Klassische und Tight-Binding Molekulardynamik für niederenergetische Prozesse in Materialien

Peter Klein

Dissertation
D 386

Vom Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
,,Doktor der Naturwissenschaften"
genehmigte Dissertation

Betreuer: Prof. Dr. H. M. Urbassek

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Oechsner

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 02.03.1998

Für Sabine und Laura

Abstract

In the present thesis the method of molecular dynamics is used to investigate the transmission of low energy ions through thin rare-gas films with the help of classical interaction potentials. In a quantum mechanical form, the so called tight-binding approach, molecular dynamics is used to investigate the dynamics of phase transitions from a liquid or a gas to the metastable, amorphous phase of silicon and hydrogenated silicon.

I simulate an experiment or N. J. Sack *et. al.* in which oxygen ions are desorbed by electron impact from a WO_x surface, and their transmission through rare-gas films of a few monolayer thickness has been measured. When using only elastic scattering by pair potentials between the ions and the film atoms in the simulation, fair quantitative agreement with the measured data is optained for Xe- and Kr-films. The large number of transmitted oxygen ions found can be traced back to the small O^+-radius. The descrepancy between measured and simulated transmission behavior through Ar films is attributed to either electronically inelastic losses or structural effects in these films. In terms of a simple geometric model, I am able to interprete the data for Xe- and Kr-films but not the measured data for Ar-films. This geometric model is then used to interprete the transmission of F^+ through thin rare gas films of Xe and Kr.

New dynamical equations for both classical and quantum mechanical molecular dynamics simulations in the canonical- and Gibbs free enthalpy ensemble are presented. I proove that these equations sample correctly the appropriate phase space distribution functions of statistical mechanics. Based on a generalization of the Liouville theorem, numerical integration schemes are constructed, respecting the fundamental symmetries of the dynamical equations.

Silicon belongs to the best studied materials in the world. On the theoretical side, liquid and amorphous silicon is usually produced in simulations without checking for the pressure involved. In this thesis I show that pressure control in simulations is important both in the description of a thermodynamic phase of a system and in phase transitions. The transition of liquid to amorphous silicon in a tight-binding description leeds to structures which are semiconducting with pressure control and not semiconducting without pressure control during the phase transition. Furthermore, I will present evidences, that the usual minimal valence basis of the electronic degrees of freedom should be augmented by d-orbitals in order to achive correct results especially for liquid silicon.

Amorphous hydrogenated silicon is technically important because the band gap may be influenced by the hydrogen content and by the preparation process. In the present thesis I will present a microscopic model of amorphous hydrogenated silicon obtained by quenching a gas at constant pressure within a tight-binding description. The role of hydrogen in amorphous silicon is then adressed by a number of correlation functions, demonstrating the high flexibility of hydrogen in an amorphous network. In agreement with recent evidences in NMR studies of Y. Wu *et. al.*, I found a clustering of hydrogen in amorphous silicon, reflecting the tendency to break and passivate weak bonds of silicon by two hydrogen atoms.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Fachbereich Physik der Universität Kaiserslautern unter der Leitung von Prof. H. M. Urbassek, bei dem ich mich für seine stete Diskussionsbereitschaft, seine großzügige Hilfe bei der Erstellung von Veröffentlichungen, für die mir überlassenen Themen meiner Dissertation und für die gewährte Freiheit, eigene Themenstellungen anzugehen, bedanken möchte.
Mein zweiter Dank gilt meiner Frau Sabine und meiner Tochter Laura für ihre Unterstützung und für die Schaffung eines privaten Umfeldes, ohne das die vorliegende Arbeit sicher nicht hätte entstehen können.
Ein weiterer Dank gebührt Prof. Th. Frauenheim von der TU Chemnitz für seine Bereitschaft zur Kooperation mit der Gruppe Urbassek und für meine freundliche Aufnahme bei Besuchen in Chemnitz.
Nicht zuletzt bedanke ich mich bei Frau Anette Götz, die weite Teile dieser Arbeit auf Tipp- und sonstige Fehler durchgesehen hat, und bei den Herren Dipl. Phys. B. Briehl, Dipl. Phys. Th. J. Colla und Dipl. Phys. H. Hensel für fruchtbare Diskussionen, unschätzbare Hilfen in allen Rechnerfragen und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Einleitung

Molekulardynamische Methoden erlauben die theoretische Untersuchung von dynamischen Prozessen auf einer atomistischen Skala. Die Ergebnisse, die mit der Molekulardynamik erzielt werden, hängen dabei kritisch von den Potentialen ab, mit denen die Wechselwirkungen zwischen Atomen modelliert werden.
In vielen Systemen können die Wechselwirkungen der Atome in sogenannten klassischen Potentialen beschrieben werden. In diesen Simulationen sind die elektronischen Freiheitsgrade der Atome 'ausintegriert' und werden meist in empirischen Vielteilchenanteilen des klassischen Potentials repräsentiert. So besteht etwa das Stillinger-Weber Potential zur Beschreibung der Silizium-Wechselwirkung aus einem Dimerpotential und einem Dreiteilchenanteil, der die sp^3-Hybridisierung der Valenzelektronen in einem Bindungswinkelabhängigen Anteil des Potentials enthält. In Kapitel 1 zeige ich, wie unter realistischen Annahmen für klassische Wechselwirkungspotentiale, eine Molekulardynamische Simulation die Interpretation eines Experimentes wesentlich erleichtern kann. Basierend auf den Ergebnissen der Simulation entwickle ich ein einfaches analytisches Modell, das dann zur Interpretation eines zweiten Experimentes herangezogen wird.
Eine weitere Möglichkeit, die Wechselwirkung zwischen Atomen zu beschreiben, besteht mit der sogenannten Tight-Binding Näherung, die ich in Kapitel 2 vorstellen werde. Hier werden die Freiheitsgrade der Valenzelektronen explizit quantenmechanisch behandelt, sodaß eine Verbesserung der Vorhersagekraft gegenüber klassischen Simulationen zu erwarten ist. Während klassische Simulationen in der Rechenzeit im wesentlichen proportional zur Teilchenzahl durchgeführt werden können, skaliert die Rechenzeit der Tight-Binding Verfahren jedoch mit der kubischen Potenz der involvierten Anzahl der Elektronen. Für 100 Siliziumatome, beschrieben im Stillinger-Weber Potential, bedeutet dieses unterschiedliche Skalierungsverhalten des numerischen Aufwandes einen Faktor 100 kürzere Rechenzeiten gegenüber einer Tight-Binding Beschreibung. Die Wellenfunktion der Elektronen steht aber in der Tight-Binding Näherung zur Verfügung, sodaß auch Informationen über die Zustandsdichte der Elektronen und die Fermienergie aus den Simulationen gewonnen werden können. Weiterhin können die Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen mit Hilfe der Mulliken-Populationsanalyse charakterisiert werden und sogar die optischen Eigenschaften sind zugänglich. Diese Verfahren werde ich in Amorphisierungsstudien von reinem Silizium und von Silizium-Wasserstoff-Systemen einsetzen, wobei ich auch die elektronischen Eigenschaften in diesen Systemen untersuche. Die Amorphiserung geschieht in der Simulation durch rasches Abkühlen einer Flüssigkeit oder eines Gases.
Die dynamischen Gleichungen und die numerischen Verfahren, die ein System von Atomen in der Zeit propagieren, sind ebenfalls Gegenstand der Diskussion. In Kapitel 3 schlage ich neue dynamische Gleichungen und numerische Algorithmen vor, die Simulationen in wichtigen thermodynamischen Ensembles gestatten. Es zeigt sich, daß diese neuen Methoden sogar eine Charakterisierung von Phasenübergängen in der Simulation erlauben.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Untersuchungen zu Elektronenstoß-induzierten Prozessen an Oberflächen

Die Wechselwirkung von Elektronen mit Oberflächen kann zu sogenannten ESD Prozessen (Electron Stimulated Desorption) führen. Die desorbierenden Teilchen können neutral oder geladen sowie im elektronischen Grundzustand oder in metastabilen Anregungszuständen vorliegen. Die Kenntnis der Austrittstiefe dieser sekundären Teilchen ist wichtig in vielen Oberflächenanalysemethoden, etwa in SIMS und SNMS (siehe etwa [Öchsner, 1984]). Üblicherweise nimmt man an, daß die Majorität der desorbierenden Teilchen aus den ersten beiden Mololagen der Oberfläche stammt, denn elastische und elektronisch inelastische Streuprozesse sollten das Austreten von niederenergetischen Teilchen aus tieferen Lagen verhindern. Obwohl Ionen in den meisten Fällen die Minorität der desorbierenden Teilchen sind, werden Experimente oft an diesen Ionen durchgeführt, da sie einfach nachzuweisen sind.
Die Frage nach der Austrittstiefe von sekundären Ionen kann man aber auch von anderer Warte aus stellen: Welche Mechanismen dominieren die Wechselwirkung von niederenergetischen Ionen mit dünnen Festkörperfilmen? Für hochenergetische Ionen ($keV - MeV$ Bereich) dominieren elastische Wechselwirkungen, siehe [Ziegler *et al.*, 1985], aber es ist wenig bekannt über die Desorptionsmechanismen von niederenergetischen sekundären Teilchen. Diesem Problemkomplex haben N. J. Sack *et. al.* eine Serie von neuartigen Experimenten gewidmet, siehe Ref. [Sack *et al.*, 1994a; Sack *et al.*, 1994b; Sack *et al.*, 1995; Sack *et al.*, 1996]. Ich habe im Rahmen dieser Arbeit begleitende Molekulardynamische Simulationen zu einigen dieser Experimente durchgeführt und habe ein einfaches geometrisches Modell zur Interpretation der erzielten Ergebnisse entwickelt, siehe [Klein *et al.*, 1995; Sack *et al.*, 1996].

1.1 Eine experimentelle Methode zur direkten Messung von Austrittstiefen

Die Experimente von N. J. Sack *et. al.* wurden in einer UHV Kammer, in die einkristalline Metallproben eingebracht waren, durchgeführt; Details sind in [Sack *et al.*, 1995] beschrieben. Die Metalle wurden auf hohe Temperaturen (≈ 1000 K) aufgeheizt und einer Gasatmosphäre ausgesetzt. Dies führt zu Chemiesorption von Gasteilchen auf der

Metalloberfläche. In einem nächsten Schritt wurde die Gasatmosphäre entfernt und das Metallsubstrat auf ≈ 20 K abgekühlt. Nun wurden durch Elektronenstoß (Elektronenenergien ≈ 300 eV) chemiesorbierte Gasteilchen von der Oberfläche wieder desorbiert und es wurde deren Energie- und Winkelverteilung gemessen; dieser Desorptionsmechanismus wird in der Literatur ESD-Prozess (Electron Stimulated Desorption) genannt. Der neue experimentelle Zugang zur Messung der Austrittstiefe von niederenergetischen Ionen aus Filmen bestand nun aus zwei Schritten:

1. Auf der kalten Metalloberfläche wurden dünne Edelgasfilme abgeschieden, die Lagenwachstum aufwiesen und deren Monolagendicke mit Hilfe von thermischer Desorptionsspektroskopie mit den experimentellen Parametern korreliert werden konnte. Es war damit möglich die Anzahl der Monolagen der Edelgasbedeckung einzustellen.

2. Nun wurde dieses System wieder mit Elektronen von ebenfalls 300 eV bombardiert. Der Edelgasfilm sollte mit den Elektronen nur wenig wechselwirken, sodaß die Elektronen ohne nennenswerte Schädigung des Edelgasfilmes und ohne nennenswerten Energieverlust die Metalloberfläche erreichen und dort den oben beschriebenen ESD Prozess initiieren (siehe hierzu auch die Diskussion in Ref. [Sack *et al.*, 1995]).

Mit dieser Methode ist es also möglich, in Abhängigkeit von der Monolagenbedeckung durch Edelgasfilme, die Transmissionswahrscheinlichkeit von Ionen, und damit deren Austrittstiefe, direkt zu messen. Die Interpretation der erzielten Ergebnisse, insbesondere die Identifikation des Abschwächungsmechanismuses, war jedoch mit den experimentellen Methoden allein nicht möglich, siehe Ref. [Sack *et al.*, 1994b; Sack *et al.*, 1995]. Dies war meine Motivation, solche Experimente mit Hilfe der Molekulardymanik zu simulieren [Klein *et al.*, 1995].

1.2 Transmission von niederenergetischen Sauerstoffionen durch dünne Edelgasfilme mittels Molekulardynamik, Vergleich mit Experiment und einem geometrischen Modell

In diesem Abschnitt wird eine molekulardynamische Simulation zum Transmissionsverhalten von niederenergetischen O^+ Ionen durch dünne Edelgasfilme, bestehend aus Ar,Kr, und Xe, vorgestellt (Ref. [Klein *et al.*, 1995]). Das entsprechende Experiment ist ausführlich in Ref. [Sack *et al.*, 1995] beschrieben, die zum Verständnis des Simulationsmodells notwendigen Einzelheiten werden weiter unter besprochen.

1.2.1 Das Simulationsmodell

Das Simulationsmodell enthält drei Subsysteme: das Substrat, das O^+ Ion und den Edelgasfilm. Das Substrat wird in der Simulation als Kontinuum behandelt, Edelgasatome sowie das Sauerstoffion werden atomistisch beschrieben. Alle Wechselwirkungen, die in das Simulationsmodell eingehen, werden als elastisch vorrausgesetzt; elektronisch inelastische Effekte, wie zum Beispiel Ladungsaustausch zwischen Film und Sauerstoffion, sind nicht im Modell enthalten. Im folgenden werden die verschiedenen Wechselwirkungspotentiale besprochen, die Parameter dieser Potentiale sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.

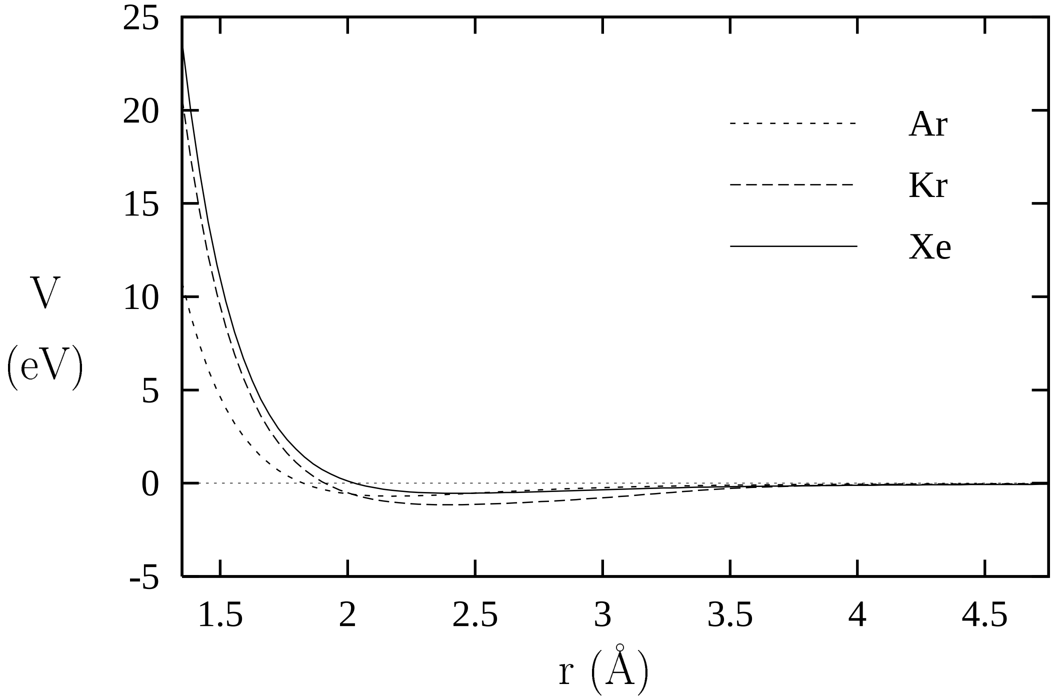


Abbildung 1.1: Potentielle Energie von O^+−Ionen gegen Edelgasatome.

Film

Das Wechselwirkungspotential zwischen den Edelgasatomen ist vom Lennard-Jones Typ:

$$V(r) = 4\epsilon_1 \left[\left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_1}{r} \right)^{6} \right]. \tag{1.1}$$

Die Gleichgewichtsgitterkonstante eines fcc Lennard-Jones Kristalles ist gegeben durch $d = 1.090\sqrt{2}\sigma_1$, dies entspricht einer Dichte $n_0 = 0.0278$ (0.0225, 0.0173) Å^{-3} für Ar (Kr, Xe).
Die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffionen und den Filmatomen wird beschrieben durch folgendes Potential:

$$V(r) = \frac{Z_O Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-r/\lambda_1) - \frac{\epsilon_2}{[1 + (r/\lambda_2)^m][1 + r/\lambda_3]^4} - \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^4 + (\lambda_4)^4}, \tag{1.2}$$

wobei $Z_O = 8$, Z die Ordnungszahlen von Sauerstoff und den Edelgasatomen bezeichnen. α ist die atomare Polarisierbarkeit der Edelgasatome; die sonstigen Konstanten sind Fitparameter, die das Potential (1.2) an experimentelle und theoretisch berechnete Potentialkurven anpasst. Gleichung (1.2) extrapoliert die experimentell gefundenen Daten

	ϵ_1(meV) ^{a}	σ_1(Å) ^{a}	α (Å^3) ^{b}	ϵ_2(eV) ^{c}	λ_1(Å) ^{c}	λ_2(Å) ^{c}	λ_3(Å) ^{c}	λ_4(Å) ^{c}	m ^{c}
Ar	10.4	3.40	1.6441	311.7	0.304	2.65	1.404	0.919	7
Kr	14.0	3.65	2.4844	6.405	0.281	3.33	0.244	1.42	16
Xe	20.0	3.98	4.044	0.2683	0.262	3.15	0.164	1.57	27

Tabelle 1.1: Parameter der verwendeten Potentiale
a) Ref. [Kittel, 1986].
b) Ref. [West, 1988].
c) Fit an Potentiale aus Ref. [Guest *et al.*, 1979].

zu hohen Wechselwirkungsenergien (kleine Abstände) nach der Annahme der exponentiellen Abschirmung der Kern-Kern Coulombwechselwirkung durch Elektronen. Zu großen Abständen beschreibt das Potential (1.2) die elektrostatische Wechselwirkungsenergie eines geladenen Punktteilchens, dem Sauerstoffion, mit einem polarisierbaren Punktteilchen, einem Edelgasatom. In Abbildung 1.1 werden die Potentiale zwischen O^+ und den verwendeten Edelgasen Ar,Kr und Xe miteinander verglichen. Wie erwartet wird das Potentialminimun mit zunehmender Ordnungszahl zu größeren Abständen verschoben.
Das Lennard-Jones Potential, Gl. (1.1), wurde bei $r_c = 2\sigma_1$ abgeschnitten, die zugehörige Abschneideenergie beträgt dann $E_c = -0.0622\epsilon_1$; dieser Abschneideradius liegt im fcc Gitter zwischen dem dritt- und viertnächsten Nachbarn. Die O^+-Edelgaspotentiale wurden ebenfalls bei E_c abgeschnitten.

Substrat

Im Experiment bestand das Substrat aus einer Wolfram (100) Oberfläche, die bei einem Druck von 5×10^{-6} Pa und bei einer Temperatur von 860 K oxidiert wurde. Unter den experimentellen Bedingungen bildete sich ein dünne WO_x-Schicht von etwa 10 Å Dicke, siehe [Sack *et al.*, 1994a; Sack *et al.*, 1994b; Sack *et al.*, 1995]. Unter diesen Oxidationsbedingungen sollte x etwa 2.7 betragen und das gesamte System sollte eine hohe Dielektrizitätszahl aufweisen, da WO_x antiferroelektrisch ist (siehe [Katscher, 1978]). In der Simulation wurde deshalb das Substrat als ein Kontinuum mit glatter Oberfläche und unendlich hoher Dielektrizitätszahl angesetzt. Die Wechselwirkung von O^+ Ionen mit dem angesprochenen Substratkontinuum ergibt sich dann aus dem elektrostatischen Bildladungspotential zu

$$V(z) = -\frac{1}{4}\,\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 z}, \tag{1.3}$$

wobei z den Abstand des Sauerstoffions von der Substratoberfläche bezeichnet. Edelgasatome erfahren dann eine van der Waals Wechselwirkung, siehe [Barash und Ginzburg, 1984], der folgenden Form:

$$V(z) = \epsilon_3 \left[\left(\frac{\sigma_2}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_2}{z}\right)^{3} \right], \tag{1.4}$$

wobei der Exponent des repulsiven Anteils analog zum Lennard-Jones Potential gewählt wurde. Die Länge σ_2 wurde willkürlich auf $\sigma_2 = 0.6\sigma_1$ gesetzt. Die Energie $\epsilon_3 = 0.47$ eV wurde an die Bindungsenergie der ersten Xe- Monolage an das Substrat (0.22 eV), gemessen mit thermischer Desorptionsspektroskopie ([Sack *et al.*, 1995]), angepasst. Da zum Zeitpunkt der Simulation nur Xe- Daten vorlagen, wurde dieser Wert von ϵ_3 auch für die anderen Edelgase verwendet. Wegen der van der Waals Wechselwirkung der Edelgasatome mit dem Substrat, Gl. (1.4), ist die Oberfläche des Filmes an der Grenzfläche zum Substrat dicht gepackt, und da kondensierte Edelgase im $fcc-$Gitter vorliegen, siehe Ref. [Kittel, 1986], wird in der Simulation eine fcc (111)-Oberfläche der Edelgasfilme verwendet. Die laterale Dichte dieser Filme ist gegeben durch die Festkörperdichte; in (111)$-$Richtung sind die Filme im van der Waals- und Lennard Jones Potential, Gleichungen (1.4) , (1.1), ins Potentialminimum relaxiert. Die Starttemperatur der Filme beträgt 0 K.
Die Energetik dieses Systems ist in der Realität ein wenig komplizierter als oben skizziert. Die O^+- Edelgas- und die Substrat-Edelgas-Wechselwirkung induzieren Dipolmomente in den Edelgasatomen, die zu repulsiven Kräften führen, die nicht im Lennard-Jones

Potential, Gl. (1.1), beschrieben werden. Effekte, die mit diesen repulsiven Kräften verknüpft sind, werden kurz in Abschnitt 1.2.2 diskutiert. Wesentlicher als diese Vereinfachung der Energetik erscheint jedoch, daß die Vernachlässigung der atomare Struktur der WO_x- Oberfläche keine Diskussion von kommensuratem Wachstum der Edelgasfilme erlaubt. Falls ein solcher Wachstumsmodus im Experiment vorliegen sollte, so würde dieser natürlich einen erheblichen Einfluß auf das Transmissionsverhalten der Sauerstoffionen ausüben. Da es aber keine experimentellen Hinweise auf kommensurates Wachstum gibt, wird in der Simulation die statistische Nullhypothese verwendet (keine Korrelation zwischen Startpunkten der Sauerstoffionen und dem Edelgasfilm).

Desorption

Die Desorption der O^+-Ionen wurde im Experiment durch Elektronenstoß induziert (ESD-Prozeß). Der genaue Mechanismus wird in der Literatur mit DIET (Desorption Induced by Electronic Transition) bezeichnet, und kann nach folgendem Modell verstanden werden (siehe Ref. [Ramsier und Yates, 1991]): Das primäre Elektron kann Rumpfionisation im Wolfram bewirken. Dieses Elektronenloch kann durch einen interatomaren Auger-Effekt, der den Sauerstoff miteinbezieht, wieder gefüllt werden, sodaß kurzzeitig ein positives Wolframion und ein positives Sauerstoffion entsteht. Da der Abstand der Ionen durch eine Bindungslänge gegeben ist, erreicht die Coulombabstoßungsenergie einige eV. Damit desorbiert das Sauerstoffion und da experimentell der Desorptionswinkel normal zur Oberfläche war, kann man davon ausgehen, daß die Bindungsrichtung des Sauerstoffatoms ans Wolframatom ebenfalls normal zur Oberfläche ist. Die Fluenz der primären Elektronen wurde im Experiment so klein gewählt, daß keine gegenseitige Beeinflussung einzelner Desorptionsereignisse zu erwarten ist (siehe [Sack *et al.*, 1995]).
In der Simulation wird der Desorptionsprozeß nicht modelliert sondern eine Startverteilung der O^+-Ionen vorgegeben. Die Sauerstoffionen starten 0.6 Å oberhalb der Oberfläche, um eine kompliziertere Beschreibung des Bildladungspotentials ,Gl. (1.3), zu vermeiden. Als Test dieses Verfahrens diente eine Simulation mit Xenonfilmen bis 2 Monolagen Dicke, in der das Bildladungspotential durch Multiplikation mit $1 - \exp(-z/0.1\text{Å})$ in der Nähe der Oberfläche auf einen endlichen Wert gezwungen wurde; die Sauerstoffionen starteten dann bei $z = 0$. In diesem Test wurden aber keine statistisch relevanten Abweichungen vom sonst verwendeten Simulationsverfahren gefunden. Die Startenergie der O^+-Ionen und deren Startwinkel wird mit Hilfe von Gaußverteilungen so gewählt, daß Mittelwert und Standardabweichung dieser Größen nach dem Passieren des Bildladungspotentials 7 ± 1.8 eV bzw. $0 \pm 7°$ betragen. Diese Werte sind konsistent mit den experimentell, weit weg vom Substrat, gefundenen, siehe [Sack *et al.*, 1995].

Simulation

In der Simulation werden nur defektfreie Edelgasfilme mit vollständigen Monolagen benutzt. Jede Monolage enthält 595 Edelgasatome in lateral periodischen Randbedingungen. Die Integration der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen wird mit einem Standardverfahren, dem Gear 4-Wertverfahren (siehe [Allen und Tildesley, 1987]), durchgeführt. Benutzt werden weiterhin Nachbarschaftslisten nach Verlet, sowie eine dynamische Zeitschrittkontrolle. 400 O^+ Ionen pro Mololagenbedeckung werden aus einer irreduziblen Symmetriezelle der fcc (111)$-$ Oberfläche der Ar-, Kr- und Xe-Kristalliten einzeln gestartet, mit lateral zufälligen Startpunkten. Die Simulation eines einzelnen Ereignisses wird gestoppt, falls der Abstand des Sauerstoffions von der ursprünglichen Filmoberfläche den

doppelten Abbruchradius des O^+–Edelgaspotentials, Gl. (1.2), beträgt oder falls das Sauerstoffion auf das Substrat zurückgestreut wird. Im ersten Fall wird das Sauerstoffion als transmittiert gezählt, im zweiten wird angenommen, daß das Ion im Substrat stecken bleibt; Implantation des Sauerstoffions in den Film wird in der Simulation nicht beobachtet.
In einer weiteren Simulation wird die Schädigung der Xenonfilme durch desorbierende Sauerstoffionen untersucht. Hier wird ein Xenonatom als zerstäubt gezählt, falls sein Abstand von der ursprünglichen Filmoberfläche den doppelten Abbruchradius des Lennard-Jones Potentials beträgt und falls sein Impuls normal zur Substratoberfläche ausreicht um die van der Waals Barriere, Gl. (1.4), zu überwinden. Da diese Simulationen sehr zeitaufwendig sind, werden nur 50 Ereignisse simuliert.

1.2.2 Ergebnisse der Simulation im Vergleich zum Experiment

Transmissionsausbeuten

In Abbildung 1.2 sind die Transmissionsausbeuten Y (die Wahrscheinlichkeit der Transmission eines O^+-Ions) durch die drei untersuchten Edelgasfilme im Vergleich von Experiment und Simulation dargestellt. Die Simulationsergebnisse weichen von den experimentell gewonnenen für die schweren Edelgasfilme nur wenig voneinander ab, allerdings wird keine Übereinstimmung für Ar-Filme erzielt. Deshalb wird zunächst der Fall der schweren Edelgasfilme diskutiert.

Exponentielle Abschwächung

Für große Filmdicken fällt die Transmissionsausbeute exponentiell mit der Anzahl der Monolagendicke l, oder equivalent mit der Austrittstiefe, ab. Für $l \geq 2$ kann ein Fit durchgeführt werden an eine Funktion der Form

$$Y \propto \exp(-{n_0}^{2/3}\sigma l) = \exp(-l/\lambda), \tag{1.5}$$

wobei n_0 die Dichte der Edelgasfilme, σ den Abschwächungsquerschnitt und λ die Abschwächungslänge bezeichnet. Die experimentell und in der Simulation gefundenen Werte sind in Tabelle 1.2 aufgelistet.

	λ^{exp} (ML)	λ^{sim} (ML)	σ^{exp} (Å^2)	σ^{sim} (Å^2)
Ar	0.21 ± 0.03	0.9± 0.1	60± 8	13± 1
Kr	0.67± 0.07	0.8± 0.1	22± 2	17± 2
Xe	1.3± 0.1	1.5± 0.2	15± 2	11± 1

Tabelle 1.2: Abschwächungsquerschnitt σ und Abschwächungslänge λ, angegeben in Monolagendicken ML, der O^+-Ionen.

Abschirmlänge und Abschirmquerschnitt hängen nicht monoton mit der Atomzahl der Edelgasatome zusammen; sie sind am höchsten für Kr-Filme, verglichen mit Ar- und Xe-Filmen in der Simulation. Im Experiment ist allerdings das Verhalten der Ar-Filme drastisch anders als in der Simulation. Das Verhalten der aus der Simulation gewonnenen Ergebnisse kann man mit Hilfe des Energieverlustes pro zurückgelegtem Weg der

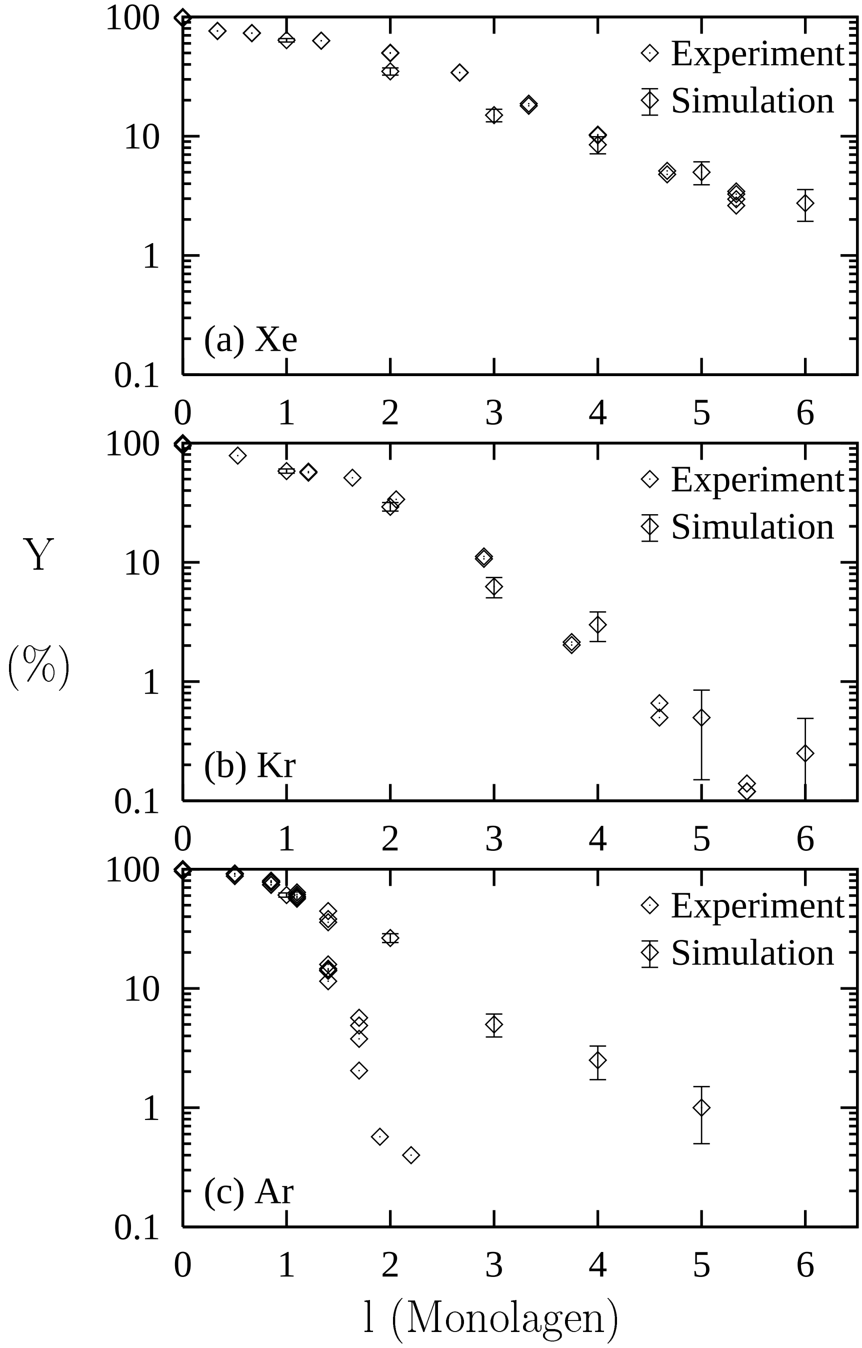


Abbildung 1.2: Transmissionsausbeute Y von O^+ Ionen durch (a) Xe-, (b) Kr-, (c) Ar-Filme als Funktion der Monolagendicke l.

O^+-Ionen durch Edelgasfilme $\frac{dE}{dx}$ und des atomaren Rückstreuquerschnitts σ_{back} verstehen. Unter der Annahme eines strukturlosen Filmes folgt nämlich

$$\frac{dE}{dx} = N \cdot S = N \cdot \int T \, d\sigma, \tag{1.6}$$

mit dem Streuquerschnitt σ und dem Energietransfer T berechnet aus dem Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential, Gleichung (1.2), sowie

$$\sigma_{\text{back}} = \int_{\vartheta > 90^\circ} d\sigma, \tag{1.7}$$

mit ϑ dem Streuwinkel im Laborsystem. Die Berechnung dieser Größen wurde von M. Vicanek durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 1.3 und 1.4 dargestellt.

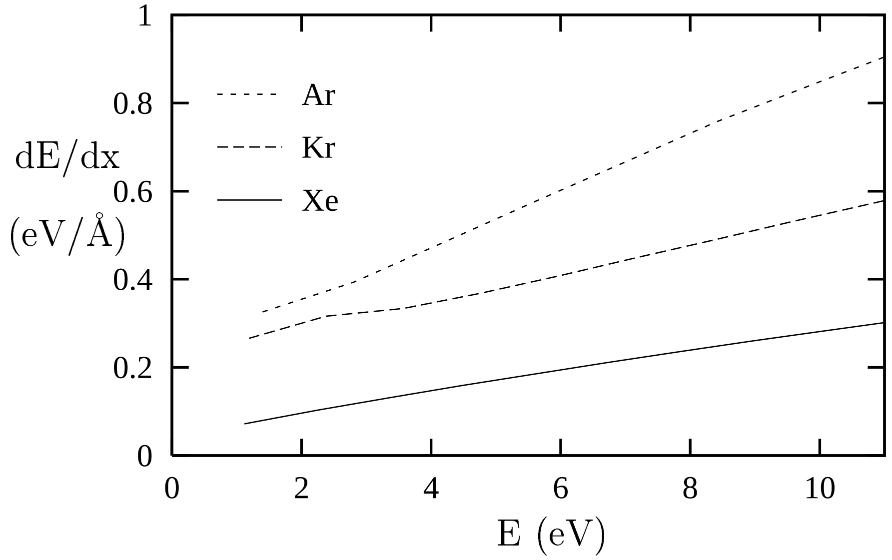


Abbildung 1.3: Energieverlust der O^+−Ionen pro zurückgelegtem Weg in Edelgasen

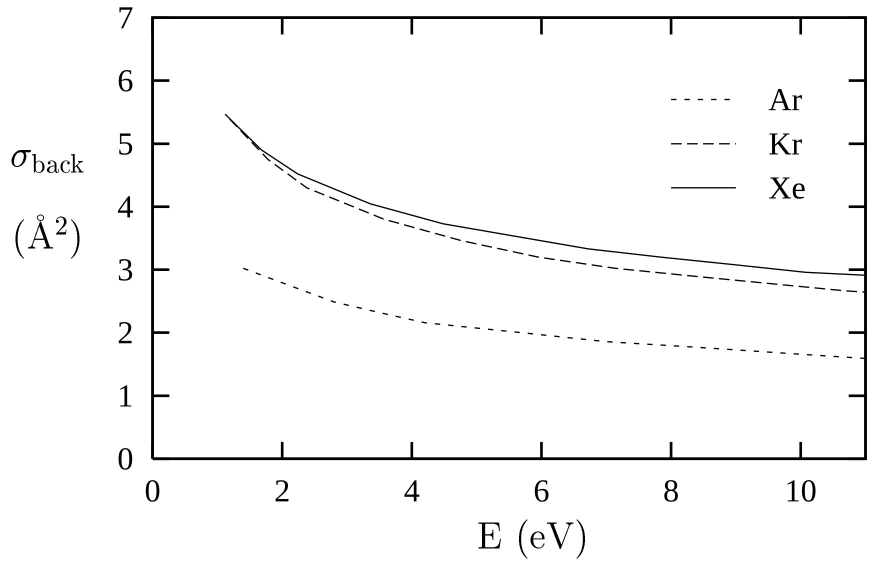


Abbildung 1.4: Rückstreuquerschnitt der O^+−Ionen

Mit Hilfe dieser Größen kann man das Resultat der Simulation einfach verstehen: durch Kr-Filme haben O^+−Ionen den größten Abschirmquerschnitt, da hier sowohl der Energieverlust pro Länge, als auch der Rückstreuquerschnitt groß ist. In Ar-Filmen ist die Rückstreuung und in Xe-Filmen ist der Energietransfer klein.

Geometrisches Modell

Bisher wurde die O^+ Transmission durch dicke Filme diskutiert, die dort gefundene exponentielle Abschwächung der Transmissionsausbeute kann allerdings das Transmissionsverhalten durch dünne Filme nicht beschreiben, siehe Abbildung 1.2. In diesem Abschnitt wird daher ein geometrisches Abschattungsmodell vorgestellt, mit Hilfe dessen die in der Simulation gefundenen Daten verstanden werden können. In diesem Modell werden die Edelgasatome der ersten Monolage durch Kreise repräsentiert, die auf einem hexagonalen Gitter plaziert sind. Die zweidimensionale Gitterkonstante beträgt $a = d/\sqrt{2}$, wobei d die

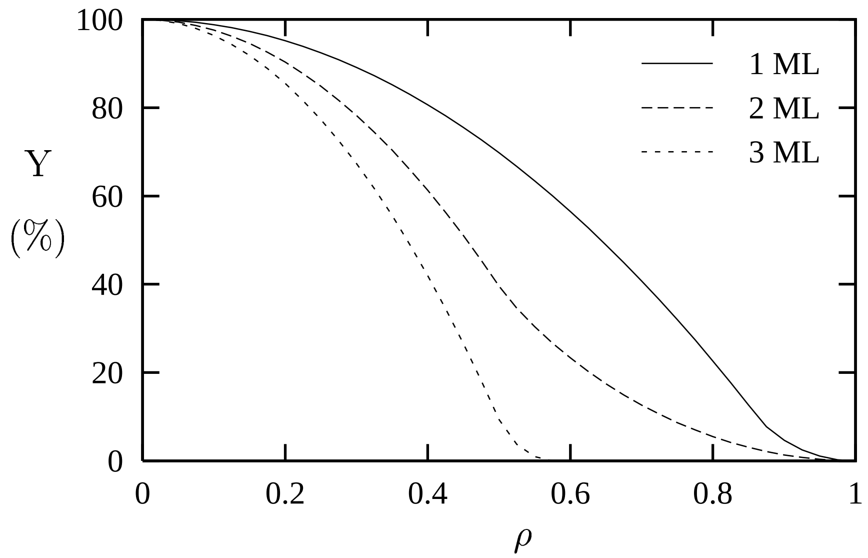


Abbildung 1.5: Offene Fläche im geometrischen Modell über skaliertem Radius. Die offene Fläche ist identisch mit der Transmissionsausbeute Y

Gitterkonstante der fcc Edelgasfestkörper bezeichnet. Sauerstoffionen starten senkrecht zu diesem Gitter und ein Sauerstoffion wird als transmittiert angesehen, wenn dessen Startpunkt in einer von Edelgasen unbedeckten Zone liegt. Die Transmissionsausbeute Y ist dann einfach die nichtbedeckte Fläche pro Gesamtfläche. Eine Erweiterung dieses Modelles zu größeren Monolagenbedeckungen liegt auf der Hand, es muß nur die korrekte ABC Anordnung der folgenden Monolagen des fcc Gitters der Edelgasfilme berücksichtigt werden.
In Abbildung 1.5 ist die Transmissionsausbeute Y in Abhängigkeit vom Radius ρ der Edelgase dargestellt, wobei der Radius in Einheiten von $d/\sqrt{6}$ angegeben ist. In diesen Einheiten bedeckt für $\rho = 1$ die erste Monolage schon die gesamte Fläche, d.h. kein Sauerstoffion wird als transmittiert gezählt.
Das Modell enthält nur einen einzigen Parameter ρ, der einen effektiven harten Kugelradius darstellt. Falls man diesen Radius ρ aus den Zweiteilchen-Rückstreuquerschnitten für 7 eV Wechselwirkungsenergien bestimmt, Abbildung 1.4, so erhält man 0.80 Å (0.98 Å, 1.04 Å) für Ar (Kr, Xe). Die entsprechenden Werte für die Transmissionsausbeute aus dem geometrischen Modell stellen sich dann als zu groß heraus. Dies folgt aus zwei Gründen:

1. Der attraktive Anteil des O^+–Edelgaspotentials liegt im Bereich von eV, deshalb liegt der effektive Wechselwirkungspunkt von O^+ mit einem Edelgasatom unterhalb des eigentlichen Monolagenabstandes, sodaß eine zweite Streuung die Transmission verhindern kann.

2. Der Energietransfer des Sauerstoffions zum Edelgasatom kann groß genug sein, um ein Sauerstoffion am Überwinden des Bildladungspotentials, Gleichung (1.3), zu hindern.

Mit den Werten 1.22Å, 1.38Å und 1.39Å und den zugehörigen Werten für die Transmissionsausbeute aus Abbildung 1.5 liefert das geometrische Modell allerdings gute Übereinstimmung mit den Simulationsdaten, siehe Tabelle 1.3.
Das geometrische Modell ist nicht mehr aussagekräftig für Monolagenbedeckungen, die größer als zwei sind, denn der Winkelanteil der Streuung ist in diesem Modell nicht ent-

	Y_1^{exp}	Y_1^{sim}	Y_1^{g}	Y_2^{exp}	Y_2^{sim}	Y_2^{g}	Y_3^{exp}	Y_3^{sim}	Y_3^{g}
Ar	67±5	60.8±2.4	60	6±4	26.5±2.2	27	0	5.0±1.1	$0.6\cdot 10^{-4}$
Kr	62±5	58.3±2.5	58	34±5	29.25±2.4	25	11±5	6.3±1.2	$0.3\cdot 10^{-4}$
Xe	65±5	63.8±2.1	63	50±5	35.0±2.4	30	26±5	15.0±1.8	1

Tabelle 1.3: Vergleich der Simulatinsdaten für die Transmissionsausbeute Y mit den experimentellen und dem geometrischen Modell, angegeben in Prozent. Obere Indizes differenzieren zwischen Simulation, Experiment und geometrischen Modell; untere Indizes bezeichnen die Anzahl der Monolagen.

halten. Dieser Bereich der Monolagenbedeckungen wird jedoch gut im Modell der exponentiellen Abschwächung, siehe Gl. 1.5, beschrieben.

Diskussion der Ergebnisse

Die Transmissionsausbeute ist in der Simulation etwas kleiner als im Experiment. Dies könnte durch die Annahme von idealen (111)−orientierten Edelgasfilmen bedingt sein. Eine weitere Möglichkeit liegt jedoch in einem anderen Effekt verborgen, der nicht in das Simulationsmodell mitaufgenommen wurde. Edelgasatome in der Nähe von metallischen Oberflächen bilden ein permanentes Dipolmoment aus, da die van der Waals Wechselwirkung in diesem Fall aus den entsprechenden Bildladungsdipolen resultiert. Diese permanenten, gleichgerichteten Dipole stoßen einander ab. Eine genaue theoretische Analyse der Energetik eines solchen Systems findet man etwa in Referenz [Barash und Ginzburg, 1984]. Nimmt man nun perfekte metallische Abschirmung an, so kann man die Parameter dieser Energetik aus Lennard-Jones Parametern bestimmen; diese zusätzlichen Wechselwirkungen verschieben dann das Potentialminimum des Lennard-Jones Potentials um etwa 10 % nach außen. Wie aus Abbildung 1.6 ersichtlich ist, bringt ein Dichteabfall in der Größenordnung von 10% (in der Simulation durch Skalierung der Länge σ_1, Tabelle 1.1) die Simulation in noch bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, sodaß die kleinen Unterschiede in der Transmissionsausbeute auf diesen Effekt zurückgeführt werden können.

Die ansonsten gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation zeigt, speziell für die dünnen Filme bis zwei Monolagendicke, daß die Annahme dicht gepackter Filme nicht unrealistisch ist. Ebenso scheint keine Korrelation zwischen dem Sauerstoff in der Oberfläche des WO_x Substrates und den Filmen vorzuliegen (kein kommensurates Wachstum der Filme). Eine solche Korrelation müßte sich speziell bei dünnen Filmen durch niedrigere (höhere) experimentelle Transmissionsausbeuten im Vergleich zur Simulation bei positiver (negativer) Korrelation zeigen.

Als einen weiteren Test der Simulationsannahmen habe ich die Transmission von O^+−Ionen durch einen Xe *hcp*−Film mit dicht gepackter Oberfläche untersucht. Dieser Wachstumsmodus kann nicht von vorneherein ausgeschlossen werden, da die Energetik des Lennard-Jones Potentials für *fcc*− und *hcp*−Gitter fast gleich ist, siehe [Kittel, 1986]. Wie Abbildung 1.7 zeigt, werden Sauerstoffionen, die sich nach zwei Monolagen entlang offener Kanäle in *hcp*−Filmen bewegen, fast ungehindert durch den Film trasmittiert. Da dieses Verhalten nicht mit den experimentellen Daten in Einklang steht, schließt die Simulation einen *hcp*−Wachstumsmodus der Edelgasfilme aus.

Argon Filme unterdrücken die Transmission von Sauerstoffionen ganz stark; dieses experimentelle Resultat wird nicht von der Simulation reproduziert. Drei Effekte, die nicht in die Simulation aufgenommen wurden, könnten hierfür verantwortlich sein:

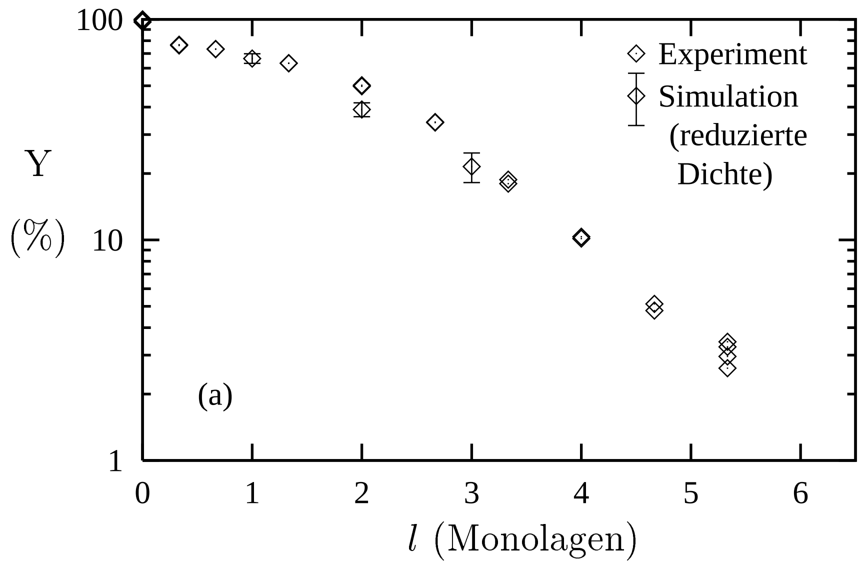


Abbildung 1.6: Transmisionsausbeute Y bei reduzierter Xe-Filmdichte

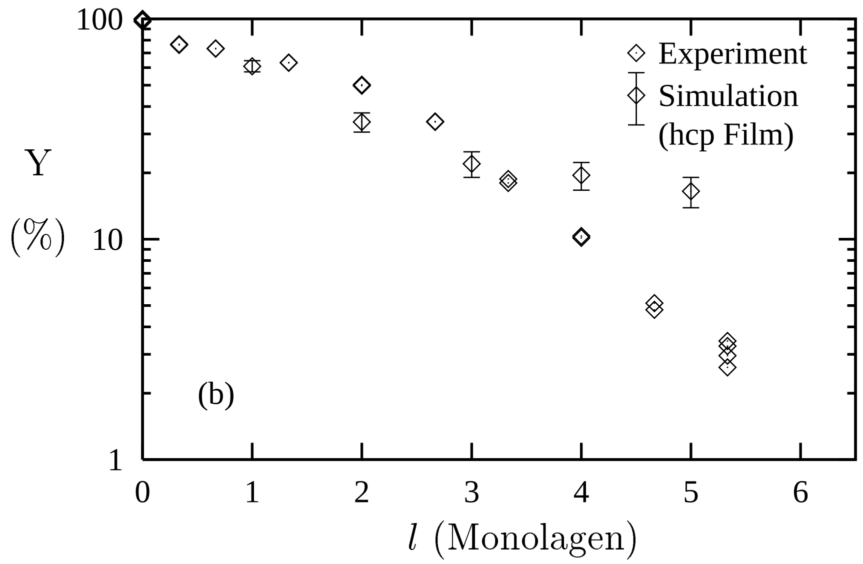


Abbildung 1.7: Transmisionsausbeute Y bei hcp Xe-Filmen

1. Ar-Filme könnten kommensurat auf Sauerstoffplätzen aufwachsen und deshalb die Transmissionsausbeute drastisch verringern. Ein solcher Wachstumsmodus steht jedoch im Widerspruch zum Xe- und Kr-Fall. Es gibt keinen experimentellen Hinweis, daß ein solcher Wachstumsmodus vorliegt; da die Polarisierbarkeit von Ar kleiner als die von Xe und Kr ist, sollte, wegen der antiferroelektrizität des Substrates, kommensurates Wachstum eher bei Xe- und Kr- Filmen vorliegen.

2. In Ar-Film könnten Sauerstoffionen neutralisiert und damit vom experimentellen Detektor nicht mehr registriert werden. Gasphasen-Korrelationsdiagramme für Ladungsaustausch im Sauerstoffion-Edelgas-Stoß liefern hierzu allerdings keine Hinweise, aber es scheint wenig über Ladungsaustausch von Ionen mit Edelgas*filmen* bekannt zu sein, sodaß diese Möglichkeit nicht weiter diskutiert werden kann.

3. Der Desorptionsprozeß könnte durch die Ar-Filme beeinflußt werden. Diese Möglichkeit besteht in allen Edelgasfilmen und es scheint keine Erklärung zu geben, warum

ein solcher Effekt spezifisch für Ar sein sollte.

Das Ergebnis der Simulation zeigt aber auf der anderen Seite für eine Monolagenbedeckung mit Ar Übereinstimmung mit dem Experiment, sodaß die oben angesprochenen Abschwächungsmechanismen erst bei Bedeckungen zwischen einer und zwei Monolagen auftreten sollten. Die Interpretation des Experimentes ist deshalb für den Fall der Ar-Bedeckung mithilfe der Simulation nicht gelungen.

1.2.3 Energie und Winkelverteilungen der transmittierten Sauerstoffionen

In Abbildung 1.8 sind die Energieverteilungen der durch Xenonfilme transmittierten Sauerstoffionen dargestellt. Die Verteilungen sind normiert auf

$$\int Y(E)\, dE = 1. \tag{1.8}$$

Hauptsächlich ist eine Energieabnahme der transmittierten Sauerstoffionen mit zunehmender Bedeckung zu verzeichnen, die mittlere Abnahme der Energie beträgt $\approx$ 1eV pro Monolage. Im Experiment, siehe [Sack *et al.*, 1995], beträgt die Energieabnahme pro Monolage für die O^+ Transmission durch Xe Filme $\approx$ 0.8 eV pro Monolage, sogar die Schulter bei etwa 3 eV und drei Monolagen Bedeckung tritt in Experiment und Simulation gleichermaßen auf. Dieses Resultat für dE/dx ist um etwa einen Faktor 4 geringer als das aus der Zweiteilchenapproximation berechnete, siehe Abbildung 1.3. Der Grund hierfür liegt einerseits im Vielteilchencharakter der Wechselwirkung und andererseits in der geordneten Struktur der Filme. Da die O^+-Edelgaspotentiale, siehe Abbildung 1.1, eine Topftiefe von $\approx 1\ eV$ aufweisen und da die Wechselwirkungsenergie höchstens $10\ eV$ beträgt, ist eine Zweiteilchenapproximation zur Bestimmung des Energieverlustes unter der Annahme eines amorphen Mediums nicht zulässig.
Die Winkelverteilungen $Y(\vartheta)$ der transmittierten Sauerstoffionen sind ebenfalls in Abbildung 1.8 dargestellt. Diese Verteilungsfunktionen sind so definiert, daß $Y(\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta$ die Anzahl der Sauerstoffionen beschreibt, deren Geschwindigkeitsvektor einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ mit der Substratnormalen einschließt. In dieser Definition würde eine komplett isotrope Geschwindigkeitsverteilung einer Kosinusverteilung der Winkel $Y(\vartheta) \propto \cos\vartheta$ entsprechen. Die Normierung ist so gewählt, daß

$$\int Y(\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta = 1 \tag{1.9}$$

gilt. Die Breite dieser Verteilungen nimmt mit zunehmender Edelgasbedeckung wie erwartet zu; ohne Bedeckung erreicht die Breite den Wert von 7°, um nach 2 Monolagen auf 35° anzusteigen. Nach mehr als zwei Monolagen Bedeckung reicht die Anzahl der transmittierten Sauersotffionen aus statistischen Gründen nicht mehr für eine Analyse aus.

1.2.4 Edelgaszerstäubung

Wegen der schwachen Bindung der Edelgasatome an das Substrat und an den Edelgasfilm kann ein Impulsübertrag von desorbierenden O^+-Ionen auf Edelgasatome zur Zerstäubung der Filme führen. In Abbildung 1.9 ist deshalb die Anzahl der zerstäubten Xenonatome pro desorbierendem Sauerstoffion Y_{Xe} als Funktion der Filmdicke dargestellt.

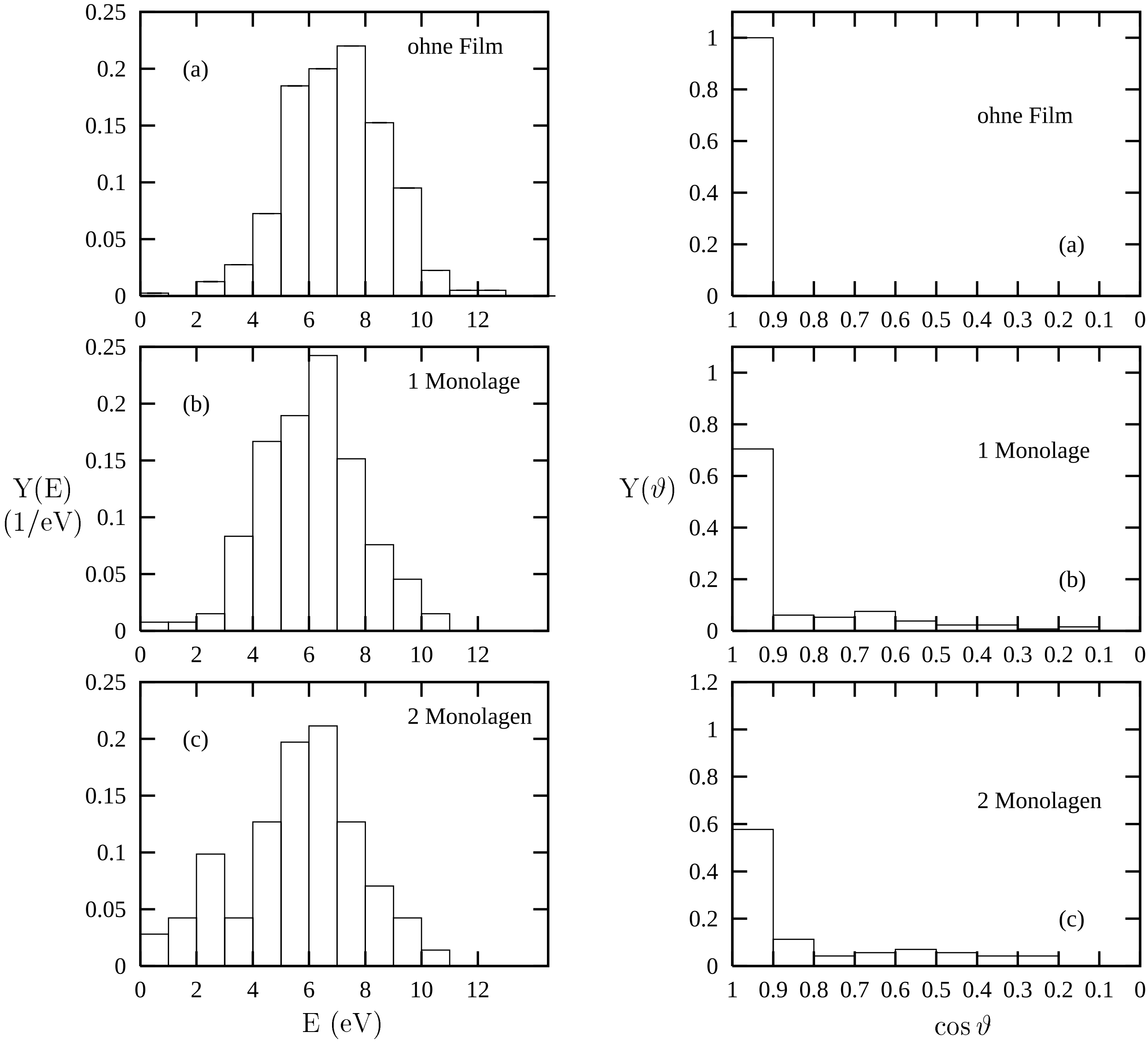


Abbildung 1.8: Energieverteilung Y(E) und Winkelverteilung Y(ϑ) der durch Xe-Filme transmittierten O^+ Ionen.

Das Maximum der Filmzerstäubung tritt bei zwei Monolagen Bedeckung auf. Bei höheren Bedeckungsgraden haben die Sauerstoffionen und die kleine Stoßkaskade im Edelgasfilm genügend Energie an Umgebungsatome dissipiert, sodaß die kinetische Energie einzelner Xenonatome immer weniger dazu ausreicht den Film ins Vakuum zu verlassen. Bei kleineren Filmdicken muß die Zerstäubung abnehmen, da ein desorbierendes Sauerstoffion nur auf wenige Filmatome Impuls überträgt und dieser übertragene Impuls an immer weniger Xenon-Xenon-Stößen beteiligt ist.
Um diesen Punkt quantitativ diskutieren zu können, habe ich in Abbildung 1.9 auch die konditionellen Zerstäubungsausbeute mit aufgenommen. Diese ist definiert als die Anzahl der zerstäubten Xenonatome pro Sauerstoffion das durch den Film transmittiert ($Y^{\mathrm{t}}_{\mathrm{Xe}}$) bzw. zurückgestreut ($Y^{\mathrm{z}}_{\mathrm{Xe}}$) wird. Natürlich gilt

$$Y_{\mathrm{Xe}} = (1 - Y) \cdot Y^{\mathrm{z}}_{\mathrm{Xe}} + Y \cdot Y^{\mathrm{t}}_{\mathrm{Xe}}, \tag{1.10}$$

wobei Y die Transmissionsausbeute der Sauerstoffionen bezeichnet. Deutlich ist ersicht-

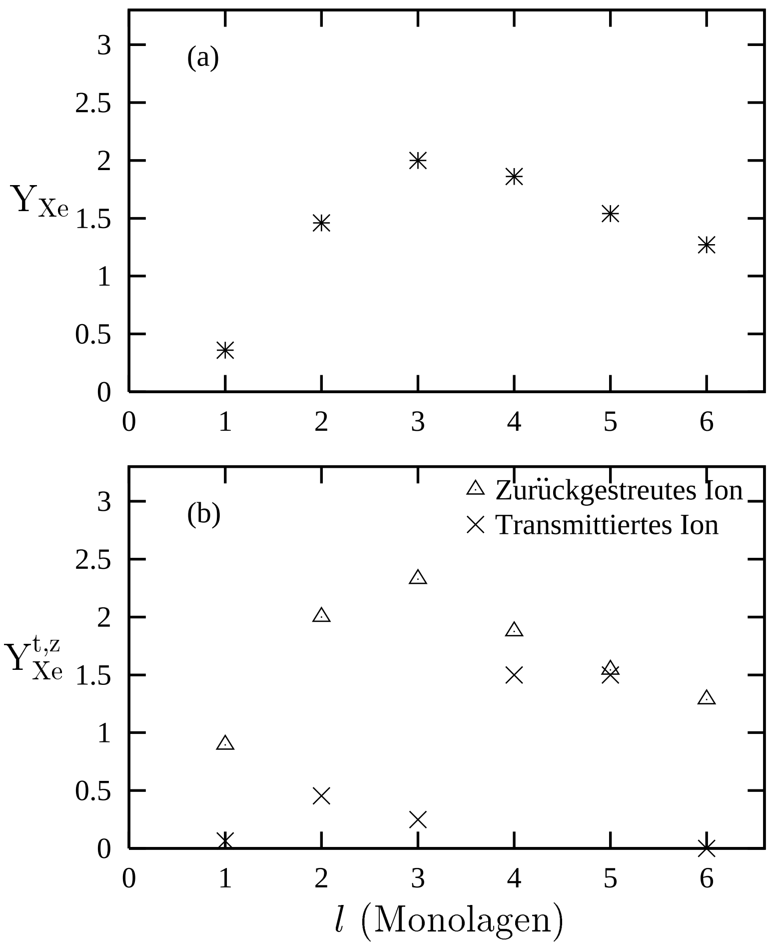


Abbildung 1.9: Zerstäubung von Xe-Filmen: (a) totale Zerstäubungsausbeute Y_{Xe}, (b) Zerstäubungsausbeute für transmittierte O^+-Ionen $\mathrm{Y}_{\mathrm{Xe}}^{\mathrm{t}}$ und für zurückgestreute O^+-Ionen $\mathrm{Y}_{\mathrm{Xe}}^{\mathrm{z}}$.

lich, daß transmittierte Sauerstoffionen kaum zur Xenonzerstäubung beitragen, vielleicht mit Ausnahme vom Fall der Bedeckung mit zwei Monolagen. Da für dickere Filme die Transmissionsausbeute exponentiell klein wird führt, auch eine relativ hohe konditionelle Zerstäubungsausbeute zu keiner nennenswerten Zerstäubung der Filme. Zurückgestreute O^+ Ionen sind natürlich effizienter in der Zerstäubung, wie aus Impulserhaltungsgründen sofort einsichtig ist. Im Fall einer Monolage Bedeckung führt jedes zurückgestreute Sauerstoffion zu genau einem zerstäubten Xenonatom und transmittierte Sauerstoffionen lassen den Film im wesentlichen unbeeinflußt. Dies unterstreicht die Glaubwürdigkeit des geometrischen Abschattungsmodells für dünne Filme. Insgesamt ist die Zerstäubung der Filme aber so klein, daß eine Annahme des Experimentes, nach der es keinen nennenswerten Einfluß eines desorbierenden Sauerstoffions auf den Film gibt, im nachhinein als gerechtfertigt anzusehen ist. Nur unter dieser Bedingung ist die Simulation der Sauerstofftransmission durch Einzelereignisse überhaupt erst zu rechtfertigen.

1.3 Transmission von F^+,F^-,F_2^- Ionen durch dünne Edelgasfilme

1.3.1 Das Experiment

Ein weiteres Experiment, mit Hilfe dessen die Austrittstiefe sekundärer Teilchen studiert wurde, bestand aus folgenden Komponenten, siehe [Sack *et al.*, 1996] . Auf einer Ru (0001)-Oberfläche wurde PF_3 chemisorbiert. Es bildete sich eine gesättigte Monolage PF_3 auf dem Substrat (ein PF_3 pro Ru), mit einem $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30°$ LEED Spektrum. Unter Elektronenbeschuß mit Elektronenenergien von 300 eV beobachtete man athzimutal geordnete Desorption von F^+ -, F^- - und F_2^- -Ionen mit hexagonaler Symmetrie der Trajektorien. Durch große Elektronenfluenz gelang es die gebundenen PF_3 Moleküle zu dissoziieren, sodaß an der Oberfläche PF_2 und PF Moleküle zurückblieben. Von dieser geschädigten Oberfläche desorbieren unter Elektronenbeschuß mit niedriger Fluenz nur noch F^+ aus PF_2 mit hexagonaler Symmetrie der Trajektorien sowie F^+ aus PF senkrecht zur Oberfläche. Damit ist ein Vergleich von schrägem und senkrechtem Transmissionsverhalten durch Edelgasfilme, die auch auf diesem System im Lagenwachstumsmodus aufwuchsen, möglich.

Der experimentelle Befund zum Transmissionsverhalten der negativen Ionenspezies (F^- und F_2^-) war ein *Anstieg* des Ionensignales mit der Bedeckung bis etwa 0.2 Monolagen durch Kr und Xe. Mögliche Mechanismen, die diesen Signalanstieg erklären sind detailiert in [Sack *et al.*, 1996] beschrieben. Der hauptsächliche Grund liegt, nach [Sack *et al.*, 1996], in der dielektrischen Abschirmung von Neutralisationsreaktionen der negativen Ionen mit dem *Ru* Substrat durch die Edelgasbedeckung. Grundsätzlich wäre eine Modellierung dieser elektronisch inelastischen Effekte durch ein hybrides Verfahren möglich:

F^- Ionen werden klassisch behandelt und wechselwirken mit den anderen Komponenten des Modelles über Potentiale; Neutralisationsreaktionen mit dem Substrat werden in einem Monte Carlo Schritt durchgeführt. Da die Verteilungsfunktion, die die Wahrscheinlichkeit der Neutralisation angibt und die eine komplizierte Funktion der Edelgas- und der Ionen-Koordinaten ist, nicht bekannt ist, würde ein Simulationsmodell sensitiv von unbekannten Parametern abhängen. Deshalb können verlässliche Aussagen nicht aus einer Simulation gewonnen werden.

Im folgenden konzentriere ich mich daher auf die F^+ Transmission durch Kr- und Xe-Filme. Leider steht für die Wechselwirkung von F^+ mit Edelgasatomen kein Potential zur Verfügung. Ein solches Potential ist auch durch *ab initio* Rechnungen nur schwer zu bestimmen, da das Ionisationspotential von F bei 17.43 eV liegt und damit unterhalb des Xe Ionisationspotentials (12.13 eV, siehe [West, 1988]). Weiterhin sollte der Grundzustand eines XeF^+ Ionenmoleküls ein Spin Singulet Zustand sein, aber asymptotisch ist der Zustand von neutralem Xe und F^+ ein Spin Triplet nach der Hundschen Regel. Daher ist die Potentialkurve des Systems Xe-F^+ ein elektronisch hoch angeregter Zustand mit anderer Spinsymmetrie als der Grundzustand und diese Umstände können in *ab initio* Rechnungen zu Konvergenzschwierigkeiten führen. Aus diesen Gründen wird die F^+ Transmission durch Edelgasfilme nur in einem geometrischen Modell interpretiert. Ein solches Modell kann das Transmissionsverhalten für Monolagendicken ≤ 2, wie in Abschnitt 1.2.2 gezeigt wurde, gut erklären.

1.3.2 Erweiterung des geometrischen Modelles

In Abschnitt 1.2.2 habe ich ein geometrisches Modell zur Interpretation des Transmissionsverhaltens von O^+ Ionen durch Edelgasfilme vorgestellt. In diesem Modell wurde von ganzzahligen Monolagenbedeckungen ausgegangen. In diesem Abschnitt wird eine Erweiterung dieses Modelles auf nicht ganzzahlige Bedeckungsgrade vorgenommen, da sich herausstellt, daß die F^+ Transmission schon durch eine Monolage Xe oder Kr vollständig unterdrückt wird.
Als Voraussetzung des geometrischen Modelles nehme ich an, daß für eine nicht vollständig aufgefüllte Monolage mit Bedeckungsgrad $x \in (0,1)$ eine statistische Verteilung der Atome auf einem dichtgepackten zweidimensionalen Gitter vorliegt. Diese Voraussetzung ist im Einklang mit der statistischen Nullhypothese, da es keinen experimentellen Hinweis auf Inselwachstum der Edelgasfilme gibt, und mit der Struktur der Edelgasfilme auf der Wolframoxydoberfläche, die in Abschnitt 1.2.2 schon diskutiert wurde. Die Funktion, die dann die relative offene Fläche beschreibt, und die in diesem Modell identisch mit der Transmissionsausbeute Y ist, hängt ab von zwei Variablen, dem Radius der Wechselwirkung r_0 und dem Bedeckungsgrad x.
Zunächst wird der Fall der senkrecht zum Substrat desorbierenden F^+ Ionen behandelt, als Längeneinheit dient die Gitterkonstante des dichtgepackten hexagonalen zweidimensionalen Gitters mit Gitterkonstante a. Aus geometrischen Überlegungen kann man das Modell für $r_0 \leq \frac{\sqrt{3}}{4}$ analytisch lösen und erhält

$$Y(r_0,x) = 1 - (3x(1-x^2)\cdot f_1(r_0) + 3x^2(1-x)\cdot f_2(r_0) + x^3 \cdot f_3(r_0)), \tag{1.11}$$

mit

$$\begin{aligned}
f_1(r_0) &= \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\pi r_0^2}{6} \\
f_2(r_0) &= \begin{cases} \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\pi r_0^2}{3} & : \ r_0 \leq \frac{1}{2} \\ \frac{4r_0^2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{\pi}{3} - \frac{1}{2}(2\arccos\frac{1}{2r_0} - \sin(2\arccos\frac{1}{2r_0}))\right) & : \ r_0 \geq \frac{1}{2} \end{cases} \\
f_3(r_0) &= \begin{cases} \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\pi r_0^2}{2} & : \ r_0 \leq \frac{1}{2} \\ \frac{4r_0^2}{\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \frac{3}{2}(2\arccos\frac{1}{2r_0} - \sin(2\arccos\frac{1}{2r_0}))\right) & : \ \frac{1}{2} \leq r_0 \leq \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 1 & : \ r_0 \geq \frac{1}{\sqrt{3}} \end{cases} .
\end{aligned}$$

Der Fitparameter dieses Modelles r_0 wurde dann an die experimentellen Werte angepaßt. Im Falle der schrägen Desorption (im Experiment betrug der Desorptionswinkel θ zur Oberflächennormalen 60 °) ist das geometrische Modell nicht mehr analytisch gelöst worden da die Überlappung von Filmatomen durch andere wesentlich komplizierter wird. Weiterhin hängt die relative offene Fläche vom Drehwinkel um die Oberflächennormale ab, sodaß über diesen Winkel gemittelt werden muß. Für kleine Bedeckungsgrade x kann man diesen Überlappungseffekt vernachlässigen und erhält

$$Y = 1 - \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\pi r_0^2}{\cos\theta} x, \tag{1.12}$$

unabhängig vom Drehwinkel. Die Abschwächung ist hier einfach gegeben durch die Dichte der Gitterpunkte, den geometrischen Querschnitt eines Atomes πr_0^2 und den im Film zurückgelegten Weg. Diese Lösung des geometrischen Modelles wird im folgenden als lineares Modell bezeichnet, da die Abschwächung linear mit der Bedeckung x zunimmt.

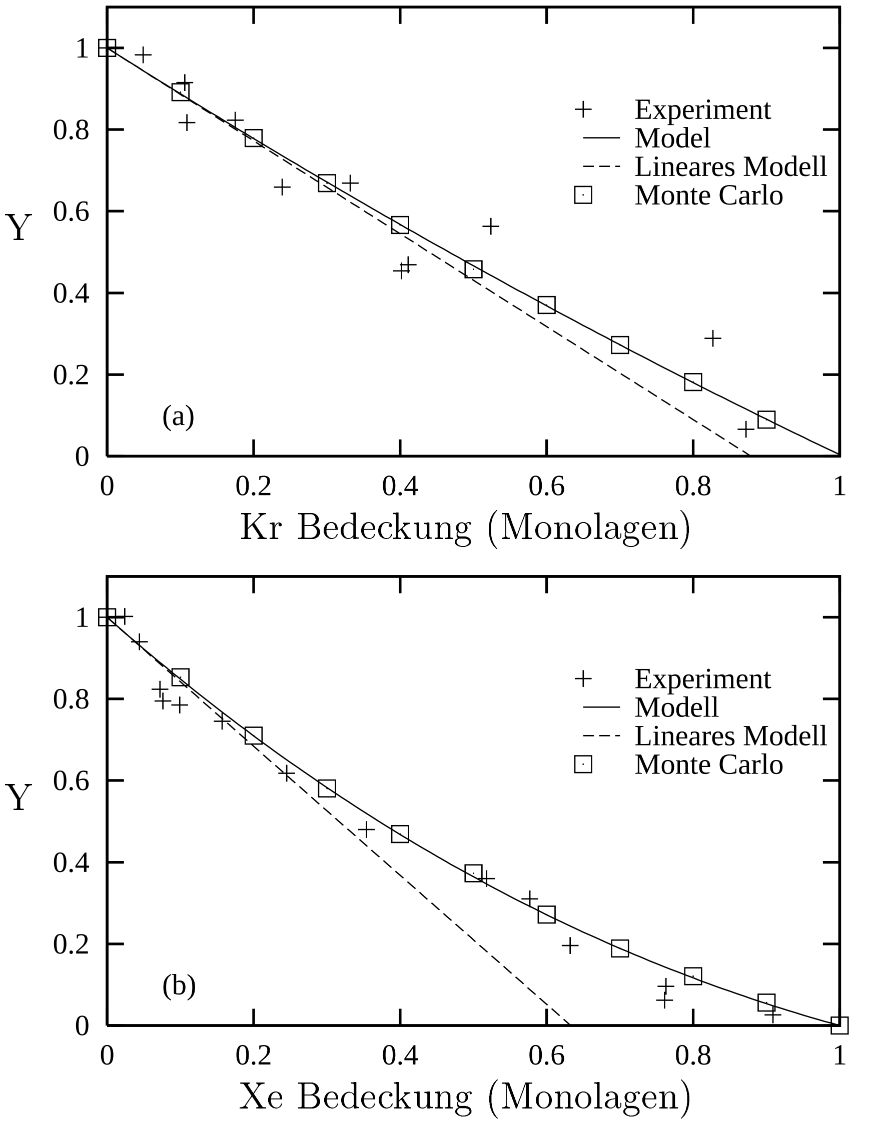
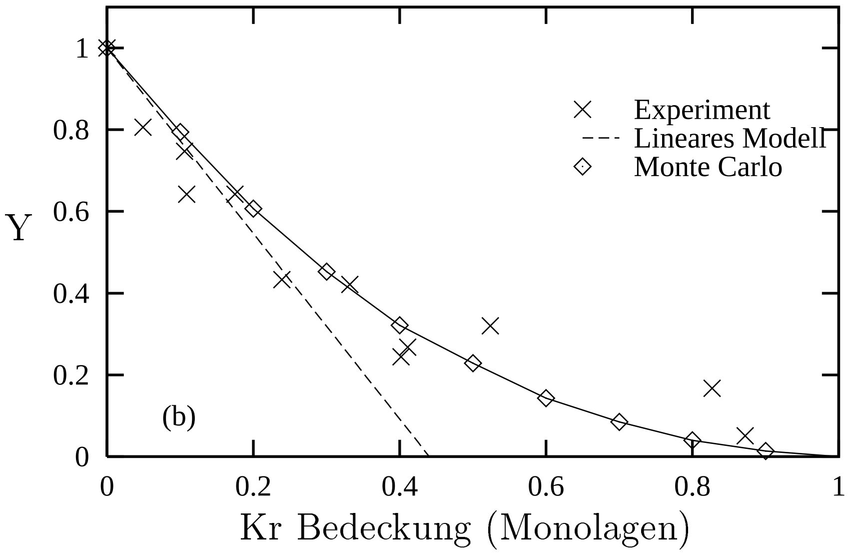


Abbildung 1.10: Ergebnisse des geometrischen Modells für die senkrechte F^+ Transmission durch (a) Kr und (b) Xe Filme. Das lineare Modell gilt, wie erwartet, nur für kleine Bedeckungen und die Monte Carlo Werte stimmen mit der analytischen Lösung des geometrischen Modells, in den Abbildungen mit Modell bezeichnet, überein.

Die Werte der effektiv offenen Fläche wurden in diesem Fall von M. Vicanek mittels Monte Carlo Integration ermittelt, wobei der Fitparameter des Modells r_0 durch den Wert des analytischen Modells für senkrechte Desorption fixiert war.

1.3.3 Fit des geometrischen Modelles an die experimentellen Ergebnisse zum F^+ Transmissionsverhalten

In Abbildung 1.10 sind die experimentell gefundenen Werte für die Transmission der senkrecht zur Oberfläche des Substrates desorbierenden F^+ Ionen durch Kr und Xe Filme, zusammen mit dem Fit dieser Daten an das geometrische Modell, dargestellt. Zum Vergleich ist das lineare Modell mitaufgenommen, sodaß der Beginn der Überlappung von atomaren Wirkungsquerschnitten durch umliegende Filmatome erkennbar wird. Die



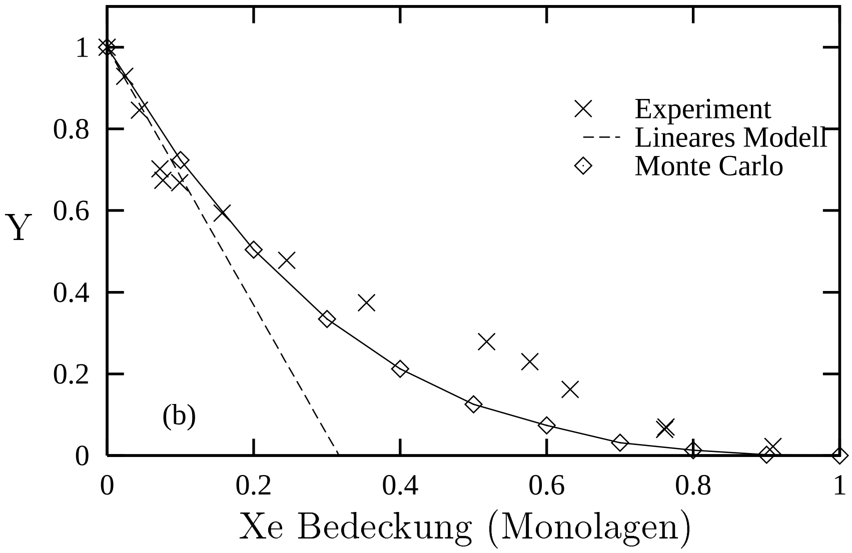


Abbildung 1.11: Ergebnisse des geometrischen Modells für die schräge F^+ Transmission durch (a) Kr und (b) Xe Filme.

Monte Carlo Werte, die ebenfalls in diesen Abbildungen dargestellt werden, sind nur zum Validieren des Monte Carlo Verfahrens gedacht, da die relative offene Fläche analytisch berechnet wurde, siehe Gleichung (1.11).
Der Fitparameter r_0 nimmt den Wert $r_0 = 0.56(0.66)$ für Kr (Xe) an; unter Verwendung von kristallographischen Daten für die Dichte der Filme (siehe [Kittel, 1986]) korrespondieren diese Werte zu Wechselwirkungsradien der Edelgas F^+ Wechselwirkung von 2.1 Å (2.9 Å).
Im Fall der schrägen Desorption von F^+ wurde das geometrische Modell von M. Vicanek mittels einer Monte Carlo Integration gelöst (Desorptionswinkel $\theta = 60°$ konsistent mit dem experimentellen Befund, siehe [Sack *et al.*, 1996]). Der Wert des Fitparameters r_0 wurde hier aus dem Fit der experimentellen Daten an die senkrechte Desorption übernommen, denn der atomare Querschnitt einer Streuung sollte nicht von geometrischen Gegebenheiten abhängen. 10000 Testteilchen wurden auf geraden Trajektorien mit lateral zufälligen Koordinaten gestartet. Jede Trajektorie wurde für einen bestimmten Wert

der zufälligen Bedeckung eines zweidimensionalen hexagonalen Gitters mit harten Kugeln vom Radius r_0 darauf untersucht, ob sie zu Transmission führt. Dies liefert, bis auf statistische Fehler, die relative offene Fläche und damit die Transmissionsausbeute im geometrischen Modell. In Abbildung 1.11 sind die so erhaltenen Ergebnisse zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt. Falls die Bedeckung klein ist, kann man die Transmission nach dem linearen Modell, Gleichung 1.12 verstehen.
Die Übereinstimmung von Experiment und dem geometrischen Modell ist erstaunlich gut, sodaß die Annahmen des geometrischen Modells (kein kommensurates Wachstum der Filme, statistische Verteilung der Edelgasatome auf hexagonalem Gitter) als erfüllt angesehen werden können. Die gefundenen Wechselwirkungsradien sind größer als die in Abschnitt 1.2.2 angegebenen Radien für die O^+ Edelgaswechselwirkung (≈ 1.4 Å für Kr und Xe). Drei Effekte können hierfür verantwortlich sein:

1. Neutralisationsreaktionen von F^+ mit dem Substrat würden zu einer Erhöhung des Wirkungsquerschnittes, wie er im geometrischen Modell berechnet wird, führen. Dieser Effekt ist aber abhängig von der Bedeckung *und* vom Desorptinswinkel, da die dielektrische Abschirmung dieser Reaktion durch die Edelgase von beiden Parametern abhängt. Da aber die Übereinstimmung des geometrischen Modelles mit dem Experiment für senkrechte *und* für schräge Desorptionswinkel groß ist, ist ein solcher Beitrag zum Wirkungsquerschnitt unwahrscheinlich.

2. Neutralisationsreaktionen von F^+ mit dem Edelgasfilm würden ebenfalls zu einer Erhöhung des Wirkungsquerschnittes beitragen. Basierend auf atomaren Ionisationspotentialen (F: 17.42 eV, Kr: 14.00 eV, Xe: 12.13 eV) wären solche Reaktionen stark exotherm. Diese Reaktion wäre aber auch Desorptionswinkelabhängig, sodaß sie aus dem gleichen Grund wie Neutralisationsreaktionen mit dem Substrat als unwahrscheinlich anzusehen sind. Diese Aussage wird auch durch das Modell von [Rapp und Francis, 1962] unterstützt, nach dem stark exotherme Ladungsaustauschreaktionen kleine Wirkungsquerschnitte haben.

3. Elektronisch hochangeregte Ionenmolekül-Potentialkurven sind üblicherweise rein repulsiv. Dies liegt, wie oben schon diskutiert, im Falle der F^+ Edelgaswechselwirkung vor, nicht aber im Falle der O^+ Edelgaswechselwirkung da das Ionisationspotential von Sauerstoff (13.6 eV) in der Nähe von dem der Edelgase liegt. Ich führe daher die Erhöhung der Querschnitte von F^+ im Vergleich zu O^+, zumindest teilweise, auf die involvierten Potentiale zurück.

Diese Argumente stützen sich jedoch alle auf Gasphasendaten für die diskutierten Effekte. Es ist jedoch nicht gesichert, weder experimentell noch theoretisch, daß diese Argumente auch in einem physisorbierten *Film* gelten. Eine harte Entscheidung, welche Mechanismen die Abschwächung von F^+ Ionen in Edelgasfilmen dominieren, ist deshalb mit den vorhandenen Daten leider nicht möglich.

1.4 Schlußfolgerungen

Das wesentliche Resultat der Molekulardynamik-Simulation des Transmissionsverhaltens von O^+ Ionen durch die schweren Edelgasfilme (Kr, Xe) ist die Identifikation der dominanten Wechselwirkungen in diesem System. Unter Verwendung von realistischen Potentialen ist gute Übereinstimmung von Experiment und Simulation für totale Transmissionsausbeuten sowie Energie- und Winkelverteilung der transmittierten O^+ Ionen erzielt worden, sodaß dieses System von elastischen Wechselwirkungen dominiert wird. Speziell kann die hohe Transmissionsausbeute der O^+ Ionen durch diese schweren Edelgasfilme durch den kleinen Ionenradius von Sauerstoff, wie er aus dem O^+ Edelgas Potential Abbildung 1.1 folgt, erklärt werden. Die befriedigende Übereinstimmung von Simulation und Experiment belegt auch die Richtigkeit der Simulationsannahmen, nach denen die Filme im fcc-Gitter mit (111)-Oberfläche aufwachsen. Eine vergleichende Simulation, in der *hcp*-Gitter mit dichtgepackter Oberfläche verwendet wurden, zeigt, daß die in den dickeren Filmen entstehenden offenen Kanäle zu einer definitiv höheren Transmissionsausbeute führen. Amorphe Filme wurden nicht simuliert, aber ich erwarte zumindest für dicke Filme eine exponentielle Abschwächung des Ionensignales, da in amorphen Filmen keine offenen Kanäle vorhanden sind. Die Ergebnisse und Schlußfolgerungen in diesem Fall sollten daher analog zum fcc-Fall sein, bis auf die Winkelstreuung, die breiter erwartet wird.
Die dominierenden Wechselwirkungsmechanismen im Falle der F^+, F^- und F_2^- Transmission durch Edelgasfilme, physisorbiert auf einer Ru (0001)-Oberfläche mit gesättigter Bedeckung durch PF_x Moleküle, konnten nicht abschließend identifiziert werden. Die Experimente lassen sich nur in Modellen mit vielen Parametern verstehen, allerdings sind die physikalischen Werte der meisten dieser Parameter zur Zeit noch nicht bekannt. Eine gewisse Ausnahme bildet die F^+ Transmission, da hier eine Interpretation in einem geometrischen Modell gelungen ist. Eine Folgerung ist daher, daß die Filme bis zu einer Monolagendicke statistisch aufwachsen. Allerdings ist eine Entscheidung, ob die Transmission von F^+ durch Kr- und Xe-Filme durch elastische Wechselwirkungen oder durch Ladungsaustausch mit Filmatomen dominiert wird, noch nicht möglich. Hierzu wären noch weitere Experimente nötig, die insbesondere mögliche Ladungsaustauschreaktionen von Ionen mit Edelgasfilmen, physisorbiert auf Metallsubstraten, untersuchen.

Kapitel 2

Potentiale und Kräfte in der Tight-Binding Näherung

In diesem Kapitel werde ich vorstellen, wie man die quantenmechanischen Freiheitsgrade der Elektronen eines atomaren Systems explizit in ein Simulationsmodell mitaufnehmen kann. In dieser Arbeit wird dieses Ziel in der sogenannten Tight-Binding Methode angestrebt . Diese Näherung kann systematisch aus der im Prinzip exakten Dichtefunktionaltheorie abgeleitet werden, sodaß zunächst die zum Verständnis der exakten Theorie notwendigen Einzelheiten kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche Darstellung der Dichtefunktionaltheorie findet man etwa in [Dreizler und Gross, 1990; Eschrig, 1996]. Aus Notationsgründen wird diese Theorie nur für Elektronen ohne Spinfreiheitsgrade dargestellt; die dann durchgeführten Approximationen lassen ebenfalls den Elektronenspin außer Acht.

In einer bahnbrechenden Arbeit haben Hohenberg und Kohn ([Hohenberg und Kohn, 1965]) gezeigt, daß alle Eigenschaften eines Elektronensystems mit nichtentartetem Grundzustand mit der Kenntnis der Elektronen*dichte* des Grundzustandes festliegen. Zu gegebenen Wechselwirkungen kann dann die Grundzustandsenergie und die Grundzustandsdichte durch Minimierung eines Energiefunktionals bestimmt werden. Die von Kohn und Sham entwickelten Variationsgleichungen zur Lösung des Minimierungsproblems liefern eine effektive Einteilchentheorie, die die Grundzustandsdichte aus Einteilchenwellenfunktionen aufbaut, siehe [Kohn und Sham, 1965]. Allerdings hängt der effektive Einteilchen-Hamiltonoperator selbst wieder von der Elektronendichte ab, sodaß selbstkonsistente Lösungen gefunden werden müssen. Später hat dann etwa [Lieb, 1983] gezeigt, daß die Aussagen von Hohenberg und Kohn und die Variationsgleichungen von Kohn und Sham auch auf entartete Grundzustände erweitert werden können. Einige mathematische Probleme, die in den frühen Arbeiten von Hohenberg und Kohn sowie Kohn und Sham unberücksichtigt blieben, wurden ebenfalls gelöst. Es gibt viele Erweiterungen des Hohenberg-Kohn Theorems und der Kohn-Sham Konstruktion, etwa auf relativistische Energiefunktionale, äußere Magnetfelder und thermodynamische Ensembles; hier verweise ich auf die Literatur.

Eine erste, nichtselbstkonsistente Näherung des Einteilchen-Hamiltonoperators wurde dann unabhängig voneinander von Harris ([Harris, 1985]) und Foulkes ([Foulkes und Haydock, 1988]) vorgenommen. Tight-Binding Verfahren können als weitere Näherung angesehen werden, in der nur noch minimal notwendige Eigenschaften des Harris-Foulkes Ansatzes zur Berechnung der Grundzustandsenergie aufgenommen sind. Trotzdem hat sich in praktischen Anwendungen die Tight-Binding Näherung als ausgesprochen robust erwiesen.

2.1 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

2.1.1 Das Hohenberg-Kohn Theorem und die Kohn-Sham Gleichungen

Zunächst möchte ich einige Notationen einführen. Der Hamilton-Operator von N nicht-relativistischen Elektronen ohne Berücksichtigung des Spins lautet

$$\hat{H}[v] = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \sum_{i=1}^{N} v(\vec{r}_i), \tag{2.1}$$

wobei w eine beliebige Elektron-Elektron Wechselwirkung bezeichnet. Die Menge $\mathcal{V}_\mathcal{N}$ wird gebildet aus Potentialen $v \in L^p$ mit der Eigenschaft $\hat{H}[v]$ ist von unten beschränkt und hat mindestens einen Grundzustand. $\mathcal{A}_\mathcal{N}$ bezeichnet die Menge aller Dichten $n(\vec{r}) = N \langle \Psi(\vec{r}_1, .., \vec{r}_N)|\delta(\vec{r} - \vec{r}_1)|\Psi(\vec{r}_1, .., \vec{r}_N)\rangle$, wobei Ψ Grundzustand eines Hamilton-Operators $\hat{H}[v]$ ist. Die Grundzustandsenergie E_G ist dann ein Funktional des Potentiales:

$$\hat{H}[v]\Psi_G = E_G[v]\Psi_G \tag{2.2}$$

Als Referenzsystem wird im folgenden noch der wechselwirkungsfreie Hamilton-Operator

$$\tilde{H}[v] = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i + \sum_{i=1}^{N} v(\vec{r}_i) \tag{2.3}$$

benötigt, sowie die Menge $\tilde{\mathcal{A}}$ aller Slaterdeterminanten, die Grundzustand von $\tilde{H}[v]$ für ein $v \in \mathcal{V}_\mathcal{N}$ sind.
Das Hohenberg-Kohn Theorem, siehe [Hohenberg und Kohn, 1965], besteht dann aus zwei Aussagen:

1. Zu einer gegebenen Dichte $n \in \mathcal{A}_\mathcal{N}$ gibt es genau ein Potential $v \in \mathcal{V}_\mathcal{N}$, für das n die Grundzustandsdichte von $\hat{H}[v]$ darstellt. Damit ist das Potential v ein eindeutiges Funktional der Dichte n. Also ist auch die Grundzustandsenergie $E_G[v] = E_G[v[n]] = E_G[n]$ ein Funktional der Dichte.

2. Definiert man das Hohenberg-Kohn Funktional durch

$$F_{\mathrm{HK}}[n] = E_G[v[n]] - \int d^3r v[n]n \tag{2.4}$$

und das Energiefunktional in den *unabhängigen* Variablen n und v durch

$$E_{\mathrm{HK}}[n, v] = F_{\mathrm{HK}}[n] + \int d^3r n v \tag{2.5}$$

dann gilt das Hohenberg-Kohn Variationsprinzip

$$E_G[v] = \min_{n\in\mathcal{A}_\mathcal{N}} E_{\mathrm{HK}}[n, v] \tag{2.6}$$

$$= \min_{n\in\mathcal{A}_\mathcal{N}} \{F_{\mathrm{HK}}[n] + \int d^3r n v\} \tag{2.7}$$

In der Praxis ist das Potential v von vorneherein festgelegt, etwa durch die Kern-Elektron Coulombwechselwirkung, sodaß im folgenden $E_{\text{HK}}[n,v] = E_{\text{HK}}[n]$ geschrieben wird.
Ursprünglich wurde von Hohenberg und Kohn der Beweis nur für nichtentartete Grundzustände geführt; zum Beweis des Hohenberg-Kohn Theorems in der angegebenen Form, siehe etwa [Dreizler und Gross, 1990; Eschrig, 1996]. Allerdings ist der Beweis nicht konstruktiv, sodaß die genaue Form von F_{HK} nicht bekannt ist.
Betrachtet man aber nichtwechselwirkende Elektronen mit dem Hamilton-Operator $\tilde{H}[v]$, und läßt nur Dichten aus $\tilde{\mathcal{A}}_N$ zu, so kann in diesem Fall das Funktional $T[n] = F_{\text{HK}}[n]|_{w=0}$ direkt berechnet werden, denn n kommt dann von einer Slaterdeterminanten

$$T[n] = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\gamma_i\,\langle\phi_i|\Delta|\phi_i\rangle\,, \quad n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}\gamma_i|\phi_i(\vec{r})|^2 \tag{2.8}$$

γ_i bezeichnet die Besetzungszahlen der Orbitale nach dem Pauli-Prinzip, $\gamma_i = 0,1,2$ mit $\sum_i\gamma_i = N$; $T[n]$ ist dann das kinetische Energie-Funktional.
Die Elektron-Elektron Wechselwirkung w, die bis jetzt noch beliebig war, wird nun auf die physikalische Wechselwirkung festgelegt; d.h. w bezeichnet das Coulombpotential. Das Hohenberg-Kohn Funktional F_{HK} mit der Coulombwechselwirkung der Elektronen wird nun mit Hilfe des kinetischen Energiefunktionals $T[n]$ von nichtwechselwirkenden Elektronen aufgespalten:

$$\begin{aligned} F_{\text{HK}}[n] &= T[n] + V_{\text{H}}[n] + (F_{\text{HK}}[n] - T[n] - V_H[n]) && (2.9)\\ &= T[n] + V_{\text{H}}[n] + E_{\text{XC}}[n] && (2.10)\\ V_{\text{H}}[n] &= e^2\frac{1}{2}\int d^3r d^3r'\,\frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} && (2.11)\end{aligned}$$

V_{H} bezeichnet das Hartree-Funktional und E_{XC} das Austausch-Korrelations-Funktional. Diese Gleichung definiert das unbekannte Funktional E_{XC}, für das man aber brauchbare Näherungen (etwa die lokale Dichte-Approximation LDA) gefunden hat. Als Definitionsbereich des Funktionals F_{HK} in der Aufspaltung (2.9) erhält man $\mathcal{A}_N \cap \tilde{\mathcal{A}}_N$, denn $T[n]$ ist nur auf $\tilde{\mathcal{A}}_N$ definiert.
Nun, Referenz [Kohn und Sham, 1965] folgend, kann man das Variationsprinzip des Hohenberg-Kohn Theorems umschreiben in

$$\frac{\delta(E_{\text{HK}}[n] + \mu(N - \int d^3r\, n))}{\delta n(\vec{r})} = 0. \tag{2.12}$$

μ ist ein Lagrangeparameter, der die Normierung von $n(\vec{r})$ berücksichtigt. Mit dem Ansatz

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N}\gamma_i|\phi_i(\vec{r})|^2, \tag{2.13}$$

der Kettenregel für Funktionalableitungen

$$\frac{\delta F}{\gamma_i\delta\phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})}\frac{\delta n(\vec{r})}{\gamma_i\delta\phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta F}{\delta n(\vec{r})}\phi_i(\vec{r}) \tag{2.14}$$

und der linearen Unabhängigkeit der Orbitale kann die Variation nach der Dichte n, Gleichung (2.12), in Variationen nach den Orbitalen ϕ_i umgeschrieben werden. Die Nebenbedingungen $\langle\phi_i|\phi_i\rangle = 1$ werden mittels der Lagrangeparameter ϵ_i berücksichtigt; es folgen die Kohn-Sham Gleichungen ([Kohn und Sham, 1965]) für Elektronen ohne Berücksichtigung der Spinfreiheitsgrade:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\mathrm{KS}}\phi_i &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + v(\vec{r}) + e^2\int d^3r'\frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{\mathrm{XC}}[n;\vec{r}]\right]\phi_i &\quad (2.15)\\
&= \left[\hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{ext}} + \hat{V}_{\mathrm{H}}[n] + \hat{V}_{\mathrm{XC}}[n]\right]\phi_i = \left[\hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{eff}}[n]\right]\phi_i &\quad (2.16)\\
&= \epsilon_i\phi_i &\quad (2.17)\\
V_{\mathrm{XC}}[n;\vec{r}] &= \frac{\delta E_{\mathrm{XC}}[n]}{\delta n(\vec{r})} &\quad (2.18)\\
n(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^{N}\gamma_i|\phi_i(\vec{r})|^2 &\quad (2.19)\\
\sum_{i=1}^{N}\gamma_i &= N, \qquad \gamma_i = \begin{cases} 2 & \text{falls} \quad \epsilon_i < \mu \\ 0 \le \gamma_i \le 2 & \text{falls} \quad \epsilon_i = \mu \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} &\quad (2.20)
\end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem muß selbstkonsistent gelöst werden, da im Kohn-Sham Hamilton-Operator $\hat{H}_{\mathrm{KS}}$ die Dichte selbst wieder auftaucht. Die Grundzustandsdichte n_G ist dann genau diese selbstkonsistente Dichte der Kohn-Sham Gleichungen und durch Einsetzen von n_G in $E_{\mathrm{HK}}[n]$ erhält man folgende Darstellung der Grundzustandsenergie:

$$E_G = \sum_{i=1}^{N}\gamma_i\epsilon_i - V_{\mathrm{H}}[n_G] + E_{\mathrm{XC}}[n_G] - \int d^3r V_{\mathrm{XC}}[n_G;\vec{r}]n_G(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Leider ist das Verfahren von Kohn und Sham aber leicht kritisierbar. Erstens könnte durch die Einschränkung $n \in \mathcal{A}\cap\tilde{\mathcal{A}}$ die wahre Grundzustandsdichte verfehlt werden; zweitens steht ein Beweis, daß das Funktional E_{HK} überhaupt differenzierbar ist, noch immer aus. Weiterhin wäre zu zeigen, daß E_{HK} zumindest in einer Umgebung von n_G konvex ist, da sonst keine selbstkonsistenten Lösungen der Kohn-Sham Gleichungen zu erhalten sind. Es hat fast 20 Jahre gedauert, bis diese Probleme befriedigend geklärt wurden. In gewissen Erweiterungen des Hohenberg-Kohn Theorems und einem konstruktiven Zugang zum Energiefunktional, definiert auf größeren Definitionsbereichen, konnte gezeigt werden, daß die Kohn-Sham Gleichungen dann doch die richtige Grundzustandsdichte und die richtige Grundzustandsenergie liefern, siehe [Lieb, 1983; Englisch und Englisch, 1984a; Englisch und Englisch, 1984b]. Das so erweiterte Energiefunktional wird im folgenden mit E^{HKL} bezeichnet; auf die mathematische Formulierung dieses Funktionals sei hier verzichtet. Eine gute Zusammenfassung dieser erweiterten Theorie findet man etwa in [Dreizler und Gross, 1990]; es sei aber erwähnt, daß E^{HKL} konvex ist und Darstellungen gemäß Gleichungen (2.9) und (2.21) gestattet. Nur von diesen Eigenschaften wird im folgenden Gebrauch gemacht.

2.1.2 Das Harris-Foulkes Funktional

Um das numerisch aufwendige Selbstkonsistenzproblem der Kohn-Sham Formulierung zu umgehen, führten Harris ([Harris, 1985]) und unabhängig davon Foulkes ([Foulkes und Haydock, 1988]) eine beliebige Referenzdichte $n_0(\vec{r})$, $\int d^3rn_0 = N$, ein, die möglichst nahe an der exakten Elektronendichte n_G sein sollte:

$$n_G(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \Delta n_0(\vec{r}). \quad (2.22)$$

Nun wird der selbskonsistente Hamiltonoperator H_{KS} der Kohn-Sham Gleichungen genähert durch den *nichtselbstkonsistenten* Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0 &= \frac{p^2}{2m_e} + \sum_l V_{\mathrm{ion}}(\vec{r} - \vec{R}_l) + e^2 \int d^3r' \frac{n_0(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}[n_0; \vec{r}] && (2.23)\\
&= \hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{ext}} + \hat{V}_{\mathrm{H}}[n_0] + \hat{V}_{\mathrm{XC}}[n_0] = \hat{T} + \hat{V}_{\mathrm{eff}}[n_0]. && (2.24)
\end{aligned}$$

Aus dem zugehörigen Eigenwertproblem

$$\hat{H}_0 \tilde{\psi}_i = \tilde{\epsilon}_i \tilde{\psi}_i \tag{2.25}$$

erhält man dann eine Elektronendichte

$$n_1(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \gamma_i |\tilde{\psi}_i|^2 = n_G(\vec{r}) - \Delta n_1(\vec{r}), \tag{2.26}$$

wobei die γ_i wie in den Kohn-Sham Gleichungen berechnet werden.
Nun definiert Foulkes ein Energiefunktional $\mathcal{E}$ in der Referenzdichte n_0 analog zum selbstkonsistenten Funktional E^{HKL} :

$$\mathcal{E}[n_0] = \epsilon_{\mathrm{BS}}[n_0] - V_{\mathrm{H}}[n_0] + \delta U_{\mathrm{XC}}[n_0] \tag{2.27}$$

mit

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\mathrm{BS}}[n_0] &= \sum_{i=1}^{N} \gamma_i \tilde{\epsilon}_i && (2.28)\\
V_{\mathrm{H}}[n_0] &= \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} && (2.29)\\
\delta U_{\mathrm{XC}}[n_0] &= E_{\mathrm{XC}}[n_0] - \int d^3r V_{\mathrm{XC}}[n_0; \vec{r}] n_0(\vec{r}). && (2.30)
\end{aligned}$$

Dieses Funktional wird in der Literatur als Harris-Foulkes Funktional bezeichnet. Die entscheidenden Eigenschaften sind die folgenden (siehe [Foulkes und Haydock, 1988]) :

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}[n_G] &= E^{\mathrm{HKL}}[n_G] && (2.31)\\
\left.\frac{\delta \mathcal{E}[n]}{\delta n}\right|_{n_G} &= 0 && (2.32)\\
\mathcal{E}[n_0] &= E^{\mathrm{HKL}}[n_G] + \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \left.\frac{\delta^2 E^{\mathrm{HKL}}[n]}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')}\right|_{n_G} \Delta n_0(\vec{r}) \Delta n_1(\vec{r}') && (2.33)\\
&\quad + \text{ Terme höherer Ordnung in } \Delta n_0, \Delta n_1. && (2.34)
\end{aligned}$$

Falls also die Referenzdichte n_0 schon die selbstkonsistent bestimmte Elektronendichte n_G ist, so liefert das Harris-Foulkes Funktional auch die richtige Elektronenenergie. Ansonsten ist das Harris-Foulkes Funktional korrekt bis auf Terme in zweiter Ordnung; es ist stationär um die Grundzustandsdichte aber nicht mehr konvex, denn der Korrekturterm in Gleichung (2.33) hat kein bestimmtes Vorzeichen. Damit ist es möglich, in guter Näherung die Selbstkonsistenz des Kohn-Sham Hamiltonoperators zu umgehen.

Als Gesamtenergie erhält man dann

$$
\begin{aligned}
E_{\text{tot}} &= \mathcal{E}[n_0] + \frac{e^2}{2}\sum_{l,l'}\frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|} && (2.35)\\
&= \epsilon_{\text{BS}} + V_{\text{SR}} + \delta U_{\text{XC}} && (2.36)\\
V_{\text{SR}} &= \frac{e^2}{2}\left[\sum_{l,l'}\frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|} - V_{\text{H}}[n_0]\right], && (2.37)
\end{aligned}
$$

wobei die Coulombabstoßung der Kerne und die Hartreekorrektur in einem Potential V_{SR} zusammengefaßt wurden.
In praktischen Anwendungen bezeichnet V_{ion} meist ein Pseudopotential, sodaß das Harris-Foulkes Funktional nur für die Valenzelektronen verwendet wird. Z_l und $Z_{l'}$ bezeichnen dann die effektiven Ladungen der Rumpfionen. Als Referenzdichte hat sich eine Summe aus atomaren Dichten der Valenzelektronen bewährt:

$$
n_0(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_l} n_{\text{atom}}(\vec{r} - \vec{R}_l), \tag{2.38}
$$

wobei $n_{\text{atom}}(\vec{r})$ eine rotationssymmetrische Dichte eines freien, neutralen Atomes bezeichnet. Diese Wahl hat einerseits technische Vorteile, die im nächsten Abschnitt offensichtlich werden, und andererseits kann dann die Ladungsdichte Δn, definiert durch

$$
n_1 = n_0 + \Delta n, \tag{2.39}
$$

als die sich ausbildende Bindungsladung interpretiert werden.

2.1.3 Das Harris-Foulkes Funktional im LCAO-Formalismus

Um des Eigenwertproblem, gegeben durch den Hamiltonoperator $\hat{H}_0$ der Harris-Foulkes Näherung, Gleichung (2.23), numerisch berechnen zu können, muß der unendlich dimensionale Raum aller möglichen Lösungen endlich gemacht werden, indem eine endliche Basis aller Lösungsfunktionen definiert wird. Entwickelt man nun die Lösungsfunktionen $\tilde{\Psi}$ im üblichen LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomic Orbitals) nach einem Basissatz, bestehend aus reellwertigen Atomorbitalen

$$
|l,\nu\rangle\,, \quad \vec{r}\,|l,\nu\rangle = \phi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_l) \in \mathbb{R} \tag{2.40}
$$

und bildet Matrixelemente dieser Orbitalfunktionen mit $\hat{H}_0$, so erhält man das verallgemeinerte Eigenwertproblem

$$
\begin{aligned}
\sum_{\mu,l'}[H^{ll'}_{\nu\mu} - \tilde{\epsilon}_i S^{ll'}_{\nu\mu}]c^{\mu}_{l',i} &= 0 && (2.41)\\
H^{ll'}_{\nu\mu} &= \left\langle l,\nu|\hat{H}_0|l',\mu\right\rangle && (2.42)\\
S^{ll'}_{\nu\mu} &= \langle l,\nu|l',\mu\rangle && (2.43)
\end{aligned}
$$

mit der Überlappmatrix S. In dieser Form ist die Berechnung des Harris-Foulkes Funktionales mit Hilfe des Computers möglich.
Addiert man das Hartreepotential $\hat{V}_{\text{H}}$ mit dem äußeren Potential $\hat{V}_{\text{ext}}$ zu einem Potential $\hat{V}_{\text{H,ext}} = \hat{V}_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{ext}}$, so ist $\hat{V}_{H,ext}$ kurzreichweitig wegen der Neutralität der Atome.

Die Matrixelemente von $V_{\mathrm{H,ext}}$ können linear aus einzelnen atomaren Größen aufgebaut werden, in die nur sogenannte Dreizentrenintegrale eingehen; ein Zentrum wird definiert durch eine atomare Dichte, zwei weitere durch die Lokalisierung der Basisfunktionen an Rumpfionkoordinaten. Diese Dreizentrenintegrale kann man dann etwa in Tabellen ablegen und hat sie somit ständig zur Verfügung. Die Hartreekorrektur $V_{\mathrm{H}}[n_0]$ kann sogar als klassisches Zweiteilchenpotential aufgefasst werden. Zusammen mit dem Coulombpotential der Rumpfionen erhält man dann ein kurzreichweitiges Zweiteilchenpotential und damit $V_{SR} = \sum_{ll'} \tilde{V}_{ll'}(|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|)$. $\tilde{V}_{ll'}$ muß dann nur einmal als Funktion des Abstandes zweier Rumpfionen im vorraus berechnet werden. Diese Behandlung der Hartree-Anteile vereinfacht die Gesamtenergieberechnung ganz erheblich. Die Matrixelemente der kinetischen Energie $\hat{T}$ und die Überlappmatrix S sind nur vom Abstandsvektor der Rumpfionen abhängig, sodaß diese Matrixelemente nur Funktionen von einem Differenzvektor sind. Für viele gängige Basissätze sind diese Funktionen sogar analytisch berechenbar.
Ein numerisch aufwendiger Teil in diesem Formalismus ist die Berechnung der Matrixelemente des Operators V_{XC}, sowie des Korrekturtermes $\delta U_{\mathrm{XC}}[n_0]$, da hier die atomaren Dichten nichtlinear eingehen.

2.2 Die Tight-Binding Methode

2.2.1 Die Tight-Binding Näherung des Harris-Foulkes Funktionals

Ausgangspunkt der Tight-Binding Näherung ist das Harris-Foulkes Funktional im LCAO-Formalismus, wobei die Rumpfelektronen der Atome nicht explizit behandelt werden sondern, durch ein Pseudopotential repräsentiert sind. Die minimalste aller Möglichkeiten, eine Entwicklungsbasis der Wellenfunktionen der Valenzelektronen physikalisch sinnvoll zu definieren, ist die sogenannte minimale Valenzbasis. In dieser Näherung werden als Orbitalfunktionen nur atomar besetzte Orbitale zugelassen, die auch schon die atomaren Dichten n_{atom} aufbauen. Falls ein Atom etwa $s-, p-, d-$Valenzorbitale besetzt hat, so wählt man als atomare Entwicklungsbasis

$$|l,s\rangle\,, |l,p_x\rangle\,, |l,p_y\rangle\,, |l,p_z\rangle\,, |l,d_{xy}\rangle\,, |l,d_{yz}\rangle\,, |l,d_{zx}\rangle\,, |l,d_{x^2-y^2}\rangle\,, \left|l,d_{3z^2-(x^2+y^2+z^2)}\right\rangle \tag{2.44}$$

Weiterhin wird die Nichtlinearität von $V_{\mathrm{XC}}[n_0]$ durch ein in der Dichte n_0 lineares Funktional approximiert. Damit wird das effektive Potential eine Linearkombination von atomaren, rotationssymmetrischen Potentialen:

$$V_{\mathrm{eff}}[n_0;\vec{r}] = \sum_l V_l^{atom}(\vec{r} - \vec{R}_l), \tag{2.45}$$

wobei das Eigenwertproblem eines freien Atomes mit dem Potential V_l^{atom} die korrekten Energie-Eigenwerte ϵ_ν^{atom} der Atomorbitale liefern muß. Konsequenterweise ist dann auch der Korrekturterm δU_{XC} linear in den atomaren Dichten und kann mit der Hartree Korrektur und dem Coulomb Potential der Ionenrümpfe V_{SR} zu einem repulsiven Zweiteilchenpotential

$$V_{\mathrm{rep}} = \frac{1}{2}\sum_{ll'} V_{ll'}(|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|) \tag{2.46}$$

zusammengefaßt werden.

Eine weitere Näherung betrifft die Matrixelemente selbst:
Kristallfeldbeiträge

$$\left\langle l,\nu|V_k^{atom}|l\mu\right\rangle \approx 0 \text{ falls } l \neq k \tag{2.47}$$

und Dreizentrenintegrale

$$\left\langle l,\nu|V_k^{atom}|l'\mu\right\rangle \approx 0 \text{ falls } k \notin \{l,l'\} \tag{2.48}$$

werden vernachlässigt. Diese Approximationen können sich nur durch ihren Erfolg rechtfertigen.
Die Matrix des Hamilton-Operators und die Überlappmatrix zerfallen dann in Untermatrizen $H^{ll'}$ und $S^{ll'}$, deren Matrixelemente bestimmt sind durch

$$\begin{aligned}
H^{ll'}_{\nu\mu} &= \left\langle l,\nu|\hat{T}+V_l^{atom}+V_{l'}^{atom}|l',\mu\right\rangle \quad l\neq l' && (2.49)\\
H^{ll}_{\nu\mu} &= \left\langle l,\nu|\hat{T}+V_l^{atom}|l,\mu\right\rangle = \epsilon_\nu^{atom}\times\delta_{\nu,\mu} && (2.50)\\
S^{ll'}_{\nu\mu} &= \langle l,\nu|l',\mu\rangle \quad l\neq l' && (2.51)\\
S^{ll}_{\nu\mu} &= \delta_{\nu,\mu}. && (2.52)
\end{aligned}$$

Gleichung (2.50) folgt aus dem Eigenwertproblem des freien Atoms. Die Untermatrizen $H^{ll'}$ und $S^{ll'}$ hängen dann nur noch von dem Differenzvektor $\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}$ ab. Die in den Matrixelementen auftauchenden Operatoren sind symmetrisch unter Drehungen um die Achse $\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}$, da die Potentiale $V_l^{atom}(\vec{r})$ rotationssymmetrisch sind. Definiert man diese Achse etwa als die $z-$Achse eines Koordinatensystemes, so können die Matrixelemente in diesem Koordinatensystem für jede auftretende Kopplungssymmetrie der Basisorbitale durch eine Funktion in *einer* Variablen z beschrieben werden. Die auftretenden Kopplungssymmetrieen lauten in einer Basis aus jeweils einem atomaren s-,p- und d-Orbital:

$$dd\sigma, dd\pi, dd\delta, pd\sigma, pd\pi, pp\pi, pp\sigma, sd\sigma, sp\sigma, ss\sigma, \tag{2.53}$$

wobei etwa $dd\sigma$ die Kopplung eines d-Orbitales bei z = 0 und eines weiteren d-Orbitales bei $z \neq 0$ zu einem Orbital mit σ Symmetrie bezüglich der z-Achse bezeichnet. Die Rücktransformation der Untermatrix $H^{ll'}(z)$ auf $H^{ll'}(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'})$ involviert dann Glebsch-Gordon Koeffizienten; die entsprechenden Formeln wurden schon in Referenz [Slater und Koster, 1954] angegeben und werden in der Literatur mit Slater-Koster Tabellen bezeichnet. Analoge Aussagen gelten für die Überlappuntermatrizen $S^{ll'}$. Auf diese Weise ist die gesamte Parametrisierung der Hamilton- und Überlappmatrix auf 20 Funktionen

$$H_{dd\sigma}, H_{dd\pi}, H_{dd\delta}, H_{pd\sigma}, H_{pd\pi}, H_{pp\pi}, H_{pp\sigma}, H_{sd\sigma}, H_{sp\sigma}, H_{ss\sigma} \tag{2.54}$$

$$S_{dd\sigma}, S_{dd\pi}, S_{dd\delta}, S_{pd\sigma}, S_{pd\pi}, S_{pp\pi}, S_{pp\sigma}, S_{sd\sigma}, S_{sp\sigma}, S_{ss\sigma} \tag{2.55}$$

in jeweils einer Variablen reduziert worden.
Diese Näherungen an das verallgemeinerte Eigenwertproblem (2.41), die Gesamtenergie, definiert durch

$$\begin{aligned}
E^{\mathrm{TB}}_{\mathrm{tot}} &= E^{\mathrm{TB}}_{\mathrm{BS}} + V_{\mathrm{rep}} && (2.56)\\
&\quad E^{\mathrm{TB}}_{\mathrm{BS}} = \sum_i 2f(\epsilon_i;T_e)\epsilon_i\\
&\quad \sum_i 2f(\epsilon_i;T_e) = \text{Elektronenzahl } N
\end{aligned}$$

und der daraus folgenden Kraft auf Rumpfionen, Abschnitt 2.2.4, konstituieren die Tight-Binding Näherung, wie sie in dieser Arbeit meist verwendet wird. $E_{\rm BS}^{\rm TB}$ wird interpretiert als die elektronische Bandstruktur und $f(\epsilon_i;T_e)$ bezeichnet die Fermi-Verteilungsfunktion bei der Elektronentemperatur T_e, der Faktor 2 berücksichtigt den Spin. Für Systeme mit einer Bandlücke an der Fermikante kann als Elektronentemperatur $T_e=0$ gewählt werden. Falls aber keine Bandlücke vorhanden ist, so führt diese Wahl zu Problemen in der Kraftberechnung, siehe Abschnitt 2.2.4. Varianten dieses Näherungsverfahrens gibt es zuhauf. Speziell werden etwa in [Mercer, 1996] Kristallfeldbeiträge für Silizium-Kohlenstoff Systeme berücksichtigt und in [Klein *et al.*, 1997] wird die Entwicklungsbasis durch atomar unbesetzte Zustände (d-Orbitale für Silizium-Wasserstoff Systeme) erweitert. Es bleibt die Konstruktion eines in den atomaren Dichten linearen, effektiven Potentials $V_{\rm eff}$, dessen Austausch-Korrelations-Anteil nun natürlich nicht mehr universell sein kann. Eine Methode, die diese Approximation explizit konstruiert, wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

2.2.2 Semiempirische Tight-Binding Parametrisierung

In diesem Abschnitt werde ich kurz darstellen, mit welchen Ansätzen in den Arbeiten von [Seifert *et al.*, 1986],[Blaudeck *et al.*, 1992],[Frauenheim *et al.*, 1995] die Tight-Binding Parametrisierung möglichst auf *ab initio* Basis erhalten wird.
Ausgehend von einem Atom in einem äußeren Potential der Form $V_a(r)\propto r^n$ wird das atomare Potential $V_{atom}(|\vec{r}|)$ mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie in der lokalen Dichteapproximation berechnet. Gelöst wird hierzu das selbstkonsistente Eigenwertproblem der Kohn-Sham Gleichungen für ein Atom. Daraus erhält man das effektive Potential $\hat{V}_{\rm ion}+\hat{V}_a+\hat{V}_H[n_G^{atom}]+\hat{V}_{XC}[n_G^{atom}]$ in der selbstkonsistenten atomaren Dichte n_G^{atom}. In diesem Schritt wird kein Pseudopotential für die Rumpfelektronen verwendet. Die Valenzorbitale aus diesem Schritt bilden dann die Entwicklungsbasis der Tight-Binding Methode. Beschränkt man sich auch für das Atom auf diese minimale Valenzbasis, so müssen die Rumpfelektronen in einem Pseudopotential beschrieben werden; d.h. das selbstkonsistente atomare Potential, ohne das äußere Potential V_a, ist in dieser Valenzbasis gegeben durch

$$V^{atom}=\hat{V}_{\rm ion}+\hat{V}_H[n_G^{atom}]+\hat{V}_{XC}[n_G^{atom}]+V_{\rm Pseudo} \tag{2.57}$$

Das lineare Potential $V_{\rm eff}[n_0;\vec{r}]$ wird dann durch die Linearkombination der Atompotentiale V^{atom} aufgebaut. Das Potential V_a dient in diesem Verfahren nur zur Begrenzung der Reichweite der selbstkonsistenten Dichte n_G^{atom}. Nun werden die Matrixelemente der Entwicklungsbasis nach den Regeln von Abschnitt 2.2.1 als Funktion eines Abstands berechnet und in Tabellen abgelegt.
Im Prinzip wäre auch das Zweiteilchenpotential $V_{ll'}$ mit dieser Methode *ab initio* berechenbar. Da jedoch die Tight-Binding Näherung an das Harris-Foulkes Funktional sehr grob erscheint, wird ein anderer Weg eingeschlagen, um die Grundzustandsenergie möglichst gut zu beschreiben. Ausgehend von Referenzsystemen, etwa Dimeren und kristallinen Festkörpern, die ebenfalls *ab initio* mit der Dichtefunktional-Theorie in der lokalen Dichteapproximation behandelbar sind, werden exakte totale Energieberechnungen bei festgehaltenen Kernkoordinaten durchgeführt. Weiterhin wird für die gleichen Referenzsysteme bei festgehaltenen Rumpfionkoordinaten die elektronische Energie $\epsilon_{\rm BS}=\sum_i 2f(\epsilon_i;T_e)\epsilon_i$ der schon konstruierten Tight-Binding Parametrisierung berechnet. Die Differenz der selbstkonsistenten Energien zu den Tight-Binding Energien liefert dann die Werte des Repulsiven Potentiales $V_{\rm rep}$ als Funktion aller Koordinaten. An diese Datenbank werden

dann die Zweiteilchenpotentiale $V_{ll'}$, wobei $V_{\mathrm{rep}} = \frac{1}{2}\sum_{ll'} V_{ll'}$ gilt, angepaßt. Damit erhält man eine Tight-Binding Parametrisierung, die viele unterschiedliche Situationen (Kluster, Festkörper, Oberflächen,...) mit befriedigender Genauigkeit beschreibt. Die so erhaltenen Parametrisierungen für Silizium-Wasserstoff Systeme, siehe [Frauenheim *et al.*, 1995], sind im Anhang dargestellt; wesentliche Teile der vorliegenden Arbeit basieren auf diesen Parameterisierungen. Ebenfalls in Anhang werden die in Referenz [Frauenheim *et al.*, 1995] angegebenen Ergebnisse von Testrechnungen zu Silizium- und Silizium-Wasserstoff-Systemen vorgestellt.

2.2.3 Empirische Tight-Binding Parametrisierung

In Abschnitt 2.2.1 wurde die Konstruktion der Hamilton- und Überlappmatrix des Tight-Binding Eigenwertproblems auf wenige Funktionen in einer Variablen zurückgeführt. Empirische Tight-Binding Parametrisierungen fitten diese Funktionen an experimentell bekannte oder *ab initio* berechnete Daten. Übliche Datensätze sind etwa Gitterkonstante, Kohesivenergie, Valenzbandstruktur und elastische Konstanten. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit allerdings nicht benutzt. Eine andere Parametrisierung, die sogenannte orthogonale Tight-Binding Parametrisierung, ersetzt die Überlappmatrix S durch die Einheitsmatrix I. Damit spart man erheblich an Rechenzeit, da dann die Lösung des Eigenwertproblems und die Kraftberechnung, siehe Abschnitt 2.2.4, wesentlich weniger arithmetische Operationen benötigt.
In der folgenden Formulierung kann das empirische orthogonale Tight-Binding Verfahren aus dem nichtorthogonalen motiviert werden:

$$\begin{aligned} H - \epsilon_i S &= H - \epsilon_i(S - I) - \epsilon_i I && (2.58)\\ &\approx H - \bar{\epsilon}(S - I) - \epsilon_i I && (2.59)\\ &= H_{emp} - \epsilon_i I. && (2.60) \end{aligned}$$

Die Kopplungssymmetrieen in der Matrix H_{emp} sind dann identisch mit den Kopplungssymmetrieen in H und S; insbesondere entstehen durch diese formale Manipulation keine Kristallfeldbeiträge. In diesen Verfahren muß dann nur noch eine Matrix H_{emp} nach den Regeln von Abschnitt 2.2.1 parametrisiert werden.
Eine solche Parametrisierung wurde von Goodwin, Skinner, Pettifor ([Goodwin *et al.*, 1989]) für Silizium an ein *ab initio* Phasendiagramm und an die experimentelle Bandstruktur von einkristallinem Si in der Diamantphase angepaßt; diese Parametrisierung wird in dieser Arbeit im folgenden noch verwendet. Die Kopplungsmatrixelemente und das repulsive Zweiteilchenpotential sind in Anhang A.1 dargestellt. Silizium Kluster, die nicht zum Fit der Parameter herangezogen wurden, wurden schon in der Originalarbeit ([Goodwin *et al.*, 1989]) mit Hilfe dieser Parametrisierung mit gutem Erfolg simuliert. Allerdings ist es schwierig, empirische Tight-Binding Parametrisierungen für Mischsysteme zu finden; hier zeigen sich die oben besprochenen semiempirischen Verfahren konzeptionell überlegen.

2.2.4 Kräfte in der Tight-Binding Näherung

In der Born-Oppenheimer Näherung wird die Gesamtenergie der Tight-Binding Methode, Gleichung (2.56), als potentielle Energie der Rumpfionen aufgefaßt (siehe etwa [Goodwin *et al.*, 1989],[Laasonen und Nieminen, 1990],[Frauenheim *et al.*, 1995]). Abweichend von

diesem üblichen Verfahren wird in dieser Arbeit eine endliche Elektronentemperatur $T_e \neq 0$ eingeführt, siehe [Klein, 1997].
Die Kräfte $\vec{F}_l$ auf die klassisch behandelten Rumpfionen können nicht durch direkte Differentiation der Eigenwerte bestimmt werden, da diese nicht analytisch vorliegen; mit Hilfe einer Variante des Hellmann-Feynman Theoremes gelingt jedoch die Kraftberechnung:

$$F_l^\alpha = -\frac{\partial}{\partial q_l^\alpha} E_{\mathrm{TB}}^{\mathrm{tot}} \tag{2.61}$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q_l^\alpha}\sum_{l'} V_{l,l'} - \sum_\nu \left(2f(\epsilon_\nu;T_e) + 2\sum_\mu \epsilon_\mu \frac{\partial f(\epsilon_\mu;T_e)}{\partial \epsilon_\nu}\right)\frac{\partial \epsilon_\nu}{\partial q_l^\alpha} \tag{2.62}$$

$$\frac{\partial \epsilon_\nu}{\partial q_l^\alpha} = \sum_{k\kappa}\sum_{k'\lambda} c_{k,\nu}^\kappa c_{k'\nu}^\lambda \left(\frac{\partial H_{\kappa\lambda}^{kk'}}{\partial q_l^\alpha} - \epsilon_\nu \frac{\partial S_{\kappa\lambda}^{kk'}}{\partial q_l^\alpha}\right) = \sum_k \sum_{k'} \left\langle \tilde{\psi}_\nu | \left(\frac{\partial H^{kk'}}{\partial q_l^\alpha} - \epsilon_\nu \frac{\partial S^{kk'}}{\partial q_l^\alpha} | \tilde{\psi}_\nu \right\rangle \tag{2.63}$$

Dieser Ausdruck der Kraft zeigt, daß die Elektronentemperatur $T_e = 0$ der Fermiverteilung, also die Born-Oppenheimer Näherung, aus technischen Gründen nicht zweckmäßig ist. Falls nämlich zwei Eigenwerte an der Fermikante kreuzen wird die Kraft auf die Rumpfionen unstetig, da die Besetzungszahlen dieser Eigenwerte dann springen; solche Unstetigkeiten sind nur mit erheblichem numerischem Aufwand zu bewältigen. Bei endlicher Elektronentemperatur treten solche Unstetigkeiten nicht mehr auf. Die Fermienergie wird selbstkonsistent berechnet, da $\sum_\nu 2f(e_\nu;T_e) = N$ gelten muß. Das Differential $\frac{\partial f(e_\mu;T_e)}{\partial e_\nu}$ wird numerisch berechnet, da Variationen der Eigenwerte e_ν wegen der Selbstkonsistenz in die Berechnung der Fermienergie eingehen.

2.3 Schlußfolgerungen

Die Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichteapproximation ist in vielen Fällen eine exakte Methode zur Berechnung der gesamten Grundzustands-Elektronenenergie. Leider sind jedoch mit den heutigen Computern nur Fragestellungen mit dieser Methode behandelbar, die wenige Elektronen und/oder wenige Berechnungen der Elektronenenergieen erfordern, sodaß man auf Näherungen angewiesen ist. Eine dieser Näherungen, die Tight-Binding Näherung, wurde in diesem Kapitel systematisch aus der Dichtefunktionaltheorie abgeleitet, der Schlüssel dazu war das Harris-Foulkes Funktional.
Die wesentlichen Züge einer Quantentheorie sind in der Tight-Binding Näherung noch enthalten, allerdings ist diese Näherung nur auf Systeme anwendbar in denen die Bindungsladungen zwischen zwei Atomen lokalisiert sind. Delokalisierte Bindungen und ionische Bindungen werden in dieser Näherung schlecht beschrieben. Falls die Tight-Binding Methode aber eine gute Näherung darstellt können effizient die Kräfte auf die Rumpfionen von Atomen berechnet werden; hier wurde im Rhamen dieser Arbeit die Born-Oppenheimer Näherung (Elektronentemperatur 0 K) auf endliche Elektronentemperaturen erweitert. Die Kombination der Tight-Binding Elektronenenergie-Berechnung mit der Molekulardynamik für große Systeme auf langen Zeitskalen wird möglich.
In den folgenden Kapiteln werde ich über Ergebnisse berichten, die mit Hilfe der Tight-Binding Methode im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden.

Kapitel 3

Dynamische Gleichungen und numerische Verfahren

Temperatur- und Druckkontrolle sind wichtige Bestandteile in Molekulardynamischen Simulationen. Makroskopische temperatur- und druckinduzierte Effekte spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Physik, sodaß es wünschenswert erscheint, mikroskopische Ursachen makroskopischer Effekte, bei definierten Temperatur- und Druck-Bedingungen, etwa aus Molekulardynamischen Untersuchungen zu gewinnen. Aus diesen Gründen gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der Erweiterung der Hamiltonschen Dynamik auf isotherme und/oder isobare Dynamik beschäftigen; eine Übersicht dieser Methoden ist etwa in [Nosé, 1984],[Allen und Tildesley, 1987] und [Haberlandt *et al.*, 1994] zu finden. All diesen Methoden ist gemeinsam, daß sie versuchen, die zeitlichen Mittelwerte der instantanen Temperatur oder des instantanen Drucks, wie sie aus dem Gleichverteilungssatz folgen ([Allen und Tildesley, 1987]), bei von außen vorgegebenen Werten zu fixieren.
Allerdings ist in vielen Fällen unklar, ob diese Methoden auch die entsprechenden Verteilungsfunktionen der statistischen Mechanik korrekt abtasten. Von allen vorgeschlagenen Methoden, konstant Druck Simulationen durchzuführen, sind Methoden vom Anderson Typ [Andersen, 1980; Parrinello und Rahman, 1980] die einzigen, die korrekt die statistische Verteilungsfunktion der Enthalpie abtasten. Im Falle der Temperaturkontrolle sind Methoden vom Nosé Typ ([Nosé, 1984]), in denen die physikalische Zeit durch eine virtuelle ersetzt werden muß, in der Lage, die Verteilungsfunktion der freien Energie abzutasten. Ausgehend von wenigen Simulationen, bei vorgegebenen Temperaturen, kann im Falle der Typ Nosé Methoden sogar die volle Kurve der freien Energie als Funktion *aller* Temperaturen extrapoliert werden, siehe [Brańka und Parrinello, 1986]. Ein Nachteil dieser Methode ist aber, daß in einer Kombination von Druckkontrolle nach Anderson mit einer Temperaturkontrolle nach Nosé, die dann die Verteilungsfunktion der freien Enthalpie abtasten soll, der externe Druck auf eine virtuelle Zeit reagiert. Konsequenterweise ist dann der zeitliche Mittelwert des instantanen Druckes in physikalischer Zeit nicht identisch mit dem äußeren Druck; dieser Umstand ist zumindest unanschaulich.
Glücklicherweise fand Hoover ([Hoover, 1985]) eine Umformulierung der Nosé Methodik in physikalischer Zeit, die die Verteilungsfunktion der freien Energie abtastet. In Kombination mit Typ Anderson konstant Druck Verfahren tasten solche Verfahren die Verteilungsfunktion der freien Enthalpie ab, ohne eine virtuelle Zeit benutzen zu müssen. Allerdings treten hier Probleme mit Integrationsverfahren in diskreter Zeit auf. Toxvaerd hat gezeigt, daß einige Integrationsverfahren in diskreter Zeit für Temperaturkontrollen nach Hoover zu Instabilitäten führen können, die die Ergebnisse einer Simulation fragwürdig

erscheinen lassen, siehe [Toxvaerd, 1991].
Basierend auf diesen Erkenntnissen aus der Literatur ist es jetzt mein Anliegen, neue dynamische Gleichungen zur Temperaturkontrolle in die Molekulardynamik einzuführen, die die Vorteile der Nosé- und Hoover-Verfahren verbinden. Es stellt sich dabei heraus, daß in dieser Dynamik sogar die freie Enthalpie als Funktion der Temperatur aus wenigen Simulationen heraus extrapoliert werden kann. Mein zweites Anliegen ist die Konstruktion von dynamischen Gleichungen, die in einem Teil des Koordinatenraumes durch die Hamiltonschen Gleichungen gegeben sind und in dessen Komplement ein externes Wärmebad an das Simulationsvolumen angekoppelt wird. Sogar diese Dynamik tastet die Verteilungsfunktion der freien Energie korrekt ab, sodaß die Bezeichnung *Hamiltonsche Dynamik in Helmholz Randbedingungen* gerechtfertigt ist. Diese Dynamik wird in späteren Kapiteln noch eine große Rolle spielen. Das dritte Anliegen dieses Kapitels ist die Konstruktion von numerischen Integrationsverfahren in diskreter Zeit, basierend auf einer Verallgemeinerung des Liouville Theorems. In einem gewissen Sinn kann ich zeigen, daß diese Verfahren eindeutig sind; zumindest falls die Forderung, daß Symmetrieen der dynamischen Gleichungen auch vom numerischen Verfahren respektiert werden müssen, gestellt wird.
Weiterhin wird in diesem Kapitel erstmals ein Drucktensor für Tight-Binding Modelle konstruiert, siehe [Klein und Urbassek, 1997].

3.1 Dynamische Gleichungen

In diesem Abschnitt werden neue dynamische Gleichungen für isotherme Molekulardynamik von N Teilchen vorgestellt. Diese dynamischen Gleichungen werden dann mit einer Druckkontrolle vom Anderson Typ kombiniert, um isotherme-isobare Molekulardynamik zu erhalten. Interne Kräfte F_i^α werden allgemein aus Potentialen Φ abgeleitet, $F_i^\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i^\alpha}$, mit $\alpha = 1, 2, 3$ und $i = 1, .., N$. q_i^α bezeichnet die Koordinaten der Teilchen deren Massen m aus Notationsgründen als identisch vorausgesetzt werden. Die Verallgemeinerung auf Teilchen mit unterschiedlichen Massen liegt auf der Hand. Wie üblich werden Zeitableitungen durch einen Punkt gekennzeichnet.
Die neuen Gleichungen der isothermen Molekulardynamik sind:

$$\dot{q}_i^\alpha = \frac{p_i^\alpha}{m} \tag{3.1}$$

$$\dot{p}_i^\alpha = F_i^\alpha - \frac{\xi^\alpha}{N} p_i^\alpha \tag{3.2}$$

$$\dot{\xi}^\alpha = \frac{1}{QN} \sum_i \left(\frac{(p_i^\alpha)^2}{m} - kT\right) \tag{3.3}$$

$$\dot{\eta} = \eta \sum_\alpha \xi^\alpha. \tag{3.4}$$

p_i^α bezeichnet die Impulse der Teilchen. ξ^α ist ein Reibungskoeffizient in einer kartesischen Richtung, dessen Dynamik bestimmt ist durch die Differenz zwischen momentaner Temperatur und externer Temperatur T, k bezeichnet die Boltzmann Konstante und Q ist die Trägheit des Thermostaten.
Gleichungen (3.1)-(3.3) sind äquivalent zur Hooverschen Methode der Temperaturkontrolle, siehe [Hoover, 1985]. Die Variable η, die nicht in der Dynamik der anderen Variablen benötigt wird, erlaubt die Konstruktion einer erhaltenen Energiefunktion, die sehr ähnlich

wie die Hamiltonfunktion von Nośe aussieht (siehe [Nosé, 1984; Posch *et al.*, 1986]) :

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{NVT}} &= \sum_{i,\alpha} \frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} + \Phi + \frac{Q\sum(\xi^\alpha)^2}{2} + kT \cdot \ln \eta \\ &= H_{\mathrm{NVE}} + \frac{Q\sum(\xi^\alpha)^2}{2} + kT \cdot \ln \eta. \end{aligned} \tag{3.5}$$

Eine einfache Rechnung zeigt:

$$\dot{H}_{\mathrm{NVT}} = 0, \tag{3.6}$$

und der Fluß im Phasenraum ist divergenzfrei

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_{\mathrm{NVT}}} \dot{\Gamma}_{\mathrm{NVT}} = 0, \Gamma_{\mathrm{NVT}} = (p_i^\alpha, q_i^\alpha, \xi^\alpha, \eta). \tag{3.7}$$

Die Erhaltungsgröße wurde schon in [Posch *et al.*, 1986] für das Hoover Verfahren angegeben; da dort aber die Variable η nicht definiert ist, wurde die Energiefunktion *explizit* von der Zeit abhängig. Weiterhin ist im Hoover Verfahren der Phasenraumfluß nicht divergenzfrei. Diese, auf den ersten Blick, subtilen Unterschiede haben weitreichende Konsequenzen; so basiert der Zusammenhang dieser Dynamik mit der statistischen Mechanik, Abschnitt 3.2, auf dem Erhaltungssatz (3.6) *ohne* explizite Zeitabhängigkeit und auf Divergenzfreiheit des Phasenraumflusses. Ferner ist die in dieser Arbeit gefundene Konstruktion von numerischen Algorithmen, siehe Abschnitt 3.5, nur für divergenzfreie Phasenraumflüsse gültig.
Die dynamischen Gleichungen für isobare Molekulardynamik sind vom Anderson Typ, siehe [Andersen, 1980]:

$$\dot{q}_i^\alpha = \frac{p_i^\alpha}{m} + \frac{\pi^\alpha}{l^\alpha} q_i^\alpha \tag{3.8}$$

$$\dot{p}_i^\alpha = F_i^\alpha - \frac{\pi^\alpha}{l^\alpha} p_i^\alpha \tag{3.9}$$

$$\dot{l}^\alpha = \pi^\alpha \tag{3.10}$$

$$\dot{\pi}^\alpha = \frac{1}{\gamma l^\alpha} \left(\sum_i \left(\frac{(p_i^\alpha)^2}{m} + q_i^\alpha F_i^\alpha \right) - l^\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial l^\alpha} - P \cdot 8 l^1 l^2 l^3 \right) \tag{3.11}$$

mit Anfangsbedingungen $q_i^\alpha \in [-l^\alpha, l^\alpha]$. π^α kann dann als Geschwindigkeit einer Wand mit Masse γ interpretiert werden, deren Änderung von der Differenz zwischen momentanem Druckes und externem Druck P gegeben ist. Die Expansion (Kompression) der Koordinaten ist gekoppelt mit einer Abkühlung (Erwärmung) des Systems. $l^\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial l^\alpha}$ koppelt an mögliche periodische Randbedingungen, da Differenzen von Koordinaten modulo der Boxgröße zu nehmen sind und $8 l^1 l^2 l^3$ ist das Volumen des Systems im Koordinatenraum. Die Energiefunktion

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{NPH}} &= \sum_{i,\alpha} \frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} + \Phi + \frac{\gamma \sum(\pi^\alpha)^2}{2} + P \cdot 8 l^1 l^2 l^3 \\ &= H_{\mathrm{NVE}} + \frac{\gamma \sum(\pi^\alpha)^2}{2} + P \cdot 8 l^1 l^2 l^3 \end{aligned} \tag{3.12}$$

ist unter dieser Dynamik zeitlich konstant,

$$\dot{H}_{\mathrm{NPH}} = 0, \tag{3.13}$$

und der Fluß im Phasenraum ist divergenzfrei

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_{\mathrm{NPH}}} \dot{\Gamma}_{\mathrm{NPH}} = 0, \Gamma_{\mathrm{NPH}} = (p_i^\alpha, q_i^\alpha, \pi^\alpha, l^\alpha). \tag{3.14}$$

Die Kombination von Temperatur- und Druckkontrolle führt zu isothermer-isobarer Molekulardynamik:

$$\begin{aligned}
\dot{q}_i^\alpha &= \frac{p_i^\alpha}{m} + \frac{\pi^\alpha}{l^\alpha} q_i^\alpha &(3.15)\\
\dot{p}_i^\alpha &= F_i^\alpha - \frac{\xi^\alpha}{N} p_i^\alpha - \frac{\pi^\alpha}{l^\alpha} p_i^\alpha &(3.16)\\
\dot{\xi}^\alpha &= \frac{1}{QN} \sum_i \left(\frac{(p_i^\alpha)^2}{m} - kT\right) &(3.17)\\
\dot{\eta} &= \eta \sum_\alpha \xi^\alpha &(3.18)\\
\dot{l}^\alpha &= \pi^\alpha &(3.19)\\
\dot{\pi}^\alpha &= \frac{1}{\gamma l^\alpha} \left(\sum_i \left(\frac{(p_i^\alpha)^2}{m} + q_i^\alpha F_i^\alpha\right) - l^\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial l^\alpha} - P \cdot 8 l^1 l^2 l^3 \right). &(3.20)
\end{aligned}$$

Hier ist die Energiefunktion

$$\begin{aligned}
H_{\mathrm{NPT}} &= \sum_{i,\alpha} \frac{(p_i^\alpha)^2}{2m} + \Phi + \frac{Q \sum (\xi^\alpha)^2}{2} + kT \cdot \ln \eta + \frac{\gamma \sum (\pi^\alpha)^2}{2} + P \cdot 8 l^1 l^2 l^3 \\
&= H_{\mathrm{NVE}} + \frac{Q \sum (\xi^\alpha)^2}{2} + kT \cdot \ln \eta + \frac{\gamma \sum (\pi^\alpha)^2}{2} + P \cdot 8 l^1 l^2 l^3 &(3.21)
\end{aligned}$$

zeitlich konstant

$$\dot{H}_{\mathrm{NPT}} = 0, \tag{3.22}$$

und der Phasenraumfluß in diesem Phasenraum ist divergenzfrei

$$\frac{\partial}{\partial \Gamma_{\mathrm{NPT}}} \dot{\Gamma}_{\mathrm{NPT}} = 0, \Gamma_{\mathrm{NPT}} = (p_i^\alpha, q_i^\alpha, \xi^\alpha, \eta, \pi^\alpha, l^\alpha). \tag{3.23}$$

Falls in den drei kartesischen Richtungen eine homogene Volumenskalierung gewünscht wird, so kann die Variable $\tilde{\pi}, \dot{\tilde{\pi}} = \dot{\pi}^1 + \dot{\pi}^2 + \dot{\pi}^3$ statt der drei Variablen π^α benutzt werden; konsequenterweise ist dann auch in den Erhaltungsgrößen (3.12) und (3.21) der Term $\frac{\gamma \sum (\pi^\alpha)^2}{2}$ durch $\frac{\gamma \tilde{\pi}^2}{2}$ zu ersetzen. Solche Verfahren werde ich in der flüssigen- und gasförmigen Phase einsetzen, da ansonsten ein periodisches Simulationsvolumen unter Umständen stark deformiert werden kann. Ein homogenes Temperaturbad kann ganz analog definiert werden, wird aber in dieser Arbeit nicht benutzt.

Alle dynamischen Gleichungen, die oben präsentiert wurden, sind Bewegungsumkehr-Invariant in dem Sinne, daß die Transformation

$$\begin{aligned}
t &\longrightarrow -t \\
q_i^\alpha &\longrightarrow q_i^\alpha \\
p_i^\alpha &\longrightarrow -p_i^\alpha \\
\eta &\longrightarrow \eta \\
\xi^\alpha &\longrightarrow -\xi^\alpha \\
l^\alpha &\longrightarrow l^\alpha \\
\pi^\alpha &\longrightarrow -\pi^\alpha &(3.24)
\end{aligned}$$

die dynamischen Gleichungen forminvariant läßt.

3.2 Statistische Interpretation des Gleichgewichts

Da die neuen dynamischen Gleichungen erhaltene Energiefunktionen besitzen, die nicht explizit von der Zeit abhängen, kann das Gleichgewichtsverhalten eines Ensembles, definiert auf dem entsprechenden Phasenraum, mit Standardmethoden (siehe etwa [Huang, 1987]) charakterisiert werden. Zunächst wird angenommen, daß die Dynamik ergodisch ist. Sei nun H irgendeine der erhaltenen Energiefunktionen, $H(\Gamma(t)) = E$, Γ ein Punkt im entsprechenden Phasenraum, dann wird die Zustandssumme Z_H und die statistische Gleichgewichts-Verteilungsfunktion ρ_H definiert durch

$$\begin{aligned} \rho_H &= \delta(H(\Gamma) - E) = \frac{\partial}{\partial E}\Theta(E - H(\Gamma)) && (3.25)\\ Z_H &= \int d\Gamma \delta(H(\Gamma) - E) = \frac{\partial}{\partial E}\int_{H\leq E} d\Gamma; && (3.26)\end{aligned}$$

Erwartungswerte von Observablen $O(\Gamma)$ werden nach der Vorschrift

$$\begin{aligned} \langle O\rangle_H &= \frac{1}{Z_H}\int d\Gamma \delta(H(\Gamma) - E) O(\Gamma)\\ &= \frac{\partial}{\partial E}\int_{H\leq E} d\Gamma O(\Gamma)\\ &= \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau O(\Gamma(t))dt && (3.27)\end{aligned}$$

berechnet.

In einer solchen Situation ist der übliche Beweis des Gleichverteilungssatzes, siehe [Huang, 1987], gültig und damit

$$\left\langle \Gamma_i \frac{\partial H}{\partial \Gamma_j}\right\rangle_H = \delta_{ij} kT. \qquad (3.28)$$

Die kinetische Energie ist daher ein Maß für die Temperatur, wie üblich. Um (3.28) abzuleiten ist zwingend $\frac{\partial}{\partial\Gamma}\cdot F$ notwendig; diese Eigenschaft hat weder das Hooversche- noch das Noséсche Verfahren in physikalischer Zeit.

Falls konstanter Druck vorgegeben wird, sodaß $H = H_{\mathrm{NPH}}$ oder $H = H_{\mathrm{NPT}}$ zu nehmen ist, liefert eine einfache Anwendung des Gleichverteilungssatzes:

$$0 = \left\langle \sum_i (p_i^\alpha \frac{\partial H}{\partial p_i^\alpha} - q_i^\alpha \frac{\partial H}{\partial q_i^\alpha}) - l^\alpha \frac{\partial H}{\partial l^\alpha} + \pi^\alpha \frac{\partial H}{\partial \pi^\alpha}\right\rangle_H \qquad (3.29)$$

und damit

$$P\langle V\rangle_H = \left\langle \gamma(\pi^\alpha)^2\right\rangle_H + \left\langle \sum_i (\frac{(p_i^\alpha)^2}{m} + q_i^\alpha F_i^\alpha) - l^\alpha\frac{\partial\Phi}{\partial l^\alpha}\right\rangle_H. \qquad (3.30)$$

Der externe Druck P ist also gegeben, bis auf die kinetische Energie der Wand (Ordnung $o(kT/V)$), durch den Mittelwert des instantanen Druckes, wie er im mikrokanonischen Fall gilt (siehe [Allen und Tildesley, 1987]). Falls bei konstantem Volumen gearbeitet wird dient die rechte Seite von Gleichung (3.30), dividiert durch das Volumen, als Definition des mittleren Druckes $\langle P\rangle$.

Nun betrachte ich die isotherme Molekulardynamik, d.h. $H = H_{\mathrm{NVT}}$. Falls eine Observable $O(\Gamma)$ nicht von den Badvariablen η, ξ^α abhängt, so können diese Variablen bei der Bildung des Erwartungswertes von O direkt ausintegriert werden:

$$\langle O(p_i^\alpha, q_i^\alpha)\rangle_{H_{\mathrm{NVT}}} = \frac{\int dpdqd\eta d\xi O(p_i^\alpha, q_i^\alpha)\delta(H_{\mathrm{NVT}} - E)}{\int dpdqd\eta d\xi \delta(H_{\mathrm{NVT}} - E)}, \qquad (3.31)$$

Der Zähler kann wie folgt berechnet werden:

$$
\begin{aligned}
\int & dpdqd\eta d\xi O(p_i^\alpha, q_i^\alpha)\delta(H_{\mathrm{NVE}} + \tfrac{Q\sum(\xi^\alpha)^2}{2} + kT \cdot \ln(\eta) - E) && (3.32)\\
= & \int dpdqd\xi O(p_i^\alpha, q_i^\alpha)\exp(-\tfrac{H_{\mathrm{NVE}} + \frac{Q\sum(\xi^\alpha)^2}{2} - E}{kT}) && (3.33)\\
= & \tfrac{e^{E/kT}}{(2\pi kT/Q)^{3/2}} \int dpdqO(p_i^\alpha, q_i^\alpha)\exp(-\tfrac{H_{\mathrm{NVE}}}{kT}), && (3.34)
\end{aligned}
$$

wobei zuerst eine Standardeigenschaft der δ Funktion

$$
\delta(f(x)) = \sum_{x_i, f(x_i)=0} \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|} \qquad (3.35)
$$

benutzt wurde, dann können die Gaußschen ξ Integrale durchgeführt werden. Mit dem gleichen Schema läßt sich der Nenner behandeln; es folgt

$$
\begin{aligned}
\langle O(p_i^\alpha, q_i^\alpha)\rangle_{H_{\mathrm{NVT}}} &= \frac{1}{Z_{\mathrm{eff}}}\int dpdqO(p_i^\alpha, q_i^\alpha)\rho_{\mathrm{eff}} && (3.36)\\
Z_{\mathrm{eff}} &= \int dpdq\rho_{\mathrm{eff}} && (3.37)\\
\rho_{\mathrm{eff}} &= \exp(-\frac{H_{\mathrm{NVE}}}{kT}). && (3.38)
\end{aligned}
$$

Im Falle der isothermen-isobaren Molekulardynamik, definiert durch $H = H_{\mathrm{NPT}}$, und Observablen $O(p_i^\alpha, q_i^\alpha, l^\alpha)$ folgt mit analoger Argumentation

$$
\begin{aligned}
\langle O(p_i^\alpha, q_i^\alpha, l^\alpha)\rangle_{H_{\mathrm{NPT}}} &= \frac{1}{Z_{\mathrm{eff}}}\int dpdqdlO(p_i^\alpha, q_i^\alpha, l^\alpha)\rho_{\mathrm{eff}} && (3.39)\\
Z_{\mathrm{eff}} &= \int dpdqdl\rho_{\mathrm{eff}} && (3.40)\\
\rho_{\mathrm{eff}} &= \exp(-\frac{H_{\mathrm{NVE}} + P \cdot 8l^1l^2l^3}{kT}). && (3.41)
\end{aligned}
$$

Dies beweist, daß die Konstant-Temperatur Methode, wie ich sie hier vorgestellt habe, die kanonische Verteilungsfunktion (die Verteilungsfunktion der freien Energie) und die Verteilungsfunktion der freien Enthalpie korrekt abtastet, denn Erwartungswerte von inneren Observablen werden nach ihren entsprechenden Definitionen der statistischen Mechanik gebildet. Diese Eigenschaften müssen im Hooverschen Verfahren der Temperaturkontrolle *postuliert* werden, siehe [Hoover, 1985].

Extrapolationsformeln für die freie Energie und die freie Enthalpie als Funktion der Temperatur können dann wie im Falle der Nośeschen Methode der Temperaturkontrolle abgeleitet werden (siehe Referenz [Brańka und Parrinello, 1986]). Diese Formeln sind mit dem Erwartungswert von η^x, x eine reelle Zahl, verknüpft. Da die Variable η in der Hooverschen Formulierung gar nicht auftaucht, sind diese Formeln dort natürlich auch nicht zu erhalten. Zunächst betrachte ich das kanonische Ensemble definiert durch H_{NVT}. Dann gilt

$$
\begin{aligned}
\langle \eta^x\rangle_{H_{\mathrm{NVT}}} &= \frac{\int dpdqd\xi d\eta\delta(H_{\mathrm{NVT}} - E)\eta^x}{\int dpdqd\xi d\eta\delta(H_{\mathrm{NVT}} - E)} && (3.42)\\
&= \frac{e^{\frac{(x+1)E}{kT}}\left(\frac{2\pi kT}{Q(x+1)}\right)^{3/2}\int dpdq\exp(-\frac{(x+1)H_{\mathrm{NVE}}}{kT})}{e^{\frac{E}{kT}}\left(\frac{2\pi kT}{Q}\right)^{3/2}\int dpdq\exp(-\frac{H_{\mathrm{NVE}}}{kT})}. && (3.43)
\end{aligned}
$$

Mit der Definition der freien Energie

$$A(V,T) = -kT \cdot \ln \int dpdq \exp(-\frac{H_{\mathrm{NVE}}}{kT}) = -kT \cdot \ln \int dpdq \rho_{\mathrm{eff}} \tag{3.44}$$

folgt

$$\frac{A(V,T)}{kT} - \frac{A(V,\tilde{T})}{k\tilde{T}} = \ln(\langle \eta^x \rangle_{H_{\mathrm{NVT}}}) + \frac{3}{2}\ln(\frac{T}{\tilde{T}}) + E(\frac{1}{kT} - \frac{1}{k\tilde{T}}). \tag{3.45}$$

mit $\tilde{T} = T/(x+1)$. Damit kann durch nachträgliche Bestimmung des Erwartungswertes von η^x die freie Energie, die in einer Simulation bei festgehaltener Temperatur T bestimmt wurde, zu Temperaturen $\tilde{T}$ hin extrapoliert werden. Mit der Definition der freien Enthalpie

$$G(P,T) = -kT \cdot \ln \int dpdqdl \exp(-\frac{H_{\mathrm{NVE}} + PV}{kT}) = -kT \cdot \ln \int dpdqdl \rho_{\mathrm{eff}} \tag{3.46}$$

folgt analog die Extrapolationsformel

$$\frac{G(P,T)}{kT} - \frac{G(P,\tilde{T})}{k\tilde{T}} = \ln(\langle \eta^x \rangle_{H_{\mathrm{NPT}}}) + \frac{6}{2}\ln(\frac{T}{\tilde{T}}) + E(\frac{1}{kT} - \frac{1}{k\tilde{T}}). \tag{3.47}$$

Die Terme proportional zu $\ln(\frac{T}{\tilde{T}})$ stammen in den Extrapolationsformeln von Gausschen Integrationen; falls also homogene Kopplungen an Druck- oder Temperatur-Bäder vorgenommen werden, so sind diese Terme kleiner.

3.3 Hamiltonsche Dynamik in Helmholtz Randbedingungen

In der Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik ist es manchmal notwendig Randbedingungen zu formulieren, um den Einfluß der Umgebung von Atomen zu simulieren, die nicht explizit modelliert werden. In diesem Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, die ein Temperaturbad nur am Rand eines Simulationsvolumens ankoppelt; im übrigen Gebiet gelten die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen. Es stellt sich heraus, daß sogar diese Dynamik korrekt die Verteilungsfunktion der freien Energie abtastet.
Ich definiere zunächst eine Familie von Funktionen $b(q), b^n(q)$ mit $n = 1,..,M$ im Koordinatenraum wie folgt:

1. b ist am Rand des Simulationsvolumens lokalisiert.
2. $b^n(q) = b(q + 2l\frac{n-1}{M})$, $n = 1,..,M$.
3. $\sum\limits_{n=1}^{M} b^n(q) = const.$

Dann gilt

$$\begin{aligned} kT &= \left\langle p_i^\alpha \frac{\partial H_{\mathrm{NVT}}}{\partial p_i^\alpha} \right\rangle_{H_{\mathrm{NVT}}} &(3.48)\\ &= \frac{1}{const} \sum_{n=1}^{M} \left\langle b^n(q_i^\alpha) p_i^\alpha \frac{\partial H_{\mathrm{NVT}}}{\partial p_i^\alpha} \right\rangle_{H_{\mathrm{NVT}}} &(3.49)\\ &= \frac{M}{const} \cdot \left\langle b(q_i^\alpha) p_i^\alpha \frac{\partial H_{\mathrm{NVT}}}{\partial p_i^\alpha} \right\rangle_{H_{\mathrm{NVT}}}, &(3.50) \end{aligned}$$

wobei der letzte Schritt aus der Translationsinvarianz der Gleichgewichts- Verteilungsfunktion folgt. Dies suggeriert, daß auch die Kopplung eines Temperaturbades auf den Rand beschränkt werden kann; die dynamischen Gleichungen, die dies leisten sind

$$\dot{q}_i^\alpha = \frac{p_i^\alpha}{m} \tag{3.51}$$

$$\dot{p}_i^\alpha = F_i^\alpha - \frac{\xi^\alpha}{N} b(q_i^\alpha) p_i^\alpha \tag{3.52}$$

$$\dot{\xi}^\alpha = \frac{1}{QN} \sum_i \left(\frac{(p_i^\alpha)^2}{m} - kT\right) b(q_i^\alpha) \tag{3.53}$$

$$\dot{\eta} = \eta \sum_\alpha \xi^\alpha \sum_i \frac{b(q_i^\alpha)}{N}. \tag{3.54}$$

Auch unter dieser Dynamik ist der Fluß im Phasenraum divergenzfrei und die Energiefunktion H_{NVT}, Gleichung (3.5), ist zeitlich konstant. Da die Resultate von Abschnitt 3.2 aber unabhängig von der Dynamik sind, bis auf die Punkte Divergenzfreiheit und Existenz einer Erhaltungsgröße, tastet auch diese Dynamik die Verteilungsfunktion der freien Energie korrekt ab. Sogar die Extrapolationsformel der freien Energie, Gleichung (3.45), bleibt gültig.
Implementiert ist diese Dynamik mit Hilfe der Randfunktion

$$b(q) = 2 \cdot \Theta(q^2 - (sl)^2) \cdot \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{l - |q|}{(1-s)l}\right), \tag{3.55}$$

sodaß b eine stetige Ableitung besitzt. Ich nenne $s \in (0,1)$ im folgenden den Hamiltonschen Parameter, denn s ist im wesentlichen der Bruchteil der Impulsfreiheitsgrade, die *nicht* an das Temperaturbad ankoppeln.

3.4 Molekulardynamik im Nichtgleichgewicht, Observable und das Liouville Theorem

In diesem Abschnitt werde ich zunächst die Observablentheorie für beliebige Verteilungsfunktionen auf einem Phasenraum Ω nach Referenz [Holian und Evans, 1985] präsentieren. Daraus folgere ich dann weitere Eigenschaften für dynamische Systeme.
Einen allgemeinen Punkt im Phasenraum bezeichne ich hier mit $\Gamma \in \Omega$. Ein dynamisches System ist dann definiert durch

$$\dot{\Gamma} = F(\Gamma), \tag{3.56}$$

wobei F ein beliebiges Vektorfeld auf Ω bezeichnet. Eine Verteilungsfunktion auf dem Phasenraum wird mit ρ bezeichnet. Die einzige Möglichkeit, wie sich die Anzahl von Punkten eines Ensembles in einem Volumen $v \subset \Omega$ ändern kann, ist dann durch Eintritt oder Austritt dieser Punkte aus v gegeben:

$$\frac{d}{dt} \int_v \rho(\Gamma, t) d\Gamma = \int_v \frac{\partial}{\partial t} \rho(\Gamma, t) d\Gamma = - \int_{\partial v} dS \cdot F\rho. \tag{3.57}$$

dS ist das übliche Oberflächenelement auf dem Rand ∂v des Volumens v. Das Oberflächenintegral kann dann in ein Volumenintegral umgeschrieben werden mit Hilfe des Theorems von Gauß, und da v beliebig vorausgesetzt ist, folgt das verallgemeinerte Liouville Theorem:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -\frac{\partial}{\partial \Gamma}\cdot(F\rho) = (-F\cdot\frac{\partial}{\partial \Gamma} - \frac{\partial}{\partial \Gamma}\cdot F)\rho = -(L+\Lambda)\rho. \tag{3.58}$$

Nach [Holian und Evans, 1985] nennt man L den Liouville Operator und Λ den Phasenraum-Kontraktionsfaktor. Eine formale Lösung des Liouville Theorems ist gegeben durch

$$\rho(\Gamma,t) = \exp(-t(L+\Lambda))\rho(\Gamma,0) = U^*(t)\rho(\Gamma,0). \tag{3.59}$$

Falls F explizit von der Zeit abhängt, so bezeichnet ' exp ' zeitgeordnete Exponentialfunktion; dieser allgemeine Fall wird hier aber nicht erörtert. Die Dynamik einer Observablen $O(\Gamma)$ folgt dann aus

$$\langle O(t)\rangle_\rho = \int O(\Gamma)\rho(\Gamma,t)d\Gamma \tag{3.60}$$

$$= \int O(\Gamma)[U^*(t)\rho(\Gamma,0)]d\Gamma. \tag{3.61}$$

Dieser Ausdruck heißt das Schrödinger Bild, da die Zustandsvariable ρ dynamisch ist. In der Reihendarstellung der Exponentialfunktion und mit partieller Integration kann das Schrödinger Bild umgeschrieben werden in

$$\langle O(t)\rangle_\rho = \int [U(t)O(\Gamma)]\rho(\Gamma,0)d\Gamma \tag{3.62}$$

$$U(t) = \exp(tL). \tag{3.63}$$

Dieser Ausdruck wird als Heisenberg Bild bezeichnet, da hier die Observable selbst dynamisch ist. Konsequenterweise nenne ich $U(t)$ den Propagator.
Als Konsequenz dieser allgemeinen Theorie kann ich nun weitere Folgerungen anstellen: Angenommen, ein dynamisches System hat eine Gleichgewichtsverteilung :

$$\frac{\partial \rho^{equ}}{\partial t} = 0. \tag{3.64}$$

Weiter sei angenommen, daß F divergenzfrei ist ($\Lambda = 0$); äquivalent dazu ist die Annahme, daß L antihermitsch ist, wie mit partieller Integration sofort folgt. Dann ist $U^*(t)$ unitär, da $U^*(t)$ das Exponential eines antihermitschen Operators ist, und $U(t)$ ist der zu $U^*(t)$ adjungierte, unitäre Operator. Unter diesen Voraussetzungen gilt ein Wiederkehrsatz (siehe etwa [Halmos, 1956]) und die Funktion

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \rho(\Gamma,t')dt' \tag{3.65}$$

ist invariant unter $U^*(t)$. Unter der Ergodenhypothese ist dies äquivalent zu der Aussage, daß die obige Grenzfunktion konstant und damit proportional zur Gleichgewichts-Verteilungsfunktion ist, siehe [Halmos, 1956]. Dies wiederum impliziert, daß eine Simulation, die zu Beginn nicht im Gleichgewicht ist, das Gleichgewicht im Laufe der Zeit aber *in jedem Fall* erreicht.
Falls F eine positive (negative) Divergenz aufweist, $\Lambda > 0 (\Lambda < 0)$, dann hat U^* einen exponentiell abfallenden (ansteigenden) Anteil, sodaß die obige Grenzfunktion entweder nicht existiert oder identisch 0 ist; Falls das Vorzeichen von Λ indefinit ist, so ist es zumindest schwer einzusehen, warum die obige Grenzfunktion existieren sollte. Als Folge ist in diesen Fällen das Gleichgewicht gar nicht definierbar sodaß es zumindest bequem ist, mit dynamischen Gleichungen mit $\Lambda = 0$ zu arbeiten.

3.5 Konstruktion von Integrations-Algorithmen in diskreter Zeit

3.5.1 Eine generelle Methode

Alle dynamischen Gleichungen, die in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurden, haben die Eigenschaft $\Lambda = 0$. Deshalb betrachte ich zunächst allgemein dynamische Gleichungen, deren definierendes Vektorfeld $F(\Gamma)$ divergenzfrei ist, $\Lambda = \frac{\partial}{\partial\Gamma} \cdot F = 0$. Das verallgemeinerte Liouville Theorem definiert dann den Propagator $U(t)$, der Phasenraumfunktionen (Observable) in der Zeit propagiert. Leider ist aber $U(t)$ nicht direkt interpretierbar als ein Update eines Zustandsvektors Γ in diskreter Zeit, falls in F die dynamischen Variablen nichtlinear miteinander gekoppelt; eine Approximation ist notwendig. Von dieser Approximation fordere ich:

(F1) Unitarität und Zeitumkehrinvarianz, denn die dynamischen Gleichungen aus Abschnitt 3.1 sind ebenfalls zeitumkehrinvariant.

(F2) Die Ordnung im Zeitschritt des Fehlers der Approximation muß kontrollierbar sein.

Für Hamiltonsche Dynamik im mikrokanonischen Ensemble sind in den Referenzen [Sexton und Weingarten, 1992] und [Creutz und Gocksch, 1989] schon entsprechende Verfahren abgeleitet, die diese Forderungen erfüllen; allerdings unter Benutzung der Poisson Algebra. Diese Ableitung wird hier verallgemeinert auf dynamische Gleichungen in anderen Ensembles, in denen eine Observablen-Algera nicht einmal definiert werden muß.
Im folgenden sei mit $L = F \cdot \frac{\partial}{\partial\Gamma}$ der Liouville Operator und mit Δ sei ein endlicher Zeitschritt bezeichnet. Nun definiere ich antihermitsche Operatoren L_i mit der Eigenschaft

$$2\sum_{i=0}^{n} L_i = L. \tag{3.66}$$

Dann kann der exakte Propagator wie folgt approximiert werden:

$$\begin{aligned} U(\Delta) = \exp(\Delta L) &\approx \exp(\Delta(L+\epsilon)) \\ &= U_n(\Delta)U_{n-1}(\Delta)..U_0(\Delta)U_0(\Delta)..U_n(\Delta) && (3.67) \\ &= \tilde{U}(\Delta) && (3.68) \\ U_i &= \exp(\Delta L_i), \end{aligned}$$

also ist die Approximation des exakten Propagators $U(\Delta)$ durch den Operator $\tilde{U}(\Delta)$ unitär und zeitumkehrinvariant, denn $\tilde{U}(\Delta)$ ist ein symmetrisches Produkt unitärer Operatoren; ϵ ist der Fehler der Approximation.
Eine Version der Campbell-Baker-Hausdorff Formel, siehe [Richtmyer, 1981],

$$\begin{aligned} e^A e^{2B} e^A = e^A e^B e^B e^A = \exp\ & (2A + 2B - \frac{1}{3}[A+2B,[A,B]] + \\ & + \text{Kommutatoren in 2n+1 Operatoren}), \end{aligned} \tag{3.69}$$

von innen nach außen angewandt auf das Produkt (3.67), liefert dann

$$\epsilon = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta^{2i} \epsilon_{2i+1} \tag{3.70}$$

mit führendem Term

$$-3\epsilon_3 = \sum_{\substack{0<k\le n\\0\le l<k}} [L_k,[L_k,L_l]] + 2\sum_{\substack{0<k\le n\\0\le i,j<k}} [L_i,[L_k,L_j]]. \tag{3.71}$$

Damit ist die Approximation $\tilde{U}$ des exakten Propagators U korrekt bis in Ordnung Δ^2; Forderungen (F1) und (F2) sind damit erfüllt. Diese allgemeine Konstruktion ist nur möglich, falls L antihermitsch ist, oder äquivalent falls $\Lambda = 0$ gilt, da sonst die Campbell-Baker-Hausdorff Formel nicht erfüllt ist.
Die genaue Form der Operatoren L_i schränke ich durch zwei weitere Forderungen ein:

(F3) U_i muß als Update eines Zustandsvektors interpretierbar sein.

(F4) In der Durchführung von $\tilde{U}$ soll nur einmal eine Kraftberechnung erfolgen.

Die erste Forderung liegt auf der Hand, die zweite wird aus Rechenzeitgründen gestellt. Die allgemeine Konstruktionsvorschrift wende ich nun an auf die dynamischen Gleichungen im freien Enthalpie Ensemble, Gleichungen (3.15)-(3.20), mit Helmholz Randbedingungen für die Temperatur, Abschnitt 3.3. Alle anderen Verfahren sind dann durch Spezialisierung dieses Verfahrens einfach zu erhalten. Die Zerlegung des Liouville Operators in Operatoren $\tilde{L}_i$, konsistent mit allen Forderungen (F1)-(F4), ist gegeben durch

$$\tilde{L}_0 = \frac{1}{2m}\sum_{i,\alpha} p_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \tag{3.72}$$

$$\tilde{L}_1 = \frac{1}{2}\sum_\alpha \pi^\alpha \left[\frac{\partial}{\partial l^\alpha} + \sum_i (\frac{q_i^\alpha}{l^\alpha}\frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} - \frac{p_i^\alpha}{l^\alpha}\frac{\partial}{\partial p_i^\alpha})\right] \tag{3.73}$$

$$\tilde{L}_2 = \frac{1}{2}\sum_{i,\alpha} F_i^\alpha \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \tag{3.74}$$

$$\tilde{L}_3 = \frac{1}{2}\sum_\alpha \dot{\xi}^\alpha \frac{\partial}{\partial \xi^\alpha} \tag{3.75}$$

$$\tilde{L}_4 = \frac{1}{2}\sum_\alpha \xi^\alpha \left[\sum_i \frac{\eta f(q_i^\alpha)}{N}\frac{\partial}{\partial \eta} - \sum_i \frac{p_i^\alpha f(q_i^\alpha)}{N}\frac{\partial}{\partial p_i^\alpha}\right] \tag{3.76}$$

$$\tilde{L}_5 = \frac{1}{2}\sum_\alpha \dot{\pi}^\alpha \frac{\partial}{\partial \pi^\alpha}. \tag{3.77}$$

$\dot{\pi}^\alpha$ und $\dot{\xi}^\alpha$ sind wie in den dynamischen Gleichungen definiert. Die zugehörigen Vorschriften zum diskreten Update eines Zustandsvektors definieren den ALGORITHMUS I:

$$\tilde{L}_0 \ : \ q_i^\alpha \to q_i^\alpha + \frac{\Delta}{2m} p_i^\alpha \tag{3.78}$$

$$\tilde{L}_1 \ : \ \begin{pmatrix} l^\alpha \\ p_i^\alpha \\ q_i^\alpha \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} l^\alpha + \frac{\Delta}{2}\pi^\alpha \\ p_i^\alpha (1 + \frac{\Delta}{2}\frac{\pi^\alpha}{l^\alpha})^{-1} \\ q_i^\alpha (1 + \frac{\Delta}{2}\frac{\pi^\alpha}{l^\alpha}) \end{pmatrix} \tag{3.79}$$

$$\tilde{L}_2 \ : \ p_i^\alpha \to p_i^\alpha + \frac{\Delta}{2} F_i^\alpha \tag{3.80}$$

$$\tilde{L}_3 \ : \ \xi^\alpha \to \xi^\alpha + \frac{\Delta}{2}\dot{\xi}^\alpha \tag{3.81}$$

$$\tilde{L}_4 \ : \ \begin{pmatrix} p_i^\alpha \\ \ln(\eta) \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} p_i^\alpha \exp(-\frac{\Delta}{2}\xi^\alpha f(q_i^\alpha)/N) \\ \ln(\eta) + \frac{\Delta}{2}\sum_{i,\alpha} \xi^\alpha f(q_i^\alpha)/N \end{pmatrix} \tag{3.82}$$

$$\tilde{L}_5 \ : \ \pi^\alpha \to \pi^\alpha + \frac{\Delta}{2}\dot{\pi}^\alpha \tag{3.83}$$

In Update zum Operator $\tilde{L}_4$ ist der Update von η durch einen Update von $\ln \eta$ repräsentiert, denn η kann sehr groß werden. Ein kompletter Zeitschritt in einer Simulation besteht dann, nach Gleichung (3.67), aus den Updates zu $\tilde{L}_5$,$\tilde{L}_4$, ..,$\tilde{L}_1$,$\tilde{L}_0$,$\tilde{L}_0$,..$\tilde{L}_5$; also aus insgesamt 12 Einzelschritten. Das Zentrum dieser Kette ..,$\tilde{L}_0$,$\tilde{L}_0$,.. wird in praktischen Implementierungen kontrahiert zu ..,$2\tilde{L}_0$,...
Die Reihenfolge der Operatoren $\tilde{L}_i$ ist durch folgende Betrachtungen festgelegt: $\tilde{L}_0$ und $\tilde{L}_1$ sind fixiert durch Forderung (F4). Falls einer dieser beiden Operatoren einen Index $i > 1$ hätte, so wären mindestens zwei Kraftberechnungen pro Umlauf nötig. Falls die Reihenfolge von $\tilde{L}_0$ und $\tilde{L}_1$ vertauscht würde, so bliebe (F4) erfüllt. Allerdings zeigt die Formel für ϵ_3, daß, bis auf eventuelle Vorzeichen, die gleichen Kommutatoren zum Fehler beitragen würden; deshalb sind beide Reihenfolgen äquivalent. Weiter zeigt die Fehlerformel, daß einer von zwei kommutierenden Operatoren den höchstmöglichen Index haben soll, denn dann involviert ϵ_3 die wenigsten Kommutatoren. Da $[\tilde{L}_3, \tilde{L}_5] = [\tilde{L}_1, \tilde{L}_4] = [\tilde{L}_3, \tilde{L}_0] = 0$ gilt, ist $\tilde{L}_2$ fixiert, aber andere Reihenfolgen von $\tilde{L}_3$,$\tilde{L}_4$,$\tilde{L}_5$ sind möglich.

3.5.2 Partielle Fehlerreduktion und Algorithmen von höherer Ordnung

Die Fehlerformel für ϵ_3 ist in der Praxis kaum auszuwerten. Im Falle der Dynamik im Ensemble der freien Enthalpie involviert ϵ_3 70 Dreifach-Kommutatoren; selbst wenn diese wirklich berechnet würden, hätte man nichts gewonnen. Deshalb habe ich eine Reduktion der Fehler durch partielle Fehleraufhebung vorgenommen, die auf *Symmetrieen* der Fehlerformel beruht.
Zunächst betrachte ich allgemein:

$$
\begin{aligned}
e^{\Delta B}e^{\Delta A_2}e^{\Delta A_1} \quad e^{\Delta A_0}e^{\Delta A_0} \quad & e^{\Delta A_1}e^{\Delta A_2}e^{\Delta B} \\
= \quad & \exp(\Delta(2B + 2\sum_{i=0}^{2} A_i + \Delta^2 \epsilon_3 + ..)) \qquad (3.84) \\
\text{mit} - 3\epsilon_3 = \quad & \sum_{k=1,2} ([A_k,[A_k,A_0]] + 2[A_0,[A_k,A_0]]) + 2[A_1,[A_2,A_0]] \\
& +[A_2,[A_2,A_1]] + 2[A_1,[A_2,A_1]] + 2[A_0,[A_2,A_1]] \\
& + \text{Terme in } B, \qquad (3.85)
\end{aligned}
$$

sowie eine Verdopplung von A_1 um A_2

$$
\begin{aligned}
e^{\Delta B}e^{\Delta A_1/2}e^{\Delta A_2}e^{\Delta A_1/2} \quad e^{\Delta A_0}e^{\Delta A_0} \quad & e^{\Delta A_1/2}e^{\Delta A_2}e^{\Delta A_1/2}e^{\Delta B} \\
= \quad & \exp(\Delta(2B + 2\sum_{i=0}^{2} A_i + \Delta^2 \tilde{\epsilon}_3 + ..)) \qquad (3.86) \\
\text{mit} - 3\tilde{\epsilon}_3 = \quad & \sum_{k=1,2} ([A_k,[A_k,A_0]] + 2[A_0,[A_k,A_0]]) + 2[A_1,[A_2,A_0]] \\
& +\frac{1}{2}[A_2,[A_2,A_1]] - \frac{1}{4}[A_1,[A_2,A_1]] - [A_0,[A_2,A_1]] \\
& + \text{Terme in } B. \qquad (3.87)
\end{aligned}
$$

Die Terme, die B involvieren, sind in beiden Fällen gleich. Bei der Berechnung von $\tilde{\epsilon}_3$ habe ich die Jacobi-Identität verwendet (siehe [Richtmyer, 1981]). Falls also $[\tilde{L}_i, \tilde{L}_{i+1}] \neq 0$ gilt, so führt eine Verdoppelung von $\tilde{L}_i$ oder $\tilde{L}_{i+1}$ zur partiellen Aufhebung von Fehlern, denn die Absolutwerte einiger Dreifach-Kommutatoren sind in $\tilde{\epsilon}_3$ kleiner als in ϵ_3. Falls

$[\tilde{L}_i, [\tilde{L}_i, \tilde{L}_{i+1}]] = 0$ gilt, so sollte $\tilde{L}_{i+1}$ um $\tilde{L}_i$ verdoppelt werden, und falls $[\tilde{L}_{i+1}, [\tilde{L}_{i+1}, \tilde{L}_i]] = 0$ gilt, so sollte $\tilde{L}_i$ um $\tilde{L}_{i+1}$ verdoppelt werden. Diese Prozedur führt zu einem kleineren Vorfaktor des verbleibenden Dreifach-Kommutators. Weitere Verdoppelungen von Operatoren sollten, falls notwendig, symmetrisch um frühere durchgeführt werden.
Nun wende ich dieses Verfahren auf die Zerlegung des Liouville Operators, die ALGORITHMUS I definiert, an; dies führt zu ALGORITHMUS II:
Die neue Zerlegung des Liouville Operators lautet

$$
\begin{aligned}
L_0 &= \tilde{L}_0 && (3.88)\\
L_1 &= \tilde{L}_1 && (3.89)\\
L_2 &= \frac{1}{2}\tilde{L}_5 && (3.90)\\
L_3 &= \frac{1}{2}\tilde{L}_2 && (3.91)\\
L_4 &= \frac{1}{2}\tilde{L}_3 && (3.92)\\
L_5 &= \tilde{L}_4 && (3.93)\\
L_6 &= \frac{1}{2}\tilde{L}_3 = L_4 && (3.94)\\
L_7 &= \frac{1}{2}\tilde{L}_2 = L_3 && (3.95)\\
L_8 &= \frac{1}{2}\tilde{L}_5 = L_2. && (3.96)
\end{aligned}
$$

Diesen Algorithmus habe ich aus ALGORITHMUS I durch folgende Verdoppelungen erhalten:
Zuerst verdopple $\tilde{L}_3$ um $\tilde{L}_4$, dann verdopple $\tilde{L}_2$ um die vorherige Verdopplung, denn $[\tilde{L}_3 + \tilde{L}_4, [\tilde{L}_3 + \tilde{L}_4, \tilde{L}_2]] = 0$ falls $b(q) = 1, b$ die Randfunktion Gleichung (3.55). Zuletzt verdopple $\tilde{L}_5$ um beide vorherige Verdopplungen. Verdopplungen von oder um $\tilde{L}_0$ oder $\tilde{L}_1$ werden nicht vorgenommen, da diese (F4) verletzen würden.
Die Update-Vorschriften von ALGORITHMUS II sind einfache Übersetzungen der Update-Vorschriften von ALGORITHMUS I. Forderungen (F1)-(F4) sind auch hier erfüllt. Da die Updates zu L_2-L_8 von Ordnung N, $N =$ Teilchenzahl, sind, ist ALGORITHMUS II kaum aufwendiger als ALGORITHMUS I.
Algorithmen höherer Ordnung können nun iterativ wie folgt konstruiert werden. Falls ein Algorithmus schon korrekt bis in Ordnung Δ^{2n} ist, so korrespondiert dieser Algorithmus zu einem Propagator

$$U^{2n}(\Delta) = \exp(\Delta(L + \Delta^{2n}\epsilon_{2n+1} + ..)) \tag{3.97}$$

Mit der Campbell-Baker-Hausdorff Formel folgt

$$
\begin{aligned}
U^{2(n+1)}(\Delta_{\text{eff}}) &= U^{2n}(\Delta)U^{2n}(-f\Delta)U^{2n}(\Delta) && (3.98)\\
&= \exp(\Delta((2-f)L + \Delta^{2n}(2 - f^{2n+1})\epsilon_{2n+1} + ..)), && (3.99)
\end{aligned}
$$

und mit $f = 2^{1/(2n+1)}$ verschwindet der Fehler ϵ_{2n+1} und $\Delta_{\text{eff}} = \Delta(2 - 2^{1/(2n+1)})$ wird der neue Zeitschritt. Ausgehend von ALGORITHMUS I oder ALGORITHMUS II liefert diese Konstruktion einen Algorithmus, der sogar korrekt bis in vierter Ordnung im Zeitschritt ist, denn alle 4fach-Kommutatoren verschwinden wegen der Symmetrie des Produktes. Mit ALGORITHMUS III werde ich im folgenden den Algorithmus vierter Ordnung bezeichnen, der nach der Vorschrift (3.98) aus ALGORITHMUS II entstanden ist. Iterativ können weitere Algorithmen konstruiert werden, deren Fehler erst in noch höheren, geraden Ordnungen auftauchen. Im Falle der Hamiltonschen Dynamik im mikrokanonischen Ensemble führt diese Konstruktion zu den Algorithmen in [Creutz und Gocksch, 1989], allerdings auf völlig anderer Basis.

3.6 Konstruktion der Diagonalen des Drucktensors für Tight-Binding Modelle

In diesem Abschnitt werde ich den Diagonalanteil des Drucktensors $\mathcal{P}^{\alpha\alpha}$ in periodischen Randbedingungen für Tight-Binding Modelle konstruieren. Die Nichtdiagonalanteile werden in meiner Arbeit nicht verwendet, deren Konstruktion ist aber analog zu den Diagonalanteilen möglich.
Ausgangspunkt ist Gleichung (3.30), in der der äußere Druck P mit einer Observablen verknüpft wird. Diese Observable definiert $\mathcal{P}^{\alpha\alpha}$:

$$\begin{aligned} P\langle V\rangle &= \left\langle \gamma(\pi^\alpha)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i \left(\frac{(p_i^\alpha)^2}{m} + q_i^\alpha F_i^\alpha\right) - l^\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial l^\alpha} \right\rangle & (3.100) \\ &= \left\langle \gamma(\pi^\alpha)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i \frac{(p_i^\alpha)^2}{m} \right\rangle - \left\langle q_i^\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial q_i^\alpha} + l^\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial l^\alpha} \right\rangle & (3.101) \\ &= \langle \mathcal{P}_{\text{kin}}^{\alpha\alpha} V\rangle - \langle \text{vir}^{\alpha\alpha}\rangle & (3.102) \\ &= \langle \mathcal{P}^{\alpha\alpha} V\rangle\,. & (3.103) \end{aligned}$$

$\mathcal{P}^{\alpha\alpha}$ spaltet also auf in den kinetischen Anteil $\mathcal{P}_{\text{kin}}^{\alpha\alpha}$, der schon konstruiert ist, und in den Virialanteil $\text{vir}^{\alpha\alpha}$ der noch nicht explizit Translations-Invariant erscheint. In periodischen Randbedingungen muß die Observable des Druckes aber explizit Translations-Invariant sein, sonst ist diese Observable nicht wohldefiniert (der Wert einer Observablen darf nicht von der speziellen Wahl der Lage der periodischen Superzelle im dreidimensionalen Raum abhängen). Nach Gleichung (2.56) ist in Tight-Binding Modellen Φ gegeben durch einen klassischen Anteil $V_{\text{rep}} = \frac{1}{2}\sum_{ll'} V_{ll'}(|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|)$, Gleichung(2.46), und einen quantenmechanischen Anteil $\sum_i 2f(\epsilon_i; T_e)\epsilon_i$. Der Abstandsvektor ist hier periodisch zu lesen:

$$|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}| = \sqrt{\sum_{\alpha=1}^{3} (q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha)_p^2} \qquad (3.104)$$

mit

$$(q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha)_p = \begin{cases} q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha & : \; |q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha| < l^\alpha \\ q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha + 2l^\alpha & : \; q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha < -l^\alpha \\ q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha - 2l^\alpha & : \; q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha > l^\alpha \end{cases}.$$

Korrespondierend dazu definiere ich eine Aufspaltung des Virials in einen klassischen und einen quantenmechanischen Anteil

$$\text{vir}^{\alpha\alpha} = \text{vir}_C^{\alpha\alpha} + \text{vir}_{\text{TB}}^{\alpha\alpha} \qquad (3.105)$$

und zeige zunächst, daß der klassische Anteil des Virials $\text{vir}_C^{\alpha\alpha}$ explizit Translations-Invariant herauskommt. Dann zeige ich die Translations-Invarianz des quantenmechanischen Anteils, damit wird dann das Virial, und folglich auch $\mathcal{P}^{\alpha\alpha}$, explizit Translations-Invariant. $\mathcal{P}^{\alpha\alpha}$ ist dann eine wohldefinierte Observable in periodischen Randbedingungen.

$$\begin{aligned}
\mathrm{vir}_C^{\alpha\alpha} &= \sum_i q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \sum_{ll'} V_{ll'}(|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|) + l^\alpha \frac{\partial}{\partial l^\alpha} \sum_{ll'} V_{ll'}(|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|) \\
&= \frac{1}{2}\left[\sum_i q_i^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} \sum_j V_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) + \sum_j q_j^\alpha \frac{\partial}{\partial q_j^\alpha} \sum_i V_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)\right] \\
&\quad + l^\alpha \frac{\partial}{\partial l^\alpha} \sum_{ij} V_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \\
&= \frac{1}{2}\sum_{ij}\left[(q_i^\alpha - q_j^\alpha)\frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} V_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) + l^\alpha \frac{\partial}{\partial l^\alpha} V_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|)\right].
\end{aligned}$$

Im ersten Schritt habe ich die Symmetrie $V_{ij} = V_{j,i}$ verwendet. Der zweite Schritt folgt aus *actio = reactio*. $q_i^\alpha - q_j^\alpha$ ist hier jedoch noch nicht der periodische Abstand. Weiter gilt aber

$$l^\alpha \frac{\partial}{\partial l^\alpha} V_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) = l^\alpha \frac{\partial}{\partial l^\alpha} V_{ij}\Big(\sqrt{\sum_{\alpha=1}^{3}(q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha)_p^2}\Big) = \begin{cases} 0 & : \quad |q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha| < l^\alpha \\ 2l^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} V_{ij} & : \quad q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha < -l^\alpha \\ -2l^\alpha \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} V_{ij} & : \quad q_l^\alpha - q_{l'}^\alpha > l^\alpha \end{cases}.$$

Mit der Definition des periodischen Abstandes folgt dann

$$\mathrm{vir}_C^{\alpha\alpha} = \frac{1}{2}\sum_{ij}(q_i^\alpha - q_j^\alpha)_p \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha} V_{ij}. \tag{3.106}$$

Dieser Ausdruck ist nun explizit Translations-Invariant.
Für den quantenmechanischen Anteil folgt aus dem Hellmann-Feynman Theorem

$$\mathrm{vir}_{TB}^{\alpha\alpha} = \sum_{l\nu}\left(2f(\epsilon_\nu;T_e) + 2\sum_\mu \epsilon_\mu \frac{\partial f(\epsilon_\mu;T_e)}{\partial \epsilon_\nu}\right)\left(q_l^\alpha \frac{\partial \epsilon_\nu}{\partial q_l^\alpha} + l^\alpha \frac{\partial \epsilon_\nu}{\partial l^\alpha}\right) \tag{3.107}$$

$$q_l^\alpha \frac{\partial \epsilon_\nu}{\partial q_l^\alpha} + l^\alpha \frac{\partial \epsilon_\nu}{\partial l^\alpha} = \sum_{kk'}\left\langle \tilde{\psi}_\nu | q_l^\alpha\Big(\frac{\partial H^{kk'}}{\partial q_l^\alpha} - \epsilon_\nu \frac{\partial S^{kk'}}{\partial q_l^\alpha}\Big) + l^\alpha\Big(\frac{\partial H^{kk'}}{\partial l^\alpha} - \epsilon_\nu \frac{\partial S^{kk'}}{\partial l^\alpha}\Big)|\tilde{\psi}_\nu\right\rangle \tag{3.108}$$

In der Notation von Gleichungen (2.49)-(2.52) gilt nun die Symmetrie

$$H_{\nu\mu}^{ll'} = H_{\mu\nu}^{l'l} \tag{3.109}$$
$$S_{\nu\mu}^{ll'} = S_{\mu\nu}^{l'l}, \tag{3.110}$$

sowie das Prinzip *actio = reactio* für Matrizzen

$$\frac{\partial H_{\nu\mu}^{ll'}}{\partial q_l^\alpha} = -\frac{\partial H_{\nu\mu}^{ll'}}{\partial q_{l'}^\alpha} \quad , \quad \frac{\partial H_{\nu\mu}^{kk'}}{\partial q_l^\alpha} = 0 \text{ falls } k \neq l \neq k' \tag{3.111}$$
$$\frac{\partial S_{\nu\mu}^{ll'}}{\partial q_l^\alpha} = -\frac{\partial S_{\nu\mu}^{ll'}}{\partial q_{l'}^\alpha} \quad , \quad \frac{\partial S_{\nu\mu}^{kk'}}{\partial q_l^\alpha} = 0 \text{ falls } k \neq l \neq k'. \tag{3.112}$$

Damit folgt analog zu $\mathrm{vir}_C^{\alpha\alpha}$ für den quantenmechanischen Anteil

$$\mathrm{vir}_{TB}^{\alpha\alpha} = \sum_{i,j}(q_i^\alpha - q_j^\alpha)_p \sum_\nu \left(2f(\epsilon_\nu;T_e) + 2\sum_\mu \epsilon_\mu \frac{\partial f(\epsilon_\mu;T_e)}{\partial \epsilon_\nu}\right)\left\langle \tilde{\psi}_\nu | \frac{\partial H^{ij}}{\partial q_i^\alpha} - \epsilon_\nu \frac{\partial S^{ij}}{\partial q_i^\alpha} | \tilde{\psi}_\nu \right\rangle. \tag{3.113}$$

Also ist auch der quantenmechanische Anteil des Virials explizit Translations-Invariant.

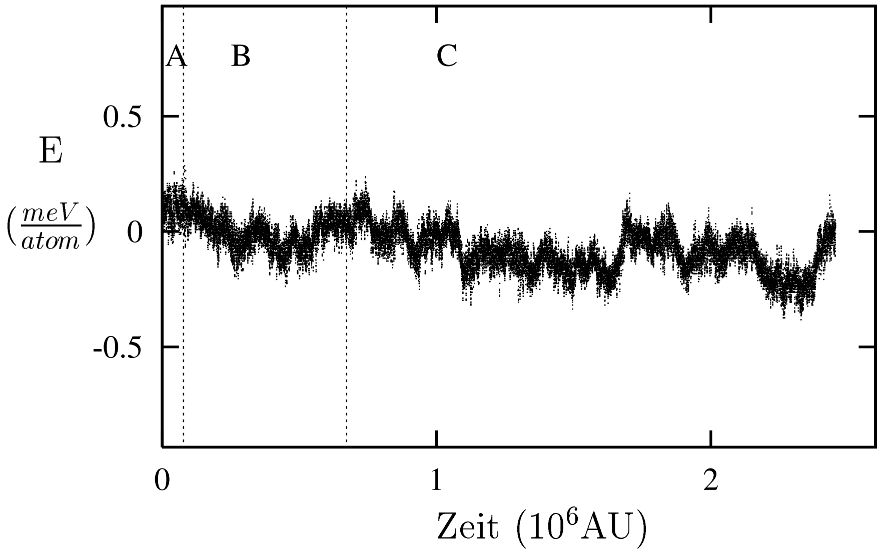


Abbildung 3.1: Werte der verallgemeinerten Energiefunktionen H_{NVE} (Bereich A), H_{NVT} (Bereich B) und H_{NPT} (Bereich C) entlang einer diskreten Zeit Trajektorie. Der Nullpunkt der Energieskala ist beliebig gewählt.

3.7 Ein Anwendungsbeispiel: flüssiges Silizium

Flüssiges Silizium zeigt einerseits interessante Eigenschaften, so ist etwa die Dichte von flüssigem Silizium um ≈ 110 % *größer* als von kristallinem, siehe [Waseda, 1980], andererseits wird amorphes Silizium oft in Simulationen durch rasches Abkühlen der Schmelze hergestellt, siehe etwa [Kluge *et al.*, 1987; Štich *et al.*, 1991a; Servalli und Colombo, 1993]. Da sich die folgenden Kapitel dieser Arbeit im wesentlichen mit Silizium-Modifikationen beschäftigen, habe ich auch aus diesem Bereich eine Anwendung gewählt, die die Leistungsfähigkeit der neuen dynamischen Gleichungen und der konstruierten Algorithmen demonstrieren soll.

Die Simulation startet mit 64 Silizium Atomen in einer kubischen Superzelle mit periodischen Randbedingungen. Das Volumen der Superzelle wurde konsistent mit der experimentellen Dichte von flüssigem Silizium gewählt (≈ 90 % des kristallinen Volumens). Der Zeitschritt beträgt $\Delta = 60\mathrm{AU} \approx 1.45\mathrm{fs}$ und in allen Rechnungen wurde ALGORITHMUS II (Abschnitt 3.5.2) benutzt. Die Elektronentemperatur der Fermiverteilung T_e beträgt 2000 K und die Tight-Binding Parametrisierung stammt aus Referenz [Goodwin *et al.*, 1989]. Im ersten Schritt werden Hamiltonsche Bewegungsgleichungen im mikrokanonischen Ensemble über 20 ps integriert. Die resultierende mittlere Temperatur betrug dann etwa 2600 K, die Eigenwerte des Tight-Binding Verfahrens zeigen keine Lücke an der Fermienergie und die mittlere Koordinationszahl beträgt etwa 6.4. Dieses Verhalten ist konsistent mit experimentellen Daten, siehe [Glazov *et al.*, 1969]. Im zweiten Schritt kühle ich die Flüssigkeit auf 2000 K, indem ich Hamiltonsche Dynamik in Helmholz-Randbedingungen einschalte mit externer Temperatur $T = 2000$ K . Die Randfunktion ist wie in Gleichung (3.55) gewählt, der Hamiltonsche Parameter beträgt $s = 0.5^{1/3}$. Als Trägheit des Thermostaten wähle ich $Q = 4 \cdot 10^4 AU$. Die Simulation ist damit zu Beginn der Abkühlung im Nichtgleichgewicht mit der externen Temperatur. Im letzten Schritt wird die Struktur im freien Enthalpie Ensemble mit den Gleichungen (3.15)-(3.20) und externem Druck $P = 0$ weiter relaxiert, wobei ich die homogene Version der Druckankopplung und die Wandmasse $\gamma = 3 \cdot 64$ Silizium Massen verwende.

In Abbildung 3.1 sind die Werte der drei verallgemeinerten Energiefunktionen H_{NVE}, H_{NVT}

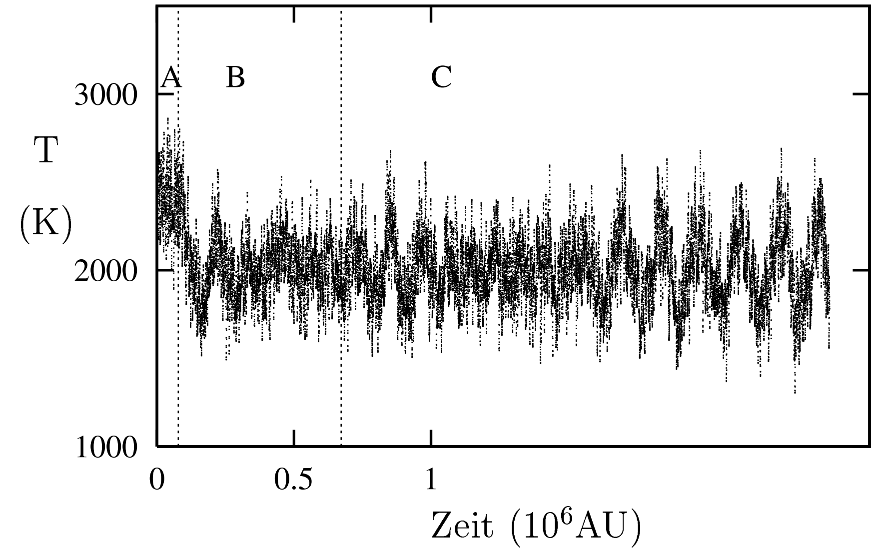


Abbildung 3.2: Instantane Temperatur entlang einer diskreten Zeit Trajektorie; Bereiche A,B,C wie in Abbildung 3.1.

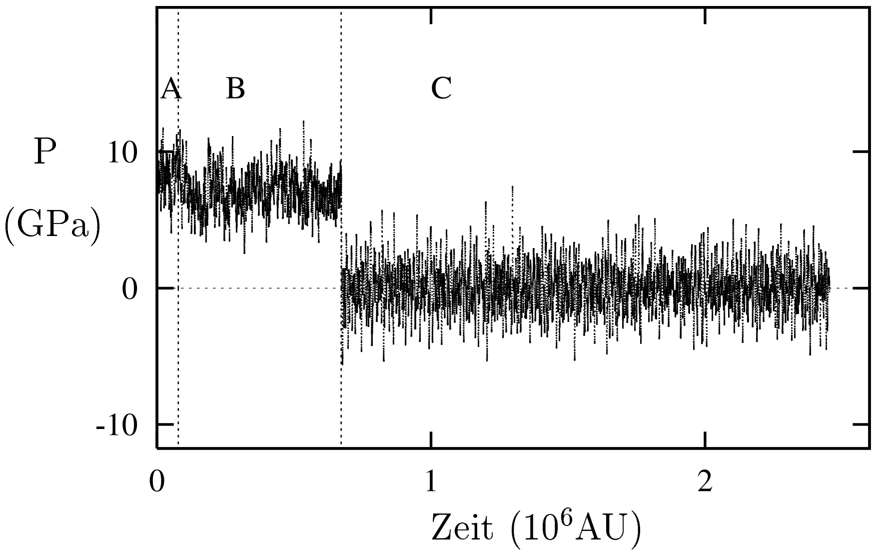


Abbildung 3.3: Instantaner Druck entlang einer diskreten Zeit Trajektorie; Bereiche A,B,C wie in Abbildung 3.1.

und H_{NPT} entlang der diskreten Zeit Trajektorie dargestellt. Diese Werte fluktuieren auf einer Skala kleiner als $1\frac{meV}{Atom}$; üblicherweise akzeptiert man solche Fluktuationen in mikrokanonischen Simulationen (siehe [Štich *et al.*, 1991a]).
Die instantane Temperatur ist in Abbildng 3.2 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß am Ende der Abkühlung auch die von außen vorgegebene Temperatur von 2000 K vom System angenommen wird. Der instantane Druck, dargestellt in Abbildung 3.3, zeigt, daß bei der experimentellen Flüssigkeitsdichte von Silizium in der Simulation ein großer kompressiver Druck vorherrscht. Deshalb ist die Simulation nicht im Gleichgewicht mit dem von außen vorgegebenen Druck $P = 0$. Nach der Equilibrierung im freien Enthalpie Ensemble ist die Dichte der Flüssigkeit auf den Wert von kristallinem Silizium abgefallen, die mittlere Koordination beträgt nur noch etwa 6. Dies zeigt, daß das numerische Verfah-

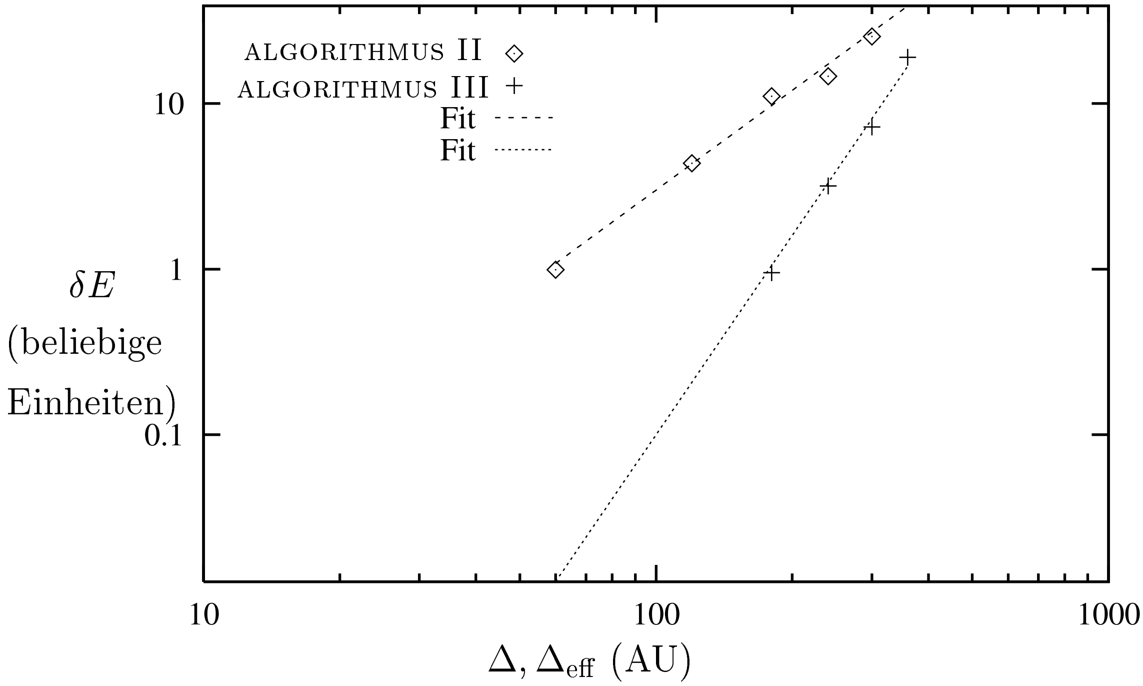


Abbildung 3.4: Varianz von $H_{\rm NPT}$ als Funktion des Zeitschrittes, Symbole sind aus Simulationen erhalten, die Fitfunktionen sind $a_2 \cdot \Delta^2$ bzw. $a_4 \cdot \Delta_{\rm eff}^4$

ren hochgradig stabil arbeitet, denn die Werte der verallgemeinerten Energiefunktionen bleiben auf eine kleine Umgebung einer Konstanten beschränkt.
Die Konvergenz der Simulation ins Gleichgewicht überprüfe ich mit Hilfe eines Vergleiches der quadratischen Anteile in $H_{\rm NPT}$ mit dem Gleichverteilunssatz, und zwar auf folgende Art:

$$T = 2000K = \frac{1}{3kN}\left\langle \sum_{i\alpha} \frac{(p_i^\alpha)^2}{m} \right\rangle = \frac{1}{k}\left\langle \gamma\tilde{\pi}^2 \right\rangle = \frac{1}{3k}\left\langle Q\sum_{\alpha}(\xi^\alpha)^2 \right\rangle . \tag{3.114}$$

Die Mittelwerte dieser Funktionen werden entlang der letzten 20 ps in der Simulation gemessen; die so erhaltenen Mittelwerte sind $(1999 \pm 2)K, (1991 \pm 25)K$ und $(2022 \pm 20)K$ in der Reihenfolge von Gleichung (3.114). Damit kann man annehmen, daß sich die Simulation wirklich im Gleichgewicht mit den äußeren Parametern $T = 2000K, P = 0$ befindet.
Als letzter Punkt bleibt noch die Demonstration der Ordnung von ALGORITHMUS II und ALGORITHMUS III. Hierzu habe ich den Mittelwert

$$\bar{E} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} H_{\rm NPT}(n\Delta) \tag{3.115}$$

und die Varianz

$$\delta E = \frac{1}{N-1}\sum_{n=1}^{N} (H_{\rm NPT}(n\Delta) - \bar{E})^2 \tag{3.116}$$

von $H_{\rm NPT}$ entlang einer diskreten Zeit Trajektorie mit $N = 150$ Werten am Ende der Simulation gemessen. In Abbildung 3.4 sind die Varianzen als Funktion des Zeitschrittes auf einer doppellogarithmischen Skala dargestellt, wie sie aus ALGORITHMUS II und ALGORITHMUS III folgen. Der Einfluß des Zeitschrittes auf die Stabilität, gemessen mit Hilfe der Varianzen, ist genau so, wie er mathematisch vorhergesagt wird. Bei $\Delta = 60AU$ ist die Varianz von ALGORITHMUS II genauso groß wie die Varianz von ALGORITHMUS III mit $\Delta_{\rm eff} = 180AU$. Dies bedeutet, daß bei gleichem numerischem Aufwand die Stabilität von ALGORITHMUS II mit dem von ALGORITHMUS III identisch ist, denn ein Schritt in ALGORITHMUS III besteht im wesentlichen aus drei Schritten im ALGORITHMUS II. Bei größeren Zeitschritten Δ ist immer ALGORITHMUS II zu bevorzugen, denn bei $\Delta_{\text{eff}} = 3\Delta$ ist ALGORITHMUS III weniger stabil. Kürzere Zeitschritte Δ sind nicht angezeigt, da dann die Varianz von ALGORITHMUS II in die Größenordnung der Maschinengenauigkeit des benutzten Computers kommt. A Posteriori ist damit die Wahl von ALGORITHMUS II mit $\Delta = 60AU$ in dieser Simulation gerechtfertigt.

3.8 Schlußfolgerungen

Basierend auf Arbeiten aus der Literatur habe ich dynamische Gleichungen für Molekulardynamische Simulationen konstruiert, die wichtige Verteilungsfunktionen der statistischen Mechanik korrekt abtasten, sogar wenn die Kopplung von Temperaturbädern auf Randbereiche der Simulation beschränkt ist. Extrapolationsformeln für die freie Energie und, erstmals, für die freie Enthalpie als Funktion der Temperatur wurden abgeleitet. Ein verallgemeinertes Liouville Theorem und die Tatsache, daß die neuen dynamischen Gleichungen einen divergenzfreien Phasenraumfluß aufweisen, erlauben mir die Konstruktion von numerischen Integrationsverfahren korrekt bis zu jeder gewünschten Ordnung. Falls das Stabilitätsniveau, gemessen in Fluktuationen (in diskreter Zeit) einer Erhaltungsgröße (in kontinuierlicher Zeit), einer Simulation im Voraus festgelegt wird, so ist die Wahl der Ordnung des numerischen Verfahrens einzig durch die aufzuwendende Rechenzeit bestimmt. In der gewählten Anwendung stellt sich heraus, daß Verfahren zweiter Ordnung in diesem Fall zu bevorzugen sind, da ein Verfahren höherer Ordnung bei gleichem Stabilitätsniveau mehr Rechenzeit beansprucht. Ferner arbeiten die konstruierten Integrationsverfahren stabil im Gleichgewicht *und* im Nichtgleichgewicht; im letzteren Fall wird das Gleichgewicht in endlicher Simulationszeit erreicht. Zusätzlich habe ich die Diagonale des Drucktensor für Tight-Binding Modelle erstmals konstruiert; als physikalisches Ergebnis habe ich gezeigt, daß die Tight-Binding Parametrisierung von [Goodwin *et al.*, 1989] in der flüssigen Phase von Silizium zur falschen Vorhersage der Flüssigkeitsdichte führt, falls der äußere Druck $P = 0$ gesetzt wird.

Kapitel 4

Die eingesetzten Detektoren

In diesem Kapitel werde ich die Detektoren, die ich implementiert habe, vorstellen. Eine grobe Einteilung dieser Detektoren besteht aus Detektoren, die die Atome (Rumpfionen) betreffen und die auch in Simulationen mit klassischen Potentialen eingesetzt werden, sowie Detektoren, die das Elektronensystem untersuchen.

4.1 Atomistische Detektoren

4.1.1 Paarkorrelation und Koordinationszahlen

Die Paarkorrelation $g_1(\vec{R})$ gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, ausgehend von einem Teilchen ein weiteres Teilchen zwischen $\vec{R}$ und $\vec{R} + d\vec{R}$ zu finden, normiert auf die Gleichverteilung, siehe [Hansen und McDonald, 1976]:

$$g_1(\vec{R}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(\vec{R} - \vec{R}_{ij}) \right\rangle. \tag{4.1}$$

Die Mittelwertbildung erfolgt hier als Ensemble-Mittelwert, $\vec{R}_{ij}$ bezeichnet den Abstandsvektor zwischen Teilchen i und j. Falls das System isotrop ist, gilt $g_1(\vec{R}) = g_1(R)$. In der Implementierung habe ich $g_1(R)$ in der isotropen Definition berechnet:

$$g_1(R) = \frac{V}{N^2} \frac{\left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(R - R_{ij}) \right\rangle}{\int 4\pi \tilde{R}^2 \delta(R - \tilde{R})\, d\tilde{R}}. \tag{4.2}$$

Die δ Funktion habe ich durch eine Stufenfunktion mit typischer Breite $0.1 a_B$ ersetzt; die Ensemble-Mittelwertbildung wird als Zeitmittelwert über typisch 300 Zeitschritte durchgeführt. In Systemen, die aus m Komponenten bestehen, z.B. Silizium-Wasserstoff-Systeme, habe ich die Paarkorrelation nach den Elementen aufgelöst. Mit $I_k, k = 1, .., m$ bezeichne ich die Indexmenge der Atomsorte k, $N_k = |I_k|$ ist dann die Anzahl der Atome der Komponente k des Gesamtsystems. Die Auflösung der Paarkorrelation habe ich definiert durch

$$g_1^{nm}(R) = \frac{V}{N^2} \frac{\left\langle \sum_{i \in I_n} \sum_{\substack{i \neq j \\ j \in I_m}} 2\delta(R - R_{ij}) \right\rangle}{\int 4\pi \tilde{R}^2 \delta(R - \tilde{R})\, d\tilde{R}}. \tag{4.3}$$

Es gilt dann $g_1^{nm} = g_1^{mn}$ und $g_1 = \sum_{n \leq m} g_1^{mn}$, sodaß $g_1(R)$ die totale Paarkorrelation beschreibt.
Die mittlere Koordinationszahl $\bar{C}$ einkomponentiger Systeme ist gegeben durch das Integral von $g_1(R)$:

$$\bar{C} = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^{R_0} g_1(R) R^2 \, dR, \tag{4.4}$$

wobei R_0 das erste Minimum der Paarkorrelation $g_1(R)$ bezeichnet. R_0 definiert somit die erste Nachbarschaftsschale. Koordinationszahl-Verteilungen sind dann gegeben durch die Wahrscheinlichkeits-Verteilung von $\bar{C}$; d.h. $C(n)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein herausgegriffenes Atom n Nachbarn in der ersten Nachbarschaftsschale hat.
In Systemen, die aus mehreren Komponenten bestehen, habe ich die mittlere Koordinationszahl einer Komponente mit Hilfe der aufgelösten Paarkorrelation $g_1^{nm}(R)$ definiert:

$$\bar{C}_k = 4\pi \frac{N}{V} \sum_{l=1}^{m} \int_0^{R_0^{kl}} g_1^{kl}(R) R^2 \, dR, \tag{4.5}$$

R_0^{kl} bezeichnet hier das erste Minimum von g_1^{kl}. Die nach Komponenten aufgelöste Koordinationszahl-Verteilung habe ich analog zum einkomponentigen Fall definiert.

4.1.2 Bindungs- und Diederwinkel

Bindungswinkel sind durch drei Teilchen definiert. Ausgehend von einem Teilchen mit Index j werden alle Teilchen i und $j, i \neq j$ in der ersten Nachbarschaftsschale als Bindungspartner angesehen. Der Bindungswinkel θ_{ijk} ist dann definiert durch

$$\theta_{ijk} = \arccos\left(\frac{|\vec{R}_{ij} \cdot \vec{R}_{jk}|}{R_{ij} R_{jk}}\right). \tag{4.6}$$

Die Verteilung der Bindungswinkel definiert dann die Bindungswinkel-Verteilung

$$g_2(\theta) = \frac{1}{\mathcal{N}} \left\langle \sum_j \sum_{i \in N_j} \sum_{\substack{k \in N_j \\ k \neq i}} \delta(\theta - \theta_{ijk}) \right\rangle, \tag{4.7}$$

wobei N_j die Indexmenge der nächsten Nachbarn von Atom j bezeichnet. In der Implementierung habe ich die δ-Funktion durch eine Stufenfunktion mit typischer Breite von 3° ersetzt; die Mittelwertbildung erfolgt durch Zeitmittelwerte über typisch 300 Zeitschritte. Normiert habe ich g_2 durch die Vorschrift

$$\int_0^{180} g_2(\theta) d\theta = 180. \tag{4.8}$$

Einer Gleichverteilung der Winkel entspricht dann $g_2(\theta) = 1$.
In mehrkomponentigen Systemen habe ich, analog zur Paarkorrelation, die Bindungswinkel nach Elementen aufgelöst in folgender Definition

$$g_2^{nml}(\theta) = \frac{1}{\mathcal{N}} \left\langle \sum_{j \in I_m} \sum_{i \in N_j \cap I_n} \sum_{\substack{k \in N_j \cap I_l \\ k \neq i}} 2\delta(\theta - \theta_{ijk}) \right\rangle. \tag{4.9}$$

Es gilt dann $g_2^{nml} = g_2^{lmn}$, sowie $\sum_m \sum_{n \leq l} g_2^{nml} = g_2$; g_2 kann damit als totale Bindungswinkel-Verteilung interpretiert werden.
Diederwinkel, oder auch zweite Bindungswinkel, sind durch vier Teilchen mit Indezes i, j, k, l definiert, mit $i \in N_j, k \in N_j - \{i\}, l \in N_k - \{j, i\}$. Die Vektoren $\vec{R}_{ij}$ und $\vec{R}_{jk}$ definieren dann eine Ebene E_1; die Ebene E_2 wird definiert durch die Vektoren $\vec{R}_{jk}$ und $\vec{R}_{kl}$. Der Abstandsvektor $\vec{R}_{jk}$ tritt somit bei der Definition *beider* Ebenen auf. Der Winkel ϕ_{ijkl} zwischen E_1 und E_2 heißt dann Diederwinkel:

$$\phi_{ijkl} = \arccos \left(\frac{|(\vec{R}_{ij} \times \vec{R}_{jk}) \cdot (\vec{R}_{jk} \times \vec{R}_{kl})|}{|(\vec{R}_{ij} \times \vec{R}_{jk})| \cdot |(\vec{R}_{jk} \times \vec{R}_{kl})|} \right). \tag{4.10}$$

Die Verteilungsfunktion $g_3(\phi)$ der Diederwinkel ist dann analog zur Bindungswinkel-Verteilung definiert:

$$g_3(\phi) \propto \left\langle \sum_j \sum_{i \in N_j} \sum_{\substack{k \in N_j \\ k \neq i}} \sum_{\substack{l \in N_k \\ j \neq l \neq i}} \delta(\phi - \phi_{ijkl}) \right\rangle. \tag{4.11}$$

Implementierung, Normierung und die elementspezifische Auflösung von g_3 habe ich analog zu g_2 durchgeführt.

4.1.3 Ringstatistik

Die Ringstatistik gibt Auskunft über die Topologie eines Netzwerkes. Ein Ring der Größe n ist hier definiert als eine geschlossene Kette von n Bindungen, wobei jedes Atom mit genau zwei anderen Atomen, die zum Ring gehören, verbunden ist. Die Verteilung der Ringe bezeichne ich mit $R(n)$; in periodischen Randbedingungen breche ich die Ringstatistik bei n_0 ab, falls ein Ring geometrisch nicht in einem Simulationsvolumen unterzubringen ist.

4.1.4 Geschwindigkeits-Autokorrelation und Schwingungsspektrum

Die Geschwindigkeits-Autokorrelation $Z(t)$ ist definiert durch

$$Z(t) = \frac{\sum_{i=1}^{N} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle}{\sum_{i=1}^{N} \langle \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle} \tag{4.12}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^{N} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle}{3kT \sum_{i=1}^{N} (m_i)^{-1}}. \tag{4.13}$$

In der Implementierung habe ich den Ensemble-Mittelwert über typisch 40 unkorrelierte Strukturen bis zur maximalen Zeit t_0 durchgeführt. Das Schwingungsspektrum $Z(\omega)$ ist dann durch die Kosinus-Transformation von $Z(t)$ gegeben. Da sich aber aufgrund der endlichen Zeitschritte ein sogenannter *finite time sampling error* ergibt, sollten in der Berechnung der Kosinus-Transformation nur gefilterte Daten verwendet werden; eine ausführliche Diskussion von Filterfunktionen wurde in Ref. [Harris, 1978] geführt. Ich habe als Filterfunktion die *Blackman-Harris Min 4* Funktion $w(t)$ verwendet:

$$w(t) = \begin{cases} 0.35875 + 0.48829\cos(\pi\frac{t}{t_0}) + 0.14128\cos(2\pi\frac{t}{t_0}) + 0.01168\cos(3\pi\frac{t}{t_0}) & : \ t < t_0 \\ 0 & : \ t > t_0 \end{cases}. \tag{4.14}$$

Die Kosinus-Transformation habe ich mit dem Lado-Algorithmus durchgeführt, siehe [Allen und Tildesley, 1987]. Dann gilt

$$Z(\omega) = \frac{kT}{N}\sum_{i=1}^{N}(m_i)^{-1}\int_0^\infty \cos(\omega t)w(t)Z(t)\,dt. \tag{4.15}$$

Die Diffusionskonstante D kann aus einem Grenzwert von $Z(\omega)$ gewonnen werden, siehe [Hansen und McDonald, 1976]:

$$D = \lim_{\omega\to 0} Z(\omega). \tag{4.16}$$

Meist werde ich die Normierung von $Z(\omega)$ allerdings dem Problem angepaßt wählen.

4.2 Detektoren des Elektronensystems

4.2.1 Die Elektronen-Zustandsdichte

Die Zustandsdichte der Elektronen wird in Tight-Binding Verfahren mit der Dichte der Eigenwerte des Tight-Binding Eigenwertproblemes identifiziert:

$$DOS(\epsilon) = \left\langle \sum_{\nu=1}^{N_B} \delta(\epsilon_\nu - \epsilon) \right\rangle, \tag{4.17}$$

N_B bezeichnet die Anzahl der Basisfunktionen der LCAO-Entwicklungsbasis $\{|l,\nu\rangle\}$. Wie üblich habe ich in der Implementierung die δ-Funktion durch eine Stufenfunktion mit typischer Breite 50 meV ersetzt; die Ensemble-Mittelung wird über typisch 300 Zeitschritte durchgeführt.

4.2.2 Der Tauc-Plot

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\epsilon_2(\omega)$ gibt Auskunft über alle optischen Eigenschaften eines Systems. In jeder Einelektronen-Näherung kann dieser Imaginärteil wie folgt berechnet werden (siehe [Economou, 1983]):

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2}{V}\left(\frac{2\pi e}{m_e\omega}\right)^2 \sum_\alpha\sum_\beta |\langle\phi_\alpha|\hat{p}|\phi_\beta\rangle|^2 (f(\epsilon_\alpha;T_e) - f(\epsilon_\beta;T_e))\delta(\epsilon_\beta - \epsilon_\alpha - \hbar\omega). \tag{4.18}$$

f bezeichnet die Fermiverteilung bei der Elektronentemperatur T_e, ϕ_α ist eine Eigenfunktion zum Eigenwert ϵ_α und $\hat{p}$ bezeichnet den Impulsoperator. Mit der Näherung $|\langle\phi_\alpha|\hat{p}|\phi_\beta\rangle|^2 = const$, kann dieser Ausdruck umgeformt werden, siehe [Connell, 1979]:

$$\omega\sqrt{\epsilon_2(\omega)} \propto \int_0^{\hbar\omega} DOS(\epsilon_F - \epsilon)DOS(\epsilon_F + \epsilon)[f(\epsilon_F - \epsilon;T_e) - f(\epsilon_F + \epsilon;T_e)]\,d\epsilon \tag{4.19}$$

mit der Fermienergie ϵ_F. Diesen Ausdruck habe ich mit Hilfe der Eigenwerte der Tight-Binding Näherung berechnet. Die Fermienergie ϵ_F habe ich aus dem Mittelwert der, in jedem Zeitschritt selbstkonsistent berechneten, momentanen Fermienergieen gewonnen. Dieses Verfahren definiert den Tauc-Plot ($\omega\sqrt{\epsilon_2(\omega)}$ gegen ω)). Für rein parabolische Bänder folgt (siehe [Connell, 1979]):

$$\omega\sqrt{\epsilon_2(\omega)} \propto \begin{cases} \hbar\omega - E_0 & : \quad \hbar\omega > E_{\text{opt}} \\ 0 & : \quad \hbar\omega < E_0 \end{cases} , \tag{4.20}$$

E_{opt} ist dann die optische Bandlücke oder auch die Tauc-Bandlücke. Abweichungen von der Geraden werden auf Störstellen, die in der eigentlichen Bandlücke liegen, zurückgeführt, sodaß die Tauc-Bandlücke E_{opt} aus einem Fit an Werte von $\hbar\omega \approx 1.5$-3 eV bestimmt wird.

4.2.3 Mulliken-Populationsanalyse

Um lokale Informationen über das Elektronensystem zu erhalten, habe ich, Mulliken folgend ([Mulliken, 1955]), das Normierungsintegral der Eigenfunktionen

$$|\phi_i\rangle = \sum_{l\nu} c^{\nu}_{l,i}|l,\nu\rangle \tag{4.21}$$

des Tight-Binding Eigenwertproblems aufgespalten:

$$\begin{aligned} \langle\phi_i|\phi_i\rangle &= \sum_{l\nu}\sum_{l'\mu} c^{\nu}_{l,i}c^{\mu}_{l',i}\langle l,\nu|l',\mu\rangle && (4.22)\\ &= \sum_{l\nu}\sum_{l'\mu} c^{\nu}_{l,i}S^{ll'}_{\nu\mu}c^{\mu}_{l',i} && (4.23)\\ &= \sum_{l\nu}(c^{\nu}_{l,i})^2 + \sum_{\substack{l\nu,l'\mu\\ l\neq l'}} c^{\nu}_{l,i}S^{ll'}_{\nu\mu}c^{\mu}_{l',i}. && (4.24) \end{aligned}$$

Die Notationen sind wie in den Abschnitten 2.1.3 und 2.2.1 gewählt. Die Ladung eines Atomes wird dann definiert durch

$$\frac{Q_l}{e} = 2\sum_i f(\epsilon_i;T_e)\left(\sum_{\nu}(c^{\nu}_{l,i})^2 + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\nu,l'\mu\\ l\neq l'}} c^{\nu}_{l,i}S^{ll'}_{\nu\mu}c^{\mu}_{l',i}\right). \tag{4.25}$$

Es folgt $\sum_l \frac{Q_l}{e}$ = Elektronenzahl des Systems. Die Bindungsladung, oder auch die Überlappladung, zwischen zwei Atomen l, l' wird definiert durch

$$\frac{Q_{ll'}}{e} = 2\sum_i f(\epsilon_i;T_e)\left(\sum_{\nu,\mu} c^{\nu}_{l,i}S^{ll'}_{\nu\mu}c^{\mu}_{l',i}\right); \tag{4.26}$$

nach der Definition von Q_l wird also die Bindungsladung symmetrisch auf die beteiligten Atome verteilt.
Analog ist der Anteil des Atomes l an der Bandstuktur $E^{\text{TB}}_{\text{BS}}$ definiert:

$$E^{\text{TB}}_l = 2\sum_i \epsilon_i f(\epsilon_i;T_e)\left(\sum_{\nu}(c^{\nu}_{l,i})^2 + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\nu,l'\mu\\ l\neq l'}} c^{\nu}_{l,i}S^{ll'}_{\nu\mu}c^{\mu}_{l',i}\right). \tag{4.27}$$

Es folgt dann $\sum_l E_l^{\mathrm{TB}} = E_{\mathrm{BS}}^{\mathrm{TB}}$. Die Bindungsenergie zwischen zwei Atomen l, l' ist dann gegeben durch

$$E_{ll'}^{\mathrm{TB}} = 2 \sum_i \epsilon_i f(\epsilon_i; T_e) \left(\sum_{\nu,\mu} c_{l,i}^{\nu} S_{\nu\mu}^{ll'} c_{l',i}^{\mu} \right). \tag{4.28}$$

Die Definition der Bindungsladung und der Bindungsenergie zwischen zwei Atomen ist damit nur für nichtorthogonale Tight-Binding Parametrisierungen sinnvoll; die empirische orthogonale Parametrisierung von [Goodwin *et al.*, 1989] kann daher keine lokalen Aussagen über die elektronischen Anteile von Bindungen liefern.

Kapitel 5

Flüssiges und amorphes Silizium

Silizium gehört zu den am besten studierten Materialien überhaupt. Im thermodynamischen Grundzustand kristallisiert Silizium in der Diamantphase. Die Siliziumschmelze (Schmelztemperatur $\approx$ 1680 K, siehe [Glazov *et al.*, 1969]) zeigt ungewöhnliche Eigenschaften: die Dichte der Schmelze ist um $\approx$ 110 % größer als die des kristallinen Siliziums (siehe [Waseda, 1980]), die elektronische Zustandsdichte in flüssigem Silizium ist metallischer Natur (siehe [Glazov *et al.*, 1969]) und die mittlere Koordination beträgt etwa 6.5 (siehe [Gabathuler und Steeb, 1979]). Die Dichte der metastabilen amorphen Phase von Silizium wurde in [Williamson *et al.*, 1995] sehr sorgfältig zu 98.2 % der kristallinen Phase bestimmt, sodaß während der Amorphisierung durch rasches Abkühlen der Schmelze ein Volumenanstieg, ein Wechsel der Koordination von 6.5 nach etwa 4 und eine sich ausbildende Zustandslücke zu verzeichnen sind. Simulationen versuchen zu einem atomistischen Verständnis dieser Phänomene beizutragen und eine Vielzahl von Studien in der Literatur beschäftigt sich mit Möglichkeiten, amorphe Siliziumstrukturen mit Molekulardynamischen Methoden herzustellen und zu charakterisieren. In diesem Kapitel werde ich Ergebnisse zu flüssigem und amporphem Silizium vorstellen, die ich mit Hilfe der Tight-Binding Methode erzielt habe. Die Abschnitte sind nach den benutzten Tight-Binding Parametrisierungen, dokumentiert im Anhang, geordnet.

In der Literatur sind viele Arbeiten zu finden, die die Goodwin,Skinner,Pettifor Parametrisierung für Silizium verwenden. Da jedoch keine mir bekannte Arbeit die Rolle des Druckes in der Tight-Binding Beschreibung berücksichtigt, habe ich einige Studien in dieser Parametrisierung durchgeführt, um die Wichtigkeit des äußeren Druckes in Tight-Binding Verfahren zu demonstrieren, siehe [Klein und Urbassek, 1997].

Die Methode von Frauenheim zur Bestimmung einer Tight-Binding Parametrisierung auf *ab initio* Basis erlaubt auch Tight-Binding Parametrisierungen für Mischsysteme zu konstruieren. Ich habe solche Verfahren eingesetzt, um das Wachstum auf der Si(100)-Oberfläche durch Beschuß mit Siliziumatomen mit 2 eV Energie zu untersuchen. In den beiden Richtungen senkrecht zur Oberfläche war der Simulationskristallit periodisch fortgesetzt; an der Unterseite, auf der keine Siliziumatome aufwuchsen, habe ich die Bindungen der Siliziumatome mit Wasserstoff abgesättigt, siehe [Hensel *et al.*, 1996]. Als Referenzsystem habe ich dann amorphes Silizium in der gleichen Parametrisierung hergestellt und die aufgewachsene Schicht mit dieser Referenz verglichen.

Die letzte Studie, die ich reinem Silizium gewidmet habe, benutzt die *spd*-Parametrisierung nach Frauenheim. Da hier zum erstenmal nicht nur die minimale Valenzbasis des Siliziums verwendet wird, ist eine Verbesserung der erzielten Ergebnisse für flüssiges und amorphes Silizium zu erwarten.

5.1 Die Goodwin,Skinner,Pettifor Parametrisierung

In diesem Abschnitt verwende ich die empirische, orthogonale Tight-Binding Parametrisierung nach Goodwin, Skinner, Pettifor, siehe Anhang A.1, um die Silizium-Silizium Wechselwirkung zu beschreiben. In dieser Parametrisierung sind eine Vielzahl von Ergebnissen in der Literatur bekannt, etwa Silizium-Kluster ([Goodwin *et al.*, 1989]), flüssiges Silizium ([Virkkunen *et al.*, 1991]), verschiedene Hochdruckphasen von Silizium ([Goodwin *et al.*, 1989]) und auch amorphe Strukturen ([Servalli und Colombo, 1993]). Allerdings ist in keiner der oben zitierten Arbeiten der Druck in den, meist periodisch fortgesetzten, Simulationszellen bestimmt worden. Das wesentliche Ziel dieses Abschnittes ist es daher, an einer Standard-Tight-Binding Parametrisierung die Rolle des Druckes herauszuarbeiten. Alle Simulationen, die ich in diesem Abschnitt vorstellen werde, sind mit Hilfe von ALGORITHMUS II, Abschnitt 3.5.2, mit einem Zeitschritt von $\Delta = 60AU (\approx 1.45 fs)$ durchgeführt worden. Eine Ausnahme bildet eine Simulation in Abschnitt 5.1.2; dort werde ich den verwendeten Algorithmus explizit beschreiben.

5.1.1 Flüssiges Silizium bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck

A Herstellung von flüssigem Silizium bei $V = const$ und bei $P = const$

In Abschnitt 3.7 habe ich die Herstellung von flüssigem Silizium schon beschrieben. Simuliert habe ich 64 Siliziumatome in einer kubischen Superzelle mit periodischen Randbedingungen. Ganz am Ende der in 3.7 beschriebenen Simulation war die Flüssigkeit im Ensemble der freien Enthalpie im Gleichgewicht mit den Parametern $T = 2000K$, $P = 0$; diese Struktur nenne ich L_2.
Am Ende der Hamiltonschen Dynamik in Helmholz Randbedingungen war in Abschnitt 3.7 die Simulation bei einer Temperatur von 2000 K angekommen; das Simulationsvolumen entsprach der experimentellen Flüssigkeitsdichte $\rho_m = 2.59 g/cm^3$. Diese Struktur wird im mikrokanonischen Ensemble über 5 ps equilibriert; die so erhaltene Struktur nenne ich L_1.

B Charakterisierung der Flüssigkeiten

Wie schon in Abschnitt 3.7 angedeutet, steht die Flüssigkeit L_1 bei der experimentellen Dichte in der Simulation unter einem großen kompressiven Druck $\langle P \rangle \approx 6.5 GPa$; dieser Wert entspricht 6.5% des Silizium Volumenmoduls $B \approx 100 GPa$, siehe [Kittel, 1986], sodaß ohne Druck ein Volumenanstieg zu erwarten ist. In der Flüssigkeit L_2 erhalte ich eine Dichte von $\langle \rho_m \rangle = 2.3 g/cm^3$, also etwa die Dichte von kristallinem Silizium.
Die Paarkorrelationen und die Bindungswinkelverteilungen in den beiden Flüssigkeiten sind in den Abbildung 5.1 und 5.2 dargestellt. In diesen Korrelationsfunktionen zeigen sich keine drastischen Unterschiede zwischen den Flüssigkeiten L_1 und L_2. Die mittleren Koordinationszahlen sind $C_{L_1} = 6.9 \pm 0.8$ und $C_{L_2} = 6.1 \pm 0.8$, wobei ich die erste Nachbarschaftsschale bei 6 a_B in beiden Fällen als abgeschlossen betrachte. Der Fehler ergibt sich, nach der Definition von C in Gleichung 4.4, aus der Unsicherheit von etwa $0.2 a_B$ bei der Bestimmung des ersten Minimums der Paarkorrelation. Die Bindungswinkel zeigen einen deutlichen Beitrag bei etwa 60^o, korrespondierend zur Koordination von etwa 6.

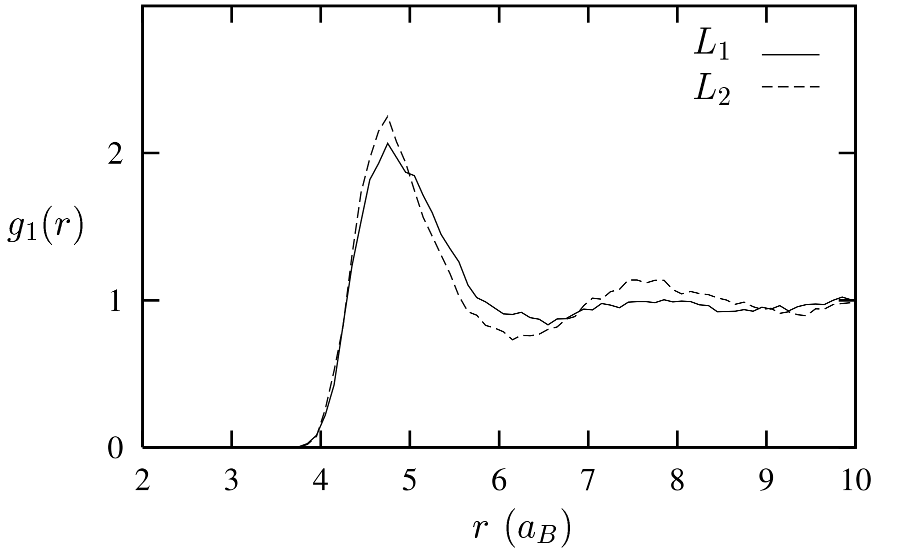


Abbildung 5.1: Paarkorrelation in den Flüssigkeiten L_1 und L_2

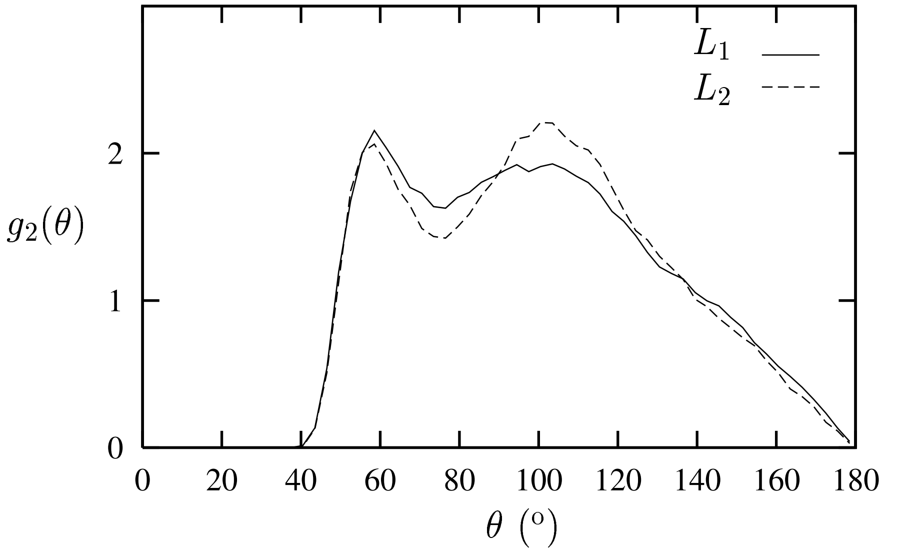


Abbildung 5.2: Bindungswinkel-Verteilung in den Flüssigkeiten L_1 und L_2

Die Diffusionskonstanten D sind in beiden Flüssigkeiten gleich groß, $D_{L_1} = D_{L_2} = 2.7 \cdot 10^{-4} cm^2/s$; überraschenderweise ist aber die Differenz der potentiellen Energieen $\langle \Phi_{L_1} \rangle - \langle \Phi_{L_2} \rangle \approx -8 meV/atom$ sehr klein und hat ein unerwartetes Vorzeichen. Es gibt daher keinen energetischen Grund, warum die Struktur L_1 unter einem solch hohen Druck steht.

5.1.2 Amorphisierung von Silizium durch rasches Abkühlen der Schmelze: Ein Vergleich zweier Methoden

A Zwei Methoden zur Herstellung von amorphem Silizium

Ausgehend von den beiden Flüssigkeiten L_1 und L_2, die ich im vorherigen Abschnitt beschrieben habe, wende ich nun zwei Verfahren an, die die Flüssigkeiten auf 300 K rasch abkühlen.

A1 : Stich, Car und Parinello folgend ([Štich *et al.*, 1991a]) kühle ich die Flüssigkeit L_1 mit einer Rate $R_T = 100K/ps$ von $2000K$ auf $300K$:

$$T(t) = 2000\text{K} - R_T \cdot t; \tag{5.1}$$

gleichzeitig wird das Volumen vom experimentellen Wert linear in der Zeit auf das Volumen des kristallinen Siliziums hochskaliert:

$$V(t) = V_{lSi}^{exp} + R_V \cdot t, \tag{5.2}$$

mit $R_V = \frac{V_{cSi}^{exp} - V_{lSi}^{exp}}{17\text{ps}} = \frac{V_{cSi}^{exp} - V_{lSi}^{exp}}{1700\text{K}} \cdot R_T$. Als dynamische Gleichungen benutze ich hier die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, integriert im ALGORITHMUS II mit dem Zeitschritt $\Delta = 60AU$ und der Elektronentemperatur $T_e = 300K$. Nach jedem Zeitschritt werden die Geschwindigkeiten der Atome umskaliert, $v_i^\alpha \to \lambda \cdot v_i^\alpha$, sodaß die kinetische Energie nach der Umskalierung genau der Temperatur $T(t)$, Gleichung (5.1), entspricht. Nach 17 *ps* korrespondiert die kinetische Energie zu einer Temperatur von 300 K, dann wird die Geschwindigkeits-Skalierung abgeschaltet und die amorphe Struktur A_1 wird über 30 ps im mikrokanonischen Ensemble equilibriert.

A2 : Hier startet die Simulation mit der Flüssigkeit L_2, beschrieben im vorherigen Abschnitt, bei $P = 0$. Diese Struktur wird nun in der Dynamik der freien Enthalpie, Kapitel 3, mit homogener Druckankopplung und Parametern $T = T_e = 300$K, $Q = 5.5 \cdot 10^5 AU$ mit dem Zeitschritt $\Delta = 60AU$ in der Zeit propagiert. Zu Beginn ist die Struktur damit weit weg vom Gleichgewicht. Nachdem die kinetische Energie einer Temperatur von 300 K entspricht, schalte ich Druck- und Temperaturbad ab und die amorphe Struktur A_2 wird über 30 ps im mikrokanonischen Ensemble equilibriert.

Die Stabilität von Verfahren A2 ist in Abbildung 5.3 mit Hilfe der erhaltenen Energiefunktion $H_{\rm NPT}$, Gleichung (3.21), dokumentiert; die Energiefunktion fluktuiert nur auf einer Skala von $1meV/atom$, obwohl ein Phasenübergang stattfindet. Im Verfahren A1 gibt es

$H_{\rm NPT}$

$\left(\frac{meV}{atom}\right)$

Zeit (ps)

Abbildung 5.3: Energiefunktion entlang der Abkühlung im Verfahren A2

$T(t)$
(K)

E_{pot}
$\left(\frac{eV}{atom}\right)$

Zeit (ps)

$T(K)$

Abbildung 5.4: Temperatur $T(t)$ und Bahn $(T(t), E_{\text{pot}}(t)$ während der Abkühlung

weder eine erhaltene Energiefunktion, noch kann dieses Verfahren mit einer Simulation in irgendeinem statistischen Ensemble in Verbindung gebracht werden. Deshalb gibt es hier keine Interpretation der potentiellen Energie als Funktion der Zeit oder, nach Gleichung (5.1) äquivalent, als Funktion der Temperatur. Im Gegensatz dazu kann im Verfahren A2 die innere Energie während des Abkühlens aus der Simulation gewonnen werden; zumindest unter der Annahme, daß die Transformation der Flüssigkeit L_2 (im Gleichgewicht mit $T = 2000K$ nach Kapitel 3) zur metastabilen amorphen Phase im lokale Gleichgewicht verläuft. Zu diesem Zweck definiere ich eine Gewichtsfunktion

$$w(t) = \begin{cases} \frac{1}{\tau}\cos^2(\pi\frac{t}{2\tau}) & : \quad |t| < \tau \\ 0 & : \quad |t| > \tau \end{cases} \tag{5.3}$$

und falte, um Fluktuationen zu unterdrücken, $w(t)$ mit der momentanen Temperatur $\tilde{T}(t) = 2W_{\text{kin}}(t)/3Nk$ und mit der momentanen potentiellen Energie $\Phi(t)$:

$$\begin{aligned} T(t) &= (\tilde{T} * w)(t) \\ E_{\text{pot}}(t) &= (\Phi * w)(t), \end{aligned} \tag{5.4}$$

wobei $*$ die Faltung bezeichnet. Ich wähle $\tau = 12 \cdot 10^3 AU (\equiv 200$ Zeitschritte). In Abbildung 5.4 ist $T(t)$ entlang der diskreten Zeit Trajektorie im Ensemble der freien Enthalpie, zusammmen mit der Bahn $(T(t), E_{\text{pot}}(t))$, dargestellt. $T(t)$ variiert grob linear in der Zeit, sodaß sich wie im Verfahren A1 eine Kühlrate von $100/ps$ definieren läßt. Definiere ich nun die innere Energie U bei konstantem Druck durch

$$U(t) = \frac{3}{2}NkT(t) + E_{\text{pot}}(t), \tag{5.5}$$

so folgt mit Hilfe der Bahn, Abbildung 5.4

$$U(T) = \frac{3}{2}NkT + E_{\text{pot}}(T). \tag{5.6}$$

Mit diesen Identifikationen folgt die Wärmekapazität beim konstanten Druck $P = 0$:

$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{\partial(U+PV)}{\partial T}\right)_P \overset{P=0}{\equiv} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \\ &= \frac{3}{2}Nk + \left(\frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial T}\right)_P . \end{aligned} \tag{5.7}$$

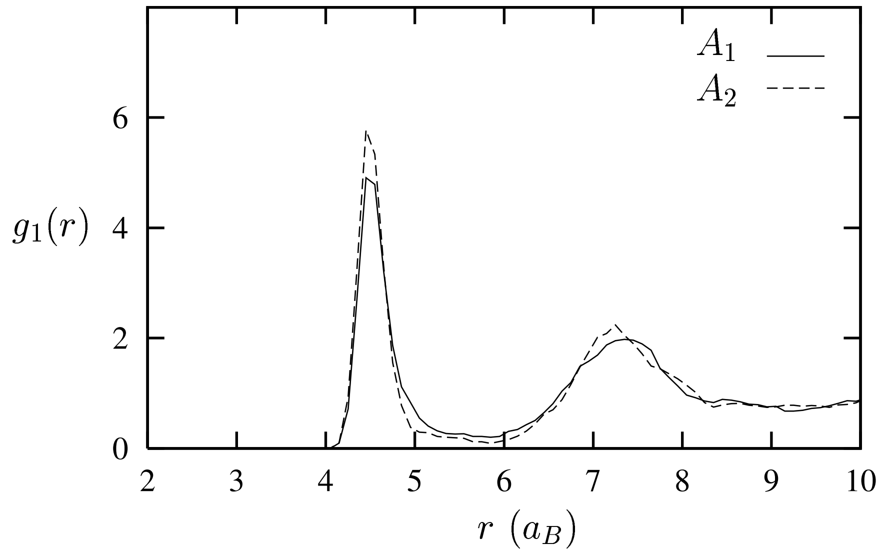


Abbildung 5.5: Paarkorrelation in den Strukturen A_1 und A_2

C_P springt bei etwa $1200K$, d.h. an dieser Stelle hat ein Phasenübergang von der Flüssigkeit L_2 zur metastabilen amorphen Struktur A_2 stattgefunden.

B Vergleich der amorphen Strukturen

Die Dichte der amporphen Struktur A_2, die sich hier aufgrund der Dynamik im freien Enthalpie Ensemble einstellt, beträgt etwa $\langle \rho_m \rangle = 2.285 g/cm^3$ und ist damit fast identisch mit der Dichte der amorphen Struktur A_1, die per Konstruktion genau den Wert der kristallinen Dichte aufweist ($\rho_m = 2.33 g/cm^3$). Der mittlere Druck in Struktur A_1 ist kleiner als 0.2 GPa und somit vernachlässigbar, denn das Volumenmodul beträgt etwa 100 GPa. Da beide Strukturen A_1 und A_2 somit den gleichen Druck und die gleiche Temperatur von 300 K aufweisen, kann ich direkt die potentiellen Energien vergleichen mit dem Ergebnis $\langle \Phi^{A_1} \rangle - \langle \Phi^{A_2} \rangle \approx 30 meV/atom$. Dies demonstriert, daß die Transformation von der Flüssigkeit zur amorphen Phase unter kontrollierten Druckbedingungen eine energetisch günstigere Struktur erzeugt.
Die Paarkorrelationen sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Nachbarschaftsschalen sind in Struktur A_2 besser definiert als in Struktur A_1; dies führe ich auf eine relativ hohe Anzahl von lokalen Defekten in Struktur A_1 zurück. Um die Koordinationszahl-Verteilung $C(n)$ in den Strukturen zu bestimmen, integriere ich die Paarkorrelation, nach Gleichung (4.4), bis zu $R_0 = 5.2 a_B$. $C(n)$ ist für Struktur A_2 in guter Übereinstimmung mit *ab initio* Daten von [Štich *et al.*, 1991a], siehe Tabelle 5.1. $C(n)$ für Struktur A_1 zeigt einen hohen Anteil an 3-fach und 5-fach koordinierten Siliziumatomen. Hier 'erinnert' sich die amorphe Struktur A_1, aufgrund des Präparations-Verfahrens, an die höher koordinierte Flüssigkeitsphase.

Tabelle 5.1: Koordinationszahl-Verteilungen in Prozent, *ab initio* Daten nach Ref. [Štich *et al.*, 1991a]

n	3	4	5	6
Struktur A_1	4.5	77.3	16.8	1.4
Struktur A_2	1.2	88.7	9.9	0.2
ab initio	0.2	96.6	3.2	0

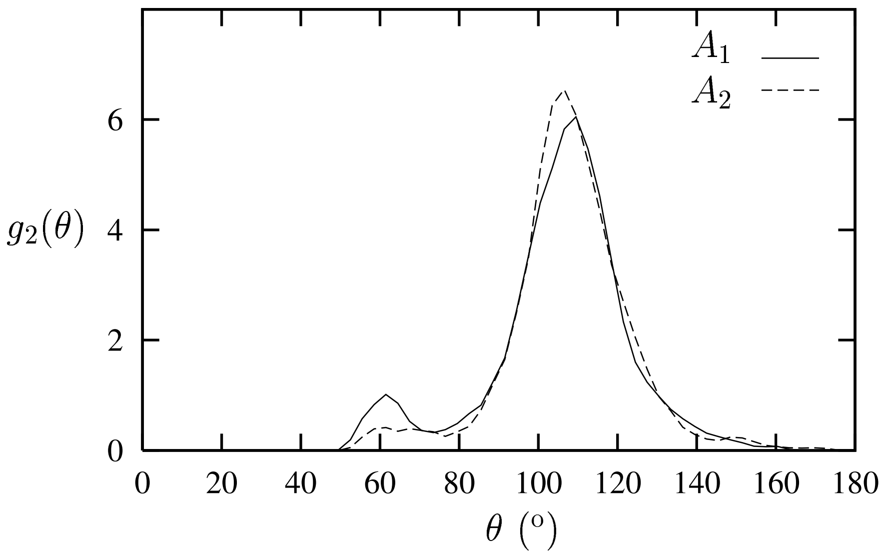


Abbildung 5.6: Bindungswinkel-Verteilung in den Strukturen A_1 und A_2

Diese Interpretation wird auch von den Bindungswinkel-Verteilungen, siehe Abbildung 5.6, gestützt. In Struktur A_1 sind noch deutliche Anteile von Bindungswinkeln um 60° zu erkennen, wie sie in der Flüssigkeit auftreten (Abbildung 5.2). In Struktur A_2 sind die Bindungswinkel um den Tetraederwinkel (109.5°) stärker konzentriert.
In Tabelle 5.2 sind die Ringstatistiken der beiden Strukturen dargestellt. Struktur A_1 weist einen höheren Anteil an Dreierringen auf, dies ist mit den 60° Bindungswinkeln in dieser Struktur verknüpft (gleichseitige Dreiecke !). In der Diamantphase von Silizium treten nur geradzahlige Ringe auf. Die minimale Ringgröße ist dort durch 6-er Ringe gegeben, aber in der amorphen Phase treten auch ungeradzahlige Ringe auf. Dies konnte mit *ab initio* Methoden in Referenz [Štich *et al.*, 1991a] gezeigt werden.

Tabelle 5.2: Ringstatistiken der Strukturen A_1 und A_2

Ringgröße	3	4	5	6	7
Struktur A_1	8.0	2.3	30.3	49.3	61.4
Struktur A_2	3.1	4.6	33.5	45.3	58.1

Die drastischsten Unterschiede der Strukturen A_1 und A_2 finden sich aber in den elektronischen Eigenschaften. In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die elektronischen Zustandsdichten und die korrespondierenden Tauc-Plots aufgetragen. Der Tauc-Plot zu Struktur A_1 zeigt fast keine Abweichung von der Geraden, sodaß in der Nähe der Fermienergie von parabolischen Bändern gesprochen werden kann. Allerdings gibt es weder eine direkte Bandlücke noch eine Tauc-Banclücke, sodaß mit diesem Präparations-Verfahren keine halbleitende Struktur erzeugt wurde. In starkem Kontrast dazu weist der Tauc-Plot zu Struktur A_2 eine direkte Bandlücke ($\approx 0.2eV$) und eine Tauc-Bandlücke ($\approx 0.27eV$) auf; die Abweichungen von einer Geraden führe ich auf lokalisierte Zustände in der Bandlücke zurück. Diese Struktur ist halbleitend.

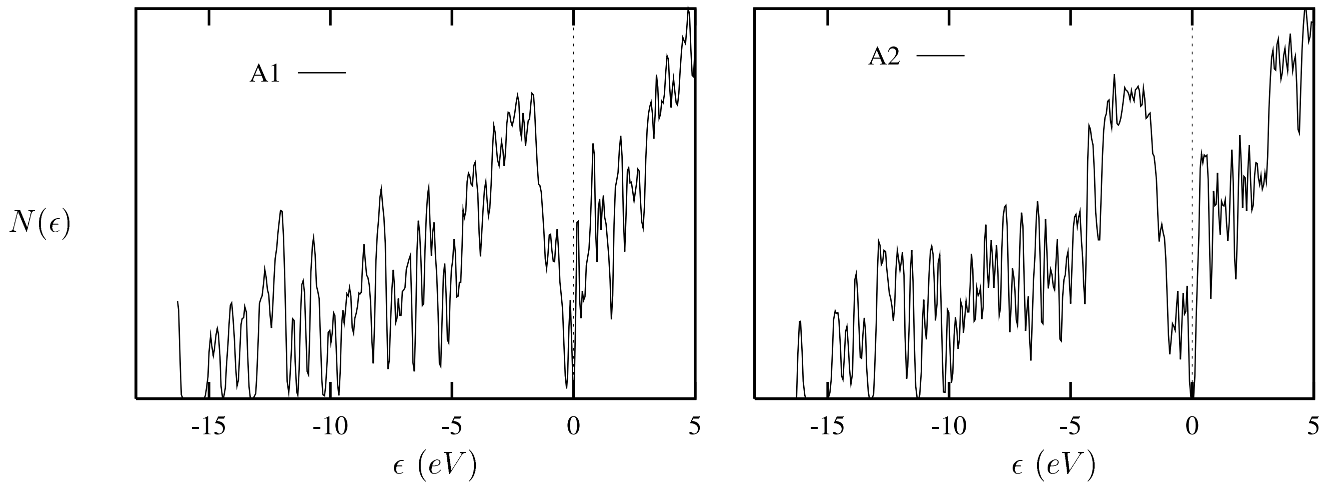


Abbildung 5.7: Zustandsdichte der Elektronen in den Strukturen A_1 und A_2. Der Nullpunkt der Energie entspricht der Fermienergie.

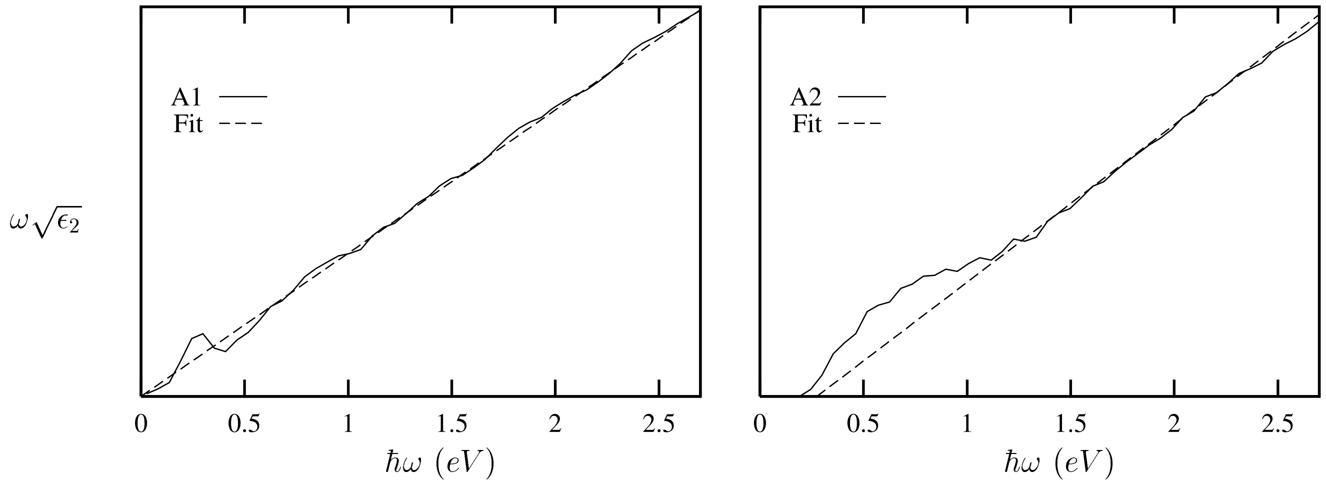


Abbildung 5.8: Tauc-Plot der Strukturen A_1 und A_2, $\omega\sqrt{\epsilon_2}$ in beliebigen Einheiten.

5.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die empirische, orthogonale Parametrisierung von Goodwin,Skinner und Pettifor zur Beschreibung des Siliziums hat sich als nicht optimal in der Beschreibung der Flüssigkeit herausgestellt. Bei der experimentellen Dichte steht die Flüssigkeit in der Simulation unter einem hohen kompressiven Druck. Nach Relaxation des Druckes stellt sich die Dichte etwa 10 % unterhalb der experimentellen Flüssigkeitsdichte ein, also etwa beim Wert des kristallinen Siliziums. Der Grund für diesen Dichteanstieg bleibt offen, da aber die innere Energie fast unabhängig von den beiden Dichten ist, muß hier ein entropischer Grund vorliegen.
Im Vergleich der Amorphisierungs-Verfahren A1 und A2 hat sich herausgestellt, daß die Amorphisierung bei kontrollierten Druckbedingungen bessere amorphe Strukturen liefert. Die Struktur A_2, hergestellt bei $P = 0$, liegt energetisch günstiger, die Paarkorrelation wird schärfer und die Bindungswinkel-Verteilung zeigt weniger Anteile bei 60^{O} als Struktur A_1, hergestellt mit einem Standardverfahren aus der Literatur. Den wichtigsten Unterschied zwischen Struktur A_1 und A_2 finde ich aber in den Tauc-Plots. Struktur A_1 ist

nicht halbleitend, wohl aber A_2. In einer Studie von Servalli und Colombo, siehe [Servalli und Colombo, 1993], wurde das Verfahren A1, unter genau den gleichen Voraussetzungen, sehr genau untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Kühlrate ein kritischer Parameter ist: je kleiner die Kühlrate, um so besser die amorphen Siliziumstrukturen. Ich habe zum erstenmal hier die Rolle des Druckes *während* der Amorphisierung untersucht; dies ist mit Hilfe des von mir entwickelten Simulationsverfahrens, Kapitel 3, erst möglich geworden. Mein Simulationsverfahren hat sich weiterhin, auch über einen Phasenübergang hinweg, als stabil herausgestellt, sodaß thermodynamische Größen, wie die Wärmekapazität bei konstantem Druck, während der Abkühlung bestimmt werden können.

5.2 Die *sp*-Parametrisierung nach Frauenheim

In diesem Abschnitt verwende ich für die Silizium Wechselwirkung die *sp*-Tight-Binding Parametrisierung nach Frauenheim, siehe Anhang A.3. Da in einer Simulation eine Oberfläche mit Wasserstoff passiviert wird, spielt auch die *sp*-Tight-Binding Parametrisierung der Silizium-Wasserstoff Wechselwirkung, siehe Anhang B.1, sowie die S-Tight-Binding Parametrisierung der Wasserstoff Wechselwirkung, siehe Anhang A.2, eine untergeordnete Rolle.

5.2.1 Amorphes Silizium durch rasches Aufwachsen auf einem Si (100) Substrat

A Das Depositionsmodell

Als Startkristallit verwende ich eine ideale Siliziumstruktur mit (100)-Oberfläche. Die laterale Ausdehnung beträgt $2\sqrt{2}a_0 \times 2\sqrt{2}a_0$, mit der kubischen Gitterkonstanten $a_0 = 5.43$Åvon Diamant-Silizium, in lateral periodischen Randbedingungen. Jede Monolage in (100)-Richtung enthält damit 16 Atome. Die Dicke des Kristalliten beträgt 8 Monolagen, die Oberseite bleibt frei und an der Unterseite werden die 32 unabgesättigten Bindungen der 16 Siliziumatome mit einer Lage von 32 Wasserstoffatomen passiviert. Dieser Kristallit wird dann ins Potentialminimum relaxiert. Die (100)-Oberfläche rekonstruiert spontan und wie aus Abbildung 5.9 ersichtlich ist, sind die Oberflächen-Dimere gegeneinander verkippt, im Einklang mit *ab initio* Rechnungen ([Ramstad *et al.*, 1995]), sodaß sich eine (4×2) Rekonstruktion einstellt.
Dieses Verkippen kann auf den Jan-Teller-Effekt zurückgeführt werden, denn ohne diese Verkippung zeigen die Eigenwerte des Tight-Binding Eigenwertproblems Entartung an der Fermikante. Diese Entartung wird durch Symmetriereduktion (Verkippen) aufgehoben.
Im nächsten Schritt heize ich den Kristalliten auf $300K$. Von jetzt an gebe ich auch den Wasserstoffatomen, künstlich, eine unendlich große Masse. Dann deponiere ich 64 Siliziumatome mit kinetischer Energie 2 eV und lateral zufälligen Startpunkten mit einer Rate von 10^{26} Teilchen pro Sekunde auf diesem Kristalliten. Um die Energie abzuführen, halte ich mit Hilfe der Geschwindigkeits-Skalierung, beschrieben in Abschnitt 5.1.2, die 3 Siliziummonolagen direkt über der Waserstofflage auf 300 K; dies definiert ein lokales Temperaturbad. Die dynamischen Gleichungen sind ansonsten die Hamiltonschen, integriert mit einem Zeitschritt von $\Delta = 60AU$. Nach der Deposition equilibriere ich das System über 10 ps im lokalen Temperaturbad. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

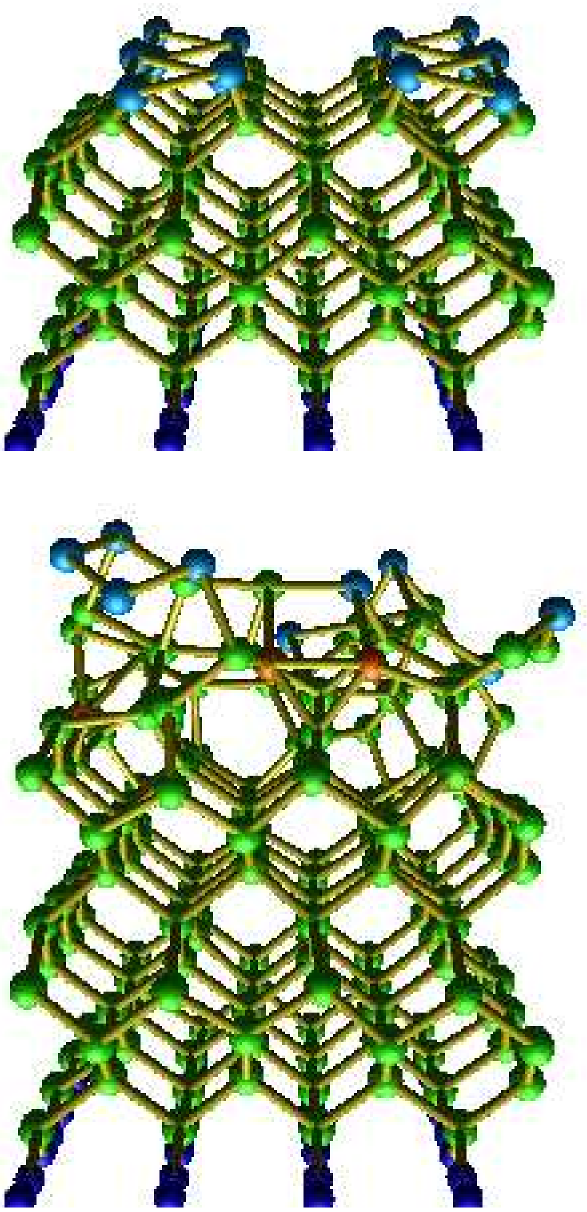


Abbildung 5.9: (4 × 2) Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche (oben) und deponierte Schicht (unten). Rot 5-fach-, grün 4-fach-, hellblau 3-fach koordinierte Si

B Charakterisierung der aufgewachsenen Schicht

In Tabelle 5.3 habe ich das Dichteprofil in (100)-Richtung in der aufgewachsenen Schicht dargestellt. Im folgenden bezeichnet Lage 0 die Oberflächenlage des ursprünglichen Kristalliten vor der Deposition; Lage 1 bezeichnet die erste aufgewachsene Lage im idealen Abstand von 1.358 Å usw. Deutlich ist zu sehen, daß einige Siliziumatome in der 5-ten

Tabelle 5.3: Dichte der aufgewachsenen Monolagen, in Einheiten der idealen Dichte

Lage	0	1	2	3	4	5	6
$\frac{\rho}{\rho_{id}}$	1.0	0.89	0.58	0.93	1.0	0.44	0.16

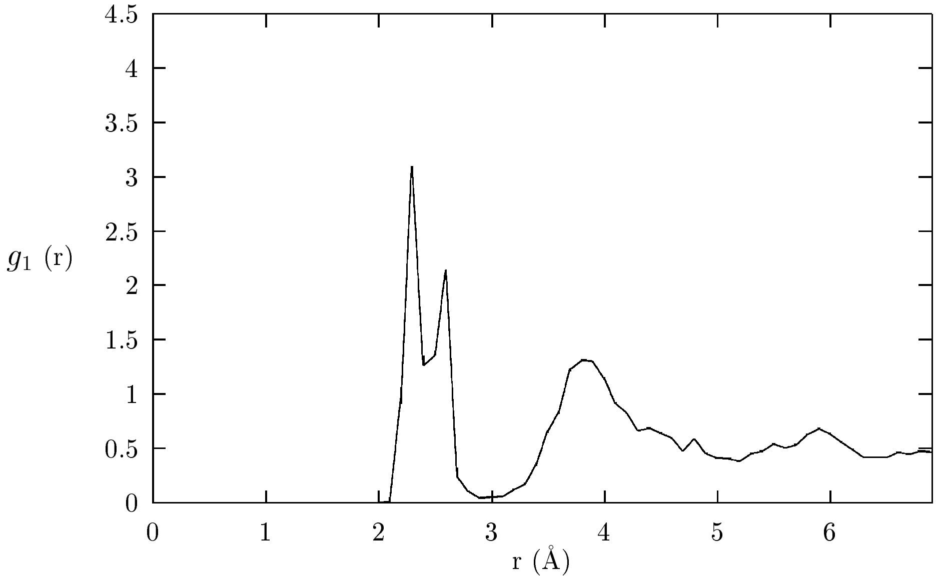


Abbildung 5.10: Paarkorrelation in der aufgewachsenen Schicht

und sogar in der 6-ten Monolage eines idealen Kristalls aufgewachsen sind, obwohl ich nur ein Äquivalent von 4 Monolagen deponiert habe. Korrespondierend dazu finde ich Unterdichten in der 2-ten Monolage von etwa 60% des idealen Wertes.
Die Paarkorrelation, siehe Abbildung 5.10, habe ich nur in der aufgewachsenen Schicht bestimmt. Für große Abstände tendiert g_1 daher nicht gegen 1, sondern verhält sich wie $1/r$. Eine Nachbarschafts-Schalenstruktur ist klar zu erkennen, allerdings ist der Nächste-Nachbar Peak gesplittet.
Die Koordinationszahl-Verteilung, Tabelle 5.4, zeigt im wesentlichen 4-fach Koordination. 3-fach koordinierte Atome liegen fast alle an der Oberfläche, aber trotz der in Tabelle 5.3 gefundenen Unterdichten tritt auch 5-fach Koordination in der aufgewachsenen Schicht auf.
Die Bindungswinkel-Verteilung in der Schicht, Abbildung 5.11, ist um den Tetraederwinkel (109.5°) verbreitert. Es treten aber auch 60° Bindungswinkel auf, die ein Charakteristikum der 6-fach koordinierten flüssigen Phase sind. Eine genauere Analyse der Schicht zeigt, daß 60° Bindungswinkel zu Trimerkonfigurationen gehören, von denen typischerweise zwei Atome auf der Oberfläche der Schicht liegen.
Diederwinkel, die ich nicht darstellen werde, sind in der aufgewachsenen Schicht gleichverteilt. Im Diamantgitter treten genau zwei Diederwinkel bei 60° und 180° auf, im Verhältnis 2:1. Die aufgewachsene Schicht zeigt damit für mittlere Reichweiten keine Korrelationen mehr, die typisch für die Diamant-Phase von Silizium sind.

Tabelle 5.4: Koordinationszahl-Verteilung $C(n)$ in der aufgewachsenen Schicht

n	3	4	5	6
C	0.138	0.796	0.065	0.001

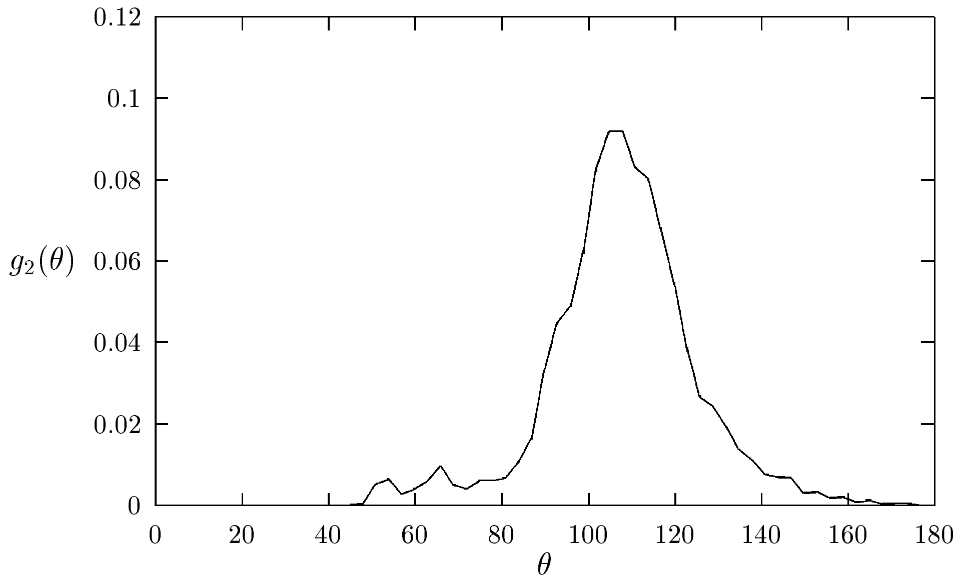


Abbildung 5.11: Bindungswinkel in der aufgewachsenen Schicht

C Vergleich der Ergebnisse mit einer analogen klassischen Simulation

Parallel zu meiner Studie des Oberflächenwachstums von Silizium mit Hilfe der Tight-Binding Energetik hat H. Hensel eine analoge Simulation mit Hilfe der empirischen Potentialwechselwirkung von Stillinger und Weber ([Stillinger und Weber, 1985]) durchgeführt. Ziel dieser gemeinsamen Arbeit ([Hensel *et al.*, 1996]) war festzustellen, ob sich große Unterschiede in der Beschreibung von Nichtgleichgewichts-Prozessen durch die unterschiedlichen Potentiale ergeben. Anders formuliert: sind Tight-Binding Verfahren, die in unserer Studie etwa 100 mal mehr Rechenzeit beanspruchen, in diesem Zusammenhang überhaupt sinnvoll einzusetzen. Es hat sich gezeigt, daß in beiden Potentialen im wesentlichen die gleichen Ergebnisse für kurzreichweitige Korrelationen (Koordinations-Zahlen, Bindungswinkel) erzielt werden. Bei den Diederwinkeln, einer Vierteilchen-Korrelation, zeigt die Simulation im empirischen Potential schwache Peaks bei den Diamant-Diederwinkeln von 60^o und 180^o. Dieses Verhalten zeigt, daß die elektronischen Freiheitsgrade des Siliziums vom empirischen Potential nur bedingt richtig wiedergespiegelt werden; siehe aber auch die Diskussion in Abschnitt 5.2.3.

5.2.2 Flüssiges Silizium und Amorphisierung bei konstantem Druck

Das wesentliche Ziel in diesem Abschnitt ist es, eine Referenz für die deponierte Schicht, die ich im letzten Abschnitt simuliert habe, zu erzeugen. Diese Referenz kann nur eine amorphe Struktur sein, die ich, wie in Simulationen allgemein üblich, durch rasches Abkühlen der Schmelze herstelle.

A Flüssiges Silizium bei $P = 0$

In Abschnitt 5.1.1 habe ich schon die Siliziumschmelze bei der experimentellen Dichte in der Goodwin-Skinner-Pettifor Parametrisierung vorgestellt. Diese Struktur wird nun in

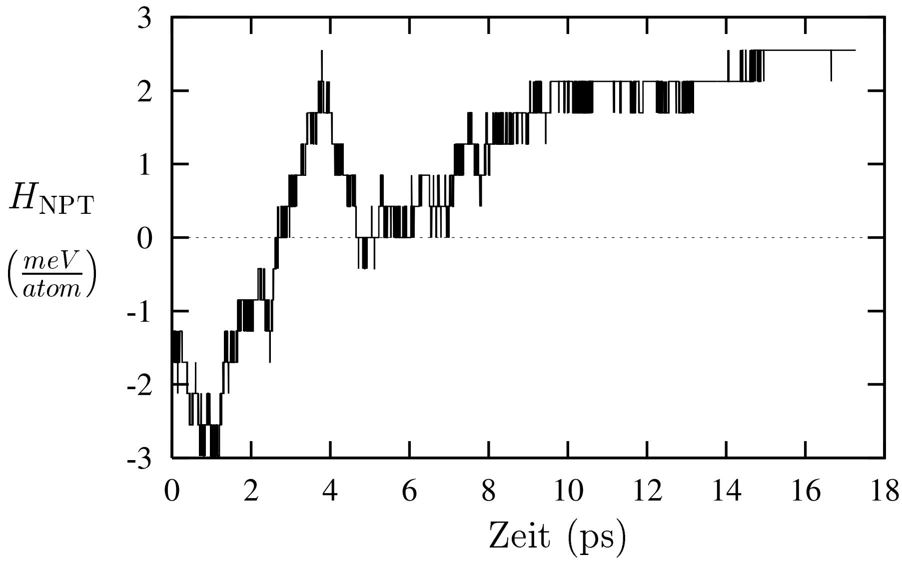


Abbildung 5.12: Energiefunktion während der Abkühlung. Der Nullpunkt der Energieskala ist beliebig gewählt.

der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung über 5 ps im mikrokanonischen Ensemble equilibriert. Die resultierende Temperatur beträgt dann etwa 3000 K, sodaß ich diese Struktur zunächst im freien Enthalpie Ensemble mit der Temperatur $T = 2000K$ ins Gleichgewicht bringe. Der mittlere Druck $\langle P \rangle \approx 20GPa$ in dieser Struktur ist sehr hoch, etwa 20% des Volumenmoduls von kristallinem Silizium. Deshalb equilibriere ich diese Struktur im freien Enthalpie Ensemble mit den Parametern $P = 0$, $T = 2000K$. Die mittlere Dichte, die sich einstellt, beträgt $\rho_m = 1.85g/cm^3$. Dieser Wert liegt um 20 % unter der kristallinen Dichte, im völligen Widerspruch zur experimentellen Dichte, die 10 % über der kristallinen Dichte liegt; eine Analyse dieser Flüssigkeit lohnt daher nicht. Trotzdem verwende ich diese Struktur, um amorphes Silizium herzustellen, denn in Abschnitt 5.1.2 habe ich gezeigt, daß Amorphisierung unter kontrollierten Druckbedingungen stattfinden sollte.

B Amorphes Silizium bei $P = 0$

Als Abkühl-Algorithmus verwende ich Verfahren A2 aus Abschnitt 5.1.2 mit inhomogener Druckankopplung und den Parametern $\gamma = 64$Siliziummassen und $Q = 5.5 \cdot 10^5 AU$. Die Flüssigkeit wird also im Ensemble der freien Enthalpie mit den Parametern $T = 300K$ und $P = 0$ integriert, bis die kinetische Energie einem Wert von 300 K entspricht. Dann schalte ich Temperatur- und Druckbad ab. Im mikrokanonischen Ensemble zeigen sich über 30 ps keinerlei strukturellen Änderungen, sodaß ich diese Struktur als endgültig equilibriert ansehe.

Die Stabilität des Abkühl-Verfahrens ist in Abbildung 5.12 mit Hilfe der Erhaltungsgröße H_{NPT}, Gleichung 3.21,dokumentiert. Die Fluktuationen betragen etwa $3\frac{m}{e}V/atom$ und werden mit abnehmender Temperatur immer kleiner, mein numerisches Verfahren arbeitet also stabil.

Die mittlere Dichte, die sich am Ende einstellt, beträgt $\langle \rho_m \rangle = 2.1\frac{g}{/}cm^3$, etwa um 10 % kleiner als die Dichte von kristallinem Silizium. Dies erklärt die gefundenen Unterdichten in der deponierten Schicht, die im wesentlichen auch in dieser Größenordnung lagen, siehe Tabelle 5.3.

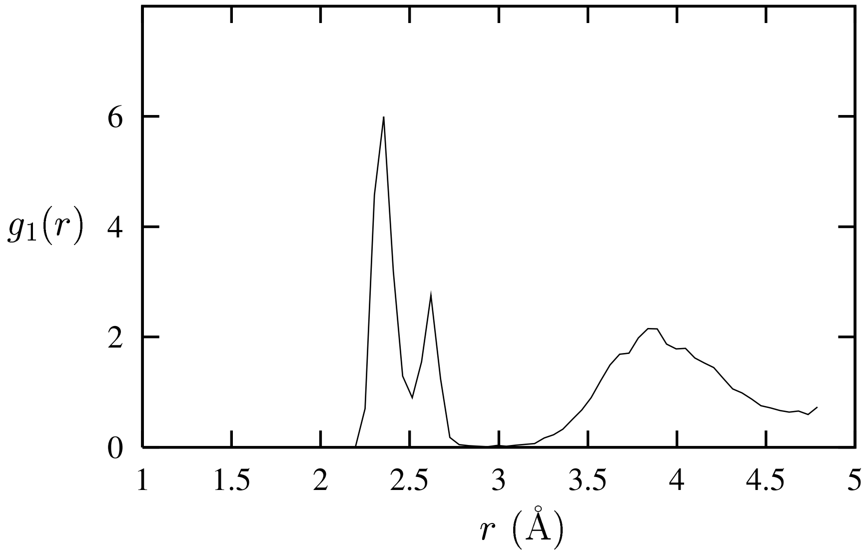


Abbildung 5.13: Paarkorrelation in der amorphen Struktur

Abbildung 5.13 zeigt die Paarkorrelation in der amorphen Struktur. Die Nachbarschafts-Schalenstruktur ist deutlich ausgeprägt, wobei der Nächste-Nachbar Peak eine Doppelstruktur aufweist. Diese Doppelstruktur habe ich auch schon in der Paarkorrelation der aufgewachsenen Schicht, Abbildung 5.10, gefunden. Experimentell ist ein solcher Split in amorphem Silizium aber nicht nachgewiesen worden, sodaß ich die Doppelstruktur des Nächsten-Nachbar Peaks, die ich in der Simulation finde, als eine Schwäche der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung deute.

Tabelle 5.5 zeigt die Koordinationszahl-Verteilung. Im wesentlichen tritt 4-fach Koordination auf, wie auch in der deponierten Schicht, siehe Tabelle 5.4. Bis auf die Atome der Oberfläche der deponierten Schicht, sind die gefundenen Koordinationszahl-Verteilungen im wesentlichen identisch.

Die Bindungswinkel-Verteilung, Abbildung 5.14, ist um den Tetraederwinkel (109.5^o) verbreitert und es zeigen sich kleine Ausläufer zu 60^o und 180^o. In der deponierten Schicht finde ich mehr 60^o Anteile in der Bindungswinkel-Verteilung, siehe Abbildung 5.11. Diese 60^o Anteile sind auf Trimerstrukturen an der Oberfläche der deponierten Schicht zurückgeführt worden, sodaß, bis auf die Oberfläche, beide Bindungswinkel-Verteilungen als gleich angesehen werden können. Diederwinkel, die ich nicht darstelle, sind in beiden Strukturen gleichverteilt; hier gibt es keine Unterschiede.

Tabelle 5.5: Koordinationszahl-Verteilung $C(n)$ in Prozent

n	3	4	5
C	1.7	89.7	8.6

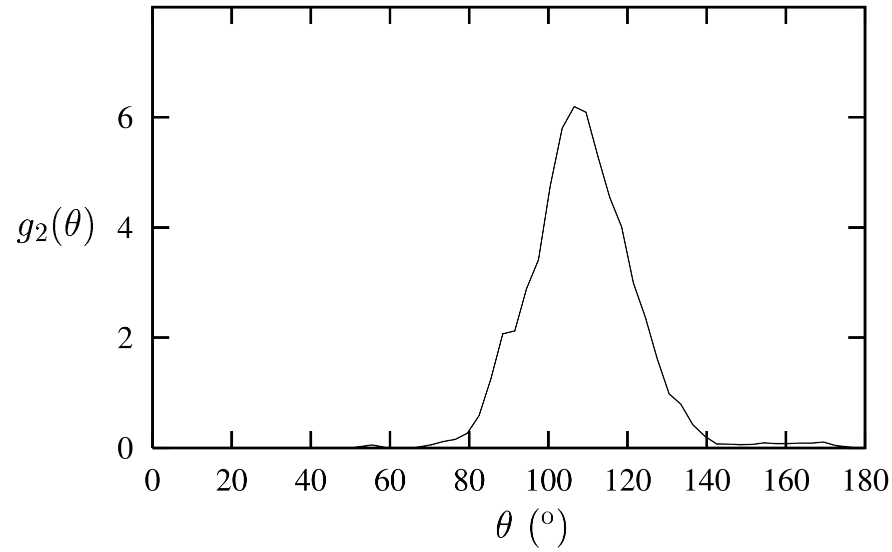


Abbildung 5.14: Bindungswinkel-Verteilung in der amorphen Struktur

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Es hat sich gezeigt, daß die *sp*-Parametrisierung nach Frauenheim Schwächen aufweist. Die vorhergesagte Dichte von flüssigem Silizium bei $P = 0$ ist völlig falsch und sowohl in einer deponierten Schicht als auch in der metastabilen amorphen Phase ist die Nächste-Nachbarschaftsschale in der Paarkorrelation durch eine Doppelstruktur repräsentiert, im Widerspruch zum Experiment ([Gabathuler und Steeb, 1979]). Weiterhin ist die Dichte der amorphen Phase bei $P = 0$ um etwa 10 % zu klein.
Ich habe auch eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanzen zwischen Experiment und der Tight-Binding Beschreibung gefunden: der lokale Druck, wie er aus dem repulsiven Zweiteilchenpotential der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung folgt. Für jedes Zweiteilchenpotential kann nämlich der Viralanteil den Druckes $\mathrm{vir}_c = \frac{1}{3}\sum_\alpha \mathrm{vir}_c^{\alpha\alpha}$, Notationen wie in Abschnitt 3.6, wie folgt umgeschrieben werden (siehe [Allen und Tildesley, 1987]):

$$P(\mathrm{vir}_c) = -\int_0^\infty \frac{2\pi}{3}\rho^2 r^3 \frac{dV_{ij}(r)}{dr} g_1(r)\, dr. \tag{5.8}$$

Den Integralkern $K(r) = -\frac{2\pi}{3}\rho^2 r^3 \frac{dV_{ij}(r)}{dr}$, ausgewertet bei der Teilchendichte ρ der Simulation, habe ich in Abbildung 5.15 dargestellt. Bei $r_0 = 2.55$Å zeigt sich ein lokales Maximum, sodaß das klassische Virial vir_c Teilchenabstände um r_0 unterdrückt. Genau an dieser Stelle zeigen die Paarkorrelationen der deponierten Schicht und der amorphen Struktur ihr lokales Minimum in der ersten Nachbarschaftsschale. Mindestens teilweise ist damit die Schwäche der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung nach Frauenheim von mir auf das repulsive Zweiteilchenpotential zurückgeführt worden, sodaß die Hoffnung besteht, durch eine neue Anpassung, nach den Ideen von Abschnitt 2.2.2, diese Schwäche auszumerzen.
Ein physikalisches Ergebniss kann ich dennoch aus der Simulation ableiten: Experimentell wurde in [Roorda *et al.*, 1991] gefunden, daß amorphes Silizium unabhängig vom Herstellungsprozeß ist. Die Simulation bestätigt diesen Befund, da die deponierte Schicht, bis auf deren Oberfläche, im wesentlichen mit der amorphen Struktur identisch ist.

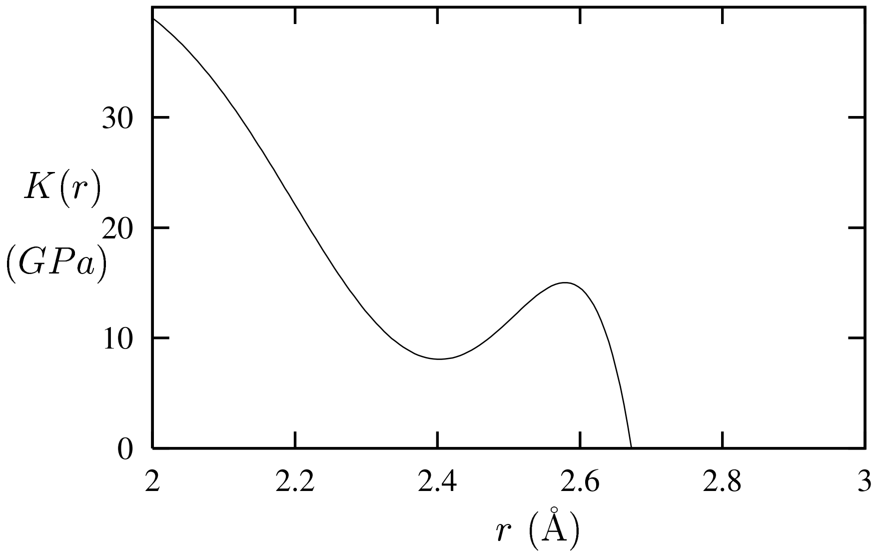


Abbildung 5.15: Integralkern des klassischen Anteils des Druckes

5.3 Die *spd*-Parametrisierung nach Frauenheim

Die Schwächen der Tight-Binding Parametrisierung in einer minimalen Valenzbasis des Siliziums, die im letzten Abschnitt offensichtlich wurden, führten die Gruppe von Prof. Th. Frauenheim dazu, die minimale Valenzbasis durch d-Orbitale zu erweitern. Die so entstandene *spd*-Parametrisierung, dokumentiert in Anhang A.4, werde ich in diesem Abschnitt zur Beschreibung der flüssigen und amorphen Phase des Siliziums verwenden.

5.3.1 Flüssiges Silizium bei konstantem Druck

A Das Simulationsmodel

In einer kubischen Superzelle mit periodischen Randbedingungen und Volumen, korrespondierend zur experimentellen Dichte $\rho_m = 2.59 g/cm^3$, simuliere ich 128 Siliziumatome. Die Startbedingungen der Atome sind zufällig gewählt. Zunächst equilibriere ich diese Struktur im mikrokanonischen Ensemble über 5 ps, die resultierende Temperatur beträgt etwa 2800 K. Diese Flüssigkeit equilibriere ich mit Hamiltonscher Dynamik in Helmholz Randbedingungen, beschrieben in Abschnitt 3.3, über 4 ps im Ensemble der freien Energie. Die Parameter von ALGORITHMUS II sind $T_e = T = 2000K$, $Q = 5 \cdot 10^4 AU$ und $s = 0.6$. Der resultierende Druck $\langle P \rangle \approx 0$ zeigt schon, daß die *spd*-Tight-Binding Parametrisierung als erste Parametrisierung, die ich in meiner Arbeit verwendet habe, die richtige Dichte der Flüssigkeit vorhersagt. Dies bestätigt sich im Ensemble der freien Enthalpie: nach weiteren 5 ps ist die Struktur mit dem Druck $P = 0$ und der Temperatur $T = 2000K$ equilibriert. Die Parameter von ALGORITHMUS II mit homogener Druckankopplung im Ensemble der freien Enthalpie lauten $\Delta = 60AU$, $Q = 5 \cdot 10^4 AU$, $\gamma = 3 \cdot 128$ Siliziummassen. Als Konvergenztest habe ich über die letzten 1000 Zeitschritte die kinetischen Anteile von H_{NPT}, wie in Abschnitt 3.7, bestimmt; alle Energieen sind mit der Badtemperatur $T = 2000K$ verträglich, sodaß ich die Simulation als endgültig equilibriert betrachte.

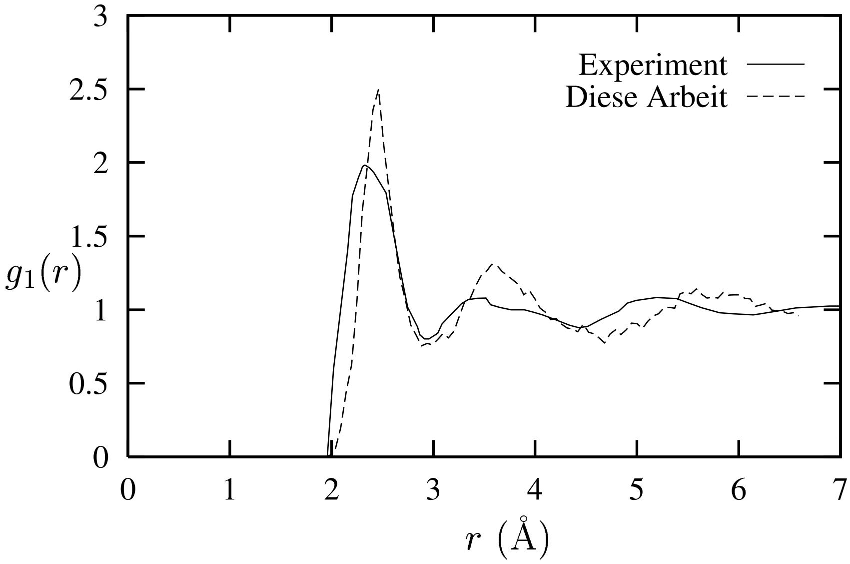


Abbildung 5.16: Paarkorrelation in flüssigem Silizium

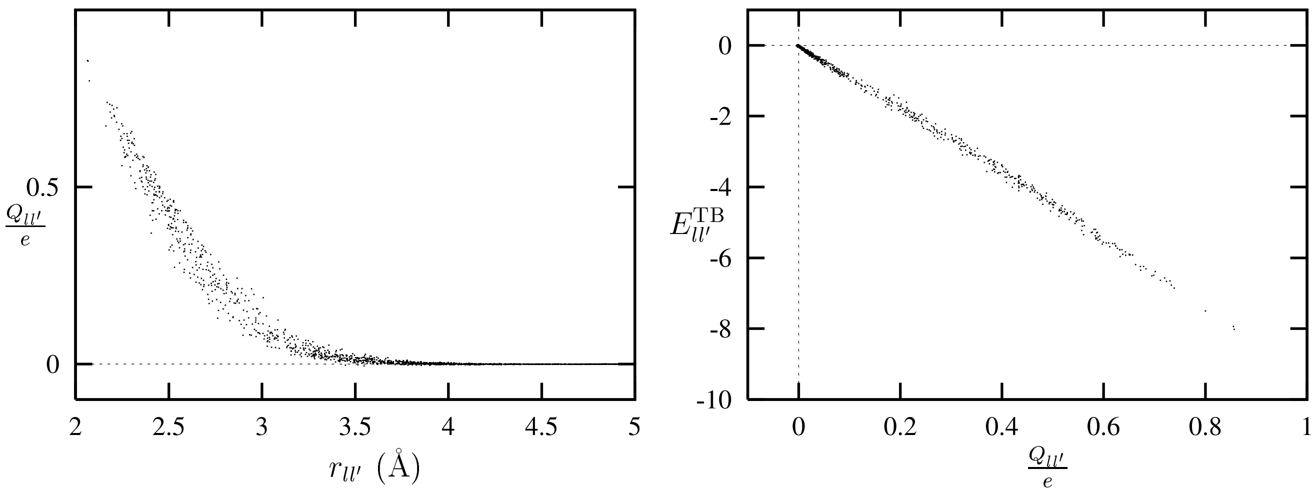


Abbildung 5.17: Bindungsladung $Q_{ll'}$ als Funktion des Atomabstandes $r_{ll'}$ und Bindungsenergie $E_{ll'}^{\mathrm{TB}}$ als Funktion der Bindungsladung

B Charakterisierung der Flüssigkeit

Die mittlere Dichte $\langle \rho_m \rangle = 2.58 g/cm^3$, die sich bei $T = 2000K$ einstellt, ist fast identisch mit der experimentellen Dichte.

In der Paarkorrelation, Abbildung 5.16, stellt sich heraus, daß die simulierte Struktur etwas mehr geordnet erscheint als reales flüssiges Silizium. Die Nachbarschaftsschalen sind besser definiert in der Simulation und die Maxima der Paarkorrelation sind etwas nach höheren Abständen verschoben. Die mittlere Koordination $\bar{C} = 5.9 \pm 0.4$, berechnet mit $R_0 = 2.9$Å, ist etwas kleiner als die experimentelle Abschätzung von 6.5, siehe [Gabathuler und Steeb, 1979].

Mulliken-Populationsanalysen geben Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in der Flüssigkeit. In Abbildung 5.17 habe ich die Bindungsladung $Q_{ll'}$ als Funktion der Atomabstände $r_{ll'}$ dargestellt. Bei $r_{ll'} = R_0$ sind die Bindungsladungen so weit abgefallen, daß keine elektronischen Bindungen zwischen den Atomen mehr vorhanden sind, sodaß es auch einen elektronischen Grund für die erste Nachbarschaftsschale gibt. Die elektronische Bindungs-

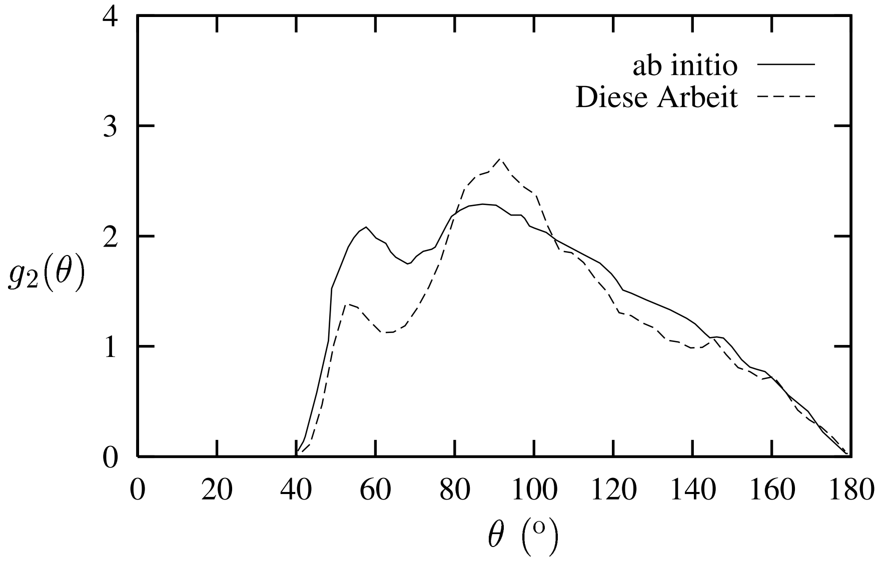


Abbildung 5.18: Bindungswinkel in flüssigem Silizium

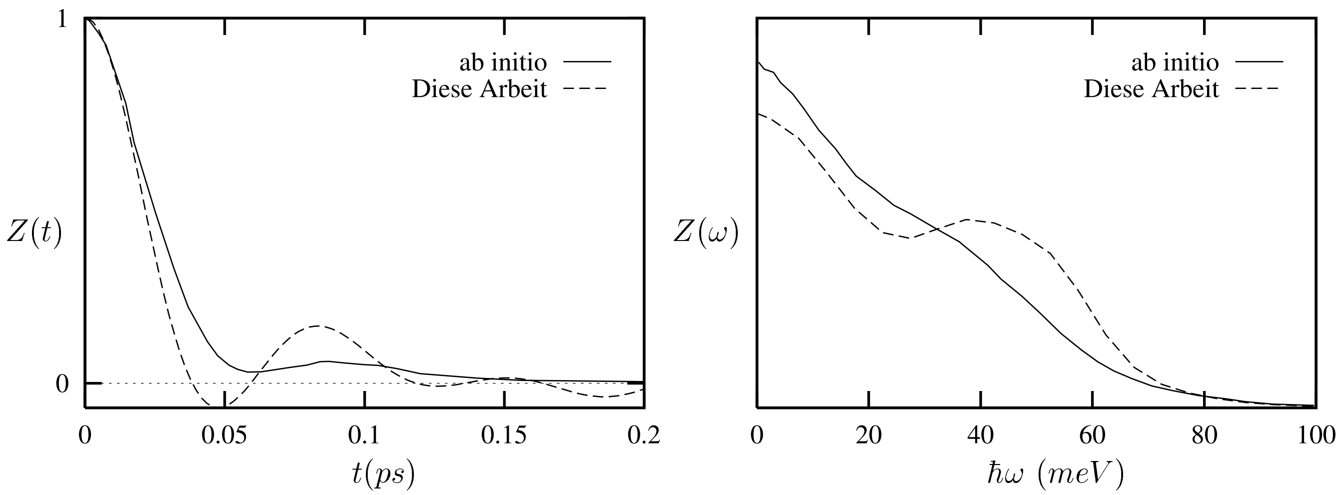


Abbildung 5.19: Geschwindigkeits-Autokorrelation $Z(t)$ und Schwingungsspektrum $Z(\omega)$ in flüssigem Silizium

energie zwischen den Atomen hängt linear von der Bindungsladung ab, sodaß Bindungsladung und Bindungsenergie äquivalent zueineinander sind.
Die Bindungswinkel-Verteilung, Abbildung 5.18, vergleiche ich mit einer *ab initio* Simulation bei $1800K$ von [Štich *et al.*, 1991b], da hier keine experimentellen Ergebnisse bekannt sind. Deutlich ist ein Anteil bei 60^o zu erkennen, der in der *ab initio* Simulation ausgeprägter erscheint. Hier ist aber zu bemerken, daß die Anzahl der Bindungswinkel mit der Koordinationszahl quadratisch ansteigt, sodaß der relativ große Fehler, mit dem R_0 bestimmt wird, zu noch größeren Fehlern bei der Bindungswinkel-*Verteilung* führt.
In Abbildung 5.19 vergleiche ich Geschwindigkeits-Autokorrelation und Schwingungsspektrum meiner Simulation mit der *ab initio* Simulation bei $1800K$. Der Diffusions-Koeffizient beträgt in meiner Tight-Binding Simulation $D = 2.4 \cdot 10^{-4} cm^2/s$ bei $T = 2000K$. Die *ab initio* Simulation sagt einen Diffusions-Koeffizienten von $2.1 \cdot 10^{-4} cm^2/s$ voraus, allerdings bei $T = 1800K$, sodaß dieser Unterschied wohl auf die involvierten Temperaturen

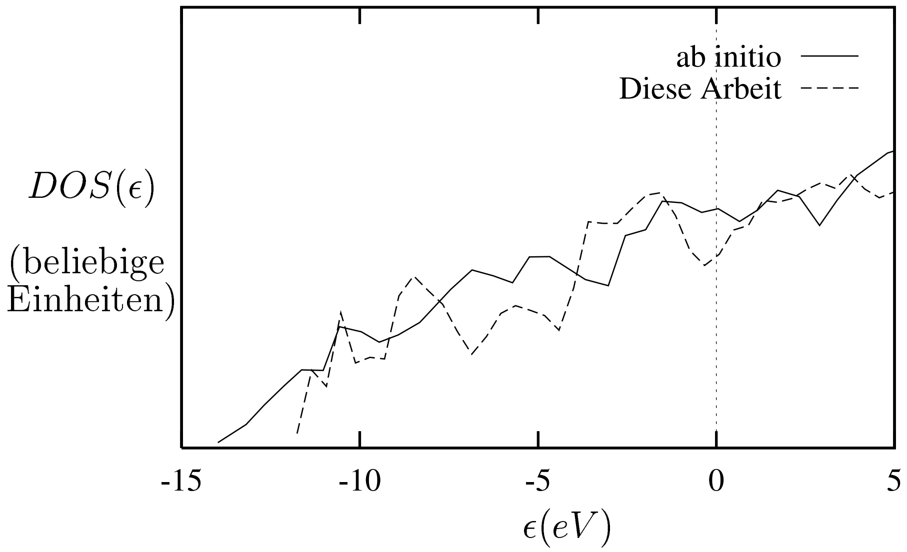


Abbildung 5.20: Zustandsdichte der Elektronen in flüssigem Silizium

zurückgeführt werden kann. Ein kleiner Unterschied zwischen den Simulationen zeigt sich am ersten Minimum der Geschwindigkeits-Autokorrelation. Während mein Tight-Binding Ergebnis ein schwach-negatives erstes Minimum zeigt, und damit einen Rückstreuanteil im Stoß zweier Atome, bleibt das *ab initio* Ergebnis strikt positiv.
Auch in der Zustandsdichte der Elektronen, dargestellt in Abbildung 5.20, zeigen sich keine deutlichen Unterschiede zwischen meiner Simulation und dem *ab initio* Verfahren; die Zustandsdichte ist, wie auch das Experiment vorhersagt (siehe [Glazov *et al.*, 1969]), von metallischer Natur.

5.3.2 Amorphisierung von Silizium durch rasches Abkühlen der Schmelze bei konstantem Druck

A Amorphisierung bei $P = 0$

Aus Rechenzeitgründen benutze ich hier nur 64 Siliziumatome in einer kubischen Superzelle. Die Starttemperatur beträgt $2000K$ und die Dichte bei $P = 0$ ist auch in dieser kleineren Struktur mit der experimentellen Dichte verträglich. Die Amorphisierung führe ich durch mit Hilfe von Verfahren A2 aus Abschnitt 5.1.2, mit den dort angegebenen Werten für γ und Q. Die Flüssigkeit wird im Ensemble der freien Enthalpie mit den Parametern $T_e = T = 300K$ und $P = 0$ integriert, bis die kinetische Energie einem Wert von 300 K entspricht. Dann schalte ich Temperatur- und Druckbad ab. Im mikrokanonischen Ensemble zeigen sich über 10 ps keinerlei strukturellen Änderungen, sodaß ich diese Struktur als equilibriert ansehe.
Die Stabilität des Abkühl-Verfahrens ist in Abbildung 5.21 mit Hilfe der Erhaltungsgröße H_{NPT}, Gleichung 3.21, dokumentiert. Die Fluktuationen der Energiefunktion liegen auf

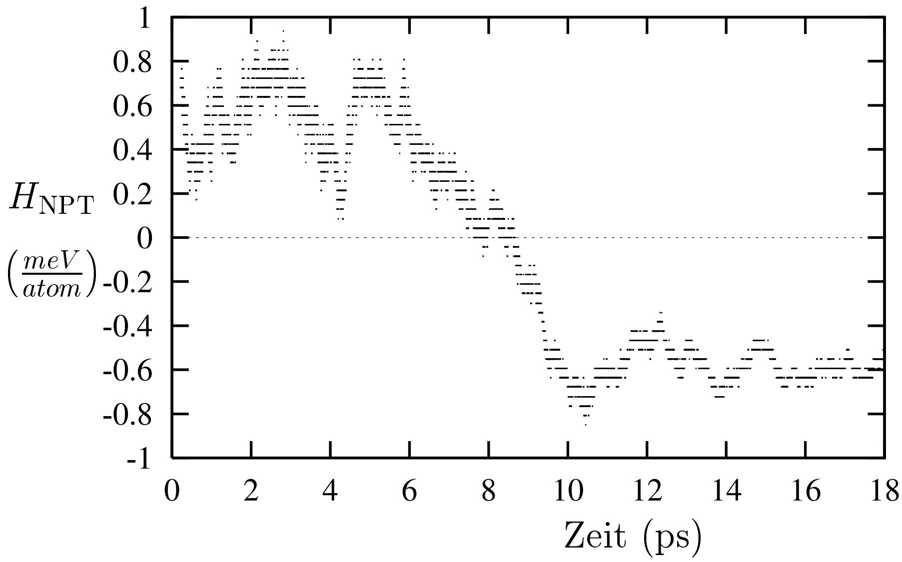


Abbildung 5.21: Werte der Energiefunktion H_{NPT} entlang der Abkühlung von flüssigem Silizium

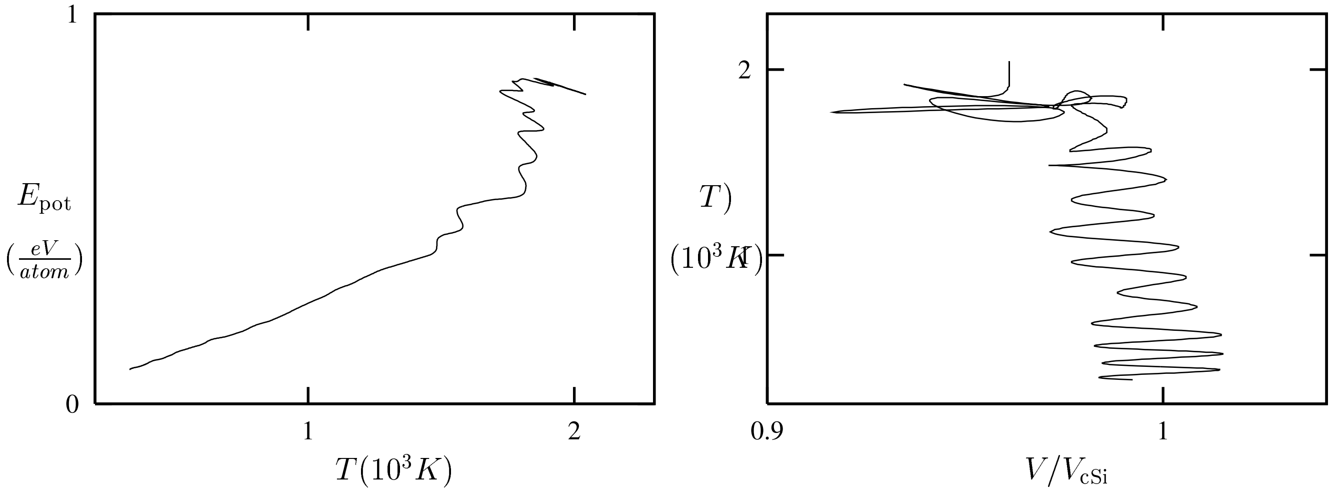


Abbildung 5.22: $(T(t), E_{\mathrm{pot}}(t))$ und $(T(t), V(t))$ während der Abkühlung von flüssigem Silizium

einer Skala kleiner als $1meV/atom$; damit ist die Stabilität des Abkühl-Verfahrens gezeigt. In Abbildung 5.22 habe ich, wie in Gleichungen (5.4), die Temperatur $T(t)$, die potentielle Energie $E_{\mathrm{pot}}(t)$ und, in analoger Definition, das Volumen $V(t)$ während der Abkühlung aufgenommen. Die Kühlrate, die ich aus $T(t)$ ablesen kann, beträgt etwa $100K/ps$. In Abbildung 5.22 sind die Bahnen $(T(t), E_{\mathrm{pot}}(t))$ und $(T(t), V(t))$ dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß um etwa 1800 K sowohl das Volumen als auch die potentielle Energie Sprünge aufweisen. Dies führe ich auf das Einsetzen eines Phasenübergangs erster Ordnung zurück. Die Schmelztemperatur T_s ist dann in dieser Interpretation in der Simulation zu 1800 K bestimmt, in guter Übereinstimmung mit der Schmelztemperatur von kristallinem Silizium ($\approx 1680K$, siehe [Glazov *et al.*, 1969]). Zwischen $300K$ und etwa $1400K$ ist die Bahn $(T(t), E_{\mathrm{pot}}(t))$ gut durch eine Gerade approximierbar; oberhalb von $1400K$

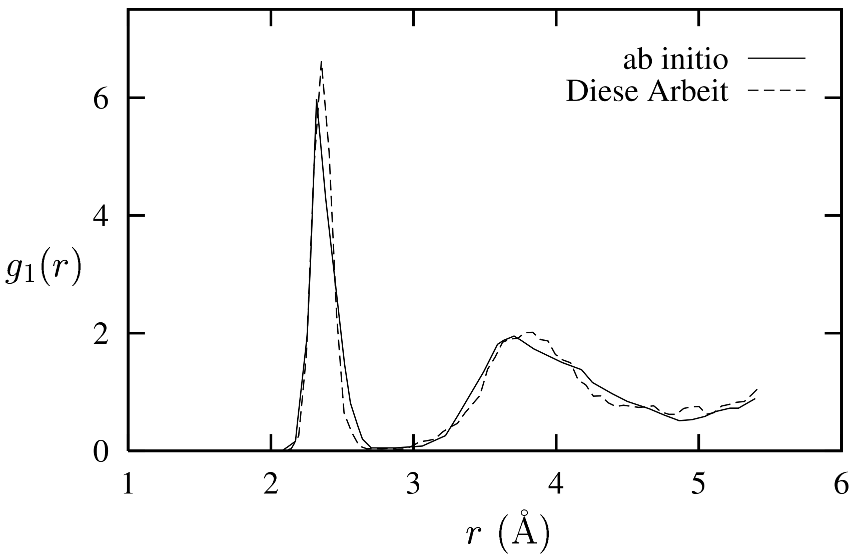
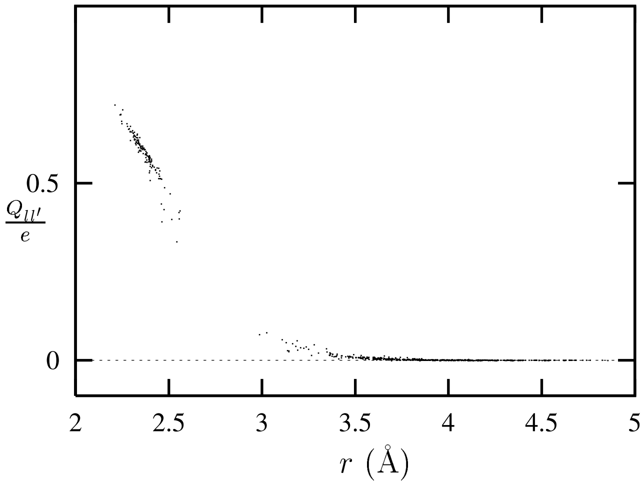


Abbildung 5.23: Paarkorrelation in amorphem Silizium

weicht die Bahn von einer Geraden ab. Da die Dynamischen Gleichungen im verwendeten Ensemble der freien Enthalpie Zeitumkehr-Invariant sind (siehe (3.24)), und da bei $300K$ eine amorphe Struktur vorliegt, kann ich aus der Simulation die Schmelztemperatur von amorphem Silizium zu $1400K$ abschätzen, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $1420K$ ([Donovan *et al.*, 1983]).
Weiterhin kann ich aus der Bahn $(T(t), E_{\text{pot}}(t))$, wie in Abschnitt 5.1.2 gezeigt, die spezifische Wärmekapazität c_P pro Atom bei konstant Druck für Temperaturen unterhalb von etwa 1400 K aus der Simulation gewinnen. Das Ergebnis lautet $c_P = 0.28meV/K$, in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Abschätzung, siehe [Donovan *et al.*, 1983], die eine schwache Temperaturabhängigkeit zeigt.
Die mittlere Dichte, die sich am Ende einstellt, beträgt $\rho_m = 2.31g/cm^3$, wiederum in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ($2.29g/cm^3$, siehe [Williamson *et al.*, 1995]).

B Charakterisierung der amorphen Struktur und Vergleich mit experimentellen und *ab initio* Daten

Falls möglich, werde ich die amorphe Struktur meiner Simulation mit experimentellen Daten oder mit der *ab inito* Simulation von Ref. [Štich *et al.*, 1991a] vergleichen.
Die Paarkorrelation in Abbildung 5.23 vergleiche ich mit *ab inito* Daten. Hier zeigt sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung. Da die Paarkorrelation beim ersten Minimum $R_0 = 2.9$Å nach dem Nächsten-Nachbar Peak keine Beiträge mehr aufweist, ist die Bestimmung der Koordinations-Zahlverteilung und der Bindungswinkel-Verteilung in der amorphen Struktur, anders als in der Flüssigkeit, ohne systematische Fehler möglich.
In Abbildung 5.24 habe ich die Mulliken-Populationsanalyse von Bindungsladung und Bindungsenergie dargestellt. Im Einklang mit der Paarkorrelation zeigt sich, daß nur Nächste-Nachbarn direkt miteinander wechselwirken, obwohl die Matrixelemente der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung, die die d-Orbitale involvieren, durchaus bis zu den Zweitnächsten-Nachbarn reichen, siehe Anhang A.4. Wie auch in der flüssigen Phase, sind die direkten elektronischen Kopplungen auf die Nächsten-Nachbarn beschränkt und die Bindungsenergie ist proportional zur Bindungsladung.



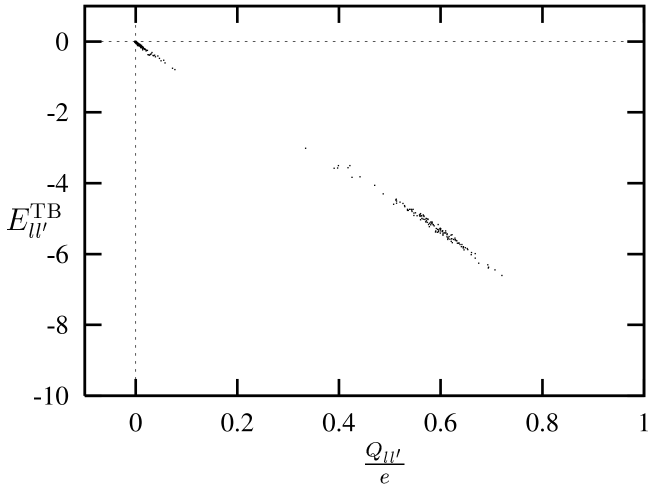


Abbildung 5.24: Bindungsladung $Q_{ll'}$ als Funktion des Atomabstandes $r_{ll'}$ und Bindungsenergie $E_{ll'}^{\mathrm{TB}}$ als Funktion der Bindungsladung

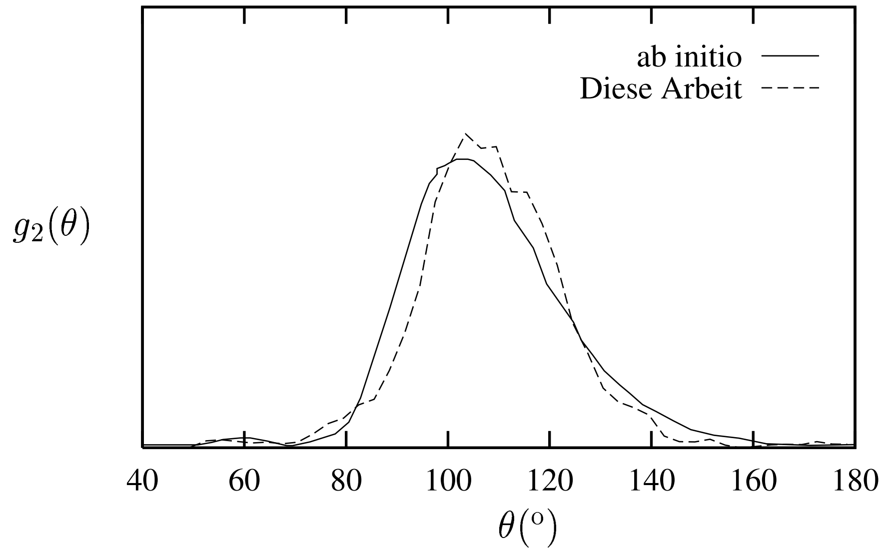


Abbildung 5.25: Bindungswinkel in amorphem Silizium

Die Koordinationszahl-Verteilung, siehe Tabelle 5.6, meiner Simulation zeigt etwas mehr Anteile an 5-fach Koordination als die *ab initio* Daten; es wäre an dieser Stelle interessant, eine Statistik über mehrere Strukturen durchzuführen, um die Signifikanz dieser kleinen Diskrepanz zu klären.
Die Bindungswinkel-Verteilung meiner Simulation, Abbildung 5.25, ist mit dem *ab initio* Ergebnis in guter Übereinstimmung. Im wesentlichen sind die Atome tetraedrisch gebunden, mit einem kleinen Anteil bei 60°, der wohl durch die hohe Abkühlrate zu erklären ist.

Tabelle 5.6: Koordinationszahl-Verteilungen in Prozent in amorphem Silizium

n	3	4	5
ab initio	0.2	96.6	3.2
Diese Arbeit	0.2	92.9	6.9

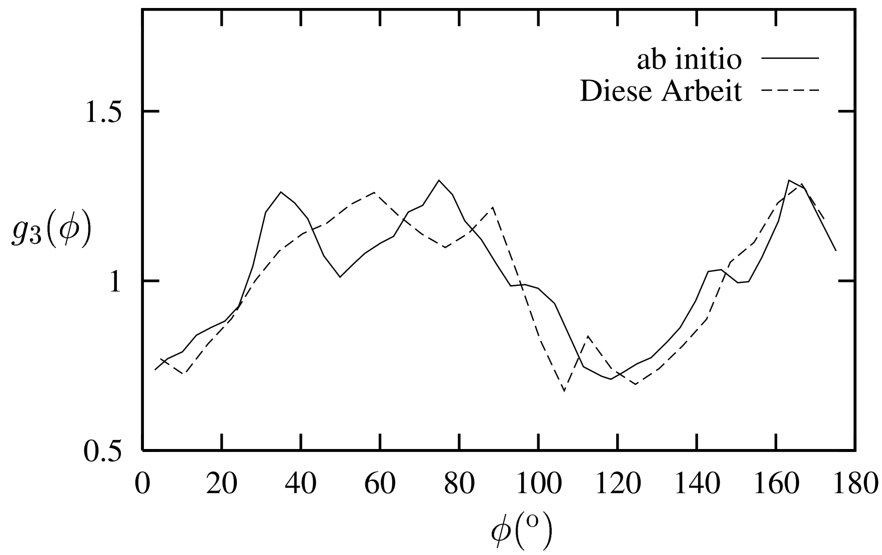


Abbildung 5.26: Diederwinkel in amorphem Silizium

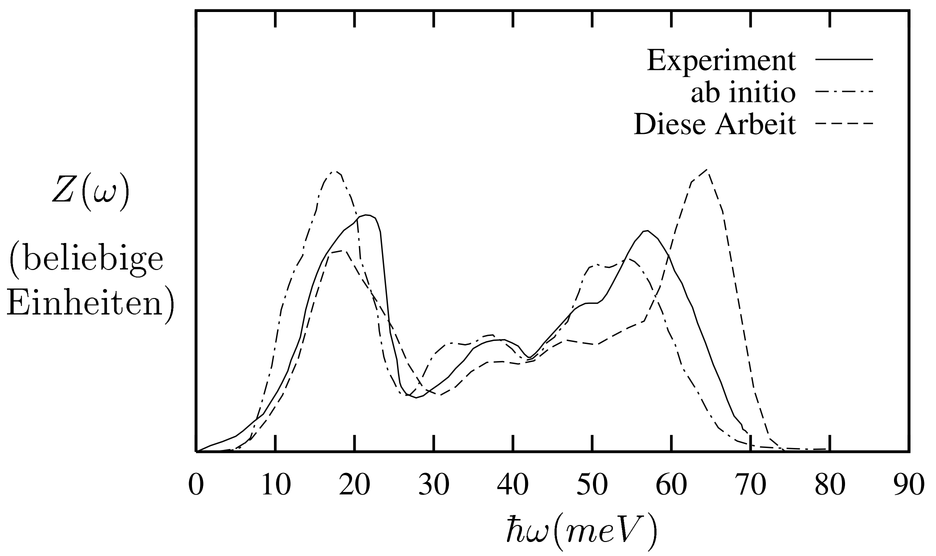


Abbildung 5.27: Schwingungsspektrum in amorphem Silizium

Eine weitere Mehrteilchenkorrelation, die Diederwinkel in Abbildung 5.26, zeigt kleine Unterschiede zwischen meiner Simulation und dem *ab initio* Ergebnis. Es treten zwar in beiden Fällen schwache Buckel bei den Diamant-Diederwinkeln von 60° und 180° auf, jedoch zeigt der Buckel um 60° nur im *ab initio* Fall eine Doppelstruktur. Wie im Falle der Koordinationszahl-Verteilung, wäre auch hier die statistische Signifikanz dieser Beobachtung noch zu klären.
Die größten Unterschiede zwischen meiner Simulation und dem *ab initio* Ergebnis treten für das Schwingungsspektrum auf, Abbildung 5.27. Die Lage der Peaks korrespondiert grob zu den Phononen im Diamant-Silizium ($TA \approx 20meV, LA \approx 40meV, LO \approx TO \approx 60meV$); allerdings sind in meiner Simulation, im Vergleich zum *ab inito* Fall, die harten Schwingungen überrepräsentiert und zu größeren Energien hin verschoben. Interessanterweise liegt aber das experimentelle Schwingungsspektrum etwa zwischen dem meiner Simulation und dem *ab initio* Ergebnis, sodaß sich hier keine der Beschreibungen überle-

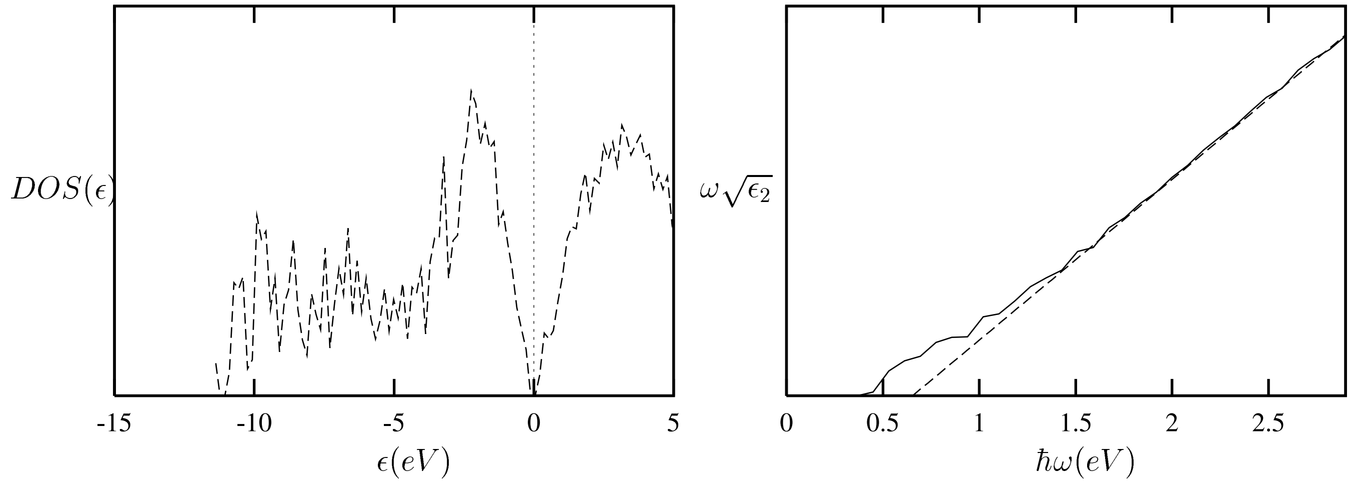


Abbildung 5.28: Zustandsdichte der Elektronen DOS und Tauc-Plot dieser Arbeit

gen zeigt.
In Abbildung 5.28 habe ich die elektronische Zustandsdichte und den Tauc-Plot für meine Struktur bestimmt. Hier sind, nach meinem Wissen, keine *ab initio* Daten veröffentlicht. Die Tauc-Bandlücke in meiner Struktur ($\approx 0.7eV$) ist allerdings um einen Faktor 2 zu klein, im Vergleich zum Experiment ($\approx 1.5eV$). Diese Diskrepanz führe ich, wie auch schon die 60^o-Anteile der Bindungswinkel-Verteilung, auf die hohe Kühlrate in meiner Simulation zurück; meine amorphe Struktur 'erinnert' sich noch an die Flüssigkeit.

5.3.3 Diskussion der Ergebnisse

In der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung ist es mir gelungen, gute Ergebnisse für die flüssige und die amorphe Phase des Siliziums zu erzielen. Speziell die Dichten dieser Phasen, die noch in keiner vorherigen Parametrisierung bei $P = 0$ mit experimentellen Daten im Einklang stand, werden durch die Erweiterung der minimalen Valenzbasis des Siliziums durch d-Orbitale richtig vorhergesagt. Für die metallische, flüssige Phase ist dies nicht überraschend, denn ohne eine Bandlücke in der Zustandsdichte können auch atomar unbesetzte Zustände eine große Rolle spielen. Selbst der Phasenübergang wird in der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung gut repräsentiert, wie aus den Abschätzungen der Schmelztemperaturen von kristallinem- und amorphem Silizium, dem Einsetzen eines Phasenübergangs erster Ordnung und der Abschätzung der Wärmekapazität von amorphem Silizium folgt. Der Schlüssel zu der Möglichkeit, diese Größen überhaupt aus Simulationen zu gewinnen, war die von mir entwickelte Dynamik im freien Enthalpie Ensemble. Die amorphe Struktur, die sich nach der Abkühlung einstellt, zeigt allerdings, bedingt durch die hohe Kühlrate, noch schwache Korrelationen aus der flüssigen Phase.

5.4 Schlußfolgerungen

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels habe ich gezeigt, daß die Simulation der flüssige Phase von Silizium in der Goodwin,Skinner,Pettifor Parametrisierung bei $P = 0$ zu einer falschen Vorhersage der Flüssigkeitsdichte führt. Dennoch sollte die Amorphisierung von Silizium durch Abkühlung der Schmelze bei kontrollierten Druckbedingungen stattfinden, da sich in einem Vergleich mit einem Standard-Amorphisierungs-Verfahren ohne Druckkontrolle wesentlich bessere Strukturen erzielen ließen.
Die *sp*-Tight-Binding Parametrisierung nach Frauenheim kann zwar auf Mischsysteme,

wie Silizium-Wasserstoff-Systeme, erweitert werden, jedoch zeigen sich in der Simulation Schwächen, die ich zumindest teilweise erklären konnte. Grob sind jedoch charakteristische Merkmale von amorphem Silizium auch in dieser Parametrisierung widergespiegelt. Insbesondere ist es unwichtig, ob Amorphisierung durch rasche Deposition auf einer kristallinen Oberfläche oder durch rasche Abkühlung der Schmelze erzielt wird.
In der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung nach Frauenheim konnte ich die flüssige und amorphe Phase von Silizium sehr gut in der Simulation beschreiben. Die hohe Vorhersagekraft dieser Parametrisierung habe ich in Vergleichen mit experimentellen- und *ab initio* Daten dokumentiert; sogar die Charakterisierung des Phasenüberganges von flüssig zu amorph ist mir in dieser Parametrisierung gelungen. Daher werde ich in Simulationen, die Silizium involvieren, nach Möglichkeit diese Parametrisierung einsetzen.

Kapitel 6

Amorphes hydrogenisiertes Silizium: a-Si:H

Mehr als reines, amorphes Silizium können die Eigenschaften von a-Si:H über große Bereiche schwanken. Experimentell ist bekannt ([Acco *et al.*, 1996]), daß sich nur 3-4% Wasserstoff in reinem, amorphem Silizium lösen lassen; trotzdem können a-Si:H Strukturen mit einem Wasserstoffgehalt von $\approx 30\%$ erzeugt werden. Massendichten von a-Si:H hängen sowohl vom Wasserstoffgehalt als auch vom Bildungsprozeß ab; die beobachteten Schwankungen liegen zwischen $\approx$ 2-2.5$\frac{g}{cm^3}$. Die elektronischen Eigenschaften, insbesondere die Bandlücke und die Tauc-Bandlücke, unterliegen ebenfalls großen Schwankungen. Eine Simulation all dieser möglichen Strukturen scheitert aus Rechenzeitgründen, daher habe ich in meiner Arbeit nur eine Struktur mit 'device quality' Wasserstoffgehalt von 6.25% erzeugt. Diese Struktur könnte in späteren Untersuchungen als Ausgangspunkt für dynamische Effekte in a-Si:H dienen. Alle Simulationen in diesem Kapitel werden mit ALGORITHMUS II, Abschnitt 3.5.2, durchgeführt.

6.1 Herstellung von a-Si:H in der Tight-Binding Molekulardynamik

Anders als für reines, amorphes Silizium kann für die Simulation von a-Si:H der Ausgangszustand keine Flüssigkeit darstellen, da diese Phase für Silizium-Wasserstoff Systeme nicht existiert. Deshalb stelle ich a-Si:H in der Simulation durch rasches Abkühlen der Gasphase her. Im letzten Kapitel, Abschnitt 5.1.2 habe ich gezeigt, daß Amorphisierung durch rasches Abkühlen der Siliziumschmelze bei konstantem Druck in der Simulation durchgeführt werden sollte. Dies sollte besonders auch für einen solch extremen Nichtgleichgewichts- Prozeß wie die rasche Abkühlung der Gasphase gelten, da hier die Rolle des Drucks, und damit des momentanen Simulationsvolumens, am Übergang von der Gasphase zum amorphen Zustand noch wichtiger erscheint als am flüssig-amorph Übergang. Deshalb verwende ich die Dynamik im freien Enthalpie Ensemble auch für diese Simulation. Ebenfalls im letzten Kapitel habe ich gezeigt, daß für Simulationen, die Silizium involvieren, die *spd*-Tight-Binding Parametrisierung verwendet werden sollte, da diese die größte Vorhersagekraft aufweist.
Leider ist die *spd*-Tight-Binding Parametrisierung aber sehr rechenzeitintensiv, sodaß ich in der Simulation zu einem Kompromiß gezwungen bin: zur Herstellung von a-Si:H durch rasches Abkühlen der Gasphase verwende ich die *sp*-Tight-Binding Parametrisier-

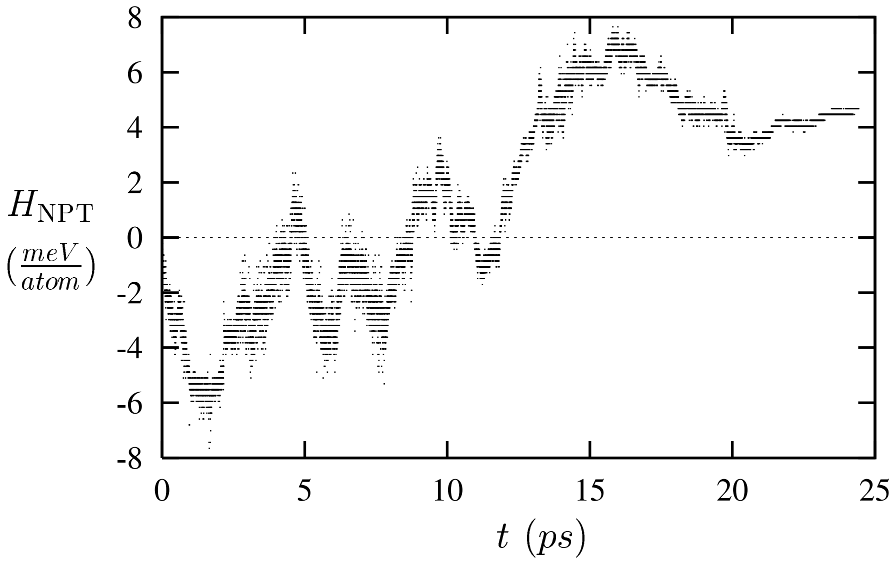


Abbildung 6.1: Werte der Energiefunktion H_{NPT} während der Abkühlung

ung und relaxiere die amorphe Struktur dann in der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung nach. Diese Vorgehensweise wird gestützt durch meine Simulationen zu reinem amorphem Silizium in der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung, da ich im vorherigen Kapitel gezeigt habe, daß wesentliche Eigenschaften von amorphem Silizium auch in dieser Parametrisierung richtig beschrieben werden. Weiterhin ist die *sp*-Tight-Binding Parametrisierung der Silizium-Wasserstoff Wechselwirkung an Silizium-Wasserstoff Klustern in Referenz [Frauenheim *et al.*, 1995] ausgetestet worden, mit guten Ergebnissen, und die Gasphase zu Beginn der Simulation besteht im wesentlichen aus solchen Klustern.

6.1.1 a-Si:H aus der Gasphase in der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung

A Die Simulation

Die periodisch fortgesetzte Superzelle meiner Simulation hat ein Volumen korrespondierend zur Dichte $\rho_m = 3.78 \cdot 10^{-2} g/cm^3$ und enthält 120 Silizium- und 8 Wasserstoffatome mit zufälligen Startbedingungen. Nach 10 ps in der Dynamik des mikrokanonischen Ensembles stellt sich die mittlere Temperatur $\langle T^{gas} \rangle = 4300K$ und der Druck $\langle P^{gas} \rangle = 1.32 \cdot 10^{-2} GPa \approx (128k\langle T^{gas} \rangle)/(4 \cdot V)$ ein. Dieses Gas propagiere ich nun in der Dynamik des freien Enthalpie Ensembles (homogene Druckankopplung) mit den Algorithmus-Parametern $T = T_e = 300K$, $P = \langle P^{gas} \rangle$, $\gamma = 3 * 128$ Siliziummassen und $Q = 8 \cdot 10^6 AU$, bis die kinetische Energie einer Temperatur von $300K$ entspricht. Dann schalte ich Druck- und Temperaturbad ab und in der Dynamik des mikrokanonischen Ensembles zeigen sich über $10ps$ keinerlei Veränderungen der Struktur. Der Zeitschritt $\Delta = 60AU$ ist, aus Rechenzeitgründen, sehr groß gewählt.
Die Stabilität des Abkühlverfahrens ist anhand der Werte von H_{NPT}, Abbildung 6.1, entlang der diskreten Zeit Trajektorie des Systems dokumentiert. Wegen des großen Zeitschrittes Δ fluktuiert H_{NPT} hier auf einer Skala von $5meV/atom$, groß gegen die Stabilität

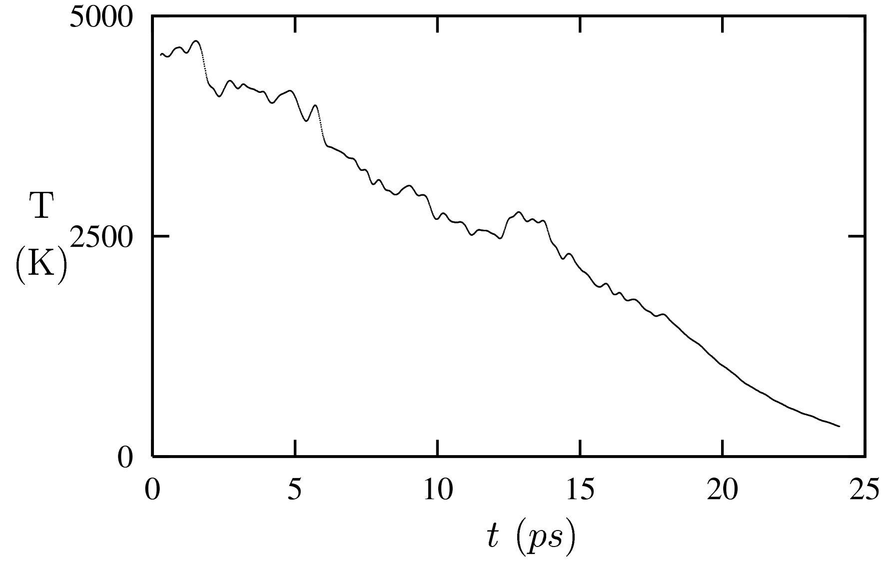


Abbildung 6.2: Temperatur während der Abkühlung

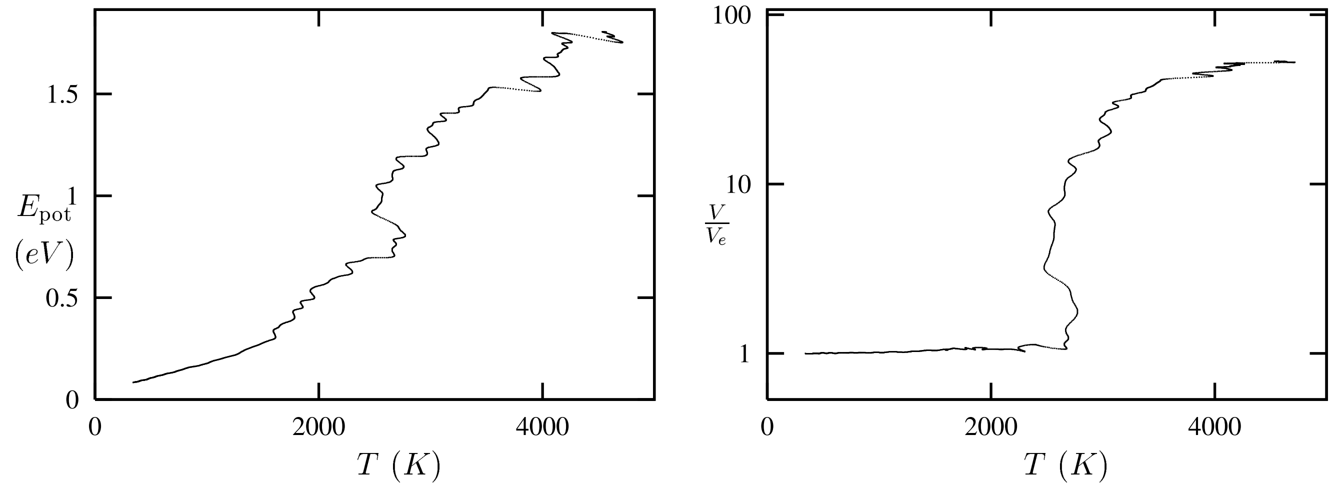


Abbildung 6.3: Bahnen $(T(t), E_{\mathrm{pot}}(t))$ und $(T(t), V(t))$ während der Abkühlung. V_e bezeichnet das Volumen am Ende der Abkühlung.

der Amorphisierungsstudie des letzten Kapitels (Abbildung 5.21), aber immer noch klein gegen typische Energien in der Simulation.
In den Abbildungen 6.2,6.3 habe ich die Temperatur $T(t)$ und die Bahnen $(T(t), E_{\mathrm{pot}}(t))$ und $(T(t), V(t))$, jeweils in der Definition von Gleichung (5.4), während der Abkühlung dargestellt. Um $t_0 = 12ps$ ist zu erkennen, daß $T(t) \approx 2500K$ plötzlich über etwa $1ps$ konstant bleibt. Bei genau dieser Temperatur $T(t_0)$ zeigen sich in den Bahnen $(T(t), E_{\mathrm{pot}}(t))$ und $(T(t), V(t))$ ein Sprung der potentiellen Energie $E_{\mathrm{pot}}(T)$, sowie ein drastischer Einbruch im Volumen $V(T)$. Bei dieser Temperatur treten dramatische Änderungen im System auf, die auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeuten. Da die Simulation aber an dieser Stelle einem Nichtgleichgewichts-Zustand entsprechen muß, sonst gäbe es flüssigen Silizium-Wasserstoff, können keine thermodynamischen Interpretationen, die auf Gleichgewichts-Annahmen beruhen, angeführt werden. Unterhalb von etwa $1200K$ sind die Volumenänderungen allerdings im wesentlichen linear mit der Temperatur, sodaß die spezifische Wärmekapazität $c_P^{\mathrm{a-Si:H}}$ pro Teilchen aus der Simulation nach Abschnitt 5.1.2

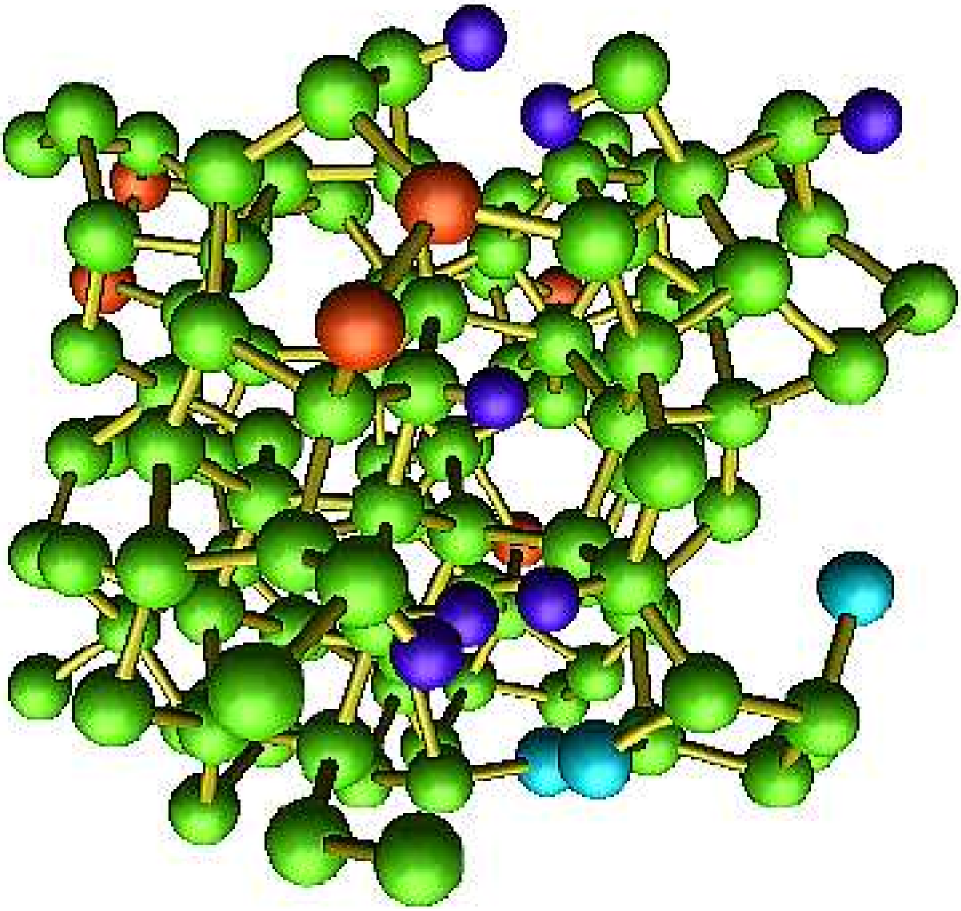


Abbildung 6.4: Struktur von a-Si:H. Rot 5-fach-, grün 4-fach-, hellblau 3-fach koordinierte Si, dunkelblau einfach koordinierte H

bestimmt werden kann:

$$c_P^{\mathrm{a-Si:H}} = \frac{3}{2}k + \frac{1}{N}\left(\frac{\partial(E_{\mathrm{pot}} + PV)}{\partial T}\right)_P = 0.27\frac{meV}{K}, \tag{6.1}$$

in guter Übereinstimmung mit c_P von amorphem Silizium. Leider sind mir keine Literaturwerte für $c_P^{\mathrm{a-Si:H}}$ bekannt, ich erwarte aber große Schwankungen je nach Herstellungsprozeß.

B Charakterisierung von a-Si:H in der sp-Beschreibung

Die Dichte, die sich am Ende der Abkühlung einstellt, beträgt $\langle\rho_m\rangle = 2.05g/cm^3$ und liegt damit im Bereich von experimentellen Dichten. Die erzielte Struktur ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Farbkodierung nach Koordinationszahlen und die eingezeichneten Bindungen sind nach der nachfolgenden Diskussion der Paarverteilungen gewählt.

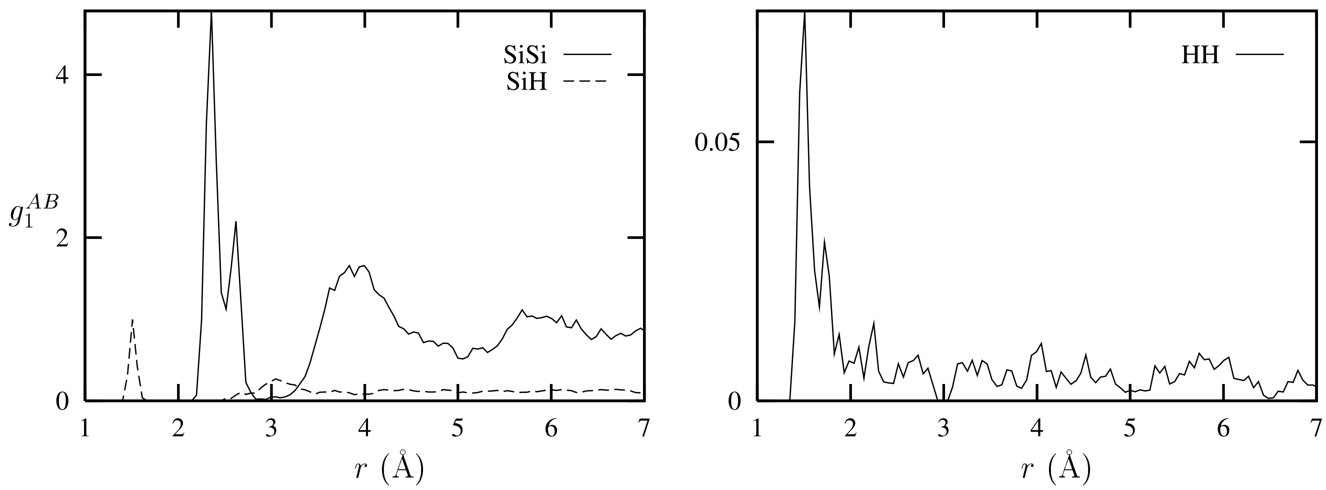


Abbildung 6.5: Paarverteilungen nach Elementen aufgelöst in a-Si:H

In Abbildung 6.5 habe ich die Paarkorrelationen nach den Elementen aufgelöst dargestellt. g_1^{SiSi} zeigt eine deutliche Schalenstruktur. Der Nächste-Nachbar Peak tritt auf als Doppelstruktur, wie auch schon in reinem, amorphem Silizium in der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung, Abbildung 5.13. Also tritt auch in a-Si:H die Schwäche der Parametrisierung, diskutiert in Abschnitt 5.2.3, zutage. Der Bindungsabstand zwischen Si und H, sichtbar als Peak in g_1^{SiH}, beträgt etwa 1.5 Å. g_1^{SiH} zeigt weiterhin einen Buckel genau zwischen der ersten und zweiten Nachbarschaftsschale der Si-Si Paarkorrelation g_1^{SiSi}. g_1^{HH} zeigt eine klare Tendenz der Wasserstoffatome zur Klusterung. Diese Korrelationen des Wasserstoffes mit sich selbst und mit dem Silizium werden in der Diskussion der Bindungswinkel eine große Rolle spielen.
Um die Koordinationszahl-Verteilung in der a-Si:H Struktur zu bestimmen, habe ich die Paarkorrelationen bis $R_0^{\text{SiSi}} = 2.7$Å, $R_0^{\text{SiH}} = 2.5$Å und $R_0^{\text{HH}} = 1$Å nach Gleichung 4.4 integriert. Wie erwartet wird Wasserstoff einfach koordiniert in die Struktur eingebaut. Die Koordinationszahl-Verteilung des Siliziums, Tabelle 6.1, zeigt im wesentlichen 4-fach Koordination, wie auch in reinem, amorphem Silizium, Tabelle 5.5.
Abbildung 6.6 zeigt die Mulliken-Populationsanalyse der Bindungsladungen, Bindungsladungen zwischen zwei Wasserstoffatomen sind vernachlässigbar klein. Die Bindungsenergie, die ich nicht darstelle, ist proportional zur Bindungsladung. Hier zeigt sich, anders als in reinem, amorphem Silizium, daß die Bindungsladung zwischen Siliziumatomen nicht über alle Bereiche proportional zu den Bindungslängen ist, sodaß sich sogenannte schwache Bindungen in dieser Struktur identifizieren lassen. Die Bindungsladung einer Si-H Bindung ist etwa so groß wie die Bindungsladung einer nichtschwachen Si-Si Bindung, sodaß nicht nur nach geometrischen Kriterien, die ich weiter unten diskutiere, ein Wasserstoffatom eine Silizium-Bindung absättigt. Wasserstoff trägt nach der Mulliken-Populationsanalyse

Tabelle 6.1: Koordinationszahl-Verteilung $C(n)$ in Prozent von Silizium in a-Si:H

n	3	4	5
C	3.2	92.1	4.7

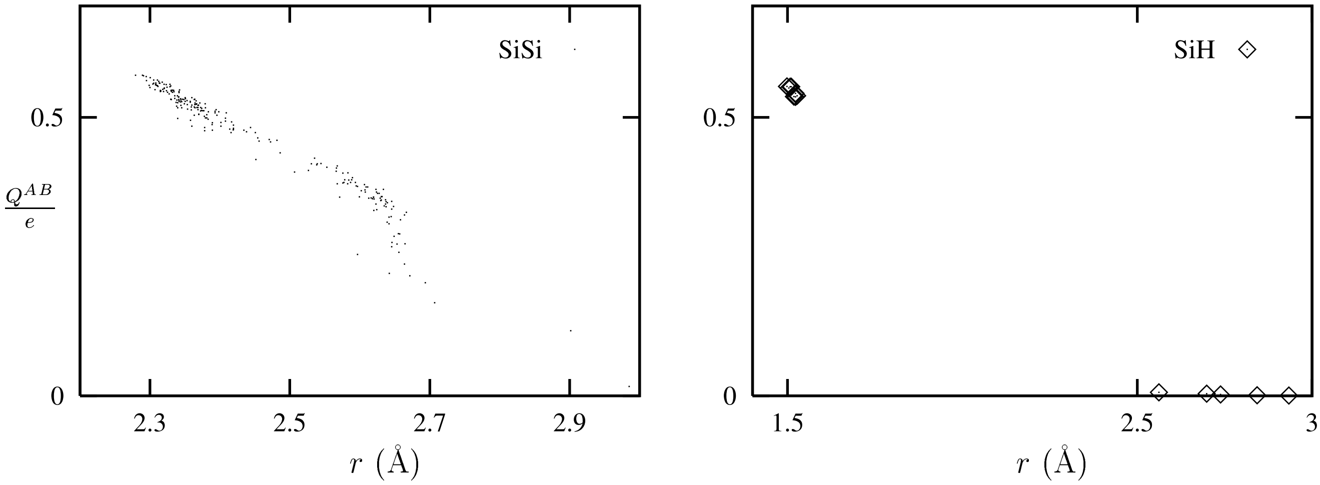


Abbildung 6.6: Bindungsladungen nach Elementen aufgelöst in a-Si:H

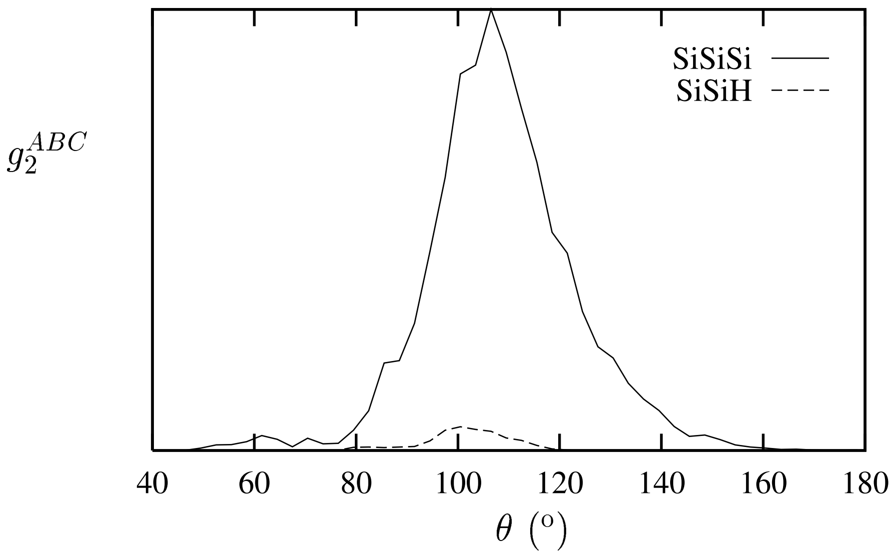


Abbildung 6.7: Bindungswinkel nach Elementen aufgelöst in a-Si:H

eine Elektronenladung von etwa 1.1 e; dies liegt in der symmetrischen Aufspaltung der Bindungsladung, die die endliche Ausdehnung der Silizium-Rumpfelektronen nicht berücksichtigt, begründet.
Die Bindungswinkel-Verteilungen habe ich in Abbildung 6.7 dargestellt. g_2^{SiSiSi} zeigt weniger Anteile an 60° Bindungswinkeln als reines, amorphes Silizium, Abbildung 5.14, obwohl die Kühlrate in dieser Simulation etwa um den Faktor 2 größer war als in der Simulation von amorphem Silizium. g_2^{SiSiH} ist im wesentlichen um den Tetraederwinkel verbreitert, daher muß g_1^{SiH} eine Struktur zwischen dem Nächsten- und Übernächsten Nachbar Peak von g_1^{SiSi} aufweisen, wie eine geometrische Überlegung sofort zeigt. Bindungswinkel, die auf SiH_2 Komplexe in der amorphen Struktur zurückzuführen wären, treten in meiner Struktur nicht auf. Zusammen mit der Klusterung des Wasserstoffs, siehe g_1^{HH}, kann geschlossen werden, daß zwei Wasserstoffatome im Abstand des ersten Peaks in g_1^{HH} zwei

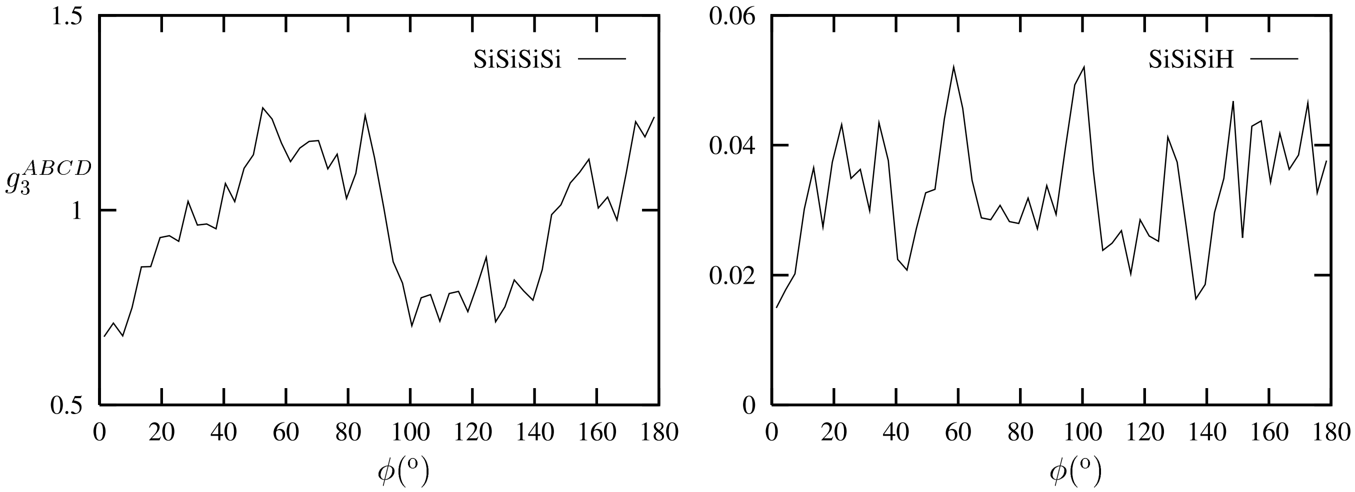


Abbildung 6.8: Diederwinkel nach Elementen aufgelöst in a-Si:H

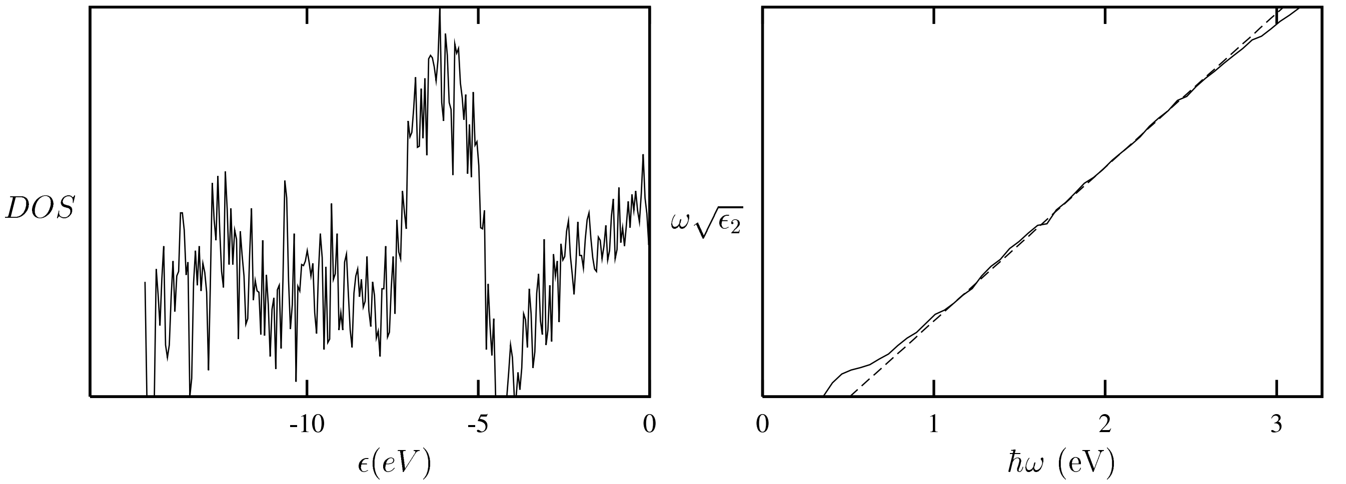


Abbildung 6.9: Elektronische Zustandsdichte DOS und der Tauc-Plot in a-Si:H. Die Fermienergie beträgt $-4.30eV$.

unabgesättigte Bindungen von zwei Siliziumatomen passivieren, die sich sonst zu einer Silizium-Silizium Bindung mit ungünstigen Bindungsgeometrien vereinigen würden. Abbildung 6.4 belegt diese Interpretation.
Die Diederwinkel-Verteilung, Abbildung 6.8, belegt ebenfalls die Rolle des Wasserstoffs. Während g_3^{SiSiSiSi} noch schwache Korrelationen bei den Diederwinkeln des Diamantgitters (60^o und 180^o) zeigt, ist g_3^{SiSiSiH} gleichverteilt; d.h. Wasserstoff wird geometrisch flexibel in a-Si:H eingebaut. Weitere Diederwinkel-Geometrien sind in meiner Struktur nicht vorhanden.
Die elektronische Zustandsdichte und der Tauc-Plot belegen den halbleitenden Charakter meiner a-Si:H Struktur, siehe Abbildung 6.9. Die direkte Bandlücke liegt bei 0.35 eV, die Tauc-Bandlücke bei 0.5 eV. Diese Werte streuen in a-Si:H Strukturen ganz erheblich, sodaß kein Vergleich mit experimentellen Daten möglich ist.

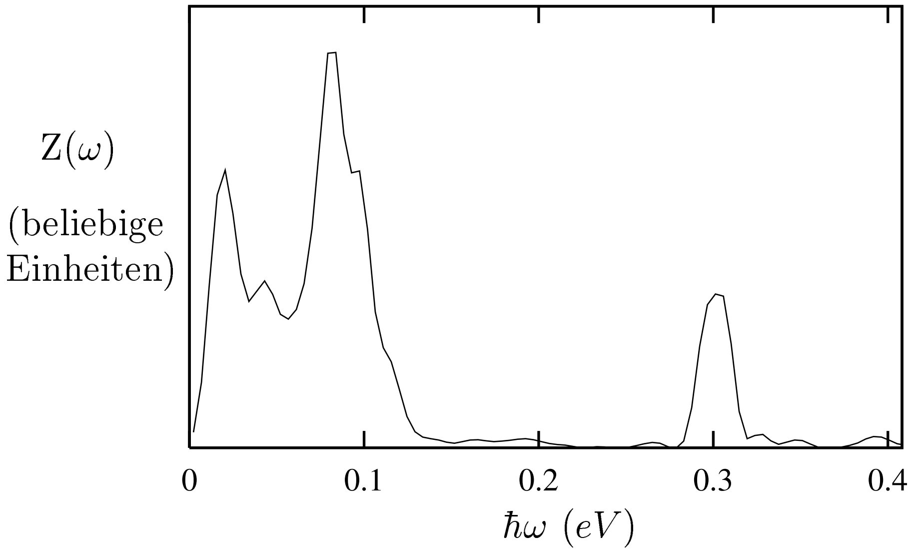


Abbildung 6.10: Schwingungsspektrum in a-Si:H

Zur Ringstatistik, Tabelle 6.2, liefert Wasserstoff keine Beiträge, da Wasserstoff einfach koordiniert in a-Si:H vorliegt. Wie auch in reinem, amorphem Silizium treten ungeradzahlige Ringe auf, die ein Charakteristikum der amorphen Phase von Silizium sind.

Tabelle 6.2: Ringstatistik $R(n)$ in a-Si:H

n	3	4	5	6	7	8
R	3.0	7.6	45.6	92.8	105.2	103.4

Das Schwingungsspektrum in der vorliegenden a-Si:H Struktur, Abbildung 6.10, zeigt den charakteristischen Verlauf von reinem, amorphem Silizium, siehe Abbildung 5.27, wobei die harten Schwingungen in meiner Struktur überrepräsentiert sind. Bei $0.3eV$ zeigt sich die Silizium-Wasserstoff Streckschwingung, die experimentell bei etwa $0.25eV$ liegt.

6.1.2 Relaxation in der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung

A Die Relaxationsprozedur

Die a-Si:H Struktur, die ich in der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung erhalten habe, wird nun einfach in der Dynamik des freien Enthalpie Ensembles (homogene Druckankopplung) mit den Parametern $T = T_e = 300K$, $Q = 8 \cdot 10^6 AU$, $P = 0$, $\gamma = 3 \cdot 128$Siliziummassen über $10ps$ in der Zeit propagiert. Wie schon aus den unterschiedlichen Dichten von reinem, amorphem Silizium zu erwarten stand, siehe Kapitel 5, stellt sich die Dichte der a-Si:H Struktur um etwa 10% größer in der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung als in

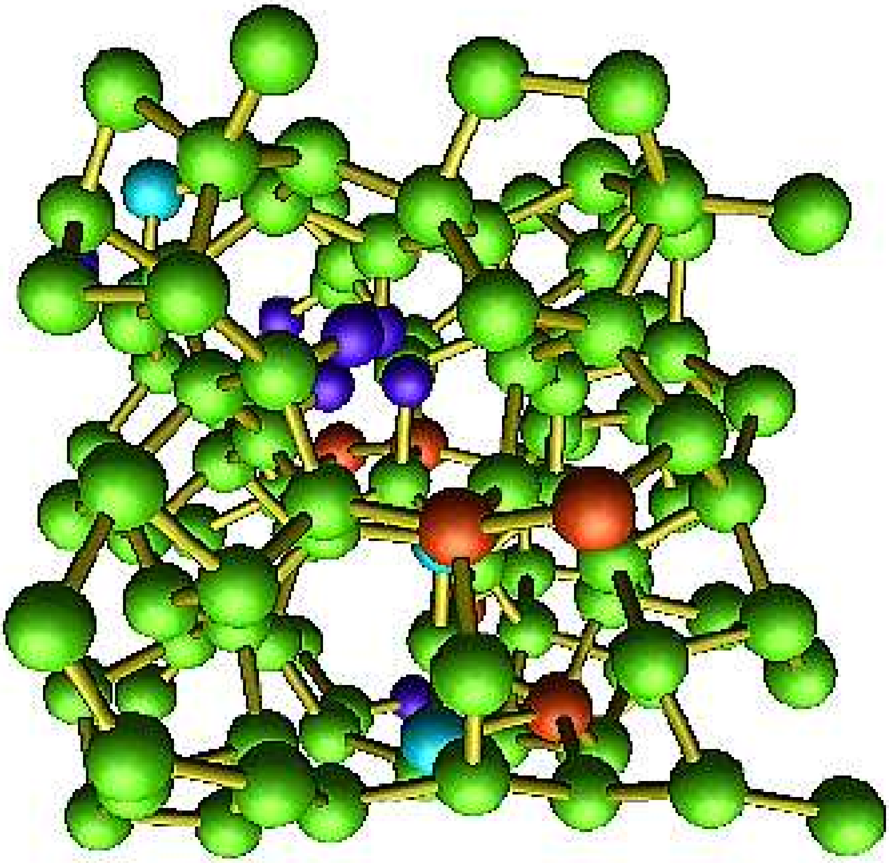


Abbildung 6.11: Struktur von a-Si:H. Rot 5-fach-, grün 4-fach-, hellblau 3-fach koordinierte Si, dunkelblau einfach koordinierte H.

der sp-Tight-Binding Parametrisierung ein. Nach weiteren $5ps$ Propagation in der Dynamik des mikrokanonischen Ensembles finde ich jedoch noch strukturelle Änderungen, die die Stabilität der Struktur zweifelhaft erscheinen lassen. Deshalb heize ich die a-Si:H Probe nochmals auf $1300K$ auf, indem ich kinetische Energie von $40eV$, gleichverteilt auf alle Teilchen, in die Struktur einbringe. Diese Temperatur liegt knapp unterhalb der in Abschnitt 5.3.2 abgeschätzten Schmelztemperatur von reinem, amorphem Silizium in der spd-Tight-Binding Parametrisierung ($1400K$), sodaß zu erwarten steht, daß nur 'Fehlstellen' in der a-Si:H Struktur mobil werden. Dann propagiere ich diese Struktur in Hamiltonscher Dynamik in Helmholz Randbedingungen, siehe Abschnitt 3.3, mit den Algorithmus-Parametern $Q = 5000AU$ und $s = \sqrt[3]{0.5}$ über weitere $\approx 2ps$, bis die kinetische Energie einer Temperatur von $300K$ entspricht. Diese Vorgehensweise ist auch in experimentellen Herstellungsmethoden von a-Si:H nicht unüblich. Die so erhaltene Struktur stellt sich dann als stabil heraus.

B Charakterisierung von a-Si:H in der *spd*-Beschreibung

Die Interpretation der Korrelationsfunktionen in a-Si:H in der spd-Beschreibung erfolgt ganz analog zur sp-Beschreibung, sodaß ich nur noch auf die Unterschiede der beiden Tight-Binding Parametrisierungen aufmerksam machen möchte.
Die Dichte, die sich einstellt, beträgt $\rho_m = 2.35g/cm^3$, die erzielte Struktur ist in Abbildung 6.11 dargestellt.

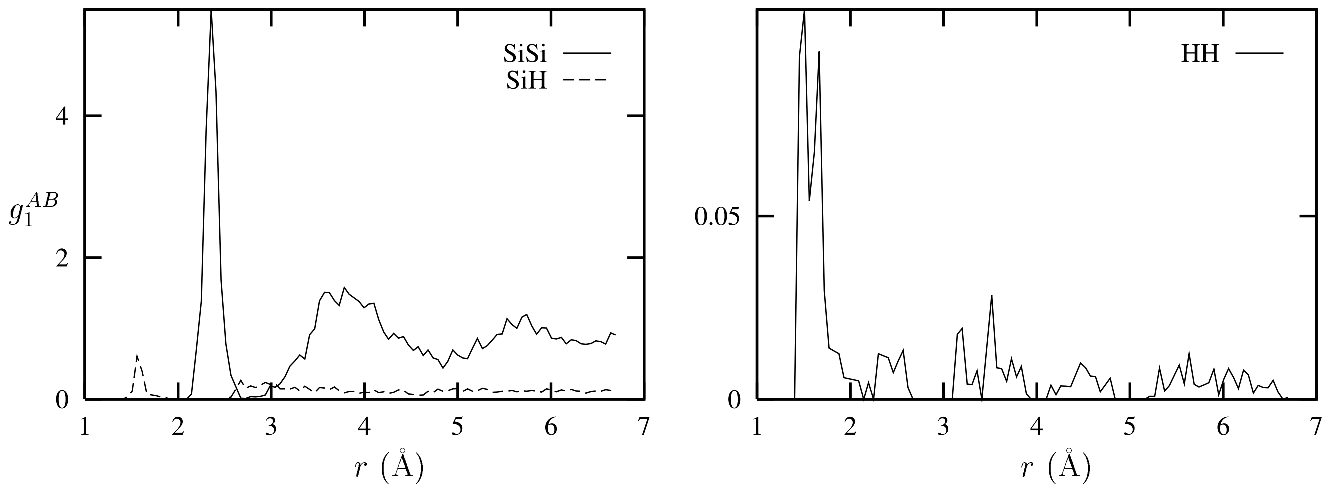


Abbildung 6.12: Paarverteilungen nach Elementen aufgelöst in a-Si:H

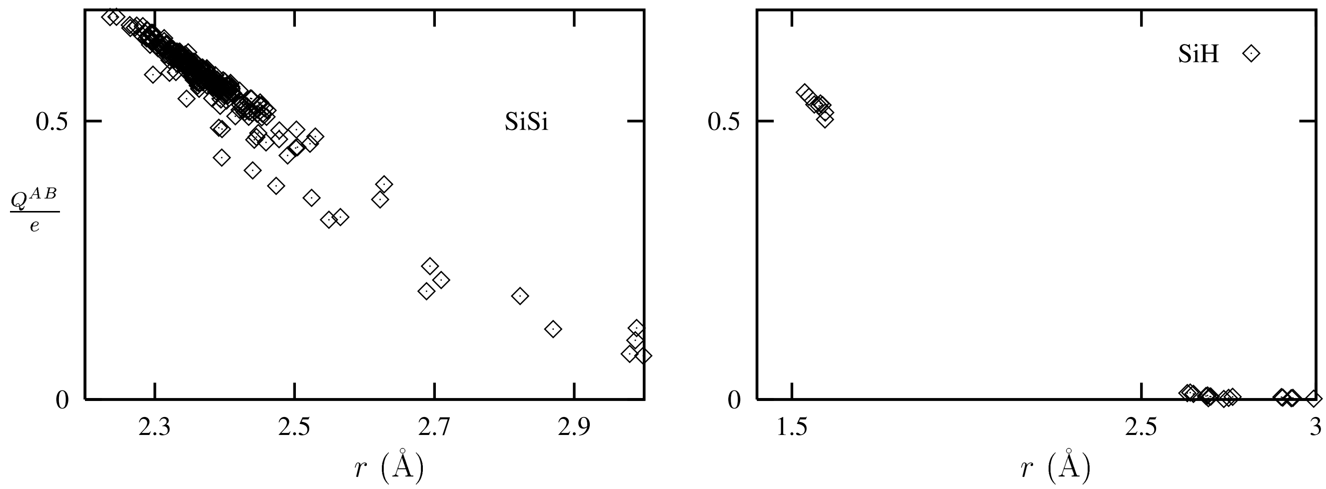


Abbildung 6.13: Bindungsladungen nach Elementen aufgelöst in a-Si:H. Die eingezeichnete Gerade dient zur Führung der Beobachtung.

Die Paarkorrelationen, dargestellt in Abbildung 6.12, haben die gleiche Struktur wie in der *sp*-Beschreibung. Lediglich die unphysikalische Doppelstruktur des Nächsten-Nachbar Peaks in g_1^{SiSi} ist verschwunden und g_1^{HH} zeigt eine noch deutlichere Tendenz der Wasserstoffatome zur Klusterung auf.
Die Koordinationszahl-Verteilung der Siliziumatome, Tabelle 6.3, zeigt im wesentlichen 4-fach Koordination; Wasserstoff wird einfach koordiniert in a-Si:H eingebaut. Zur Bestimmung der Koordination habe ich, konsistent mit den Paarkorrelationen, die gleichen Abstände $R_0^{\mathrm{SiSi}} = 2.7$Å, $R_0^{\mathrm{SiH}} = 2.5$Å und $R_0^{\mathrm{HH}} = 1$Å wie in der *sp*-Beschreibung benutzt. Die Mulliken-Populationsanalyse, Abbildung 6.13, zeigt, daß schwache Si-Si Bindungen in der *spd*-Beschreibung schlechter als in der *sp*-Beschreibung mit dem Bindungsabstand korreliert sind. Eine genaue Analyse der Struktur zeigt, daß schwache Bindungen, die

Tabelle 6.3: Koordinationszahl-Verteilung $C(n)$ in Prozent von Silizium in a-Si:H

n	3	4	5
C	1.6	91.7	6.7

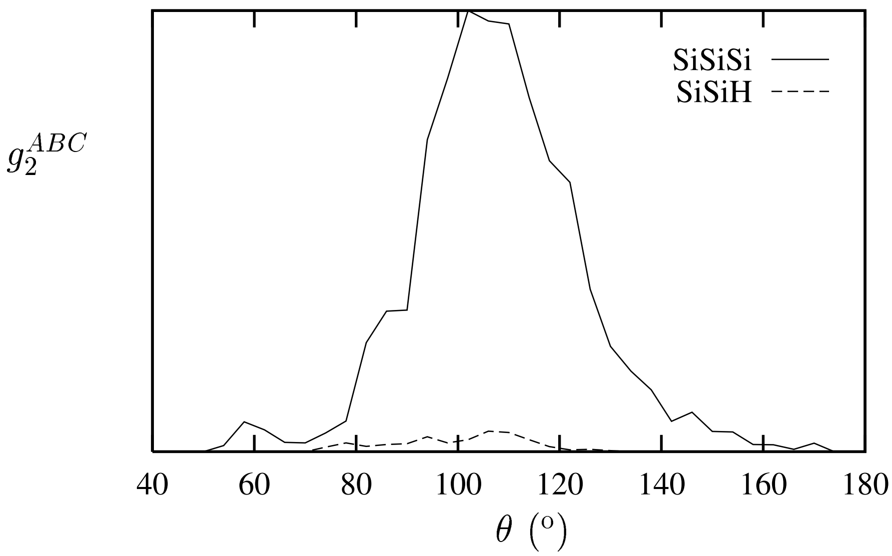


Abbildung 6.14: Bindungswinkel nach Elementen aufgelöst in a-Si:H

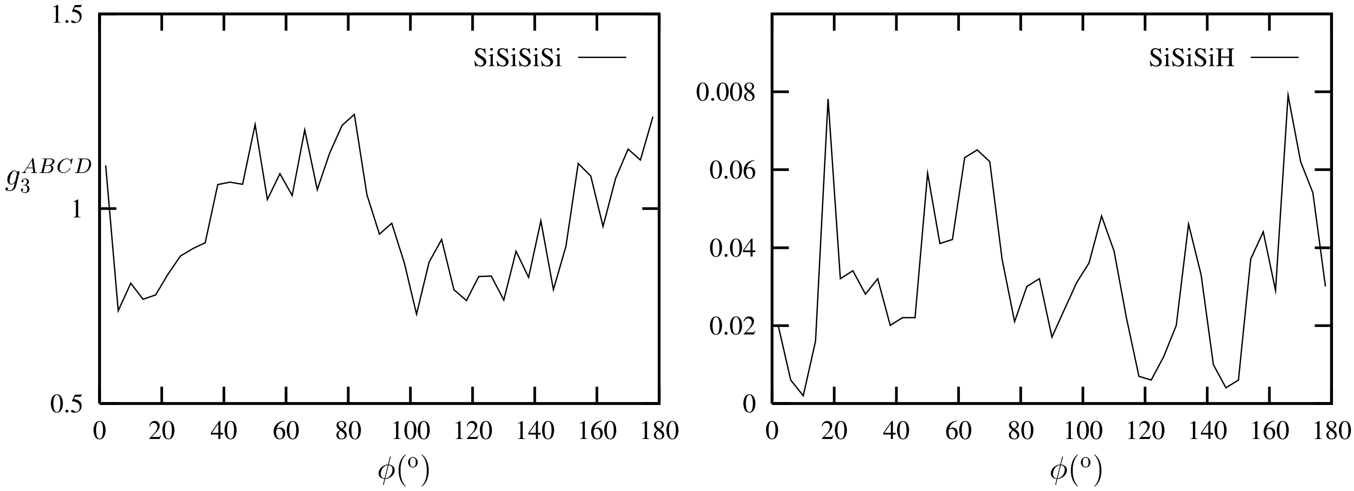


Abbildung 6.15: Diederwinkel nach Elementen aufgelöst in a-Si:H

deutlich unterhalb der eingezeichneten Geraden in Abbildung 6.13 liegen, immer zwischen Bindungspartnern bestehen, von denen mindestens einer 5-fach koordiniert in a-Si:H eingebaut ist. Bindungsladungen zwischen zwei Wasserstoffatomen sind auch in der *spd*-Beschreibung vernachlässigbar klein.
Bindungswinkel- und Diederwinkel-Verteilungen können durch die zusätzlichen Kopplungssymmetrieen der Elektronen nach Hinzunahme von *d*-Orbitalen beeinflußt werden. Abbildung 6.14 zeigt jedoch keine Unterschiede zwischen den beiden Tight-Binding Parametrisierungen auf; insbesondere sind keine SiH_2 Komplexe vorhanden.
In der Ringstatistik, Tabelle 6.4, treten wie erwartet auch ungeradzahlige Ringe auf.
Die elektronische Zustandsdichte und der Tauc-Plot, Abbildung 6.16, belegen den halb-

Tabelle 6.4: Ringstatistik $R(n)$ in a-Si:H

n	3	4	5	6	7	8
R	4.0	10.3	46.8	97.1	94.7	111.9

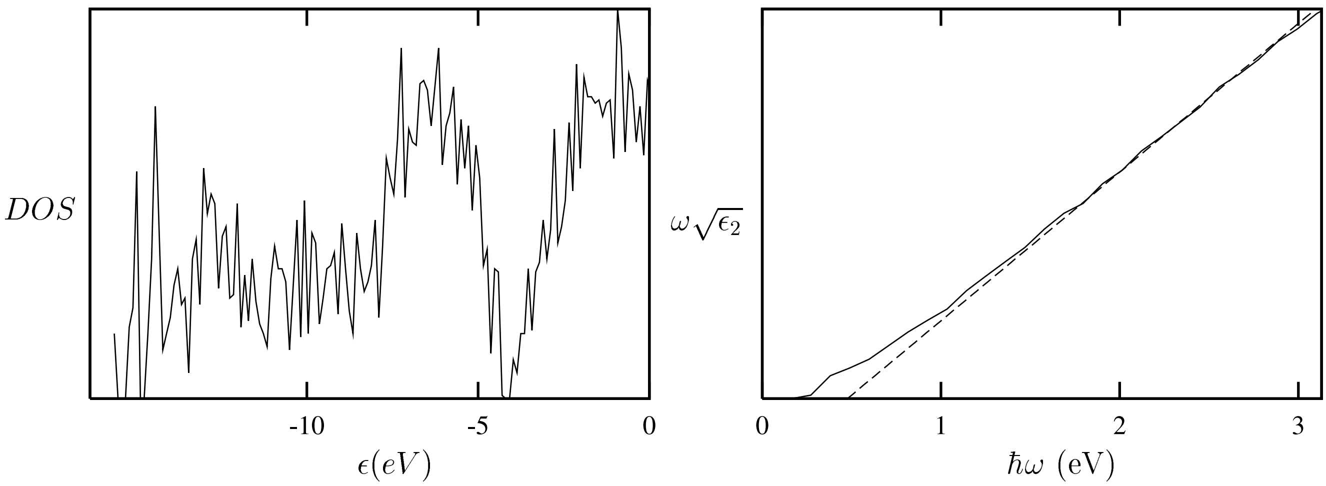


Abbildung 6.16: Elektronische Zustandsdichte DOS und der Tauc-Plot in a-Si:H. Die Fermienergie beträgt $-4.15eV$.

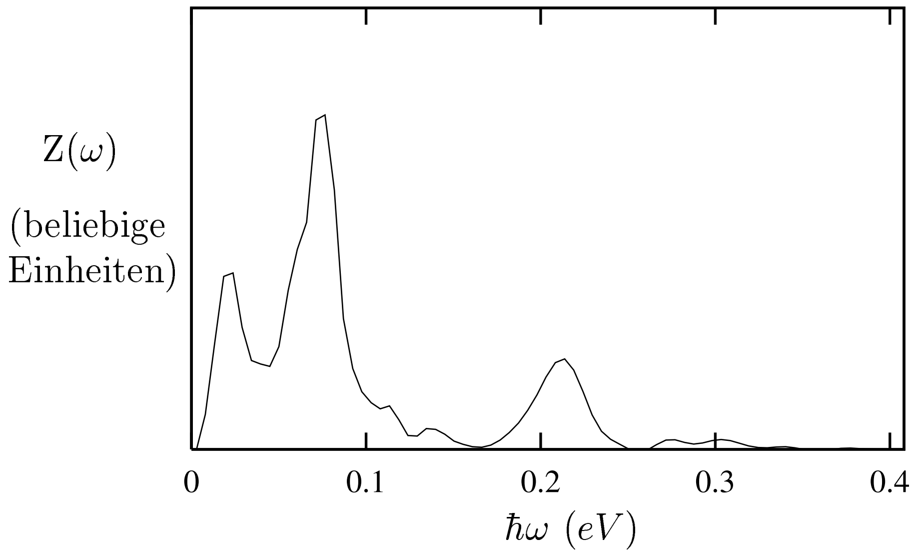


Abbildung 6.17: Schwingungsspektrum in a-Si:H

leitenden Charakter der a-Si:H Struktur in der *spd*-Beschreibung. Die direkte Bandlücke liegt bei $0.30eV$, die Tauc-Bandlücke bei $0.48eV$.
Das Schwingungsspektrum, Abbildung 6.17, zeigt die charakteristischen Frequenzen von reinem, amorphen Silizium, siehe Abbildung 5.27, die Si-H Streckschwingung liegt in der *spd*-Tight-Binding Beschreibung bei $0.22eV$ und ist damit kleiner als der experimentelle Wert $(0.25eV)$. In der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung ergab sich für die Si-H Streckschwingung eine Energie von $0.3eV$, hier zeigt die *spd*-Tight-Binding Parametrisierung die kleinere Abweichung.

6.2 Diskussion und Schlußfolgerungen

Die Rolle vom Wasserstoff in a-Si:H konnte ich durch eine Reihe von Korrelationsfunktionen, die elementspezifisch aufgelöst wurden, interpretieren. In beiden verwendeten Tight-Binding Parametrisierungen stellt sich heraus, daß der Wasserstoff tendenziell zur Klusterung neigt. Diese Klusterung steht im Zusammenhang mit der Möglichkeit zweier Wasserstoffatome zwei benachbarte Silizium Bindungen, die sich ohne Wasserstoff zu einer Si-Si Bindungen mit ungünstigen Geometrieen vereinigen würden, zu passivieren. Die beobachtete Klusterung des Wasserstoffs in der Simulation steht im Einklang mit NMR Experimenten, siehe [Wu *et al.*, 1996]. Es zeigt sich, analog zu den Studien von reinem, amorphem Silizium, Kapitel 5, daß die Vorhersagekraft der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung gegenüber der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung größer ist. Insbesondere die Doppelstruktur in der Si-Si Paarkorrelation, die in der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung zu verzeichnen ist, tritt in der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung nicht auf. Da diese Doppelstruktur in Kapitel 5 auf einen Artefakt des Paarpotentials in der *sp*-Tight-Binding Parametrisierung zurückgeführt werden konnte, sollte in weiteren Untersuchungen, etwa im Zusammenhang mit dynamischen Effekten in a-Si:H, immer die *spd*-Tight-Binding Parametrisierung verwendet werden. Diese Aussage wird weiter gestützt durch die Untersuchungen zur flüssigen Phase von Silizium. Da in dynamischen Simulationen kurzzeitig lokal flüssigkeitsähnliche Konfigurationen entstehen können, müssen diese Konfigurationen den richtigen lokalen Druck aufweisen, sonst können Druckeffekte in der Simulation auftreten, die nicht den experimentellen Gegebenheiten entsprechen. Die flüssige Phase von Silizium wird aber nur von der *spd*-Tight-Binding Parametrisierung richtig beschrieben.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der Molekulardynamik benutzt, um das Transmissionsverhalten von niederenergetischen Sauerstoffionen durch dünne Edelgasfilme mit Hilfe von klassischen Wechselwirkungs-Potentialen zu untersuchen. In einer quantenmechanischen Form, der sogenannten Tight-Binding Näherung, wird die Molekulardynamik verwendet, um die Dynamik des Phasenübergangs von der Flüssigkeit, oder vom Gas, zur amorphen Phase von Silizium, oder von hydrogenisiertem Silizium, zu untersuchen.
Ich simuliere ein Experiment von N. J. Sack *et. al.*, in dem Sauerstoffionen durch Elektronenbeschuß von einer WO_x-Oberfläche desorbiert wurden und deren Transmissionsverhalten durch dünne Edelgasfilme gemessen wurde. Wenn in der Simulation nur elastische Streuung durch Paarpotentiale zugelassen wird, finde ich gute Übereinstimmung für die Transmissionsausbeuten zwischen Experiment und Simulation für Xe- und Kr-Filme. Die große Anzahl der gefundenen Transmissionen kann auf den kleinen Wechselwirkungsradius der Sauerstoffionen zurückgeführt werden. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Simulation, die für Ar-Filme zu verzeichnen ist, wird auf elektronisch inelastische Wechselwirkungen oder strukturelle Effekte im Experiment zurückgeführt. In einem einfachen geometrischen Modell kann ich die Transmissions-Daten der Simulation für Xe- und Kr-Filme interpretieren, nicht jedoch die Daten für Ar-Filme. Dieses geometrische Modell wird dann zur Interpretation eines weiteren, ähnlichen Experiments von N. J. Sack *et. al.* herangezogen.
Neue dynamische Gleichungen für klassische und quantenmechanische Molekulardynamik im kanonischen - , Enthalpie - und freien Enthalpie Ensemble werden vorgeschlagen. Ich zeige, daß Atome, die in den neuen dynamischen Gleichungen in der Zeit propagiert werden, die Phasenraum-Verteilungsfunktionen der entsprechenden Ensembles korrekt abtasten. Basierend auf einem verallgemeinerten Liouville Theorem werden numerische Integrations-Algorithmen entwickelt, die die fundamentalen Symmetrieen der dynamischen Gleichungen respektieren.
Silizium gehört zu den am besten studierten Materialien überhaupt. In theoretischen Untersuchungen wird flüssiges und amorphes Silizium üblicherweise ohne Kontrolle des Drucks untersucht. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß Druckkontrolle in der Beschreibung sowohl einer thermodynamischen Phase als auch in Phasenübergängen in der Simulation wichtig ist. Der Übergang von der flüssigen zur amorphen Phase von Silizium in einer Tight-Binding Beschreibung mit und ohne Druckkontrolle führt zu Strukturen, die halbleitend mit Druckkontrolle und nicht halbleitend ohne Druckkontrolle sind. Weiterhin werden Evidenzen gefunden, die die Erweiterung der üblichen minimalen Valenzbasis des

Siliziums durch d-Orbitale nahelegen, um korrekte Resultate speziell für flüssiges Silizium zu erhalten.
Amorphes hydrogenisiertes Silizium ist technisch wichtig, da die Bandlücke durch Wasserstoffgehalt und Herstellung beeinflußt werden kann. In dieser Arbeit wird ein mikroskopisches Modell für amorphes Silizium, erhalten durch Abkühlung eines Silizium-Wasserstoff Gases, mit Hilfe der Molekulardynamik in einer Tight-Binding Beschreibung simuliert. Die Rolle des Wasserstoffs im amorphen Netzwerk wird mit Hilfe einer Vielzahl von Korrelationsfunktionen aufgezeigt. Diese Korrelationsfunktionen demonstrieren die hohe Flexibilität des Wasserstoffs. In Übereinstimmung mit neueren NMR-Daten von Y. Wu *et. al* finde ich im amorphen Netzwerk eine Klusterung der Wasserstoffatome, die die Tendenz zweier Wasserstoffatome reflektiert unabgesättigte Silizium Bindung, die sich ohne Wasserstoff zu ungünstigen Bindungsgeometrien vereinigen würden, zu passivieren.

Anhang A

Tight-Binding Parametrisierungen für einatomige Systeme

In diesem Anhang werde ich die in meiner Arbeit verwendeten Tight-Binding Parametrisierungen für Systeme, die nur aus einer Atomsorte bestehen, vorstellen. Nach Abschnitt 2.2.1 ist nur die Angabe der symmetriereduzierten Kopplungs- und Überlapp-Matrixelemente, der atomaren Orbitalenergien und des klassischen repulsiven Potentials notwendig. Diese Größen werde ich in diesem Anhang graphisch darstellen.

A.1 Die Goodwin,Skinner,Pettifor Parametrisierung für Silizium

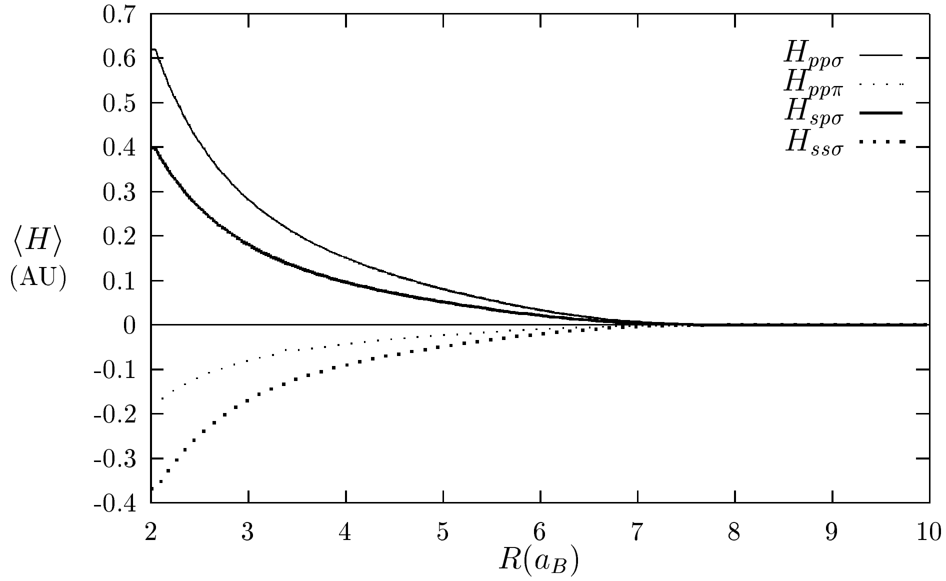


Abbildung A.1: Tight-Binding Parametrisierung für Silizium des Hamilton Operators nach Goodwin, Skinner, Pettifor

Die erste Parametrisierung für die Silizium Wechselwirkung ist die empirisch bestimmte von Goodwin, Skinner und Pettifor (siehe [Goodwin *et al.*, 1989]). Diese Parametrisierung

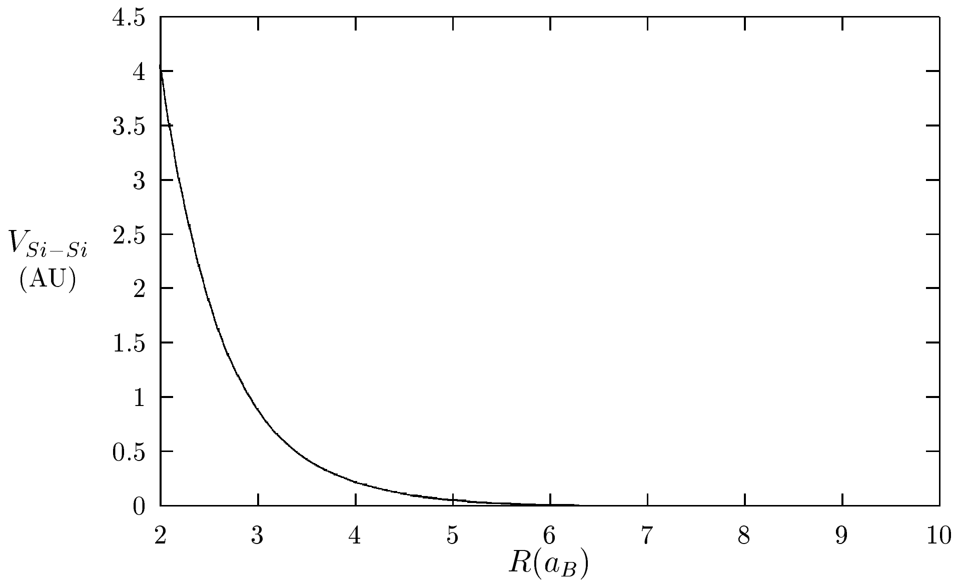


Abbildung A.2: Paarpotential für Silizium nach Goodwin, Skinner, Pettifor

involviert nur s- und p- Orbitale, die Überlappmatrix wurde als Einheitsmatrix gewählt. Es verbleiben dann 4 Funktionen eines Abstandes:

$$H_{pp\pi}, H_{pp\sigma}, H_{sp\sigma}, H_{ss\sigma} \tag{A.1}$$

In Abbildung A.1 sind die Kopplungen des Hamiltonoperators dargestellt. Die atomaren Orbitalenergieen sind $\epsilon_p = -0.12274 AU$ und $\epsilon_s = -0.42775 AU$. Die Matrixelemente und die Orbitalenergieen sind an die Bandstruktur von kristallinem Silizium angefittet.
Das repulsive Paarpotential der Rumpfionen wurde durch einen Fit an *ab initio* Energieberechnungen von verschiedenen Hochdruckphasen von Silizium erhalten; dieses Potential ist in Abbildung A.2 dargestellt.
Getestet wurde diese Parametrisierung an kleinen Silizium-Klustern (Si_2, Si_3,..,Si_{10}). Die gewonnenen Grundzustandskonfigurationen wurden mit *ab initio* Daten verglichen, und es zeigt sich, daß Bindungslängen, Bindungswinkel und die Symmetrie der Kluster der Tight-Binding Rechnungen mit den *ab initio* Daten in guter Übereinstimmung herauskommen, siehe [Goodwin *et al.*, 1989].

A.2 s-Tight-Binding Parametrisierung für Wasserstoff

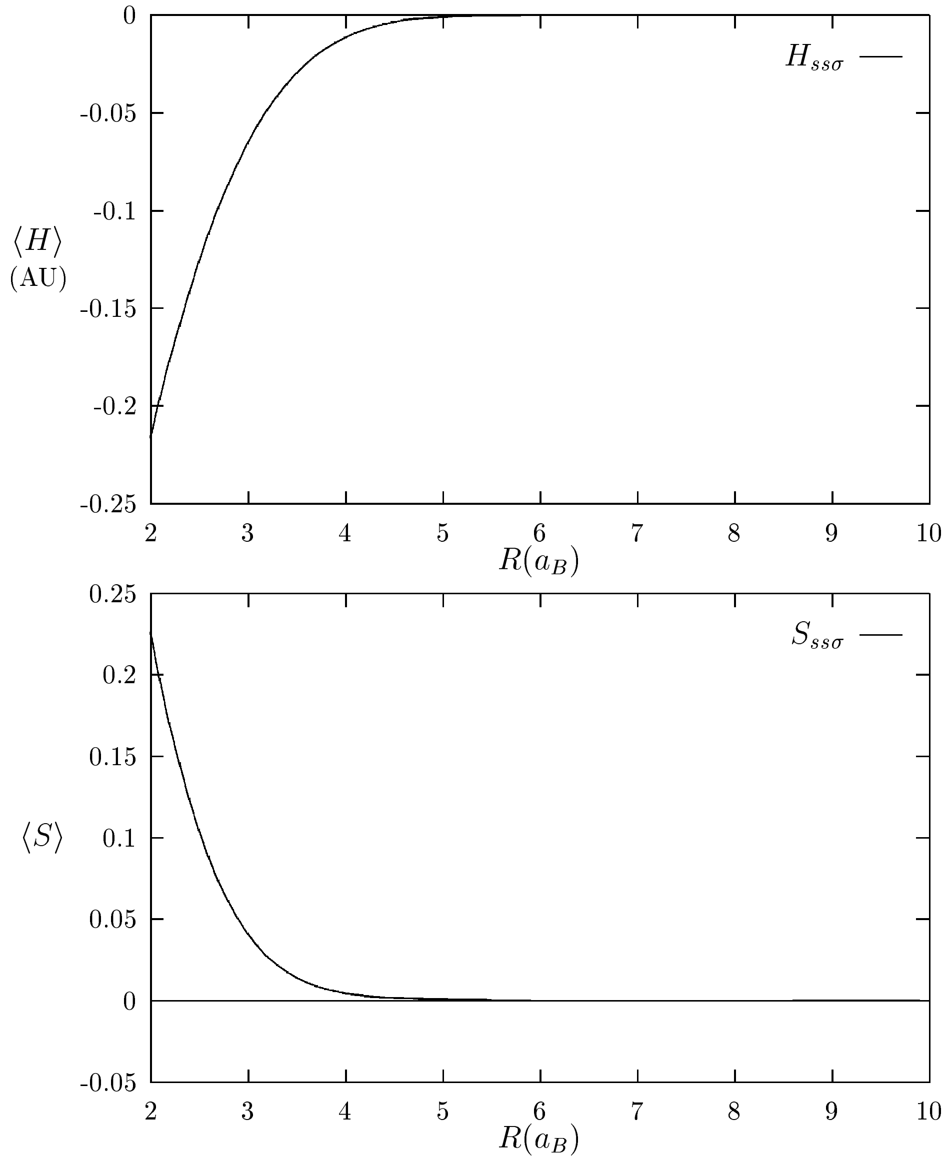


Abbildung A.3: Tight-Binding Parametrisierung der Kopplung und des Überlapps für Wasserstoff nach Frauenheim *et. al.*

Die Tight-Binding Parametrisierung für Wasserstoff ist aus Referenz [Frauenheim *et al.*, 1995] übernommen. Reine Wasserstoffsysteme werden üblicherweise nicht mit Tight-Binding Verfahren behandelt, aber für Mischsysteme, zB. Silizium-Wasserstoff-Kluster, ist eine Parametrisierung der H-H Wechselwirkung im Rahmen der Tight-Binding Näherung notwendig. Das Elektron des Wasserstoffatoms wird hier mit einem s-Orbital beschrieben. In Abbildung A.3 sind Kopplung und Überlapp zweier Elektronen dargestellt; hier sind keine Matrizen nötig, da nur σ Symmetrieen auftreten können. Die atomare Orbitalenergie beträgt $-0.233 AU$. Das repulsive Paarpotential ist in Abbildung A.4 dargestellt.

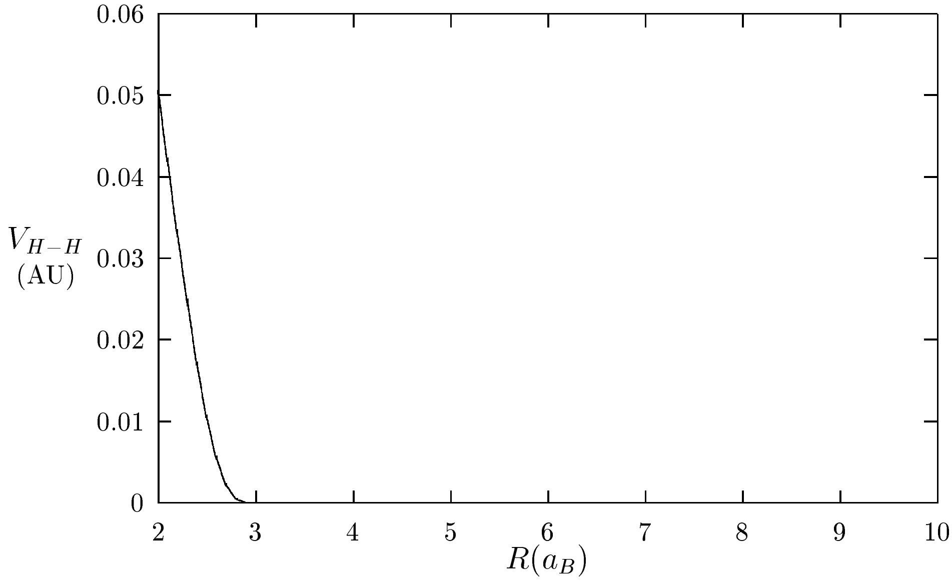


Abbildung A.4: Paarpotential der Wasserstoffionen nach Frauenheim *et. al.*

Getestet wurde diese Parametrisierung im wesentlichen am Wasserstoff-Dimer, mit guten Ergebnissen für Bindungsenergie und Bindungsabstand, siehe [Frauenheim *et al.*, 1995].

A.3 sp-Tight-Binding Parametrisierung für Silizium

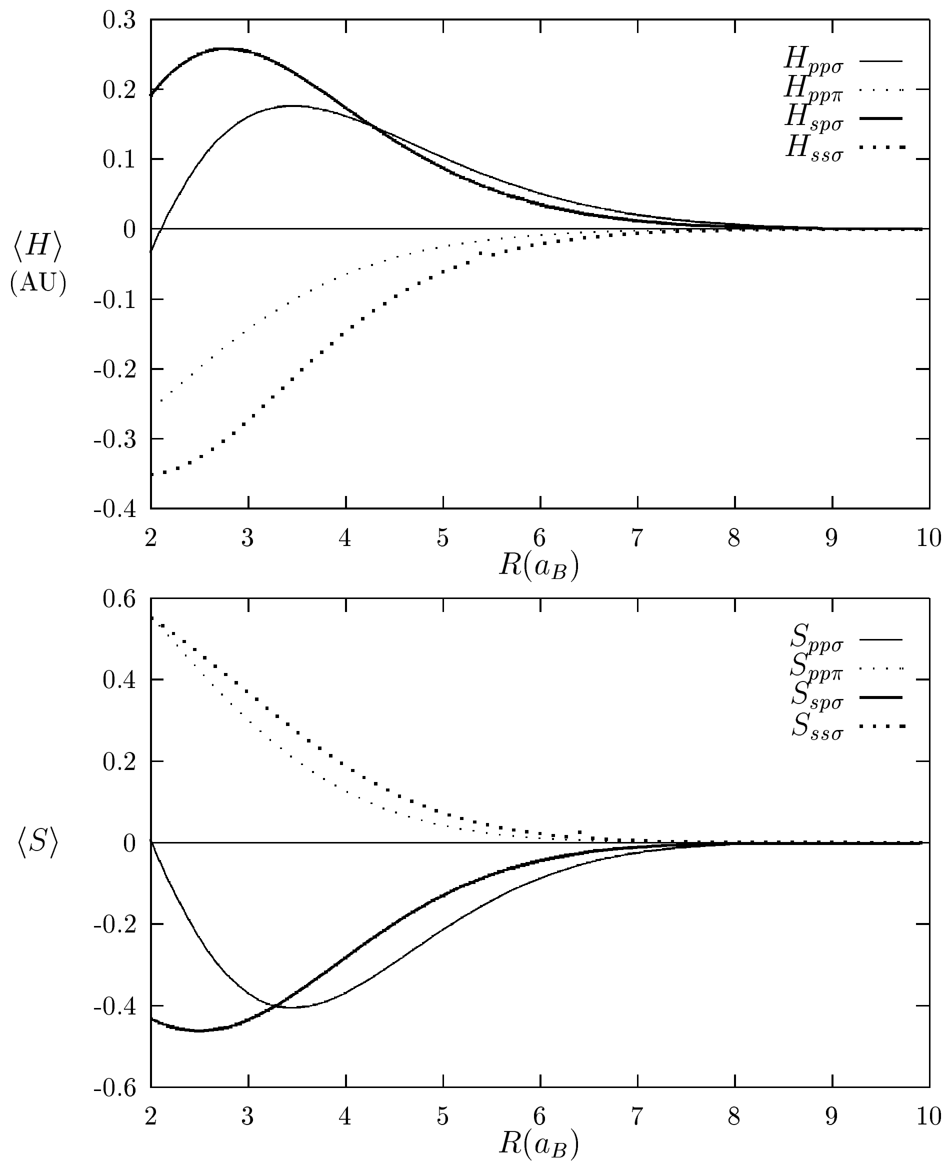


Abbildung A.5: Tight-Binding Parametrisierung der Kopplungs- und Überlapp-Matrixelemente für Silizium nach Frauenheim *et. al.*

Wie in der empirischen Parametrisierung von Goodwin, Skinner, Pettifor werden in dieser Parametrisierung nur s- und p-Orbitale für Silizium verwendet; im Unterschied zur Goodwin, Skinner, Pettifor Parametrisierung sind die atomaren Wellenfunktionen hier bekannt, sodaß konsequenterweise auch die Überlappmatrix nicht die Einheitsmatrix darstellt.
In Abbildung A.5 sind die symmetriereduzierten Kopplungs- und Überlapp-Matrixelemente dargestellt; das repulsive Potential, Abbildung A.6, wurde wie in Abschnitt 2.2.2 angedeutet bestimmt. Die atomaren Orbitalenergieen betragen $\epsilon_s = -0.3892AU$ und $\epsilon_p = -0.1499AU$.

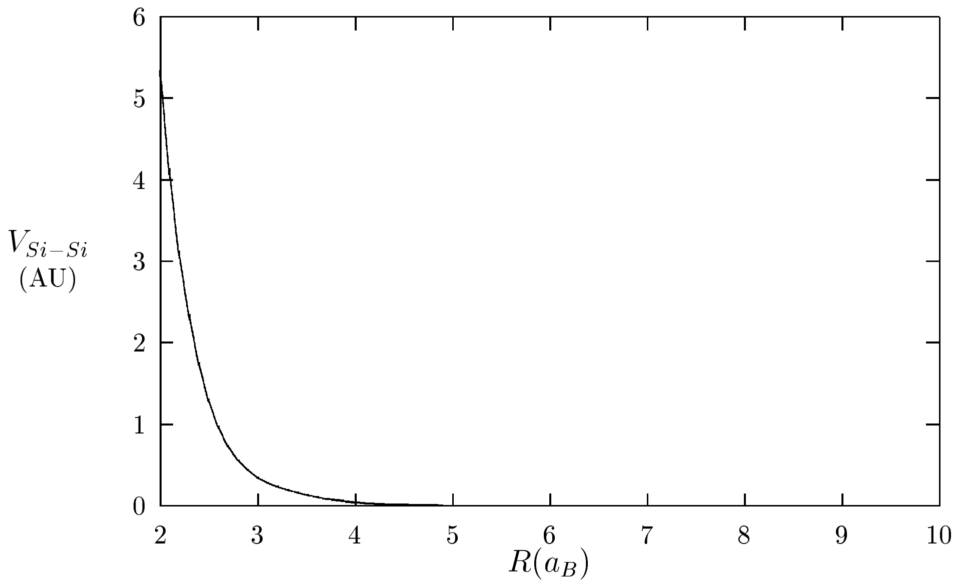


Abbildung A.6: Paarpotential für Silizium nach Frauenheim *et. al.*

Diese Parametrisierung wurde in Ref. [Frauenheim *et al.*, 1995] getestet an Silizium Kluster, verschiedenen Silizium-Festkörperphasen und an Fehlstellen in der Diamantphase. In allen Fällen wurden die richtigen Trends, im Vergleich zu experimentellen oder *ab initio* Daten, gefunden.

A.4 *spd*-Tight-Binding Parametrisierung für Silizium

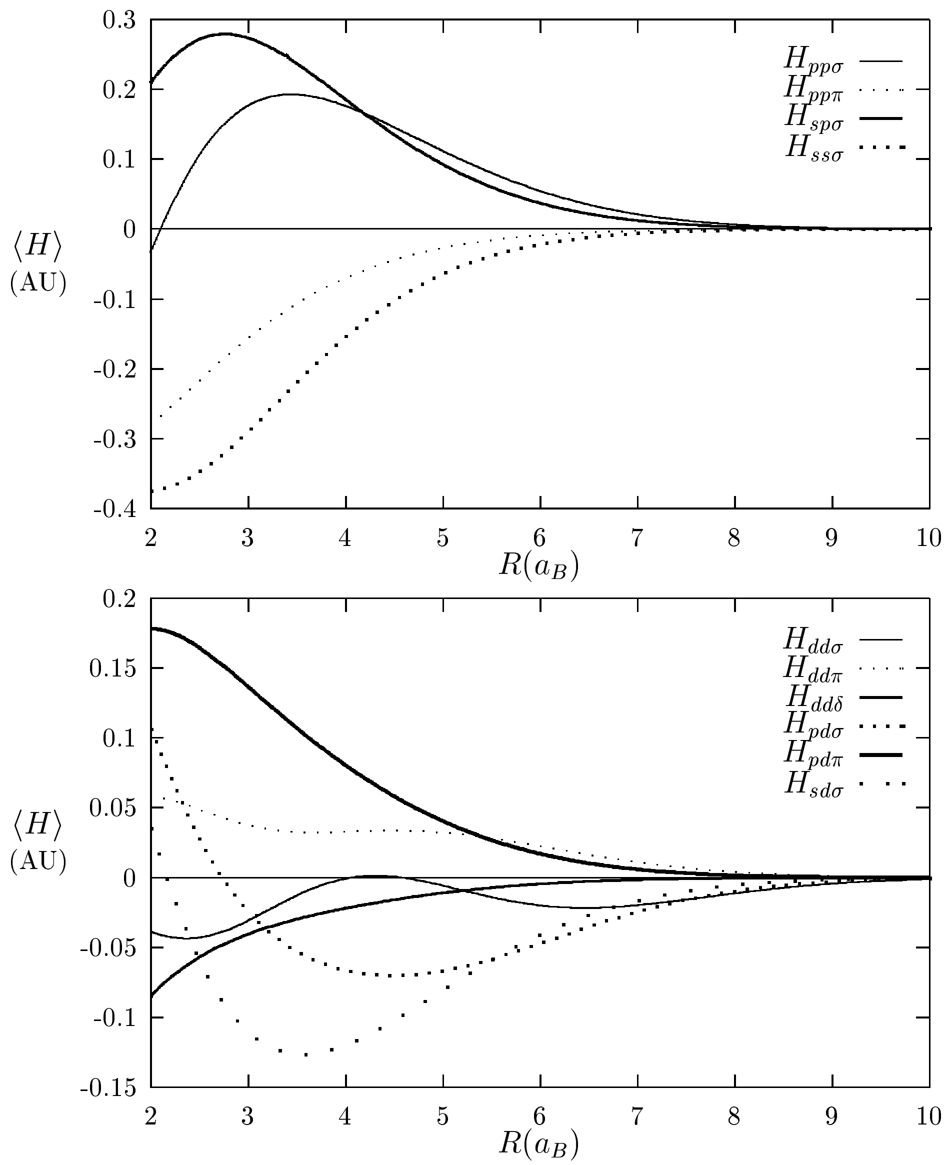


Abbildung A.7: *spd*-Tight-Binding Parametrisierung für Silizium des Hamilton Operators nach Frauenheim *et. al.*

In dieser Parametrisierung wird erstmals die minimale Valenzbasis für Silizium durch d-Orbitale erweitert. Die radiale Wellenfunktion der d-Orbitale wurde auf die *ab initio* Bandstruktur von kristallinem Silizium optimiert[1]. In Abbildung A.7 sind die symmetriereduzierten Kopplungsmatrixelemente dargestellt. Die symmetriereduzierten Überlappmatrixelemente und das repulsive Zweiteilchenpotential der Rumpfionen sind in Abbildung A.8 zusammengefaßt, die atomaren Orbitalenergieen betragen $\epsilon_s = -0.39AU$, $\epsilon_p = -0.1314AU$ und $\epsilon_d = 0.17AU$.

[1]Th. Frauenheim, private Mitteilung

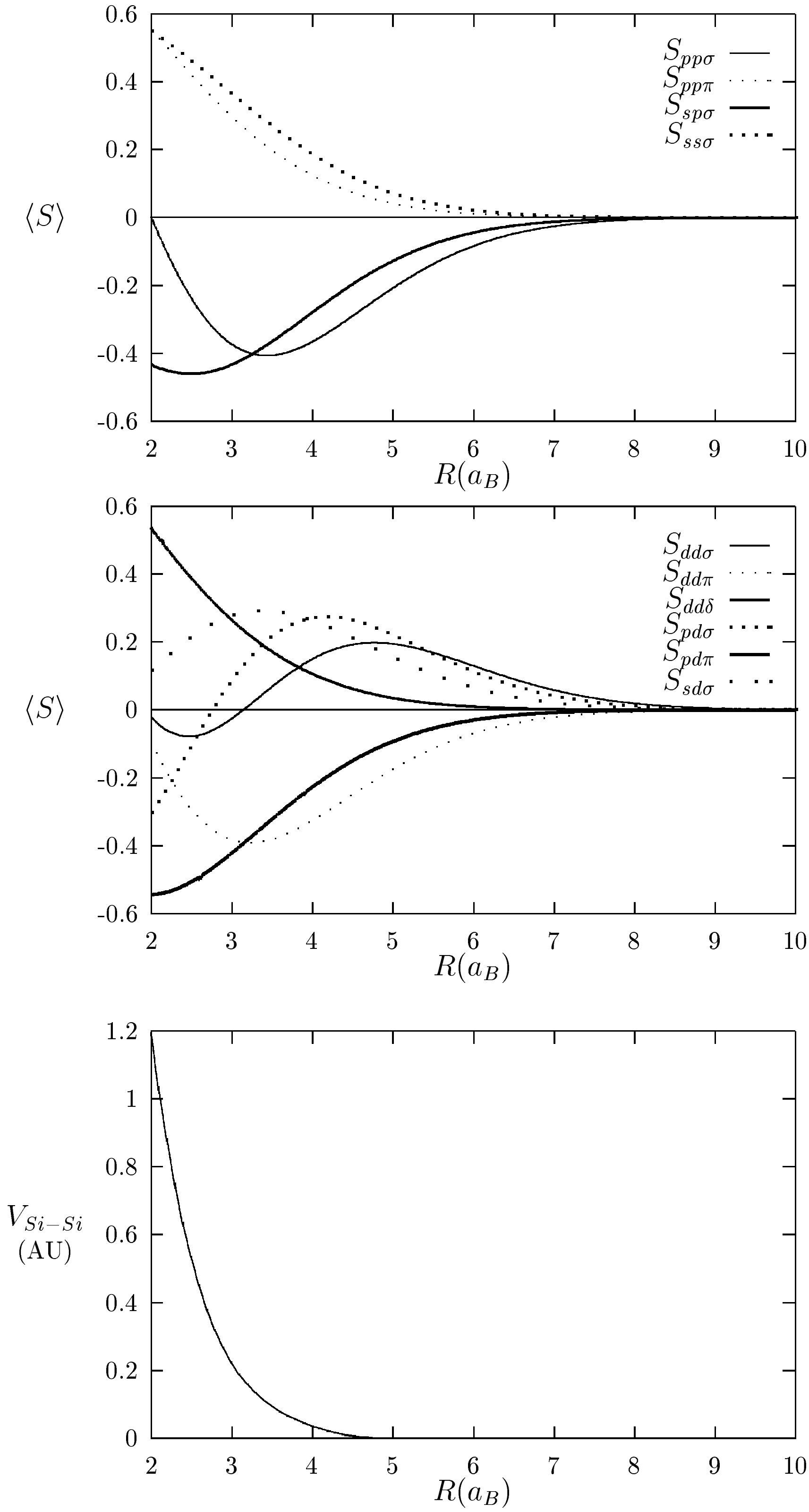


Abbildung A.8: *spd*-Tight-Binding Parametrisierung der Überlappmatrix und des Paarpotentials für Silizium

Anhang B

Tight-Binding Parametrisierung für Silizium-Wasserstoff Systeme

In diesem Anhang werde ich die in meiner Arbeit verwendeten Tight-Binding Parametrisierungen für Mischsysteme vorstellen. Nach Abschnitt 2.2.1 sind diese gegeben durch symmetriereduzierte Kopplungs- und Überlapp-Matrixelemente, sowie durch ein klassisches Paarpotential.

B.1 *sp*-Tight-Binding Parametrisierung für Silizium-Wasserstoff Systeme

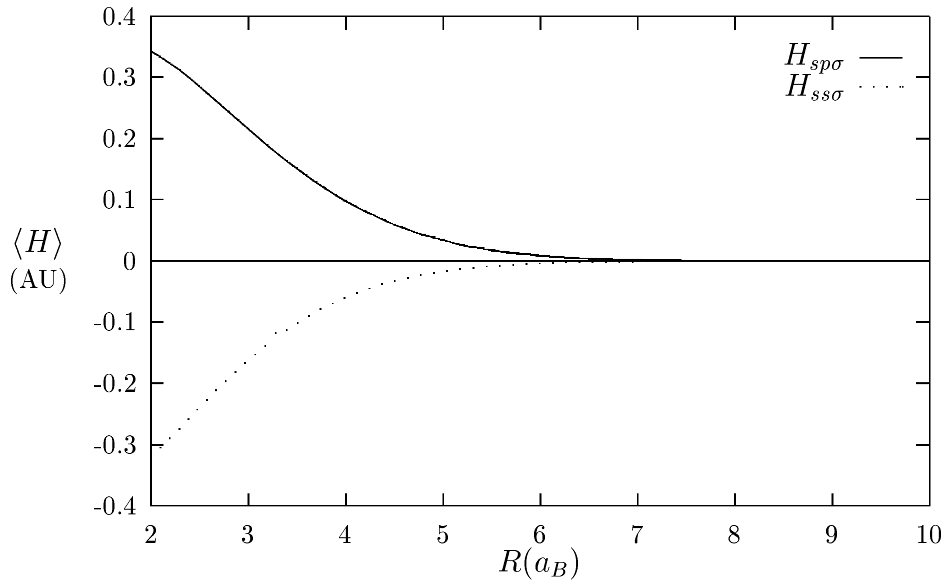


Abbildung B.1: Tight-Binding Parametrisierung der Kopplungs-Matrixelemente für Silizium-Wasserstoff nach Frauenheim *et. al.*

In dieser Parametrisierung werden s- und p-Orbitale des Siliziums, sowie ein s-Orbital für den Wasserstoff benutzt. Die Orbitalfunktionen sind wie in Anhang A.3 bzw. Anhang A.2 gewählt, sodaß für Rechnungen in Mischsystemen, unter Verwendung dieser Parametri-

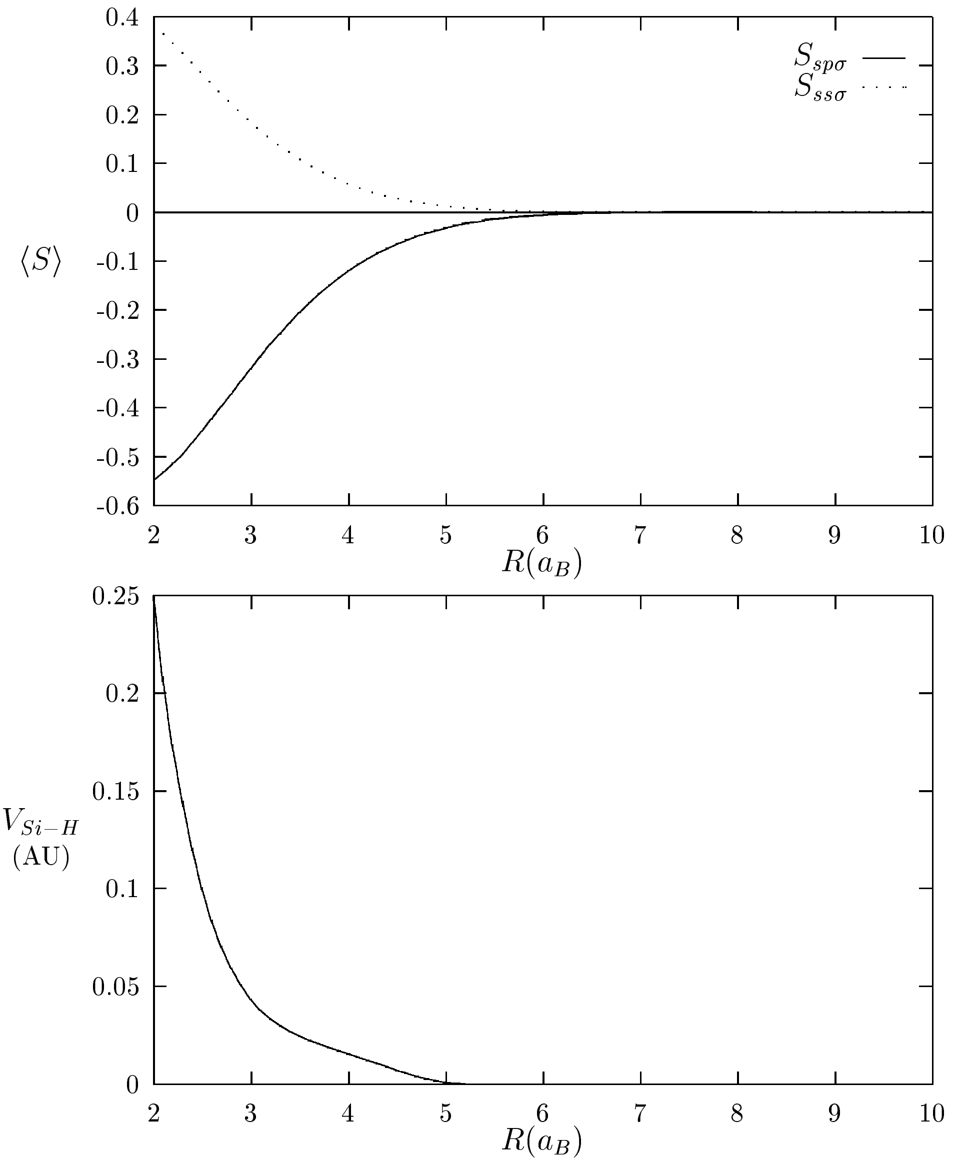


Abbildung B.2: Überlapp-Matrixelemente und Paarpotential für Silizium-Wasserstoff nach Frauenheim *et. al.*

sierung, die Si-Si- bzw. H-H-Parametrisierungen ebenfalls aus Anhang A.3 bzw. Anhang A.2 zu verwenden sind.
Die symmetriereduzierten Kopplungs- und Überlapp-Matrixelemente für die Silizium-Wasserstoff-Wechselwirkung sind in den Abbildungen B.1, B.2 dargestellt. Das Paarpotential dieser Parametrisierung, Abbildung B.2, wurde aus SiH_4,Si_2H_6 und Si_6H_{12} Bindungsenergieen, Bindungsgeometrien und Schwingungsspektren, wie in Abschnitt 2.2.2 angedeutet, gewonnen.
Getestet wurde diese Parametrisierung an Wasserstoff-Zwischengitter-Atomen in kristallinem Silizium und an Wasserstoff auf der Si $1 \times 1(111)-$Oberfläche, siehe [Frauenheim *et al.*, 1995].

B.2 *spd*-Tight-Binding Parametrisierung für Silizium-Wasserstoff Systeme

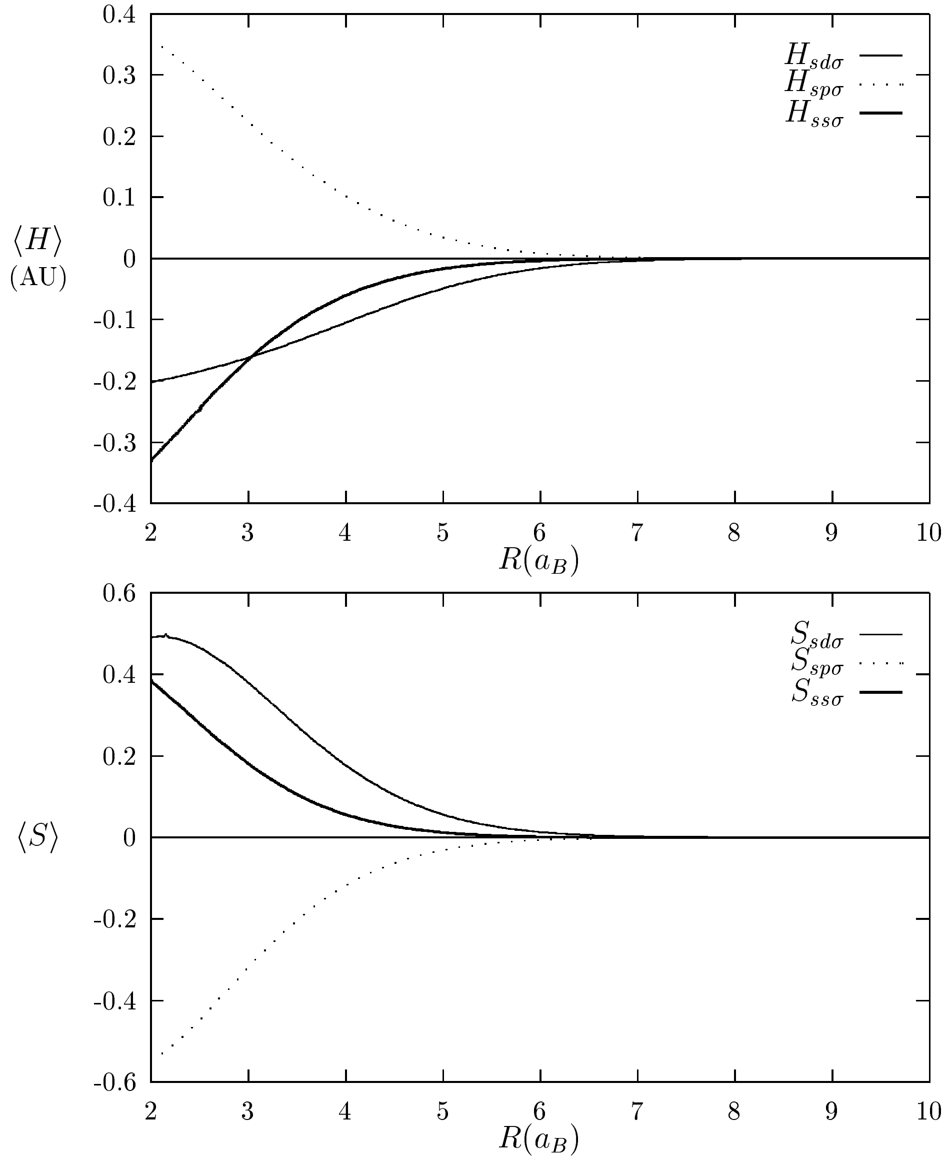


Abbildung B.3: Tight-Binding Parametrisierung der Kopplungs- und Überlapp-Matrixelemente für Silizium nach Frauenheim *et. al.*

In dieser Parametrisierung werden s-,p-,d-Orbitale des Siliziums, sowie ein s-Orbital für den Wasserstoff benutzt. Die Orbitalfunktionen sind wie in Anhang A.4 bzw. Anhang A.2 gewählt, sodaß für Rechnungen in Mischsystemen, unter Verwendung dieser Parametrisierung, die Si-Si- bzw. H-H-Parametrisierungen ebenfalls aus Anhang A.4 bzw. Anhang A.2 zu verwenden sind.

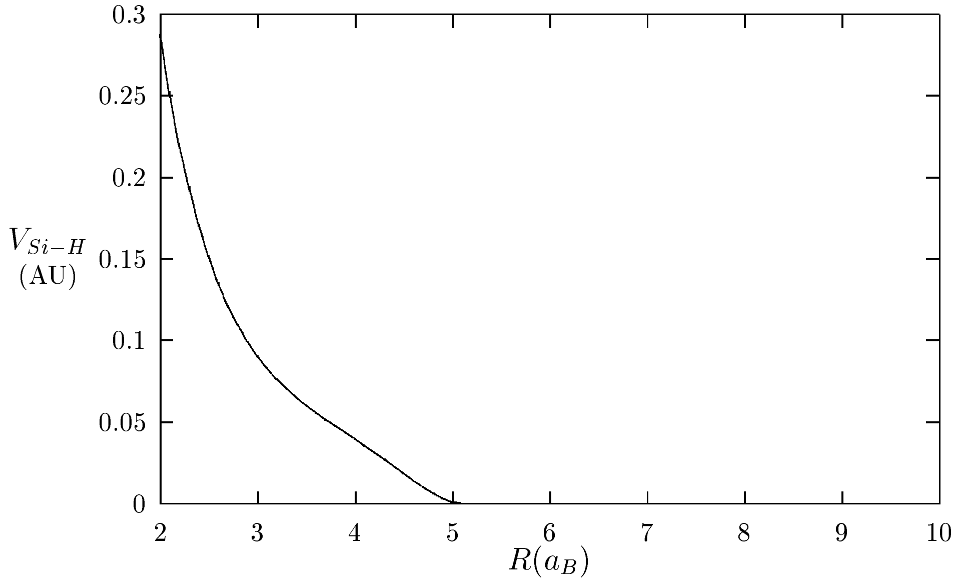


Abbildung B.4: Paarpotential für Silizium nach Frauenheim *et. al.*

Anhang C

Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind in folgenden Publikationen veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

1. P. Klein, H. M. Urbassek und M. Vicanek
   Transmission of low-energy oxygen ions through ultrathin rare-gas films: Molecular-dynamics simulation
   Phys. Rev. **B**51 (1995) 4593

2. H. Hensel, P. Klein, H. M. Urbassek und Th. Frauenheim
   Comparison of classical and tight-binding molecular dynamics for silicon growth
   Phys. Rev. **B** 53 (1996) 16497

3. N. J. Sack, M. Akbulut, T. E. Madey, P. Klein, H. M. Urbassek und M. Vicanek
   Inelastic and elastic processes in the transmission of F^+, F^-, and F_2^- from $PF_3/Ru(0001)$ through thin rare-gas films
   Phys. Rev. **B**54 (1996) 5130

4. P. Klein
   Pressure and temperature control in molecular dynamics simulation: A unitary approach in discrete time
   Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., akzeptiert

5. P. Klein und H. M. Urbassek
   Pressure control in tight-binding molecular dynamics: Application to a-Si formation
   Phys. Stat. Sol. b, akzeptiert

6. P. Klein, H. M. Urbassek und Th. Frauenheim
   Tight-binding simulation of liquid and amorphous Si at zero pressure
   Comp. Mat. Sci., eingereicht

7. P. Klein, H. M. Urbassek und Th. Frauenheim
   Tight-binding molecular-dynamics study of a-Si:H: Preparation, structure, dynamics
   Phys. Rev. **B**, eingereicht

Literaturverzeichnis

ACCO, S., D. L. WILLIAMSON, P. A. STOLK, F. W. SARIS und COWORKERS, 1996. Phys. Rev. B **53**, 4415.

ALLEN, M. P. und D. J. TILDESLEY, 1987. *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford).

ANDERSEN, H. C., 1980. J. Chem. Phys. **72**, 2384.

BARASH, Y. S. und V. L. GINZBURG, 1984. Sov. Phys. Usp. **27**, 476.

BLAUDECK, P., T. FRAUENHEIM, D. POREZAG, G. SEIFERT und E.FROMM, 1992. J. Phys.: Condens. Matter **4**, 6389.

BRAŃKA, A. und M. PARRINELLO, 1986. Molec. Phys. **58**, 989.

CONNELL, G. A. N., 1979. In *Amorphous Semiconductors*, hrsg. von M. H. Brodsky (Springer, Berlin), Top. Appl. Phys., Bd. 36, pp. 73.

CREUTZ, M. und A. GOCKSCH, 1989. Phys. Rev. Lett. **63**, 9.

DONOVAN, E. P., F.SPEAPEN, D. TURNBULL, J. M. POATE und D. C. HAAACOBSON, 1983. Appl. Phys. Lett. **42**, 698.

DREIZLER, R. M. und E. K. GROSS, 1990. *Density Functional Theory, An Approch to the Quantum Many-Body Problem* (Springer, Berlin).

ECONOMOU, E. N., 1983. *Green's Functions in Quantum Physics* (Springer, Berlin).

ENGLISCH, H. und R. ENGLISCH, 1984a. Phys. Stat. Sol. b **123**, 711.

ENGLISCH, H. und R. ENGLISCH, 1984b. Phys. Stat. Sol. b **124**, 373.

ESCHRIG, H., 1996. *The Fundamentals of Density Functional Theory* (Teubner, Stuttgart).

FOULKES, W. M. C. und R. HAYDOCK, 1988. Phys. Rev. B **39**, 12520.

FRAUENHEIM, T., F. WEICH, T. KŐHLER, S. UHLMANN, D. POREZAG und G. SEIFERT, 1995. Phys. Rev. B **52**, 11492.

GABATHULER, J. P. und S. STEEB, 1979. Z. Naturforschg. A **34**, 1314.

GLAZOV, V. M., S. N. CHIZHEVSKAYA und N. N. GLAGOLEVA, 1969. *Liquid Semiconductors* (Plenum, New York).

GOODWIN, L., A. J. SKINNER und D. G. PETTIFOR, 1989. Europhys. Lett. **9**, 701.

GUEST, M. F., A. DING, J. KARLAU, J. WEISE und I. H. HILLER, 1979. Molec. Phys. **38**, 1427.

Haberlandt, R., S. Fritzsche, G. Peinel und K. Heinzinger, 1994. *Molekulardynamik* (Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden).

Halmos, P. R., 1956. *Lectures on ergodic theory* (Chelsea Pub. Comp., New York).

Hansen, J. P. und I. R. McDonald, 1976. *Theory of simple liquids* (Academic Press, London).

Harris, F. J., 1978. Proc. IEEE **66**, 51.

Harris, J., 1985. Phys. Rev. B **31**, 1770.

Hensel, H., P. Klein, H. M. Urbassek und T. Frauenheim, 1996. Phys. Rev. B **53**, 16497.

Hohenberg, P. und W. Kohn, 1965. Phys. Rev. **136**, A 864.

Holian, B. L. und D. J. Evans, 1985. J. Chem. Phys. **83**, 3560.

Hoover, W., 1985. Phys. Rev. A **31**, 1695.

Huang, K., 1987. *Statistical Mechanics* (Wiley, New York).

Katscher, H., Hrsg., 1978. *Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie, W Wolfram, Ergänzungsband Teil B1* (Springer, Berlin).

Kittel, C., 1986. *Introduction to Solid State Physics,* 7th ed. (Wiley, New York).

Klein, P., 1997. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. eingereicht.

Klein, P. und H. M. Urbassek, 1997. Phys. Stat. Sol. b eingereicht.

Klein, P., H. M. Urbassek und T. Frauenheim, 1997. Phys. Stat. Sol. b in Bearbeitung.

Klein, P., H. M. Urbassek und M. Vicanek, 1995. Phys. Rev. B **51**, 4593.

Kluge, M. D., J. R. Ray und A. Rahman, 1987. Phys. Rev. B **36**, 4234.

Kohn, W. und L. J. Sham, 1965. Phys. Rev. **140**, A 1133.

Laasonen, K. und R. M. Nieminen, 1990. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 1509.

Lieb, E. H., 1983. Int. J. Quant. Chem. **24**, 243.

Mercer, J. L., 1996. Phys. Rev. B **54**, 4650.

Mulliken, R. S., 1955. J. Chem. Phys. **23**, 1833.

Nosé, S., 1984. J. Chem. Phys. **81**, 511.

Öchsner, H. E., Hrsg., 1984. *Thin Film and Depth Profile Analysis* (Springer, Berlin).

Parrinello, M. und A. Rahman, 1980. Phys. Rev. Lett. **45**, 1196.

Posch, H. A., W. G. Hoover und F. J. Vesley, 1986. Phys. Rev. A **33**, 4253.

Ramsier, R. D. und J. T. Yates, 1991. Surf. Sci. Report **12**, 243.

Ramstad, A., G. Brocks und P. J. Kelly, 1995. Phys. Rev. B **51**, 14504.

Rapp, D. und W. E. Francis, 1962. J. Chem. Phys. **91**, 2631.

RICHTMYER, R. D., 1981. *Principles of Advanced Mathematical Physics Vol II* (Springer, New York, Heidelberg, Berlin).

ROORDA, S., W. C. SINKE, J. M. POATE, D. C. JACOBSON, S. DIERKER, B. S. DENNIS, D. J. EAGLESHAM, F. SPAEPEN und P. FUOSS, 1991. Phys. Rev. B **44**, 3702.

SACK, N. J., M. AKBULUT und T. E. MADEY, 1994a. Phys. Rev. Lett. **73**, 794.

SACK, N. J., M. AKBULUT und T. E. MADEY, 1994b. Nucl. Instr. Meth. B **90**, 451.

SACK, N. J., M. AKBULUT und T. E. MADEY, 1995. Phys. Rev. B **51**, 4585.

SACK, N. J., M. AKBULUT, T. E. MADEY, P. KLEIN, H. M. URBASSEK und M. VICANEK, 1996. Phys. Rev. B **54**, 5130.

SEIFERT, G., H. ESCHRIG und W. BIEGER, 1986. Z. phys. Chemie **167**, 529.

SERVALLI, G. und L. COLOMBO, 1993. Europhys. Lett. **22**, 107.

SEXTON, J. C. und D. H. WEINGARTEN, 1992. Nucl. Phys. B **380**, 665.

SLATER, J. C. und G. F. KOSTER, 1954. Phys. Rev. **94**, 1498.

STILLINGER, F. H. und T. A. WEBER, 1985. Phys. Rev. B **31**, 5262.

TOXVAERD, S., 1991. Molec. Phys. **72**, 159.

VIRKKUNEN, R., K. LAASONEN und R. M. NIEMINEN, 1991. J. Phys.: Condens. Matter **3**, 7455.

ŠTICH, I., R. CAR und M. PARRINELLO, 1991a. Phys. Rev. B **44**, 11092.

ŠTICH, I., R. CAR und M. PARRINELLO, 1991b. Phys. Rev. B **44**, 4262.

WASEDA, Y., 1980. *The Structure of Non-Cristalline Materials; Liquid and Amorphous Solids* (McGraw-Hill, New York).

WEST, R. C., Hrsg., 1988. *Handbook of Chemistry and Physics,* 69th ed. (CRC Press, Boca Raton).

WILLIAMSON, D. L., S. ROORDA, F. W. SARIS *et al.*, 1995. Appl. Phys. Lett. **67**, 226.

WU, Y., J. T. STEPHEN, D. X. HAN, J. M. RUTLAND, R. S. CRANDALL und A. H. MAHAN, 1996. Phys. Rev. Lett. **77**, 2049.

ZIEGLER, J. F., J. P. BIERSACK und U. LITTMARK, 1985. *The stopping and range of ions in solids* (Pergamon, New York), Bd. 1.