

# Molekulardynamik-Simulationen zu Oberflächeneigenschaften von Siliziumdioxid-Schmelzen

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik  
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

Alexandra Roder  
geboren in Mainz

Mainz 2000

Datum der mündlichen Prüfung : 26.06.2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Die Molekulardynamik-Simulation</b>	<b>10</b>
2.1	Allgemeines Prinzip . . . . .	10
2.2	Modell und Modellpotential . . . . .	11
2.3	Velocity-Verlet-Algorithmus . . . . .	14
2.4	Ewald-Summation in zwei Dimensionen . . . . .	16
2.5	Parallelisierung . . . . .	21
2.6	Simulationsdetails . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Statische Eigenschaften der Tropfen</b>	<b>26</b>
3.1	Präparation der Tropfen . . . . .	27
3.2	Trägheitsmomente . . . . .	28
3.3	Dichte . . . . .	30
3.4	Energie . . . . .	36
3.5	Partielle Strukturfaktoren . . . . .	41
3.6	Partielle Paarkorrelationsfunktionen . . . . .	45
3.7	Koordinationszahlverteilungen . . . . .	50
3.8	Bond-Bond-Winkelverteilung . . . . .	57
3.9	Ringverteilung . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Dynamische Eigenschaften der Tropfen</b>	<b>81</b>
4.1	Mittleres Verschiebungsquadrat . . . . .	81
4.2	Diffusionskonstante . . . . .	86
4.3	Inkohärente intermediäre Streufunktion . . . . .	88
4.4	Wahrscheinlichkeit für den Bruch einer Si-O Bindung . . . . .	89
4.5	Überlebensdauer eines Defekts . . . . .	92
4.6	Zustandsdichte . . . . .	94

<b>5</b>	<b>Ergebnisse für den dünnen Film</b>	<b>98</b>
5.1	Dichteprofile . . . . .	99
5.2	Energie . . . . .	103
5.3	Partielle Strukturfaktoren . . . . .	104
5.4	Partielle Paarkorrelationsfunktionen . . . . .	106
5.5	Koordinationszahlwahrscheinlichkeit . . . . .	109
5.6	Bond-Bond-Winkelverteilungen . . . . .	113
5.7	Ringlängenverteilung . . . . .	117
5.8	Mittlere Verschiebungsquadrate . . . . .	128
5.9	Diffusionskonstanten . . . . .	131
5.10	Inkohärente intermediäre Streufunktion . . . . .	131
5.11	Überlebenswahrscheinlichkeit einer Bindung . . . . .	133
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>135</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Einer der ältesten Werkstoffe, der von Menschenhand hergestellt wurde, ist Glas. Meist assoziiert man mit diesem Begriff Trinkgläser, Fensterglas oder auch optische Gläser. In der Werkstoffkunde subsumiert man darunter jedoch alle Stoffe, die in einem bestimmten Zustand, dem sogenannten Glaszustand, vorliegen können. Kühlt man solch einen Stoff aus der flüssigen Phase so schnell ab, daß die Relaxationszeiten des Systems groß im Vergleich zur Dauer des Experiments werden, so fällt das System aus dem Gleichgewicht und erfährt einen Übergang in den Glaszustand [1], vorausgesetzt, daß keine Kristallisation stattfindet. Der Glaszustand selbst stellt einen metastabilen Zustand dar, in dem die Struktur des Systems keinerlei kristalline Fernordnung aufweist und sich nicht wesentlich von der einer Flüssigkeit unterscheidet, in dem aber andererseits das System auf der Zeitskala des Experiments nicht ins Gleichgewicht kommt. Die Eigenschaften des entstandenen Glases variieren je nach Herstellungsprozeß, wobei die Kühlrate im allgemeinen eine zentrale Rolle spielt [2, 3, 4, 5]. Während sich ein Kristallisationsprozeß in einem (T,V)-Diagramm in einer abrupten Volumenänderung bei einer Temperatur  $T_m$  manifestiert, äußert sich der Glasübergang lediglich in einer graduellen Änderung der Steigung. Die Region, in der sich diese Änderung vollzieht, wird als Glasübergangstemperatur  $T_g$  bezeichnet. Dabei hängt  $T_g$  stark von der Vorgeschichte des Materials ab. Je nach Kühlrate erhält man Temperaturen für den Glasübergang, die um bis zu 20% voneinander abweichen [6]. Da der Übergang in den Glaszustand also quasi kontinuierlich erfolgt, ist die Übergangstemperatur nicht wohl definiert. Um trotzdem verschiedene Glasbildner bezüglich ihres Glasübergangs vergleichen zu können, definiert man die experimentelle Glastemperatur als die Temperatur, bei der die Viskosität  $10^{13}$  Poise beträgt.

Mit Hilfe der Viskosität kann nicht nur experimentell  $T_g$  definiert werden, sondern man kann auch sehr gut die drastische Veränderung der Dynamik oberhalb von  $T_g$  demonstrieren. Thermodynamische Größen (z.B. Volumen, Entropie oder Enthalpie) zeigen in diesem Bereich ebensowenig ein auffälliges Verhalten wie strukturelle Größen.

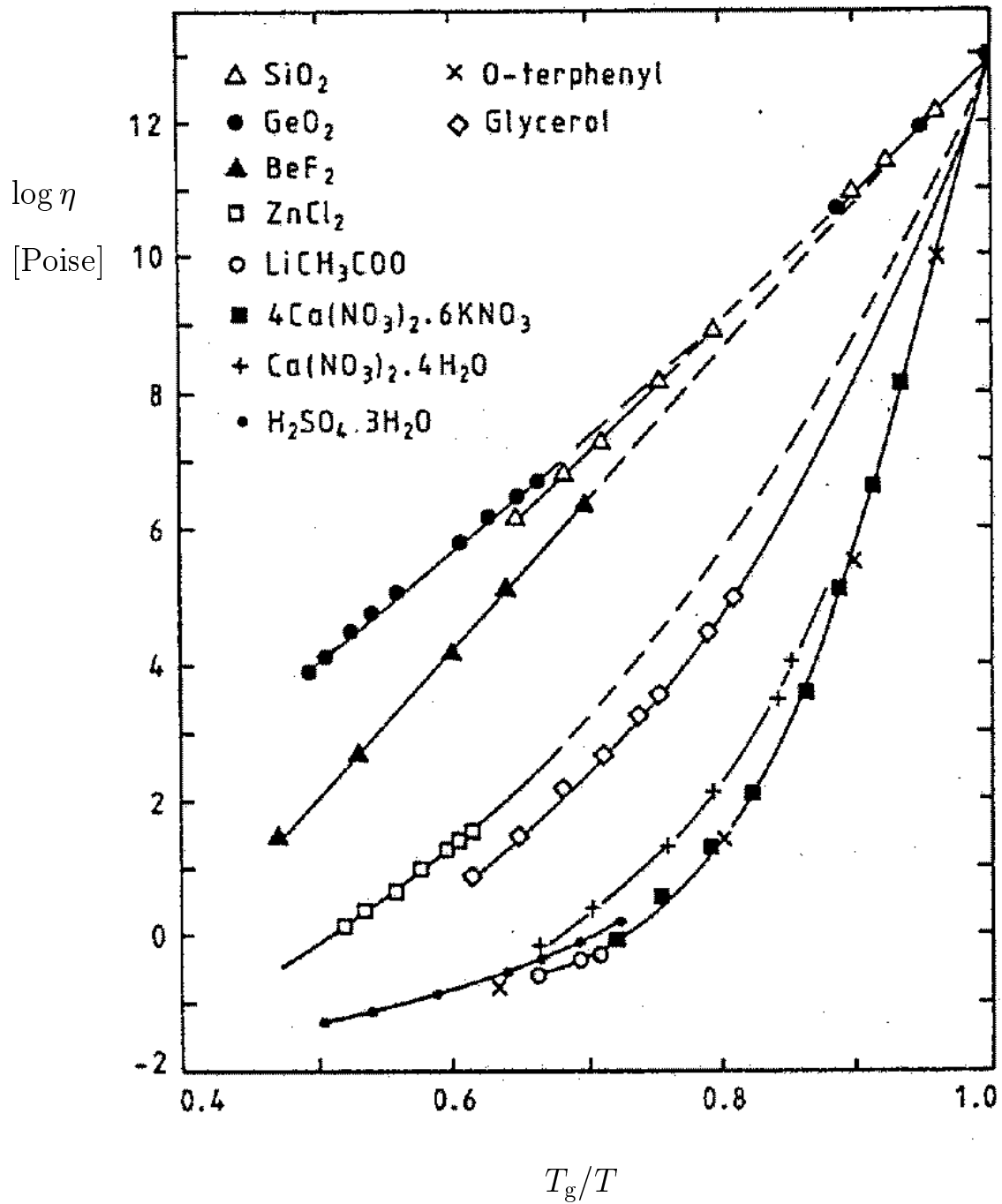


Abbildung 1.1: Scherviskosität  $\eta$  als Funktion von  $T_g/T$  (Angell-Plot) für einige ausgewählte Glasbildner. Man kann deutlich das Verhalten der starken Glasbildner wie  $\text{SiO}_2$  von dem der fragilen Glasbildner wie Orthoterphenyl unterscheiden.

Abbildung 1.1, die Referenz [7] entnommen wurde, zeigt die Scherviskosität  $\eta$  für einige ausgewählte Glasbildner aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur  $T_g/T$ . Diese Darstellung wird allgemein als Angell-Plot bezeichnet. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der verschiedenen Stoffe, so können zwei typische Verläufe identifiziert werden. Glasbildner wie Orthoterphenyl zeigen im größten Teil des Temperaturbereichs  $0.5 < T_g/T < 1$  ein Nicht-Arrheniusverhalten. Dabei wächst die Viskosität um 14 Größenordnungen von  $10^{-1}$ Poise (was in etwa der Viskosität einer normalzähen Flüssigkeit entspricht) auf  $10^{13}$ Poise an. Über einen weiten Bereich kann dabei die Temperaturabhängigkeit der Viskosität phänomenologisch durch ein Vogel-Fulcher-Gesetz [8, 9] beschrieben werden:

$$\eta(T) = A \exp\left(\frac{a}{T - T_0}\right), a > 0.$$

Dabei ist meist zu beobachten, daß für sehr hohe Viskositäten nahe  $T_g$  wieder Arrheniusverhalten auftritt. Glasbildner, die das oben skizzierte Verhalten zeigen, bezeichnet man in der Angellschen Klassifikation als fragile Glasbildner [10]. Daneben existieren Stoffe, die schon für  $T_g/T \approx 0.5$  eine Viskosität von etwa  $10^4$ Poise aufweisen, die um rund neun Größenordnungen bis hin zur Glastemperatur anwächst. Man kann hier über den gesamten Temperaturbereich  $0.5 < T_g/T < 1$  ein Arrheniusverhalten beobachten. Diese Stoffe werden in obiger Klassifikation als starke Glasbildner bezeichnet. Ein Prototyp für letztere Materialart ist Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), das gleichzeitig auch der technisch wichtigste Glasbildner ist. Dieser Stoff soll nun Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein.

Neben Licht- und Neutronenstreuexperimenten beschäftigen sich insbesondere seit den späten siebziger Jahren Computersimulationen mit der Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten. Durch sie sind Observablen zugänglich, die im Experiment nicht gemessen werden können. Die Systeme, die mittels solcher Simulationen am besten untersucht wurden, sind einfache Flüssigkeiten, d.h. Flüssigkeiten mit kurzreichweitiger isotroper Wechselwirkung [11, 12, 13]. Lange Zeit weniger gut untersucht war dagegen die Dynamik von Flüssigkeiten mit langreichweitiger Wechselwirkung (z.B. Siliziumdioxid), hauptsächlich auf Grund des wesentlich größeren numerischen Aufwands. In letzter Zeit konnten jedoch Molekulardynamik Simulationen wertvolle Beiträge zum Verständnis statischer und vor allem dynamischer Eigenschaften von Bulk- $\text{SiO}_2$  liefern [14, 15, 16].

Viele technische Anwendungen von amorphem Siliziumdioxid beruhen zunehmend auf seinen spezifischen Oberflächeneigenschaften. Diese spielen z.B. bei der Beschichtung dünner  $\text{SiO}_2$ -Filme (als Substrat) oder bei der Beschichtung optischer Gläser mit  $\text{SiO}_2$  sowie in Glaskeramiken oder auch bei der Herstellung von Sensoren eine große Rolle, um nur einige Felder zu nennen [17, 18]. Eine Untersuchung von Borsilikat mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie mit atomarer Auflösung gab hier erste Aufschlüsse über die Oberflächenstruktur dieses Materials [19]. Standardmethoden der Oberflächenanalyse

wie Elektronenspektroskopie oder -streuung können jedoch bei amorphem Siliziumdioxid aufgrund dessen Struktur und seiner isolierender Eigenschaften schwierig oder gar nicht angewendet werden. Experimente mit IR- und Ramanspektroskopie können die Eigenschaften der Oberfläche nicht isoliert messen und sind daher darauf angewiesen, Proben mit extrem hohem Oberflächenanteil zu analysieren, um dann den Einfluß der Oberfläche aus Vergleichen mit Messungen am Bulk zu extrahieren [20, 21]. Von der theoretischen Seite her gibt es Berechnungen, die Vorhersagen für die Geometrie oder zur Reaktivität bestimmter Strukturelemente machen. Beispielsweise wurde mit Hilfe von ab initio MO Rechnungen [22] die optimierte Geometrie von zwei eckteilenden  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern berechnet. Das Michalske-Freiman Modell macht Aussagen zur Anlagerung von Wasser an gespannten Si-O-Si Bindungen, die als chemisch sehr reaktiv beschrieben werden [23, 24].

Molekulardynamik-Simulationen können in dieser Situation sowohl zum Verständnis der (beobachtbaren) Oberflächeneigenschaften beitragen, als auch anderweitig gewonnene theoretische Aussagen stützen. In der Vergangenheit wurden solche Simulationen schon verschiedentlich durchgeführt. Bei Simulationen mit einem von Tsuneyuki entwickelten Potentialmodell wurde die Gültigkeit des Continuous Random Network Modell, die für amorphes Siliziumdioxid nachgewiesen wurde, auch für die Oberfläche bestätigt [25]. Andere Simulationen haben die Struktur der Oberfläche mit Hilfe eines Potentials durchgeführt, das der (modifizierten) Born-Mayer-Huggins Gleichung genügt [26, 27] und kamen hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften zu anderen Ergebnissen. Insbesondere wurde das Auftreten von Zweierringen beobachtet. Alle diese Simulationen wurden jedoch an relativ kleinen Systemen (mit maximal 738 Atomen) durchgeführt, indem zuerst ein Bulk-system äquilibriert wurde. Danach wurden die Systeme mit unterschiedlichen Kühlraten abgekühlt. Anschließend wurden sie annealed und danach wurden die periodischen Randbedingungen entfernt, oder die Vorgehensweise war umgekehrt.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung der Oberfläche einer  $\text{SiO}_2$ -Schmelze mit Hilfe von Gleichgewichtskonfigurationen. Dabei soll ein (modifiziertes) BKS-Potential (siehe Kapitel 2.2) verwendet werden, das sich für Simulationen des Bulksystems bereits bewährt hat. A priori ist hier nicht klar, inwieweit dieses Potential in der Lage ist, Oberflächeneigenschaften von Siliziumdioxid zu reproduzieren. Bei der Untersuchung dieser Frage wird ein Vergleich sowohl mit Simulationen, die mit anderen Potentialen durchgeführt wurden, als auch mit anderen theoretischen Vorhersagen sowie (wenn möglich) mit Experimenten hilfreich sein. Dazu wurden von uns Systeme mit zwei unterschiedlichen Geometrien simuliert. Zum einen wurde ein System ohne periodische Randbedingungen betrachtet, wodurch man einen Tropfen der sich im Vakuum befindet erhält. Die zweite von uns betrachtete Systemgeometrie entspricht einem dünnen Film im Vakuum, d.h hier wurde mit periodischen Randbedingungen in zwei Richtungen gear-



beitet, während man in der dritten Richtung eine freie Oberfläche hat. Bei der Analyse der Eigenschaften der Oberflächen beider Systeme wird daher zusätzlich von Interesse sein, inwieweit diese auch von der unterschiedlichen Geometrie beeinflusst werden. Abbildung 1.2 zeigt Konfigurationen der drei betrachteten Systemgrößen für unsere Tropfen bei 3400K. Abbildung 1.3 zeigt eine Konfiguration unseres dünnen Films bei 3400K.

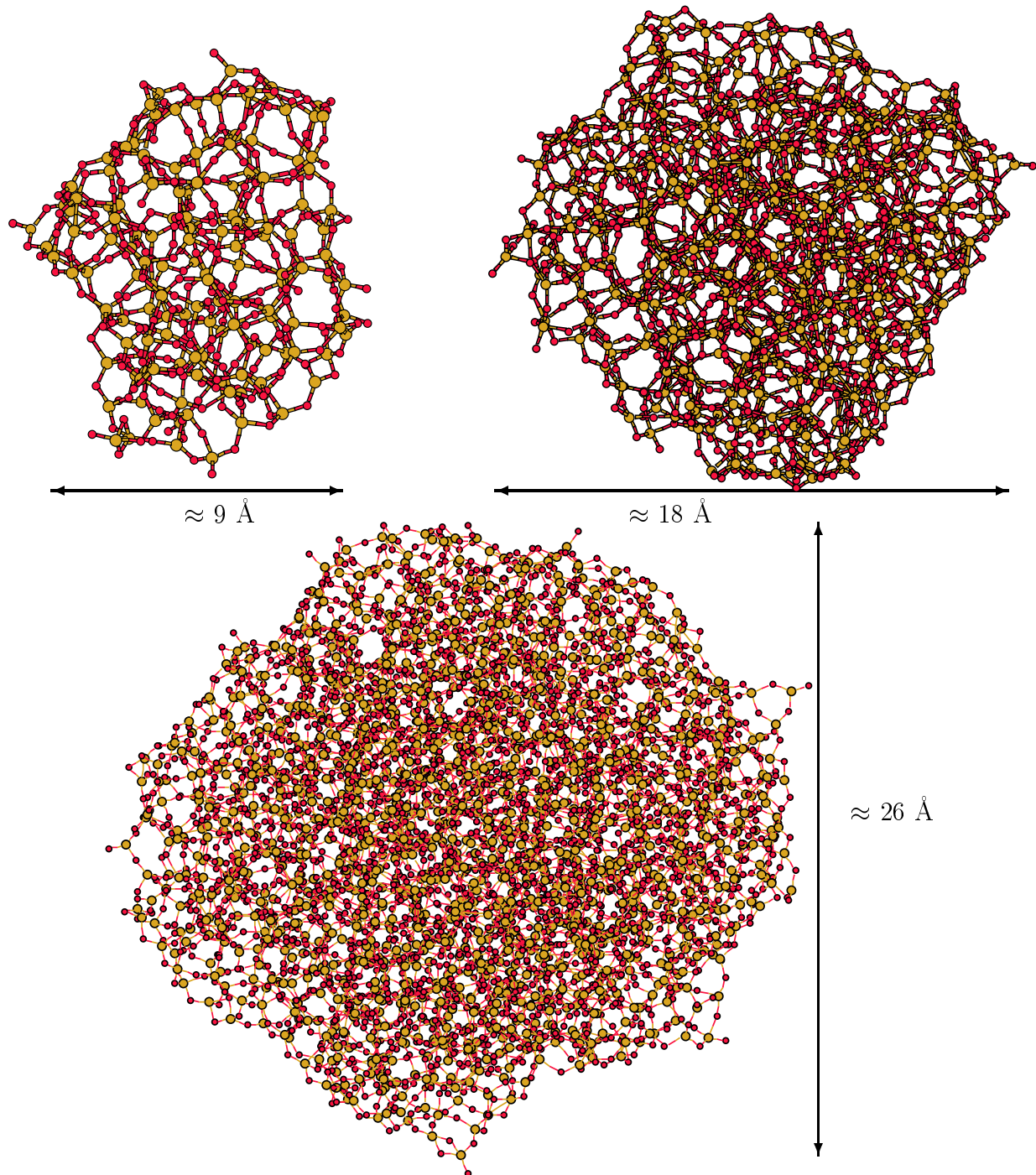


Abbildung 1.2: Tropfen aus 432, 1536 und 4608 Atomen bei 3400K. Siliziumatome sind hellgrau und Sauerstoffatome dunkelgrau dargestellt.

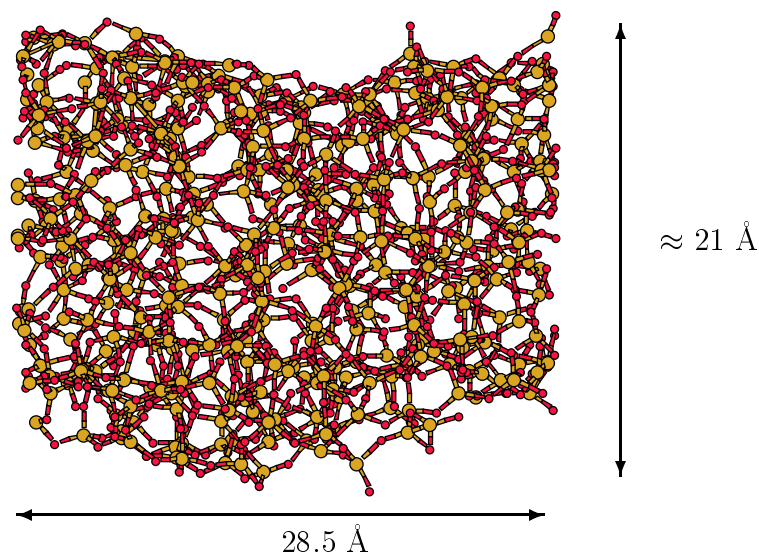


Abbildung 1.3: Dünner Film bei 3400K. Siliziumatome sind hellgrau und Sauerstoffatome dunkelgrau dargestellt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 wird zunächst das verwendete Modell vorgestellt und eine Einführung in die verwendeten numerischen Methoden gegeben. Daran anschließend behandelt Kapitel 3 die statischen Eigenschaften, die die von uns simulierten SiO<sub>2</sub>-Tropfen aufweisen. Die Dynamik dieser Systeme ist Gegenstand von Kapitel 4. Kapitel 5 enthält die Ergebnisse der Analysen der statischen und dynamischen Eigenschaften der von uns simulierten dünnen Filme. Kapitel 6 faßt abschließend die Ergebnisse zusammen.

# Kapitel 2

## Die Molekulardynamik-Simulation

### 2.1 Allgemeines Prinzip

Als Simulationsmethode wurde in dieser Arbeit die sog. Molekulardynamik (MD) Simulation verwendet. Diese ermöglicht im Rahmen einer klassischen numerischen Rechnung den Zugang sowohl zu den statischen als auch den dynamischen Größen eines gegebenen Systems.

Den Ansatzpunkt bilden die Newtonschen Bewegungsgleichungen für das System:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_i U(\{\vec{r}_i\}) \equiv \vec{F}_i, \quad (2.1)$$

dabei ist  $\{\vec{r}_i\}, i = 1, \dots, N$  die Menge der kartesischen Koordinaten der  $N$  Teilchen,  $m_i$  ist die Masse von Teilchen  $i$ ,  $U(\{\vec{r}_i\})$  die Potentialfunktion und  $\vec{F}_i$  die Kraft auf das Teilchen  $i$ .

Im folgenden werden die  $N$  gekoppelten Differentialgleichungen der Form (2.1) numerisch gelöst, wodurch man ausgehend von der Kenntnis der Teilchenpositionen und -geschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt ( $t=0$ ) diese Größen zu einem späteren Zeitpunkt ( $t + \Delta t$ ) erhält. So berechnet man die Phasenraumtrajektorie des Gesamtsystems, dessen einzelne Teilchen den klassischen Gesetzen der Bewegung gehorchen.

Vor Beginn der eigentlichen Simulation stellt sich demnach die Frage nach einem Modellsystem, das der betrachteten Fragestellung möglichst gut entspricht. Dabei ist bei der beabsichtigten Simulation eines realen Systems zuerst zu klären, inwieweit eine klassische MD-Rechnung das System in welchem Temperaturbereich überhaupt beschreiben kann. Ein Maß dafür ist, daß die de Broglie-Wellenlänge  $\Lambda = (h^2/(2\pi m k_B T))^{-1/2}$  ( $k_B$ : Boltzmannkonstante,  $h$ : Plancksches Wirkungsquantum,  $T$ : Temperatur) der Atome sehr viel kleiner als der typische kleinste Abstand zwischen diesen ist. Für  $\text{SiO}_2$  findet man bei einer Temperatur von 1000K, also deutlich unterhalb der experimentellen Glastemperatur von 1450K [28], für  $\Lambda$  Werte von 0.104 Å und 0.138 Å für Silizium bzw. Sauerstoff. Bei

einem typischen kleinsten Atomabstand von 1.6 Å (Länge einer Si-O-Bindung) kann somit die Vernachlässigung von Quanteneffekten gerechtfertigt werden. Ist dies zunächst einmal gewährleistet, erweist sich als zentraler Punkt die Wahl der Kräfte, mit deren Güte die Simulation steht und fällt. In der Praxis bestimmt man Wechselwirkungspotentiale für klassische Simulationen häufig dadurch, daß man eine funktionale Form für das Potential annimmt, die einige anpaßbare Parameter enthält. Diese werden dann an Energieflächen angepaßt, die mit quantenchemischen Rechnungen an kleinen Clustern von Atomen bestimmt werden. Einzelheiten zu dem hier verwendeten Potential sind Kapitel 2.2 zu entnehmen. Für die Simulation selbst muß dann noch festgelegt werden, mit Hilfe welchen Schemas die numerische Lösung der Bewegungsgleichungen erfolgen soll, d.h. welchem Integrator der Vorzug gegeben wird. Hauptkriterien für die Auswahl eines Integrators sind dabei seine ausreichende Genauigkeit und Stabilität. In Konsistenz mit den Newtonschen Bewegungsgleichungen sollte der Algorithmus die Energie als Erhaltungsgröße haben sowie zeitumkehrinvariant sein. Hinsichtlich dieser Kriterien als adäquat erweist sich der in dieser Arbeit verwendete Velocity-Verlet-Algorithmus. Er soll in Kapitel 2.3 vorgestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen Oberflächeneffekte sowohl an SiO<sub>2</sub>-Clustern als auch an dünnen Filmen untersucht werden. Dabei müssen im letzten Fall die Gleichungen unter periodischen Randbedingungen in zwei Dimensionen gelöst werden. Das dabei auftretende Problem der Aufsummation der langreichweitigen Coulombterme bei der Berechnung von Potential und Kraft wird in Kapitel 2.4 behandelt. Dabei wird eine Abwandlung der für drei Dimensionen etablierten sog. Ewald-Summation verwendet.

Um das System auch bei niedrigeren Temperaturen und für relativ große Teilchenzahlen ( $N=4608$ ) äquilibrieren bzw. die dynamischen Korrelationen auf einer Zeitskala von Nanosekunden bestimmen zu können, wurde das Programm auf einem Parallelrechner implementiert. Einzelheiten hierzu enthält Kapitel 2.5.

Kapitel 2.6 stellt dann abschließend die Simulationsdetails vor.

## 2.2 Modell und Modellpotential

Wie oben erwähnt, ist die Wahl des Potentials einer der kritischen Punkte einer MD-Simulation, von dem abhängt, wie gut ein reales System bzw. seine spezifischen Eigenschaften von der Simulation wiedergegeben werden. In dieser Arbeit wurde für die Potentialfunktion von SiO<sub>2</sub> das sog. BKS-Potential verwendet, das 1990 von van Beest, Kramer und van Santen [29] vorgeschlagen wurde und eine Weiterentwicklung des Potentialmodells von Tsuneyuki *et al.* [30] darstellt. Den Ausgangspunkt für die Betrachtungen von van Beest *et al.* bildet die Näherung, daß sich die Potentialfunktion  $U(\{\vec{r}_i\})$  aus einer Summe

von reinen Paarpotentialen  $u(r_{ij} \equiv |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  zusammensetzt,

$$U(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u(r_{ij}) \quad . \quad (2.2)$$

Dabei hat man die Hoffnung, daß sich Mehrkörperwechselwirkungen im betrachteten System durch die Wahl der Potentialparameter effektiv berücksichtigen lassen und so nicht explizit dargestellt werden müssen. Für die Paarpotentiale wurde dann folgende Form angenommen:

$$u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{mit } i, j \in \{\text{Si}, \text{O}\}. \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet  $e$  die Elementarladung. Der erste Term berücksichtigt die Coulombwechselwirkung zwischen den Ionen, die hier effektive Partialladungen  $q_i$  tragen. Da für die Si-Si Wechselwirkung die Koeffizienten  $A_{ij}$  und  $C_{ij}$  Null sind, wechselwirken die Siliziumatome untereinander über ein reines Coulombpotential. Der zweite und dritte Term stellen zusätzlich zur Coulombwechselwirkung für die Si-O sowie die O-O Wechselwirkung eine Kombination von abstoßendem Exponentialterm und Van-der-Waals-Term dar. Die Parameter  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  und  $C_{ij}$ , sowie die effektiven Ladungen  $q_i$  (mit  $q_{\text{Si}} = -2q_{\text{O}}$ , d.h. Ladungsneutralität), wurden nun speziell für den  $\alpha$ -Quarz optimiert. Dieser stellt eine  $\text{SiO}_2$ -Kristallstruktur dar, die bei Raumtemperatur und Normaldruck stabil ist. Dazu wurde experimentellen Daten die optimale Geometrie von  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  entnommen, bei der die Länge einer Si-O-Bindung 1.63 Å, die Länge einer O-H-Bindung 0.95 Å, der O-Si-O-Winkel 109.47° und der Si-O-H-Winkel 119.52° betragen. An diesem  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ -Baustein wurden Hartree-Fock-Rechnungen zur Bestimmung von Potentialenergieflächen durchgeführt, an die die Potentialform (2.3) angepaßt werden konnte. Durch Variation der O-Si-O-Winkel zwischen 70° und 150° konnten zunächst die Parameter für die O-O-Wechselwirkung sowie die Ladungen an die Hartree-Fock-Daten gefittet werden. Die Si-O-Wechselwirkungsparameter konnten dann mit gegebenen Ladungen an die Energieflächen angepaßt werden, die durch symmetrische Variation aller vier Si-O-Abstände zwischen 1.35 Å und 2 Å berechnet wurden. Da sich aber mit sehr unterschiedlichen O-O-Parametersätzen eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Hartree-Fock-Energieflächen erzielen läßt, wurden mit einigen Parametersätzen statische Simulationen (Energiminimierung!) an  $\alpha$ -Quarz durchgeführt, um schließlich den Parametersatz zu wählen, der am besten die experimentell gemessenen elastischen Konstanten reproduziert. Auf diese Weise waren nicht nur die elastischen Konstanten von  $\alpha$ -Quarz in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, sondern auch die anderer  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe wie  $\alpha$ -Kristobalit, Koesit und Stiskovite. Die so erhaltenen Potentialparameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit einem etwas modifizierten BKS-Potential gearbeitet, das in der Arbeit von Vollmayr *et al.* [14, 31] eingeführt wurde. Die Modifi-

$ij$	$A_{ij}$ [eV]	$B_{ij}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$C_{ij}$ [eV $\text{\AA}^{-6}$ ]
O-O	1388.773	2.76	175.00
Si-O	18003.7572	4.87318	133.5381

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Potentialparameter für die O-O- und Si-O-Wechselwirkung, die in Veröffentlichung [29] zu finden sind. Die effektiven Ladungen betragen  $q_{\text{O}} = -1.2$  und  $q_{\text{Si}} = 2.4$ .

kationen haben sich sowohl dort, als auch in nachfolgenden Arbeiten [15, 16, 32, 33] bewährt. Zunächst wurden die beiden letzten kurzreichweitigen Terme des Potentials bei  $r = 5.5 \text{ \AA}$  abgeschnitten und zusätzlich nach Null verschoben, um sie stetig zu machen:

$$u_{\text{Si-O, O-O}}^{\text{sr}}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{\text{BKS}}^{\text{sr}}(r_{ij}) - u_{\text{BKS}}^{\text{sr}}(5.5 \text{ \AA}) & : r_{ij} \leq 5.5 \text{ \AA} \\ 0 & : r_{ij} > 5.5 \text{ \AA} \end{cases}$$

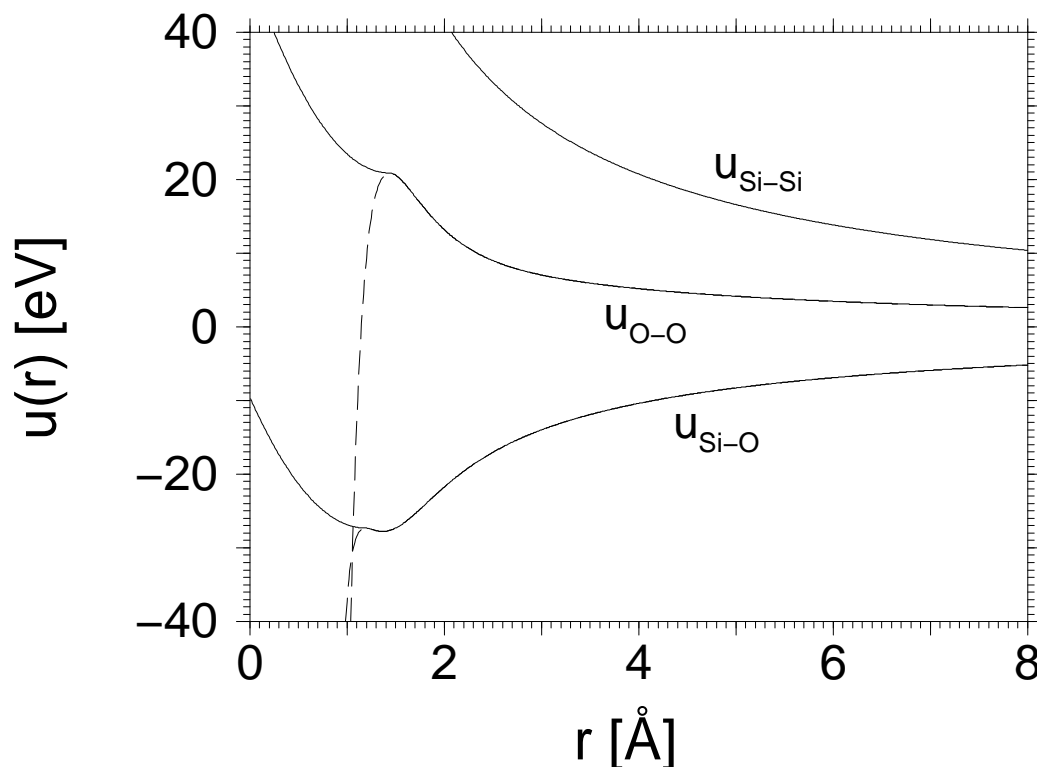


Abbildung 2.1: Potentiale für die Si-O-, Si-Si- und O-O-Wechselwirkung. Die gestrichelten Linien zeigen  $u_{\text{Si-O}}$  und  $u_{\text{O-O}}$  ohne Modifikation für kleine Abstände.

Betrachtet man die so bestimmten Potentiale genauer, so fällt auf, daß das BKS-Potential für Abstände  $r$  kleiner als das jeweilige Maximum von  $u_{\text{Si-O}}$  und  $u_{\text{O-O}}$  stark anziehend wirkt. Um dieses unphysikalische Verhalten zu beseitigen, folgen wir der Arbeit von Vollmayr *et al.* [14] und ersetzen das BKS-Potential in diesem Bereich durch quadratische Polynome, dessen Koeffizienten so gewählt wurden, daß das Potential am Maximum stetig ist. Somit ergibt sich:

$$u_{\text{Si-O}}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{\text{BKS}}(r_{ij}) - u_{\text{BKS}}^{\text{sr}}(5.5 \text{ \AA}) & : 1.1936 \text{ \AA} < r_{ij} \leq 5.5 \text{ \AA} \\ -27.316 \text{ eV} + 12.5 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}} (r_{ij} - 1.1936)^2 & : r_{ij} \leq 1.1936 \text{ \AA} \end{cases}$$

$$u_{\text{O-O}}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{\text{BKS}}(r_{ij}) - u_{\text{BKS}}^{\text{sr}}(5.5 \text{ \AA}) & : 1.439 \text{ \AA} < r_{ij} \leq 5.5 \text{ \AA} \\ 20.868 \text{ eV} + 13.5 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2} (r_{ij} - 1.439)^2 & : r_{ij} \leq 1.439 \text{ \AA} \end{cases}$$

Abbildung 2.1 zeigt den Verlauf der so bestimmten Potentiale.

## 2.3 Velocity-Verlet-Algorithmus

Wie oben erwähnt sollte der bei einer MD-Simulation verwendete Algorithmus, mit dem die Gleichungen (2.1) integriert werden, einige spezielle Eigenschaften aufweisen. Neben einer gewissen Effizienz (d.h. Schnelligkeit) sollte er aber vor allem auch genau genug bei größeren Zeitschritten  $\Delta t$  sein. Denn je größer diese gewählt werden können, desto geringer ist die Zahl der erforderlichen Kraftberechnungen pro Zeiteinheit. Desweiteren sollte die Energie in unserer Simulation für lange Zeiten erhalten bleiben. Auch sollte sich die Invarianz unter Zeitumkehr der Newtonschen Bewegungsgleichungen in der Zeitumkehrinvarianz des Algorithmus widerspiegeln. Ebenso sollte, wie auch in der Hamiltonschen Mechanik, das Phasenraumvolumen erhalten werden.

Ein elegantes Verfahren zur Herleitung von zeitungkehrinvarianten MD-Algorithmus, die das Phasenraumvolumen erhalten, wurde 1992 von Tuckerman, Berne und Martyna [34] veröffentlicht. Hier soll mit diesem Verfahren der Velocity-Verlet-Algorithmus hergeleitet werden, der auch alle anderen oben gestellten Forderungen erfüllt, da man auf diese Weise eine gute Einsicht in seine Eigenschaften erhält [35].

Betrachtet werde zunächst eine Funktion  $f$ , die von den Koordinaten und den Impulsen der  $N$  Teilchen eines klassischen Vielteilchensystems abhängt:

$$f = f [\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)] \equiv f [\vec{r}(t), \vec{p}(t)] . \quad (2.4)$$

Die Ableitung nach der Zeit von  $f$  ist:

$$\dot{f} = \dot{\vec{r}} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{p}} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \quad (2.5)$$

$$\equiv iL f \quad (2.6)$$

Die letzte Zeile definiert den Liouville-Operator  $L$ :

$$iL = \dot{\vec{r}} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \dot{\vec{p}} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \quad (2.7)$$

Die formale Lösung von Gleichung (2.6) läßt sich sofort angeben:

$$f [\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)] = U f [\vec{r}^N(0), \vec{p}^N(0)] \quad (2.8)$$

mit

$$U = \exp(iLt) \quad (2.9)$$

Aus den Eigenschaften des Operators  $U$  lassen sich bereits einige Schlußfolgerungen ziehen [36]. Da  $L$  hermitisch ist folgt, daß  $U$  unitär ist:

$$U^\dagger(t) = U^{-1}(t) \quad (2.10)$$

Die Norm der quadratintegrablen Funktion  $f$  bleibt daher unter der Transformation  $U$  erhalten.

Die Eigenschaft (2.10) impliziert, daß das Phasenraumvolumen zeitlich konstant ist.

Außerdem erfüllt  $U$  das Superpositionsprinzip:

$$U(t_1 + t_2) = U(t_1)U(t_2) \quad (2.11)$$

Das hat zur Folge, daß sich zwei verschiedene Phasenraumtrajektorien nicht kreuzen können.

Aus

$$U^{-1}(t) = U(-t) \quad (2.12)$$

folgt schließlich die Zeitumkehrinvarianz der Phasenraumtrajektorien.

Zur weiteren Ableitung des Algorithmus, wird der Liouville-Operator gemäß  $iL = iL_r + iL_p$  zerlegt mit

$$iL_r \equiv \dot{\vec{r}}(0) \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \quad (2.13)$$

$$iL_p \equiv \dot{\vec{p}}(0) \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \quad (2.14)$$

Da  $iL_r$  und  $iL_p$  nicht kommutieren, gilt:

$$\exp(iL_r + iL_p) \neq \exp(iL_r) \exp(iL_p) \quad (2.15)$$



Gültig ist jedoch die Trotter-Formel [37]:

$$e^{(iL_r + iL_p)t} = \left[ e^{iL_r \frac{t}{2P}} e^{iL_p \frac{t}{P}} e^{iL_r \frac{t}{2P}} \right]^P + \mathcal{O}(P^{-2}t^3) . \quad (2.16)$$

Dabei wird im folgenden die Wahl eines genügend großen  $P$  vorausgesetzt.

Der Operator auf der rechten Seite von Gleichung (2.16) ist aber äquivalent zu einer  $P$ -maligen Hintereinanderschaltung des Operators

$$e^{iL_1 \frac{\delta t}{2}} e^{iL_2 \delta t} e^{iL_1 \frac{\delta t}{2}}$$

mit dem Zeitschritt  $\delta t = t/P$ . Mit der Anwendung dieses Operators auf  $f$ , unter Verwendung von  $e^{\vec{c} \frac{\partial}{\partial \vec{q}}} f(\vec{q}) = f(\vec{q} + \vec{c})$ , folgt der Velocity-Verlet-Algorithmus:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t) \delta t + \vec{F}_i(t) \frac{\delta t^2}{2m_i} \quad (2.17)$$

$$\vec{p}_i(t + \delta t) = \vec{p}_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} \left[ \vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \delta t) \right]. \quad (2.18)$$

Für einen genügend kleinen Zeitschritt  $\delta t$  besitzt der Algorithmus alle Eigenschaften des Liouville-Operators, d.h. insbesondere wird das Phasenraumvolumen erhalten. Die Zeitumkehrinvarianz ist dafür verantwortlich, daß der Velocity-Verlet-Algorithmus sehr gute Energieerhaltungseigenschaften auch auf langen Zeitskalen aufweist.

## 2.4 Ewald-Summation in zwei Dimensionen

Wie schon erwähnt, verdient die Berechnung des langreichweitigen Coulombanteils des Potentials bei der quasi-zweidimensionalen Geometrie eines dünnen Films gesonderte Betrachtung. Unter periodischen Randbedingungen in zwei Dimensionen (hier sei o.B.d.A. angenommen in  $x$ - und in  $y$ -Richtung) müssen für eine gegebene Konfiguration  $\{\vec{r}_i\}_{i=1, \dots, N}$  sowohl die Wechselwirkungen der Teilchen untereinander in einer Urbildbox der Geometrie  $L \times L \times z$  (feste Länge  $L$  in  $x$ - und in  $y$ -Richtung, variable Dicke in  $z$ -Richtung) berücksichtigt werden, als auch die Wechselwirkungen jedes Teilchens mit sämtlichen periodischen Bildern an den Orten  $\{r_i^x + n^x L, r_i^y + n^y L, r_i^z\}$  mit  $n^x, n^y \in \mathbb{Z}$  und  $n^x + n^y \neq 0$ . Der Coulombanteil  $U_c$  der Potentialfunktion (2.2) läßt sich daher schreiben als:

$$U_c(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{n^x, n^y \in \mathbb{Z}} \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j \\ \text{für } n^x = n^y = 0}}^N \frac{q_i q_j}{\sqrt{(r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2}} . \quad (2.19)$$

Obige Summe ist aber nur konditionell konvergent, d.h. die Summe der Reihe hängt von der Reihenfolge der Summanden ab und ist deshalb nicht eindeutig definiert. Eine der Standardmethoden, um solche Summen bei periodischen Randbedingungen in drei

Dimensionen auszuwerten, wurde 1921 von Ewald [38] formuliert und wird daher in der Literatur als Methode der Ewaldsummen bezeichnet. Moderne Darstellungen dieser Methode findet man in Lehrbüchern, z.B. [35, 39, 40]. Für periodische Randbedingungen in zwei Dimensionen existiert dagegen keine Standardmethode und es werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, die z.T. auf der Ewaldsummation aufbauen [41, 42], mit Multipolentwicklungen arbeiten [43] oder beide Methoden kombinieren [44].

In dieser Arbeit wurde eine zur Ewaldsummation in drei Dimensionen äquivalente Vorgehensweise gewählt [45, 46, 47, 48], die zwar einen relativ großen Rechenaufwand erfordert, aber auch verlässliche Ergebnisse liefert. So können die hier gewonnenen Konfigurationen als Referenzpunkt für spätere Simulationen mit vielleicht schnelleren Methoden dienen, die a priori schwer kontrollierbare Näherungen machen.

Zuerst werden die Summanden der Reihe (2.19) als Gaußintegral dargestellt, das dann in eine Summe von zwei Integralen zerlegt wird:

$$\begin{aligned} & \frac{q_i q_j}{\sqrt{(r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2}} \\ &= \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \exp(-((r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2) \rho^2) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-((r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2) \rho^2) \\ &+ q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha \sqrt{(r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2})}{\sqrt{(r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2}}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Im zweiten Schritt wurde die Definition der komplementären Fehlerfunktion  $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty d\rho e^{-\rho^2}$  benutzt,  $\alpha$  ist ein zunächst frei zu wählender Parameter. Mit Hilfe von Gleichung (2.21) kann nun  $U_c$  in zwei Summen zerlegt werden:

$$U_c = S_1 + S_2 \quad (2.22)$$

mit

$$S_1 := \frac{1}{2} \sum_{n^x, n^y \in \mathbf{Z}} \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j \text{ für } n^x = n^y = 0}}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\alpha \sqrt{(r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2})}{\sqrt{(r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2 + (r_{ij}^z)^2}} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} S_2 := \frac{1}{2} \sum_{n^x, n^y \in \mathbf{Z}} \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j \text{ für } n^x = n^y = 0}}^N & \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-((r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2) \rho^2) \cdot \\ & \exp(-(r_{ij}^z)^2 \rho^2). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Wählt man nun  $\alpha$  genügend groß, so ist die Summe  $S_1$  bereits eine schnell konvergierende und absolut konvergente Reihe. Dies kann für  $S_2$  mit Hilfe der Poissonschen Sum-

mationsformel ( $\Theta$ -Transformation) erreicht werden. Dabei wird die Tatsache benutzt, daß die Gittersumme über eine Funktion  $F(\vec{n})$  gleich der Gittersumme über deren Fouriertransformierte  $G(\vec{m})$  ist:

$$\sum_{n^x, n^y \in \mathbf{Z}} F(\vec{n}) = \sum_{m^x, m^y \in \mathbf{Z}} G(\vec{m}) . \quad (2.25)$$

Dabei muß man, um diese Formel auf (2.24) anwenden zu können, den Term für  $i = j$  und  $n^x = n^y = 0$  addieren. Dieser Term wird dann als  $S_2^s$  wieder abgezogen.

Wendet man Gleichung (2.25) auf Gleichung (2.24) an, so erhält man:

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-(r_{ij}^z)^2 \rho^2) \cdot \right. \\ &\quad \left. \sum_{m^x, m^y \in \mathbf{Z}} \int dn^x dn^y \exp(-((r_{ij}^x + n^x L)^2 + (r_{ij}^y + n^y L)^2) \rho^2) \cdot \right. \\ &\quad \left. \exp(-2\pi i (n^x m^x + n^y m^y)) \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2q_i^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-r_{ii}^2 \rho^2) \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$=: \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-(r_{ij}^z)^2 \rho^2) \sum_{m^x, m^y \in \mathbf{Z}} I_1 \right) - S_2^s . \quad (2.27)$$

Wertet man nun das Integral  $I_1$  aus und definiert

$$\begin{aligned} k^x &= \frac{2\pi m^x}{L} \\ k^y &= \frac{2\pi m^y}{L}, \end{aligned}$$

so erhält man:

$$I_1 = \frac{\pi}{L^2 \rho^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\rho^2}\right) \exp(i(r_{ij}^x k^x + r_{ij}^y k^y)) . \quad (2.28)$$

Setzt man dieses Ergebnis für  $I_1$  in Gleichung (2.27) ein, erhält man für  $S_2$ :

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \sum_{k^x, k^y \in \mathbf{Z}} \exp(i(r_{ij}^x k^x + r_{ij}^y k^y)) \right. \\ &\quad \left. \int_0^\alpha d\rho \exp(-(r_{ij}^z)^2 \rho^2) \frac{\pi}{L^2 \rho^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\rho^2}\right) \right) - S_2^s \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$=: \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left( \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \sum_{k^x, k^y \in \mathbf{Z}} \exp(i(r_{ij}^x k^x + r_{ij}^y k^y)) I_2 \right) - S_2^s . \quad (2.30)$$

Es bleibt jetzt noch das Integral  $I_2$  zu lösen. Dabei muß man zwei Fälle unterscheiden:

$$\bullet k \neq 0 : I_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2k} \left( e^{kr_{ij}^z} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} + r_{ij}^z \alpha\right) + e^{-kr_{ij}^z} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} - r_{ij}^z \alpha\right) \right) \quad (2.31)$$

$$\bullet k = 0 : I_2 = -\frac{1}{\alpha} e^{(r_{ij}^z \alpha)^2} - \sqrt{\pi} r_{ij}^z \operatorname{erf}(\alpha r_{ij}^z) . \quad (2.32)$$

Zuletzt bleibt noch, die Summe  $S_2^s$  zu berechnen, indem man zu Gleichung (2.24) zurückgeht und dort für  $n^x = n^y = 0$  die  $i = j$ -Terme dadurch berechnet, daß man die Abstände  $r_{ij}$  durch  $\epsilon_i$  ersetzt und  $\epsilon_i$  gegen Null gehen läßt:

$$S_2^s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2q_i^2}{\sqrt{\pi}} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \int_0^\alpha d\rho \exp(-\epsilon_i^2 \rho^2) \quad (2.33)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \frac{1 - \operatorname{erfc}(\alpha \epsilon_i)}{\epsilon_i}. \quad (2.34)$$

Mit  $\operatorname{erfc}(x) \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}x + \mathcal{O}(x^3)$  folgt dann:

$$S_2^s = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (2.35)$$

Durch geeignete Wahl von  $\alpha$  kann man die Berechnung von  $S_1$  nun so optimieren, daß man nur die Terme berücksichtigen muß, für die der Abstand  $r_{ij}$  zwischen zwei Atomen kleiner als ein Cut-Off-Radius  $r_c$  ist. Dabei muß  $r_c$  kleiner als die halbe Boxlänge sein (Minimum-Image-Konvention). Die Summation in  $S_2$  läuft dann über alle  $k^x, k^y \in [-k_{\max}, k_{\max}]$ . Dabei müssen alle Gittervektoren mitgenommen werden, für deren Betrag  $0 < k \leq k_c$  gilt mit  $k_c = \sqrt{m_{\max} + 2}$ . Damit erhält man zusammenfassend für die potentielle Energie:

$$U_c = \sum_i \sum_{\substack{j>i \\ r_{ij} < r_c}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\ + \frac{\sqrt{\pi}}{L^2} \sum_{\substack{k^x, k^y \in \mathbf{Z} \\ 0 \leq k \leq k_c}} \sum_{i,j} q_i q_j \cos(r_{ij}^x k^x + r_{ij}^y k^y) F_1(\alpha, k, r_{ij}^z) \quad (2.36)$$

mit

$$\bullet k \neq 0 : F_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2k} \left( e^{kr_{ij}^z} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} + r_{ij}^z \alpha\right) + e^{-kr_{ij}^z} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} - r_{ij}^z \alpha\right) \right) \quad (2.37)$$

$$\bullet k = 0 : F_1 = -\frac{1}{\alpha} e^{(r_{ij}^z \alpha)^2} - \sqrt{\pi} r_{ij}^z \operatorname{erf}(\alpha r_{ij}^z) \quad (2.38)$$

Hat man erst einmal  $U_c$  berechnet, dann kann man leicht die Komponenten der Coulombkraft ( $F_{ci}^x, F_{ci}^y, F_{ci}^z$ ) auf Teilchen  $i$  ausrechnen.

Man erhält:

$$\begin{aligned}
F_{ci}^x &= -\frac{\partial U_c}{\partial r_i^x} \\
&= \sum_{\substack{j=1 \\ r_{ij} < r_c}}^N q_i q_j \left\{ \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha r_{ij})^2) + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right\} \\
&\quad + \frac{\sqrt{\pi}}{L^2} \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{\substack{k^x, k^y \in \mathbf{Z} \\ 0 \leq k \leq k_c}} k^x \sin(r_{ij}^x k^x + r_{ij}^y k^y) F_1(\alpha, k, r_{ij}^z)
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Gleichung (2.39) gilt analog für  $F_{ci}^y$ .

Für  $F_{ci}^z$  erhält man:

$$F_{ci}^z = \sum_{\substack{j=1 \\ r_{ij} < r_c}}^N q_i q_j \left\{ \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha r_{ij})^2) + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right\} + F_2 \tag{2.40}$$

mit

$$\begin{aligned}
\bullet k \neq 0 : F_2 &= -\frac{\pi}{L^2} \sum_{j=1}^N q_i q_j \sum_{k^x, k^y \in \mathbf{Z}} \cos(r_{ij}^x k^x + r_{ij}^y k^y) \left\{ e^{r_{ij}^z k} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} + r_{ij}^z \alpha\right) \right. \\
&\quad \left. - e^{-r_{ij}^z k} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} - r_{ij}^z \alpha\right) \right\}
\end{aligned} \tag{2.41}$$

$$\bullet k = 0 : F_2 = \frac{2\pi}{L^2} \sum_{j \neq i} q_i q_j \operatorname{erf}(r_{ij}^z \alpha) . \tag{2.42}$$

Um nun  $\alpha$  und  $k_{\max}$  sinnvoll wählen zu können, wurde von uns das Potential  $U$  für verschiedene Werte von  $k_{\max}$  in Abhängigkeit von  $\alpha$  für unseren dünnen Film mit 1152 Atomen bestimmt [49]. Abbildung 2.2 zeigt die so berechneten Kurven. Dabei entspricht das Plateau dem gesuchten Wert für  $U$ , d.h. dem Wert für  $k_{\max} \rightarrow \infty$ . Man erkennt deutlich, je größer  $\alpha$  gewählt wird, d.h. je weniger man im Ortsraum aufsummieren muß, umso größer muß  $k_{\max}$  gewählt werden, d.h. umso mehr muß im Impulsraum summiert werden, um noch den Plateauwert reproduzieren zu können. Man wird nun der Parameterkombination den Vorzug geben, die bei ausreichender Genauigkeit den geringsten Verbrauch an CPU-Zeit gewährleistet. Als effektivste Wahl der Parameter ergab sich für unsere dünnen Filme Werte von 0.265 für  $\alpha$  und von 6 für  $k_{\max}$ . Zur weiteren Optimierung wurde von uns bei der Berechnung des Ortsraumanteils eine Verlet-Nachbarliste [40] benutzt.

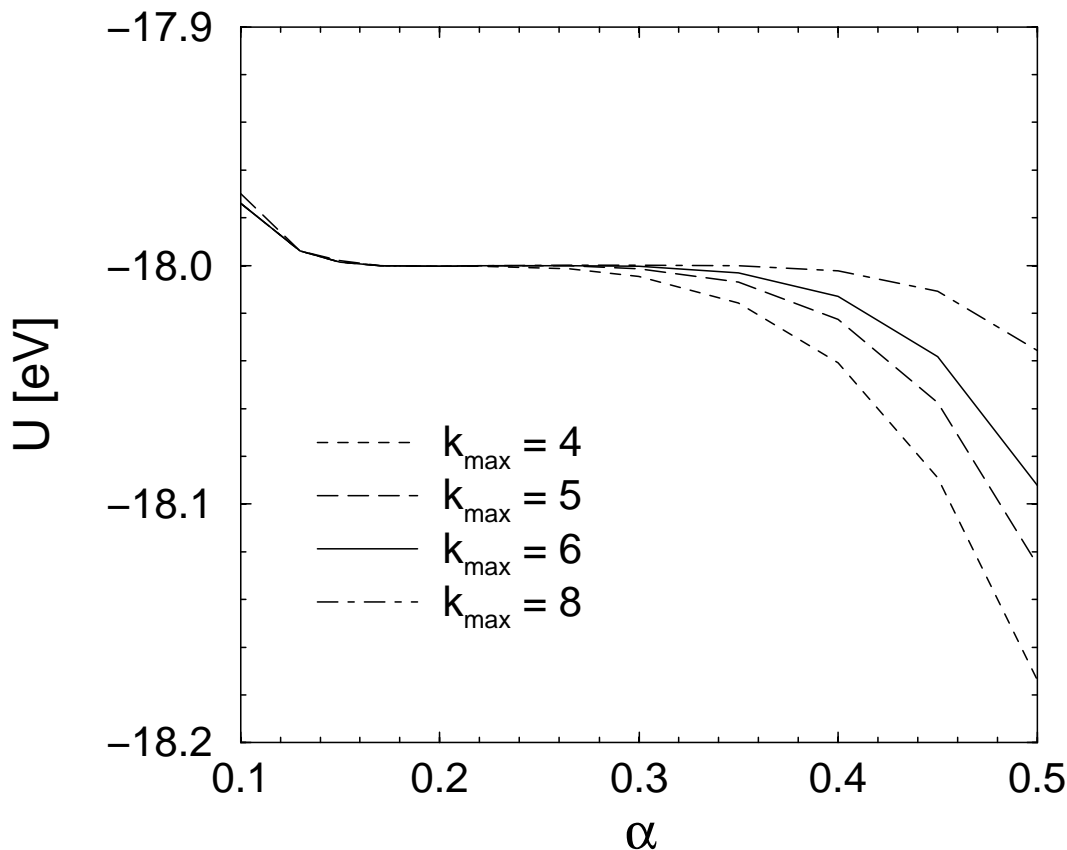


Abbildung 2.2: Berechnetes Potential in Abhängigkeit von der Wahl der Parameter  $\alpha$  und  $k_{\max}$ .

## 2.5 Parallelisierung

Um für die beiden größten Systeme unseres Tropfens (1536 bzw. 4608 Atome) Simulationsläufe auf Nanosekunderskala durchführen zu können, war die Implementierung des Programms auf einem Parallelrechner nötig. Dies gilt ebenso für die an sich durch die zweidimensionale Ewald-Summation schon sehr aufwendigen Läufe für den dünnen Film.

Für unsere Simulationen standen eine Convex SPP1200 am Zentrum für Datenverarbeitung in Mainz, sowie Cray T3Es in den Rechenzentren Stuttgart und Jülich zur Verfügung. Zur Parallelisierung wurde ein Verfahren gewählt, daß sowohl effektiv ist, als auch eine gute Portierbarkeit des Codes gewährleistet. Das hier verwendete MPI (Message Passing Interface) steht auf allen uns zugänglichen Parallelrechnern zur Verfügung. Dabei handelt es sich um eine Ansammlung von Bibliotheksroutinen, die es erlauben, parallele Prozesse zu generieren und kommunizieren zu lassen. Prinzipiell erhält jeder Prozessor beim Programmaufruf eine identische Kopie des Programms, das von ihm dann auf sei-

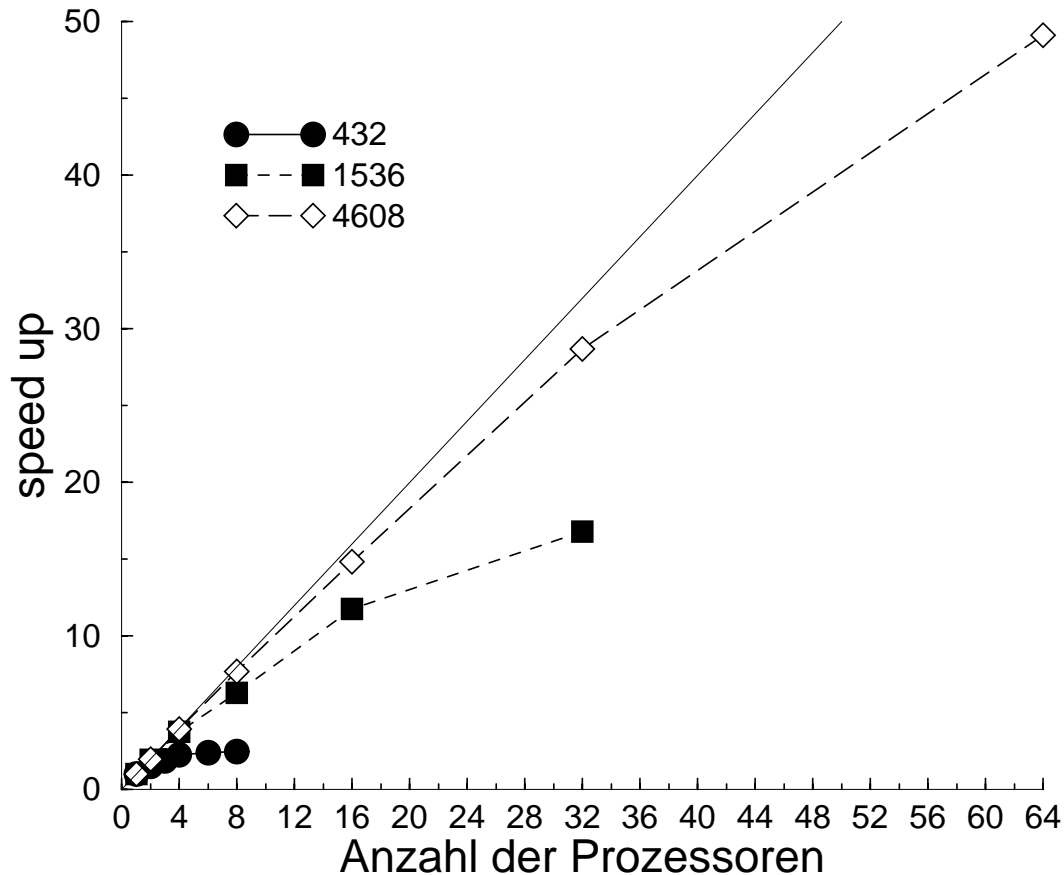


Abbildung 2.3: Beschleunigungsfaktor für die verschiedenen Systemgrößen der Tropfen in Abhängigkeit von der Anzahl der in Anspruch genommenen Prozessoren. Zusätzlich ist zur Orientierung die Winkelhalbierende eingezeichnet, auf der der Beschleunigungsfaktor gleich der Anzahl der Prozessoren ist.

nem privaten Speicherbereich abgearbeitet wird. Die einzelnen Prozessoren bekommen unterschiedliche Nummern zugewiesen, wodurch über eine einfache Abfrage im Programm jedem Prozessor spezielle Berechnungen zugeteilt werden können. Die Strategie die dabei verfolgt wird ist, jedem Prozessor die gleiche Anzahl von Teilchen zuzuweisen, die er abzarbeiten hat. Zwischen den Prozessoren werden dann wenn nötig die Ergebnisse der Berechnungen mit Hilfe geeigneter Kommunikationsroutinen ausgetauscht.

Diese Kommunikation verbraucht jedoch CPU-Zeit. Daher wird ein Programm, das auf zwei Prozessoren parallel läuft, nicht doppelt so schnell fertig sein (was einem gleichbleibenden Verbrauch an CPU-Zeit entspräche), sondern etwas länger als die Hälfte der Zeit laufen, die ein einziger Prozessor dafür benötigen würde. Abbildung 2.3 zeigt den Faktor, um den der Lauf in Realzeit schneller war im Verhältnis zu einem Lauf auf nur einem Prozessor für verschiedene Prozessorenanzahlen und die drei untersuchten Systemgrößen

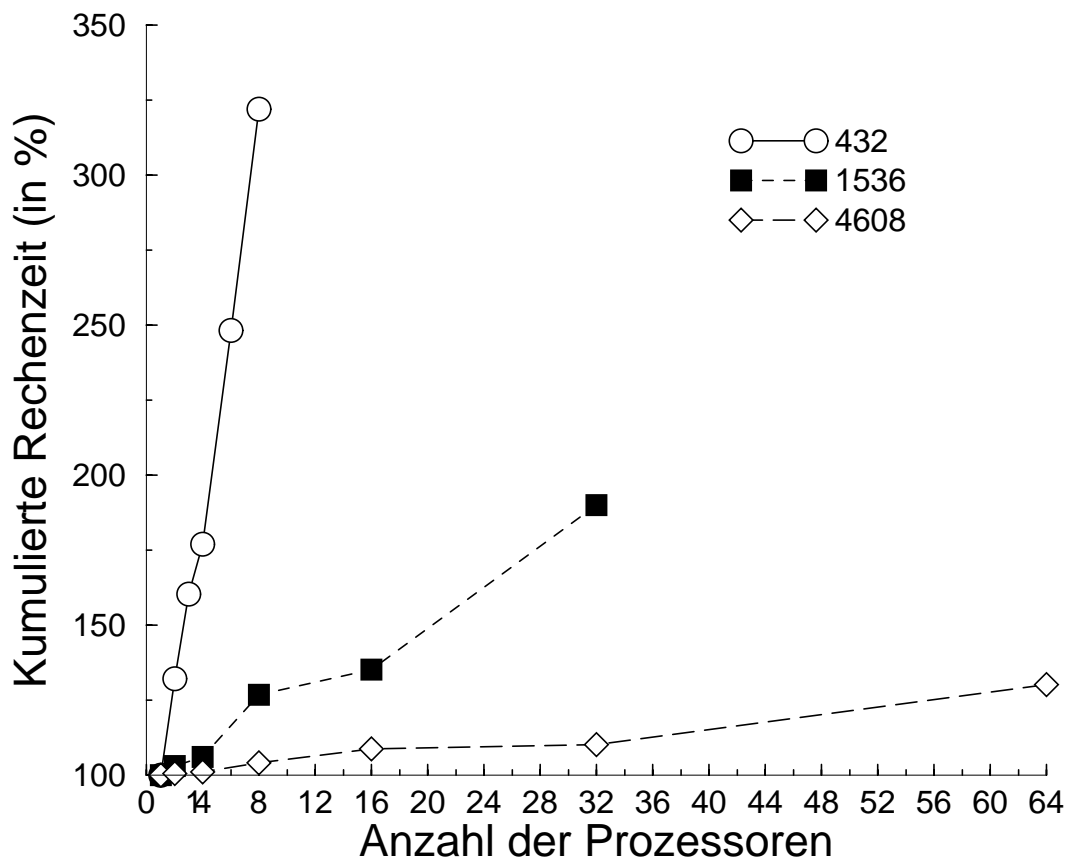


Abbildung 2.4: Kumulierte Rechenzeit pro MD-Schritt für die verschiedenen Systeme in Abhängigkeit von der Anzahl der in Anspruch genommenen Prozessoren.

des Tropfens. Man erkennt deutlich, daß dieser Faktor nicht der eingesetzten Prozessorenanzahl entspricht, sondern immer kleiner ist. Dieses Verhalten ist umso ausgeprägter, je kleiner das System und je größer die Zahl der Prozessoren ist. Es erklärt sich aus der Tatsache, daß in beiden Fällen sehr viel Kommunikation im Verhältnis zur Anzahl der sonstigen Berechnungen stattfinden muß. Damit ergibt sich eine obere Grenze für die Anzahl der sinnvollerweise eingesetzten Prozessoren, um nicht zu viel Rechenzeit mit reiner Kommunikation zu verbrauchen. In Abbildung 2.4 ist für die verschiedenen Systemgrößen die kumulierte Rechenzeit dargestellt, wobei der Verbrauch an CPU-Zeit für einen Prozessor als 100% genommen wurde. Wie erwartet, macht sich der Anstieg der nötigen Kommunikation beim kleinsten System am deutlichsten bemerkbar.

Für unsere Läufe wurden unterschiedliche Prozessorenanzahlen verwendet, jedoch beim mittleren System überwiegend 16 und beim größten System 64 Prozessoren. Das kleinste System wurde auf nur einem Prozessor einer in unserer Gruppe vorhandenen RS/6000 J30 gerechnet. Bei dem dünnen Film (1152 Atome) ist die Ewaldsummation



bei der Kraftberechnung so aufwendig, daß selbst bei 64 Prozessoren die kumulierte Rechenzeit nur 107% beträgt. Da ein MD-Schritt auch um ungefähr den Faktor neun länger dauert, als selbst beim größten betrachteten System des Tropfens, wurden die Simulationen auf 64 Prozessoren durchgeführt.

## 2.6 Simulationsdetails

Zusammenfassend sollen hier die Details der von uns durchgeführten Simulationen dargestellt werden. Die Simulationen wurden für Siliziumdioxid-Systeme ( $\text{SiO}_2$ ) mit zwei unterschiedlichen Geometrien durchgeführt, an denen jeweils Oberflächeneffekte untersucht wurden. Einmal wurden  $\text{SiO}_2$ -Tropfen, d.h. Systeme ohne periodische Randbedingungen, im Vakuum simuliert. Dabei wurden Systeme aus 432, 1536 und 4608 Atomen untersucht. Zum anderen haben wir einen dünnen Film, d.h. ein quasi-zweidimensionales System mit periodischen Randbedingungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung und einer freien Oberfläche in  $z$ -Richtung, im Vakuum betrachtet. Das System bestand aus 1156 Atomen. Bei allen durchgeführten Simulationsläufen betrug der Zeitschritt  $\delta t$  rund 1.6 fs. Dabei war mit diesem Zeitschritt die Energie pro Teilchen bei unseren Simulationen mit einer relativen Genauigkeit von  $\delta E/E \approx 10^{-5}$  erhalten.

Das prinzipielle Vorgehen bei einer Simulation war für beide simulierte Geometrien und alle Systemgrößen gleich. Zunächst wurden die Systeme bei konstanter Temperatur äquilibriert. Dazu wurden alle zehn Zeitschritte Geschwindigkeiten aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gezogen. Dies geschah so, daß jeweils der Gesamtimpuls und der resultierende Drehimpuls Null wurden. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Äquilibrierungsdauer größer als die typischen Relaxationszeiten des jeweiligen Systems war (siehe Kapitel 4.3). Mit den so erhaltenen äquilibrierten Konfigurationen wurden Produktionsläufe gestartet, in deren Verlauf auf einer logarithmischen Zeitskala Konfigurationen abgespeichert wurden. Diese bildeten dann die Grundlage aller weiteren Analysen. Zur Kontrolle wurde sowohl bei den Äquilibrierungsläufen als auch bei den Produktionsläufen periodisch die Temperatur, Gesamtenergie, potentielle Energie sowie zwei Teilchenkoordinaten herausgeschrieben. So wurden für die Tropfen Temperaturen von 4700K, 4300K, 4000K, 3400K, 3000K untersucht. Zur Verbesserung der Statistik wurde über zehn (System aus 432 Atomen), fünf (System aus 1536 Atomen) und drei (System aus 4608 Atomen) unabhängige Läufe gemittelt. Für das kleinste System mit 432 Atomen wurde noch zusätzlich eine Temperatur von 2750K mit Hilfe von vier unabhängigen Läufen betrachtet. Für den dünnen Film wurden Temperaturen von 5200K, 4700K, 4300K, 4000K und 3400K untersucht. Dabei wurde über drei (5200K, 4700K und 4300K) bzw. zwei (4000K und 3400K) unabhängige Läufe gemittelt. Der Gesamtrechenaufwand für das mittlere und

größte System des Tropfens sowie den dünnen Film betrug etwa 19 CPU-Jahre auf der Cray T3E.

Den aus den Simulation hervorgehenden Daten sind folgende Einheiten zuzuordnen:

- Länge  $\text{\AA}$
- Energie eV
- Masse  $u = 1.67242 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Temperatur  $\text{eV}/k_B = 1.160378 \cdot 10^4 \text{ K}$
- Zeit  $\text{\AA} \sqrt{\frac{u}{\text{eV}}} = 1.0217 \cdot 10^{-14} \text{ s}$  .

Die Massen von Silizium, Sauerstoff entnimmt man der Literatur [50]:

- $m_{\text{Si}} = 28.086 \text{ u}$
- $m_{\text{O}} = 15.9994 \text{ u}$  .

# Kapitel 3

## Statische Eigenschaften der Siliziumdioxid-Tropfen

Im folgenden Kapitel sollen die statischen Eigenschaften unserer  $\text{SiO}_2$ -Tropfen diskutiert werden, um Einblick in ihre Struktur zu erhalten. Neben der Temperaturabhängigkeit wird dabei insbesondere die Abhängigkeit der strukturellen Größen von der gerade betrachteten Schale von Interesse sein. Zusätzlich zur Charakterisierung der Oberfläche ist dabei ein wesentlicher Aspekt der Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen der innersten Schale. Aber auch das Verhalten im Inneren des Systems im Vergleich zu dem des Bulks soll hier betrachtet werden.

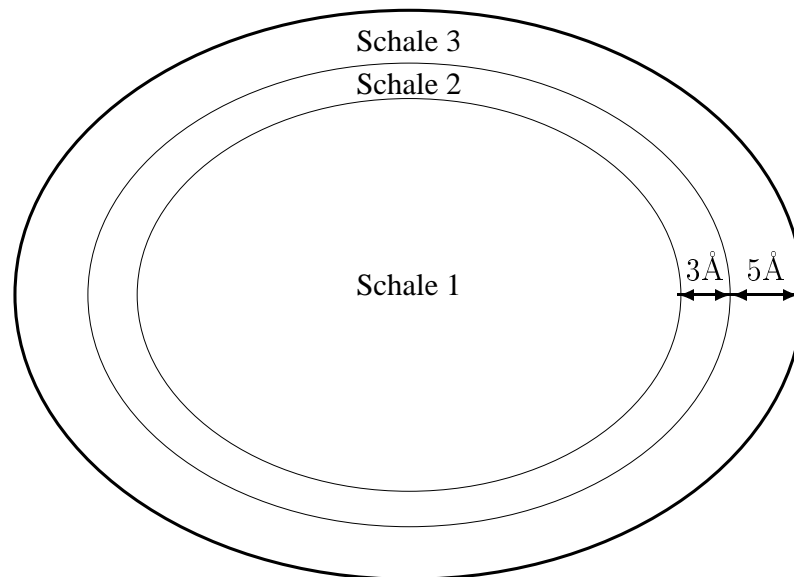


Abbildung 3.1: Einteilung der Tropfen in drei Schalen. Die äußere Schale 3 enthält alle Atome, die bis zu  $5 \text{ \AA}$  unter der Fläche eines den ganzen Tropfen umhüllenden Ellipsoids liegen (siehe Text). Schale 2 reicht dann  $3 \text{ \AA}$  weiter nach innen, während der inneren Schale 1 schließlich der Rest der Atome zugeordnet wird.

Um das Verhalten der Oberfläche im Vergleich zum Inneren der Systeme darstellen zu können, werden diese in drei Schalen unterteilt. Abbildung 3.1 zeigt diese Einteilung schematisch. Zur Vornahme der Einteilung für eine konkrete Konfiguration, erfolgt jeweils zuerst die Berechnung der Hauptträgheitsmomente (siehe Kapitel 3.2). Ein Ellipsoid dieser Geometrie wird dann um die Systeme gelegt. Dabei wird sichergestellt, daß sich alle an den Tropfen gebundene Atome gerade noch in dieser Hülle befinden. Alle Atome, die bis zu 5 Å unter dieser Fläche liegen, werden von uns zur Oberfläche gerechnet. Diese Schicht wird im folgenden als Schale 3 bezeichnet. Die darunter liegende Schale 2 ist 3 Å dick. Zur Schale 1 werden alle restlichen Atome gerechnet. Diese Einteilung bleibt unabhängig von der Systemgröße stets gleich.

### 3.1 Präparation der Tropfen

Am Anfang unserer Simulationen trat die Frage nach einer geeigneten Startkonfiguration auf. Um für die verschiedenen Systemgrößen solche Ausgangskonfigurationen zu erzeugen, wurde die jeweils benötigte Zahl von Atomen zufällig in einer Kugel mit 10 Å, 20 Å bzw. 30 Å Radius (für 432, 1536 und 4608 Atome) um den Ursprung verteilt. Das Ziel war dann, mit diesen Konfigurationen als Startkonfiguration Äquilibrationläufe durchzuführen.

Durch die zufällige Wahl der Teilchenpositionen wird jedoch fast immer eine Konfiguration entstehen, die hochgradig instabil ist, da sie energetisch sehr unvorteilhaft ist. Da wir keinerlei äußere Kräfte in unserer Simulation haben, wird das System explodieren, d.h. die Atome werden sich rasch im gesamten (unbegrenzten) Raum verteilen. Deshalb wurde von uns ein Wandpotential der Form

$$u_{\text{W}}(r_{ij}) = \frac{1}{(R_{\text{Wand}} - r_{ij})^{12}} - \frac{1}{R_{\text{Wand}}^{12}}$$

eingeführt, das die ersten 5000 Schritte ein Auseinanderlaufen der Atome verhindert. Der Radius der Wand  $R_{\text{Wand}}$  wurde analog zur obigen Wahl der Kugelgröße zu 10 Å, 20 Å bzw. 30 Å (für 432, 1536 und 4608 Atome) gewählt. Für die weitere Äquilibration wurde das Wandpotential dann entfernt.

Abbildung 3.2 zeigt für das kleinste System mit 432 Atomen die zufällige Ausgangskonfiguration sowie die Konfiguration nach den ersten 5000 Schritten. Man erkennt deutlich, daß sich bereits nach 5000 Schritten ein relativ intaktes Netzwerk ausgebildet hat. Daher ist es ab diesem Zeitpunkt nicht mehr nötig, die Atome künstlich durch ein Wandpotential zusammenzuhalten. Um sicherzugehen, daß das Anlegen des Potentials keinerlei Einfluß auf unsere späteren Ergebnisse hat, wurden die Systeme nach der Entfernung des Potentials noch 10000 Schritte lang bei 4700K äquilibriert. Dies entspricht ungefähr der doppelten Länge eines Äquilibrationslaufs bei dieser Temperatur. Die eigentlichen Äqui-

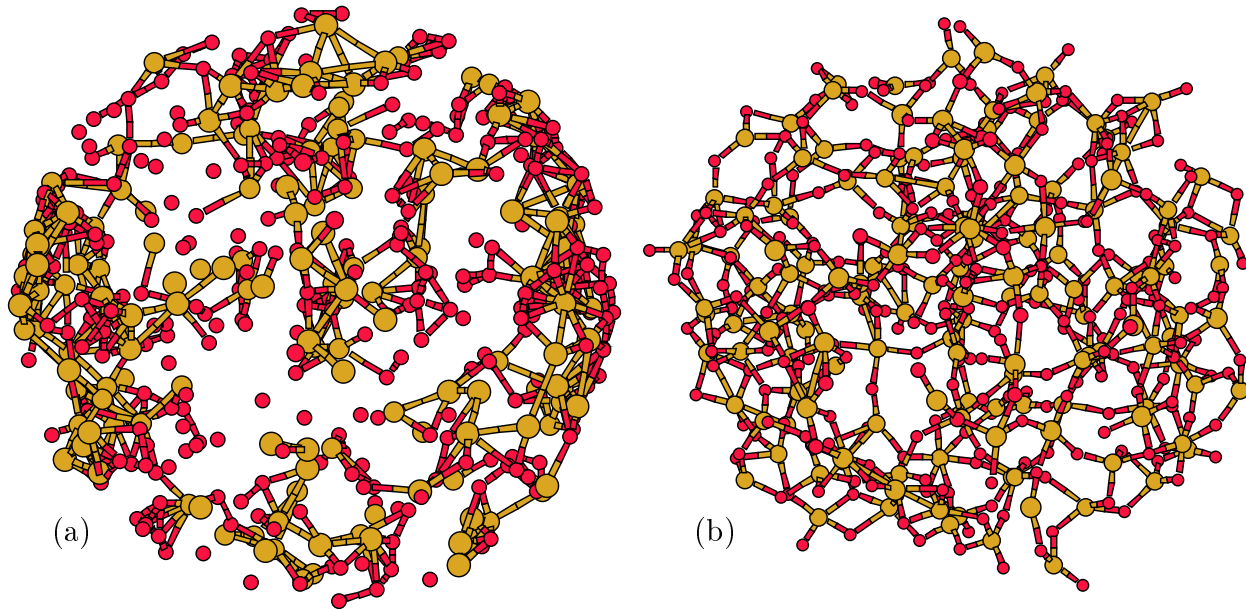


Abbildung 3.2: (a) Zufallskonfiguration und (b) Konfiguration nach rund 8,17 ps für das System aus 432 Atomen. Siliziumatome sind hellgrau und Sauerstoffatome dunkelgrau dargestellt.

librierungsläufe wurden dann mit diesen Konfigurationen als Startkonfiguration ohne ein zusätzliches Potential gestartet.

## 3.2 Trägheitsmomente

Um ein Gefühl für die Geometrie der Tropfen zu bekommen, werden zunächst ihre Hauptträgheitsmomente bestimmt. Dazu berechnet man zuerst den Trägheitstensor des Systems und führt dann eine Hauptachsentransformation durch. Dies ist gleichbedeutend mit einer Diagonalisierung des Trägheitstensors [51]. Bei dieser Berechnung bleiben eventuell abdampfende Atome unberücksichtigt (siehe Kapitel 3.3). Dabei wurde nur bei der höchsten betrachteten Temperatur von 4700K gelegentlich ein Abdampfen eines  $\text{SiO}_2$  Moleküls beobachtet. Explizit sei hier darauf hingewiesen, daß in allen Fällen, in denen Atome verdampft sind, dies tatsächlich in Form von  $\text{SiO}_2$  Molekülen geschehen ist. Nie wurde von uns das Abdampfen von einzelnen Atomen oder von etwas größeren Clustern beobachtet.

Abbildung 3.3 zeigt die Entwicklung der Verhältnisse des jeweils größten Hauptträgheitsmomentes  $I_1$  zu den anderen beide ( $I_2$  und  $I_3$ ) für die verschiedenen Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur. Dabei gilt:  $I_1 > I_2 > I_3$ .

Aufgrund der Isotropie würde man erwarten, daß alle Systeme die Form einer Kugel aufweisen, d.h.  $I_1/I_2 = I_1/I_3 = 1$ . Wie deutlich zu erkennen ist, nähern sich die Systeme

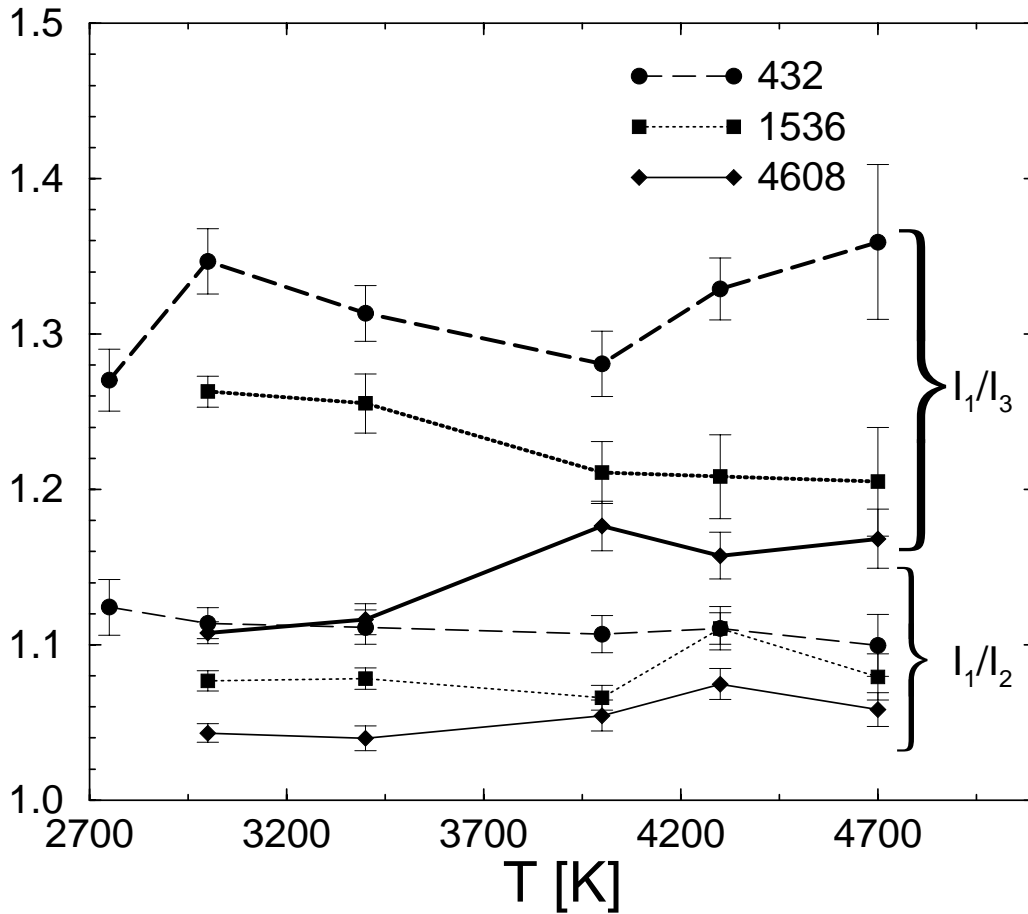


Abbildung 3.3: Verhältnisse der Trägheitsmomente  $I_1 > I_2 > I_3$  für die verschiedenen Systemgrößen.

auch umso mehr der idealen Kugelform an, je größer sie sind. Sowohl  $I_1/I_2$  als auch  $I_1/I_3$  liegen für das größte System bei allen Temperaturen am nächsten an der Eins und weichen für das kleinste System am meisten ab. In letzterem Fall spielen statistische Schwankungen aufgrund der geringen Teilchenzahl eine große Rolle. Daher kann auch nur für den größten Tropfen ein klarer Trend hin zur Kugelform mit abnehmender Temperatur identifiziert werden.

Um nun die unterschiedlich großen Abweichungen unserer Systeme von der Kugelgestalt zu erklären, kann man folgende Überlegungen anstellen: Theoretisch erwartet man für die relative Schwankung der potentiellen Energie  $E_{pot}$  in unseren Systemen, daß sie umgekehrtproportional zur Wurzel aus der Teilchenzahl  $N$  für größere Systeme geringer wird [52]:

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E_{pot})^2\rangle}}{E_{pot}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Die Schwankungen in der Größe der Oberfläche werden nun proportional zu den Schwan-

kungen in der potentiellen Energie sein (siehe Gleichung (3.4)). Damit wird verständlich, daß die Abweichungen von der idealen Kugelform, die letztlich ja durch solche Fluktuationen erzeugt werden, immer kleiner werden, je größer  $N$  wird.

### 3.3 Dichte

Nachdem die Trägheitsmomente Auskunft über die Geometrie unserer Systeme gegeben haben, sollen jetzt Dichte und konkrete räumliche Ausdehnung bestimmt werden. Dazu wird quer durch den Tropfen ein Dichteprofil erstellt. Zu dessen Berechnung wird zuerst bestimmt, wie viele und welche Atome einen Cluster bilden. Dafür haben wir eine Bondlänge von  $2.35 \text{ \AA}$  zwischen Silizium- und Sauerstoffatomen angenommen, die im System mit periodischen Randbedingungen gemessen wurde [15]. Ist der Abstand zweier entsprechender Atome kleiner als dieser Wert, so werden sie zum selben Cluster gezählt. Wie wir später sehen werden, sind unsere mit Hilfe der partiellen Paarkorrelationsfunktion berechneten Bondlängen mit der im Bulk vergleichbar, so daß diese Wahl im Nachhinein gerechtfertigt wird. Dabei ist zu beachten, daß die Bondlänge für die Berechnung des Clusters keine allzu kritische Größe darstellt, da es nur gilt auszuschließen, ob ein Atom oder Atome abgedampft sind. Ist dies der Fall, wird ihr Abstand irgendwann sehr viel größer als jede vernünftig definierte Bondlänge und für die hier betrachtete Größe reicht es aus, sie dann als nicht mehr an das System gebunden zu betrachten. Der Cluster mit den meisten Atomen wird als der zu berechnende Tropfen identifiziert. Dabei befinden sich in fast allen Läufen alle Atome in diesem Cluster.

Um unseren Tropfen nun in dünne Schalen einteilen zu können und so ein Dichteprofil quer durch ihn zu erhalten, wird wieder eine Hauptträgheitsachsentransformation durchgeführt. Die Hauptträgheitsmomente bestimmen nun als Halbachsen ein Ellipsoid, das die Geometrie des Tropfens widerspiegelt. Die Halbachsen dieses Ellipsoids werden dann so skaliert, daß die kleinste  $30 \text{ \AA}$  beträgt. In einem nächsten Schritt erfolgt die Zerlegung der Tropfen in Schalen. Dazu werden die Halbachsen in je 200 äquidistante Abschnitte eingeteilt. Die 200 sich jeweils entsprechende Abschnitte der drei Halbachsen definieren eine Unterteilung des Ellipsoids in die gleiche Anzahl von Schalen. Dann wird jedes Atom der Schale, in der es liegt, zugeordnet. So wird die gesamte Anzahl der Atome in jeder Schale bestimmt, wobei zusätzlich jeweils noch die Zahl der Silizium- bzw. Sauerstoffatome aufgenommen wird. Durch Teilen durch das Schalenvolumen und Multiplikation mit der Atommasse bestimmt man dann die Dichte der Atome (oder der einzelnen Atomsorten) in jeder Schale. Aufgetragen wird als Radius der Abstand der Schale vom Ursprung entlang der kleinsten Halbachse. Abbildung 3.4 zeigt die so bestimmten Dichteprofile für alle drei Systemgrößen. In allen Fällen stellt sich im Inneren des Systems eine für alle Tempera-

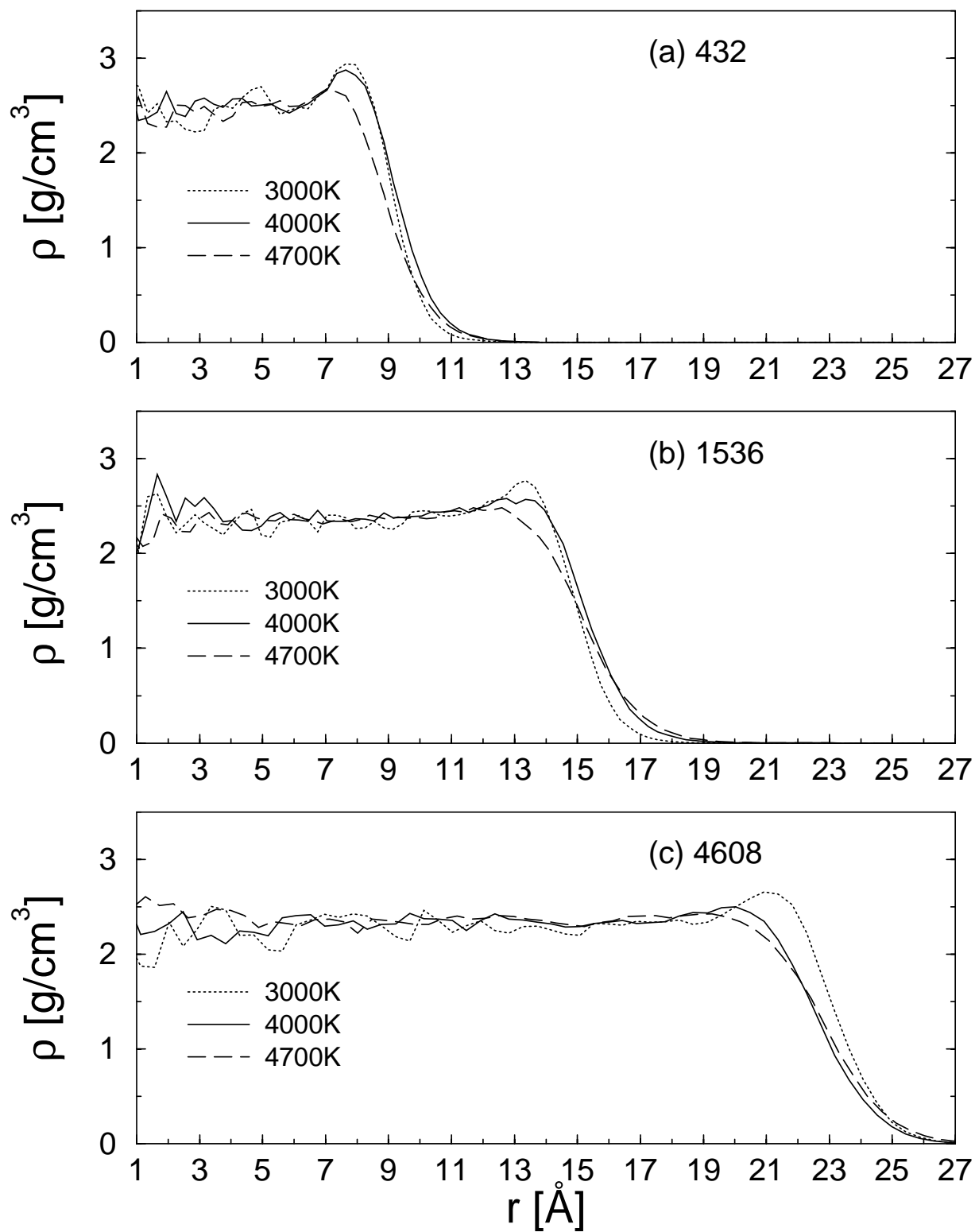


Abbildung 3.4: Dichteprofile entlang der kleinsten Halbachse aufgenommen für die Systeme mit (a) 432, (b) 1536 und (c) 4608 Atomen



turen nahezu gleiche konstante Dichte von rund  $2.3 \text{ g/cm}^3$  ein. Hier zeigt sich der sehr geringe Volumenausdehnungskoeffizient von  $\text{SiO}_2$ . Die experimentelle Dichte beträgt rund  $2.1 \text{ g/cm}^3$  bei einer Temperatur von  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  [53]. Berücksichtigt man die sehr geringe Änderung dieser Größe mit der Temperatur, so stimmt die Dichte, die sich von selbst im System eingestellt hat, relativ gut mit den experimentellen Daten überein. Simulationen für den Bulk, mit denen wir im folgenden unsere Ergebnisse vergleichen wollen, wurden bei einer konstant gehaltenen Dichte von  $2.37 \text{ g/cm}^3$  durchgeführt, die damit mit unserer vergleichbar ist [15, 32, 16].

Betrachtet man die Dichteprofile genauer, so ist zu beobachten, daß ihr Verlauf am Rand in allen Fällen die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt. Man erkennt deutlich, daß die Breite des Randbereichs für tiefere Temperaturen abnimmt und die Steigung des Dichteprofiles am Ende zunimmt. Umgekehrt erscheint der Rand umso weniger scharf definiert, je höher die Temperatur ist. Verständlich wird dieses Verhalten, wenn man Abbildung 3.5 betrachtet. Hier sind beispielhaft für das kleinste System je eine Konfiguration für  $2750\text{K}$  und  $4700\text{K}$  abgebildet. Man erkennt deutlich die relativ glatte Struktur an der Oberfläche bei der niedrigeren Temperatur. Fast alle Oberflächenatome sind soweit wie möglich in das Netzwerk eingebunden. Anders sieht das Bild bei  $4700\text{K}$  aus. Es bilden sich Strukturen aus, die wie Arme aus der Oberfläche herausragen. Die Dichteprofile bilden dieses Verhalten als immer breiter werdenden Randbereich ab.

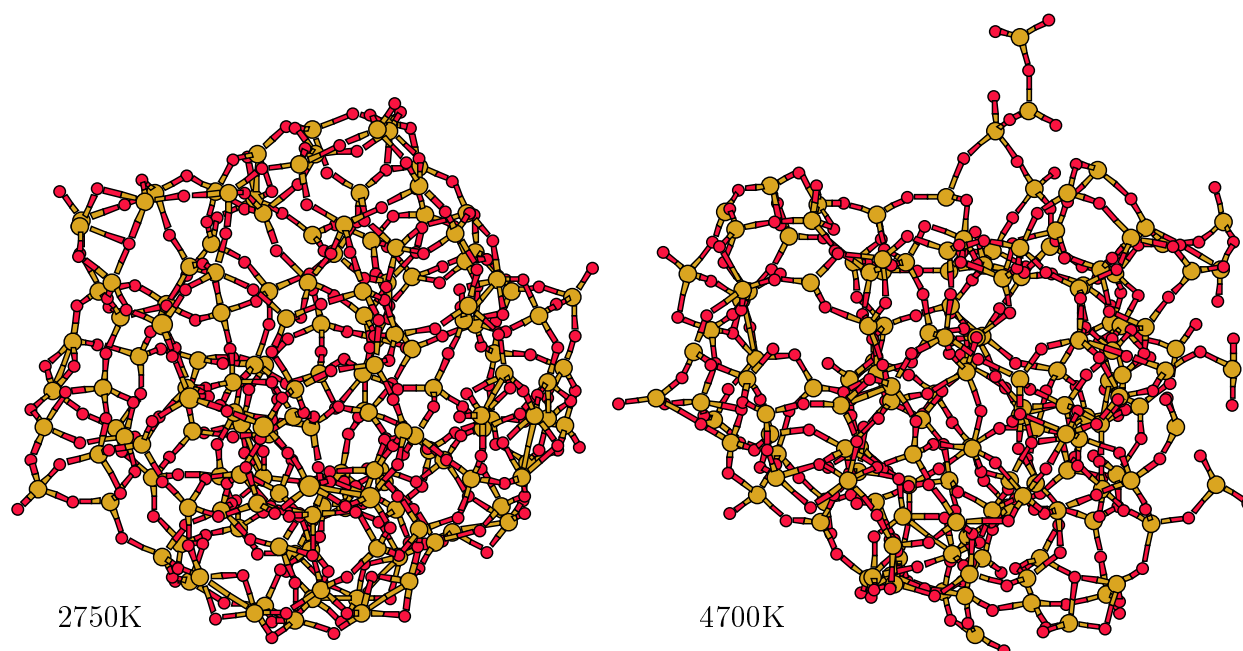


Abbildung 3.5: Konfigurationen für das kleinste System bei  $2750\text{K}$  und  $4700\text{K}$ . Siliziumatome sind hellgrau und Sauerstoffatome dunkelgrau dargestellt.

Auffällig ist auch die Herausbildung einer Überhöhung der Dichte am Rand bei niedrigeren Temperaturen. Um dies genauer zu untersuchen, wurde von uns nicht nur die Gesamtdichte ermittelt, sondern zusätzlich der Beitrag der einzelnen Atomsorten berechnet. Für das größte und mittlere System bei 3000K ist das Ergebnis in Abbildung 3.6 dargestellt. Tendenziell ist bei beiden Atomsorten eine leichte Erhöhung der Dichte am Rand gegenüber der Dichte im Inneren festzustellen. Allerdings ist dieses Verhalten bei Silizium wesentlich ausgeprägter als bei Sauerstoff, so daß der Verlauf der Siliziumdichte im Wesentlichen den der Gesamtdichte am Rand bestimmt. Die Frage, ob dieser Effekt auf die spezielle Geometrie unserer Systeme, d.h. insbesondere auf die Krümmung der Oberfläche, zurückzuführen ist, wird noch im Zusammenhang mit der Analyse der Dichteprofile unserer Filme von Interesse sein (siehe Kapitel 5.1).

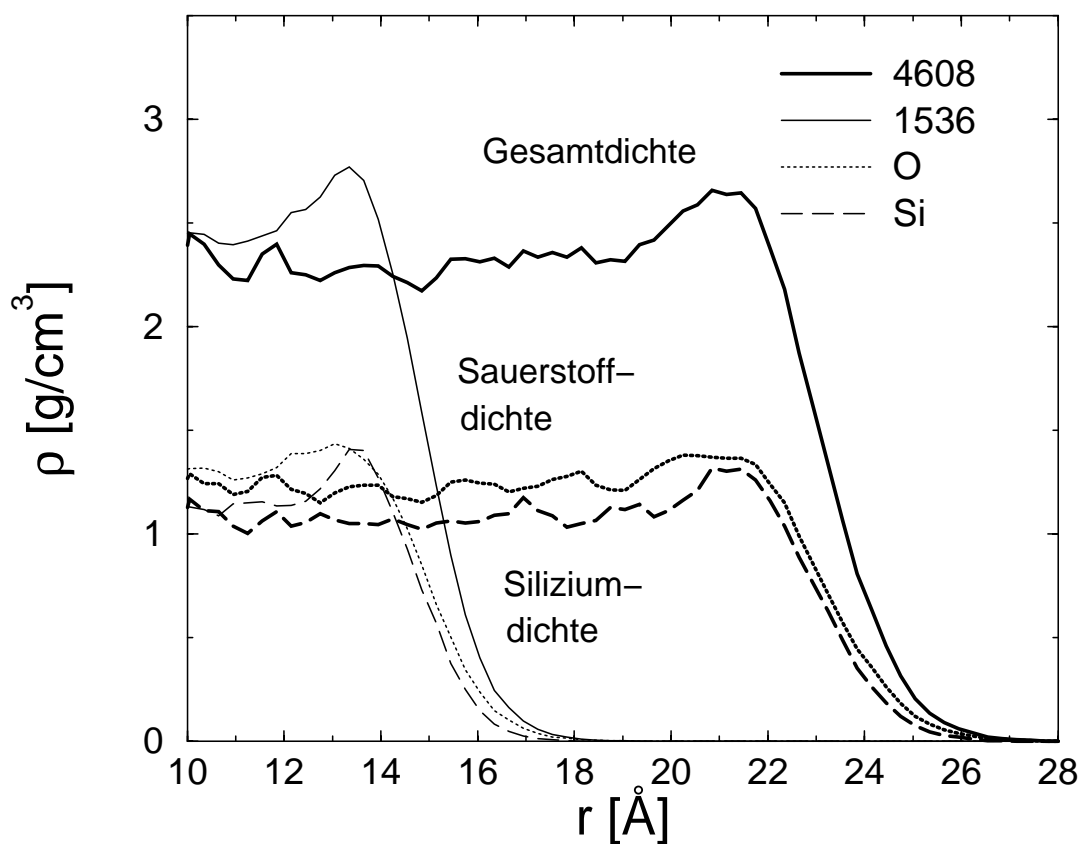


Abbildung 3.6: Gesamt-, Sauerstoff- und Siliziumdichte für die Systeme aus 1536 und 4608 Atomen und eine Temperatur von 3000K.

Ein weiterer Punkt ist, daß die Sauerstoffdichte in allen Fällen über die Siliziumdichte hinausreicht. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch schon in früheren Simulationen gefunden [27, 54]. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß sich bevorzugt Sauerstoffatome

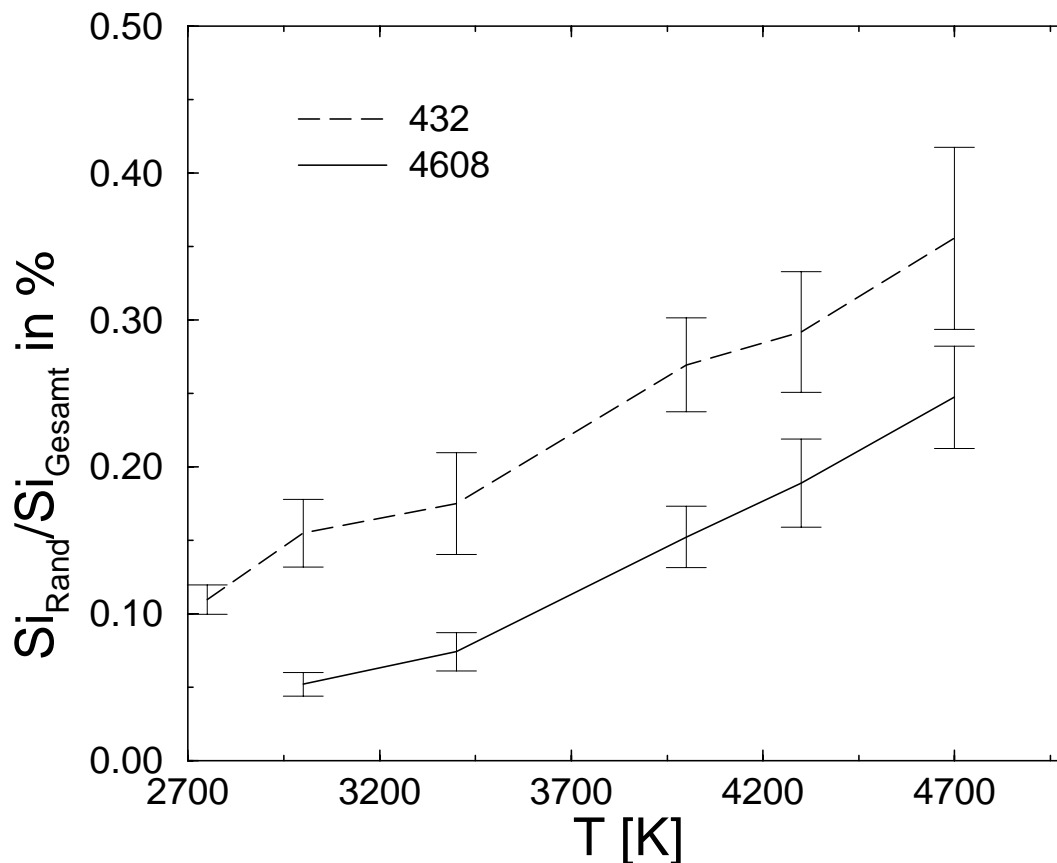


Abbildung 3.7: Verhältnis der Siliziumatome am Rand zu der Gesamtzahl aller Siliziumatome für das größte und das kleinste System in Abhängigkeit von der Temperatur.

an der Oberfläche aufhalten, was mit ein Grund für die Siliziumanreicherung knapp unter der Oberfläche wäre. Um diese These genauer zu überprüfen, wurde versucht festzustellen, wieviele Siliziumatome sich wirklich ganz am Rand des Systems aufhalten. Dazu wurden für jedes Siliziumatom die an es gebundenen Sauerstoffatome bestimmt. Ein Siliziumatom wurde dann als am Rand liegend angenommen, wenn keines der an es gebundenen Sauerstoffatome weiter vom Schwerpunkt entfernt war, als das Atom selbst. Abbildung 3.7 zeigt das Verhältnis zwischen den Siliziumatomen, die sich gemäß obiger Definition am Rand befinden, und der Anzahl aller Siliziumatome in Abhängigkeit von der Temperatur für die Systeme aus 432 bzw. 4608 Atomen. Selbst bei der höchsten Temperatur von 4700K befinden sich nur 0.35 % bzw. 0.25 % aller Siliziumatome am Rand. Dies entspricht einem Schnitt von 0.5 bzw. 3.8 Siliziumatomen, die sich dort bei der höchsten Temperatur aufhalten. Je niedriger die Temperatur wird, desto geringer wird in beiden Fällen dieser Anteil. Bei 3000K sind nur noch durchschnittlich 0.16 (von 144) bzw. 0.8 (von 1536) Siliziumatome am Rand zu finden. Dies bestätigt das Ergebnis der Dichteprofile, daß sich

(fast) ausschließlich Sauerstoffatome direkt an der Oberfläche befinden. Experimente haben diese Eigenschaft für Bariumsilikat klar nachgewiesen [19] und liefern auch für reines  $\text{SiO}_2$  Hinweise darauf [20, 55, 21].

Als letzter Punkt wurde von uns noch untersucht, wie obige Werte mit der Systemgröße  $N$  skalieren. Nimmt man wieder eine ideale Kugelform für die Tropfen an, so wird sich das Verhältnis von Siliziumatomen am Rand zur Gesamtzahl aller Siliziumatome wie das Verhältnis der Oberfläche  $S$  zum Volumen  $V$  verhalten:

$$\frac{N_{\text{Si}}^{\text{Rand}}}{N_{\text{Si}}^{\text{Gesamt}}} \sim \frac{S}{V} \sim \frac{1}{(N_{\text{Si}}^{\text{Gesamt}})^{1/3}}. \quad (3.1)$$

Damit wird die Anzahl der Siliziumatome am Rand mit  $(N_{\text{Si}}^{\text{Gesamt}})^{2/3}$  skalieren. Dies ist in Abbildung 3.8 für das kleinste und das größte System für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die Werte für beide Systeme stimmen für tiefe Temperaturen im Rahmen der Fehler überein. Dies gilt für hohe Temperaturen nicht, hier macht sich die Abweichung von der Kugelgestalt bemerkbar.

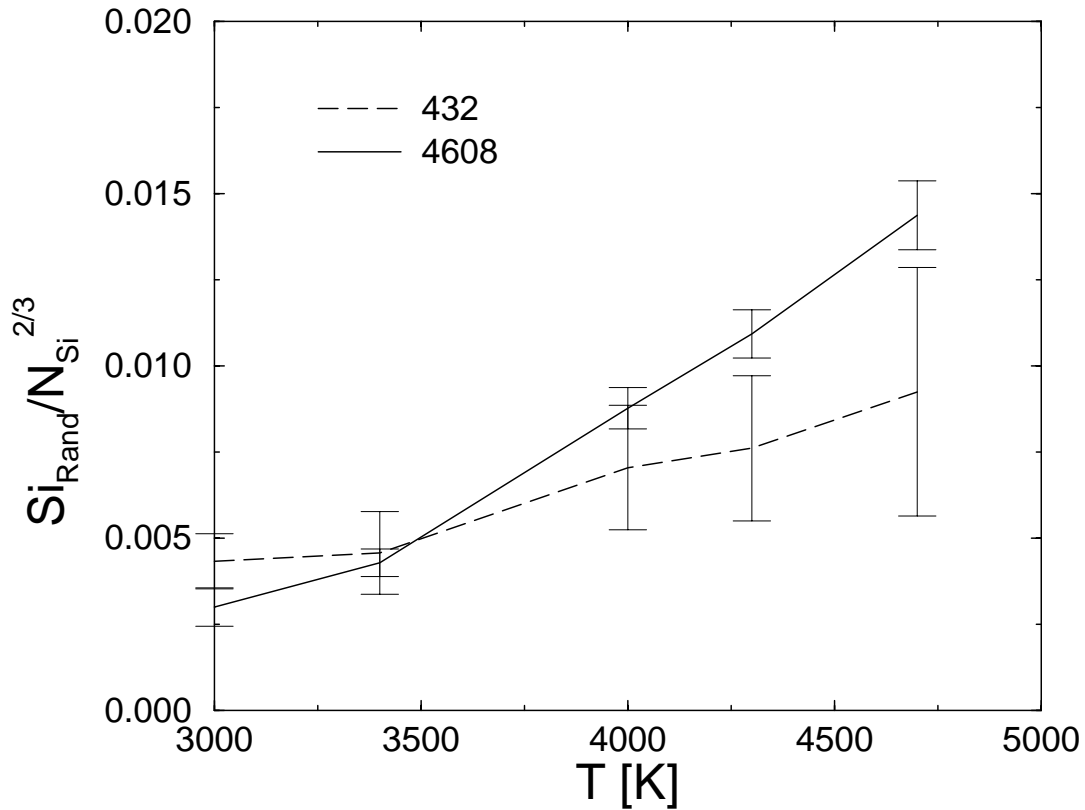


Abbildung 3.8: Anzahl der Siliziumatome am Rand skaliert mit  $(N_{\text{Si}}^{\text{Gesamt}})^{2/3}$  für die Systeme aus 432 bzw. 4608 Atomen.

## 3.4 Energie

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung unserer Tropfen stellt die Energie dar. Wir betrachten hier die Gesamtenergie  $E_{tot}$  und die potentielle Energie  $E_{pot}$  pro Teilchen als Funktion der inversen Temperatur. Dabei kann man einen ersten Aufschluß darüber erhalten, ob sich die Systeme bei den Simulationsläufen im Gleichgewicht befunden haben oder nicht. In letzterem Fall würde man ein auffälliges Verhalten wie etwa einen Knick bei einer Temperatur  $T_g^{sim}$  erwarten [14], bei der die typischen Relaxationszeiten des Systems größer als die Dauer der Simulation werden.

In Abbildung 3.9 sind  $E_{tot}$  und  $E_{pot}$  für die Systeme aus 432, 1536 und 4608 Atomen gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Zusätzlich ist noch jeweils der Wert im Bulk einzeichnet [56]. Alle Kurven zeigen einen glatten Verlauf, so daß man hinsichtlich dieser Größen von äquilibrierten Systemen sprechen kann. Allerdings existieren sehr viel empfindlichere Größen, um derartige Aussagen zu stützen [57], wie z.B. die intermediäre Streufunktion, auf die später eingegangen werden soll (siehe Kapitel 4.3).

Vergleicht man die Werte der verschiedenen Systeme für die Gesamtenergie bzw. die potentielle Energie pro Teilchen bei einer Temperatur miteinander, so stellt man für alle betrachteten Temperaturen ein Anwachsen beider Größen mit abnehmender Systemgröße fest. Diese Erhöhung der Energie, die durch die Erhöhung der potentiellen Energie zustande kommt, ist auf die Anwesenheit einer Oberfläche zurückzuführen<sup>1</sup>. Allgemein bezeichnet man den Teil der Bindungsenergie eines flüssigen Körpers, der auf das Vorhandensein einer Oberfläche beruht, als Oberflächenenergie. Diese ist gleich der Arbeit, die gegen die Kohäsionskräfte verrichtet werden muß, um die Teilchen aus dem Inneren eines Körpers an die Oberfläche zu bringen. Die Oberflächenenergie ist daher proportional zur Oberfläche. Es gilt:

$$E_S = \varepsilon S, \quad (3.2)$$

wobei  $E_S$  die Oberflächenenergie,  $S$  die Oberfläche des Systems und  $\varepsilon$  eine Proportionalitätskonstante bezeichnet. Dabei stellt die Oberflächenenergie den Exzeß an Innerer Energie  $E$  dar. In Experimenten ist jedoch nicht  $\varepsilon$ , sondern die Oberflächenspannung  $\sigma$  zugänglich. Sie gibt den Exzeß an Freier Energie  $F$  pro Oberfläche an. Dabei gilt:

$$F = E - TS, \quad (3.3)$$

hier bezeichnet  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie. Der von uns gemessene Wert ist also aufgrund des Entropieterms eine Obergrenze für die Oberflächenspannung  $\sigma$ . Je niedriger die Temperatur ist, desto kleiner wird dieser Term werden, und eine desto bessere

---

<sup>1</sup>Abgesehen von einer geringen Energiedifferenz, die aufgrund der vorliegenden langreichweitigen Wechselwirkung auf die unterschiedliche Systemgröße zurückzuführen ist.

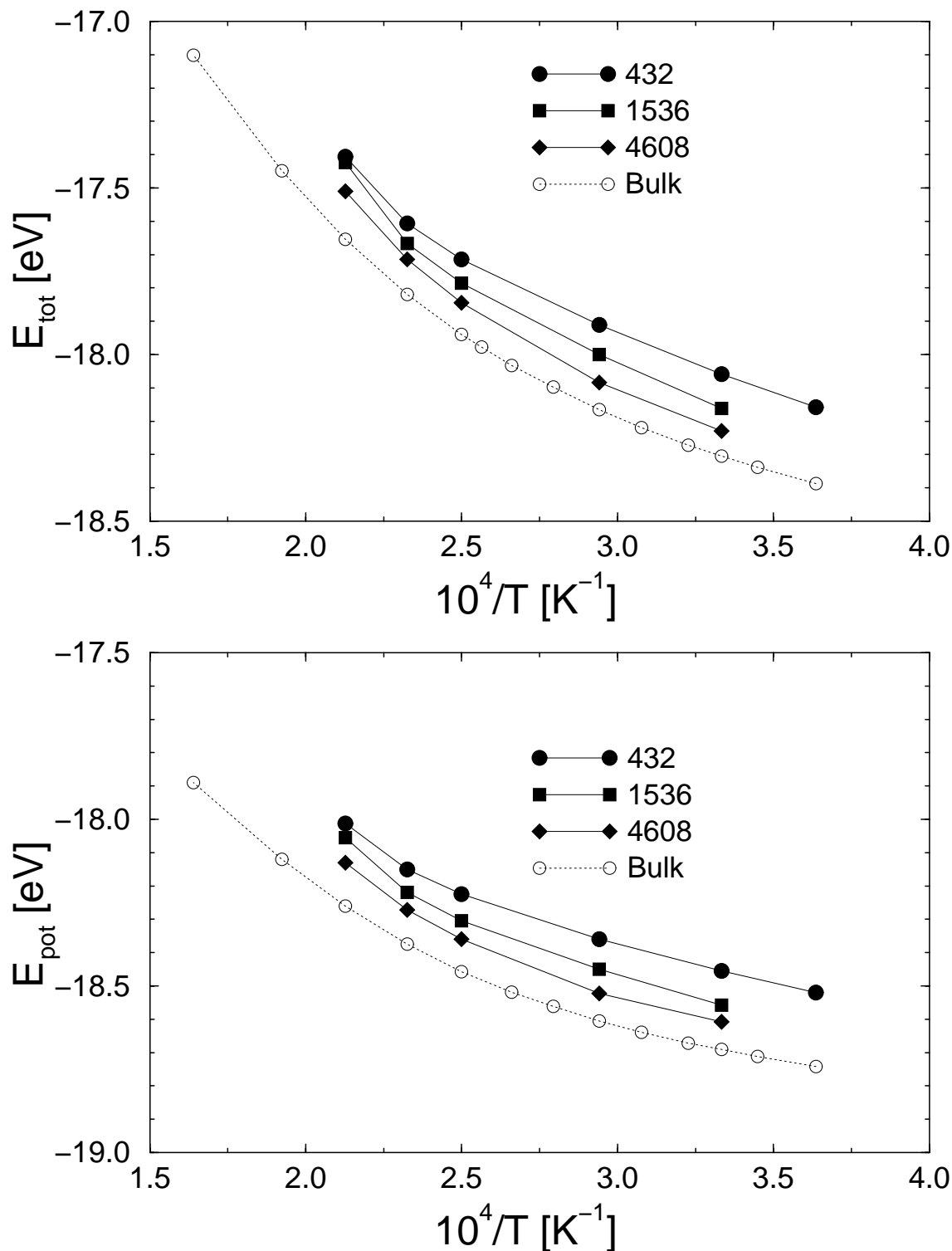


Abbildung 3.9: Totale und potentielle Energie pro Teilchen als Funktion der inversen Temperatur für die verschiedenen Systemgrößen. Zum Vergleich sind zusätzlich die Bulkwerte eingetragen [56].

Abschätzung stellt  $\varepsilon$  für  $\sigma$  dar. Anschaulich kann die Oberflächenspannung als Folge der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeitsatome verstanden werden. Betrachtet man ein Atom im Systeminneren, so heben sich die von den Nachbaratomen ausgeübten Kräfte gerade auf. Für ein Atom an der Oberfläche fehlen dagegen auf einer Seite derartige Nachbarn, so daß hier eine nach innen gerichtete Kraft resultiert.

Durch direkten Vergleich mit den Bulkwerten ist man in der Lage, die Oberflächenenergie abzuschätzen.

Es gilt:

$$\begin{aligned} \frac{E_{pot}^{System} - E_{pot}^{Bulk}}{N} &= \frac{\varepsilon S}{N} \\ &= \varepsilon 4\pi \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{2}{3}} N^{-\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet  $S$  die Oberfläche des Tropfens,  $N$  die Anzahl der Atome und  $\rho$  die Dichte im Inneren des Systems. In Abbildung 3.10 ist die Energiedifferenz der potentiellen Energie

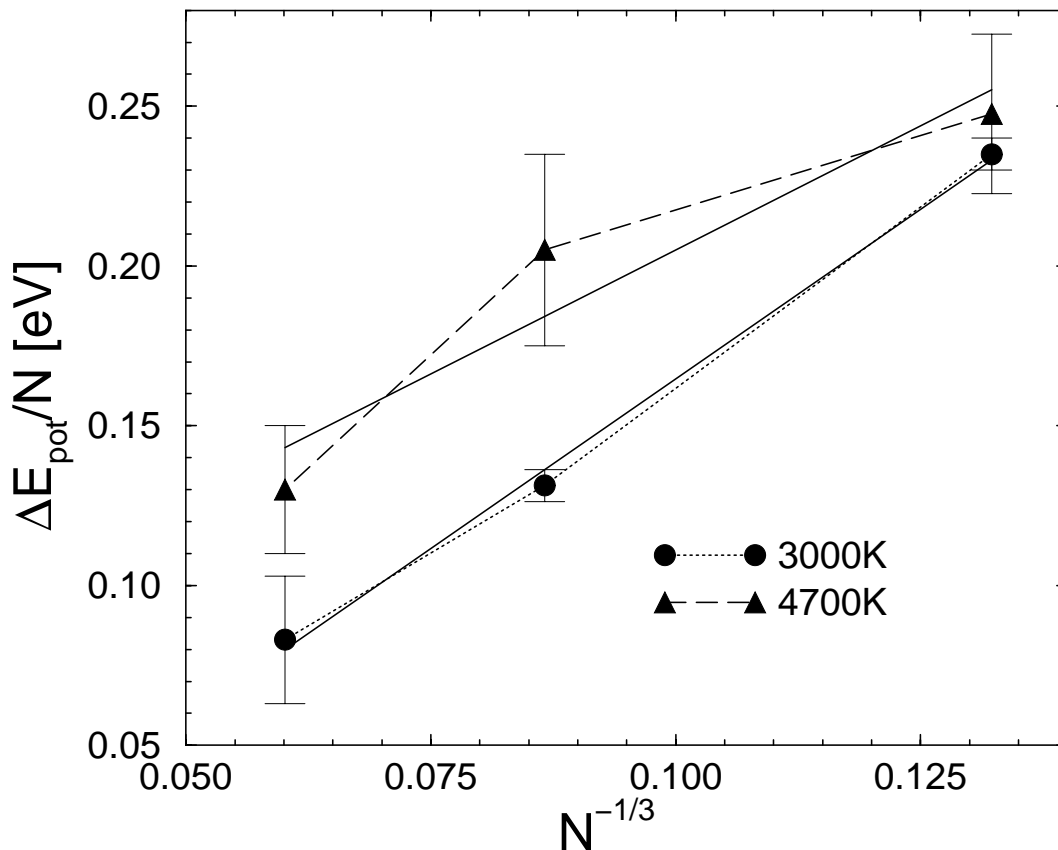


Abbildung 3.10: Energiedifferenz der potentiellen Energie pro Teilchen zwischen Bulk und Tropfen aufgetragen gegen die Anzahl der Atome  $N^{-\frac{1}{3}}$  für 3000K und 4700K. Zusätzlich sind noch die Regressionsgeraden eingezeichnet.

pro Teilchen zwischen Bulk und Tropfen gegen  $N^{-\frac{1}{3}}$  für 3000K und 4700K aufgetragen. An diese Kurven wurden jeweils Geraden angefitet, um mit Hilfe von Gleichung (3.4)  $\varepsilon$  zu bestimmen. In Abbildung 3.11 sind die so erhaltenen Werte für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Dabei wurde zu ihrer Berechnung eine Dichte von  $0.07 \pm 0.01$  Atomen / $\text{\AA}^3$  angenommen. Der eingezeichnete Fehler ergibt sich aus dem Fehler der Dichteabschätzung und dem des Fits. Der wirkliche Fehler wird größer sein, da Gleichung (3.4) nur gilt, wenn alle Systeme ideal kugelförmig sind. Wie wir jedoch gesehen haben, stimmt dies für das kleine und mittlere System nur bedingt. Dadurch werden wir  $\varepsilon$  mit dieser Methode systematisch überschätzen. Tendenziell erkennt man ein Abnehmen von  $\varepsilon$  mit steigender Temperatur. Die hier vorliegende Temperaturabhängigkeit von  $\varepsilon$  kann in erster Näherung durch einen linearen Zusammenhang beschrieben werden [58]:

$$\sigma = a + bT \quad (3.5)$$

Die entsprechende Regressionsgerade ist ebenfalls in Abbildung 3.11 eingezeichnet. Wir

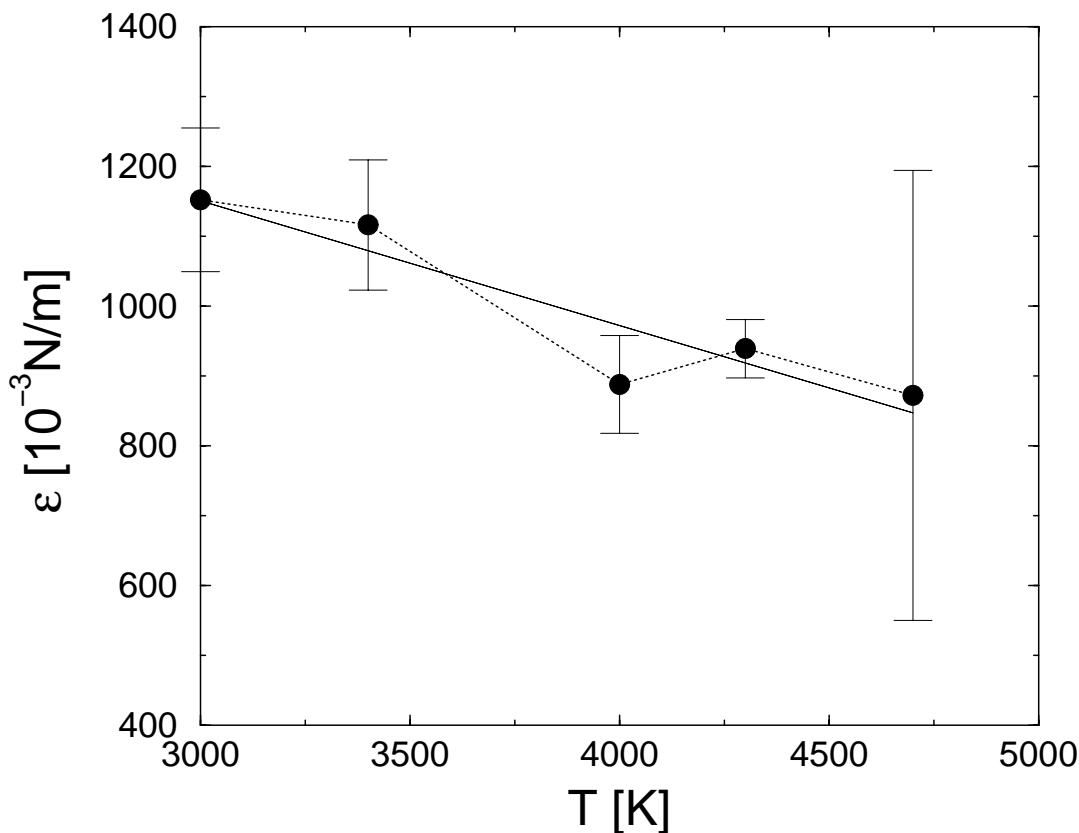


Abbildung 3.11: Proportionalitätskonstante  $\varepsilon$  zwischen Innerer Energie und Größe der Oberfläche für verschiedene Temperaturen, ermittelt aus dem Skalenverhalten der Energiedifferenz der potentiellen Energie pro Teilchen zwischen Bulk und Tropfen. Zusätzlich ist noch die Regressionsgerade nach Gleichung (3.5) eingetragen.



erhalten für die Änderung von  $\varepsilon$  mit der Temperatur eine Erniedrigung  $17 \pm 9 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$  pro 100K Temperaturerhöhung. In der Praxis mißt man für  $\sigma$  Werte um  $8 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$  [53], mit denen unser Wert zumindest von der Größenordnung her vergleichbar ist.

Ein anderer Weg, um aus der Energiedifferenz die Proportionalitätskonstante  $\varepsilon$  zwischen Innerer Energie und Größe der Oberfläche zu bestimmen ist, direkt die Größe der Oberfläche mit Hilfe der Dichteprofile abzuschätzen und daraus die Energie pro Oberflächeneinheit zu bestimmen. Wir betrachten hierfür die niedrigste von uns für alle Systeme berechnete Temperatur von 3000K. Dies ist einmal für einen möglichst guten Vergleich mit experimentellen Daten sinnvoll, gleichzeitig stellt auch wie wir gesehen haben die Idealisierung der Oberfläche als Kugeloberfläche für das größte System eine immer bessere Näherung dar, je niedriger die Temperatur wird. Zur Abschätzung der Größe der Oberfläche  $S$  wurde von uns die einer Kugel mit dem Radius der größten Halbachse gewählt. Damit wurde dann je das Verhältnis Oberfläche pro Teilchen ermittelt. Teilt man dann die Differenz zwischen potentieller Energie pro Teilchen im jeweiligen System und im Bulk durch diesen Wert, so bekommt man eine Abschätzung für  $\varepsilon$ . Die so ermittelten Daten entnimmt man Tabelle 3.1. Sie stimmen für die verschiedenen Systemgrößen sehr

	432	1536	4608
Radius [ $\text{\AA}$ ]	13.5	19	26.45
$S/\text{Teilchen}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	5.3	2.95	1.9
$E_{pot}^{System} - E_{pot}^{Bulk}$ [eV]	0.23	0.132	0.083
$\varepsilon$ [ $10^{-3} \text{N/m}$ ]	693	715	699

Tabelle 3.1: Proportionalitätskonstante  $\varepsilon$  zwischen Innerer Energie und Größe der Oberfläche für 3000K ermittelt für die verschiedenen Systemgrößen aus je der Energiedifferenz zwischen der potentiellen Energie pro Teilchen im System und der im Bulk. Dabei wurde die Oberfläche als die einer Kugel mit dem Radius der größten Halbachse abgeschätzt.

gut überein. Die Werte sind etwas kleiner, als der oben für 3000K ermittelte Wert, durch die Wahl der größten Halbachse als Radius der Kugel. Experimentell erhält man für die Oberflächenspannung  $\sigma$  bei 2000 °C einen Wert von  $330 \pm 38 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$  [53]. Unser Wert für  $\varepsilon$  liegt ungefähr den Faktor 2 höher als der experimentelle Wert für  $\sigma$ . Prinzipiell war auch zu erwarten, daß  $\varepsilon$  einen größeren Wert als  $\sigma$  annimmt, da diese Größe eine obere Schranke für  $\sigma$  darstellt (siehe Gleichung (3.3)). Festzustellen bleibt darüberhinaus noch, daß beide Werte von der gleichen Größenordnung sind.

### 3.5 Partielle Strukturfaktoren

Zur ersten Analyse der Struktur der Systeme sollen nun die partiellen statischen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$  bestimmt werden, die folgendermaßen definiert sind:

$$S_{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\}. \quad (3.6)$$

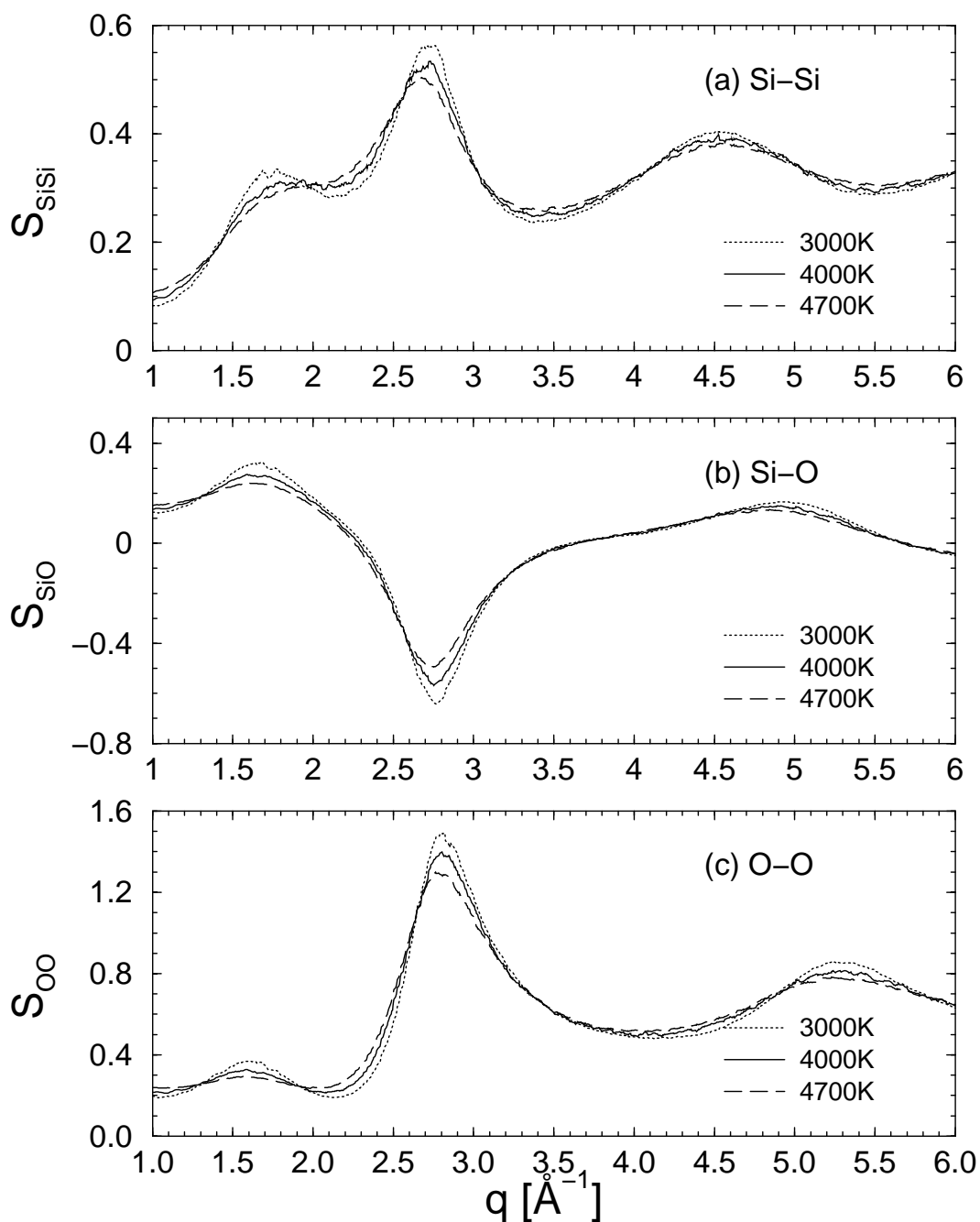


Abbildung 3.12: Partielle Strukturfaktoren für das System aus 4608 Atomen.

In Abbildung 3.12 sind die  $S_{\alpha\beta}(q)$  für das größte System und verschiedene Temperaturen dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Struktur mit abnehmender Temperatur immer ausgeprägter wird. Die Breite der Peaks nimmt in allen Fällen mit sinkender Temperatur ab, während die Peakhöhe zunimmt. Der First-Sharp-Diffraction-Peak bei etwa  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$  ist schon bei 4000K gut zu erkennen [59]. Hinzuweisen ist noch auf den in Abbildung 3.12 nicht gezeigten Bereich unter  $1 \text{ \AA}^{-1}$ . Hier zeigt sich für alle partiellen statischen Struktur faktoren ein Peak, der weit über den dargestellten  $y$ -Achsenbereich hinausreicht. Dies ist eine Eigenschaft unserer Systeme, die auf ihre endlichen Ausdehnung zurückzuführen ist. Um den Zusammenhang zwischen diesem Peak und der Geometrie unserer Systeme zu demonstrieren, wurde in Abbildung 3.13 der beim mittleren System gemessene Struktur faktor  $S_{00}$  für  $0 \leq q \leq 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  aufgetragen. Zusätzlich sind noch die Struktur faktoren eingetragen, die man bei der Analyse von homogenen Kugeln mit unterschiedlichen Radien  $R$  erhält. Es zeigt sich, daß der von uns gemessene Struktur faktor sehr gut mit dem einer Kugel, die einen Radius von  $18 \text{ \AA}$  besitzt, übereinstimmt. Dies entspricht dem Wert, den man aus den entsprechenden Dichteprofilen ablesen kann.

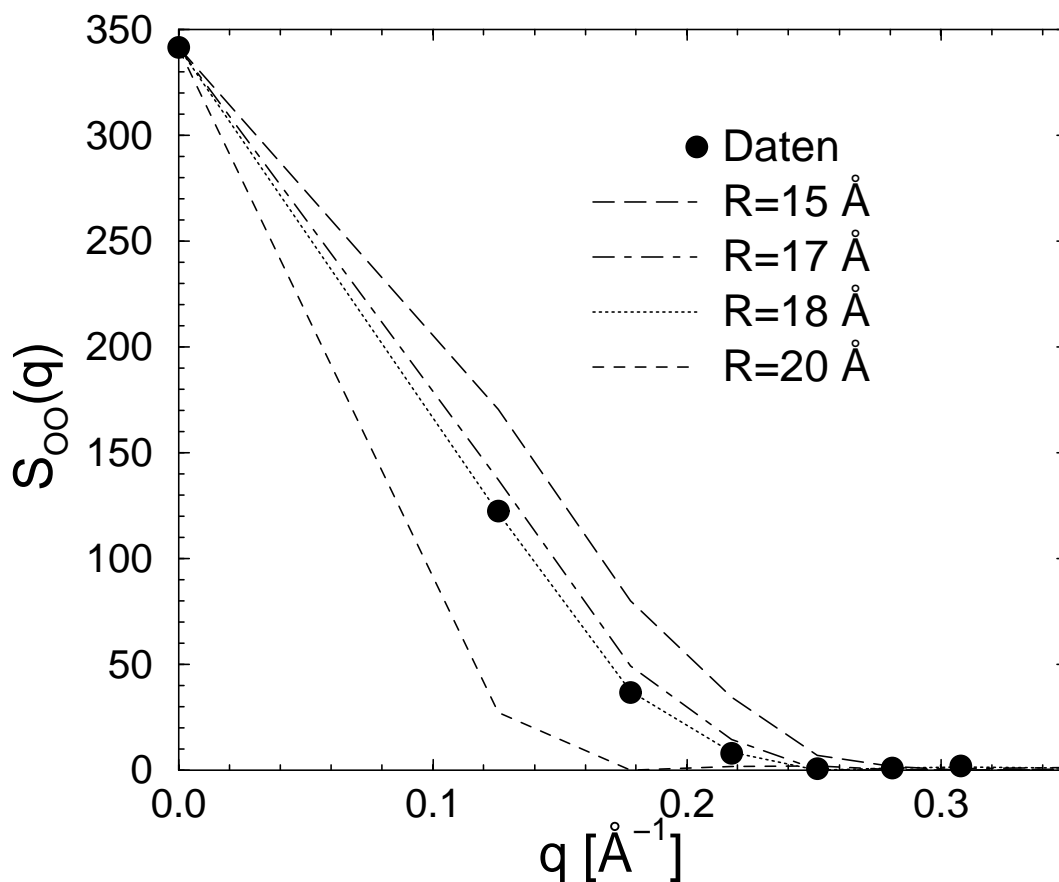


Abbildung 3.13: Vergleich der Struktur faktoren von homogenen Kugeln mit Radius  $R$  mit dem für das System aus 1536 Atomen gemessenen.

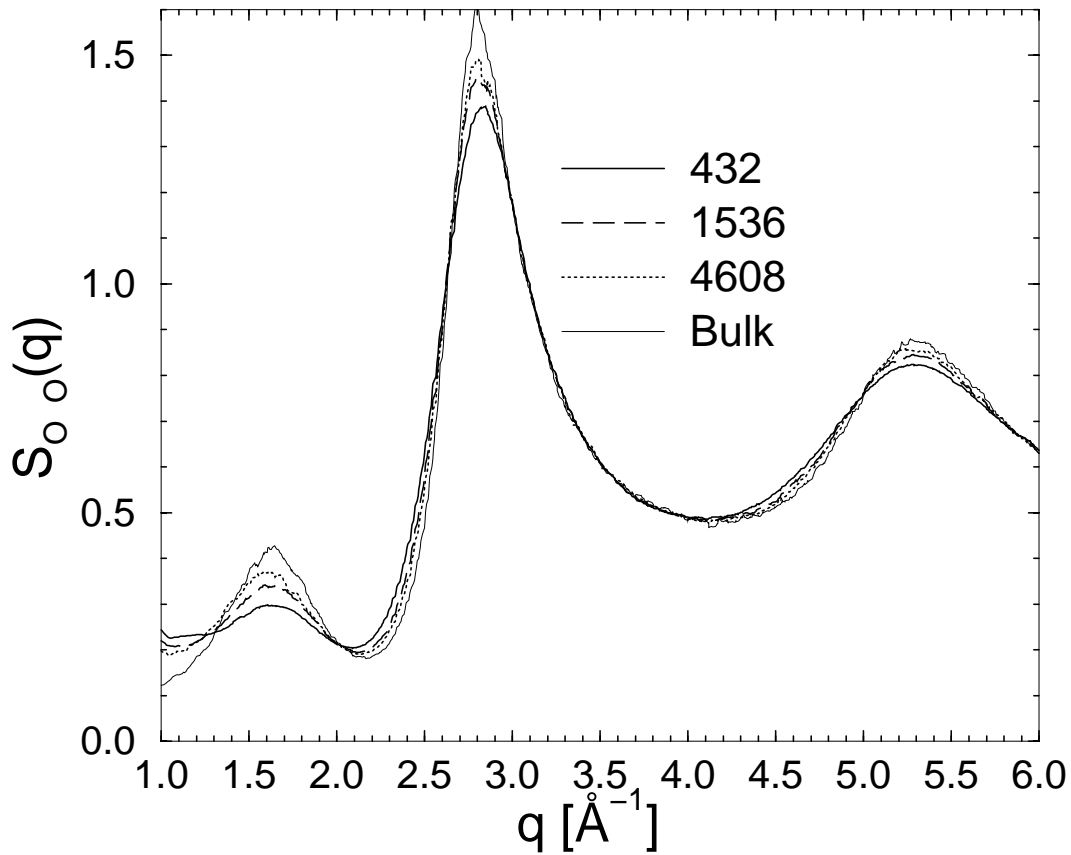


Abbildung 3.14: Vergleich des partiellen statischen Strukturfaktors  $S_{OO}$  der verschiedenen Systeme bei 3000K.

Einen beispielhaften Vergleich des partiellen Strukturfaktors  $S_{OO}$  für die verschiedenen Systeme zeigt Abbildung 3.14 für 3000K. Zusätzlich sind auch die entsprechenden Werte für das Bulksystem [15] eingetragen. Das für diese Größe zu beobachtende Verhalten gilt analog ebenfalls für  $S_{SiO}$  und  $S_{SiSi}$ , so daß hier auf einen expliziten Vergleich der Systeme für diese Größen verzichtet werden kann. Man erkennt deutlich, daß die Struktur umso ausgeprägter erscheint, je größer das betrachtete System ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß Fluktuationen mit zunehmender Systemgröße eine immer geringere Rolle spielen. Wie deshalb auch zu erwarten war, liegt der partielle Strukturfaktor des größten Systems dem des Bulks am nächsten.

Um einen Vergleich mit Experimenten zu ermöglichen, wurde von uns auch noch der Neutronen-Strukturfaktor berechnet. Die experimentelle Daten wurden mit Hilfe von Neutronenstreuung ermittelt [60]. Deshalb haben wir die experimentellen Neutronenstreuulängen  $b_{Si}$  und  $b_O$  für Silizium bzw. Sauerstoff der Literatur entnommen [61] zu:

$$b_{Si} = 0.4149 \cdot 10^{-12} \text{cm}$$

$$b_O = 0.5803 \cdot 10^{-12} \text{cm}.$$

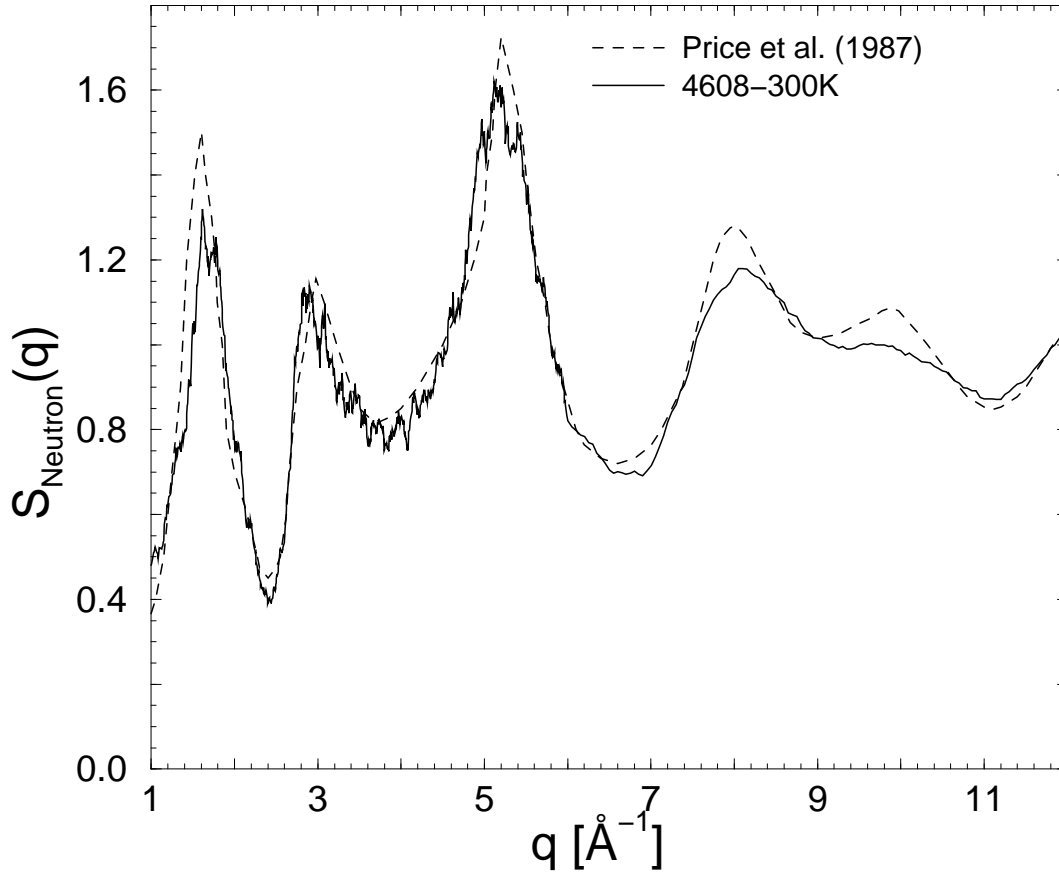


Abbildung 3.15: Vergleich des Neutronen-Strukturfaktors des Systems aus 4608 Atomen bei 300K mit experimentellen Daten [60].

Der statische „Neutronenstreu“-Strukturfaktor  $S_{\text{Neutron}}(q)$  wurde von uns dann gemäß

$$S_{\text{Neutron}}(q) = \frac{1}{N_{\text{Si}}b_{\text{Si}}^2 + N_{\text{O}}b_{\text{O}}^2} \sum_{i,j} b_i b_j \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \rangle \quad \text{mit } b_i \in \{b_{\text{Si}}, b_{\text{O}}\} \quad (3.7)$$

berechnet. In Abbildung 3.15 ist das Ergebnis dieser Messung dargestellt. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, haben wir unser System für die Berechnung des Neutronen-Strukturfaktors von 3000K auf 300K mit einer Abkühlrate von  $18 \cdot 10^{12} \text{K/s}$  abgekühlt. Die so gewonnene Konfiguration wurde noch zusätzlich 1.6 ns bei 300K relaxiert. Die Ergebnisse für Experiment und Simulation stimmen sehr gut überein. Anzumerken ist noch, daß es während des schnellen Abkühlens des Tropfens trotz der leichteren Beweglichkeit an der freien Oberfläche zu keinerlei Kristallisation kommt, auch nicht in der Oberflächennzone.

### 3.6 Partielle Paarkorrelationsfunktionen

Nach der Analyse der partiellen statischen Strukturfaktoren sollen nun aus den partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}$  weitere Erkenntnisse über die lokale Struktur gewonnen werden. Sie sind definiert als:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \mathcal{N}_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (3.8)$$

mit den Normierungskonstanten

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{N}{\rho N_\alpha (N_\alpha - 1)} & \alpha = \beta \\ \frac{N}{\rho N_\alpha N_\beta} & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (3.9)$$

Dabei bezeichnen  $\rho$  die Teilchenzahldichte des Systems und  $N_\alpha$  die Anzahl der Teilchen der Sorte  $\alpha$ . Die Normierung (3.9) bewirkt, daß die Funktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  für  $r \rightarrow \infty$  gegen Eins gehen.  $4\pi r^2 g_{\alpha\beta}(r)$  ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen  $j$  der Sorte  $\beta$  im Abstand  $r$  von einem Teilchen  $i$  der Sorte  $\alpha$  zu finden.

Bei einem System mit periodischen Randbedingungen stellt die Normierung der Korrelationsfunktionen kein Problem dar. Man wählt ein Atom aus und zählt, wieviele Atome einer bestimmten Sorte man im Abstand  $r$  um dieses Atom findet. Durch die periodischen Randbedingungen wird man in jeder beliebigen Richtung des Raums (statistisch gesehen) gleich viele dieser Atome finden. Die Normierung erfolgt dann nach Gleichung (3.9). Für unsere Tropfen ist dieses Vorgehen so nicht möglich. Betrachtet man z.B. ein Atom am Rand und berechnet um dieses Atom  $g_{\alpha\beta}(r)$ , so muß bei der Normierung berücksichtigt werden, daß nur in Richtung des restlichen Tropfens überhaupt Atome vorhanden sind. Die Berechnung der partiellen Paarkorrelationsfunktionen erfolgte daher mit folgender für unseren Zweck etwas modifizierter Formel:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{N_\alpha 4\pi r^2} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \mathcal{N}_{\alpha\beta}^i \sum_{j=1}^{N_\beta^{Kugel}} \delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (3.10)$$

wobei für  $\mathcal{N}_{\alpha\beta}^i$  gilt:

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta}^i = \begin{cases} \frac{V^{Kugel}}{(N_\alpha - 1)} & \alpha = \beta \\ & i \text{ in Kugel} \\ \frac{V^{Kugel}}{N_\alpha} & \alpha = \beta \\ & i \text{ nicht in Kugel} \\ \frac{V^{Kugel}}{N_\beta} & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (3.11)$$

Dabei wurde zuerst für jede Systemgröße mit Hilfe der Dichteprofile ein Kugelradius zu 7.5 Å, 14 Å bzw. 21 Å (432, 1536, 4608 Atome) so definiert, daß möglichst viele Atome

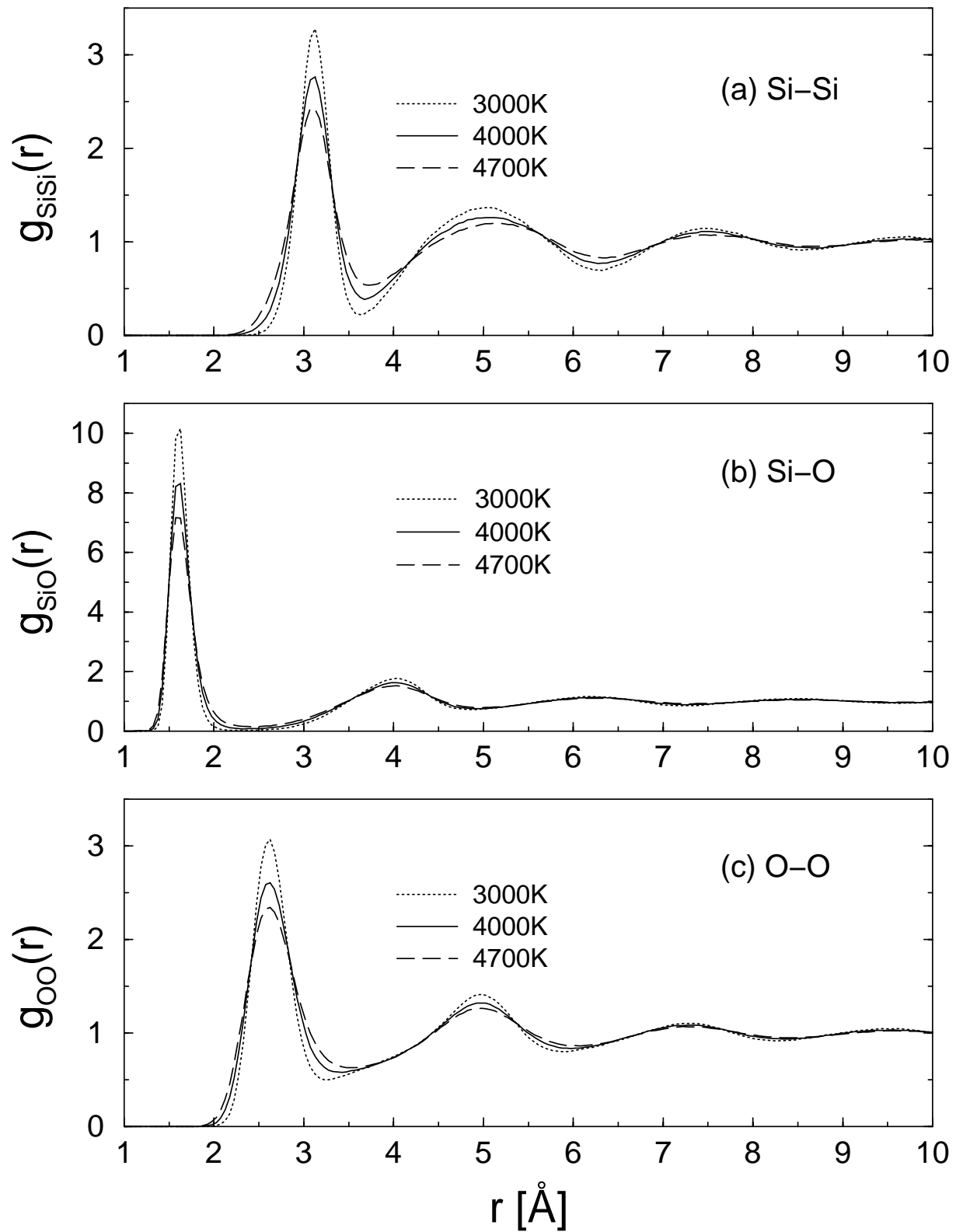


Abbildung 3.16: Partielle Paarkorrelationsfunktionen für das System aus 4608 Atomen, (a) Si-Si-, (b) Si-O- und (c) O-O- Korrelationen.

innerhalb dieser Kugel liegen, sie aber trotzdem noch als homogen betrachtet werden kann, d.h. insbesondere am Rand keine Lücken sind. Wählt man nun ein Teilchen  $i$ , um das  $g_{\alpha\beta}(r)$  berechnet werden soll, so berücksichtigt man bei der Berechnung der Anzahl der Atome, die sich im Abstand  $r$  befinden, nur die Atome, die in der oben definierten Kugel liegen. Die Summation über  $j$  läuft also nur über die Atome innerhalb dieser Kugel. Zur Berechnung von  $g_{\alpha\beta}(r)$  für einen bestimmten Abstand  $r$  wird dann für jedes Teilchen  $i$  bestimmt, wieviele Teilchen  $j$  einer speziellen Sorte  $\beta$  in einer Kugelschale definiert durch die Radien  $r$  und  $r + \delta r$  liegen. Diese Zahl wird auf die Anzahl der bei der Summation prinzipiell berücksichtigten Teilchen  $j$  normiert (d.h. auf die Anzahl der Atome der Sorte  $\beta$  in der Kugel) und für alle  $i$  aufsummiert. Gleichzeitig wird auch jeweils das Volumen des Teils der Kugelschale bestimmt, der innerhalb der oben definierten Kugel liegt. Diese Volumina werden ebenfalls für alle Teilchen  $i$  aufsummiert. Im letzten Schritt erfolgt die Division der Summe der gefundenen Teilchen durch die Summe der Volumen. Diese Vorgehensweise hat aber den Nachteil, daß die äußeren Atome nie auf ihre Lage zu anderen Atomen in der dritten Schale hin überprüft werden, da sich diese bei der obigen Wahl der Kugelradien nie innerhalb der Kugel befinden. Bei einer Berechnung der partiellen Paarkorrelationsfunktionen für die äußere Schale müßte dies aber geschehen. Aus diesem Grund haben wir bei der Berechnung von  $g(r)$  für die einzelnen Schalen des größten Systems einen Radius von 24 Å gewählt.

Abbildung 3.16 zeigt den Verlauf der partiellen Paarkorrelationsfunktionen für das größte System bei verschiedenen Temperaturen. Zuerst fällt auf, daß die Lage der Peaks nahezu temperaturunabhängig ist. Dies spiegelt wie schon die nahezu temperaturunabhängige Dichte die Tatsache wider, daß der Volumenausdehnungskoeffizient von  $\text{SiO}_2$  sehr klein ist. Zwei Größen, die sich mit der Temperatur ändern, sind die Breite und die Höhe der Peaks. Je kleiner die Temperatur wird, desto schmaler und höher werden sie. Wie wir auch schon bei der Betrachtung der Strukturfaktoren gesehen haben, wird also die Struktur umso ausgeprägter, je niedriger die Temperatur wird. Dabei ist zu beachten, daß selbst bei der höchsten betrachteten Temperatur von 4700K noch eine relativ prägnante Struktur vorhanden ist. Am deutlichsten und im folgenden auch relevant wird diese Tatsache bei der Betrachtung des ersten Peaks von  $g_{\text{Si-O}}$ . Dieser fällt auch bei hohen Temperaturen im ersten Minimum auf einen Wert nahe Null ab. Damit kann man über den gesamten Temperaturbereich bei nächsten Si-O Nachbarn von einer Si-O Bindung sprechen. Die Möglichkeit einer Identifikation von zwei Atomen als gebunden erlaubt nun im Umkehrschluß die Definition einer Bondlänge.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von der Systemgröße, wurde ein Vergleich der verschiedenen Systeme anhand der ersten Peaks von  $g_{\text{Si-Si}}$ ,  $g_{\text{Si-O}}$  und  $g_{\text{O-O}}$  bei 3000K in Abbildung 3.17 vorgenommen. Zusätzlich wurden



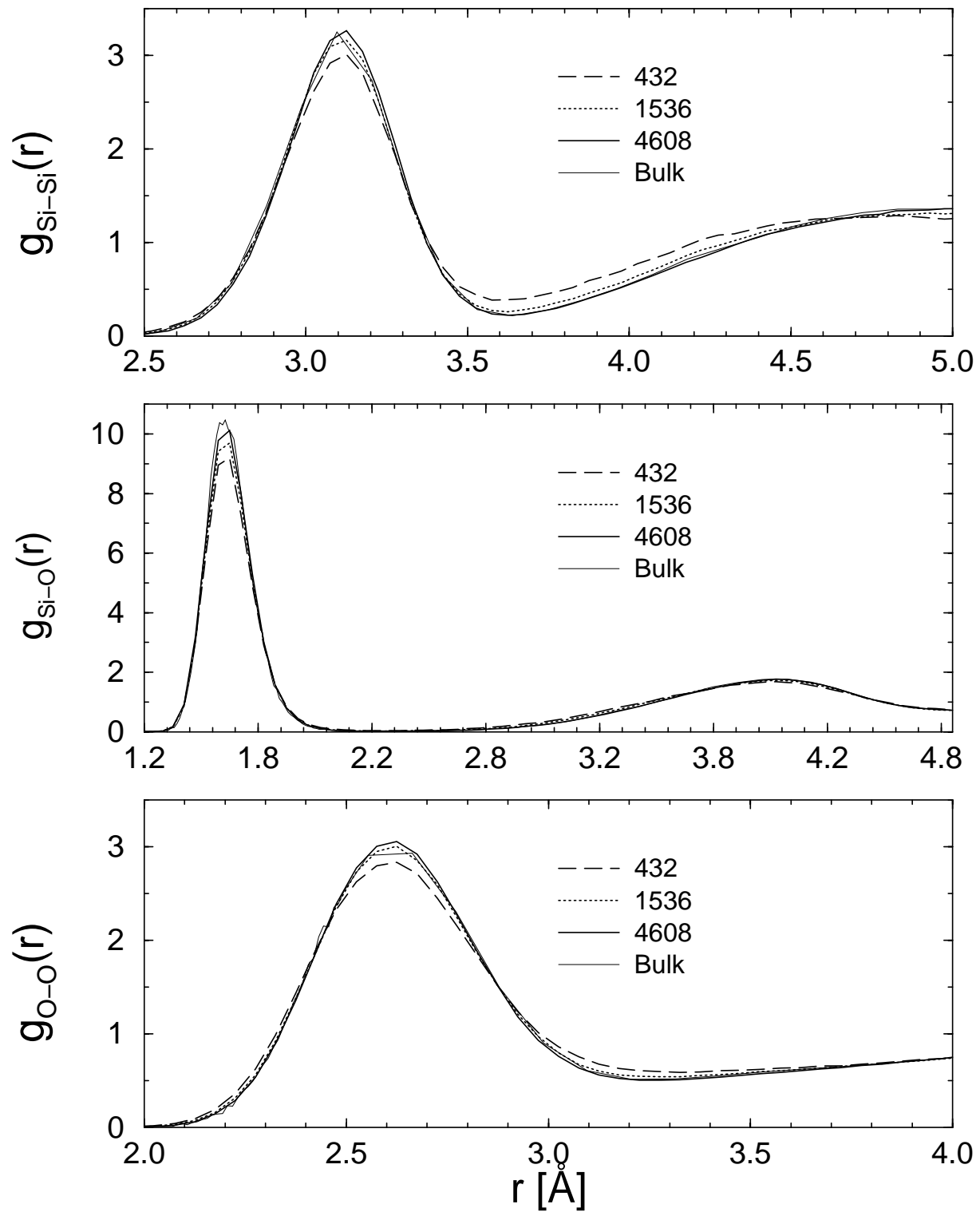


Abbildung 3.17: Vergleich der partiellen Paarkorrelationsfunktionen für die verschiedenen Systemgrößen bei 3000K. Zusätzlich sind noch die Bulkdaten [32] eingetragen.

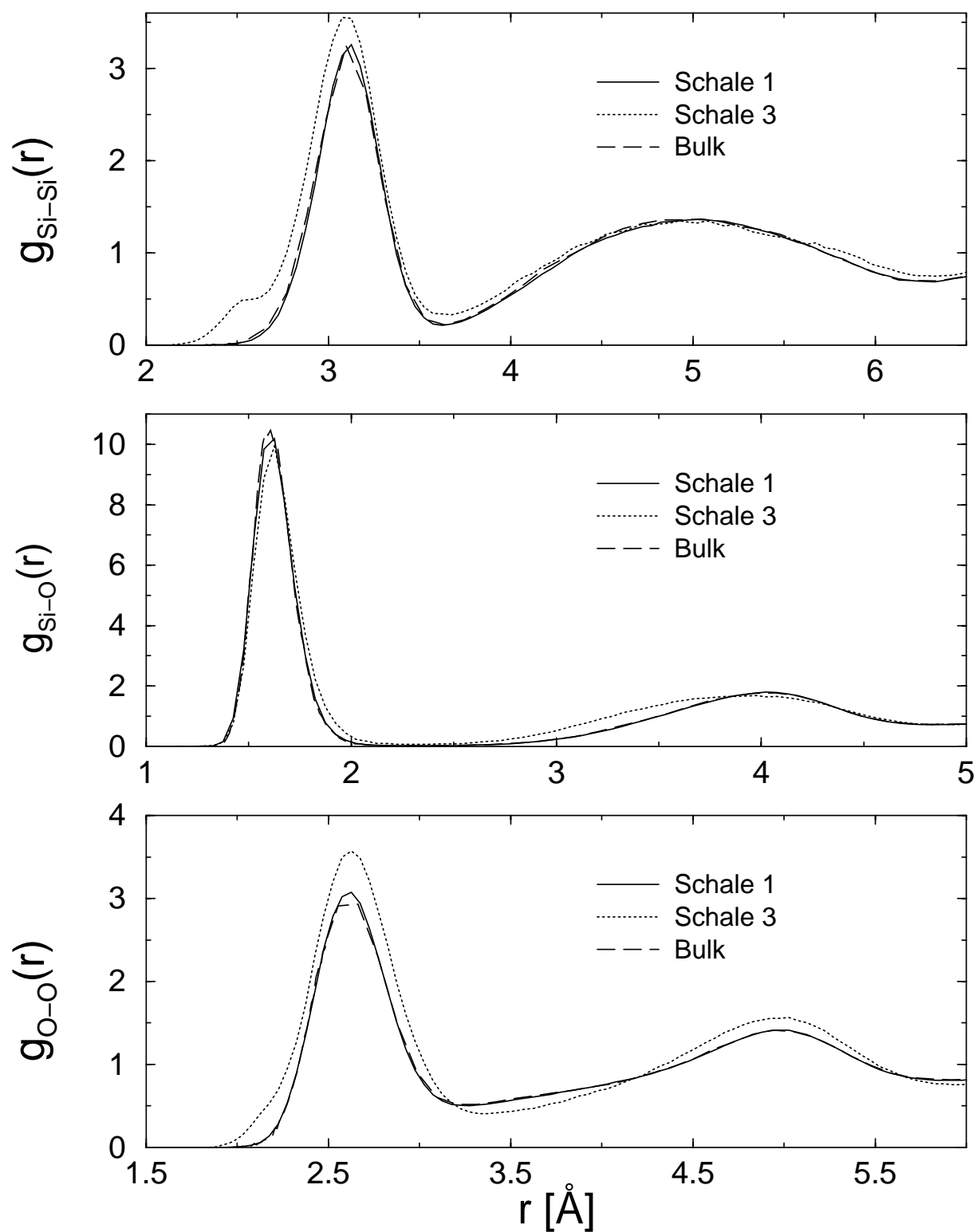


Abbildung 3.18: Vergleich der partiellen Paarkorrelationsfunktionen für Schale 1 und Schale 3 des Systems aus 4608 Atomen bei 3000K. Zusätzlich sind noch die Bulkdaten [32] eingetragen.

auch noch die entsprechenden Bulkdaten [32] eingezeichnet. Man erkennt deutlich eine Annäherung an das Bulkverhalten mit wachsender Systemgröße. Allgemein erscheint die Struktur etwas weniger ausgeprägt, je kleiner das System ist. Dies äußert sich bei allen Größen in einer geringeren Höhe der Peaks und in im Vergleich nicht so ausgeprägten Minima.

Um die Eigenschaften der Oberfläche zu untersuchen, soll nun die Abhängigkeit obiger drei Größen von der Lage des Atoms, um das die Korrelationsfunktionen berechnet werden, dargestellt werden. Je nachdem, welcher Schale dieses Atom zuzuordnen ist, ergibt sich ein etwas anderes Bild. Abbildung 3.18 zeigt die partiellen Paarkorrelationsfunktionen, die für das größte System und die Schalen 1 und 3 bei 3000K ermittelt wurden. Zum Vergleich wurden von uns auch hier noch die Bulkdaten eingetragen. Man erkennt bei allen Größen, daß der Verlauf in der ersten Schale mit dem im Bulk nahezu identisch ist. In der dritten Schale treten jedoch erhebliche Abweichungen auf. Für  $g_{\text{Si-O}}$  sind die Peaks in der dritten Schale weniger ausgeprägt als in der ersten. Dies betrifft sowohl ihre Höhe, als auch den nachfolgenden Abfall. Das erste Minimum fällt jedoch noch immer nahezu auf Null ab. Somit erscheint die Struktur außen weniger stark ausgeprägt zu sein, als im Inneren des Systems. Ein tendenziell ähnliches Verhalten zeigen  $g_{\text{Si-Si}}$  und  $g_{\text{O-O}}$ . Auch hier erschienen die Peaks breiter in der dritten Schale - ein Zeichen für eine weniger stark ausgeprägte Struktur. Für  $g_{\text{Si-Si}}$  stellt man eine Verbreiterung des ersten Peaks hin zu kleineren Abständen fest. Dieses Verhalten entspricht dem des Dichteprofiles für Silizium, das am Rand eine höhere Dichte gezeigt hat (siehe Abbildung 3.6). Insbesondere ist die Ausbildung eines Seitenpeaks zu beobachten. Die Wahrscheinlichkeit, zwei Siliziumatome zu finden, die rund 2.5 Å weit voneinander entfernt sind, ist in der dritten Schale relativ groß, in der ersten Schale dagegen fast Null. Im Gegensatz zu  $g_{\text{Si-Si}}$  zeigt der erste Peak von  $g_{\text{O-O}}$  eine Verbreiterung sowohl zu kleineren als auch zu größeren Abständen hin, wenn man das Verhalten in der dritten Schale mit dem in der ersten Schale vergleicht. Offenbar spielt hier eine Rolle, daß die sich direkt an der Oberfläche befindenden Sauerstoffatome eine größere Freiheit bei ihrer Anordnung besitzen. Wie schon für  $g_{\text{Si-Si}}$  beobachtet deutet sich auch hier die Ausbildung einer Schulter bei kleineren Abständen an. In diesem Verhalten spiegelt sich eine bestimmte Strukturform wieder, wie wir später in Zusammenhang mit der Ringverteilung sehen werden (siehe Kapitel 3.9).

## 3.7 Koordinationszahlverteilungen

Zur weiteren Untersuchung der lokalen Struktur sollen nun die Verteilungen der Koordinationszahlen  $P_{\alpha\beta}$  als Funktion der Temperatur bestimmt werden. Dazu definiert man mit Hilfe der partiellen Paarkorrelationsfunktionen zwei Teilchen als nächste Nachbarn,

wenn sie einander näher als das erste Minimum  $r_{min}$  der entsprechenden Korrelationsfunktion sind. Da die Lage der Minima praktisch unabhängig von der Systemgröße und der Temperatur ist, wurden im folgenden generell als Werte für  $r_{min}$  3.63 Å, 2.32 Å und 3.24 Å für Si-Si-, Si-O- bzw. O-O- Nachbarn angenommen. Diese sind vergleichbar mit den entsprechenden Bulkwerten [15]. Zur Berechnung von  $P_{\alpha\beta}$  zählt man dann ausgehend von allen Teilchen der Sorte  $\alpha$  die Zahl der nächsten Nachbarn der Sorte  $\beta$  und bestimmt so die entsprechende Koordinationszahl.

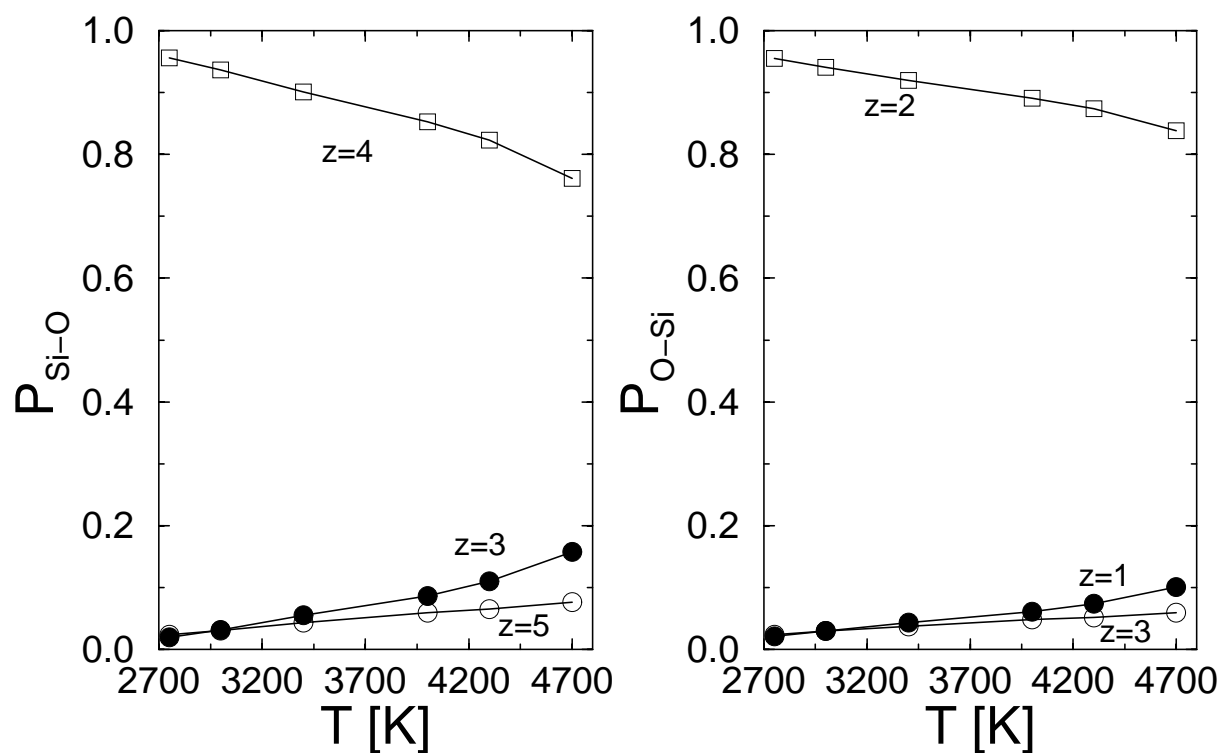


Abbildung 3.19: Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten  $P_{\text{Si-O}}$  und  $P_{\text{O-Si}}$  für das System aus 432 Atomen.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Koordinationszahl in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen die Abbildungen 3.19 und 3.20 für das kleinste System. Alle anderen Systeme verhalten sich qualitativ gleich. Bei 2750K liegt ein nahezu ideales ungeordnetes Tetraedernetzwerk vor. Etwa 95,6% der Siliziumatome sind tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben und 95,5% der Sauerstoffatome dienen, gebunden an zwei Siliziumatome, als Brückensauerstoffe zwischen zwei Tetraedern. Der Anteil der im Hinblick auf die jeweils andere Atomsorte nicht ideal koordinierten Atome liegt also unter 5%. Wie zu erwarten war, nimmt ihr Anteil zwar mit steigender Tempe-

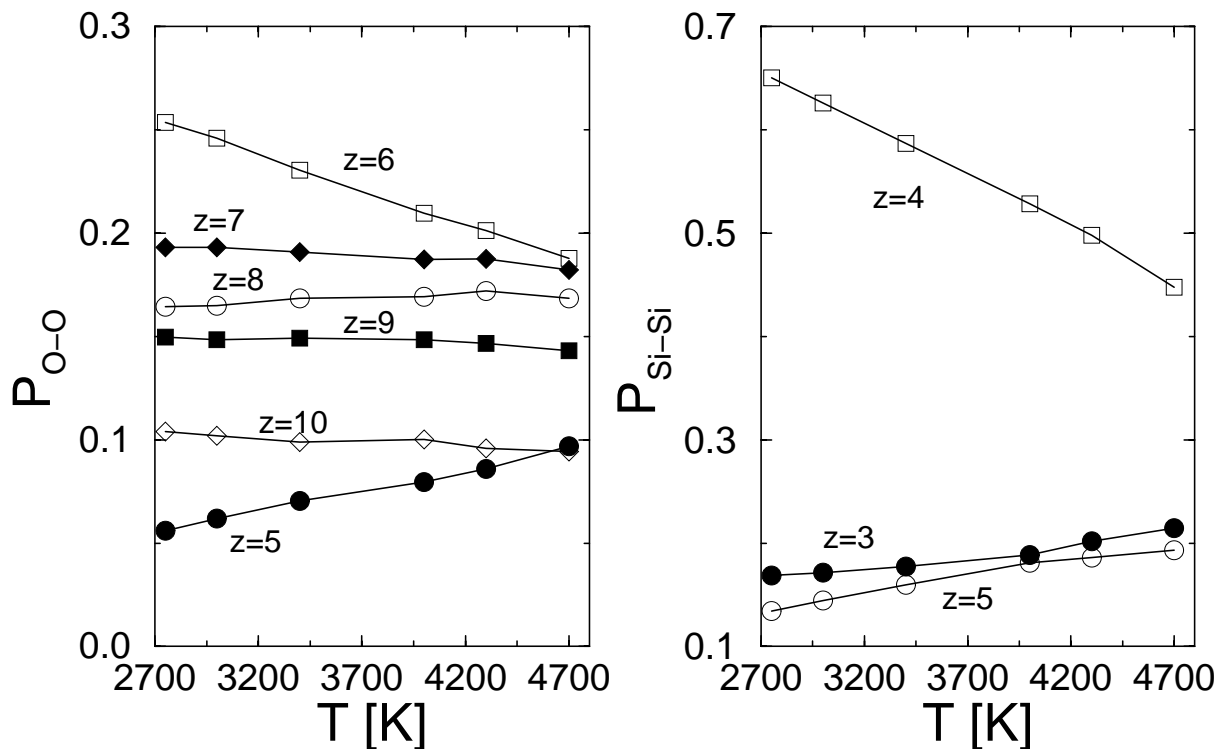


Abbildung 3.20: Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten  $P_{O-O}$  und  $P_{Si-Si}$  für das System aus 432 Atomen.

ratur zu, beträgt aber auch bei der höchsten Temperatur von 4700K nur rund 17%. Dies bestätigt das Vorliegen einer schon sehr ausgeprägten Struktur selbst bei dieser hohen Temperatur.

Die im System vorliegende Unordnung spiegelt sich am prägnantesten in den Wahrscheinlichkeiten  $P_{O-O}$  wieder, wo eine starke Variation der Koordinationszahlen zwischen  $z=5$  und  $z=10$  vorliegt.

Es gilt insgesamt, daß für die größeren Systeme der Anteil an ideal koordinierten Atomen noch höher ist. Abbildung 3.21 zeigt dies exemplarisch für  $P_{Si-O}$  und die verschiedenen Systeme. Man erkennt deutlich, daß die Wahrscheinlichkeit für Silizium ideal mit vier Sauerstoffatomen koordiniert zu sein für das größte System bei allen Temperaturen größer als für das mittlere bzw. kleinste ist.

Um auch hier den Einfluß der Oberfläche zu untersuchen, wurde die Koordinationszahlverteilung für das größte System in Abhängigkeit von der Schale bestimmt. Es zeigt sich, daß in der äußeren dritten Schale bei allen Temperaturen mehr Defekte als im Inneren vorliegen. Abbildung 3.22 greift beispielhaft  $P_{Si-O}$  und  $P_{O-Si}$  bei 3000K für die

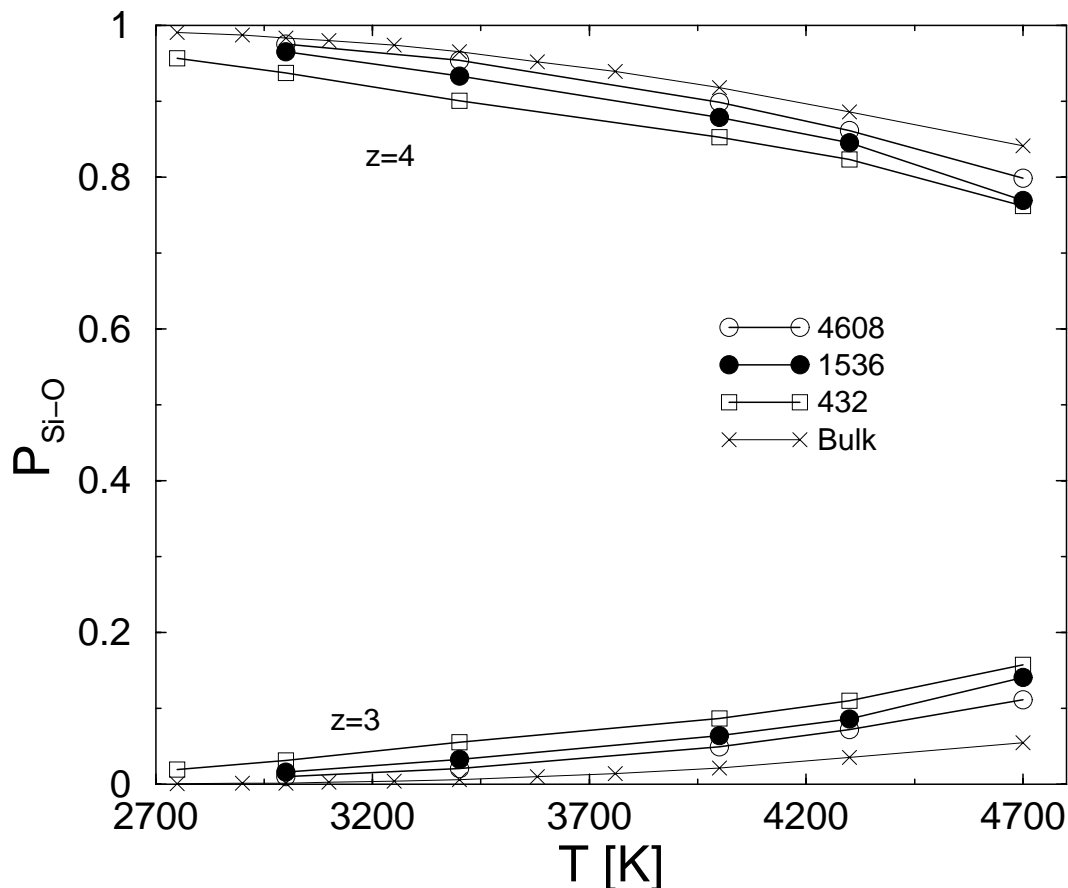


Abbildung 3.21: Vergleich der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten  $P_{\text{Si-O}}$  der verschiedenen Systeme. Zusätzlich sind auch die Bulkwerte dargestellt [15].

verschiedenen Schalen im Vergleich zum Bulk [15] heraus. Die Bulkwerte stimmen in beiden Fällen mit den Werten der innersten Schale exakt überein. Es ist klar erkennbar, daß in Schale 3 mehr Defekte in Form von dreifach koordiniertem Silizium bzw. einfach koordiniertem Sauerstoff vorliegen als in der innersten Schale. Insgesamt ist das Netzwerk in der äußeren Schale also weniger ideal ausgeprägt als im Inneren. Beachtenswert ist dabei, daß fünffach koordiniertes Silizium und dreifach koordinierter Sauerstoff im Inneren genauso oft auftreten wie außen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Simulationen von Oberflächen mit einem modifizierten Born-Mayer-Huggins Potential überein [27].

Da bestimmte Defekte, wie eben gesehen, außen vermehrt auftreten, andere aber nicht, ist es interessant zu sehen, inwieweit die Koordinationszahl eines Siliziumatoms von der Koordinationszahl der Sauerstoffatome abhängt, an die es gebunden ist. So kann festgestellt werden, ob das Auftreten eines Defekts bei Silizium in irgendeiner Weise mit dem Vorkommen von defekt koordiniertem Sauerstoff korreliert ist. Dazu wurden zuerst die Koordinationszahlen der Sauerstoffatome bestimmt, und dann für alle einfach, zweifach

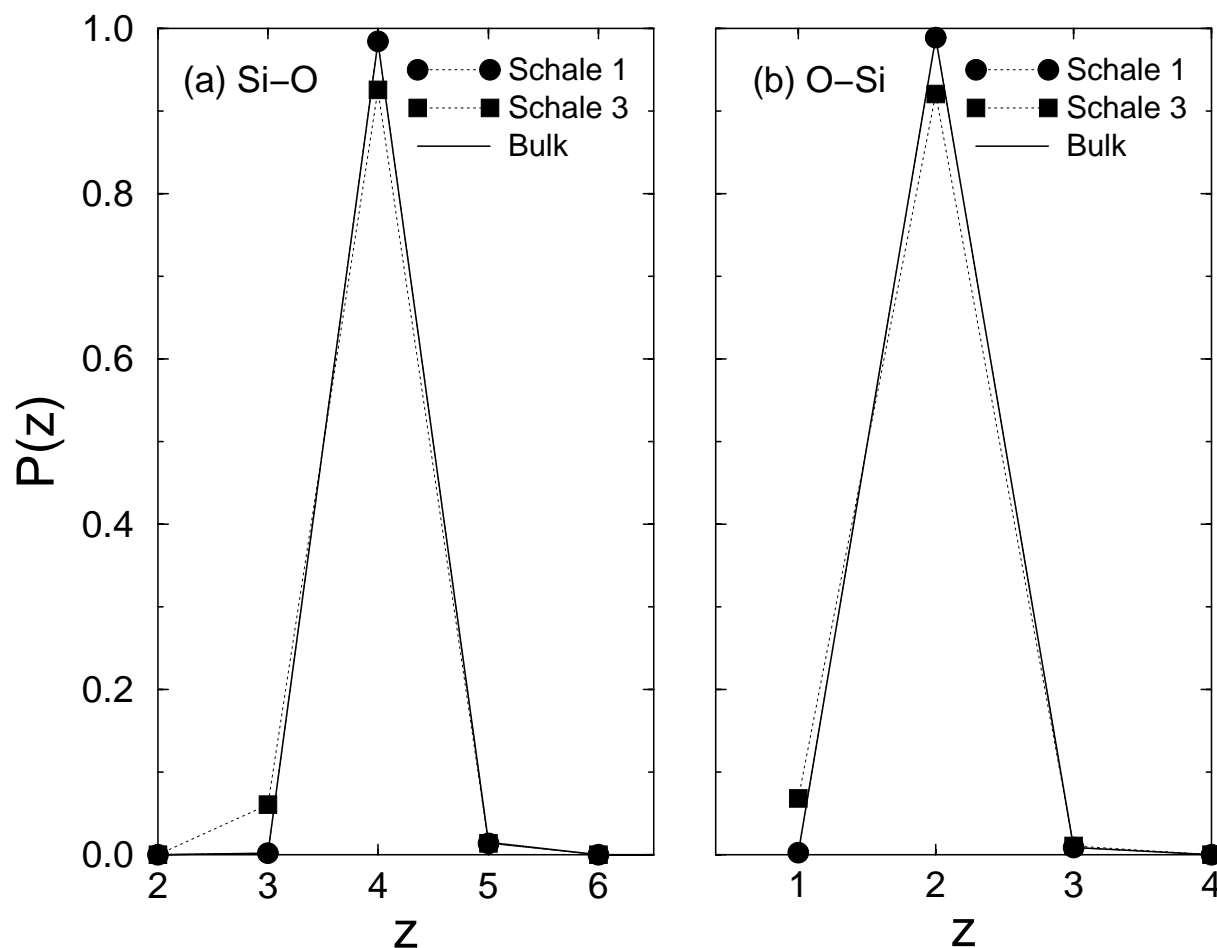


Abbildung 3.22: Vergleich der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten (a)  $P_{\text{Si-O}}$  bzw. (b)  $P_{\text{O-Si}}$  der verschiedenen Schalen für das System aus 4608 Atomen bei 3000K. Zum Vergleich sind jeweils die Bulkwerte [15] eingezeichnet.

bzw. dreifach koordinierten Sauerstoffe die Koordinationszahlen der je an sie gebundenen Siliziumatome aufgenommen. Abbildung 3.23 zeigt die so für die Siliziumatome ermittelten Koordinationszahlen. Dargestellt ist dort auch die umgekehrte Abhängigkeit, d.h. Wahrscheinlichkeit für die Koordinationszahl eines Sauerstoffatoms in Abhängigkeit von der Koordinationszahl der Siliziumatome, an die es gebunden ist. Man erkennt deutlich, daß eine Koordinationszahl für Silizium von drei einhergeht mit der Koordinationszahl eins eines an dieses Atome gebundenen Sauerstoffatoms. Die umgekehrte Aussage gilt sinngemäß. Dagegen tritt eine Koordinationszahl von fünf für Silizium fast ausschließlich nur dann auf, wenn ein an dieses Atom gebundenes Sauerstoffatom dreifach koordiniert ist. Auch hier gilt ebenso der Umkehrschluß. Somit wird obiges Bild des Auftretens von Defekten in den verschiedenen Schalen noch etwas klarer. Offensichtlich bedingt das Auftreten der einen Sorte von Defekt bei Silizium gleichzeitig auch das Auftreten eines be-

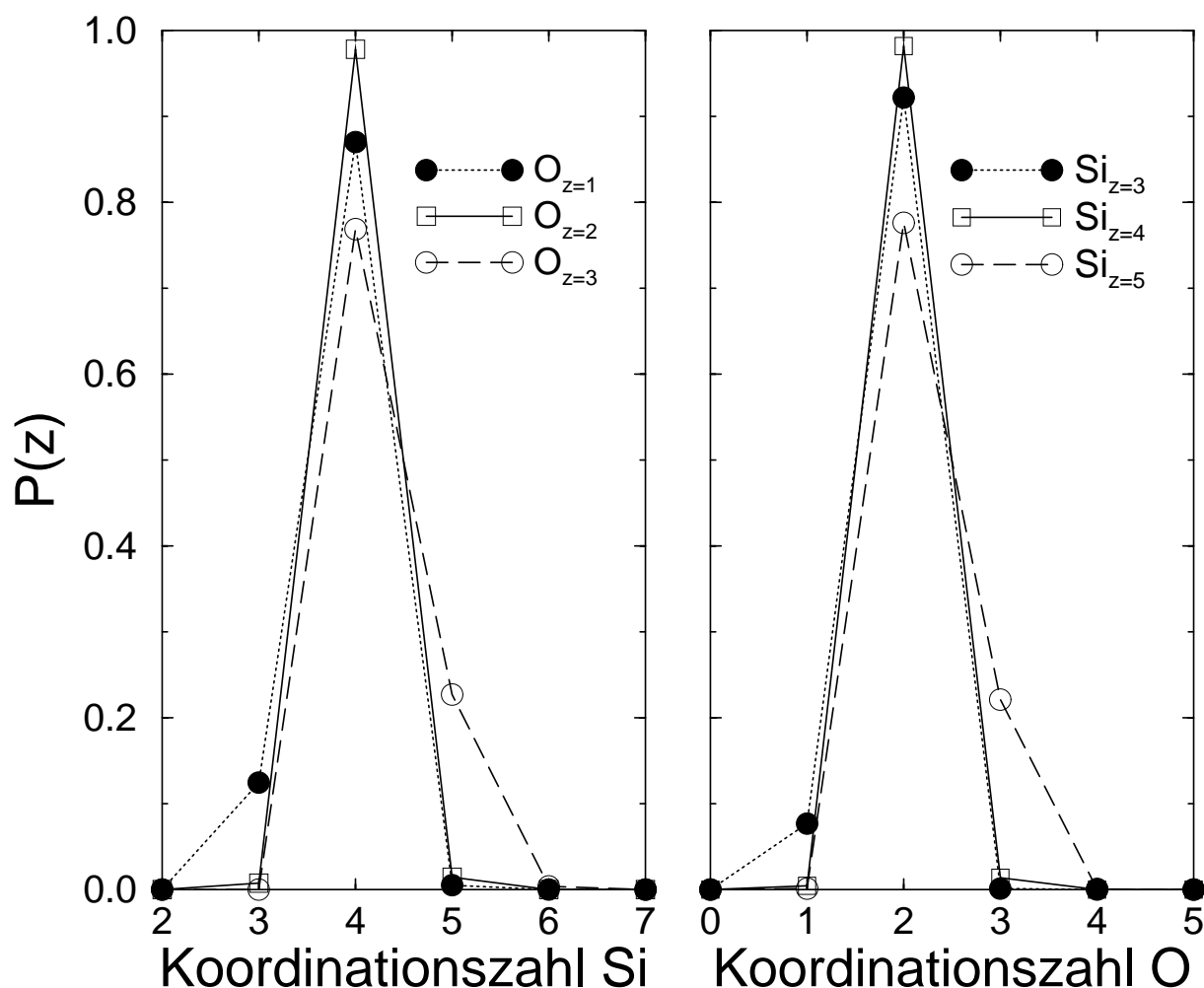


Abbildung 3.23: Koordinationszahlwahrscheinlichkeit für Silizium und für Sauerstoff in Abhängigkeit von der Koordinationszahl der jeweils anderen Atomsorte, an die das Atom gebunden ist für das System aus 4608 Atomen bei 3000K.

stimmten Defekts bei Sauerstoff (und umgekehrt). Die höhere Konzentration von dreifach koordiniertem Silizium an der Oberfläche impliziert also automatisch eine höhere Konzentration von einfach koordiniertem Sauerstoff. Genauso kann man von der im Inneren und außen gleichen Konzentration von fünffach koordiniertem Silizium direkt auf ein analoges Verhalten des dreifach koordinierten Sauerstoffs schließen.

Um ein Gefühl für den Einfluß der Koordinationszahl auf die Bindungen unserer Tropfen zu bekommen, wurde die Verteilung der Bondlängen in Abhängigkeit von den Koordinationszahlen der jeweiligen Atome aufgenommen. Abbildung 3.24 zeigt die so ermittelten Kurven für das größte System bei 3000K. Prinzipiell ist wie erwartet für die sich gegenseitig bedingenden Defekte das gleiche Verhalten zu beobachten, so daß hier nur die



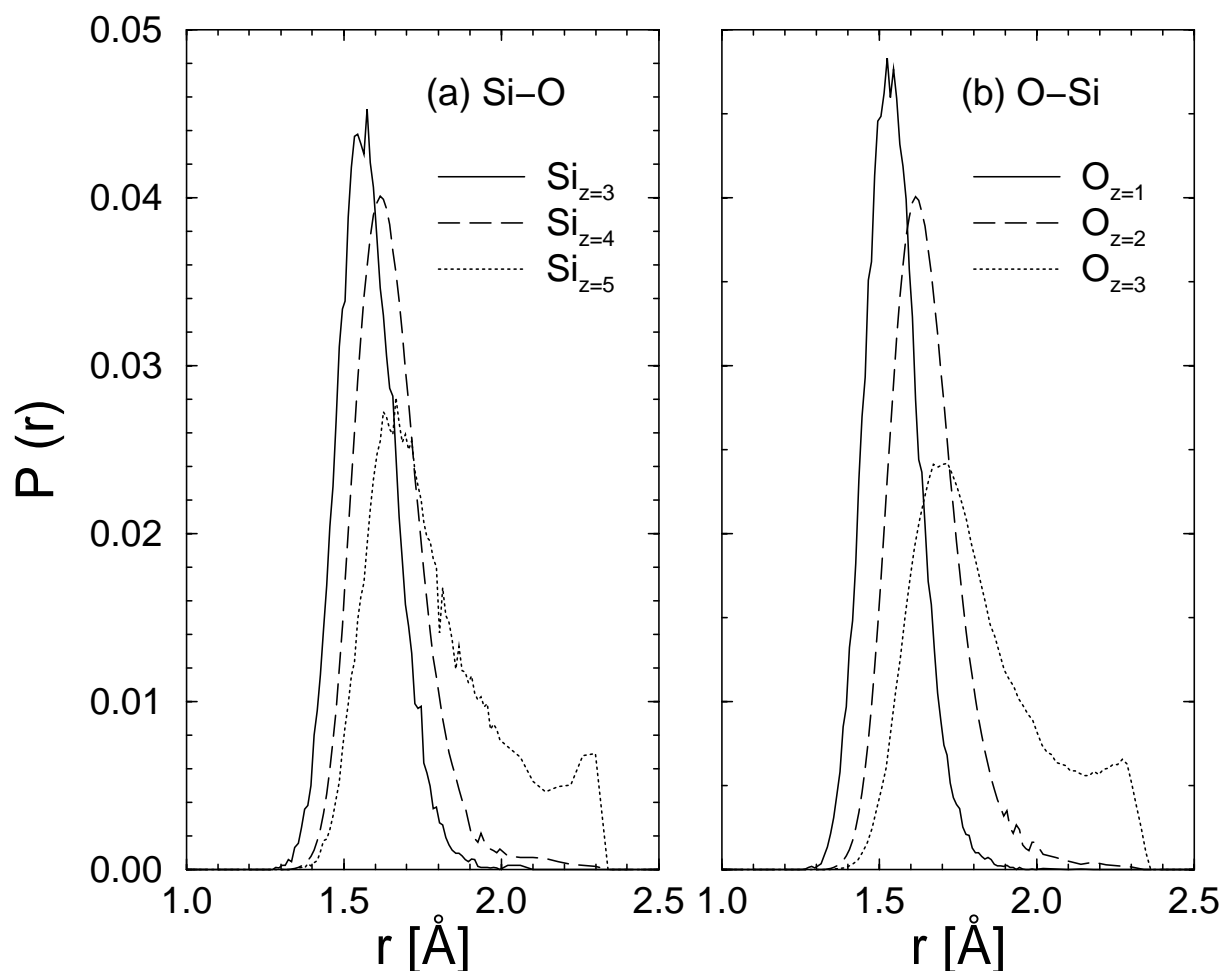


Abbildung 3.24: Verteilung der Bindungslängen in Abhängigkeit von der Koordinationszahl für (a) Si-O und (b) O-Si für das System aus 4608 Atomen bei 3000K.

Abhängigkeit der Bindungslänge von der Koordinationszahl des Siliziumatoms betrachtet werden soll. Für ideal vierfach koordiniertes Silizium erhält man eine Bindungslänge von  $1.62 \text{ \AA}$ . Im Vergleich dazu erscheint der Wert für dreifach koordiniertes Silizium von  $1.55 \text{ \AA}$  hin zu kleineren Längen verschoben. Dies wurde auch schon bei früheren Simulationen beobachtet [27]. Bei fünffach koordiniertem Silizium liegt der Hauptpeak bei  $1.69 \text{ \AA}$ . Zusätzlich liegt noch ein beträchtliches Gewicht bei größeren Längen. Wie zu erwarten war, nimmt also die Bondlänge mit steigender Koordinationszahl zu. Bei der energetisch sehr ungünstigen Koordinationszahl fünf sind fast die Hälfte aller Sauerstoffatome mehr als  $2 \text{ \AA}$  weit von dem jeweiligen Siliziumatom entfernt, so daß sie sehr leicht abgespalten werden können. Dies ist konsistent mit dem Bild eines fünffach koordinierten Siliziumatoms als Übergangszustand bei der Diffusion [20]. Betrachtet man die Verteilung der Bindungslängen in Abhängigkeit von der Koordinationszahl schalenweise, d.h. in Abhängigkeit von der Lage der Atome innerhalb des Systems, so stellt man für die meisten

Größen keine nennenswerte Abweichung des Verlaufs für die innere bzw. die äußere Schale fest. Lediglich für einfach koordinierten Sauerstoff (bzw. dreifach koordiniertes Silizium) ist ein Effekt zu beobachten. Die Verteilung der Bindungslängen des einfach koordinierten Sauerstoffs im Inneren des Systems im Vergleich zur Oberfläche ist in Abbildung 3.25 wiederum für das größte System bei 3000K dargestellt. Man erkennt deutlich eine Ver-

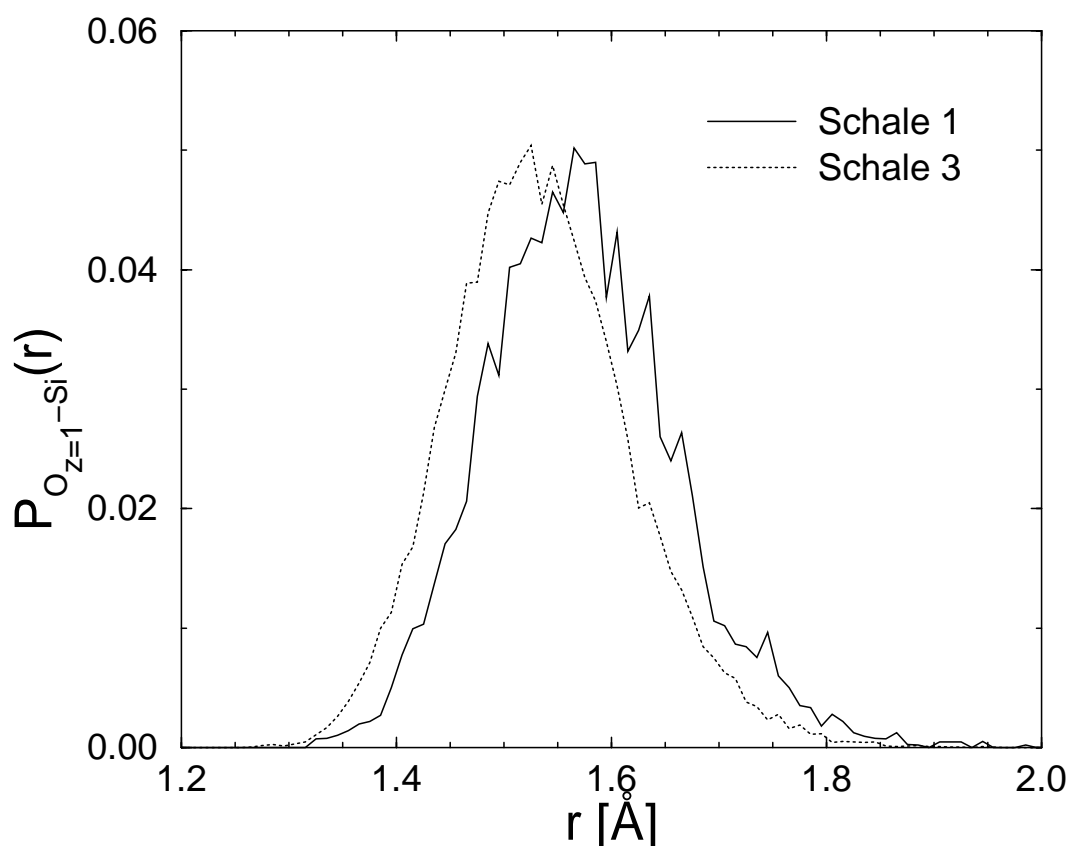
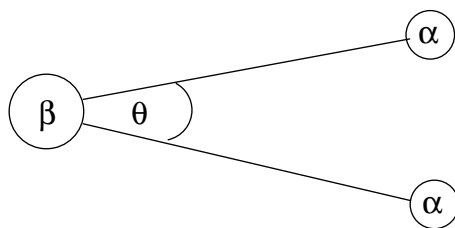


Abbildung 3.25: Bindungslängen des einfach koordinierten Sauerstoffs für das System aus 4608 Atomen bei 3000K und Schale 1 sowie Schale 3.

schiebung der Bindungslängen hin zu kleineren Abständen in der äußeren Schale. Das Maximum des Peaks nimmt von 1.57 Å (im Inneren) auf 1.53 Å in der äußeren Schale ab. Auch Levine und Garofalini haben dieses Verhalten beobachtet [26].

### 3.8 Bond-Bond-Winkelverteilung

Eine weitere Größe, mit deren Hilfe sich Aussagen über die Struktur der Systeme treffen lassen, ist die Bond-Bond-Winkelverteilung. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit  $P_{\alpha\beta\alpha}$  für die Größe eines Winkels  $\theta$  zwischen zwei Bindungen eines Atoms  $\beta$  mit zwei Atomen

Abbildung 3.26: Definition des Bond-Bond-Winkels  $\theta$ .

der Sorte  $\alpha$  aufgenommen (siehe Abbildung 3.26). Wiederum wird eine Bindung mit Hilfe der entsprechenden partiellen Paarkorrelationsfunktion definiert. Beschrieben werden sollen hier zunächst die Abhängigkeiten der Bond-Bond-Winkelverteilungen  $P_{\alpha\beta\alpha}(\theta)$  von der Temperatur jeweils für die innere bzw. äußere Schale des größten Systems. Soweit möglich werden Erklärungen für das Auftreten bestimmter Winkel gegeben. Es zeigt sich jedoch, daß zum Verständnis mancher Einzelheiten noch zusätzliche Strukturelemente, insbesondere die Ringverteilung, zu Rate gezogen werden müssen. Die Analyse der Bond-Bond-Winkelverteilung wird dort an entsprechender Stelle fortgesetzt.

Zuerst wollen wir die Bond-Bond-Winkelverteilung für  $P_{\text{OSiO}}(\theta)$  betrachten. Folgende Abbildung veranschaulicht die Definition von  $\theta$ :

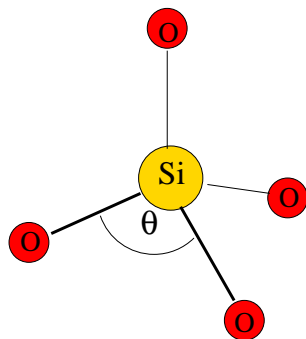


Abbildung 3.27: Definition des für  $P_{\text{OSiO}}(\theta)$  relevanten Winkels  $\theta$ . Da sich die Sauerstoffatome annähernd tetraederförmig um das zentrale Siliziumatom anordnen, mißt man einen Winkel von rund  $107,8^\circ$ .

Aufgrund vorheriger Simulationen im Bulk und des Vorliegens von fast ausschließlich vierfach koordiniertem Silizium, vermuten wir auch bei unserem System ein Netzwerk von  $\text{SiO}_4$  Tetraedern. Dies würde einen Winkel von  $109,47^\circ$  implizieren, wie er auch schon in Experimenten und tendenziell in Bulksimulationen gefunden wurde [62, 63, 64, 14]. Abbildung 3.28 zeigt  $P_{\text{OSiO}}$  für das größte System bei verschiedenen Temperaturen und Schale 1 bzw. Schale 3. Tatsächlich zeigt sich ein Hauptpeak nahe des Winkels, den man bei einer tetraederförmigen Anordnung der Sauerstoffatome um das Siliziumatom erwartet.

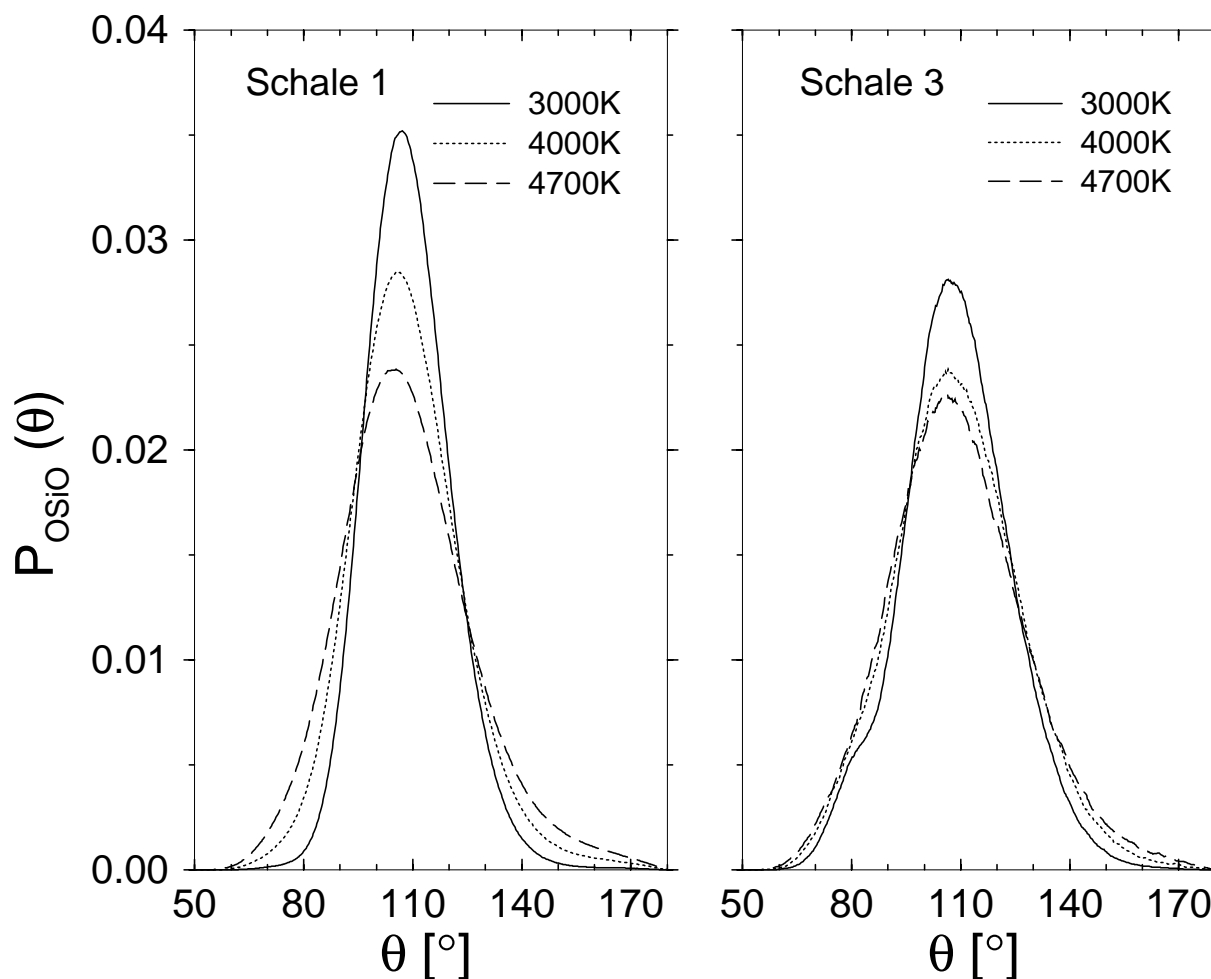


Abbildung 3.28: Bond-Bond Winkelverteilung  $P_{\text{Osio}}$  für die innere und äußere Schale des Systems aus 4608 Atomen bei verschiedenen Temperaturen. Außen ist für tiefe Temperaturen die Ausbildung einer Schulter bei  $82^\circ$  zu beobachten.

Das oben entworfene Bild unseres Systems als Netzwerk aus miteinander verbundenen Tetraedern scheint also gültig zu sein. Die Lage des Peaks für das Innere des Systems verschiebt sich für tiefere Temperaturen leicht hin zu größeren Winkeln (von  $105^\circ$  bei 4700K zu  $107,8^\circ$  bei 3000K) und die Form wird schmaler und höher. Je niedriger die Temperatur ist, desto näher liegt also unser Wert an dem experimentell gemessenen von  $109,5^\circ$  [62, 63, 64]. Offensichtlich entspricht die Anordnung der Atome mit sinkender Temperatur immer mehr idealen Tetraedern. Für Schale 3 bleibt die Lage dieses Hauptpeaks annähernd konstant. Sie verschiebt sich nur leicht von  $107^\circ$  bei 4700K auf  $107,7^\circ$  bei 3000K. Der Wert, den man für 3000K für die Oberfläche erhält, entspricht also weitgehend dem für die erste Schale. Offensichtlich wird für die vier ein Siliziumatom umgebenden Sauerstoffe unabhängig von der Lage der Atome im System immer die gleiche Konfigu-

ration bevorzugt. Dabei wird auch außen der Hauptpeak bei abnehmender Temperatur schmaler und höher. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß die Atome außen aufgrund der Oberfläche auch bei höheren Temperaturen relativ ungestört die bevorzugte Tetraedergeometrie einnehmen können, da sie von weniger Nachbaratomen gehindert werden. Insgesamt erscheint der Peak etwas breiter als im Inneren des Systems und für die tiefste Temperatur findet man die Ausbildung einer Schulter bei  $82^\circ$ , die innen im System nicht auftritt.

Als nächster Winkel  $\theta$  soll nun der zwischen einem Silizium- einem Sauerstoff- und wieder einem Siliziumatom betrachtet werden. Abbildung 3.29 zeigt die Definition von  $\theta$ .

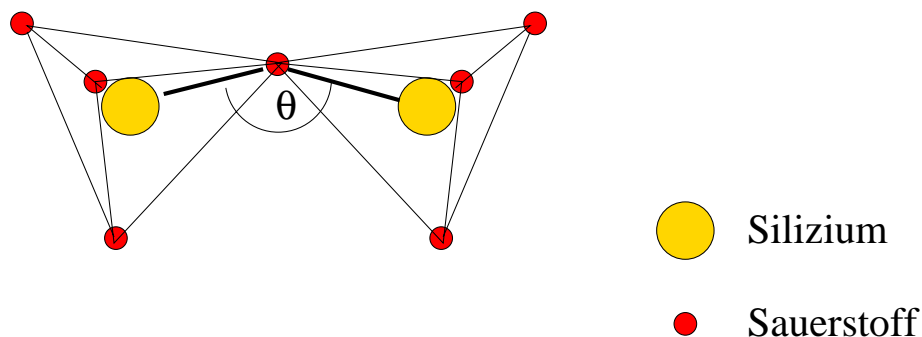


Abbildung 3.29: Definition des für  $P_{\text{SiOSi}}(\theta)$  relevanten Winkels  $\theta$ . Er tritt, wie dargestellt, zwischen zwei eckteilenden Tetraedern auf.

Abbildung 3.30 zeigt  $P_{\text{SiOSi}}$  für das größte System bei verschiedenen Temperaturen und Schale 1 bzw. Schale 3. Für diesen Winkel erhält man experimentell Werte zwischen  $142^\circ$  und  $153^\circ$  [62, 63, 64, 65]. Bei Bulksimulationen wurde ein Wert von  $142,15^\circ$  bei einer Temperatur von 0K gemessen [14, 66]. Auch unser System zeigt in dem entsprechenden Winkelbereich einen ausgeprägten Peak, dessen Lage sehr gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Er verschiebt sich im Inneren von  $142^\circ$  bei 4700K nach  $149^\circ$  bei 3000K. Dabei wird der Peak immer höher und schmaler, je niedriger die Temperatur wird. Dies bedeutet in unserem Bild, daß sich der Winkel zwischen zwei eckteilenden Tetraedern mit sinkender Temperatur immer mehr öffnet. Ein Seitenpeak, der bei hohen Temperaturen bei ungefähr  $94^\circ$  feststellbar ist, verschwindet im Inneren mit abnehmender Temperatur. Im Gegensatz dazu zeigt sich an der Oberfläche ein etwas anderes Verhalten. Die Lage des Hauptpeaks bei  $135^\circ$  bleibt für alle Temperaturen annähernd unverändert, er wird aber auch schmaler und höher. Wie auch schon bei  $P_{\text{OSiO}}$  scheint es also an der Oberfläche sehr viel leichter zu sein, auch für höhere Temperaturen eine idealere Struktur zu verwirklichen, so daß die Temperaturabhängigkeit dieser Größen in dem betrachteten Bereich fast vernachlässigbar erscheint. Dagegen stören bei hohen Temperaturen im

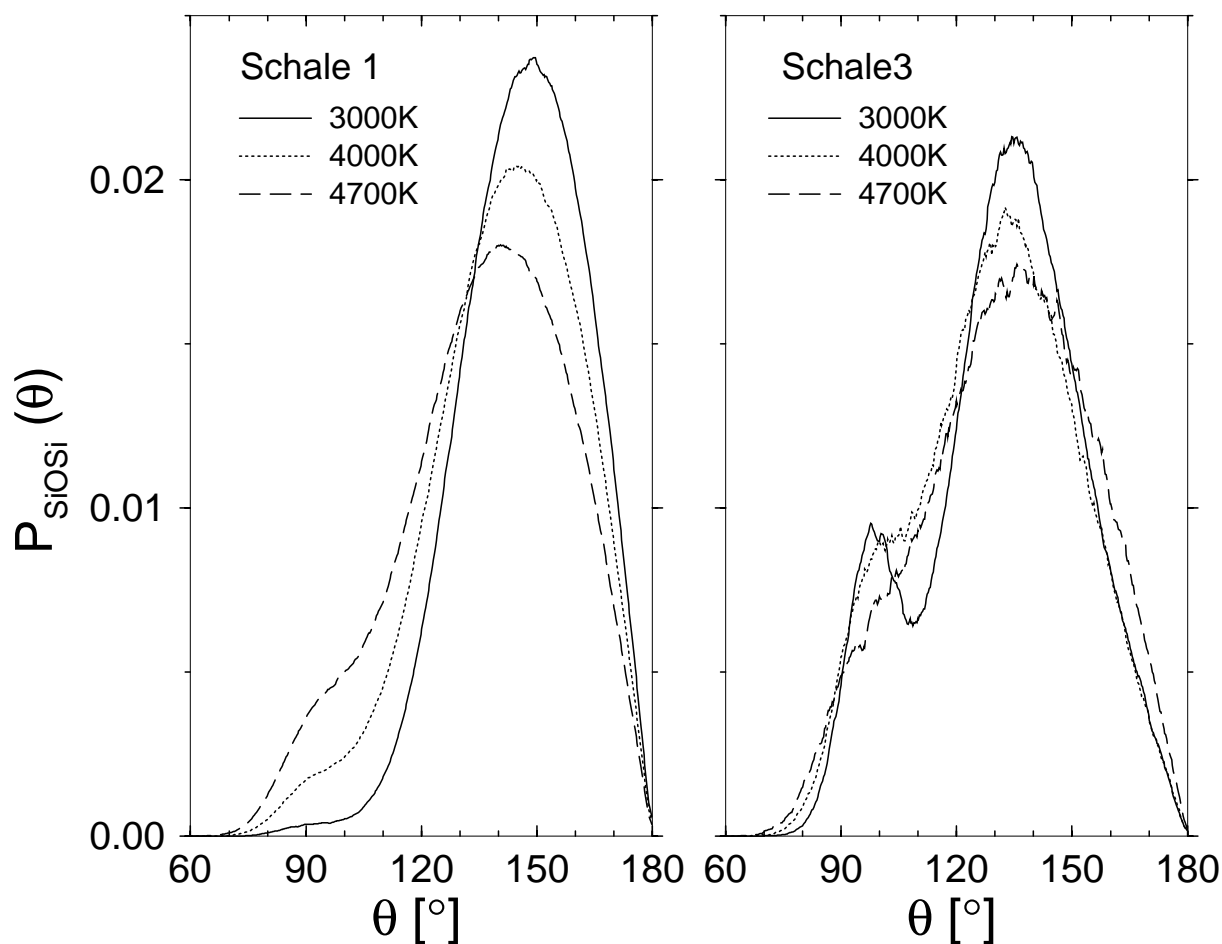


Abbildung 3.30: Bondwinkelverteilung  $P_{\text{SiO}_i\text{Si}}$  für das System aus 4608 Atomen bei verschiedenen Temperaturen und Schale 1 bzw. Schale 3.

Inneren mehr Atome die Ausbildung dieser Struktur, so daß man hier sehr wohl eine Abhängigkeit von der Temperatur feststellen kann. Vergleicht man die Werte, die man für Oberfläche und Systeminneres für beide Hauptpeaks erhält, so stellt man hier (im Gegensatz zum Verhalten bei  $P_{\text{O}_i\text{SiO}}$ ) eine Abweichung fest. Offenbar bevorzugt das System an der Oberfläche kleinere Winkel zwischen den Tetraedern, die somit etwas dichter gepackt erscheinen, während die Struktur der Tetraeder selbst gleich bleibt. Der merklich kleinere Winkel an der Oberfläche spiegelt sich auch in unseren Dichteprofilen wieder, wo wir eine deutliche Erhöhung der Dichte hin zum Rand festgestellt haben. Für tiefe Temperaturen bildet sich in Schale 3 ein Seitenpeak bei  $98^\circ$  aus. Dieser hat, wie wir später sehen werden, einen gänzlich anderen Ursprung als der für hohe Temperaturen auftretende Peak im Inneren bei  $94^\circ$ , der für tiefe Temperaturen verschwindet.

Nach der Betrachtung der Winkel von Bindungen zwischen unterschiedlichen Teil-

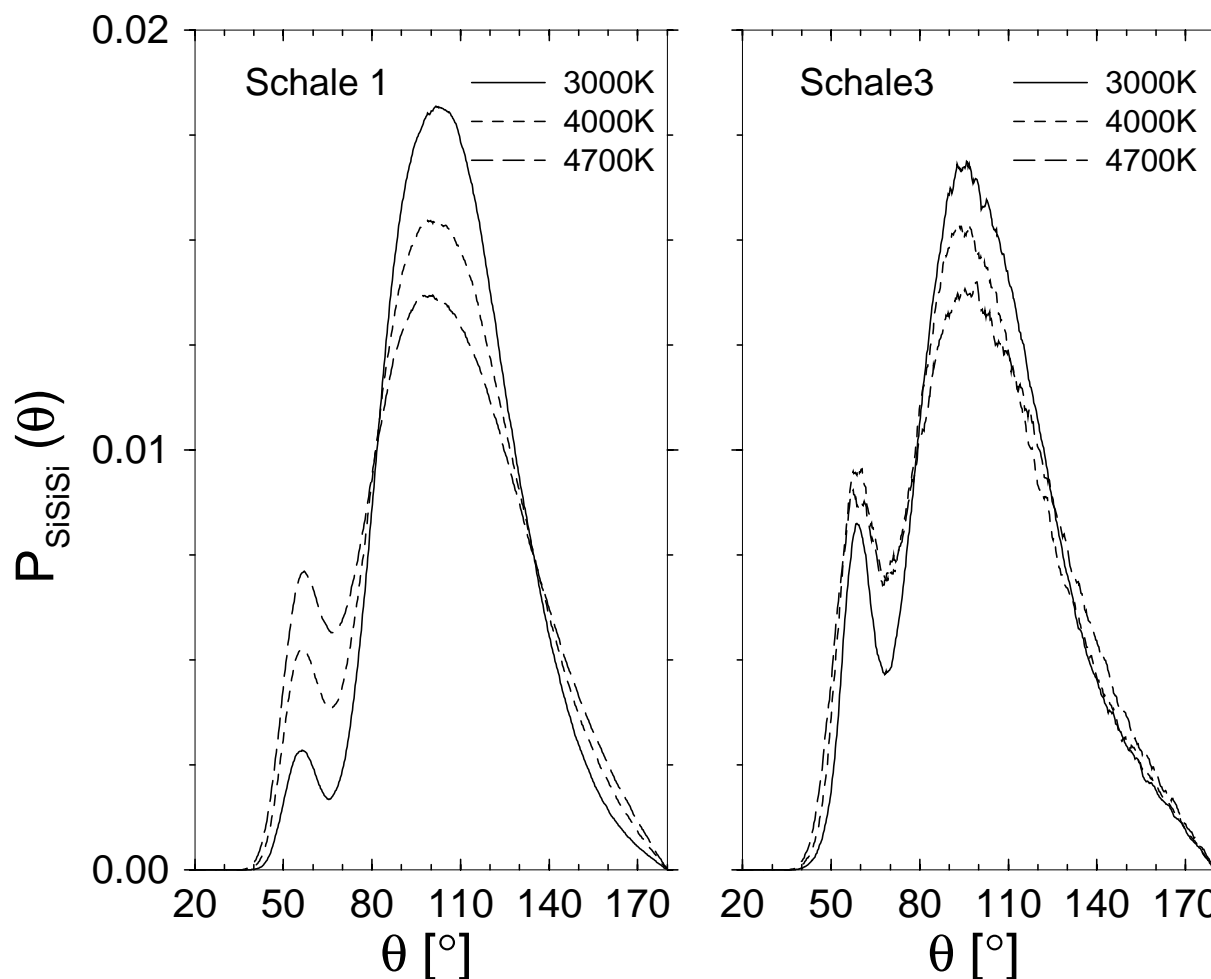


Abbildung 3.31: Bondwinkelverteilung  $P_{\text{SiSiSi}}$  für das System aus 4608 Atomen bei verschiedenen Temperaturen und Schale 1 bzw. Schale 3.

chensorten, sollen jetzt die Winkel zwischen den Bindungen, die zwischen gleichartigen Atomen bestehen, betrachtet werden. Zunächst wollen wir  $P_{\text{SiSiSi}}$  betrachten. Der entsprechende Winkel gibt Auskunft über die Anordnung von drei, je zu einem Siliziumatom gehörenden Tetraedern. Abbildung 3.31 zeigt  $P_{\text{SiSiSi}}$  für das größte System bei verschiedenen Temperaturen und Schale 1 bzw. Schale 3. Im Inneren verschiebt sich der Hauptpeak bei abnehmender Temperatur hin zu größeren Winkeln (von  $100,7^\circ$  bei 4700K zu  $103^\circ$  bei 3000K) und er wird etwas schmaler sowie sehr viel höher. Ein bei kleineren Winkeln auftretender Seitenpeak verschiebt sich im Gegensatz dazu bei sinkender Temperatur hin zu kleineren Winkeln (von  $57^\circ$  bei 4700K zu  $56,5^\circ$  bei 3000K). Dabei wird seine Höhe immer kleiner, je niedriger die Temperatur wird. In der dritten Schale bleibt wie auch schon bei den beiden vorangegangene Verteilungen die Lage des Hauptpeaks weitgehend konstant bei  $95^\circ$ . Dabei wird der Peak etwas höher und schmaler. Ein sich bei  $58,5^\circ$  zeigender

Seitenpeak ist im Vergleich zu Schale 1 ausgeprägter und nimmt nur gering ab.

Zuletzt soll nun noch der Winkel betrachtet werden, der sich zwischen drei Sauerstoffatomen ergibt. Diese können entweder dem gleichen oder zwei eckteilenden Tetraedern angehören. Abbildung 3.32 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Man erwartet für den

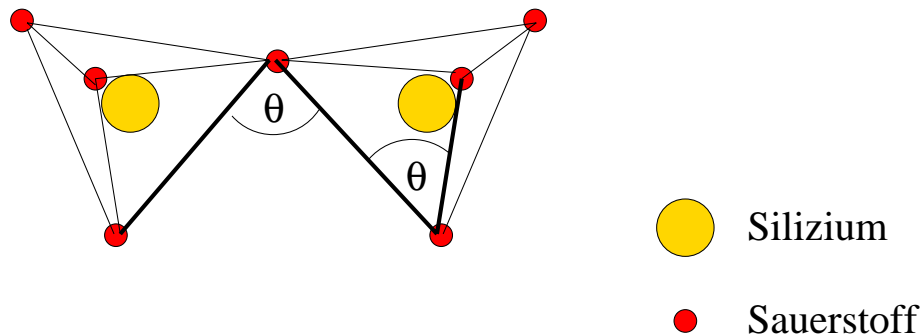


Abbildung 3.32: Mögliche Lage des für  $P_{\text{OOO}}(\theta)$  relevanten Winkels  $\theta$ . Er tritt, wie dargestellt, entweder zwischen zwei eckteilenden Tetraedern auf oder zwischen den Sauerstoffatomen des gleichen Tetraeders.

Fall, daß die Sauerstoffe alle dem gleichen Tetraeder angehören, einen Winkel von rund  $60^\circ$ . Dies würde dem Winkel entsprechen, der in einem gleichseitigen Dreieck auftritt. Abbildung 3.33 zeigt  $P_{\text{OOO}}$  für das größte System bei verschiedenen Temperaturen und Schale 1 bzw. Schale 3. Im Inneren des Systems erkennt man klar zwei Peaks. Der erste Peak verschiebt sich mit abnehmender Temperatur leicht nach rechts von  $57^\circ$  bei 4700K zu  $58^\circ$  bei 3000K. Dies entspricht dem von uns erwarteten Wert von ungefähr  $60^\circ$ . Die Fläche eines  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders läßt sich offensichtlich recht gut als gleichseitiges Dreieck beschreiben. Diese Vorstellung besitzt umso mehr Gültigkeit, je tiefer die Temperatur wird, da der Peak entsprechend höher und schmaler wird. Simulationen im Bulk haben ein entsprechendes Verhalten gefunden [14]. Der zweite Peak ist gegenüber dem ersten sehr breit und wird durch Sauerstoffatome hervorgerufen, die eckteilenden Tetraedern angehören. Sein Maximum bleibt unabhängig von der Temperatur bei  $109.5^\circ$ . Bei tiefen Temperaturen bildet sich eine Schulter bei  $140^\circ$  aus. Dieses Verhalten deutet auf eine Öffnung des Winkels zwischen den Tetraedern hin, in Übereinstimmung mit dem Verhalten, daß wir oben für  $P_{\text{SiOSi}}$  gefunden haben. Auch diese Tendenz haben die für den Bulk durchgeführten Simulationen gezeigt. An der Oberfläche zeigt der erste Peak eine leichte Verschiebung für tiefere Temperaturen (von  $56,7^\circ$  bei 4700K zu  $57,2^\circ$  bei 3000K). Den Winkel, den man hier für die Sauerstoffe in einem Tetraeder findet, ist etwas kleiner, als im Inneren. Die Tetraederflächen erscheinen also an der Oberfläche leicht deformiert. Der zweite Peak, der genau wie in Schale 1 sehr breit ist, verschiebt sich von  $110,5^\circ$  bei 4700K



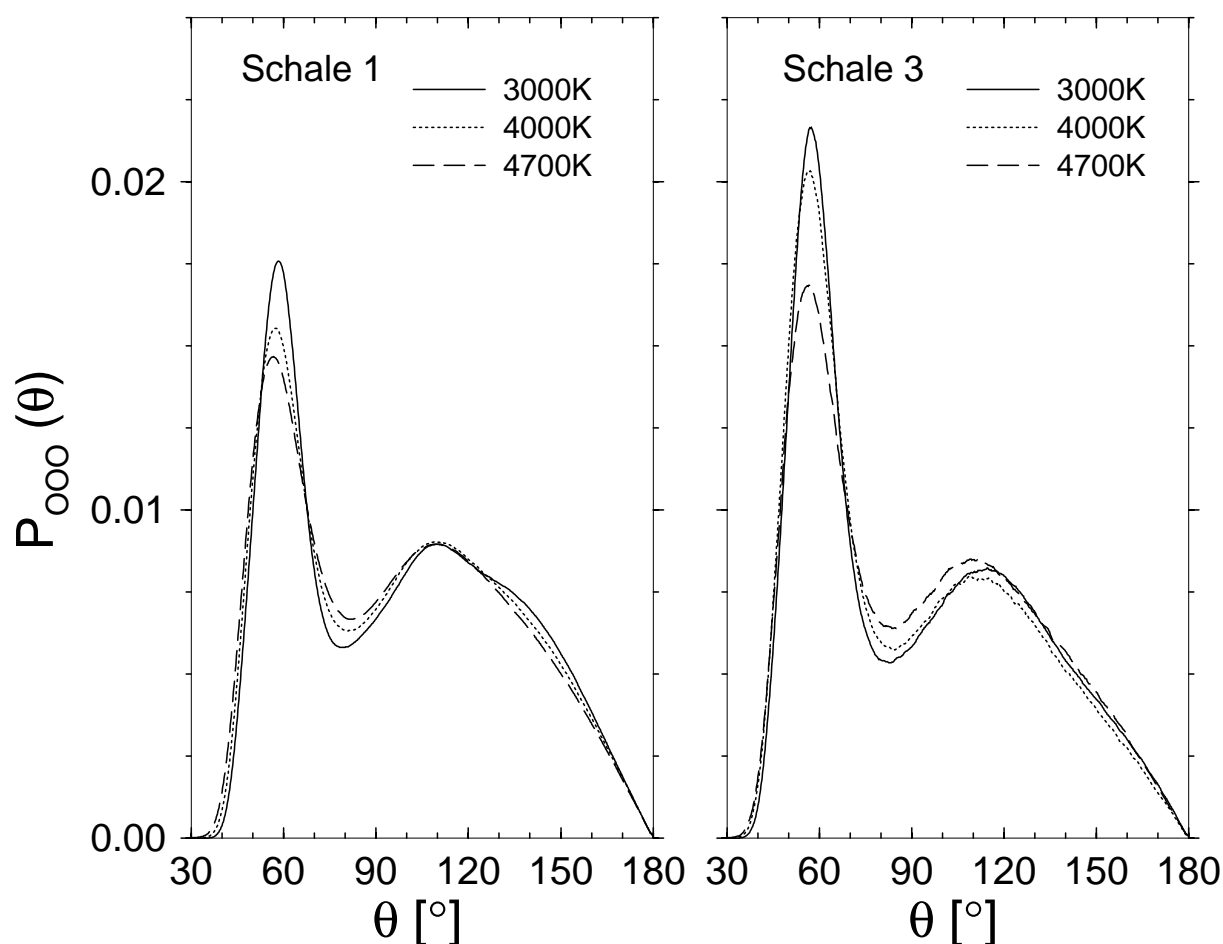


Abbildung 3.33: Bondwinkelverteilung  $P_{OOO}$  für das System aus 4608 Atomen bei verschiedenen Temperaturen und Schale 1 bzw. Schale 3.

zu  $114,6^\circ$  bei 3000K. Hier bildet sich (im Gegensatz zu dem für Schale 1 beobachteten Verhalten) keine Schulter aus, bzw. sie ist durch die Verschiebung des gesamten Peaks nach rechts nicht zu erkennen.

Nun stellt sich die Frage, inwieweit obige Ergebnisse für die Bond-Bond-Winkelverteilungen von der konkreten Geometrie des Systems abhängen. Um dies zu klären, wurde von uns das Verhalten der Verteilungen für die innere und äußere Schale der Systeme für alle Systemgrößen (und damit verschiedene Geometrien) verglichen. Abbildung 3.34 zeigt dazu beispielhaft die Bond-Bond-Winkelverteilungen für die innere und die äußere Schale je des kleinsten und des größten Systems bei 3000K. Man erkennt deutlich, daß der Verlauf aller Größen für beide Systeme nahezu identisch ist. Alle Merkmale, die oben für das große System herausgearbeitet wurden, finden sich auch genauso

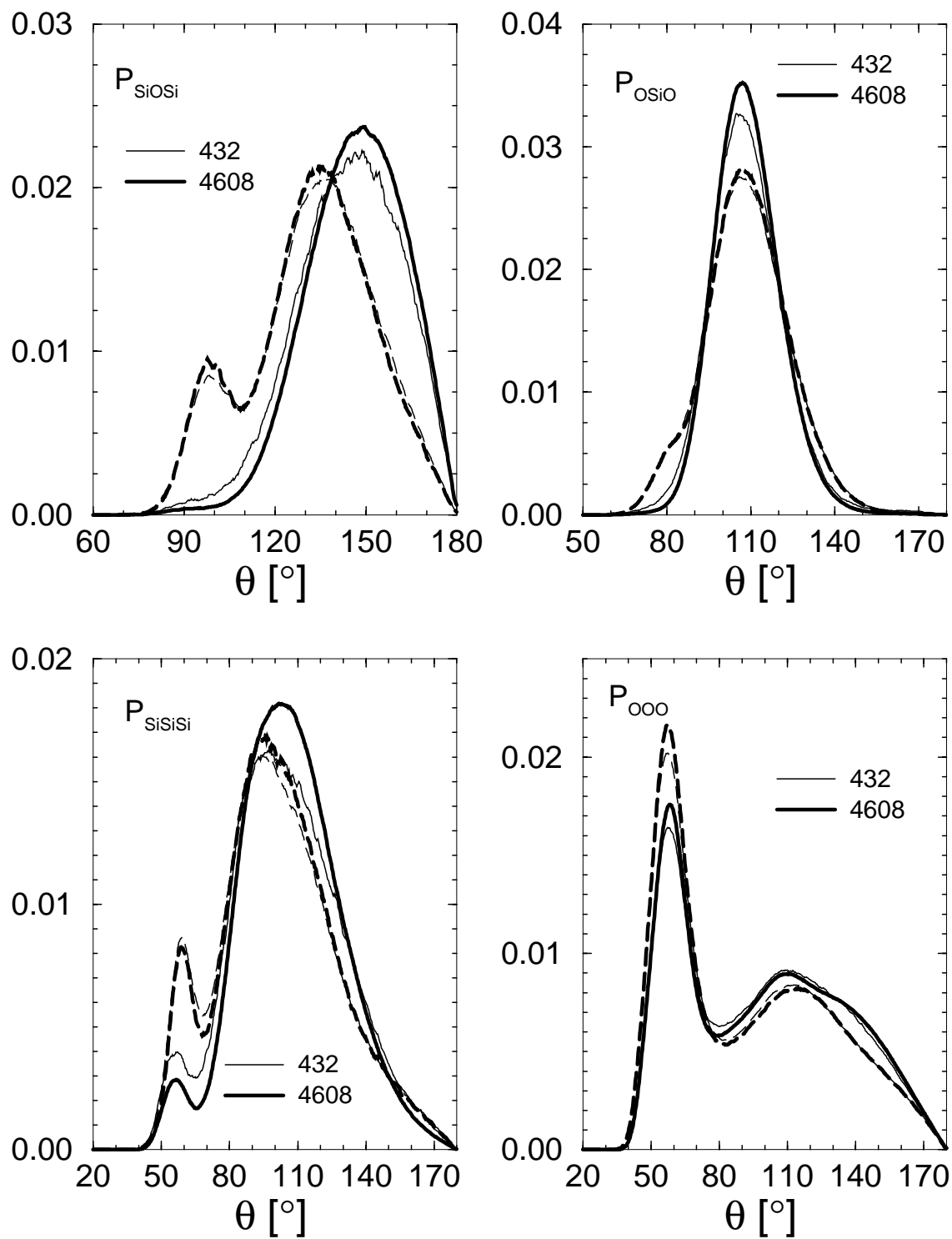


Abbildung 3.34: Vergleich der Bond-Bond-Winkelverteilungen des kleinsten und des größten Systems für die Schalen 1 (durchgezogene Linien) und 3 (gestrichelte Linien) bei 3000K.

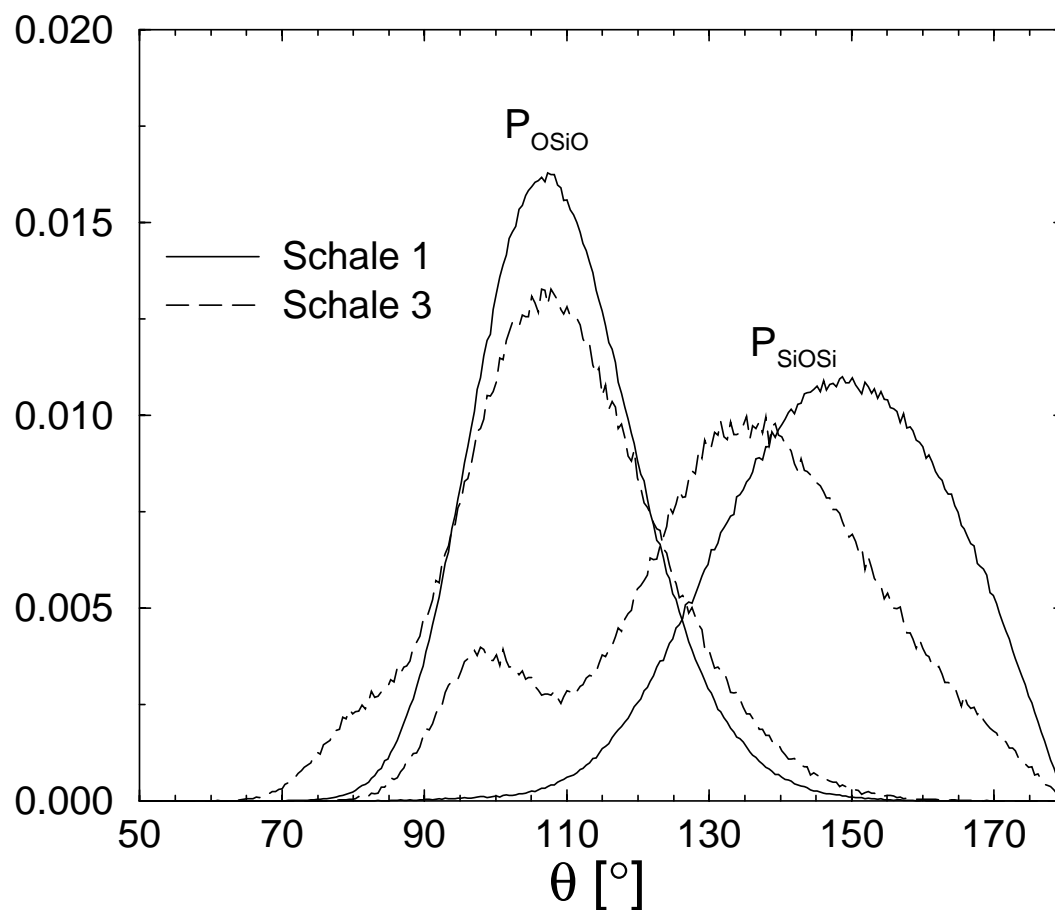


Abbildung 3.35: Bond-Bond-Winkelverteilungen  $P_{\text{SiOSi}}$  und  $P_{\text{OSiO}}$  für die innere und die äußere Schale des Systems aus 4608 Atomen bei einer Temperatur von 3000K. Bei der Berechnung dieser Größen wurden nur ideal koordinierte Atome als Zentralatom berücksichtigt.

beim kleinsten System wieder. Daher kann angenommen werden, daß hier universelle Eigenschaften der Oberfläche eine Rolle spielen, in dem Sinn, daß nicht z.B. eine spezielle Krümmung ein bestimmtes Verhalten hervorgerufen hat.

Da es möglich wäre, daß die Abweichungen der Bond-Bond-Winkelverteilung für verschiedene Temperaturen bzw. zwischen erster und dritter Schale auf das erhöhte Vorhandensein von defekt koordinierte Atome zurückzuführen ist, wurden von uns  $P_{\text{SiOSi}}$  und  $P_{\text{OSiO}}$  jeweils für beide Schalen und nur für ideal koordinierte Atome aufgenommen. Abbildung 3.35 zeigt das Verhalten dieser Größen für das größte System bei 3000K. Man erkennt deutlich im Fall von  $P_{\text{OSiO}}$  einen analogen Verlauf, wie auch schon oben beobachtet. Dies bedeutet, daß die Abweichungen der Koordinationszahlen der beiden Schalen nicht dafür ausschlaggebend sind, daß deren Bondwinkelverteilungen voneinander abwei-

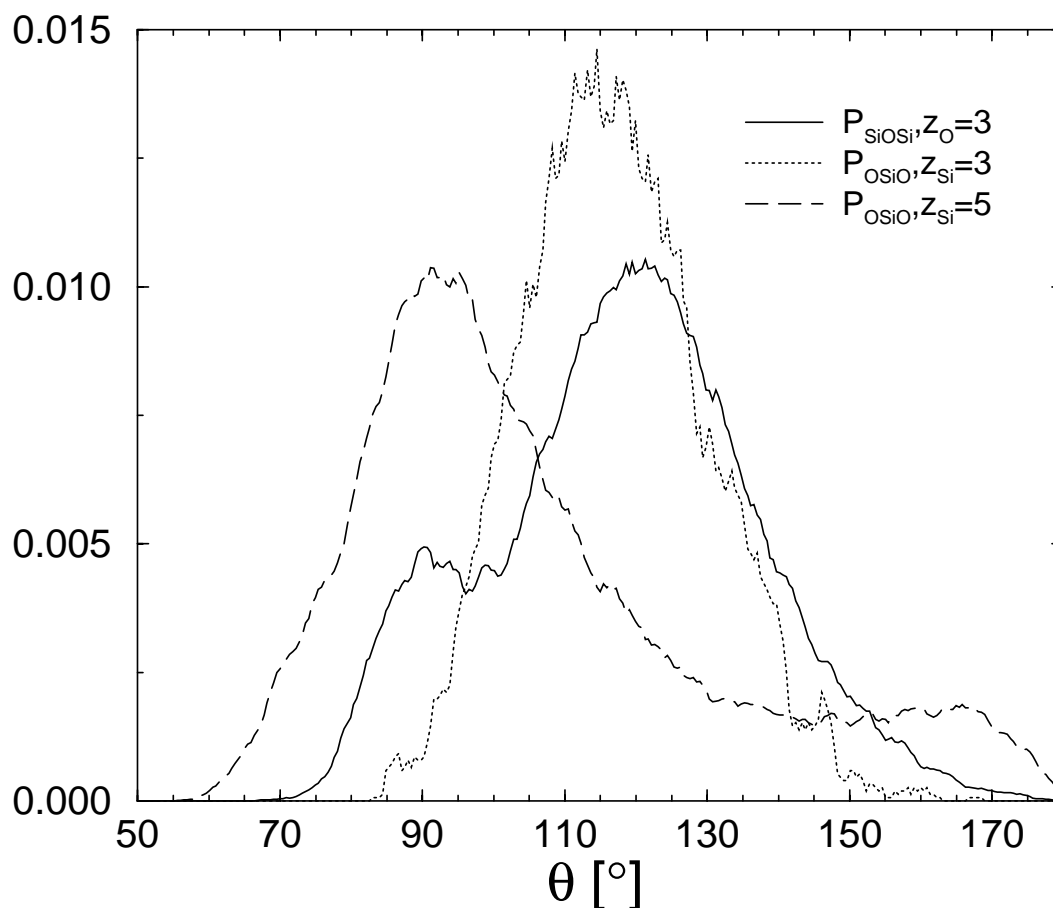


Abbildung 3.36: Bond-Bond-Winkelverteilungen  $P_{\text{SiOSi}}$  und  $P_{\text{OSiO}}$  für das System aus 4608 Atomen bei einer Temperatur von 3000K. Diese Größen wurden je nur für defekt koordinierte Atome als Zentralatom aufgenommen.

chen. Anders dagegen ist das Verhalten in der inneren Schale für  $P_{\text{SiOSi}}$ . Offensichtlich tritt für ideal koordinierten Sauerstoff dort kein Peak bei  $94^\circ$  auf, wie er oben beobachtet wurde. Der Peak bei rund  $98^\circ$  in der äußeren Schale hat dagegen Bestand. Da der Peak bei  $94^\circ$  also offensichtlich durch defekt koordinierte Atome hervorgerufen wurde, haben wir in Abbildung 3.36 die entsprechenden Verteilungen für die nicht ideal koordinierten Atome aufgetragen. Betrachtet man  $P_{\text{SiOSi}}$  für dreifach koordinierten Sauerstoff, so stellt man fest, daß im Gegensatz zum ideal koordinierten ein Peak um  $93^\circ$  herum auftritt. Damit ist verständlich, daß der in Schale 1 beobachtete Seitenpeak mit sinkender Temperatur abnimmt, da die Anzahl der dreifach koordinierten Sauerstoffatome ebenfalls mit der Temperatur abnimmt. Für dreifach koordiniertes Silizium erhält man bei  $P_{\text{OSiO}}$  einen Peak bei  $115,5^\circ$ . Dies entspricht ziemlich genau dem Wert von  $120^\circ$ , den man erwarten würde, wenn sich alle Sauerstoffatome um das Silizium herum in einer Ebene mit ihm gruppieren.

Die Verteilung  $P_{\text{OSiO}}$  für fünffach koordiniertes Silizium weist einen Peak bei  $92.5^\circ$  auf. Außerdem sind sehr häufig große Winkel um  $170^\circ$  vertreten. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß sich (idealisiert) je ein Sauerstoffatom über und eines unter dem Siliziumatom anordnet. Die anderen drei befinden sich dann in einer Ebene senkrecht dazu in Höhe des Siliziumatoms.

### 3.9 Ringverteilung

Um die Struktur unserer Tropfen noch etwas besser zu untersuchen, wollen wir uns nun eine längerreichweitige Größe, die Ringlängenverteilung, ansehen. Ein Ring ist definiert als die kürzeste Verbindung von aufeinanderfolgenden (Si-O)-Elementen, die bei einem an ein Siliziumatom gebundenen Sauerstoffatom startet und den Ring mit einem zweiten an dasselbe Siliziumatom gebundenen Sauerstoffatom schließt [67]. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.37 ein schematischer Ausschnitt aus dem Netzwerk, der drei verschiedene Ringe aufweist, dargestellt. Die Ringlänge  $n$  ist dabei definiert als die Anzahl von (Si-O)-Elementen in einem Ring. In Abbildung 3.38 ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Ringlänge für das größte System und verschiedene Temperaturen dar-

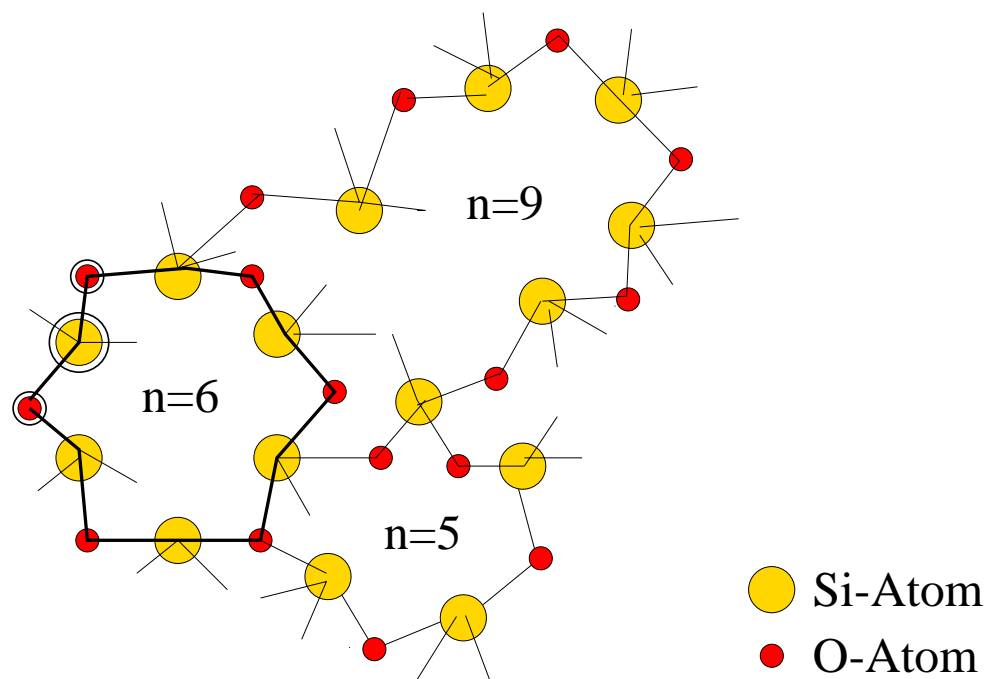


Abbildung 3.37: Definition der Ringlänge: greift man ein Siliziumatom und zwei der an es gebundenen Sauerstoffe heraus (durch Kreise markiert), so entspricht der kürzeste Ring, der diese Atome enthält, dem durch dicke Linien markierte.

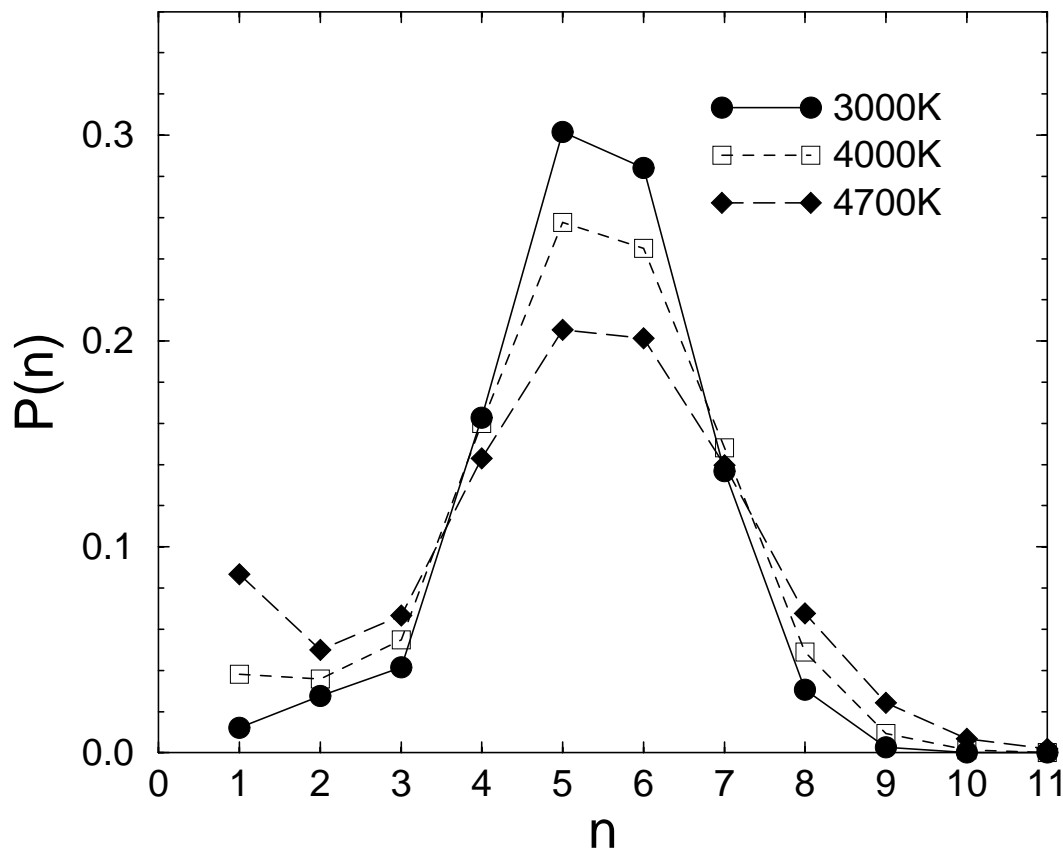


Abbildung 3.38: Verteilung der Ringlängen im System aus 4608 Atomen für 3000K, 4000K und 4700K.

gestellt. Die Zahl der Vierer- bis Siebeneringe nimmt mit abnehmender Temperatur zu, während die Zahl aller anderen abnimmt. Bei allen Temperaturen dominieren klar die Fünfer- und Sechseringe.

Interessant ist nun vor allem der Einfluß der Oberfläche auf die Verteilung der Ringlängen. Abbildung 3.39 zeigt diese Größe für das größte System in Abhängigkeit von der Schale für 3000K und 4700K. Bei beiden Temperaturen tritt qualitativ ein gleiches Verhalten auf. In der inneren Schale liegen am häufigsten Sechseringe vor. Dieses Ergebnis wurde auch in Simulationen für den Bulk gefunden [66]. Für die äußere Schale ist klar die Bevorzugung kleinerer Ringlängen zu erkennen. So stellen hier die Fünferinge die Mehrheit, niedrigere Ringlängen treten häufiger als im Inneren auf, während die Wahrscheinlichkeit für größere Ringlängen kleiner wird. Im folgenden besonders relevant ist die Tatsache, daß an der Oberfläche bei 3000K Zweieringe auftreten, während sie innen praktisch nicht vorhanden sind. Dieses Merkmal der Oberfläche wurde auch schon in früheren Simulationen [27, 26] und in ab initio MD-Rechnungen [68] gefunden. Auch

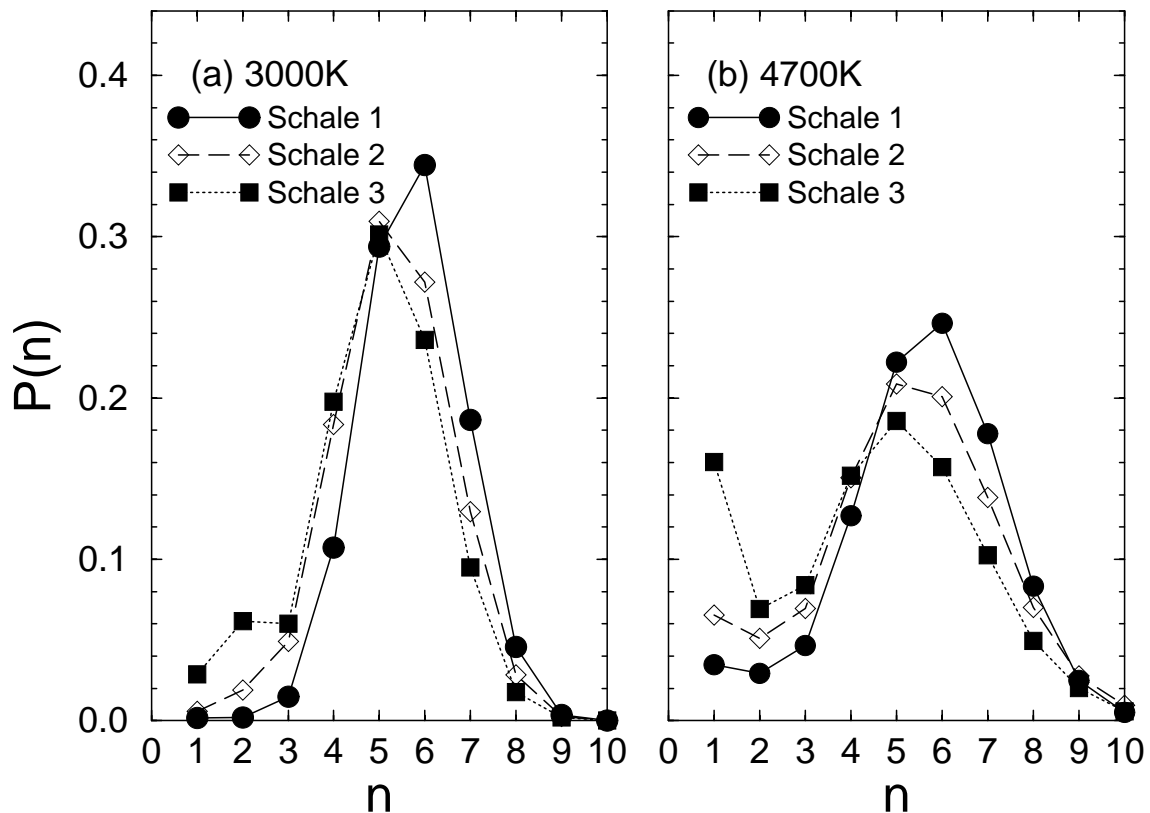


Abbildung 3.39: Schalenabhängigkeit der Verteilung der Ringlängen für das System aus 4608 Atomen bei (a) 3000K und (b) 4700K.

die Zahl der Dreieringe ist außen bei 3000K signifikant höher als innen.

Um eine ungefähre Vorstellung von der räumlichen Ausdehnung der jeweiligen Ringgröße zu bekommen, wurden von uns die Abstände zwischen allen an einem Ring beteiligten Silizium- bzw. Sauerstoffatomen bestimmt. In Abbildung 3.40 ist dies für das größte System bei 3000K dargestellt. Die Ausdehnung eines Rings beträgt zwischen  $2.5 \text{ \AA}$  für den Zweiering bis hin zu  $7.5 \text{ \AA}$  für den Achterring. Damit nimmt letzterer fast  $1/3$  der Systemgröße ein. Anzumerken ist hier, daß sich diese Größen für die verschiedenen Schichten nur unmerklich unterscheiden. Für größere Ringlängen ist hier anzumerken, daß der betreffende Ring nicht klar einer Schale zugeordnet werden kann und deshalb bei der Messung sowohl der einen als auch allen anderen Schalen, die ihn enthalten, zugeordnet wird. Daher wird man für die entsprechenden Größen einen vergleichbaren Verlauf in Schale 1 und Schale 3 finden. Bei Ringlängen von drei bzw. vier greift diese Argumentation nicht mehr. Offensichtlich führt aber die Oberfläche nicht zu einer merklichen Änderung der Abstände in den Ringen. Alleine bei den Zweieringen kann man einen Unterschied fest-

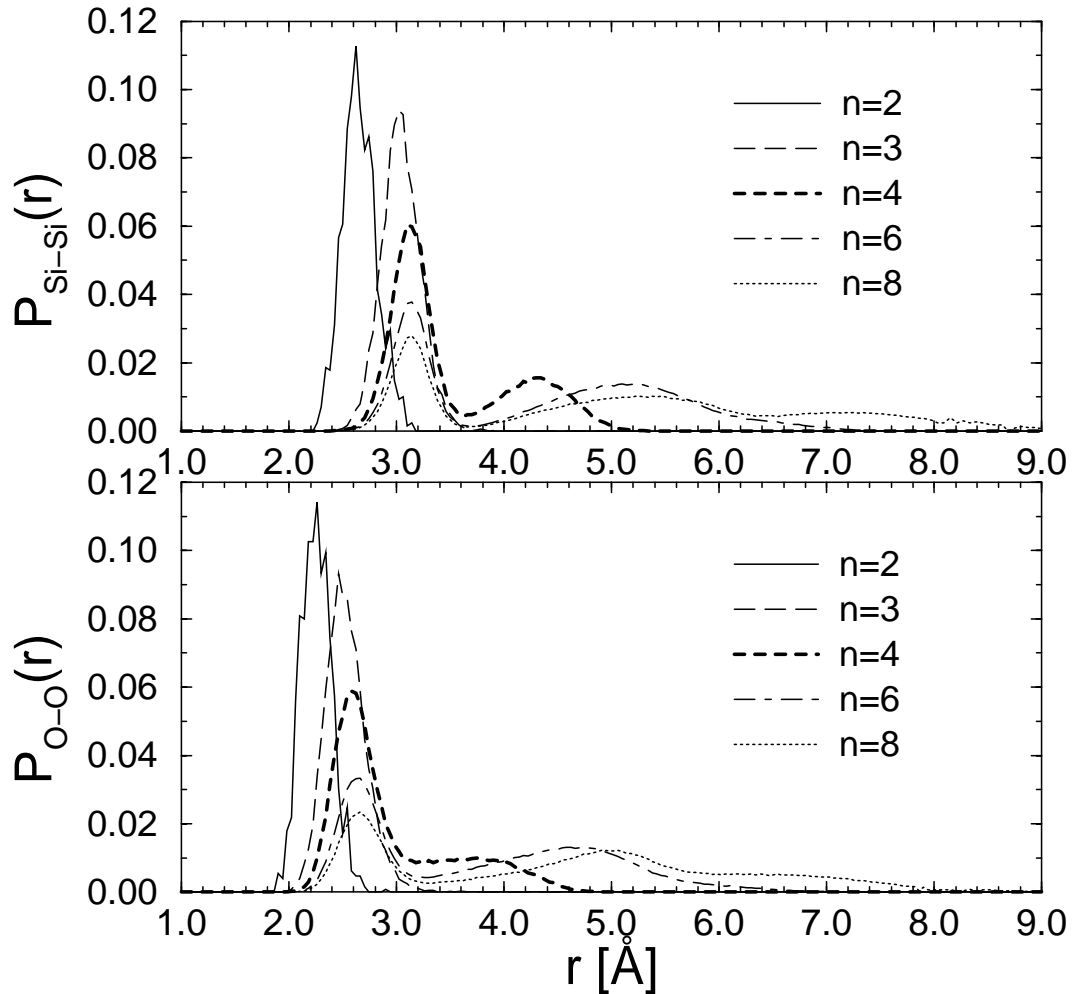


Abbildung 3.40: Wahrscheinlichkeit für die Abstände zwischen zwei Silizium bzw. zwei Sauerstoffatomen eines Rings in Abhängigkeit von der Ringlänge für das System aus 4608 Atomen bei 3000K.

stellen. Hier beträgt der Abstand zwischen zwei Siliziumatomen im Inneren des Systems außen  $2.63 \text{ \AA}$  bzw. außen  $2.54 \text{ \AA}$  und der der Sauerstoffatome  $2.26 \text{ \AA}$  bzw.  $2.16 \text{ \AA}$ . Ursache dafür könnte sein, daß eine sehr spezielle Konfiguration vorliegen muß, damit sich im Inneren ein Zweerring ausbilden kann (siehe Abbildung 3.41). Bemerkenswert ist der Peak von  $P_{\text{Si-Si}}$  für den Zweerring bei rund  $2.54 \text{ \AA}$  auch noch aus einem anderen Grund. Dies ist genau die Stelle, bei der wir bei der entsprechenden partiellen Paarkorrelationsfunktion  $g_{\text{SiSi}}$  in Schale 3 im Unterschied zu Schale 1 einen Peak gefunden haben. Dieser ist also klar auf das Vorhandensein von Zweerringen in der äußeren Schale zurückzuführen. Die Lage des ersten Maximums in  $g_{\text{SiSi}}$  stimmt mit der der ersten Maxima überein, die man für alle Ringlängen größer als zwei bei rund  $3.17 \text{ \AA}$  findet. Der Peak, der hier für die Zweerringe bei  $P_{\text{O-O}}$  bei  $2.17 \text{ \AA}$  auftritt, macht sich ebenfalls in  $g_{\text{OO}}$  als Schulter an dieser Stelle bemerkbar. Auch hier entspricht die Lage der ersten Maxima bei  $2.5 \text{ \AA}$  für



Ringlängen größer als zwei der des ersten Maximums in  $g_{OO}$  (siehe Abbildung 3.18).

Zur weiteren Charakterisierung der auftretenden Ringe, wurden von uns die Koordinationszahlen der jeweils beteiligten Atome bestimmt. Die Abbildungen 3.41 und 3.42 zeigen diese Größen für das größte System und 3000K jeweils für die innere bzw. äußere Schale. Man erkennt deutlich, daß der Anteil von fünffach koordiniertem Silizium mit steigender Ringlänge abnimmt, während der von dreifach koordiniertem zunimmt. Sechser- bzw. Siebeneringe weisen den größten Anteil von ideal koordiniertem Silizium auf. Anders verhält es sich mit Sauerstoff. Hier nimmt der Anteil der ideal koordinierten Atome mit steigender Ringlänge zu. Entsprechend nimmt die Zahl der defekt koordinierten Atome ab. Von besonderem Interesse sind hier die Koordinationszahlen der Zweieringe. In der inneren Schale treten diese, wie wir gesehen haben, fast nicht auf. Wenn es jedoch einmal zur Bildung eines solchen Ringes im Inneren des Systems kommt, so ist je die Hälfte der beteiligten Siliziumatome vierfach und die andere Hälfte fünffach koordiniert. Analog verhält es sich mit der Koordinationszahlen der Sauerstoffatome in einem Zweiering. Rund die Hälfte ist zweifach und die andere dreifach koordiniert. Damit ist von den vier an diesem Ring beteiligten Atomen je ein Atom jeder Atomsorte ideal koordiniert und das andere überkoordiniert. Offensichtlich kann sich nur unter diesen sehr speziellen Bedingungen im Inneren des Systems eine solche Struktur ausbilden. Anders sieht es dagegen an der Oberfläche aus. Hier ist die überwiegende Anzahl der Atome, die an Zweieringen beteiligt sind, ideal koordiniert. In diesem Fall führt also nicht das Auftreten einer sehr speziellen Koordinationszahlkonstellation zur Ausbildung dieses Strukturelements, sondern alleine die Anwesenheit einer Oberfläche.

Wie wir oben schon gesehen haben, ist die Koordinationszahl der Atome eine relevante Größe für die vorliegende Bindungslängen (siehe Abbildung 3.24). Betrachtet man nun die Bindungslängen in den jeweiligen Ringen, so stellt man fest, daß für alle Bindungen in Ringen mit  $n \geq 4$  die gleiche Bindungslänge von  $1.62 \text{ \AA}$  unabhängig von der Schale vorliegt. Für die Dreieringe erhält man einen etwas größeren Wert von  $1.635 \text{ \AA}$ , der ebenfalls schalenunabhängig ist. Beachtet man, daß die Koordinationszahlverteilung für Schale 1 und Schale 3 dieser Ringlängen sehr ähnlich ist, so wird verständlich, daß diese Größen unabhängig von der Schale sind. Offensichtlich spielt hier wirklich nur die Koordinationszahl eine Rolle. Die Bindungslänge in den Zweieringen beträgt im Schnitt  $1.65 \text{ \AA}$ , wobei sich für die innere Schale sehr häufig Werte um  $2 \text{ \AA}$  und darüber ergeben. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß bei einem (sehr seltenen) Zweiering im Inneren ein beteiligtes Siliziumatom fünffach koordiniert sein muß.

Nach den Abständen in den Ringen, wurden von uns auch noch die Bond-Bond-Winkelverteilungen für die einzelnen Ringlängen bestimmt. Die Ergebnisse für die innere Schale stimmen dabei mit denen früherer Simulationen, die jedoch mit einem anderen

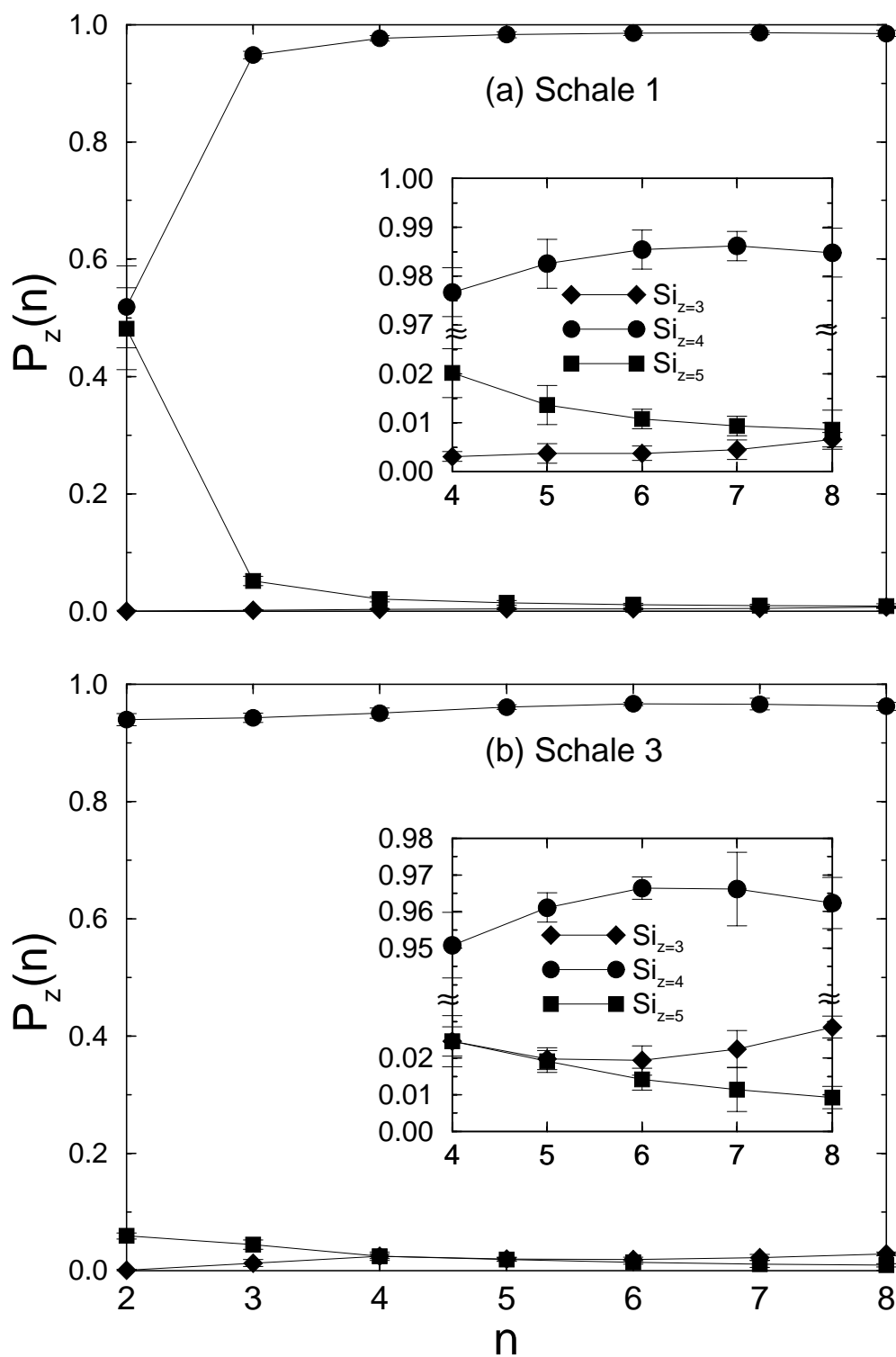


Abbildung 3.41: Koordinationszahlverteilung der Siliziumatome in Abhängigkeit von der Ringlänge  $n$  für das System aus 4608 Atomen bei 3000K.

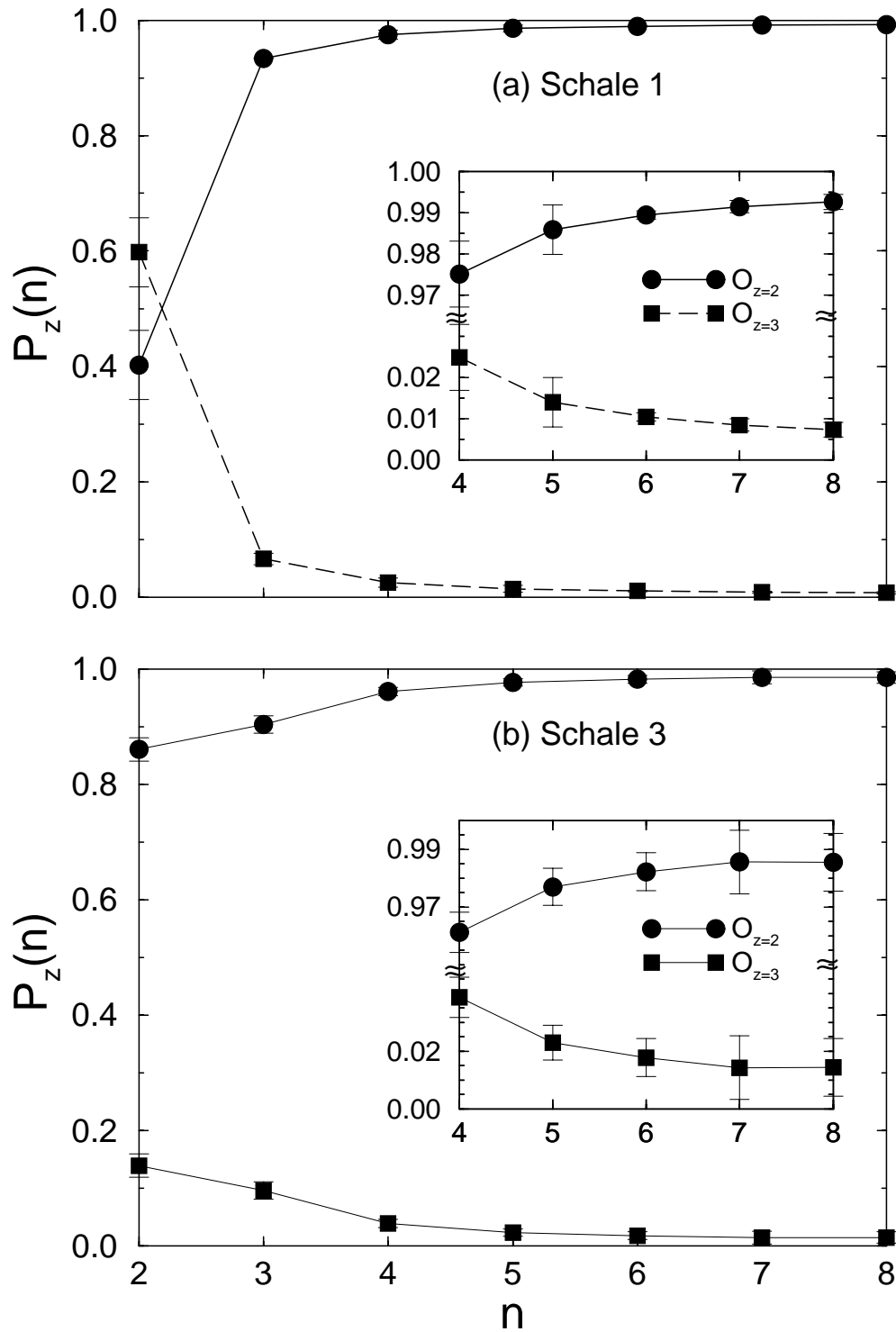


Abbildung 3.42: Koordinationszahlverteilung der Sauerstoffatome in Abhängigkeit von der Ringlänge  $n$  für das System aus 4608 Atomen bei 3000K.

Potential durchgeführt wurden, überein [69].

Abbildung 3.43 zeigt  $P_{\text{OSiO}}$  für das größte System und verschiedene Ringlängen bei 3000K. Dargestellt ist jeweils der Verlauf in Schale 1 sowie in Schale 3. Prinzipiell stimmt

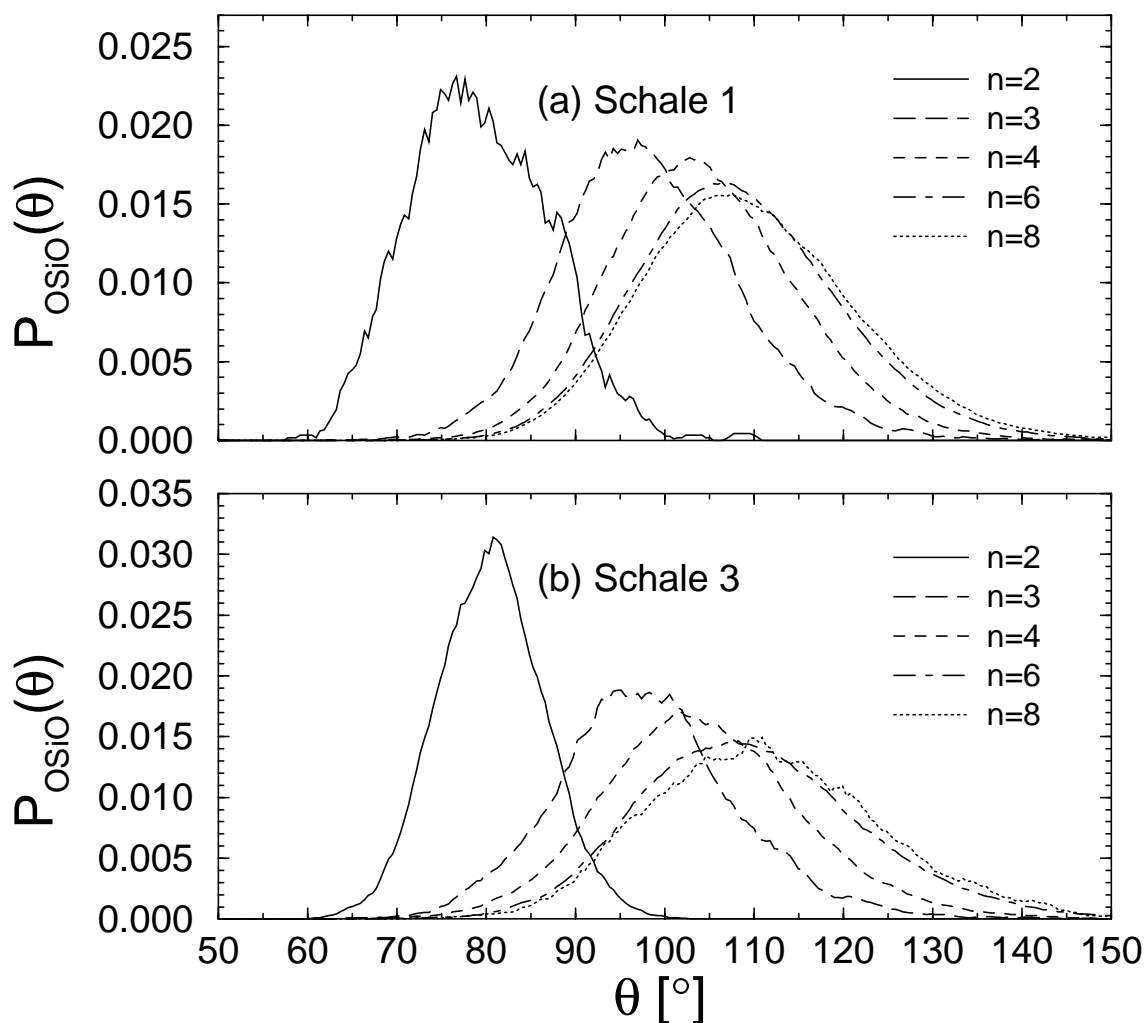


Abbildung 3.43: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{OSiO}}$  für das System aus 4608 Atomen bei 3000K für verschiedenen Ringlängen und (a) Schale 1 bzw. (b) Schale 3.

der Verlauf aller Größen in den beiden Schalen überein. Für die größeren Ringe in einer Schale ist die Verteilung der Winkel jeweils annähernd identisch. Offensichtlich kann nur die relativ nahe Umgebung der Atome Einfluß auf die Verteilung ausüben. Wird die Ringlänge groß, so ist der eine Teil der beteiligten Atome zu weit entfernt, als daß er merklich auf die Winkelverteilung der anderen Atome Einfluß nehmen könnte. Dann spielt  $n$  keine Rolle mehr und man erhält für Ringlänge sechs und größer fast identische Verteilungen. Je kleiner der Ring wird, desto kleiner werden auch die vorliegenden Winkel. Der Peak liegt bei  $107^\circ$  für Achtringe und  $97^\circ$  für Dreieringe. Von besonderem

Interesse ist der Peak der Zweieringe bei  $81.5^\circ$ . Genau an dieser Stelle wurde von uns eine Schulter in der Verteilung für die äußere Schale gefunden (siehe Abbildung 3.28), die innen nicht auftrat. Offenbar ist das Vorhandensein von Zweieringen (die im Inneren in vernachlässigbarer Zahl auftreten) für diesen Effekt verantwortlich.

Als nächste Größe wollen wir  $P_{\text{SiOSi}}(\theta)$  in Abhängigkeit von der Ringlänge betrachten. In Abbildung 3.44 ist dies für die innere und äußere Schale des größten Systems bei 3000K dargestellt. Wie schon bei  $P_{\text{OSiO}}$  kann man hier für große Ringe in beiden Schalen einen

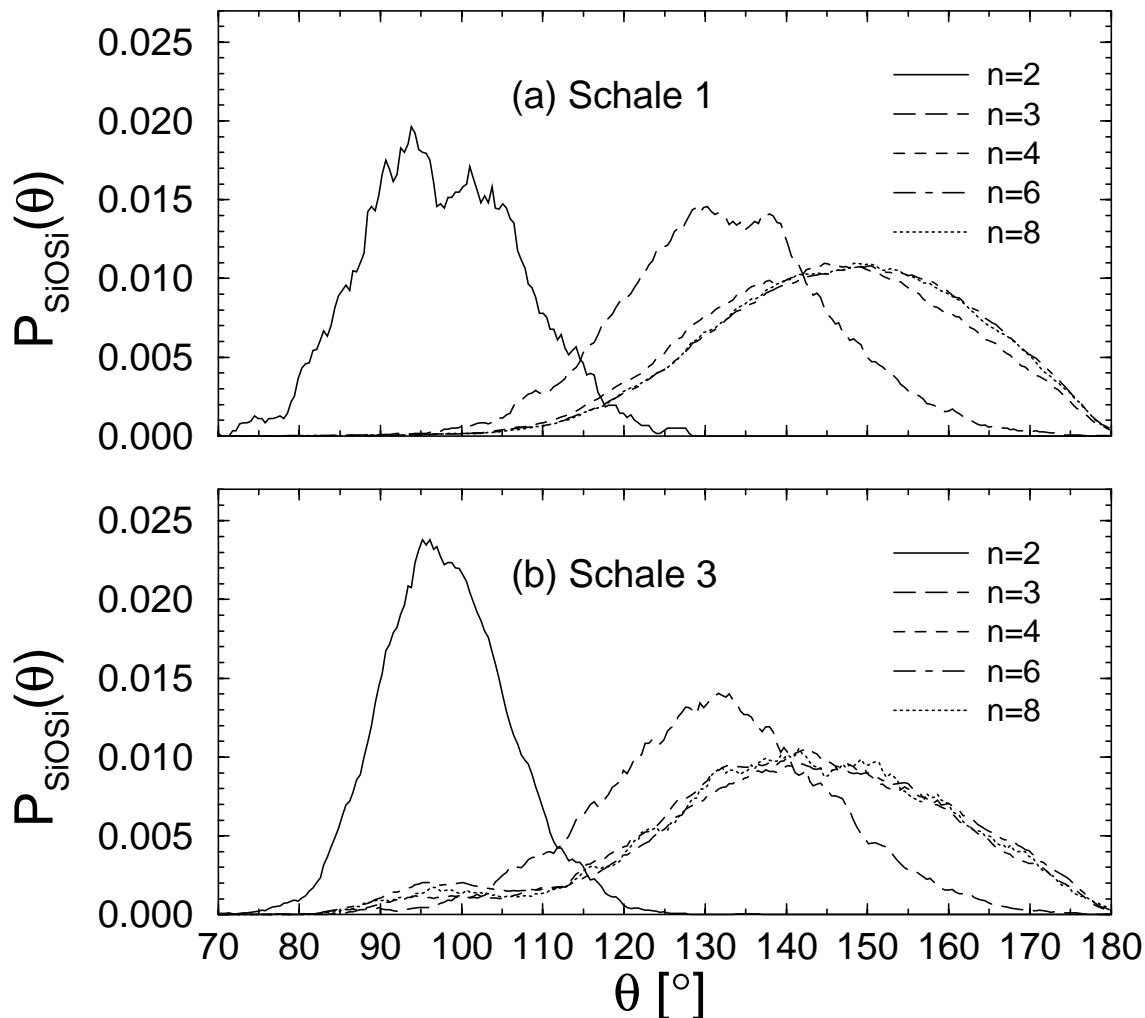


Abbildung 3.44: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{SiOSi}}$  für das System aus 4608 Atomen bei 3000K für verschiedenen Ringlängen und (a) Schale 1 bzw. (b) Schale 3.

fast übereinstimmenden Verlauf beobachten. Schon ab einer Ringlänge von  $n = 4$  erhält man einen Peak bei rund  $149^\circ$  für Schale 1 bzw.  $142^\circ$  für Schale 3. Alleine für die Ringlänge von  $n = 3$  ( $133^\circ$ ) und  $n = 2$  ( $98^\circ$ ) erhält man abweichende Werte. Bemerkenswert ist, daß der Peak des Zweierings an exakt der Stelle auftritt, an der vorher, anders als in der

ersten Schale, in der dritten Schale einen Peak gefunden wurde (siehe Abbildung 3.30).

In Abbildung 3.45 ist wiederum für das größte System  $P_{\text{SiSiSi}}$  bei 3000K in Abhängigkeit von der Ringlänge  $n$  dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist für beide Schalen qualitativ

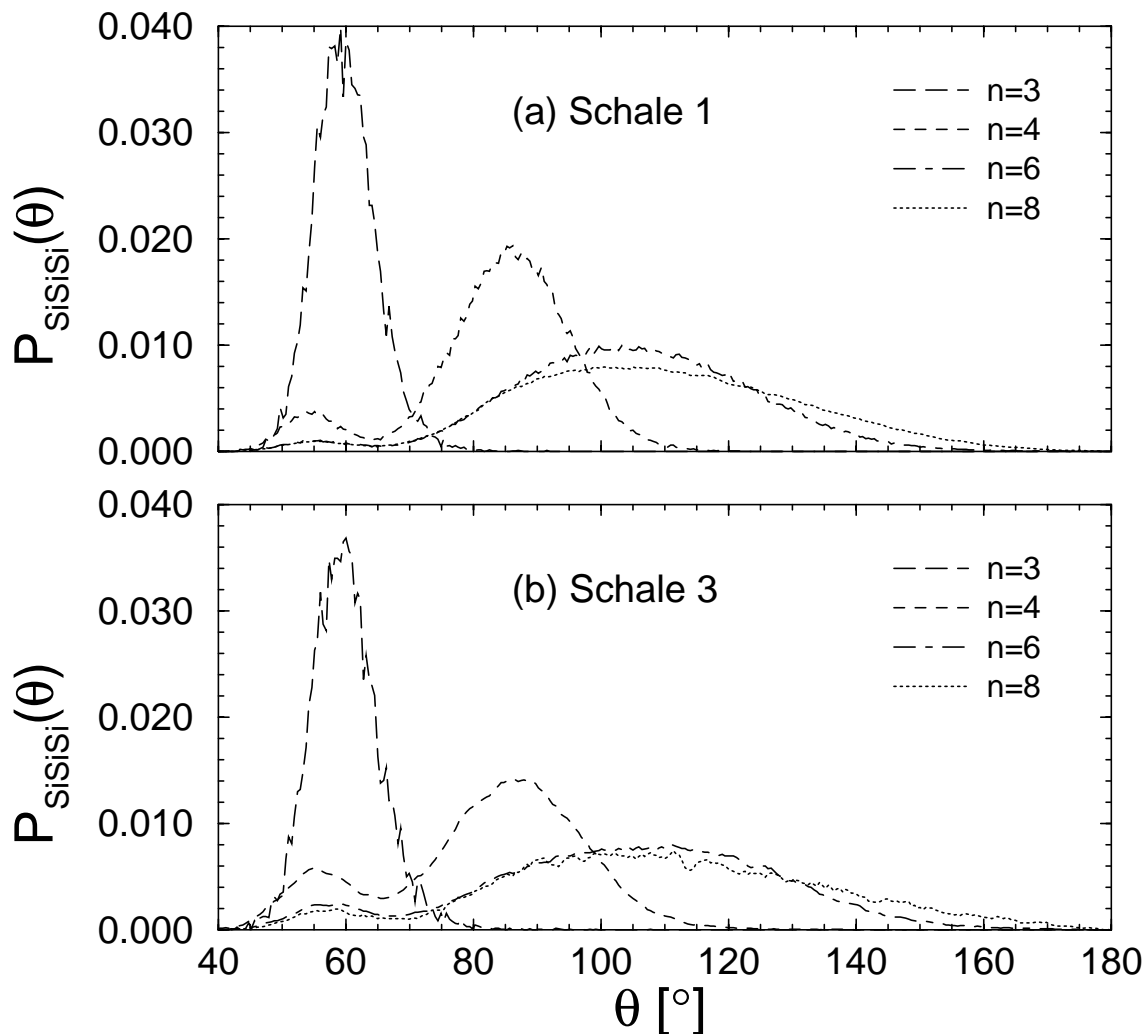


Abbildung 3.45: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{SiSiSi}}$  für das System aus 4608 Atomen bei 3000K für verschiedenen Ringlängen und (a) Schale 1 bzw. (b) Schale 3.

gleich. Je größer der Ring wird, desto größer wird auch der Winkel. Dabei entsprechen sich die Verteilungen für größere Ringlängen (ab  $n=6$ ) jedoch fast. Zu erwähnen ist noch der Peak des Dreierings bei  $59^\circ$ . Er ist auch bei der vorherigen Betrachtung von  $P_{\text{SiSiSi}}$  als Peak in Erscheinung getreten (siehe Abbildung 3.31). Jedoch hat seine Höhe in Schale 1 bei sinkender Temperatur stark abgenommen, während in der dritten Schale nur ein langsamer Rückgang zu verzeichnen war. Dieser Verlauf stimmt exakt mit der Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Dreieringen überein (siehe Abbildung 3.39). Während ihr Auftreten im Inneren mit sinkender Temperatur sehr viel

weniger wahrscheinlich wird, ist dieser Rückgang in der dritten Schale gering. Daher kann dieser Peak bei  $P_{\text{SiSiSi}}$  durch das Vorhandensein von Dreieringen erklärt werden.

Zuletzt soll auch noch  $P_{\text{OOO}}$  für das größte System bei 3000K betrachtet werden. Abbildung 3.46 zeigt diese Größe für die verschiedenen Ringe. Wiederum ist der Verlauf

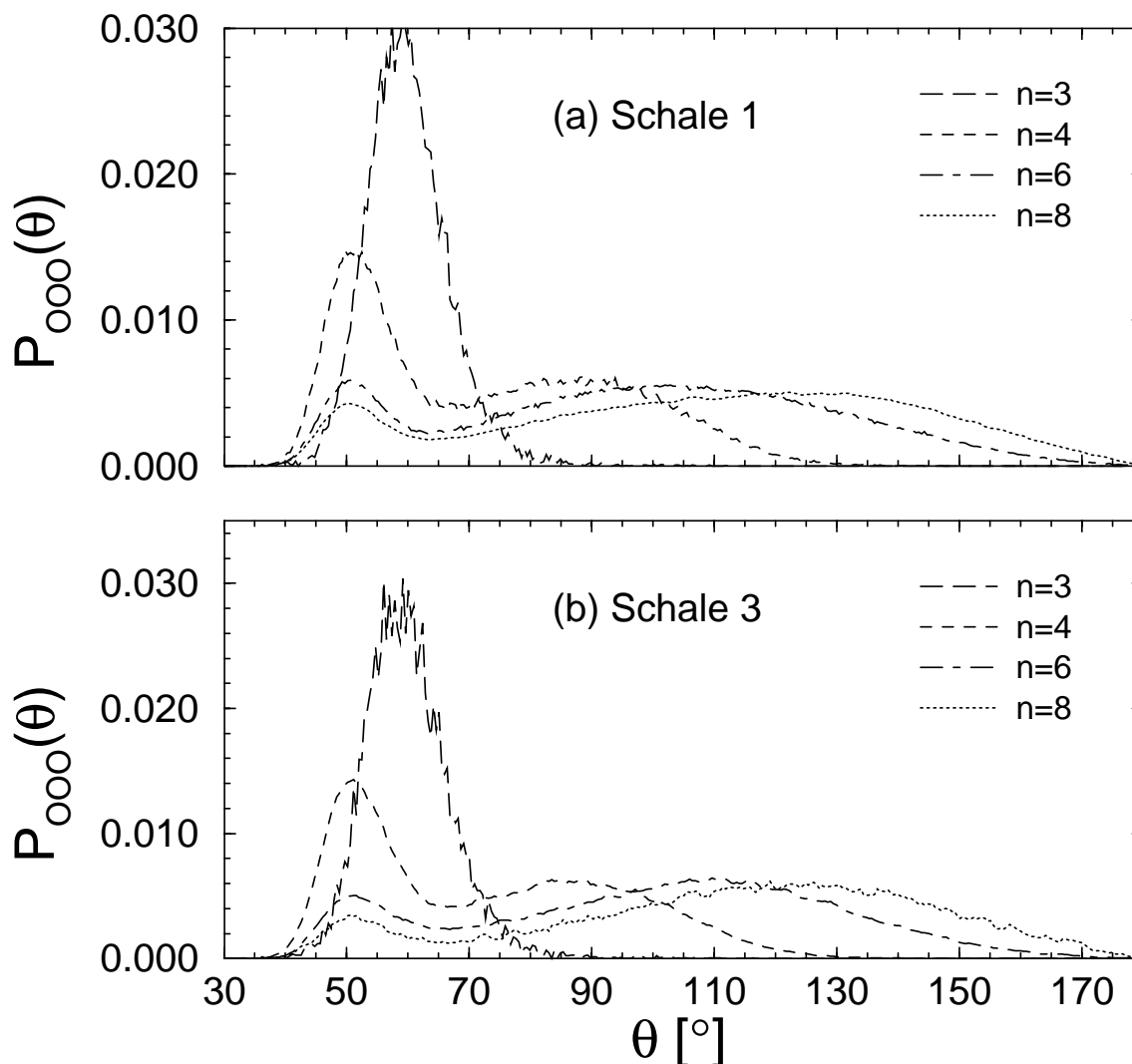


Abbildung 3.46: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{OOO}}$  für das System aus 4608 Atomen bei 3000K für verschiedenen Ringlängen und (a) Schale 1 bzw. (b) Schale 3.

für beide Schalen nahezu identisch. Analog zu  $P_{\text{SiSiSi}}$  zeigt sich für den Dreiering ein Peak bei  $59^\circ$ . Dies bedeutet, daß die beteiligten Sauerstoffatome ein gleichseitiges Dreieck bilden. Die Siliziumatome liegen dann, ebenfalls in Form eines gleichseitigen Dreiecks dazwischen.

Das Auftreten von Zweierlingen an der Oberfläche stellt offensichtlich eines ihrer prägnantesten Merkmale dar. Es gibt Hinweise darauf, daß diese Strukturen Stellen hoher chemischer Reaktivität sind [23, 70], an die sich z.B. Wasser anlagern kann.

Abbildung 3.47 zeigt beispielhaft die Oberfläche (alle Atome, die weiter als 20 Å vom Schwerpunkt des Systems entfernt sind) einer Konfiguration des größten Systems bei 3000K. Die auftretenden Zweieringe sind markiert.

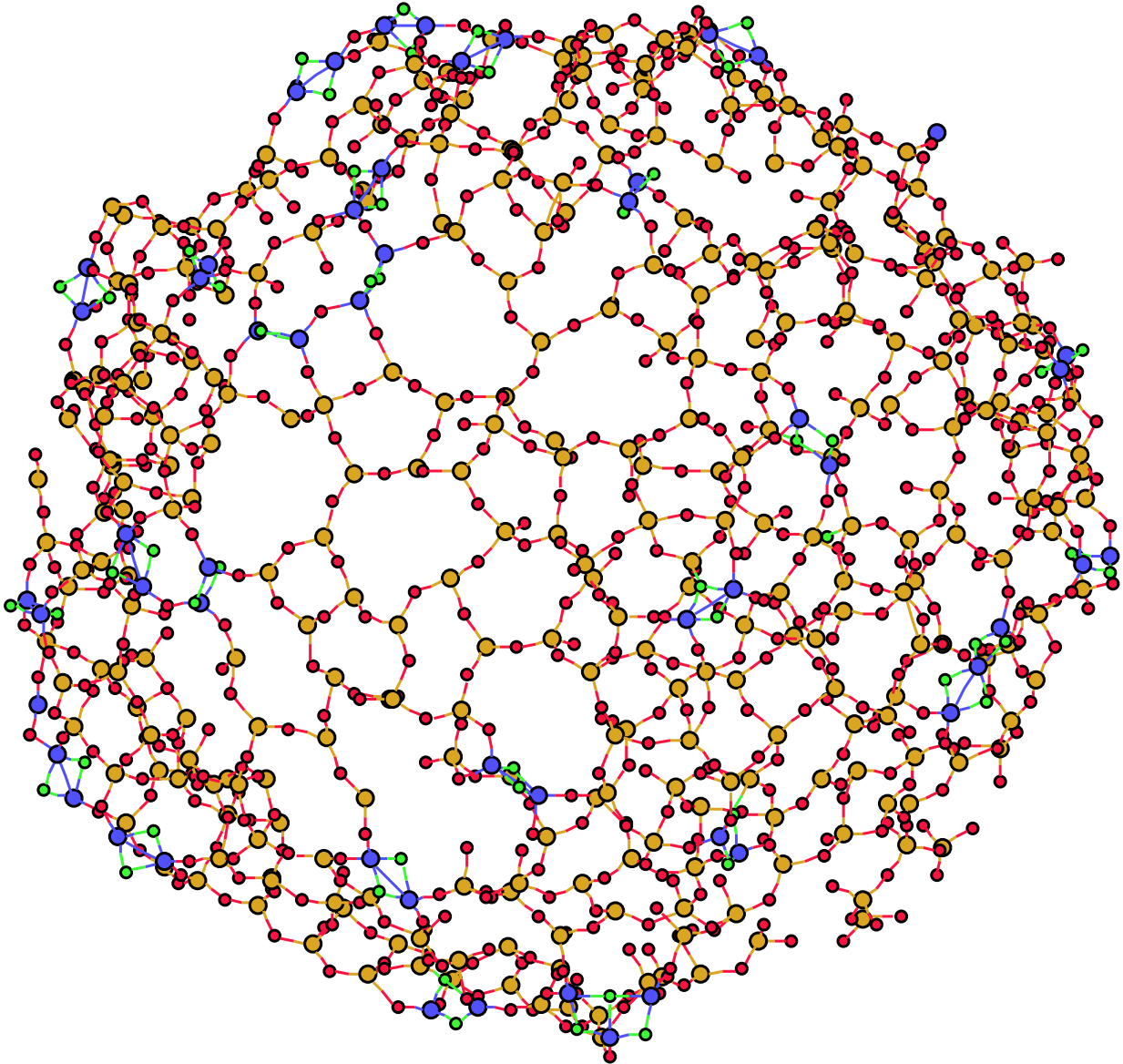


Abbildung 3.47: Oberfläche des Systems aus 4608 Atomen bei 3000K. Siliziumatome sind gelb und Sauerstoffatome rot dargestellt. Die auftretenden Zweieringe sind markiert, indem die beteiligten Siliziumatome blau und die Sauerstoffatome grün dargestellt sind.



Tabelle 3.2 gibt noch einmal zusammenfassend Auskunft über ihre Struktur im größten System bei 3000K.

	$\theta_{\text{OSiO}} [^\circ]$	$\theta_{\text{SiOSi}} [^\circ]$	$d_{\text{SiSi}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{OO}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{SiO}} [\text{\AA}]$
Simulation	81,5 (14)	98 (17)	2,5 (0.36)	2.28 (0.33)	1.65 (0.26)
Ref. [71]	109	90	1.8	2.65	1.62
Ref. [72]	94	86	2.28	2.41	1.67
Ref. [73]	93	87	2.73	2.51	1.87

Tabelle 3.2: In unserer Simulation gemessene Winkel  $\theta$  und Abstände  $d$ , die in den Zweierlingen in Schale 3 des größten Systems vorliegen. Zum Vergleich sind noch experimentelle Daten angegeben [72, 71, 73]. Die Halbwertsbreiten sind in Klammern angegeben.

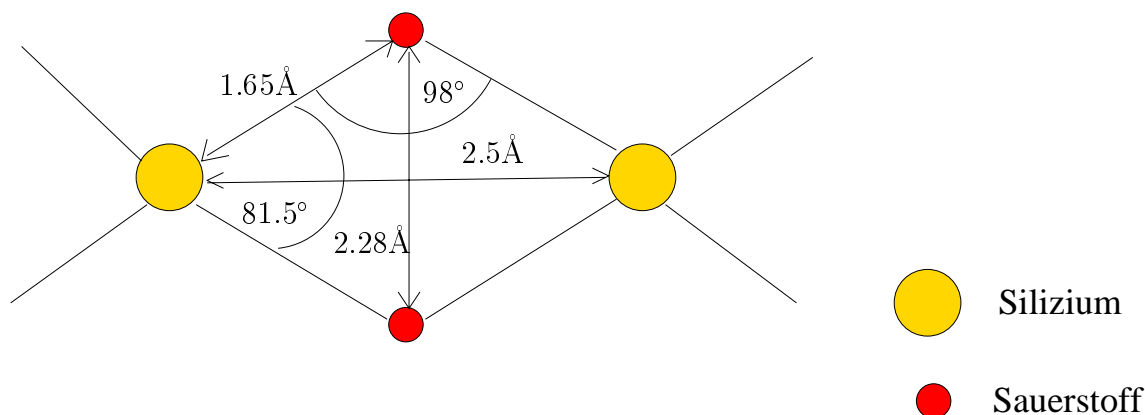


Abbildung 3.48: Prinzipielle Struktur der an der Oberfläche tretenden Zweierlinge bei 3000K.

Abbildung 3.48 visualisiert schematisch die Geometrie dieser Ringe. Diese Geometrie stimmt sehr gut mit der aus ab initio MD-Rechnungen für  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$  gewonnenen Struktur überein [22]. Rechnungen mit einem modifizierten Born-Mayer-Huggins Potential liefern ebenfalls vergleichbare Ergebnisse [26]. Trotz der relativ guten Übereinstimmung unserer Daten mit den experimentellen Daten [72, 71, 73] ist bei diesem Vergleich Vorsicht geboten, da die Simulationen keinerlei Verunreinigungen berücksichtigen, die jedoch bei den Experimenten eine große Rolle spielen können.

# Kapitel 4

## Dynamische Eigenschaften der Siliziumdioxid-Tropfen

Nach der Untersuchung der statischen Größen für unsere Tropfen, wollen wir nun auf die dynamischen Größen eingehen. Wie auch schon vorher wird uns sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Abhängigkeit von der betrachteten Schale interessieren. Ein Vergleich mit Bulkwerten wird das Bild abrunden.

### 4.1 Mittleres Verschiebungsquadrat

Eine der einfachsten dynamischen Größen ist das mittlere Verschiebungsquadrat eines markierten Teilchens, das folgendermaßen definiert ist:

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle. \quad (4.1)$$

Abbildung 4.1 zeigt die so ermittelten mittleren Verschiebungsquadrate von Silizium und Sauerstoff als Funktion der Zeit für unser kleinstes und das größte System in doppelt-logarithmischer Auftragung für verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich sind noch zusätzlich die Bulkdaten eingetragen. Der prinzipielle Verlauf ist für beide Teilchensorten und auch für die verschiedenen Systeme gleich. Für kurze Zeiten (d.h. in einem Bereich zwischen  $10^{-3}$  bis  $2 \cdot 10^{-2}$  ps) ist  $\langle r^2(t) \rangle$  proportional zu  $t^2$ . Dies bedeutet, daß die Teilchen auf dieser Zeitskala keine Wechselwirkung mit ihren Nachbarn spüren und sich ballistisch mit der thermischen Geschwindigkeit  $v_0 = \sqrt{(3k_B T)/m}$  bewegen. Im Bereich langer Zeiten führt die dort vorliegende diffusive Bewegung zu einem linearen Zeitverhalten. Zwischen diesen beiden Regimen kann man die Ausbildung eines Plateaus bei tiefen Temperaturen beobachten. Mit abnehmender Temperatur vergrößert sich dieser Bereich, bis bei 3000K die Bewegung der Teilchen zwischen  $2 \cdot 10^{-1}$  ps bis 3 ps fast eingefroren ist. Anschaulich kann dieser Effekt durch den sogenannten Käfigeffekt erklärt werden. Das Teilchen legt

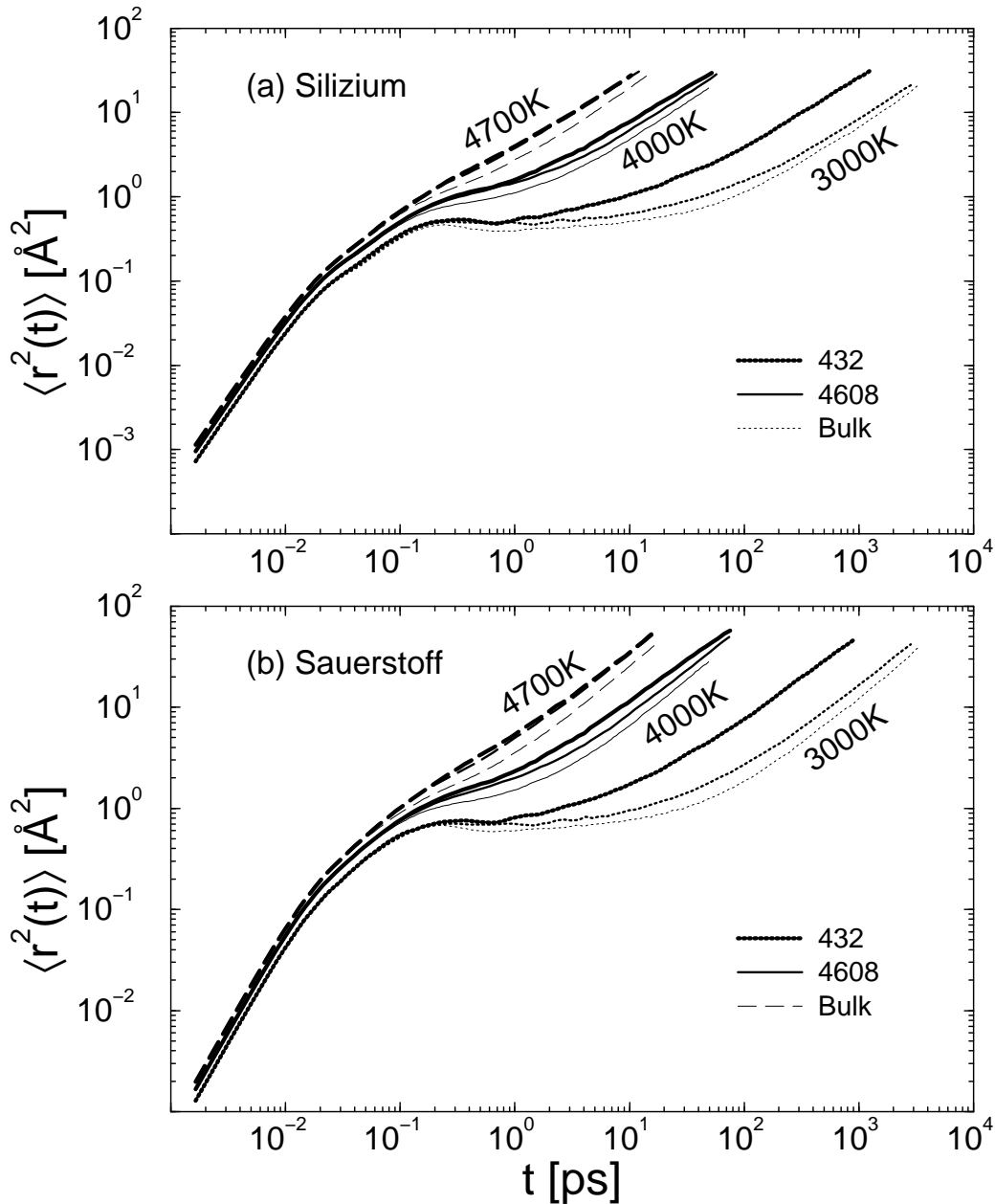


Abbildung 4.1: Mittlere Verschiebungsquadrate (a) von Silizium und (b) von Sauerstoff für das kleinste und das größte System sowie verschiedene Temperaturen. Die dünnen Linien stellen die entsprechenden Bulkdaten dar [15].

zu Beginn der Simulation rund  $0.8 \text{ \AA}$  ungestört zurück, bis es in die Nähe der es zur Zeit Null umgebenden Teilchen gelangt. Dann sieht es sich im Käfig dieser Nachbarn gefangen. Die Länge des Plateaus gibt die Zeit an, die das Teilchen benötigt, um aus dem Käfig zu entkommen. Außerdem ist Abbildung 4.1 zu entnehmen, daß sich die Siliziumatome am Ende des Laufs bei allen Temperaturen im Mittel um mindestens  $\sqrt{20} \text{ \AA} \approx 4.5 \text{ \AA}$ , die Sauerstoffatome um mindestens  $\sqrt{30} \text{ \AA} \approx 5.5 \text{ \AA}$  vom Ausgangspunkt bei  $t = 0$  fortbewegt haben. Beide Atomsorten haben sich damit um mehr als den Abstand zum Nachbarn der

gleichen Sorte fortbewegt. Daher kann man erwarten, daß man sich hier schon im diffusiven Bereich befindet, was durch das lineare Zeitverhalten der mittleren Verschiebungsquadrate bestätigt wird. Vergleicht man die mittleren Verschiebungsquadrate des größten und des kleinsten Systems, so stellt man eine größere Beweglichkeit der Atome im kleinen System fest. Dies ist in Übereinstimmung mit dem vermehrten Vorliegen von Defekten in diesem System (siehe Abbildung 3.21). Jeder Defekt stellt eine Störung des sich ausbildenden idealen Netzwerks dar. Damit wird die Bewegung der Atome erleichtert bzw. ermöglicht.

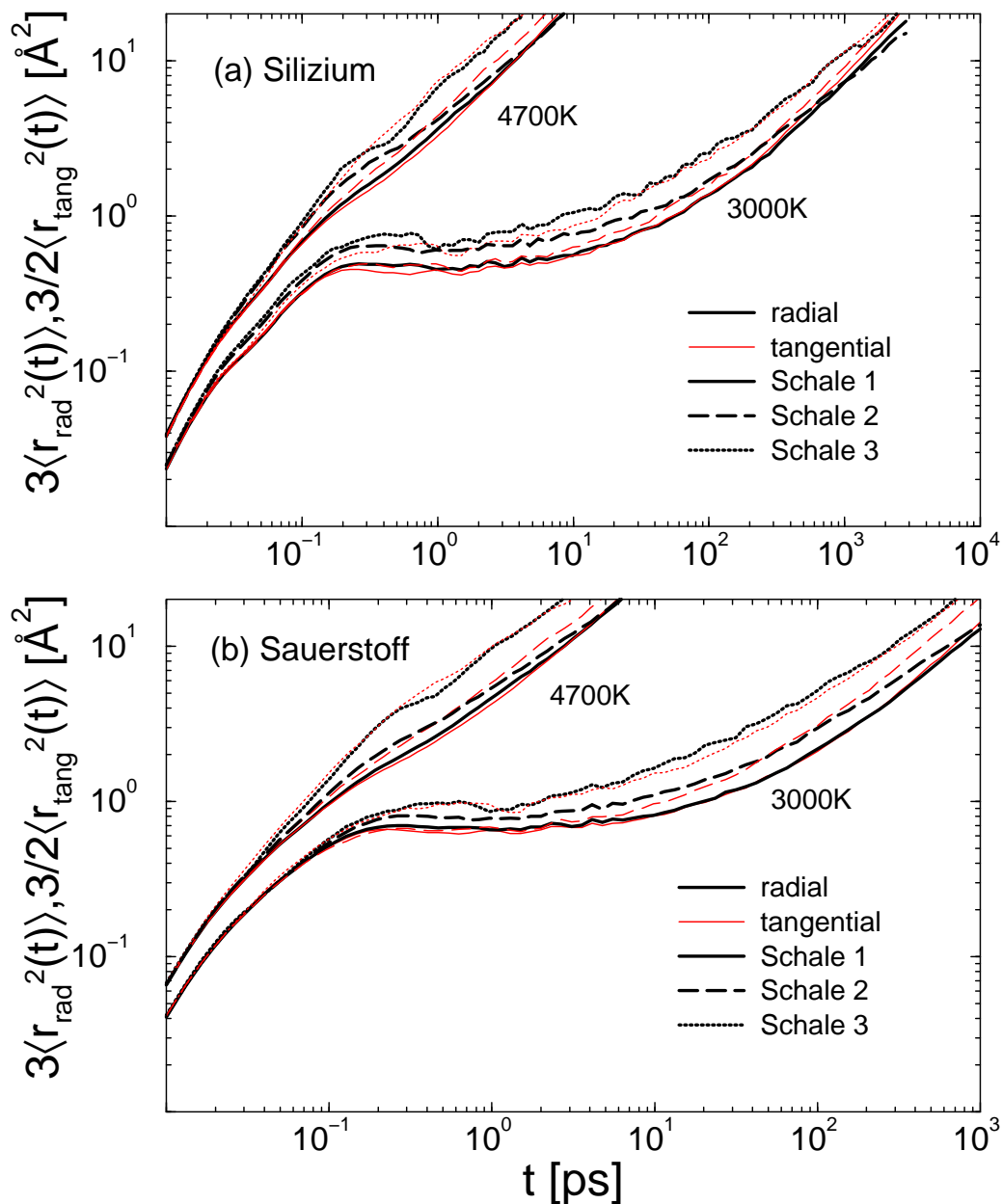


Abbildung 4.2: Mittlere Verschiebungsquadrate senkrecht (radial) und parallel (tangential) zur Oberfläche für (a) Silizium bzw. (b) Sauerstoff des Systems aus 4608 Atomen bei 4700K und 3000K.

Um nun zu sehen, wie sich die Atome im System im Verhältnis zur Oberfläche bewegen, wurde die Bewegung von uns in zwei Komponenten zerlegt: einen Anteil, der die Bewegung senkrecht zur Oberfläche, d.h. radial nach innen oder außen, beschreibt und einen zweiten, der den Anteil der Bewegung tangential, d.h. parallel zur Oberfläche, beschreibt. Hier wurde die Oberfläche als die einer Kugel angenähert mit Zentrum im Schwerpunkt des Systems. In Abbildung 4.2 sind die Ergebnisse der mittleren Verschiebungsquadrate dieser Bewegungen für Silizium und Sauerstoff unseres größten Systems jeweils für 4700K und 3000K dargestellt. Dabei wurden die Ergebnisse für den radialen Anteil mit dem Faktor 3 und die für den tangentialen mit  $3/2$  multipliziert, um triviale Geometrieeffekte zu eliminieren. Bei 4700K erkennt man sowohl für Silizium als auch für Sauerstoff keine Unterschiede in der Bewegung in radiale oder tangentialer Richtung. Offensichtlich ist die Beweglichkeit der Atome durch die relativ große Zahl von Defekten (siehe Abbildung 3.19), die bei dieser Temperatur vorliegen, schon so hoch, daß die Oberfläche hier keine bedeutende Rolle mehr spielt. Bei einer Temperatur von 3000K dagegen ist in beiden Fällen die Bewegung senkrecht zur Oberfläche im Plateaubereich schneller als parallel zu dieser. Dieser Effekt ist bei Silizium wesentlich ausgeprägter als bei Sauerstoff. Im diffusiven Regime ist dann die Bewegung in tangentialer Richtung leicht bevorzugt, d.h. die Diffusion parallel zur Oberfläche ist etwas schneller als senkrecht zu ihr. Beide Effekte sind im Inneren vernachlässigbar. Dies spricht dafür, daß unser System so groß ist, daß die Tatsache, daß eine Oberfläche vorliegt, keinen Einfluß mehr auf das Verhalten der Atome im Inneren hat. In Schale 2 (sehr knapp unter der Oberfläche) ist dagegen der größte Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Bewegungen festzustellen.

Weitere interessante Aufschlüsse über das Verhalten des Systems an der Oberfläche gibt die Betrachtung der in den verschiedenen Schalen vorliegenden mittleren Verschiebungsquadrate. In Abbildung 4.3 ist dies für Silizium und Sauerstoff bei 3000K und unser größtes System dargestellt. Als Vergleich ist auch der Verlauf im Bulk [15] eingezeichnet. Im Innern zeigt sich wie auch schon bei anderen Größen fast reines Bulkverhalten. Die Atome in der dritten Schale zeichnen sich durch eine demgegenüber erhöhte Beweglichkeit aus. Analog zum Vergleich der Systemgrößen äußert sich auch hier das schon festgestellte vermehrte Vorliegen von Defekten in der äußeren Schale (siehe Abbildung 3.22) in einer größeren Beweglichkeit der Atome. Bemerkenswert ist noch, daß der Unterschwinger, der im Bulk bei etwa 0.2 ps zu sehen ist, für die innerste Schale nicht auftritt. Das Inset in Abbildung 4.3 zeigt eine Vergrößerung des relevanten Zeitfensters. Zur besseren Übersicht ist hier nur der Verlauf in der ersten Schale im Vergleich zu dem im Bulk dargestellt. Hier erkennt man sehr deutlich den abweichenden geraden Verlauf der Kurve für den Tropfen. J. Horbach konnte diese, von ihm als Überschwinger bezeichnete Abweichung, in Zusammenhang mit dem Bosonenpeak bringen und zeigen, daß es sich hier um ein

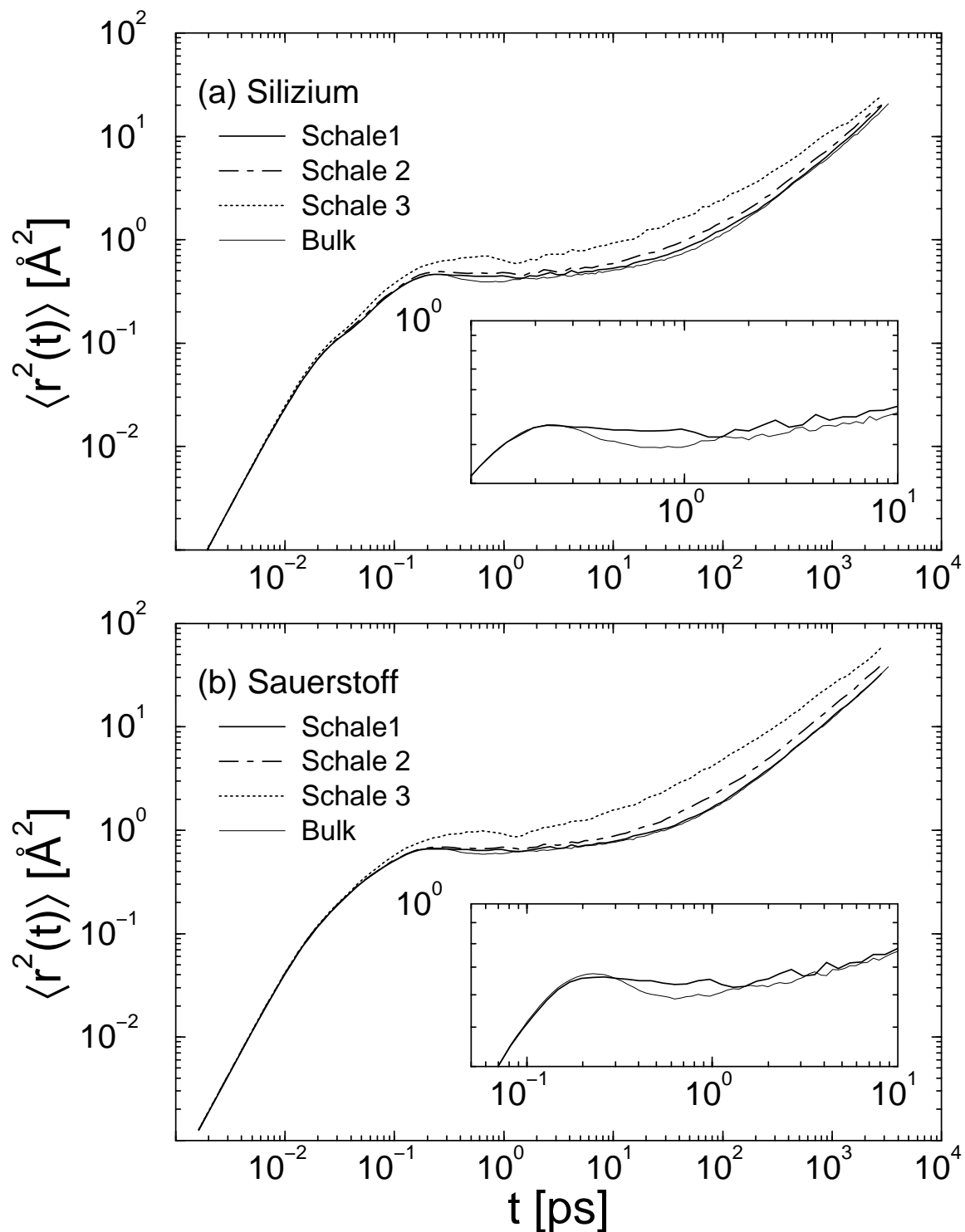


Abbildung 4.3: Mittlere Verschiebungsquadrate der einzelnen Schalen für das System aus 4608 Atomen bei 3000K. Zum Vergleich sind noch die entsprechenden Bulkwerte [15] eingetragen.

langreichweitiges Phänomen handelt [16]. Dies bestätigen unsere Daten insofern, da unser System offensichtlich zu klein ist, um diesen Effekt sehen zu können.

## 4.2 Diffusionskonstante

Die Selbstdiffusionskonstanten  $D_\alpha$  für Silizium und Sauerstoff kann man aus den mittleren Verschiebungsquadraten mit Hilfe der Einstein-Relation bestimmen:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t}. \quad (4.2)$$

$D_{\text{Si}}$  sowie  $D_{\text{O}}$  wurden mittels numerischer Ableitung von  $\frac{1}{6} \langle r^2(t) \rangle$  nach der Zeit bestimmt, indem die Konstante, die sich so für große Zeiten bei allen Temperaturen ergibt, abgelesen wurde. In Abbildung 4.4 sind die sich so ergebenden Werte je für die innerste Schale für alle Systeme über die inverse Temperatur aufgetragen. Wie die mittleren

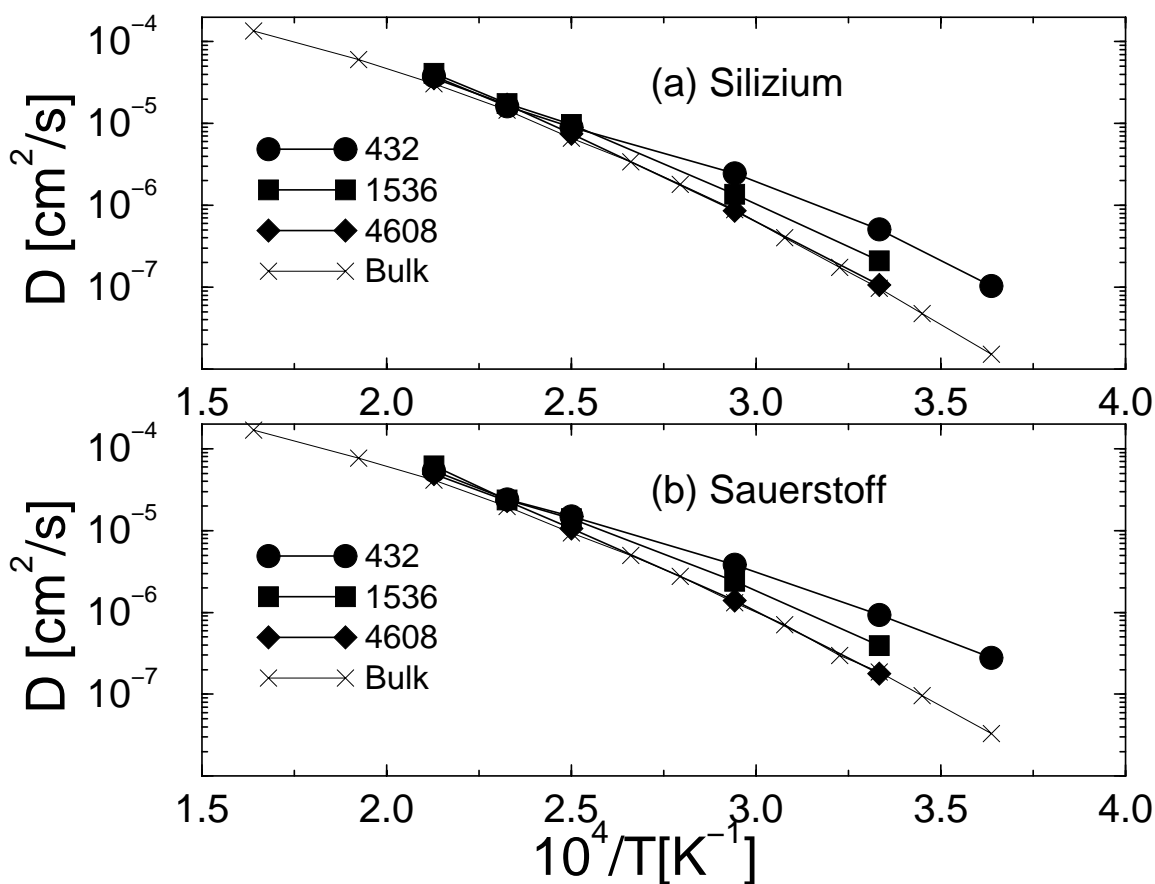


Abbildung 4.4: Diffusionskonstanten für (a) Silizium und (b) Sauerstoff gewonnen aus den mittleren Verschiebungsquadraten der inneren Schale für die verschiedenen Systeme aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Zum Vergleich sind noch die Bulkdaten eingezeichnet [15]. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbolgröße.

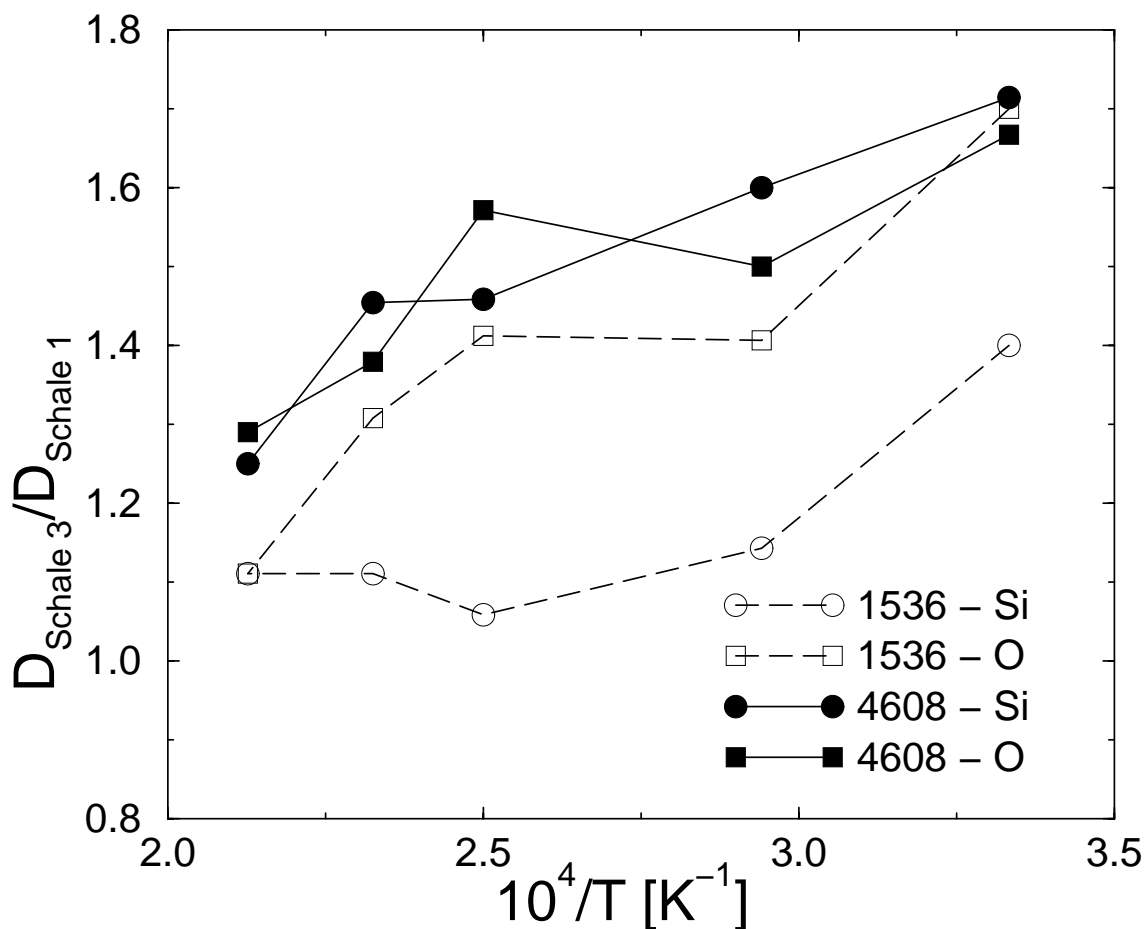


Abbildung 4.5: Verhältnisse der Diffusionskonstanten für (a) Silizium und (b) Sauerstoff gewonnen aus jeweils den mittleren Verschiebungsquadraten der inneren Schale und äußeren Schale des mittleren und größten Systems aufgetragen gegen die inverse Temperatur.

Verschiebungsquadrate schon nahegelegt haben (siehe Abbildung 4.1), nähern sich die Systeme mit wachsender Größe dem Bulkverhalten [15] an. Für das größte System erhält man Werte, die denen im Bulk entsprechen.

Betrachtet man den Quotienten aus den Diffusionskonstanten der äußeren Schalen durch die Diffusionskonstanten der inneren Schalen für die beiden größten Systeme (siehe Abb. 4.5), so stellt man wie erwartet fest, daß dieses Verhältnis größer als Eins ist, d.h. die Diffusionskonstanten sind außen größer als innen. Der Effekt erscheint umso ausgeprägter, je niedriger die Temperatur wird. Auch dieses Verhalten ist erklärbar durch die größere Zahl von Defekten und der daraus resultierenden größeren Beweglichkeit in den äußeren Schalen.



### 4.3 Inkohärente intermediäre Streufunktion

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist das zweite Moment der sog. Selbstanteile der Van-Hove-Korrelationsfunktion  $G_s^\alpha(r, t)$ , die definiert sind als:

$$G_s^\alpha(r, t) = \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(r - |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in [\text{Si}, \text{O}], \quad (4.3)$$

wobei  $N_\alpha$  die Anzahl der Teilchen der Sorte  $\alpha$  bezeichnet. Durch Fouriertransformation vom Ortsraum in den Raum der Wellenvektoren  $\vec{q}$  erhält man die inkohärenten intermediären Streufunktionen  $F_s^\alpha(q, t)$  gemäß:

$$F_s^\alpha(\vec{q}, t) = \int G_s^\alpha(r, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (4.4)$$

$$= \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))) \rangle \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.6 ist der Verlauf von  $F_s^\alpha(q, t)$  für Silizium und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen für das größte System dargestellt. Dabei wurde ein Wert für den Wellenvektor  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt, der in etwa dem Ort des First-Sharp-Diffraction-Peak im statischen Strukturfaktor entspricht (siehe Abbildung 3.12). Die Korrelatoren sind für alle Temperaturen auf Null abgefallen, was ein gutes Indiz dafür ist, daß wir bei allen Läufen lange genug simuliert haben, um ins Gleichgewicht zu kommen.

Im Vergleich zu den ebenfalls eingezeichneten Bulksdaten zeigt das System, wie aufgrund der vorher schon untersuchten dynamischen Größen zu erwarten war, einen schnelleren Abfall. Bei Verringerung der Temperatur ist die Ausbildung eines Plateaus zu beobachten. Dieses tritt um so deutlicher in Erscheinung, je tiefer die Temperatur ist. Bei der tiefsten Temperatur erstreckt es sich schließlich über zwei Größenordnungen. Dies ist wie auch schon das Plateau für tiefe Temperaturen, das sich beim mittleren Verschiebungsquadrat ausbildet, die Auswirkung des Käfigeffekts. Interessant ist hier auch, daß sich bei etwa  $t=0.3$  ps ein Unterschwinger für tiefe Temperaturen herausbildet. Auch von J.Horbach wurde ein analoges Verhalten als Finite-Size-Effekt in einem vergleichsweise kleinen System mit periodischen Randbedingungen beobachtet [16]. Dies konnte er auf das Fehlen von Moden unterhalb einer bestimmten Frequenz  $\nu < \nu_{cut}$  zurückführen. Dabei war die Frequenz unterhalb der dieser Effekt aufgetreten ist, umso größer, je kleiner das betrachtete System war. Bei uns führt offensichtlich die endliche Ausdehnung unseres System zu demselben Effekt.

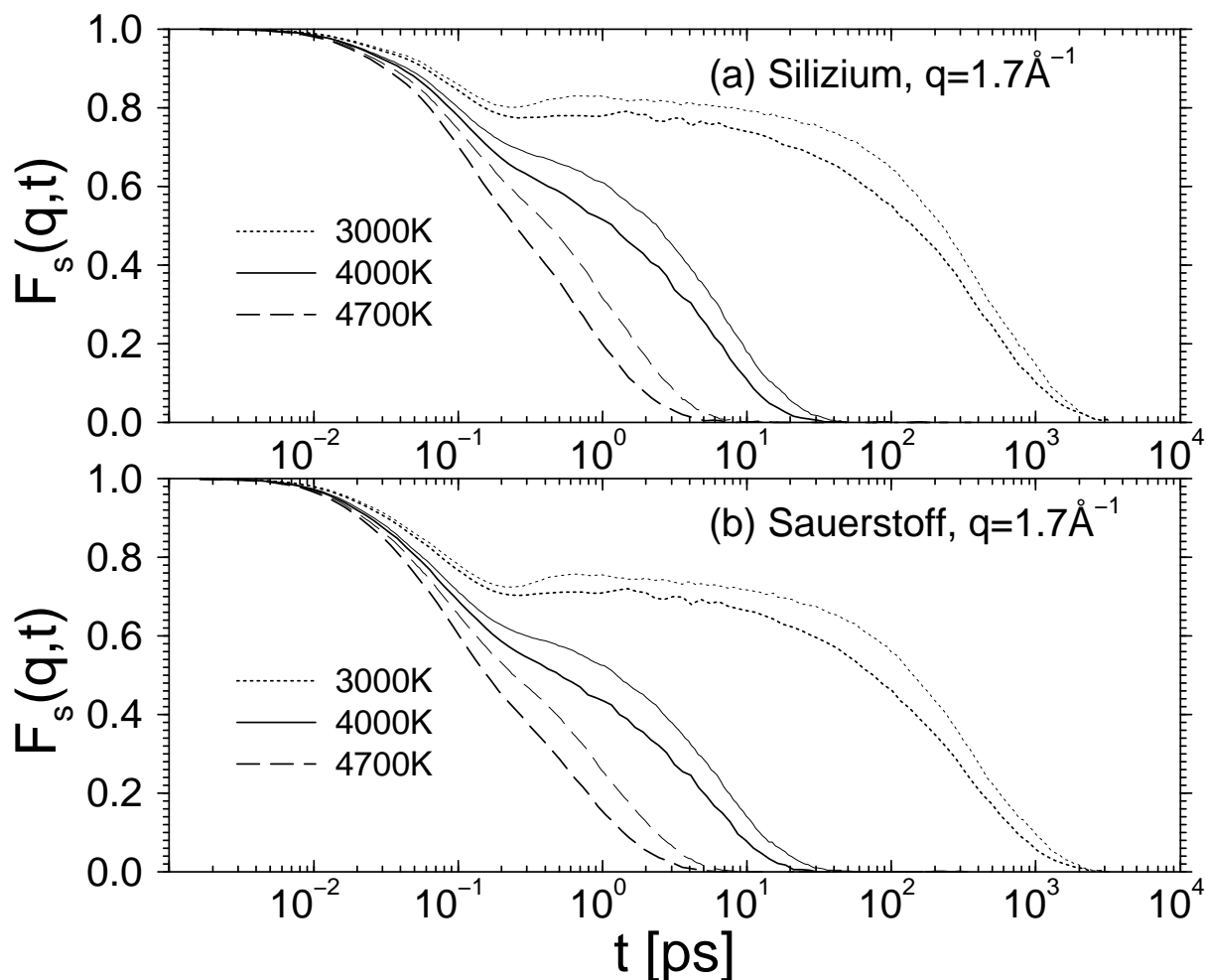


Abbildung 4.6: Inkohärente intermediäre Streufunktion bei  $q = 1.7\text{\AA}^{-1}$  für das System mit 4608 Atomen. Die dünnen Linien entsprechen jeweils den zugehörigen Bulkwerten [32].

#### 4.4 Wahrscheinlichkeit für den Bruch einer Si-O Bindung

Im folgenden wollen wir die Wahrscheinlichkeit  $P_B(t)$  dafür betrachten, daß eine Si-O Bindung, die zur Zeit  $t = 0$  besteht auch noch zur Zeit  $t$  vorhanden ist. Wie auch schon bei der Bestimmung der Koordinationszahlwahrscheinlichkeit und der Bond-Bond-Winkelverteilung wurde dann eine Bindung zwischen einem Silizium und einem Sauerstoffatom angenommen, wenn deren Abstand kleiner als  $r = 2.32\text{ \AA}$  ist. In Abbildung 4.7 ist die Wahrscheinlichkeit  $P_B(t)$  für das Überleben einer Si-O Bindung für das größte System und die verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Zusätzlich sind auch noch die entsprechenden Bulkwerte [15] dargestellt. Deren Verlauf ist fast identisch mit den Werten für

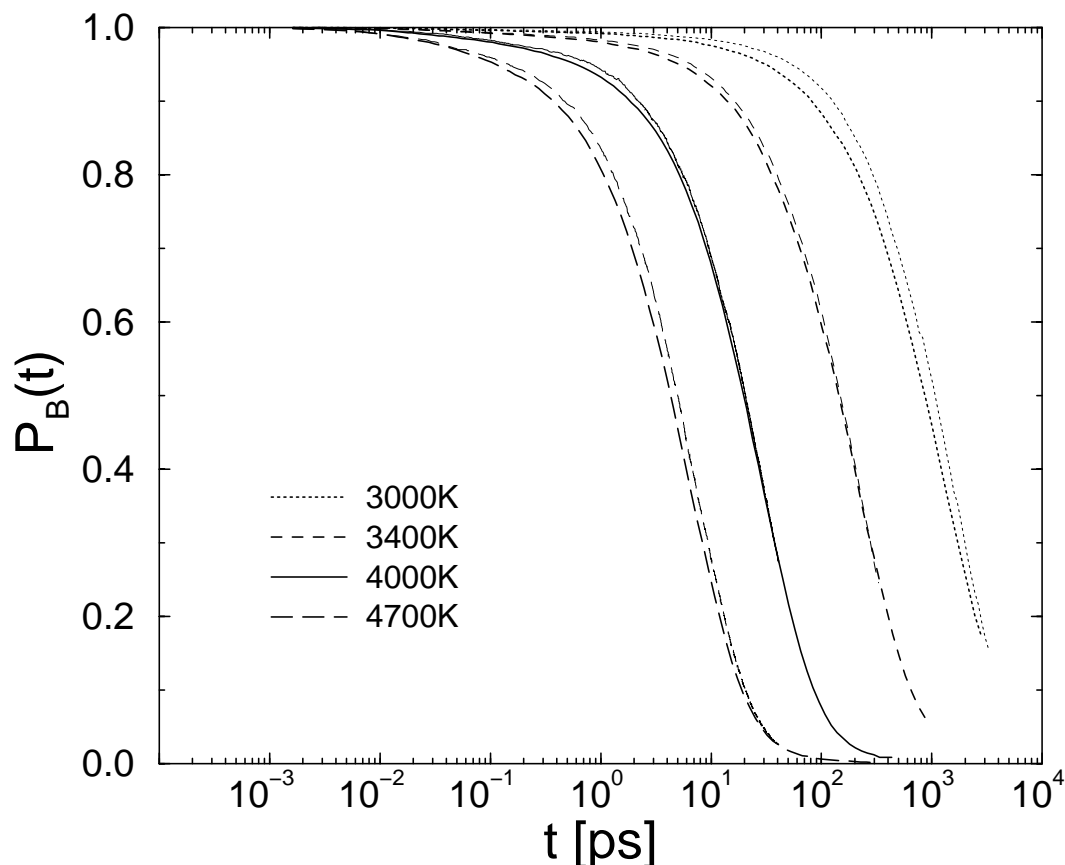


Abbildung 4.7: Wahrscheinlichkeit für das Überleben einer Si-O Bindung bei verschiedenen Temperaturen für das System aus 4608 Atomen. Die dünnen Linien entsprechen den Bulkwerten [15].

unser System. Je höher die Temperatur ist, desto schneller bricht im Mittel eine Bindung auf. Es ist festzustellen, daß für die tieferen Temperaturen offenbar bis zu 20% der Bindungen die gesamte Lauflänge überdauert haben, obwohl laut intermediärer Streufunktion das System strukturell auch für diese Temperaturen relaxiert ist (siehe Abbildung 4.6). Offenbar ist dazu also nicht der Bruch aller vorhandener Bindungen nötig.

Abbildung 4.8 zeigt einen Vergleich der inneren und äußeren Schale für die Systeme mit 1536 und 4608 Atomen bei 3000K. Zum Vergleich sind auch hier wieder die entsprechenden Bulkdaten eingetragen. Deutlich erkennbar ist wieder die größere Beweglichkeit an der Oberfläche (Schale 3). Dort bricht eine Si-O Bindung für beide Systeme im Mittel sehr viel schneller auf als je im Inneren des Systems. Vergleicht man die Systeme untereinander, so stellt man fest, daß eine Bindung in der dritten Schale des Systems mit 1536 Atome etwas weniger lange Bestand hat, als in der entsprechenden Schale des großen Systems. Für die erste Schale ist dieses Verhalten noch ausgeprägter. Hier entspricht der Verlauf für das große System dem des Bulks, während im mittleren System die Wahrscheinlichkeit für das

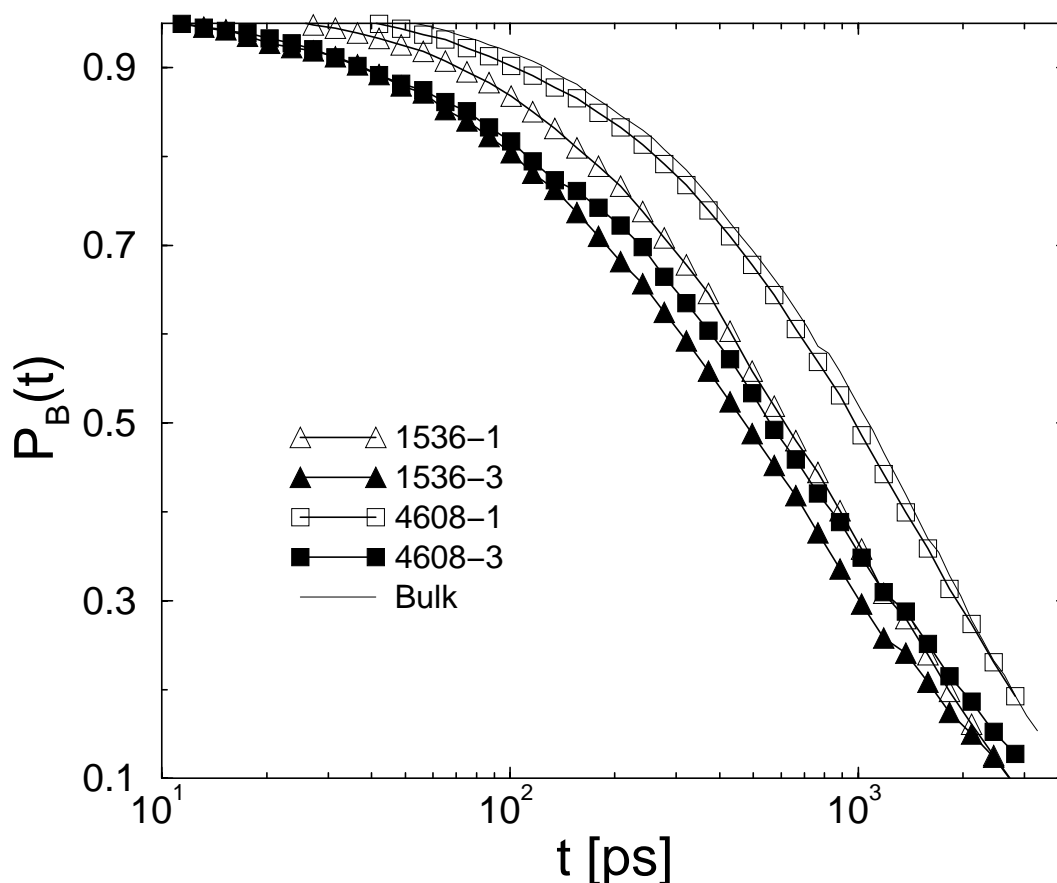


Abbildung 4.8: Wahrscheinlichkeit für das Überleben einer Si-O Bindung in Abhängigkeit von der Schale für das große und das mittlere System bei 3000K. Zum Vergleich sind die Bulkwerte [15] eingezeichnet.

Überleben einer Bindung zu kleineren Zeiten hin verschoben erscheint. Dieses Verhalten ist konsistent mit den Erkenntnissen für die Diffusionskonstanten oder die Koordinationszahlwahrscheinlichkeit (siehe Abbildung 4.5 und 3.22).

Um nun zu sehen, wie die Diffusion mit dem Aufbrechen von Si-O Bindungen zusammenhängt, haben wir für jede Schale eine Lebensdauer  $\tau_B$  eines Bonds als die Zeit definiert, bei der  $P_B(t)$  auf  $1/e$  abgefallen ist. Diese Werte wurden dann jeweils mit den Diffusionskonstanten für die entsprechende Schale multipliziert. In Abbildung 4.9 sind die Produkte  $t_B \cdot D_{Si}$  sowie  $t_B \cdot D_O$  gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Hier wurden jeweils die Daten für die äußere und die innere Schale unseres größten Systems für die Berechnung verwendet. Wie man sieht, ist das Produkt  $t_B \cdot D_O$  für die innere Schale über den gesamten Temperaturbereich fast konstant. Auch hier ist offensichtlich, wie auch schon im Bulk gesehen wurde, der Bruch einer Si-O Bindung der elementare Diffusionsschritt für Sauerstoff [15]. Anders verhält es sich an der Oberfläche. Hier fällt  $t_B \cdot D_O$  mit sinkender Temperatur ab. Analoges ist für  $t_B \cdot D_{Si}$  festzustellen. Das Produkt fällt ebenfalls hin zu

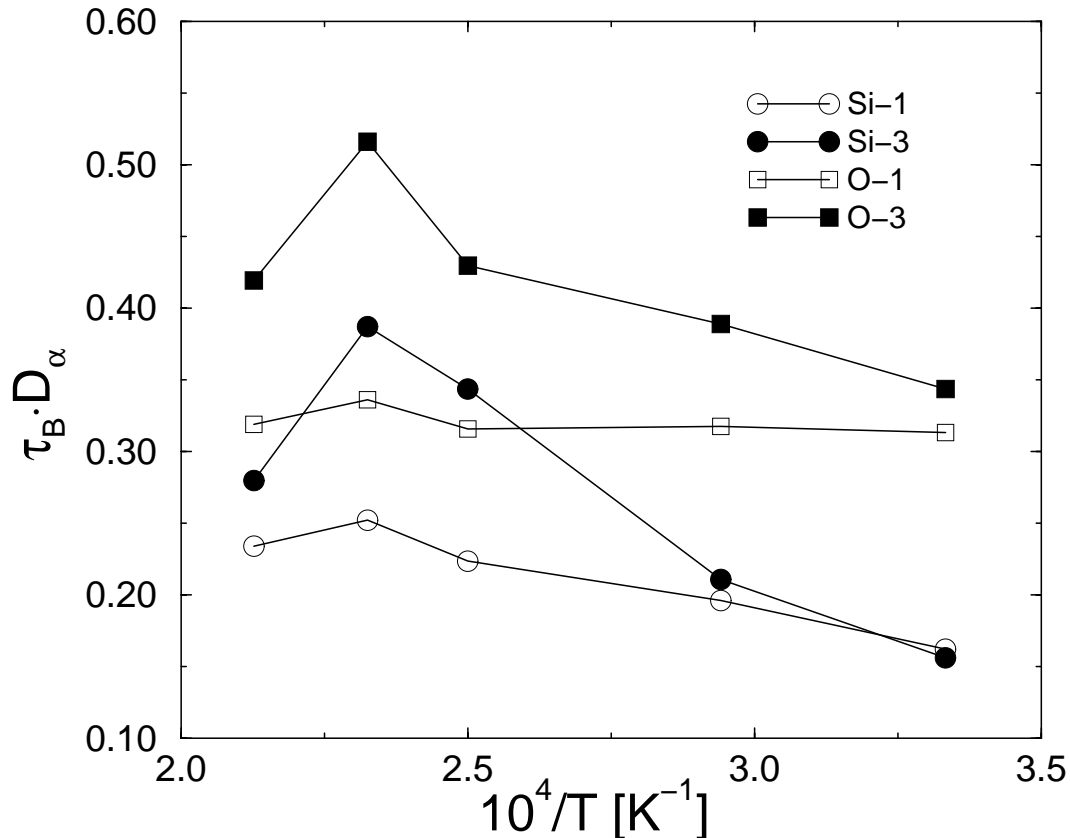


Abbildung 4.9: Produkte aus der Lebensdauer einer Bindung mit den Diffusionskonstanten von Silizium und Sauerstoff für die äußere und die innere Schale des Systems aus 4608 Atomen in Abhängigkeit von der Temperatur.

tiefere Temperaturen ab, wobei dieses Verhalten in der äußeren Schale sehr viel ausgeprägter erscheint, als in der inneren. Der elementare Diffusionsschritt für Atome an der Oberfläche kann also nicht alleine mit dem Bruch einer Si-O Bindung identifiziert werden.

## 4.5 Überlebensdauer eines Defekts

Da der Diffusionsprozeß nicht nur, wie eben gesehen, durch den Bruch einer Si-O Bindung zustandekommt, sondern man auch davon ausgeht, daß fünffach koordiniertes Silizium als Zwischenstadium eine Rolle spielt, wurde von uns die Wahrscheinlichkeit für das Überleben eines Defekts  $P_D$  aufgenommen, d.h. es wurde die Wahrscheinlichkeit dafür ermittelt, daß ein Atom, das zur Zeit  $t = 0$  defekt koordiniert war, dies ununterbrochen bis zur Zeit  $t$  ist. Abbildung 4.10 zeigt diese Wahrscheinlichkeiten für die Silizium- und Sauerstoffatome des größten Systems bei zwei verschiedenen Temperaturen. Zusätzlich sind zum

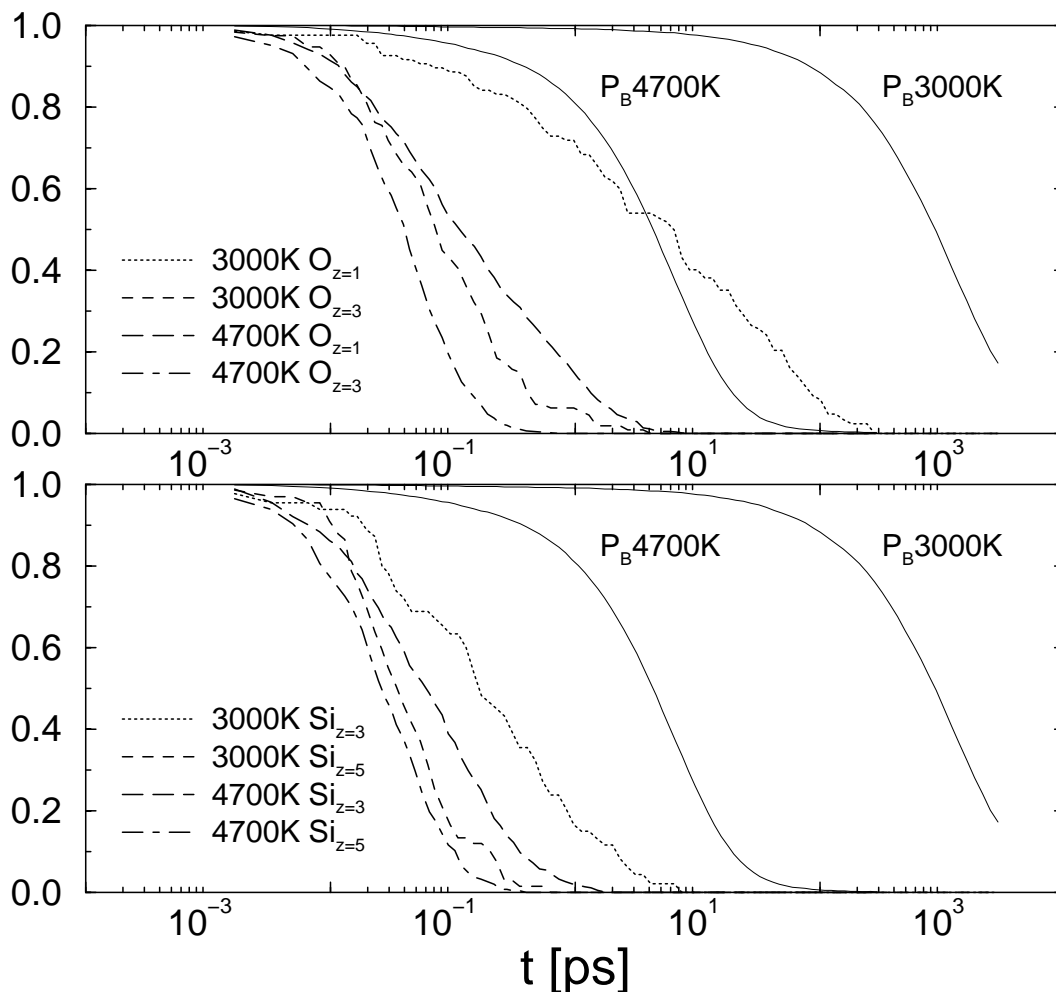


Abbildung 4.10: Überlebensdauer eines Defekts bei Sauerstoff bzw. Silizium für das System aus 4608 Atomen und 3000K sowie 4700K.

Vergleich noch die entsprechenden Werte für die Wahrscheinlichkeit des Überlebens einer Si-O Bindung eingezeichnet. Es fällt zuerst auf, daß in allen Fällen die Lebensdauer eines Defekts bei einer bestimmten Temperatur sehr viel kleiner ist, als die durchschnittliche Lebensdauer einer Bindung. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da Defekte energetisch ungünstigere Zustände darstellen und so die Tendenz zur Veränderung größer ist, als bei ideal koordinierten Atomen. Aus dem gleichen Grund überleben dreifach koordinierte Sauerstoffe sowie fünffach koordinierte Siliziumatome weniger lange als der jeweils andere Defekt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Überlebensdauer eines fünffach koordinierten Siliziumatoms nahezu unabhängig von der Temperatur ist.

Trägt man die entsprechenden Größen für 3000K in Abhängigkeit von der Schale auf, so erhält man Abbildung 4.11. Hier ist klar festzustellen, daß die vermehrt an der Oberfläche auftretenden Defekte  $\text{Si}_{z=3}$  und  $\text{O}_{z=1}$  dort länger leben als innen. Die jeweils anderen Defektarten zeigen für Schale 1 und Schale 3 ein vergleichbares Verhalten, wobei

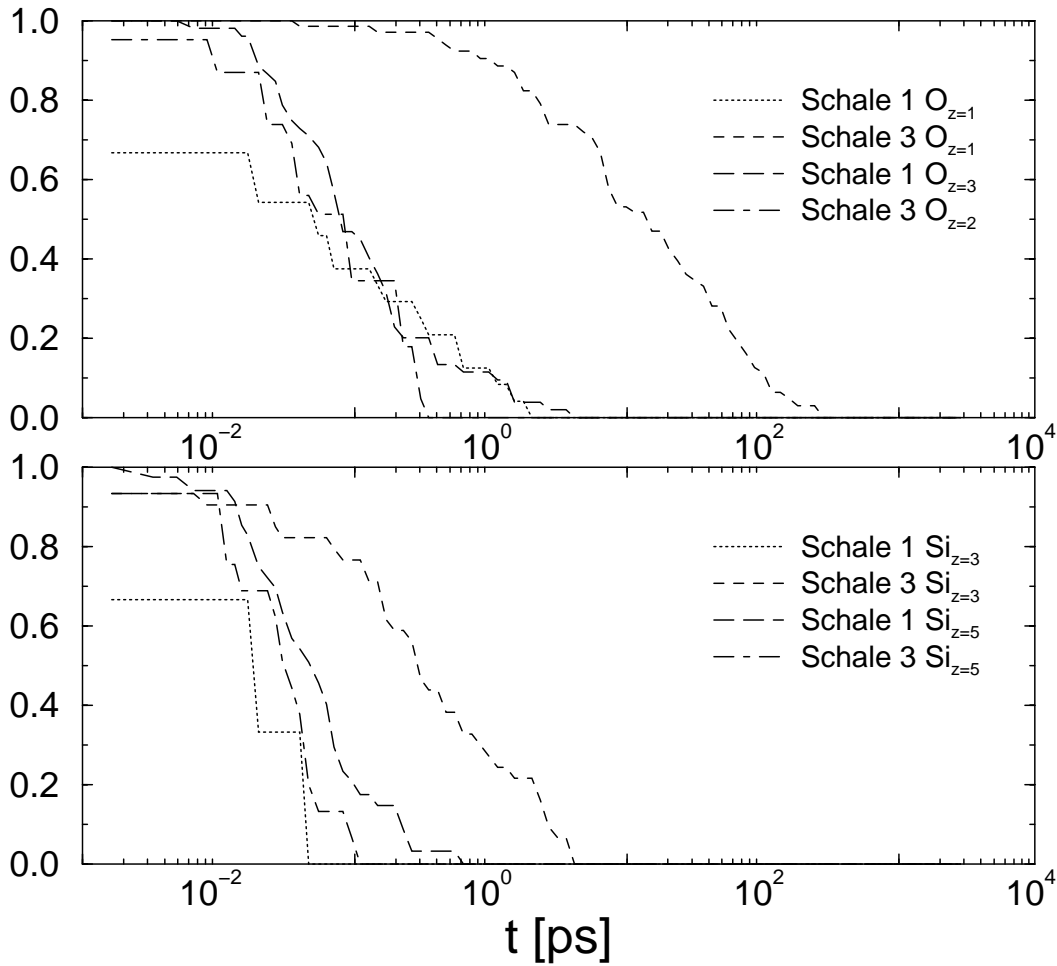


Abbildung 4.11: Überlebensdauer eines Defekts bei 3000K in Abhängigkeit von der Schale für Silizium bzw. Sauerstoff des Systems aus 4608 Atomen.

die Statistik für die äußere Schale aufgrund der im Vergleich geringen Teilchenzahl und der geringen Wahrscheinlichkeit für diese Defekte relativ schlecht ist.

## 4.6 Zustandsdichte

Die Zustandsdichte  $g(\nu)$  ist folgendermaßen definiert [39]:

$$g(\nu) = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \delta(\nu - \nu_i). \quad (4.6)$$

$\nu_i$  bezeichnet hier die  $3N$  Eigenfrequenzen der dynamischen Matrix  $\mathbf{D}_{l\alpha,m\beta}$ , die die zweiten Ableitungen der Potentialfunktion  $U(\{\vec{r}_i\})$  nach den  $3N$  Ortskomponenten  $r_i^\alpha$  enthält:

$$\mathbf{D}_{l\alpha,m\beta} = \frac{\partial^2 U(\{\vec{r}_i\})}{\partial r_l^\alpha \partial r_m^\beta}. \quad (4.7)$$

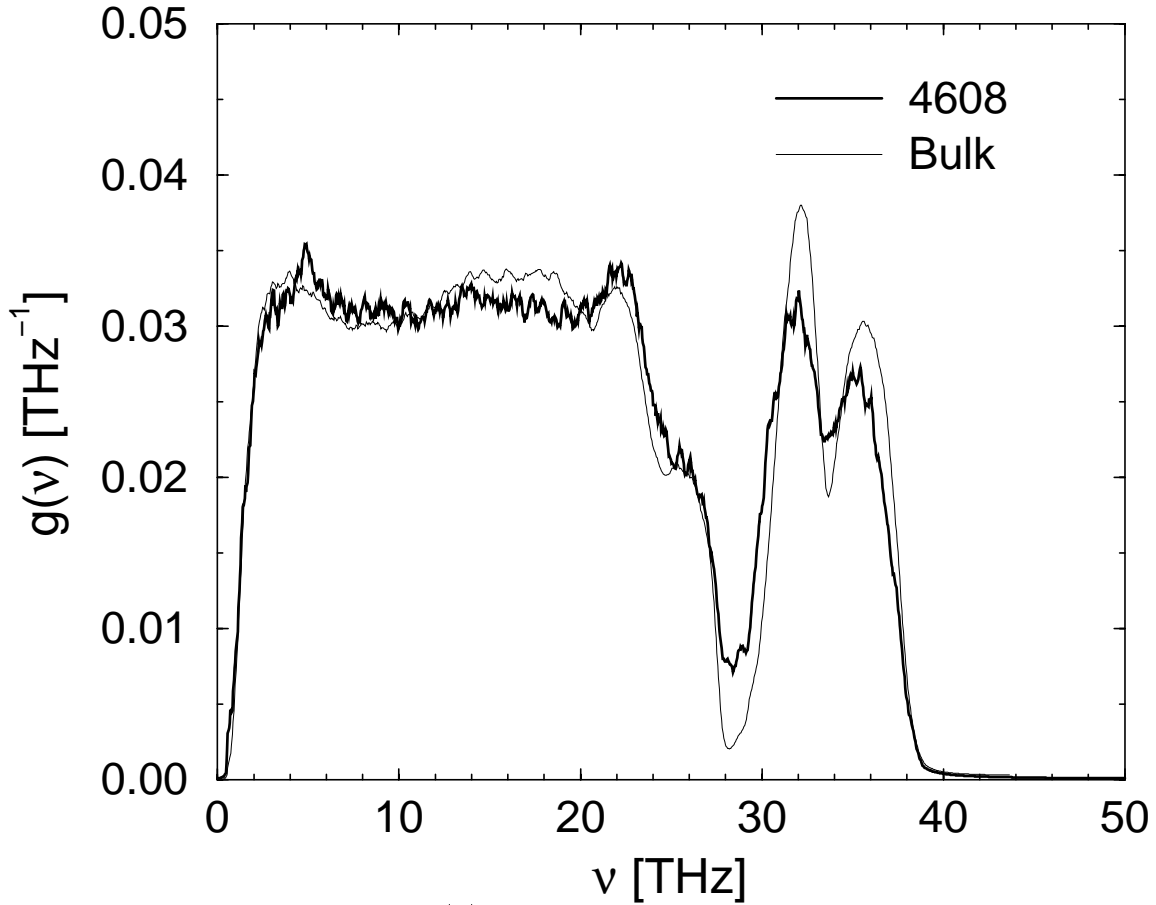


Abbildung 4.12: Zustandsdichte  $g(\nu)$  berechnet gemäß Gleichung 4.8 für das System aus 4608 Atomen im Vergleich zum Bulk [56] bei 300K.

In harmonischer Näherung ist  $g(\nu)$  proportional zur massengewichteten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion im Frequenzraum [39]:

$$g(\nu) = \frac{1}{k_B T} \sum_i m_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\nu t} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle. \quad (4.8)$$

Die Fouriertransformation in (4.8) wurde von uns unter Verwendung des Wiener-Khinchin-Theorems ausgeführt. Dabei wurden für das größte System drei Läufe über 16384 Zeitschritte gemacht und die Zeitreihen  $\vec{v}_i(t)$  der Geschwindigkeit jedes Teilchens  $i$  alle vier Zeitschritte abgespeichert. In Abbildung 4.12 ist die so berechnete Zustandsdichte für 300K dargestellt. Wie schon bei der Berechnung des Gesamtstrukturfaktors ist hier die Ausgangskonfiguration nicht äquilibriert. Zum Vergleich sind die entsprechenden Bulkdaten eingetragen. Der prinzipielle Verlauf beider Kurven ist dabei zunächst sehr ähnlich. Insbesondere werden ebenfalls die in Experimenten zu beobachtenden beiden Hochfrequenzpeaks, die dort bei 32.1 THz und 35.7 THz liegen [60], wie auch schon im Bulksystem gut wiedergegeben [14]. Eine deutliche Abweichung vom Verhalten im Bulk liegt jedoch unterhalb von etwa 20THz vor, in dem die Zustandsdichte zunächst etwas oberhalb, dann unterhalb der des Bulks verläuft.



Um dem Ursprung dieser Abweichung auf die Spur zu kommen, wurde die Zustandsdichte für alle Schalen getrennt ermittelt. Abbildung 4.13 enthält wiederum die Daten für

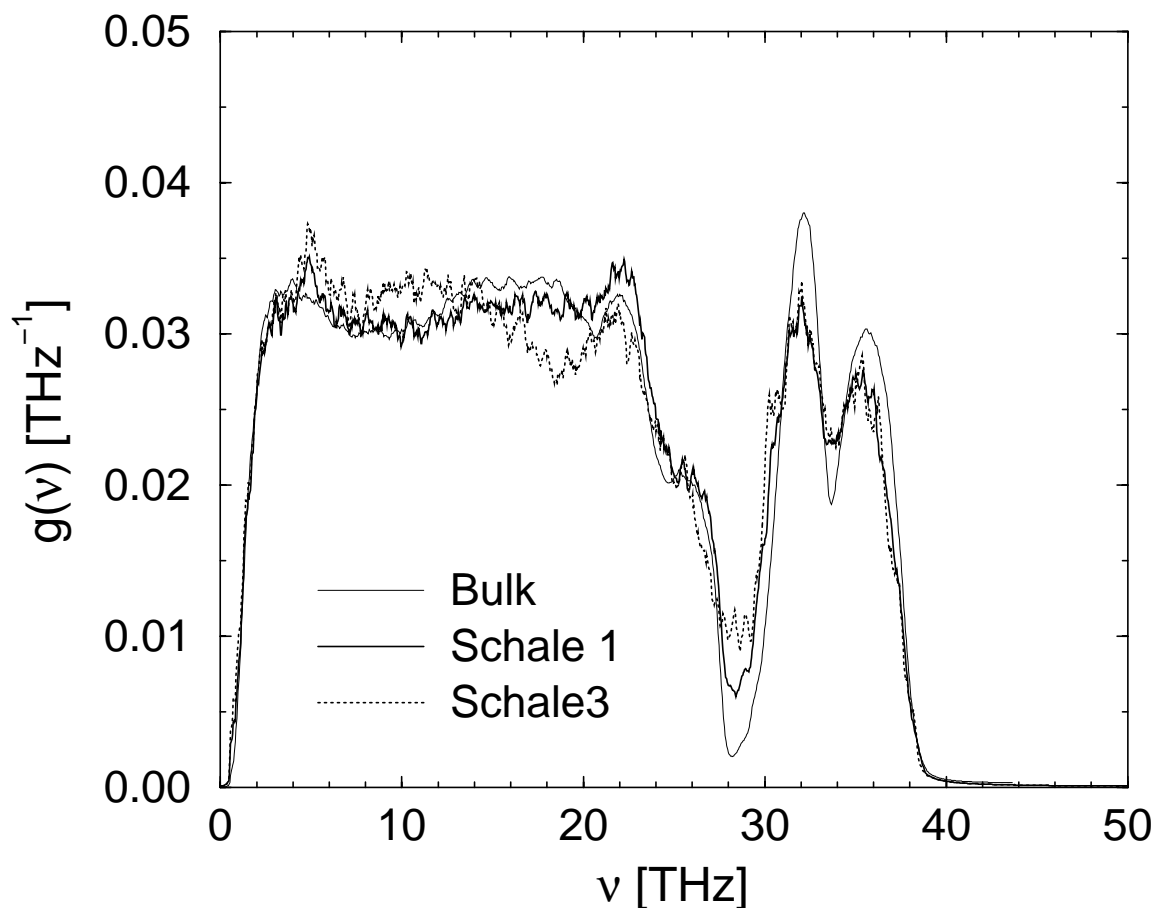


Abbildung 4.13: Zustandsdichte für die einzelnen Schalen des Systems aus 4608 Atomen im Vergleich zum Bulk [56] bei 300K.

das Bulksystem, diesmal aber im Vergleich zu denen der innersten und der äußeren Schale. Wie man sieht, ist das Verhalten in der innersten Schale, wie auch bei allen bisherigen Größen, das gleiche wie im Bulk. Die oben beschriebenen Abweichungen werden alleine durch die Oberflächenatome verursacht. Nun stellt sich die Frage, ob daran alle Atome der Oberfläche gleichermaßen beteiligt sind, oder ob die Abweichung alleine durch eine Atomsorte verursacht wird.

In Abbildung 4.14 ist je die Zustandsdichte für die zwei Schalen für Silizium und Sauerstoff getrennt dargestellt. Man erkennt deutlich, daß sich der Verlauf der Kurven für Sauerstoff in beiden Schalen nicht unterscheidet. Für Silizium dagegen ist die Form der Kurven sehr unterschiedlich, je nachdem, ob man sich an der Oberfläche befindet oder im Inneren des Systems. Somit kann festgestellt werden, daß der abweichende Verlauf der

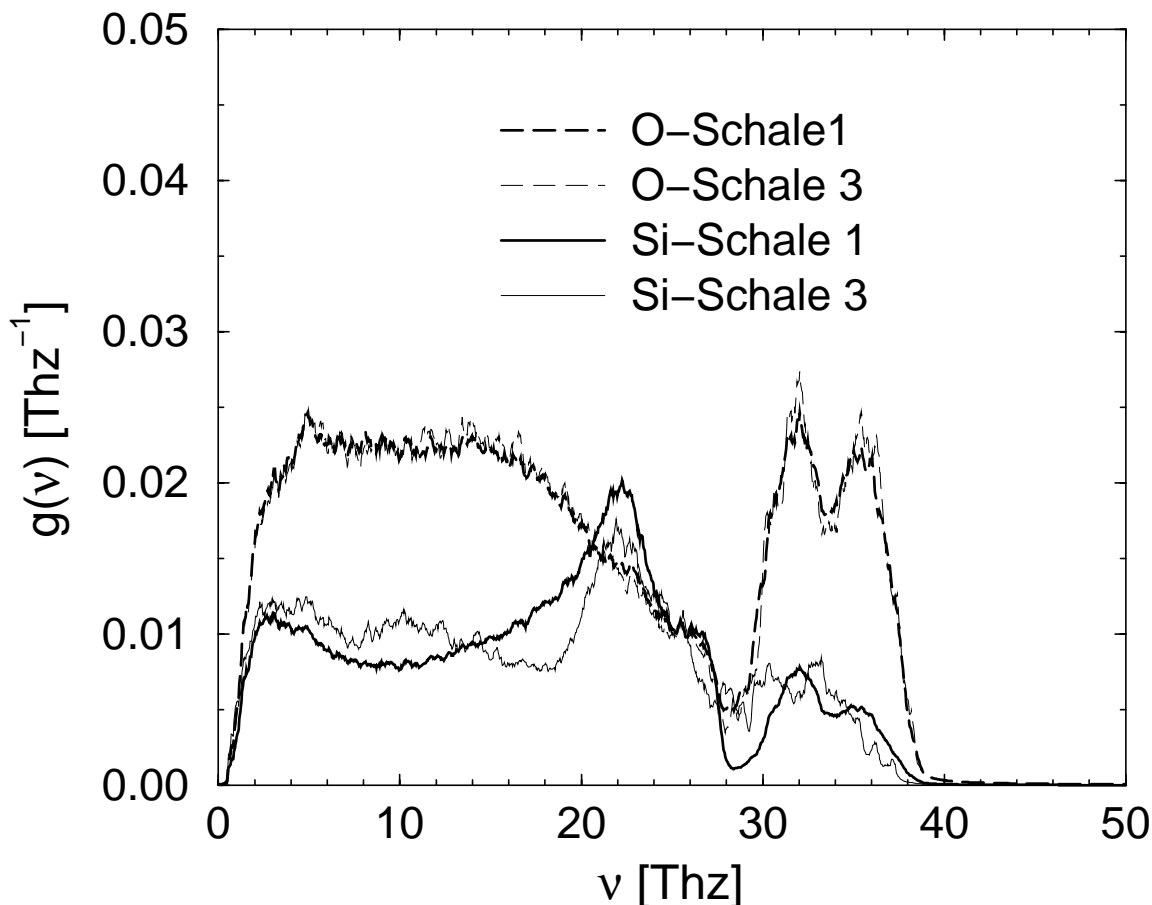


Abbildung 4.14: Zustandsdichte für die einzelnen Atomsorten des Systems aus 4608 Atomen getrennt nach Schalen bei 300K berechnet.

Zustandsdichte des Gesamtsystems vom Bulk auf die unterschiedliche Zustandsdichte der Siliziumatome an der Oberfläche im Vergleich zum Inneren zurückzuführen ist. Laughlin *et. al.* haben bei der Untersuchung von Proben mit extrem hohem Oberflächenanteil im Ramanspektrum eine Intensitätserhöhung gegenüber dem Bulkmaterial bei Frequenzen von rund  $350 \text{ cm}^{-1}$  gefunden [20]. Auch wir sehen im Bereich von 10 THz eine Erhöhung der Zustandsdichte von Silizium an der Oberfläche gegenüber Siliziumatomen, die sich im Inneren des Systems befinden. Ebenso finden wir bei 24.5 THz und 25.5 THz sowie im Bereich von 29 THz eine Erhöhung der Zustandsdichte. Experimente finden bei 26.6 THz und 27.2 THz bei dehydroxilierten Siliziumdioxidoberflächen Peaks, die bei hydroxilierten nicht feststellbar sind [74, 70, 23]. Es wird angenommen, daß sie auf die Bildung von Zweierringen zurückzuführen sind. Tendenziell können unsere Ergebnisse diese Aussage bestätigen.

# Kapitel 5

## Ergebnisse für den dünnen Film

In diesem Kapitel sollen nun die von uns untersuchten statischen und dynamischen Größen für den dünnen Film vorgestellt werden. Als Ausgangskonfiguration für unsere Simulationen wurde hier keine Zufallskonfiguration gewählt, sondern  $\beta$ -Cristobalit aufgesetzt. Die Kantenlängen von  $28.5 \text{ \AA}$  wurden so gewählt, daß sie denen unserer späteren Simulationsbox in  $x$ - und  $y$ -Richtung entsprechen. Diese Konfiguration diente dann als Ausgangspunkt für die Äquilibrationläufe. Bevor wir die eigentlichen Äquilibrationläufe gestartet haben, haben wir das System bei  $5200\text{K}$   $30000$  Schritte äquilibriert. Dann hatten sich alle Teilchen im Mittel um rund  $10 \text{ \AA}$  (mehr als das Doppelte des Abstands zum Nachbarn gleicher Sorte) von ihrem Ausgangspunkt fortbewegt.

Wie schon bei unseren Tropfen ist im folgenden das Verhalten der Oberfläche von besonderem Interesse. Darum wurde das System senkrecht zur Richtung ohne periodische

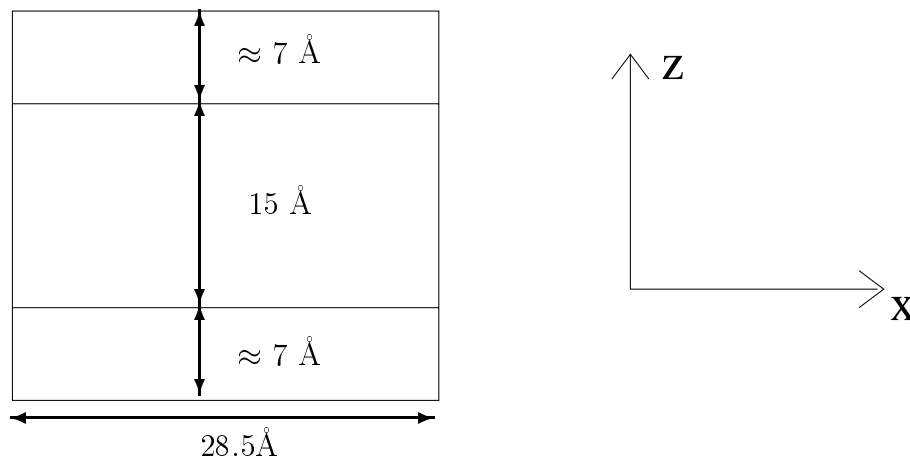


Abbildung 5.1: Einteilung des Films in Schichten senkrecht zur  $z$ -Achse. In  $x$ - und  $y$ -Richtung liegen periodische Randbedingungen vor.

Randbedingungen, d.h. in unserem Fall zur  $z$ -Achse, in drei Schichten unterteilt. Abbildung 5.1 veranschaulicht diese Einteilung. Dabei werden im folgenden die obere und die untere Schicht zusammen als „Außen“ bezeichnet, die mittlere Schicht repräsentiert das Innere des Systems. Bei der Zuordnung der Atome zu einer Schicht wurde so vorgegangen, daß alle Atome, deren  $z$ -Koordinaten kleiner als  $7 \text{ \AA}$  sind, zur unteren Schicht gezählt wurden. Ist die  $z$ -Koordinate größer als  $22 \text{ \AA}$ , so wird das entsprechende Atom zur oberen Schicht gezählt. Alle anderen Atome zählen zum Inneren des Systems. Dabei wurde bei dieser Einteilung darauf geachtet, die äußeren Schichten so dünn wie möglich (um das Verhalten der Oberfläche möglichst ungestört zu erhalten) aber so dick wie nötig (für eine ausreichende Statistik) zu machen.

## 5.1 Dichteprofile

Eine der grundlegenden Größen, die man für unsere dünnen Filme betrachten kann, ist die Dichte. Dabei liefern Dichteprofile nicht nur Aufschluß über die im System vorliegenden Dichten, sondern auch - wie schon bei unseren Tropfen - über die konkrete räumliche Ausdehnung. Zur Berechnung der Dichteprofile wurde von uns der Bereich von  $-2 \text{ \AA}$  bis  $38 \text{ \AA}$  in 400 Schichten, die senkrecht zur  $z$ -Achse liegen, unterteilt. Dann wurde in jeder Schicht die Anzahl der darin befindlichen Atome bestimmt. Durch Division durch das Schichtvolumen und Multiplikation mit der Atommasse wurden dann die zugehörigen Dichten berechnet. Anzumerken ist noch, daß von uns für die dünnen Filme (anders als für die Tropfen) nie ein Abdampfen von Atomen oder Molekülen während der Simulationsläufe beobachtet wurde.

In Abbildung 5.2 sind die so erhaltenen Dichteprofile für verschiedene Temperaturen (3400K, 4300K, 5200K) dargestellt. Wie auch schon zuvor bei unseren Tropfen beobachtet, stellt sich im Inneren eine Dichte von rund  $2.2 \text{ g/cm}^3$  ein. Der in diesem Bereich vorliegende Fehler wird von uns für die niedrigste Temperatur (bei der nur über zwei unabhängige Läufe gemittelt werden konnte) auf  $\pm 0.1 \text{ g/cm}^3$  abgeschätzt. Für die Werte am Rand ist der Fehler mit  $\pm 0.03 \text{ g/cm}^3$  deutlich kleiner. Je niedriger die Temperatur wird, desto weniger breit erscheint der Randbereich des Systems, d.h. das Dichteprofil fällt am Rand für tiefe Temperaturen steiler ab als für höhere Temperaturen. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man die beiden Konfigurationen für 3400K und 5200K in Abbildung 5.3 betrachtet. Bei der niedrigeren Temperatur erscheint der Rand sehr viel glatter im Vergleich zur Konfiguration bei 5200K, was von den Dichteprofilen als steilerer Abfall wiedergegeben wird.

Bei der niedrigsten betrachteten Temperatur von 3400K fällt auf, daß die Dichte im Inneren etwas geringer ist, als außen. Auch für unsere Tropfen hatten wir schon bei tie-

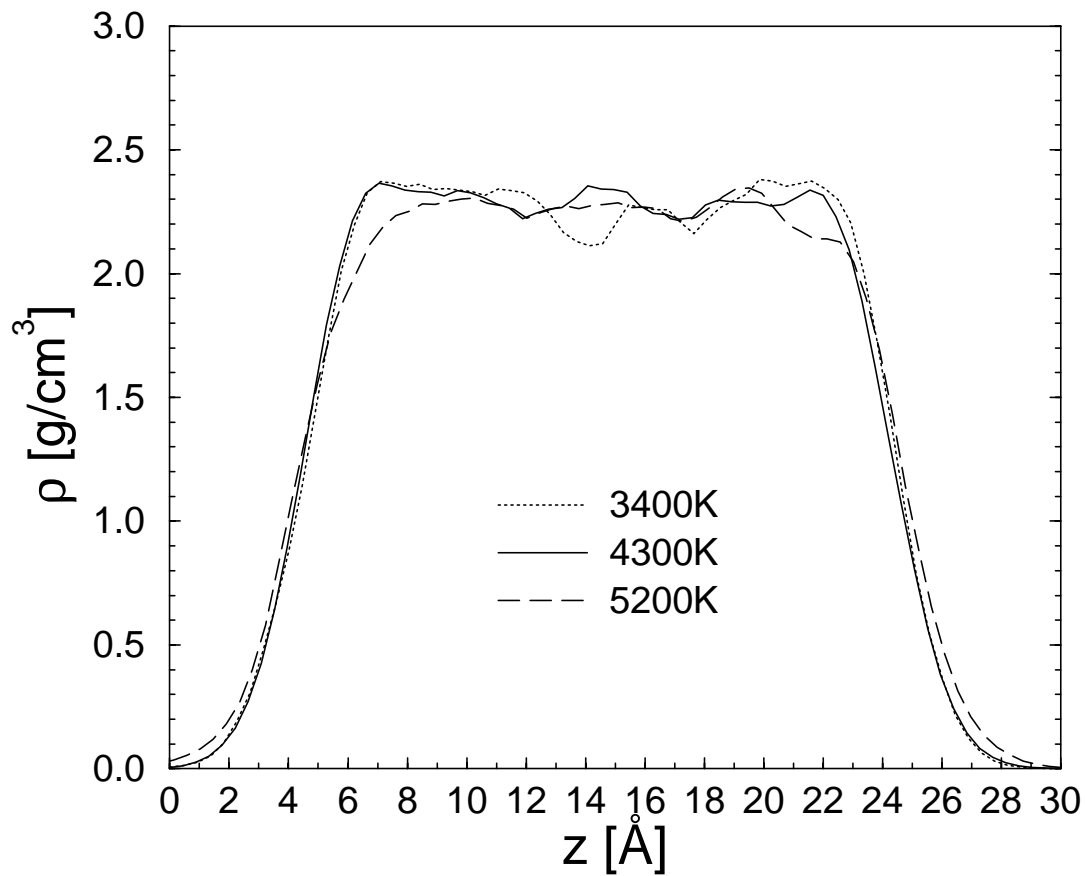


Abbildung 5.2: Dichteprofile für verschiedene Temperaturen entlang der  $z$ -Achse aufgenommen.

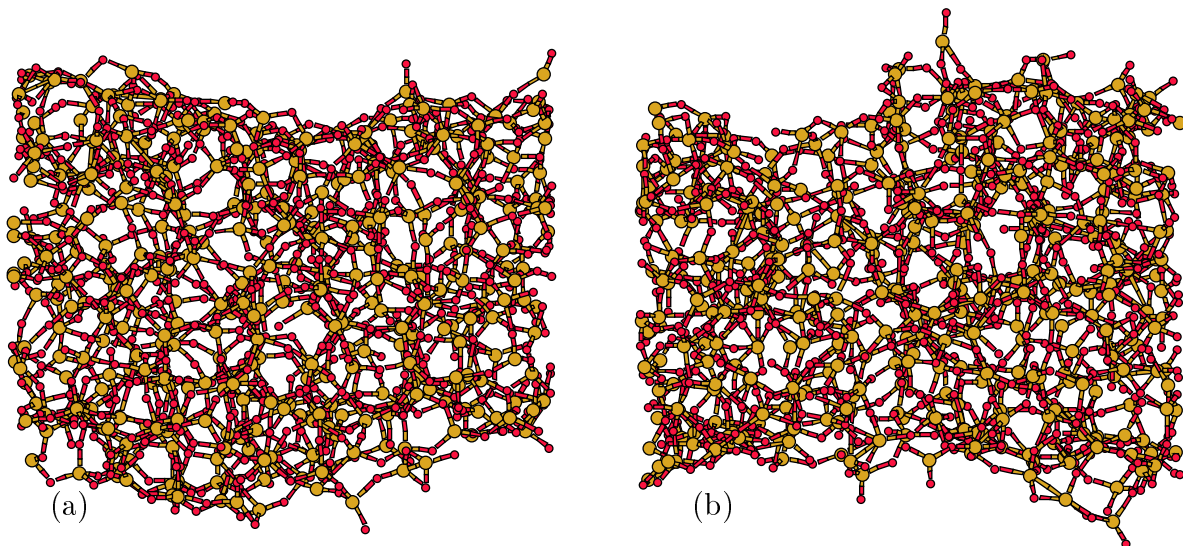


Abbildung 5.3: Konfigurationen bei (a) 3400K und (b) 5200K. Siliziumatome sind hellgrau und Sauerstoffatome dunkelgrau dargestellt.

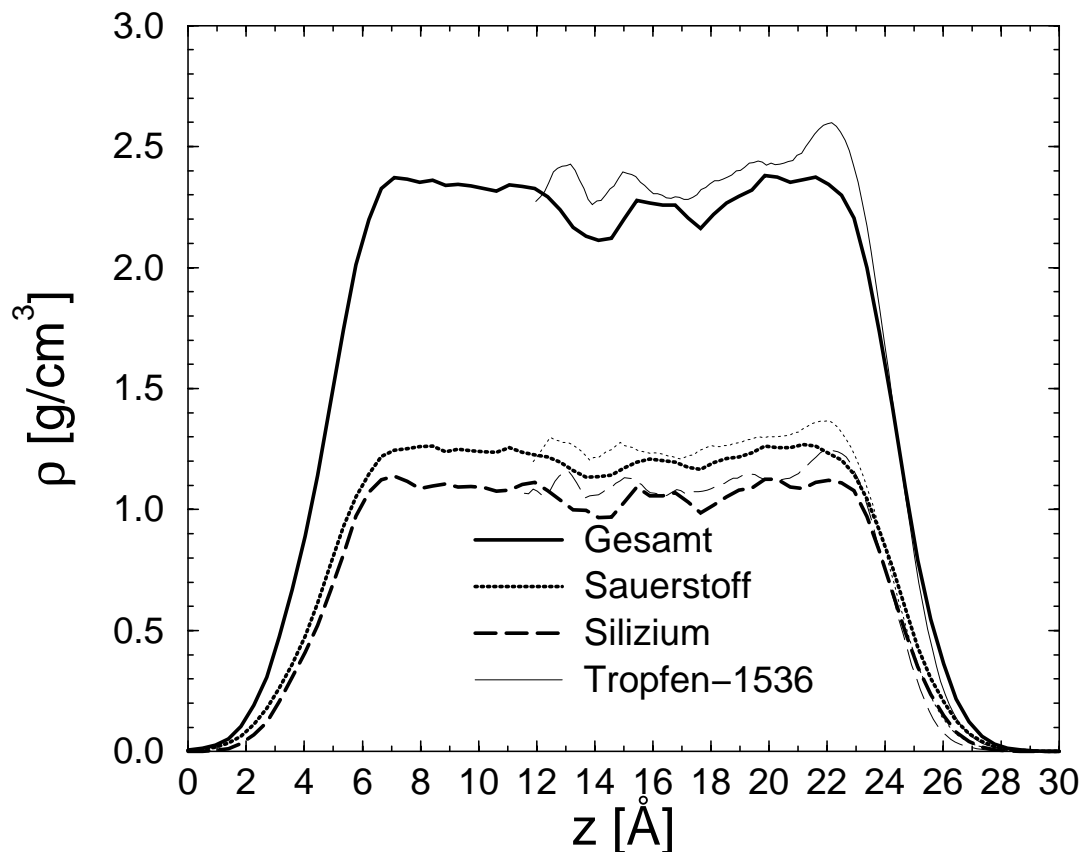


Abbildung 5.4: Gesamt-, Sauerstoff- und Siliziumdichte entlang der  $z$ -Achse für eine Temperatur von 3400K. Die dünnen Linien stellen die entsprechenden Daten für den Tropfen aus 1536 Atomen bei 3400K dar.

fen Temperaturen eine Überhöhung der Dichte am Rand festgestellt. Bei der Erklärung dieses Verhaltens hatte sich die Betrachtung der Dichten der einzelnen Atomsorten als aufschlußreich erwiesen. Deshalb sollen auch hier die Dichteprofile von Silizium und Sauerstoff für 3400K getrennt betrachtet werden. In Abbildung 5.4 sind diese Größen im Vergleich zur Gesamtdichte dargestellt. Zusätzlich sind noch die Daten für den Tropfen aus 1536 Atomen bei 3400K eingezeichnet. Dabei wurden diese Daten so verschoben, daß die Randbereiche in etwa übereinstimmen. Tendenziell kann festgestellt werden, daß die Dichte von Silizium im Randbereich höher als im Inneren ist. Dieser Effekt stellt sich bei Sauerstoff sehr viel weniger ausgeprägt dar. Dabei ist das Verhalten in etwa vergleichbar mit dem des Tropfens, wobei dort die Überhöhung am Rand klarer identifiziert werden kann. Ein Grund dafür, daß hier keine so klare Aussage getroffen werden kann, wie es vorher bei den Tropfen der Fall war, ist in der höheren Temperatur von 3400K (im Vergleich zu 3000K beim Tropfen) zu sehen, die hier noch dazu mit schlechterer Statistik betrachtet

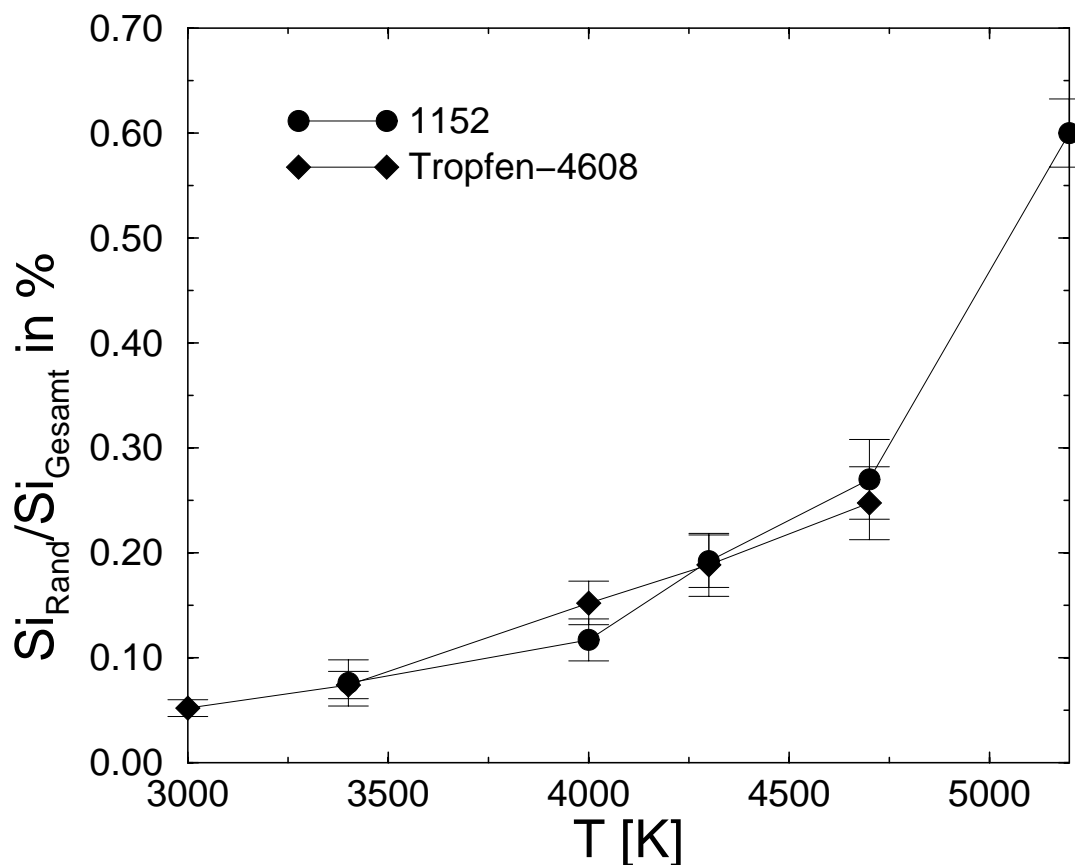


Abbildung 5.5: Verhältnis der Siliziumatome am Rand zu der Gesamtzahl aller Siliziumatome in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich sind noch die Werte für den Tropfen aus 4608 Atomen eingezeichnet.

wurde. Insgesamt kann aber festgestellt werden, daß wir hier die gleichen Tendenzen wie für unsere Tropfen gefunden haben. Daher kann das dort beobachtete Verhalten nicht alleine auf die für diese Systeme vorliegende Krümmung der Oberfläche zurückgeführt werden.

Eine auch hier jedoch klar erkennbare Tatsache ist die, daß das Dichteprofil von Sauerstoff über das von Silizium hinausreicht. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß sich Sauerstoff bevorzugt an der Oberfläche aufhält. Um dies quantifizieren zu können wurde die Anzahl der Siliziumatome bestimmt, die sich an der Oberfläche aufhalten. Dabei wurde ein Siliziumatom als am Rand liegend angenommen, wenn keines der an es gebundenen Sauerstoffatome eine kleinere (unterer Rand) bzw. größere (oberer Rand)  $z$ -Koordinate aufweist, als das Atom selbst. Abbildung 5.5 zeigt das Verhältnis von gemäß obiger Definition an der Oberfläche befindlichen Siliziumatomen zu der Gesamtzahl aller Siliziumatome in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich sind auch noch die Daten für den

Tropfen aus 4608 Atomen eingetragen. Je kleiner die Temperatur wird, desto weniger Siliziumatome liegen offensichtlich am Rand. Dabei liegen bei der niedrigsten Temperatur von 3400K rund 0.076% aller Siliziumatome am Rand. Umgerechnet bedeutet dies, daß sich im Schnitt rund 0.3 Siliziumatome von 384 Siliziumatomen außen befinden. Der prozentuale Wert stimmt fast exakt mit dem entsprechenden Wert für unseren Tropfen mit 4608 Atome bei dieser Temperatur überein. Dies war auch zu erwarten, da in beiden Fällen das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen in etwa gleich ist:

$$\frac{S_{\text{Film}}}{V_{\text{Film}}} = \frac{2}{L_z} \approx 0.11$$

$$\frac{S_{\text{Tropfen}}}{V_{\text{Tropfen}}} = \frac{3}{R_{\text{Tropfen}}} \approx 0.12$$

wobei  $S$  die Oberfläche,  $V$  das Volumen,  $L_z$  die Dicke des Films und  $R_{\text{Tropfen}}$  den Tropfenradius bezeichnen. Dabei wurden  $L_z$  zu 18 Å und  $R_{\text{Tropfen}}$  zu 25 Å angenommen. An der Oberfläche findet man also offensichtlich auch bei unseren Filmen (fast) ausschließlich Sauerstoffatome. Dies bestätigt das Ergebnis der Sauerstoffdichteprofile, die am Rand über die Dichteprofile von Silizium hinausreichen.

## 5.2 Energie

Im folgenden soll nun die potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  pro Teilchen betrachtet werden. Abbildung 5.6 zeigt diese Größe als Funktion der inversen Temperatur. Zum Vergleich sind neben dem Wert im Bulk auch noch die Werte für den Tropfen aus 4608 Atomen eingetragen. Man erkennt einen glatten Verlauf der Kurve, so daß hier, ebenso wie bei den Tropfen, die Systeme hinsichtlich dieser Größe äquilibriert erscheinen. Die potentielle Energie pro Teilchen erscheint wie auch die des Tropfens gegenüber dem Bulksystem erhöht. Dabei liegen die Werte, die man für den dünnen Film erhält nur leicht unter denen des Tropfens. Dieses Verhalten war auch zu erwarten, da die Energiedifferenz für die potentielle Energie pro Teilchen im Vergleich zum Bulk für beide Systeme gleich dem Produkt aus einer Proportionalitätskonstanten und dem Wert für die Oberfläche pro Teilchen sein wird (siehe Seite 36). Das Verhältnis Oberfläche pro Teilchen ist aber für beide Systeme in etwa vergleichbar (1.41 für den Film und 1.9 für den Tropfen), so daß die Abweichung der Werte für  $E_{\text{pot}}$  beider Systeme vom Bulkwert ähnlich groß ist.

Aus der Energiedifferenz der potentiellen Energien soll nun  $\varepsilon$  bestimmt werden. Die Größe der Oberfläche wird dabei durch die Größe der Simulationsbox zu  $2 \cdot (28.5)^2 \text{ Å}^2$  abgeschätzt. Diese Schätzung wird umso besser sein, je glatter die Oberfläche des Systems ist. In unserem Fall ist diese Bedingung für die tiefste Temperatur am besten erfüllt. Daher sollen auch die zu 3400K gehörenden Daten zur Berechnung von  $\varepsilon$  herangezogen werden.



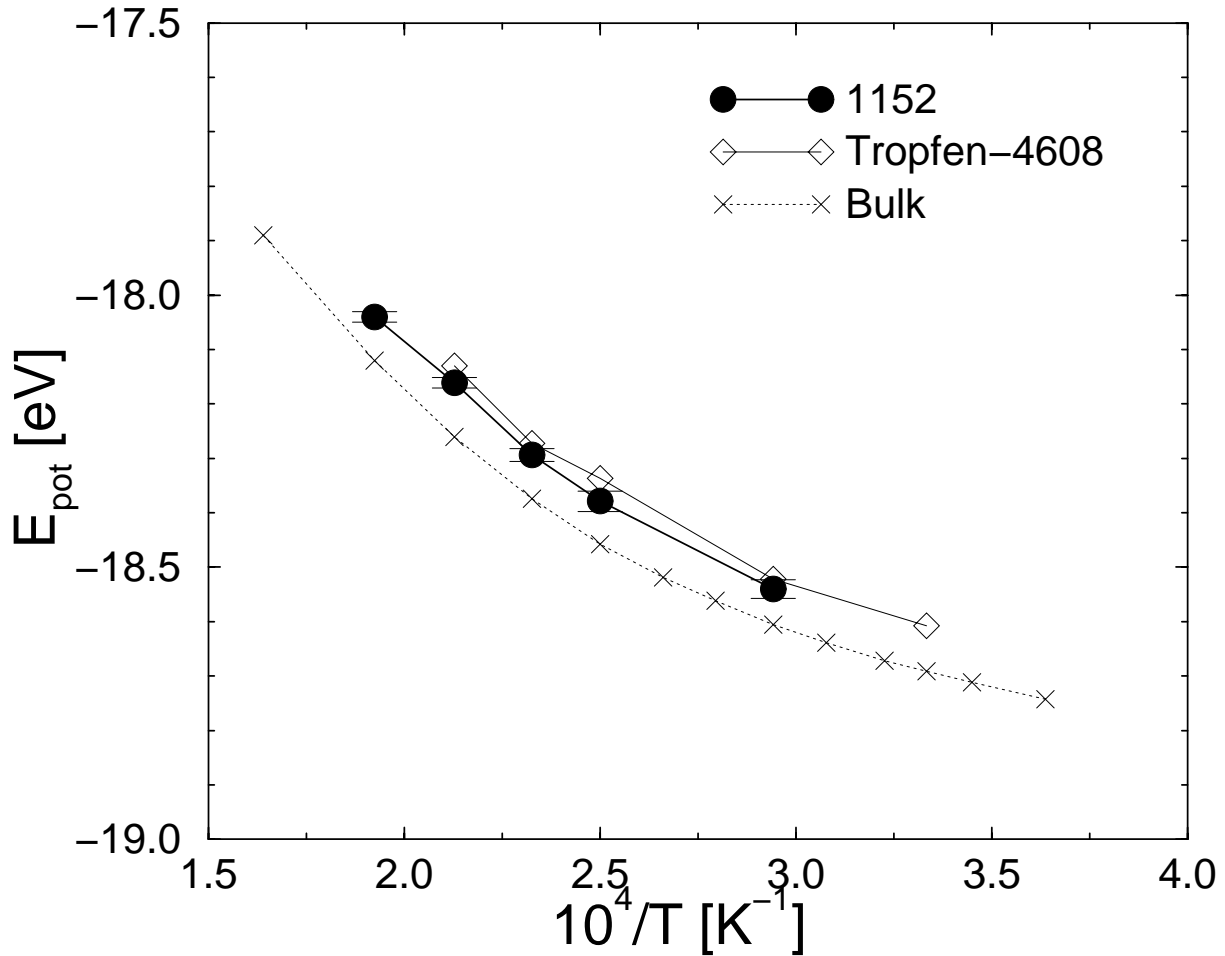


Abbildung 5.6: Potentielle Energie pro Teilchen als Funktion der inversen Temperatur. Zum Vergleich sind zusätzlich die Bulkwerte [15] und die Werte des Tropfens aus 4608 Atomen eingetragen.

Die Oberfläche wird durch diese Abschätzung systematisch unterschätzt werden, so daß wir alleine aufgrund dieser Tatsache  $\varepsilon$  überschätzen werden. Der Fehler, der sich aufgrund dieser Tatsache ergibt ist auf jeden Fall sehr viel größer, als der, den man aufgrund der Ungenauigkeit der Daten für die potentielle Energie annehmen würde. Daher wurde auf eine entsprechende Fehlerangabe verzichtet. Mit  $E_{pot}^{System} - E_{pot}^{Bulk} = 0.065 \text{ eV}$  erhält man  $\varepsilon = 737 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit dem für den Tropfen bei 3400K mit dieser Methode ermittelten Wert von  $\varepsilon = 702 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ .

### 5.3 Partielle Strukturfaktoren

Die ersten Größen, mit der wir die Struktur unserer Filme untersuchen wollen, sind die partiellen statischen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$ . Sie sind gemäß Gleichung (3.6) definiert und stellen im wesentlichen die Fouriertransformierten der Paarkorrelationsfunktionen

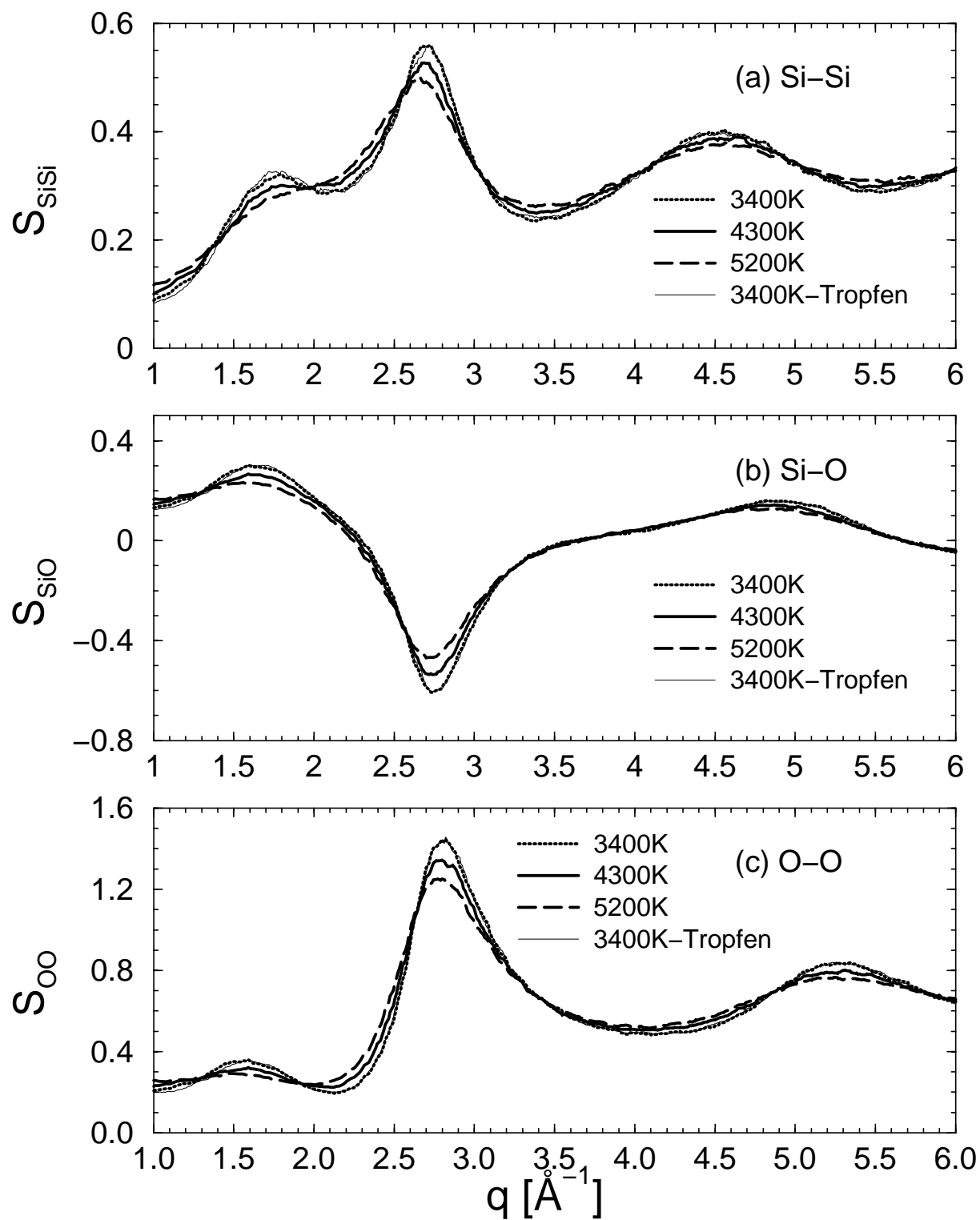


Abbildung 5.7: Partielle statische Struktur Faktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$ . Zum Vergleich sind noch die Daten des Tropfens aus 4608 Atomen bei 3400K eingezeichnet.

$g_{\alpha\beta}$  dar.

In Abbildung 5.7 sind sie für verschiedene Temperaturen (3400K, 4300K, 5200K) dargestellt. Zusätzlich ist noch der Verlauf der entsprechenden Größen für den Tropfen aus 4608 Atomen bei 3400K eingezeichnet. Wie auch schon bei unseren Tropfen, zeigen alle  $S_{\alpha\beta}(q)$  aufgrund der endlichen Ausdehnung unserer Filme in  $z$ -Richtung für  $q \rightarrow 0$ , d.h. hin zu großen Längen, einen Peak, der auf der vorliegenden Skala nicht mehr darstellbar ist. Daher beginnen wir unsere Auftragung bei einem Wert von  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Die prinzipielle Abhängigkeit, die alle drei partiellen Strukturfaktoren von der Temperatur zeigen, ist gleich. Während die Breite der Peaks mit abnehmender Temperatur ebenfalls abnimmt, nimmt ihre Höhe zu. Es zeigt sich also eine immer ausgeprägtere Struktur, je tiefer die Temperatur wird. Der First-Sharp-Diffraction-Peak bei etwa  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$  ist bei 3400K gut zu erkennen [59].

Vergleicht man die Daten für den dünnen Film mit denen des Tropfens bei 3400K, so stellt man fest, daß ihr Verlauf für alle obigen Größen bei dieser Temperatur nahezu identisch ist. Die Struktur des Film ist somit mit der des größten Tropfens vergleichbar.

## 5.4 Partielle Paarkorrelationsfunktionen

Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}$  sollen nun noch weiteren Aufschluß über die lokale Struktur unserer dünnen Filme geben. Sie sind gemäß Gleichung (3.8) definiert. Bei der konkreten Berechnung dieser Größen ist die endliche Ausdehnung des Systems in  $z$ -Richtung zu berücksichtigen. Daher wurde die Berechnung der  $g_{\alpha\beta}$  für die dünnen Filme analog zu der für die Tropfen gemäß Gleichung (3.10) durchgeführt. Die Vorgehensweise wurde an dieser Stelle schon ausführlich erläutert. Der einzige Unterschied besteht darin, daß statt einer Kugel, in der sich die Atome befinden müssen, um bei der Summation über  $j$  berücksichtigt zu werden, eine entsprechende Schicht im Inneren des Systems definiert wird. Nimmt man nun ein beliebiges Atom als Ausgangspunkt, so werden bei der Berechnung der partiellen Paarkorrelationsfunktionen nur die Atome berücksichtigt, die sich innerhalb dieser Schicht befinden. Wir haben, um auch noch für die Oberfläche eine angemessene Statistik bei kleinen Abständen zu erhalten, diese Schicht zwischen  $3 \text{ \AA}$  und  $26 \text{ \AA}$  gelegt.

Abbildung 5.8 zeigt die so berechneten partiellen Paarkorrelationsfunktionen für Temperaturen von 3400K, 4300K und 5200K. Daneben ist noch der Verlauf der entsprechenden Größen für den Tropfen aus 4608 Atomen bei 3400K eingezeichnet. Die Lage der Peaks ist bei allen Größen nahezu temperaturunabhängig. Wie schon bei unseren Tropfen spiegelt sich in dieser Tatsache der sehr kleine Volumenausdehnungskoeffizient von  $\text{SiO}_2$  wider. Die Breite und die Höhe der Peaks ändert sich jedoch mit der Temperatur. Für hohe

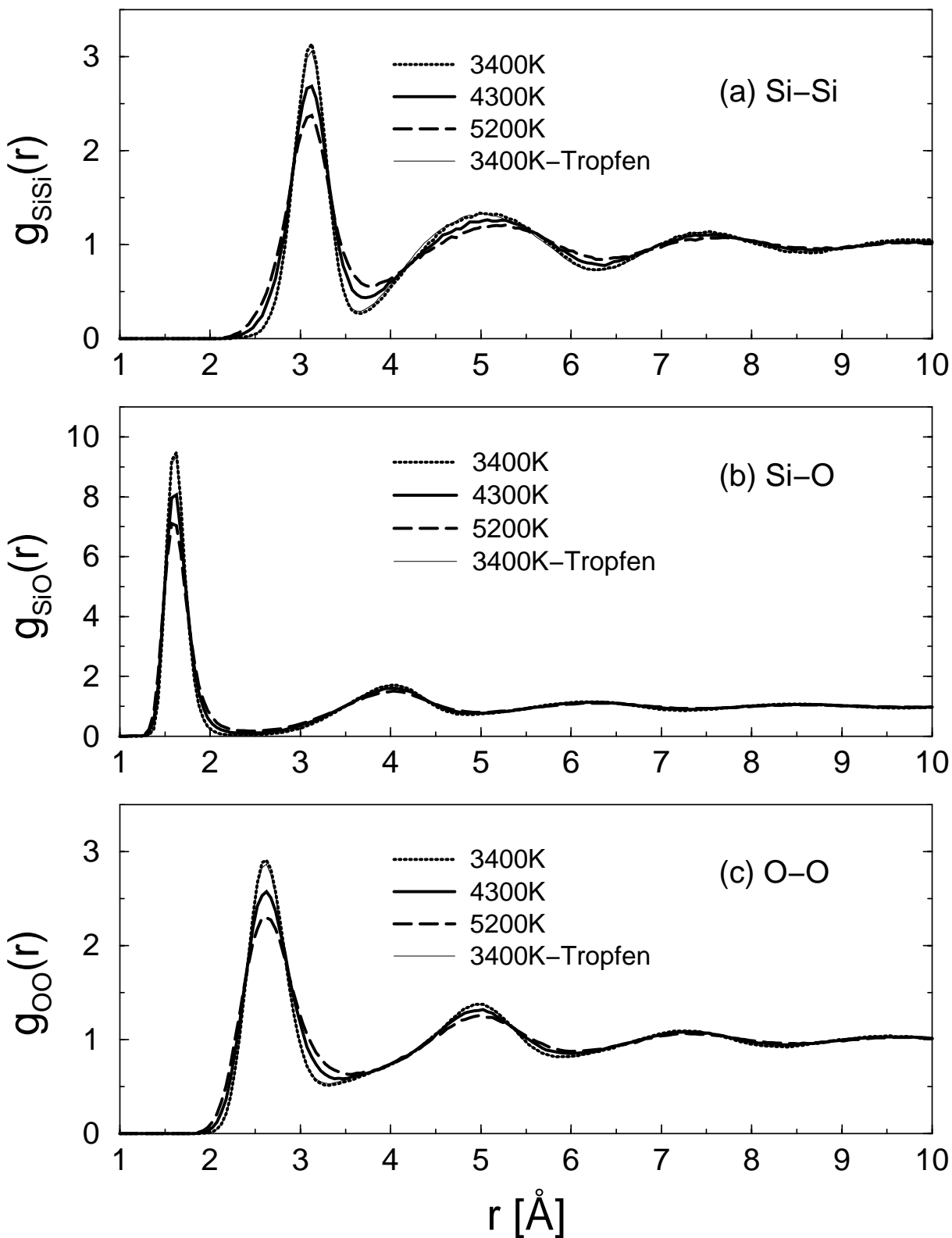


Abbildung 5.8: Partielle Paarkorrelationsfunktionen: (a) Si-Si-, (b) Si-O- und (c) O-O-Korrelationen. Zum Vergleich sind noch die Daten des Tropfens aus 4608 Atomen bei 3400K eingezeichnet.

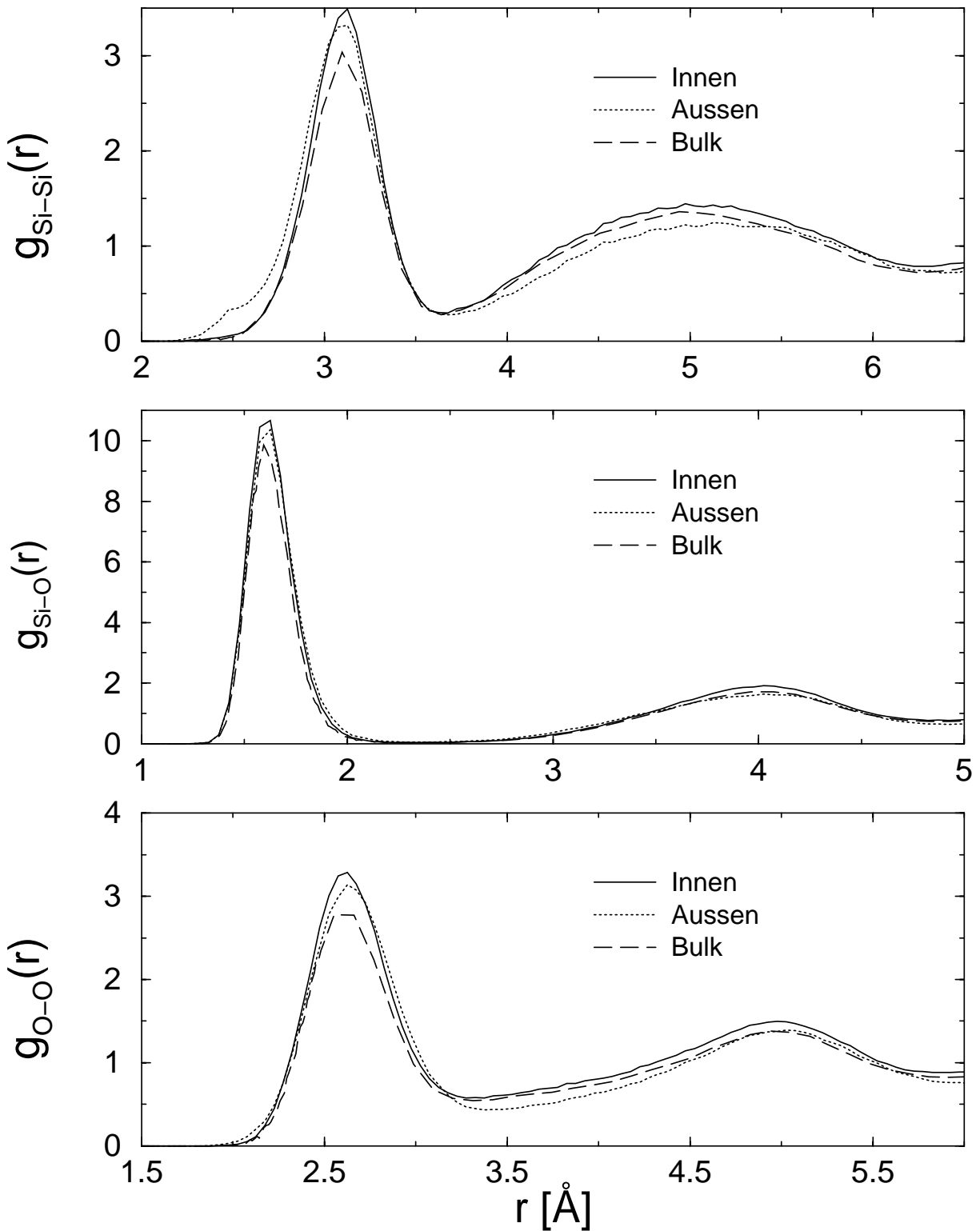


Abbildung 5.9: Vergleich der partiellen Paarkorrelationsfunktionen Innen mit Außen bei 3400K. Zusätzlich sind noch die Bulkdaten [15] eingetragen.

Temperaturen erscheinen die Peaks breiter und niedriger. Analog zum Verhalten bei den partiellen statischen Struktur Faktoren erkennt man beim Vergleich der Verläufe für die verschiedenen Temperaturen eine immer ausgeprägtere Struktur, je niedriger die Temperatur wird. Dabei ist eine relativ ausgeprägte Struktur auch schon bei der höchsten betrachteten Temperatur von 5200K feststellbar. Betrachtet man das Verhalten der Korrelationsfunktionen für die verschiedenen Geometrien im Vergleich, so stellt man fest, daß der Verlauf aller Größen für den Tropfen und den dünnen Film bei 3400K identisch ist. Offensichtlich liegt in beiden Systemen, wie schon die Struktur Faktoren nahegelegt haben, eine bezüglich dieser Größen identische Struktur vor. Wieder erlaubt uns die Tatsache, daß der erste Peak von  $g_{\text{Si-O}}$  für alle Temperaturen im Minimum fast auf Null abfällt, die Definition einer Bondlänge. Man kann also über den gesamten Temperaturbereich bei nächsten Si-O Nachbarn von einer Si-O Bindung sprechen.

Interessant ist nun noch das Verhalten der partiellen Paarkorrelationen in Abhängigkeit davon ob sich das Atom, um das die Korrelationsfunktion berechnet wird, außen oder innen befindet. In Abbildung 5.9 sind diese Größen für eine Temperatur von 3400K dargestellt. Zusätzlich ist noch der Verlauf im Bulk eingezeichnet. Was zunächst auffällt ist, daß auch im Inneren noch kein reines Bulkverhalten festzustellen ist. Genau dieses hatten wir aber vorher für unseren größten Tropfen erhalten (siehe Abbildung 3.18). Hier spielen zwei Faktoren eine Rolle, die beide daraus resultieren, daß der betrachtete dünne Film vergleichsweise klein ist. Einmal kann dadurch die Oberfläche nicht so exakt vom Inneren des Systems getrennt werden, wie das beim Tropfen mit Hilfe einer Pufferzone (Schale 2) möglich war. Zum anderen ist die Statistik sowohl für die Größen innen als auch außen sehr viel schlechter als beim Tropfen (weniger Teilchen und nur zwei statt drei Läufe). Tendenziell folgt aber wie erwartet der Verlauf der Kurven für das Innere des Systems mehr den Bulkdaten als die Kurven für außenliegende Atome. Insgesamt erscheint die Struktur, wie auch schon bei den Tropfen festgestellt, außen weniger ausgeprägt zu sein, als innen. Dabei zeigen sich auch hier die dort schon festgestellten Besonderheiten der  $g_{\alpha\beta}$  für die außenliegenden Atome in Form eines Seitenpeaks für  $g_{\text{Si-Si}}$  bei  $2.5 \text{ \AA}$  sowie einer Schulter für  $g_{\text{O-O}}$  am ersten Peak hin zu kleineren Abständen. Die Ursachen dafür sind ähnlich wie die bei unseren Tropfen und werden auch hier im Zusammenhang mit der Ringstatistik diskutiert werden (siehe Kapitel 5.7).

## 5.5 Koordinationszahlwahrscheinlichkeit

Um unsere Filme auf das Vorliegen von Defekten hin zu untersuchen, wurden nun die Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten  $P_{\alpha\beta}$  bestimmt. Die dabei verwendeten Abstände zur Definition zweier Atome als nächste Nachbarn entsprechen den schon für die Tropfen

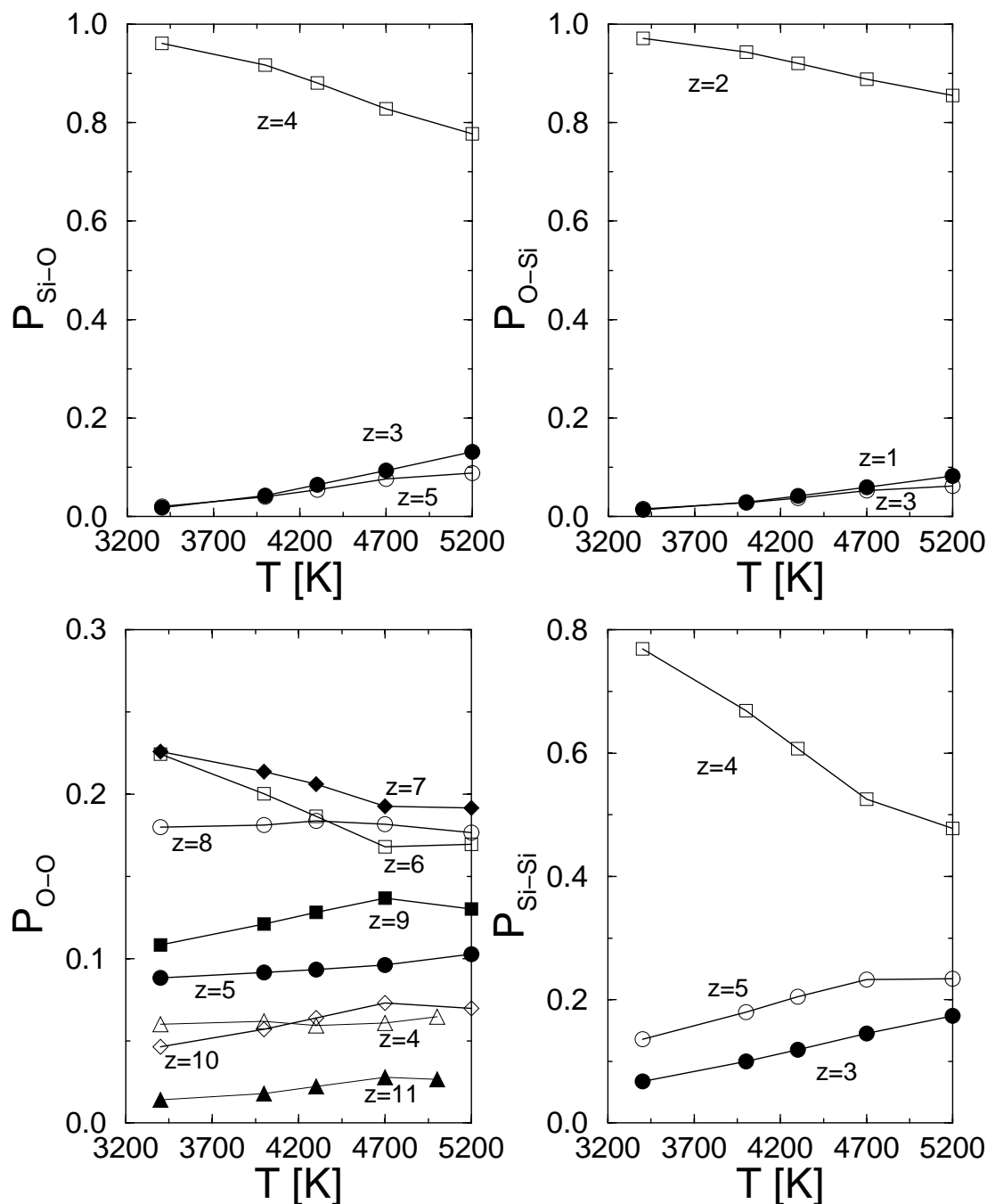


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten  $P_{\text{Si-O}}$ ,  $P_{\text{O-Si}}$ ,  $P_{\text{O-O}}$  und  $P_{\text{Si-Si}}$ .

verwendeten (siehe Kapitel 3.7). Die Abbildungen 5.10 zeigen die  $P_{\alpha\beta}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Man kann erkennen, daß schon bei 3400K ein fast ideales ungeordnetes Tetraedernetzwerk vorliegt. Bei dieser Temperatur sind 96.1% der Siliziumatome tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Entsprechend sind auch 97.1% der Sauerstoffatome ideal mit zwei Siliziumatomen koordiniert und dienen so als Brückensauerstoffe zwischen zwei Tetraedern. Weniger als 4% der Atome sind also nicht ideal mit der

jeweils anderen Atomsorte koordiniert. Je höher die Temperatur wird, desto mehr defekt koordinierte Atome liegen vor. Aber selbst bei der höchsten hier betrachteten Temperatur von 5200K sind noch immer 77.7% der Siliziumatome und 85.5% der Sauerstoffatome ideal koordiniert. Auch hier zeigt sich wieder wie schon bei den vorher betrachteten strukturellen Größen das Vorliegen einer schon sehr ausgeprägten Struktur selbst bei diesen hohen Temperaturen. Betrachtet man  $P_{O-O}$ , so spiegelt sich in dieser Größe am deutlichsten die im System herrschende Unordnung wider. Die Koordinationszahlen variieren sogar für die tiefste betrachtete Temperatur zwischen 4 (mit einer Wahrscheinlichkeit von 6%) und 11 (1.4%). Je höher nun die Temperatur wird, desto mehr Unordnung liegt im System vor. Die Auswirkungen dieser Tatsache sind, daß die Anzahl der Koordinationszahlen, die noch mit nicht zu vernachlässigender Wahrscheinlichkeit auftreten, zunimmt. Daher tritt bei 5200K auch eine Koordinationszahl von 2 mit einer relativen Häufigkeit von 1.6% auf, die Koordinationszahl 12 liegt noch in 0.7% aller Fälle vor.

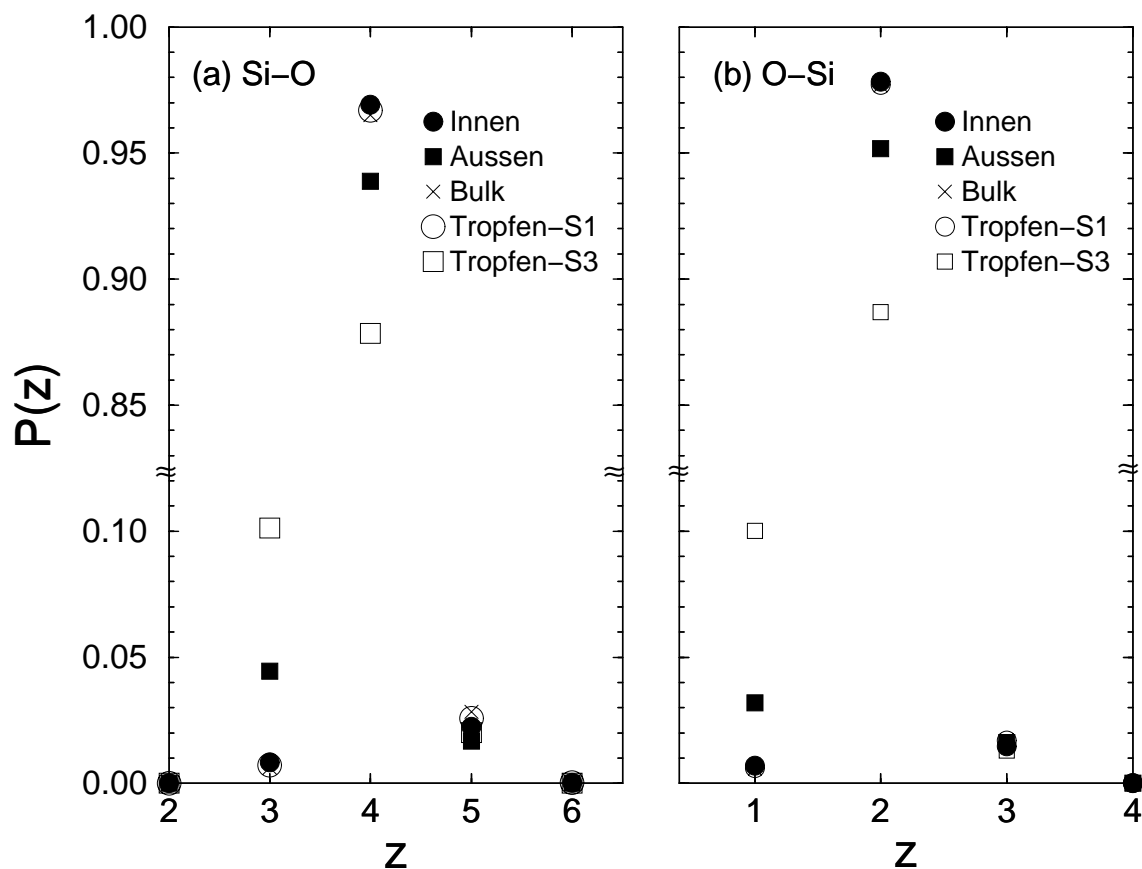


Abbildung 5.11: Vergleich der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten (a)  $P_{Si-O}$  bzw. (b)  $P_{O-Si}$  innen bzw. außen bei einer Temperatur von 3400K. Zum Vergleich sind jeweils die Bulkwerte und die Werte für die innere (S1) bzw. die äußere (S3) Schale des Tropfens aus 4608 Atomen eingetragen.



Um nun den Einfluß der Oberfläche auf die Koordinationszahlen zu untersuchen, wurde die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Koordinationszahl im Inneren des Systems und in den äußeren Schichten bestimmt. Abbildung 5.11 zeigt beispielhaft  $P_{\text{Si-O}}$  bzw.  $P_{\text{O-Si}}$  in Abhängigkeit von der Lage der Atome bei einer Temperatur von 3400K. Zum Vergleich sind auch noch die entsprechenden Bulkdaten [15] sowie die Daten für die innere und äußere Schale des Tropfens aus 4608 Atomen eingetragen. Man erkennt deutlich, daß außen mehr Defekte vorliegen als innen. Im Inneren liegt also ein idealeres Netzwerk vor. Dieser Effekt kann so auch für die verschiedenen Schalen unseres Tropfen beobachtet werden (siehe auch Abbildung 3.22). Wie dort schon bemerkt, nimmt auch hier vor allem die Zahl der dreifach koordinierten Siliziumatome bzw. der einfach koordinierten Sauerstoffe an der Oberfläche zu. Andere Defekte treten dagegen kaum häufiger

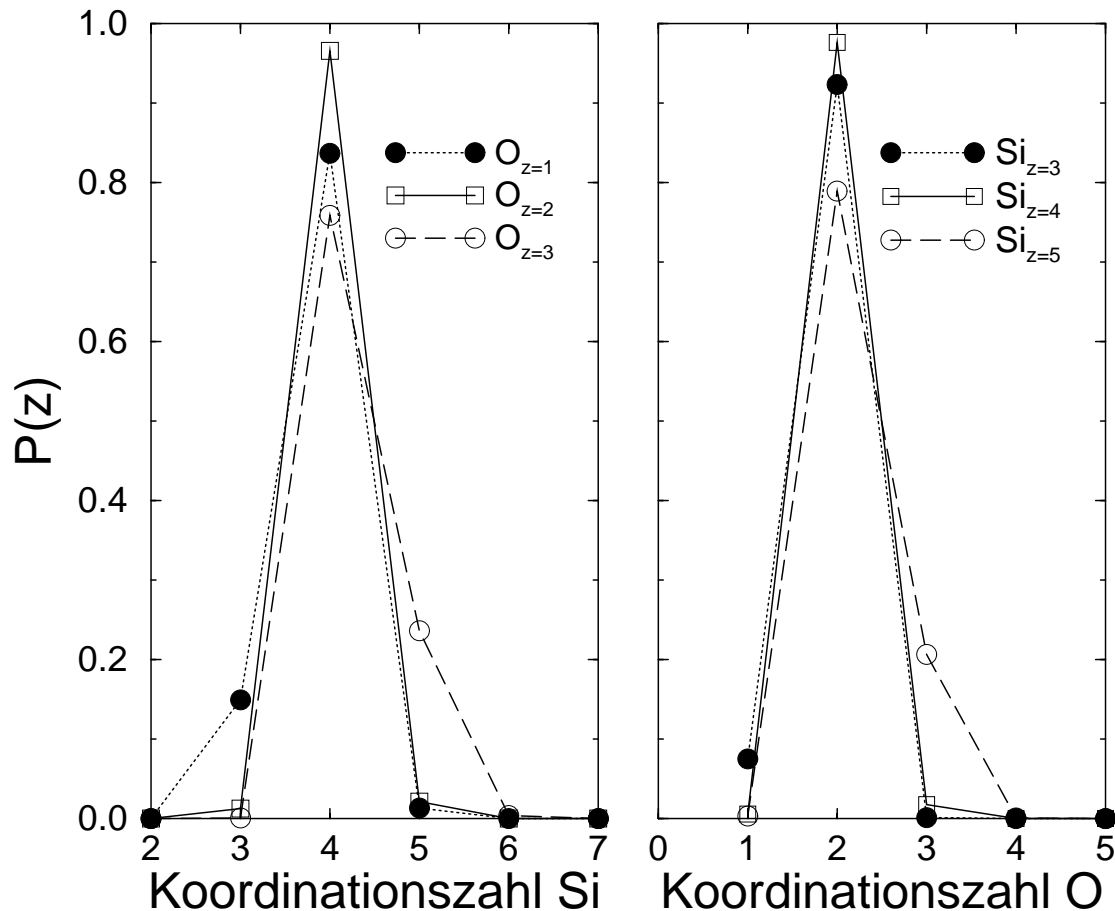


Abbildung 5.12: Koordinationszahlwahrscheinlichkeit für Silizium und für Sauerstoff in Abhängigkeit von der Koordinationszahl der jeweils anderen Atomsorte, an die das Atom gebunden ist.

als im Inneren des Systems auf. Die Daten für das Innere des Systems erscheinen fast identisch mit denen für den Bulk. Trotzdem ist die Übereinstimmung noch nicht so exakt, wie sie für die Tropfen festgestellt wurde. Die Werte für die außen vermehrt auftretenden Defekte von Silizium und Sauerstoff weichen für den dünnen Film und den Tropfen voneinander ab, während das prinzipielle Verhalten in beiden Fällen übereinstimmt. Dies kann damit erklärt werden, daß die Schicht, die für den dünnen Film als Oberfläche definiert wurde, aus statistischen Gründen dicker gewählt wurde (d.h. weiter ins Innere des Systems hineinreicht), als dies beim Tropfen der Fall war.

In Abbildung 5.12 ist schließlich noch die Abhängigkeit der Koordinationszahl eines Sauerstoffatoms von der Koordinationszahl des Siliziumatoms, an das es gebunden ist, dargestellt. Ebenso wird auch die umgekehrte Abhängigkeit dargestellt. Man erkennt deutlich, daß ein einfach koordiniertes Sauerstoffatom fast ausschließlich an ein dreifach koordiniertes Siliziumatom gebunden ist. Dagegen tritt dreifach koordinierter Sauerstoff zusammen mit fünffach koordiniertem Silizium auf. Die umgekehrte Abhängigkeit gilt jeweils sinngemäß. Daher kann man von der erhöhten Konzentration einfach koordinierten Sauerstoffs an der Oberfläche direkt auf die erhöhte Konzentration von dreifach koordiniertem Silizium schließen. Auch dies wurde schon für unsere Tropfen beobachtet (siehe Abbildung 3.23).

## 5.6 Bond-Bond-Winkelverteilungen

Um für unsere dünnen Filme weitere Aussagen über ihre Struktur machen zu können, wurden die Bond-Bond-Winkelverteilungen bestimmt. Dargestellt werden sollen dabei die entsprechenden Verteilungen für innen und außen. Eine ausführlichere Diskussion entnehme man den entsprechenden Ergebnissen für unsere Tropfen in Kapitel 3.8.

Abbildung 5.13 zeigt  $P_{\text{OSiO}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Definition des zugehörigen Winkels  $\theta$  ist Abbildung 3.27 zu entnehmen. Im Inneren des Systems kann man mit abnehmender Temperatur eine Verschiebung des Peaks von  $105^\circ$  bei 5200K hin zu  $107,4^\circ$  bei 3400K feststellen. Damit bewegt er sich in Richtung des Winkels von  $109,47^\circ$ , dem man bei idealen Tetraedern erwarten würde (siehe Seite 58). Gleichzeitig wird der Peak schmaler und höher. An der Oberfläche ist für das Maximum des Peaks ein ähnliches Verhalten zu beobachten (von  $105,5^\circ$  bei 5200K zu  $107^\circ$  bei 3400K). Festzuhalten ist aber, daß hier im Vergleich zu Innen für 3400K ein größeres Gewicht bei Winkeln um  $82^\circ$  liegt. An dieser Stelle wurde für den Tropfen die allmähliche Ausbildung einer Schulter festgestellt, die erst bei 3000K ganz klar erkennbar war (siehe Abbildung 3.28). Ob dies auch hier auf die Ausbildung von Zweiringen zurückzuführen ist, wird noch untersucht werden (siehe Kapitel 5.7).

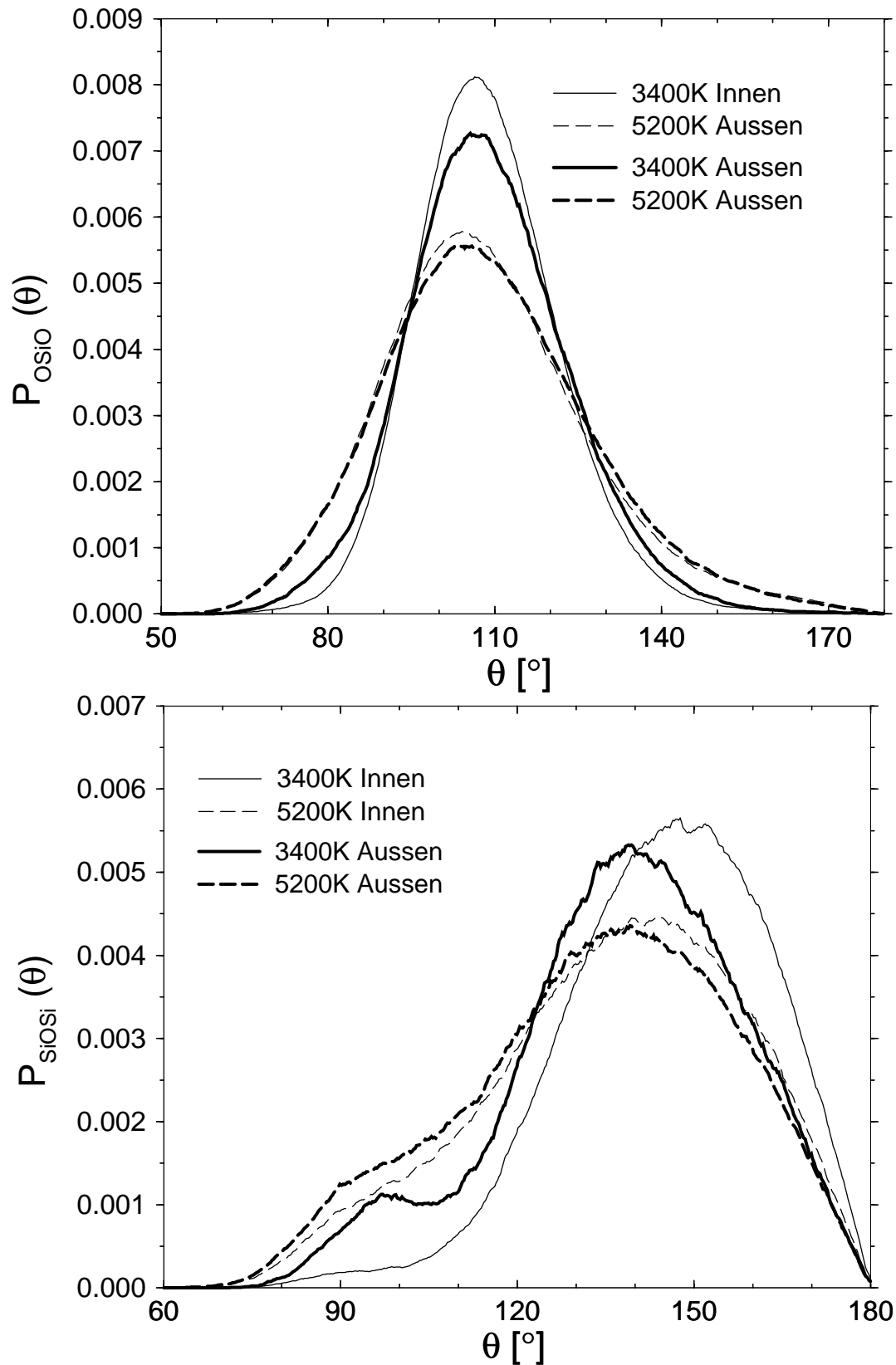


Abbildung 5.13: Bond-Bond Winkelverteilungen  $P_{\text{OSiO}}$  und  $P_{\text{SiOSi}}$  für die innere und die äußeren Schichten bei verschiedenen Temperaturen.

Der nächste Winkel  $\theta$ , der betrachtet werden soll, ist der zwischen einem Silizium-einem Sauerstoff- und wieder einem Siliziumatom (vergleiche Abbildung 3.29). Die entsprechenden Verteilungen sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Im Inneren verschiebt sich die Lage des Peaks von  $143^\circ$  bei 5200K nach  $149^\circ$  bei 3400K und er wird höher und schmaler. Diese Verschiebung entspricht einer Öffnung des Winkels zwischen zwei eckteilenden Tetraedern. Außen bleibt die Lage des Peaks bei  $139^\circ$ . Wie schon beim Tropfen gesehen, ist diese Temperaturabhängigkeit zu vernachlässigen. An der Oberfläche kann auch für höhere Temperaturen eine idealere Struktur verwirklicht werden als innen. Außerdem ist wieder die Ausbildung eines Seitenpeaks bei  $98^\circ$  zu beobachten (vergleiche Abbildung 3.30).

Als erste Bond-Bond-Winkelverteilung eines Winkels zwischen Atomen gleicher Sorte soll nun  $P_{\text{SiSiSi}}$  betrachtet werden. Dieser Winkel gibt Auskunft über die Anordnung der drei Tetraeder, die je zu einem Siliziumatom gehören. Der Verlauf ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Man erkennt im Inneren des Systems, daß die Lage des Hauptpeaks bei  $102^\circ$  unabhängig von der Temperatur ist. Dabei nimmt ein Seitenpeak bei ungefähr  $57^\circ$  mit sinkender Temperatur in der Intensität ab. In den äußeren Schichten verschiebt sich die Lage des Hauptpeaks leicht von  $99^\circ$  zu  $97^\circ$  hin zu kleineren Winkeln. Ein Seitenpeak bei  $59^\circ$  verliert jedoch mit sinkender Temperatur kaum an Intensität. Auch dieses Verhalten wurde bei unseren Tropfen so gefunden (siehe Abbildung 3.31).

Als letzter Winkel  $\theta$  wird nun in Abbildung 5.14 der Winkel zwischen drei Sauerstoffatomen betrachtet (siehe Abbildung 3.32). Man erkennt einen ersten Peak bei  $56.3^\circ$  für 5200K, dessen Lage sich sowohl innen als auch außen leicht hin zu  $57.3^\circ$  bei 3400K verschiebt. Ein zweiter Peak bei  $112^\circ$  ändert seine Lage für die innere Schicht ebenfalls nicht, während er sich außen von  $109^\circ$  bei 5200K hin zu  $114^\circ$  bei 3400K verschiebt. Wie auch schon bei den Tropfen ist hier die Ausbildung einer Schulter um die  $140^\circ$  für tiefe Temperaturen im Inneren des Systems festzustellen, die sich außen nicht zeigt.

Insgesamt bleibt festzustellen, daß die Ergebnisse für die Bond-Bond-Winkelverteilungen mit denen für den Tropfen mit 4608 Atomen übereinstimmen. Wie dort schon angedeutet, sind also die Veränderungen in den Verteilungen an der Oberfläche im Vergleich zum Inneren nicht auf Geometrieeffekte wie die Krümmung der Oberfläche, zurückzuführen.

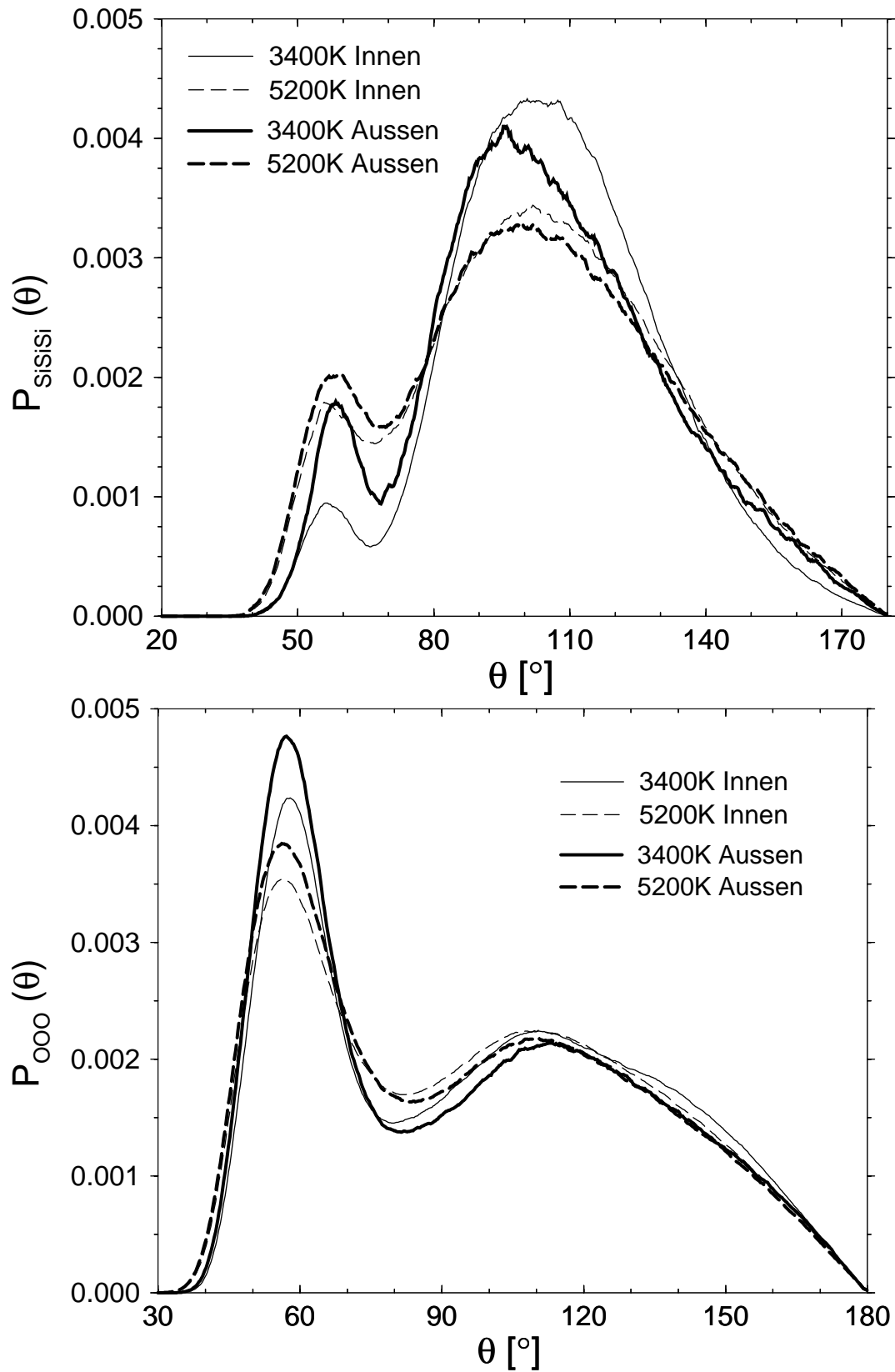


Abbildung 5.14: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{SiSiSi}}$  und  $P_{\text{OOO}}$  für die innere und die äußeren Schichten bei verschiedenen Temperaturen.

## 5.7 Ringlängenverteilung

Da die Ringlänge in den vorangegangenen Betrachtungen bei unseren Tropfen eine zentrale Größe bei der Erklärung spezieller Oberflächeneigenschaften einiger statischer Größen darstellte, wollen wir auch bei den dünnen Filmen die Verteilung der Ringlängen bestimmen. Die Definition der Ringlänge  $n$  kann Abbildung 3.37 entnommen werden.

In Abbildung 5.15 ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Ringlänge in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Hier nimmt die Zahl der Vierer- bis Siebeneringe mit abnehmender Temperatur zu. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten aller anderen Ringlängen nimmt dagegen mit sinkender Temperatur ab. Ein analoges Verhalten wurde schon für unsere Tropfen gefunden (siehe Abbildung 3.38).

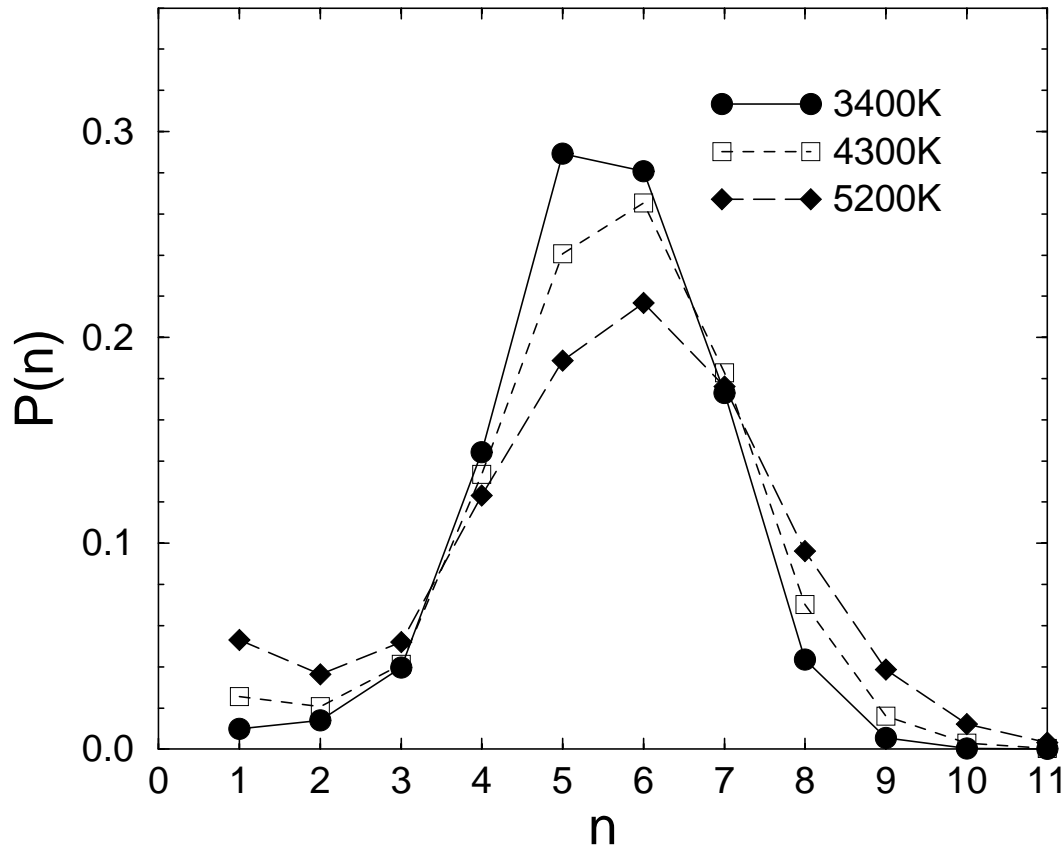


Abbildung 5.15: Verteilung der Ringlängen für Temperaturen von 3400K, 4300K und 5200K.

Nun interessiert uns weiterhin vor allem die Abhängigkeit der Verteilung der Ringlängen von der jeweiligen Schicht. Um den Einfluß der Oberfläche identifizieren zu

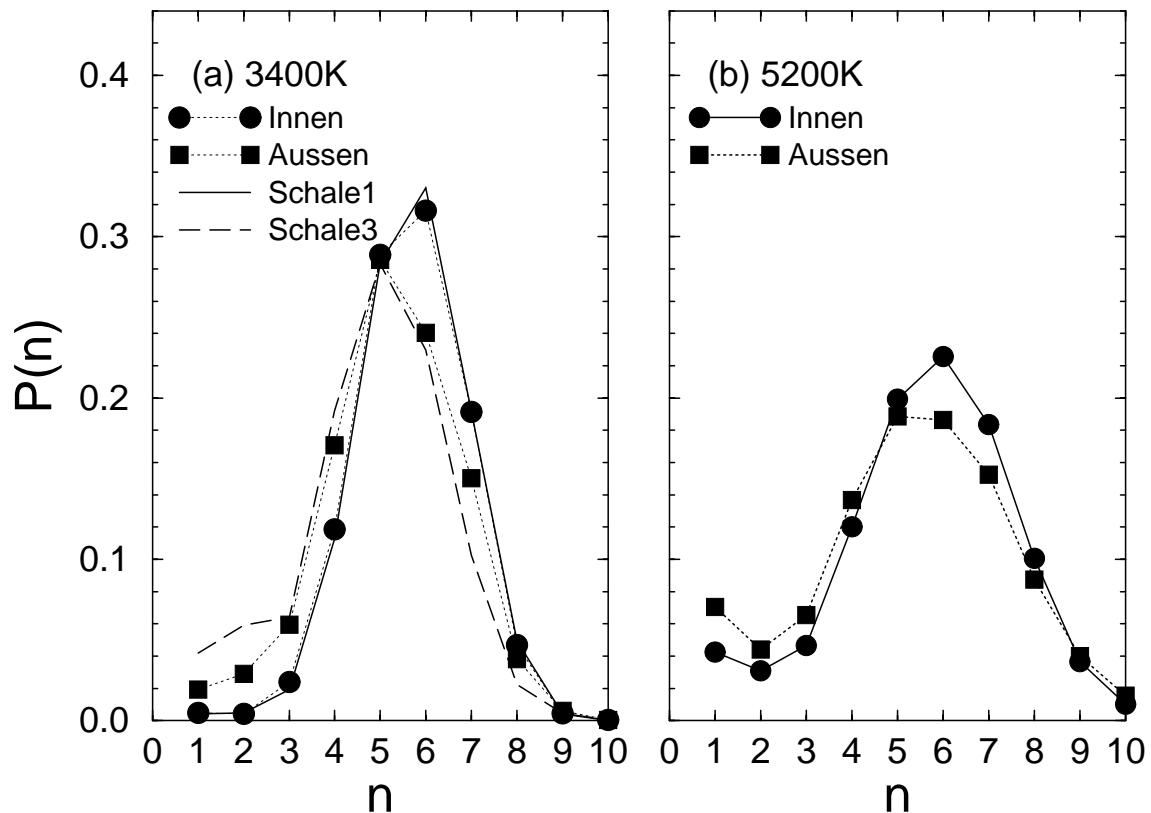


Abbildung 5.16: Schichtabhängigkeit der Verteilung der Ringlängen bei (a) 3400K und (b) 5200K. Zusätzlich sind bei 3400K die Daten für Schale 1 (innen) und Schale 3 (außen) des Tropfens aus 4608 Atomen eingezeichnet.

können, wurde in Abbildung 5.16 die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer bestimmten Ringlänge sowohl für die Oberfläche als auch für das Innere des Systems bei der kleinsten Temperatur von 3400K und der größten von 5200K aufgetragen. Zusätzlich sind noch bei 3400K die Daten für den Tropfen aus 4608 Atomen eingezeichnet. Das prinzipielle Verhalten ist für beide Temperaturen gleich. Beides mal stellen im Inneren der Systeme Sechseringe die Mehrheit. Außen sind jedoch Fünferinge gleich häufig anzutreffen für 5200K bzw. sie treten bei 3400K sogar häufiger auf. Insgesamt stellt man eine Verschiebung der Verteilung an der Oberfläche hin zu kleineren Ringlängen fest. Dabei wird im folgenden relevant sein, daß Zweieringe (zumindest für die tiefe Temperatur) innen kaum auftreten, sondern fast ausschließlich außen. Ein analoges Verhalten kann für den Tropfen beobachtet werden. Für das Systeminnere stimmen dabei die Kurven für den dünnen Film und den Tropfen gut überein. Außen stellt man beim Tropfen anteilmäßig mehr Zweier- und Dreieringe fest als bei dem dünnen Film. Wie auch schon bei der Koordinations-

zahlverteilung kann diese Abweichung auf die größere Dicke der Schichten zurückgeführt werden, die die Oberfläche des Films definieren.

Um nun eine Vorstellung von der räumlichen Ausdehnung der Ringe zu bekommen, wurden von uns für die verschiedenen Ringlängen die Abstände zwischen zwei Atomen der gleichen Sorte aufgenommen. Abbildung 5.17 zeigt die so erhaltene Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Abstands zwischen zwei Siliziumatomen bzw. zwischen zwei Sauerstoffatomen für eine Temperatur von 3400K. Man erkennt, daß die

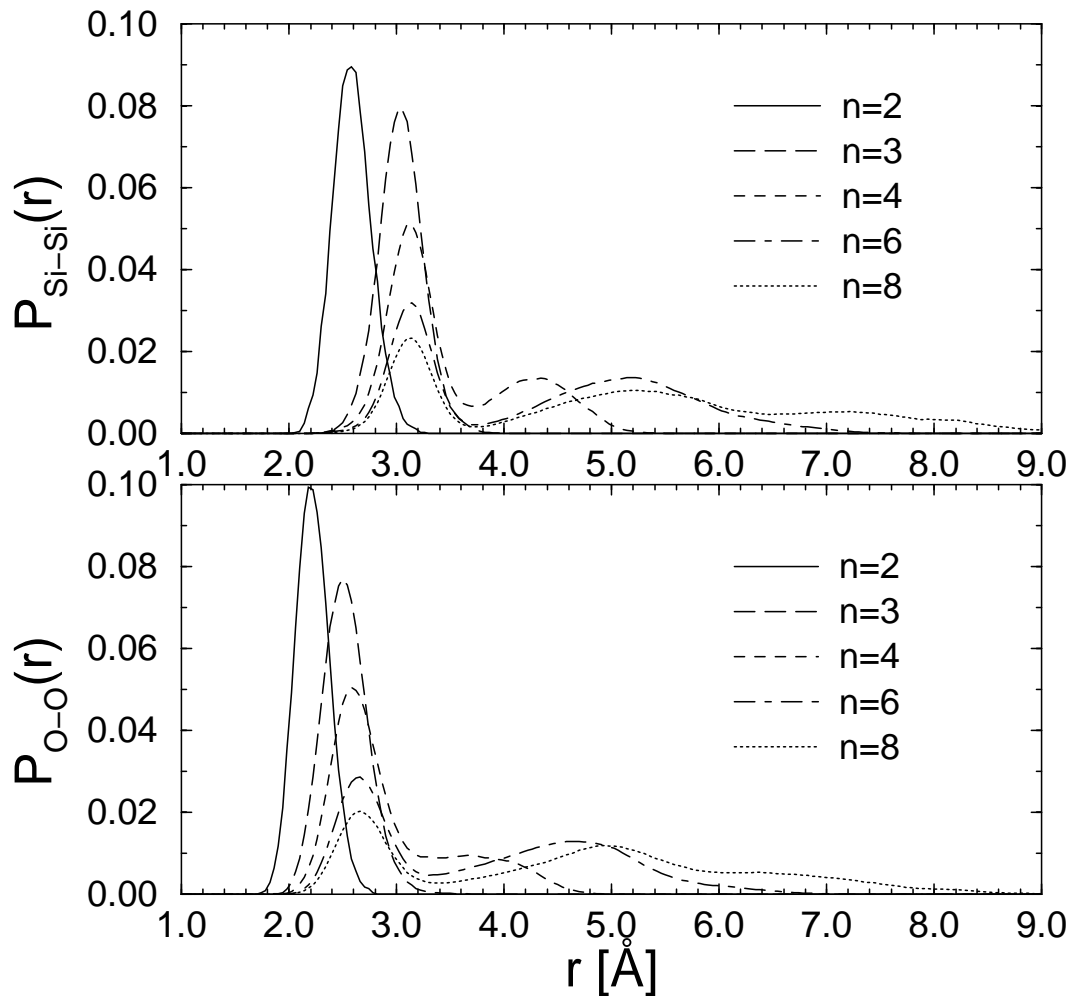


Abbildung 5.17: Wahrscheinlichkeit für die Abstände zwischen zwei Silizium bzw. zwei Sauerstoffatomen in Abhängigkeit von der Ringlänge bei 3400K.

durchschnittliche Ausdehnung eines Rings zwischen 2.6 Å für einen Zweiering und rund 7.3 Å für einen Achterring liegt. Dabei sind die Abstände der Sauerstoffatome eines Rings etwas kleiner, als die der entsprechenden Siliziumatome. Je größer die Ringlänge ist, desto weniger scharf definiert erscheinen die Abstände der beteiligten Atome. Die Ausdehnung von 2.6 Å des Zweierings, der fast ausschließlich an der Oberfläche vorkommt, macht sich



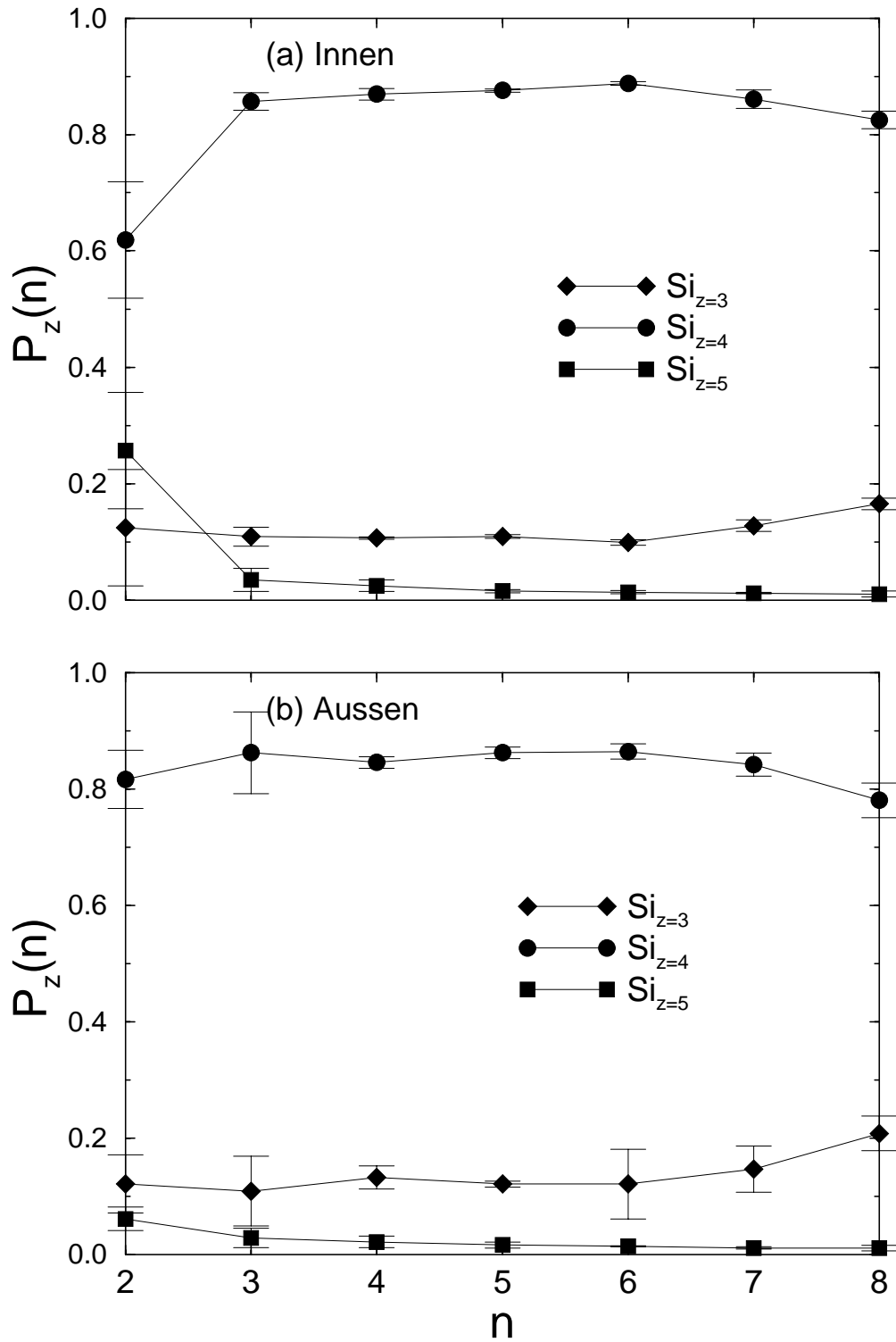


Abbildung 5.18: Koordinationszahlverteilung der Siliziumatome in Abhängigkeit von der Ringlänge  $n$  bei 3400K.

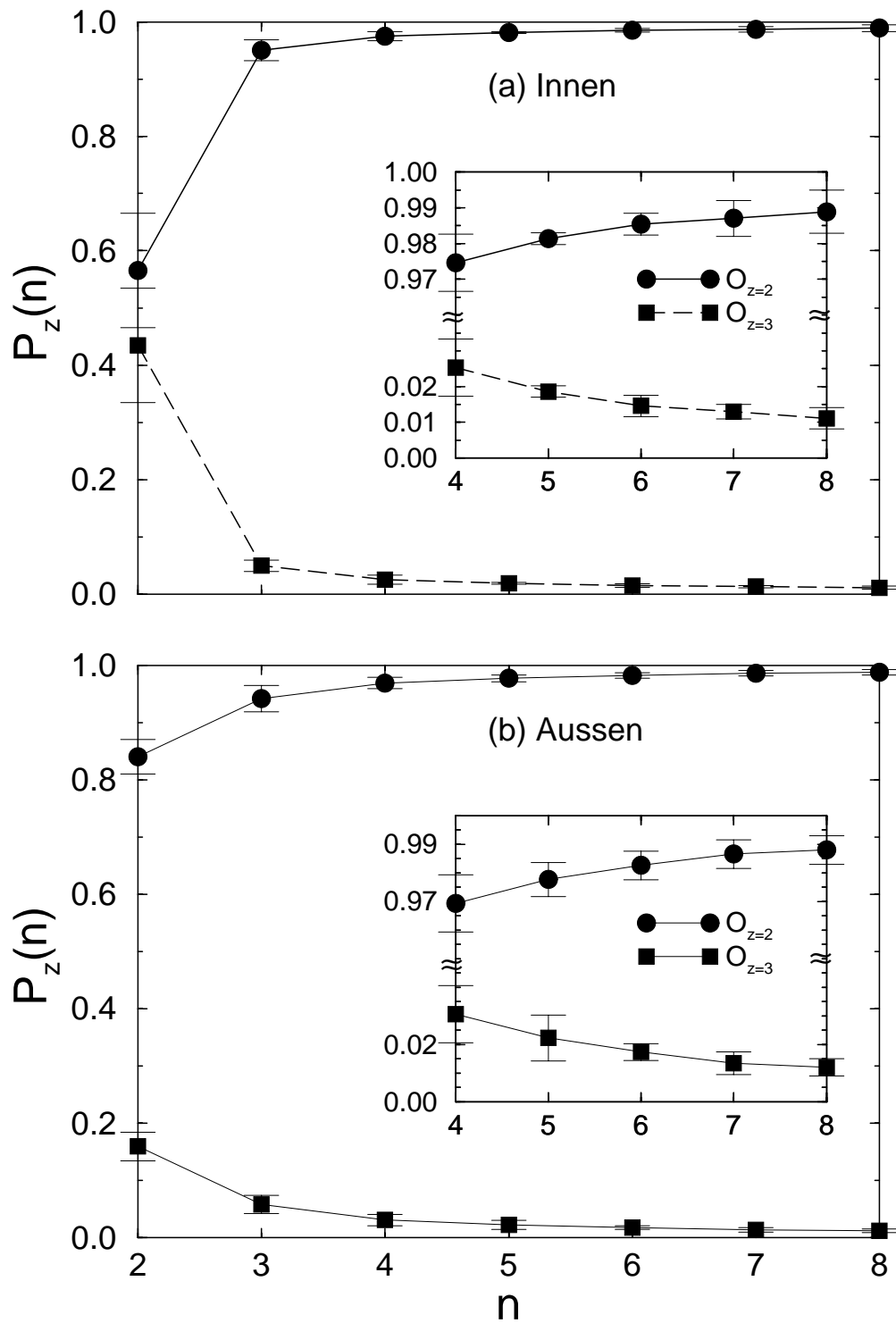


Abbildung 5.19: Koordinationszahlverteilung der Sauerstoffatome in Abhängigkeit von der Ringlänge  $n$  bei 3400K.

für die dünnen Filme als Peak in  $g_{\text{SiSi}}$  an dieser Stelle für die äußeren Schichten bemerkbar, der innen nicht auftritt (siehe Abbildung 5.9). Ein dazu analoges Verhalten kann auch für Sauerstoff beobachtet werden. Hier führt der Abstand von  $2.2\text{\AA}$  der Sauerstoffatome eines Zweierings ebenfalls zu einem Peak an der entsprechenden Stelle von  $g_{\text{OO}}$ . Wie auch schon zuvor das Auftreten der Zweieringe an der Oberfläche wurde dieses Verhalten von uns schon für unsere Tropfen beobachtet (siehe Abbildung 3.40). Die dort gefundenen Abständen entsprechen den hier bestimmten sehr gut, wenn man berücksichtigt, daß sie dort für 3000K und nicht wie hier für 3400K bestimmt wurden.

Interessant ist nun sich anzusehen, welche Koordinationszahlen die an einem Ring beteiligten Atome aufweisen. In Abbildung 5.18 ist die Koordinationszahlverteilung der Siliziumatome in Abhängigkeit von der Ringlänge für innen und außen bei einer Temperatur von 3400K dargestellt. Abbildung 5.19 enthält die entsprechende Verteilungen für die Sauerstoffatome. Man erkennt, daß sowohl innen als auch außen in Sechseringen Silizium am idealsten koordiniert ist. Hin zu kleineren Ringlängen nimmt als Defekt fünf-fach koordiniertes Silizium zu, während der Anteil von dreifach koordiniertem Silizium bei größeren Ringlängen ansteigt. Für Sauerstoff ergibt sich ein etwas anderes Bild. Er erscheint umso idealer koordiniert, je größer die Ringlänge wird. Bemerkenswert ist, daß die Koordinationszahlverteilung in den Zweieringen im Inneren des Systems deutlich von den Verteilungen bei den anderen Ringlängen abweicht. Es sind nur etwas über die Hälfte aller Siliziumatome ideal koordiniert, während die andere Hälfte Defekte aufweist. Dies gilt ebenso für die beteiligten Sauerstoffatome. Wie schon bei den Tropfen festgestellt, führt offensichtlich im Inneren des Systems das Vorhandensein einer speziellen Konstellation der Koordinationszahlen zu Zweieringen (siehe Abbildung 3.41). Außen findet man diese Verhalten nicht. Hier scheint die Oberfläche für die Ausbildung der Zweieringe verantwortlich zu sein.

Als letzte statische Größe sollen nun die Bond-Bond-Winkelverteilungen in Abhängigkeit von der Ringlänge bei einer Temperatur von 3400K betrachtet werden. Dabei werden einige der Eigenschaften, die wir für die verschiedenen Schichten bei den jeweiligen Bond-Bond-Winkelverteilungen beobachtet haben, mit Hilfe der auftretenden Ringe erklärt werden können.

Zuerst soll hier der Winkel zwischen einem Sauerstoff-, einem Silizium- und wieder einem Sauerstoffatom, die alle einem Ring der Länge  $n$  angehören, in Abhängigkeit von der Ringlänge betrachtet werden. In Abbildung 5.20 ist  $P_{\text{OSiO}}$  für das Innere bzw. Äußere des Systems dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Verteilungen für Ringlängen größer als sechs in einer Schicht sehr gut übereinstimmen. Offensichtlich beeinflussen auch hier nur die jeweils relativ nahen Atome diesen Winkel, so daß es ab einer bestimmten Länge irrelevant wird, ob der Ring noch größer ist oder nicht, da alle weiteren Atome zu weit entfernt

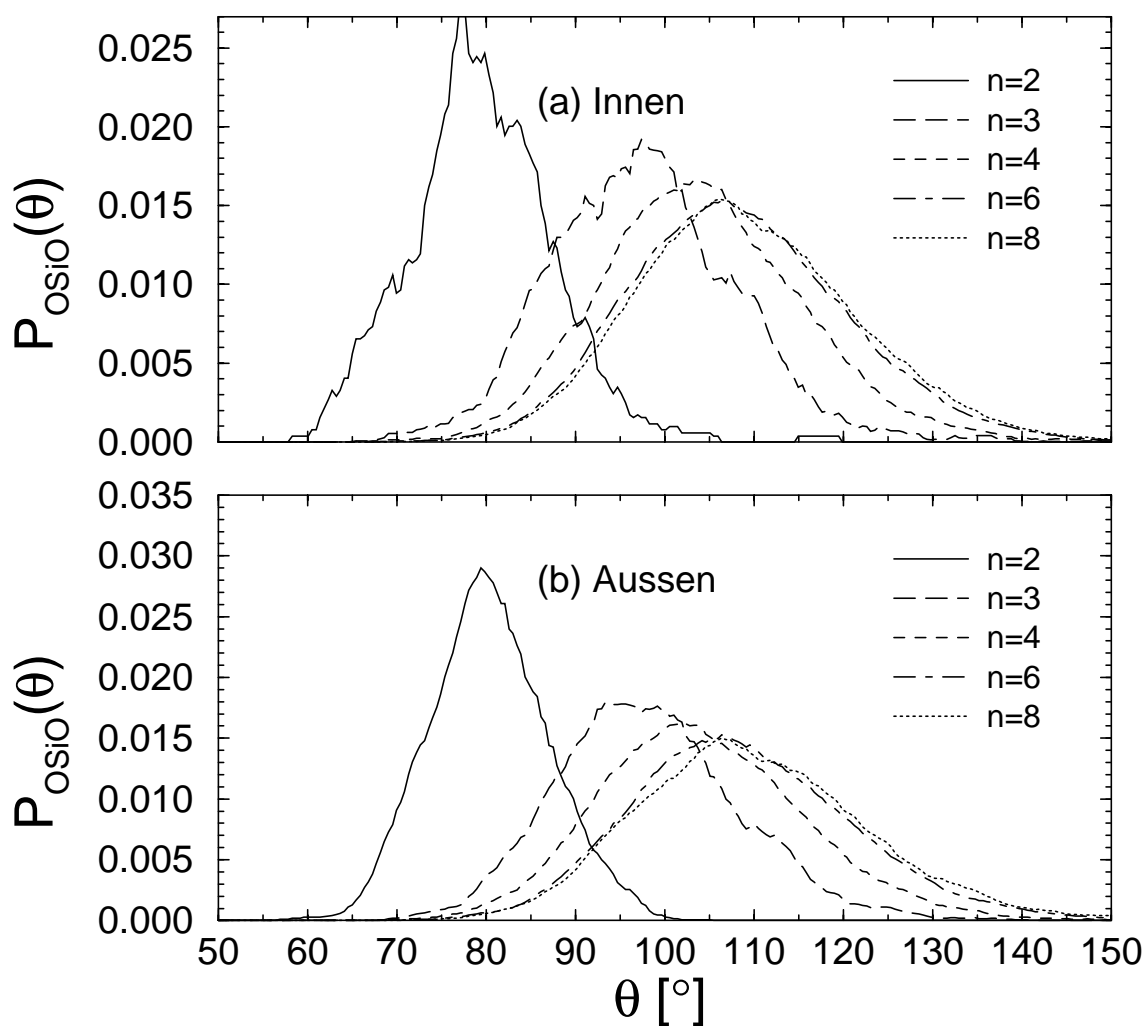


Abbildung 5.20: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{OSiO}}$  bei 3400K für verschiedenen Ringlängen und (a) innen bzw. (b) außen.

sind, um noch Einfluß nehmen zu können. Für kleinere Ringlängen erscheint die Verteilung hin zu kleineren Winkeln verschoben. Bemerkenswert ist der Peak für die Zweieringe bei einem Winkel von rund  $80^\circ$ . Dieser trat schon in der Bond-Bond-Winkelverteilung für die äußeren Schichten des Systems auf (siehe Abbildung 5.13). Somit kann das Auftreten eines Peaks an dieser Stelle mit dem Vorliegen von Zweieringen erklärt werden. Da nur außen merklich Zweieringe vorhanden sind, tritt der entsprechende Peak im Inneren des Systems nicht auf.

Die nächste Größe die nun betrachtet werden soll, ist  $P_{\text{SiOSi}}$ . Abbildung 5.21 zeigt das Verhalten sowohl für innen als auch außen. Hier stimmen die Verteilungen in der jeweiligen Schale schon ab einer Ringlänge von vier sehr gut überein. Analog zum Verhalten von  $P_{\text{OSiO}}$  beobachtet man für kleinere Ringlängen eine Verschiebung der Verteilung hin zu

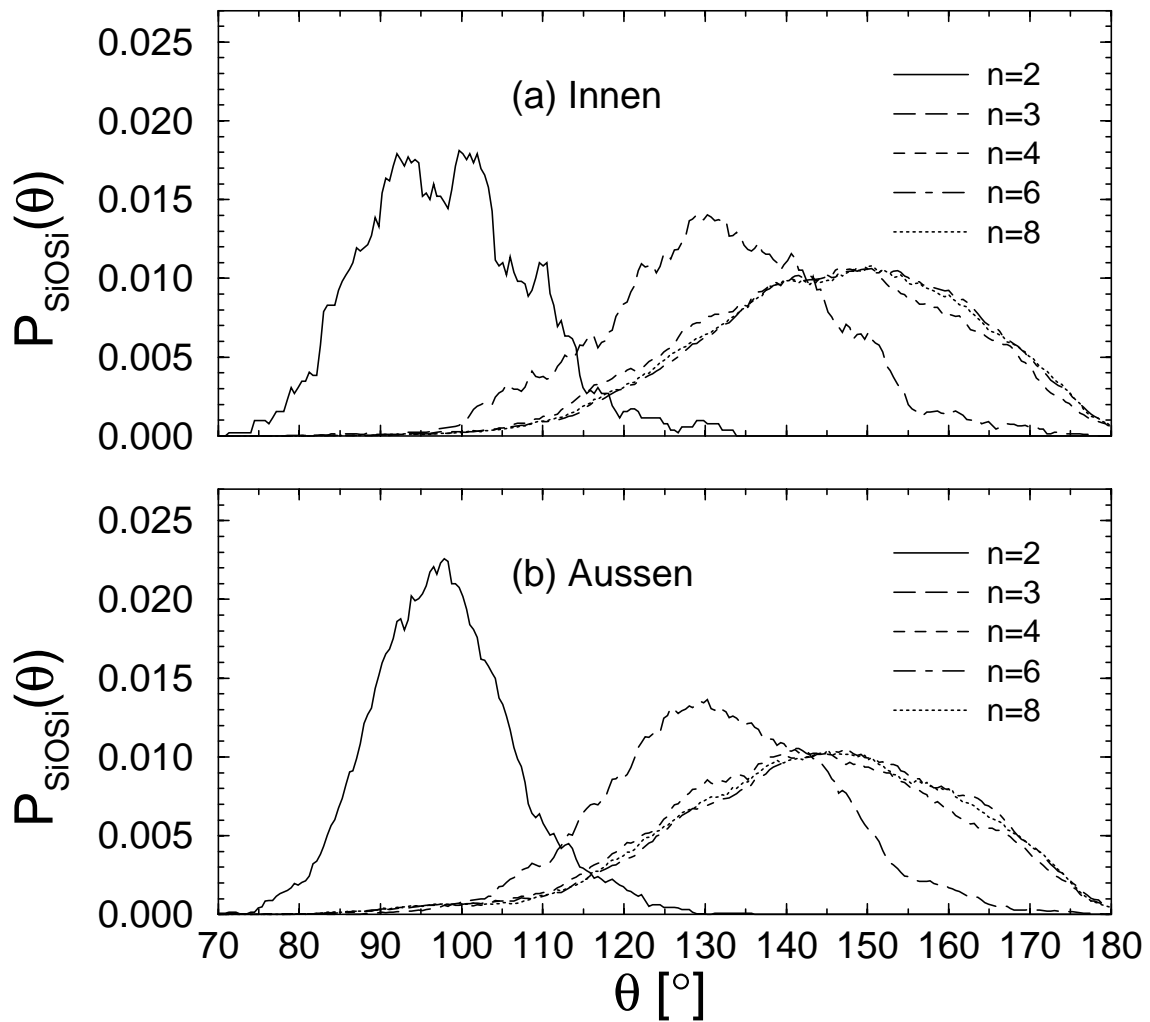


Abbildung 5.21: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{SiO}_i\text{Si}_i}$  bei 3400K für die verschiedenen Ringlängen (a) innen bzw. (b) außen.

kleineren Winkeln. Wieder tritt der Peak des Zweierings mit  $98^\circ$  an einer Stelle auf, an der ein Peak für die äußeren Schichten gefunden wurde, aber nicht für das Innere des Systems (siehe Abbildung 5.13). Auch dieser Seitenpeak der Bond-Bond-Winkelverteilung kann also auf das Vorhandensein der Zweieringe an der Oberfläche zurückgeführt werden, während sie im Inneren fast nicht auftreten.

Nun soll  $P_{\text{SiSiSi}}$  betrachtet werden. Abbildung 5.22 zeigt diese Größe wieder für die innere bzw. die äußeren Schichten unserer dünnen Filme. Ab einer Ringlänge von sechs stimmen hier die Verteilungen jeweils sowohl im Inneren des Systems als auch außen sehr gut überein. Man erkennt beidemal für die Dreieringe einen Peak bei einem Winkel von rund  $60^\circ$ . Dies bedeutet anschaulich, daß die beteiligten Siliziumatome die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks bilden. Ein Peak an dieser Stelle ist auch schon in Abbildung

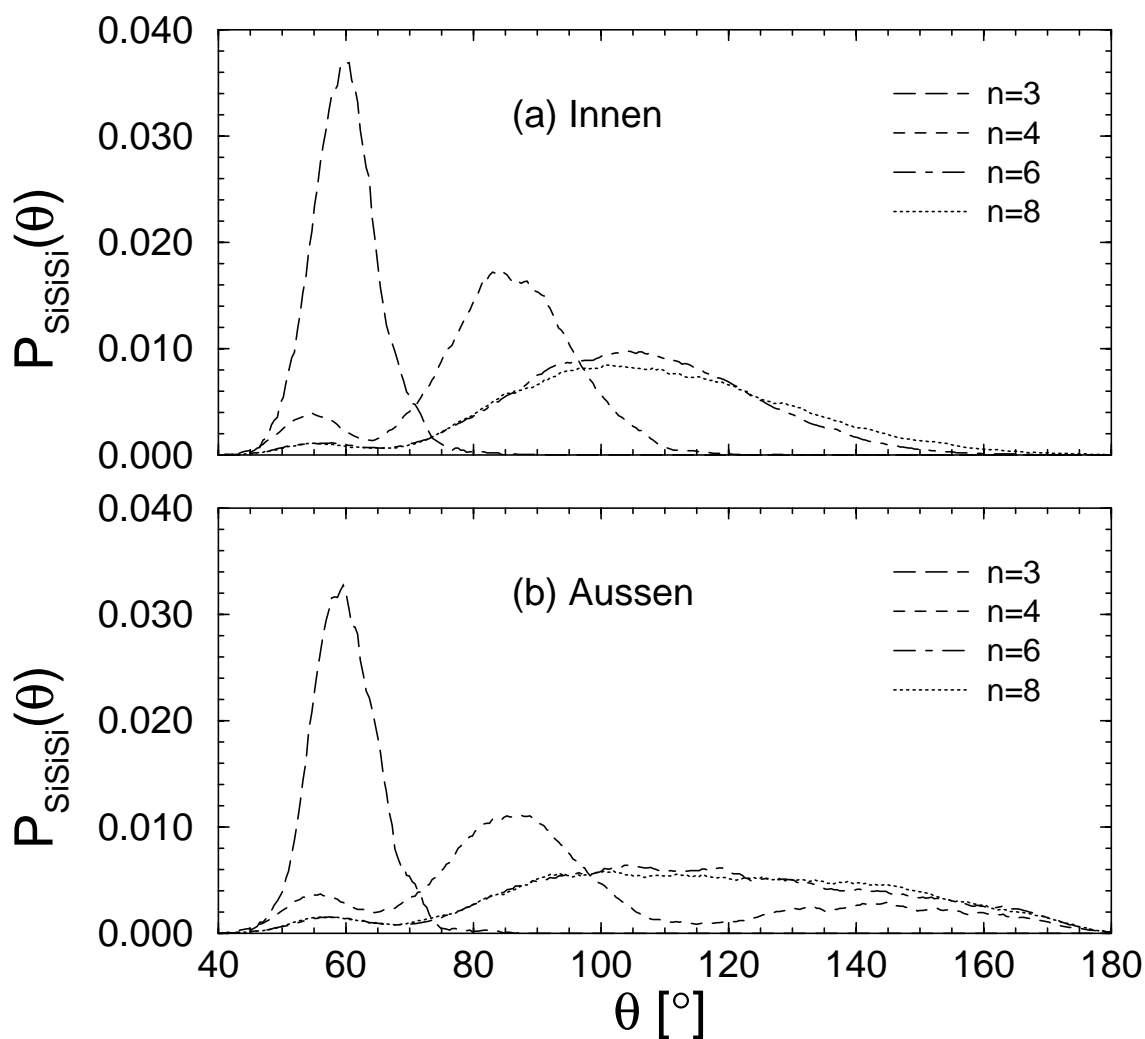


Abbildung 5.22: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{\text{SiSiSi}}$  bei 3400K für die verschiedenen Ringlängen (a) innen bzw. (b) außen.

5.14 in Erscheinung getreten und hat für das Innere des Systems ein anderes Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt, als für die äußeren Schichten. Innen nahm er mit sinkender Temperatur ab, während er dagegen außen kaum abnahm. Dieses Verhalten kann erklärt werden, wenn man sich die Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Dreieringe in Abbildung 5.16 betrachtet. Ihre Häufigkeit nimmt ebenfalls innen mit sinkender Temperatur ab, während sie außen annähernd konstant bleibt. Somit kann der Peak um  $60^\circ$  in  $P_{\text{SiSiSi}}$  auf Dreieringe zurückgeführt werden.

Zuletzt soll nun noch  $P_{\text{OOO}}$  für das Innere bzw. die äußeren Schichten des Systems betrachtet werden. Dies ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Wieder erkennt man für alle Schichten einen jeweils vergleichbaren Verlauf von  $P_{\text{OOO}}$  für Ringlängen größer als sechs. Der Peak des Dreierings liegt auch hier, wie schon bei  $P_{\text{SiSiSi}}$  bei  $60^\circ$ , so daß auch die

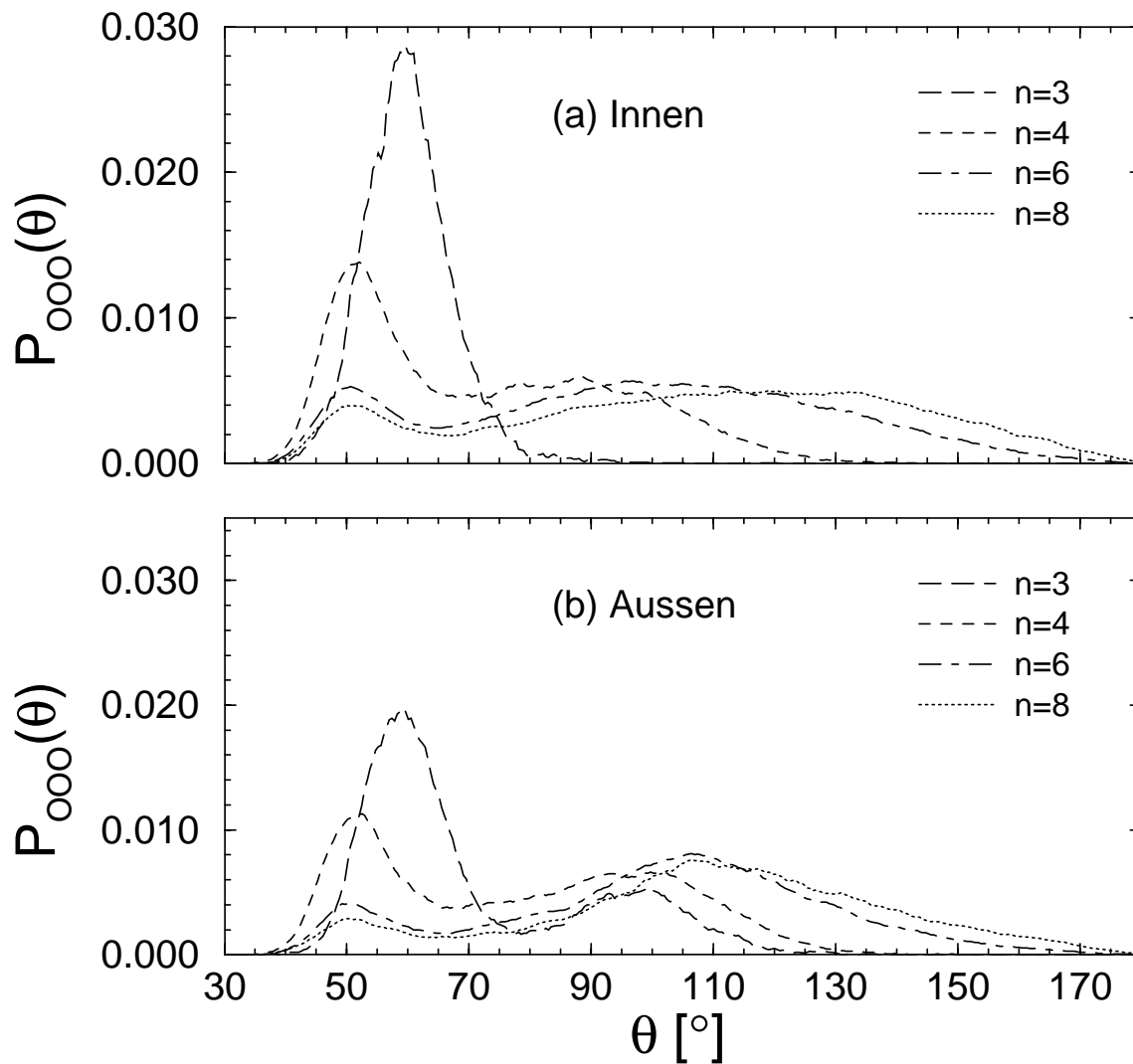


Abbildung 5.23: Bond-Bond-Winkelverteilung  $P_{000}$  bei 3400K für die verschiedenen Ringlängen (a) innen bzw. (b) außen

Sauerstoffatome die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks bilden.

Alle diese Eigenschaften haben wir auch für unsere Tropfen bei einer Temperatur von 3000K gefunden (siehe Abbildung 3.43 bis Abbildung 3.46).

Zusammenfassend sei auch hier in Tabelle 5.1 und Abbildung 5.24 die prinzipielle Geometrie der Zweirringe an der Oberfläche unserer dünnen Filme wiedergegeben: Alle

$\theta_{\text{OSiO}} [^\circ]$	$\theta_{\text{SiOSi}} [^\circ]$	$d_{\text{SiSi}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{OO}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{SiO}} [\text{\AA}]$
80 (14)	98 (19)	2,6 (0.4)	2.2 (0.4)	1.65 (0.26)

Tabelle 5.1: Gemessene Winkel  $\theta$  und Abstände  $d$ , die in den Zweirringen der äußeren Schichten vorliegen. Die Halbwertsbreiten sind in Klammern angegeben.

Werte sind mit denen für den Tropfen bei 3000K vergleichbar (siehe Tabelle 3.2).

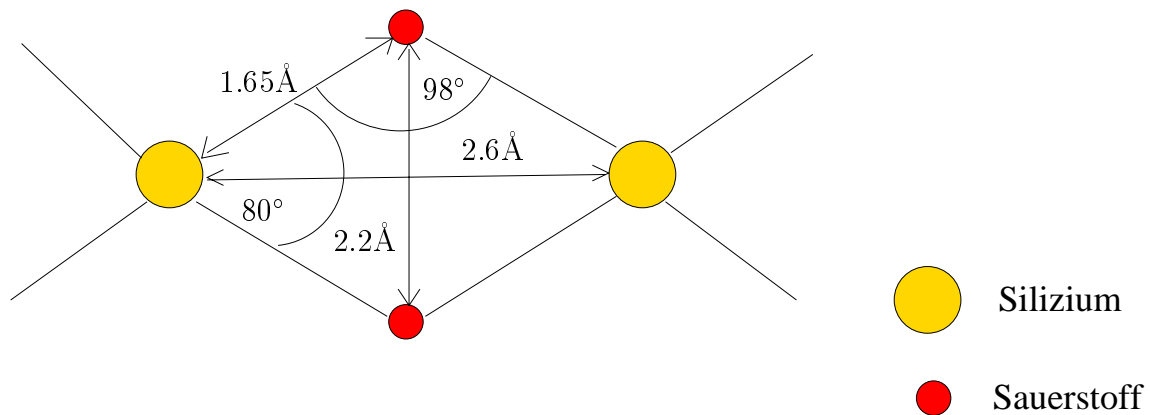


Abbildung 5.24: Prinzipielle Struktur der an der Oberfläche tretenden Zweieringe bei 3000K.

In Abbildung 5.25 ist die oberste Schicht einer Konfiguration bei 3400K sowohl in der Aufsicht als auch von der Seite dargestellt. Die dort vorhandenen Zweieringe sind markiert.

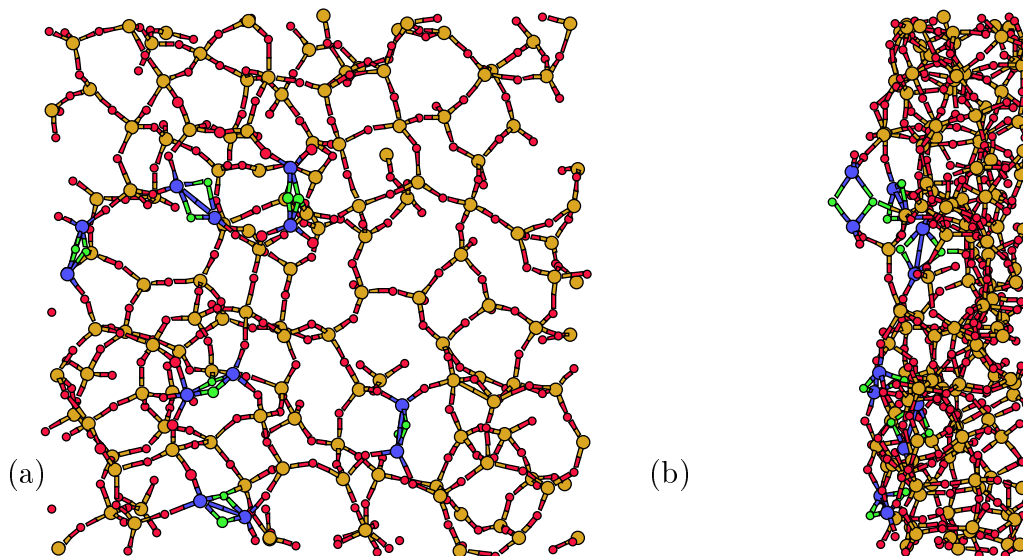


Abbildung 5.25: Oberste Schicht einer Konfiguration bei 3400K (a) in der Aufsicht (b) von der Seite. Siliziumatome sind gelb und Sauerstoffatome rot dargestellt. Die auftretenden Zweieringe sind markiert.



## 5.8 Mittlere Verschiebungsquadrate

Als erste dynamische Größen sollen nun die mittleren Verschiebungsquadrate (MSD), die gemäß Gleichung (4.1) definiert sind, betrachtet werden.

In Abbildung 5.26 sind die mittleren Verschiebungsquadrate für Silizium und Sauerstoff für 3400K, 4300K und 5200K dargestellt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Bulkdaten eingezeichnet. Man erkennt einen prinzipiell gleichen Verlauf der Kurven im Bulk und für unsere dünnen Filme. Auch hier ist, wie schon in Abbildung 4.1 für die Tropfen, die Ausbildung eines Plateaus bei tiefen Temperaturen zu beobachten, daß durch den

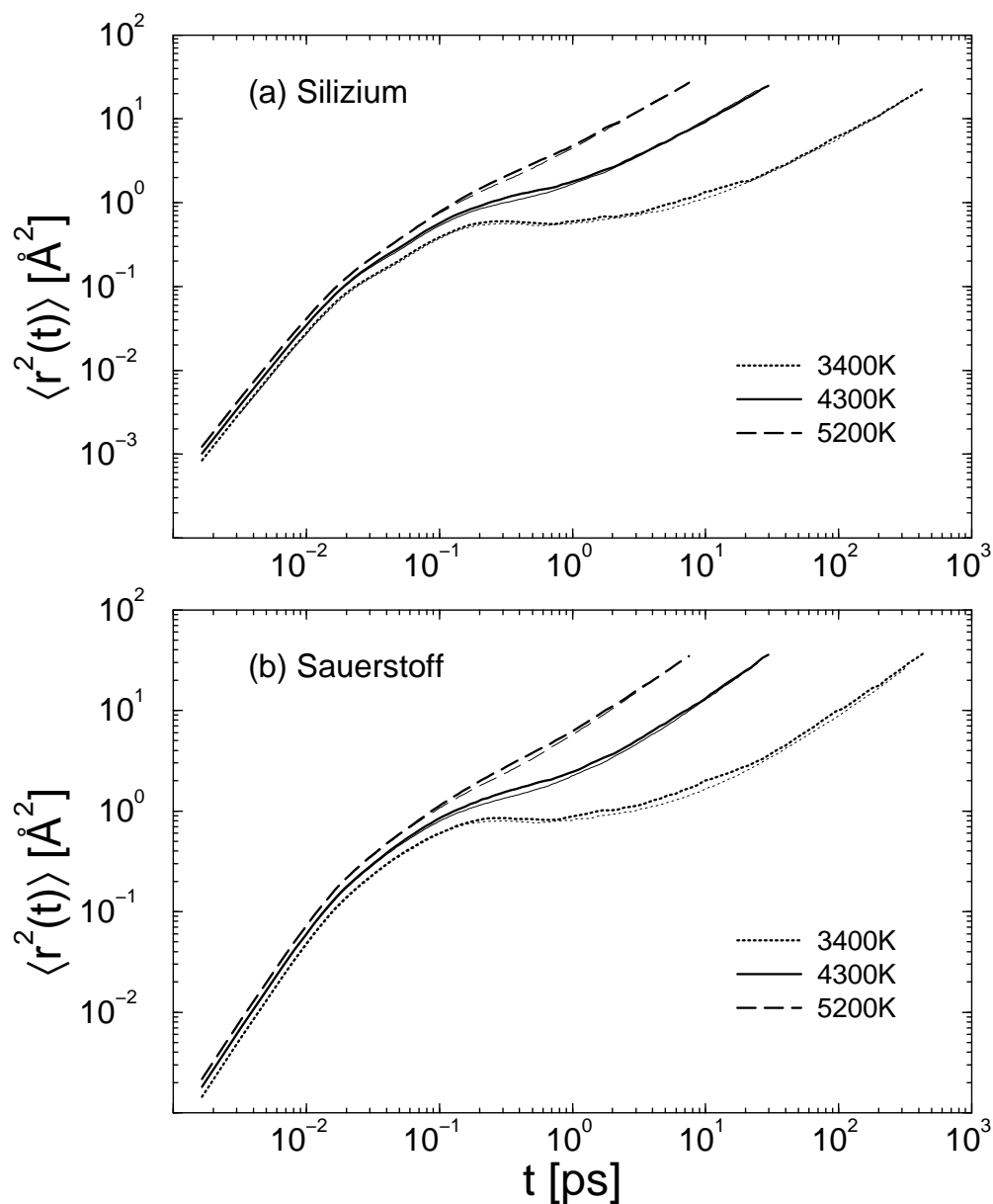


Abbildung 5.26: MSD (a) von Silizium und (b) von Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen. Die dünnen Linien stellen die entsprechenden Bulkdaten dar [15].

Käfigeffekt erklärt werden kann. Interessant ist nun aber, das Verhalten der einzelnen Schichten mit dem des Bulks zu vergleichen. Dieser Vergleich wird in Abbildung 5.27 für eine Temperatur von 3400K angestellt. Zusätzlich sind auch noch die Bulkwerte eingezeichnet. Man kann klar erkennen, daß die Werte für das Innere des Systems fast exakt mit den Bulkwerten übereinstimmen. Außen erscheinen die Atome jedoch viel beweglicher. Dieses Verhalten haben wir auch schon für unsere Tropfen beobachtet (siehe Abbildung 4.3). Wie dort kann auch hier die größere Beweglichkeit in den äußeren Schichten mit vermehrtem Vorhandensein von Defekten in diesen Schichten erklärt werden.

Um nun zu ermitteln, ob sich die mittleren Verschiebungsquadrate für die Bewegung

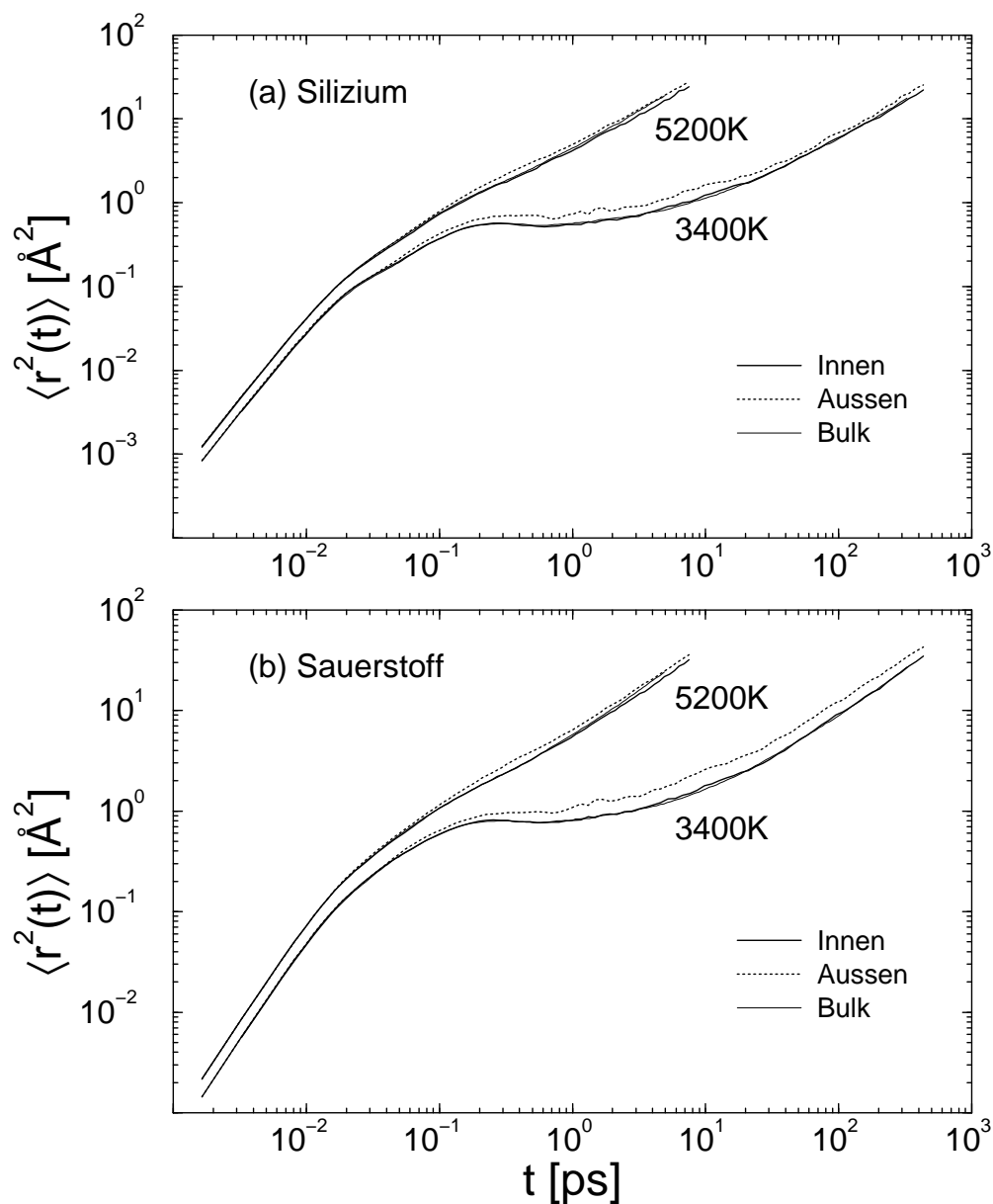


Abbildung 5.27: MSD schichtweise für 5200K und 3400K. Zum Vergleich sind noch die entsprechenden Bulkwerte [15] eingetragen.

senkrecht und parallel zur Oberfläche unterschiedlich verhalten, sind in Abbildung 5.28 die entsprechenden Größen für das Innere des System und die äußeren Schichten bei einer Temperatur von 3400K dargestellt. Zunächst fällt auf, daß im Inneren kein Unterschied in der Bewegung senkrecht oder parallel zur Oberfläche feststellbar ist. Offensichtlich ist das System groß genug, so daß die Atome im Inneren keinen Einfluß der Oberfläche mehr spüren. Außen erscheint dagegen die Bewegung in  $z$ -Richtung, d.h. senkrecht zur Oberfläche schneller. Dieses Verhalten wurde auch schon bei unseren Tropfen festgestellt (siehe Abbildung 4.2).

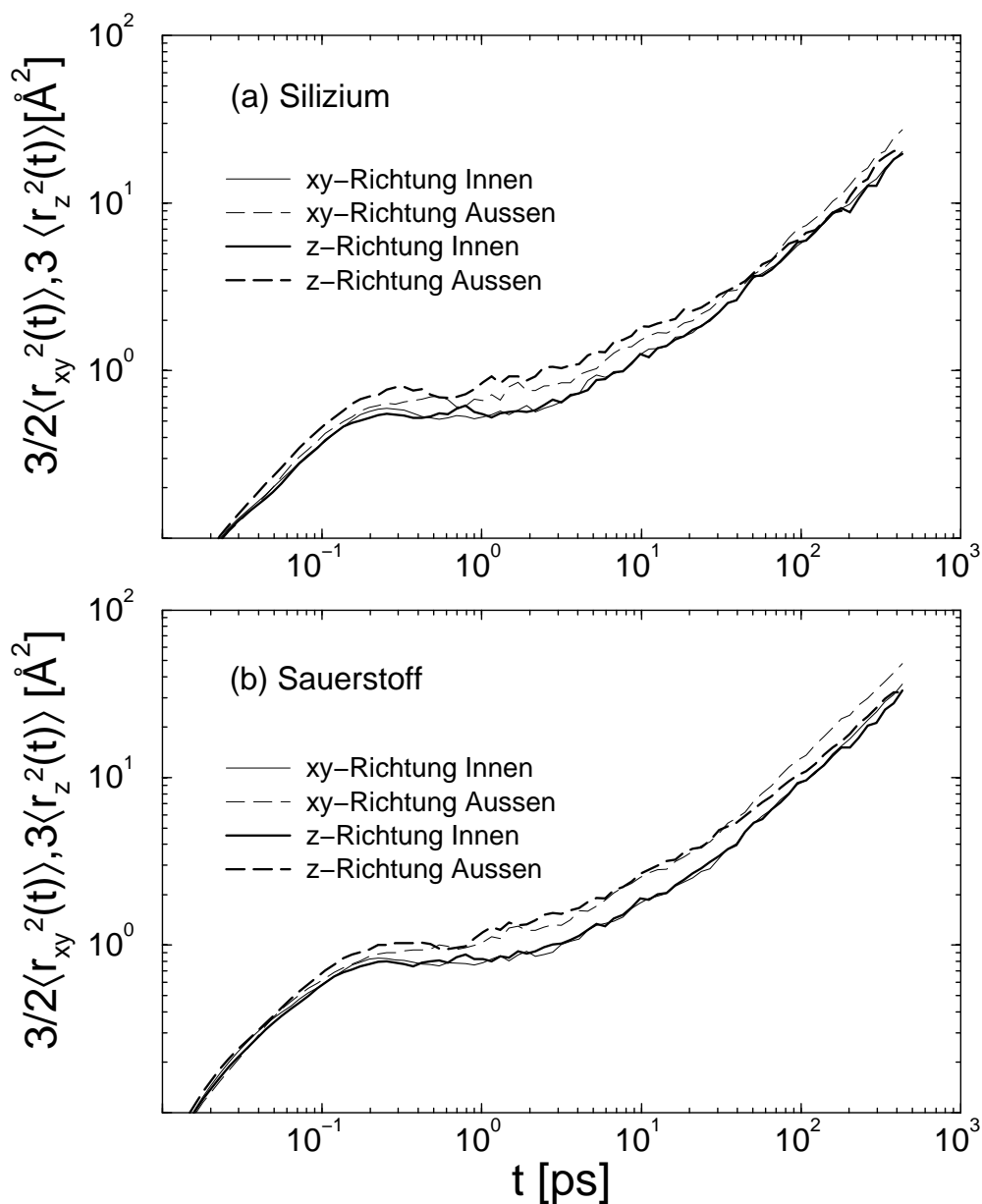


Abbildung 5.28: MSD senkrecht (in  $z$ -Richtung) und parallel (in  $xy$ -Richtung) zur Oberfläche für (a) Silizium bzw. (b) Sauerstoff bei 3400K und die verschiedenen Schichten.

## 5.9 Diffusionskonstanten

Aus den mittleren Verschiebungsquadraten wurden von uns mit Hilfe von Gleichung 4.2 die Diffusionskonstanten bestimmt. In Abbildung 5.29 sind diese Größen für Silizium und

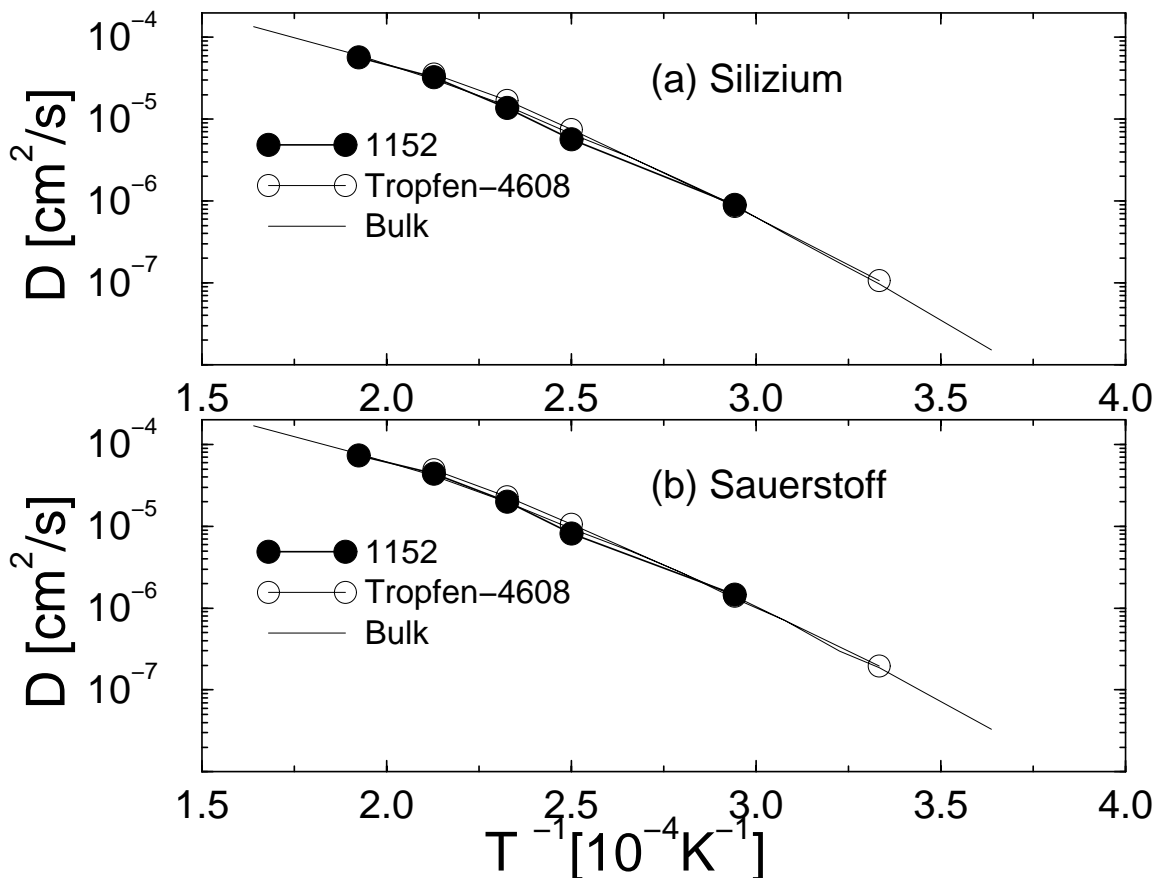


Abbildung 5.29: Diffusionskonstanten für (a) Silizium und (b) Sauerstoff gewonnen aus den mittleren Verschiebungsquadraten aufgetragen gegen die inverse Temperatur. Die Fehler sind kleiner als die Symbolgröße.

Sauerstoff in Abhängigkeit von der inversen Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind auch noch die Bulkdaten und die Daten für den Tropfen aus 4608 Atomen eingetragen. Man erkennt für beide Atomsorten eine gute Übereinstimmung sowohl mit den Bulkwerten als auch mit den Werten, die wir für den Tropfen erhalten haben.

## 5.10 Inkohärente intermediäre Streufunktion

Als Test, ob unsere Systeme sich wirklich im Gleichgewicht befinden, soll nun die inkohärente intermediäre Streufunktion gemäß Gleichung (4.5) bestimmt werden. Dabei

wurde auch hier wieder  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt, ein Wert, der in etwa dem Ort des First-Sharp-Diffraction-Peak im statischen Strukturfaktor entspricht (siehe Abbildung 5.7). Das Ergebnis ist in Abbildung 5.30 für verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Zum Vergleich sind auch noch die entsprechenden Bulkwerte und die Werte für den Tropfen aus 4608 Atomen bei 3400K dargestellt. Deutlich ist der Abfall auf Null für alle Temperatu-

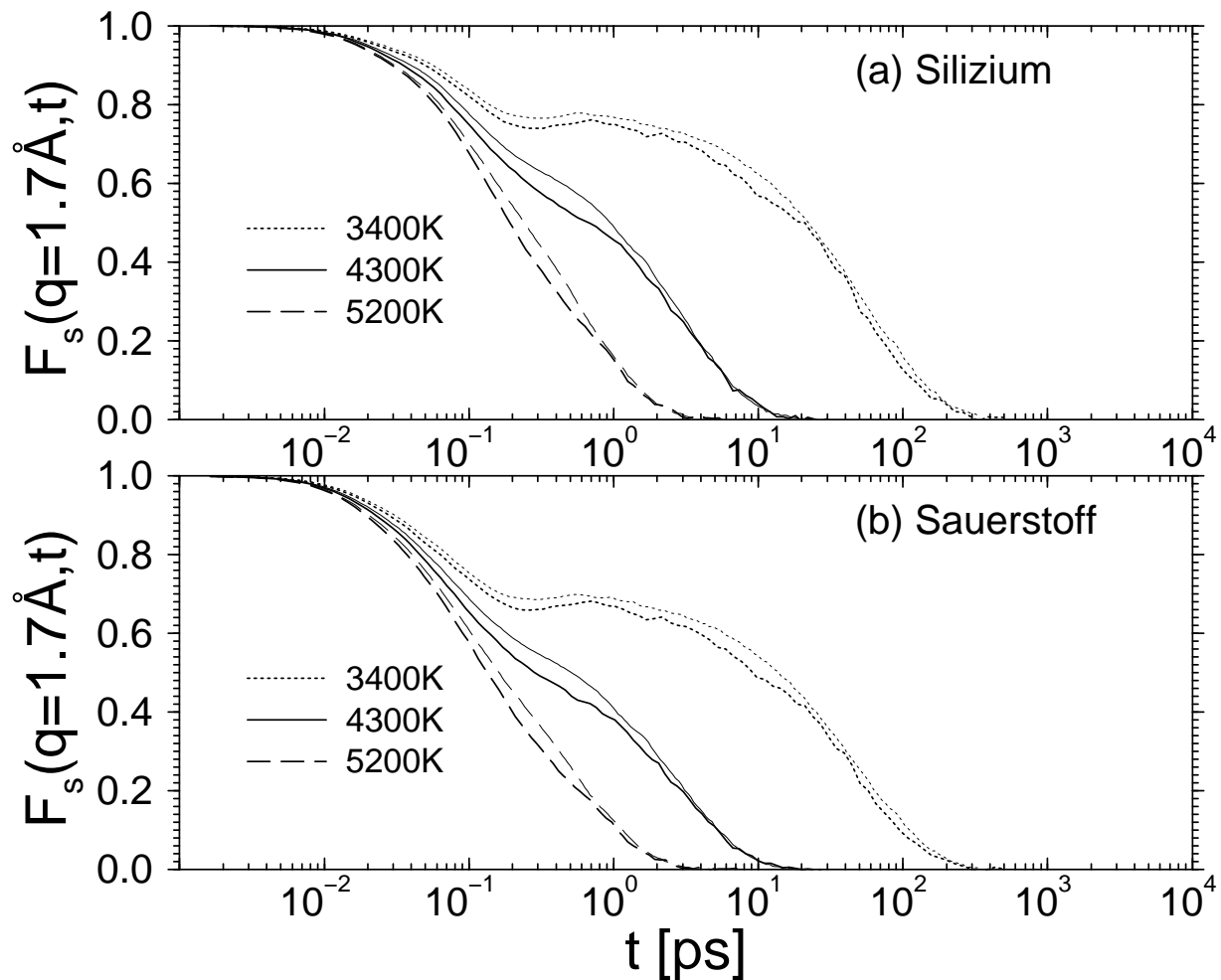


Abbildung 5.30: Inkohärente intermediäre Streufunktion bei  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ . Die dünnen Linien entsprechen jeweils den zugehörigen Bulkwerten, die dicke Linie bei 3400K dem Wert für das Tropfen aus 4608 Atomen.

ren festzustellen. Dies bedeutet, daß unsere Systeme als äquilibriert zu betrachten sind. Dabei ist bei allen Temperaturen der Abfall schneller als im Bulk. Im Gegensatz zum Tropfen bildet sich jedoch für den dünnen Film kein deutlicher Unterschwinger aus, was auf das Vorhandensein der periodischen Randbedingungen zurückgeführt werden kann (siehe Seite 89).

## 5.11 Überlebenswahrscheinlichkeit einer Bindung

Als letzte dynamische Größe soll hier noch die Wahrscheinlichkeit  $P_B(t)$  betrachtet werden, daß eine Bindung, die zur Zeit  $t = 0$  vorhanden war, auch noch zur Zeit  $t$  existiert. In Abbildung 5.31 ist diese Größe für verschiedene Temperaturen im Vergleich zum Bulk eingetragen. Zusätzlich ist noch der Wert für den Tropfen aus 4608 Atomen bei 3400K dargestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung sowohl mit den Bulkdaten als auch

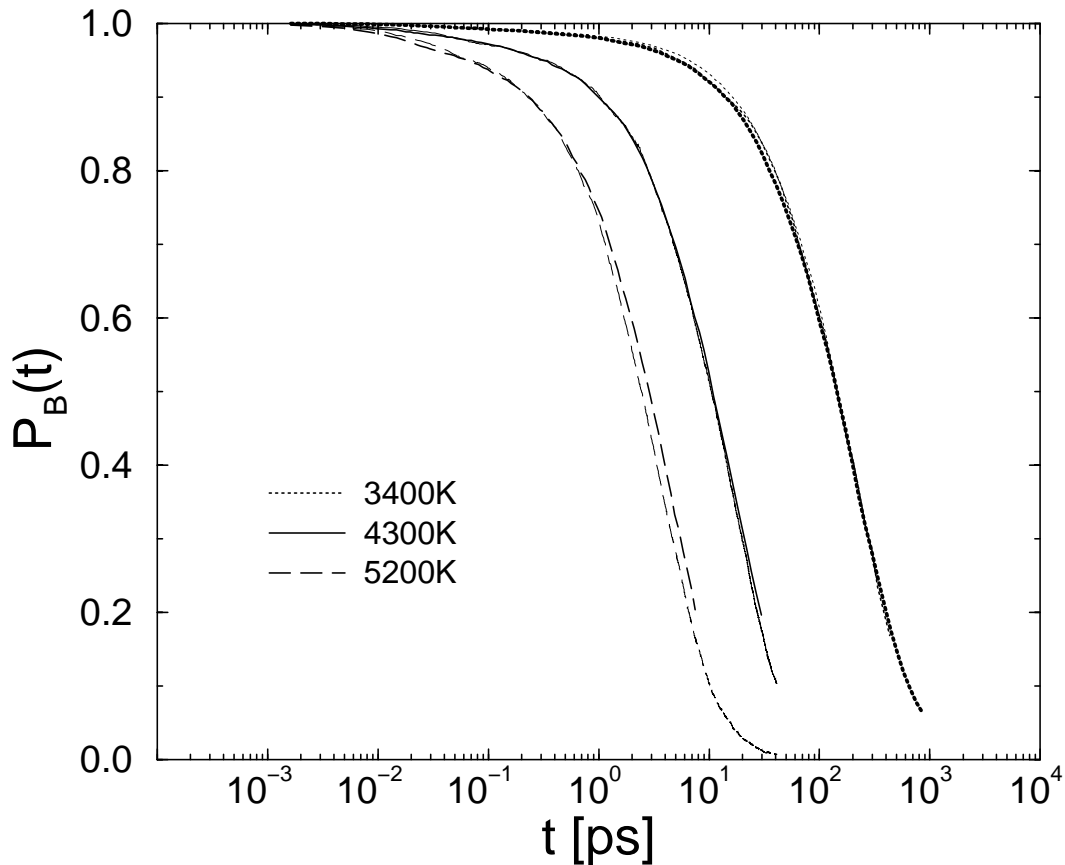


Abbildung 5.31: Wahrscheinlichkeit für das Überleben einer Si-O Bindung bei verschiedenen Temperaturen für den dünnen Film. Die dünnen Linien entsprechen den Bulkwerten. Die dicke Linie bei 3400K entspricht dem Tropfen aus 4608 Atomen.

mit den Werten für den Tropfen.

Betrachtet man diese Größe bei 3400K für das Innere und die äußeren Schichten des Systems getrennt, so erhält man Abbildung 5.32. Hier sind noch zusätzlich die Werte für die innere und äußere Schale des Tropfens aus 4608 Atomen eingezeichnet. Zuerst scheint sich das Aufbrechen der Bindungen außen schneller zu vollziehen, als innen. Für größere Zeiten kann man einen umgekehrten Trend feststellen. Entsprechend verhält sich die äußere Schale des Tropfens in der Tendenz zuerst wie die äußere Schicht des Films,

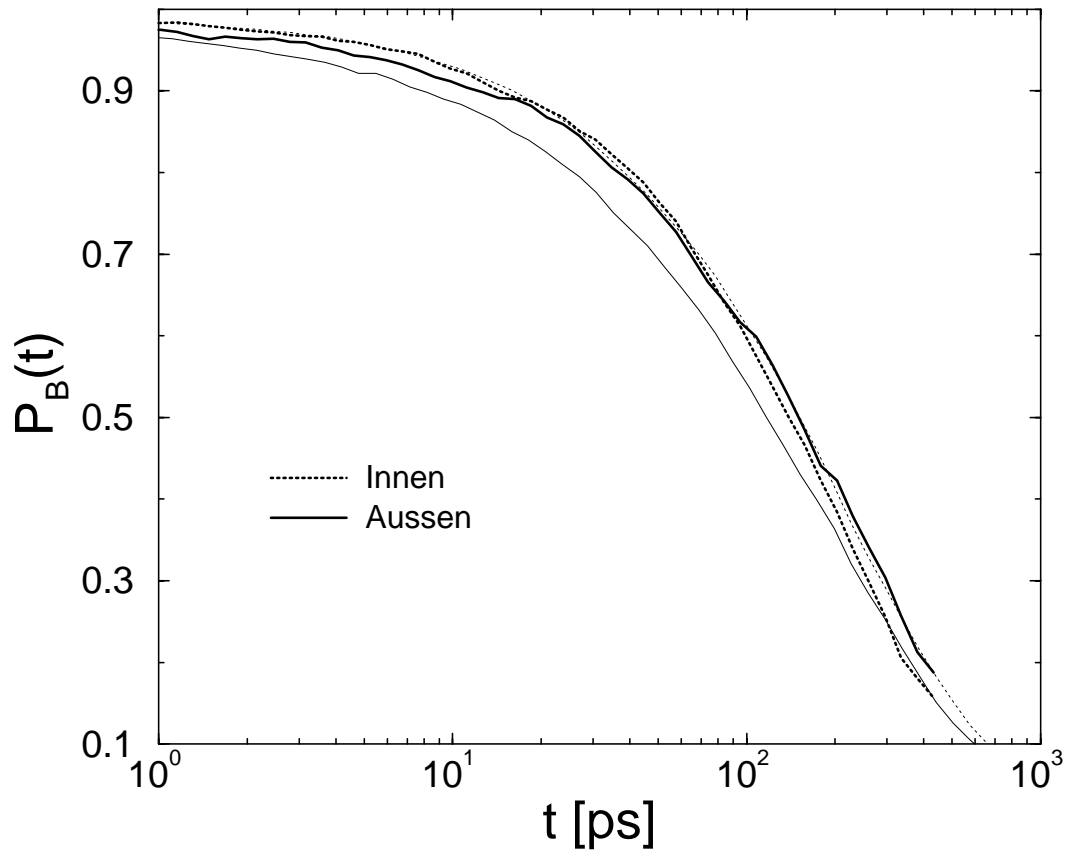


Abbildung 5.32: Wahrscheinlichkeit für das Überleben einer Si-O Bindung in Abhängigkeit von der Schicht bei 3400K. Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für den Tropfen aus 4608 Atomen eingezeichnet.

hin zu längeren Zeiten jedoch wie die innere. Offensichtlich ist das System noch zu klein bzw. die Statistik zu schlecht, um hier wirklich eine klare Aussage treffen zu können.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden von uns die Oberflächeneigenschaften einer Siliziumdioxid-Schmelze untersucht. Dazu haben wir Molekular-Dynamik-Simulationen für zwei unterschiedliche Systemgeometrien durchgeführt. Besonderes Gewicht wurde dabei neben der Analyse der Oberfläche auch auf einen Vergleich der Eigenschaften der Oberflächen der unterschiedlichen Geometrien gelegt.

Als erste Systeme wurden von uns Tropfen (d.h. Systeme ohne periodische Randbedingungen) aus  $N=432$ , 1536 sowie 4608 Atomen betrachtet. Die zweite analysierte Geometrie entspricht der eines dünnen Films, d.h. es lagen periodische Randbedingungen in  $x$ - und  $y$ - Richtung vor, während man in  $z$ -Richtung eine freie Oberfläche hatte. In diesem Fall wurde ein System aus  $N=1152$  Atomen betrachtet.

Als Modellpotential wurde von uns das von van Beest, Kramer und van Santen vorgeschlagene Zweikörperpotential (BKS-Potential) verwendet [29], das sich bereits in Simulationen von Siliziumdioxid im Bulk bewährt hatte [14, 31, 15, 32]. Für beide Geometrien wurden fünf Temperaturen betrachtet, die im Bereich von  $3000\text{K} \leq T \leq 4700\text{K}$  für die Tropfen und  $3400\text{K} \leq T \leq 5200\text{K}$  für den dünnen Film lagen.

Für alle Temperaturen wurden die Systeme jeweils zunächst äquilibriert, um dann ausgehend von den so erhaltenen Konfigurationen die Teilchentrajektorien aufzunehmen. Dabei erfolgte die Berechnung der langreichweitigen Coulombwechselwirkung im Fall des dünnen Films, der periodischen Randbedingungen in zwei Richtungen aufweist, mit Hilfe der Ewald-Summation in zwei Dimensionen. Diese erweist sich aufgrund der im System fehlenden Symmetrie als rechenzeitaufwendiger als die Ewald-Summation für ein gleichgroßes System mit periodischen Randbedingungen in drei Dimensionen.

Um die dünnen Filme sowie die größeren Tropfen auch für die tieferen Temperaturen äquilibrieren zu können, wurde von uns das Programm mit Hilfe der Bibliotheksroutinen von MPI (Message Passing Interface) parallelisiert.

Die Ergebnisse für die von uns untersuchten **Siliziumdioxid-Tropfen** lassen sich in



folgenden Punkten zusammenfassen:

- Mit Hilfe der **Trägheitsmomente** wurde gezeigt, daß die Geometrie unserer Systeme im wesentlichen der einer Kugel entspricht. Dabei ist die Abweichung von der Kugelgestalt für das kleinste System am größten, aufgrund der größeren relativen Fluktuationen der Energie.
- Im Inneren unserer Systeme stellt sich unabhängig von der Systemgröße für alle Temperaturen eine konstante **Dichte** von rund  $2.3 \text{ g/cm}^3$  ein. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem experimentellen Wert bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $2.1 \text{ g/cm}^3$  [53].

Je niedriger die Temperatur ist, desto weniger breit ist der Randbereich der **Dichteprofile**. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß bei tiefen Temperaturen die Oberfläche sehr viel glatter erscheint, da fast alle Atome soweit wie möglich in das Netzwerk eingebunden werden. Bei hohen Temperaturen ragen z.T.  $\text{SiO}_2$ -Moleküle kettenartig aneinandergelagert wie Arme aus der Oberfläche heraus. Für die höchste betrachtete Temperatur von  $4700\text{K}$  wurde auch das Abdampfen eines  $\text{SiO}_2$ -Moleküls beobachtet. Hin zu tieferen Temperaturen wurde von uns die Ausbildung einer Überhöhung der Dichte am Rand gefunden. Diese konnte mit Hilfe der **Dichteprofile für Silizium und Sauerstoff** auf eine Siliziumanreicherung dicht unter der Oberfläche zurückgeführt werden. Der Grund für dieses Verhalten kann darin gesehen werden, daß sich die Sauerstoffatome stets direkt an der Oberfläche aufhalten, wie die am Rand stets über die Siliziumdichte hinausreichende Sauerstoffdichte zeigt. Außerdem ist die Anzahl der Siliziumatome, die man an der Oberfläche findet, vernachlässigbar gering.

- Bei der Betrachtung der **potentiellen Energie pro Teilchen** stellt man eine Energieerhöhung im Vergleich zum Bulk fest. Diese ist umso größer, je kleiner der betrachtete Tropfen ist.

Mit Hilfe dieser Abweichung wurde von uns die **Innere Energie pro Oberfläche**  $\varepsilon$  unserer Systeme mit zwei verschiedenen Methoden abgeschätzt. Einmal wurde dazu betrachtet, wie die Differenz zwischen der potentiellen Energie pro Teilchen im Bulk und unseren Tropfen mit der Systemgröße  $N$  skaliert. Die so für die verschiedenen Temperaturen berechneten Werte für  $\varepsilon$  liegen zwischen  $872 \cdot 10^{-3}\text{N/m}$  für  $4700\text{K}$  und  $1152 \cdot 10^{-3}\text{N/m}$  für  $3000\text{K}$ . Dabei sind sie aufgrund des Entropieterms erwartungsgemäß größer als der für die Oberflächenspannung  $\sigma$  bei  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  experimentell ermittelte Wert von  $330 \pm 38 \cdot 10^{-3}\text{N/m}$  [53] und dienen somit als obere Schranke für die Oberflächenspannung in unserem System. Für die Änderung von  $\varepsilon$  mit der Temperatur erhalten wir eine Erniedrigung um  $17 \pm 9 \cdot 10^{-3}\text{N/m}$  pro  $100\text{K}$  Temperaturerhöhung. Experimentell mißt man für  $\sigma$  Werte um  $8 \cdot 10^{-3}\text{N/m}$  [53], mit denen

unser Wert vergleichbar ist. Die zweite Methode zur Bestimmung von  $\varepsilon$  bestand in der direkten Division obiger Energiedifferenz durch die Größe der Oberfläche der als kugelförmig angenommenen Tropfen. Wir haben für alle Systemgrößen einen Wert von rund  $700 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$  bei 3000K erhalten. Insgesamt kann festgestellt werden, daß diese Werte in der gleichen Größenordnung liegen, wie der in Experimenten bestimmte Wert für die Oberflächenspannung  $\sigma$ .

- Bei der Analyse der **Strukturfaktoren** erscheint die Struktur für alle Systeme umso ausgeprägter, je niedriger die Temperatur wird. Dabei stimmt der statische Strukturfaktor unseres Tropfens aus 4608 Atomen mit dem experimentell mit Hilfe einer Neutronenstreuung bestimmten [60] gut überein.
- Auch die **partiellen Paarkorrelationsfunktionen** zeigen eine ausgeprägtere Struktur für tiefe Temperaturen. Dabei erscheint die Struktur des kleinsten Systems bei allen Temperaturen weniger ausgeprägt im Vergleich zum größten.

Für das Innere des größten Systems kann reines Bulkverhalten festgestellt werden. An der Oberfläche erscheint dagegen die Struktur weniger ausgeprägt. Hier treten auch Abstände zweier Sauerstoffatome bzw. zweier Siliziumatome auf, die innen nicht vorkommen. Mit Hilfe der Analyse der im System auftretenden Ringe kann man diese Abstände den Abständen der entsprechenden Atome in einem Zweiering zuordnen.

- Die Betrachtung der **Koordinationszahlverteilungen** zeigt für alle Systeme das Vorliegen eines ungeordneten Tetraedernetzwerks. Je tiefer die Temperatur wird und je größer das System ist, desto weniger Defekte treten auf. Es sind also immer mehr Siliziumatome vierfach mit Sauerstoffatomen koordiniert und immer mehr Sauerstoffatome dienen zweifach mit Siliziumatomen koordiniert als Brückensauerstoffe zwischen den Tetraedern.

Im Vergleich zum Inneren, wo auch hinsichtlich der Koordinationszahlverteilungen Bulkverhalten feststellbar ist, liegen an der Oberfläche mehr Defekte in Form von dreifach koordiniertem Silizium bzw. einfach koordiniertem Sauerstoff vor. Dagegen liegt fünffach koordiniertes Silizium und dreifach koordinierter Sauerstoff außen genauso häufig vor wie innen, was schon in früheren Simulationen MD-Simulationen mit einem anderen Potential gesehen wurde [27].

Unabhängig von der Lage der Atome haben wir dabei festgestellt, daß sich bestimmte Defekte gegenseitig bedingen. Einfach koordinierter Sauerstoff ist entweder an ein ideal koordiniertes Siliziumatom gebunden oder an ein dreifach koordiniertes (diese Aussage gilt sinngemäß auch umgekehrt für Silizium). Dreifach koordinierter

Sauerstoff tritt dagegen mit ideal oder mit fünffach koordiniertem Silizium auf (auch hier gilt der Umkehrschluß).

Bei der Betrachtung der Verteilung der **Bindungslängen** in Abhängigkeit von der Koordinationszahl stellt man eine Verschiebung der Verteilung hin zu größeren Längen mit steigender Koordinationszahl fest. Insbesondere sind fast die Hälfte der Sauerstoffatome eines fünffach koordinierten Siliziumatoms mehr als 2 Å von diesem entfernt und können daher leicht abgespalten werden. Dies ist konsistent mit dem Bild eines fünffach koordinierten Sauerstoffs als Übergangszustand bei der Diffusion [27]. Für einfach koordinierten Sauerstoff erhält man für die Oberfläche eine Verschiebung hin zu kleineren Bindungslängen, was auch schon von Levine und Garofalini beobachtet wurde [26].

- Allgemein reproduzieren die **Bond-Bond-Winkelverteilungen** für das Innere des größten Systems die entsprechenden Verteilungen, wie sie schon bei Simulationen im Bulk beobachtet wurden [14]. Für  $P_{\text{OSiO}}(\theta)$  finden wir bei 3000K einen Winkel von  $107.8^\circ$ , der das Vorliegen eines Tetraedernetzwerks bestätigt und dem experimentell gemessenen entspricht [62, 63, 64].  $P_{\text{OSiO}}$  impliziert eine Öffnung des Winkel zwischen zwei eckteilenden Tetraedern mit sinkender Temperatur, während der Wert von  $P_{\text{OOO}}(\theta)$  bei  $58^\circ$  die Beschreibung der Fläche eines Tetraeders als gleichseitiges Dreieck nahelegt.

Für die Oberfläche erhält man ein etwas anderes Bild. Die Lage des Hauptpeaks von  $P_{\text{OSiO}}(\theta)$  und  $P_{\text{SiOSi}}$  verschiebt sich hier nicht mit abnehmender Temperatur. An der Oberfläche kann also auch bei höheren Temperaturen schon eine vergleichsweise ideale Struktur verwirklicht werden. Der Winkel zwischen zwei eckteilenden Tetraedern ist schmaler, so daß sie dichter gepackt erscheinen. Zusätzlich erscheinen für niedrige Temperaturen Seitenpeaks, die auf das Vorhandensein von Zweieringen an der Oberfläche zurückgeführt werden können. Für  $P_{\text{SiSiSi}}$  stellt man einen im Vergleich zum Inneren nicht mit sinkender Temperatur abnehmenden Seitenpeak fest, dessen Ursprung im Vorliegen von Dreieringen an der Oberflächen auch bei niedrigen Temperaturen zu sehen ist. All diese Eigenschaften kann man auch für die Oberfläche der Systeme aus 432 und 1536 Atomen identifizieren.

- Die Analyse der **Ringverteilung** stellt einen der zentralen Punkte bei der Analyse der Oberfläche dar. Wie Experimente und frühere Simulationen [27, 26] bzw. ab initio Rechnungen [68] schon nahegelegt haben, findet man an der Oberfläche unserer Tropfen Zweieringe, die im Inneren (fast) nicht auftreten. Diese Eigenschaft der Oberfläche hat sowohl Auswirkungen auf statische Größen, wie die partiellen Paarkorrelationsfunktionen und die Bond-Bond-Winkelverteilungen, als auch auf

dynamische Größen wie die Zustandsdichte.

- Die **mittleren Verschiebungsquadrate** zeigen für das kleine System eine größere Beweglichkeit der Atome im Vergleich zu dem System aus 4608 Atomen. Dabei findet man bei diesen dynamischen Größen ebenso wie bei den vorherigen statischen im Inneren Bulkverhalten vor. An der Oberfläche erscheint dagegen die Dynamik schneller.

Diese Effekte kann man analog bei der Analyse der **Diffusionskonstanten** beobachten.

Betrachtet man die Bewegung parallel und senkrecht zur Oberfläche, so findet man für das Systeminnere keinen Unterschied, während außen die Bewegung senkrecht zur Oberfläche schneller erscheint.

- Die **inkohärente intermediäre Streufunktion** zeigt für das System aus 432 Atomen für tiefe Temperaturen einen Unterschwinger beim Abfall auf einen Plateauwert. Diese Eigenschaft erscheint umso weniger ausgeprägt, je größer das System wird. Dieser Effekt wurde bei Simulationen im Bulk als Finite-Size-Effekt für kleine Systeme identifiziert [16]. Offensichtlich führt die endliche Ausdehnung unserer Systeme zu demselben Effekt.
- Die schnellere Dynamik an der Oberfläche im Vergleich zum Inneren des Systems spiegelt sich auch in der **Wahrscheinlichkeit für den Bruch einer Si-O Bindung** wider. Eine Bindung bricht außen im Mittel schneller auf als innen. Bestimmt man die typische Lebensdauer einer solchen Bindung, so stellt man fest, daß ihre Temperaturabhängigkeit im Inneren mit der der Diffusionskonstante für Sauerstoff im Inneren übereinstimmt. Wie schon im Bulk zu beobachten war [15], ist also der Bruch einer Si-O-Bindung der elementare Diffusionsschritt für Sauerstoff. An der Oberfläche besitzt diese Aussage dagegen keine Gültigkeit. Hier muß noch ein anderer Diffusionsmechanismus eine Rolle spielen.
- Betrachtet man die **Zustandsdichte** im Inneren des Systems aus 4608 Atomen, so ergibt sich das gleiche Bild wie auch für den Bulk. Die Zustandsdichte, die man für die Atome an der Oberfläche erhält, weist dem gegenüber jedoch Unterschiede auf, die auf die Zustandsdichte für Silizium zurückgeführt werden können. Wir sehen im Bereich von 10 THz eine Erhöhung der Zustandsdichte im Vergleich zum Inneren. Auch Experimente haben in diesem Bereich im Ramanspektrum eine erhöhte Intensität gefunden [20]. Ebenso finden wir bei 24.5 THz und 25.5 THz sowie im Bereich von 29 THz eine Erhöhung der Zustandsdichte. Experimente finden bei 26.6 THz

und 27.2THz bei dehydroxilierten Siliziumdioxidoberflächen Peaks, die bei hydroxilierten nicht feststellbar sind [23, 70, 74]. Es wird angenommen, daß er auf die Bildung von Zweieringen zurückzuführen ist. Tendenziell können unsere Ergebnisse diese Aussage bestätigen.

Die Ergebnisse für den **dünnen Film** bestätigen im wesentlichen die Beobachtungen, die wir für unsere Tropfen gemacht haben. Sie lassen sich kurz in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Für die **Dichte** im System erhalten wir für alle Temperaturen einen Wert von  $2.2 \text{ g/cm}^2$ . Wieder erscheint der Rand weniger glatt, je höher die Temperatur ist, jedoch ist dieses Verhalten nicht so ausgeprägt, wie bei den Tropfen.

Tendenziell weist die **Siliziumdichte** eine Überhöhung am Rand auf, jedoch kann hier aufgrund der höheren Temperatur keine so klare Aussage getroffen werden wie bei den Tropfen. Die **Sauerstoffdichte** reicht wieder über die Siliziumdichte hinaus und es finden sich auch (fast) keine Siliziumatome am Rand, so daß auch hier Sauerstoffatome die äußere Schicht der Oberfläche bilden.

- Die Erhöhung der **potentiellen Energie** pro Teilchen gegenüber dem Bulksystem ist ähnlich groß wie bei unserem Tropfen aus 4608 Atomen aufgrund eines ähnlichen Wertes für die Oberfläche pro Teilchen.

Für die **Innere Energie pro Oberfläche** erhält man bei 3400K einen Wert von  $737 \cdot 10^3 \text{ N/m}$ , der mit dem des größten Tropfens bei dieser Temperatur von  $702 \cdot 10^3 \text{ N/m}$  relativ gut übereinstimmt.

- Die **partiellen Strukturfaktoren**, die **Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten** sowie die **partiellen Paarkorrelationsfunktionen** zeigen für unsere dünnen Filme eine Struktur auf, die mit der des größten Tropfens vergleichbar ist. Insbesondere können bei letzter Größe an der Oberfläche wieder die in den Zweieringen vorherrschenden Abständen für Si-Si und O-O gefunden werden.
- Bei der Betrachtung der **Bond-Bond-Winkelverteilungen** können an der Oberfläche die Peaks der Zweieringe bzw. der des Dreierings identifiziert werden.
- Die **Ringverteilung** zeigt klar das Auftreten von Zweieringen an der Oberfläche, die bei 3400K Innen (fast) nicht mehr vorkommen. Dabei entspricht die Geometrie der Zweieringe an der Oberfläche der, die wir beim größten Tropfen gefunden haben.
- Die **mittleren Verschiebungsquadrate** zeigen ebenso wie die **Diffusionskonstanten** und die **Wahrscheinlichkeit für den Bruch einer Si-O-Bindung** die schnellere Dynamik an der Oberfläche.

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Kauzmann, Chem. Rev.. **43**, 219 (1948).
- [2] H. N. Ritland, J. Am. Ceram. Soc. **37**, 370 (1954).
- [3] C. Y. Yang, D. E. Sayers, and M. A. Paesler, Phys. Rev. B **36**, 8122 (1987).
- [4] R. Brünig and K. Samwer, Phys. Rev. B **46**, 11318 (1992).
- [5] R. Brünig and M. Sutton, Phys. Rev. B **49**, 3124 (1994).
- [6] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials* (Longman Group Limited, Essex, 1989).
- [7] C. A. Angell, Science **193**, 1121 (1976).
- [8] H. Vogel, Physik. Z. **22**, 645 (1921).
- [9] G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc. **77**, 3701 (1925).
- [10] J. Wong and C. A. Angell, *Glass: Structure by Spectroscopy* (Marcel Dekker, Basel, 1976).
- [11] J. N. Roux, J.-L. Barrat, and J.-P. Hansen, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 7171 (1989).
- [12] W. Kob and H. C. Andersen, Phys. Rev. E **52**, 4134 (1995).
- [13] W. Kob and H. C. Andersen, Phys. Rev. E **51**, 4626 (1995).
- [14] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, Phys. Rev. B **54**, 15808 (1996).
- [15] J. Horbach and W. Kob, Phys. Rev. B **60**, 3169 (1999).
- [16] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell, Phys. Rev. E **54**, R5897 (1996).
- [17] H. Bach and D. Krause, *Thin Films on Glass* (Springer, Berlin, 1997).
- [18] H. Bach and N. Neuroth, *The Properties of Optical Glass* (Springer, Berlin, 1995).

- [19] W. Raberg and K. Wandelt, *Appl. Phys. A* **66**, 1143 (1998).
- [20] R. B. Laughlin *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **40**, 461 (1978).
- [21] M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry* (M. Dekker, New York, 1967).
- [22] M. O. Keeffe and G. V. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **81**, 876 (1984).
- [23] T. A. Michalske and B. C. Bunker, *J. Appl. Phys.* **56**, 2686 (1984).
- [24] T. A. Michalske and S. W. Freiman, *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 284 (1983).
- [25] V. A. Bakaev, *Phys. Rev. B* **60**, 10723 (1999).
- [26] S. M. Levine and S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **86**, 2997 (1986).
- [27] B. P. Feuston and S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **91**, 564 (1989).
- [28] C. A. Angell, *J. Chem. Phys. Sol.* **49**, 863 (1988).
- [29] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
- [30] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 869 (1988).
- [31] K. Vollmayr and W. Kob, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **100**, 1399 (1996).
- [32] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, *hil. Mag. B* **77**, 297 (1998).
- [33] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, *J. Non-Cryst. Solids* **235**, 320 (1998).
- [34] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **97**, 1990 (1992).
- [35] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [36] M. Sprik, in *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, edited by K. Binder and G. Ciccotti (Società Italiana di Fisica, Bologna, 1996).
- [37] H. F. Trotter, *Proc. Am. Math. Soc.* **10**, 545 (1959).
- [38] P. P. Ewald, *Annalen der Physik* **64**, 253 (1921).
- [39] M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).

- [40] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1990).
- [41] J. Hautman and M. L. Klein, *Molecular Physics* **75**, 379 (1992).
- [42] J. Lekner, *Physica A* **176**, 485 (1991).
- [43] L. Greengard and V. Rokhlin, *J. Comput. Phys.* **73**, 325 (1987).
- [44] Y.-J. R. *et al.*, *Phys. Rev. B* **40**, 36 (1989).
- [45] D. E. Parry, *Surf. Sci.* **49**, 433 (1975).
- [46] D. E. Parry, *Surf. Sci.* **54**, 195 (1976).
- [47] D. M. Heyes, *Phys. Rev. B* **49**, 755 (1994).
- [48] D. M. Heyes, *Phys. Rev. B* **30**, 2182 (1984).
- [49] J. Kieffer and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **90**, 4982 (1989).
- [50] F. W. Küster and A. Thiel, *Rechentafeln für die chemische Analytik* (Walter de Gruyter, Berlin, 1985).
- [51] F. Kuypers, *Klassische Mechanik* (VCH, Weinheim, 1990).
- [52] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Statistische Physik, Teil 1* (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [53] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, *Handbook of Glass Data, Part A: Silica Glass and Binary Silicate Glasses* (Elsevier, Amsterdam, 1983).
- [54] S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **78**, 2069 (1983).
- [55] R. B. Laughlin and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **17**, 4922 (1979).
- [56] J. Horbach, *Molekulardynamiksimulationen zum Glasübergang von Silikatschmelzen* (Dissertation, Mainz, 1995).
- [57] W. Kob and J.-L. Barrat, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4581 (1997).
- [58] B. E. Reit and J. M. Prausnitz, *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, New York, 1987).
- [59] S. R. Elliott, *J. Non-Cryst. Sol.* **150**, 112 (1992).



- [60] D. L. Price and J. M. Carpenter, *J. Non-Cryst. Solids* **92**, 153 (1987).
- [61] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, and D. L. Price, *Phys. Rev. B* **43**, 11076 (1991).
- [62] R. L. Mozzi and B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.* **2**, 164 (1969).
- [63] P. G. Coombs *et al.*, *Phil. Mag.* **51**, L39 (1985).
- [64] J. R. G. DaSilva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson, and M. L. Rudee, *Phil. Mag.* **31**, 713 (1975).
- [65] R. F. Pettifer, R. Dupree, I. Farnan, and U. Sternberg, *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 408 (1988).
- [66] K. Vollmayr, *Abkühlratenabhängigkeit von strukturellen Gläsern: Eine Computersimulation* (Dissertation, Mainz, 1995).
- [67] A. C. Wright and J. A. E. Desa, *Phys. Chem. Glasses* **19**, 140 (1978).
- [68] D. Ceresoli *et al.*, to be published .
- [69] J. P. Rino *et al.*, *Phys. Rev. B* **47**, 3053 (1993).
- [70] B. C. Bunker *et al.*, *Surf. Sci.* **210**, 406 (1989).
- [71] G. V. Gibbs, *Am. Mineral.* **67**, 421 (1982).
- [72] F. L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 53 (1982).
- [73] V. A. Weiss and A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **276**, 95 (1954).
- [74] A. Grabbe, T. A. Michalske, and W. L. Smith, *J. Phys. Chem.* **99**, 4648 (1995).