

I Die Oberfläche

I.1 Was ist eine Oberfläche?

- Periodizität des Kristalls wird an der Oberfläche gebrochen
- Dimension ändert sich von 3D auf 2D
- Fundamentale Folgen für die Thermodynamik
- Dramatische Auswirkungen auf elektronische Zustandsdichten
- Elektronische Eigenschaften verändern sich durch Symmetriebrechung

Auch in Nanostrukturen spielen Oberflächen und Grenzflächen eine Rolle.

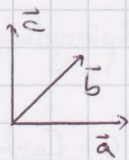


$\frac{1}{3}$ nm Atomabstand
0,2% Oberflächenatome



96% OF-Atome

I.2 Kristalle in 3 Dimensionen



$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, Basisvektoren

Kristall ist invariant unter Translation um

$$h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}, \quad h, k, l \in \mathbb{Z}$$

In 3D gibt es 14 Bravaisgitter

primitiv P, flächenzentriert F, raumzentriert I

Punktgruppe: beschreibt Symmetrie der Einheitszelle
in 3D: 32 Elemente d. Punktgruppe

Hermann-Mauguin Notation (HM)

n : n -fache Rotationsachse ($n = 1, 2, 3, 4, 6$)

$\bar{n}$: " + Inversion

m : Spiegelebene

$\frac{n}{m}$: Drehung + Spiegelung $\perp$ zur Drehachse

$1, \bar{1}$	triklin
$2, m, \frac{2}{m}$	monoklin
$222, mm2, mmm$	orthorombisch
$4, \bar{4}, \frac{4}{m}, 422, \bar{4}2m, \frac{4}{m}mm, 4mm$	tetragonal
$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	trigonal
$6, \bar{6}, \frac{6}{m}, 622, 6mm, \bar{6}2m, \frac{6}{m}mm$	hexagonal
$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	kubisch

Aus 14 Bravais-Gittern und 32 Elementen der Punktgruppe ergeben sich in 3D 230 Elemente der Raumgruppe.

I.3 2D Gitter, die Tapetengruppe

nur 5 Grundgitter

Punktgruppen in 2D:

HM	Schoenflies-Notation	
1	C	keine Symmetrie
1m	C _s	eine Spiegelung
2m	C _{2v}	} 2, 3, 4, 6-fache Rotation + Spiegelung
3m	C _{3v}	
4m	C _{4v}	
6m	C _{6v}	
2	C ₂	} 2, 3, 4, 6-fache Rotation
3	C ₃	
4	C ₄	
6	C ₆	

17 Raumgitter

P_1	P_2	P_m	P_g	primitiv
C_m	C_{mm}			zentriert
P_{mm}	P_{mg}	P_{gg}		
P_4	P_{4m}	P_{4g}		
P_3	P_{3m1}	P_{31m}		
P_6	P_{6m}			

I.4 Das reziproke Gitter

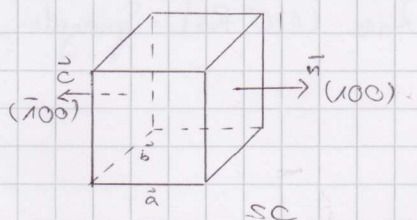
3D: $\vec{a}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$ und zykl. Perm.

$$(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)^T = 2\pi (\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)^{-1}$$

$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$, für $\vec{R}$ Gittervektor und $\vec{k}$ reziproker Gittervektor

2D: $\vec{a}_n = 2\pi \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\vec{a}_2 \times \delta \vec{n}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \delta \vec{n})}$, $\vec{n}$: Normalenvektor auf der Oberfläche

I.5 Rekonstruktionen und Überstrukturen



Überstrich $\hat{=}$ minus

Orientierung des Normalenvektors $\vec{n}$ nach außen.

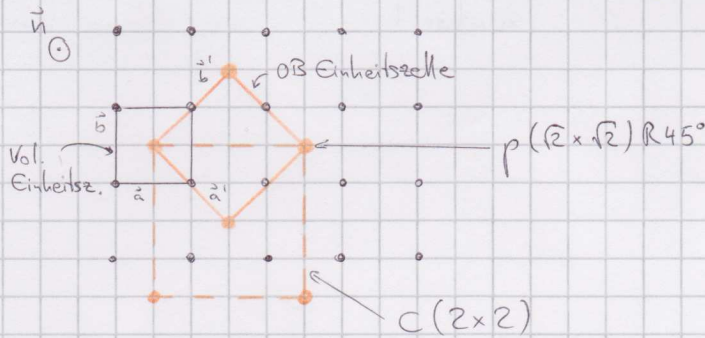
Runde Klammern (hkl) bezeichnen genau eine Oberfläche. Wenn die Punktgruppe eine Symmetrie vorgibt, die auch das Bravaisgitter hat, so sind einige Oberflächen äquivalent.

$$\underline{(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})}$$

Klasse der $\{100\}$ Oberflächen

An Oberflächen können Atome aufgrund der Aufhebung der Translationsinvarianz des Volumenkrystals andere Positionen als die Volumenpositionen annehmen. Dies kann zu einer

Vergrößerung der Einheitszelle der Oberfläche führen. Ist die Oberflächeneinheitszelle größer, so spricht man von "Rekonstruktion".



p: primitiv (eine Wiederholung pro EZ)

c: zentriert (zwei Volh. pro EZ)

R_{x° : Rotation um x°

Nomenklatur ist nicht eindeutig

Nomenklatur nach Woods:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} \\ t_{21} & t_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$$

↑
Vektor in
Einheiten des
Substratgitters

↑
Vektor in
Einheiten
des Übergitters

Bsp. oben: $\vec{a}' = \vec{a} - \vec{b}$

$\vec{b}' = \vec{a} + \vec{b}$

$\Rightarrow p(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) \hat{=} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$

I.6 Technologisch wichtige Oberflächen

- fcc Kristalle

„Münzmetalle“

Cu, Ag, Au, Pt Edelmetalle

Ni, Rh, Pd, Ir Katalysatoren

Bemerkung: $\{111\}$ hat P_{3m} Symmetrie (120° Rot. + Spiegelung)
wg. tieferen Lagen

fcc: 12 nächste Nachbaratome

Kohäsionsenergie E_c : alle Bindungen werden gebrochen

$\Rightarrow$ pro Bindung $\frac{E_c}{12}$

$\Rightarrow$ Energie pro EZ der Oberfläche:

$\{111\}$ 3 Bindungen gebrochen $\rightarrow \frac{E_c}{4}$

$\{100\}$ 4 " " $\rightarrow \frac{E_c}{3}$

$\{110\}$ 5 " " $\rightarrow \frac{5}{12} E_c$

Energie pro Fläche

$0,577 \frac{E_c}{a^2}$

$0,606 \frac{E_c}{a^2}$

$0,707 \frac{E_c}{a^2}$

~~Energie pro Fläche:~~

~~$\{111\}$~~

Relaxation

Durch Brechung der Bindungen an der Oberfläche entsteht eine Tendenz der Oberfläche sich stärker an das Volumen zu binden und die Oberflächenatome bewegen sich in Richtung des Volumens.

→ Die ~~Oberfläche~~ oberste Lage "relaxiert" durch Annäherung an die 2. Lage



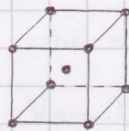
Ni, Cu, Rh, Pd, Ag

$\{111\}$ und $\{100\} \sim -1\%, -2\%$

$\{110\}$ Ni, Cu -9%

bcc - kubisch raumzentriert

W, Mo, Nb, Fe

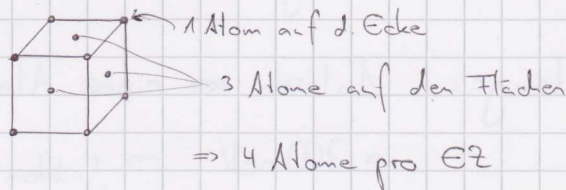


8 Nächste Nachbarn

6 übernächste Nachbarn (15% größerer Abstand als n.N.)

Diamant- oder Zinkblende-Struktur

fcc Gitter



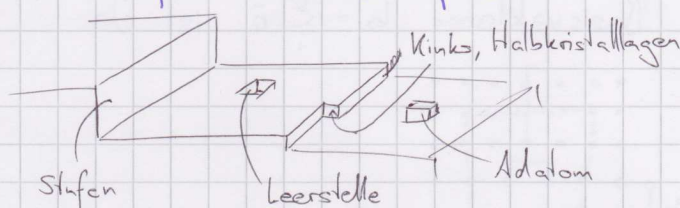
Diamant: 2 fcc Gitter um $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ verschoben,

Wigner-Seitz-Zelle hat 2 Atome

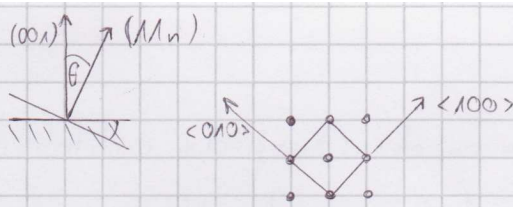
Zinkblende: Untergitter bestehen aus versch. Atomen

Si-Chips: (001) OF
Ge-Chips: Ge auf
(111)-Si OF
A aufdampfen

I.7 Defekte an Oberflächen



Kristall schräg durchschneiden → ritzig Oberfläche



Verkippen in $\langle 110 \rangle$ Richtung $\rightarrow$ gerade Stufen auf der OF

$$\cos \theta = \frac{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ n \end{pmatrix}}{\left| \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right| \cdot \left| \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ n \end{pmatrix} \right|} = \frac{n}{\sqrt{2+n^2}}$$

Nanodrähte an Stufen
durch Aufdampfen
wachsen lassen

magic-cut: Kristall
so schneiden, dass an
Stufen periodische
Struktur entsteht, deren
Gitterperiode zu der
des aufgedampften
Material passt

Für $(11n)$ OF erhalten wir gerade Stufenkanten und
 (001) Terrassen, die $\frac{n}{2}$ Atome breit sind

Halbkristallage (Kink): Im fcc und sc Kristall ab haben Kinks
auf (100) und (111) Oberflächen genau
 $\frac{1}{2}$ der Koordination wie im Volumen

- Gleichgewichtskonzentration von Kinks ist Boltzmann-verteilt

Bsp.: Cu (100) , $E = 120 \text{ meV}$, 300 K

$$j_{\text{kink}} = e^{-\frac{120 \text{ meV}}{25 \text{ meV}}} \approx 0,002 \rightarrow \text{alle 120 Atome}$$

- „Vakuumdampfdruck“: Kohäsionsenergie Cu: $E_k = 3,5 \text{ eV}$

$$j_{\text{Gas}} = e^{-\frac{3,5 \text{ eV}}{25 \text{ meV}}} \approx 1,5 \cdot 10^{-61}$$

- 2D Adatomgas: Ablösen ~~von~~ eines Atoms von einem Kink
 $\approx 700 \text{ meV} \rightarrow j_{\text{adatom}} = 7 \cdot 10^{-13}$

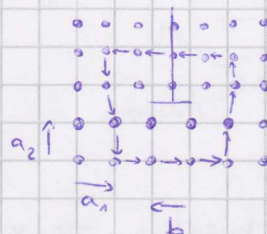
- Versetzungen

Def: Der Burgers Vektor $\vec{b}$

1. Man lege einen geschlossenen Pfad um eine Versetzung
bestehend aus Basisvektoren

2. Die Summe der Basisvektoren $\vec{b} = \sum_i \vec{a}_i$ ist der

Burgers Vektor



Stufenversetzung (aus Verbiegung) $\vec{b} \perp$ Versetzungslinie
 Schraubenversetzung (aus Torsion) $\vec{b} \parallel$ Versetzungslinie

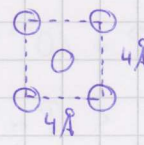
II. Dünne Gase

II.1 Adsorption von Gasen

$$I = P \cdot \sqrt{2\pi m k_B T}^{-1}$$

Bsp.: N_2 , $P = 10^{-5} \text{ Pa}$, $T = 300 \text{ K}$

$$\Rightarrow I \approx 10^{27} \frac{\text{Moleküle}}{\text{s m}^2}$$

fcc (100):  $\Rightarrow A = 16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$
 $\Rightarrow$ pro Atom $8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

$$t = \frac{1}{I \cdot A} = \frac{1}{10^{27} \cdot 8 \cdot 10^{-20}} \text{ s} \approx 10^{-8} \text{ s}$$

$$P = 10^{-5} \text{ Pa} = 10^{-9} \text{ mbar} \Rightarrow t = 10^4 \text{ s} \approx 3 \text{ h}$$

Herleitung für den Fluss I

$$d^2 n_{\theta\varphi} = n \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} d^2 n_{\theta\varphi} = n$$

$$d^3 n_{\theta\varphi\nu} = \frac{1}{4\pi} \sin\theta d\theta d\varphi d\nu$$

$$\rightarrow d^3 N_{\theta\varphi\nu} = d^3 n_{\theta\varphi\nu} \cdot dV \quad \left. \begin{array}{l} dV = dA dx \\ dx = v_x dt \\ v_x = v \cos\theta \end{array} \right\} \rightarrow dV = dA v \cos\theta dt$$

$$d^3 N_{\theta\varphi\nu} = \frac{1}{4\pi} \sin\theta \cos\theta d\theta d\varphi dA dt v d\nu$$

$$\Rightarrow \frac{N_{\theta\varphi\nu}}{dA dt} = \frac{1}{4\pi} \underbrace{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta \cos\theta d\theta d\varphi}_\pi \underbrace{\int_0^\infty v d\nu}_{n\bar{v}}, \text{ da } \bar{v} = \frac{\int v d\nu}{\int d\nu} = \frac{\int v d\nu}{n}$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

$$\bar{v} = \int_0^\infty f(v) v dv \quad | \quad f(v) = \underbrace{\sqrt{\frac{2}{\pi} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^3}}_{= \alpha} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

$$= \alpha \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad | \quad \int_0^\infty x^{2m+1} e^{-ax^2} dx = \frac{m!}{2a^{m+1}}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

$$\Rightarrow I = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot n \quad n = \frac{P}{k_B T} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$\Rightarrow$ Niedrige Drücke sind extrem wichtig!

OT ist sonst schnell mit umgebenden Gas bedeckt

~~*****~~

- * HV (Hochvakuum) $< P \sim 10^{-4} \text{ Pa} \sim 10^{-6} \text{ mbar}$
- ** UHV (Ultrahochvakuum) $< P \sim 10^{-7} \text{ Pa} \sim 10^{-9} \text{ mbar}$
- *** XHV (extremely high vacuum) $< P \sim 10^{-10} \text{ Pa} \sim 10^{-12} \text{ mbar}$

$$PV = N k_B T \quad \xrightarrow{300\text{K}} \quad P = 10^{-8} \text{ Pa} : \quad \frac{N}{V} = 2 \cdot 10^7 \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{freie Weglänge } \Lambda = \left(\sqrt{2} \frac{N}{V} \cdot q \right)^{-1} \approx 10^5 \text{ m}$$

$$\uparrow \text{Streuquerschnitt}$$

$$N_2 \sim 4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

$\Rightarrow$ Die Moleküle stoßen nicht miteinander sondern nur noch mit den Wänden der Vakuumkammer

typische Vakuumparameter apparatur $V \approx 100 \text{ l}$, $A \approx 1 \text{ m}^2$

$$P = 10^{-10} \text{ mbar} = 10^{-8} \text{ Pa} \Rightarrow N = 2 \cdot 10^{12}$$

$$A = 1 \text{ m}^2 \Rightarrow \frac{1}{8 \cdot 10^{-20}} \approx 10^{19} \text{ Teilchen auf Oberfläche der Vakuumkammer}$$

Wenn diese in Gasphase übergehen, steigt der Druck um 7 Größenordnungen

geeignetes Material mit geringem Dampfdruck: 304 Stainless Steel
Zinn oder Blei haben zu hohen Dampfdruck und sind nicht geeignet. Lötzinn, Bronze oder Messing können daher auch nicht verwendet werden

Wasser in Vakuumkammer:

Annahme: Pumpe mit Pumpengeschwindigkeit von 100 l/s

$\Rightarrow$ bis 10^{-10} mbar (10^{-8} Pa) wären das $2 \cdot 10^{12}$ Teilchen/s

Wenn die Vakuumkammer mit einer Monolage H_2O bedeckt ist, benötigt man 120 Tage um diese ~~Abz~~ abzupumpen

-20°C $P_0 = 20 \text{ mbar}$

$\Rightarrow$ d.h. Faktor 200

150°C $P_0 = 4 \text{ bar}$

$\Rightarrow$ bei höherer Temp. sinkt die benötigte Zeit.

$150^\circ\text{C} \rightarrow 15 \text{ h}$

$250^\circ\text{C} \rightarrow 2 \text{ h}$

Man heizt deshalb UHV-Anlagen aus: "Bake-out"

Nach dem Anheizen besteht das Restgas hauptsächlich aus H/H_2 , da der Edelstahl dafür durchlässig ist

II.3 Vakuumpumpen

- Drehschieberpumpe / Vorpumpe: bis 10^{-3} mbar

Pumpen sind limitiert durch Dampfdruck des Öls.

- Turbomolekularpumpe: $10^{-2} - 10^{-3} \text{ mbar}$ (10^{-10} mbar)

Aufbau wie Flügengliedwerk

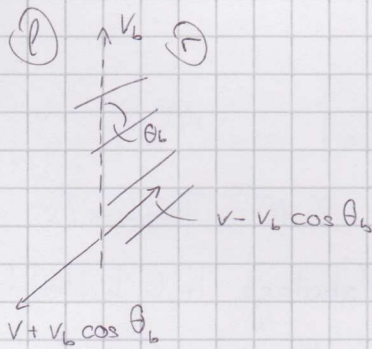
Rotationsfrequenz $\sim 800 \text{ Hz} = 50000 \text{ U/min}$

Turbinenradius $\approx 50 \text{ mm}$

Geschwindigkeit ~~der~~ der Rotorblätter (außen): $250 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

vgl. therm. Geschw. Moleküle: $\bar{v} = \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ $\begin{matrix} \text{N}_2 & \sim & 120 \frac{\text{m}}{\text{s}} \\ \text{H}_2 & \sim & 450 \frac{\text{m}}{\text{s}} \end{matrix}$

Prinzip: Mechanisch wird die Geschwindigkeitsverteilung verändert, sodass es zu einem Druckunterschied kommt.



Fluss: $\rho \cdot v$

$$j_{\rightarrow} = \rho_l \int_{v_b \cos \theta_b}^{\infty} (v - v_b \cos \theta_b) F(v) dv$$

$$j_{\leftarrow} = \rho_r \int_{v_b \cos \theta_b}^{\infty} (v + v_b \cos \theta_b) F(v) dv$$

$$F(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

im Gleichgewicht gilt $j_{\leftarrow} = j_{\rightarrow}$

$$K = \frac{p_l}{p_r} \approx \frac{P_l}{P_r} = \frac{\int_{v_b \cos \theta_b}^{\infty} (v - v_b \cos \theta_b) F(v) dv}{\int_{v_b \cos \theta_b}^{\infty} (v + v_b \cos \theta_b) F(v) dv}$$

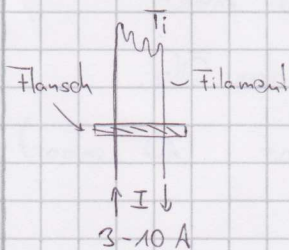
Kompression

$$\Rightarrow K = \frac{mv_b^2 \cos \theta_b}{2k_B T}$$

Kompressionsdruck, muss möglichst groß sein, um Teilchen gut abzupumpen (N_2 besser als H_2)

typische Geschwindigkeit der Pumpe: 50-300 l/s

- Titansublimationspumpe: bis 10^{-10} mbar



Gasförmiges Titan bindet andere Gasteilchen und setzt sich auf Kammeroberfläche ab.

Vorteil: keine Vibrationen

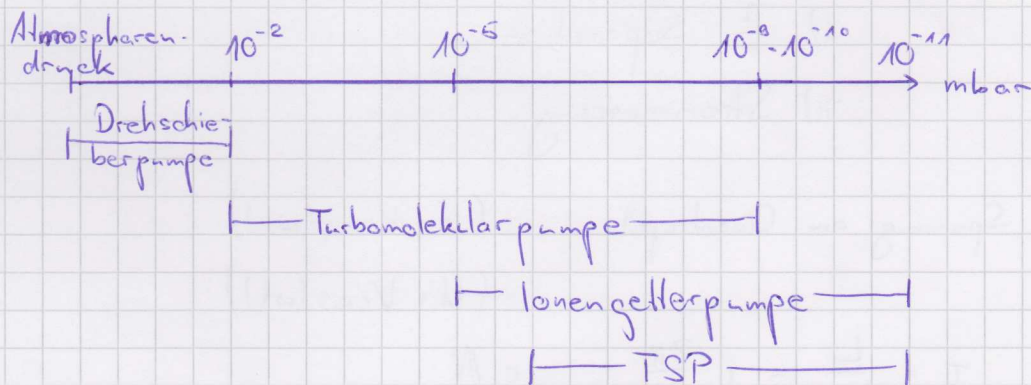
hohe Pumpleistung $\sim A \bar{v}$, für N_2 : 1200 l/s

- Ionengetterpumpe: bis 10^{-11} mbar

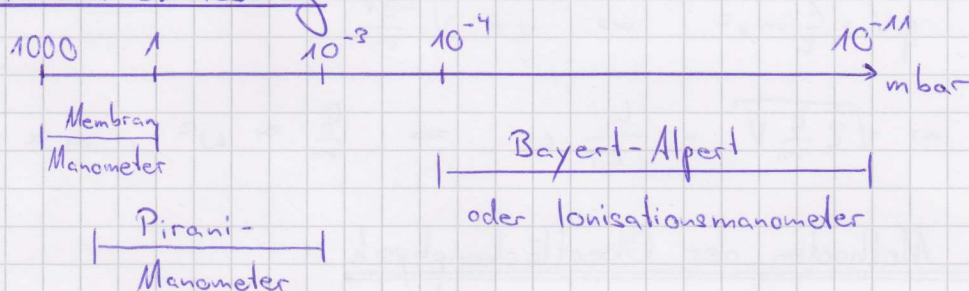
Prinzip: Restgas wird ionisiert und mittels eines "Getters" gebunden

- Feldemission von Elektronen an der Kathode
- Elektronen laufen auf Spiralbahn entlang des B-Felds
- besonders lange Bahn $\rightarrow$ hohe Stoßwahrscheinlichkeit mit Restgas
- Restgas wird ionisiert und auf Kathode beschleunigt.

Dort löst es durch Stoß Ti ab, was sich am Kollektor zusammen mit Restgas adsorbiert.



II.4 Druckmessung

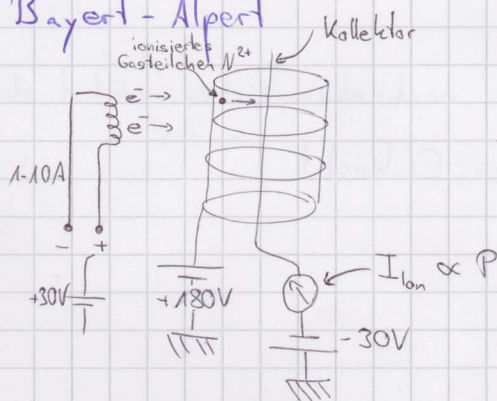


Pirani:

Innerhalb gewisser Grenzen ist die ~~Leitfähigkeit~~ Wärmeleitfähigkeit von Gasen druckabhängig. Diese physikalische Erscheinung wird von Pirani zur Druckmessung genutzt.

Filament wird durch Strom aufgeheizt. Bei geringerem Druck des umgebenden Gases (geringere Teilchendichte) kühlt dieses langsamer ab.

Bayert-Alpert



Das Massenspektrometer

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

Spannung am Quadrupol: $+(U + V \cos(\omega t))$
 $-(U + V \cos(\omega t))$

$$T = \frac{L}{v} = i \frac{2\pi}{\omega}, \quad i \in \mathbb{N}$$

↑
Geschwindigkeit

$$qV = \frac{1}{2} m v^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$$

$$\Rightarrow \sqrt{2 \frac{q}{m} V} = \frac{L}{i \cdot 2\pi} \omega \Rightarrow \frac{q}{m} \propto \omega^2, \quad m \propto \omega^{-2}$$

III. Methoden der Oberflächenphysik

III.1 Kristallpräparation

(a) Czochralski-Verfahren / Tiegzieh-Verfahren / Ziehen aus der Schmelze

- Im Tiegel wird die zu kristallisierende Substanz wenige Grad über dem Schmelzpunkt gehalten

wichtig: Innerhalb des Ostwald-Miers-Bereiches, in dem keine spontane Kristallbildung stattfindet.

- In die Oberfläche der Schmelze wird ein Keim (z.B. kleiner Einkristall) eingebracht.
- Durch Ziehen und langsames nach-oben-ziehen wächst das erstarrende Material zu einem Einkristall.

(b) Solid-Phase-Epitaxy

Oberflächenpräparation

(a) Spalten im UHV

(b) Tempern

(c) Chemische Reaktion

(Ätzen, Aufdampfen MBE, CVD)

(d) Ionen-Sputtern

(e) Kombination von

a, b, c, d

Vorteil

(a) Spalten

- einfach (saubere OF)

- stöchiometrisch

- metastabile OF

Nachteil

- nicht für alle Oberflächen

(nur spröde Materialien, z.B.

ZnO , TiO_2 , Si, Ge, GaAs, InP, ...)

- metastabile Oberflächen

Rekonstruktion
 $\text{Si: } (2 \times 1) \neq \text{normal } (2 \times 2)$

$\text{Ge: } (2 \times 1) \neq \text{normal } c(8 \times 2)$

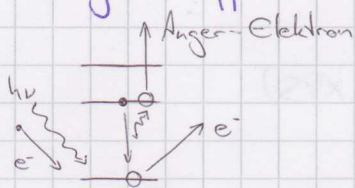
- viele Stufen

- nicht für alle OF-Orientierungen

III. 2 Chemische Analyse

- AES Auger-Elektronen-Spektroskopie

Auger-Effekt



primärer Prozess:

- Ionisation des Atoms durch Elektron oder Photon

- Loch in einer inneren Schale

sekundärer Prozess:

- Rumpfloch hat Lebensdauer $\tau \approx \frac{h}{\Delta E}$

- Zerfall über
 - Röntgenfluoreszenz $\rightarrow$ für große Z
 - Augerelektron

Endzustand bei Auger-Zerfall besitzt zwei Löcher

$\Rightarrow$ Wasserstoff kann nicht gemessen werden

Energiebilanz: Bsp KL_1L_2 -Prozess

$$E_{\text{Auger}} = E_i(N-1) - E_f(N-2) \\ = E_B(K) - E_B(L_1) - E_B(L_2) - U_{\text{eff}}$$

U_{eff} : Coulomb-VW der beiden Elektronen

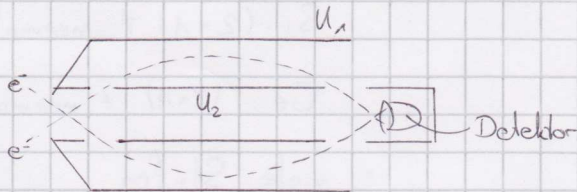
Wirksamkeitsquerschnitt: $W = |\langle \text{Anfangszustand} | V | \text{Endzustand} \rangle|^2$

$$W_{KL_1L_2} \propto |\langle \psi_{1s}(\vec{r}_1) e^{i\vec{k}\vec{r}_2} | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) \rangle|^2$$

$\Rightarrow$ Augerprozess ist unabhängig von Z

keine Dipol-Auswahlregeln, da VW über Coulomb-Pot.

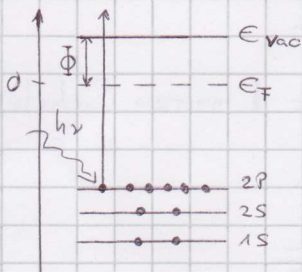
Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)



Die Elektronen von einem Kegel werden durch zwei zylindrisch geformte Elektroden auf einen Bildpunkt fokussiert.

(z.B. Channeltron) Durch U_1, U_2 wird bestimmt welche Elektronen (mit welcher Energie) den Detektor erreichen.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

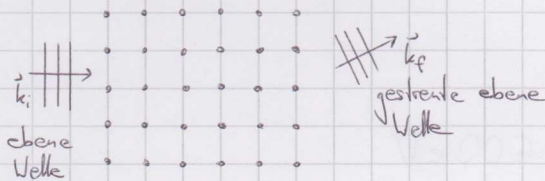


$$h\nu = E_{\text{kin}} + E_{\text{Bindung}} + E_{\Phi}$$

$\nwarrow$ Ausgangsphoton (bekannt)
 $\nwarrow$ Röntgenstrahlung (bekannt)
 $\nwarrow$ Austrittsarbeit (bekannt)

III.3 Beugungsmethode

3D



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

Streuvektor

gestreute Welle: $\chi(\vec{q}, \vec{k}_i) = \frac{1}{N} \sum_n \chi_n^{\text{Einheitszelle}}(\vec{q}, \vec{k}_i) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}$

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

Intensität: $I = |\chi|^2 = |\overline{F}|^2 |G|^2$

$\swarrow$ Strukturfaktor $\nwarrow$ Gitterfaktor

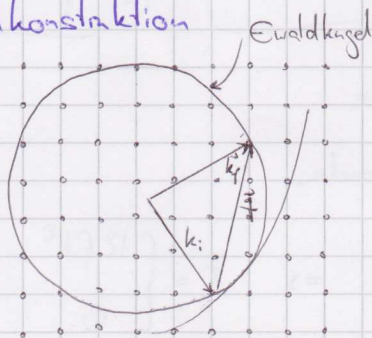
$$|\overline{F}|^2 = |\chi^{\text{EZ}}(\vec{q}, \vec{k}_i)|^2$$

$$|G|^2 \Rightarrow \text{für } \infty\text{-ausgedehnten Kristall} \begin{cases} 1, & \vec{q} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

$$(\text{da } e^{i\vec{q} \cdot (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})} = 1)$$

Ewaldkonstruktion

3D



- Im Zentrum der Ewaldkugel liegt der Ursprung des Realraums, in dem sich der zu messende Kristall befindet

- Der Radius der Kugel beträgt $k_i = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ - Wellenlänge des einfallenden Strahls

- Drehung des Kristalls um den Ursprung des Realraums
 $\swarrow$ entsprechenden
 führt zu einer Drehung des reziproken Gitters um den Ursprung des reziproken Raums

- Bei Variation von $|k_i|$, also der Energie der einfallenden Welle verschwinden oder erscheinen Gitterpunkte auf der Ewaldkugel.

relevante Elektronenenergien

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow \lambda [Å] = \sqrt{\frac{150}{E [eV]}}$$

$$E = 37,5 \text{ eV} \Rightarrow \lambda = 2 \text{ Å}$$

$\Rightarrow$ Energien von 10-600 eV

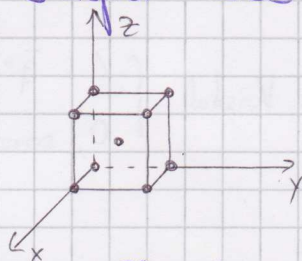
Photonen: $E = 10 \text{ eV}$ (X-Ray)

Elektronen: 10-600 eV

Neutronen: $\sim 100 \text{ meV}$

He-Atome $\sim 10 \text{ meV}$ (bei tiefen Temp.) sonst $k_B T > E_{\text{He}}$

Beispiel: bcc-Gitter



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

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

$$\chi^{\text{Ez}} = f_1 \exp(\underbrace{2\pi i (h \cdot 0 + k \cdot 0 + l \cdot 0)}_{=0}) + f_2 \exp(2\pi i (\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{1}{2}l)) = (-1)^{h+k+l}$$

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

$$f_1 = f_2 = f \Rightarrow F = \begin{cases} 2f \\ 0 \end{cases} \Rightarrow I = \begin{cases} 4f^2 \\ 0 \end{cases}$$

Reerraum

3D $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

2D $\vec{a}, \vec{b}, |\vec{c}| \rightarrow \infty$

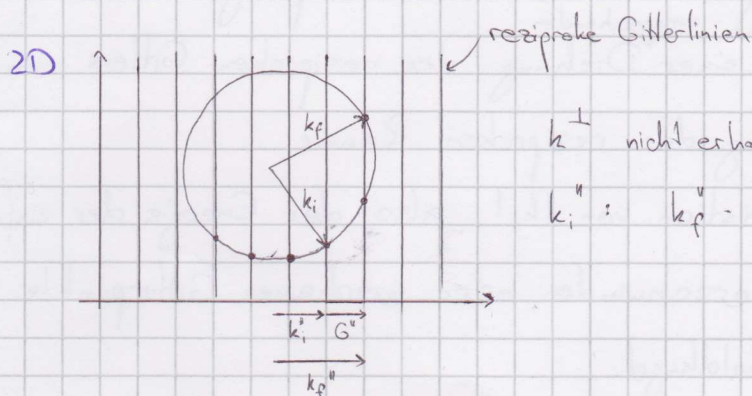
Reziproker Raum

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$

$\vec{a}, \vec{b}, |\vec{c}| \rightarrow 0$

$$\vec{q} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

$$\vec{q} = h\vec{a} + k\vec{b} + \epsilon\vec{c} \quad \begin{matrix} h, k \in \mathbb{Z} \\ \epsilon \rightarrow \mathbb{R} \end{matrix}$$



$k^\perp$ nicht erhalten

$$k_i^\mu: k_f^\mu - k_i^\mu = G^\mu$$

Durch Variation von k_i (Energie) sieht man hohe Beugungsreflexe,

Low Energy Electron Diffraction (LEED)

Interpretation von LEED Bildern

Realraum: $\vec{a}_S = G_{11} \vec{a} + G_{12} \vec{b}$

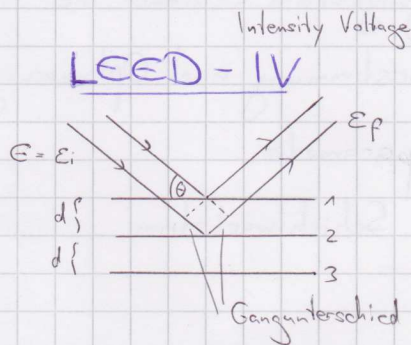
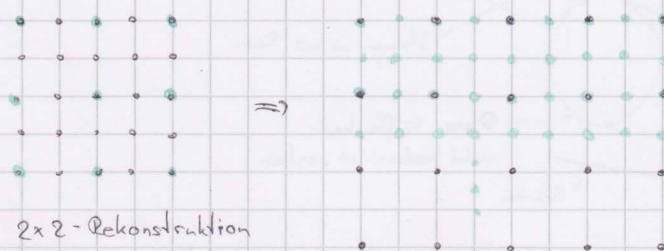
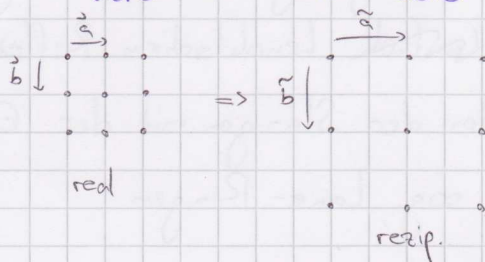
Superstruktur $\vec{b}_S = G_{21} \vec{a} + G_{22} \vec{b}$

Reziproker Raum: $\vec{\tilde{a}}_S = \tilde{G}_{11} \vec{\tilde{a}} + \tilde{G}_{12} \vec{\tilde{b}}$

$\vec{\tilde{b}}_S = \tilde{G}_{21} \vec{\tilde{a}} + \tilde{G}_{22} \vec{\tilde{b}}$

$$\Rightarrow \tilde{G} = (G^{-1})^T$$

$$\tilde{G}_{11} = \frac{G_{22}}{\det G}, \quad \tilde{G}_{12} = \frac{G_{21}}{\det G}, \quad \tilde{G}_{21} = \frac{G_{12}}{\det G}, \quad \tilde{G}_{22} = \frac{G_{11}}{\det G}$$

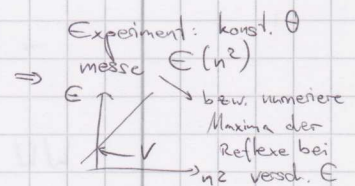


Gangunterschied $= n \lambda$

$$d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta = n \lambda$$

$E_i = E_f$ inneres Potential
 $E = E_{kin} + V = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$

$$\Rightarrow \lambda^2 = \frac{\hbar^2}{2m(E-V)} \Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{8md^2 \sin^2 \theta} n^2 + V$$



Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

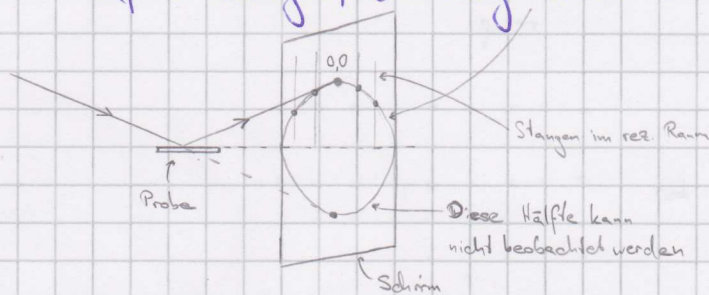
Betriebsparameter:

- Elektronenenergie im Bereich von 10-50 keV
- Der streifende Einfall des Elektronenstrahls bewirkt eine hohe Oberflächenempfindlichkeit aufgrund der geringen vertikalen Eindringtiefe der Elektronen

Entstehung des Beugungsbildes:

- Die an der periodisch angeordneten Oberfläche elastisch gestreuten Elektronen mit genügend hoher Energie erzeugen auf dem ~~Leuchtschirm~~ Leuchtschirm Reflexe.

⇒ An den Schnittpunkten der Stangen mit der Einvaldkugel auf Kreisbögen, den sog. Lane-Ringen



Vorteil: Die Beobachtung des Beugungsbildes während der Präparation ermöglicht die Bestimmung und Optimierung der jeweiligen Präparationsparameter.

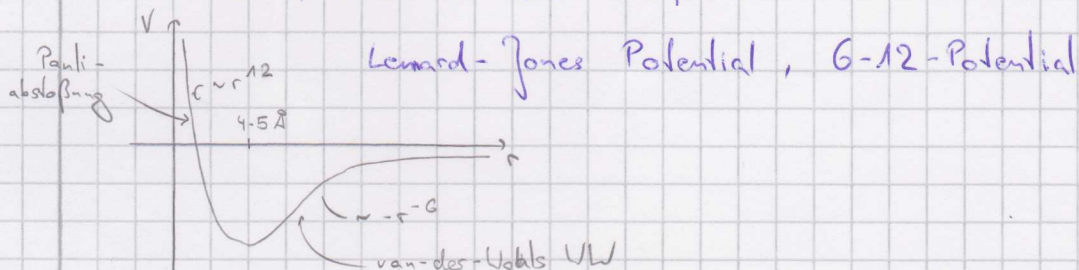
→ RHEED-Oszillationen bei Schichtwachstum

Eindringtiefe RHEED: $\sim 10 \text{ nm}$

Streuung thermischer Heliumatome

→ thermal energy atom scattering (TEAS)

WW von Atomen mit der Oberfläche



Energie der He-Atome: 5-15 meV

→ geringe kinetische Energie im Vergleich mit Potentialtiefe

⇒ WW-Querschnitt von etwa $100 \text{ \AA}^2$

1) 2D Analogon zu Neutronenstreuung

2) repulsiver Anteil des Potentials → He-Atome dringen nicht in die Oberfläche ⇒ streuen nicht mehrfach

⇒ zerstören OF nicht

Streuexperiment bei $T \neq 0$

$$\chi^{E2}(\vec{q}, \vec{k}) = \sum_{j \in \mathbb{Z}} f_j(\vec{q}, \vec{k}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)} = F_{hkl}$$

Betrachten wir thermische Bewegungen der Atome, so ist

$$\vec{r}_j(t) \text{ zeitabhängig: } \vec{r}_j(t) = \vec{r}_{j0} + \vec{u}_j(t)$$

$$\langle F_{hkl} \rangle_T = \sum_{j \in \mathbb{Z}} f_j \langle \exp(i\vec{q}(\vec{r}_{j0} + \vec{u}_j(t))) \rangle_T$$

Phononfreq. $\sim \text{THz}$
Dauer Exp. $\sim \text{s}$

$$= \sum_{j \in \mathbb{Z}} f_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{j0}) \langle \exp(i\vec{q} \cdot \vec{u}_j(t)) \rangle_T$$

$$\Rightarrow \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}_j(t)} \rangle \approx \underbrace{1 + \langle i\vec{q} \cdot \vec{u}_j(t) \rangle_T}_{\substack{\text{kleine Auslenkungen} \\ = 0, \text{ da Auslenkung} \\ \text{stat. in alle Richtungen gleich}}} - \frac{1}{2} \langle (\vec{q} \cdot \vec{u}_j(t))^2 \rangle_T + \dots$$

$$\begin{aligned} (1) \quad \langle (\vec{q} \cdot \vec{u}_j(t))^2 \rangle &= q^2 \langle (u_j(t))^2 \rangle_T \underbrace{\langle \cos^2 \theta \rangle_T}_{= \frac{1}{3}} = \frac{\int \cos^2 \theta d\Omega}{\int d\Omega} \\ &= \frac{1}{3} q^2 \langle |u|^2 \rangle_T \end{aligned}$$

$$(2) \quad \exp\left(-\frac{1}{6} \langle |u|^2 \rangle q^2\right) \approx 1 - \frac{1}{6} \langle |u|^2 \rangle q^2 + \dots$$

$$(1), (2) \Rightarrow \langle \exp(i\vec{q} \cdot \vec{u}_j(t)) \rangle_T \approx \exp\left(-\frac{1}{6} \langle |u(t)|^2 \rangle q^2\right)$$

$$\Rightarrow \langle F_{hkl} \rangle = \sum_{j \in \mathbb{Z}} f_j(\vec{q}, \vec{k}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{j0}) \exp\left(-\frac{1}{6} \langle |u|^2 \rangle q^2\right)$$

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= |\langle F_{hkl} \rangle|^2 = \underbrace{\left| \sum_{j \in \mathbb{Z}} f_j(\vec{q}, \vec{k}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{j0}) \right|^2}_{= |F_{hkl}|^2} \exp\left(-\frac{1}{3} \langle |u|^2 \rangle q^2\right) \end{aligned}$$

Intensität wird nur für $q \neq 0$ kleiner

$$I = |F_{hkl}^0|^2 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 \langle u^2 \rangle\right)$$

Debye-Waller-Faktor (DWF)

für $q \neq 0$ $q^2 > 0 \Rightarrow DWF < 1$

$\Rightarrow$ DWF hängt von q^2 ab $\Rightarrow$ große q^2 (hohe Energie) $\Rightarrow$ kleiner DWF

$$\bar{E} = \frac{1}{2} M \omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\left. \begin{aligned} \langle u^2 \rangle &= 3 k_B T / M \omega^2 \\ \hbar \omega_D &= k_B \Theta_D \end{aligned} \right\} \langle u^2 \rangle = \frac{3 T \hbar^2}{k_B \Theta_D^2}$$

$\rightarrow$ Debye-Temperatur

$$\Rightarrow DWF \sim \exp\left(-\frac{\hbar^2 q^2}{M k_B \Theta_D^2} T\right)$$

$\hookrightarrow$ mit zunehmender Temperatur nimmt DWF exponentiell ab.

$$Cu: \Theta_D \approx 343 \text{ K}, \quad Pt: \Theta_D \approx 229 \text{ K}$$

III.4 Frühe Abbildungstechniken (im Realraum)

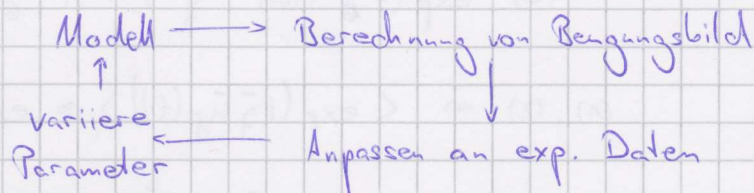
① Photoelektronenbeugung (PED)

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

② Angerelektronenbeugung (AED)

- Prinzip:
- Angerelektronenspektroskopie
 - ... des Angerelektrons
 - ... des Angerelektrons

Experiment:



③ Feldemissionsmikroskopie (FEM) / Feldelektronenmikroskopie

- Probe ist Spitze mit Radius r
 $r = 10 - 100 \text{ nm}$

- Spannung $U = 1 - 10 \text{ kV}$

- Auflösung $\sim \frac{L}{r}$

$L = \text{Abstand Spitze-Schirm}$

→ Durch die Masse der e^- ist ihre transversale Impuls-komponente nicht gut definiert

④ Feldionenmikroskopie (FIM)

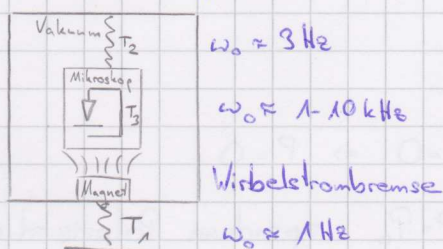
- Gase: He oder Ne

→ höhere Masse $\Rightarrow$ transversale Impuls-komponente wesentlich besser definiert als bei e^- . Dadurch entsteht eine genügend aufgelöste Abbildung der Atome

II.5 Rastertunnelmikroskopie

Im Rastertunnelmikroskop (STM) wird eine metallische Spitze sehr nah an eine leitfähige Probe gebracht, bis Elektronen zwischen Spitze und Oberfläche tunneln können. $d \sim 5 \text{ \AA}$

→ Mikroskop muss mechanisch extrem stabil sein.



$$\omega_0 \approx 3 \text{ Hz}$$

$$\omega_0 \approx 1 - 10 \text{ kHz}$$

Wirbelstrombremse

$$\omega_0 \approx 1 \text{ Hz}$$

T_1, T_2 : Transferfunktionen der beiden Dämpfungen

T_3 : des Mikroskops im Tunnelkontakt

Ansatz: harm. Oszillator

$$|A(\omega)| = \frac{F/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\frac{\omega\omega_0}{Q})^2}}$$

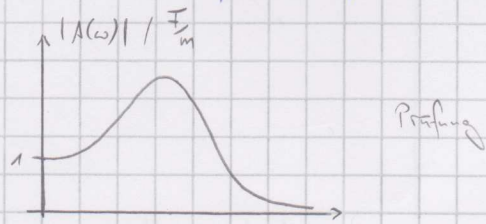
$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\omega = \omega_0: |A(\omega_0)| = \frac{FQ}{m\omega_0^2} = \frac{QF}{k} \quad Q\text{-fache Überhöhung}$$

$\Rightarrow Q$ muss klein sein: 1-2

$\omega \gg \omega_0$: $|A(\omega)| \approx \frac{F/m}{\omega^2} \Rightarrow$ Amplitude fällt mit $\frac{1}{\omega^2}$ ab,
 also mit 12 dB pro Oktave
 ↑ bei Verdopplung der Frequenz
 um das 4-fache

$\omega \ll \omega_0$: Taylor liefert $|A(\omega)| \approx \frac{F}{k} \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)$

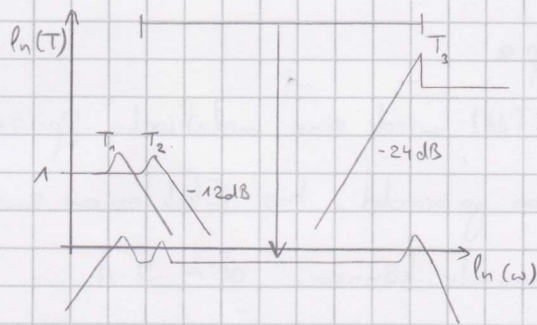


$$A(t) = A(\omega) \cos(\omega t)$$

$$\ddot{A}(t) = -\omega^2 A(\omega) \cos(\omega t)$$

$\Delta(\omega) = \frac{F}{k} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \cdot \omega^2 \Rightarrow$ steigt mit 24 dB pro Oktave

$$T = T_1 \cdot T_2 \cdot T_3$$



Der Piezoeffekt

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 E$$

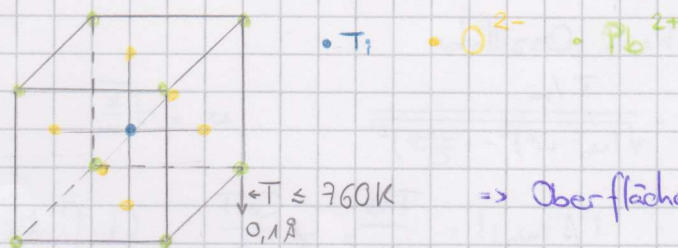
„normale Materialien“: $E=0 \Rightarrow P=0$

Ferroelektrika: $E=0$, $P=P_0$ spontane Polarisation

$$\vec{x} \rightarrow -\vec{x} \Rightarrow \vec{P} \rightarrow -\vec{P}$$

$\Rightarrow$ Ferroelektrika verletzen Inversion

Bsp.: Perowskite (BaTiO_3), PbTiO_3



$T \approx 760\text{K}$
 $0,1\text{\AA}$

$\Rightarrow$ Oberflächenladung $0,5 \frac{e}{\text{m}^2}$

$T > T_c$

$T < T_c$

Piezoeffekt. Legt man ein E -Feld an ein Ferroelektrikum an, kommt es zur Verformung

$$e = \frac{2}{S} + \epsilon d$$

Verformung $\uparrow$ mech. Spannung $\uparrow$ E -Feld $\uparrow$ Piezokoeffizient

$E \parallel z$ -Achse: $d_{31} = d_{32} = \frac{\partial e_1}{\partial E_3}$

Querkontraktion: $\approx -(1 \dots 3) \frac{\Delta}{V}$

$$d_{33} = \frac{\partial e_3}{\partial E_3}$$

Längsexpansion: $\approx (2 \dots 4) \frac{\Delta}{V}$

Tunnelstrom $I \propto e^{-2\sqrt{2m(U-\epsilon)}L/\hbar}$

U - Austrittsarbeit $\approx 3-5 \text{ eV}$

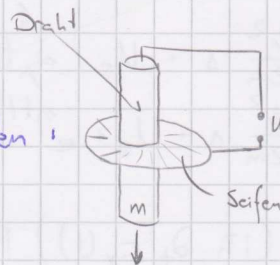
$\hbar \approx 10^{-34} \text{ s}$

$m \approx 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

$$\Rightarrow \frac{-2\sqrt{2m(U-\epsilon)}}{\hbar} \approx 2 \cdot 10^{10} \frac{1}{\text{m}}$$

$\Rightarrow 1 \text{ \AA}$ Abstandsänderung führt zu Stromänderung der Größe $e^2 \approx 10$

Atomare scharfe Spitzen herstellen:



Ätzen nur bei anliegender Spannung $\Rightarrow$ sobald Draht dünn und aufgrund von m reißt, kein Ätzen an unterem Teil mehr $\Rightarrow$ spitz

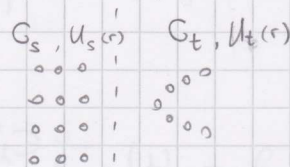
Bardeen-Modell

s : sample, t : tip

$U_s(r)$: Potential der Probe, $U_t(r)$: Potential der Spitze

$$U(r) = U_s(r) + U_t(r)$$

$U_s(r) = 0$ auf G_t , $U_t(r) = 0$ auf G_s



Probe: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_s(r)\right) \psi_\lambda^s = \epsilon_\lambda^s \psi_\lambda^s$

Spitze: $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_t(r)\right) \psi_\nu^t = \epsilon_\nu^t \psi_\nu^t$

Gesamtsystem $H = H_s + V_T = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_s(r) + U_t(r)$

Ansatz: Zeitabhängige Störungsrechnung 1. Ordnung

~~$\psi_t(t) = \sqrt{e^{\eta t/\hbar}} U_t$~~

$U_t(t) = e^{\eta t/\hbar} U_t$, $\eta > 0 \Rightarrow t \rightarrow -\infty \quad U_t(t) = 0$

$i\hbar \partial_t \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_s + e^{\eta t/\hbar} U_t\right) \psi$

Ansatz: $\psi(r, t) = a_\lambda(t) \psi_\lambda^s(r) e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^s t} + \sum_\nu c_\nu(t) \psi_\nu^t(r) e^{-i/\hbar \epsilon_\nu^t t}$

Anfangsbedingung: $a_\lambda(-\infty) = 1$, $c_\nu(-\infty) = 0$

$|\psi\rangle = a_\lambda(t) e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^s t} |\psi_\lambda^s\rangle + \sum_\nu c_\nu(t) e^{-i/\hbar \epsilon_\nu^t t} |\psi_\nu^t\rangle$

Näherung: Probe soll durch Spitze nicht verändert werden (Zahl der eⁱ, die die Probe verlassen ist vernachlässigbar)
 $\Rightarrow a_\lambda(t) = 1$, $\partial_t a_\lambda(t) = 0$, außerdem $\lim_{\eta \rightarrow 0} (e^{\eta t/\hbar} - 1) = 0$

$\Rightarrow i\hbar \partial_t \left(a_\lambda(t) \psi_\lambda^s e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^s t} + \sum_\nu c_\nu(t) \psi_\nu^t e^{-i/\hbar \epsilon_\nu^t t} \right)$

$= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_s\right) a_\lambda(t) \psi_\lambda^s e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^s t} + e^{\eta t/\hbar} U_t \psi_\lambda^s e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^s t}$
 $+ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_s + e^{\eta t/\hbar} U_t\right) \sum_\nu c_\nu(t) \psi_\nu^t e^{-i/\hbar \epsilon_\nu^t t}$

$\Rightarrow \sum_\nu (i\hbar \partial_t c_\nu(t)) |\psi_\nu^t\rangle e^{-i/\hbar \epsilon_\nu^t t} = e^{\eta t/\hbar} U_t e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^s t} |\psi_\lambda^s\rangle$
 $+ U_s \sum_\nu c_\nu(t) |\psi_\nu^t\rangle e^{-i/\hbar \epsilon_\nu^t t}$

$\langle \psi_\lambda^t | \Rightarrow i\hbar \partial_t c_\lambda(t) e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^t t} = \langle \psi_\lambda^t | U_t | \psi_\lambda^s \rangle e^{-i/\hbar (\epsilon_\lambda^s + i\eta)t}$
 $+ \sum_\nu c_\nu(t) \langle \psi_\lambda^t | U_s | \psi_\nu^t \rangle e^{-i/\hbar \epsilon_\nu^t t}$

$c_\nu(-\infty) = 0$, Tunnelwahrsch. klein $\Rightarrow c_\nu$ klein

$\Rightarrow i\hbar \partial_t c_\lambda(t) e^{-i/\hbar \epsilon_\lambda^t t} = \langle \psi_\lambda^t | U_t | \psi_\lambda^s \rangle e^{-i/\hbar (\epsilon_\lambda^s + i\eta)t}$

$\Rightarrow c_\lambda(t) = \frac{1}{\epsilon_\lambda^s - \epsilon_\lambda^t + i\eta} \langle \psi_\lambda^t | U_t | \psi_\lambda^s \rangle e^{-i/\hbar (\epsilon_\lambda^s - \epsilon_\lambda^t + i\eta)t}$

Wahrscheinlichkeit, dass das e^- getunnelt ist.

$$|c_\lambda(t)|^2 = \frac{1}{(\epsilon_\mu^s - \epsilon_\lambda^t)^2 + \eta^2} e^{2\eta t/\hbar} |\langle \psi_\lambda^t | U_t | \psi_\mu^s \rangle|^2$$

Übergangsrate $\omega_{\mu\lambda}(t) = \frac{d}{dt} |c_\lambda(t)|^2 = \frac{2\eta}{(\epsilon_\mu^s - \epsilon_\lambda^t)^2 + \eta^2} e^{2\eta t/\hbar} \underbrace{|\langle \psi_\lambda^t | U_t | \psi_\mu^s \rangle|^2}_{M_{\mu\lambda}}$

$$S(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{x^2 + \eta^2}$$

$$\xrightarrow{\eta \rightarrow 0} \omega_{\mu\lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} S(\epsilon_\lambda^t - \epsilon_\mu^s) |M_{\mu\lambda}|^2$$

nicht nur ein Zustand λ , sondern viele

$$\rightarrow I_{s \rightarrow t} = 2 \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \underbrace{f(\epsilon_\mu^s - \epsilon_F^s)}_{\text{besetzter Proben-Zustand}} \underbrace{[1 - f(\epsilon_\nu^t - \epsilon_F^t)]}_{\text{unbesetzter Spitzen-Zustand}} \cdot |M_{\mu\nu}|^2 S(\epsilon_\nu^t - \epsilon_\mu^s)$$

Spin

$$I_{t \rightarrow s} = \sum_{\mu\nu} f(\epsilon_\nu^t - \epsilon_F^t) [1 - f(\epsilon_\mu^s - \epsilon_F^s)] \cdot |M_{\mu\nu}|^2 S(\epsilon_\nu^t - \epsilon_\mu^s)$$

$$\Rightarrow \text{Meßstrom } I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} [f(\epsilon_\mu^s - \epsilon_F^s) - f(\epsilon_\nu^t - \epsilon_F^t)] |M_{\mu\nu}|^2 S(\epsilon_\nu^t - \epsilon_\mu^s)$$

mit Spannung V (vernachlässige Veränderung der WF aufgrund von V)

$$\Rightarrow I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} [f(\epsilon_\mu^s - \epsilon_F^s) - f(\epsilon_\nu^t - \epsilon_F^t)] |M_{\mu\nu}|^2 S(\epsilon_\nu^t - \epsilon_\mu^s - eV)$$

Bardeen Formel

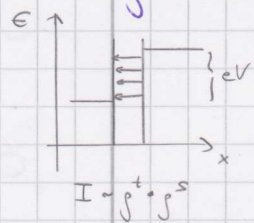
$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(\epsilon_F^t - eV + \epsilon) - f(\epsilon_F^s + \epsilon)] \underbrace{g^t(\epsilon_F^t - eV + \epsilon) g^s(\epsilon_F^s + \epsilon)}_{\text{Zustandsdichten}} \cdot |M(\epsilon_F^s + \epsilon, \epsilon_F^t - eV + \epsilon)|^2 d\epsilon$$

in M steckt
Distanzabhängigkeit von I

alle $\mu\nu$ tunneln gleich, wenn sie die selbe Energie haben

für $T \rightarrow 0$

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} g^t(\epsilon_F^t - eV + \epsilon) g^s(\epsilon_F^s + \epsilon) |M|^2 d\epsilon$$



$$M_{\mu\nu} = \langle \psi_\nu^t | U_t | \psi_\mu^s \rangle = \int \psi_\nu^{t*} U_t \psi_\mu^s dV$$

$$\epsilon_\nu^t = \epsilon_\mu^s = \epsilon \quad U_t = 0 \text{ in } G_s$$

$$= \int_{G_t} \psi_\mu^s U_t \psi_\nu^{t*} dV = \int_{G_t} \psi_\mu^s \left(\epsilon + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) \psi_\nu^{t*} dV$$

$$= \int_{G_t} \psi_\nu^{t*} (\epsilon \psi_\mu^s) + \psi_\mu^s \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_\nu^{t*} dV$$

$$= \int_{G_t} \psi_v^{t*} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_s \right) \psi_\lambda^s + \psi_\lambda^s \Delta \psi_v^{t*} \left(+\frac{\hbar^2}{2m} \right) dV$$

$\uparrow$
 $U_s = 0$ auf G_t

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{G_t} \psi_v^{t*} \Delta \psi_\lambda^s - \psi_\lambda^s \Delta \psi_v^{t*} dV$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\psi_v^{t*} \vec{\nabla} \psi_\lambda^s - \psi_\lambda^s \vec{\nabla} \psi_v^{t*}) dS$$

$\uparrow$
Trennfläche zw. G_t und G_s

Tersoff - Hamann

Ersetze die Spitze mit einem Atom mit s-Wellenfkt. am Ort $\vec{R}$

Potential am Ort der Spitze ist ≈ 0

$$\psi_v^t(\vec{r} - \vec{R}) = C e^{-\kappa(\vec{r} - \vec{R})} / |\vec{r} - \vec{R}|, \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

$$(\Delta - \kappa^2) G(\vec{r} - \vec{r}') = -4\pi \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

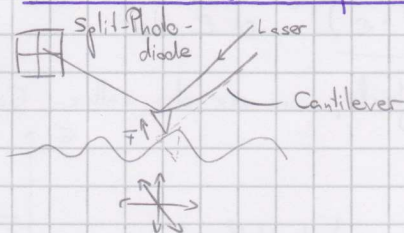
$$M_{ts}(\vec{R}) = -\frac{e\hbar^2}{2m} \int_{G_t} G(\vec{r} - \vec{R}) \Delta \psi_\lambda^s(\vec{r}) - \psi_\lambda^s(\vec{r}) \Delta G(\vec{r} - \vec{R}) dV$$

$\uparrow$ κ^2 $\uparrow$ $= \kappa^2 - 4\pi \delta(\vec{r} - \vec{R})$

$$= -\frac{e\hbar^2}{2m} \int 4\pi \delta(\vec{r} - \vec{R}) \psi_\lambda^s(\vec{r}) dV$$

$$= \frac{e\hbar^2}{2m} \cdot 4\pi \psi_\lambda^s(\vec{R})$$

III.6 Rasterkraftmikroskopie

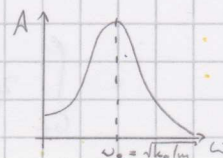


- funktioniert gut in Luft
- Probe wird bewegt

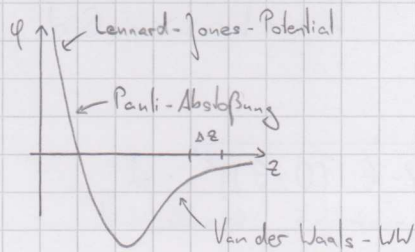
„Contact“-Modus: - scannen parallel zum Cantilever $\rightarrow$ constant force

- harte Spitze aus Si oder Diamant - scannen senkrecht zum Cantilever (~~senkrechtes~~)
- $\rightarrow$ Abnutzung der Spitze + Beschädigung der Probe (senkrechten Scannen) $\rightarrow$ Torsion des Cantilevers
- $\rightarrow$ Modus wird nur zum Messen von Reibung verwendet $\rightarrow$ Reibungskräfte

„Non-Contact“-Modus: Cantilever wird mechanisch zur Schwingung angeregt (Amplitude $\sim 1 \text{ nm}$)



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



$$F = \frac{\partial}{\partial z} \varphi$$

$$k = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \varphi$$

$$\Rightarrow \omega_{\text{res}} = \sqrt{\frac{k_0 k'}{m}} = \sqrt{\frac{k_0 + \frac{\partial F}{\partial z}}{m}} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial z}\right)$$

Frequenzverschiebung um $-\frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial z}$

hohe Güte des Oszillators $\Rightarrow$ scharfe Resonanzkurve $\Rightarrow$ präzise Messung

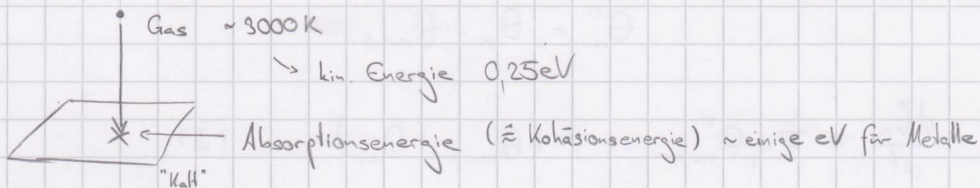
The diagram shows a 'Probe tip' (probe tip) in contact with a 'Uhrzeitenteil' (time part) of a quartz resonator.

Lit. Crystal growth for beginners

IV Schichtwachstum

Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Absorption aus der Gasphase

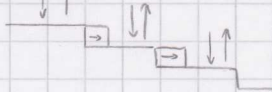


$\rightarrow$ Haftkoeffizient $c \approx 1$, kein Verdampfen von der OF

$\rightarrow$ praktisch senkrechter Einfall $0,25\text{eV}$ Beschleunigung auf die Probe

IV.1 Homoeptaxie

• Stufenwanderung



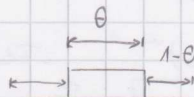
$$I(\theta) = I(\theta=0)$$

θ : Bedeckung

• ideales 2D-Wachstum

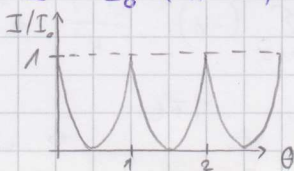
$\theta \in [0, 1]$, danach periodische Wiederholung

Antiphasenbedingung, d.h. destruktive Interferenz für Abstände einer Monolage



$$I_d = \frac{1}{2} \lambda, \frac{3}{2} \lambda, \dots$$

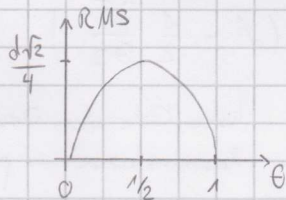
$$I = I_0 ((1-\theta) - \theta)^2 = I_0 (1-2\theta)^2$$



RMS Rauhigkeit

$$\begin{aligned}
 w_{\text{rms}} &= \sqrt{\langle (h(x) - \bar{h})^2 \rangle} & \bar{h} &= \langle h(x) \rangle = \theta d \\
 &= \sqrt{\langle (\theta(x) - \theta)^2 \rangle \cdot d} \\
 &= \sqrt{(\theta \cdot (1-\theta))^2 + ((1-\theta)(0-\theta))^2} \cdot d \\
 &= \sqrt{2} (\theta - \theta^2) d
 \end{aligned}$$

$\swarrow$ bedeckte F $\nwarrow$ Höhenunterschied $\swarrow$ unbedeckte F $\nwarrow$ Höhenunterschied

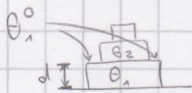


$$d \approx 1-2 \text{ \AA}$$

$$RMS \approx 0.2-0.4 \text{ \AA}$$

ideales 3D-Wachstum

→ Atome bleiben dort liegen, wo sie landen (g.H. für $T=0K$)



θ_n - Bedeckung der n-ten Lage

θ_n^0 - offene Fläche der n-ten Lage

$$\theta_n^0 = \theta_n - \theta_{n+1}$$

$$\frac{d\theta_n}{dt} = F \cdot \theta_{n-1}^0 = F (\theta_{n-1} - \theta_n) \quad (I)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{d\theta_n}{dt} = F \quad (II)$$

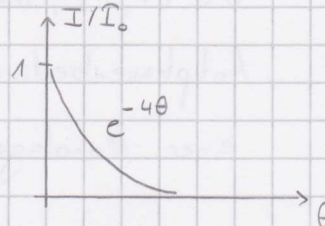
Ansatz: $\frac{d\theta_n}{dt} = F \frac{(Ft)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-Ft} \leftarrow \text{Poisson}$

$$\begin{aligned}
 (II): \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d\theta_n}{dt} &= \sum_{n=1}^{\infty} F \frac{(Ft)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-Ft} \\
 &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(Ft)^n}{n!} \cdot F e^{-Ft} \\
 &= F \quad \checkmark
 \end{aligned}$$

$$(I): \frac{d\theta_n}{dt} = F \frac{(Ft)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-Ft} \stackrel{!}{=} F (\theta_{n-1} - \theta_n)$$

$$\Rightarrow \theta_n = \theta_{n-1} - \frac{(Ft)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-Ft}$$

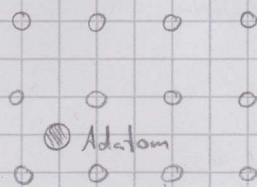
$$\theta_n = 1 - \sum_{m=1}^n \frac{(Ft)^{m-1}}{(m-1)!} e^{-Ft}$$



$$I = I_0 \left| \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \theta_n^0 \right|^2 = I_0 \left| \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(Ft)^n}{n!} e^{-Ft} \right|^2$$

$$= I_0 e^{-2Ft} \left| \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-Ft)^n}{n!} \right|^2 = I_0 e^{-4Ft} \Rightarrow w_{\text{rms}} = \sqrt{\theta} d$$

IV. 1.1 Oberflächendiffusion



Diffusion: Thermische Bewegung eines Adatoms auf der idealen Oberfläche

Thermische Anregung $\Leftrightarrow$ "hops"

mittlere quadratische Verschiebung $\langle \Delta r^2 \rangle$

Anzahl der "Hops"

$$\langle \Delta r^2 \rangle = n a^2$$

Sprungweite

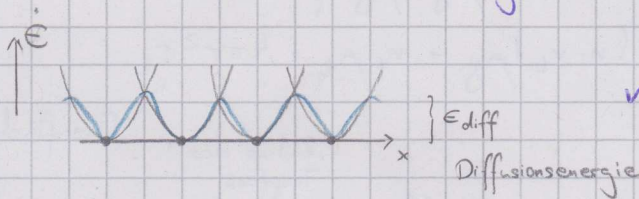
$$\langle \Delta r^2 \rangle = \nu t a^2$$

Hoppingfrequenz

Diffusionskoeffizient: $D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2t} = \frac{\nu a^2}{2}$

Anzahl d. nächsten Nachbarn

$$z = \begin{cases} 2 & : \text{1D-Gitter} \\ 4 & : \text{2D-quadratisches Gitter} \\ 6 & : \text{2D-hexagonales Gitter} \end{cases}$$



$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{k_B T}\right)$$

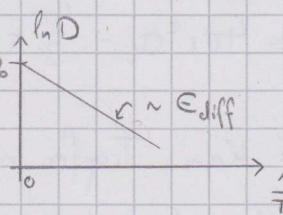
Oszillationsfrequenz d. Atoms
 $\sim 10^{12} \text{ Hz}$

$$E_{\text{diff}} \approx 5 - 20\% \cdot Q$$

Dissoziationswärme

($\sim$ Energie um Adatom ins Vakuum zu lösen / in Gasphase zu bringen)

$$\rightarrow D = \frac{\nu_0 a^2}{2} \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{k_B T}\right) = D_0$$



Wie groß ist E_{diff} ?

Einfache Regeln für Diffusionsbarriere

- ① Höhe der Barriere ist proportional zur Anzahl von Bindungen
- ② Barriere skaliert mit der Schmelztemperatur

Orientierungsanisotropie: Der Diffusionskoeffizient hängt von der Oberflächenorientierung ab.

- a) Kristallographische Anisotropie
- b) Morphologische Anisotropie

Atomistische Mechanismen

- ① Hopping Mechanismus
- ② Atom-Anstossch "
- ③ Tunnel- "
- ④ Leerstellen "

Intralagen-Transport $\rightarrow$ Diffusion von Adatomen auf der Terrassen

Interlagen-Transport $\rightarrow$ Diffusion von Adatomen über Stufenkanten

IV.2 Nukleation

3D: Wassertropfen in Wasserglas

Gibbsche freie Energie G , $T = \text{const}$, $p = \text{const}$

für das Gas $G_g = n \mu_g$, n : Anzahl der Teilchen

$\mu_g = \mu_g(p, T)$: chemisches Potential

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

$\uparrow$ Radius des Tropfens $\uparrow$ Oberflächenspannung

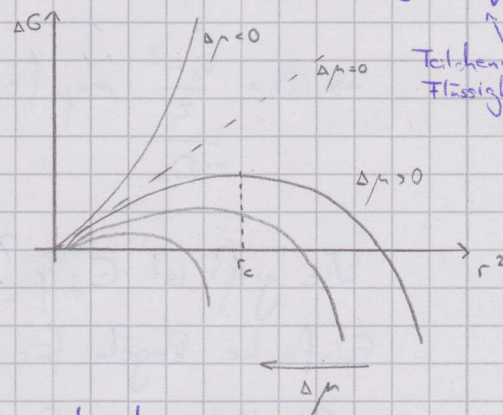
$$\Delta G = G_{gt} - G_g = n_t (\mu_t - \mu_g) + 4\pi r^2 \sigma_t$$

$\mu_t - \mu_g = -\Delta \mu$

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

$n_t = \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{1}{V}$
 $\uparrow$ Teilchenvolumen in Flüssigkeit

Kritischer Keim: Tropfen mit maximaler freier Energie



Für 2D-Wachstum $\Rightarrow$ Tropfen $\rightarrow$ Insel

Gas $\rightarrow$ Adatome

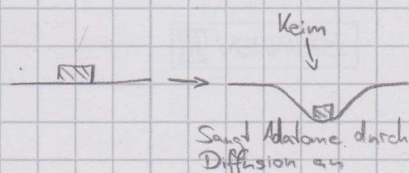
$\sigma \rightarrow \sigma$

Beispiel: Ag (111) bei 300 K

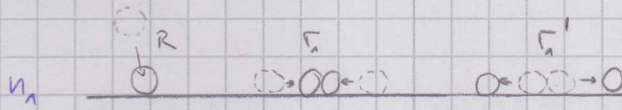
$$\Delta E = 500 \text{ meV} \Rightarrow n_g = e^{-\frac{500}{25}} \rightarrow 2 \cdot 10^{-9} \text{ ML}$$

$\Rightarrow \Delta \mu \gg 1$

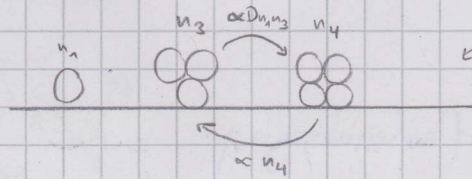
$\Rightarrow$ Kritischer Keim ist nur wenige Atome groß:



Inseldichte



$$\frac{dn_1}{dt} \propto R - 2\Gamma_1 + 2\Gamma_1'$$



Annahme: Cluster aus j Atomen bildet sich aus Einzelatom + Cluster mit $j-1$ Atomen

$$\Rightarrow \frac{dn_1}{dt} = R - 2\Gamma_1 - \sum_{j \geq 2} \Gamma_j$$

$$\frac{dn_{j \geq 2}}{dt} = \Gamma_{j-1} - \Gamma_j$$

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

$$\Gamma_{j-1} = \sigma_{j-1} D n_1 n_{j-1} - S_j n_j$$

mit D : Diffusionskoeffizient

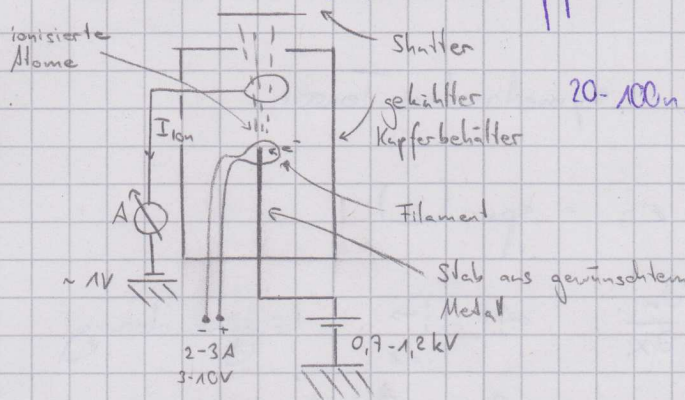
$$S_j = D \exp\left(-\frac{E_j - E_{j-1}}{k_B T}\right)$$

σ : Einfangsquerschnitt

Annahme für stabile Inseln: für $j > i^* \Rightarrow$ kein Zerfall, d.h. $S_{j+1} = 0$

$$\Rightarrow \frac{dn_x}{dt} = \sigma_{i^*} D n_1 n_{i^*}$$

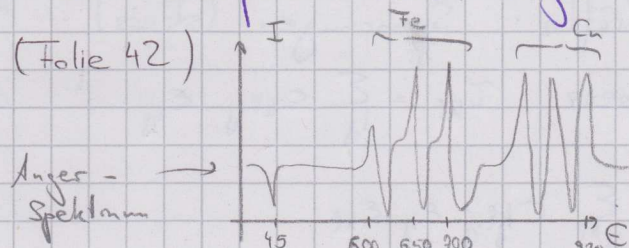
Elektronenstrahlverdampfer



$$20-100 \text{ nA} \approx I_{\text{ion}} \propto R \leftarrow \text{Aufdampfrate}$$

Kalibration durch
AES-Oszillationen

Wachstumsmodus bei Heteroepitaxie durch Auger-Spektroskopie erkennen (Folie 42)



$\Rightarrow$ betrachte I von einem Eisen und einem Cu-Peak

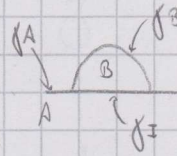
für layer by layer
ML
Fe (Film)
Cu (Substrat)

IV. 4 Wachstumsmanipulation

1. Temperatur (s. Folie 35)
2. "Surfactant" (s. Folie 37/38/39) Surfactant beeinflusst SE-Barriere
3. Keimbildung durch Ionenbeschuss (s. Folie 36)

Multilayerwachstum

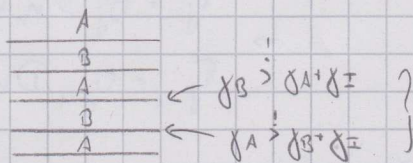
eine Lage: Minimierung der Oberflächenenergie:



$$\gamma_A > \gamma_B + \gamma_I \Rightarrow 2D$$

$$\gamma_A < \gamma_B + \gamma_I \Rightarrow 3D$$

Multilayer:



$$\Rightarrow \underline{\gamma_I < 0}$$

Material will OF maximieren

$\Rightarrow$ es bildet sich (mit der Zeit)

Legierung:



Wulff-Konstruktion: Oberflächenenergie Richtungsabhängig!
 $\Rightarrow$ bestimmt Form des Kristalls

Elastizitätstheorie von Kristallen

Verformung (strain) $\frac{\Delta x}{x}$

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

symmetrischer Tensor

Volumenänderung $\frac{\Delta V}{V} = \sum_i \epsilon_{ii} = \text{spur}(\epsilon)$

Diagonalelemente: $\epsilon_{ii} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i}$ Längenänderung

off-Diagonalelemente: $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ Scherung

assoziierte Kräfte: Spannungen (stress): τ_{kl}

Hookesches Gesetz: $\tau_{kl} = \sum_{ij} c_{kl ij} \epsilon_{ij}$, $c_{kl ij}$: "Federkonstanten"

Uelastisch: $\frac{1}{2} \sum_{ijkl} c_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl}$ $i, j, k, l \in \{1, 2, 3\}$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji} \rightarrow ij$$

$$11 \rightarrow 1$$

$$22 \rightarrow 2$$

$$33 \rightarrow 3$$

$$23 \rightarrow 4$$

$$13 \rightarrow 5$$

$$12 \rightarrow 6$$

$$\Rightarrow \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} \end{pmatrix} \quad \leftarrow \text{ebenso f\"ur } \tau_{kl}$$

$$\Downarrow c_{klij} \rightarrow c: 6 \times 6 \text{ Matrix}$$

$$c_{ij} = \epsilon_{ji}$$

→ kubischer Kristall $m3m$

$$\Rightarrow c_{11} = c_{22} = c_{33}$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66}$$

$c_{45} = 0$: Scherkraft in eine Richtung erzeugt keine Scherung in senkrechte Richtung

$c_{14} = 0$: Scherung in eine Richtung erzeugt keine Kompression

kubisch:

$$\Rightarrow c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}$$

hexagonal:

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_{kl} = \sum_{ij} S_{kl ij} T_{ij}$$

$S_{kl ij}$: Elastizitätstensor

isotrope Medien:

$$S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$$

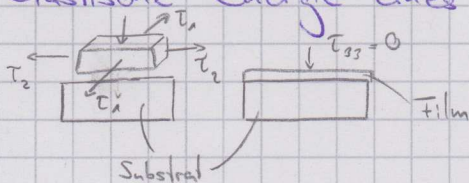
$$\text{Young-Modulus: } Y = \frac{1}{S_{11}}$$

$$\text{Poisson-Verhältnis: } \nu = - \frac{S_{12}}{S_{11}}$$

Folie mit (a) bcc Fe, (b) bcc Mo, (c) bcc W, ...

Abstand Ursprung-Fläche $\hat{=} S_{kl ij} \rightarrow$ Abstand klein $\Rightarrow$ Kristall in dieser Richtung hart

Elastische Energie eines Verspannten Films



Kraft $\perp$ Oberfläche $\tau_3 = 0$

$$\epsilon_1 = S_{11} \tau_1 + S_{12} \tau_2$$

kubischer Kristall: $\tau_{11} = \tau_{22} = \tau$

$$\epsilon_2 = S_{12} \tau_1 + S_{11} \tau_2$$

$$\Rightarrow \epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon$$

$$\Rightarrow \epsilon = S_{11} \tau + S_{12} \tau = (S_{11} + S_{12}) \tau$$

$$dU_d = \tau d\epsilon + \tau d\epsilon = 2\tau d\epsilon = \frac{2d\epsilon \cdot \epsilon}{S_{12} + S_{11}}$$

$$U_d = \frac{\epsilon^2}{S_{11} + S_{12}} \cdot t = \epsilon^2 \frac{Y}{1-\nu} \cdot t$$

| t: Schichtdicke

Energie / Fläche, exp. Messung s. Folien

Frenkel-Kontorova Modell

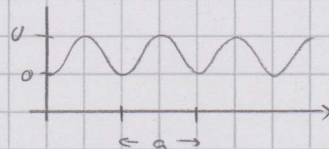
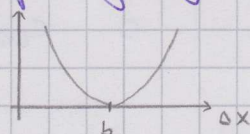
$$H = \sum_n \frac{1}{2} k \left(\underbrace{x_{n+1} - x_n}_{\text{Abstand}} - b \right)^2 + U \left(1 - \cos \left(2\pi x_n / a \right) \right)$$

"Federkonstante"

natürliche Gitterkonstante

periodisches Potential für Adsorption auf Substrat

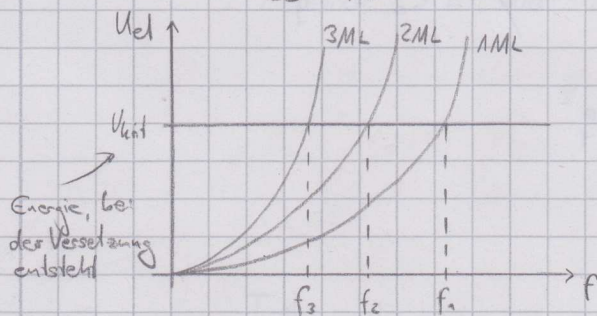
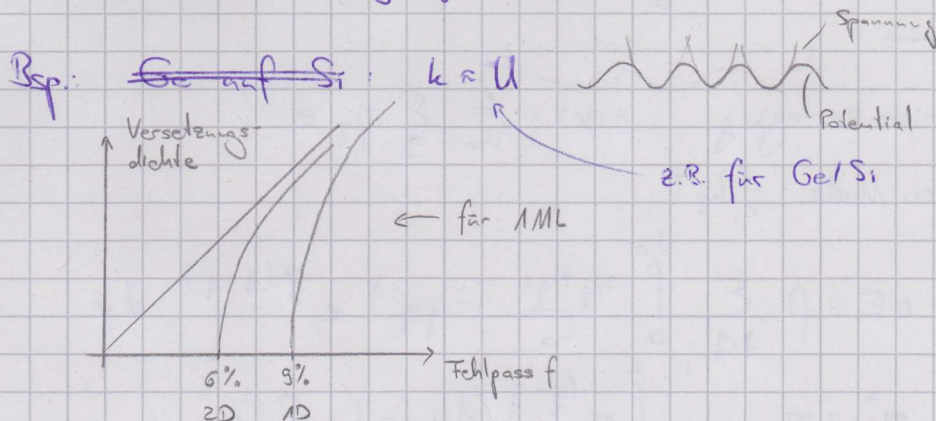
Verspannungsenergie



$a = b$: keine Verspannung, $a < b$: Druckspannung

$a > b$: Zugspannung

Wenn elastische Energie groß genug ist, um einen "Sprung" im Absorptionspotential zu erzeugen, wird eine Versetzung gebildet.



$$f_n = \frac{f_c}{n}$$

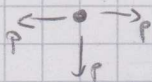
⇒ kritische Dicke für Versetzungsbildung

$$t_c = \left(\frac{f_c}{f}\right)^2$$

IV.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

Brownsche Bewegung

p: Wahrscheinlichkeit, innerhalb einer Zeit einen elementaren

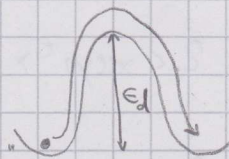


Sprung zu machen

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{G_d}{kT}} \cdot e^{-\frac{G_d}{kT}}$$

Zeiten $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$

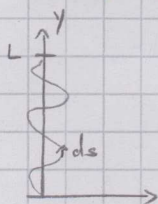
Abh. von "Kloppfrequenz"
 $\sim \omega_{phonon}$



$$(\Delta x_i, \Delta y_i) = (x(t_i) - x(t_{i-1}), y(t_i) - y(t_{i-1}))$$

$$\text{Distanz zum Startpunkt: } R^2 = (\Delta x_1 + \dots + \Delta x_N)^2 + (\Delta y_1 + \dots + \Delta y_N)^2$$

8 Stufenfluktuationen



β : Stufenspannung [J/m]

$$\Delta E = \beta \int_0^{L_0} ds - L_0 \approx \beta \int_0^{L_0} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)^2 dy$$

Fourierzerlegung $x(y) = \frac{1}{\sqrt{L_0}} \sum_q \eta_q e^{iqy}$

pro Mode $\frac{1}{2} k_B T$

$$\Rightarrow \Delta E = \beta \sum_{q, q'} \int_0^{L_0} \frac{\eta_q \eta_{q'}}{L_0} (-qq') e^{i(q+q')y} dy$$

$$\eta_q^* = \eta_{-q}, \quad \int_0^{L_0} e^{i(q+q')y} dy = L_0 \delta(q+q')$$

$$\Rightarrow \Delta E = 2\beta \sum_q |\eta_q|^2 q^2$$

$\nwarrow$
 $q, -q$
 $-q, q$

$$\frac{1}{2} k_B T = 2\beta |\eta_q|^2 q^2 \Rightarrow |\eta_q|^2 = \frac{k_B T}{2\beta q}$$

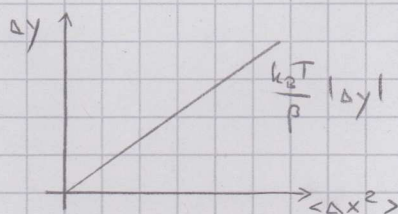
$$\begin{aligned} G(y, y') &= \langle (x(y) - x(y'))^2 \rangle \\ &= \langle x(y)^2 \rangle - 2 \langle x(y) x(y') \rangle + \langle x(y')^2 \rangle \\ &= 2 \langle x(y)^2 \rangle - 2 \langle x(y) x(y') \rangle \end{aligned}$$

$$2 \langle x(y)^2 \rangle = \frac{2}{L_0} \sum_q |\eta_q|^2 = \frac{2k_B T}{4\beta L_0} \sum_q \frac{1}{q^2}$$

$$\begin{aligned} 2 \langle x(y) x(y') \rangle &= \frac{2}{L_0} \langle \sum_{q, q'} \eta_q e^{iqy} \eta_{q'} e^{-iq'y'} \rangle \\ &= \frac{2}{L_0} \langle \sum_{q, q'} \eta_q \eta_{-q'} e^{i(q'-q)y} e^{iq'(y-y')} \rangle \\ &= \frac{2}{L_0} \sum_q \langle |\eta_q|^2 e^{iq(y-y')} \rangle \\ &= \frac{2k_B T}{4\beta L_0} \sum_q \frac{1}{q^2} e^{iq(y-y')} \end{aligned}$$

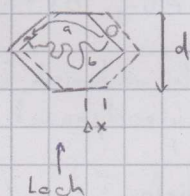
$$\frac{1}{L_0} \sum_q \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle (x(y) - x(y'))^2 \rangle &= \frac{k_B T}{2\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{q^2} (1 - \cos(q(y-y'))) dq \\ &= \frac{k_B T}{\beta} |y-y'| \end{aligned}$$

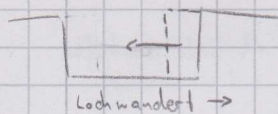


wie einzelnes Atom

Insel diffusion



Loch



$$d S_x \cdot n_t = \sqrt{N(st)}$$

Dichte der Atome

Anzahl der bewegten Atome

Schwerpunkt der Insel bewegt sich prop. zur Wurzel der bewegten Teilchen

$$N(st) = N_0 \frac{st}{\tau}$$

N_0 : Zahl der Teilchen auf dem Weg

τ : Zeit für die Wegstrecke

$$S_x^2 = \frac{N(st)}{(dn_t)^2} = \frac{N_0 st}{\tau d^2 n_t^2}$$

Dichte der Adatome an der Stufenkante

a: Randdiffusion

$$N_0 \propto j_{st} \cdot d$$

← Länge der Stufe

b: Terrassendiffusion

$$N_0 \propto j_t d^2$$

← Fläche der Terrasse

Dichte der Adatome auf der Terrasse

$\Delta x = d$ (von einer Seite zur anderen Seite)

$$\langle \Delta x^2 \rangle \propto D_{st} t$$

$$a: \tau \propto \frac{d^2}{D_{st}}$$

D_{st} : Diffusionskonst. für Diff entlang Stufe

$$b: \tau \propto \frac{d^2}{D_t}$$

D_t :

auf Terrasse

$$\Rightarrow a: S_x^2 \propto \frac{j_{st} d}{d^2 n_t^2} \frac{D_{st}}{d^2} st \propto \frac{1}{d^3}$$

$$b: S_x^2 \propto \frac{j_t d^2}{d^2 n_t^2} \frac{D_t}{d^2} st \propto \frac{1}{d^2}$$

Gibbs - Thomson - Beziehung

$$\text{Dampfdruck: } p(r) = p(\infty) e^{-\frac{\gamma}{(n_t r k_B T)}}$$

Stufenenergie

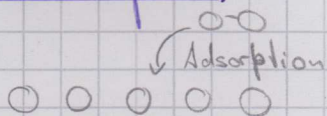
Krümmungsradius

Ostwaldt reifung: kleine Teilchen schrumpfen, große wachsen

↑ höherer Dampfdruck

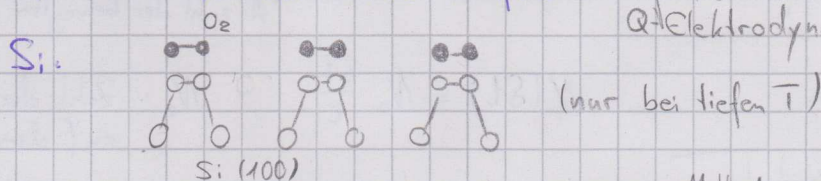
V. Oberflächenchemie

V.1 Adsorption

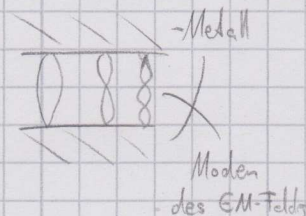


- **Physisorption**: Adsorption ohne chemische Reaktion
(Adsorptionsenergie typischerweise $< 0,5 \text{ eV}$, oft

nur über van-der-Waals Kräfte $\leftarrow$ quantenmechanisch aus Q-Elektrodynamik



Beispiele: $\text{Ar/Cu}(111)$, $^3\text{He/C}$ $\leftarrow$ Methode um tiefe T zu erzeugen

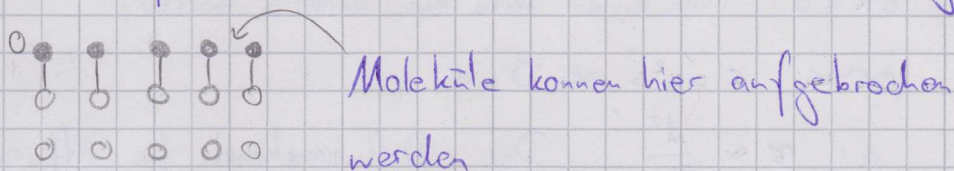


- **Kondensation**

Physisorption von mehreren S dickeren Schichten

$$T_{\text{Physisorption}} > T_{\text{Kondensation}}$$

- **Chemisorption**: hier entsteht eine chemische Bindung $E > 0,5 \text{ eV}$



Bsp.: $\text{O}_2 / \text{Pt}(111)$

$\text{CO} / \text{Ni}(111)$

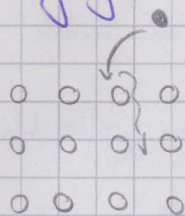
$T < 300 \text{ K} \rightarrow$ Physisorption

$T \geq 300 \text{ K} \rightarrow$ Chemisorption $\text{O} / \text{Pt}(111)$

$\text{C} / \text{Ni}(111)$

$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} / \text{Ni}(111)$

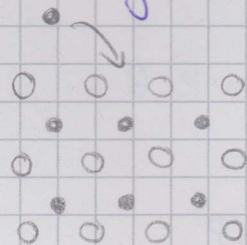
- **Segregation**: Adsorption gefolgt von einer Diffusion in die Tiefe



Bsp.: H_2 in Pd: spaltet an der OT auf in 2H, H diffundiert in Pd

$\rightarrow$ Wasserstofftank: Pd speichert bis zu 2H pro Pd-Atom

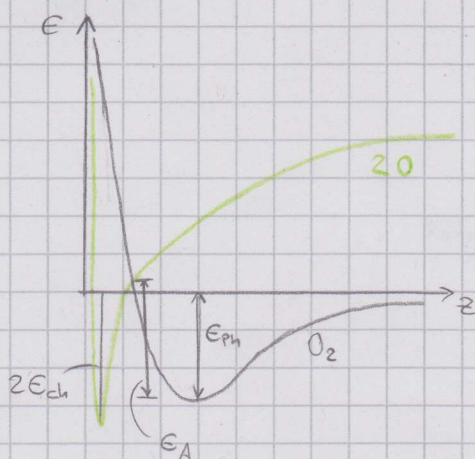
• Verbindungsbildung



Bsp.: Oxidation von Aluminium

Adsorptionskinetik

$O_2 / Pt(111)$



E_{ph} - Physisorptionsenergie
 E_A - Aktivierungsenergie
 E_{ch} - Chemisorptionsenergie

1. Haftkoeffizient von O_2 muss kleiner sein als 1

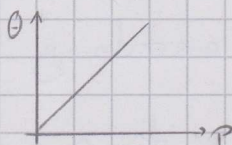
$$S = e^{-E_A/k_B T} / e^{-E_{ph}/k_B T} < 1$$

IV.2 Adsorptionsthermen

Relation der Bedeckung θ und dem Gasdruck P

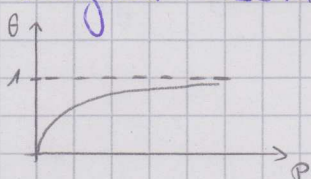
• Henry-Isotherme

$$\theta = \kappa P, \quad \kappa: \text{Haftkoeffizient}$$



gilt oft für $\theta \ll 1$

• Langmuir-Isotherme



lokale Adsorption, keine WW zwischen Adsorbaten, jeder Platz nur einfach besetzbar

$$\frac{d\theta}{dt} = \kappa (1 - \theta) \cdot P \quad \text{Adsorption}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k' \theta \quad \text{Desorption}$$

Gleichgewicht: $K(1-\theta)P = k' \theta$

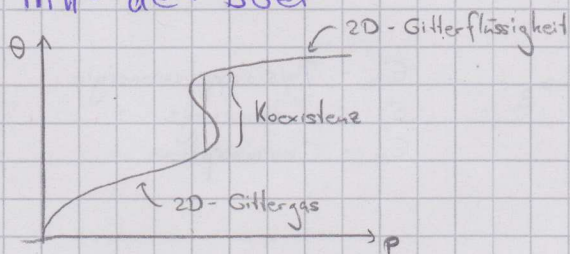
$$\Rightarrow \theta = \frac{kP}{k' + kP}$$

$$\theta \ll 1 \Rightarrow \theta \propto P$$

• Brunauer - Emmett - Teller

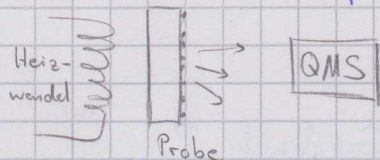


• Hill - de - Boer



V.3 Desorption

Thermische Desorptionsspektroskopie



$$T(t) = T_0 + \alpha t$$

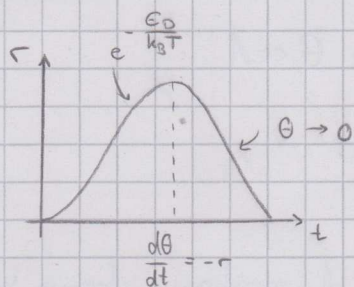
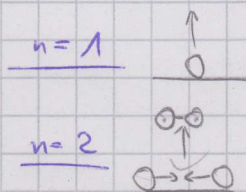
Desorptionsrate: $r = \theta^n \nu_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$

θ = Bedeckung

ν_0 = Versuchsfrequenz

E_D = Desorptionsbarriere

n = Desorptionsordnung



Maximum bei $\frac{dr}{dt} = 0$

$$\Rightarrow \frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$$

$$n=1 \quad r=2$$

$$\frac{d^2 \theta}{dt^2} = - \frac{d}{dt} \left(\theta^2(t) v_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \right) = 0$$

$$\rightarrow -v_0 \left(\left(\frac{d}{dt} \theta^2(t) \right) e^{-\frac{E_D}{k_B T}} + \theta^2(t) \left(\frac{d}{dt} e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \right) \right) = 0 \quad | : (-v_0)$$

$$-v_0 \cdot 2\theta(t) e^{-\frac{E_D}{k_B T}} + \theta^2(t) e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \left(-E_D \frac{-a k_B}{(k_B(T_0 + aT))^2} \right) = 0$$

$$2\theta \cdot \left(-v_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \right) + \frac{E_D}{(k_B(T_0 + aT))^2} k_B a = 0$$

$$\Rightarrow \frac{E_D a}{k_B T_{\max}^2} = v_0 e^{-E_D/k_B T_{\max}} \cdot 2\theta \Rightarrow \cancel{T_{\max}} \text{ hängt nicht von } \theta \text{ ab}$$

$n=1$: $T_{\max}$ hängt nicht von θ ab

$n=2$: $T_{\max}$ hängt von θ ab: $\theta \uparrow \quad T_{\max} \downarrow$