒ MBE, MOWD, PVD

- + Prinzipiell für alle Flächen denkbar
- – Eigenes Forschungsproblem (3-5 und 2-6 Halbleiter, Oxide, Metalle)

Bild 44 (Fig. 2.10):
"Molecular Beam Epitaxy (MBE)": Schematic cop view over a combination of growth UHV chamber for MBE or MOMBE

4) Chemische Behandlung von Oberflächen, Chemisches Ätzen

- + Prinzipiell für alle Oberflächen Anwendbar
- + Große Variationsbreite
- – eigenes Forschungsproblem (bisherige Verfahren liefern sehr gut definierte Oberfläche aber häufig mit Monolage eines Adsorbats)

III. Adsorption

Adsorption ans Phasengrenze Festkörper / Gas

⇒ Bestimmt durch die Wechselwirkung Gasmolekül / Substrat-Oberfläche

2 unterschiedliche Arten der Adsorption

	Physisorption	Chemisorption
Wechselwirkung	van der Waals	chemische Bindung
Energie	$\Delta H_{\text{phys}} < 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\Delta H_{\text{phys}} < 0,5 \frac{\text{eV}}{\text{Teilchen}}$	$\Delta H_{\text{chem}} > 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ $\Delta H_{\text{chem}} > 0,5 \frac{\text{eV}}{\text{Teilchen}}$
Aktivierungsprozess	nicht aktiviert	aktiviert (thermisch)
Adsorbatschichten	Polyschichten	Monoschichten
Typische Systeme	Edelgase, inerte Moleküle (z.B. N_2 , H_2)	CO , O , N

Typischer Übergang: Physisorption → Aktivierung → Chemisorption

Unterschiedliche Adsorptionsplätze:

- on top site (Spitzenlage): Einfach koordiniert
- binding site (Brückenlage): Zweifach koordiniert
- hollow site (Muldenlage): Drei-, vierfach koordiniert

Bild 45 (Fig. 3.12 & 3.13):
Illustration of the local symmetry of adsorption sites & schematical representation of different possible configurations of a triatomic-bent molecule

Abhängig von Substrat, Adsorbat, Größenverhältnissen, Bindungen, Wechselwirkungsenergie

Orientierung zum Substrat

- normal
- gewinkelt
- unterschiedliche Orientierung

Bild 46 (Fig. 1.2):
Two representations of part of a solid surface depicting a variety of different surface sites

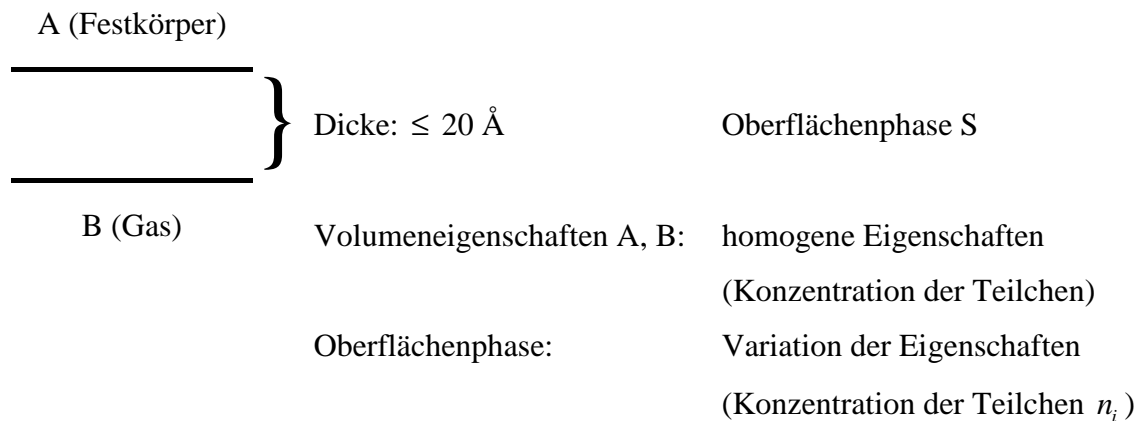
III.1 Thermodynamik der Adsorption

2 Phasen: A: Festkörper
B: Gas

Bild 47 (Fig. 1):
Plot of particle density profiles
versus distance vertical to an
interface for a two component
system

Frage nach Variation der Oberflächenspannung (-Energie) mit Zusammensetzung der Grenzfläche

→ Definition einer zusätzlichen Phase



$$n_i^{tot} = n_i^A + n_i^B + n_i^S \rightarrow n_i^S = n_i^{excess} = n_i^{tot} - n_i^A - n_i^B$$

analog für

$$U_i^S = U_i^{excess} = U_i^{tot} - U_i^A - U_i^B$$

$$S_i^S = S_i^{excess} = S_i^{tot} - S_i^A - S_i^B$$

$$dG^S = S^S dT + \gamma dA + \sum dA + \sum \mu_i dn_i$$

für isotherme Bedingungen gilt (T=const)

$$dG^S = \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \tag{1}$$

$$G^S \approx F^S = \gamma \cdot A + \sum \mu_i n_i$$

das total Differential lautet:

$$dG^S = \gamma dA + Ad\gamma + \sum \mu_i dn_i^S + \sum n_i d\mu_i^S \tag{2}$$

→ aus (1) und (2) folgt:

$$Ad\gamma + \sum n_i^S d\mu_i = 0 \tag{Gibbs-Duhem-Gleichung}$$

mit der Definition einer Oberflächenkonzentration $T_i = \frac{n_i}{A} [cm^{-2}]$

$$\rightarrow d\gamma = -\sum T_i d\mu_i \quad (\text{Gibbs'sche Adsorptionsisotherme})$$

im Allgemeinen Fall gilt (Einfluss von dT):

$$d\gamma = -\sum T_i d\mu_i - S^s dT \quad (\text{Gibbs'sche Adsorptionsgleichung})$$

→ Änderung der Oberflächenenergie (γ) entspricht der Oberflächenkonzentration der Adsorbate mal der damit verbundenen Änderung des chemischen Potentials.

Problem: Die chemischen Potentiale μ_i sind nicht unabhängig voneinander.

Für das vorgestellte Adsorptionssystem (Festkörper $\equiv A$, eine Gasspezies $\equiv B$) gilt (da $T_A = 0$)

→ Oberflächenexcess-Konzentration $\rightarrow T_B$

$$T_B = T_{ads} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_B}\right)_{\mu_A, T}$$
$$d\gamma = -T_{ads} d\mu_{ads}$$

d.h. eine Anreicherung (Adsorption) an der Oberfläche $\triangleq T_{ads} > 0$

d.h. $\Delta\gamma < 0$, $\Delta\mu_{ads} > 0$

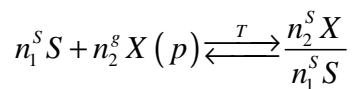
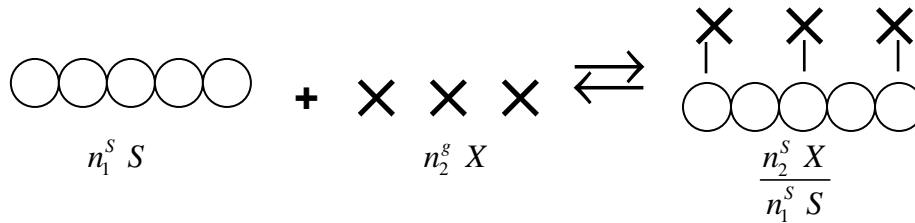
$$\text{mit } d\mu = R \cdot T \cdot d \ln(p) = RT \frac{dp}{p}$$

$$\rightarrow d\gamma = -T_{ads} \cdot kT d \ln(p) = -T_{ads} \cdot kT \cdot \frac{dp}{p}$$

$$\rightarrow T_{ads} = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dp}$$

d.h. falls $\frac{d\gamma}{dp}$ negativ: Erniedrigung von γ mit zunehmenden p

⇒ Anreicherung der Adsorbationspezies

AdsorptionsenergienAnnahme: Substrat (Adsorbent) ist inert mit AdsorptionIm Gleichgewicht gilt: $d\mu_2^g = d\mu_2^S$

Index 2: Gasphasenmolekül (kann entfallen)

$$d\mu^g = -S^g dT + V_g dp$$

$$d\mu^S = -S^S dT + V_S dp + \frac{A}{n_S} d\gamma$$

Bei konstanter Oberflächenbelegung mit $X \hat{=}$ konstanter Oberflächenenergie ($d\gamma = 0$)→ sogenannter isostere Fall der Adsorption

$$\rightarrow \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\gamma \hat{=}} = \frac{S^g - S^S}{V^g - V^S} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2D \text{ Clausius-Clapeyron-Gleichung})$$

Mit $V^g \gg V^S$ und Annahme eines idealen Gases ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) folgt:

$$\left(\frac{d \ln(p)}{dT} \right)_{\Gamma} = \frac{\Delta S}{R \cdot T} = \frac{\Delta H_{ads}}{R \cdot T^2}$$

$$\text{Mit } \Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} \approx \frac{\Delta H}{T}$$

$$\left(\frac{d \ln(p)}{d \frac{1}{T}} \right)_{\Gamma} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R}$$

Auftragung von $\ln(p)$ gegen $1/T$ für konstante Bedeckung Γ .

$$\Rightarrow \frac{\Delta H_{ads}}{R}$$

$$\Theta = \frac{\text{Bedeckung der Oberfläche}}{\text{Maximale Bedeckung}}$$

Bild 49 (Fig. 2.3 & 2.4 & 2.5):
Adsorption isotherms for Xe on Ni(100) & Isotheric ???? & Coverage dependence of the isotheric heat of adsorption

Bild 48 (Fig. 9.1 & XVII-20):
Test of the Gibbs adsorption isotherm for oxygen on copper & Isotheric heat of adsorption of Xe on a stepped Pd surface

Adsorptionsisothermen

- Stärke der Wechselwirkung Adsorbat / Substrat (ΔH_{ads}) bestimmt die Abhängigkeit der Adsorbat-Oberflächen-Konzentration vs. Gasdruck
- thermodynamische Experiment (reversibler Prozess) bei konstantem T, bei variablem Druck p

Adsorbatkonzentration auf Oberfläche gegeben durch relative Bedeckung:

$$\Theta = \frac{\text{Bedeckung der Oberfläche}}{\text{Maximale Bedeckung}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$$

Bild 50 (Abb. 4-10):
Beispiele für den unterschiedlichen Verlauf der Adsorptionsisothermen

Problem: Γ_{max} kann von den Bedingungen abhängen

- Monolage vs Multilage
- adsorbierte Spezies

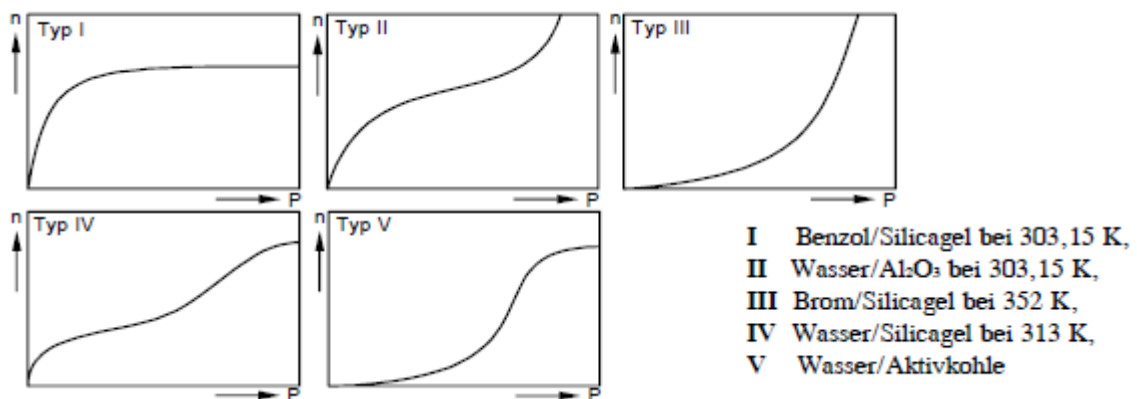
Auftragung $\Theta(p)$ bei konst. T

Alternativ: normierter Druck $\frac{p}{p_0}$

$p_0 \equiv$ Gleichgewichtsdruck für Adsorbat bei T

Unterschiedliche Adsorptionsisotherme

- Typ I: Chemisorption, Monolagenadsorption, starke Wechselwirkung Adsorbat / Substrat
- Typ III: Physisorption, Multilagenadsorption, schwache WW Adsorbat / Substrat
- Typ II: Monolage Chemisorption, dann Multilagenadsorption
- Typ IV: Erst Chemisorption in Poren, dann Physisorption in Poren, dann Physisorption auf OF des FK
- Typ V: Physisorption im porösen FK ohne Chemisorption



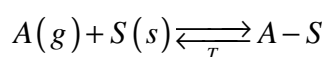
Quelle: <http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Adsorption.pdf>

Ca. 50 unterschiedliche Adsorptionsisothermen

- Einfluss:
- Adsorbatgröße, Wechselwirkung mit Substrat und untereinander
 - Phasengrenzen (Fest-Gas, Fest-Flüssig)
 - inner oder äußere Grenzflächen Porengrößen
 - Homogenität oder Heterogenität der Oberfläche

Languir- und Henry-Isotherme

- Annahmen:
- jeder Adsorptionsplatz ist äquivalent
 - monomolekulare Chemisorptionsschicht als Grenze



Dynamisches Gleichgewicht $\dot{\Theta} = \frac{d\Theta}{dt} = 0$

$$\Gamma_A = k_{ads} \cdot p \cdot (1 - \Theta) = \dot{\Theta}$$

$$\Gamma_D = k_{des} \cdot \Theta$$

$$\Gamma_A = \Gamma_D$$

$$\Rightarrow k_{ads} \cdot p \cdot (1 - \Theta) = k_{des} \cdot \Theta$$

$$\Rightarrow \Theta = \frac{k_{ads} \cdot p}{k_{des} + k_{ads} \cdot p}$$

mit Gleichgewichtskonstante $k = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$

$$\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}$$

(Langmuir Isotherme)

Bei dissoziativer Adsorption: n Plätze werden durch Adsorption besetzt

$$\Theta = \frac{k \cdot p^n}{1 + k \cdot p^n}$$

Bild 51 (Abb. 4-4 & Fig. 2.6):
Prinzipieller Verlauf der
Adsorptionsisotherme von
Langmuir-Typ & Example of
isotherms of the Langmuir type

Für Θ klein, d.h. keine Begrenzung der Adsorption durch besetzte Plätze gilt $k \cdot p \ll 1$

$$\rightarrow \Theta = k \cdot p^n \quad \text{Henry Isotherme}$$

Freundlich- und Temkin-Isotherme

- Berücksichtigung inhomogener (d.h. energetisch inäquivalenter) Adsorptionsplätze
- Berücksichtigung der Wechselwirkung der Adsorbate miteinander (ΔH_{ads} kleiner für Θ größer)

Temkin-Isotherme

$$\Theta = k_1 \cdot \ln(k_2) \cdot p$$

k_1 und k_2 sind Konstanten

ΔH ändert sich linear mit Θ

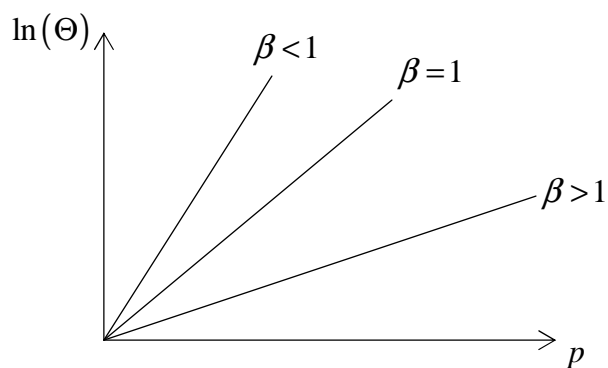
Freundlich-Isotherme

$$\Theta = k_1 \cdot p^{\frac{1}{\beta}}$$

β, k_1 sind bestimmbare Konstanten

$\beta < 1, \beta > 1$

ΔH ändert sich exponentiell mit Θ



BET-Isotherme (Bennauer, Emmet, Teller)

- Kopplung von Monolagenadsorption (Chemisorption, ΔH_{chem}) mit Multilagenadsorption (Physisorption, $\Delta H_{phys} \sim \Delta H_{vap}$)

$$k'_{ads} \cdot p \cdot N_n = k_{des} \cdot N_{n+1} \quad \text{für } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Bild 52 (Fig. 29.32 & 29.24):
In the derivation of the BET isotherm, different... & Plots of the BET isotherm for different values of c

$$\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)} = \frac{1}{k \cdot \Gamma_\infty} + \frac{p(k-1)}{p_0 \cdot k \cdot \Gamma_\infty}$$

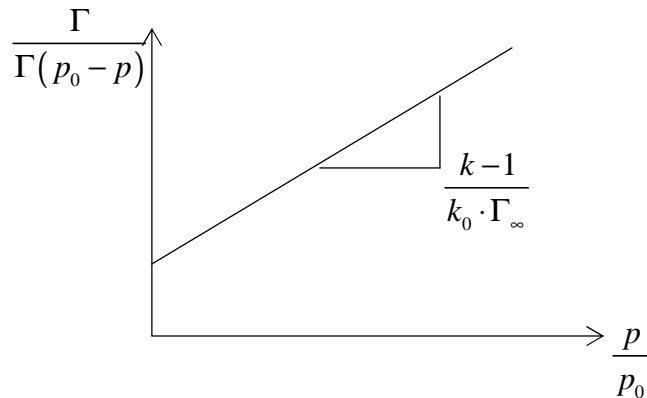
mit $p_0 \equiv$ Gleichgewichtsdruck

$\Gamma_\infty \equiv$ OF-Sättigungskonzentration

$$k \equiv \text{konstante} \approx \exp\left(\frac{\Delta H_{des} - \Delta H_{vap}}{R \cdot T}\right)$$

Anmerkung: Auf Bild 52 wird Γ durch V und Γ_∞ durch V_{mon} ersetzt

Auswertung: Auftragung von $\frac{p}{\Gamma(p_0 - p)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$



Steigung ergibt $\frac{k-1}{k \cdot \Gamma_\infty}$ (oder $\frac{k-1}{k \cdot V_{mono}}$)

Achsenabschnitt ergibt $\frac{1}{k \cdot \Gamma_\infty}$ (oder $\frac{1}{k \cdot V_{mono}}$)

⇒ 2 Gleichungen für k und Γ_∞ (bzw. V_{mono})

Nutzung von BET-Isothermen

- Wichtig für die Bestimmung der spezifischen OF von pulverförmigen Adsorbentien (Typisch: N_2 als Adsorbens)
- Messung von adsorbiertem Gasvolumen V unter:
 - Variation von Druck p (bei definierter Temperatur, z.B. T=75 K)
 - p_0 bei 75 K ist bekannt (Gleichgewichtsdruck)
 - eingesetzte Menge (g) des Pulvers ist bekannt
 - ⇒ aus BET-Auswertung → Γ_∞ (bzw. V_{mono})

Mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ergibt n und damit N Atome mit Flächenbedarf pro Atom ergibt sich die Fläche des Pulvers

BET-Fläche z.B. $1000 \frac{m^2}{g}$

→ aus $k \approx \exp\left(\frac{\Delta H_{des} - \Delta H_{vap}}{R \cdot T}\right)$ und bekanntem ΔH_{vap} des Gases

$$\Rightarrow \Delta H_{des} = -\Delta H_{ads}$$

Kinetik von Oberflächen-Prozessen

Typische OF-Reaktionen:

- Adsorption
- Desorption
- Diffusion
- (OF-Reaktion)

} ggf. thermisch aktiviert

- Abhängig von Energiehyperfläche entlang der Reaktionskoordinate (räumliche Koordinate Senkrecht OF, Parallel OF)
- bestimmt durch WW-Energie der Teilchen mit Oberfläche und untereinander

Bild (NICHT KOPIERT)
Elementarschritte des Filmwachstums (Epitaxie)

z.B. Potentialenergiediagramme senkrecht OF (*Bild 54*), parallel OF (*Bild 55*)

Bild 53 (Fig. 1.3 & 14.22): Schematic illustration of the surface processes occurring during film growth by MBE & Schematic view of the life history of a gas particle

Bild 54 (Fig. 29.27): The potential energy profiles for the dissociative chemisorption of an A-A molecule

Bild 55 (Abb. 5.4.9): a) Periodisches Potential eines adsorbierten Teilchens... b) Potentialverlauf an nicht-idealen Oberflächen

Zu *Bild 54*: C entspricht ΔH_{ads}

Dozent vertreten durch Thomas Mayer

Adsorptionskinetik

Bild 56 (Fig. 14.1): Schematic one-dimensional view of the approach of a gas particle to a solid surface

Adsorption ist bestimmt durch die Energiedissipation

→ Festkörper → Phononen

Zahl der Atome auf die Oberfläche = Stoßzahl Z

$$Z = \frac{1}{4} N_v \bar{v} \quad \text{mit} \quad N_v = \frac{N}{V} = \frac{p}{k \cdot T} \quad \bar{v} = \left(\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$z = \frac{dN}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad \frac{\text{Stöße}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}$$

Beispiel: Stickstoff 300 K m=28 p = 5 · 10⁻⁶ Torr

$$z = \frac{3 \cdot 10^{14}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \triangleq 1 \frac{\text{Monolage}}{\text{s}} = 1L$$

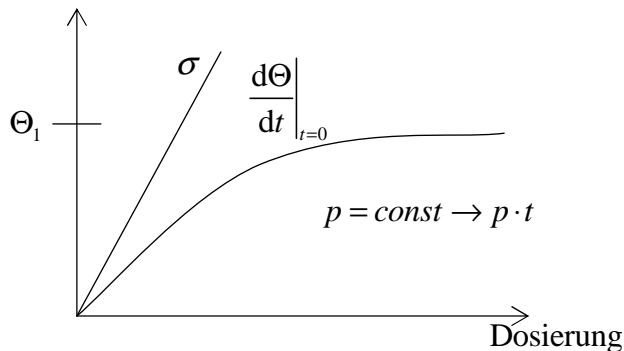
Haftkoeffizient S

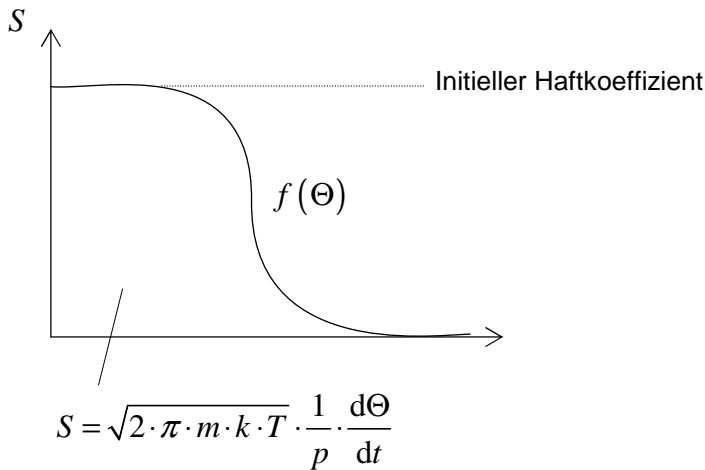
$$S = \frac{\text{Rate der adsorbieren Teilchen}}{Z} = \frac{R_{ads}}{Z}$$

$$R_{ads} = S \cdot Z$$

$$S = S \left(\text{Bedeckung } \Theta, \text{ Temperatur } T, \frac{\text{Adsorbat}}{\text{Oberfläche}} \text{-Materialkombination} \right)$$

$$\Theta = \int R_{ads} \cdot dt = \int S \cdot Z \cdot dt = \int \frac{S}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \cdot p \cdot dt$$





$$S = \sigma \cdot f(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_{ads}}{k \cdot T}\right)$$

Vgl. E_{ads} mit Bild 56, Teil b (hier E_{ads}^A)

- Aktivierungsbarriere E_{ads} :
 - Nur Atome mit $E_{kin} > E_{ads}$ können die Oberfläche erreichen
- Anzahl freier Adsorptionsplätze (auf 1 Normiert)
 - $f(\Theta)$
 - Anzahl abhängig von der Adsorptionsgeometrie von der spez. Oberfläche
 - $f(\Theta) = 1 - \Theta$ nicht dissoziativ
 - $f(\Theta) = (1 - \Theta)^2$ dissoziativ zweiatomige Moleküle
- Haftwahrscheinlichkeit σ ($\Theta \rightarrow 0$)
- sterische Faktoren
- Orientierung Adsorbat/Oberfläche → chemische Bindungen
 - Kristalloberflächen-Orientierung
 - Geometrie des einfallenden Gasstroms
- Energietransfer-Wahrscheinlichkeit
 - Austausch von Energie und Impuls
 - (abhängig von Energiedifferenzen und Energieverteilung)
 - Zustandssumme an der Oberfläche

Bild 57 (Fig. 14.4 & 14.8):
Convergence dependence of the absolute sticking probability & Variation of the initial sticking coefficient as a function of...

Bild 58 (Table 3.5):
Some selected dvalues of initial sticking probabilities for metal-gas interaction

Wiederholung Bilder 53, 55

Oberflächendiffusion

- thermisch aktiverter Prozess $\sim \exp\left(-\frac{E_{diff}^A(x, y)}{k_B \cdot T}\right)$
- abhängig von Energiehyperfläche
- ⇒ verschiedene Diffusionspfade

Diffusion auf (110)-Oberfläche

Diffusion ist abhängig von Adsorbat / Adsorbat-Wechselwirkung

Triebkraft der Diffusion: Gradient im chemischen Potential
(z.B. Konzentration)

Bild 59 (Fig. 3.21):
One-dimensional potential
energy situation $E_{(x,y)}$ parallel
to the surface

Teilchenstrom: $\vec{j} = N_{ad} \cdot \vec{v}$ mit $\vec{v} = u_0 \cdot \text{grad}(\mu)$

Mit $\vec{v} = -\frac{D_i}{k \cdot T} \cdot \text{grad}(\mu) = -\frac{D_i}{k \cdot T} \cdot \nabla \mu$

 $D_i \equiv$ intrinsische Diffusionskonstante

$$u_0 = \frac{D_i}{k \cdot T} \equiv \text{Mobilität (ext. Kraft)}$$

(Einstein-Beziehung)

Für 1. Dimension:

$$j_x = -N_{ad} \cdot \frac{D_i}{k \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial x} = -\frac{N_{ad} \cdot D_i}{k \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial N_{ad}} \cdot \frac{\partial N_{ad}}{\partial x} = -D_{eff} \cdot \frac{\partial N_{ad}}{\partial x}$$

 $\frac{\partial N_{ad}}{\partial x}$ Konzentrationsgradient
 D_{eff} ist Funktion von Θ da $\mu = f(\Theta)$

Für den intrinsischen Diffusionskoeffizienten D_i gilt (Elementarprozess einzelnen Teilchens,
Bewegung über Energiehyperfläche)

$$D_i = D_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{eff}^A}{k \cdot T}\right)$$

Aktivierungsenergie $E_{eff}^A \approx 5 - 20\%$ der Adsorptionsenergie

$$D_i^0 \approx 10^{-3} \frac{cm^2}{s}$$

Mit Annahme statistischer Sprünge zwischen zwei Adsorptionsplätzen (random walk theory)

→ mittleres Verschiebungsquadrat

$$\langle \Delta x(t) \rangle^2 = \nu \cdot t \cdot d^2 \quad \nu: \text{Sprungfrequenz}, \quad t: \text{Zeit}, \quad d^2: \text{Sprungweite}$$

→ zeitunabhängige Selbstdiffusionskonstante:

$$D_i = \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{\langle \Delta x(t) \rangle^2}{2 \cdot b \cdot t} \right)$$

$b \hat{=}$ Dimensionalität des Transports ($b=1 \rightarrow$ linear, $b=2 \rightarrow$ 2 dim Diffusion)

→ $D_i = \frac{\nu \cdot d^2}{2 \cdot b}$ Selbstdiffusion von Teilchen auf Oberfläche

→ $\langle \Delta x^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = (2 \cdot b \cdot D_i \cdot t)^{\frac{1}{2}}$ oder $\bar{l} = \sqrt{D_i \cdot t \cdot 2 \cdot b}$

$\left\langle \begin{array}{l} \text{mittleres Verschiebungsquadrat für Sprungzeit } t \\ \text{mittlere Sprungdistanz im Zeitintervall } t \end{array} \right\rangle$

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{diff}^A}{k \cdot T}\right)$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(+\frac{E_{diff}^A}{k \cdot T}\right) \quad \tau \approx 10^{-13} \text{ s} \rightarrow \nu_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

→
$$D_i^0 = \frac{1}{2 \cdot b} \cdot \nu_0 \cdot d^2$$

Verweis auf Bild 54 (Stichwort: „Desorptionsenergie“)

Bild 60 (Fig. 14.15 & Table 3.7): Arrhenius plots of single-particle diffusion constants & some experimentally determined diffusion coefficients of adsorbates

Desorptionskinetik

- Desorption durch:
- thermische Anregung TDS – thermal desorption spectroscopy
 - elektronische Anregung (Laser, Elektronenstrahl)
 - ESD – electron stimulated desorption
 - PSD – photon stimulated desorption
 - elektrische Felder (Ionen) FD – field induced desorption
- ⇒ Informationen über Adsorbate, Bindungsverhältnisse, Potentialkurven

z.B. IR-Laser → Schwingungsübergänge

VIS-Laser → Anregung in antibindende Zustände

Thermische Desorption

$$R_{des} = -\frac{dN_{ads}}{dt} = k_{des} \cdot (N_{ads})^m \quad m \equiv \text{Ordnung der Desorption}$$

($m(\text{Ar}) = 1$, $m(\text{O}) = 2$, $m(\text{H}, \text{O}, \text{H}) = 3$)

Im Allgemeinen gilt für Desorptionsrate:

$$R_{des}(\Theta, T) = k_{des}^0 \cdot \Theta \cdot f(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}^A}{k \cdot T}\right)$$
$$k_{des}(\Theta) = k_0(\Theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}^A}{k \cdot T}\right)$$

$f(\Theta)$: Ordnung der Reaktion $\sim \Theta^m \hat{=} N_{ads}^m$

$k_0(\Theta)$: Preexponentielle Faktor der Desorption

$\hat{=}$ Anzahl der Versuche einer Bewegung in Reaktionskoordinate \perp
Oberfläche

Zahl der Schwingungen \perp Oberfläche $\sim 10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$

$E^A \hat{=}$ Aktivierungsenergie die Desorption \neq (aber \approx) Desorptionsenergie

Bild 61 (Abb. 5.6.1):
Thermische
Desorptionsspektren p_{o_i} als
Funktion der Temperatur

Für Desorption 1. Ordnung (m=1)

⇒ Definition einer Halbwertszeit auf Oberfläche $\tau_{\frac{1}{2}}$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k_{des}} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{des}^A}{k \cdot T}\right) \quad \text{mit} \quad \tau_0 = \frac{\ln(2)}{k_0^{des}}$$

· Physisorbiertes Teilchen: $\tau_0 \approx 10^{-12} \text{ s}$ $E_{des}^A \approx 25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

⇒ Raumtemperatur: $\tau_{\frac{1}{2}} \approx 10^{-8} \text{ s}$ 100 K: $\tau_{\frac{1}{2}} \approx 1 \text{ s}$

· Chemisorbiertes Teilchen: $\tau_0 \approx 10^{-14} \text{ s}$ $E_{des}^A \approx 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

⇒ Raumtemperatur: $\tau_{\frac{1}{2}} \approx 3 \cdot 10^3 \text{ s}$ 350 K: $\tau_{\frac{1}{2}} \approx 1 \text{ s}$

Bild 62 (Abb. 5.4.6 & Fig. 4.61):
Schematische Darstellung einer UHV-Apparatur zur Bestimmung von thermischen Desorptionsspektren unter Strömungsbedingungen & typical experimental set-up for thermal desorption spectroscopy

Bild 63 (Abb. 5.4.3):
Schematische Darstellung verschiedener Desorptionsspektren

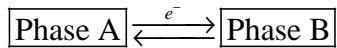
Bild 64 (Fig. XIV.1a,b & 2a,b):
Qualitative description of a TDS experiment & thermal desorption spectra

Bild 65 (Fig. 4.59 & 4.60):
Series of thermal-desorption spectra of hydrogen from a Rh(110) surface & series of thermal-desorption spectra of oxygen from a Rh(110) surface

IV. Elektrische Eigenschaften von Oberflächen und Grenzflächen

1.a. Grenzflächenpotentiale

- Thermodynamisches Gleichgewicht / Elektronisches Gleichgewicht



Gleichgewicht: $\Delta G = 0 \Delta G \rightarrow \delta G_A + \delta G_B = 0$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i \quad \text{chemisches Potential der Spezies } i$$

$$\mu_e \quad \text{chemisches Potential der Elektronen}$$

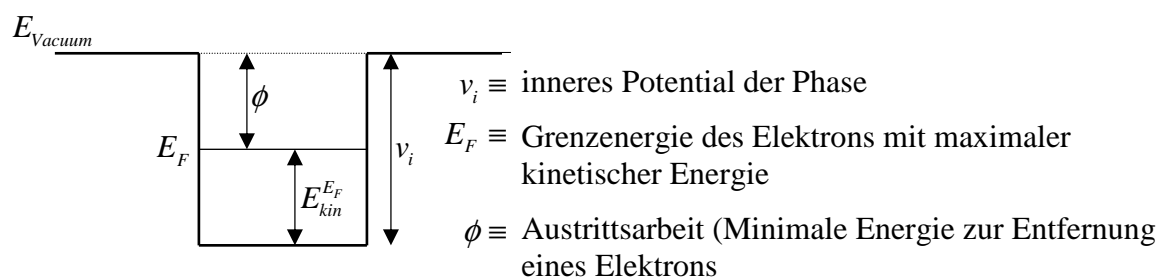
$$\delta G^A = \delta G^B \Rightarrow \mu_e^A = \mu_e^B$$

- für Austausch geladener Teilchen (Elektronen, Ionen) über Phasengrenze gilt das elektrochemische Potential η_i

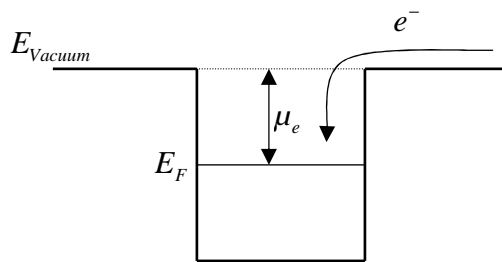
$$\eta_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i + z \cdot F \cdot \varphi \quad \varphi \equiv \text{elektrostatisches Potential der Phase}$$

Fermi Niveau \Leftrightarrow chemisches Potential

- Definition des Fermi-Niveaus



Definition des chemischen Potentials von Elektronen



$\mu \equiv$ chemisches Potential des Elektrons im Festkörper, negative Kraft

$$\mu_e = \frac{\partial G}{\partial n_e} \approx \frac{\partial F}{\partial n}$$

$$F = U - T \cdot S = \sum_i n_i \cdot E_i - T \cdot k \cdot \ln(W)$$

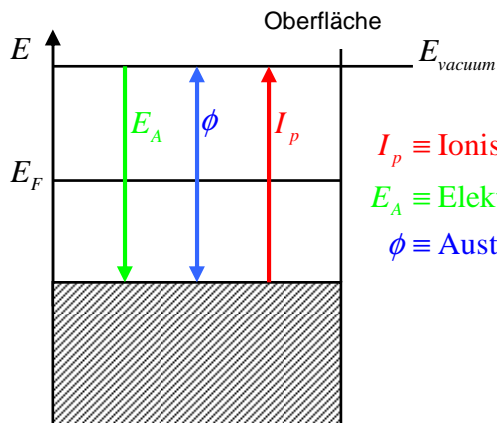
$$\mu = E_i + k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{n_i}{z_i - n_i}\right)$$

$$\Rightarrow n_i = \frac{z_i}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{k \cdot T}\right) + 1} \quad \text{(Fermi-Verteilungsfunktion)}$$

Für $T = 0K$ $\mu = E_F$ (aber häufig auch für $T > 0K$ verwendet)

1.b. Grenzflächenpotentiale von Festkörpern

a) Metalle für nicht relaxierte Oberflächen



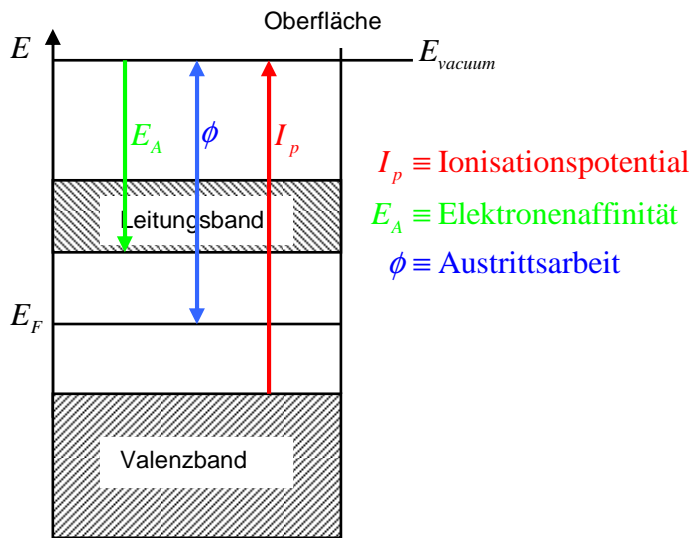
$I_p \equiv$ Ionisationspotential: Energie zur Entfernung eines Elektrons

$E_A \equiv$ Elektronenaffinität: Energie zur Hinzugabe eines Elektrons

$\phi \equiv$ Austrittsarbeit = μ_{el} : chemische Potential der Elektronen

$$\phi = E_{vac} - E_F = 0 - E_F = -\mu_e$$

b) Halbleiter, nicht relaxierte Oberfläche



21. November 2008

c) idealisierte Metalloberfläche

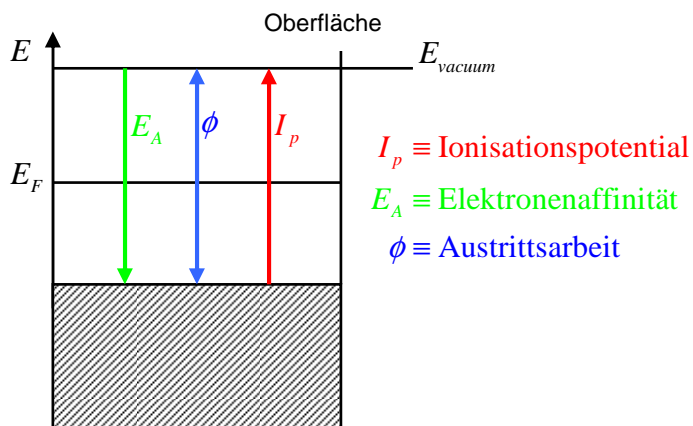
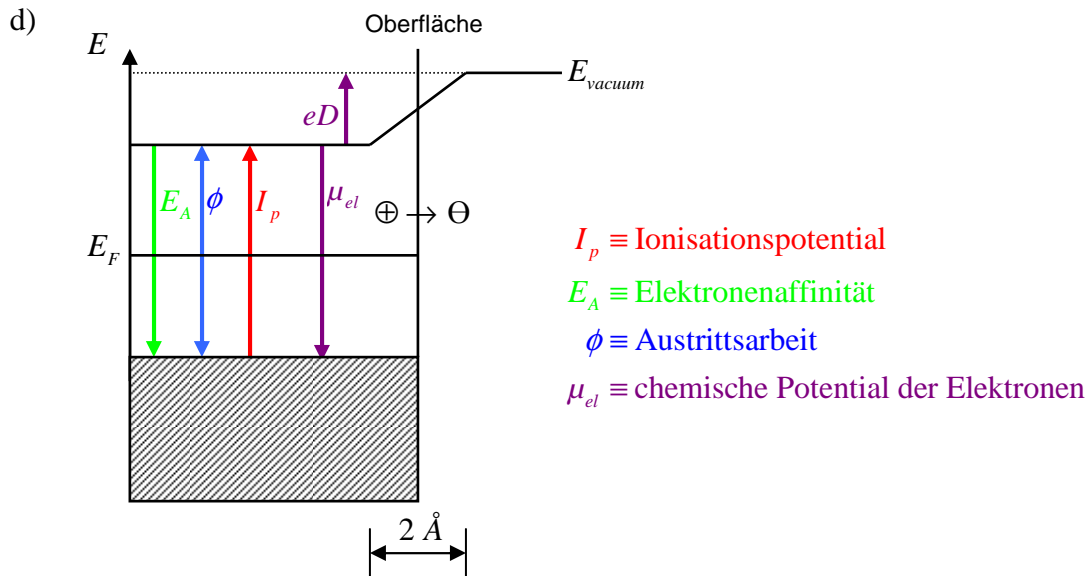


Bild 66:
Oberflächendipole mit spread-out und smooth-out



$$\phi = -\mu_{el} + eD = -\mu_{el} + e\chi_S$$

Dipolpotential hat 2 Ursachen:

$\chi_{spread-out}$ Tunneln der Elektronen vom Festkörper ins Vakuum

→ Positiver Dipolbeitrag

$\chi_{smooth-out}$ Ausgleichen der Elektronendichte von atomar nicht-glatte Oberfläche

→ negativer Dipolbeitrag

$$\chi = \chi_{spr} + \chi_{smo}$$

χ_{spr} ist dominante, besonders groß für dichte Oberflächen

χ_{smo} ist kleiner, relativer Beitrag wichtiger für raue / offene Oberflächen

Berechnung des Dipolpotentials erfolgt über Poisson-Gleichung

$$\frac{d^2\phi(z)}{dz^2} = \frac{1}{\epsilon \cdot \epsilon_0} [\rho^+(z) - \rho^-(z)]$$

$\rho^+(z)$ Ladungsdichte Kern

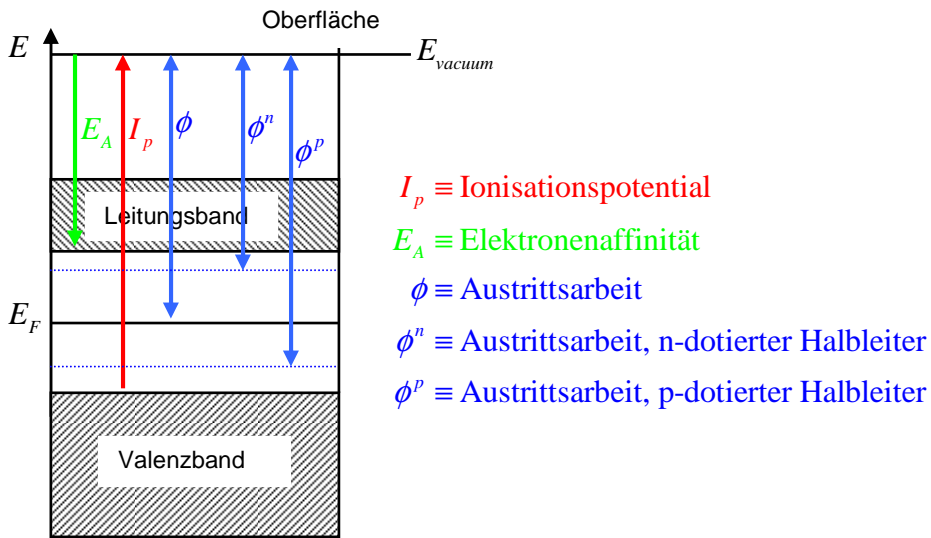
$\rho^-(z)$ Ladungsdichte Elektronen

$$\phi = -\mu_{el} + e\phi$$

$$-\eta_{el} = -\mu_{el} + (-1)e\phi$$

Bild 68 (Table 1.3):
Radii of the Wigner-Seitz
sphere

Bild 69 (Table 1 & Figure 2):
Experimental Work Function
and calculated Values of ... &
mechanisms of surface
potential onset



$$I_p \geq \phi \geq E_A$$

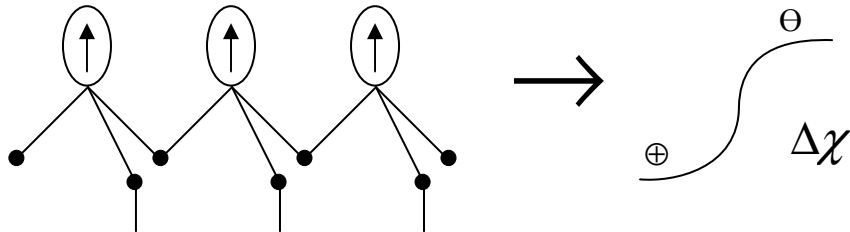
$$p \leftrightarrow n$$

Bild 70:
Grenzflächenpotentiale
Halbleiter (Flachbandfall)

Oberflächendipole von Halbleitern

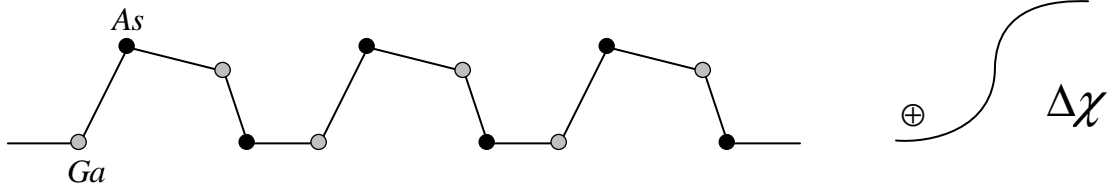
1. elektrischer Effekt

z.B. Si(111)

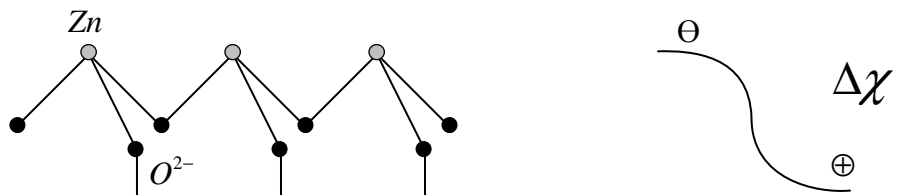


2. ionischer Effekt

z.B. GaAs(110),



z.B. ZnO(0001)



- Problem:
- Rekonstruktion und Relaxation der Oberfläche ist nicht berücksichtigt.
 - kaum theoretische Daten
- ⇒ Effekt der Dipolpotentiale muss groß sein.
erniedrigt durch Rekonstruktion der Oberfläche
qualitative Daten fehlen

$$\begin{aligned}\eta_1 &= -\mu_1 + e \cdot \varphi_1 \\ \eta_2 &= -\mu_2 + e \cdot \varphi_2\end{aligned}\quad \varphi_1 - \varphi_2 = \Delta\varphi$$

Gleichgewicht: elektrochemischen Potential der Elektronen sind gleich ($\eta_1 = \eta_2$).

Bild 71:
Oberflächendipole von Halbleitern (Ionisationspotential über Orientierung), Rauke 1983/1985

Bild 72:
c) Kontaktpotentiale (vor und nach Kontakt)

Bild 73:
Dipolbeitrag zu Kontaktpotentiale

Abschätzung der Ladung für Ausbildung Kontaktpotential

Plattenkondensator der Fläche: $A = 1 \text{ cm}^2$

Abstand der Platten: $d \approx 3 \text{ \AA}$

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} \approx 3 \mu\text{F}$$

→ Ladungsmenge für Potentialdifferenz 1 eV

$$Q = U \cdot C = 3 \cdot 10^{-6} \text{ C} \hat{=} 2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Ladungen}}{\text{cm}^2}$$

Typisches Metall hat Ladungsträgerdichte von 10^{22} cm^{-3} , d.h. Potentialabfall ist innerhalb von $0,1 \text{ \AA}$ abgeschirmt.

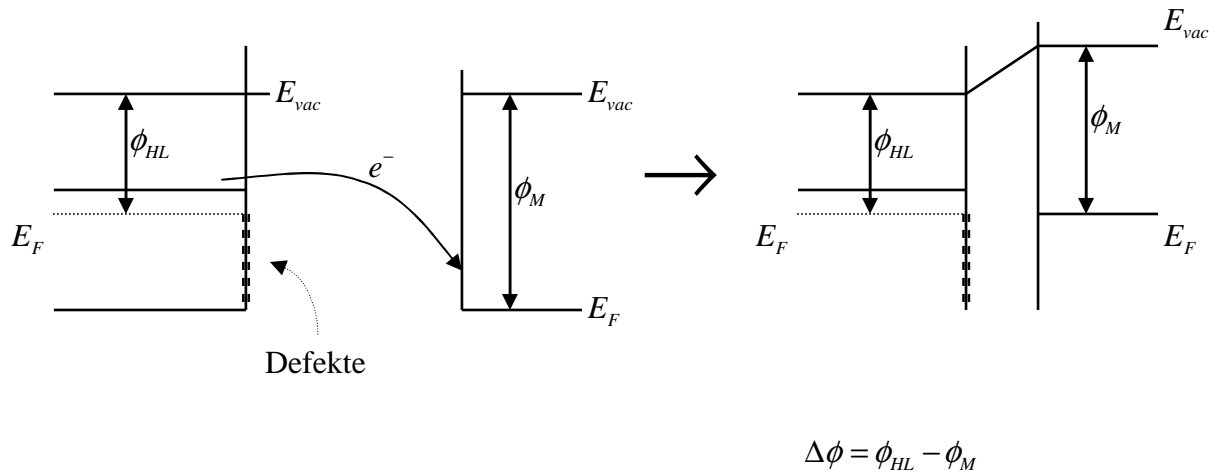
Halbleiter: Typische Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters ist gegeben durch die Dotierung

($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), d.h. Ladungen auf der Tiefe von 10^4 \AA

Bild 74:
Kontaktpotentiale Halbleiter / Metall

Verlauf der Bandverbiegung kann durch die Integration Poisson-Gleichung über die Raumladungszone errechnet werden.

Bild 75:
Halbleiter / Metall-Kontakt mit
Dipoleffekten



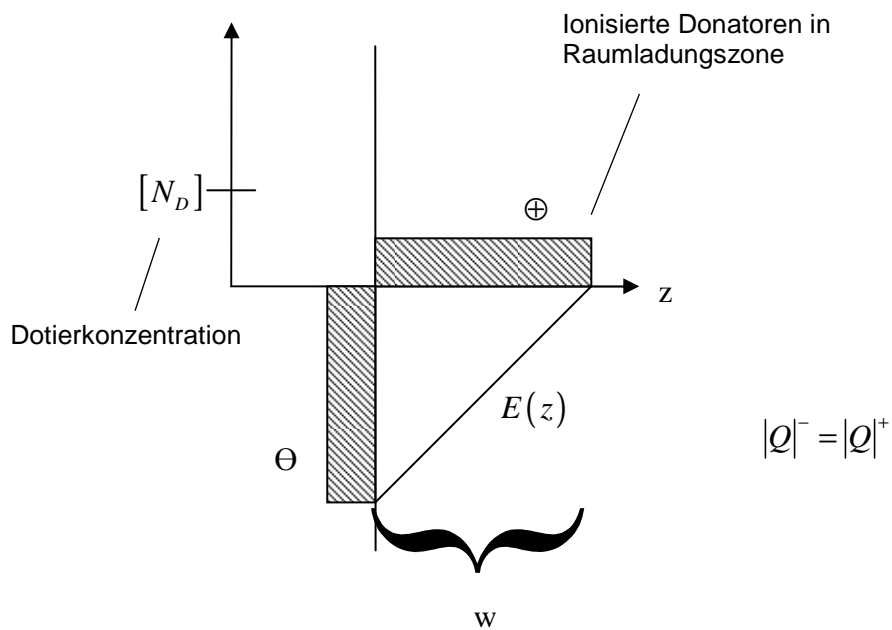
„Durch Defekte wird Ausbildung einer Raumladungszone verhindert und Kontakt verhält sich metallisch.“

25. November 2008

Raumladungszonen in Halbleitern

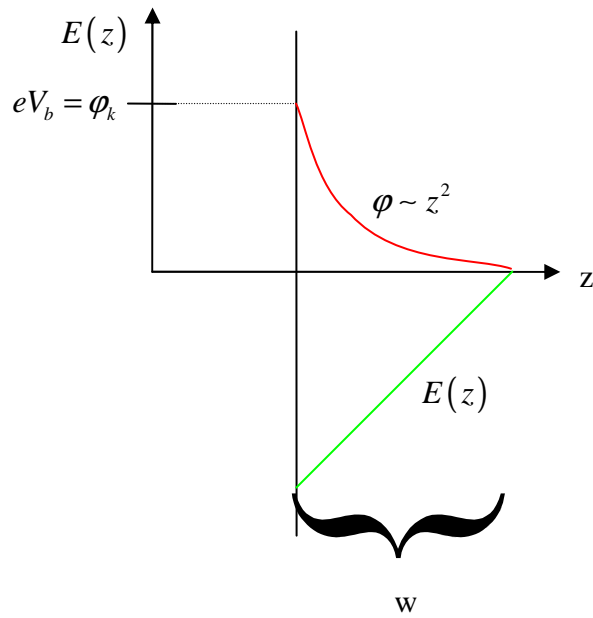
Poisson-Gleichung:
$$\frac{\partial^2 \phi(z)}{\partial z^2} = \frac{\rho(z)}{\epsilon \cdot \epsilon_0} = -\frac{[N_D](z) \cdot e}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

„Schottky limit“



$$-\frac{\partial \varphi(z)}{\partial z} = E(z) = -\frac{e \cdot N_D}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot z$$

$$\varphi(z) = \frac{e \cdot N_D}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} \cdot z^2$$



Zu Bild 76: Defekte sind zu berücksichtigen (Stichwort „Fermilevel-Pinning“)

Bild 76 (Bild 7.2):
Oberfläche eines p-Halbleiters

Dozent vertreten durch Thomas Mayer

Elektronische Oberflächenzustände

Halbunendlicher Festkörper

- Verlust der Translationsymetrie durch die Oberfläche
 - elektronische Zustände an der Oberfläche lokalisiert
- Volumen: Blochzustände, oszillierende Wellenfunktionen exponentielle Dämpfung zum Vakuum
 - ⇒ Darstellung als Projektion auf Oberfläche $E : f(k_{\parallel}, k_{\perp})$
- Oberflächenzustand: Wellenfunktionen auf Oberfläche begrenzt
 - ⇒ $E : f(k_{\parallel})$; keine Dispersion entlang k_{\perp}
- Oberflächenresonanz: Elektronenzustand (Wellenfunktion) mit Maximum der Amplituden an der Oberfläche
 - entartet (hybridisiert) mit Volumenzustand

Bild 77:
Oberflächenzustände
(Projected bulk band structure
at the surface of a metal)

Oberflächenzustand

Abbruch der Kristallsymetrie

$$\begin{aligned}
 U(r_{\parallel}) &= U(r_{\parallel} + T) & r_{\parallel} &= x, y \\
 U(z) &= U(z + T) & \text{für } z < 0 & \text{ (innen)} \\
 U(z) &\neq U(z + T) & \text{für } z > 0 & \text{ (außen)}
 \end{aligned}$$

Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned}
 H\Psi_{ss}(r) &= -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_{\parallel}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U(r_{\parallel}, z) \right) \cdot \Psi_{ss}(r) \\
 &= E_{ss}(r_{\parallel}, z) \cdot \Psi_{ss}(r)
 \end{aligned}$$

Bild 78 (Fig. 6.18 & 6.16):
Dispersion of the sp-derived
surface state band on Cu(111)
& Normal emission ARUPS
data obtained from the Cu(111)
surface

Blochwellen

$$\Psi_{SS}(r) = \Psi_{SS}(r_{\parallel}, z) = \varphi_k(r_{\parallel}, z) \cdot e^{i k_{\parallel} \cdot r_{\parallel}} \cdot e^{i k_{\perp}^* \cdot z} \quad k_{\perp}^* = k_{\perp} + i \cdot k_{\perp}' \mathbf{v}$$

$$\rightarrow e^{i k_{\perp}^* \cdot z} = e^{i k_{\perp} \cdot z} \cdot e^{-k_{\perp}' \cdot z} \quad \text{Dämpfung}$$

Lösungen senkrecht zur Oberfläche haben alle die Form:

$$Z > 0 \text{ (ins Vakuum)} \quad \Psi(z) = c \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (V_0 - E) \cdot z\right) \quad \text{für } E < V_0$$

$$Z > 0 \text{ (im Festkörper)} \quad \Psi(z) = c \cdot \exp(-k' \cdot z) \cdot \cos\left(\frac{1}{2} \cdot g \cdot z + \delta\right) \quad g = \frac{2\pi}{a}$$

Klassifizierung

- intrinsische Oberflächenzustände: resultieren aus Abbruch der Gittersymmetrie
dangling bonds \rightarrow Reorganisation
- extrinsische Oberflächenzustände: resultieren aus chemischer Wechselwirkung mit
Kontaktphase (Adsorbate, Metallkontakte,
Halbleiter, Elektrolyt)

Donatoren \rightarrow kann Ladung aufnehmen $\Leftrightarrow D^{\delta+}$

Akzeptoren \rightarrow nimmt Ladung auf $\Leftrightarrow A^{\delta-}$

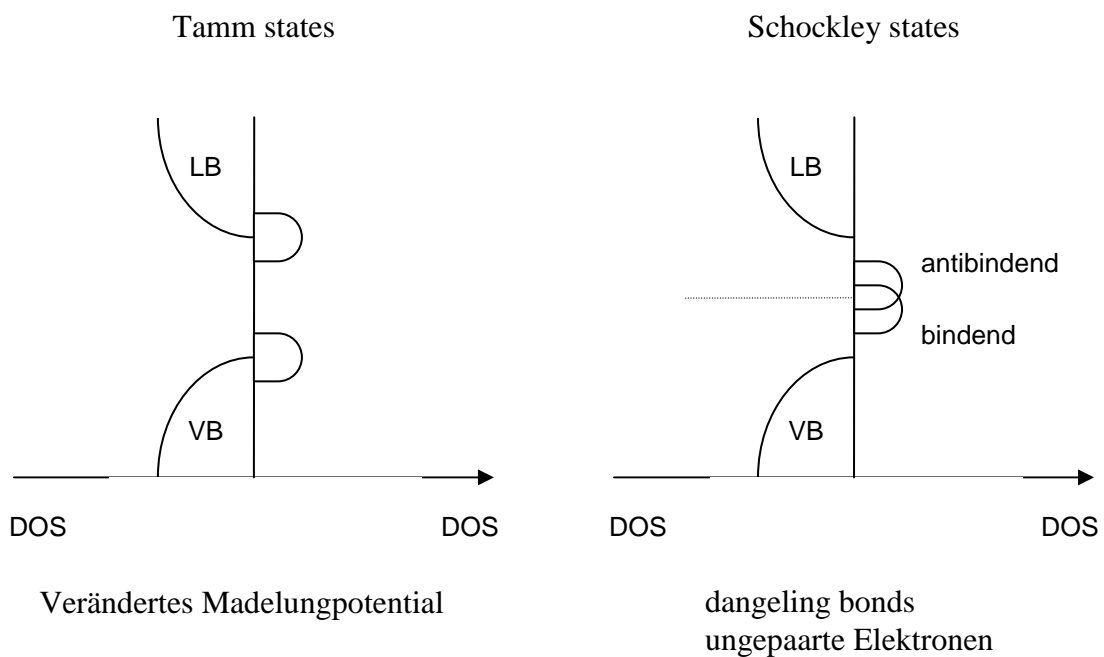
Abhängig vom Festkörper und Oberflächenzuständen

- Metall
- ionische Verbindungen
- Halbleiter (kovalente Verbindungen)

Physikalische Näherung

Halbleiter lassen sich in mehr ionische oder mehr kovalente Halbleiter einteilen

- Ionische Verbindungen im Grenzfall ionische Bindung (Madelungkonstante)
→ Tamm states
- Kovalente Verbindungen delokalisierte Elektronen $\left(E = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot k^2 \right)$
→ Shockley states

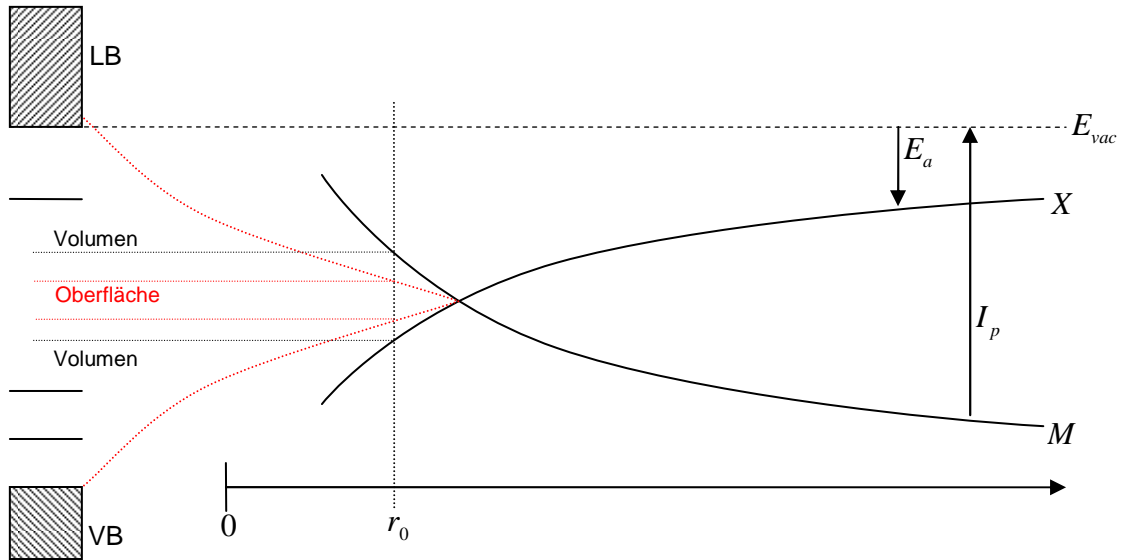


Tamm states

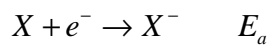
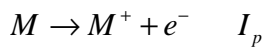
Oxide: ZnO, TiO₂, SnO₂

Halogenide: CuCl, AgCl, ...

Chalcogenide: CdS, ZnS, CdTe, ...

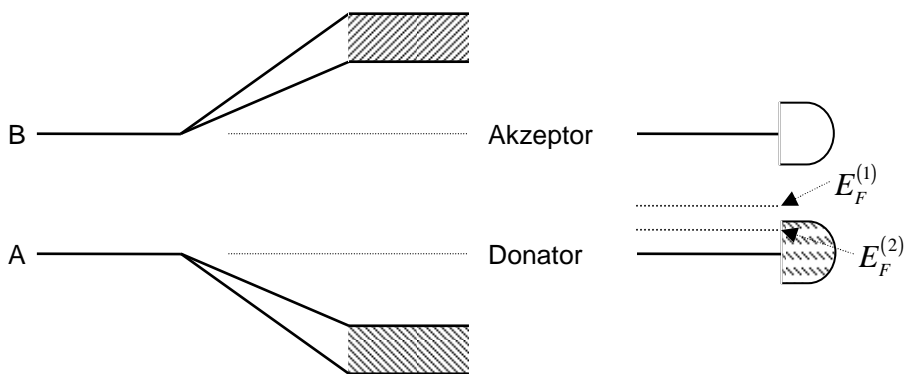
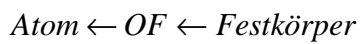
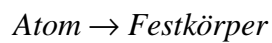


Bildung des ionischen Festkörpers



→ Stabilisierung durch Coulomb-Wechselwirkung (Madelung-Energie)

$$E_M(\text{Volumen}) > E_M(\text{Oberfläche})$$



Ladungstransfer im Thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Oberflächenzuständen und Volumen

E_F Volumen DOS + Besetzung der Oberflächenzustände

Bild 79:
Oberflächenzustände auf 3D
Halbleiter (Spaltfläche)

LCAO für intrinsische Oberflächenzustände (Shockley states)

1. Hybridorbitale

$$\phi_i = \sum_i c_{ij} |AO\rangle \quad (\text{z.B. sp}^3\text{-Hybrid})$$

2. Blockwellen für Oberflächen

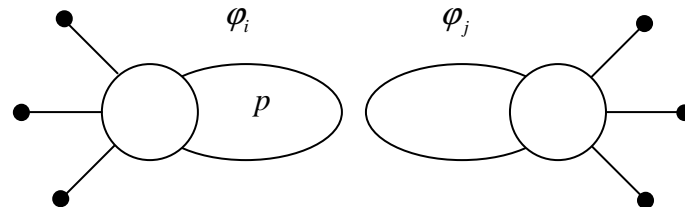
$$\Psi_{SS}(r_{\parallel}, z) = \phi_i(r_{\parallel}, z) \cdot \exp(i \cdot k \cdot r_{\parallel}) \cdot \exp(i \cdot k_{\perp} \cdot z)$$

$$E_{nb}^{SS} \approx \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \pm \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right)$$

$$E_{nb}^{SS} \approx H_{ii} \approx H_{jj}$$

$$H_{ii} = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$$

Sp3-Hybride



$$|\phi_i\rangle = \frac{1}{2} (c_1^i |s^i\rangle + c_2^i |P_x^i\rangle + c_3^i |P_y^i\rangle + c_4^i |P_z^i\rangle)$$

$$\epsilon_h^i = \frac{(\epsilon_s^i + \epsilon_p^i)}{4}$$

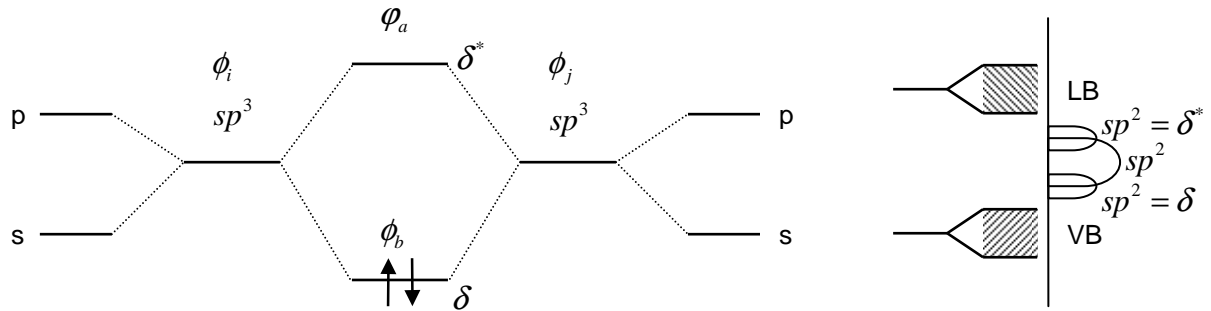
$$\phi_i = \sum_i c_i |AO\rangle$$

$\langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$ Hybridenergie H_{ii}

$\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ Wechselwirkungs-Energie H_{ij}

Bindende / Antibindende Orbitale

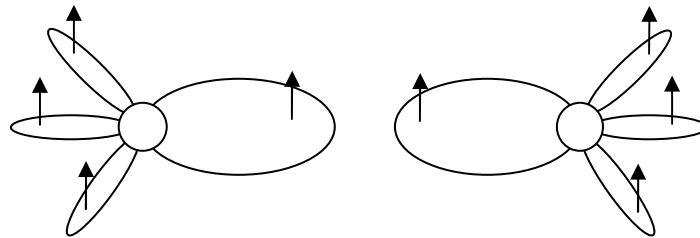
$$E_b = \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}\right)^2 + H_{ij}^2}$$



02. Dezember 2008

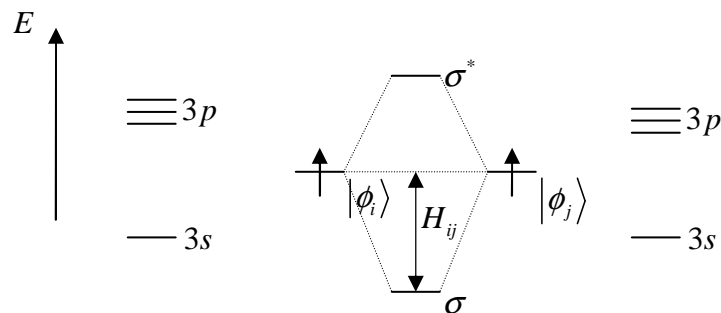
LCAO Näherung für die elektronische Struktur von Oberflächen

Beispiel HL: homonuklear: Si } sp3 Hybride
 heteronuklear: GaAs } der Atome



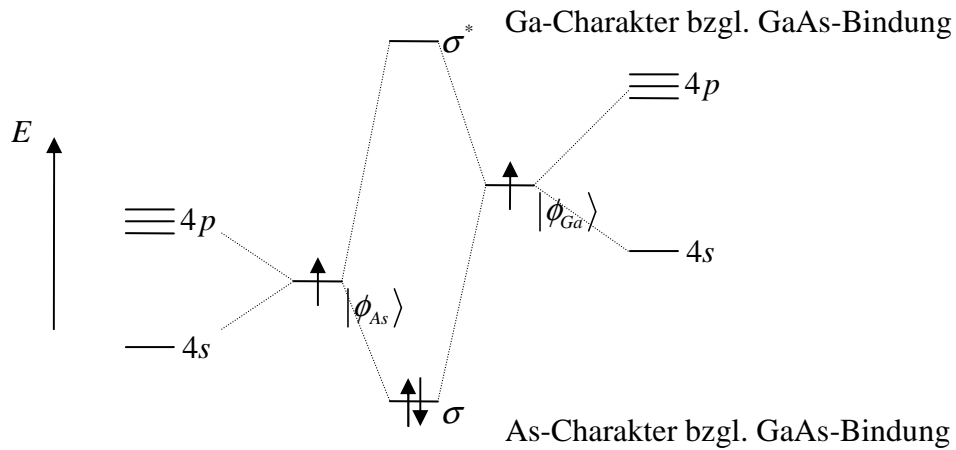
$$c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle = \Psi_{\text{bindend}} \quad (c_1 = c_2 = 1)$$

$$= \Psi_{\text{antibindend}} \quad (c_1 = 1, c_2 = -1)$$



$$(\sigma)E_b = \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} - \sqrt{\left(\frac{H_{ii} - H_{jj}}{2}\right)^2 + H_{ij}}$$

$$(\sigma^*)E_{ab} = \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} + \sqrt{\left(\frac{H_{ii} - H_{jj}}{2}\right)^2 + H_{ij}}$$



$$c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle = \Psi_{\text{bindend}} \quad (c_1 > c_2)$$

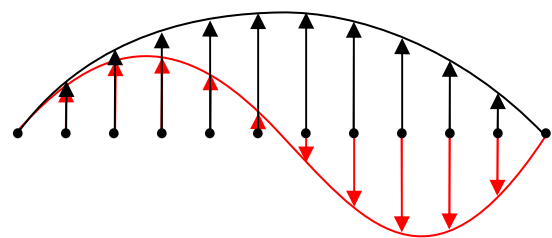
$$= \Psi_{\text{antibindend}} \quad (c_1 < c_2)$$

Unter Berücksichtigung weiterer Wechselwirkungen im Gitter:

Erzeugung von Bändern durch Überlappung vieler atomarer Wellenfunktionen

$$\Psi_b^k = \sum_l c_l \cdot \Psi_{b,l} = \sum_l \exp(i \cdot k \cdot l) \cdot \Psi_{b,l}$$

$$\Psi_{ab}^k = \sum_l c_l \cdot \Psi_{ab,l} = \sum_l \exp(i \cdot k \cdot l) \cdot \Psi_{ab,l}$$



„Bindende Zustände bilden das Valenzband,
antibindende Zustände bilden das Leitungsband.“

Bild 80 (Figure 3-3):
Successive transformations of
linear combinations of atomic
orbitals

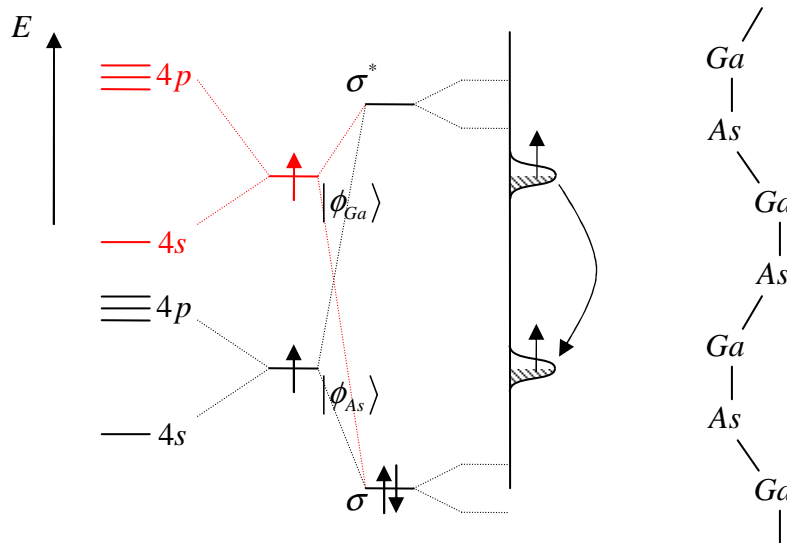
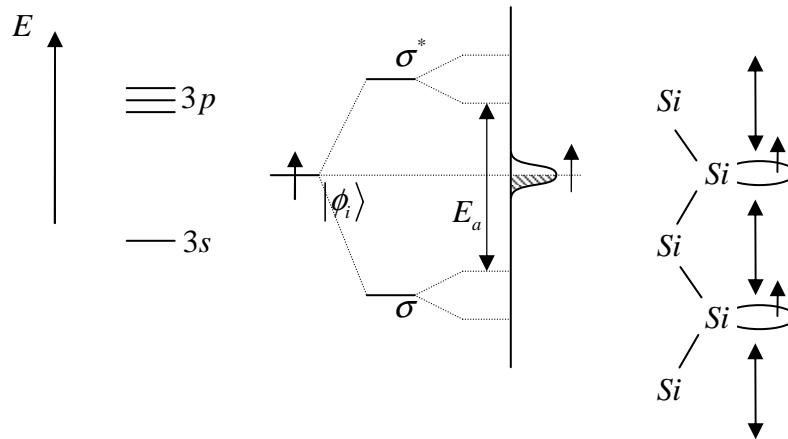


Bild 81:
Si(100) Oberflächen

Bild 83:
Si(111) 2x1 Oberflächen &
Si(111) 7x7 Oberflächen

05. Dezember 2008

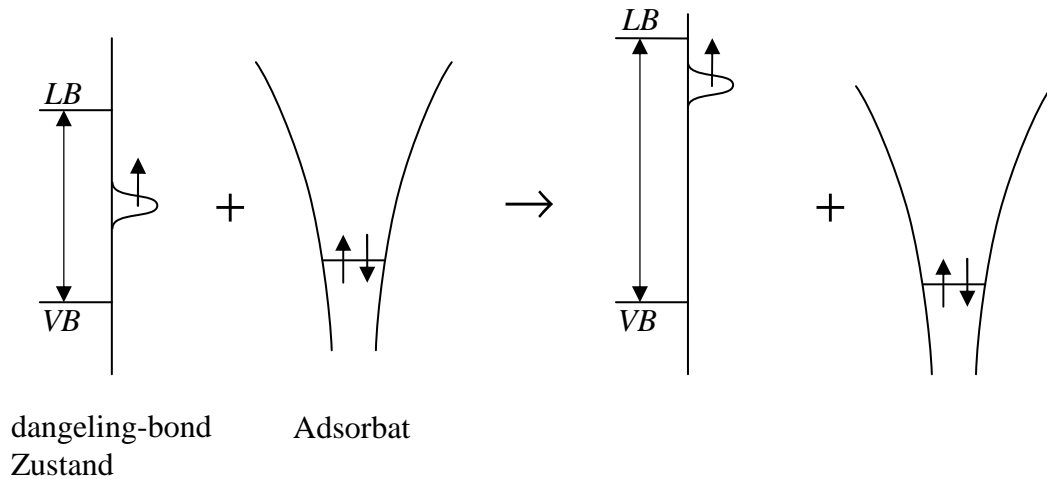
Bild 84 (Fig. 6.42):
Comparison of calculated
surface state band structures of
teh non-reconstructed low-
index surfaces of Ge ans GeAs

Bild 85:
Cu 111-Oberflächenzustand
(Photoemission, Dispersion und
Auswertung der Wellenstruktur)

Bilder (nicht verteilt):
Erzeugung eines Quanten-
Corrals durch sequentielle
Manipulation adsorbierter Fe-
Atome & Elektronenwelle auf
Cu-Oberfläche

Extrinsische Oberflächenzustände

Entstehen aus intrinsischen Oberflächenzuständen und Adsorbaten (Kontaktmedium: Gas, Metall, Halbleiter, usw.)



LCAO für extrinsische Oberflächenzustände

Linearkombination von Oberflächenzustand Ψ_{SS} mit Adsorbatzustand Ψ_A

$$\Psi_{SS}(\vec{r}_{\parallel}, z) = \underbrace{\phi_i(\vec{r}_{\parallel}, z)} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{\parallel}} \cdot e^{i\vec{k}_{\perp}\cdot\vec{r}_{\perp}}$$

Blochansatz mit Produkt aus atomarer Wellenfunktion $\phi_i(\vec{r}_{\parallel}, z)$ und laufender e-Welle

Ψ_A Elektronenzustand des Atoms / Moleküls, atomar scharf

$$\rightarrow \Psi_{SS}^{ext} = \sum_{k_{\parallel}} c_{k_{\parallel}} \cdot \Psi_{SS}(\vec{r}_{\parallel}, z) + \sum_e c_e \cdot \Psi_e^A$$

Oder für den einfachsten Fall (Wechselwirkung an einem Oberflächen-Atom)

$$(\Sigma) \Psi_{SS}^{ext} = c_1 \cdot \Psi_{SS} + c_2 \cdot \Psi_A$$

$$E_{ab} = \frac{H_{ii}^{SS} + H_{jj}^A}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{H_{ii} + H_{jj}^A}{2}\right)^2 + H_{ij}^2}$$

→ für die Aufspaltung der Energieniveaus folgt ungefähr: $\Delta E_{\frac{b}{a}} \approx \frac{|H_{ij}|^2}{E_i - E_j}$

Beispiele für extrinsische Oberflächenzustände

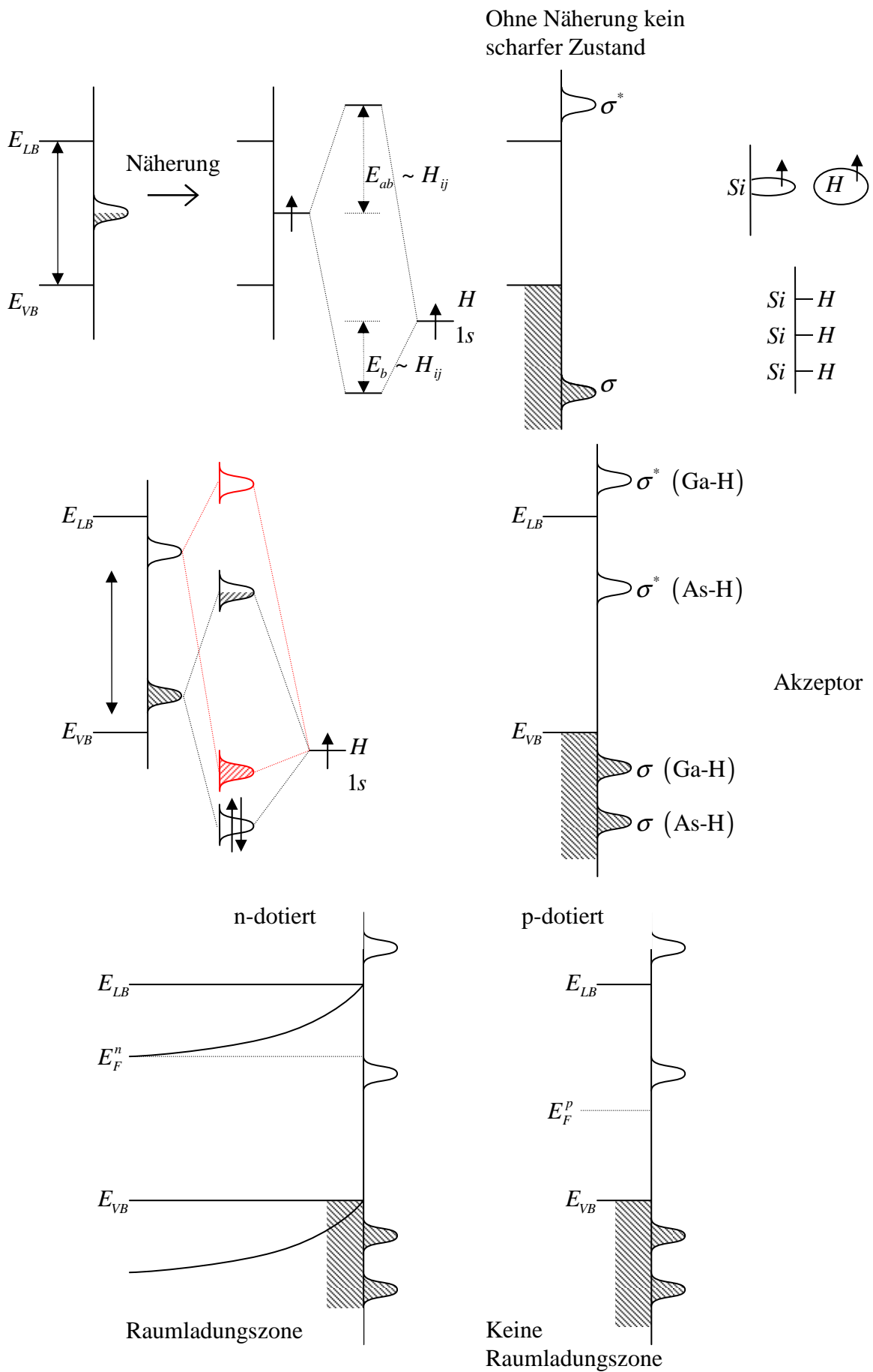
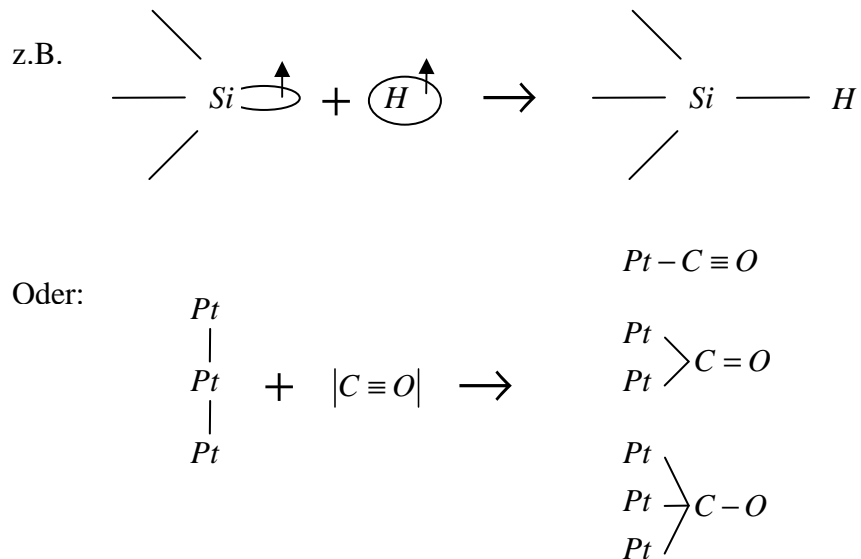


Bild 86:
 Struktur Oberfläche mit
 dangling bonds einzeln &
 Aufspaltung der Si(111)-OFZ
 mit dangling-bond

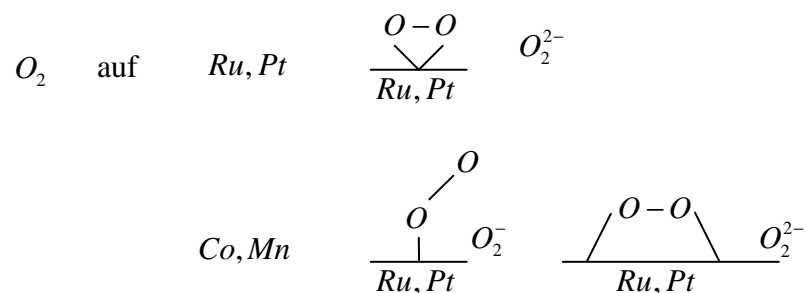
Bild 87:
 Aufspaltung GaAs-OFZ mit
 dangling-bond & Pinning-
 Zustände bei versch.
 Adsorbaten

Chemisorption und Koordinationschemie

* Wechselwirkung von Adsorbat und Festkörper-Oberfläche wird genähert durch Wechselwirkung von Oberfläche-Atomen mit Adsorbat in Analogie zu chemischen Bindungen.



Oberfläche – Cluster Analogie: Bindeungsverhältnisse vergleichbar zu chemischen Verbindungen mit vergleichbarer Geometrie.



Regeln für Berechnung von Oberflächenzuständen

1. Berücksichtigung der Wechselwirkungs-Symmetrie an Oberfläche zwischen Adsorbat und Festkörper analog zu chemischen Bindungen (welche Orbitale überlappen)

nota bene: Verbreiterung der Zustände durch Gittersymmetrie

$$E(k_{\parallel})$$

2. Berücksichtigung der Wechselwirkungs-Energie an Oberfläche in Analogie zur Wechselwirkungs-energie der chemischen Bindung:

bestimmt durch energetische Lage $E_{ss}(H_{ii}(OFZ)) + E_{ads}(H_{ij})$ und durch

Austauschintegral H_{ij}

nota bene: Erzeugung von Oberflächen-Bändern (Oberflächenzustände, Oberflächenresonanzen) mit $E = E(k_{\parallel})$

3. Die Wechselwirkung mit Oberfläche kann durch Ladunstransfer vom/zum Festkörper auch zu bindender Wechselwirkung führen, wenn dies mit molekularen Systemen nicht möglich ist:

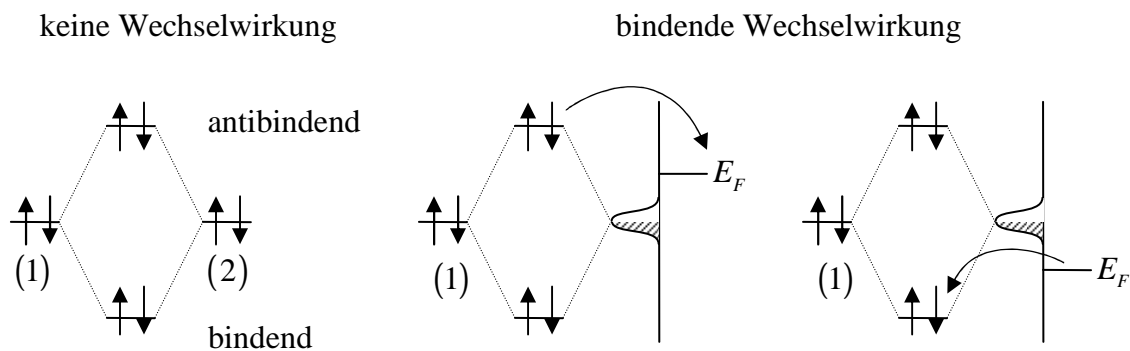
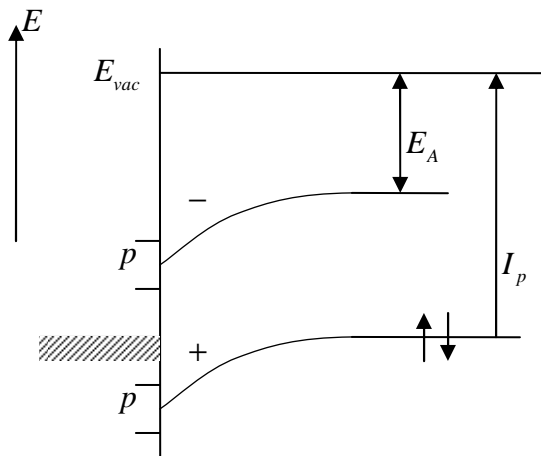
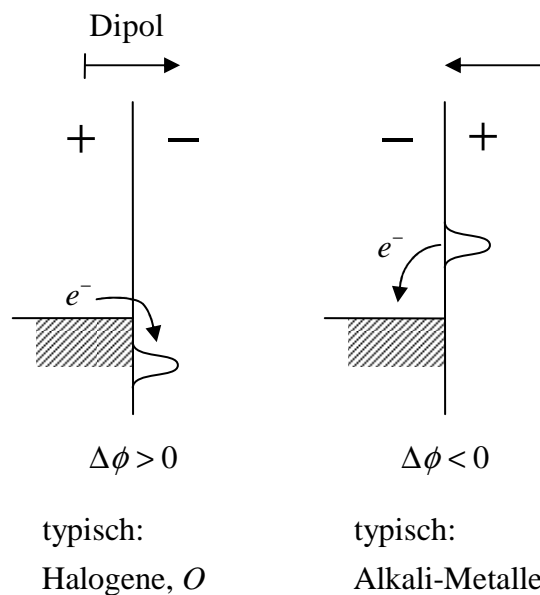


Bild 88 (Abb. 5.6.13 & Fig. 9.3):
Schematische Darstellung der
Wechselwirkung eines Atoms
mit einer Metalloberfläche &
Simple model of covalent
chemisorption bonding



Elektrische Effekte der Adsorption

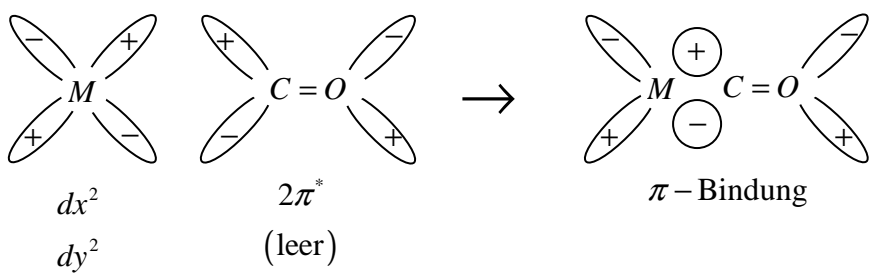
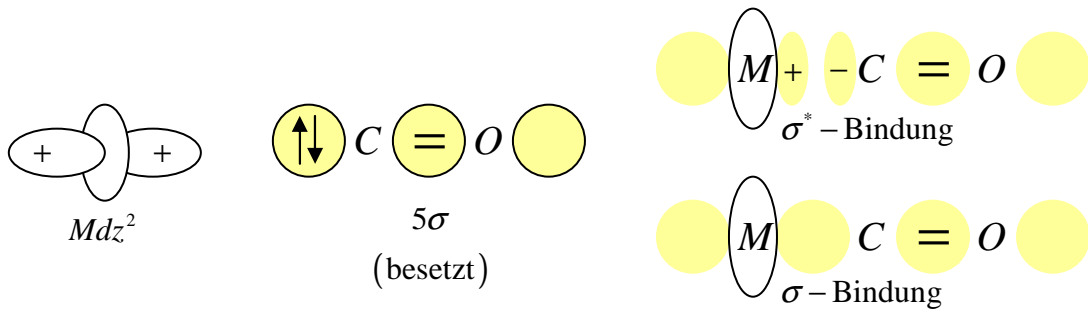
- scharfe elektronische Zustände verbreitern und werden zu niedrigeren Energien verschoben
- Die elektronische Verteilung der Oberflächenzustände ist bestimmt durch relative Energien Festkörper / Adsorbat → Bänder der Oberflächenzustände
- Je nach Lage und Besetzung der Oberflächenzustände im Vergleich zu volumen erfolgt Ladungstransfer im Festkörper → Oberflächenzustand
 ⇒ Konsequenz für die Ausbildung eines Oberflächen-Dipols und Variation der Austrittsarbeit



Extrinsische Oberflächenzustände auf Metalle: Chemisorption von $|C \equiv O|$

Die Wechselwirkungs-Geometrie CO mit π -d-Orbitalen

Geometrie:



Elektronentransfer $Md \rightarrow CO$

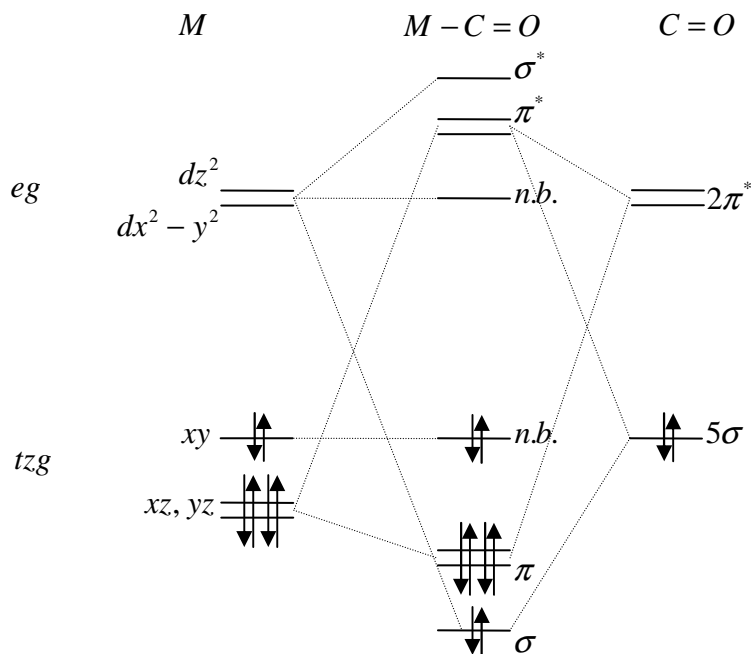
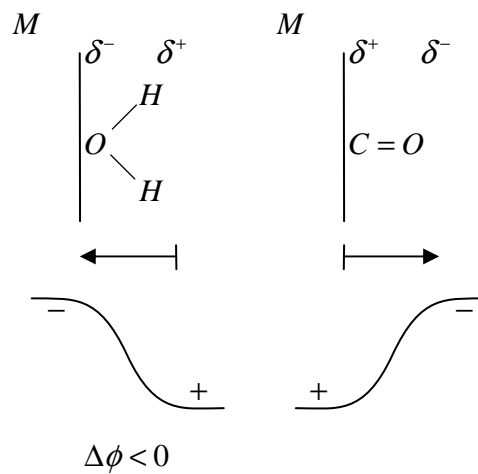
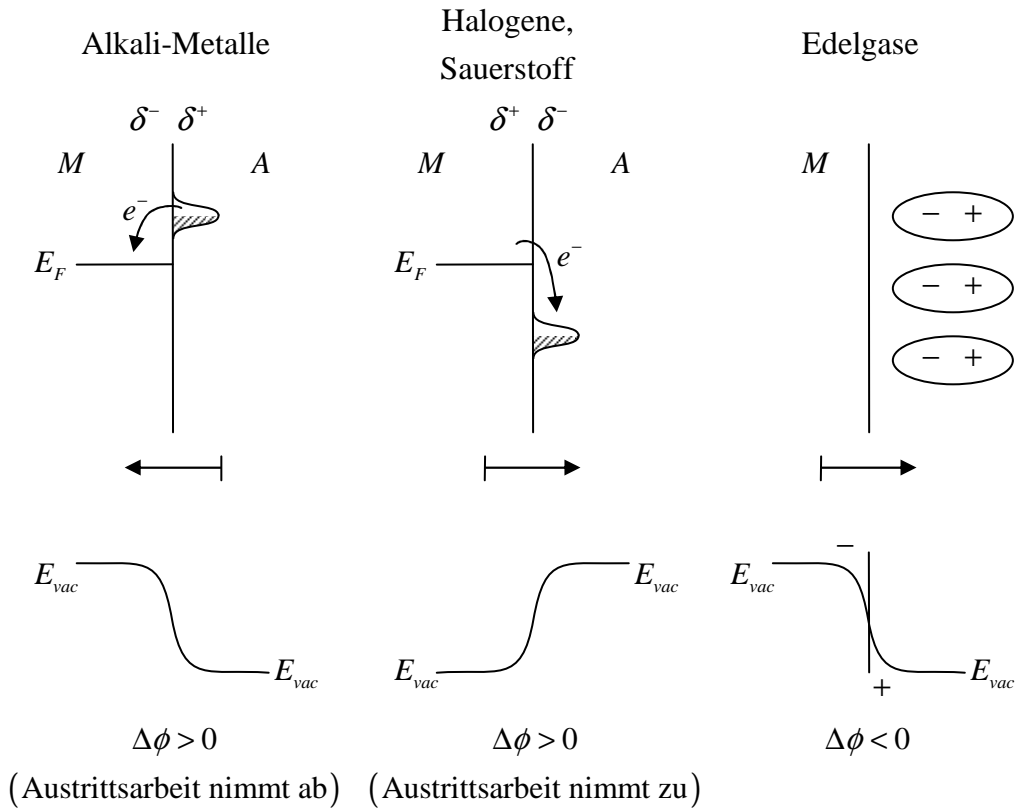


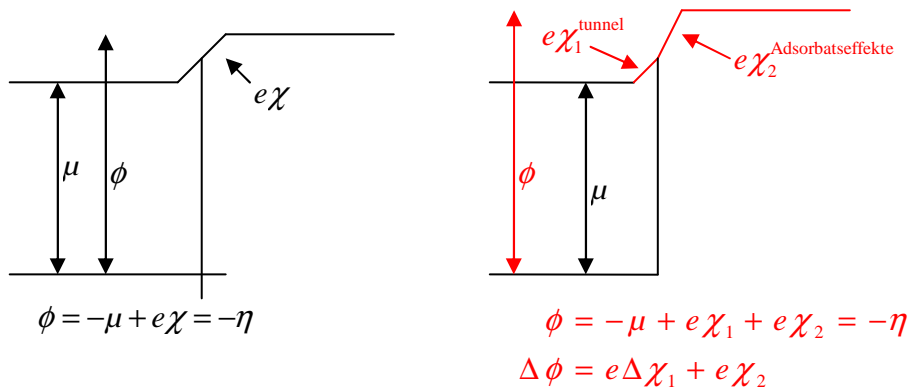
Bild 89:
 Relative
 Ladungstransferprozesse auf
 Oberfläche ausgehend von
 Ausgangszuständen

Austrittsänderungen durch Adsorbate

- Ladungstransfer Adsorbat \leftrightarrow Substrat verändert Austrittsarbeit
 - unterschiedliche Effekte für Halbleiter und Metalle
- Metalle: Durch Ladungstransfer nur lokaler Dipol (auf Oberfläche)



Energiediagramm durch Adsorbate



Lokaler Oberflächen-Dipol

Für die Änderung des Oberflächen-Dipols $\Delta\chi \approx \Delta\chi_{ads}$ äquivalent zur Austrittsenergieänderung gilt:

$$\Delta\phi = e\Delta\chi = -e \cdot \bar{E}_\perp \cdot \bar{d}$$

Potentialabfall über Plattenkondensator $\hat{=}$ Doppelschicht auf Oberfläche durch Adsorbat.

d: Abstand der Ladungen $\hat{=}$ Abstand im Plattenkondensator

\bar{E} ist gegeben durch die Zahl der Dipole (Adsorbate) und ihre partielle Ladung q

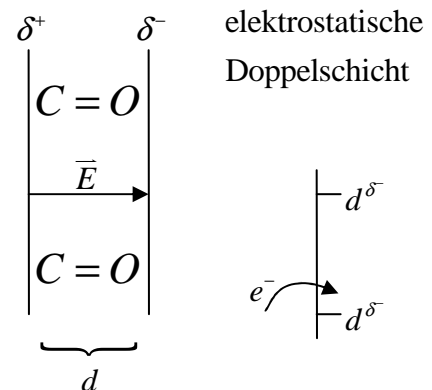
$$\bar{E} = \frac{n_{dip} \cdot q}{\epsilon_0}$$

Für Plattenkondensator gilt:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad \sigma = \frac{dQ}{dA}$$

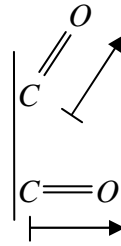
→ mit $\bar{p} = q \cdot \bar{d}$ gilt:

$$\Delta\phi = -\frac{e}{\epsilon_0} \cdot n_{dip} \cdot p_\perp$$



? n_{dip}

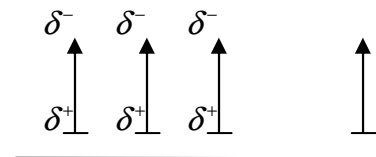
? p_{\perp}



Häufig verwendete Formel lautet:

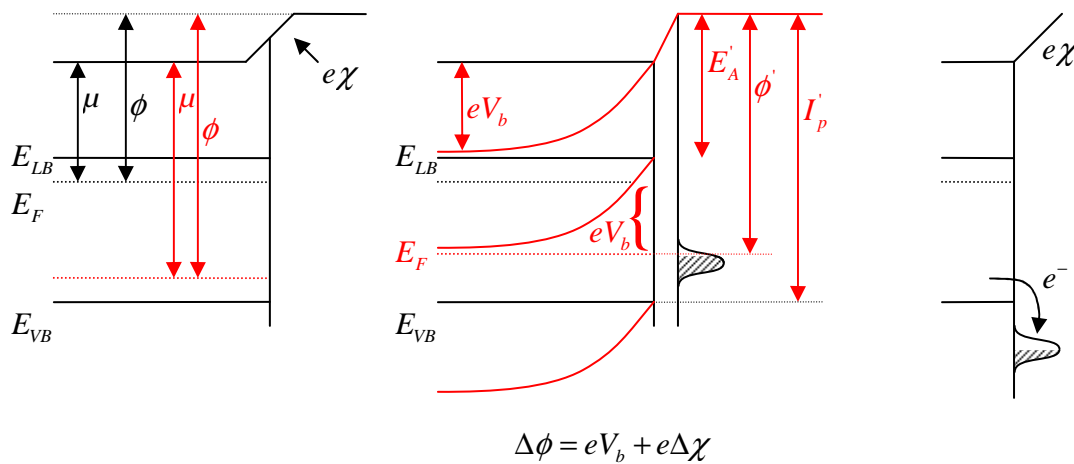
$$\Delta\phi = -\frac{e}{\epsilon_0} \cdot n_{dip} \cdot p_{\perp,eff}(\theta)$$

$p_{\perp,eff}(\theta)$ berücksichtigt Orientierung und gegebenenfalls die gegenseitige Beeinflussung der Dipole im Abhängigkeit von θ



Änderung der Austrittsarbeit von Halbleitern durch Adsorbate

→ Überlagerung von Raumladungszonen und lokalen Dipolen



Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ zerfällt in zwei Teile:

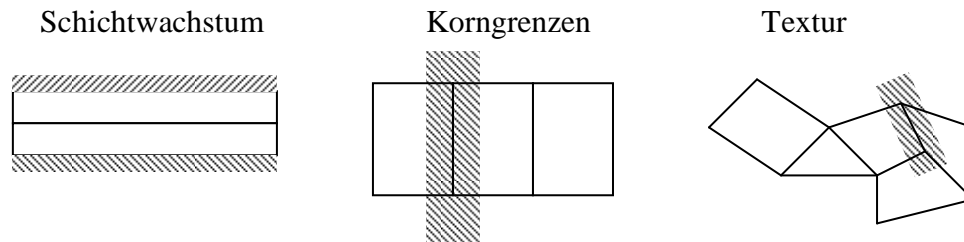
- ausgedehnte Raumladungszone ergibt Bandverbiegung eV_b (analog zu Schottky-Kontakt)
- verändertes Oberflächen-Dipol ergibt Änderung $e\Delta\chi$ von E_A und I_p

$$\Delta\phi = eV_b + e\Delta\chi$$

$$\Delta E_A = \Delta I_p = e\Delta\chi$$

Festkörpergrenzflächen

- Auftreten in:
- Heterostrukturen → Schichtwachstum, Epitaxie
 - Korngrenzen → Polykristalline Materialien, Kompositmaterialien



- Eigenschaften bestimmt durch:
- relative kristalline Orientierung
 - Struktur der Grenzfläche
 - abrupt kristallin
 - abrupt amorph
 - interdiffundiert
 - reaktive
 - elektronische und physikalische Eigenschaften

Bild 90 (Fig. 11.5):
Cross-sectional HREM images
of Si-CoSi₂-Si heterostructures

Bild 91 (Fig. 3.12):
Different types of solid/solid
interfaces

Grenzflächenenergie, Grenzflächenspannung

Analog zur Oberflächen-Energie kann Grenzflächen-Energie definiert werden:

Thermodynamische Größe für Wechselwirkungs-Energie über Phasengrenzfläche

$$\gamma_{A,B} \quad \gamma_{S/F}$$

Formel gilt:

$$\gamma_{A,B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_A, n_B}$$

Experimentell schwer zu bestimmen, daher Kreisprozess:

Erzeugung von zwei Oberflächen von A und B, dann zusammenfügen von A/B

$$\gamma_{A,B} = \gamma_A + \gamma_B - \left(\frac{\partial W_{ads}}{\partial A_{AB}} \right)_{T,P} = \gamma_A + \gamma_B - B$$

$W_{ads} \equiv$ Adhäsionsenergie, die beim Zusammenfügen von zwei Einheitsflächen A/B frei wird

γ_A, γ_B positiv

B negativ

$\gamma_{A,B}$ negativ oder positiv

Bild 92:
Grenzflächenenergie

→ $\gamma_{A,B}$ groß (positiv) wenn $\gamma_A + \gamma_B$ groß (positiv)
und β klein (negativ)

Messung der Grenzflächen-Energie

- Oberflächen-, Grenzflächen-Energie können auch als OF-, GF-Spannungen verstanden werden $\hat{=}$ Kraft zur Verkleinerung der OF/GF $\vec{\gamma}$ (parallel zur OF, GF)
- Gleichgewichtssituation $\hat{=}$ Gleichgewicht der Kräfte

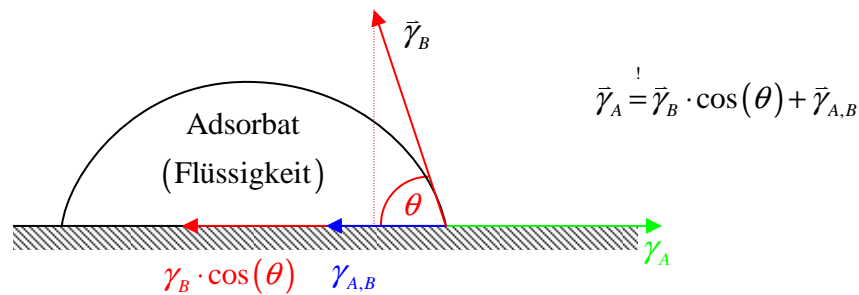


Bild 94:
ZnSe on GaSe → Morphologie
(Schaubild)
(Bild 93 folgt später)

$$\Rightarrow \begin{aligned} \gamma_A &= \gamma_{A,B} + \gamma_B \cdot \cos(\theta) \\ \gamma_B \cdot \cos(\theta) &= \gamma_A - \gamma_{A,B} \end{aligned} \quad (\text{Young'sche Gleichung})$$

(Näherung für tropfenförmige Adsorbate)

Fallbeispiele

$$\gamma_A > \gamma_{A,B} \Rightarrow \gamma_B \cdot \cos(\theta) > 0 \Rightarrow \theta < 90^\circ$$

→ Bildung der Oberfläche A kosten mehr Energie als Bildung der Oberfläche B

⇒ Tendenz: Verkleinerung der Oberfläche A (Substrat) } Benetzung von A
 Vergrößerung der Oberfläche B (Film) } durch B

Grenzfall vollständige Benetzung ($\theta = 0$)

→ Benetzung von A durch B: Vollständige Spreizung des Films

→ |große| Adhäsionsenergie βg

 |kleine| Filmoberflächenenergie

 |große| Substrat-Oberflächen-Energie

$$\gamma_A < \gamma_{A,B} \Rightarrow \gamma_B \cdot \cos(\theta) < 0 \Rightarrow \theta > 90^\circ$$

→ Bildung der Oberfläche von A ist günstiger als Bildung Oberfläche B

⇒ Tendenz: Vergrößerung der Oberfläche A (Substrat)
 Verkleinerung der Oberfläche B (Film)

Grenzfall kleine Benetzung ($\theta = 180^\circ$)

→ Benetzung von A durch B: Kugelförmige Adsorbatschicht

→ |kleine| Adhäsionsenergie βg

 |große| Filmoberflächenenergie

 |kleine| Substrat-Oberflächen-Energie

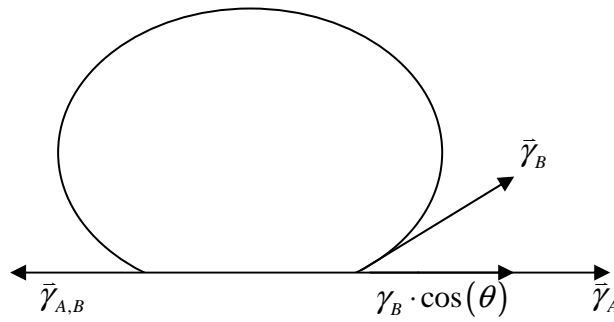
Bild 95:
Wachstumsmoden

19. Dezember 2008

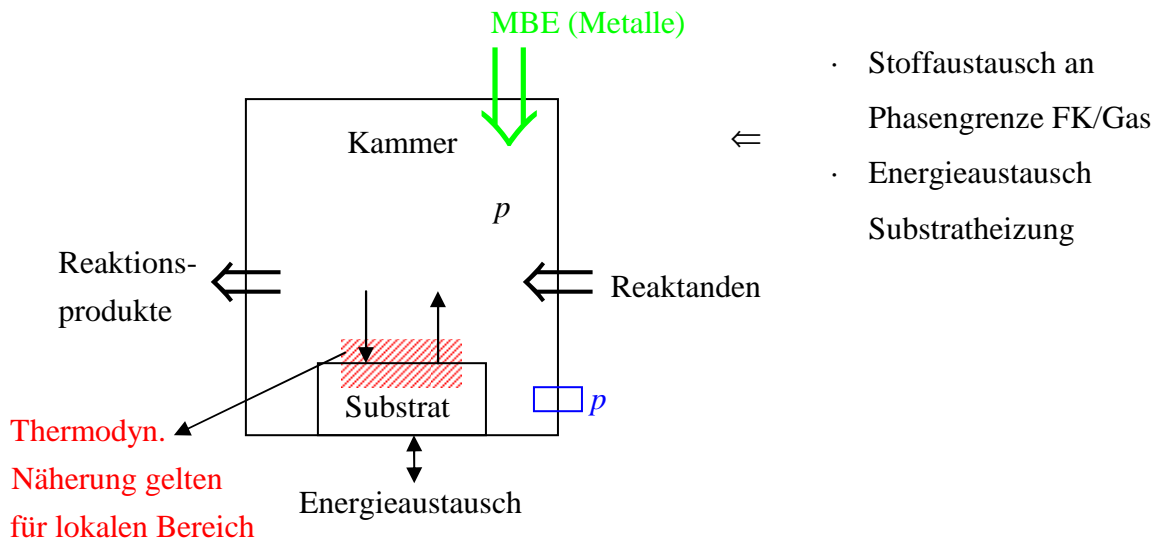
Filmwachstum (Epitaxie)

- Einzelschritte:
- Adsorption ✓
 - Desorption ✓
 - Diffusion ✓
 - Nukleation
 - Kristallwachstum
 - (Inter-) Diffusion ins Volumen

Bild 93:
Elementary Steps of Film
Growth (Epitaxy)



Schichtwachstum \rightarrow Nichtgleichgewichtsprozess: thermodynamische Betrachtung als Grenzwert-Näherung
 \Rightarrow offenes System



\Rightarrow zwei Phasen: Phase I $\hat{=}$ Substratoberfläche $\langle S \rangle$

Phase II $\hat{=}$ OF-naher Bereich $\langle V \rangle$

Für Gleichgewicht gilt: $G\langle V \rangle = G\langle S \rangle$ oder $\mu\langle V \rangle = \mu\langle S \rangle$ mit G oder μ definiert

durch $\sum c_i(R_i), \mu_{0,i}$ Gleichgewichtstemperatur T_0

Damit sind Potentialbereich zu definieren

$T_s > T_0$	$T_s = T_0$	$T_s < T_0$
$G\langle V \rangle < G\langle S \rangle$	$G\langle V \rangle = G\langle S \rangle$	$G\langle V \rangle > G\langle S \rangle$
Untersättigung $\hat{=}$ Verdampfung	Gleichgewicht $\hat{=}$ Stabilität	Übersättigung $\hat{=}$ Abscheidung

Für Einstoffsystem (1 Spezies)

$$\Delta G = \Delta \mu = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

$p \equiv$ Druck der Spezies im Grenzbereich
 $p_0 \equiv$ Gleichgewichtsdruck

$$\frac{p}{p_0} \equiv \text{Übersättigung (ist } f(T))$$

p ist einstellbar über Quellenfluß

p_0 ist einstellbar über Substrat-Temperatur

Alternativ: Berücksichtigung der relativ en Raten für Adsorption und Desorption

$$\Delta G = \Delta \mu = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{R_{ads}}{R_{des}} \right)$$

Adsorptions/Desorptionsverhältnis $\hat{=}$ Übersättigung auf Oberfläche

Adsorptionsrate (vgl. Kapitel Adsorption)

$$R_{ads} = \frac{dN_{ads}}{dt} = \frac{p}{\underbrace{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T_s}}_{\text{kinetische Gastheorie}}} \cdot \underbrace{S(t, T)}_{\text{Haftkoeffizient}} \quad [cm^{-2} s^{-1}]$$

T_s : lokale Temperatur (auf Substrat-Oberfläche)
 p : lokaler Druck (gegeben durch Quellengeometrie)

Typische Größen:

- Teilchenfluss typisch $10^{14} - 10^{16} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \triangleq 0,1 - 10 \frac{\text{Monolagen}}{\text{s}}$
- Thermalisierung der Atome auf Oberfläche: Quellen $T_Q \rightarrow T_S$, $T_S < T_Q$

Desorption (siehe auch Kapitel Desorption)

$$R_{ads} = -\frac{dN_{ads}}{dt} = N_{ads} \cdot \nu_{\perp} \cdot \exp\left(-\frac{\overbrace{E_{ads}}^{\approx E_{des}}}{R \cdot T_S}\right) = \frac{N_{ads}}{\tau_{ads}}$$

$\tau_{ads} \hat{=}$ mittlere Adsorptionszeit $\rightarrow N_{ads}^{\max} \approx R_{ads} \cdot \tau_{ads}$ für $S(t) = 0$

\rightarrow Gleichgewicht Adsorption / Desorption

Für Abscheidung: $R_{ads} > R_{des}$

Oberflächendiffusion

Für die mittlere Verweilzeit auf Oberfläche gilt:

Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht $|R_{ads}| = |R_{des}|$

$$\tau_{ads} = \frac{N_{ads}}{R_{ads}} \quad \text{mit} \quad R_{ads} = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot R \cdot T}}$$

Oder τ_{ads} ist bestimmt durch die Desorptionsrate:

$$\tau_{ads} = \frac{1}{\nu} \cdot \exp\left(\frac{E_{ads}}{R \cdot T}\right)$$

Damit folgt für die mittlere freie Weglänge λ auf Oberfläche (random walk Prozess)

$$\lambda = \sqrt{2 \cdot D \cdot \tau_{ads}}$$

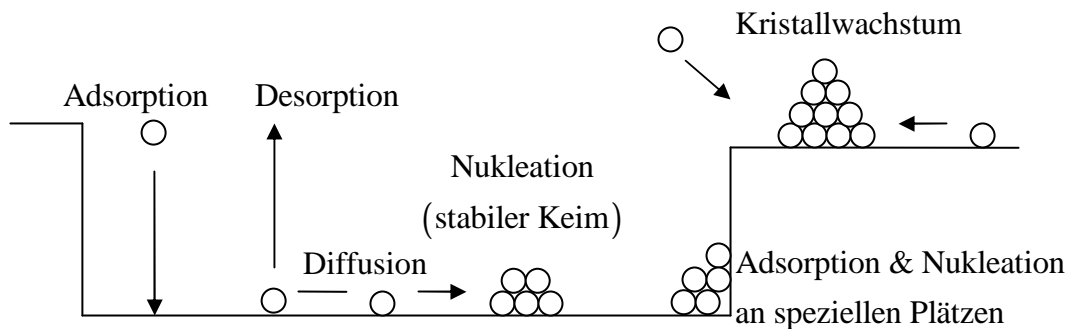
$$\text{Mit } D = \frac{1}{2} \cdot a_0^2 \cdot \nu_{\parallel} \cdot \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B \cdot T}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B \cdot T}\right)$$

$$\rightarrow \lambda = \sqrt{2} \cdot a_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{ads} - E_{diff}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$$

$$\text{Diffusionsbarrieren} \approx \left(\frac{1}{2} \text{ bis } \frac{1}{4}\right) \cdot E_{ads}$$

⇒ Mittlere Diffusionslänge sinkt bei steigender Substrattemperatur T_s , da $E_{ads} > E_{diff}$

→ mit höheren T steigt die Diffusion, Verweilzeit sinkt schneller.



13. Januar 2009

Keimbildung

Homogene Keimbildung (ohne Wechselwirkung mit Substrat)

$$\Delta G_{ges} = \Delta G_{Volumen} + \Delta G_{Oberfläche}$$

$$\text{Mit } \Delta G_{Vol} = \frac{\left(\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot r^3\right)}{\Omega} \cdot \Delta \mu = -\frac{\left(\frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot r^3\right)}{\Omega} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$\Delta G_{Oberfläche} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma$$

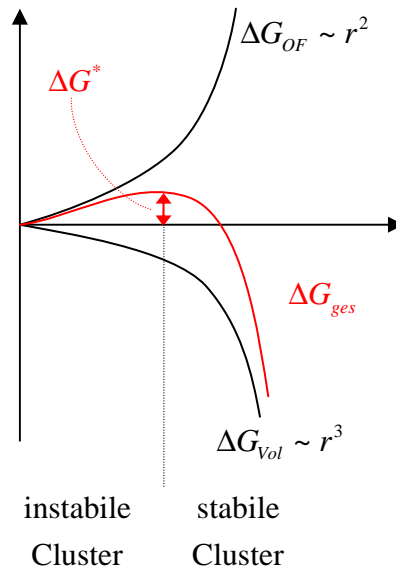
Damit ergibt sich folgender Zusammenhang

$\Delta \mu$ Betrag Pro Atom zu Bindungsenergie

Ω relativer Volumenbeitrag pro Atom

$\gamma \equiv$ Oberflächenspannung

von ΔG_{ges} von r (Größe Cluster)



Kritischer Keimradius r^*

Errechnen eines stabilen Nukleationskeims erst ab r^*

$$\left(\frac{dG_{ges}}{dr} \right) = 0$$

$$\rightarrow r^* = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \Omega}{\Delta\mu} \text{ für kritischen Radius}$$

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3 \cdot \Omega^2}{3 \cdot \Delta\mu^2}$$

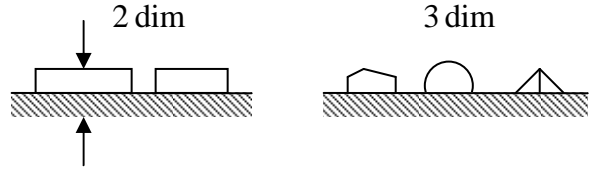
$\Delta\mu$ Energieniveau beim Übertritt von Atom von Gasphase in Festkörper

Bild 96 (Bild 5.1 & 5.2):
 Abhängigkeit der Keimbildungsarbeit und -größe von der Übersättigung & Potential von Cluster und seine Anteile in Abhängigkeit von der Clustergröße i

Heteronukleare Keimbildung (Nukleation auf Oberflächen)

- Erweiterung der energiebetrachtung um weitere Energierterme (Grenzflächen-, Oberflächenenergien)
- abhängig von Geometrie des Problems
z.B. 2-dim Keimbildung

3-dim Keimbildung



$$\Delta G_{ges} = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{OF} + \Delta G_{GF} \quad (\text{versch. Beiträge zu } \Delta G_{OF})$$

$$\Delta G_{ges} = \underbrace{a_1 \cdot r^3 \cdot \Delta\mu}_{\text{Volumen}} + \underbrace{a_2 \cdot r^2 \cdot \gamma_{F/S}}_{\text{Grenzfläche}} - \underbrace{a_3 \cdot r^3 \cdot \gamma_S}_{\text{verlorene Oberfläche des Substrats}} + \underbrace{a_4 \cdot r^2 \cdot \gamma_F}_{\text{Bildung der neuen Oberfläche}} \quad (\text{S: Substrat, F: Film})$$

Phänomenologische Beschreibung (Young-Gleichung)

$$\gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{S/F} + c \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

→ Schicht für Schicht-Wachstum

$$\gamma_S \leq \gamma_F + \gamma_{S/F} + c \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

→ Cluster-Wachstum

Wachstumsmoden

a) Schicht-für-Schicht-Wachstum (Frank-van der Merwe)

- für starke Wechselwirkung Schicht-Substrat
 - für große Oberflächeneenergien Substrat
- } „Wetting“
} „Benetzen“

c) Inselwachstum (Cluster-Wachstum) (Volmer-Weber)

- schwache Wechselwirkung Substrat-Film
 - große Oberflächenenergie des Films
- } „Dewetting“
} „Entnetzen“

b) Schicht- und nachfolgend Cluster-Wachstum (Stranski-Krastanov)

- starke Wechselwirkung Schicht-Substrat zu Beginn, aber dann Schwächung der Wechselwirkungsenergie
- typisch für gitterfehlangepasste und daher zu Beginn mit Gitterverzerrung aufwachsende Schichten