Fizyka powierzchni 1

Dr Piotr Sitarek

Katedra Fizyki Doświadczalnej,

Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wrocławska

Lista zagadnień

- Fizyka powierzchni i międzypowierzchni, struktura powierzchni ciał stałych
- Techniki otrzymywania dobrze zdefiniowanych powierzchni i międzypowierzchni. MBE, MOCVD
 - Termodynamika równowagowa i statystyczna
- Adsorpcja, nukleacja i wzrost
- Defekty na powierzchni i ich obserwacja
- Fonony powierzchniowe
- Własności elektronowe
- Rozkład ładunku na powierzchni i międzypowierzchniach

Lista zagadnień

Techniki badania powierzchni

- techniki desorpcji
- quasi-elastyczne rozpraszanie (LEED)
- nieelastyczne rozpraszanie (AES)
- mikroskopia elektronowa (SEM)
- skaningowa tunelowa mikroskopia (STM)
- mikroskopia sił atomowych (AFM) wizyta
- metody optyczne …

Użyteczne informacje

Strona domowa:

Sitarek.wppt.pwr.edu.pl

materiały:

Dydaktyka/Fizyka Powierzchni

urzęduję: pokój 319, budynek A-1

Warunki zaliczenia kursu

zaliczenie

- na ostatnim wykładzie (28.01.2025)

(obecności będą brane pod uwagę)

Literatura

- Anna Szaynok, Stanisław Kuźmiński, Podstawy fizyki powierzchni półprzewodników, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- Harald Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- Hans Luth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- Andrew Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, 1988.
- M.-C. Desjonqueres D. Spanjaard, Concepts in Surface Physics, Springer 1998.
- David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009.
- Michael Bowker and Philip R. Davies (editors), Scanning Tunneling Microscopy in Surface Science, Nanoscience and Catalysis, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2010.
- A. Kiejna and K.F. Wojciechowski, *Metal Surface Electron Physics*, Elsevier Science Ltd. 1996.
- Piotr Sitarek, Surface physics (selected materials for seminar), Project cofinanced by European Union within European Social Fund.
- Józef Korecki, Powierzchnie cienkie warstwy nanostruktury materiały do wykładu



- Powierzchnią ciała stałego nazywamy kilka warstw atomowych, przy czym ostatnia ma kontakt z otaczającą ciało atmosferą (próżnią).
- Międzypowierzchnia zwykle oddziela dwa ciała stałe będące w bardzo bliskim kontakcie.

Obiekt objętościowy (bulk)

10²³ stopni swobody



periodyczność



komórka elementarna

Powierzchnia

3-wym. symetria jest złamana

komórka elementarna jest większa

rozciąga się na kilka monowarstw od "powierzchni"



Przykład:

powierzchniowa komórka elementarna czystego Si (111) zawiera 49 atomów w jednej warstwie, do jej restrukturyzacji wymagane jest 4-5 warstw atomowych.

Własności powierzchni:

- inna struktura elektronowa w porównaniu do ciała stałego,
- niewysycone wiązania (dangling bonds) chemicznie aktywne,
- inna struktura krystalograficzna w porównaniu do CS,
- relaksacja,
- adsorpcja, dyfuzja,
- duża gęstość defektów,





Wzajemne relacje fizyki powierzchni, jako dyscypliny fizyki ciała stałego i innych dyscyplin



Fizyka Powierzchni – interdyscyplinarna dziedzina badań fizycznych

Ciśnienie 133 Pa = 1 Torr, 1 Pa = 1 N/m²

Próżnia

niska $3.3 \times 10^3 < P (Pa) < 10^5$ średnia $10^{-1} < P (Pa) < 3.3 \times 10^3$ wysoka $10^{-4} < P (Pa) < 10^{-1}$ bardzo wysoka $10^{-7} < P (Pa) < 10^{-1}$ UHV $10^{-10} < P (Pa) < 10^{-7}$ P (Pa) < 10^{-10}

Przygotowanie dobrze zdefiniowanej (czystej, z zaniedbywalną ilością zanieczyszczeń) powierzchni wymaga ciśnienia niższego niż 10⁻¹⁰ Torr (10⁻¹⁰ mbar, ok. 10⁻⁸ Pa).



Czas adsorpcji monowarstwy











pompa jonowa





Desorpcja

Tablica 3.22. Natężenie jednostkowe desorpcji $I_{1\,des\,(1)}$ i $I_{1\,des\,(4)}$ po 1 h i po 4 h dla różnych materiałów (metali, ceramik i szkieł, mas syntetycznych) przy $T_s = T \approx 300$ K

(Wartości orientacyjne wg różnych źródeł)

		I_{des} (Pa · 1 · s ⁻¹ · cm ⁻²)			
	Materiał	po 1 h		po 4 h	
		I1 des(1)	α(1)	I1 des(4)	α(4)
	Stal nierdzewna zwykła dobrze oczyszczona na	(2030) · 10 ⁻⁶	0,8	6 • 10-6	0,8-1
	powierzchni wygrzana w temp. 150°C	0,1 · 10 ⁻⁶ 0.02 · 10 ⁻⁶			
	wygrzana w temp. 250°C	0,7 · 10-9			
Metale	doskonale odgazowana	0,01 · 10-9			
	(wolna od CO)	10-15			l l
	Stal miękka (zwykła)	70 . 10-6	13		11, 5
	lekko zardzewiała	$0.7 \cdot 10^{-3}$			



Pomiar ciśnienia - głowica jonizacyjna Bayarda-Alperta





Fig. 2.10. Schematic top view over a combination of growth UHV chamber for MBE (or MOMBE) with analysis and load-lock chamber. All UHV units are separately pumped (ion, cryo and turbo pumps are not shown). The sample, usually wafers, can be moved through the various transfer modules (mechanically or magnetically operated) and transferred into the corresponding chambers by the transfer rods

Powierzchnia idealna

Przygotowanie idealnej (czystej) powierzchni (seminarium 1):

- Lupanie w UHV
- Bombardowanie jonami, wygrzewanie
- Metody wzrostu: MBE, MOCVD
- Inne?

Struktura (sieć) 3D



 $\vec{R}_{fgh} = f\vec{a} + g\vec{b} + h\vec{c}$

Prowadzi to do: 7 układów krystalograficznych, 14 typów sieci Bravais

Proste sieciowe



Płaszczyzny sieciowe – wskaźniki Millera



- 1. znaleźć współrzędne przecięcia płaszczyzny z osiami: 2, 3, 2
- 2. utworzyć odwrotności tych liczb: 1/2, 1/3, 1/2
- 3. znaleźć trzy najmniejsze liczby całkowite o tym samym stosunku: 3, 2, 3
- 4. liczby te zapisane w nawiasie są wskaźnikami płaszczyzny (hkl) (323)









Płaszczyzny sieciowe – wskaźniki Millera Przykłady w układzie regularnym



kierunek [hkl] jest prostopadły do (hkl)

Struktura (sieć) 2D



Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Zwykle warstwa powierzchniowa wykazuje inną periodyczność niż warstwy położone niżej – rekonstrukcja powierzchni.

Zapis macierzowy

 $\vec{R}^b = f\vec{a}_{1b} + g\vec{a}_{2b}$ - wektor sieci płaskiej podłoża

$$\vec{a}_s = M\vec{a}_b$$

 $M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$ - macierz transformacji

 $\vec{a}_{1s} = m_{11}\vec{a}_{1b} + m_{12}\vec{a}_{2b}$ $\vec{a}_{2s} = m_{21}\vec{a}_{1b} + m_{22}\vec{a}_{2b}$

 $A = B \det M$ – relacja między powierzchnią A komórki sieciowej s i powierzchnią B komórki sieciowej b

Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

relacja prosta – M jest liczbą całkowitą,

koincydencja – *M* jest liczbą wymierną,

komórki niekoherentne – M jest liczbą niewymierną

Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Zapis Wooda

 $(\vec{a}_{1s}/\vec{a}_{1b}\times\vec{a}_{2s}/\vec{a}_{2b})R^\circ$

Relacja prosta

47.

y !

$$\vec{a}_{1s} = 1\vec{a}_{1b} + 0\vec{a}_{2b} = \vec{a}_{1b}$$

$$\vec{a}_{2s} = 0\vec{a}_{1b} + 3\vec{a}_{2b} = 3\vec{a}_{2b}$$

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}, A = 3B$$

lub



węzeł sieci objętościowej węzeł sieci powierzchniowej

Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Relacja prosta – komórka powierzchniowo centrowana

$$\vec{a}_{1s} = 2\vec{a}_{1b} + 0\vec{a}_{2b} = 2\vec{a}_{1b} \vec{a}_{2s} = 0\vec{a}_{1b} + 2\vec{a}_{2b} = 2\vec{a}_{2b}$$

$$M = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}, A = 4B$$

lub

 $(2 \times 2)c$



Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Relacja prosta – komórka powierzchniowa ukośna

$$\vec{a}_{1s} = 1\vec{a}_{1b} + 1\vec{a}_{2b} \vec{a}_{2s} = 0\vec{a}_{1b} + 2\vec{a}_{2b}$$



brak zapisu Wood'a



Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Relacja prosta – prostokątna komórka na sieci kwadratowej



$$\vec{a}_{1s} = 2\vec{a}_{1b} + 2\vec{a}_{2b}$$

$$\vec{a}_{2s} = -1\vec{a}_{1b} + 1\vec{a}_{2b}$$

$$M = \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, A = 4B$$

lub

 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})45^{\circ}$

Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Relacja koincydencji

$$\vec{a}_{1s} = 1/2\vec{a}_{1b} + 0\vec{a}_{2b} = 1/2\vec{a}_{1b}$$
$$\vec{a}_{2s} = 0\vec{a}_{1b} + 3/2\vec{a}_{2b} = 3/2\vec{a}_{2b}$$



$$A = \begin{bmatrix} 1/2 & 0\\ 0 & 3/2 \end{bmatrix}, A = 3/4B$$

lub

 $(1/2 \times 3/2)$

Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Sieć powierzchniowa odwrotna

$$\boldsymbol{b}_{1s} = 2\pi \; \frac{\boldsymbol{a}_{2s} \times \boldsymbol{n}}{|\boldsymbol{a}_{1s} \times \boldsymbol{a}_{2s}|} \;, \; \boldsymbol{b}_{2s} = 2\pi \frac{\boldsymbol{n} \times \boldsymbol{a}_{1s}}{|\boldsymbol{a}_{1s} \times \boldsymbol{a}_{2s}|}$$
$$\boldsymbol{a}_{is} \; \boldsymbol{b}_{js} = 2\pi \delta_{ij}$$



Relacja pomiędzy komórką sieci powierzchniowej a komórką wnętrza kryształu.

Sieć powierzchniowa odwrotna - supersieci



supersieć 2x2 sieci kwadratowej

supersieć 2x1 sieci heksagonalnej

Przykłady struktur powierzchniowych dla kryształów regularnych















upakowanie fcc (111) > fcc (100) > fcc (110)



Luth

Relaksacja



Gęsto upakowane powierzchnie: FCC(111), BCC(110)

- mała relaksacja $\Delta d_{1-2} \cong 1\%$

Otwarte powierzchnie FCC(110), BCC(100)

- duża relaksacja $\Delta d_{1-2} \cong 5-10\%$

Kryształy fcc – Cu, Ag Au, Ni, Rh, Pd, Ir i Pt



powierzchnie niezrekonstruowane - Ni, Cu, Rh, Pd i Ag

relaksacja 1-2% dla {100} i {111} <u>Material</u> Najgeściej upakowane (najbardziej stabilne) powierzchn	$ie^{\Delta d_{i}}$ (100)	i {110 ²³	
$Cu{110}$	-9%	+3%	
Surface coordination number (liczba najbliższych sąsiadów)8%9,8 i 7.			
Ni{110} Liczba zerwanych wiazań / atom powierzchni – 3. 4 i 5	-9%	+3.5%	
Pd{110}	-5%	+1%	
R h{110}	-7%	+2%	

Kryształy fcc – Cu, Ag Au, Ni, Rh, Pd, Ir i Pt

Większość powierzchni dla metali przejściowych 5d (Ir, Pt i Au) podlega rekonstrukcji (zwiększa się liczba atomów na powierzchni w porównaniu do powierzchni niezrekonstruowanej).



rekonstrukcja (5x1) dla Ir(100)



Kryształy fcc – Cu, Ag Au, Ni, Rh, Pd, Ir i Pt



rekonstrukcja (1x2) dla płaszczyzn {110} Ir, Pt i Au – "fasetki"

Kryształy fcc – Cu, Ag Au, Ni, Rh, Pd, Ir i Pt

W kierunkach {111} tylko powierzchnia Au podlega rekonstrukcji.

- silne naprężenia jednoosiowe w kierunku [110],
- prowadzi to "w końcu" do rekonstrukcji (1x22)



fcc – mostek – hcp – mostek – fcc

Kryształy bcc – W, Mo, Nb, Fe



Najgęściej upakowane (najbardziej stabilne) powierzchnie – {110}, {100} i {111}.

Kryształy bcc – W, Mo, Nb, Fe

Ze względu na dużą aktywność powierzchni trudno określić czy rekonstrukcja występuje i jaki jest jej typ.

Zwykle (dla W(100)) obserwuje się rekonstrukcję (2x2)c wynikającą jednak z adsorpcji atomów wodoru.

W niższych temperaturach zaobserwowano rekonstrukcję (2x2).



Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu





C, Si, Ge III-V

II-VI

Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu



powierzchnia polarna (homoatomowa)

GaAs (110) - (1×1)

NON-RECONSTRUCTED





RELAXED

(a) TOP VIEW





(b) SIDE VIEW





(c) SPHERE MODEL

Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

- łańcuchy zig-zak (kation-anion)



Powierzchnia InP (110) 1x1 - STM



Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

Blenda cynkowa

- hybrydyzacja sp³ wiązania kowalencyjne
- zerwane wiązania tzw. dangling bonds (wiązania "dyndające")
- powierzchnie (111) i (-1-1-1) nie są identyczne polarność
- {111} i {110} 1 dangling bond na atom
- {100} 2 dangling bonds na atom
- rekonstrukcja zależna od tego jak kończy się struktura 3D

Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

Wurcyt













Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu Si – (111)





Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu



Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

Si – (111)

- rekonstrukcja (2x1) uzyskana np. w wyniku łupania w UHV niestabilna
- łańcuchy powstałe poprzez wiązanie typu π pomiędzy atomami powierzchni



Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

Si – (111)

- rekonstrukcja (7x7) stabilna
- obraz STM 12 "adatoms" Si wysycających 3 wiązania każdy















Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu Si – (100)



rekonstrukcja (2x1) – dimery zorientowane w tą samą stronę

Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

Si – (100)



Efekt Jahna-Tellera – redukcja energii poprzez złamanie symetrii powstawanie asymetrycznego dimeru – buckled dimer

Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu



rekonstrukcja (4x2)c – dimery zorientowane naprzemiennie



Powierzchnie półprzewodników - dimery: układy mostkowe Powierzchnia C – terminated SiC (001) (2x2)c



C – kółka pełne; Si – kółka puste

Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

Zniesienie rekonstrukcji poprzez absorpcję

Powierzchnia Si(111) gdzie do każdego atomu przyłączony jest jeden atom wodoru ma strukturę (1x1).

- powierzchnia się "wypłaszcza"
- polepszają się jej własności do dalszej obróbki nanoszenia kolejnych warstw

Dla metali (rekonstrukcja dużo słabsza) możliwy jest powrót do powierzchni niezrekonstruowanej poprzez adsorpcję a następnie np. wygrzewanie powierzchni – powierzchnia jest metastabilna. Dla metali 5d, np. Pt{110} poprzez adsorpcję CO.

Kryształy o strukturze diamentu, blendy cynkowej i wurcytu

Restrukturyzacja podłoża poprzez adsorpcję

c(2x2)

wolfram (100)

wodór w położeniu "bridge"

Po zaadsorbowaniu 2 warstw wodoru atomy W wracają do swoich pozycji "bulkowych".