

Getriebene Nanosysteme:
Von stochastischen Fluktuationen
und Transport
zu selbstorganisierten Strukturen

Habilitationschrift

vorgelegt dem

Fachbereich Physik
der Universität Osnabrück

von

Dr. Mario Einax

Osnabrück, im Mai 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stochastische Thermodynamik	3
2.1	Fluktuationstheoreme	4
2.2	Arbeitsverteilungen	5
2.3	Effizienz stochastischer Wärmekraftmaschinen	8
3	Kollektive Transportphänomene wechselwirkender Teilchen	11
3.1	System-Reservoir-Ankopplung in getriebenen Systemen	13
3.2	Peristaltischer Transport	16
3.3	Effizienz organischer Heteroübergangs-Solarzellen	18
4	Selbstorganisiertes Wachstum von Nanostrukturen	21
4.1	Submonolagenwachstum mehrkomponentiger Materialsysteme	24
4.2	Wachstum von Nanolegierungsclustern in externen Magnetfeldern	27
4.3	Wachstumsinduzierte C ₆₀ -Inselmorphologien auf Isolatoren	31
	Literaturverzeichnis	39
	Liste der eingereichten Publikationen	40
	Danksagung	41

1 Einleitung

Aufgrund des weltweiten Trends zur Miniaturisierung, u. a. von elektronischen Bauteilen, von Sensoren, von Speichermedien, oder bei der gezielten Funktionalisierung von Nanopartikeln als Kontrastmittel in bildgebenden medizinischen Verfahren bzw. bei der Entwicklung neuer Medikamente mit Nanopartikeln als Wirkstofftransporter, nimmt die Erforschung von Nanosystemen eine interdisziplinäre Schlüsselrolle ein. Ein grundlegendes physikalisches, chemisches und biologisches Verständnis von Nanosystemen auf Grundlage von experimentellen und theoretischen Untersuchungen steht dabei ebenso im Fokus wie die konzeptionelle Entwicklung geeigneter Nanotechnologien zur kontrollierten Herstellung von Nanostrukturen über „bottom-up“ und „top-down“ Strategien.

Typische Abmessungen von Nanomaterialien liegen zumindest in einer Dimension im Bereich der Nanometerskala (< 100 nm), wie z. B. bei molekularen Drähten, molekularen Transistoren, ultradünnen Filmen bzw. Nanoclusterlegierungen, Kolloiden oder Biomolekülen. Auf dieser Längenskala prägen thermische Fluktuationen entscheidend das Verhalten von Nanosystemen. Dies hat einerseits zur Konsequenz, dass bei Raumtemperatur in Nanosystemen der Energieaustausch mit der Umgebung in Form von Arbeit und Wärme von der Größenordnung der thermischen Energie ist und inhärente Fluktuationen aufweist. Ein weiterer Aspekt ist, dass aufgrund von thermischen Fluktuationen der Teilchen- bzw. Ladungsträgertransport von stochastischer Natur ist und bei Raumtemperatur thermisch aktiviert stattfindet. Ein Vergleich der Prozessbarrieren mit einer durch thermische Fluktuationen gesetzten Energieskala liefert in Hinblick auf die selbstorganisierte Strukturbildung im Nanometerbereich eine Aussage darüber, welche atomaren Strukturbildungsprozesse bei einer gegebenen Substrattemperatur thermisch aktiviert sind.

Darüberhinaus werden Nanosysteme häufig durch äußere Kontrollparameter gezielt beeinflusst. Aufgrund externer Kontrollparameter befinden sich diese Systeme fern vom thermischen Gleichgewicht. Demzufolge handelt es sich bei getriebenen Nanosystemen um Nichtgleichgewichtssysteme. Moderne Methoden der statistischen Physik bilden den konzeptionellen Rahmen zur Beschreibung getriebener Nanosysteme mit inhärenten thermischen Fluktuationen.

Im Gegensatz zur thermischen Gleichgewichtsphysik gibt es zur Beschreibung von Nichtgleichgewichtssystemen keine allgemein ausgearbeitete Theorie. Dies hat zur Konsequenz, dass getriebene Nanosysteme problemspezifisch modelliert und untersucht werden müssen. Die in der vorliegenden Schrift zusammengestellten Arbeiten befassen sich mit der Modellierung getriebener Nanosysteme auf der Basis getriebener Gittergasmodelle.

Die ausgewählten Veröffentlichungen können in drei Themenbereiche eingeordnet werden. In den Arbeiten [P1-P3] steht die konzeptionelle Beschreibung stochastischer Fluktuationen der Arbeit und der Wärme im Fokus der Untersuchungen. Insbeson-

dere werden die Eigenschaften der Verteilungsfunktionen für diese Größen analysiert. Dies erfolgt im Rahmen der stochastischen Thermodynamik kleiner Systeme. In [P3] wird außerdem die Effizienz einer stochastischen Wärmekraftmaschine studiert, welche unter Nichtgleichgewichtsbedingungen zwischen zwei verschiedenen Temperaturbädern Arbeit verrichtet. Die Veröffentlichungen [P4-P6] behandeln Vielteilchen-Transportprobleme mit repulsiven Nächste-Nachbarwechselwirkungen. In der Arbeit [P4] liegt der Fokus auf den Details der System-Reservoir-Kopplung in getriebenen Systemen. Hierzu werden auf Grundlage der klassischen zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie die stationären Dichteprofile untersucht, woraus sich Aussagen über die Struktur der randinduzierten Nichtgleichgewichtsphasendiagramme ableiten lassen. In [P5] wird die Effizienz eines peristaltischen Transportmechanismus mittels klassischer zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie analysiert. [P6] untersucht die Effizienz der unterliegenden Energieumwandlungsprozesse in organischen Heteroübergangs-Solarzellen. In den Arbeiten [P7-P12] wird das selbstorganisierte Wachstum von metallischen und organischen Nanostrukturen studiert. Das Auftreten unterschiedlichster Wachstumsmorphologien ergibt sich durch das komplexe Wechselspiel von Depositions-, Diffusions-, Nukleations-, Aggregations-, Dissoziations- und Interlagenprozessen.

2 Stochastische Thermodynamik kleiner Systeme

Die traditionelle, klassische Thermodynamik gibt einen Rahmen zur Beschreibung makroskopischer Systeme auf der Basis einiger weniger Zustandsvariablen, wobei eine quasistatisch geführte Zustandsänderung zwischen einer Folge von thermischen Gleichgewichtszuständen mit einer Änderung der freien Energie (bei isothermer Prozessführung) verbunden ist, die sich bei einem abgeschlossenen System als prozessspezifische (wegabhängige) Summe aus zugeführter Wärme und geleisteter Arbeit zusammensetzt. Die Prozessgrößen Arbeit und Wärme sind in der klassischen Thermodynamik makroskopischer Systeme deterministische Größen, d. h. der Energieaustausch zwischen System und Umgebung erfolgt unter Gleichgewichtsbedingungen¹. Die Situation ändert sich grundlegend, wenn man zu kleinen (mesoskopischen/nanoskopischen) Systemen übergeht, denn mit Verkleinerung der Systemabmessungen werden thermische Fluktuationen bei Raumtemperatur zunehmend relevant. In diesen Systemen ist der Energieaustausch mit der Umgebung in Form von Wärme und Arbeit von der Größenordnung der thermischen Energie ($k_B T \sim 26 \text{ meV}$) und unterliegt somit intrinsischen Fluktuationen. Biologisch motiviert erfolgt der Energieaustausch mit der Umgebung häufig aufgrund externer Kontrollparameter (z. B. zeitabhängige äußere Felder) unter Nichtgleichgewichtsbedingungen. Beispiele hierfür sind Streckexperimente von Biomolekülen mittels eines atomaren Kraftmikroskops bzw. mittels einer optischen Pinzette oder von zeitabhängigen Laserfallen getriebene Kolloide in Lösungen [1–5].

Die konzeptionelle Beschreibung stochastischer Fluktuationen der Arbeit und der Wärme in kleinen Systemen erfolgt auf Grundlage der stochastischen Thermodynamik [5, 6]. Die Prozessgrößen Arbeit und Wärme werden in kleinen getriebenen Systemen zu Zufallsgrößen und sind als Funktionale auf zeitabhängigen Trajektorien² definiert. Somit liefert jeder Realisierungspfad in Hinblick auf den stochastischen Energieaustausch eine zufällige Aufteilung zwischen Arbeit und Wärme unter Maßgabe der Energieerhaltung entlang jeder Trajektorie (erste Hauptsatz der Thermodynamik) und im Ensemblebild erhält man somit Verteilungen der Arbeit und Wärme, welche den Energieaustausch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen charakterisieren. In diesem Zusammenhang stellen sich grundsätzliche Fragen, wie z. B. beeinflussen unterschiedlich geführte, externe Prozessprotokolle die Form dieser Verteilungen? Gibt es generische Eigenschaften dieser Verteilungen, welche ein unterliegendes, generelles Prinzip im Rahmen der Nichtgleichgewichtsphysik transparent werden lassen? Liefern Ensemblemittelwerte auf Basis der Arbeits- bzw. Wärmeverteilungen neue Aussagen hinsichtlich der Erforschung von Nichtgleichgewichtsphänomenen?

¹Im Allgemeinen ist der Energieaustausch in Form von Wärme und Arbeit mit der Umgebung in solchen Systemen hinreichend groß, so dass diese Größen einen „scharfen“ Wert besitzen, d. h. nicht fluktuieren.

²Unter einer Trajektorie in der stochastischen Thermodynamik versteht man eine mikroskopische Realisierung des Energieaustausches zwischen System und Umgebung.

2.1 Fluktuationstheoreme

Die stochastische Thermodynamik liefert überraschende Aussagen für eine große Klasse von Nichtgleichgewichtssystemen in Form einer stetig wachsenden Zahl an *Fluktuationstheoremen*, auf deren Basis der zweite Hauptsatz der Thermodynamik als Gleichung formuliert werden kann [5, 7]. Fluktuationstheoreme ergeben sich als Ensemblemittelwert über Funktionen der Arbeit-, Wärme- oder Entropiefunktionale (integrale Fluktuationstheoreme) im Trajektorienraum oder als einschränkende Symmetriebedingung für Wahrscheinlichkeitsverteilungen fluktuierender Größen (detaillierte Fluktuationstheoreme)³, wie Arbeit, Wärme, oder Entropie. Die konkrete mathematische Form dieser Fluktuationsrelationen hängt im Detail von den spezifischen Aspekten des zu analysierenden Nichtgleichgewichtssystems ab [5]⁴. Allen diesen Relationen ist gemeinsam, dass sie einerseits eine Beziehung zwischen den Verteilungsfunktionen der zugeführten Energie und der abgeführten Energie in getriebenen Systemen herstellen. Ein anderer bemerkenswerter Aspekt ist, dass Nichtgleichgewichtsensemblemittelwerte über fluktuierende Größen, wie z. B. der Arbeit, in direkter Beziehung zu thermodynamischen Gleichgewichtspotenzialen, wie z. B. der freien Energiedifferenz zwischen thermodynamischen Gleichgewichtszuständen, stehen.

Exemplarisch wird dies am Beispiel eines abgeschlossenen Systems verdeutlicht, welches sich in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur T befindet. Des Weiteren nehme man an, dass sich das System anfänglich in einem eingeschränkten thermischen Gleichgewichtszustand befindet, welcher durch die freie Energie $F_A(t_A)$ charakterisiert ist. Mittels eines zeitabhängigen, externen Kontrollparameters $\lambda(\tau)$ wird das System während der Zeitdauer $t = t_B - t_A$ aus dem anfänglich eingeschränkten Gleichgewicht zu einem neuen Systemzustand gebracht, welcher durch die freie Energie $F_B(t_B)$ charakterisiert ist. Die hierfür aufzuwendende Arbeit unterliegt stochastischen Fluktuationen, d. h. für jeden Übergangspfad (Trajektorie) erhält man einen zufälligen Wert W und folglich für alle denkbaren Übergangspfade die Wahrscheinlichkeitsverteilungsdichte $\rho(W, t)$. Jarzynski zeigte in einer wegweisenden Arbeit [10], dass $\rho(W, t)$ die folgende exakte Relation erfüllt

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \exp(-\beta \Delta F), \quad (1)$$

mit $\langle \dots \rangle = \int dW \dots \rho(W, t)$. Auf Basis der Jarzynski-Relation (1) kann die freie (Gleichgewichts-) Energiedifferenz $\Delta F = F_B(t_B) - F_A(t_A) = -\beta^{-1} \ln[\int dW \exp(-\beta W) \rho(W, t)]$ über eine Nichtgleichgewichtsmittelung bezüglich der unterliegenden Arbeitsverteilung $\rho(W, t)$ berechnet werden⁵. Hierfür ist die Kenntnis von exakten Arbeitsverteilungen

³In völliger Analogie lässt sich ein detailliertes Fluktuationstheorem (weitläufig bekannt als Gallavotti-Cohen-Theorem [8]) für den integrierten Teilchenstrom in nanoskopischen/mesoskopischen Transportsystemen formulieren [9].

⁴An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur zwischen transienten Fluktuationstheoremen und sogenannten Steady-State-Fluktuationstheoremen unterschieden wird [5].

⁵Im Mittel ist W größer als ΔF , d. h. $\langle W \rangle \geq \Delta F$, und führt auf den bekannten zweiten Hauptsatz der traditionellen Thermodynamik.

wünschenswert, welche leider nur für einige wenige Modellsysteme bekannt sind. Typischerweise ist $\rho(W, t)$ nicht exakt bekannt und muss aus einem repräsentativen Satz an Pfadrealisierungen bestimmt werden. Versucht man freie Energiedifferenzen aus experimentellen Daten zu extrahieren, so benötigt man eine hinreichend gute Statistik der Arbeitswerte seltener Pfadrealisierungen, welche maßgeblich den Mittelwert $\int dW \exp(-\beta W) \rho(W, t)$ bestimmen [11]. Die Verbesserung des „Samplings“ seltener Realisierungen [12] ist neben der Berechnung exakter Arbeits- bzw. Wärmeverteilungen eine wichtige Fragestellung in diesem Forschungsfeld.

Als Alternative zu (1) kann die von Crooks hergeleitete Relation [13]

$$\frac{\rho(W, t)}{\tilde{\rho}(-W, t)} = e^{\beta(W - \Delta F)} \quad (2)$$

verwendet werden, um ΔF zu bestimmen⁶. Die Crooks-Relation (2) verbindet die Arbeitsverteilung $\rho(W, t)$ für Werte der aufgewendeten Arbeit für die Zustandsänderung $A \rightarrow B$ (Vorwärtsprozess) mit der Arbeitsverteilung $\tilde{\rho}(W, t)$ für die benötigte Arbeit im korrespondierenden Rückwärtsprozess $B \rightarrow A$. Der Rückwärtsprozess ist assoziiert mit der externen zeitlichen Kontrolle der Zustandsänderung gemäß $\tilde{\lambda}(\tau) = \lambda(t - \tau)$, und man startet von dem eingeschränkten thermischen Gleichgewichtszustand B , d. h. $\tilde{\lambda}(t_A) \equiv \lambda(t_B)$.

2.2 Arbeitsverteilungen

Die Bestimmung exakter analytischer Formen für Arbeitsverteilungen $\rho(W, t)$ ist bereits bei sehr einfachen Systemen eine schwierige Aufgabe. Exakte analytische Ausdrücke gibt es bisher nur für einige wenige Modellsysteme, u. a. für ein klassisches Zwei-Zustände-Modellsystem mit einem linearen zeitabhängigen Prozessprotokoll [14], für ein Brownsches Teilchen in einem zeitabhängigen harmonischen Potenzial [15] und für einen extern getriebenen (harmonischen) Quantenozillator [16].

Die Arbeiten [P1,P2] präsentieren neue Resultate für Arbeitsverteilungen bei isothermer Prozessführung. Als Beispiel für ein System mit einer endlichen Zahl an Zuständen wird in [P1] ein eindimensionales Ising-Modell mit Nächster-Nachbarwechselwirkung J untersucht. Die Ising-Spinkette, bestehend aus N Spinvariablen $\sigma_i = \pm 1$, ist an ein Wärmebad der Temperatur T gekoppelt, und Glauberraten bestimmen die Spinflipdynamik. Durch das Anlegen eines homogenen, zeitabhängigen Magnetfeldes $h(t)$ wird an diesem System Arbeit verrichtet. Konkret wird $h(t)$ zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ angeschaltet und linear bis zu einem Wert h_0 erhöht, d. h. $h(t) = \omega t$ für $0 \leq t \leq t_h$. $\omega = h_0/t_h$ bezeichnet die Änderungsgeschwindigkeit des externen Magnetfeldes. Wie bereits erwähnt, ist nur die analytische Form der Arbeitsverteilung für das Einzelspinsystem (Zwei-Zustände-Modell) mit Glauberdynamik in einem zeitlich linear ansteigenden Magnetfeld bekannt [14]. Um die Struktur von Arbeits- und Wärmevertei-

⁶Hierzu bestimmt man den Kreuzungspunkt beider Verteilungen $\rho(W, t)$ und $\tilde{\rho}(-W, t)$.

lungen von Spinketten mit ausreichender Genauigkeit beschreiben zu können, wurde in [P1] ein sogenannter „First-Reaction-Time“ Monte-Carlo-Algorithmus zur Beschreibung der Spindynamik mit zeitabhängigen Übergangsraten entwickelt. Die Simulationen starten von einer thermalisierten Spinkonfiguration $\sigma(t) = \{\sigma_i(t)\}$ zum Zeitpunkt $t = 0$. Pro generierte Trajektorie wird die Arbeit $W(t) = \int_0^t dt' \partial_t H(\sigma(t'), t') \equiv -\omega \left\{ \sum_{\alpha=0}^{\alpha^*-1} M(t_\alpha)(t_{\alpha+1} - t_\alpha) + M(t_{\alpha^*})(t - t_{\alpha^*}) \right\}$ berechnet, wobei $M(t) = \sum_{i=1}^N \sigma_i(t)$ die Magnetisierung und t_{α^*} die größtmögliche Übergangszeit bezeichnet, welche kleiner als t ist. Die Hamiltonfunktion der klassischen Spinkette ist $H(\sigma, t) = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - h(t) \sum_{i=1}^N \sigma_i$. Die mit den Spinübergängen verbundene Wärme pro Trajektorie wird gemäß $Q(t) = \Delta H(t) - W(t)$ bestimmt, wobei $\Delta H(t) = H(t) - H(0)$ die Differenz zwischen der Energie der End- und der Anfangsspinkonfiguration ist.

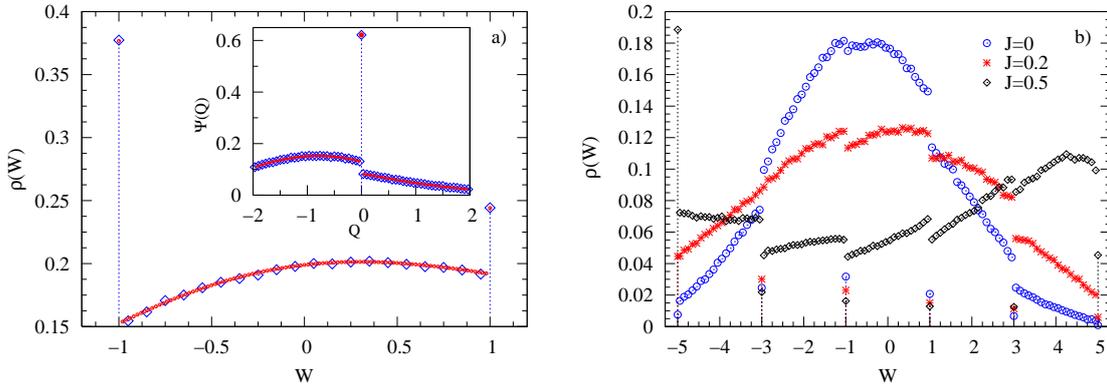


Abbildung 1: Arbeitsverteilungen $\rho(W)$ für die Änderungsgeschwindigkeit $\omega = 1$ gesammelt über 10^6 Trajektorien. (a) Vergleich von simulierten Daten mit der exakten Lösung [14] für ein Einzelspinsystem. Das „Inset“ zeigt die korrespondierende Wärmeverteilung $\Psi(Q)$. (b) Für $N = 5$ und drei verschiedenen Wechselwirkungsstärken J (gepunktete Linien markieren die Positionen der δ -Funktionen).

Abbildung 1(a) zeigt sowohl die Arbeitsverteilung $\rho(W) = \rho(W, t = t_h)$ als auch die Wärmeverteilung $\Psi(Q)$ für $t_h = 1$ und $\omega = 1$. Beide Verteilungen sind gemischte Verteilungen, welche weder rein diskret noch rein stetig sind. Die Arbeitsverteilung besitzt zwei δ -Funktionen bei $W = +1$ und $W = -1$. Diese Singularitäten repräsentieren anschaulich, wie oft das Einzelspinsystem im Zeitraum $t_h = 1$ in seiner Anfangskonfiguration $\sigma = -1$ bzw. $\sigma = +1$ verbleibt und kein Übergang stattfindet. Kein Übergang bedeutet, dass $Q = 0$ ist. Die Wärmeverteilung besitzt dementsprechend eine δ -Funktion bei $Q = 0$. Darüberhinaus geht der kontinuierliche Bereich $Q < 0$ bei $Q = 0$ nicht stetig in den kontinuierlichen Bereich $Q > 0$ über, d. h. $\Psi(Q)$ weist an der Stelle $Q = 0$ eine Sprungstelle auf.

Größere Spinkettensysteme erlauben auch, den Einfluss von Wechselwirkungen auf die Form der Arbeitsverteilung zu diskutieren. Abbildung 1(b) zeigt die Arbeitsverteilung $\rho(W)$ für $N = 5$ Spins, $t_h = 1$, $\omega = 1$ und drei verschiedene J -Werte. Die Arbeitsverteilung ist erneut eine gemischte Verteilung und weist sowohl δ -Funktionen als auch Sprungstellen auf. Mit zunehmender Wechselwirkungsstärke J wird der diskrete Anteil

der Verteilung stärker ausgeprägt.

Für die Form der Arbeitsverteilung des in [P1] untersuchten Spinkettensystems wurden einige generische Eigenschaften gefunden. Die Arbeitsverteilung $\rho(W, t)$ enthält Singularitäten, bestehend aus δ -Funktionen und Sprungstellen. Es gibt $N + 1$ δ -Funktionen. Diese entsprechen genau allen möglichen Magnetisierungswerte M_κ für 2^N -Spinkonfigurationen in einem homogenen externen Magnetfeld. Die Positionen der δ -Funktionen sind durch $W_\kappa = -M_\kappa h_0$ gegeben. Misst man die Wahrscheinlichkeit p_n , dass in der Zeit t genau n Spins umklappen, so lässt sich die Arbeitsverteilung folgendermaßen zerlegen $\rho(W, t) = \sum_{n=0}^{\infty} p_n(t) \rho_n(W, t)$. $\rho_n(W, t)$ bezeichnet die Arbeitsverteilung unter der Bedingung, dass genau n Spins umklappen. Der $n = 0$ Beitrag (keine Übergänge) liefert die bereits diskutierten δ -Funktionen. Der $n = 1$ Beitrag ergibt Sprünge an den Positionen W_κ der δ -Funktionen⁷. Für weiterführende Erläuterungen der Sprungstellen in $\rho(W, t)$ sei auf die Arbeit [P1] verwiesen. Für sehr langsame Änderungsgeschwindigkeiten ω nähert sich $\rho(W, t)$ einer Gauß-Verteilung immer mehr an.

In [P2] wurde die Arbeitsverteilung für ein Teilchen in einem zeitabhängigen logarithmisch-harmonischen Potenzial $U(x, t) = -g \ln(x) + 1/2 k(t) x^2$ exakt berechnet und numerisch validiert. Der Parameter $g > 0$ bestimmt die Stärke der logarithmisch abstoßenden Wand in der Nähe von $x = 0$, und $k(t)$ ist ein Maß für die zeitabhängige Krümmungsstärke des überlagerten harmonischen Potenzials. Für $g > 1$ wird die Bewegung des kolloidalen Teilchens auf den Halbraum $x > 0$ beschränkt⁸. Die stochastische Bewegung des Teilchens wurde durch eine Langevin-Gleichung beschrieben. Diese beinhaltet als weiteren Parameter die Diffusionskonstante D . Anfänglich befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht. Eine eingeschränkte Teilchenbewegung erfordert die Entwicklung eines Heun-Algorithmus mit variabler Schrittweite. Dies ist notwendig, um unphysikalische, negative Teilchenpositionen zu vermeiden, welche eine Folge der Zeitdiskretisierung der unterliegenden Langevin-Gleichung sind. Ist, ausgehend von der aktuellen Position, die im Zeitschritt $\Delta t = 0.001$ neu bestimmte Teilchenposition negativ, so wird die Schrittweite solange reduziert ($\Delta t \rightarrow \Delta t/2$), bis die neue Teilchenposition im positiven Halbraum liegt. Für jede generierte Trajektorie wird die am Teilchen verrichtete Arbeit $w[x(t)] = 1/2 \int_0^t \dot{k}(t') x^2(t') dt'$ bestimmt. Abbildung 2 zeigt die simulierte Arbeitsverteilung $p(w, t)$ für ein zeitabhängiges Protokoll der Form $k(t) = k_0/(1+t)$ und den Parametersatz $g = 1.5$, $D = 1$, $k_0 = 1$ und $t = 1$. k_0 bezeichnet die Krümmung des harmonischen Potenzialanteils zum Anfangszeitpunkt.

Ein bemerkenswertes Resultat aus [P2] ist, dass auf Grundlage einer Lie-Algebra-Methode ein expliziter Ausdruck für die Verbundwahrscheinlichkeit $p(w, x, t|x_0)$ von Arbeit und Teilchenposition für die Bewegung eines kolloidalen Teilchens in einem zeitabhängigen logarithmisch-harmonischen Potenzial erhalten werden kann. Darauf

⁷Eine Ausnahme stellt der Fall $N = 1$ dar, wo die zwei δ -Funktionen gerade an der Stelle des minimalen und maximalen Arbeitswertes der Verteilung $\rho(W, t)$ auftreten und somit keine Sprungstellen existieren.

⁸Für Werte $0 < g < 1$ kann das kolloidale Teilchen den Ursprung $x = 0$ überqueren, obwohl dort das Potenzial eine Singularität aufweist.

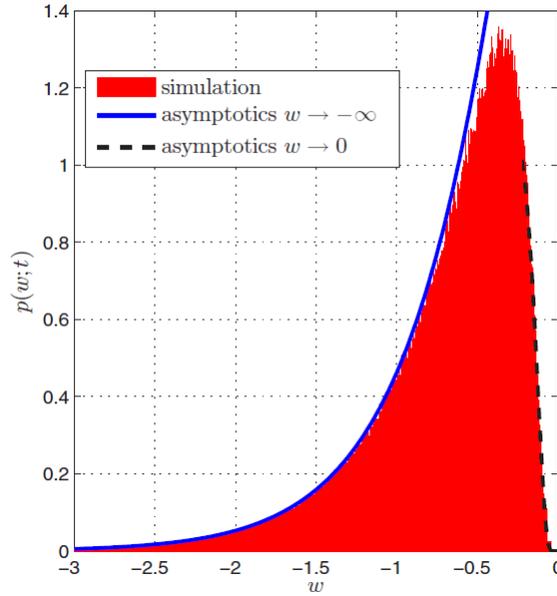


Abbildung 2: Vergleich der simulierten Arbeitsverteilung $p(w, t)$ für die Parameter $g = 1.5$, $D = 1$ und $t = 1$, gesampelt über 10^6 Trajektorien mit den Asymptoten für kleine (durchgezogene Linie) und große Arbeitswerte (gestrichelte Linie).

aufbauend erhält man nach Abintegration der Teilchenposition mittels einer Laplace-Transformation einen exakten analytischen Ausdruck für die charakteristische Funktion der Arbeitsverteilung. Die Form der charakteristischen Funktion beinhaltet eine Hilfsfunktion, welche eine Riccati-Differenzialgleichung erfüllt. Für spezielle zeitabhängige Protokolle, wie z. B. $k(t) = k_0/(1 + t)$, kann die Riccati-Gleichung explizit analytisch gelöst werden. Für die asymptotischen Grenzfälle $|w| \rightarrow 0$ und $|w| \rightarrow \infty$ führt die inverse Laplace-Transformation auf analytische Ausdrücke für die Flanken der Arbeitsverteilung (siehe Abbildung 2). Die asymptotischen Lösungen stimmen sehr gut mit den numerischen Resultaten für die Arbeitsverteilung überein. Der asymptotische Grenzfall $|w| \rightarrow \infty$ beschreibt gerade die selten auftretenden Arbeitswerte, welche wie bereits erwähnt maßgeblich den Mittelwert $\int dW \exp(-\beta W) \rho(W, t)$ bestimmen. Die asymptotische Form für $|w| \rightarrow \infty$ erlaubt die Berechnung der freien Energiedifferenz [17]. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass der Konfigurationsraum des kolloidalen Teilchens kontinuierlich ist, wodurch das Auftreten von δ -Funktionen in der Arbeitsverteilung vom Maß Null ist.

2.3 Effizienz stochastischer Wärmekraftmaschinen

Wie bereits erwähnt, gewinnen thermische Fluktuationen mit zunehmender Miniaturisierung (bei Nanometer-/Mikrometerabmessungen) an Relevanz. Des Weiteren zeichnen sich diese nanoskaligen Systeme dadurch aus, dass die externen Kontrollparameter zeitabhängig sind und thermodynamische Prozesse in endlicher Zeit stattfinden. Die

traditionelle Betrachtung des Wirkungsgrades für Wärmekraftmaschinen, welche zwischen zwei verschiedenen Temperaturbädern mit den Temperaturen T_1 und T_2 arbeiten, führt auf die Carnot-Obergrenze $\eta_C = 1 - T_1/T_2$. Dieser Grenzfall wird nur unter reversiblen Bedingungen erreicht, d. h. die Zustandsänderung erfolgt unendlich langsam (quasistatisch, $t_{\text{cycle}} \rightarrow \infty$). In diesem Grenzfall ist die Leistung $P_{\text{out}} = W_{\text{out}}/t_{\text{cycle}}$ der Wärmekraftmaschine Null. Reale Wärmekraftmaschinen generieren eine endliche Leistung P_{out} , d. h. diese verrichten die Arbeit W_{out} während der Kreisprozess in endlicher Zeit t_{cycle} durchlaufen wird. Ein erfolgreiches Konzept zur Charakterisierung des Wirkungsgrades dieser Wärmekraftmaschinen beruht auf dem Vergleich ihrer Wirkungsgrade am maximalen Leistungspunkt. Auf makroskopischer Ebene ist der Wirkungsgrad am maximalen Leistungspunkt durch die Curzon-Ahlborn Beziehung $\eta_{\text{CA}} = 1 - \sqrt{T_1/T_2}$ begrenzt [5]. Die konzeptionelle Beschreibung der Effizienz mesoskopischer Wärmekraftmaschinen erfolgt auf Grundlage der stochastischen Thermodynamik [5, 18]. Entscheidend hierbei ist die Analyse von mittleren Größen, wie z. B. die mittlere geleistete Arbeit pro Prozesszyklus.

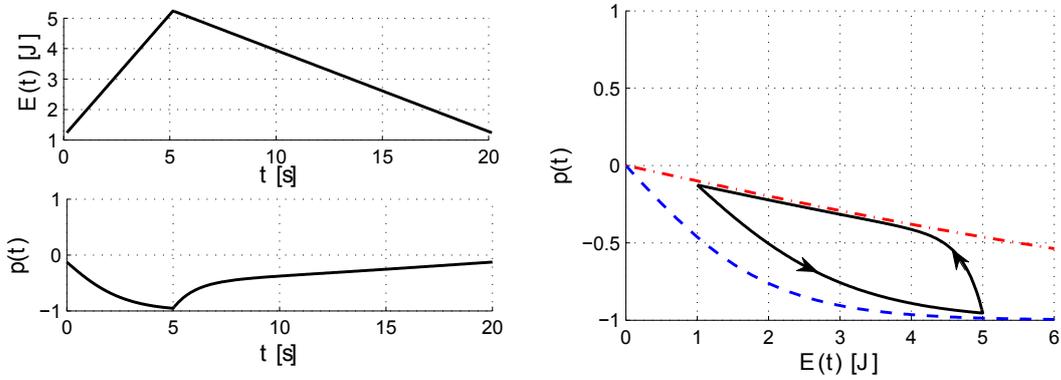


Abbildung 3: Stationärer Arbeitszyklus eines Kreisprozesses mit zwei isothermen Prozesszweigen. Gezeigt ist der zeitliche Verlauf der Energieniveaus $E(t) = E_1(t) = -E_2(t)$ und der Differenz zwischen den Besetzungswahrscheinlichkeiten $p(t) = p_1(t) - p_2(t)$ sowie der Grenzzyklus in der p - E -Ebene. Der stationäre Zyklus wird entgegen des Uhrzeigersinns durchlaufen. Der verwendete Parametersatz lautet: $h_1 = 1\text{J}$, $h_2 = 5\text{J}$, $t_+ = 5\text{s}$, $t_- = 15\text{s}$, $\beta_+ = 0.5\text{ J}^{-1}$, $\beta_- = 0.1\text{ J}^{-1}$. Die charakteristische Zeitskala ν ist gleich Eins gesetzt.

In [P3] wurde eine mesoskopische Wärmekraftmaschine untersucht, welche unter Nichtgleichgewichtsbedingungen zwischen zwei verschiedenen Temperaturbädern Arbeit verrichtet. Als Arbeitsmedium wird ein Zwei-Zustände-System betrachtet. Der Kreisprozess besteht aus zwei isothermen Prozesszweigen. In jedem Teilprozess werden die zwei Energieniveaus $E_1(t)$ und $E_2(t)$ linear mit der Zeit verändert, d. h.

$$E_1(t) = -E_2(t) = \begin{cases} h_1 + \frac{h_2 - h_1}{t_+} t, & t \in [0, t_+] , \\ h_2 - \frac{h_2 - h_1}{t_-} (t - t_+) , & t \in [t_+, t_+ + t_-] , \end{cases} \quad (3)$$

wobei $t_{\text{cycle}} = t_+ + t_-$ ist. Das Zeitverhalten des Arbeitsmediums wird durch eine

Master-Gleichung mit zeitabhängigen Übergangsraten (in diesem Fall durch zeitabhängige Glauberraten) beschrieben. Die Glauberraten erfüllen die Bedingung der detaillierten Balance und garantieren somit, dass bei festgehaltenen Energien das System in den korrespondierenden thermischen Gleichgewichtszustand relaxieren würde. Während des Durchlaufs des Kreisprozesses wird der thermodynamische Referenzzustand, selbst bei sehr langen Durchlaufzeiten, aufgrund der zyklischen Modulation der Energetik nicht erreicht. Zu einem gegebenen Zeitpunkt reflektiert die Systemdynamik gerade die momentane Lage der Energieniveaus. Nach einem Übergangsregime stellt sich ein stationärer Arbeitszyklus ein, welcher in Abbildung 3 gezeigt ist, bei dem sich die Energieniveaus während des Arbeitszyklus nicht kreuzen.

Für den Arbeitsmodus der mesoskopischen Wärmekraftmaschine ist ein Verständnis der optimalen externen Kontrolle von grundlegender Bedeutung, d. h. unter welchen Bedingungen leistet die Wärmekraftmaschine seine maximale Arbeit an der Umgebung. Dazu wurde in [P3] die Leistung $P_{\text{out}} = W_{\text{out}}/t_{\text{cycle}}$ und der Wirkungsgrad $\eta = W_{\text{out}}/Q_{\text{in}}$ als Funktion von t_{cycle} untersucht. Q_{in} bezeichnet die gesamte vom System absorbierte Wärme pro Arbeitszyklus. Mit zunehmenden t_{cycle} durchläuft die Leistung P_{out} ein Maximum. Der Wirkungsgrad steigt hingegen mit t_{cycle} monoton an und strebt für $t_{\text{cycle}} \rightarrow \infty$ gegen den Grenzwert $\eta_{\infty} \approx 0.6 < \eta_C = 0.8$. Für weiterführende Details sei auf die Arbeit [P3] verwiesen.

3 Kollektive Transportphänome wechselwirkender Teilchen

Die Untersuchungen nichtlinearer Relaxations- und Transportvorgänge in niederdimensionalen biologischen, chemischen und physikalischen Systemen unter dem Einfluss treibender Kräfte sind motiviert durch eine Vielzahl aktueller Problemstellungen, u. a. in der Molekularen Elektronik [19–21], in der Dünnschicht- bzw. organischen Photovoltaik [22–24], in Quantentransportsystemen [25, 26], in der Zellbiologie [27], in der Physik des Straßenverkehrs [28], etc. Häufig weisen solche Systeme einen aktiven oder passiven Mechanismus für Ladungs-/Teilchentransport [29] auf, hervorgerufen z. B. durch zeitlich variierende „äußere“ elektrische/magnetische Felder oder elektrochemische Potenzialunterschiede. Getriebener Teilchentransport ist ein Nichtgleichgewichtsphänomen und dadurch gekennzeichnet, dass sich für hinreichend lange Zeiten stationäre (makroskopische) Nichtgleichgewichtszustände einstellen.

Ein tieferes Verständnis der Physik stationärer Nichtgleichgewichtszustände kann häufig bereits durch die Untersuchungen von effektiv eindimensionalen Geometrien gewonnen werden, welche auch in der Natur verwirklicht werden. Die Beschreibung der Bewegung von Motorproteinen entlang von Aktin- oder Mikrotubulifilamenten und von Ribosomkomplexen entlang von Boten-mRNA [30], des Ionentransportes durch Membrankanäle oder Poren [31], des Ladungstransfers in organischen Solarzellen [32] sind nur einige prominente Beispiele. Eine geschickte Wahl der externen Kontrollparameter kann bereits in eindimensionalen Systemen überraschenderweise zu kollektivem Transportverhalten führen. Kollektive Transportphänomene können entstehen, wenn eine große Zahl an Teilchen miteinander wechselwirken. Eine konzeptionelle Herausforderung besteht hierbei in der Formulierung adäquater theoretischer Modellsysteme und Konzepte zur Beschreibung und Charakterisierung solcher Phänomene. Dies birgt insbesondere dann einen hohen Schwierigkeitsgrad, wenn kurzreichweitige Teilchenwechselwirkungen, die über die einfache Hard-Core-Abstoßung hinausgehen, oder langreichweitige Wechselwirkung⁹ eine entscheidende Rolle spielen.

Getriebene Gittergasmodelle¹⁰ bilden einen erfolgreichen konzeptionellen Zugang [34], um die Rolle von Wechselwirkungen zwischen transportierten Teilchen/Molekülen zu studieren. Dies geht auf die wegweisende Arbeit von McDonald [35] zurück. McDonald erkannte, dass die unidirektionale Bewegung der Ribosomkomplexe entlang der mRNA-Stränge in Eukaryotischen Zellen effektiv durch ein eindimensionales getriebenes Gittergasmodell mit Hard-Core-Wechselwirkungen beschrieben werden kann, welches heutzutage als Standard-TASEP (Totally Asymmetric Simple Exclusion Process) bezeichnet wird. Dadurch motiviert, wurde in den letzten 40 Jahren sowohl die Kinetik als auch der stationäre Nichtgleichgewichtszustand (NESS) des Standard-

⁹z. B. die Coulomb-Abstoßung zwischen geladenen Teilchen

¹⁰Eindimensionale getriebene Gittergasmodelle sind klassische stochastische Modelle [33], welche sich zu „Standard-Modellen“ der Nichtgleichgewichtstatistik entwickelt haben, insbesondere zur Beschreibung von klassischen (inkohärenten) Hoppingtransportprozessen.

TASEPs intensiv untersucht. Für das Standard-TASEP existieren verschiedene analytische Lösungsmethoden, wie der Matrixprodukt-Ansatz [36], der Bethe-Ansatz [37] oder Rekursions-Relationen [38,39], womit exakte analytische Lösungen für den stationären Nichtgleichgewichtszustand offener Systeme¹¹ erhalten werden konnten¹². Diese zeigen, dass die Art des NESS maßgeblich von den Randbedingungen¹³ abhängt. Variiert man die Randbedingungen, so treten randinduzierte Phasenübergänge auf. Das Nichtgleichgewichtsphasendiagramm des Standard-TASEPs zeigt drei Phasen, welche als sogenannte *Low-Density*-, *High-Density*- und *Maximum-Current*-Phase bezeichnet werden [36,37,40]. Beispielsweise stellt sich die Maximum-Current-Phase, welche durch einen eingepprägten stationären Strom $j = 1/4$ und die Bulk-Dichte $\rho = 1/2$ charakterisiert ist, für die Randbedingungen $\rho_L > 0.5$ (Dichte des linken Teilchenreservoirs) und $\rho_R < 0.5$ (Dichte des rechten Teilchenreservoirs) ein. Krug zeigte in einer wegweisenden Arbeit [41], dass sich das Phasendiagramm des Standard-TASEPs auf Grundlage des funktionalen Strom-Dichte-Zusammenhanges $j(\rho)$ für das Bulk-System¹⁴ erhalten lässt, wenn man das *Maximale-Strom-Prinzip* anwendet. Erstaunlicherweise genügt hierfür bereits die Kenntnis des Mean-Field-Ausdrucks für $j(\rho)$, welcher für das Standard-TASEP gerade durch $j(\rho) = \rho(1 - \rho)$ gegeben ist.

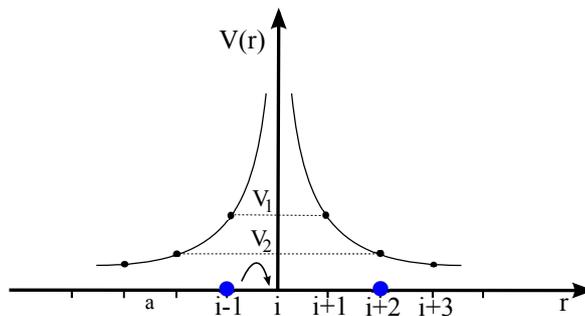


Abbildung 4: Diskretisierung des (repulsiven) Coulomb-Potenzials mittels abstandsabhängiger Wechselwirkungsparameter V_k mit $k = 1, 2, \dots$ auf einem eindimensionalen Gitters durch Einführung des Gitterabstandes a . V_1 bezeichnet die Paar-Wechselwirkung zwischen benachbarten Teilchen (nächste Nachbarn) mit Abstand a und V_2 bezeichnet die Paar-Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn mit Abstand $2a$, wobei $V_1 > V_2$.

Wenn bereits eindimensionale getriebene Gittergase mit Hard-Core-Wechselwirkungen neuartige kollektive Phänomene zeigen, dann ist es spannend und gleichzeitig herausfordernd kollektive Transportphänomene zu studieren, die durch langreichweitige Wechselwirkungen, wie z. B. die Coulomb-Abstoßung, entstehen können. Abbildung 4

¹¹Das Bulk-System koppelt an Teilchenreservoirs. Über die randnahen Systemplätze erfolgt der Teilchenaustausch.

¹²Aufgrund dessen hat das TASEP in der Nichtgleichgewichtsphysik eine paradigmatische Stellung, analog zum Ising-Modell in der Gleichgewichtstatistik.

¹³Hierbei werden die Dichten an den Systemenden angekoppelten Teilchenreservoirs geändert.

¹⁴Bulk-Systeme werden durch Ringsysteme unter Anwendung periodischer Randbedingungen modelliert.

zeigt die Diskretisierung des (repulsiven) Coulomb-Potenzials auf Grundlage von Paar-Wechselwirkungen. Die Konfigurationsenergie $H(\mathbf{n})$ des Systems hat die Form $H(\mathbf{n}) = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(t)n_i$ mit $H_i = \sum_{k=1}^{N_{\text{cut}}} V_k n_i n_{i+k}$, wobei die Reichweite der Wechselwirkung durch N_{cut} spezifiziert ist. Der Zustandsvektor $\mathbf{n} = \{n_1, \dots, n_i, \dots, n_N\}$ enthält die vollständige mikroskopische Information über die Besetzung von N Gitterplätzen, in dem man die Besetzungszahlen $n_i = \{0, 1\}$ mit $i = 1, \dots, N$ einführt¹⁵. V_k bezeichnet die abstandsabhängige (paarweise) Wechselwirkung von einem Teilchen am Gitterplatz i mit einem Teilchen auf dem Platz k . Eine unterliegende Energielandschaft, welche durch den Einfluss externer Kräfte zusätzlich verkippt sein kann, wird durch (lokale) Platzenergien $\varepsilon_i(t)$ charakterisiert, die außerdem noch zeitlich variieren können.

Da es gegenwärtig aussichtslos erscheint, die bereits oben erwähnten Methoden (Matrixprodukt-Ansatz bzw. Bethe-Ansatz) auf Systeme mit längerreichweitiger Wechselwirkung direkt anzuwenden, stellt sich die Frage nach einer adequad analytischen Behandlung solcher Systeme. Als vielversprechend erweisen sich hierbei neue Methoden der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDFT) klassischer stochastischer Systeme. Dies wird exemplarisch in den Arbeiten [P4,P5] für zwei eindimensionale, getriebene Gittergassysteme gezeigt, welche repulsive Abstoßungen zwischen Teilchen auf nächstbenachbarten Gitterplätzen berücksichtigen. Insbesondere zeigen die Resultate für das TASEP mit Nächster-Nachbarwechselwirkung [P5], dass die topologische Struktur des Nichtgleichgewichtsphasendiagramms stark von der Art und Weise der Ankopplung der Teilchenreservoirs an den Systemenden abhängt.

3.1 System-Reservoir-Ankopplung in getriebenen Systemen

In eindimensionalen getriebenen Gittergasen mit repulsiver Nächster-Nachbarwechselwirkung wird die Art des stationären Nichtgleichgewichtszustands maßgeblich durch die System-Reservoir-Kopplung bestimmt. Wie bereits erwähnt, ist dies ein fundamentaler Unterschied im Vergleich zur Physik thermischer Gleichgewichtssysteme.

In der Arbeit [P4] wurde das TASEP mit repulsiven Wechselwirkungen zwischen nächstbenachbarten Teilchen untersucht. Hierbei lag der Fokus auf den Details der Kontaktierung, d. h. der Ankopplung von jeweils einem Teilchenreservoir an den beiden Systemenden. Die Teilchen bewegen sich unidirektional vom einen linken Teilchenreservoir zu einem rechten Teilchenreservoir in einer flachen Energielandschaft (d. h. die Platzenergien $\varepsilon_i(t) = 0$). Die Sprungrate für einen Sprung vom Platz i zu einem Platz $i + 1$ hat die Form $\Gamma_{i,i+1} = \nu_0 \exp(-\Delta E/2)$, wobei $\Delta E = E_f - E_i$ für $i = 2, \dots, N - 2$ die Energiedifferenz zwischen End- und Anfangszustand¹⁶ und ν_0 eine intrinsische Hopping-Zeitskala ist. Das System besitzt N Gitterplätze und die stochastische Bulk-Dynamik für Sprünge zwischen den Plätzen $i = 2, \dots, N - 2$ wird durch die Sprungrate $\Gamma_{i,i+1} = \nu_0 \exp[-(Vn_{i+2}n_i - Vn_{i-1}n_i)/2]$ spezifiziert. Die Strom-Dichte-Relation im Bulk entwickelt für $V > V_c = -2 \ln(\sqrt{5} - 2) \simeq 2.89$ eine sogenannte

¹⁵Die Bedingung $n_i^2 = n_i$ schließt die Mehrfachbesetzung eines Gitterplatzes aus.

¹⁶Hier ist $\beta = 1/k_B T$ gleich Eins gesetzt.

„Double-Hump“-Struktur mit zwei Maxima bei $\rho_{\max,1}$ und $\rho_{\max,2}$ und einem Minimum bei $\rho = 1/2$ [41, 42].

Aufgrund der Ankopplung der Systemenden an zwei Teilchenreservoirs ρ_L und ρ_R müssen in offenen Systemen zusätzlich die randdominierten Raten $\Gamma_{L,1}$, $\Gamma_{1,2}$ sowie $\Gamma_{N-1,N}$ und $\Gamma_{N,R}$ spezifiziert werden. Die Sprungraten $\Gamma_{L,1}$ und $\Gamma_{1,2}$ hängen insbesondere von den Besetzungszahlen n_2 bzw. n_3 ab. Entsprechend hängen die Sprungraten $\Gamma_{N-1,N}$ und $\Gamma_{N,R}$ von n_{N-2} bzw. n_{N-1} ab. Für die explizite Ratenstruktur sei auf das Zusatzmaterial der Veröffentlichung [P4] verwiesen. Abbildung 5 illustriert

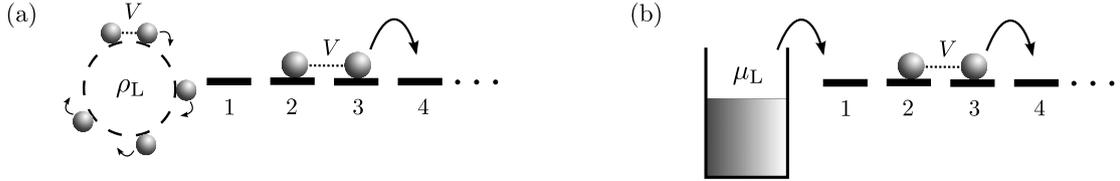


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Modellsystems zeigt die Reinsprünge aus dem linken Teilchenreservoir in das System für (a) „bulk-adapted“ und (b) „equilibrated-bath“ Ankopplungen.

zwei Ankopplungsmechanismen, die in [P4] betrachtet wurden. Diese werden im Folgenden als „bulk-adapted“- bzw. als „equilibrated-bath“-Ankopplung bezeichnet. Die Modellierung der bulk-adapted-Ankopplung [Abbildung 5(a)] geht davon aus, dass sich die Systemdichte kontinuierlich in das Teilchenreservoir mit der Dichte ρ_L fortsetzt. Konzeptionell bedeutet dies, dass für die Korrelationen zwischen den Rand- und den Reservoirplätzen die Ausdrücke für die Bulk-Korrelatoren verwendet werden. Dies führt zu flachen Dichteprofilen an den Systemgrenzen [43]. Für die equilibrated-bath-Ankopplung [Abbildung 5(b)] wird das Teilchenbad als ein ideales Fermibad, welches sich im thermischen Gleichgewicht befindet, angenommen. Ein ideales Fermibad ist durch das chemische Potential μ_L charakterisiert. Dementsprechend ist die Reservoirdichte durch den Ausdruck $\rho_L = [\exp(-\mu_L) + 1]^{-1}$ gegeben. Die Reinsprungrate hat die Form $\Gamma_{L,1} = \rho_L \exp[(\mu_L - n_2 V)/2]$. Extensive kinetische Monte-Carlo-Simulationen (KMC-Simulationen) zeigen, dass diese Art der System-Reservoir-Ankopplung zu stationären Dichteprofilen führt, die Dichteoszillationen an den Rändern des Systems aufweisen.

Zentrales Resultat der Untersuchungen ist, dass sowohl die Teilchenströme als auch die Dichteprofile in sehr guter Näherung auf der Basis der klassischen TDFT für Gittergas-systeme [44] beschrieben werden können. Die klassische TDFT für Gittergase basiert auf einer zeitlich lokalen Gleichgewichtsnäherung, indem die Nichtgleichgewichtsverteilung $P(\mathbf{n}, t)$ durch

$$P^{\text{loc}}(\mathbf{n}, t) = \frac{1}{Z(t)} e^{-H(\mathbf{n}) + \mu N - \sum_i h_i(t) n_i} \quad (4)$$

approximiert wird. $Z(t)$ ist ein zeitabhängiger Normierungsfaktor, μ ist ein chemisches Referenzpotenzial und $\{h_i(t)\}$ sind die zeitabhängigen „externen Potenziale“.

Die zeitabhängigen Einteilchenfelder $h_i(t)$ repräsentieren die Abweichung vom thermischen Gleichgewicht. Auf der Grundlage des Mermin-Theorems [45] kann leicht gezeigt werden, dass die externen Potentiale $h_i(t)$ eindeutige Funktionen der mittleren Besetzungsdichten $\{\rho_i(t)\}$ mit $\rho_i(t) = \sum_{\mathbf{n}} n_i P^{\text{loc}}(\mathbf{n}, t)$ sind. Darauf aufbauend liefert die Dichtefunktionaltheorie unter Anwendung eines Minimierungsprinzips die folgende „Strukturgleichung“ $h_i(t) = \mu - \partial F[\{\rho_j(t)\}]/\partial \rho_i(t)$, welche die Eliminierung von $h_i(t)$ zu Gunsten der lokalen chemischen Potentiale $\mu_i = \partial F[\{\rho_j(t)\}]/\partial \rho_i(t)$ erlaubt. $F[\{\rho_j(t)\}]$ ist das zu $H(\mathbf{n})$ zugehörige freie Energiefunktional¹⁷. Dies ist der entscheidende Schritt, um eine geschlossene zeitliche Entwicklung der mittleren Dichten $d\rho_i(t)/dt = j_{i-1,i}(t) - j_{i,i+1}(t)$ mit

$$j_{i,i+1}(t) = \langle n_i(1 - n_{i+1})\Gamma_{i,i+1}(\mathbf{n}) \rangle_t \quad (5)$$

im Rahmen der TDFT zu erhalten. Konkret bedeutet dies, dass der mittlere Strom (5) entlang der Bindung $(i, i + 1)$ von i ausgehend durch Mittelung bzgl. $P^{\text{loc}}(\mathbf{n}, t)$ aus (4) näherungsweise berechnet wird. Rein technisch gesehen sind in diesem Fall die lokalen Relationen zwischen Korrelatoren und Dichten zu jedem Zeitpunkt dieselben wie im Gleichgewicht. Dies erlaubt, sehr elegant die Korrelatoren in (5) zu berechnen. Zu diesem Zweck kann ein Markov-Ansatz verwendet werden, um Korrelatoren höherer Ordnung auf Zwei-Punkt-Korrelatoren zu reduzieren, welche wiederum über einem komplizierten Ausdruck [46] mit den Einteilchendichten $\rho_i(t)$ zusammenhängen. Es zeigt sich, dass die numerisch berechneten Dichteprofile sehr gut mit den entsprechenden Dichteprofilen aus KMC-Simulationen übereinstimmen, Auf Grundlage der Dichteprofile können die randinduzierten Phasendiagramme berechnet werden.

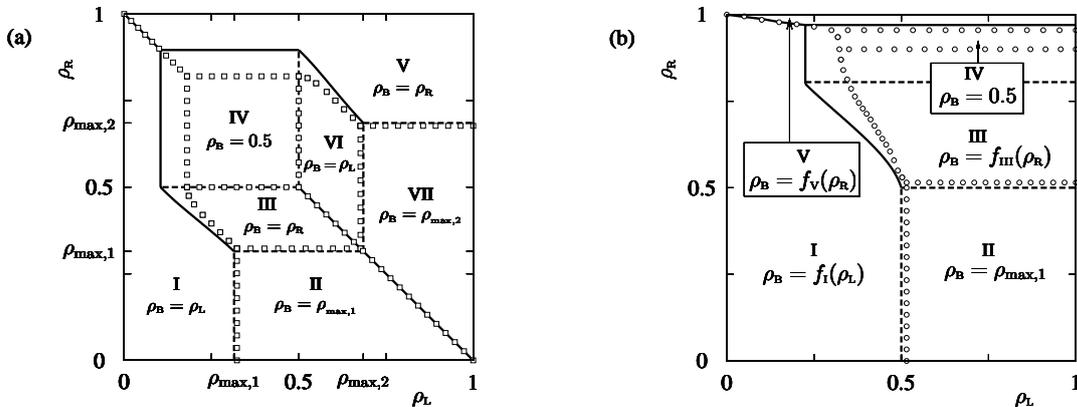


Abbildung 6: Nichtgleichgewichtsphasendiagramme für (a) bulk-adapted-Ankopplung und (b) equilibrated-bath Ankopplung, wobei $V = 2V_c$ gewählt wurde. Symbole markieren KMC-Resultate und Linien markieren die TDFT Resultate (durchgezogene Linien entsprechen Phasenübergänge 1. Ordnung und gestrichelte Linien entsprechen Phasenübergänge 2. Ordnung).

¹⁷Für einige eindimensionale Gittergassysteme gelingt es, wie z. B. für Hoppingsysteme mit Nächste-Nachbarwechselwirkungen, exakte freie Energiefunktionale herzuleiten (für Details siehe [46, 47]).

Abbildung 6 zeigt die randinduzierten Nichtgleichgewichtsphasendiagramme für $V > V_c$. Die Untersuchungen bringen hervor, dass die Topologie des Nichtgleichgewichtsphasendiagramms von der gewählten Reservoir-System-Ankopplung beeinflusst wird. Für die bulk-adapted Ankopplung [Abbildung 6(a)] erhält man 7 Phasen, in denen die Bulk-Dichten ρ entweder gleich ρ_L oder ρ_R oder $1/2$ (Minimale-Strom-Phase) ist oder durch die Werte $\rho_{\max,1}$ bzw. $\rho_{\max,2}$ (Maximale-Strom-Phasen) gegeben ist. Hingegen weist das Nichtgleichgewichtsphasendiagramm für die equilibrated-bath Ankopplung [Abbildung 6(b)] nur 5 Phasen auf. Es gibt eine Maximale-Strom-Phase mit der Bulk-Dichte $\rho = \rho_{\max,1}$, eine Minimale-Strom-Phase mit einer Bulk-Dichte $\rho = 1/2$ sowie drei Reservoir-kontrollierte Phasen, in denen die Bulk-Dichte eine Funktion von entweder ρ_L oder ρ_R ist.

3.2 Peristaltischer Transport

Das Auftreten eines gerichteten Teilchentransports auf mesoskopischer/nanoskopischer Skala ist tief verwurzelt mit einer zentralen Fragestellung der Nichtgleichgewichtsphysik: Welche unterliegenden Mechanismen führen zu Rektifizierung einer stochastischen (Brownschen) Bewegung? Intensive Studien zeigen, dass es eine Vielzahl von Mechanismen eine gerichtete stochastische Bewegung liefern, welche spezifische Aspekte biologischer Motoren als auch biologisch-inspirierten, nanoskalischen „Transportmaschinen“ erklären. Hierzu gibt es exzellente Übersichtsartikel [29, 48, 49], die diese Mechanismen systematisieren und klassifizieren. Eine wichtige Klasse bildet der Ratschenmechanismus, der vielen Brownschen Motoren unterliegt. Kennzeichnend für diesen Mechanismus ist eine räumliche Asymmetrie im Ratschenpotenzial [29].

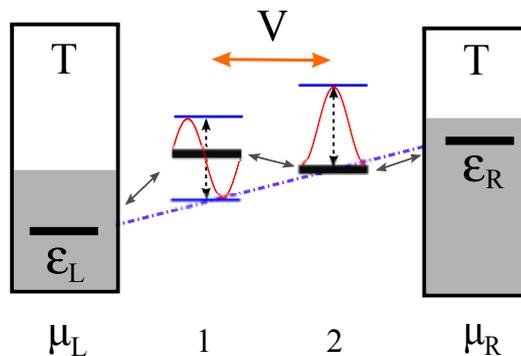


Abbildung 7: Schematische Darstellung eines minimalen Modells ($N = 2$) für eine sogenannte „Traveling-Potential“-Ratsche. Der gerichtete Teilchentransport basiert auf einem peristaltischen Transportmechanismus, d. h. die raum-zeitliche Modulation einer gekippten (gestrichelte Linie) Energielandschaft ist durch eine fortschreitende Welle (durchgezogene, rote Linie) mit $k = 2\pi/\lambda$, $\lambda = 2$ und $\omega = 2\pi/\tau$ gegeben.

In [P5] wird ein peristaltischer Transportmechanismus in Verbindung mit einem eindimensionalen Gittergasmodell mit repulsiver Wechselwirkung V zwischen nächstbenachbarten Teilchen untersucht. Das System besteht aus zwei Systemplätzen ($i = 1, 2$

) und zwei Reservoirplätzen (L und R). Die Platzenergien variieren zeitlich gemäß $\varepsilon_i(t) = \varepsilon_i^{(0)} + A[1 + \sin(\omega t - (i - 1)\pi/2)] + iF/(N + 1)$, wobei F ein Maß für die Verkippung der Energielandschaft ist (siehe Abbildung 7). ω bezeichnet die Modulationsfrequenz, A bezeichnet die Amplitude und $\varepsilon_i^{(0)}$ ist eine konstante Platzenergie. Über die Plätze $i = 1$ und $i = 2$ können Teilchen mit dem linken Teilchenreservoir L bzw. dem rechten Teilchenreservoir R ausgetauscht werden. Die Teilchenreservoirs sind durch die Dichten $\rho_J = [\exp(-\mu_J) + 1]^{-1}$ mit $J = L, R$ charakterisiert und über eine equilibrated-bath-Ankopplung an das System angekoppelt. Symmetrische Hoppingraten $\Gamma_{i,i+1} \propto \exp(-\Delta E/2)$ spezifizieren die Systemdynamik. Anschaulich werden die Teilchen durch eine peristaltische Modulation der Platzenergien gerichtet transportiert, in dem zwischen den Oszillationen der Platzenergien $\varepsilon_1(t) \propto A[1 + \sin(\omega t)]$ und $\varepsilon_2(t) \propto A[1 + \sin(\omega t - \pi/2)]$ eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ besteht¹⁸.

Im Fokus der Untersuchungen standen Größen wie die Besetzungsdichten und Transportströme in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz ω bei fester Phasenverschiebung, von der Stärke der Nächste-Nachbarwechselwirkungen und von der Verkippung F (mechanischer „Bias“). Die charakteristische Zeitskala τ bezeichnet hier die Modulationsdauer. Eine systematische Analyse des Modellsystems wurde wiederum auf Grundlage der klassischen TDFT durchgeführt, in dem ein analytischer Ausdruck für den mittleren Teilchenstrom $J_{\text{av}} = 1/\tau \int_0^\tau dt \sum_{i=0}^M \langle j_{i,i+1} \rangle_t / (M+1)$ über die mittleren Link-Ströme $\langle j_{i,i+1} \rangle_t$ hergeleitet wurde¹⁹. Zur Überraschung zeigten die Studien in [P5] das durch starke repulsive Nächste-Nachbarwechselwirkungen der mittlere Transportstrom um bis zu 15% erhöht werden kann [Abbildung 8(a)].

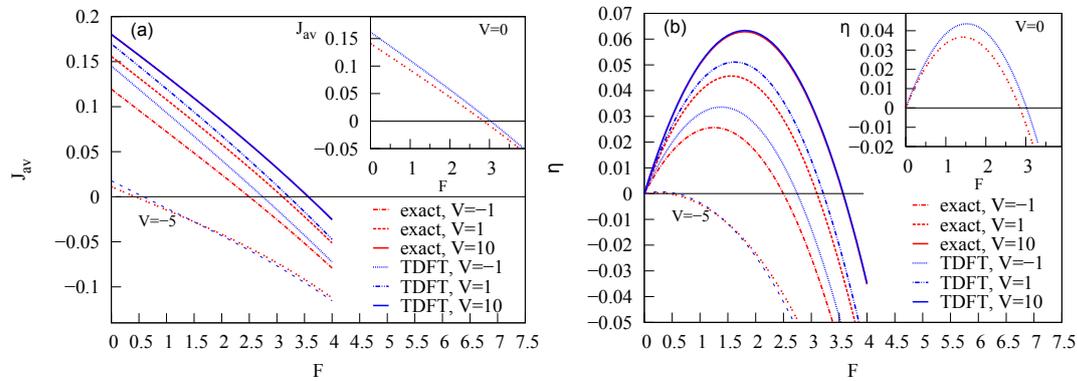


Abbildung 8: F -Abhängigkeit des mittleren Stromes J_{av} (a) und des Wirkungsgrades η (b) für verschiedene Wechselwirkungsstärken V in einem offenen Kanal mit Teilchenreservoirdichten $\rho_L = \rho_R = 0.5$. Die restlichen Parameter sind $\varepsilon_{1,2}^{(0)} = -2.0$, $\tau = 2$ und $A = 5.0$. Gezeigt sind TDFT-Resultate (blaue Linien) als auch exakte Resultate (rote Linien). Das „Inset“ zeigt den Hard-Core-Fall $V = 0$.

¹⁸Im Grenzfall großer Amplituden erfolgt der Transport quasi mechanisch, analog wie bei der Archimedes Spirale, d. h. stochastische Sprünge über Barrieren werden sehr selten.

¹⁹Ein Vergleich mit den exakten mittleren Strömen aus einem korrespondierenden Mastergleichungsmodell lieferte auch für dieses Gittergasmodellssystem eine sehr gute Übereinstimmung.

Eine weitere Frage stellt sich hinsichtlich der Bewertung der Effizienz der unterliegenden Transportmechanismen von artifiziellen nanoskalischen Maschinen. Hierzu wurden in [P5] verschiedene Effizienzkennzahlen eingeführt und diskutiert. Eine Möglichkeit besteht darin, das Verhältnis $\eta = \overline{W}_{\text{out}}/\overline{W}_{\text{in}}$ zwischen der gewonnenen Arbeit $\overline{W}_{\text{out}} = J_{\text{av}}F$ zur eingehenden Arbeit $\overline{W}_{\text{in}} = 1/\tau \int_0^\tau dt \sum_{i=1}^M \rho_i(t) d\varepsilon_i(t)/dt$ zu analysieren. Abbildung 8(b) zeigt, dass repulsive Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen ($V > 0$) die Effizienz η im Vergleich zur Situation $V = 0$ signifikant erhöhen. Bei einer festen Modulationsperiode $\tau = 2$ durchläuft die Kurve $\eta(F)$ ein Maximum. Der maximale Wirkungsgrad verschiebt sich zu größeren F -Werten bei Zunahme der Nächste-Nachbarwechselwirkungsstärke. Neben F hat auch die charakteristische Zeitskala τ einen wesentlichen Einfluss auf das optimale Transportverhalten. Sowohl $J_{\text{av}}(\tau)$ als auch $\eta(\tau)$ durchlaufen mit zunehmender Modulationsperioden τ ein Maximum. Mit zunehmenden F verschiebt sich dieses in der $\eta(\tau)$ -Kurve zu kleineren τ -Werten. Für den in Abbildung 8 gewählten Parametersatz ergibt sich ein optimales Transportverhalten hinsichtlich der peristaltischen Platzenergiemodulation für $F \simeq 2.0$, $\tau \simeq 2.0$ und großen V . Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass Traveling-Potential-Ratschen (peristaltischer Transportmechanismus) weitaus effizienter arbeiten als sogenannte „Flashing“-Ratschen-Systeme [29].

3.3 Effizienz organischer Heteroübergangs-Solarzellen

Die Steigerung der Effizienz der unterliegenden Energieumwandlungsprozesse ist von entscheidender Bedeutung für die Low-Cost-Fertigung von dünnen flexiblen organischen Photovoltaik-Zellen²⁰. Intensive Untersuchungen der letzten 10 Jahre zeigen, dass diesbezüglich Heteroübergangs-Solarzellen (BHJ) ein vielversprechendes Materialsystem bilden [24, 50–53]. Heteroübergangs-Solarzellen bestehen aus einem (Elektronen-) Donormaterial und einem (Elektronen-) Akzeptormaterial [Abbildung 9(a)], welche in Form einer interpenetrierenden Mischung eine lichtempfindliche Schicht bilden. Aktuell weisen die Energieumwandlungsprozesse in BHJ-Prototypen einen Wirkungsgrad von 9% auf [53].

Um die Effizienz von BHJ-Solarzellen sukzessive zu verbessern, sind zwei Aspekte wichtig: (i) die Identifizierung und das Verständnis unterliegender mikroskopischer Energieumwandlungsprozesse und (ii) die Untersuchung des Einflusses von Materialeigenschaften auf diese Umwandlungsprozesse.

In BHJ-Solarzellen ist die erfolgreiche Erzeugung freier Ladungsträger mit der sequentiellen Abfolge verschiedener Elementarprozesse verknüpft²¹ [siehe Abbildung 9(a)]. Der Energieumwandlungsprozess startet mit der Absorption von Photonen auf dem

²⁰Aktuell wird davon ausgegangen, dass organische Solarzellen einen Wirkungsgrad von ca. 12% erreichen müssen, um bei der industriellen Fertigung konkurrenzfähig zu traditionellen Silizium-Solarzellen-Technologien zu sein.

²¹Dies ist grundsätzlich verschieden von siliziumbasierten Solarzellen, bei denen die Lichtabsorption sofort freie Ladungsträger im Leitungs- bzw. Valenzband liefert.

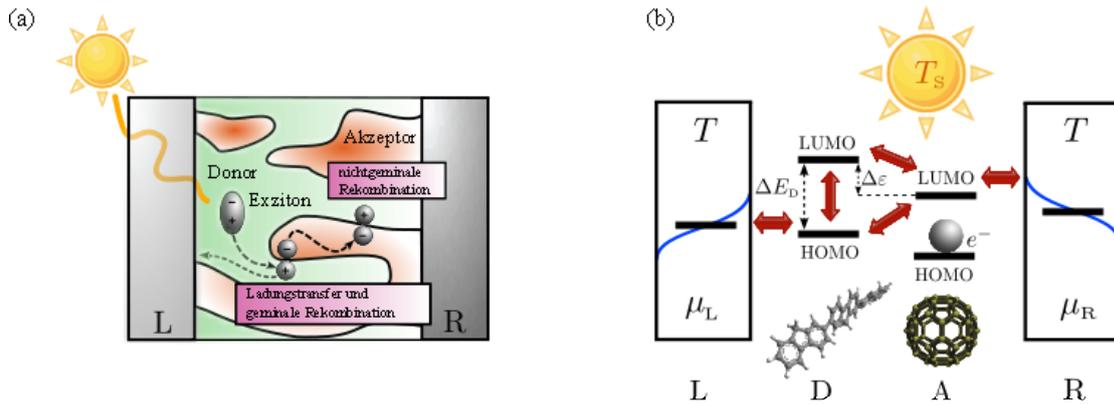


Abbildung 9: (a) Schematische Zeichnung einer organischen Heteroübergangs-Solarzelle. (b) Schematische Darstellung eines minimalen Modells, welches wesentliche Aspekte der Energieumwandlung in BHJ-Solarzellen beinhaltet. Das System besteht aus einem Donormaterial und einem Akzeptormaterial, welche jeweils durch ihre HOMO- (Highest Occupied Molecular Orbital) und LUMO- (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Energieniveaus charakterisiert sind.

Donormaterial und führt zur Bildung lokalisierter Exzitonen (Elektron-Loch-Paare mit einer Bindungsenergie, die größer als 0.3 eV ist) deren Dissoziation ein Akzeptormaterial erfordert. Dazu müssen die Exzitonen (mittlere freie Weglänge beträgt ca. 10 nm) zu der Donor-Akzeptor-Grenzfläche diffundieren und dissoziieren bevor diese rekombinieren. Der Dissoziationsprozess beginnt mit einem sogenannten „Charge-Transfer“-Zustand (geminales Elektron-Loch-Paar), wo das Loch auf dem Donor verbleibt und das Elektron auf den Akzeptor übergeht. Ein Charge-Transfer-Zustand kann entweder zu separierten Elektronen und Löchern führen oder nichtstrahlend rekombinieren (geminale Rekombination). Anschließend werden die freien Ladungsträger über perkolierte Pfade zu den Kontakten transportiert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass aufgrund kleiner Mobilitäten und der interpenetrierenden Natur der aktiven BHJ-Schicht freie Ladungsträger auf ihrem Weg zu den Elektroden erneut auf die Donor-Akzeptor-Grenzfläche treffen können und anschließend mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit nichtstrahlend rekombinieren (nichtgeminale Rekombination) bevor sie an den Kontakten eingesammelt werden. Folglich wird die Photostromgeneration in Heteroübergangs-Solarzellen durch das komplexe Wechselspiel zwischen Ladungsträgergeneration, Diffusion, Dissoziation und Rekombination limitiert.

Hinsichtlich einer Diskussion limitierender Faktoren lag in der Arbeit [P6] der Fokus auf einer Untersuchung der Dynamik des Elektrontransfers (ETs) an der Donor-Akzeptor-Grenzfläche. Hierzu wurde ein minimales „6-Zustände-Modell“ entwickelt, dessen Energetik in Abbildung 9(b) schematisch dargestellt ist. Das 6-Zustände-Modell ist ein Gittergasmodell, welches die coulombartige Bindung des Elektron-Loch-Paares in den kinetischen Übergangsprozessen zwischen den Zuständen effektiv berücksichtigt. Die ET-Rate am Heteroübergang wird im Wesentlichen durch den Wettbewerb zwischen der Exzitonbindungsenergie und dem LUMO-LUMO-Gap $\Delta \epsilon$ energetisch kon-

trolliert. Dieser Wettbewerb wurde parametrisch durch Variation des LUMO-Energieniveaus des Akzeptormaterials auf Grundlage der quantitativen Auswertung des Wirkungsgrades der Heteroübergangs-Solarzelle diskutiert. Hierzu wurde sowohl der sogenannte Power-Conversion-Wirkungsgrad $\eta = P_{\max}/P_s = FFI_{sc}U_{oc}/P_s$ als auch der thermodynamische Wirkungsgrad $\eta^* = \frac{P_{\max}}{\dot{Q}_s} = \frac{U_{\max}J(U_{\max})}{\Delta E_D J_s(U_{\max})}$ am maximalen Leistungspunkt betrachtet. η misst das Verhältnis zwischen der maximalen Leistung²² und der eingestrahelten Leistung der Sonne P_s , wobei U_{oc} die Leerlaufspannung (open-circuit voltage), I_{sc} (short-circuit current) der Kurzschlussstrom und FF der Füllfaktor (filling factor) ist. Hingegen beschreibt der thermodynamische Wirkungsgrad am maximalen Leistungspunkt das Verhältnis zwischen maximaler Leistung und absorbierte Wärmeenergie pro Zeit aus dem Reservoir „Sonne“ ($\dot{Q}_s = \Delta E_D J_s$). $J = J_s + J_{nr}$ bezeichnet den stationären Strom, welcher in der Zelle fließt. Dieser setzt sich gerade aus dem lichtinduzierten Anregungsstrom J_s und einem thermischen nichtstrahlenden Relaxationsstrom J_{nr} auf dem Donor zusammen. Beide Effizienzkennzahlen zeigen bei gegebenen Anregungs-Gap ΔE_D und fest vorgegebener Exzitonbindungsenergie ein Maximum als Funktion des LUMO-LUMO-Gaps $\Delta\varepsilon$, d. h. sowohl bei kleinen und großen $\Delta\varepsilon$ ist der Wirkungsgrad gering. Dieses Resultate aus [P6] lassen folgenden Schluss zu: Es ist also nicht von Vorteil eine Donor-Akzeptor-Materialkombination zu wählen, welche energetisch einen großen Unterschied zwischen dem LUMO-Energieniveau des Donors und dem LUMO-Energieniveau des Akzeptors aufweist. Die Vorhersagen erlauben Rückschlüsse hinsichtlich der Auswahl optimaler Materialkombinationen in Heteroübergangs-Solarzellen.

²² $P_{\max} = U_{\max}J(U_{\max})$ kann anschaulich als Leistungsviereck in der Strom-Spannungskennlinie eingezeichnet werden.

4 Selbstorganisiertes Wachstum von metallischen und organischen Nanostrukturen

Nanostrukturierte Materialien werden standardmäßig durch Abscheidung von Atomen bzw. Molekülen aus einer übersättigten Dampfphase auf eine Oberfläche generiert. Hinsichtlich der verwendeten Aufdampftechniken [54, 55] wird generell zwischen chemischer Dampfphasenabscheidung (CVD)²³ und physikalischer Dampfphasenabscheidung (PVD)²⁴ unterschieden. Insbesondere werden Aufdampftechniken wie die Molekularstrahlepitaxie (MBE) verwendet, um Nanocluster bzw. ultradünne Filme, bestehend aus wenigen Atom- oder Moleküllagen, durch einen gerichteten Fluss F von Atomen oder Molekülen unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) auf Substratoberflächen aufzudampfen. Die abgeschiedenen Nanostrukturen sind kinetisch eingefroren. Aus materialwissenschaftlicher Sicht eröffnet sich hierdurch ein Weg, funktionelle Nanostrukturen mit einer Fülle an neuen mechanischen, optischen, thermischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften herzustellen. Daraus resultiert eine immense Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten von nanostrukturierten Oberflächen, beginnend bei magnetischen Speichermedien [56] bis hin zu modernen Dünnschichtsolarzellen [22] und molekularen Drähten bzw. Transistoren [21].

Entscheidend für eine gezielte Herstellung funktioneller Nanostrukturen ist das Verständnis, wie sich nanoskalige Strukturen als Ergebnis eines komplexen Wechselspiels beteiligter Elementarprozesse fern des thermodynamischen Gleichgewichts selbstorganisiert herausbilden. Damit eng verbunden sind die folgenden grundsätzlichen Fragen:

- (i) Wie viele Inseln bilden sich, wenn einzelne Atome oder Moleküle auf eine Substratoberfläche auftreffen?
- (ii) Wie wird die Größenverteilung der Inseln durch Wachstumsbedingungen beeinflusst?
- (iii) Wann bilden sich während des Aufdampfprozesses stabile Atom- bzw. Molekülcluster auf bereits bestehenden Inseln in erster Lage bezüglich der Substratoberfläche?
- (iv) Was bestimmt die äußere Form und die innere Struktur von Inseln?

Die Beantwortung dieser Fragen ist primär von Wichtigkeit, weil man dadurch ein gutes Verständnis über das Frühstadium des Wachstums gewinnt. Die ersten beiden Fragen beziehen sich auf das Wachstum von Inseln im Submonolagenlagenbe-

²³Typische CVD-Abscheidungsverfahren sind PECVD (plasmaunterstützte CVD), LPCVD (CVD-Abscheidung bei Niederdruck), APCVD (CVD-Abscheidung bei Normaldruck) und MOCVD (metallorganische CVD). Diese speziell entwickelten CVD-Varianten unterscheiden sich bezüglich des verwendeten Reaktionskammerdruckbereiches, der eingestellten Substrattemperaturen, der eingesetzten Präkursormoleküle, und inwieweit die Abscheidung aus einer übersättigten Dampfphase durch ein Plasma unterstützt wird. Daraus resultiert ein breites Anwendungsspektrum der CVD-Verfahren u. a. in der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen und Verbindungshalbleitern.

²⁴Die am häufigsten eingesetzten PVD-Verfahren sind Molekularstrahlepitaxie, Laserstrahlverdampfen und Sputtern.

reich²⁵, wohingegen die folgenden zwei Fragen in enger Verbindung dazu stehen, unter welchen Wachstumsbedingungen sich dreidimensionale Inselmorphologien (wie z. B. Pyramiden- und Rippenstrukturen [57]) bzw. dünne Filmmorphologien (geordnete oder ungeordnete Multilagen) bilden.

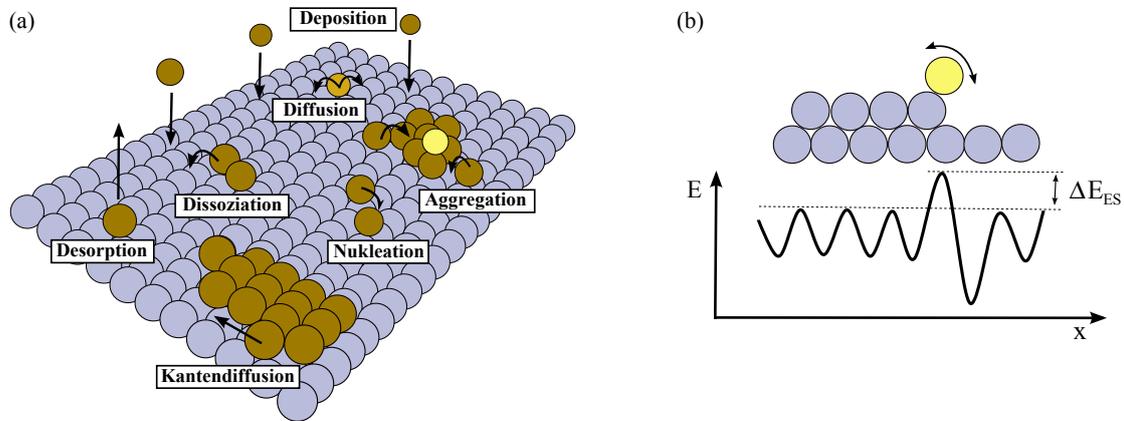


Abbildung 10: Schematische Darstellung (a) von wesentlichen Elementarprozessen während des Abscheidens von Atomen oder Molekülen auf eine Substratoberfläche im Anfangstadium und (b) der Ehrlich-Schwoebel Barriere beim Überqueren einer Stufe.

Eine tragen Rolle spielt das Wachstum von Inseln im Submonolagenregime (mit Bedeckungen $\Theta < 40\%$), da die resultierenden Eigenschaften dünner Schichten bereits durch die atomaren Prozesse in diesem Regime maßgeblich geprägt werden. Abbildung 10 zeigt einige typische (mikroskopische) Elementarprozesse, welche diese Wachstumsphase dominieren und heutzutage mit Rastertunnelmikroskopie (STM) bzw. Rasterkraftmikroskopie (AFM) aufgelöst und verfolgt werden können.

Aus atomarer Sicht ergeben sich nanoskalige Morphologien im Submonolagenbereich, wenn einzelne Atome oder Moleküle auf eine Oberfläche treffen und sich im Verlauf eines komplexen stochastischen Wechselspiels aus Diffusion, Nukleation²⁶, Aggregation und Dissoziation und zu größeren stabilen Strukturen zusammenfinden. Mit fortschreitender Bedampfung steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen auf bereits existierende Inseln in erster Lage deponiert werden. In Verbindung mit Interlagendiffusion, bei der Atome beispielsweise in höhere Atomlagen wechseln, ist dies die Voraussetzung, dass eine Nukleation in zweiter Lage stattfinden kann. Ausgehend von einer stattfindenden Nukleation in zweiter Lage bilden sich dreidimensionale Nanostrukturen mit fortschreitender Bedampfung. Ob sich im weiteren Verlauf rauhe oder glatte Filme entwickeln, hängt im Wesentlichen davon ab, ob die Nukleation in zweiter Lage vor

²⁵Eine Substratoberfläche ist mit weniger als eine Monolage bedeckt und die Inseln sind zweidimensional.

²⁶Als Nukleation bezeichnet man die Bildung stabiler Keime. In diesem Zusammenhang wird häufig der Begriff *kritische Keimgröße* i eingeführt. Finden sich $i + 1$ Atome während der Deposition zusammen, so wird diese Struktur als stabil angenommen. Des Weiteren wird angenommen, dass stabile Inseln und sehr häufig bereits Dimere nicht als Ganzes diffundieren.

oder nach der Koaleszenz von Inseln einsetzt. Um die Schlüsselfragen (i)-(iv) letztendlich beantworten zu können, ist es notwendig, die am Wachstum beteiligten atomaren Elementarprozesse durch geeignete experimentelle Methoden bzw. auf Basis geeigneter Modelle zu identifizieren. Die Identifikation relevanter Elementarprozesse impliziert die Frage, welche atomaren Prozesse überhaupt thermisch aktiviert sind. Für einen thermisch aktivierten Prozess muss die Bedingung gelten, dass die unterliegenden thermischen Fluktuationen groß genug sind, um in einer für das Wachstum relevanten Zeit²⁷ eine Energiebarriere ΔE zu überwinden. Konkret muss gelten, dass die thermische Energie $k_B T \gg \Delta E$ ist.

Im Submonolagenregime werden Nukleation und Wachstum hauptsächlich durch zwei konkurrierende Elementarprozesse²⁸ gesteuert. Kennzeichnend hierfür sind zwei charakteristische mittlere Zeiten, einerseits $\tau_F = 1/Fa^2$, die angibt, wie oft ein Teilchen auf eine Substrateinheit zelle auftritt und andererseits $\tau_D = a^2/D$, die ein Maß für die Zeit ist, nach der das Adatom diese Substrateinheit zelle durch Diffusion verlässt. Das Verhältnis dieser beiden Zeitskalen ergibt das *dimensionslose Verhältnis*²⁹ $\Gamma = D/Fa^4$. Γ ist ein Maß dafür, ob sich viele kleine oder wenige große Inseln bilden, d. h. wie hoch die Adatomdichte n bzw. die Dichte stabiler Inseln N ist³⁰.

Theoretisch lassen sich selbstorganisierte Wachstumsprozesse im Submonolagenbereich auf der Basis von kinetischen Monte-Carlo-Simulation [57], Phasenfeldsimulation [58, 59] und Ratengleichungsmodellen beschreiben. Als besonders erfolgreich erwiesen sich Ratengleichungsmodelle [58, 60–63] in Hinblick auf die Beantwortung der Schlüsselfrage (i). In Abhängigkeit von der Temperatur T , des Depositionsflusses F , des Diffusionskoeffizienten D , der Bindungsenergie in Clustern sowie den Einfangquerschnitten σ_s von Inseln der Größe s wurden Ausdrücke für die Inseldichte N ermittelt. Insbesondere liefert das Standard-Ratengleichungsmodell, welches von Venables [60] für einkomponentige Systeme entwickelt wurde, die zentrale Aussage, dass bei einer fest vorgegebener Bedeckung Θ die Inseldichten mit $\Gamma = D/F$ wie folgt skalieren: $N(\Gamma, \Theta) \sim \Gamma^{-i/(i+2)}$, wobei die Bedingung $\Gamma \gg 1$ erfüllt sein muss. Diese Relation kann benutzt werden, um experimentell bestimmte Inseldichten als Funktion von T und F auszuwerten. Mit dieser Methode lassen sich beispielsweise effektive Diffusionsbarrieren E_D bzw. Bindungsenergien E_{i+1} (kleinste stabile Insel) für metallepitaktische Systeme bestimmen [62–64]. Wesentlich für einen quantitativen Vergleich von theoretischen Vorhersagen mit Experimenten und Simulationen ist die Bestimmung sogenannter Einfangraten. Die Arbeit [P7] präsentiert extensive KMC-Simulationen für verschiedene Inselmorphologien, auf deren Grundlage eine genaue Bestimmung der Einfangquerschnitte als Funktion der Bedeckung für verschiedene Γ -Werte mög-

²⁷Jeder atomare Prozess ist durch eine typische Zeitskala gekennzeichnet [25].

²⁸Mit einer Rate Fa^2 werden Teilchen auf eine Oberfläche deponiert, welche als Adatome of dieser eine diffusive Bewegung ausführen, die durch die Diffusionskonstante $D = \nu a^2 \exp(-E_D/k_B T)$ charakterisiert wird. Hierbei ist a die Gitterkonstante des Festkörpersubstrates, E_D die zu überwindende Diffusionsbarriere und ν die Versuchsfrequenz.

²⁹Häufig wird a als Einheitslänge benutzt, so dass $\Gamma = D/F$ ist, d. h. a wird nicht explizit mitgeführt.

³⁰In Experimenten ist Γ sehr groß und liegt typischerweise in dem Bereich $10^5 < \Gamma < 10^{11}$.

lich ist. Die präzise Kenntnis der bedeckungsabhängigen Einfangquerschnitte $\sigma_s(\Theta, \Gamma)$ wurde benutzt, um die unterliegenden Ratengleichungen, ausgehend von $\Theta = 0$, numerisch zu integrieren. Die resultierenden Inselgrößenverteilungen $n_s(\Theta)$ stimmen hervorragend mit den entsprechenden Inselgrößenverteilungen überein, die mittels KMC-Simulationen bestimmt wurden. Somit gelingt es in [P7] ein langjähriges Problem der Grundlagenforschung im Bereich des Submonolagenwachstums zu lösen.

Wie bereits erwähnt wurde in den letzten 30 Jahren die Submonolagenkinetik einkomponentiger Systeme durch eine Vielzahl an experimentellen und theoretischen Arbeiten weitestgehend untersucht. Weit weniger gut verstanden ist dagegen das kinetische Wachstum mehrkomponentiger Nanostrukturen. Mehrkomponentige Systeme wurden hauptsächlich unter dem Gesichtspunkt studiert, wie sich Verunreinigungen auf das Submonolagenwachstum auswirken [65, 66]. Die Kodeposition mehrerer Atomsorten führt zu neuartigen Herausforderungen, weil Inseln gleicher Größe unterschiedliche Stabilitäten aufweisen können, je nachdem welche atomare Zusammensetzung sie haben. Binäre Legierungen sind die einfachsten Systeme, bei denen die verschiedenen elementaren Prozesse des Wachstums mehrkomponentiger Systeme untersucht werden können. Darüber hinaus rückt das Dünnschichtwachstum ausgedehnter organischer Moleküle zunehmend in den Fokus der aktuellen Grundlagenforschung [67].

In diesem Zusammenhang stellt sich die spannende Frage, inwieweit die Konzepte der Oberflächenkinetik für eine Atomspezies anwendbar bleiben oder modifiziert werden müssen, wenn große Moleküle bzw. Nanolegierungen aufgedampft werden oder eine Graphenschicht [68] sich selbstorganisiert auf einem metallischen Substrat herausbildet.

4.1 Submonolagenwachstum mehrkomponentiger Materialsysteme

Im Vergleich zu einkomponentigen Systemen wird die selbstorganisierte Wachstumskinetik mehrkomponentiger Systeme durch eine größere Zahl an Parameter (ein neuer Aspekt ist u. a. die stöchiometrische Zusammensetzung) und relevanten Elementarprozessen (charakterisiert durch unterschiedliche Diffusionskonstanten und Bindungsenergien bei unterschiedlichen Depositionsraten) bestimmt. Daraus erwächst sofort die Frage, ob Inseldichten in mehrkomponentigen Aufdampfexperimenten eine Multiparameterskalierung aufweisen. Darüber hinaus stellen sich grundsätzlich neue Fragen, z. B. wie beeinflussen unterschiedliche Bindungsenergien zwischen den einzelnen Atomspezies die Nukleation und das Wachstum? Welcher Nukleationspfad dominiert die Inselbildung? Welchen Einfluss haben unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen der beteiligten Atomspezies auf die Inselgrößenverteilung?

Zur Vorhersage von Inseldichten beim gleichzeitigen Aufdampfen mehrerer Atomsorten wurde in [P8] ein Ratengleichungsmodell für binäre Legierungen aufgestellt und mittels KMC-Simulationen validiert. Um die wesentlichen neuen physikalischen Eigen-

schaften von Nukleation und Wachstum im Vergleich zu einkomponentigen Systemen herauszuarbeiten, beschränkten wir unsere Untersuchungen auf hinreichend tiefe Temperaturen, so dass keine Reevaporation in die Gasphase stattfindet, Trimere als stabil angesehen werden können und Cluster mobilitäten vernachlässigbar sind. Darüber hinaus betrachten wir Aufdampfsszenarien bis zu einer Bedeckung von 0.2ML, so dass Koaleszenz praktisch nicht auftritt. Die hier entwickelten Ratengleichungen für binäre Legierungen beschreiben das Wachstum auf Basis der zeitlichen Entwicklung der Adatomdichten³¹ n_α mit $\alpha = A, B$ sowie von Clustern³² der Größe s (bestehend aus s -Atomen). Der entsprechende Satz gekoppelter Bilanzgleichungen enthält Ausdrücke, die sowohl Gewinn- als auch Verlustprozesse im Detail spezifizieren. Exemplarisch wird hier die Nukleationsrate eines AB-Dimers angeführt, welche durch den Ausdruck $(D_A + D_B)\sigma_1 n_A n_B$ gegeben ist. Hierbei ist zu beachten, dass in dieser Bildungsrate die relative Diffusionskonstante $(D_A + D_B)$ als Koeffizient maßgeblich eingeht. Legt man eine generalisierte Walton-Relation [69] zugrunde, so reduziert sich, bei hinreichend großer Bedeckung, die Diskussion des selbstorganisierten Wachstums binärer Legierungen auf die Analyse der Anzahl stabiler Inseln N im quasistationären Regime³³. Der entscheidende Vorteil ist nun, dass die Lösung der unterliegenden Differenzialgleichung analytische Ausdrücke für N liefert, welche zur quantitativen Bestimmung von Wachstumsparametern durch Auswertung geeigneter Experimente verwendet werden können. Die in [P8] gewonnenen Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Der einfachste Fall ist dadurch gekennzeichnet, dass alle Dimere (AA, AB, und BB) stabil sind. Dies entspricht dem Fall $i = 1$ und tritt bei hinreichend tiefen Substrattemperaturen auf. Sind die Bedingungen $\Gamma_\alpha = D_\alpha/F$ für die Atomspezies $\alpha = A, B$ erfüllt, so folgt, in voller Analogie zu einkomponentigen Adsorbatsystemen, für die Dichte der stabilen Legierungsinselform N ein Skalengesetz der Form

$$N \simeq \left(\frac{3\sigma_1\Theta}{\bar{\sigma}^2} \right)^{1/3} \Gamma_{\text{eff}}^{-1/3}. \quad (6)$$

Die SkalenvARIABLE $\Gamma_{\text{eff}} = D_A D_B / (x_A D_B + x_B D_A)$ beinhaltet den Einfluss der partiellen Diffusionskonstanten D_α sowie die stöchiometrische Zusammensetzung der Legierung. $x_\alpha = F/F_\alpha$ bezeichnet den Molenbruch beider Atomspezies $\alpha = A, B$ und $F = F_A + F_B$ den Gesamtfluss auftreffender Teilchen. Sind hingegen alle Dimere AA, AB und BB instabil ($i = 2$), so gewinnt man als Vorhersage für die Inseldichte den folgenden

³¹Die zwei Atomspezies binärer Legierungen werden durch A und B gekennzeichnet.

³²Cluster mit mehr als zwei Atomen ($s > 2$) werden in den Ratengleichungen nicht mehr hinsichtlich ihrer Zusammensetzung aufgelöst.

³³Die Adatomdichten lassen sich mit der Dichte stabiler Inseln N über die Relation $n_\alpha = F_\alpha/D_\alpha\bar{\sigma}N$ verknüpfen. F_α bzw. D_α bezeichnet den partiellen Fluss bzw. den Diffusionskoeffizienten der α -ten Spezies. $\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{s>i} \sigma_s n_s$ ist der mittlere Einfangquerschnitt.

Skalenausdruck

$$N \simeq \left(\frac{4\sigma_1\sigma_2\Theta}{\bar{\sigma}^3} \right)^{1/4} \left[\sum_{\alpha,\beta=A,B} \mu_{\alpha\beta}^{-1} e^{\frac{E_{\alpha\beta}}{\kappa_B T}} \frac{F_\alpha F_\beta}{D_\alpha D_\beta} \right]^{1/4}. \quad (7)$$

Entscheidend für die Herleitung von Gleichung (7) ist die Formulierung generalisierter Walton-Relationen für Binärsysteme. Interessanterweise hängt N über Gleichung (7) u. a. mit der Bindungsenergie E_{AB} zusammen. Insbesondere eröffnet sich anhand von Gleichung (7) die Möglichkeit, auch die ansonsten schwer zugängliche effektive Bindungsenergie E_{AB} zwischen verschiedenen Atomtypen auf einer Oberfläche zu bestimmen. Hierzu wurde eine neue Methode vorgeschlagen, welche im Detail in der Veröffentlichung [P9] beschrieben ist. Ein gänzlich unerwartetes Skalenverhalten tritt auf, wenn Inseln gleicher Größe unterschiedliche Stabilitäten aufweisen können, je nachdem welche atomare Zusammensetzung sie haben. Dies lässt sich am deutlichsten anhand der Ratengleichung für N nachvollziehen

$$\frac{dN}{d\Theta} = \frac{b}{N^2} + \frac{c}{N^3}, \quad (8)$$

wobei die konkreten Ausdrücke für die Koeffizienten b und c in Tabelle 1 für unterschiedliche Stabilitätsszenarien aufgelistet sind. Die Linearkombination auf der rech-

Instabile Dimere	b	c
BB	$\frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}^2} \left(\frac{x_A^2}{D_A} + \frac{x_A x_B (D_A + D_B)}{D_A D_B} \right) F$	$\frac{\sigma_1 \sigma_2}{\bar{\sigma}^3} \frac{x_B^2}{D_B^2 \kappa_{BB}} F^2$
AB	$\frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}^2} \left(\frac{x_A^2}{D_A} + \frac{x_B^2}{D_B} \right) F$	$2 \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\bar{\sigma}^3} \frac{x_A x_B}{D_A D_B \kappa_{AB}} F^2$
AB und BB	$\frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}^2} \frac{x_A^2}{D_A} F$	$\frac{\sigma_1 \sigma_2}{\bar{\sigma}^3} \left(2 \frac{x_A x_B}{D_A D_B \kappa_{AB}} + \frac{x_B^2}{D_B^2 \kappa_{BB}} \right) F^2$
AA und BB	$\frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}^2} \frac{x_A x_B (D_A + D_B)}{D_A D_B} F$	$\frac{\sigma_1 \sigma_2}{\bar{\sigma}^3} \left(\frac{x_A^2}{D_A^2 \kappa_{AA}} + \frac{x_B^2}{D_B^2 \kappa_{BB}} \right) F^2$

Tabelle 1: Koeffizienten b und c in (8) für unterschiedlich auftretende Szenarien von Dimerstabilitäten. In der linken Spalte sind die jeweils instabilen Dimere aufgelistet, d. h. alle restlichen Dimere sind stabil. Weitere Möglichkeiten (AA -instabil, oder AB - und BB -instabil) ergeben sich durch Austausch von A und B .

ten Seite von Gleichung (8) lässt sich anschaulich als Wettbewerb zwischen zwei Nukleationspfaden, einem *Dimerpfad* mit $dN/d\Theta \sim N^{-2}$ und einem *Trimerpfad* mit $dN/d\Theta \sim N^{-3}$, verstehen. Die Lösung von Gleichung (8) führt auf die transzendente Gleichung $y = \psi(y)$ mit $\psi(y) = \Theta b^4 / c^3 - y^3 / 3 + y^2 / 2 + \ln(1 + y)$, wobei $y = bN/c$

ist. Für einen experimentell zugänglichen Parameterbereich sagt diese transzendente Gleichung einen glatten Übergang („crossover“) von einem $i = 2$ -artigen zu einem $i = 1$ -artigen Skalenverhalten voraus, welches durch intensive KMC-Simulationen bestätigt werden konnte. Dieses Verhalten ist exemplarisch in Abbildung 11 für die Situation

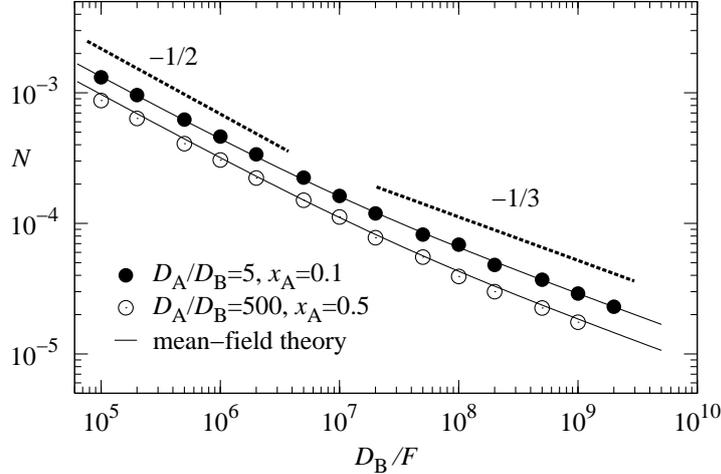


Abbildung 11: Simulierte Dichte stabiler Inselfichten N als Funktion von D_B/F bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.1$ beispielhaft für das Wachstum binärer Legierungen, wenn AA Dimer stabil, aber AB und BB Dimere instabil sind. Die durchgezogene Linien entsprechen numerischen Lösungen der transzendenten Gleichung (8) und die gestrichelten Linien deuten die Regime, wo einerseits der Dimer- und andererseits der Trimernukleationspfad dominiert.

verdeutlicht, dass nur AA Dimere stabil³⁴ sind. Für hinreichend kleine D_B/F -Werte ist der Trimer-Nukleationspfad bestimmend, d. h. $N \sim (D_B/F)^{-1/2}$. Hingegen dominiert für große D_B/F -Werte der Dimer-Nukleationspfad und $N \sim (D_B/F)^{-1/3}$. Der Crossover-Punkt für die Kurve mit den Parameter $x_A = 0.1$ und $D_A = 5D_B$ liegt ungefähr bei $D_B/F = 2 \times 10^7$.

4.2 Wachstum von Nanolegierungsclustern in externen Magnetfeldern

Die Abscheidung dreidimensionaler binärer Nanocluster bzw. von mehrkomponentigen metallischen Schichtsystemen ist dahingehend von Bedeutung, weil diese potentiell als neuartige magnetische Speichermedien angesehen werden. Insbesondere wurden die Strukturbildungsprozesse von Co-Pt bzw. Fe-Pt Nanolegierungen in zahlreichen experimentellen Arbeiten untersucht [70–73]. Interessanterweise zeigen diese intermetallischen Nanolegierungen³⁵ häufig in Abhängigkeit von der (Film-)dicke ungewöhn-

³⁴In diesem Fall sind die Koeffizienten b und c in Gleichung (8) durch die Ausdrücke gegeben, welche in der dritten Zeile der Tabelle 1 zu finden sind.

³⁵Eine Komponente ist ferromagnetisch.

liche magnetische Eigenschaften wie das Auftreten einer senkrechten magnetischen Anisotropie (PMA), d. h. die leichte Magnetisierungsachse liegt senkrecht zur Substratebene. Das Auftreten einer PMA erfordert eine gezielte Beeinflussung der magnetischen Anisotropie durch wachstumsinduzierte (lokale) chemische Ordnungsbildung, denn i.a. liegt aufgrund der dominierenden Formanisotropie die leichte Magnetisierungsachse parallel zur Substratoberfläche. Hervorzuheben sind hierbei vor allem die experimentellen Arbeiten [74, 75] an ultradünnen CoPt₃-Nanolegierungen auf Van der Waals-artige Oberflächen³⁶. Bei hohen Substrattemperaturen weisen ultradünne CoPt₃-Filme/Nanocluster eine geordnete L1₂-Struktur³⁷ auf und die leichte Magnetisierungsachse liegt parallel zur Substratoberfläche. Unterhalb von 400K (900K) ist die L1₂-Struktur unterdrückt, d. h. es werden chemisch ungeordnete fcc-Nanocluster (ultradünne Filme) erzeugt und die leichte Magnetisierungsachse liegt senkrecht zur Substratoberfläche. Im Vergleich zu ungeordneten CoPt₃-Filmen³⁸ besitzen CoPt₃-Nanocluster den entscheidenden Vorteil, dass sie bei Raumtemperatur bereits eine senkrechte magnetische Anisotropie aufweisen [75]. Ultradünne, chemisch ungeordnete CoPt₃-Nanostrukturen besitzen darüber hinaus eine hohe magnetische Anisotropie. Eine hohe magnetische Anisotropie ist vom technologischen Standpunkt wünschenswert, weil somit ein thermisch bedingtes Umklappen der leichten Magnetisierungsrichtung in Nanolegierungen verhindert bzw. auf ein Minimum beschränkt wird. In diesem Zusammenhang stellt sich die interessante Frage, ob PMA gegenüber thermisch getriebenen Ummagnetisierungsprozessen zusätzlich stabilisiert werden kann, wenn man CoPt₃ in externen Magnetfeldern wachsen lässt. Dieser Ansatz wurde in [P10] mittels extensiven KMC-Simulationen untersucht. Die in [P10] gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass externe Magnetfelder die Wachstumskinetik und somit die eingefrorene strukturelle Ordnung in CoPt₃-Nanocluster signifikant beeinflussen, wodurch eine Möglichkeit gegeben ist, PMA zu verstärken und somit die thermische Langzeitstabilität zu erhöhen.

Wie bereits erwähnt, ist in CoPt₃-Nanoclustern die langreichweitige L1₂-Ordnung unterhalb von 400K kinetisch unterdrückt. XFAS-Messungen [76] deuten darauf hin, dass in diesem Temperaturbereich kurzreichweitige, anisotrope chemische Nahordnungen auftreten. Es zeigt sich, dass die anisotrope chemische Nahordnung P vorrangig durch Co-Pt-Bindungspaare gegeben ist, d. h. durch die Differenz der Zahl n_{\perp}^{CoPt} der Co-Pt-Bindungen senkrecht zur Substratoberfläche zur Zahl $n_{\parallel}^{\text{CoPt}}$ der Co-Pt-Bindungen parallel zur Substratoberfläche. Dies legt die Definition des Ordnungsparameters $P = (n_{\perp}^{\text{CoPt}} - n_{\parallel}^{\text{CoPt}})/N$ nahe, wobei N die Gesamtzahl der Atome eines Clusters bezeichnet. Entsprechende KMC-Untersuchungen³⁹ stützen die Kernaussage [78, 79], dass die senkrechte magnetische Anisotropie maßgeblich von der wachstums-induzierten Nahordnung abhängt. Detaillierte Studien in [79] zeigen auf, dass die Anisotropie in der

³⁶Van der Waals-artige Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, dass die aufgedampfte Nanolegierung quasi verzerrungsfrei wächst. Ein typisches Beispiel für eine Van der Waals-artige Oberfläche ist der Schichtableiter WeSe₂(0001).

³⁷Dies ist die chemische Gleichgewichtsordnung einer binären AB₃-fcc-Legierung.

³⁸Hier liegt das Temperaturfenster für das Auftreten der PMA zwischen 500K und 900K.

³⁹Diese basieren auf einem einfachen Modell für AB₃-fcc-Legierungen sowie einen Satz an Elementarprozessen [77].

strukturellen chemischen Paarordnung im wesentlichen eine Konsequenz einer auf Austauschprozessen beruhenden starken Erhöhung der Pt-Oberflächensegregation (siehe Abbildung 12) ist, welche konkurrierend zur temperaturabhängigen Form des Clusters⁴⁰ wirkt. CoPt₃-Nanocluster neigen bei tiefen Temperaturen eher zu einer flachen Clusterform und die Pt-Segregation an die freie Oberfläche ist relativ gering, d. h. kinetisch unterdrückt. Mit steigender Temperatur verstärkt sich die Pt-Segregation an der freien Oberfläche, begünstigt u. a. durch die Zunahme des Anteils an Seitenfacetten relativ zur Fläche der obersten Facette. Damit ist anschaulich klar, dass PMA nur in einem bestimmten Temperaturfenster auftritt und es eine optimale Wachstumstemperatur geben muss, bei der die Pt-Segregation in Verbindung mit einer eingefrorenen, ungeordneten Bulk-Struktur am stärksten ist und somit die PMA ihren maximalen Wert aufweist. Der Zusammenhang zwischen chemischer Ordnung und PMA gelingt anhand eines phänomenologischen magnetischen Modells [77]. Dieses Modell beruht auf einem Bindungszählverfahren [80,81]. Nimmt man an, dass in jeder CoPt-Bindung das magnetische Moment des Co-Atoms vorzugsweise in Bindungsrichtung ausgerichtet ist, so erhält man einen einfachen Ausdruck für die magnetokristalline Anisotropieenergie, dessen Auswertung die PMA eines CoPt₃-Nanoclusters liefert. Abbildung 12 zeigt

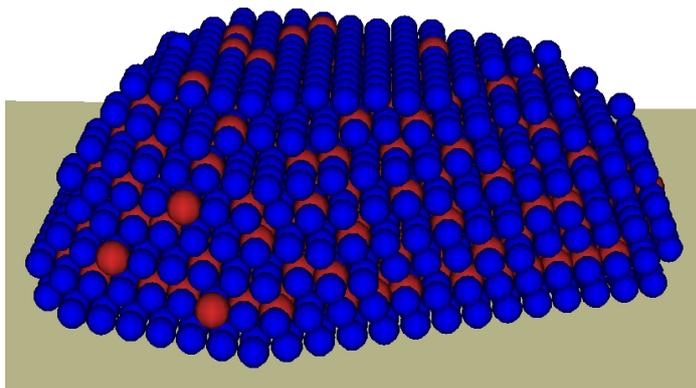


Abbildung 12: Typisches Resultat einer KMC-Simulation eines selbstorganisiert, gewachsenen CoPt₃-Nanoclusters mit $N = 1000$ Atomen bei $T = 525\text{K}$. Pt-Atome sind blau und Co rot markiert.

eine typische, dreidimensional gewachsene Clusterkonfiguration mit 1000 Atomen bei einer Temperatur von $T = 525\text{K}$ als Resultat eines Computerexperiments. Eine Analyse der wachstums-induzierten (eingefrorenen) Nahordnung liefert, dass $n_{\perp}^{\text{CoPt}} > n_{\parallel}^{\text{CoPt}}$, d. h. $P > 0$. Des Weiteren weist die Clusterkonfiguration in Abbildung 12 eine hohe Pt-Segregation an der freien Oberfläche auf.

Ausgehend von der Analyse simulierter Clusterstrukturen erwächst die Frage: Welchen Einfluss hat die Oberflächensegregationskinetik auf die chemische Ordnungsbildung innerhalb des Clustervolumens unter fortlaufender Deposition? Zur Klärung dieses Zusammenhanges wurde in [P11] ein eindimensionales, exakt lösbares, binäres

⁴⁰Dies kann durch das Aspektverhältnis der Fläche der Seitenfacetten zur Fläche der obersten Lage charakterisiert werden.

Wachstumsmodell entwickelt. Anschaulich repräsentiert dieses minimale Modell das vertikale Clusterwachstum in Form einer binären Kette. Aufgrund der Abwesenheit von Volumendiffusionsprozessen, werden Oberflächenatome nach der Deposition neuer Atome Bestandteil des „Clustervolumens“ und somit kinetisch eingefroren. Das Auftreten geordneter AB-Kettenstrukturen bzw. ungeordneter AB-Stapelstrukturen wird maßgeblich durch die Zeitskala der Oberflächensegregationskinetik und durch die mittlere Depositionzeit gesteuert. Mit Verringerung der Temperatur wird sukzessive die Oberflächenkinetik verlangsamt. Ein verlangsamte Oberflächenkinetik führt unter fortlaufender Deposition zu einer zufälligen (eingefroren) Zusammensetzung im Inneren des Nanoclusters. Um dies zu quantifizieren, wurde in [P11] sowohl die Pt-Segregation an der Oberfläche als auch kurzreichweitige atomare Korrelationen innerhalb des Clustervolumens analysiert. In Rahmen dieses Minimalmodells zeigen beide Kenngrößen als Funktion der Temperatur ein Maximum. Dieses Verhalten ist im Einklang mit dem Resultaten, welche mittels dreidimensionaler KMC-Simulationen von CoPt_3 -Nanoclustern gewonnen wurden und stützt die obige Erklärung für das Auftreten von PMA.

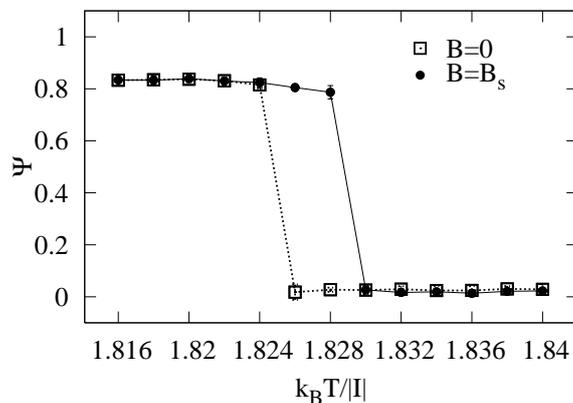


Abbildung 13: Simulierter L_{12} -Ordnungsparameter $\Psi(T)$ für homogene CoPt_3 -Filme im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur. Die Simulationen wurden auf einem vollständig gefüllten Gitter mit periodischen Randbedingungen ausgeführt. Die Simulationen starteten von einer ungeordneten Struktur und nach 2×10^6 Monte-Carlo-Schritten wurde zu einer bestimmten Temperatur T der jeweilige thermische Gleichgewichtszustand analysiert. Ein im Sättigungsfeld B_s vollständig magnetisierter CoPt_3 -Film liefert eine Verschiebung der L_{12} -Übergangstemperatur um $T_0(B_s) - T_0 \simeq 2\text{K}$ ($\simeq 0.004k_B T / |I|$).

Die Frage hinsichtlich der Beeinflussung der strukturellen Ordnungsbildung durch externe Sättigungsmagnetfelder beschränkt sich nicht nur auf AB_3 -fcc-Nichtgleichgewichtsstrukturen sondern kann auch auf Gleichgewichts-Bulkssysteme ausgeweitet werden. Der Ordnungs-Unordnungs-Übergang, d. h. die Ausprägung einer langreichweitigen strukturellen L_{12} -Ordnung in AB_3 -fcc-Legierungen, kann in Rahmen einer Landau-Theorie qualitativ beschrieben werden [82]. Ausgehend davon wurde in der Arbeit [P10] eine Landau-Theorie entwickelt, welche den Einfluss externer Magnetfelder auf die Gleichgewichtsstruktur in CoPt_3 -Bulkssystemen berücksichtigt. Hierzu wurden zwei

dreikomponentige Ordnungsparameter $\Psi = (\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3)$ (beschreibt die strukturelle Ordnung) und $\mathbf{M} = (M_1, M_2, M_3)$ (Einheitsvektor der Magnetisierung eines Co-Atoms) eingeführt. Für die freie Energie f pro Co-Atom in einem homogenen CoPt₃-Film wurde in Anwesenheit des externen Feldes \mathbf{B} die folgende Form $f(\Psi, \mathbf{M}) = f_S(\Psi) + f_M(\mathbf{M}) + f_{\text{int}}(\Psi, \mathbf{M}) - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ vorgeschlagen. Diese setzt sich aus drei Anteilen zusammen: (i) die strukturelle freie Energie f_S , welche die L1₂-Ordnungsbildung in CoPt₃ für $\mathbf{B} = 0$ beschreibt, (ii) die isotrope magnetische freie Energie f_M , welche den Übergang von einem paramagnetischen zu einem ferromagnetischen Materialverhalten beschreibt und (iii) einen freien Energie-Term f_{int} , welcher unter Berücksichtigung von Symmetrierelationen die Kopplung zwischen struktureller und magnetischer Ordnung in führender Entwicklungsordnung beschreibt. Das Modell sagt eine signifikante Verschiebung des Temperatursprunges im strukturellen Ordnungsparameter für $\mathbf{B} = \mathbf{B}_s$ ⁴¹ voraus (siehe Abbildung 13), welche anhand von Monte-Carlo-Simulationen bestätigt werden konnte.

4.3 Wachstumsinduzierte C₆₀-Inselmorphologien auf Isolatoren

Entnetzungsvorgänge, d. h. Übergänge aus der ersten Lage in die zweite Lage, treten bevorzugt in organischen Materialsystemen auf, bei denen die Molekül-Substrat-Wechselwirkung schwach ist. Dadurch können in diesen Systemen unerwartet komplexe Inselmorphologien entstehen. Solche komplexen Morphologien wurden kürzlich bei MBE-Aufdampfexperimenten von C₆₀ auf CaF₂(111)⁴² gefunden. Ähnliche Morphologien erhielt man auch bei Aufdampfen von C₆₀ auf die dielektrischen Substratoberflächen KBr und NaCl [83, 84]. Abbildung 14 zeigt die morphologische Vielfalt selbstorganisiert gewachsener C₆₀-Inseln auf NaF₂(111) als Funktion der Substrattemperatur.

Bei hohen Temperaturen [Abbildung 14(a) und (d)] bilden sich kompakte dreieckige Inseln, welche zwei Monolagen hoch sind [Abbildung 14(g)]. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei niedrigeren Temperaturen hexagonale Inselformen [Abbildung 14(b),(c), (e), und (f)], welche nicht komplett zwei Monolagen hoch sind [Abbildung 14(h)] und eine komplizierte Struktur besitzen. Diese hexagonalen Strukturen bestehen aus einem zweilagigen Bereich am Rand der Insel sowie aus nach innen gerichteten Kanalstrukturen und sind völlig verschieden im Vergleich zu den fraktal-dendritischen Inselformen, welche in der Metallepitaxie auftreten [57, 62, 63].

Die Entstehung dieser Morphologien kann auf Grundlage eines in der Veröffentlichung [P12] entwickelten Wachstumsmodells verstanden werden. Der entscheidende Mechanismus des Modells ist die *erleichterte Entnetzung* beim Übergang von der ersten in die zweite Lage. Erleichterte Entnetzung bedeutet, dass durch ein C₆₀-Molekül auf einem Randplatz in zweiter Lage der anschließende aufwärtsgerichtete Interlagenübergang ei-

⁴¹Das magnetische Sättigungsfeld $\mathbf{B}_s \parallel (1, 1, 1)$ liefert eine Sättigungsmagnetisierung $\mathbf{M}_s \parallel (1, 1, 1)$.

⁴²Calciumfluorid CaF₂ ist ein (indirekter) Isolator und gehört zur Klasse der dielektrischen Festkörper.

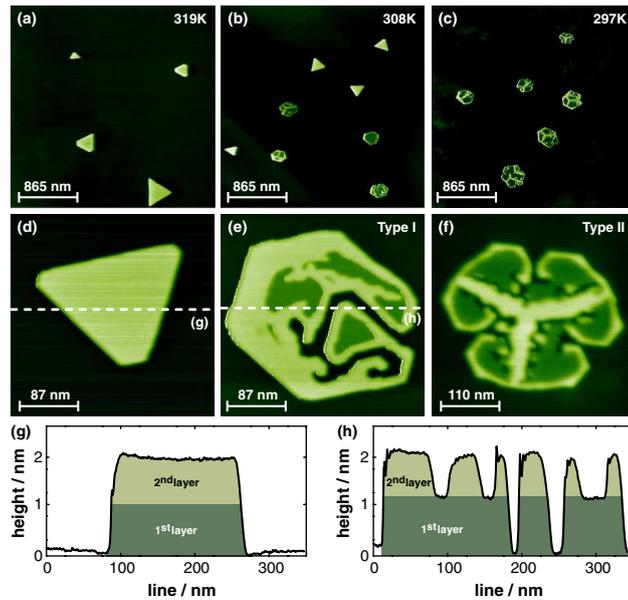


Abbildung 14: (a)-(c) Nicht-Kontakt-AFM-Bilder von C_{60} -Morphologien auf $CaF_2(111)$ für drei verschiedene Substrattemperaturen. (d)-(f) Vergrößertes Bild einzelner C_{60} -Inseln: eine kompakte dreieckige Insel (d), und hexagonale Inseln mit Morphologie I (e) und II (f). (g), (h): Höhenprofile entlang der Linien-Scans (gestrichelte Linie in (d),(e)).

nes weiteren C_{60} -Moleküls auf einen benachbarten Randplatz in zweiter Lage deutlich erleichtert wird. Ausgehend von diesem Modell wird in [P 12] die Wachstumskinetik von C_{60} -Inselmorphologien mit Hilfe kinetischer Monte-Carlo-Simulationen untersucht.

Bei hohen Temperaturen finden aufwärtsgerichtete Interlagenübergänge, gesteuert durch die reine Entnetzungsbarriere, typischerweise bereits im Anfangsstadium des Inselwachstums statt, d. h. bei kleinen C_{60} -Inseln. Dies ermöglicht frühzeitig erleichterte Entnetzungsprünge in die zweite Lage und die Inseln wachsen zweilagig. Im weiteren Verlauf entwickeln diese zweilagigen Inseln eine kompakte dreieckige Form, obwohl aus thermodynamischen Gesichtspunkten eine hexagonale Form vorteilhafter wäre. Wie bereits aus der Metallepitaxie bekannt [57,62,63], ist die Ursache hierfür eine Asymmetrie in der Wachstumsgeschwindigkeit von A- und B-Kanten. Eine Unterscheidung zwischen A- und B-Kanten wird nötig, wenn Entnetzungsübergänge von C_{60} -Molekülen an einlagigen C_{60} -Inseln einsetzen. Aufwärtsgerichtete Übergänge treten an A-Kanten häufiger auf als an B-Kanten. Dies liegt darin begründet, dass ein Entnetzungsprung an der A-Kante nur zwei C_{60} -Molekülen anstelle von drei C_{60} -Molekülen an einer B-Kante in der ersten Lage erfordert. Demzufolge wachsen die B-Kanten auf Kosten der A-Kanten und letztendlich erhält man kompakte, dreieckige Inseln mit B-Kanten [Abbildung 14(a) und (d)].

Bei tiefen Temperaturen finden aufwärtsgerichtete Interlagenübergänge, gesteuert durch die reine Entnetzungsbarriere, sehr selten statt, und es entstehen sehr große hexagonale Inseln. Für große Inseln erfolgt die Zweitlagenbesetzung hauptsächlich durch die

Deposition weiterer C_{60} -Moleküle auf diese Inseln in Verbindung mit einer einsetzenden Nukleation in zweiter Lage. Hexagonale Inseln, welche anfänglich eine Monolage hoch sind, können im „Post-Deposition-Regime“ entweder eine Morphologie vom Typ I [Abbildung 14(e)] oder eine Morphologie vom Typ II [Abbildung 14(f)] besitzen. Dies hängt davon ab, ob der erste stabile C_{60} -Cluster in der zweiten Lage in der Nähe einer Kante oder im Zentrum der hexagonalen Insel nukleiert. Für weiterführende Details sei auf die Arbeit [P12] verwiesen.

Literatur

- [1] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, *The nonequilibrium thermodynamics of small systems*. *Physics Today* **58**, 43–48 (2005).
- [2] U. Seifert, *Stochastic thermodynamics: principles and perspectives*. *Eur. Phys. J. B* **64**, 423 (2008).
- [3] C. Jarzynski, *Nonequilibrium work relations: foundations and applications*. *Eur. Phys. J. B* **64**, 331 (2008).
- [4] F. Ritort, *Nonequilibrium fluctuations in small systems: from physics to biology*. *Adv. Chem. Phys.* **137**, 31–123 (2008).
- [5] U. Seifert, *Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines*. *Rep. Prog. Phys.* **75** (12), 126001 (2012).
- [6] K. Sekimoto, *Langevin equation and thermodynamics*. *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **130**, 17–27 (1998).
- [7] M. Esposito and C. Van den Broeck, *Three faces of the second law. I. master equation formulation*. *Phys. Rev. E* **82**, 011143 (2010).
- [8] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, *Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics*. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2694 (1995).
- [9] M. Esposito, U. Harbola, and S. Mukamel, *Nonequilibrium fluctuations, fluctuation theorems, and counting statistics in quantum systems*. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1665 (2009).
- [10] C. Jarzynski, *Nonequilibrium equality for free energy differences*. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997).
- [11] C. Jarzynski, *Rare events and the convergence of exponentially averaged work values*. *Phys. Rev. E* **73**, 046105 (2006).
- [12] H. Oberhofer and C. Dellago, *Efficient extraction of free energy profiles from non-equilibrium experiments*. *J. Comp. Chem.* **30**, 1726 (2009).
- [13] G. E. Crooks, *Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences*. *Phys. Rev. E* **60**, 2721 (1999).
- [14] E. Subrt and P. Chvosta, *Exact analysis of work fluctuations in two-level systems*. *J. Stat. Mech.* page P09019 (2007).
- [15] T. Speck, *Work distribution for the driven harmonic oscillator with time-dependent strength: Exact solution and slow driving*. *J. Phys. A: Math. Theor.* **44**, 305001 (2011).
- [16] P. Talkner, P. S. Burada, and P. Hänggi, *Statistics of work performed on a forced quantum oscillator*. *Phys. Rev. E* **78**, 011115 (2008).

- [17] A. Engel, *Asymptotics of work distributions in nonequilibrium systems*. Phys. Rev. E **80**, 021120 (2009).
- [18] T. Schmiedl and U. Seifert, *Asymptotics of work distributions in nonequilibrium systems*. Europhys. Lett. **81**, 20003 (2008).
- [19] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Electron transport in molecular wire functions: Models and mechanisms*. Science **300**, 1384 (2003).
- [20] G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter, *Introducing Molecular Electronics*. Springer, Berlin (2005).
- [21] J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology. World Scientific, Singapore, 1. ed (2010).
- [22] J. Poortmans and V. Arkhipov (editors), *Thin Film Solar Cells*. Wiley, Weinheim (2007).
- [23] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*. Wiley, Weinheim, 2. ed (2009).
- [24] C. Deibel and V. Dyakonov, *Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells*. Rep. Prog. Phys. **73**, 096401 (2010).
- [25] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems*. Oxford University Press, Oxford, 1. ed (2006).
- [26] Y. V. Nazarov and Y. M. Blanter, *Quantum Transport*. Cambridge University Press, Cambridge (2009).
- [27] E. Sackmann und R. Merkel, *Lehrbuch der Biophysik*. Wiley, Weinheim (2010).
- [28] A. Schadschneider, D. Chowdhury, and K. Nishinari, *Stochastic Transport in Complex Systems: From Molecules to Vehicles*. Elsevier, Amsterdam (2011).
- [29] P. Hänggi and F. Marchesoni, *Artificial brownian motors: Controlling transport on the nanoscale*. Rev. Mod. Phys. **81**, 387–442 (2009).
- [30] E. Frey and K. Kroy, *Brownian motion: a paradigm of soft matter and biological physics*. Ann. Phys. **14**, 20 (2005).
- [31] W. R. Bauer and W. Nadler, *Molecular transport through channels and pores: Effects of in-channel interactions and blocking*. PNAS **103**, 11446 (2006).
- [32] Jenny Nelson, James Kirkpatrick, and P. Ravirajan, *Factors limiting the efficiency of molecular photovoltaic devices*. Phys. Rev. B **69**, 035337 (2004).
- [33] P. C. Bressloff and J. M. Newby, *Stochastic models of intracellular transport*. Rev. Mod. Phys. **85**, 135–196 (2013).

- [34] P. L. Krapivsky, S. Redner, and E. Ben-Naim, *A Kinetic View of Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge (2010).
- [35] C. T. MacDonald, J. H. Gibbs, and A. C. Pipkin, *Kinetics of biopolymerization on nucleic acid templates*. *Biopolymers* **6**, 1 (1968).
- [36] B. Derrida, *An exactly soluble non-equilibrium system: the asymmetric simple exclusion process*. *Phys. Rep.* **301**, 65 (1998).
- [37] G. M. Schütz. In C. Domb and J. Lebowitz (editors): *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol 19. Academic Press, London, 2000.
- [38] B. Derrida, E. Domany, and D. Mukamel, *An exact solution of a one-dimensional asymmetric exclusion model with open boundaries*. *J. Stat. Phys.* **69**, 667 (1992).
- [39] G. M. Schütz and E. Domany, *Phase transitions in an exactly soluble one-dimensional exclusion process*. *J. Stat. Phys.* **72**, 277 (1993).
- [40] R. A. Blythe and M. R. Evans, *Nonequilibrium steady states of matrix-product form: a solver's guide*. *J. Phys. A: Math. Theor.* **40**, R333 (2007).
- [41] J. Krug, *Boundary-induced phase transitions in driven diffusive systems*. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1882 (1991).
- [42] W. Dieterich, P. Fulde, and I. Peschel, *Theoretical models for superionic conductors*. *Adv. Phys.* **29**, 527 (1980).
- [43] J. S. Hager, J. Krug, V. Popkov, and G. M. Schütz, *Exact density functionals in one dimension*. *Phys. Rev. E* **63**, 056110 (2001).
- [44] D. Reinel and W. Dieterich, *Time-dependent density functional theory in lattice gas problems*. *J. Chem. Phys.* **104**, 5234 (1996).
- [45] N. D. Mermin, *Thermal properties of the inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965).
- [46] J. Buschle, P. Maass, and W. Dieterich, *Exact density functionals in one dimension*. *J. Phys. A: Math. Theor.* **33**, L41 (2000).
- [47] M. Kessler, W. Dieterich, H. L. Frisch, J. F. Gouyet, and P. Maass, *Kinetics in one-dimensional lattice gas and ising models from time-dependent density-functional theory*. *Phys. Rev. E* **65**, 066112 (2002).
- [48] F. Jülicher, A. Ajdari, and J. Prost, *Modeling molecular motors*. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 1269 (1997).
- [49] P. Reimann, *Brownian motors: noisy transport far from equilibrium*. *Phys. Rep.* **361**, 57 (2002).
- [50] G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec, *Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells*. *Adv. Mater.* **21**, 1323 (2009).

- [51] P. G. Nicholson and F. A. Castro, *Organic photovoltaics: principles and techniques for nanometre scale characterization*. *Nanotechnology* **21**, 492001 (2010).
- [52] Barry C. Thompson, Petr P. Khlyabich, Beate Burkhart, Alejandra E. Aviles, Andrey Rudenko, Ginger V. Shultz, Christi F. Ng, and Lorenzo B. Mangubat, *Polymer-based solar cells: State-of-the-art principles for the design of active layer components*. *Green* **1**, 29 (2011).
- [53] J. Nelson, *Polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells*. *Materials Today* **14** (10), 462 (2011).
- [54] Anthony C Jones and Michael L Hitchman (editors), *Chemical Vapour Deposition*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2009).
- [55] Donald M. Mattox. In *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*. William Andrew Publishing, Boston, second edition ed, 2010.
- [56] M. Albrecht and G. Schatz, *Magnetic nanostructures: The next generation of magnetic data storage?* *NanoS* **1**, 19 (2005).
- [57] T. Michely and J. Krug, *Islands, Mounds and Atoms: Patterns and Processes in Crystal Growth Far from Equilibrium*. Springer, Berlin (2004).
- [58] C. Ratsch and J. A. Venables, *Nucleation theory and the early stages of thin film growth*. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, S96 (2003).
- [59] N. Provatas and K. Elder, *Phase-Field Methods in Materials Science and Engineering*. Wiley, Weinheim (2010).
- [60] J. A. Venables, *Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics*. *Philos. Mag.* **27**, 697 (1973).
- [61] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbücken, *Nucleation and growth of thin films*. *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
- [62] H. Brune, *Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation*. *Surf. Sci. Rep.* **31**, 125 (1998).
- [63] J. W. Evans, P. A. Thiel, and M. C. Bartelt, *Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2d islands and 3d mounds*. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 1 (2006).
- [64] H. Brune, S. Bales, J. Jacobsen, C. Boragno, and Klaus Kern, *Measuring surface diffusion from nucleation island densities*. *Phys. Rev. B.* **60**, 5991 (1999).
- [65] M. Kotrla, J. Krug, and M. Smilauer, *Submonolayer epitaxy with impurities: Kinetic monte carlo simulations and rate-equation analysis*. *Phys. Rev. B* **62**, 2889 (2000).
- [66] M. Kotrla, J. Krug, and M. Smilauer, *Effects of mobile and immobile impurities on two-dimensional nucleation*. *Surf. Sci.* **482-485**, 840 (2001).

- [67] G. Hlawacek and C. Teichert, *Nucleation and growth of thin films of rod-like conjugated molecules*. J. Phys.: Condens. Matter **25**, 143202 (2013).
- [68] A. Zangwill and D. D. Vvedensky, *Novel growth mechanism of epitaxial graphene on metals*. Nano Letters **11**, 2092–2095 (2011).
- [69] D. Walton, *Nucleation of vapor deposits*. J. Chem. Phys. **37**, 2182 (1962).
- [70] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder, and J. J. de Vries, *Magnetic anisotropy in metallic multilayers*. Rep. Prog. Phys. **59**, 1409 (1996).
- [71] M. Albrecht, G. Hu, I. L. Guhr, T. C. Ulbrich, J. Boneberg, P. Leiderer, and G. Schatz, *Magnetic multilayers on nanospheres*. Nature Mater. **4**, 203 (2005).
- [72] A. Perumal, Y. K. Takahashi, T. O. Seki, and K. Hono, *Particulate structure of $L1_0$ ordered ultrathin FePt films for perpendicular recording*. Appl. Phys. Lett. **92** (13), 132508 (2008).
- [73] D. Makarov, F. Klimenta, S. Fischer, F. Liscio, S. Schulze, M. Hietschold, M. Maret, and M. Albrecht, *Nonepitaxially grown nanopatterned Co–Pt alloys with out-of-plane magnetic anisotropy*. J. Appl. Phys. **106** (11), 114322 (2009).
- [74] A. Maier, B. Riedlinger, F. Treubel, M. Maret, M. Albrecht, E. Beaupaire, J.M. Tonnerre, and G. Schatz, *Nanostructured $\text{CoPt}_3(111)$ films grown on $\text{WSe}_2(0001)$* . J. Magn. Mater. **240**, 377 – 379 (2002).
- [75] M. Albrecht, M. Maret, A. Maier, F. Treubel, B. Riedlinger, U. Mazur, G. Schatz, and S. Anders, *Perpendicular magnetic anisotropy in $\text{CoPt}_3(111)$ films grown on a low energy surface at room temperature*. J. Appl. Phys. **91**, 8153 (2002).
- [76] F. Liscio, M. Maret, C. Meneghini, S. Mobilio, O. Proux, D. Makarov, and M. Albrecht, *Structural origin of perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial CoPt_3 nanostructures grown on $\text{WSe}_2(0001)$* . Phys. Rev. B **81**, 125417 (2010).
- [77] S. Heinrichs, W. Dieterich, and P. Maass, *Kinetic growth of nanoclusters with perpendicular magnetic anisotropy*. Europhys. Lett. **75**, 167 (2006).
- [78] B. B. Maranville, M. Schuerman, and F. Hellman, *Simulation of clustering and anisotropy due to Co step-edge segregation in vapor-deposited CoPt_3* . Phys. Rev. B **73**, 104435 (2006).
- [79] S. Heinrichs, W. Dieterich, and P. Maass, *Modeling epitaxial growth of binary alloy nanostructures on a weakly interacting substrate*. Phys. Rev. B **75**, 085437 (2007).
- [80] L. Néel, *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*. J. Phys. Radium **15**, 225 (1954).
- [81] R. H. Victora and J. M. MacLaren, *Theory of anisotropy in strained superlattices*. J. Appl. Phys. **73** (10), 6415–6417 (1993).

- [82] Z.-W. Lai, *Theory of ordering dynamics for Cu_3Au* . Phys. Rev. B **41**, 9239–9256 (1990).
- [83] S. A. Burke, J. M. Mativetsky, R. Hoffmann, and P. Grütter, *Nucleation and submonolayer growth of C_{60} on KBr* . Phys. Rev. Lett. **94**, 096102 (2005).
- [84] S. A. Burke, J. M. Mativetsky, S. Fostner, and P. Grütter, *C_{60} on alkali halides: Epitaxy and morphology studied by noncontact AFM*. Phys. Rev. B **76**, 035419 (2007).

Liste der als Habilitationsschrift eingereichten Publikationen

A. Stochastische Thermodynamik kleiner Systeme

- [P1] M. Einax and P. Maass, *Work distributions for Ising chains in a time-dependent magnetic field*, Phys. Rev. E **80**, 020101(R) (2009).
- [P2] A. Ryabov, M. Dierl, P. Chvosta, M. Einax, and P. Maass, *Work distribution in time-dependent logarithmic-harmonic potential: Exact results and asymptotic analysis*, J. Phys. A: Math. Theor. **46**, 075002 (2013).
- [P3] P. Chvosta, M. Einax, V. Holubec, A. Ryabov, and P. Maass, *Energetics and performance of a microscopic heat engine based on exact calculations of work and heat distributions*, J. Stat. Mech. P03002 (2010).

B. Getriebener Transport wechselwirkender Teilchen

- [P4] M. Dierl, P. Maass, and M. Einax, *Classical driven transport in open systems with particle interactions and general couplings to reservoirs*, Phys. Rev. Lett. **108**, 060603 (2012).
- [P5] M. Einax, G. C. Solomon, W. Dieterich, and A. Nitzan, *Unidirectional hopping transport of interacting particles on a finite chain*, J. Chem. Phys. **133**, 054102 (2010).
- [P6] M. Einax, M. Dierl, and A. Nitzan, *Heterojunction organic photovoltaic cells as molecular heat engines: A simple model for the performance analysis*, J. Phys. Chem. C **115**, 21396 (2011).

C. Selbstorganisiertes Wachstums von metallischen und organischen Nanostrukturen

- [P7] M. Körner, M. Einax, and P. Maass, *Capture numbers and island size distributions in models of submonolayer surface growth*, Phys. Rev. B **86**, 085403 (2012).
- [P8] M. Einax, S. Ziehm, W. Dieterich, and P. Maass, *Scaling of island densities in submonolayer growth of binary alloys*, Phys. Rev. Lett. **99**, 016106 (2007).
- [P9] M. Einax, W. Dieterich, and P. Maass, *The binding energies between unlike atoms determined from island densities*, J. Appl. Phys. **105**, 054312 (2009).
- [P10] M. Einax, S. Heinrichs, P. Maass, A. Majhofer, and W. Dieterich, *Influence of external magnetic fields on the growth of alloy nanoclusters*, J. Phys.: Condensed Matter **19**, 086227 (2007).
- [P11] M. Einax and W. Dieterich, *1D lattice model for binary growth and surface relaxation*, New J. Phys. **10**, 103008 (2008).
- [P12] M. Körner, F. Loske, M. Einax, A. Kühnle, M. Reichling, and P. Maass, *Second-layer induced island morphologies in thin-film growth of fullerenes*, Phys. Rev. Lett. **107**, 016101 (2011).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die über die vielen Jahre zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich meinem "Betreuer" und "Ratgeber" Herrn Prof. P. Maaß für seine vielfältige Unterstützung und den wissenschaftlichen Freiraum in den vergangenen Jahren, in denen die hier besprochenen Arbeiten entstanden. Die Zeit, die ich in seiner Arbeitsgruppe sowohl an der Technischen Universität Ilmenau als auch an der Universität Osnabrück verbringen durfte, hat mich außerordentlich geprägt und weiterentwickelt.

Herrn Prof. W. Dieterich möchte ich für zwei tolle Jahre in seiner Arbeitsgruppe an der Universität Konstanz danken. Er hat mich im besonderen Maße ermutigt, auf dem spannenden Forschungsgebiet des selbstorganisierten Wachstums binärer Nanostrukturen zu arbeiten, woraus sich schöne Arbeiten ergaben. Als einer der Pioniere der klassischen Dichtefunktionaltheorie erlernte ich bei ihm die Technik, welche dann erfolgreich zur Beschreibung kollektiver klassischer Transportprozesse mit Nächster-Nachbarwechselwirkung angewendet wurde. Seit meiner Zeit in Konstanz ergab sich auch eine gewinnbringende Kooperation mit Prof. M. Albrecht, die hoffentlich auch in Zukunft Bestand haben wird.

Ein längerer Auslandsaufenthalt in der Gruppe von Prof. A. Nitzan erweiterte meinen wissenschaftlichen Horizont beträchtlich. Unter anderem lernte ich viel über Marcus-Theorie und Elektronentransferprozesse. Daraus entstanden beispielsweise die Arbeiten über die Effizienz von Transportvorgängen in organischen Solarzellen. Ich hoffe, dass wir auch in Zukunft eine enge wissenschaftliche Kooperation und Zusammenarbeit pflegen werden.

Des Weiteren danke ich auch Prof. P. Chvosta für seine Gastfreundschaft und Unterstützung während meiner Gastaufenthalte in Prag. In dieser Zeit lernte ich viel über zeitlich inhomogene Poissonprozesse und stochastische Fluktuationen.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern aus der ehemaligen Arbeitsgruppe in Ilmenau und der aktuellen Arbeitsgruppe in Osnabrück für eine angenehme Atmosphäre bedanken. Insbesondere den Doktoranden/innen Claudia Lenk, Martin Körner und Marcel Dierl danken, die mich in meiner wissenschaftlichen Tätigkeit und den gestellten Herausforderungen nie im Stich gelassen haben. Danke Marcel für die tolle Büroatmosphäre und alles Gute für deine berufliche Zukunft.

Zum Schluss möchte ich meiner Frau Susan Einax für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre Unterstützung danken, obwohl sie doch oft auf mich verzichten und den Alltag mit unseren Kindern dann alleine bewältigen musste.