

Repetition Scanning Tunneling Microscopy

- STM Abbildung als gefaltete Zustände von Spitze Probe und Transferfunktion
- STM zum Studium der Diffusion (vgl. FIM)
- STM Manipulationsmoden

Weiter:

- Wie lernen wir etwas aus den STM / STS Daten?
- Daten fuer Exkursion?



Microscopes

For the visualisation of millimeter to nanometer structures



Light Microscope

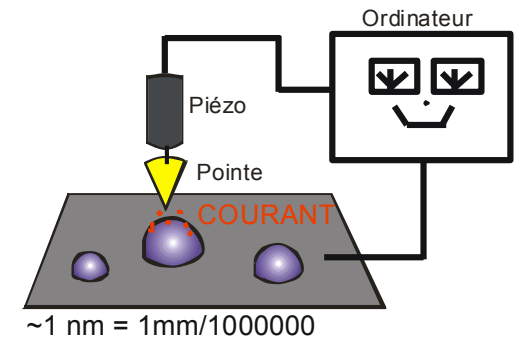
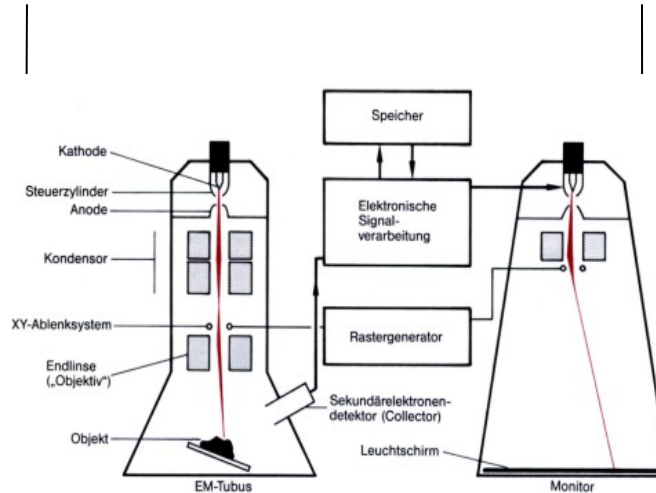
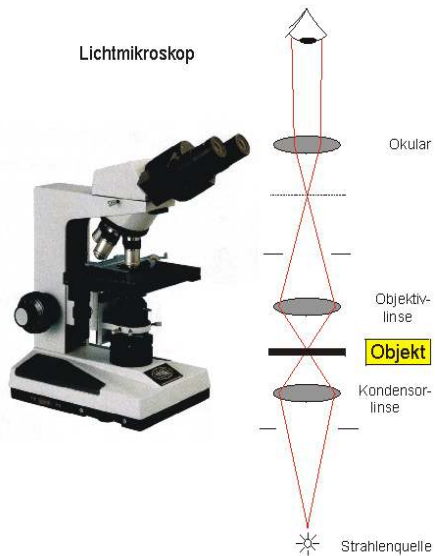
Electron Microscope (SEM)

Scanning Probe Microscope (SPM)

since about 1750

since about 1955

since about 1981



geometric optics
resolution about 500 nm
Light-Intensity contrast

e-beam raster-scan
resolution 5 nm
secondary electron counting
projection image

Local probe piezo-scan
resolution 0.1 nm
3D map of surface



Oberflaechensensitivitaet / Aufloesung:



Fernfeld

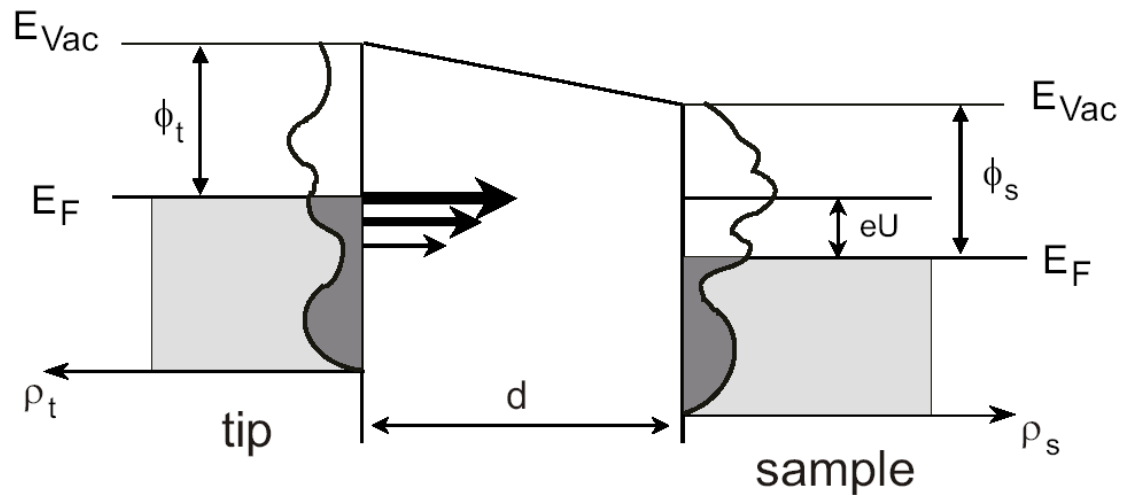
- Aufloesung durch de Broglie begrenzt
- Elektronen
 - 10eV $\sim 3.9 \text{ \AA}$
 - 1keV $\sim 0.39 \text{ \AA}$
 - 10keV $\sim 0.12 \text{ \AA}$
- Ionen / Atome (Bsp C)
 $0.083 \text{ \AA} / \text{SQRT}(E(\text{eV}))$
- Photonen
 hc / E

rot 622 – 780 nm
blau 455 – 492 nm
violett 390 – 455 nm
UV 300 – 0.3 mju
X < 300

Nahfeld

- Aufloesung nicht Wellenlaengenbegrenzt
- Haengt vom Abbildungsmechanismus ab
- Bsp: Evaneszentes Feld
 $\sim ik$
→ exponentieller Abfall

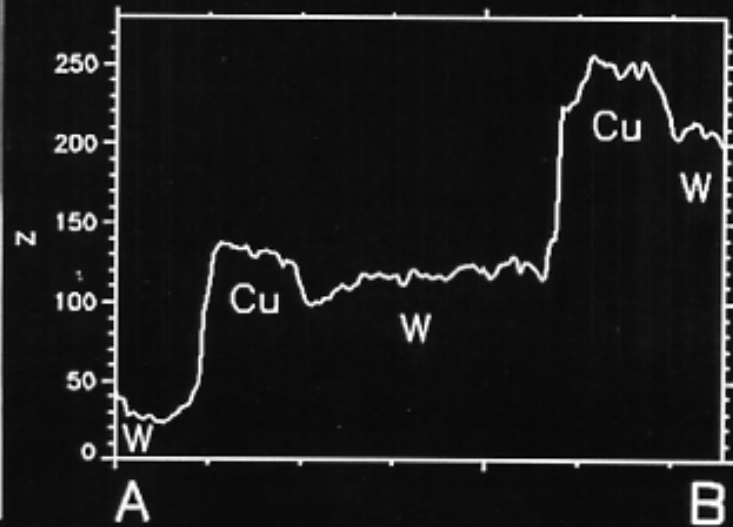
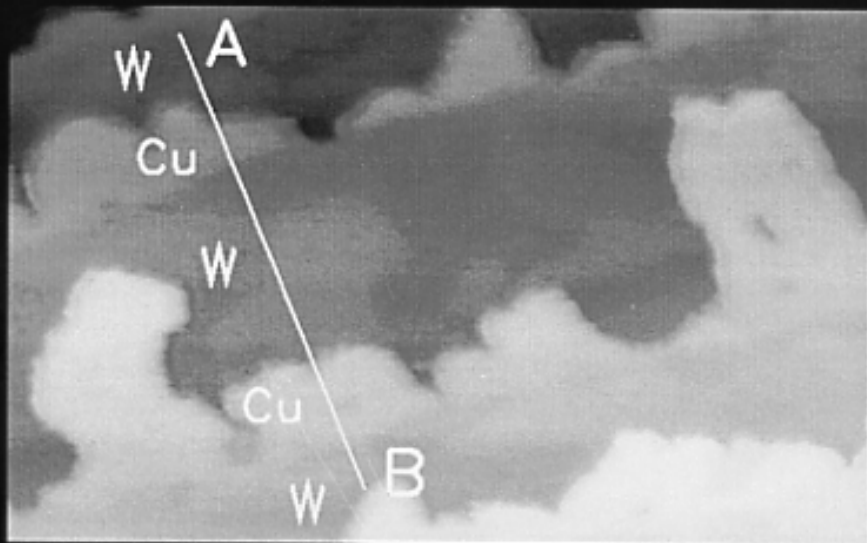
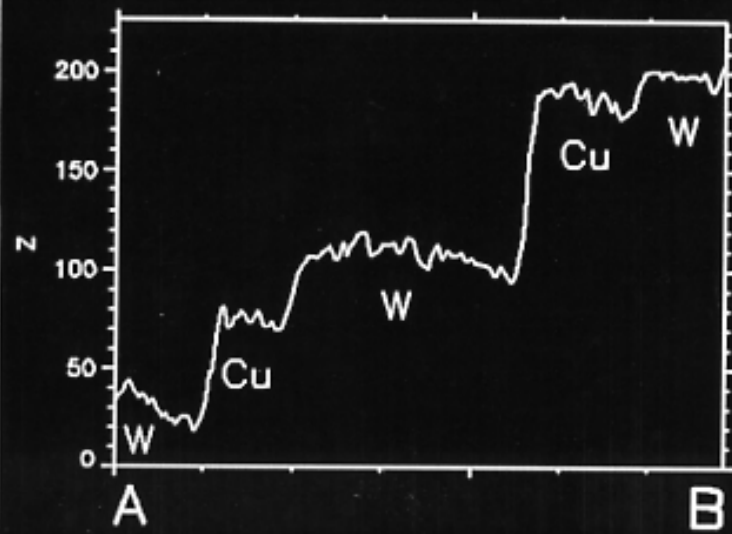
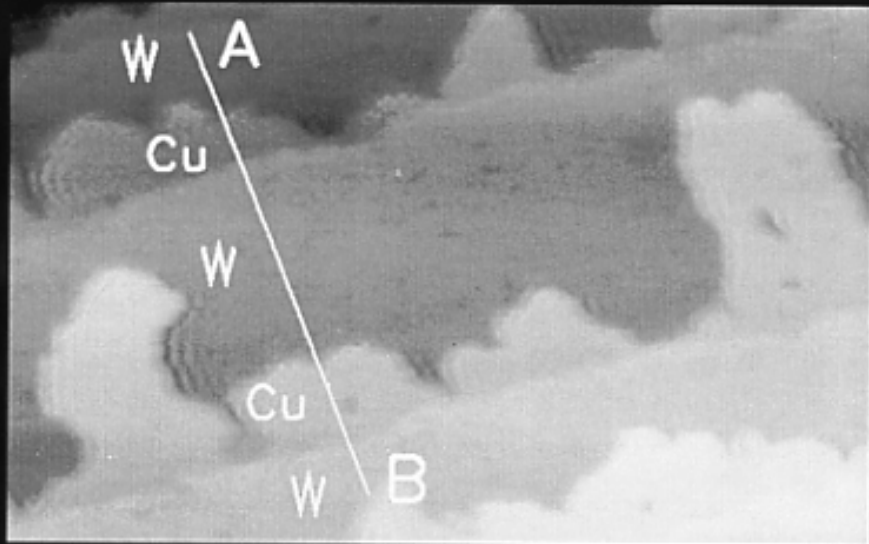
Scanning Tunneling Current



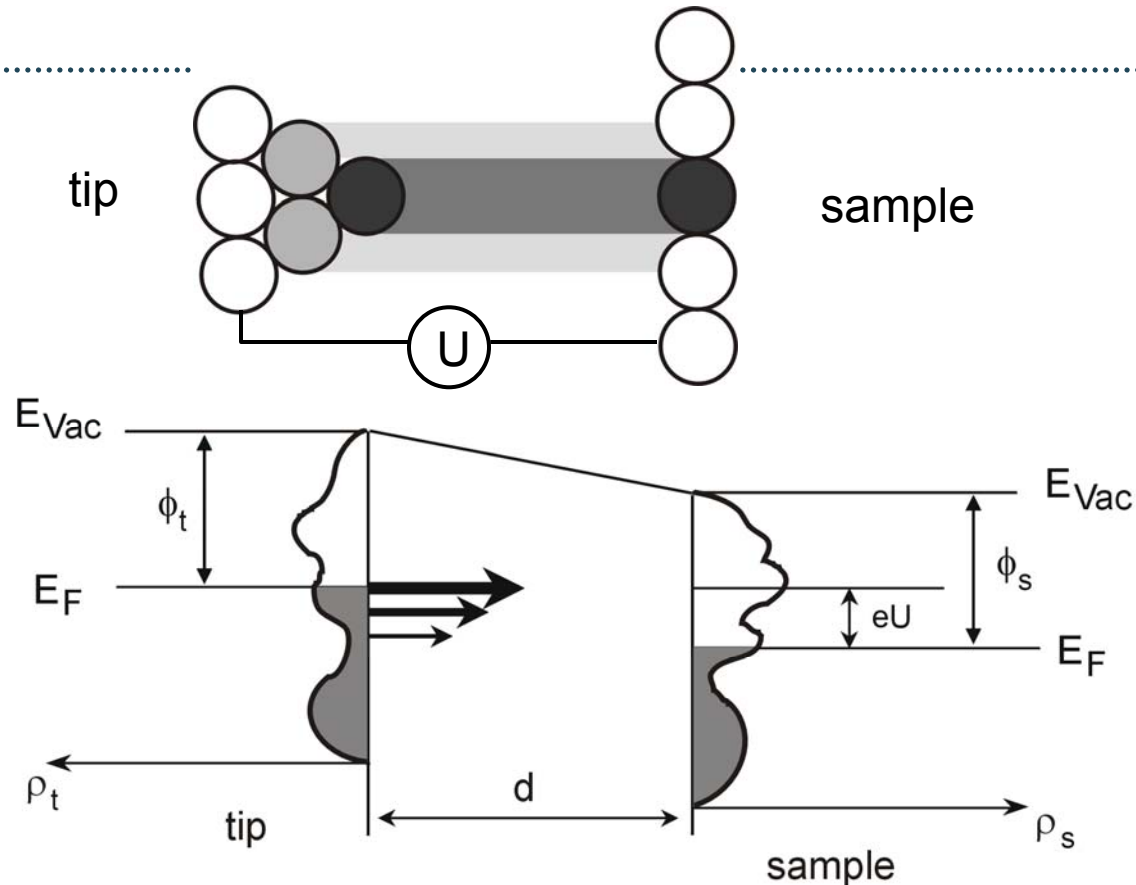
Bardeen approximation PRL 6, **57** (1961)

$$I \propto \int_0^{eU} \rho_s(E) \rho_t(\pm eU \mp E) T(E, eU) dE$$

$$T(E, eU) = \exp \left(-\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_t}{2} + \frac{eU}{2} - E} \right)$$



Scanning Tunneling Microscopy



Tunneling current: $I_{tunnel} \sim U \rho_t \rho_{s(x,y)} e^{-const d}$ (Tersoff and Hamann)

=> sensitivity to local electronic structure of the sample

Chemical Sensitivity in STM: surface states vs image states

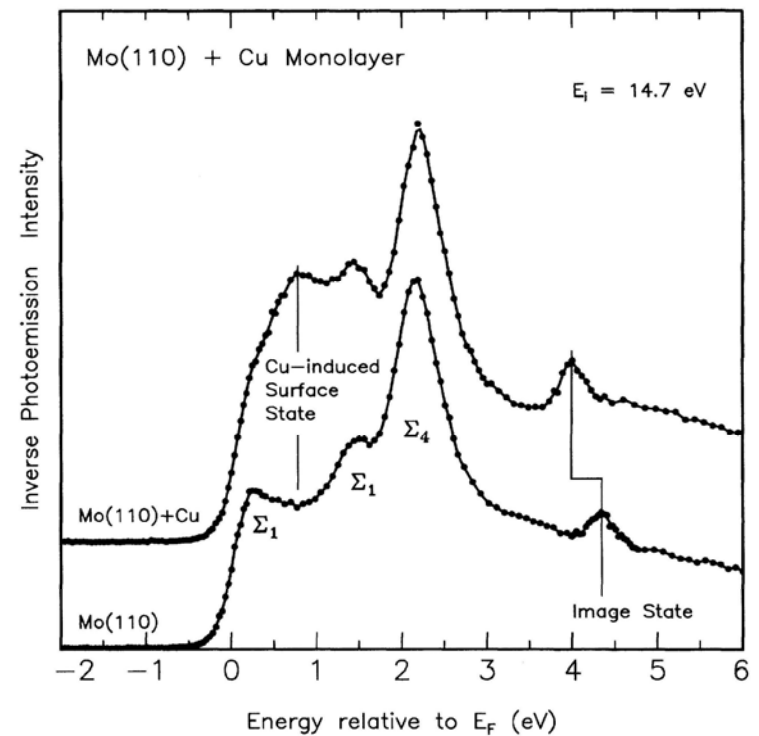
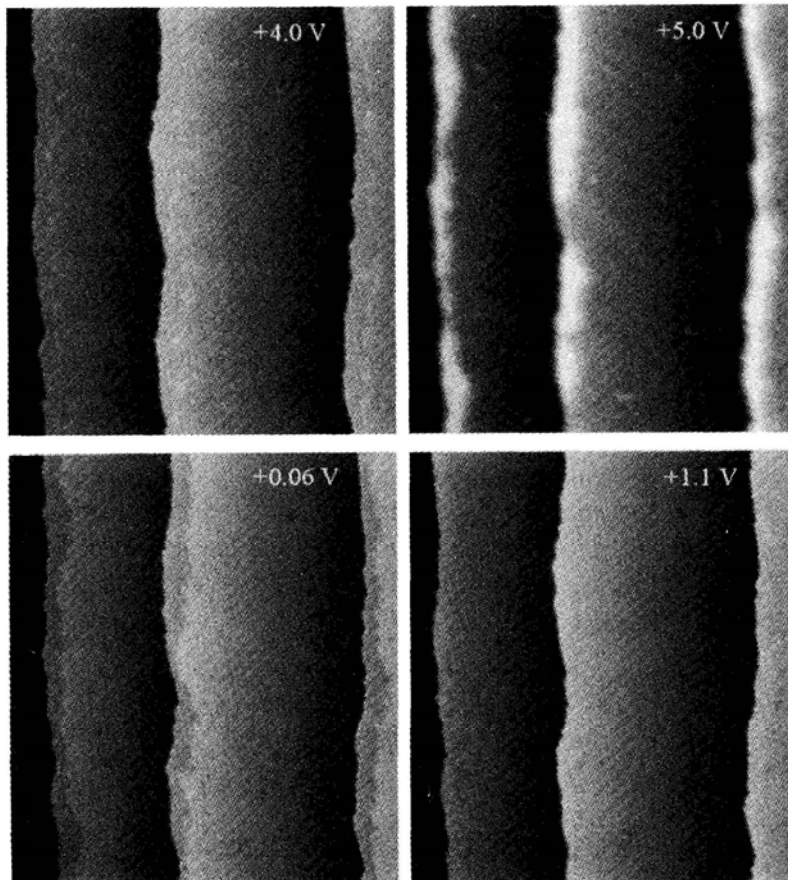
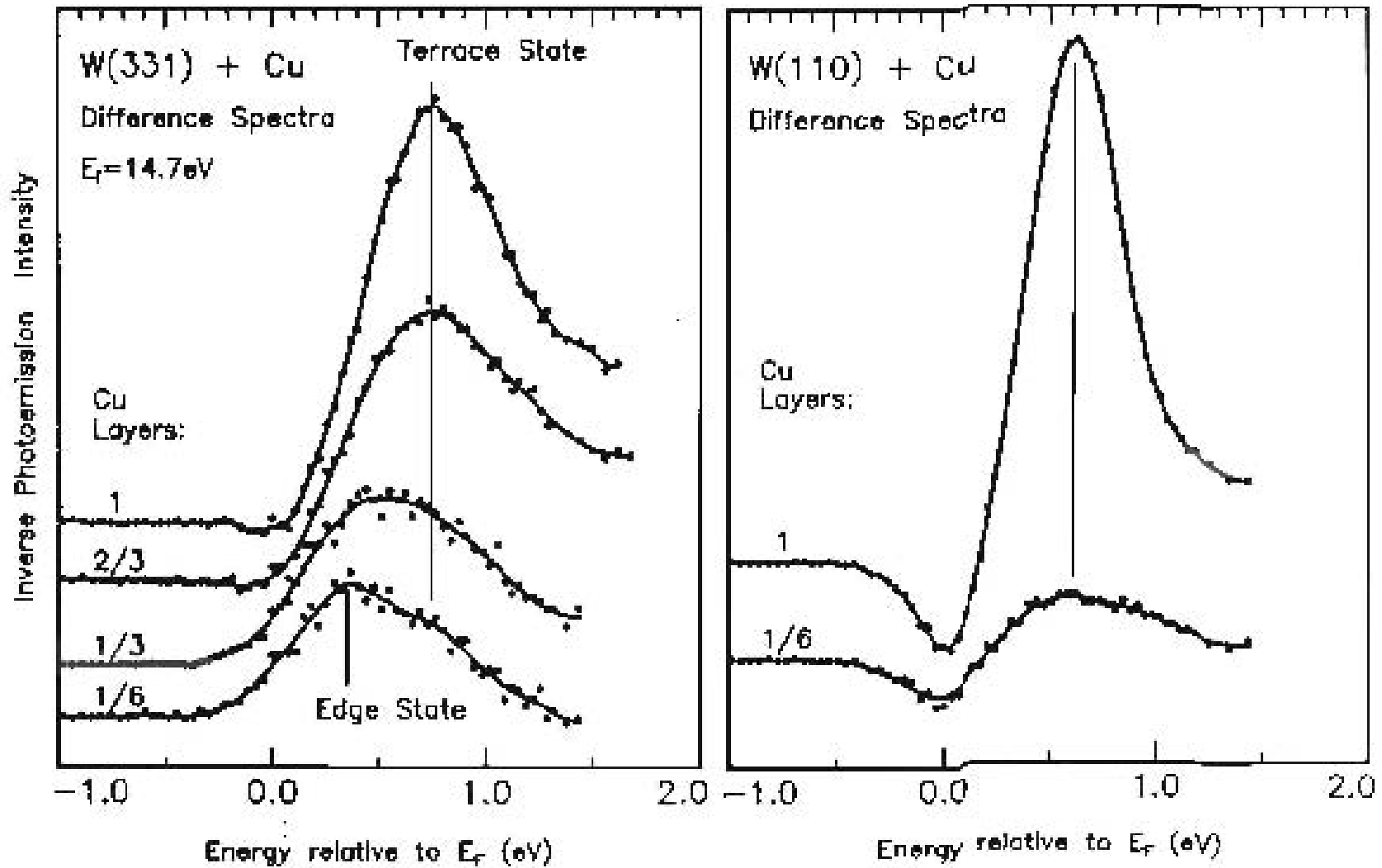


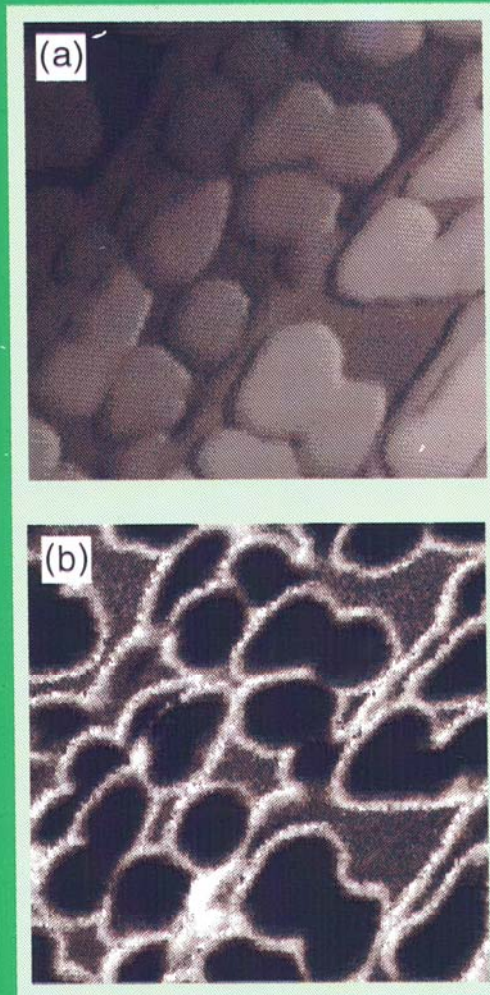
Image State Contrast \gg Surface State Contrast

Stufenzustände und Oberflächenzustände auf W(331)



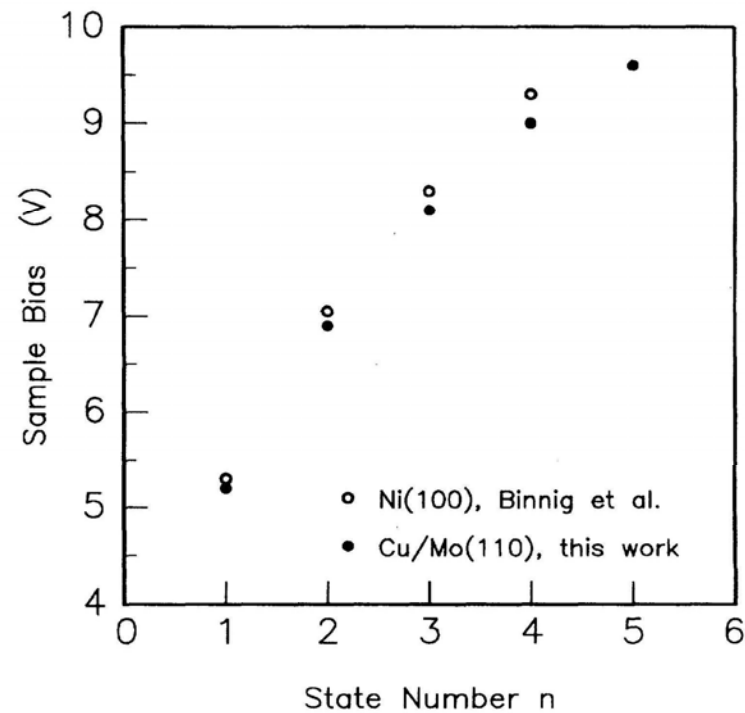
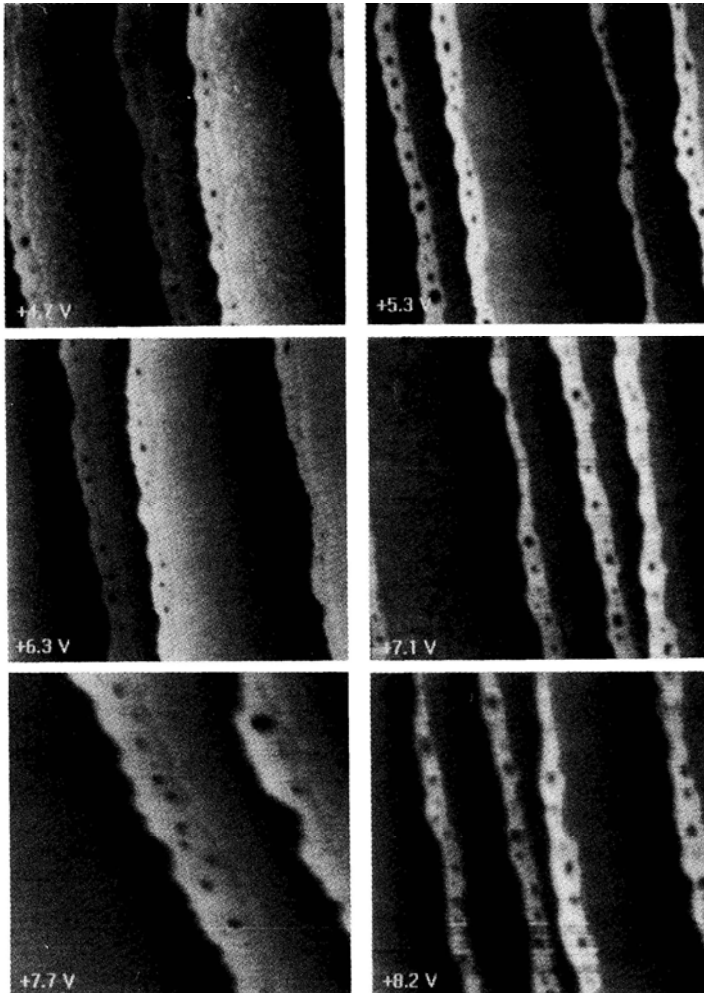
Chemical Information from SPM / Spectroscopy

**Spectroscopic Changes at the Edge
of Fe Islands on W(110)**



- (a) From Bode et al., Phys. Rev. B 54, R 8385 (1996);
(b) From Wiesendanger et al., J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1161 (1996).

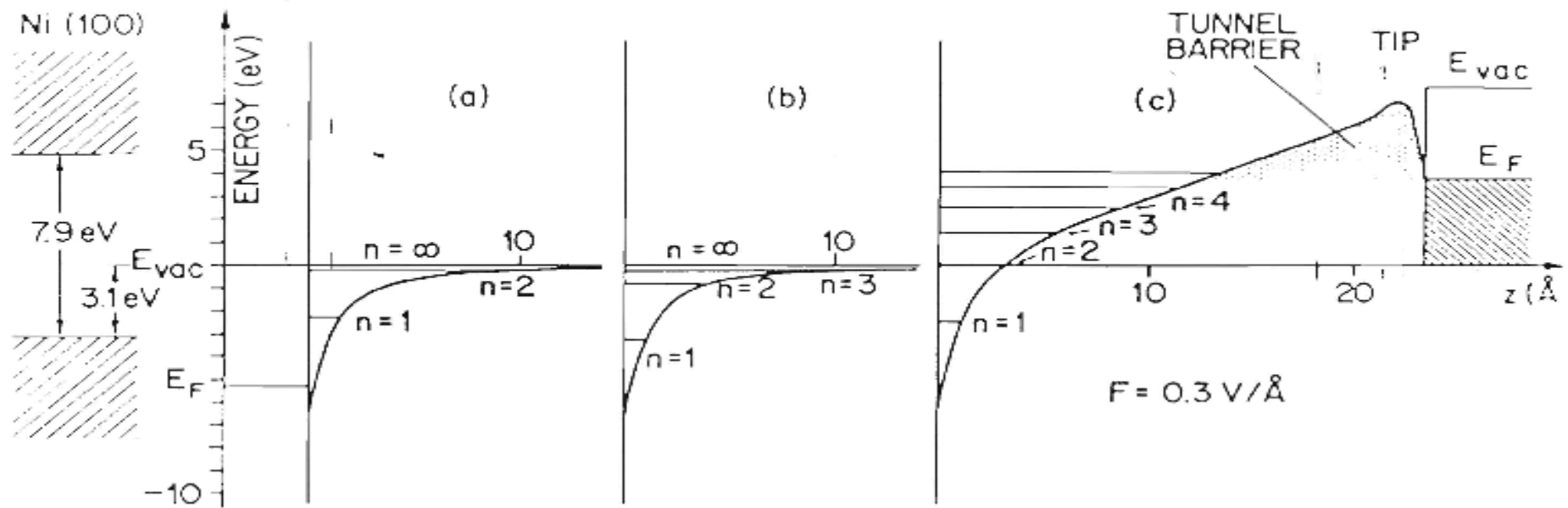
Chemical Sensitivity in STM: surface states vs image states



Periodic Contrast Change in U_{gap} : Image Resonant Enhancement !

T. Jung et al. Phys. Rev. Lett. 74, 1641 (1995)

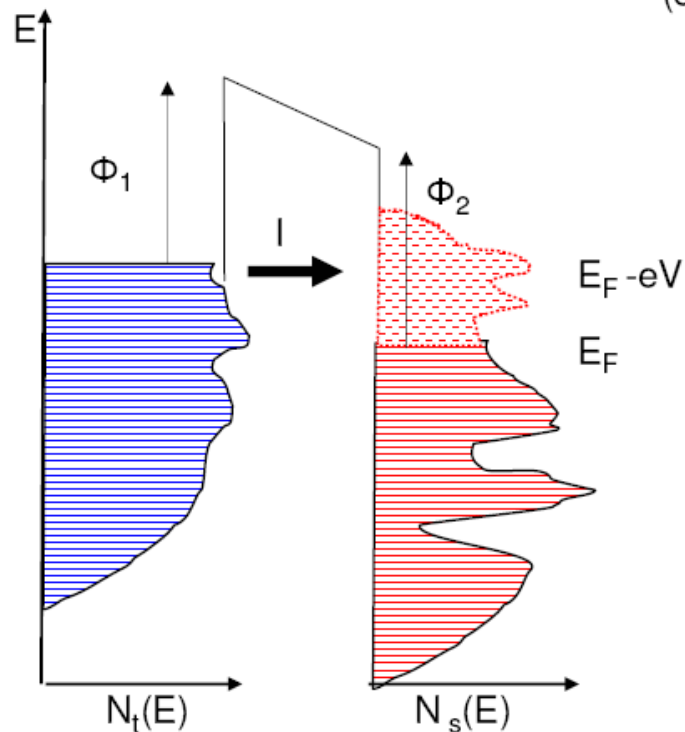
Bildladungspotential ueber leitender Oberflaeche



- a) idealer Leiter
- b) hohe Stufendichte
- c) Potentialverschiebung im STM

Voltage dependence of tunneling current

By changing the voltage, the density of states can be recorded as function of the voltage (e.g., band structure of semiconductors)



$$I \propto \int_0^{eV} N_1(E) N_2(E - eV) T(E, V) dE$$

where N_1 N_2 are the densities of states at the Fermi niveau and $T(E, V)$ the transmission probability.

$$T(E, V) = \exp \left\{ -2s \left[\phi - E + \frac{eV}{2} \right]^{1/2} \right\}$$

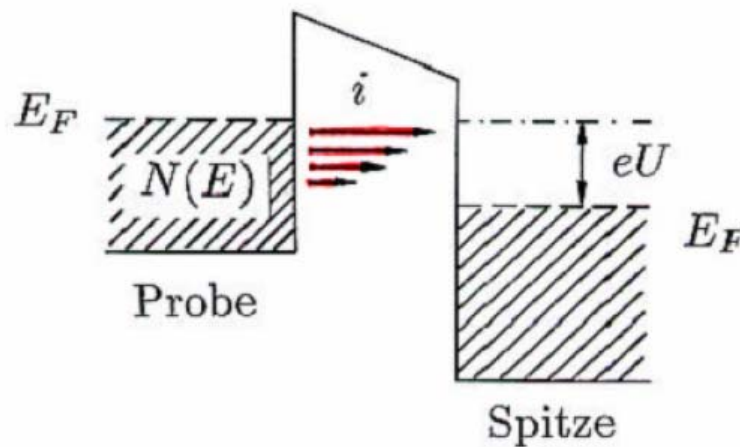
The contribution of the states to the tunneling process decays exponentially with their energetic distance to the Fermi niveau. Core levels do not contribute at all.

Spektroskopie

Spektroskopie

Lokale Messung der I/U -Charakteristik bei $x, y, z = const$ (R.J. Hamers, R.M. Tromp and J.E. Demuth, Phys. Rev. Lett. 56, 1972 (1986))

Information über lokale elektronische Zustandsdichten $N(E)$ enthalten in



$$I/U$$

$$dI/dU$$

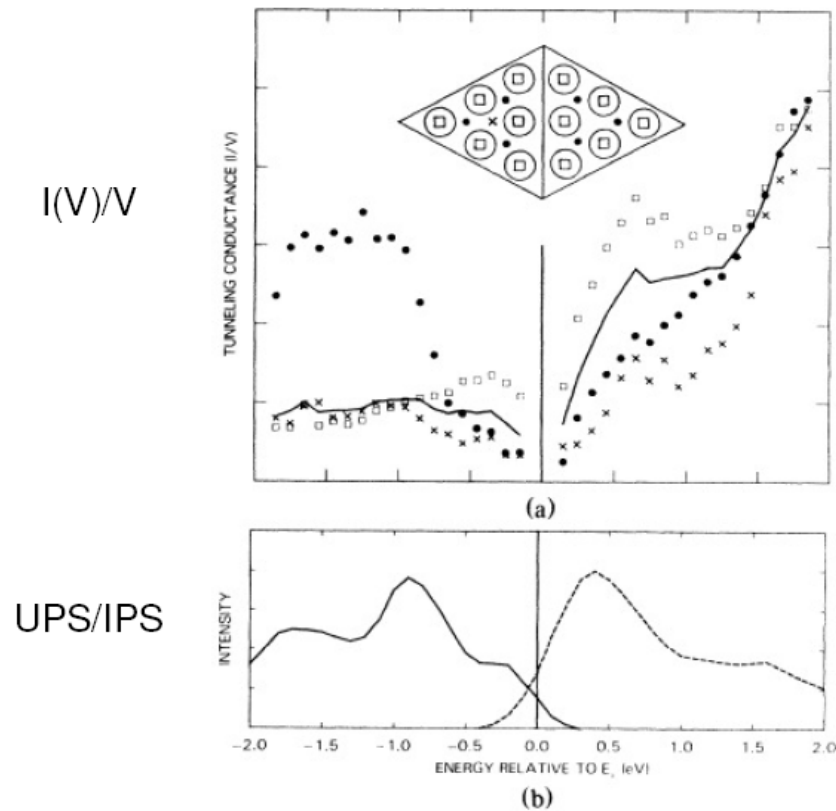
$$\frac{dI}{dU} / \frac{I}{U} = \frac{d \ln I}{d \ln U}$$

CCT's mit $+U$ und $-U$

Stabilisierungsspannung U_0 und U sind Parameter

Zustandsdichte der Wolframdichte im Bereich der Fermienergie ändert sich wenig, d.h. es wird primär die Zustandsdichte der Probe beobachtet (+; unbesetzte Zustände, -, besetzte Zustände)

Tunnelspektroskopie von Si(111)7x7



R. Hamers,
Phys. Rev. Lett. 56, 1972 (1986)

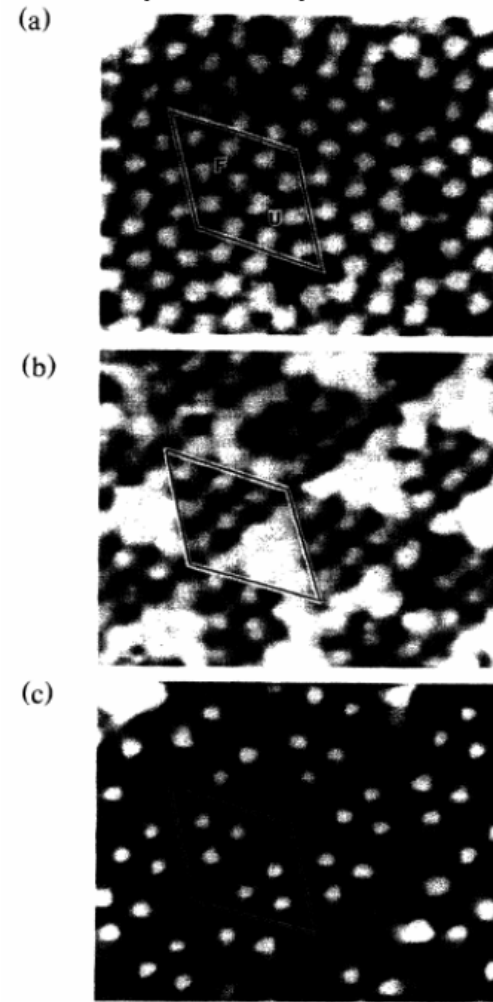


FIG. 1. Simultaneously acquired topograph and current images: (a) STM topograph with +2 V applied to the sample, and current images with (b) +1.45 V and (c) -1.45 V applied to the sample.

Tunnelspektroskopie von GaAs(110)

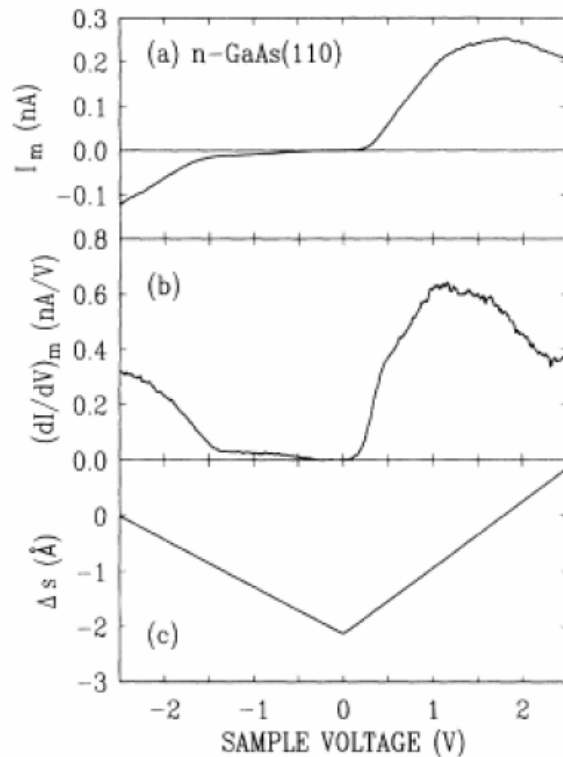


FIG. 1. Raw data from an *n*-type GaAs(110) surface, showing the (a) measured tunnel current and (b) measured conductance, as a function of sample voltage. The applied variation in tip-sample separation is shown in (c).

R. Feenstra et al., Phys. Rev. B 50, 4561 (94)

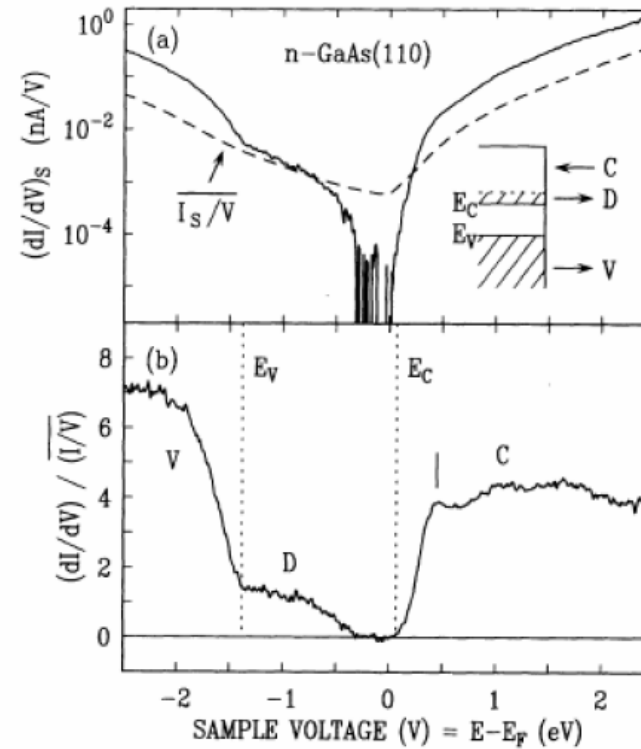
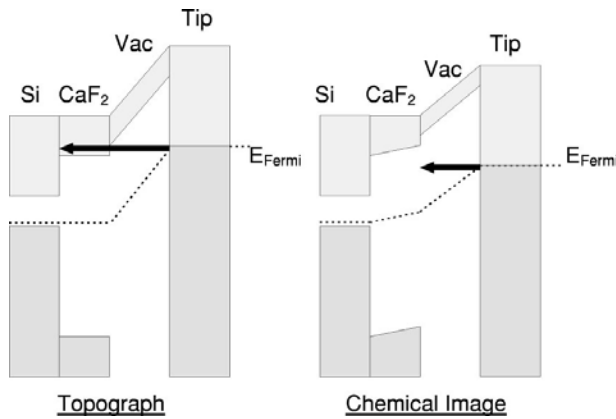
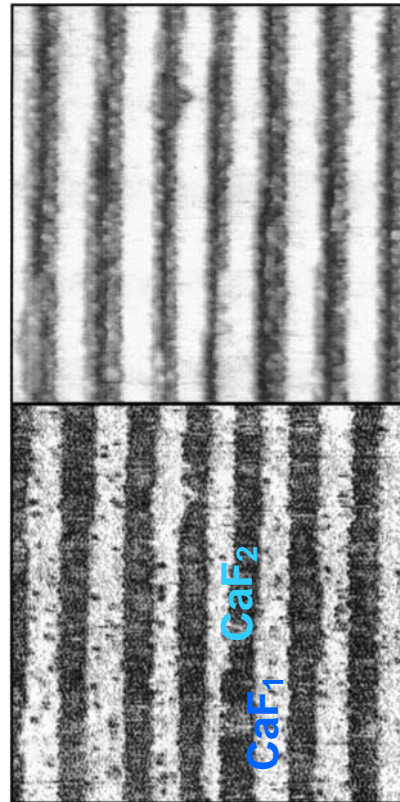


FIG. 3. Analyzed spectral data for *n*-type GaAs(110), showing (a) the differential conductance at constant tip-sample separation, and (b) the ratio of differential to total conductance. The dashed line in (a) shows the total conductance, broadened over a voltage width of 1.5 V. The components of the spectrum are indicated in the inset: *C*—conduction band, *V*—valence band, and *D*—dopant induced. Valence- and conduction-band edges are indicated by dotted lines, labeled E_V and E_C , respectively. The thin vertical line at 0.45 V marks a surface-state feature.

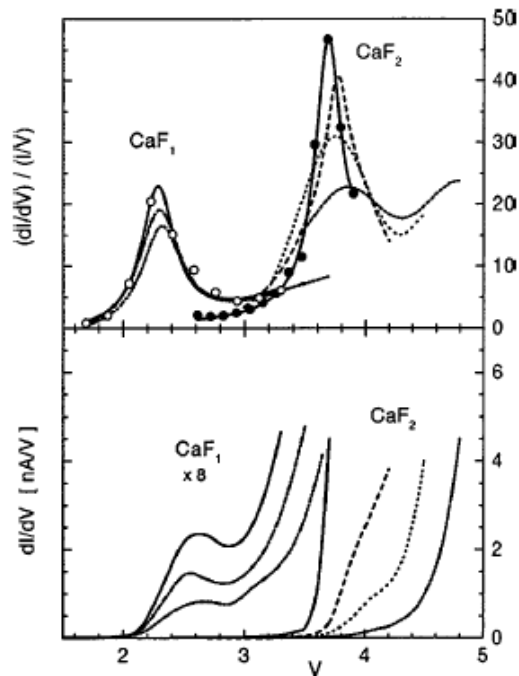
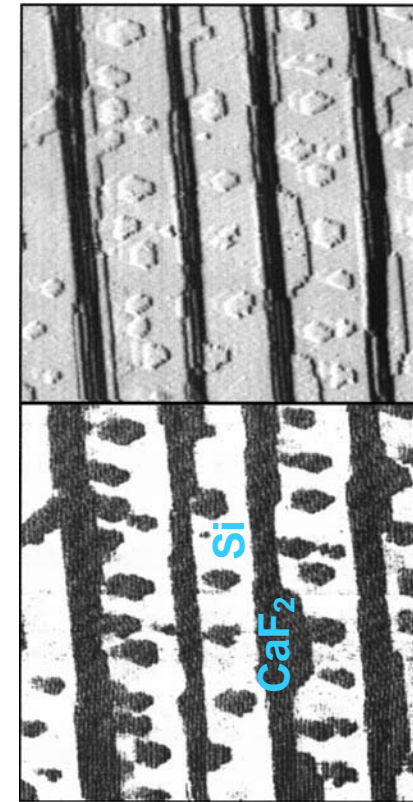
Scientific Background: Chemical Imaging



CaF₁ / CaF₂ nanowires



CaF₂ on Si(111)



Chemical imaging of insulators by STM

J. Viernow et al., *Phys Rev. B* 59 (1999) 10356

Tunnelspektroskopie auf Supraleitern

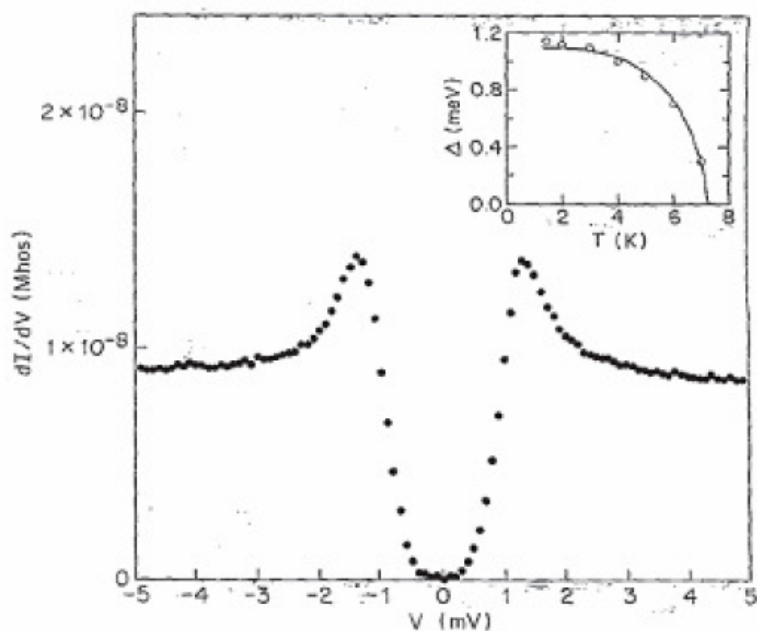


Fig. 2.7. dI/dV vs. bias voltage V for NbSe_2 at 0T applied magnetic field used to determine the gap at 1.45K. Inset: The gap vs. temperature and the corresponding BCS-fit. From [35].

H.Hess et al., Phys.Rev. Lett. 62(2), 214(1989)

Inelastic Tunneling Spectroscopy

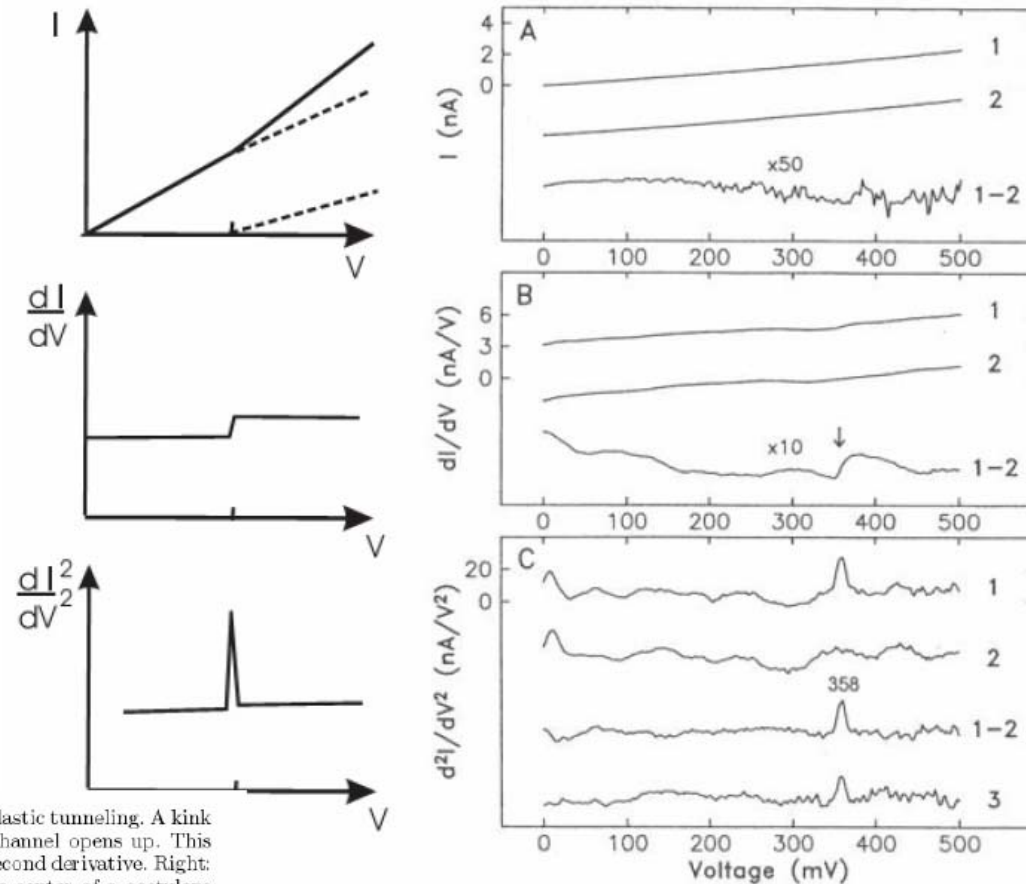


Fig. 2.8. Left: Current vs. voltage curves with elastic and inelastic tunneling. A kink is observed when the inelastic electron tunneling current channel opens up. This kink becomes a step in the first derivative and a peak in the second derivative. Right: (A) I-V-curves recorded with the STM tip directly over the center of a acetylene molecule (1) and over the bare Cu(100) surface. (B) dI/dV on the molecule (1) and on the substrate (2). (C) d^2I/dV^2 on the molecule (1) and on the substrate (2). The difference spectrum (1-2) shows a peak at 358mV. (3) is an average of 279 scans. From [41].

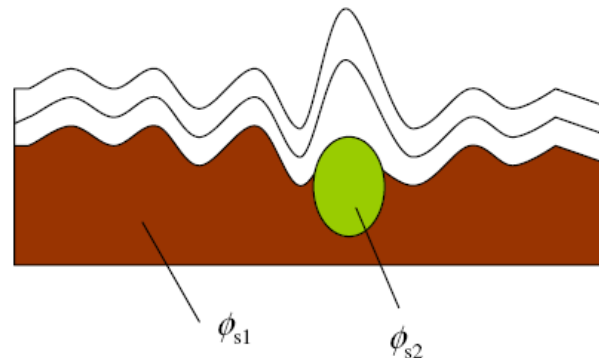
B.Stipe,M.Rezaei,W.Ho:Science 280, 1732 (1998)

Constant current mode

$$\ln(I) = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad \sqrt{\phi} \, s = \text{konst.}$$

If barrier height constant \Rightarrow $s = \text{constant}$

If barrier height varies \Rightarrow $\phi(x,y), s(x,y)$ affect topography $z(x,y)$



Contour $z(x,y)$
at constant current

Chemical contrast in an alloy

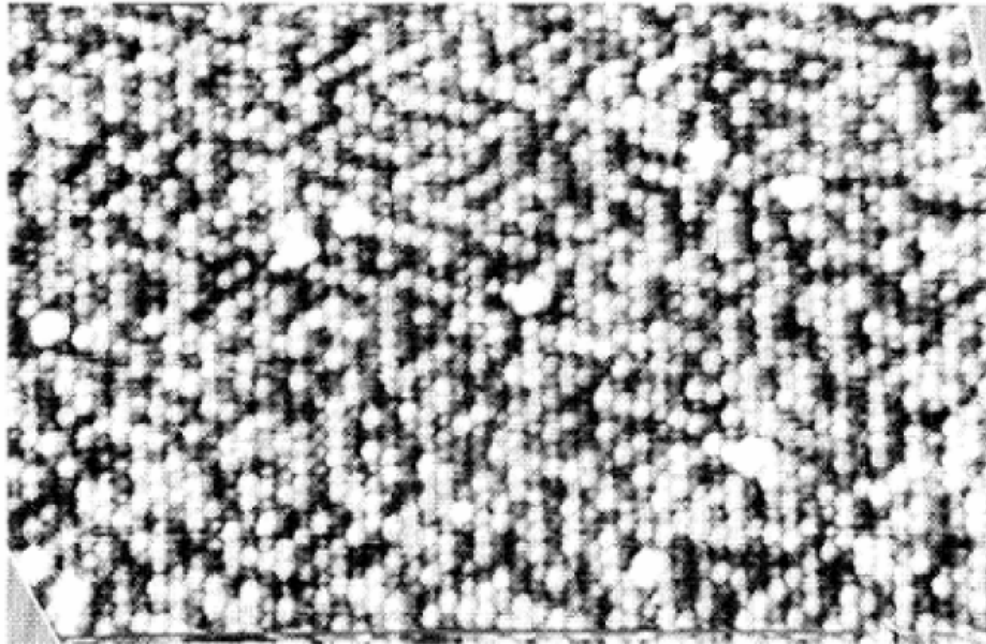
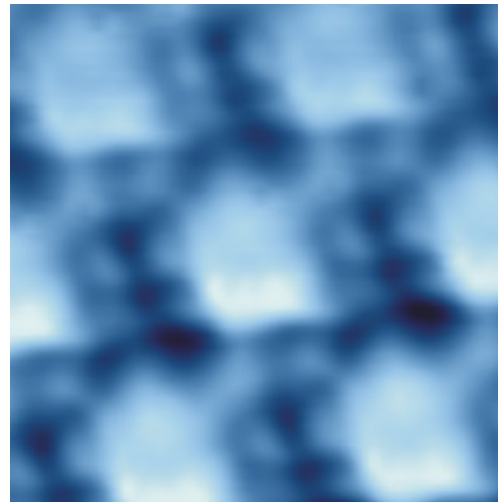
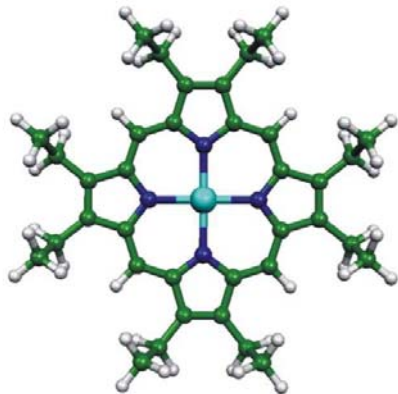
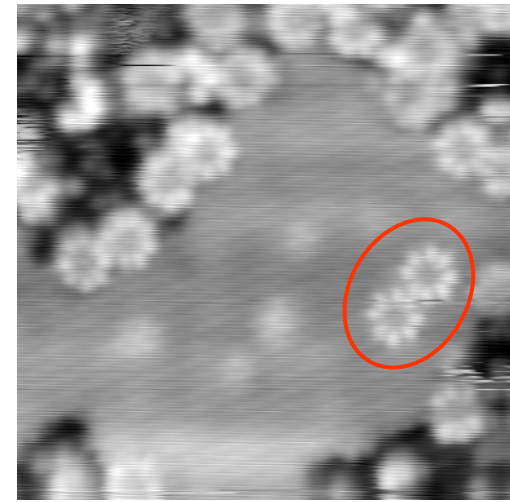


Fig. 2.14. STM image of the (111) surface of a Pt₂₅Ni₇₅ single crystal. A voltage of 5mV and current of 16nA were applied. A rather strong "chemical" contrast is observed, where the dark species is attributed to Pt and the bright features to Ni. The contrast is related to the interaction between tip adsorbates and the surface. Image size is 125Åx 100Å. From [50].

CuOEP molecules on metal and NaCl/metal



CuOEP on Cu(111)
(averaged image)
3.0 nm × 3.0 nm, U = -0.55 V, I = 24 pA

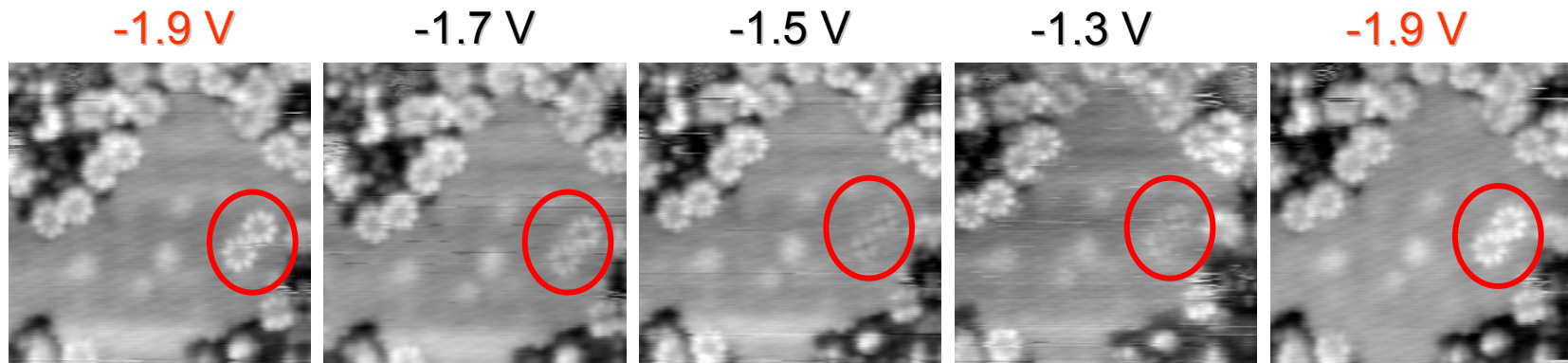


CuOEP on
Pd(111) and on NaCl/Pd(111)
15.0 nm × 15.0 nm, U = -1.9 V

- on Pd(111) no assembly of CuOEP
=> stronger molecule-metal substrate interaction than on Cu(111)
- stable adsorption of individual molecules on NaCl
- **smaller broadening of electronic states on NaCl than on metal**
=> **reduced molecule-substrate interaction !**

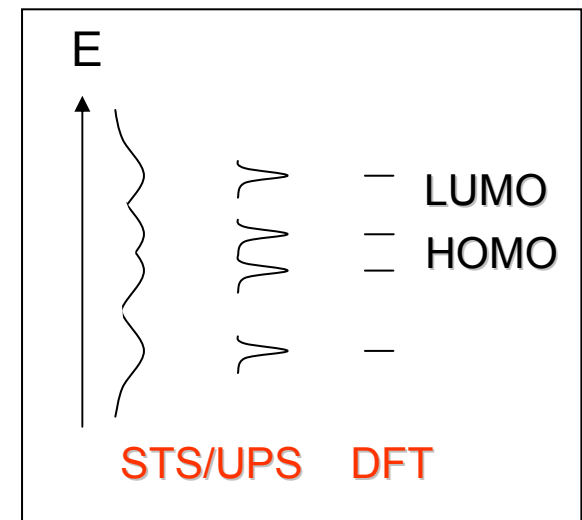
Bias dependence: CuOEP on NaCl/Pd(111)

S. Schintke et al. submitted (2007)



15 x 15 nm

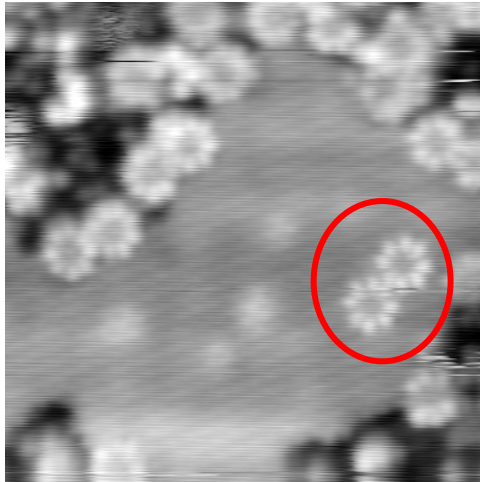
- Small broadening of the HOMO on NaCl
=> confirming decoupling from metal
- CuOEP on Pd(111): eight lobe structure
=> HOMO level broadening



Isolated molecule on ultrathin insulator

CuOEP on NaCl/Pd(111)

S. Schintke et al. submitted (2007)

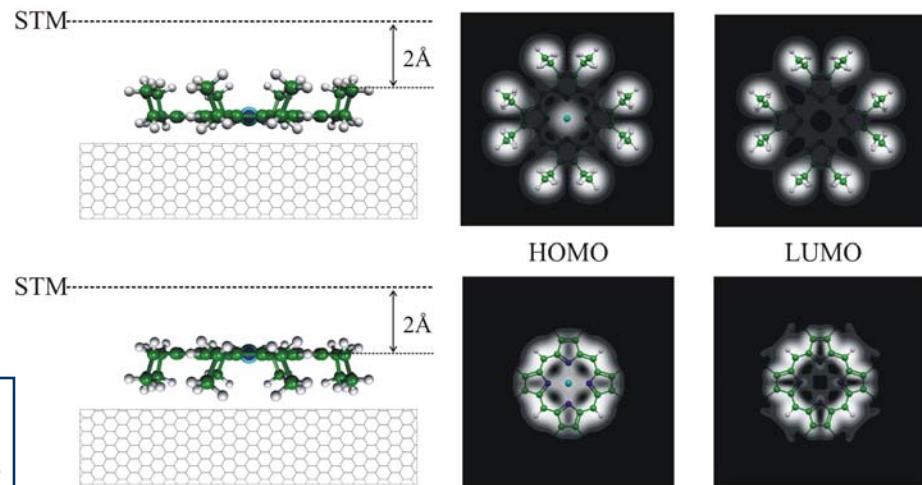


-1.9 V
(HOMO)

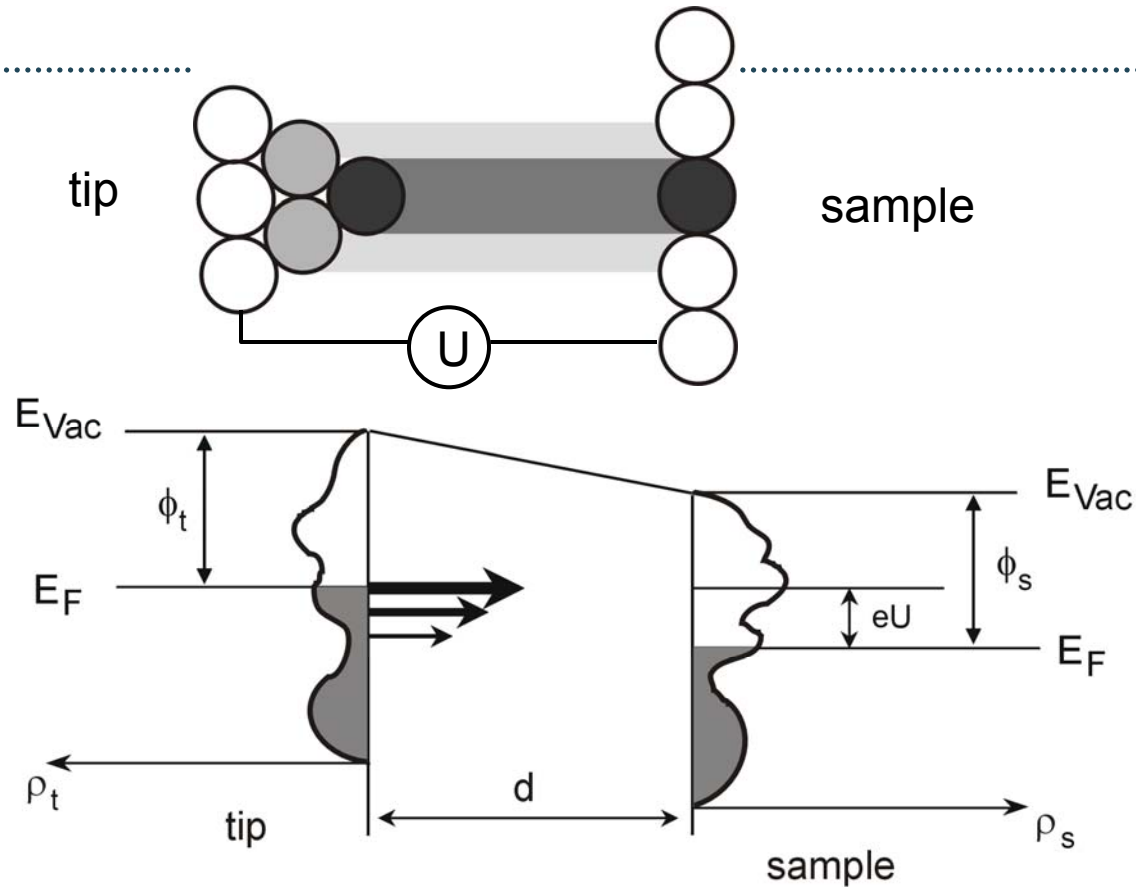
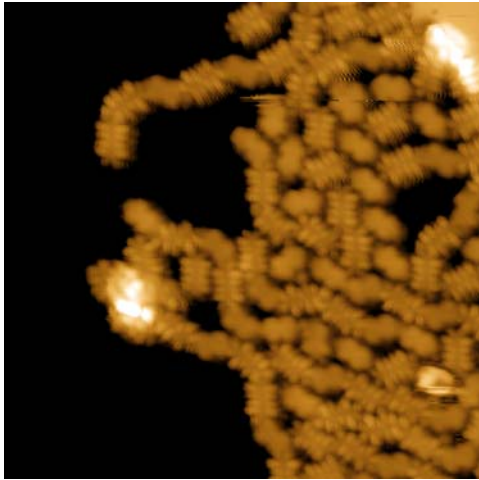
Resonant tunneling via HOMO states
⇒ eight lobe structure

side groups imaged in STM although
HOMO belongs to the porphine ring!

Compare: simulated STM images
⇒ adsorption geometry:
porphine ring towards substrate



Scanning Tunneling Microscopy

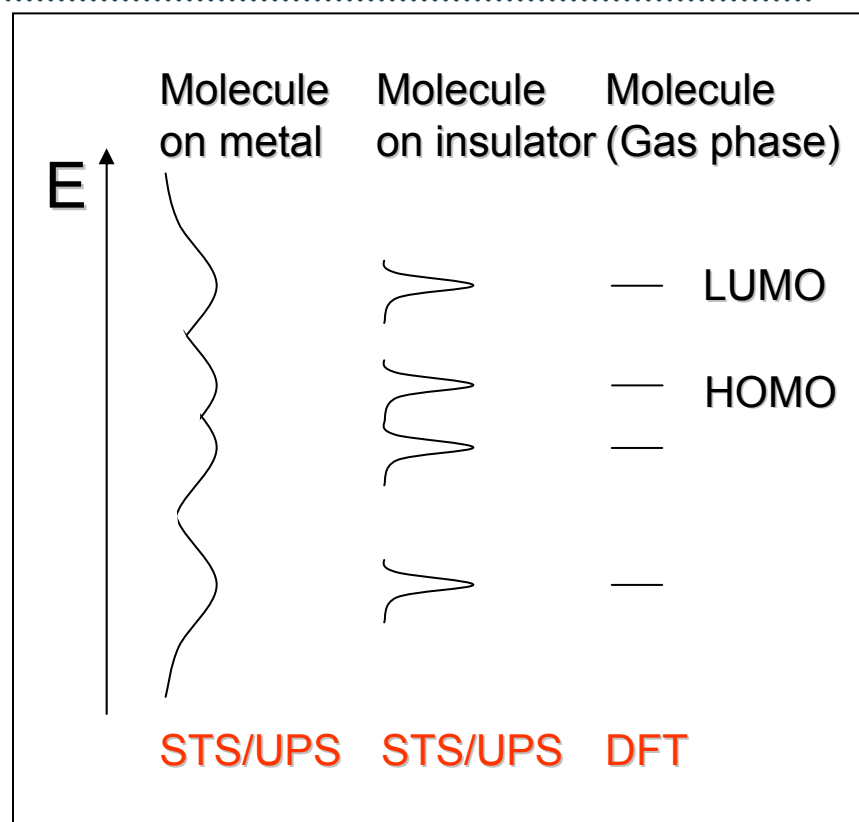


Tunneling current: $I_{\text{tunnel}} \sim U \rho_t \rho_{s(x,y)} e^{-\text{const } d}$ (Tersoff and Hamann)

=> sensitivity to local electronic structure of the sample

Molecular Electronics normal to the surface

- Identification of the molecular electronic states
- Probing the LDOS by STS on metal and on insulator
- Probing the DOS by UPS on metal and on insulator
- Investigation of the advancement of electronic (de)coupling by increasing insulator thickness
- Discussion of the molecule-surface interaction
- Close collaboration with theory



Oberflächenzustände auf Cu(111)

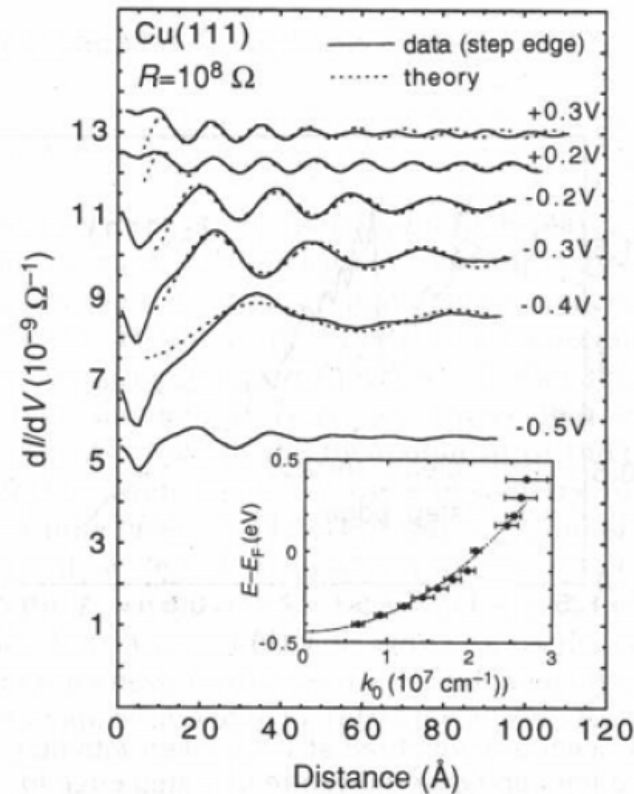
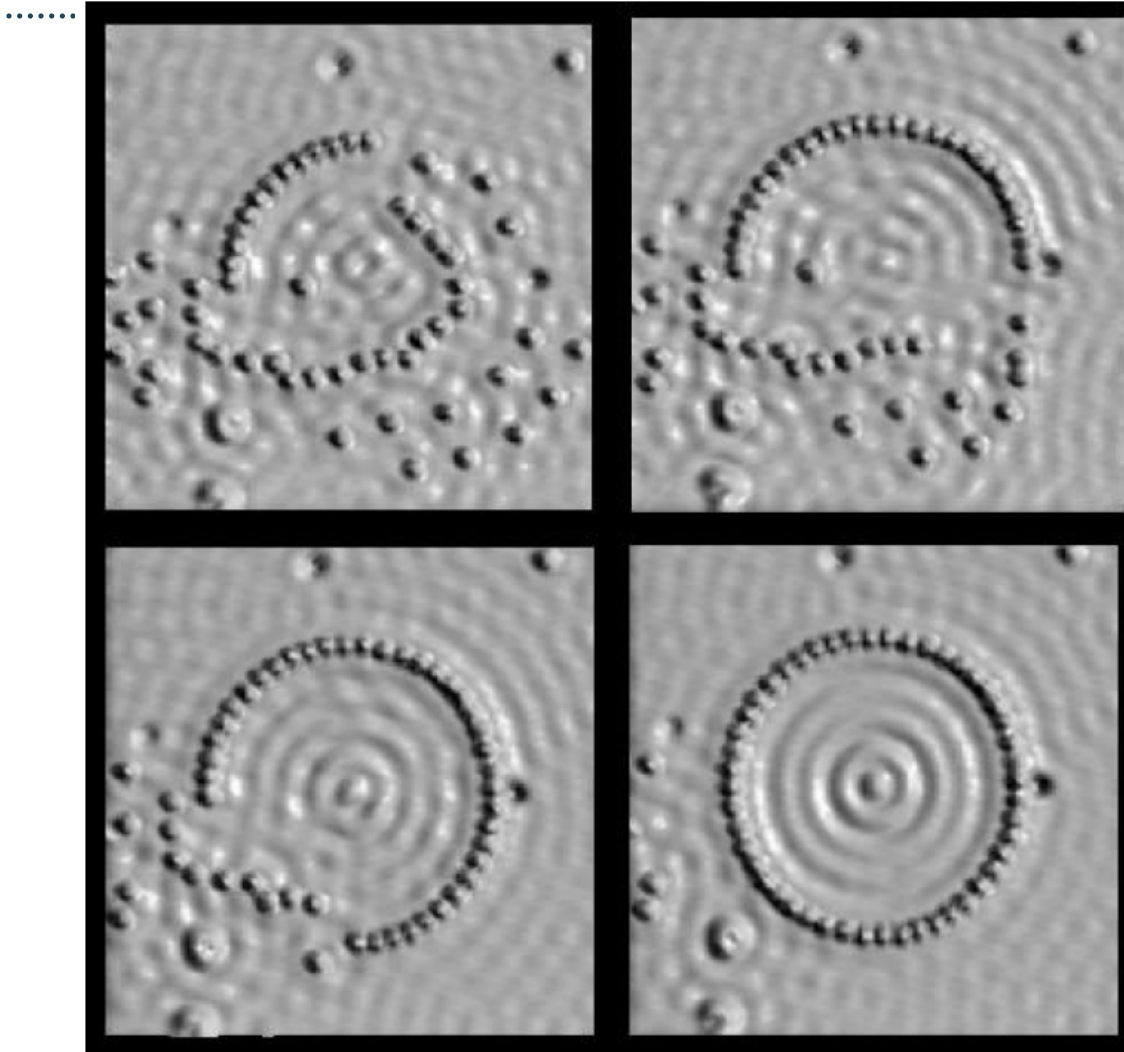


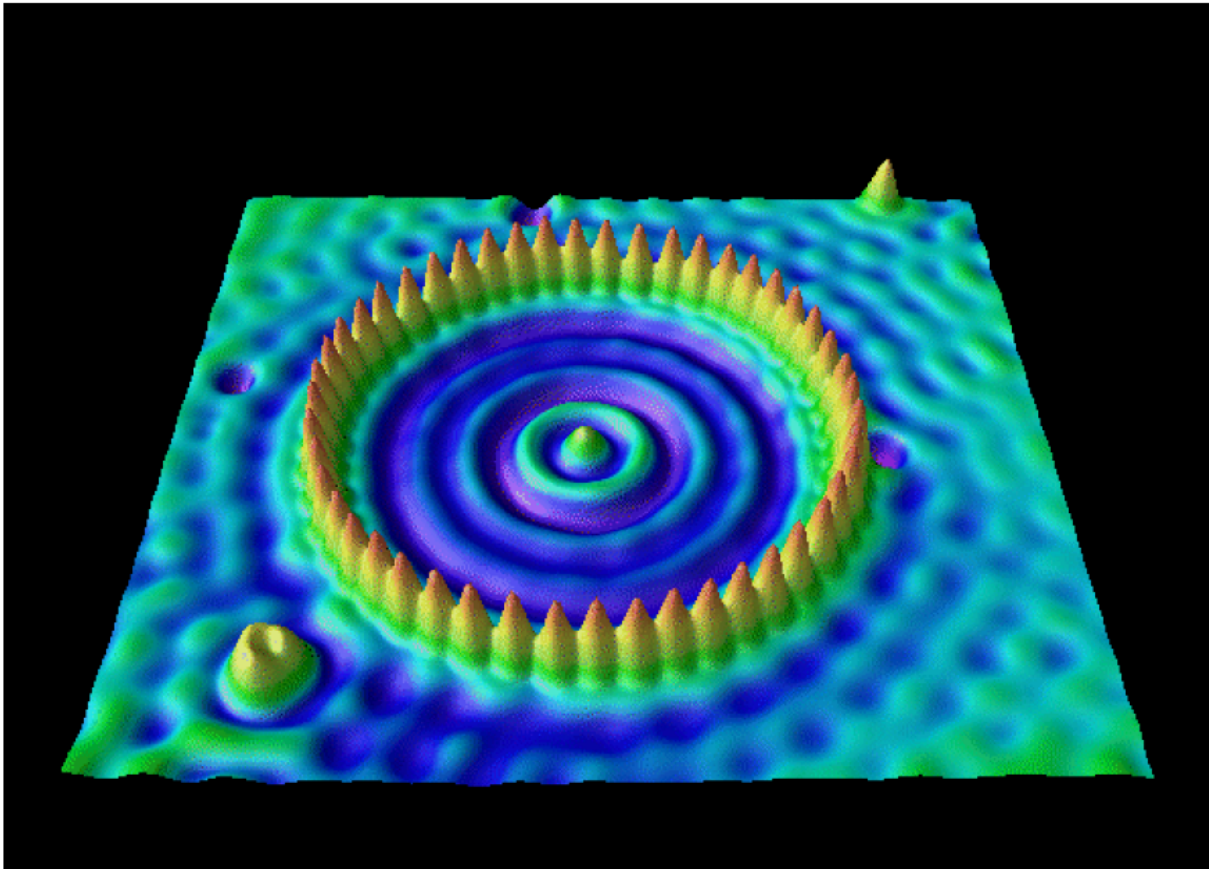
Fig. 2.16. Spatial dependence of dI/dV across a step edge on Cu(111) at 4K. For details see text. From [80].

Surface state scattering



M.F. Crommie, C.P.
Lutz and D.M. Eigler,
Nature 363 (1993)

Quantum corral



M.F. Crommie, C.P.
Lutz and D.M. Eigler,
Nature 363 (1993)

„Confined electrons“

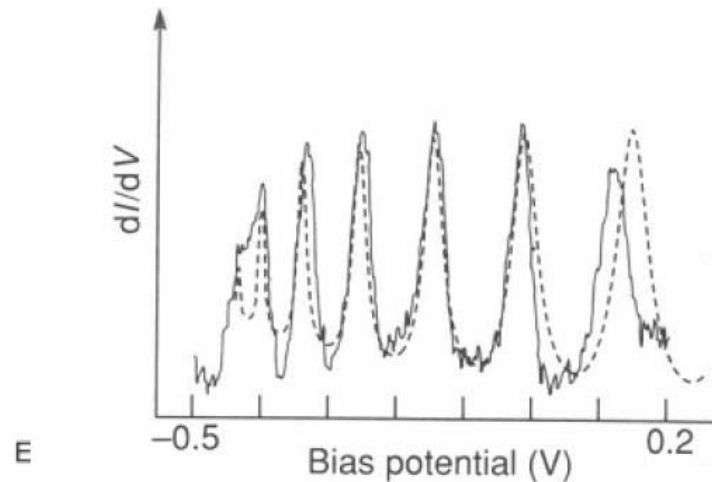
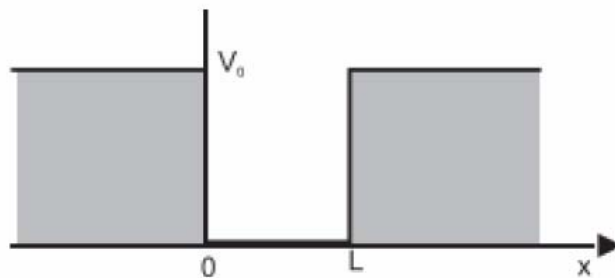


Fig. 2.18. The experimental (solid line) and theoretical (dashed line) voltage dependence of dI/dV , with the top of a STM located at the center of a 88.7\AA diameter, 60-atom circle of Fe atoms on a Cu(111) surface. From [84].



$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

E.Heller,M.Crommie,C.Lutz,D.Eigler:Nature 369, 464 (1994)

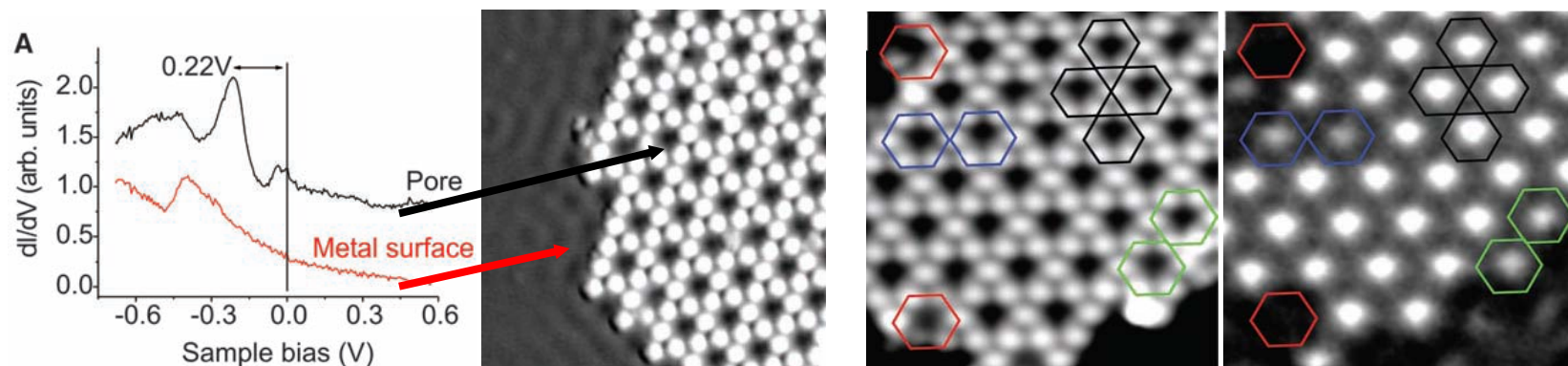
2D bandstructure

Detection of confined states in a porous supramolecular network

STS is a powerful tool to probe the local electronic density of states (LDOS) of a quantum entity.

STS performed inside the hexagonal DPDI pores shows, in the corresponding dI/dV curve, a confined electronic state at -0.22V (black curve).

No peak is seen on the metal surface for the same voltage (red curve).



J.Lobo-Checa et al, Science, 325,300 (2009).

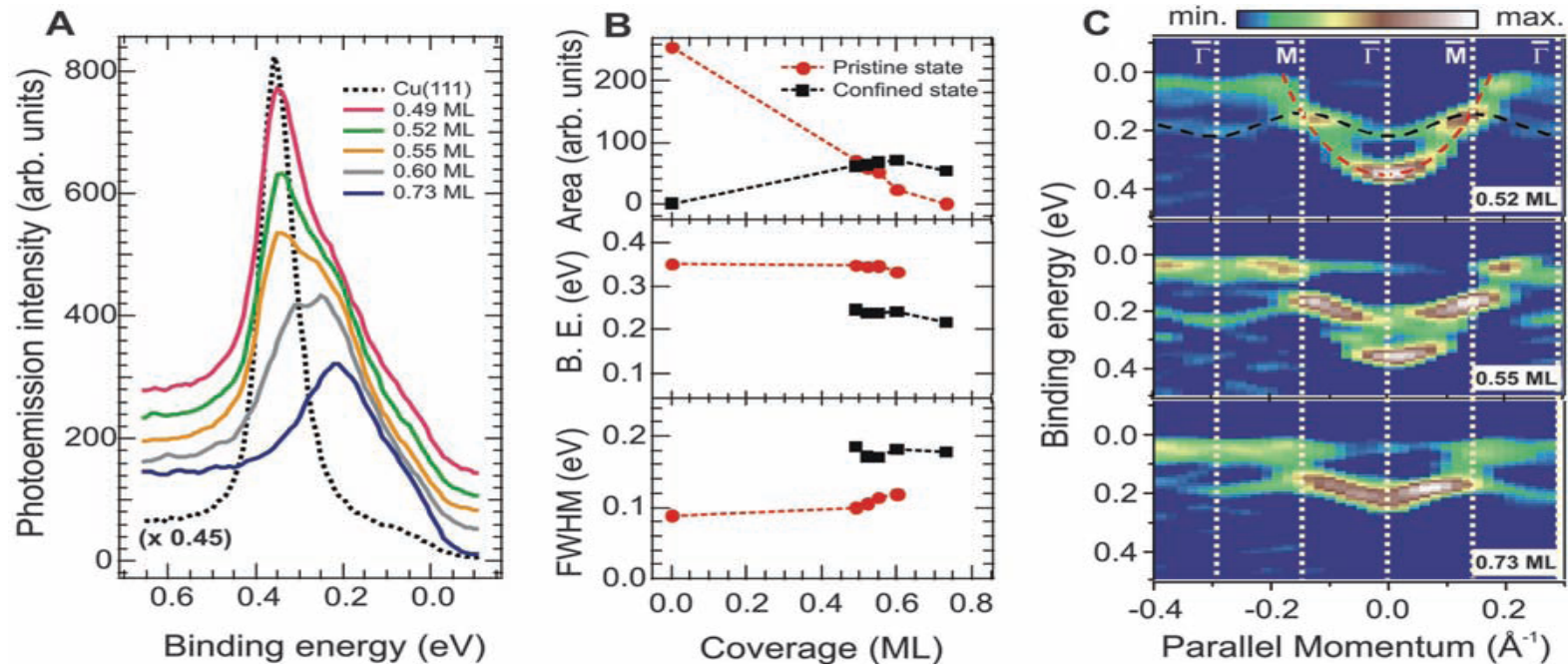
2D bandstructure (STS+ARPES)

ARPES is a surface analytical technique that helps us to identify the binding energy of the confined electrons with respect to their momentum.

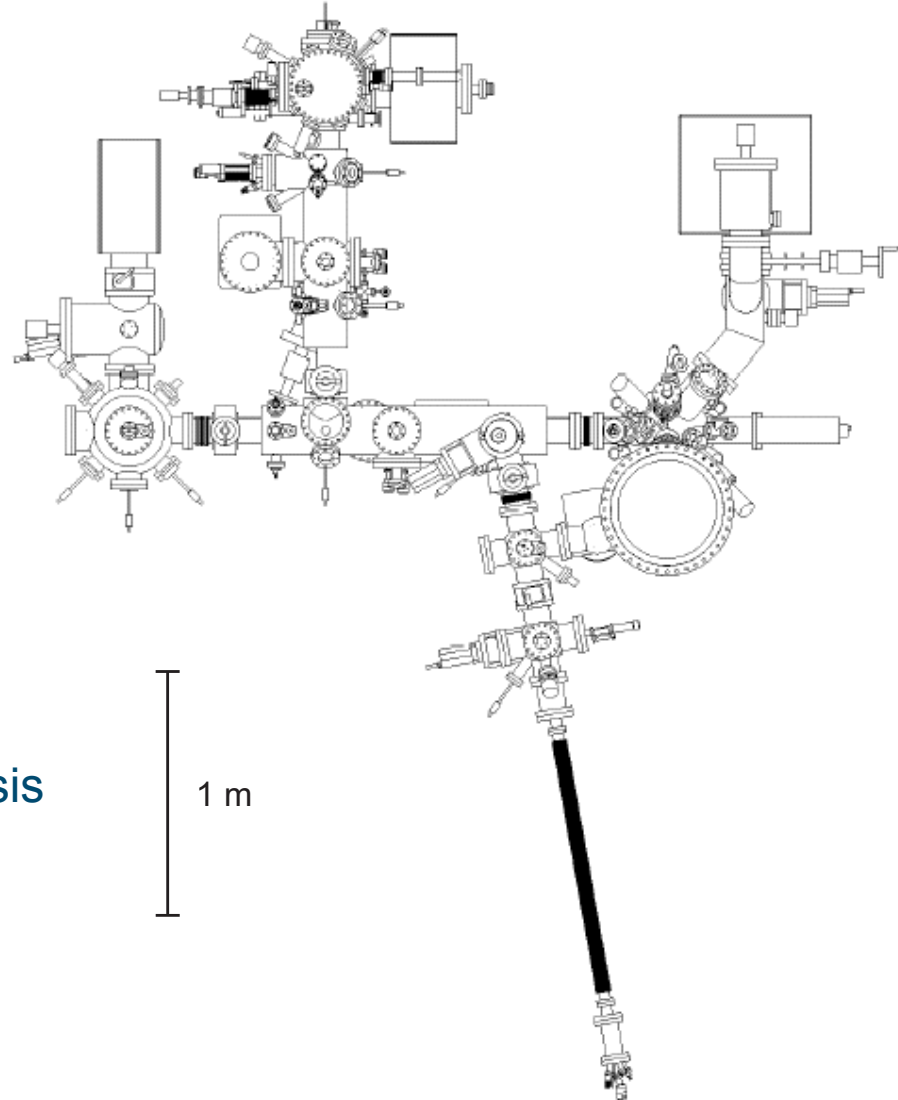
The red dotted line in fig c shows the $E(k)$ relation of the free surface electrons and the black line (first sub-band) corresponds to the first confined state.

The energy gap between the sub-bands is ~ 90 eV.

With increasing molecular coverage, the number of the confined states increases and the surface state forms a continuous band in 2D supramolecular structure.



Come and study more: STM/STS - Nanolab Uni Basel



- UHV 10^{-10} mbar
- *in situ* sample preparation and analysis
- multiple evaporation facilities
- STM (home-built RT, Omicron LT)
- XPS, UPS, AES, LEED

Phasenübergänge (phase transitions)

Surface Roughening

Der theoretische Voraussage des "surface roughening" (Aufrauen der Oberfläche oberhalb kritischer Temperatur) geht auf Burton et al. zurück (*Philos. Trans. R. Soc. London Sect. A243*, 299 (1951)). Experimentelle Evidenz derartiger Phasenübergänge wurde erst in den 80er Jahren gefunden. Die Topographie verändert sich oberhalb der "roughening transition" Temperatur T_R . Die wesentliche Veränderung ist, dass viele Stufen und kleine Terrassen entstehen, die unterhalb und oberhalb der mittleren Oberflächenebene (zero Kelvin surface) liegen. Die treibende Kraft für diesen Phasenübergang ist der Gewinn an Entropie, welcher durch die grössere Unordnung gewonnen wird (Verlust an langreichweitiger Ordnung). Die freie Energie, welche notwendig ist um eine Stufe zu bilden, geht am kritischen Punkt gegen Null. Im Unterschied zu Oberflächenschmelzen, sind die Atome innerhalb der Terrassen immer noch periodisch geordnet. Die Rauigkeit aufgrund des Übergangs kann von Rauigkeit aufgrund von nicht-idealer Präparation, unterschieden werden, indem der Prozess reversibel ist. D.h. nach Abkühlen unter T_R erscheint wieder die glatte, annähernd stufenlose Oberfläche. Erneutes Aufheizen ergibt wieder die aufgeraute Oberfläche, welche auch durch langes Tempern nicht verschwindet, also eine Gleichgewichtsstruktur ist. Bei der sonst beobachteten Rauigkeit auf nicht-idealen Oberflächen (polierte Oberflächen, dünne Filme, gesputterte Oberfläche), handelt es sich um Nicht-Gleichgewichtstrukturen, die durch langes Tempern (annealen) zum Verschwinden gebracht werden können. Die "roughening transition" ist von Bedeutung für das Kristallwachstum: unterhalb des Phasenübergangs wird das Wachstum limitiert durch die Bildung von 2-d Facetten, was ein aktivierter Prozess ist, der von der Stufenenergie abhängt. Oberhalb von T_R hängt das Wachstum nur noch von der Differenz der chemischen Potentiale an der fest-flüssig-Grenzfläche ab. Schliesslich ist auch die Bedeutung von Stufenstrukturen an Oberflächen in der Chemie, speziell Katalyse zu erwähnen.

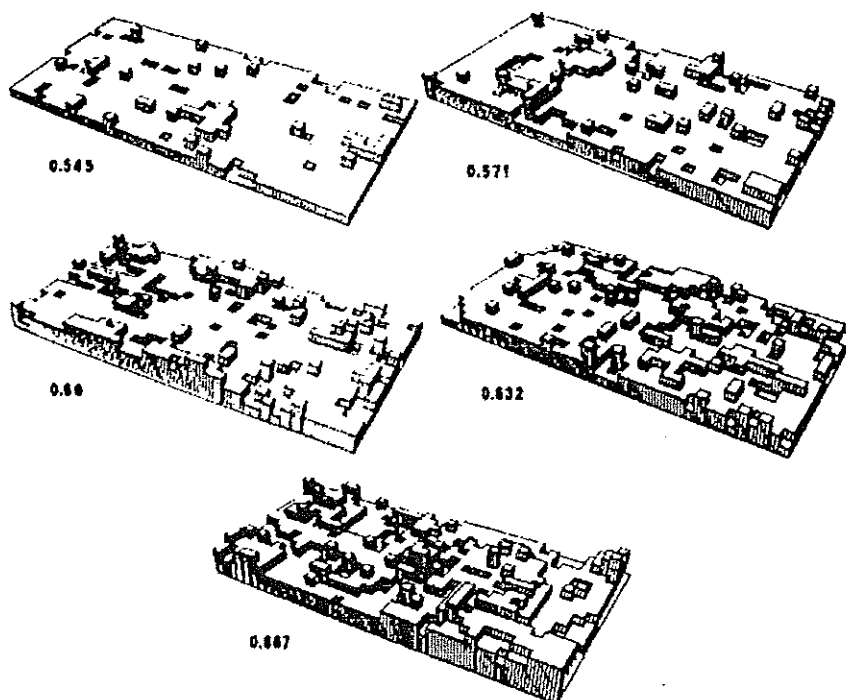


Fig.14.1. Surface configuration as a function of reduced temperature. The value of 0.57 corresponds to $T = T_R$ [14.3].

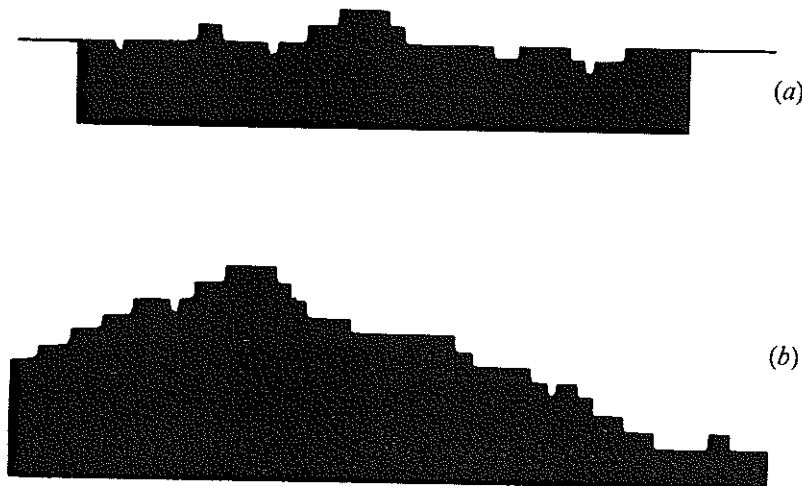
problem in affine geometry which first was solved by Wulff (1901). To find the equilibrium shape, draw a radius vector that intersects the polar plot at one point and makes a fixed angle with the horizontal. Construct the plane that is perpendicular to the vector at the point of intersection. Repeat this procedure for all angles. The interior envelope of the resulting family of planes is a convex figure whose shape is that of the equilibrium crystal (Fig. 1.6). If one tries to cleave a crystal along a direction which does not form part of this equilibrium boundary the crystal will spontaneously facet along those directions that do. It must be borne in mind that this construction is relevant only when the crystal is in true thermodynamic equilibrium. Unfortunately, crystal growth generally occurs under highly non-equilibrium conditions so that the equilibrium shape rarely is achieved; kinetic constraints restrict the necessary transport of mass along the surface. Nonetheless, some reliable data are available.

Electron microscopy has been used to study the shape of very small (diameter $\cong 10$ microns) lead crystallites. The equilibrium shape (Fig. 1.7) is found to be a cubo-octahedron with a number of well-developed facets. The Wulff theorem then can be run in reverse to determine the anisotropy of the surface tension (Fig. 1.8). Note the 'blunting' of the cusp near $[111]$ as the temperature is raised.

The roughening transition

At finite temperatures, the discussion of the previous section must be supplemented to include entropy effects. At very low temperature any given facet is microscopically flat with only a few thermally excited surface vacancies or defects (Fig. 1.9a). However, at higher temperature more and more energetic fluctuations in the local height of the surface can occur

Fig. 1.9. Surface morphology: (a) $T < T_r$; (b) $T > T_r$ (Muller-Krumbhaar, 1978).



(1.19)

counts to a
cyraud &

$\langle 111 \rangle$

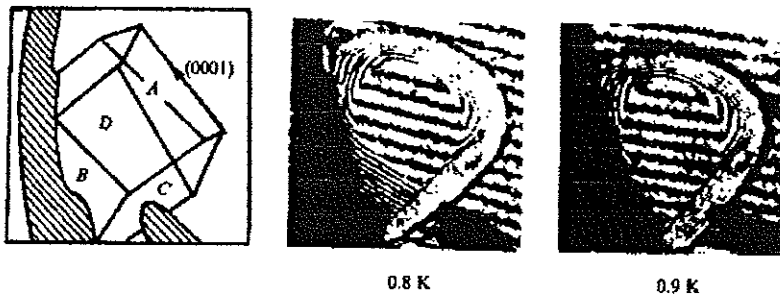
ction of

90
 θ
 \uparrow
{110}

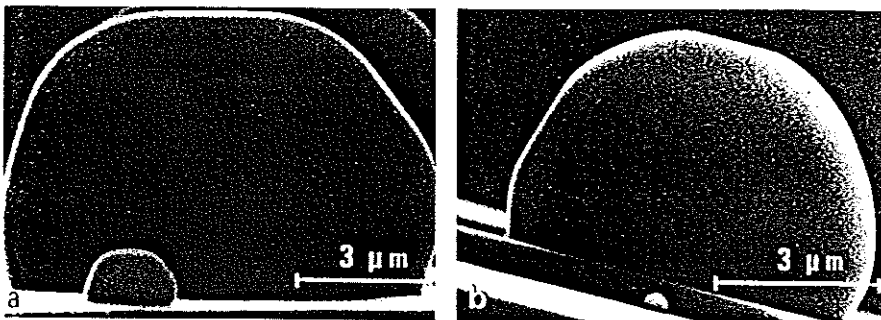
Gleichgewichtsformen von makroskopischen Kristallen

Die erste Beobachtung von einer "roughening transition" wurde an Gleichgewichtsformen von Heliumkristallen gemacht. (J. F. Avron et al., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 814 (1980), S. Balibar, *J. Phys. Lett.* **41**, 1329 (1980)). Diese Experimente an makroskopischen Kristallen zeigten, dass drei verschiedene Oberflächenorientierungen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 0.35 und 1.3K aufräumen. Grob kann T_R abgeschätzt werden mit $kT_R = a^2\gamma$, wobei a die Gitterkonstante und γ die Oberflächenenergie ist. Dies ergibt $T_R \approx 1\text{K}$ ergibt. Für die $\{1120\}$ -Fläche wurde ein Phasenübergang bei 0.85K beobachtet. Helium eignet sich wegen der hohen Mobilität bzw. schnellen Kinetik, sowie der hohen Reinheit.

Fig. 1.11. Optical holograms of a 2mm ^4He crystal above and below the roughening temperature of the $\{1120\}$ face (B) (Avron et al., 1980).



Heyraud und Métois (*Surf. Sci.* **128**, 334 (1983)) konnten an mikrometer-grossen Gleichgewichtsformen von Pb-Kristallen die "roughening transition" der $\{110\}$ -Flächen nachweisen. Allgemein, eignet sich das Beobachten von Gleichgewichtsformen von Mikrokristallen sehr gut zum Nachweis von "roughening transitions". Beim Phasenübergang verschwindet die jeweilige Facette und der Kristalle erscheint in diesem Bereich abgerundet.



Equilibrium shape of a small lead crystallite in the $\langle 110 \rangle$ azimuth at a) 200°C and b) 300°C. The flat portions in a) proceeding from the left to the right side of the figure have $\{111\}$, $\{111\}$ and $\{100\}$ orientations (Heyraud et al.)

Bei Metallen und Halbleitern ist der Temperaturbereich zur Untersuchung von makroskopischen Gleichgewichtsformen auf $0.6 T_m < T < T_m$ beschränkt. Unterhalb dieses Bereichs wird die Oberflächendiffusion zu klein um makroskopische Gleichgewichtsformen innerhalb einiger Tage zu erhalten. Schliesslich ist es auch notwendig mit sehr reinen Materialien zu arbeiten, um Segregation auszuschliessen.

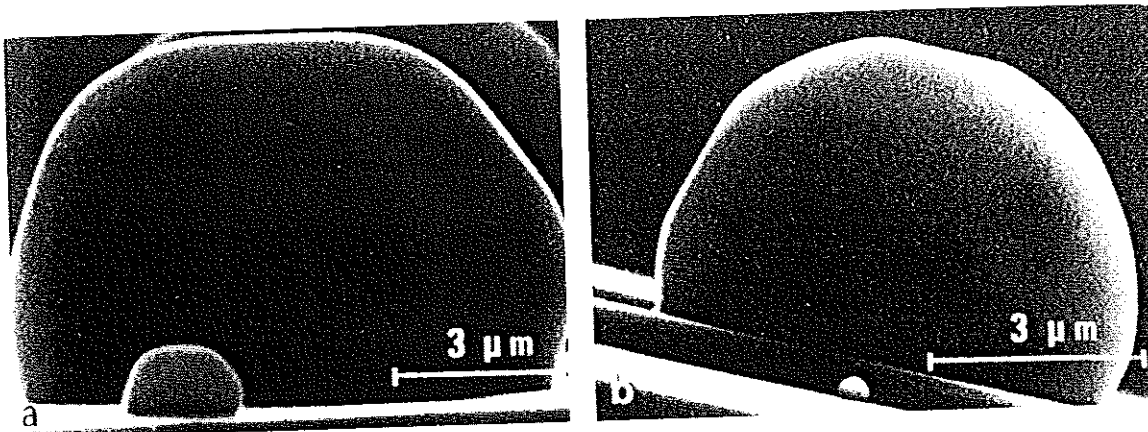


Fig.14.2. Equilibrium shape of a small lead crystallite in the $\langle 110 \rangle$ azimuth at a) 200°C and b) 300°C. The flat portions in a) proceeding from the left to right side of the figure have $\{111\}$, $\{111\}$ and $\{100\}$ orientations [14.9].

mentally observed shapes, these authors were able to determine the anisotropy of the specific Gibbs surface free energy as a function of temperature. Figure 2 shows the equilibrium shape of a lead crystal along the $\langle 110 \rangle$ azimuth at 200°C and 300°C. The rounded regions which appear near the top of the picture correspond to the $\langle 110 \rangle$ direction. Well developed facets are not seen in this direction in the temperature range over which the experiments were carried out. From this observation, it can be concluded that T_R for Pb $\{110\}$ lies below 475 K.

Although these measurements give a direct visualization of the roughening process, kinetic limitations restrict the studies to elevated temperatures. Surface diffusion is too slow below 475 K to allow the equilibrium shape to be reached within a few days. For lead, this restricts the temperature range to $0.6T_m < T < T_m$ where T_m is the bulk melting temperature. In addition, it is well known that impurities can segregate to the surface of a metal at elevated temperatures and that the specific Gibbs surface free energy can be strongly altered. Therefore, it is necessary to ensure that impurity concentrations remain very low.

The studies of the roughening transition carried out using equilibrium crystal shapes have provided definitive proof that roughening can occur below the melting temperature. This method has the advantage that a number of crystal orientations can be investigated on a single sample. The disadvantage of the method is that no microscopic model of the surface structure can be obtained.

14.2 The Detection of Steps on Surfaces

The zero Kelvin stable state of a perfectly oriented single crystal surface is defect free. However, under equilibrium conditions at higher temperatures, there will be isolated atoms and islands lying above the

Diffractions-Experimente

Mittels Diffractions-Experimenten, wie LEED, Atomstreuung, RHEED oder glancing x-ray lassen sich Stufen aufgrund von Intensitätsoszillationen in Abhängigkeit des Einfallswinkels bestimmen. Die Interpretation ist am einfachsten für die oberflächensensitivste Methode (Atomstreuung, vielfach auch einfach Heliumstreuung genannt).

Die Streuung auf den unterschiedlichen Terrassen ergibt Phasenverschiebungen: konstruktive Interferenz (in phase) tritt ein für $n \cdot \lambda = \frac{2h}{\sin(\Theta)}$ entsprechend tritt destruktive Interferenz für

$$n \cdot \lambda / 2 = \frac{2h}{\sin(\Theta)} \text{ ein, wobei } h \text{ die Höhe der Stufe ist.}$$

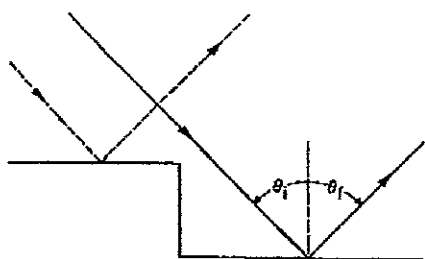


Fig.14.5. Schematic view of wave scattering from a surface region containing a surface step. Note that the path difference for scattering from the two terraces is different. This leads to in phase or out of phase interference depending on the angle of incidence.

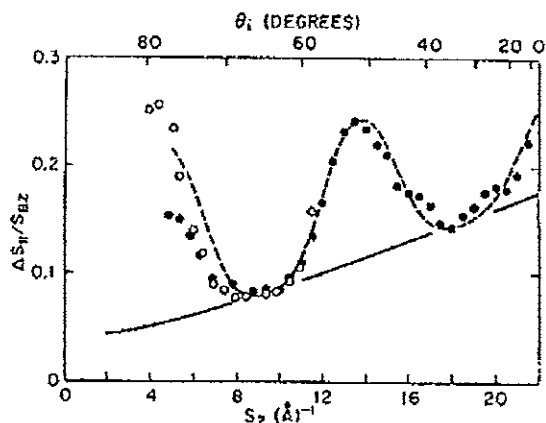


Fig.14.6. Peak width (FWHM) relative to ΔS at the zone boundary as a function of S_z for in-plane helium scattering from Ni(115). The beam is incident in the $[\bar{5}52]$ azimuth which is perpendicular to the terrace edges. (·) $k = 11.0 \text{ \AA}^{-1}$, (o) $k = 6.0 \text{ \AA}^{-1}$. The upper scale showing incident angles θ_i is for $k = 11.0 \text{ \AA}^{-1}$ only [14.14].

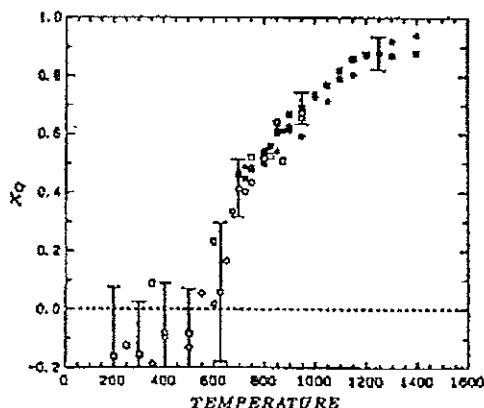


Fig.14.13. The roughness exponent X_Q corrected for inelastic scattering vs temperature. Filled circles are the original data as in Fig.14.12. Open symbols are the data calculated from log-log plots after inelastic scattering has been subtracted [14.28].

Die Stufendichte lässt sich nicht eindeutig aus dem Diffraktionsspektrum bestimmen. Hierzu, müssen gewissen Annahmen über die Terrassenverteilungen gemacht werden. Mittels dieser Modelle lässt sich aus dem Diffraktionsspektrum ein Rauigkeitsparameter X_Q bestimmen, der proportional zur mittleren quadratischen Abweichung der Höhenwerte ist. Wird nun die Temperaturabhängigkeit dieses Rauigkeitsparameter bestimmt, so lässt sich der kritische Punkt der "roughening transition" bestimmen. Die Abhängig von T_R von der Kristallorientierung wurde für die Flächen $\{113\}$ und $\{115\}$ von Ni und Cu durchgeführt, wobei eine Erhöhung von T_R für die dichter gepackten $\{113\}$ -Flächen gefunden wurde. Referenz: T. Engel in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces", Editors: R. Vanselow and R. Howe, Springer Series in Surface Sciences 10.

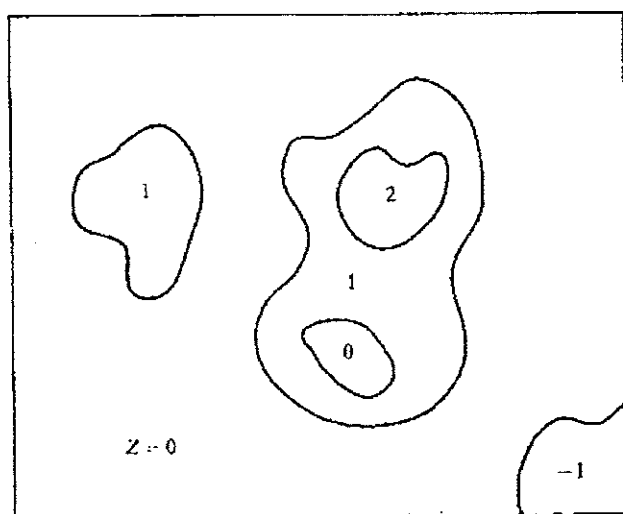
| | T_R [K] |
|---------|-----------|
| Ni(115) | 450±50 |
| Ni(113) | 750±50 |
| Cu(115) | 380 |
| Cu(113) | 479 |
| Cu(117) | 315 |

SOS-Modell und TSK-Modell für "roughening transitions"

Das einfachste Modell ist das solid-on-solid (SOS) Modell. Die Oberfläche wird Säulen der Höhe h_i aufgeteilt. Unter der Annahme, dass es die Energie J kostet, wenn nächste Nachbarsäulen eine um eine Gitterkonstante unterschiedliche Höhe haben, dann ergibt sich die Hamilton-Funktion zu:

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} |h_i - h_j|^2$$

Fig. 1.10. Top view of a crystal surface in the SOS model (Schulz, 1985).



Betrachten wir eine Insel mit einer Umrandungslänge L so ist die Energie JL/a , wobei a die Gitterkonstante ist. Es gibt $z^{L/a}$ Möglichkeiten solche Inseln der Länge L zu konstruieren (z ist die Anzahl nächster Nachbarsäulen). Demnach ist die freie Energie des Systems:

$$F = U - TS = \frac{L}{a}(J - kT \ln z)$$

Beim Phasenübergang geht die freie Energie gegen Null (Entropieanteil hebt gerade innere Energie auf). Demnach ist $T_R = \frac{J}{k \cdot \ln z}$. Unterhalb T_R ist $L=0$ bevorzugt. Oberhalb T_R werden

Loops mit grosser, idealerweise unendlicher Länge gebildet: $L \rightarrow \infty$. Interessanterweise zeigt ein solcher Phasenübergang eine sehr schwache T-Abhängigkeit am kritischen Punkt T_R .

$$F \approx \exp\left(-\frac{A}{|T - T_R|^{1/2}}\right)$$

Dies bedeutet, dass die Ableitungen der freien Energie, d.h. die üblichen thermodynamischen Observablen, kein ungewöhnliches Verhalten am Phasenübergang zeigen. Wie bereits erwähnt, kann dieser Übergang hingegen als Veränderung der Topographie des Kristalls bzw. der Kristallflächen beobachtet werden. Allgemein, wurden solche 2-d Phasenübergänge zum ersten Mal von Kosterlitz&Thouless (*J.Phys. C6, 1181 (1973)*) analysiert. Man sagt auch das es sich um Phasenübergänge des Kosterlitz&Thouless-Typ handelt.

Das TSK-Modell (terrace-step-kink) ist etwas komplizierter wie das SOS-Modell, indem es auch Wechselwirkungen zwischen Stufen berücksichtigt. Beide Modelle sind nur qualitativ von Nutzen. Die Annahme, dass sich die Wechselwirkungsenergien paarweise aufsummieren lassen, ist nicht realistisch für Metalle, wo delokalisierte Wechselwirkungen wichtig sind.

$$E = \sum_{j,\delta} V(|\Delta_{ij} - \Delta_{i,j+\delta}|) + \sum_{ij} U(\Delta_{ij}, \Delta_{kl}), \quad (14.2)$$

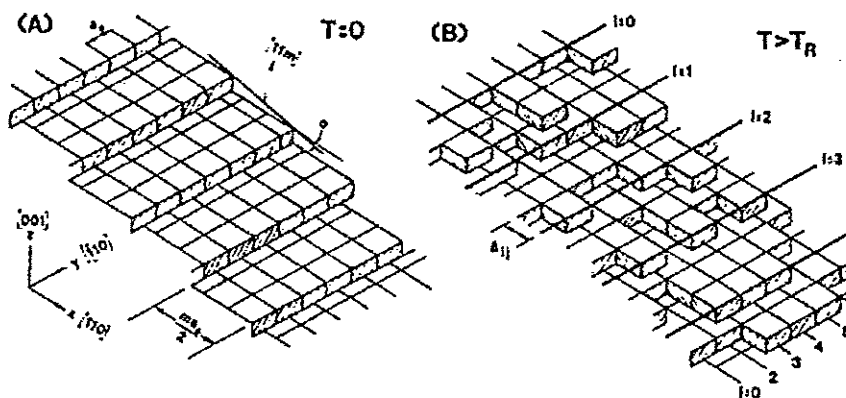


Fig.14.10. Schematic illustration of the structure of a $\{11m\}$ surface in the fcc lattice. a) $T = 0$ equilibrium phase consisting of $\{001\}$ terrace of width $ma_0/2$ separated by monatomic steps in the $\{110\}$ direction. b) the rough phase $T > T_R$. Δ_{ij} is the displacement of the ij th terrace element from its $T = 0$ position which are indicated by the bold lines [14.18].

Oberflächenschmelzen (surface melting)

Schmelzen eines Festkörpers kann an Kristalldefekten, wie Leerstellen, Zwischengitterplätzen, Dislokationen und Grenzflächen beginnen. Die Oberfläche des Festkörpers erscheint für den Beginn (Nukleationsphase) prädestiniert. Gemäss dem Lindemann Kriterium (*Z.Phys.* 14, 609 (1910)) beginnt ein Kristall zu schmelzen, wenn die thermische Bewegung der Atome im Gitter einen kritischen Bruchteil der interatomaren Distanzen erreichen ($\approx 10\%$). Wegen der kleineren Koordinationszahl der Oberflächenatome und der kleineren Bindungsenergie, erfahren die Oberflächeatome grössere thermische Bewegungen wie die Atome im Volumen (bulk). Demnach ist das Lindemann Kriterium an der Oberfläche bei tieferen Temperaturen erfüllt. Es bildet sich also eine flüssigkeitsartige Haut an der Oberfläche, welche als Nukleationskeim für das Schmelzen des Volumens dient. Die Oberfläche verhindert also ein Überhitzen des Festkörpers.

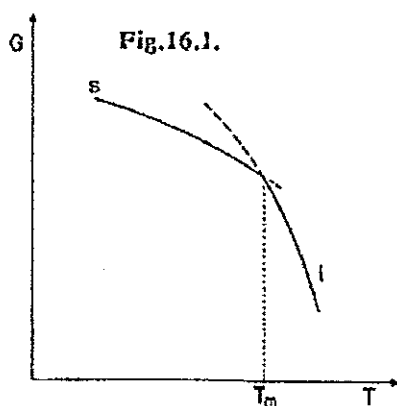


Fig.16.1. The Gibbs free energy versus the temperature for the solid (s) and liquid (l) phases.

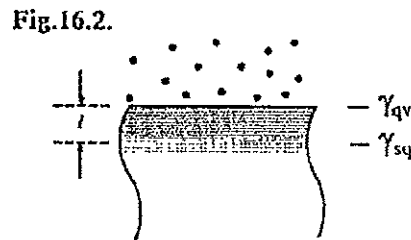


Fig.16.2. Wetting of a solid surface by its own melt. Symbols are defined in the text.

Oberflächenschmelzen tritt dann ein, wenn wenn

$$\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$$

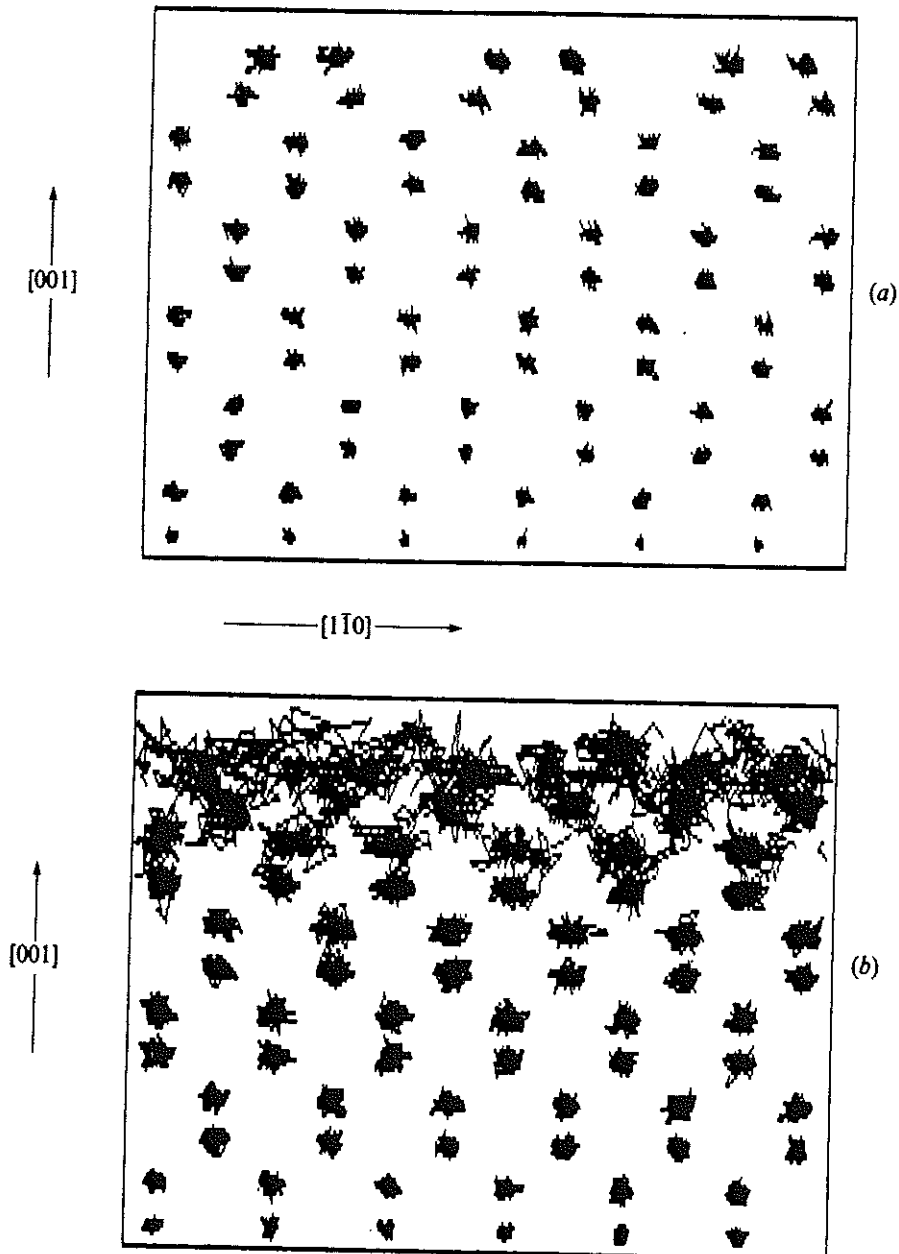
wobei γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} die Grenzflächenenergien an den fest-gasförmig, fest-flüssig und flüssig-gasförmig Grenzflächen darstellen. Diese Gleichung ist äquivalent zur Bedingung, dass die Oberfläche durch ihre eigene Schmelze benetzt wird. Das Schmelzen des Volumens ist diskontinuierlich. Das Schmelzen der Oberfläche läuft hingegen kontinuierlich ab. Die Dicke des geschmolzenen Oberflächenfilms nimmt zu je näher die Temperatur am Tripelpunkt T_m liegt.

$$N_{eq}(T) = N_0 \ln \left(\frac{T_m \cdot (\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv})}{(T_m - T) L N_0} \right)$$

wobei L die latente Wärme, $N_0 = n \cdot l_0 \approx 10^{15}$ Atome/cm², l_0 ist von der Grössenordnung eines interatomaren Abstandes und N_{eq} ist die Anzahl der Atome des Flüssigkeitsfilms pro Flächeneinheit. Gehen wir vom Beispiel von Pb aus ($T_m = 660.7^\circ\text{K}$, $T_m \Delta\gamma/L = 1.673 \cdot 10^{21}$ °K/m²), dann erhält man für eine Filmdicke von 10Å ($N_{eq} = 3.3 \cdot 10^{15}$ Atome/cm²) $T_m - T \approx 12^\circ\text{K}$, was einem relativen Abstand $(T_m - T)/T_m = 2 \cdot 10^{-2}$ entspricht. Versucht man hingegen einen

protons incident along the $[101]$ channelling axis of a $\text{Pb}(110)$ surface.* The highest temperature spectrum (d) was recorded just above the bulk melting temperature (600.7 K) of lead. It has exactly the appearance we found in Chapter 3 for ions incident along a random, non-channelling

Fig. 5.6. Particle trajectories from a molecular dynamics simulation of $\text{Si}(100)$: (a) side view at $T = 1003$ K; (b) side view at $T = 1683$ K. (Courtesy of U. Landman and D. Luedtke, Georgia Institute of Technology).



* This domain of ion kinetic energy was designated medium energy ion scattering in Chapter 3. The special features associated with it (to be discussed in Chapter 10) are not crucial to the analysis here.

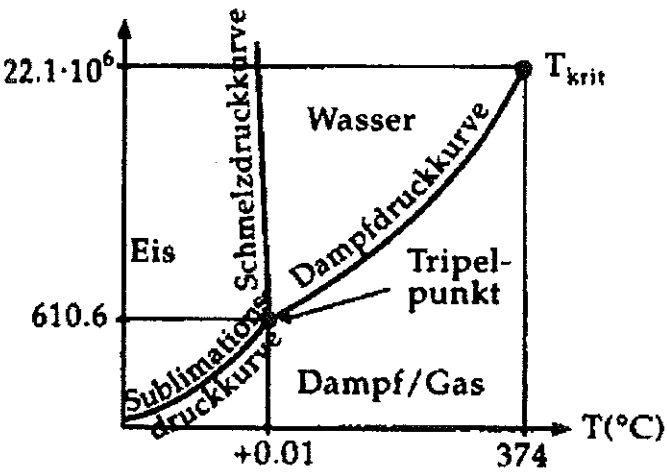


Abbildung 22.3: Phasendiagramm von Wasser mit Tripelpunkt

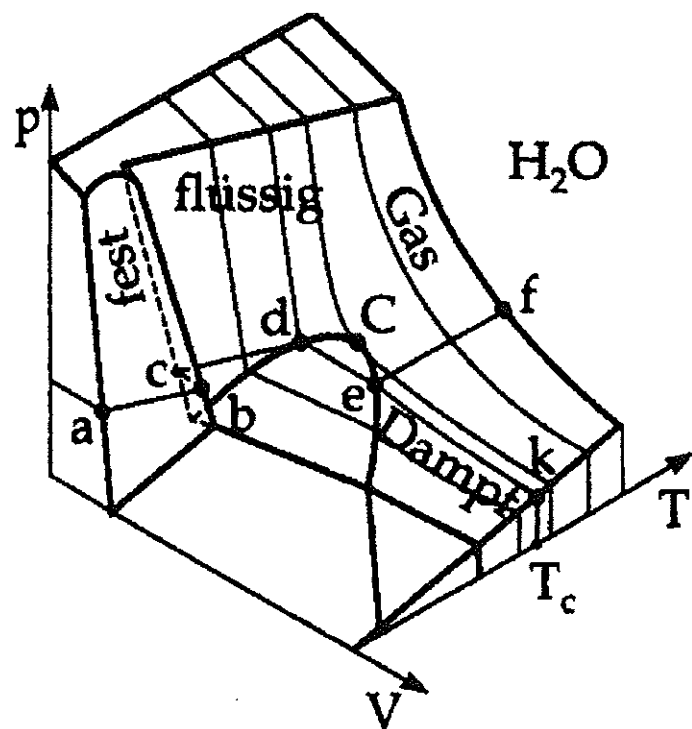


Abbildung 22.8: Dreidimensionales $p(V, T)$ Phasendiagramm. Die Dampfdruckkurve $p(T)$ und das p - V Diagramm sind jeweils Projektionen in die $p - T$ bzw. $p - V$ Ebene.

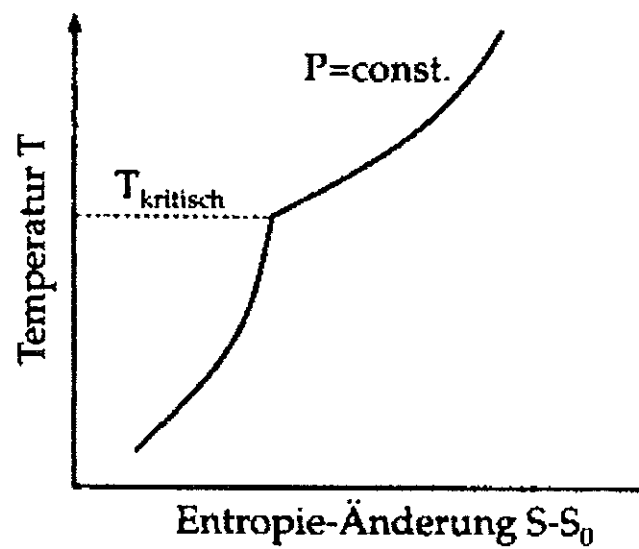
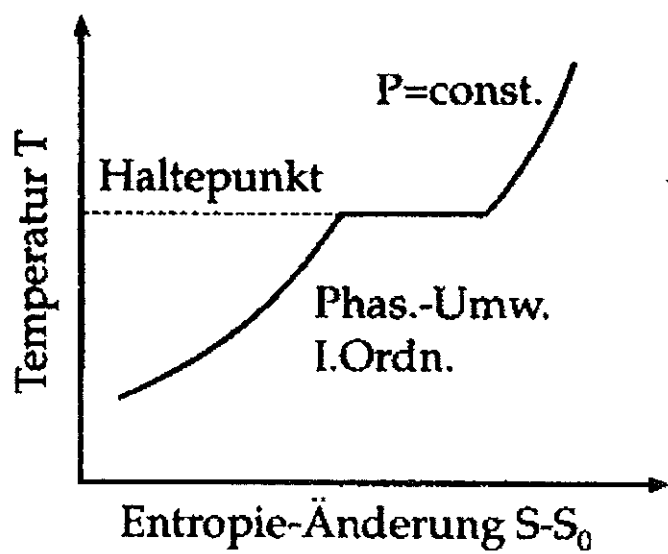


Abbildung 22.5: Phasenübergang erster und zweiter Ordnung

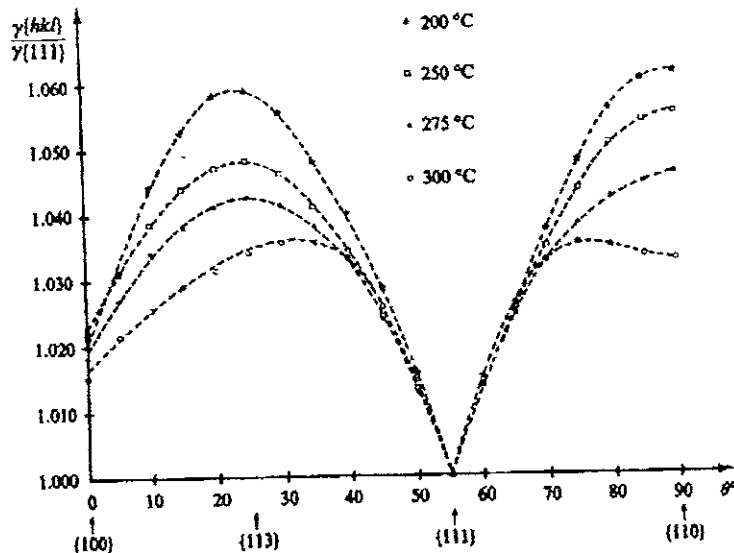
Film von 100\AA nachzuweisen, so muss man sich dem Tripelpunkt auf $(T_m - T)/T_m \approx 10^{-12}$ annähern. Experimentell lässt sich dies nicht erreichen, demnach ist das Oberflächenschmelzen von Metallen nur sehr schwer nachweisbar, bzw. die Methode muss oberflächensensitiv sein. Diese Oberflächenmethoden bedingen aber UHV-Bedingungen. Die meisten Metalle haben aber Dampfdrücke, die nicht UHV-kompatibel sind. Ausnahmen sind Al, Ga, In, Sn, Pb and Bi.

Table 16.1. Table of thermodynamic quantities related to surface melting for a number of common elements. The symbols are defined in the text. The values for γ_{sv} are from [16.33], for γ_{sl} from [16.31], and for γ_v from [16.32]. $P(T=T_m)$ is the equilibrium vapor pressure at the melting point.

| Z | | T_m K | L 10^{-21}J/ut | γ_{sv} mJ/m^2 | γ_{sl} mJ/m^2 | γ_v mJ/m^2 | $\Delta\gamma$ mJ/m^2 | melting(+) non-melting(-) | $T_m\Delta\gamma/L$ 10^{18}K/m^2 | $P(T=T_m)$ Torr |
|----|----|------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--|----------------------|
| 11 | Na | 371 | 4.4 | 223 | 31 | 200 | -8 | (-) | -475 | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| 12 | Mg | 923 | 15.3 | 679 | 115 | 570 | -6 | (-) | -362 | 3 |
| 13 | Al | 931.7 | 17.9 | 1032 | 154 | 865 | 13 | (+) | 677 | $3 \cdot 10^{-9}$ |
| 14 | Si | 1683 | 77.0 | 1038 | 416 | 800 | -178 | (-) | -3891 | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| 23 | V | 2003 | 27.7 | 2280 | 375 | 1900 | 5 | (+) | 362 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 24 | Cr | 2173 | 24.3 | 2031 | 381 | 1700 | -50 | (-) | -4471 | 3 |
| 25 | Mn | 1517 | 24.4 | 1297 | 183 | 1100 | 14 | (+) | 870 | $8 \cdot 10^{-1}$ |
| 26 | Fe | 1808 | 26.8 | 2206 | 326 | 1830 | 50 | (+) | 3373 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 27 | Co | 1766 | 26.1 | 2197 | 345 | 1830 | 22 | (+) | 1489 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 28 | Ni | 1728 | 29.3 | 2104 | 356 | 1750 | -2 | (-) | -118 | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 29 | Cu | 1356 | 21.7 | 1592 | 263 | 1310 | 19 | (+) | 1187 | $4 \cdot 10^{-4}$ |
| 30 | Zn | 692.7 | 47.8 | 895 | 119 | 770 | 6 | (+) | 87 | $1 \cdot 10^{-1}$ |
| 31 | Ga | 302.9 | 9.3 | 794 | 58 | 715 | 21 | (+) | 684 | $< 1 \cdot 10^{-11}$ |
| 32 | Ge | 1232 | 57.6 | 870 | 273 | 640 | -43 | (-) | -920 | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| 41 | Nb | 2760 | 40.3 | 2314 | 399 | 1960 | -45 | (-) | -3082 | $8 \cdot 10^{-4}$ |
| 42 | Mo | 2883 | 40.3 | 2546 | 490 | 2130 | -74 | (-) | -5294 | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| 44 | Ru | 2700 | 42.4 | 2591 | 443 | 2250 | -102 | (-) | -6495 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 45 | Rh | 2240 | 36.2 | 2392 | 384 | 1970 | 38 | (+) | 2351 | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| 46 | Pd | 1828 | 28.6 | 1808 | 302 | 1480 | 26 | (+) | 1662 | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| 47 | Ag | 1234 | 20.1 | 1065 | 184 | 910 | -29 | (-) | -1780 | $3 \cdot 10^{-3}$ |
| 48 | Cd | 594.1 | 10.1 | 697 | 81 | 590 | 26 | (+) | 1529 | $1 \cdot 10^{-1}$ |
| 49 | In | 430 | 6.4 | 638 | 48 | 560 | 30 | (+) | 2016 | $< 1 \cdot 10^{-11}$ |
| 50 | Sn | 505.1 | 11.8 | 654 | 66 | 570 | 18 | (+) | 770 | $< 1 \cdot 10^{-11}$ |
| 73 | Ta | 3250 | 52.1 | 2595 | 477 | 2180 | -62 | (-) | -3868 | $5 \cdot 10^{-3}$ |
| 74 | W | 3650 | 58.5 | 2753 | 590 | 2340 | -178 | (-) | -11106 | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| 75 | Re | 3440 | 54.9 | 3100 | 591 | 2650 | -141 | (-) | -8835 | $3 \cdot 10^{-2}$ |
| 76 | Os | 2970 | 44.5 | 3055 | 566 | 2500 | -12 | (-) | -801 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 77 | Ir | 2727 | 45.9 | 2664 | 466 | 2250 | -52 | (-) | -3089 | $9 \cdot 10^{-3}$ |
| 78 | Pt | 2042.5 | 36.2 | 2223 | 334 | 1860 | 29 | (+) | 1636 | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| 79 | Au | 1336 | 21.0 | 1363 | 200 | 1130 | 33 | (+) | 2099 | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| 81 | Tl | 576.8 | 7.2 | 547 | 66 | 465 | 16 | (+) | 1282 | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| 82 | Pb | 600.7 | 7.9 | 544 | 62 | 460 | 22 | (+) | 1673 | $4 \cdot 10^{-9}$ |
| 83 | Bi | 544.2 | 18.3 | 501 | 74 | 380 | 47 | (+) | 1398 | $2 \cdot 10^{-10}$ |

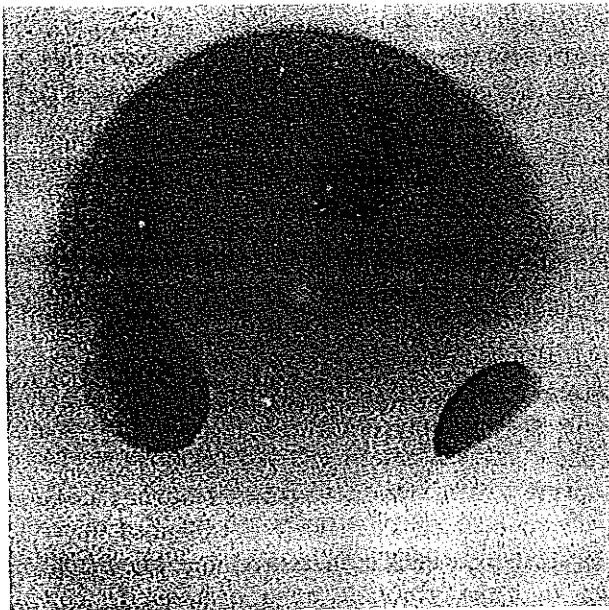
Die Oberflächenenergie hängt von der jeweiligen Oberflächenorientierung ab. Grob gilt, dass höhere Packungsdichte kleinerer Oberflächenenergie entspricht. Vorausgesetzt dass die Oberflächen nicht rekonstruiert sind gilt für einen fcc-Kristall:

$$\gamma_{sv}\{110\} > \gamma_{sv}\{100\} > \gamma_{sv}\{111\}$$



Experimentell wurden diese Anomalien durch die Untersuchung von Gleichgewichtsformen von Pb-Kristallen von Heyraud und Métois erreicht. Mittels des Wulff-Theorems lassen sich dann die relativen Änderungen von γ_{sv} bestimmen. Die Diskontinuität (cusp) bei der $\{111\}$ -Fläche lässt sich mit dem terrace-ledge-kink (TLK) Modell erklären, indem die Oberflächenenergie für vizinale Flächen von der Anzahl Stufen abhängt:

$$\gamma_{sv}(\Theta) = \gamma_{sv}(0) + \beta/a |\Theta|, \text{ wobei } \beta \text{ die Energie/Stufe ist.}$$



A melting spherical crystal of Cu, seen in its thermal light. The two black areas around the $\langle 111 \rangle$ poles and the smaller black area around the $\langle 100 \rangle$ pole are non-melting regions on the surface.

Die unterschiedliche Oberflächenenergie führt dazu, dass dichtgepackte Fläche wie die $\{111\}$ und die $\{100\}$ -Flächen von Cu nicht oberflächenschmelzen, währenddem der übrige Kristall an der Oberfläche aufschmilzt. Aufgrund der unterschiedlichen Emission im roten und infraroten Bereich von flüssiger und fester Phase konnte dies direkt optisch für Cu-Kristalle im UHV nachgewiesen werden.

Mittels Ellipsometrie wurde auch der Flüssigkeitsfilm von Eis für unterschiedliche Orientierungen nachgewiesen. (Y. Furukawa et al., *J. Cryst. Growth*, **82**, 665 (1987)). Was die Vermutung von Faraday (*Proc. R. Soc., London*, **10**, 440 (1860)), dass Eis von einem Wasserfilm bedeckt ist, bestätigt. Eventuell besteht hier auch ein Zusammenhang zu den kleinen Reibungskoeffizienten von Eis.

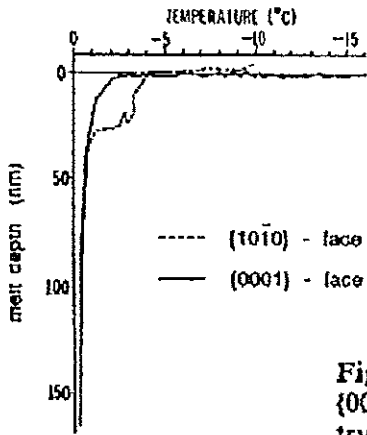


Fig.16.6. The melted layer thickness on the $(10\bar{1}0)$ and (0001) faces of an ice crystal, as measured by ellipsometry. From [16.63] with permission.

Mittels Rutherford-Backscattering konnte nachgewiesen werden, dass gewisse Flächen wie Pb $\{110\}$ an der Oberfläche schmelzen. Die ungeordnete Oberflächenschicht führt zu einer Abschattung (blocking/shadowing) der reflektierten Protonen. Schliesslich konnte für einen gekrümmten Pb-Einkristall gezeigt werden, dass der grösste Teil des Kristalls Oberflächenschmelzen zeigt, wohingegen im Bereich der dichtgepackten $\{111\}$ -Fläche kein Oberflächenschmelzen und damit auch ein keine Abschattung beobachtet wird.

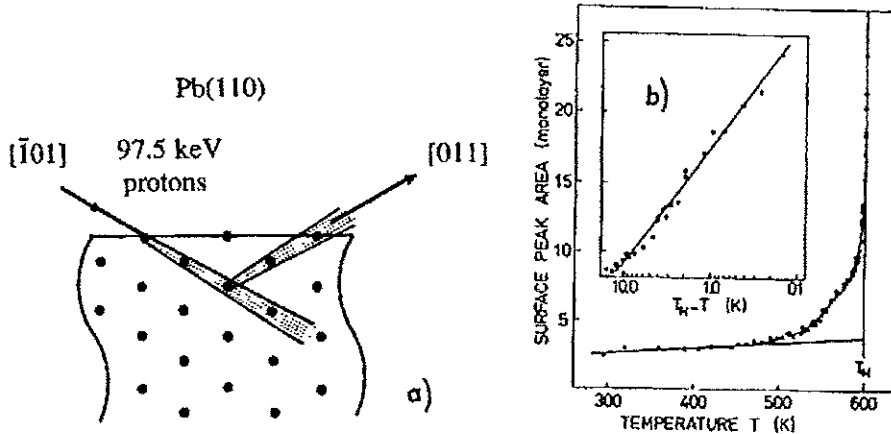


Fig.16.13. (a) Shadowing/blocking geometry used for the surface melting studies on Pb(110). (b) The surface peak area for Pb(110), expressed as the number of visible monolayers, as a function of temperature. The experimental conditions were as shown in Fig. 16.13a. The solid curve is the number of visible monolayers calculated by the Monte Carlo method for a well-ordered thermally vibrating crystal (see text). The inset is an expanded view of the highest 20 K interval, on a logarithmic scale [16.54]

illustration of this phenomenon has been observed for a Au(111) surface using very high resolution electron microscopy (Fig. 1.3).

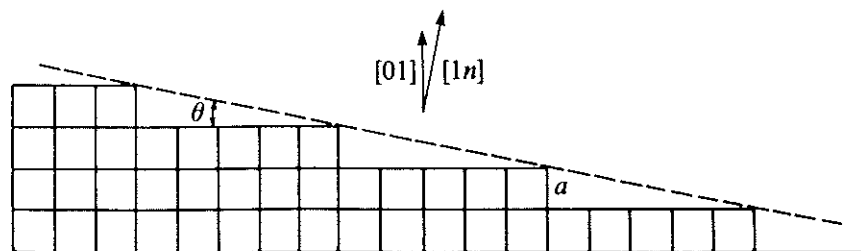
According to (1.5), the surface tension can be regarded as an excess *free* energy/unit area. This fact suggests a number of experiments that might be used to measure γ directly (Lindford, 1973). For example, in 1857, Faraday noticed that gold foils contracted as they were heated near their melting points. This effect, known as *creep*, occurs because of rapid atomic diffusion under the influence of surface forces. By opposing this creep with known external forces, the surface tension can be determined. These experiments are rather difficult to perform accurately. Nonetheless, we can obtain a crude order-of-magnitude estimate as follows. By definition, γ is the energy cost/unit area to cleave a crystal, i.e., to break surface bonds. Hence, we write $\gamma = E_{\text{coh}} (Z_s/Z) N_s$ where E_{coh} is the *bulk* cohesive energy, Z_s/Z is the fractional number of bonds broken (per surface atom) when the cleave occurs and N_s is the areal density of surface atoms. Putting in typical numbers ($E_{\text{coh}} \sim 3 \text{ eV}$, $Z_s/Z \sim 0.25$, $N_s \sim 10^{15} \text{ atom/cm}^2$) we get $\gamma \sim 1200 \text{ erg/cm}^2$. The variations in this number across the periodic table can be inferred from measured values of *liquid* surface tensions (Fig. 1.4) and simply reflect the variations in E_{coh} itself.

Anisotropy of γ

The surface tension of a planar solid surface depends on the crystallographic orientation of the sample. To see this, consider a two-dimensional solid which is very slightly misaligned from the [01] direction (Fig. 1.5). The resulting so-called *vicinal* surface consists of a number of monoatomic steps separated by terraces of width na , where a is the lattice constant. For n large, the small angle between the [01] and [1 n] directions is $\theta \cong 1/n$. The surface tension along the [1 n] direction, denoted by $\gamma(\theta)$, has a contribution from the surface tension of the (01) face, $\gamma(0)$, and a contribution from each of the individual steps. If β is the energy/step, the total surface tension of the (1 n) surface is

$$\gamma(\theta) = \gamma(0) + (\beta/a)|\theta|. \quad (1.16)$$

Fig. 1.5. A vicinal surface.



The change of sign in the second term reflects the fact that it always costs energy to produce steps on a flat surface. Notice that (1.16) implies that $\gamma(\theta)$ is a continuous function near $\theta = 0$ but that it has a *discontinuous* derivative at that point, i.e., there is a cusp. More precisely,

$$\Delta \left(\frac{d\gamma}{d\theta} \right)_{\theta=0} = 2\beta/a. \quad (1.17)$$

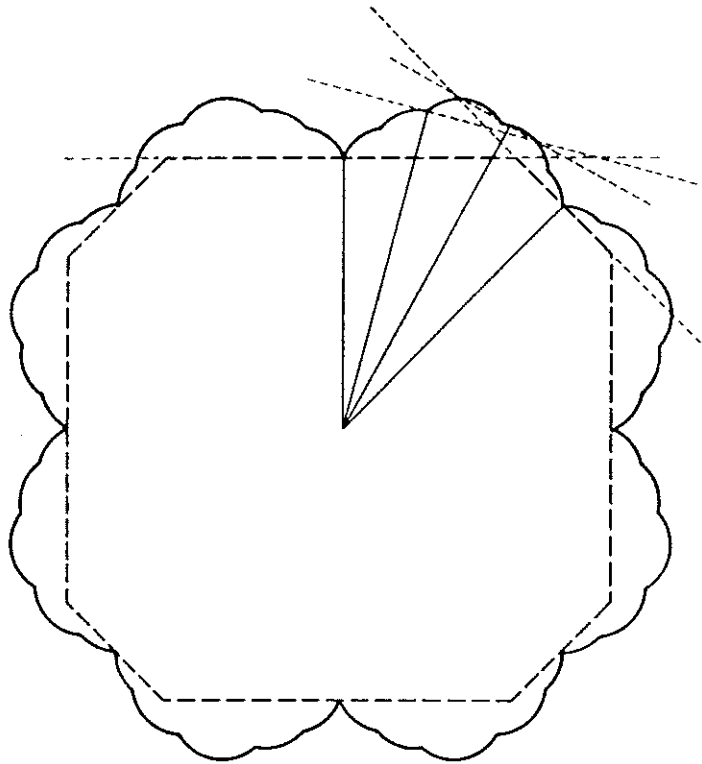
Now take θ to be a large angle. The density of steps will increase and a proper calculation of the surface tension must include the energy of interaction between steps. In this case, Landau (1965) has shown that $\gamma(\theta)$ has a cusp at every angle which corresponds to a rational Miller index! The sharpness of the cusp is a rapidly decreasing function of index:

$$\Delta \left(\frac{d\gamma}{d\theta} \right) \sim \frac{1}{n^4}. \quad (1.18)$$

Hence, a polar plot of the surface tension at $T = 0$ has the form illustrated by the solid curve in Fig. 1.6.

The anisotropy of the surface tension determines the equilibrium shape of small crystals because a crystal will seek the shape that minimizes the

Fig. 1.6. Polar plot of the surface tension at $T = 0$ (solid curve) and the Wulff construction of the equilibrium crystal shape (dashed curve) (Herring, 1951b).



(1.16)

quantity

$$\oint \gamma(\theta) dA, \tag{1.19}$$

subject to the constraint of fixed volume. This question amounts to a

Fig. 1.7. Electron micrograph of a lead crystal at 473 K (Heyraud & .
Metois, 1983).

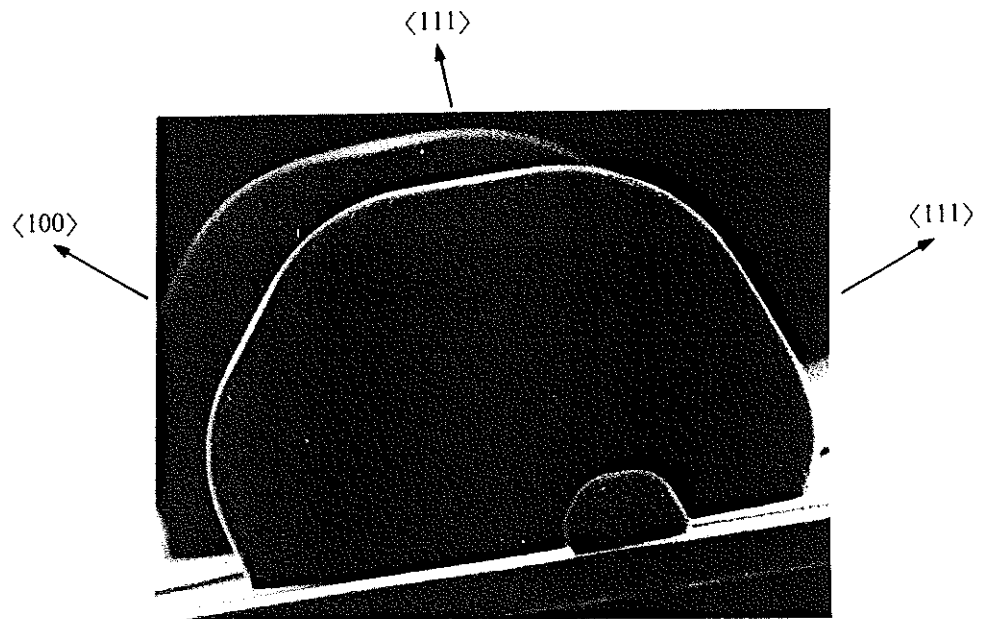
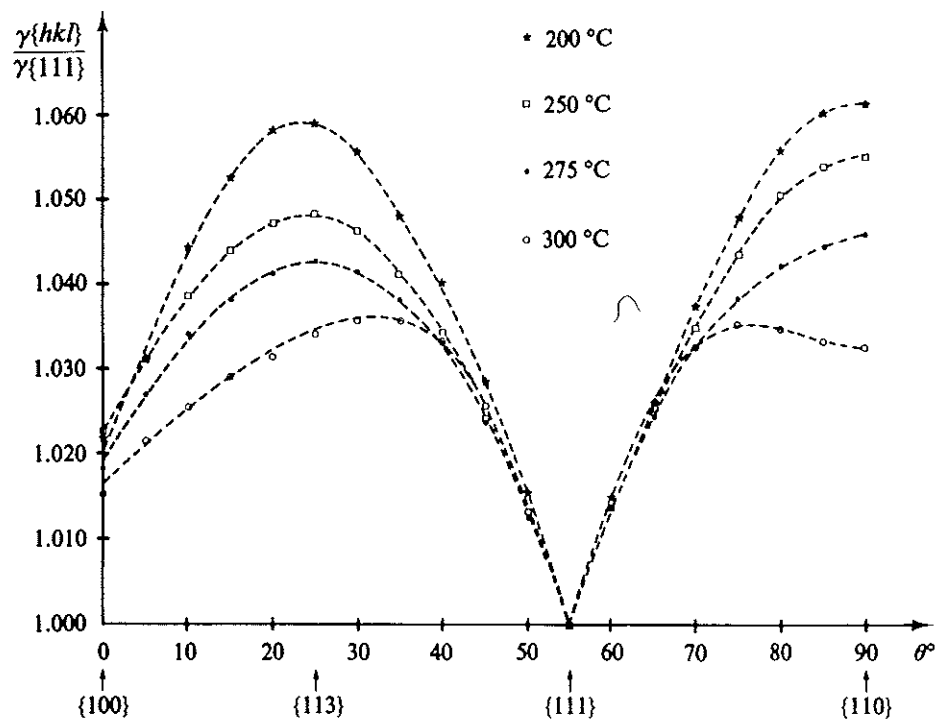


Fig. 1.8. Anisotropy of γ relative to $\langle 111 \rangle$ for lead as a function of temperature (Heyraud & Metois, 1983).



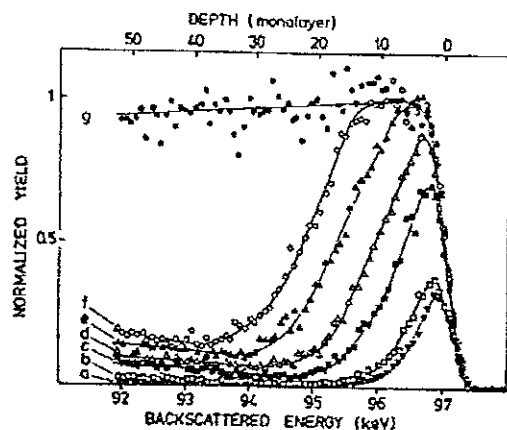


Fig. 16.14. Energy spectra obtained with 97.5 keV protons in the scattering geometry of Fig. 16.13a, and calibrated with respect to the height measured at the surface of a bulk liquid (curve g): (a) 295 K, (b) 452 K, (c) 581 K, (d) 597 K, (e) 599.7 K (f) 600.5 K, and (g) 600.8 K. The melting point is at $T_m = 600.7$ K. Solid curves serve to guide the eye [16.54]

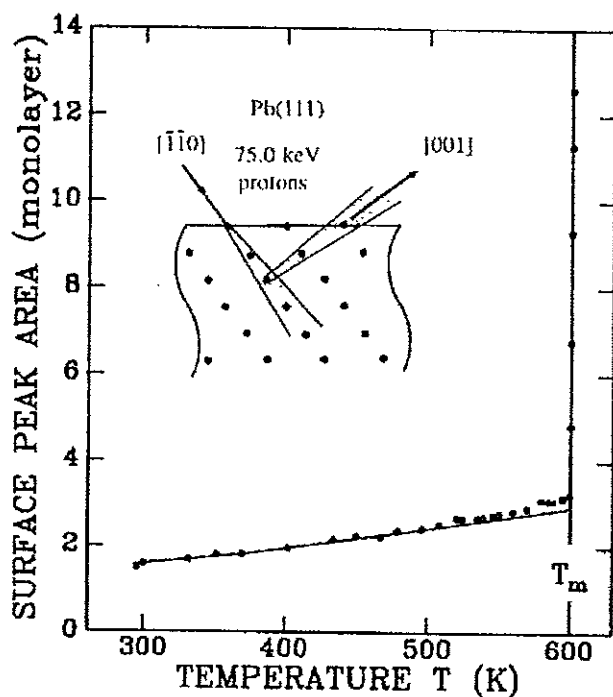


Fig. 16.16. The surface peak area for Pb(111), expressed as the number of visible monolayers, as a function of temperature. The experimental conditions are given in the inset. The solid curve is the number of visible monolayers calculated by the Monte Carlo method for a well-ordered thermally vibrating crystal (see text) [16.98]

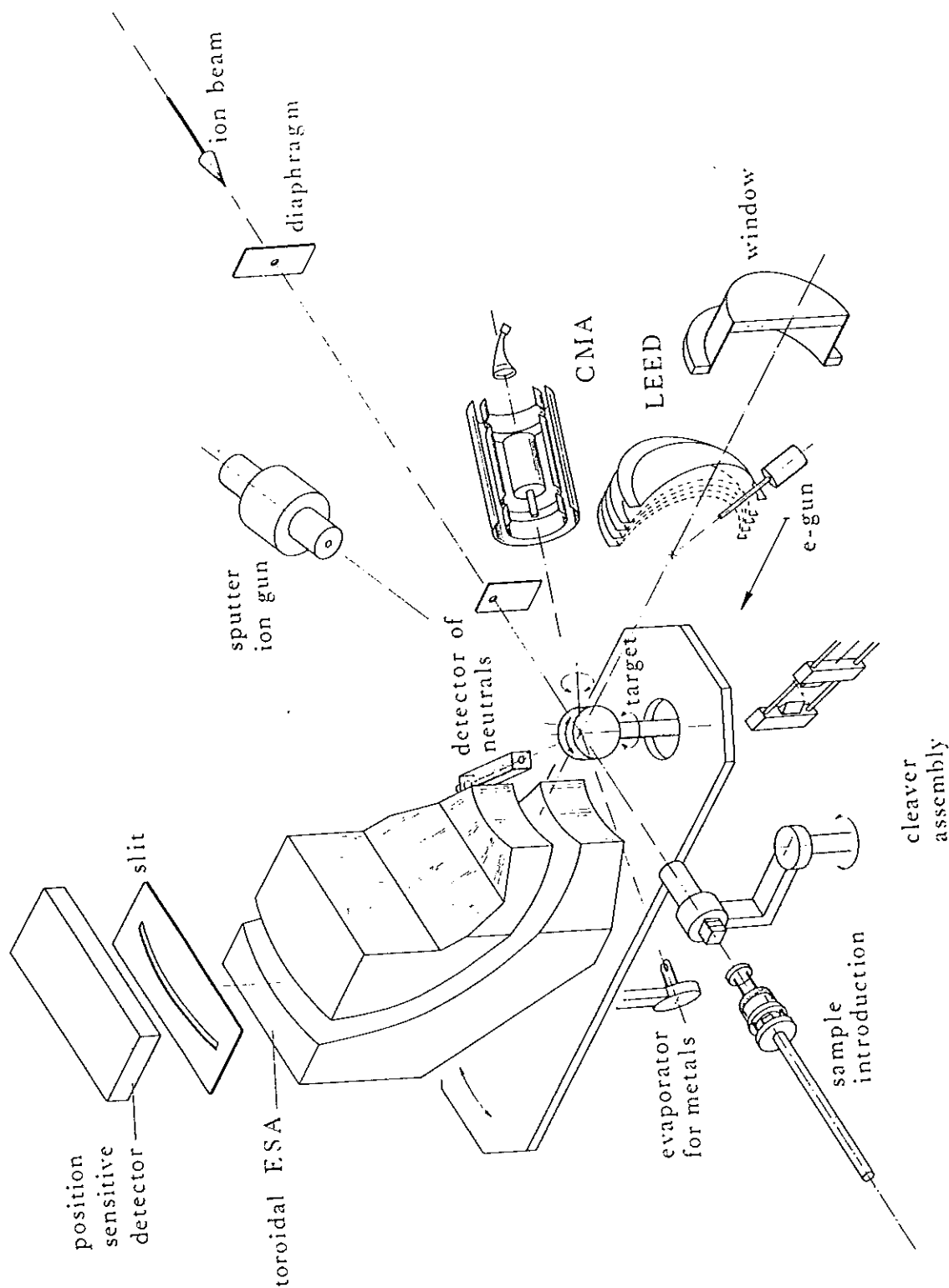


Fig.16.12. The experimental setup used for Rutherford backscattering studies of surface melting [16.55]

with three independent axes of rotation, allowing a crystal plane to be aligned with the horizontal scattering plane and a crystal axis in this plane to be aligned with the incident beam direction. A toroidal electrostatic analyzer [16.94] which is rotatable around the sample, enables

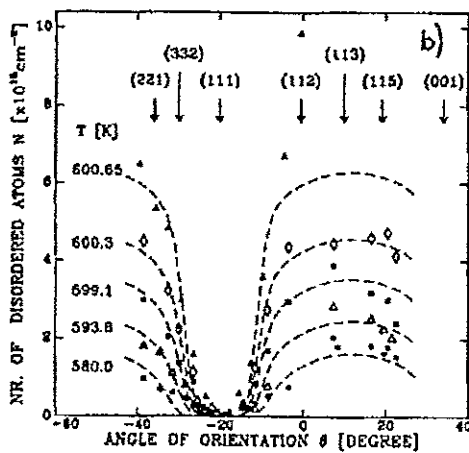
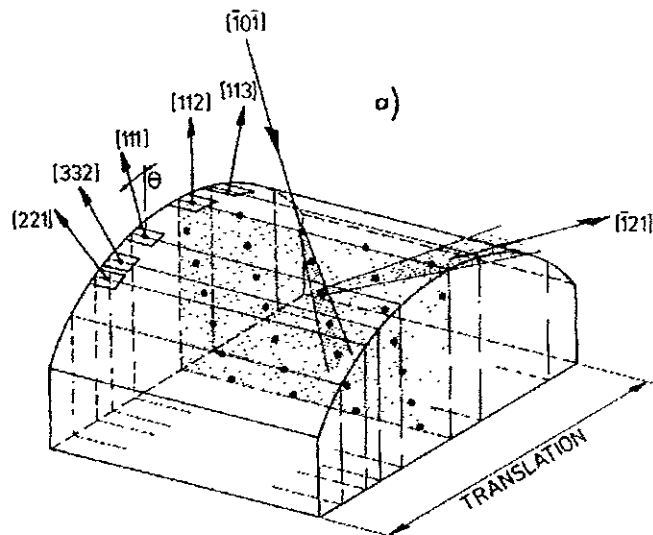


Fig.16.17. (a) Shadowing/blocking geometry in the $(11\bar{1})$ scattering plane of a cylindrically shaped Pb crystal which exposes a 73° range of surface orientations along the $[110]$ zone of the stereographic triangle [16.99]. (b) The number of disordered atoms per unit area N as a function of the surface orientation angle θ with respect to the $[112]$ axis, measured at various temperatures starting from ~ 20 K below the bulk melting point of Pb ($T_m = 600.7$ K). The experimental conditions were as shown in Fig.16.17a. The dashed curves represent the optimal fit of (16.6) to the data (see text). From [16.99].

In ähnlicher Weise können auch LEED, RHEED, glancing x-ray und vor allem He-scattering benutzt werden.

Referenzen: J.F. van der Veen, in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces", Editors: R. Vanselow and R. Howe, Springer Series in Surface Sciences 10.

A. Zangwil, "Physics at Surfaces", Cambridge University Press, 1992.