Overflader og deres krystallografi

Robert Feidenhans'l, Faststoffysikafdelingen, Forskningscenter Risø

For at forstå og beskrive en overflade på atomart niveau er to af de allerførste spørgsmål, der skal besvares: ''Hvilke atomer er der, og hvor sidder de på overfladen?'' Denne artikel vil handle om det sidste - om hvordan atomerne på en overflade er placeret i forhold til hinanden, og hvordan dette kan bestemmes.

En overflade kan være mange ting, så lad mig først definere, hvad jeg mener med begrebet ''overflade''. Det er en overflade af et enkeltkrystallinsk materiale, for eksempel en overflade af en guld eller aluminium krystal, og overfladen skal have en bestemt orientering. Det er som oftest de tætpakkede overflader, der studeres. Det har den simple grund, at fordi atomerne er pakket tæt, er overfladerne mere stabile.

Lad os starte med at betragte en ren overflade. De atomer, der sidder i det alleryderste atomlag på overfladen, har omgivelser, der er forskellige fra de atomer, der befinder sig længere inde i materialet - de mangler jo mange af deres tidligere nærmeste naboer. Overfladeatomerne vil reagere på dette ved at flytte sig fra de positioner, hvor de ellers ville have siddet. Det kan enten ske meget mildt ved blot en ændring af afstandene mellem gitterplanerne i nærheden af overfladen - det kaldes en relaksation - eller ved en større omstrukturering af krystalstrukturen i overfladen, hvor atomerne skal flyttes flere Ångstrøm fra deres oprindelige positioner - det kaldes en rekonstruktion. Ved en rekonstruktion ændres enhedscellen i overfladen, eventuelt får overfladen en helt anden symmetri. Rekonstruktioner kan også induceres af adsorberede stoffer.

Det er den type spørgsmål, man beskæftiger sig med i overfladekrystallografi.

Diffraktion.

Hvordan kan den atomare struktur af overfladen bestemmes? Atomerne på overfladen sidder i almindelighed i et regulært gitter, ligesom de gør det længere inde i materialet. Hvis hele overfladen dækkes med fremmedatomer eller molekyler (for eksempel CO) siddende i bestemte positioner, vil disse atomer sammen med de oprindelige atomer også danne et regulært gitter. Netop fordi atomerne i overfladen sidder i et gitter, er det oplagt at undersøge deres struktur med diffraktion - nøjagtig som i konventionel tre-dimensional krystallografi. Men hvordan adskiller man den diffraktion, der kommer overfladen fra den diffraktion, som kommer fra resten af materialet? Det er ganske simpelt.

Fra faststoffysikken ved vi, at der til et simpelt kubisk gitter med gitterkonstant a_0 i det tre-dimensionale direkte rum hører et reciprokt gitter, som også er simpelt kubisk og har en gitterkonstant på $2\pi/a_0$. Betragter man en fcc krystal, er det reciprokke gitter bcc og vise versa. Hvorfor er det reciprokke rum nyttigt? Jo, bestråles overfladen med en plan bølge med bølgevektor $\mathbf{k}_{ind}$, vil der ses diffraktion i retningerne givet ved den udgående bølgevektor $\mathbf{k}_{ud}$, såfremt den overførte momentvektor $\mathbf{q}=\mathbf{k}_{ud}-\mathbf{k}_{ind}$ tilhører det reciprokke gitter. Det viser sig, at den målte intensitet i den diffrakterede bølge med momentoverførsel $\mathbf{q}$ netop er proportional med kvadratet på amplituden af Fourierkofficienten $F_\mathbf{q}$ til elektrontætheden. $F_\mathbf{q}$ kaldes også strukturfaktoren. Kendes Fourierkomponenterne - de er komplexe og har derfor både en fase og en amplitude - kan elektrontætheden beregnes og atomernes positioner identificeres.

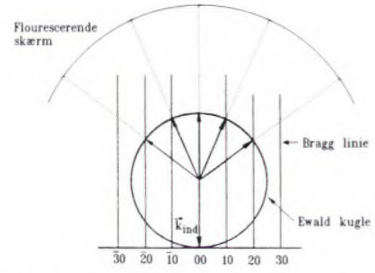
Hvad er det reciprokke gitter til et to-dimensionalt gitter som en overflade? Intuitivt betragtet; Da der ingen periodicitet er i retningen vinkelret på gitteret, er gitterkonstanten i denne retning uendelig. I det reciprokke rum kommer gitterpunkterne derfor til at lægge uendelig tæt - det reciprokke gitter udarter til at bestå af linier (eller stænger - engelsk: ''Bragg Rods'') i stedet for punkter som i det tre-dimensionale tilfælde, og linierne er vinkelrette til overfladen. Ligger den overførte momentvektor $\mathbf{q}$ på en sådan linie, opnås der altså diffraktion fra overfladen. Vælger man sin spredningsgeometri således, at $\mathbf{q}$ *ikke* også ligger i et reciprokt gitterpunkt for den tre-dimensionale krystal, er man derfor sikker på, at man måler et signal, der udelukkende kommer fra overfladens struktur.

Overfladeteknikker.

Der står en lang række diffraktionsteknikker til overfladestudier til rådighed. Den hyppigst benyttede er Lav Energi Elektron Diffraktion (LEED). Elektroner med lav energi (50-300 eV) er meget velegnede til overfladestudier. Deres bølgelængde er omkring 1 Å - det vil sige af samme størrelsesorden som afstandene mellem atomerne. De har meget højt vekselvirkningstværsnit - hvilket vil sige at de har stor sandsynlighed for at blive spredt. Dette gør, at elektronerne ikke når ret langt ind i materialet (5-10 Å), og man får et stort signal fra overfladen. Principperne i teknikken er gennemgået i box 1. Den store fordel ved LEED er, at man direkte får et billede af overfladens reciprokke mønster - man får bestemt enhedscellen på overfladen, hvorved man umiddelbart kan se om overfladen rekonstruerer eller ej. Ironisk nok er elektronens store vekselvirkningstværsnit - som jo gav den gode overfladefølsomhed - også til stor ulempe. Ulempen er, at en elektron har en meget stor sandsynlighed for at blive spredt mere end en gang, inden den når hen til detektoren. Det betyder, at de elektroner der detekteres, ikke har undergået en, men mange spredningsprocesser. Det umuliggør en simpel fortolkning af de målte intensiteter - de er ikke længere direkte relaterede til Fourierkomponenterne i Fourieropløsningen af gitteret, og man må ty til avancerede computerberegninger for at fortolke de eksperimentelle data. LEED intensitetsberegninger er en kompliceret affære og tilstrækkeligt slagkraftige computerprogrammer, der overbevisende kunne fortolke

BOX 1. Lav Energi Elektron Diffraktion.

I et Lav Energi Elektron Diffraktions (LEED) eksperiment beskydes overfladen med elektroner med relativ lav energi på 50-300 eV. Elektronstrålen er som oftest vinkelret på overfladen. Når elektronernes energi, E, måles i eV, er bølgelængden i Ångstrøm givet ved $\lambda = \sqrt{12.3/E}$. Diffraktionsmønsteret kan beregnes ved hjælp af Ewald konstruktionen, se figuren.

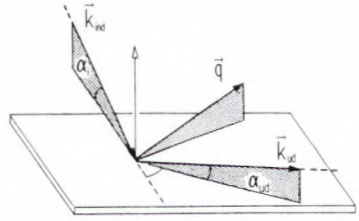


Som nævnt i teksten består overfladens reciprokke gitter af Bragg linier. Endepunktet for elektronernes bølgevektor **k** lægges i nulpunktet for det reciprokke gitter. (Retningen af en bølgevektor angiver elektronernes retning, længden k er givet ved $k=2\pi/\lambda$, hvor λ er bølgelængden). Der tegnes en kugle med nulpunktet som centrum og radius k. I de retninger, hvor Bragg linierne skærer denne Ewald-kugle, opstår der diffraktion. Der anbringes en fluorescerende skærm foran prøven. Skærmen er del af en kugle med prøven som centrum. Der, hvor elektronerne rammer skærmen, kommer der en lysplet. Lysspletternes mønster er et billede (''LEED billedet'') af Braggliniernes mønster, og dermed af det reciprokke rum. Ændres overfladens atomare struktur drastisk, for eksempel ved adsorption af fremmedatomer, ændres LEED billedet. Bliver enhedscellen i overfladen dobbelt så stor, kommer Bragg linierne til at ligge dobbelt så tæt, jævnfør relationen mellem det direkte og det reciprokke rum.

Til en strukturbestemmelse er det ikke nok at kende LEED billedet. Man må også måle lysspletternes intensitet som funktion af elektronernes energi.

BOX 2. Røntgendiffraktion fra overflader.

Til diffraktioneksperimenter benytter man stråling med en energi på 8-12 keV, fotoner med en bølgelængde på 1-1.5 Å. Ved overfladediffraktion kommer strålen ind under en meget lille vinkel til overfladen - omkring 1°, se figuren. Dette har flere årsager. Den væsentligste er ønsket om et godt signal-støj forhold. I denne geometri undertrykkes støjen - diffus spredning fra dybereliggende lag - hvorved det bliver nemmere at se signalet fra overfladen. Som navnet antyder, er støjen diffus - det vil jævnt fordelt i reciprokt rum - hvorimod overfladesignalet er samlet i linier.



På figuren spredes den indkommende bølge med bølgevektor $\mathbf{k}_{ind}$ til en udgående bølge med bølgevektor $\mathbf{k}_{ud}$. Momentoverførslen er $\mathbf{q}=\mathbf{k}_{ud}-\mathbf{k}_{ind}$. Den målte intensitet $I(\mathbf{q})$ af den spredte stråle kan direkte sættes i forhold til amplituden på strukturfaktoren F_q. F_q er den q'te Fourierkomponent i elektrontætheden $\rho(r)$ i overfladen

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{q} F_q \exp^{iq\cdot r}$$

Strukturbestemmelsen ville have været overordentligt simpel, hvis også strukturfaktorens fase kunne måles: Elektrontætheden kunne da umiddelbart beregnes ifølge ligningen. Desværre er det ikke tilfældet, men der findes en række metoder, hvorved man kan komme omkring dette problem.

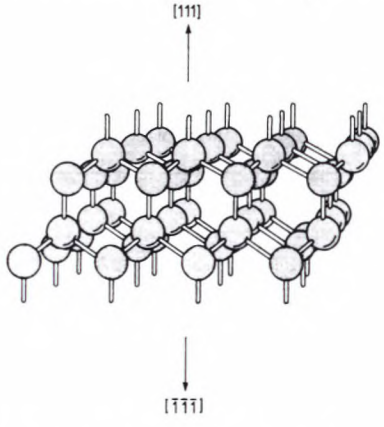
data, blev først tilgængelige først i firserne. Selvom programmerne er blevet mere og mere sofistikerede siden, kniber det stadig at tackle større enhedsceller.

En teknik der vinder stigende indpas i øjeblikket er røntgendiffraktion fra overflader. Det skyldes, at fortolkningen af data er ganske simpel. Røntgenstråler vekselvirker svagt med stof og bliver derfor kun spredt en gang af overfladens struktur. De målte intensiteter af de spredte røntgenstråler kan derfor direkte relateres til Fourierkomponenterne i den atomare struktur. Herved kan alle standard metoder fra den sædvanlige krystallografi anvendes. Teknikken blev indført i begyndelsen af firserne, men først i slutningen af årtiet har den vundet større udbredelse. Røntgendiffraktion har været kendt i mere end 70 år, så hvorfor har det taget så lang før teknikken blev anvendt på overflader? Det skyldes ganske enkelt mangel på Røntgenfotoner. Antallet af atomer på en overflade er typisk 10^{15}, mens man i et tre-dimensionalt eksperiment måler på 10^{23} atomer. Derfor er signalet i et overfladediffraktionseksperiment tilsvarende lavere. For overhovedet at kunne måle det, må man have en høj røntgenintensitet. Først ved den udbredelse af synkrotronstrålingsfaciliteterne der skete i firserne, som for eksempel Hamburger Synkrotronstrahlungslabor (HASYLAB) ved DESY i Hamborg eller National Synchrotron Light Source (NSLS) ved Brookhaven National Laboratories i USA, er røntgenkilder af tilstrækkelig intensitet blevet tilgængelige. Røntgendiffraktions-eksperimenter på overflader udføres nu af mange grupper, og vil vinde endnu større udbredelse i takt med at synkrotronstrålingsfaciliter dedikeret til at levere røntgenstråling, som for eksempel European Syncrotron Radiation Facility (ESRF) i Grenoble og Advanced Photon Source i Argonne, USA tages i brug.

Selv de bedste målinger i reciprokt rum kan ikke slå billeder fra det direkte rum - selvom nogen synes at glemme det ind i mellem. Her har vi i firserne oplevet en virkelig revolution indenfor overfladefysikken - nemlig udviklingen af Scanning Tunnel Mikroskopet (STM) i 1983. Denne teknik er nærmere beskrevet i artiklen på side 4 i dette nummer af KVANT. STM har åbnet fantastiske muligheder for direkte at se ind i atomernes verden. Man kan (skal!) derfor spørge sig, om det overhovedet er nødvendigt at bruge andre - ofte betydeligt mere kostbare teknikker som synkrotron-røntgendiffraktion - til at studere overfladers struktur. Svaret er ja. Ingen teknikker giver et komplet svar. Derfor er det meget vigtigt at kombinere resultaterne fra flere forskellige teknikker, for derved at opnå størst mulig information.

Historien om Si(111)7×7.

Den mest prominente og mest velstuderede blandt alle overflader er nok Si(111) overfladen. Ikke fordi - som man ellers kunne tro - den er særlig vigtig i teknologisk sammenhæng, det er (100) overfladen der er det. Nej, det er fordi den rekonstruerer i en 7×7 struktur. Det betyder, at enhedscellen er syv gange så stor på begge ledder som enhedscellen i den underliggende krystalstruktur, det vil sige i alt 49 gange så stor i areal. Det er naturligvis en udfordring for en fysiker, dels at kunne bestemme en sådan struktur, dels at forstå hvorfor overfladen vælger så stor en enhedscelle. 7×7 rekonstruktion blev først opdaget i 1959 af R.E.Schlier og H.E.Farnsworth med LEED. I de efterfølgende 25 år blev enhver ny overfladeteknik afprøvet på Si(111)7×7 strukturen i håb om, at netop den teknik kunne give det afgørende hint. Der fremgår tydeligt af gamle numre (før cirka 1986) af Physical Review Letters, hvor der ofte berettes om nye målinger på Si(111) af den ene eller anden art.

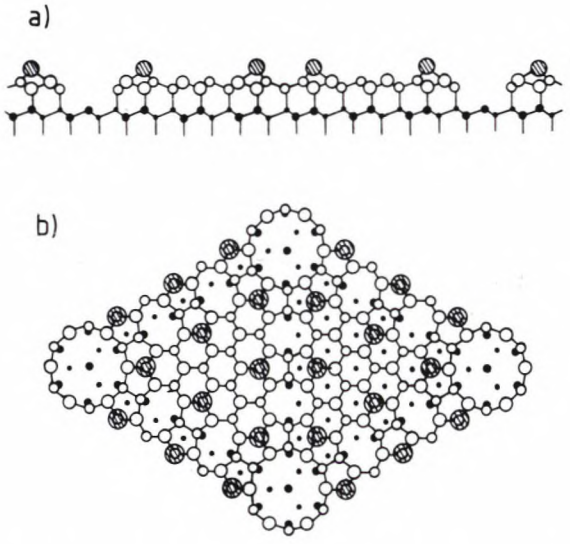


Figur 1. En Si(111) krystal set fra siden. Bemærk at krystallen er opbygget af dobbeltlag - to tætliggende lag. Bemærk også de brudte bånd for overfladeatomerne.

Lad os starte med at diskutere den ideelle Si(111)1×1 overflade, se figur 1. Si har en diamant krystalstruktur med kovalente bindinger (hybridisering) mellem atomerne. (111) planerne består af dobbeltlag - to tætliggende lag - der er stablet på ABCABC facon. På overfladen er bindingerne for de yderste atomer brudt, og de brudte bindingerne er vinkelrette på (111) overfladen. De bånd der er tilbage (engelsk: ''dangling bonds''), er kun halvt besatte med en elektron per bånd. Det er en energetisk set meget ufavorabel tilstand, som overfladen må reagere på. Den er nødt til at rekonstruere. Si(111) vælger at gøre det i en 7×7 struktur, Ge, som på mange måder opfører sig som Si, vælger lidt overraskende en anden struktur, i jargonen kaldt c(2×8).

7×7 enhedscellen er ubehagelig stor - så både eksperimentelle metoder og teoretiske beregninger havde svært ved at komme ud af starthullerne. Der begyndte faktisk først at komme skred i tingene med Binnig og Rohrers STM billeder i 1983. De afprøvede (naturligvis) først deres STM på Si(111)7×7. Et STM billede kan ses på side 5. Man ser et stort hul i hjørnet af hver 7×7 enhedscelle og 12 atomer (kaldet adatomer) placeret mellem hullerne. Meget overraskende har overfladen en *højere* symmetri end den burde have - det plejer som regel at gå den anden vej - idet den har et inversionscenter. Det er imidlertid ikke hele historien. Der foregår mere i lagene derunder, men STM ''ser'' kun det alleryderste lag. Konventionelle teknikker som LEED, ionspredning med videre havde alle givet værdifulde bidrag til strukturen, men kunne ikke samle brikkerne til en færdig model. I ingen af de konventionelle metoder var fortolkningen af data tilstrækkelig simpel, til at man direkte kunne deducere eller verificere en model - enhedscellen var for stor. Puslespillet blev i 1985 samlet af en japansk gruppe ledet af Kunio Takayanagi fra Tokyo Institute of Technology[1]. De undersøgte strukturen med elektrondiffraktion, men ved en høj elektron energi på 100 keV. Fordelen ved at benytte så høje energier er, at spredningstværsnittet for elektronerne går ned, således at de målte elektroner med overvejende sandsynlighed kun er blevet spredt en gang. Data analysen er derfor lig almindelig analyse som for røntgendiffraktion. Man får direkte information om den atomare geometri uden store beregninger. Men konkurrencen var hård. Uafhængigt, men et hestehoved for sent, løste Ian Robinson, AT&T Bell Labs, også gåden, men på basis af røntgendiffraktionsdata. Modellen er vist i figur 2. Udover adatomerne, som vi så i STM billederne, har strukturen yderligere to ingredienser. Som nævnt ovenfor er bilagene i Si krystallen stablede på fcc facon i ABCABC. Antag at den ideelle overflade er 'C' og glem for et øjeblik adatomerne. Den ene halvdel af 7×7 enhedscellen er stadig 'C', *men den anden halvdel er 'B'*. Det vil sige, at den ene halvdel af enhedscellen har en stakkefejl. De to halvdele kan ikke umiddelbart sættes sammen, nye bindinger må formes via de såkaldte ''dimer'' atomer. Ovenpå laget med den halve stakkefejl placeres så adatomerne. Strukturen kaldes DAS-modellen Dimer-Adatom-Stacking fault modellen. Bemærk at de store huller i STM billederne fint er reproducerede i modellen som ringe af dimere. Nu er det næppe helt fair at kreditere Takayanagi for at have ''opfundet'' hverken adatomerne, stakkefejlene eller dimerne. Alle tre ingredienser har været foreslået tidligere i litteraturen, men han forstod på basis af sine data at sætte dem sammen i den rigtige blanding.

Strukturen af Ge(111)c(2×8) er vist i figur 3. Ge(111) overfladen, både ren og dækket med forskellige adsorbater, har vi i Fysikafdelingen på Risø studeret meget ved vore røntgendiffraktions-målinger ved synkrotronen ved HASYLAB. Strukturen for den rene overflade er meget simplere end for Si(111)7×7, idet den kun består af adatomer og ingen stakkefejl har. Hvorfor vælger Si overfladen så en så kompliceret struktur, når Ge kan klare sig med noget, der er så meget simplere? Den ikke-rekonstruerede overflade ville have haft 49 brudte bånd i en 7×7 celle. Glemmer vi igen adatomerne, har overfladen bestående kun af stakkefejlen og dimerne 21+21+1=43 brudte bånd. 21 fra hver halvdel af enhedscellen og 1 fra atomet i de dybere lag, som sidder nede i hullet. Hvert af de 12 adatomer, som placeres på overfladen binder til 3 underliggende atomer og reducerer antallet af brudte bånd tilsvarende. Men hvert adatom bidrager også med et nyt brudt bånd. Totalt har vi så



Figur 2. Si(111)7×7 strukturen, (a) set fra siden og (b) set fra oven. De skraverede atomer er de såkaldte adatomer. De ligger øverst. De hvide atomer er stakkefejlsdobbeltlaget. De grå atomer er dimer-atomerne.De sorte atomer er de dybere liggende lag i krystallen. Stakkefejlen giver sig til kende ved, at man kun kan se de dybereliggende lag i den ene (højre) side af enhedscellen. Stakkefejlen er derfor i den anden (venstre) side. (fra Jan S.Pedersen, licentiatafhandling, Risø M-2713, 1988).

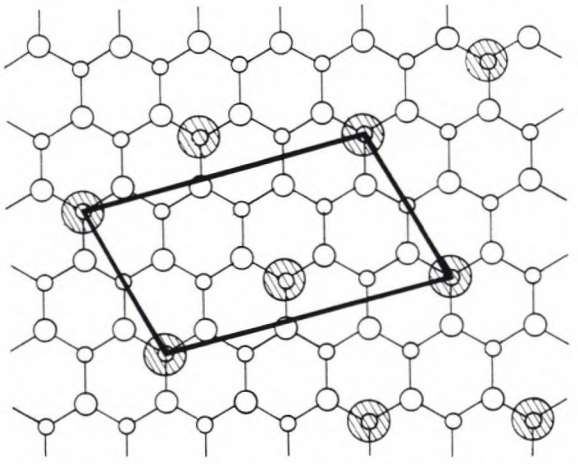
43-3·12+12=19 brudte bånd - en kraftig reduktion fra de oprindelige 49. Prisen for at opnå denne reduktion er store spændinger omkring adatomerne og dimeratomerne, som er forskubbet meget langt væk fra deres ideelle positioner. Ge(111) er ikke villig til at betale denne pris. Si(111) reducerer antallet af brudte bånd til 19/49=0.39 af det oprindelige, hvorimod Ge(111), ved kun at have adatomer, kun reducerer antallet af brudte bånd til 0.5. Men balancen mellem energitab og energigevinst er hårfin. Perturberes Ge(111) overfladen en smule, får den samme struktur som Si(111)7×7

Det kan for eksempel gøres ved at skifte nogle af Ge-atomerne i overfladen ud med Sn. Det foretages simpelt ved at fordampe en smule Sn på overfladen og varme den op. Tin-atomerne sætter sig fortrinsvis på adatom positionerne, og da Sn-atomet er lidt større end Ge-atomet reduceres spændingerne, og 7×7 strukturen bliver igen den stabile.

Som det fremgår, forstår man nu Si og Ge(111) overfladerne i stor detalje, det ses blandt af, at antallet af Physical Review Letters om disse overflader er gået drastisk ned - nyhedsinteressen er væk.

Hvad bringer fremtiden.

Hvordan vil erfaringen og ekspertisen fra de sidste cirka 30 års overfladefysik blive udnyttet i fremtiden? Den traditionelle, UHV-baserede overfladefysik vil utvivlsomt fortsætte, dels fordi der stadig er mange interessante problemer der skal løses, dels fordi man kan ekstrapolere resultaterne fra UHV til den ''virkelige'' verden.



Figur 3. Strukturen af Ge(111). Strukturen består i det væsentlige kun af ''adatomer'' placeret ovenpå en næsten ideel (111) overflade. Der er ingen stakkefejl som for Si(111) overfladen. Firkanten viser enhedscellen. (fra Jan S.Pedersen, licentiatafhandling, Risø M-2713, 1988).

Eksperimentel overfladefysik har traditionelt været baseret på elektroner eller fotoner, hvilket kræver vakuum omkring prøven - ikke kun for at holde prøven ren, men også for at elektronerne og fotonerne overhovedet har kunnet nå hen til prøven og derfra ud til detektoren, inden de bliver stoppet. Nu hvor teknikker som STM og røntgendiffraktion er blevet udviklet og afprøvet på de simplest mulige modelsystemer (rene overflader i UHV), og man derfor har tillid til deres funktion og anvendelse, er det meget fristende at presse citronen og undersøge mere komplicerede systemer, som for eksempel overfladen - eller rettere grænsefladen - mellem et fast materiale og en væske eller en gas eller mellem to faste materialer. Det er et forskningsområde som jo klart er teknologisk vigtigt, men som på grund af mangel på tilstrækkelig slagkraftige teknikker er næsten uopdyrket. Med de nye teknikker er det dog et felt, som vi kan forvente os meget af i fremtiden.

Referencer

1) K.Takayanagi, Y.Tanishiro, M.Takahashi, S.Takahashi. Surf.Sci. **164**, 367 (1985).



Robert Feidenhans'l, Født i 1958, Lic.Scient. Har været i Fysikafdelingen på Risø siden 1983, hvor han startede som licentiatstuderende inden for synkrotron røntgendiffraktion fra overflader.