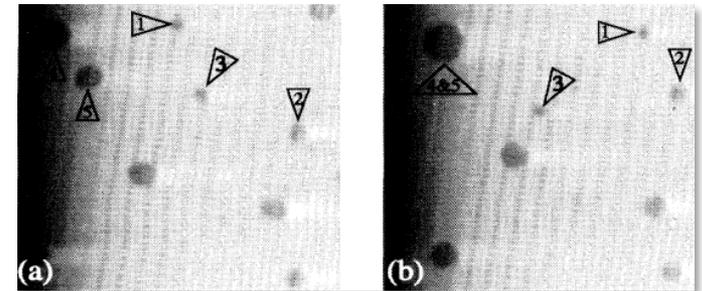
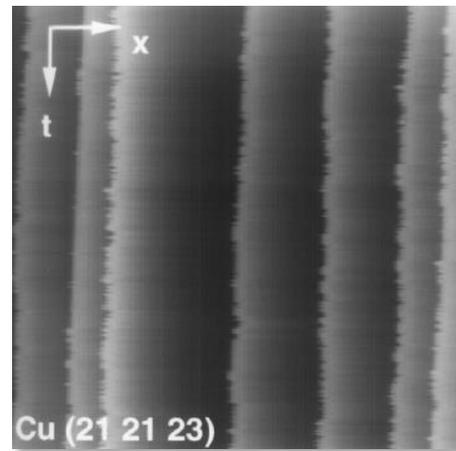
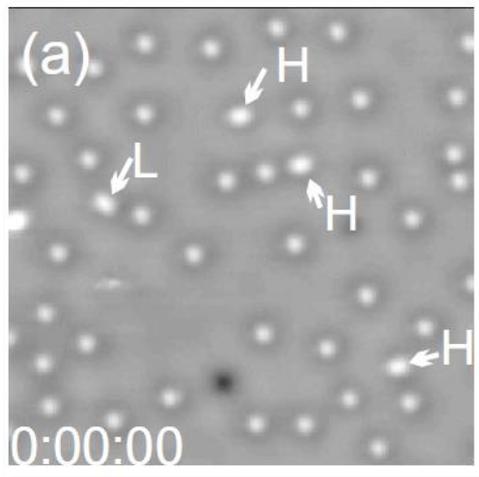


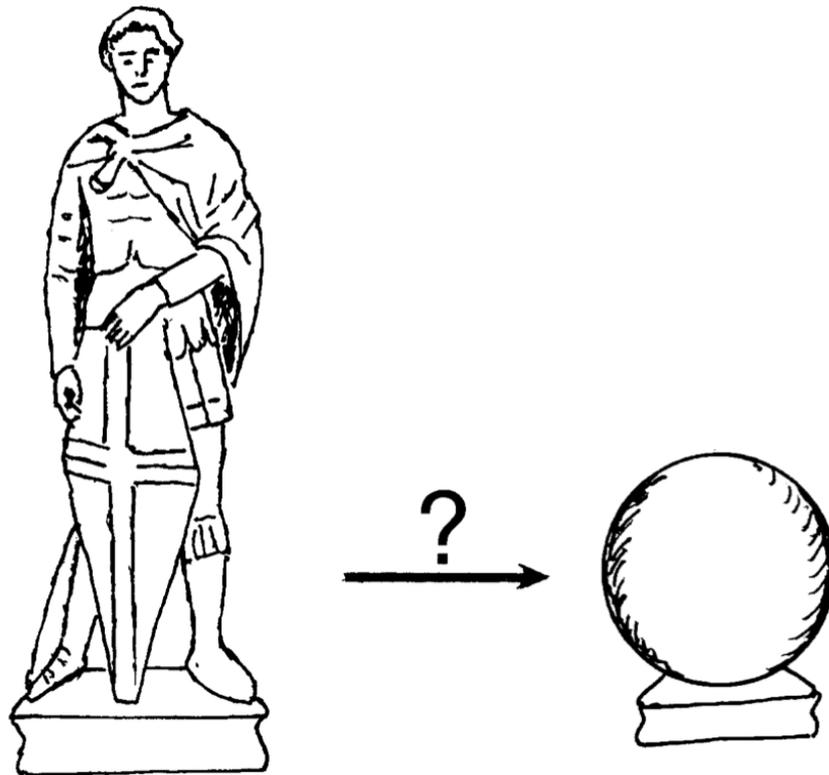
## Vorlesung 15

### 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen



## 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

Welche Prozesse führen zum Grundzustand und wie stabil sind Nanostrukturen?



### Lernziele

- Diffusionsprozesse auf Oberflächen

# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

## Brownsche Bewegung



$p$ : Wahrscheinlichkeit einen Sprung zu machen

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{k_B T}}$$

$t_0, t_1, t_2, \dots, t_N$  mit gleichen Zeitintervalle

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

↑ Zeitschrittindex

$$\Rightarrow R^2 = N \cdot (\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle)$$

$$\hookrightarrow R = \sqrt{N} \cdot r_{\text{rms}} \quad r_{\text{rms}} = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}$$

$$\begin{array}{l} R^2 = 40 \cdot \Delta t \quad 20 \\ = 20 \cdot \Delta t \quad 10 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} R^2 = 40 \cdot \Delta t \\ = 20 \cdot \Delta t \end{array}} \right\} \text{Einstein 1906}$$

Distanz vom Startpunkt

$$R^2 = (\Delta x_1 + \Delta x_2 + \dots + \Delta x_N)^2 + (\Delta y_1 + \Delta y_2 + \dots + \Delta y_N)^2$$

$$= \underbrace{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_N^2}_{\text{positiv}} + 2\Delta x_1 \Delta x_2 + 2\Delta x_1 \Delta x_3 + \dots + \underbrace{\Delta y_1^2 + \Delta y_2^2 + \dots + \Delta y_N^2}_{\text{positiv + negativ}} + 2\Delta y_1 \Delta y_2 + 2\Delta y_1 \Delta y_3 + \dots$$

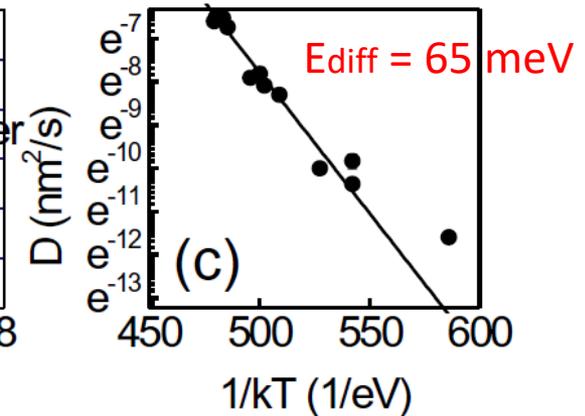
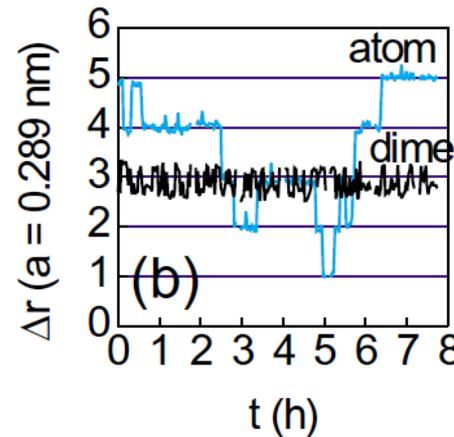
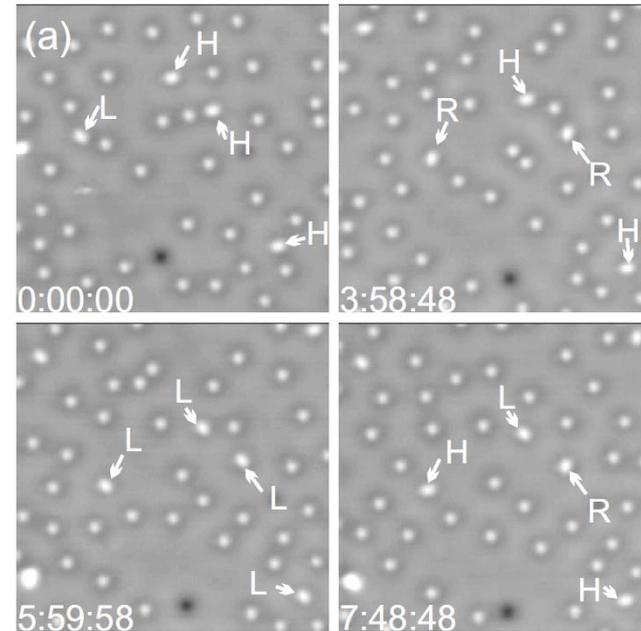
# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

## Stabilität von Atomen und Dimeren

### Adatom-Diffusion

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{kT}\right)$$

- Kupfer Adatome und Addimere auf Ag(111) zwischen 6 und 25 K
- Dimer Rotation überhalb 16 K und Dimer Intercell (out-of-cell) Bewegung überhalb 24 K
- Die Aktivierungsenergie für Adatome: **~65 meV**
- Die Aktivierungsenergie für Dimer Intercell Bewegung: **~73 meV**



Morgenstern et al., Phys. Rev. Lett. 93, 056102 (2004)

## 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

### Stabilität von Stufen

- schnelle Diffusion entlang der Stufen und auf der Terrasse → Fluktuation der Stufenposition

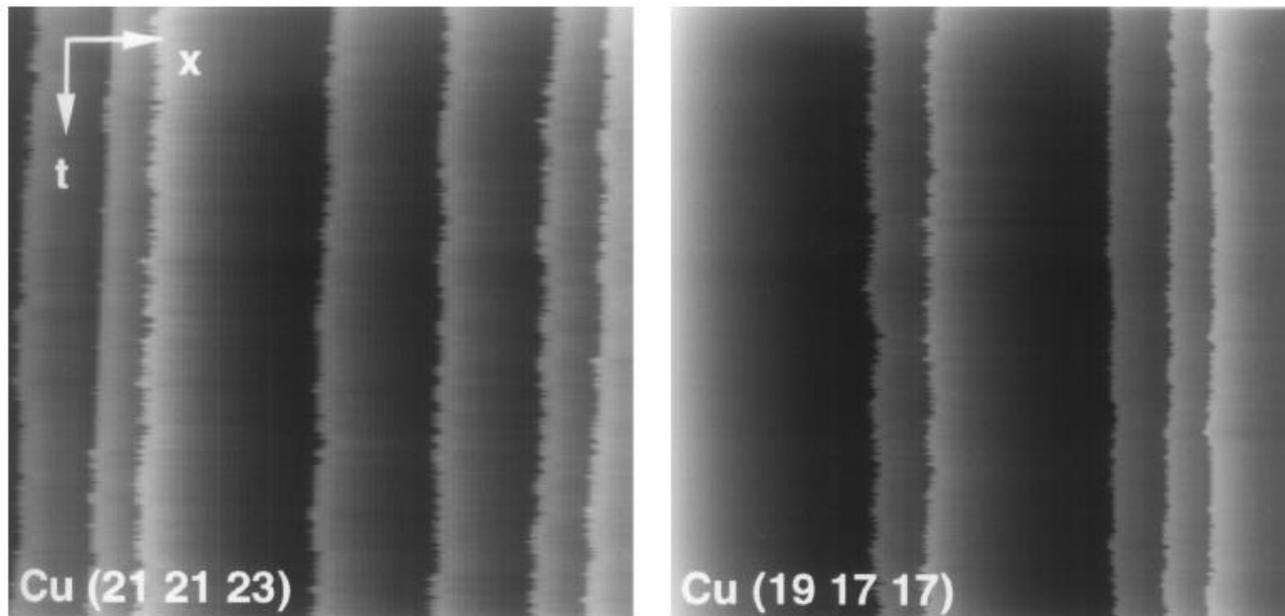


Fig. 1. Time images of Cu (21 21 23) and (19 17 17) at 310 K. The total time for each image is 45 s and the scan width is 194 nm.

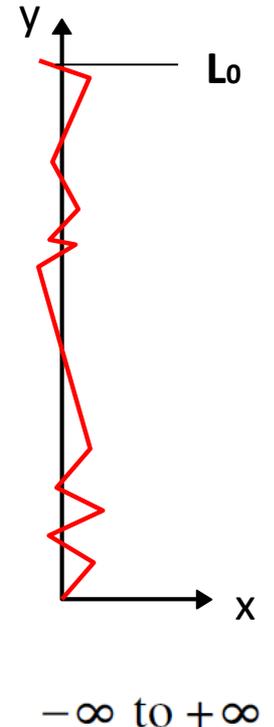
# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

Stufenspannung

$$\Delta E = \tilde{\beta} \left( \int_0^{L_0} ds - L_0 \right) \cong \tilde{\beta} \int_0^{L_0} \left( \frac{dx}{dy} \right)^2 dy ,$$

- Fourier-Zerlegung:  $x(y) = \frac{1}{\sqrt{L_0}} \sum_q \eta_q e^{iqy}$   
Amplitude

Wellenvektor  
 $q = 2\pi n/L_0$



- Im Equilibrium trägt jede Mode  $\mathbf{q}$  die Energie:  $k_B T/2$ .

## 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

- Einsetzen und Fouriermagie (Ibach S. 196)....

➔ 
$$\Delta E = \frac{1}{2} \tilde{\beta} \sum_q |\eta_q|^2 q^2$$

**Korrelationsfunktion:**

$$G(y, y') = \left\langle (x(y) - x(y'))^2 \right\rangle = 2 \left\langle (x(y))^2 \right\rangle - 2 \left\langle x(y)x(y') \right\rangle$$

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

$$\begin{aligned} 2 \left\langle x(y)x(y') \right\rangle &= \frac{2}{L_0} \left\langle \sum_{qq'} \eta_q e^{iqy} \eta_{-q'} e^{-iq'y'} \right\rangle \\ &\equiv \frac{2}{L_0} \left\langle \sum_{qq'} \eta_q \eta_{-q'} e^{i(q-q')y} e^{iq'(y-y')} \right\rangle \end{aligned}$$

# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

- Nach mehr Rechnungen:

$$\langle (x(y) - x(y'))^2 \rangle = \frac{k_B T}{\tilde{\beta}} |y - y'|$$

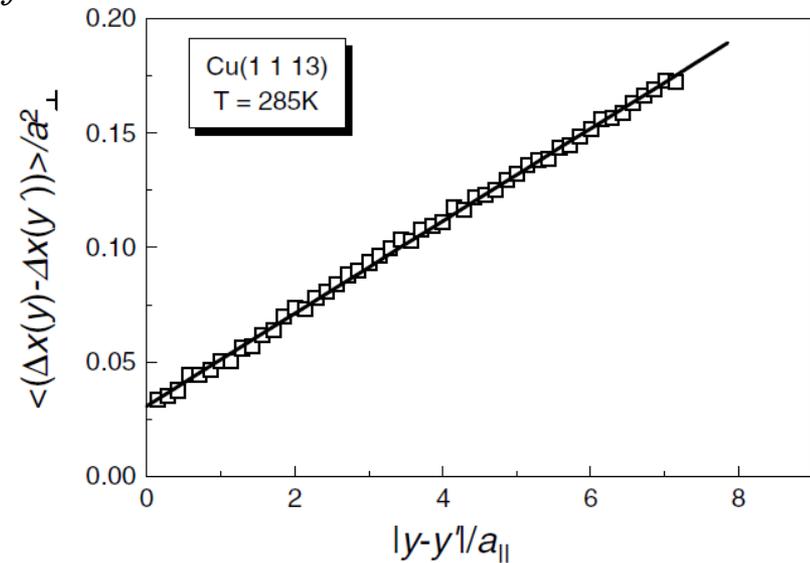
*Diffusivität der Stufe*

- An jeder Atomposition gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit  $P_k$  für eine Kinke in positiver oder negativer Richtung.

- Die Wahrscheinlichkeit eine Kinke von einer Atomlängeneinheit  $a_{\perp}$  zu finden ist

$$P_k = 2 e^{-\frac{\epsilon_k}{k_B T}}$$

Kink Energie



$$\langle (x(y) - x(y'))^2 \rangle / a_{\perp}^2 = P_k |y - y'| / a_{\parallel}$$

$$\tilde{\beta} = \frac{k_B T a_{\parallel}}{2 a_{\perp}^2} e^{\frac{\epsilon_k}{k_B T}}$$

# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

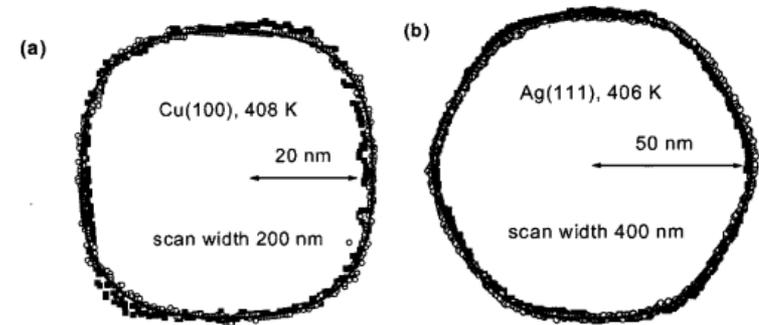
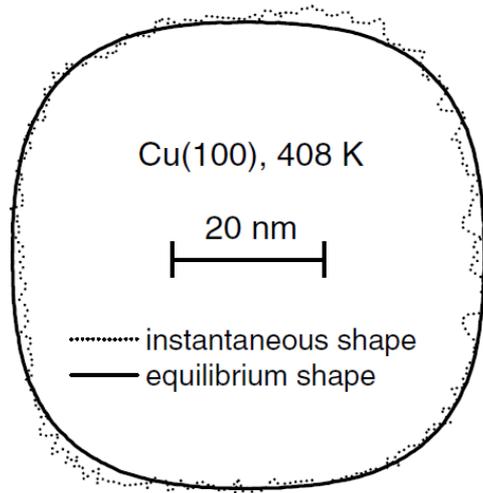


FIG. 3. Mean island shapes (full lines) and individual shapes (circles and squares) of Cu(100) and Ag(111). The individual shapes are taken from image Nos. 10 and 50 in the two series which corresponds to a time difference of 2400 s.

**Table 4.2.** Step line tensions obtained from island shape fluctuations.

Surface	$\beta$	comment	reference
Cu(100)	$220 \pm 11$ meV/atom	UHV	[4.38]
Cu(111)	$256 \pm 22$ meV/atom	UHV	[4.38]
Ag(111)	$233 \pm 13$ meV/atom	UHV	[4.38]
Au(100)	$170 +80/-17$ meV/atom	UHV	[4.41]
Au(100)	40-60 meV/atom	in 0.05M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[4.42]
TiN(111)	$210 \pm 40 / 290 \pm 60$ meV/Å	strong anisotropy	[4.43]

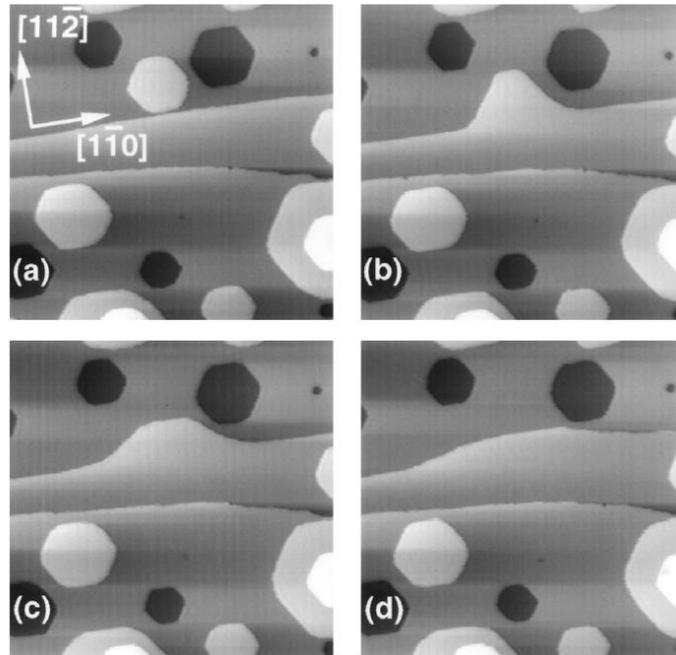
<https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.64.085416>

Ibach, S. 202

## 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

### Stabilität von Inseln

- Stufen fluktuieren
  - Auch Inseln sind Stufen (geschlossene Stufen)
- wir erwarten Diffusion von Inseln: Inseldiffusion (auch von Leerstellen-Inseln)

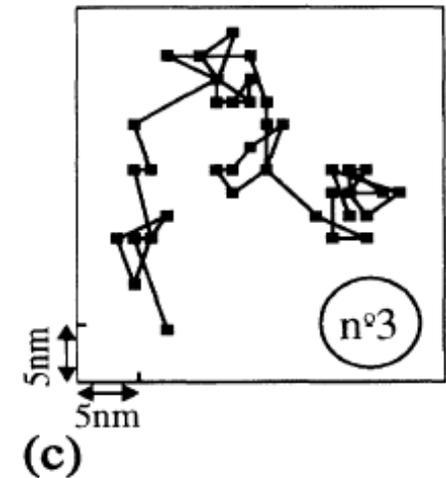
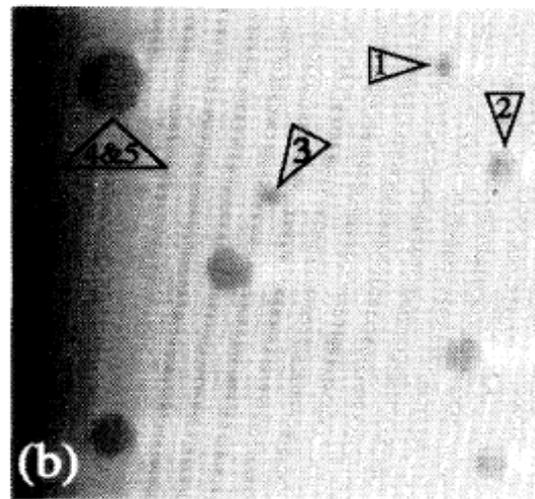
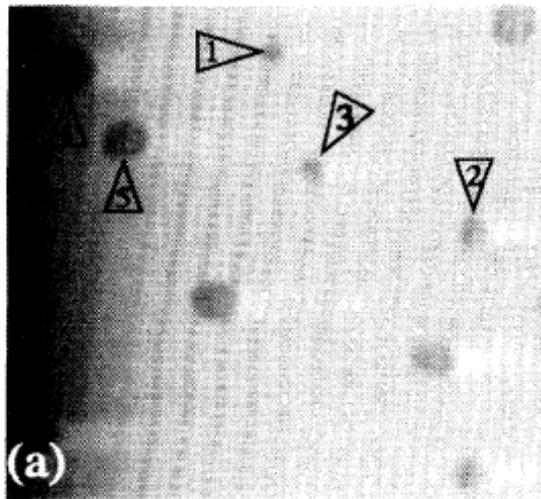


Giesen, M., & Icking-Konert, G. S  
*Surface science*, 412, 645-656. (1998).

## 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

### Inselldiffusion

- Stufen fluktuieren
  - Auch Inseln sind Stufen (geschlossene Stufen)
- wir erwarten Diffusion von Inseln: Inselldiffusion (auch von Leerstellen-Inseln)



Morgenstern, K., et al. *Physical review letters*, 74(11), 2058. 1995

# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

- Bewegung der Insel kommt durch Diffusion von einzelnen Atomen zu Stande

Ansatz:

$$d\delta x n_s = \sqrt{N(t)}$$

Atomdichte auf der Terrasse

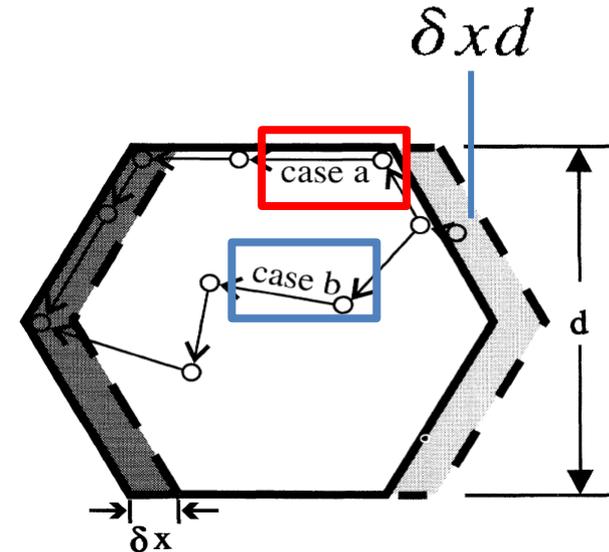
Anzahl der bewegten Atome

$$N(t) = N_0 t / \tau$$

Zahl der Atome, die zu jedem Zeitpunkt auf dem Weg sind

Zeit, die ein Atom für den Weg braucht

$$\rightarrow \delta x^2 = \frac{N(t)}{(dn_s)^2} = \frac{N_0 t}{n_s^2 d^2 \tau}$$



# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

## a) Randdiffusion:

$$N_0 \propto \rho_{st} d$$

Anzahldichte der Stufenadatome

$$\tau \propto d^2 / D_{st}$$

Diffusivität der Randdiffusion

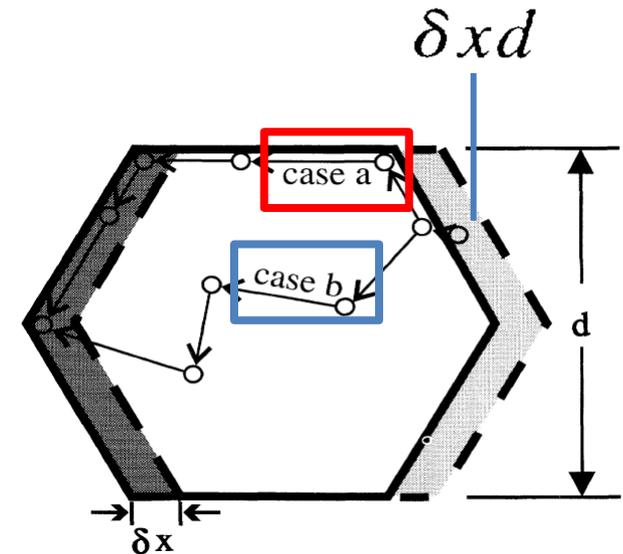
## b) Terrassendiffusion:

$$N_0 \propto \rho_s d^2$$

Anzahldichte der Adatome auf der Terasse

$$\tau \propto d^2 / \hat{D}_s$$

Diffusivität der Terrassendiffusion



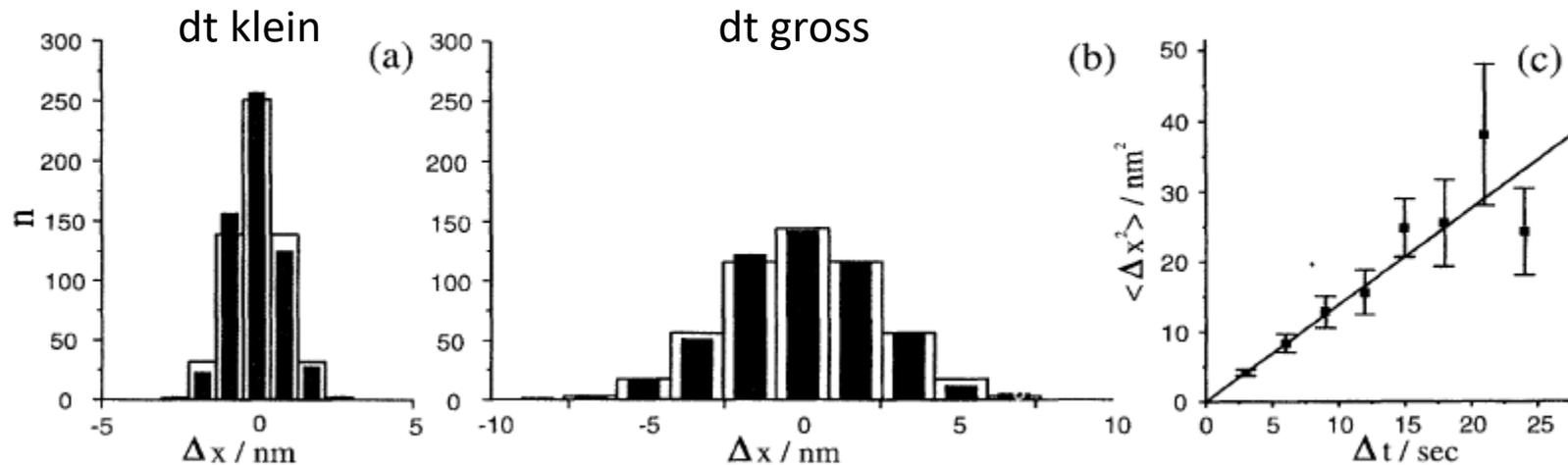
# 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

## a) Randidfusion:

$$\delta x^2 \propto \frac{D_{st} \rho_{st}}{d^3} t \quad \propto \quad \langle (\Delta x)^2 \rangle = 2Dt$$

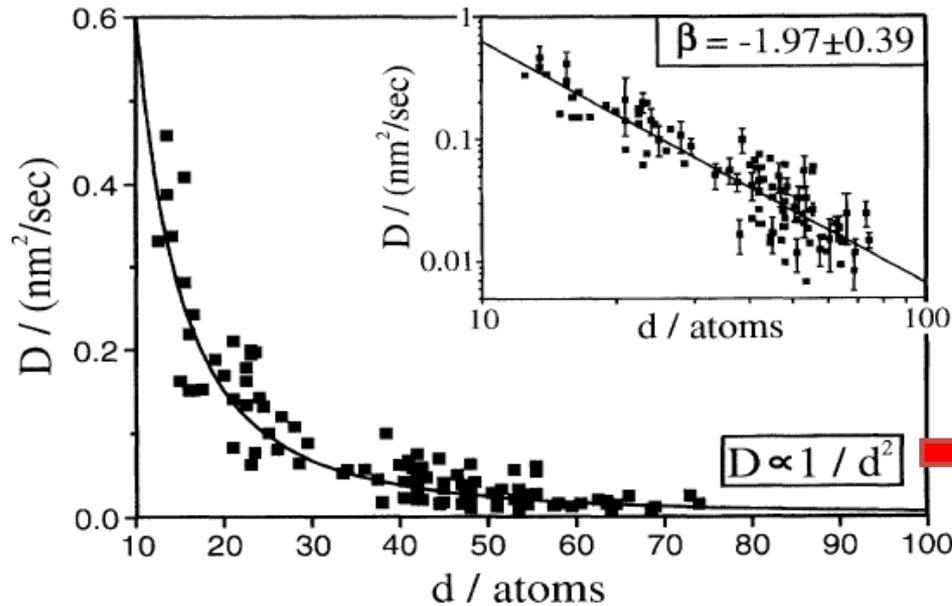
## b) Terrassendiffusion:

$$\delta x^2 \propto \frac{D_s \rho_s}{d^2} t$$



Morgenstern, K., et al. *Physical review letters*, 74(11), 2058. 1995

## 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen



b) Terrassendiffusion:

$$\delta x^2 \propto \frac{D_s \rho_s}{d^2} t$$

FIG. 4. Diffusion coefficient  $D$  as a function of island size. Each data point is calculated from the mean square displacement of at least 80 values. The inset shows the same data as a log-log plot for the determination of the exponent  $\beta$ . Some error bars indicate the statistical error.

## 4.6 Thermische Stabilität von Nanostrukturen

### Literatur

Adatomdiffusion: Morgenstern et al., Phys. Rev. Lett. 93, 056102 (2004)

Stufenfluktuation Ibach S. 195-201

Inseldiffusion: Morgenstern et al., Phys. Rev. Lett. 74, 11 (1995)

Diffusion Ibach S. 491-497