

Molekulardynamik-Simulationen zur Erzeugung von porösen  
Schichten in Germanium und Silizium durch Bestrahlung  
mit schnellen schweren Ionen

## Diplomarbeit

Julius Jöhrens

geb. am 8. April 1986 in Frankfurt am Main



FRIEDRICH SCHILLER UNIVERSITÄT  
PHYSIKALISCH ASTRONOMISCHE FAKULTÄT  
INSTITUT FÜR FESTKÖRPERPHYSIK  
ARBEITSGRUPPE IONENSTRAHLPHYSIK



1. Gutachter: PD Dr. rer. nat. habil. Konrad Gärtner
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Werner Wesch



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	2
1.1.1	Wechselwirkung zwischen Ion und Festkörper . . . . .	2
1.1.1.1	Nukleare Wechselwirkung . . . . .	3
1.1.1.2	Elektronische Wechselwirkung . . . . .	4
1.1.2	Molekulardynamische Simulation . . . . .	7
1.2	Bisherige Ergebnisse . . . . .	8
1.2.1	Experimente . . . . .	8
1.2.1.1	Ionenbestrahlung von Germanium . . . . .	9
1.2.1.2	Ionenbestrahlung von Silizium . . . . .	13
1.2.2	Erkenntnisse aus Computersimulationen . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Molekulardynamische Simulation</b>	<b>19</b>
2.1	Integrationsalgorithmus . . . . .	19
2.2	Wechselwirkungspotential . . . . .	20
2.3	Ausgangsmaterial . . . . .	22
2.4	Modellierung der Energiedeposition . . . . .	26
2.5	Bemerkungen zur Simulation . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>31</b>
3.1	Bestrahlung von $\alpha$ -Ge bei Raumtemperatur . . . . .	31
3.1.1	Detailbetrachtung einer einzelnen Energiedeposition . . . . .	32
3.1.2	Entwicklung des Systems über mehrere Depositionszyklen . . . . .	39
3.1.3	Betrachtungen zur Stabilität der Strukturen . . . . .	46
3.2	Temperaturabhängigkeit . . . . .	48
3.3	Abhängigkeit vom Radius des Depositionszylinders . . . . .	50
3.4	Abhängigkeit von der Zellgröße . . . . .	52
3.5	Kristallines Ausgangsmaterial . . . . .	62
3.6	Bestrahlung von Silizium . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>71</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>74</b>
	<b>Anhang: Potentialparameter</b>	<b>81</b>

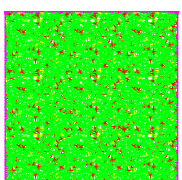


# 1 Einleitung

Germanium ist ein Elementhalbleiter und erlangte vor allem in den Anfängen der Halbleiterindustrie eminente Bedeutung, da es relativ einfach in hochreiner Form herzustellen war. Mit fortschreitender Verfahrenstechnik wurde es in den 1970er Jahren zunehmend durch Silizium verdrängt, das als zweithäufigstes Element in der Erdkruste praktisch unbegrenzt vorhanden ist, während Germanium nur selten und in sehr geringen Konzentrationen vorkommt. Silizium hat in sämtlichen Bereichen der modernen Elektronik mittlerweile eine universelle Bedeutung erlangt, während man von Germanium hingegen bevorzugt die optischen Eigenschaften nutzt, namentlich den hohen Brechungsindex von etwa 4,0 und die Transparenz im infraroten Bereich. Es wird darüber hinaus in Legierung mit Silizium für Halbleiterbauelemente mit besonders hoher Schaltgeschwindigkeit eingesetzt.

Bestrahlt man Festkörper mit Ionen, so hat dies zwei grundlegende Auswirkungen: Erstens werden auf diese Weise Fremdatome in den Festkörper eingebracht, man spricht hier auch von Implantation. Zweitens können Strukturveränderungen des Targetmaterials auftreten. Die jeweilige Anwendung bestimmt, welcher Effekt im konkreten Fall von Interesse ist. Geht es um die Änderung elektrischer Eigenschaften, insbesondere die Dotierung eines Materials, so kommt es auf die eingebrachten Fremdatome an. Die dabei ebenfalls entstehenden strukturellen Modifikationen sind meist unerwünscht und werden durch Tempern anschließend ausgeheilt. Für die optischen Materialeigenschaften, also insbesondere den Brechungsindex, spielen beide Effekte eine Rolle. Bei einigen Anwendungen kommt es auch explizit auf die Veränderung der Struktur des Festkörpers an. Der Übergang in die amorphe Phase hat starke Auswirkungen auf eine Fülle von Materialparametern, und Strukturen mit nanoskopischen Poren verheißen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Beispiele hierfür sind chemische Sensoren, die aufgrund der großen Porenoberfläche eine hohe Sensitivität aufweisen, oder optische Gassensoren. Wenn die Größe der Poren in der Größenordnung der Lichtwellenlänge oder darunter liegt, tritt eine ganze Reihe von Effekten auf, die Föll *et al.* in [1] beschreiben.

Unter Bestrahlung mit Ionen in der energetischen Größenordnung von 100 keV bis 10 MeV wird kristallines Ausgangsmaterial (c-Ge und c-Si) ab einer bestimmten Ionenfluenz (auftreffende Teilchen pro Fläche) amorph. Setzt man die Bestrahlung dann mit schnellen schweren Ionen (*Swift Heavy Ions* – *SHI*) fort, die Energien in der Größenordnung von 100 MeV



und Massenzahlen von ungefähr 200 besitzen, so entsteht bei Fluenzen weit oberhalb der Amorphisierungsgrenze eine neue Struktur, die durch Hohlräume mit Durchmessern von bis zu 100 nm gekennzeichnet ist. Eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse sowie möglicher Erklärungsansätze hierzu findet sich in Abschnitt 1.2.

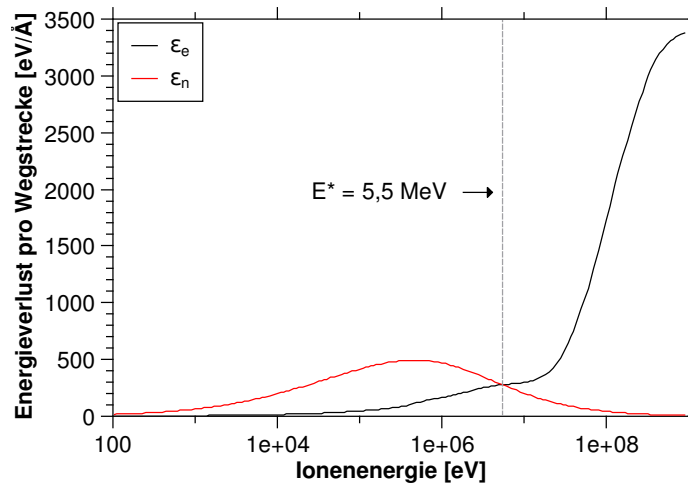
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Übergang von Germanium und Silizium in die poröse Struktur unter den entsprechenden experimentellen Bedingungen rechnerisch zu simulieren und daraus Hinweise auf die Ursachen der Strukturveränderung zu erhalten, da das Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse für die Anwendung wichtig ist. Zu diesem Zweck werden umfangreiche molekulardynamische Simulationen (MD) an amorphem Germanium (a-Ge) durchgeführt, bei denen systematisch durch Variation der Parameter deren Einfluss untersucht wird. Außerdem wird zum Vergleich die Bestrahlung von kristallinem Germanium (c-Ge) simuliert. Sowohl zu a-Ge als auch zu c-Ge liegen aktuelle experimentelle Vergleichsergebnisse vor. Einige wenige Simulationen wurden auch mit a-Si durchgeführt, hier liegen allerdings leider keine systematischen experimentellen Daten zur Bildung von porösen Strukturen vor.

## 1.1 Theoretische Grundlagen

### 1.1.1 Wechselwirkung zwischen Ion und Festkörper

Schnelle Ionen, die auf einen Festkörper treffen, wechselwirken mit dessen Atomen in zweierlei Weise. Zum einen gibt es elastische Stöße mit den Atomen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der Kerne, die teilweise durch die Elektronenhüllen abgeschirmt wird. Dies wird auch als *nukleare* Wechselwirkung bezeichnet. Zum anderen regen die eintreffenden Ionen die Elektronenhüllen der Targetatome an bzw. ionisieren diese (*elektronische* Wechselwirkung). Welcher der beiden Prozesse dominiert, hängt von der Energie des Projektils ab, was an einem für die vorliegenden Untersuchungen charakteristischen Beispiel in Abb. 1.1 gezeigt ist. Bei  $E = E^*$  ( $\approx 5,5$  MeV für die Bestrahlung von Germanium) sind die Energieverluste durch beide Mechanismen gleich groß; kleinere Energien, bei denen der nukleare Eintrag dominiert, werden daher im Folgenden als niedrig bezeichnet, größere Energien mit dominantem elektronischen Eintrag hingegen als hoch. Da die Bindungsenergie der Festkörperatome untereinander nur einige eV beträgt, die Bestrahlung aber im keV-Bereich oder weit darüber erfolgt (hier  $\sim 100$  MeV), sind die Targetatome beim Stoß als quasifrei zu bezeichnen und der gesamte Prozess kann als sukzessive Wechselwirkung von einzelnen Atomen betrachtet werden.





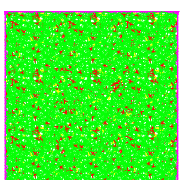
**Abbildung 1.1:** Elektronischer und nuklearer Energieverlust pro Wegstrecke von Au-Ionen in a-Ge als Funktion ihrer Energie. Berechnung mit dem Code SRIM 2008.

### 1.1.1.1 Nukleare Wechselwirkung

Die durch die Elektronenhüllen teilweise abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung der Kerne bestimmt das Potential für die elastische Streuung. Diese bewirkt den Impuls- und Energieübertrag vom Ion auf die Targetatome und somit die Ablenkung der Stoßpartner sowie die nukleare Energiedeposition ins Material. Im Wesentlichen gibt es drei Beiträge zum nuklearen Wechselwirkungspotential:

- Coulomb-Energie
  - Kern<sub>(Ion)</sub> mit Kern<sub>(Target)</sub>
  - Kerne mit Elektronen
  - Elektronen<sub>(Ion)</sub> mit Elektronen<sub>(Target)</sub>
- kinetische Energie
- Austauschenergie

Der zweite und dritte Beitrag geht auf das Pauli-Prinzip zurück. Wo sich die Elektronensysteme der Stoßpartner überlappen, ist die Zahl der Elektronen pro Volumen erhöht. Da sich jedoch bei gleichem Ort und der Besetzung beider Spinzustände die Elektronen in ihrem Zustand unterscheiden müssen, müssen einige Elektronen ihre kinetische Energie erhöhen, um das Pauli-Prinzip nicht zu verletzen. Aus der Forderung nach Antisymmetrie der fermionischen Wellenfunktion ergibt sich außerdem über die Elektron-Elektron-Wechselwirkung implizit ein zusätzlicher Abstoßungsterm, den man auch als Austauschenergie bezeichnet. Beide Effekte erhöhen das Potential und damit die repulsive Kraft zwischen den Atomen für kleine Atomabstände. Eine gute Näherung für das effektive Wechselwirkungspotential unter



Berücksichtigung der genannten Effekte erhält man durch einen Ansatz unter Verwendung eines statistischen Atommodells, bei dem die einzelnen Beiträge nur von den lokalen Ladungsdichten im Überlappungsbereich abhängen, die durch lineare Superposition gewonnen werden (Gärtner/Hehl [2]).

### 1.1.1.2 Elektronische Wechselwirkung

Die elektronische Wechselwirkung des Ions mit den Targetatomen im Energiebereich oberhalb von  $E^*$  beruht vor allem auf zwei Effekten: Dem Austausch von Hüllenelektronen und der Anregung und Ionisierung von Targetatomen. Letztere tritt vor allem bei sehr hohen Energien  $E \gg E^*$  auf. Der Prozess ist theoretisch gut verstanden und der dabei auftretende Energieverlust des Ions pro Wegstrecke kann mit Computerprogrammen wie SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) für beliebige Kombinationen von Ionen und Targetmaterialien berechnet werden. Im Gegensatz zur nuklearen Wechselwirkung wird das Ion durch die elektronische Wechselwirkung kaum abgelenkt, was auf die geringe Masse der Elektronen zurückzuführen ist, sowie auf die Tatsache, dass sich die Impulsüberträge durch die vielen Einzelstöße statistisch ausmitteln.

Ein Teil der elektronisch deponierten Energie geht anschließend in Bewegungen der Atome über. Da hierdurch die fraglichen Strukturveränderungen entstehen, ist dieser Prozess hier von besonderem Interesse. Über welchen Mechanismus er abläuft, ist derzeit noch Gegenstand von Diskussionen. Es gibt im wesentlichen vier mögliche Erklärungsansätze:

- Coulomb-Explosion
- Schockwellen
- athermisches Schmelzen
- Thermal Spike

Im ersten Falle geht man davon aus, dass ein ankommendes Ion Atome entlang seiner Flugbahn ionisiert (innerhalb von etwa  $10^{-16}$  s), so dass die dann positiv geladenen Atome plötzlich eine starke gegenseitige Abstoßung zeigen. Auf diese Weise werden Targetatome etwa  $10^{-14} \dots 10^{-13}$  s nach dem Ionendurchgang explosionsartig radial zur Ionenspur aus selbiger hinausgeschleudert. Aufgrund der hohen Elektronenmobilität in Metallen, die eine schnelle Rekombination zwischen Elektronen und ionisierten Atomen bewirkt, dürfte der Effekt nur in Isolatoren zu erwarten sein (Bitensky/Parilis [3]). Lesueur und Dunlop zeigten jedoch, dass er rechnerisch auch in Metallen eine Rolle spielen könnte [4].

Schockwellen im Festkörper können die Folge einer Coulomb-Explosion sein oder auch durch eine nukleare Rückstoßkaskade verursacht werden. Die Bindungen der Atome, die die Welle vermitteln, bleiben dabei intakt, durch die kollektive Bewegung können aber dennoch hohe

Energien übertragen werden, die letztlich vor allem zum Herauslösen von Clustern aus der Oberfläche des Targets führen [3].

Das athermische Schmelzen basiert auf der Tatsache, dass Valenzorbitale meist bindenden Charakter haben, während Zustände im Leitungsband antibindend sind (Stampfli [5]). Werden nun Elektronen durch das Projektil ins Leitungsband angehoben, so erhöht sich dadurch die mittlere Bindungslänge. Da das Volumen des Festkörpers sich aber nicht schnell genug anpassen kann, steigt die mittlere Koordinationszahl entlang der Ionenbahn stark an, es kommt zum lokalen Schmelzen. Der dadurch entstehende Druck manifestiert sich anschließend in Strukturveränderungen.

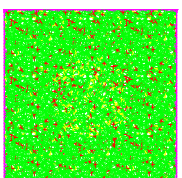
Das Thermal-Spike-Modell (TSM) schließlich befasst sich mit der energetischen Kopplung zwischen Elektronen und Atomen, die auf einer Zeitskala von etwa 0,5 bis 3 ps stattfindet (Toulemonde *et al.* [6]). Zuerst wurde diese Theorie für Isolatoren aufgestellt (Ritchie/Claussen [7]) und später von Toulemonde *et al.* für amorphe Metalle und Halbleiter erweitert. Dass zunächst lediglich Isolatoren betrachtet wurden, liegt vor allem daran, dass sich in Metallen die elektronische Energie durch die hohe Mobilität der Elektronen schnell verteilt, so dass die Anregung der Atome zu thermischen Schwingungen kaum noch lokalisiert ist; in amorphen sowie in polykristallinen Materialien sehr kleiner Korngröße ist jedoch sowohl die Elektronenmobilität als auch die Wärmeleitung weitaus geringer und die ins atomare System eingekoppelte Energie somit konzentrierter, so dass hier das Gitter lokal aufschmelzen kann. Da die Halbwertsbreite der elektronischen Anregung durch das Ion jedoch abhängig von seiner Energie nur 1,5 nm (bei 0,5 MeV/Nukleon) bis 5 nm (bei 100 MeV/Nukleon) beträgt (Waligorski *et al.* [8]), erfolgt eine sehr schnelle Abkühlung des geschmolzenen Bereichs durch Energieaustausch mit den umliegenden Atomen und die Schmelze erstarrt [6].

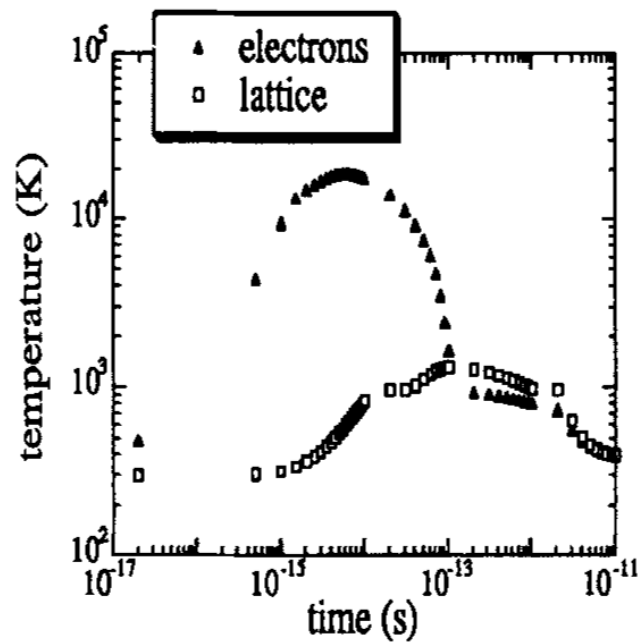
Zur quantitativen Beschreibung der Vorgänge verwendet das TSM zwei gekoppelte Differentialgleichungen in zylindrischen Koordinaten, eine für die Wärmeleitung im elektronischen und eine für jene im nuklearen System:

$$\rho C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} [K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r}] + \frac{K_e(T_e)}{r} \frac{\partial T_e}{\partial r} - \tilde{g}(T_e - T) + A(r, t) \quad (1.1)$$

$$\rho C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} [K(T) \frac{\partial T}{\partial r}] + \frac{K(T)}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \tilde{g}(T_e - T) \quad (1.2)$$

Größen mit Index “e” beziehen sich auf das elektronische System. C bezeichnet die spezifische Wärmekapazität, K die thermische Leitfähigkeit,  $\rho$  die Massendichte und  $A(r, t)$  die elektronisch deponierte Energie pro Zeit und Volumenelement, wobei  $\iint 2\pi r A(r, t) dr dt = \epsilon_e$  ist, also die elektronisch deponierte Energie pro Tiefe. Die Kopplungskonstante  $\tilde{g}$  gibt den Energieaustausch pro Temperaturdifferenz zwischen elektronischem und nuklearen System an. Sie bestimmt sich aus  $K_e$  und der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Elektronen:  $\tilde{g} = \frac{K_e}{\lambda}$





**Abbildung 1.2:** Mit Thermal-Spike-Modell berechneter zeitlicher Temperaturverlauf des elektronischen ( $T_e(t)$ ) und des nuklearen Systems ( $T(t)$ ) im Abstand von 5 nm zum Zentrum der Ionenspur, nach einem Ioneneinschuss mit einer Energiedeposition von 20 keV/nm in a-Ge. Entnommen aus [10].

(Wang *et al.* [9]). Da  $\tilde{g}$  endlich ist, wird im TSM nur ein Teil  $\epsilon = g\epsilon_e$  der im elektronischen System deponierten Energie  $\epsilon_e$  während des betrachteten Zeitraums ins atomare System eingekoppelt (Man unterscheide  $g$  und  $\tilde{g}$ !). Der Rest von  $\epsilon_e$  wird entweder bei der Rekombination von angeregten Hüllenelektronen durch elektromagnetische Strahlung abgegeben oder er verteilt sich weiter im Elektronensystem und wird dann zu einem späteren Zeitpunkt als nicht lokalisierte Wärme ins atomare System abgegeben. Die Temperaturentwicklung der beiden Systeme laut TSM ist in Abb. 1.2 über mehrere zeitliche Größenordnungen für a-Ge aufgetragen, und zwar exemplarisch für einen Ort, der 5 nm vom Zentrum der Ionenbahn entfernt ist. Die Anfangstemperatur beträgt dabei 300 K und es wird eine Energie von 20 keV/nm deponiert. Die Deposition verursacht zunächst einen starken Anstieg von  $T_e(t)$ . Mit wachsender Temperaturdifferenz ( $T_e(t) - T(t)$ ) zwischen elektronischem und nuklearem System steigt auch die Geschwindigkeit des Energietransfers zwischen beiden Systemen, so dass  $T_e(t)$  wieder absinkt, während  $T(t)$  weiter steigt. Haben sich die beiden Temperaturen angeglichen, so fallen sie in der Folge langsam ab, was auf die räumliche Ausbreitung der deponierten Energie zurückzuführen ist.

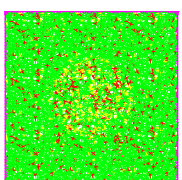
Das grundlegende Problem bei der Beurteilung der verschiedenen Modelle ist, dass direkte experimentelle Beobachtungen auf einer Zeitskala  $\leq 10^{-12}$  s nicht möglich sind. Allerdings

gibt es einige Indizien, die das TSM stützen. Es liefert Werte für die Radien der Ionenspuren in a-Ge und a-Si, die relativ gut mit dem Experiment übereinstimmen (Toulemonde *et al.* [11]); außerdem wurde beobachtet, dass ionenbestrahlte Grenzflächen ab jenem Grenzwert der elektronisch deponierten Energie eine Vermischung zeigen, bei dem laut TSM das strahlungsresistentere Material entlang der Ionenbahn in die flüssige Phase übergeht (Bolse [12]). Messungen mittels SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*) haben überdies gezeigt, dass die Dichteverteilung in der unmittelbaren Umgebung der Ionentrajektorien mit der “eingefrorenen Druckwelle” nach einem Thermal Spike, wie sie das TSM erwarten lässt, konsistent ist (Kluth *et al.* [13]). Man kann also annehmen, dass das TSM zumindest im Bereich  $\geq 10^{-13}$  s eine adäquate Beschreibung der Vorgänge bei elektronischer Energiedeposition in amorphen Halbleitern liefert.

### 1.1.2 Molekulardynamische Simulation

Die Molekulardynamik löst das N-Körperproblem der klassischen Mechanik direkt mittels numerischer Integration der Bewegungsgleichungen. Im vorliegenden Fall handelt es sich bei den Körpern um Germanium- respektive Silizium-Atome, für die man empirisch Wechselwirkungspotentiale ermittelt hat. Konkret schließt man virtuelle Atome gemäß der zu simulierenden Struktur in ein virtuelles Volumen ein und stattet sie mit statistischen Anfangsgeschwindigkeiten aus. Dann ermittelt man abwechselnd die Kräfte und beschleunigt die Atome entsprechend.

Um numerische Stabilität zu gewährleisten, muss ein Zeitschritt in der Simulation sehr viel kleiner sein als die Perioden der auftretenden thermischen Schwingungen, die etwa 1 ps betragen. Das führt zu langen Rechenzeiten und kurzen realen Simulationszeiten. Folglich kann nur eine kleine Anzahl von Atomen ( $\sim 10^4 \dots 10^5$ ) simuliert werden, so dass man für die Simulation periodische Randbedingungen verwenden muss, um Oberflächeneffekte zu vermeiden. Bei realistischen Simulationszeiten von bis zu 20000 ps kann man überdies keine langfristigen Effekte wie z.B. Diffusion beobachten. Auf der anderen Seite ist die Simulation weitgehend unabhängig von makroskopischen Parametern wie z.B. der Wärmeleitfähigkeit, da diese sich “automatisch” korrekt aus den interatomaren Wechselwirkungen ergeben. Details der hier angewandten Simulation sind Kapitel 2 zu entnehmen.



	Silizium		Germanium	
	c-Si	a-Si	c-Ge	a-Ge
Ordnungszahl	14		32	
atomare Masse [g/mol]	28,05		72,86	
Schmelzpunkt [K]	1687 [6]	1420 [6]	1210	965 [6]
Siedepunkt [K]	3107 [6]	3107 [6]	2628 [6]	2628 [6]
Dichte bei Raumtemperatur [g/cm <sup>3</sup> ]	2,329		5,323	
Gitterkonstante [Å]	5,431		5,658	
erstes Minimum der radialen Verteilungsfunktion [Å]	2,92 [14]		3,10 [15]	

**Tabelle 1.1:** Stoffeigenschaften von Silizium und Germanium. Entnommen aus der elektronischen Datenbank des Ioffe Physical Technical Institute (St. Petersburg) [16], sofern nicht anders angegeben.

## 1.2 Bisherige Ergebnisse

### 1.2.1 Experimente

Tabelle 1.1 fasst einige experimentell bestimmte Eigenschaften der beiden in dieser Arbeit untersuchten Elemente zusammen. Wie schon aus der Nachbarschaft im Periodensystem zu schließen, gibt es zwischen ihnen viele Ähnlichkeiten. Beide Stoffe kristallisieren in Diamant-Struktur, die kovalenten Bindungen sind dabei  $sp^3$ -Hybridorbitale mit einem idealen Bindungswinkel von  $109,47^\circ$ . Auch weisen beide eine Dichteanomalie auf, d.h., die Dichte steigt mit zunehmender Temperatur und liegt am Schmelzpunkt um etwa 5 % unter dem Wert bei Raumtemperatur (Waseda/Suzuki [17]). Letzteres liegt daran, dass beim Schmelzen die tetraedische Bindungsstruktur zunehmend kollabiert und die Zahl der 5- und 6-bindigen Atome stark ansteigt.

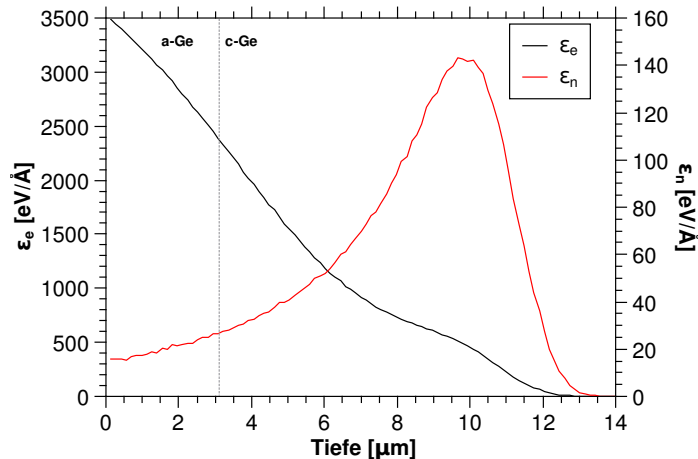
Eine Möglichkeit, amorphes Ausgangsmaterial herzustellen, ist es, kristalline Germanium- oder Siliziumwafer mit schweren Ionen im unteren MeV-Bereich zu bestrahlen, wo die nukleare Energiedeposition entscheidend ist. Um Ausheilungseffekte zu vermeiden, wird meist bei niedriger Temperatur (ca. 80 K) gearbeitet. Bei Fluenzen im Bereich von  $10^{14}/\text{cm}^2$  bei Germanium (Steinbach *et al.* [18]) bzw.  $10^{15}/\text{cm}^2$  bei Silizium (Hedler *et al.* [19]) vollzieht sich der Übergang zur amorphen Struktur, beginnend in derjenigen Schicht mit dem maximalen nuklearen Energieeintrag pro Tiefe. Verschiebt man dieses Maximum durch Variation der Ionenenergie, so lässt sich durch sukzessive Bestrahlung mit verschiedenen Energien ein bestimmtes Tiefenintervall homogen schädigen und somit eine amorphe Schicht von einigen  $\mu\text{m}$  Dicke herstellen. Im Zuge der Amorphisierung kommt es zu einer Verringerung der Dichte, deren Betrag bei Ge im Falle von Ionenstrahlinduzierter Amorphisierung bei etwa 1-3 % liegt, wie Ridgway *et al.* [20] und Dalba *et al.* [21] durch Messungen der Bindungslänge mittels EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) herausgefunden haben. Auch bei

Silizium liegt die Dichteverringern in diesem Bereich (Custer *et al.* [22]), wobei allerdings die Energie der amorphisierenden Ionen einen erheblichen Einfluss hat, wie Giri *et al.* [23] und Williamson *et al.* [24]) gezeigt haben.

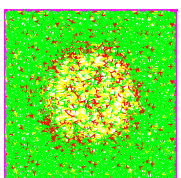
### 1.2.1.1 Ionenbestrahlung von Germanium

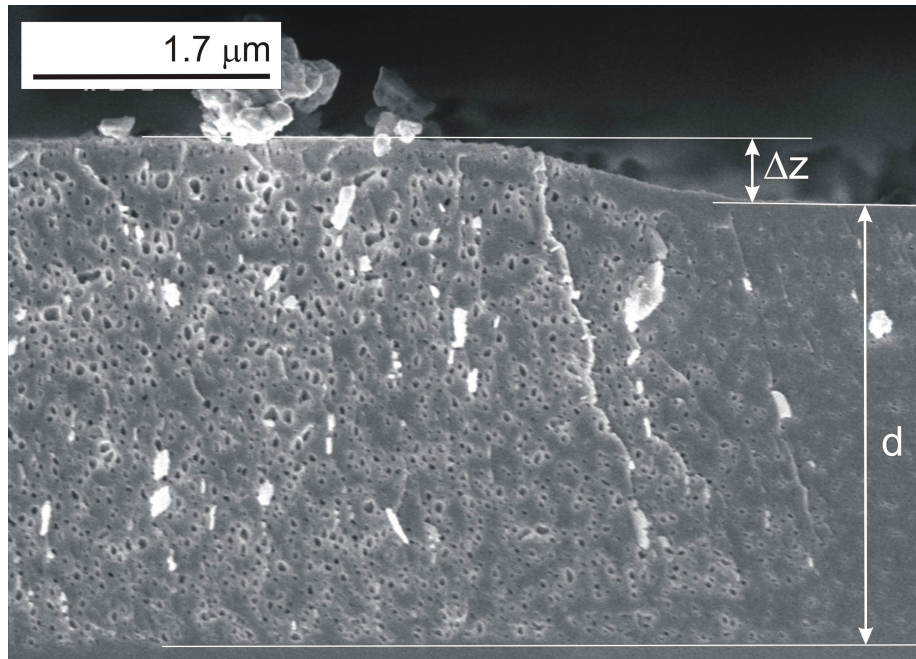
Bei der Bestrahlung von Ge mit Ionen im Bereich einiger MeV liegen nuklearer und elektronischer Energieverlust in derselben Größenordnung. Führt man die Bestrahlung von c-Ge mit solchen Ionen über die Amorphisierung hinaus fort, so zeigt sich etwa zwei Größenordnungen oberhalb der Amorphisierungsfluenz eine zunehmende Schwärzung der Probe (siehe z. B. Stritzker *et al.* [25], Wernecke [26]). Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass sich in Oberflächennähe und außerdem in gewissen Tiefenschichten Hohlräume gebildet haben. Mayr und Averbach haben hierzu MD-Simulationen durchgeführt und Hinweise gefunden, dass die längere Lebensdauer von Vakanzen gegenüber Interstitials dabei eine entscheidende Rolle spielen könnte [27]. Da es in der vorliegenden Arbeit jedoch um Schwerionenbestrahlung mit sehr hohen Energien im Bereich von 100 MeV gehen soll, möchte ich auf diese Untersuchungen hier nicht weiter eingehen; es bleibt festzuhalten, dass es auch im unteren MeV-Bereich bereits bestrahlungsinduzierte Struktur- und Volumenveränderungen im Target gibt, die über die Amorphisierung hinausgehen.

Bei Ionenenergien im dreistelligen MeV-Bereich hingegen überwiegt die elektronische Energiedeposition bei weitem die nukleare, wie Abb. 1.3 zeigt, wo für eine Bestrahlung mit 185 MeV Au-Ionen der elektronische und der nukleare Energieeintrag ins Target über der



**Abbildung 1.3:** Elektronisch ( $\epsilon_e$ ) und nuklear ( $\epsilon_n$ ) deponierte Energie pro Tiefe für den Einschuss von 185 MeV Au-Ionen in Germanium unter einem Winkel von  $\Theta = 45^\circ$ . Die senkrechte Linie markiert die Tiefe, bis zu der die Probe zuvor amorphisiert worden war. Simulation mit SRIM 2008 (übernommen von T. Steinbach, IFK Jena). Man beachte die verschiedenen Skalen für  $\epsilon_e$  und  $\epsilon_n$ .



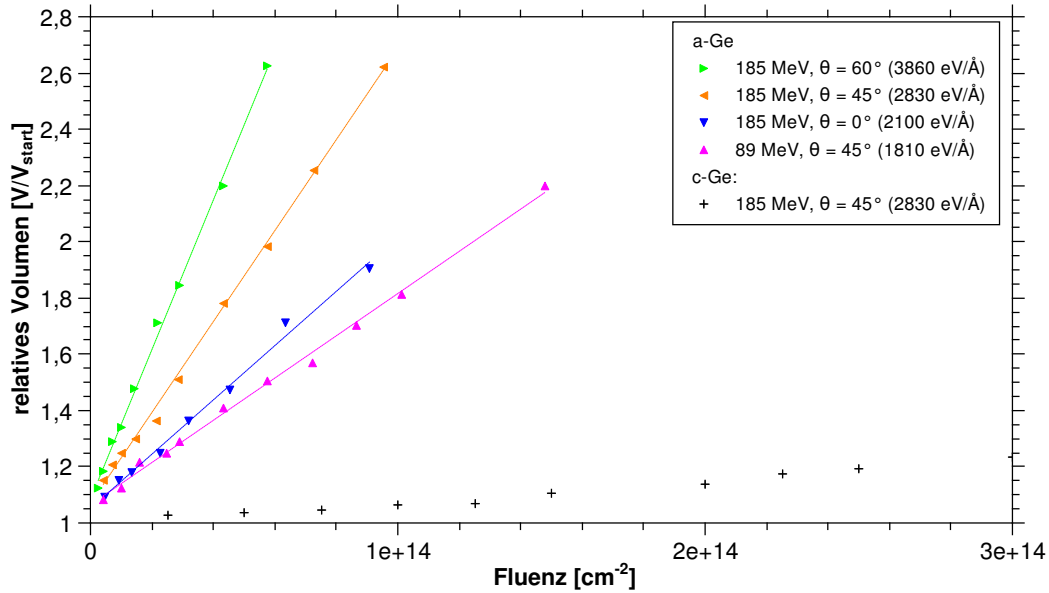


**Abbildung 1.4:** XSEM-Aufnahme einer teilweise bestrahlten a-Ge-Schicht der Dicke  $d = 3,1 \mu\text{m}$ . Der linke Bereich wurde mit 185 MeV Au-Ionen unter einem Winkel von  $\Theta = 45^\circ$  mit einer Fluenz von  $1,6 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$  bestrahlt, der rechte Bereich war während der Bestrahlung abgedeckt. Deutlich sichtbar ist eine Aufwölbung des bestrahlten gegenüber dem unbestrahlten Bereich um  $\Delta z = 0,5 \mu\text{m}$ .

Tiefe aufgetragen sind. In diesem Energiebereich haben Huber *et al.* kristallines Germanium mit Nickel-, Iod- und Goldionen bei Fluenzen bis  $1 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$  bestrahlt [28]. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach der Bestrahlung war eine starke Aufwölbung des Targets um  $1 \mu\text{m}$  ( $\sim 15 \%$ ) bei 185 MeV Iod und um  $2 \mu\text{m}$  ( $\sim 30 \%$ ) bei 266,2 MeV Gold zu verzeichnen. Mittels SEM (*Scanning Electron Microscopy*) und TEM (*Transmission Electron Microscopy*) wurde eine vergrabene amorphe Schicht in einer Tiefe von  $3,5 \mu\text{m}$  bis  $7,0 \mu\text{m}$  mit Hohlräumen von bis zu  $0,15 \mu\text{m}$  Durchmesser entdeckt, deren Entstehung die Autoren auf die Agglomeration von Vakanzen zurückführen, die durch den nuklearen Energieeintrag entstanden sind. Da die Poren mit zunehmender Tiefe größer wurden und in Oberflächennähe keine Strukturänderung zu beobachten war, vermuteten die Autoren, dass der oberflächennahe elektronische Energieeintrag die nuklear verursachten Schäden teilweise ausheilt und nicht, dass er selbst zur Schädigung beiträgt.

Weitere Experimente in diesem Energiebereich wurden am IFK Jena durchgeführt [18], wobei die Proben zuvor bis zu einer Tiefe von  $d = 3,1 \mu\text{m}$  homogen amorphisiert wurden. Es wurde mit Au-Ionen unterschiedlicher Ladung unter mehreren Einschusswinkeln gearbeitet, um verschiedene pro Tiefe deponierte Energien zu erhalten. Außerdem sollte bei schrägem Einschuss das plastische Fließen an der Oberfläche untersucht werden, das jedoch für die vorliegende Untersuchung nicht relevant ist.

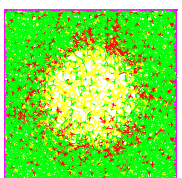


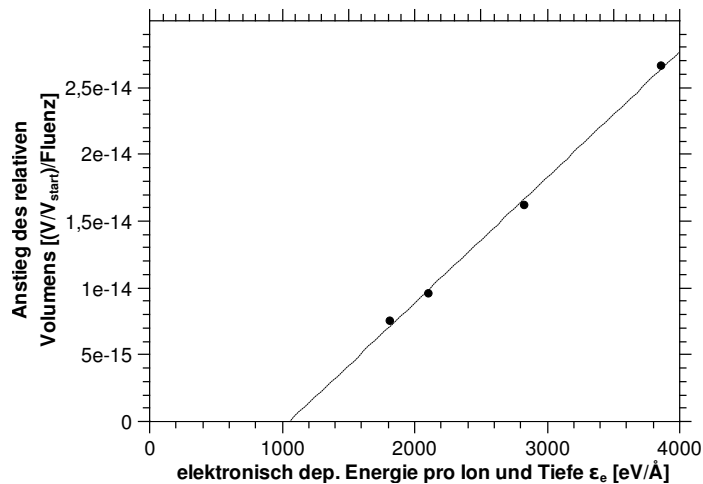


**Abbildung 1.5:** Relatives Volumen von 3,1  $\mu\text{m}$  dicken a-Ge-Schichten sowie einer kristallinen Probe in Abhängigkeit von der Fluenz unter Bestrahlung mit hochenergetischen Au-Ionen. Auch das relative Volumen der c-Ge-Probe ist auf eine Schichtdicke von 3,1  $\mu\text{m}$  bezogen, allerdings ausschließlich zu dem Zweck, einen Vergleich der absoluten Volumenänderung mit den Daten für a-Ge zu ermöglichen; die poröse Schicht ist bei c-Ge in größerer Tiefe entstanden (6,5  $\mu\text{m}$ ) und hat auch eine geringere Dicke als bei a-Ge, die zudem nicht konstant ist, sondern sich mit zunehmender Fluenz vergrößert. Daten entnommen aus [18].

Sämtliche Proben zeigten infolge der Bestrahlung eine starke Aufwölbung  $\Delta z$  der Oberfläche, die durch Bildung von Nanoporen mit Durchmessern von mehreren 0,1  $\mu\text{m}$  in der amorphen Schicht verursacht wurde, wie TEM-Aufnahmen belegen (Abb. 1.4). Da stets ein Teil des Wafers bei der Bestrahlung abgedeckt war, konnte mithilfe eines Profilometers die Aufwölbung der Oberfläche quantifiziert werden (Fig. 1.5). Sehr deutlich zu erkennen ist ein in guter Näherung linearer Zusammenhang zwischen Fluenz und dem relativem Volumen der vormals amorphen Schicht  $\frac{V}{V_{\text{start}}} = 1 + \frac{\Delta z}{d}$ . Allerdings gibt es bei sehr kleinen Fluenzen unterhalb von  $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$  eine überproportionale Aufwölbung, so dass die Ordinate bei  $\frac{V}{V_{\text{start}}} > 1$  von den Ausgleichsgeraden geschnitten wird.

Trägt man den Anstieg der Ausgleichsgeraden, also die Zunahme des relativen Volumens pro Fluenz, über der elektronisch deponierten Energie pro Tiefe auf, so erhält man ebenfalls einen linearen Zusammenhang (Abb. 1.6). Die Tatsache, dass die Punkte offenbar alle auf einer Kurve liegen, ist ein starkes Indiz dafür, dass die elektronische Energiedeposition die treibende Kraft bei der beobachteten Volumenzunahme darstellt, und dass der Einschusswinkel für die Volumenänderung nur insofern eine Rolle spielt, als er die deponierte Energie pro Tiefe beeinflusst. Es genügt also, Messungen und Simulationen durch diesen Energieeintrag pro Tiefe zu charakterisieren.





**Abbildung 1.6:** Änderung des relativen Volumens von a-Ge-Proben pro Fluenz in Abhängigkeit vom elektronischen Energieverlust  $\epsilon_e$  pro Ion und Tiefe. Daten entnommen aus [18].

Die Ausgleichsgerade in Abb. 1.6, die man wiederum aus einer linearen Regression der energieabhängigen Anstiege erhält, schneidet die Abszisse bei  $1050 \pm 100$  eV/Å. Es ist daher zu vermuten, dass dies der energetische Schwellwert ist, ab dem eine Aufwölbung stattfindet. Eines der wesentlichen Ziele der vorliegenden Arbeit ist es, diesen Zusammenhang zwischen deponierter Energie und Volumenänderung in molekulardynamischen Simulationen zu untersuchen und daraus Hinweise auf den zugrundeliegenden Mechanismus zu erhalten.

In Abb. 1.5 sind auch die Ergebnisse einer Fluenzserie mit kristallinem Ausgangsmaterial aufgetragen, die vom IFK Jena durchgeführt wurden [18]; man beachte die Anmerkung dazu in der Bildunterschrift. In Oberflächennähe waren hier keine morphologischen Veränderungen feststellbar, die Aufwölbung rührt vielmehr, wie bei Huber [28], von einer vergrabenen porösen Schicht in einer Tiefe von etwa  $6,5 \mu\text{m}$  her, die bei einer Fluenz von  $3,2 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  eine Dicke von circa  $1,5 \mu\text{m}$  besitzt. Die Tiefe der Schicht entspricht etwa  $2/3$  der Tiefe des Maximums der nuklear deponierten Energie  $\epsilon_n$ . Das führte zu der Vermutung, dass für die Entstehung dieser Schicht *sowohl* der nukleare *als auch* der elektronische Energieeintrag notwendig sind, ersterer für die Amorphisierung der Schicht, letzterer für die Porenbildung. Die geringe Volumenvergrößerung bis zu einer Fluenz von etwa  $0,8 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  (Abb. 1.5) geht demnach auf die Amorphisierung zurück, oberhalb dieser Fluenz beginnt dann die porenbedingte Aufwölbung. Dieser Schwellwert der Fluenz stimmt gut mit der zuvor genannten Amorphisierungsfluenz für c-Ge von  $1 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$  überein. Wertet man die Ergebnisse von Huber *et al.* im Hinblick auf den Wert der elektronischen Energiedeposition  $\epsilon_e$  aus, so stellt man überdies fest, dass die poröse Tiefenschicht stets dort entstand, wo  $\epsilon_e$  ungefähr  $1000$  eV/Å betrug, in guter Übereinstimmung mit dem energetischen Schwellwert in Abb. 1.6.

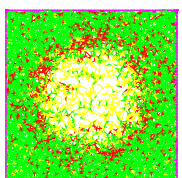
Hinsichtlich der Frage, ob c-Ge auch allein durch elektronischen Energieeintrag amorphisierbar ist, sind Untersuchungen von Colder *et al.* aufschlussreich, bei denen c-Ge mit C<sub>60</sub>-Clustern (Fullerenen) im Energiebereich von 20 bis 40 MeV bestrahlt wurde [29]; dies entspricht einem elektronischen Energieeintrag  $\epsilon_e$  zwischen 3730 eV/Å und 5090 eV/Å. Es wurde die Bildung von amorphen Spuren beobachtet, die deutlich größere Durchmesser aufwiesen als die Fullerene selbst. Die Größenordnung von  $\epsilon_e$  stimmte hier mit den oben beschriebenen Untersuchungen von Huber sowie dem IFK Jena mit Swift Heavy Ions überein, bei denen jedoch keine Amorphisierung im Bereich des elektronischen Eintrags zu verzeichnen war. Zudem führte auch Colder Vergleichsbestrahlungen mit Pb-Ionen durch, deren  $\epsilon_e$  fast exakt dem der 20 MeV-Fullerene entsprach; bei diesen Messungen wurde aber ebenfalls keine Amorphisierung beobachtet.

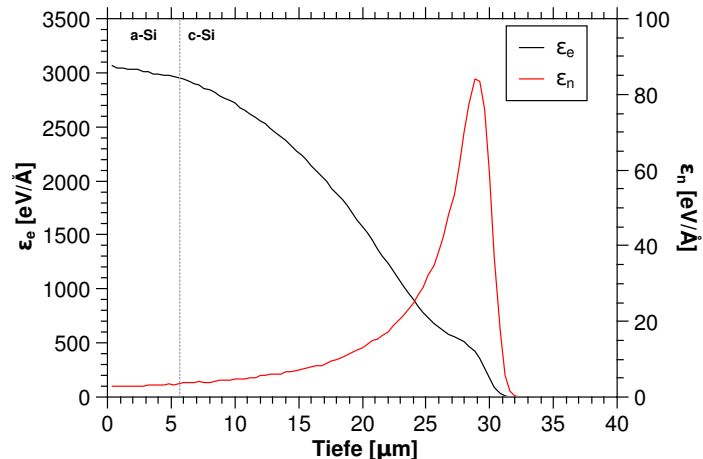
Den beschriebenen Befund führt Colder auf die unterschiedliche Reichweite der  $\delta$ -Elektronen zurück, also jener Elektronen, die durch die primäre Ionisation der Targetatome durch das Projektil entstehen und die in der Lage sind, auf ihrem Weg weitere Atome zu ionisieren. Die Reichweite der  $\delta$ -Elektronen hängt mit dem Energieübertrag des Projektils auf die Elektronen zusammen, der etwa proportional zum Quadrat der Geschwindigkeit des Projektils ist ( $E_m = 2m_e v^2$ ). Da Fullerene bei gleicher Gesamtenergie aufgrund ihrer höheren Masse viel langsamer sind als Pb- oder Au-Ionen, ist die Reichweite der  $\delta$ -Elektronen im ersten Fall gering und die deponierte Energie somit auf ein kleines Volumen konzentriert, in dem daher die kritische Energiedichte für die Amorphisierung überschritten wird. Die Schädenbildung im Target wird also nicht nur durch den Betrag der pro Tiefe deponierten Energie, sondern maßgeblich auch durch deren radiale Verteilung bestimmt.

Um den Mechanismus der Hohlraumbildung besser zu verstehen und die Frage zu klären, ob die Hohlraumbildung durch Gase verursacht wird, die während der Bestrahlung in das Material eindiffundieren, untersuchte W. Assmann einige poröse Proben mittels Hochenergie-Schwerionen-ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) [30]. Es handelte sich um a-Ge-Proben, die durch SHI-Bestrahlung mit einer Fluenz von bis zu  $5 * 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  porös geworden waren, aber noch keine durchgehenden Kanäle aufwiesen, durch die tiefere Schichten mit der Oberfläche verbunden gewesen wären. Die Ergebnisse sprechen nicht für die Eindiffusion von Gasen, da lediglich in Oberflächennähe Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden konnten, aber nicht in den tieferliegenden, ebenfalls porösen Schichten.

### 1.2.1.2 Ionenbestrahlung von Silizium

Parallel zu den in [18] beschriebenen Untersuchungen mit a-Ge am IFK Jena wurden auch Schwerionenbestrahlungen von c-Si und a-Si im selben Energiebereich durchgeführt [31]. Dabei konnte weder eine weitere Volumenänderung, noch eine Verfärbung der Proben oder





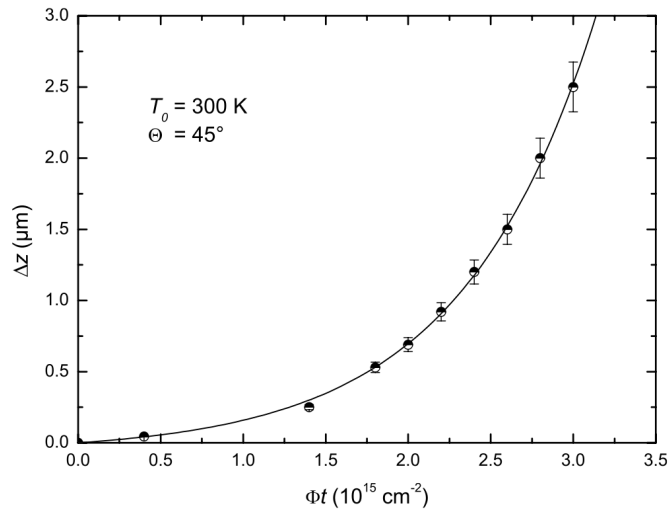
**Abbildung 1.7:** Elektronisch ( $\epsilon_e$ ) und nuklear ( $\epsilon_n$ ) deponierte Energie pro Tiefe für den Einschuss von 600 MeV Au-Ionen in Silizium unter einem Winkel von  $45^\circ$ . Die senkrechte Linie markiert die Tiefe, bis zu der die Probe zuvor amorphisiert worden war. Simulation mit SRIM 2008. Man beachte die verschiedenen Skalen für  $\epsilon_e$  und  $\epsilon_n$ .

strukturelle Änderungen festgestellt werden. Bestrahlungen bei noch höheren Energien waren aus technischen Gründen leider nicht möglich.

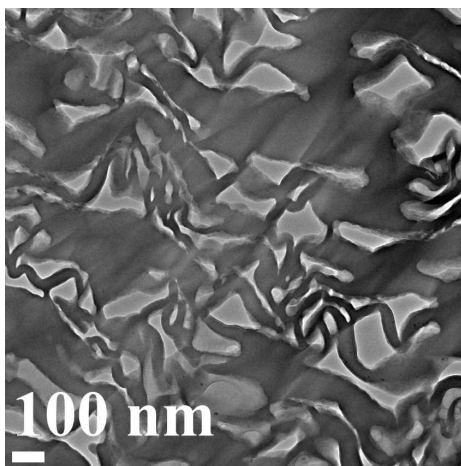
A. Hedler [19] führte Bestrahlungen mit Au-Ionen mit Energien von bis zu 600 MeV unter verschiedenen Einschusswinkeln  $\Theta$  an Silizium durch, das zuvor bis zu einer Tiefe von  $5,71 \mu\text{m}$  homogen amorphisiert worden war. Abb. 1.7 zeigt den mittels SRIM für 600 MeV und  $\Theta = 45^\circ$  berechneten elektronischen und nuklearen Energieverlust pro Tiefe. Man erkennt dort, dass in der amorphisierten Schicht, wie bei den zuvor beschriebenen Untersuchungen an a-Ge, ausschließlich der elektronische Energieeintrag eine Rolle spielt.

Infolge der Bestrahlung beobachtete Hedler bei 600 MeV und  $\Theta = 45^\circ$  eine Aufwölbung von mehreren  $\mu\text{m}$  (Abb. 1.8). Für diesen Anstieg sind jedoch im Vergleich zu a-Ge viel höhere Fluenzen notwendig ( $\frac{V}{V_{\text{start}}} \approx 1,5$  bei  $3 * 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , vgl. mit Abb. 1.5); außerdem ist die Abhängigkeit der Aufwölbung von der Fluenz *nicht* linear. Bei senkrechtem Einschuss sowie bei niedrigeren Energien unter schrägem Einschuss war keine Volumenvergrößerung festzustellen. Querschnittsaufnahmen der Probe nach Bestrahlung unter den erstgenannten Bedingungen bei einer Fluenz von  $3 * 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  zeigen Hohlräume in der amorphen Schicht (Abb. 1.9), die jedoch nicht, wie bei a-Ge, homogen über das voramorphisierte Tiefenintervall verteilt sind, sondern vor allem in Oberflächennähe auftreten. Leider existieren keine elektronenmikroskopischen Aufnahmen für weitere Fluenzen.

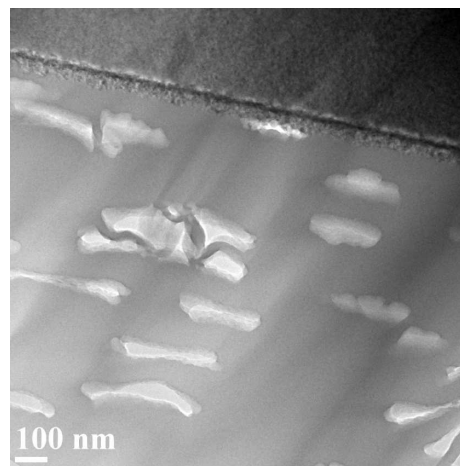
Hedler vermutete einen Zusammenhang der Hohlraumbildung mit dem durch den schrägen Einschuss verursachten plastischen Fließen. Unter Berücksichtigung der Resultate für a-Ge muss man jedoch annehmen, dass sich der schräge Einschuss vor allem durch den erhöhten Energieeintrag pro Tiefe auswirkt und erst so der kritische Energieeintrag erreicht wird, bei



**Abbildung 1.8:** Aufwölbung der Oberfläche einer voramorphisierten Siliziumschicht unter Bestrahlung mit 600 MeV Au-Ionen unter einem Winkel von  $\Theta = 45^\circ$  als Funktion der Fluenz  $\Phi t$ . Bei  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  entspricht die Stufenhöhe  $\Delta z$  einem relativen Volumen von  $\frac{V}{V_{start}} \approx 1,5$ . Entnommen aus [19].



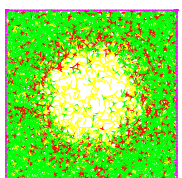
(a) Aufnahme im Oberflächenbereich



(b) Aufnahme im Bereich der Grenzfläche zwischen a-Si (unten) und c-Si (oben)

**Abbildung 1.9:** XSEM-Aufnahmen einer a-Si-Probe nach Bestrahlung mit 600 MeV Au-Ionen unter einem Winkel von  $\Theta = 45^\circ$  bei einer Fluenz von  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Aufgenommen von A. Hedler.

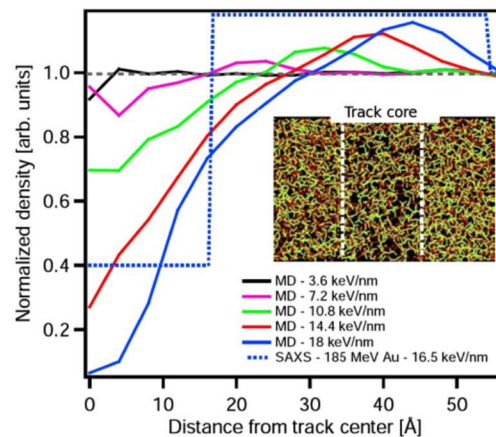
dem die Bildung von Hohlräumen einsetzt. Dass die Volumenzunahme bei Silizium nicht linear mit der Fluenz erfolgt und die Hohlräume nicht homogen über die Tiefe verteilt sind, deutet allerdings darauf hin, dass bei Silizium und Germanium durchaus unterschiedliche Mechanismen an der Aufwölbung beteiligt sein könnten.



### 1.2.2 Erkenntnisse aus Computersimulationen

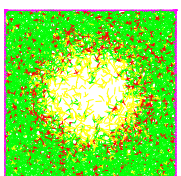
Werden Strukturveränderungen infolge von Ionenbestrahlung mithilfe von Computerprogrammen simuliert, so geht es dabei meist primär um die nukleare Wechselwirkung, also um die Simulation von atomaren Stoßkaskaden (z. B. Beardmore/Groenbech-Jensen [32], Clauß [33]); zu Molekulardynamik mit elektronischer Energiedeposition hingegen gibt es nur wenige publizierte Ergebnisse, speziell für  $\alpha$ -Ge konnten gar keine gefunden werden. Kluth *et al.* führten MD-Simulationen an  $\text{SiO}_2$  begleitend zu ihren Experimenten durch, bei denen eine voramorphisierte  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit Au-Ionen mit Energien im Bereich 27,5 – 185 MeV bestrahlt wurde und anschließend die Dichteverteilung in der Ionenspur mittels Small Angle X-ray Scattering (SAXS) untersucht wurde [13] [34]. Bei ihren Simulationen griffen sie zur Modellierung des elektronischen Energieeintrags auf sehr ähnliche Methoden zurück, wie sie in der vorliegenden Arbeit angewandt werden. In qualitativer Übereinstimmung ergeben SAXS und MD eine charakteristische Dichteverteilung radial zur Ionenbahn, die durch eine starke Dichteverringernug im Zentrum der Bahn und eine erhöhte Dichte in der Peripherie gekennzeichnet ist (Abb. 1.10). Die Bildung von Poren wurde dabei jedoch nicht untersucht. Die radiale Dichteverteilung wird auch in der vorliegenden Arbeit ausgewertet (siehe Abschnitte 3.1 und 3.3).

Li *et al.* wählten zur Simulation von bestrahlungsinduzierten Strukturveränderungen in amorphen Materialien einen semiempirischen Ansatz [35]. Er geht nicht von den Bewegungen einzelner Atome, sondern von einer Massendichteverteilung in der Simulationszelle aus, deren lokale zeitliche Entwicklung durch eine nichtlineare Differentialgleichung



**Abbildung 1.10:** Simulierte Dichteverteilung in  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  nach verschiedenen elektronischen Energiedepositionen; zum Vergleich die mittels SAXS bestimmte Dichteverteilung entlang der Flugbahn von Au-Ionen, die mit einer Energie von 185 MeV eingeschossen wurden. Das Bild zeigt die latente Ionenspur in einer amorphen Simulationszelle nach Deposition von 10 keV/nm. Entnommen aus [34].

beschrieben wird. Diese ist so gewählt, dass die Änderung der Dichteverteilung im Wesentlichen durch eine Minimierung der freien Energie des Systems bestimmt wird. Die Ionenbestrahlung wird hier jedoch durch die Einstreuung von Vakanzen simuliert, was eher dem nuklearen Depositionsmechanismus entspricht. Es bildeten sich Hohlräume und bei höherer Energie stabartige Strukturen, die Autoren geben aber keine genaue Energieskala an. Die Strukturveränderungen werden auf die diffusionsbedingte Agglomeration von Vakanzen zurückgeführt. Allerdings ist die Simulation nicht für auf ein bestimmtes Material angepasst und lässt einen Vergleich mit experimentellen Strukturen daher etwas willkürlich erscheinen.







## 2 Molekulardynamische Simulation

In diesem Abschnitt geht es um die Realisierung der MD-Simulation von Ge und Si unter dem Einfluss von elektronischem Energieeintrag. Die Qualität einer jeden MD-Simulation wird wesentlich bestimmt durch die Wahl des Wechselwirkungspotentials und der Anfangsbedingungen. Daher werde ich mich im Folgenden vor allem mit diesen beiden Punkten befassen und zeigen, dass die hier interessierenden Struktureigenschaften des Ausgangsmaterials gut mit experimentellen Befunden übereinstimmen. Anschließend wird es konkret um die Umsetzung der Energiedeposition in der Simulation gehen.

### 2.1 Integrationsalgorithmus

Bei der Integration der  $N$  Bewegungsgleichungen kommt ein Algorithmus nach L. Verlet [36] zum Einsatz, der in der sogenannten Geschwindigkeitsform eingesetzt wird:

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \mathbf{v}_n \Delta t + \mathbf{a}_n \frac{\Delta t^2}{2} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_n + (\mathbf{a}_{n+1} + \mathbf{a}_n) \frac{\Delta t}{2} \quad (n = 1 \dots N) \quad (2.2)$$

Er ist identisch mit dem intuitiv gut verständlichen Leap-Frog-Algorithmus

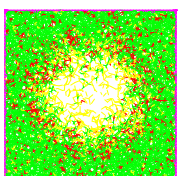
$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \mathbf{v}_{n+\frac{1}{2}} \Delta t \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}_{n+\frac{1}{2}} = \mathbf{v}_{n-\frac{1}{2}} + \mathbf{a}_n \Delta t \quad (2.4)$$

unter Berücksichtigung von  $\mathbf{v}_{\frac{1}{2}} = \mathbf{v}_0 + \mathbf{a}_0 \frac{\Delta t}{2}$ .

Der Verlet-Algorithmus zeigt eine weit bessere numerische Stabilität als das explizite Eulerverfahren und ist dem semi-impliziten Eulerverfahren nah verwandt. Bei jedem Zeitschritt werden folgende Teilschritte abgearbeitet:

- Berechnung der neuen Ortskoordinaten  $\mathbf{r}_{n+1}$
- Speicherung der alten  $\mathbf{a}_n$  und Berechnung der neuen Beschleunigungen  $\mathbf{a}_{n+1} = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}_{n+1})}{m_{\text{atom}}}$
- Berechnung der neuen Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_{n+1}$



Damit die Zeitschritte stets sehr viel kleiner sind als die thermischen Schwingungsperioden der Atome, muss für die Größe eines Zeitschritts stets  $\Delta t \ll 10^{-12}$  s gelten. Ein wichtiges Kriterium für die numerische Stabilität der MD-Simulation ist die Konstanz der Gesamtenergie im Falle eines fixen Simulationsvolumens. Aus dieser Forderung ergibt sich empirisch ein maximaler Zeitschritt von  $\Delta t \leq 0,5 * 10^{-15}$  s. Dies ist der Standardwert; überschreitet die Energie  $E$  eines einzelnen Atoms einen Schwellwert von  $E_{krit} = 5$  eV, so wird der Zeitschritt  $\Delta t$  verringert, indem er mit dem Faktor  $\sqrt{\frac{E_{krit}}{E}}$  multipliziert wird.

## 2.2 Wechselwirkungspotential

Es gibt im Wesentlichen zwei Möglichkeiten, intermolekulare Wechselwirkungen zu bestimmen: Zum einen die vollständige quantenmechanische Berechnung (*ab initio*) und zum anderen das Anfitzen von physikalischen Größen, die mithilfe eines mathematischen Ansatzes für ein effektives Potential berechnet wurden, an experimentelle Daten; solche Ansätze sind meist wiederum quantenmechanisch motiviert. Vollständige *ab initio*-Rechnungen sind äußerst rechenintensiv, da sämtliche elektronischen Freiheitsgrade berücksichtigt werden müssen, und können daher nur mit kleinen MD-Zellen (typischerweise mehrere 100 Atome) durchgeführt werden. Für die Untersuchung einiger physikalischer Fragestellungen, wie z. B. der Eigenschaften von Punktdefekten oder der bevorzugten Gitterstruktur, reicht dies aus. Da es jedoch im vorliegenden Fall um die Ausbildung von Strukturen in der Größenordnung von einigen Nanometern geht, ist es hier notwendig, auf ein klassisches Wechselwirkungsmodell zurückzugreifen.

Stillinger und Weber schlugen 1985 ein empirisches Potential für Silizium vor [37], das aus einem Zweikörperanteil  $V_2^{SW}(r_{ij})$  und einem Dreikörperanteil  $V_3^{SW}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$  besteht, wobei  $\mathbf{r}_i$  der Ort des  $i$ -ten Atoms und  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  ist. Dieses Potential wird fortan "SW-Potential" genannt und besitzt folgende Form:

$$V_2^{SW}(r_{ij}) \equiv \tilde{\epsilon} f_2(\rho) = \tilde{\epsilon} \begin{cases} A(B\rho^{-p} - \rho^{-q}) \exp[(\rho - a)^{-1}], & \rho < a \\ 0, & \rho \geq a \end{cases} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} V_3^{SW}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) &\equiv \tilde{\epsilon} f_3(\rho_{ij}, \rho_{ik}, \rho_{jk}, \Theta_{ijk}) \\ &= \tilde{\epsilon} (h(\rho_{ij}, \rho_{ik}, \Theta_{jik}) + h(\rho_{ji}, \rho_{jk}, \Theta_{ijk}) + h(\rho_{ki}, \rho_{kj}, \Theta_{ikj})) \end{aligned} \quad (2.6)$$

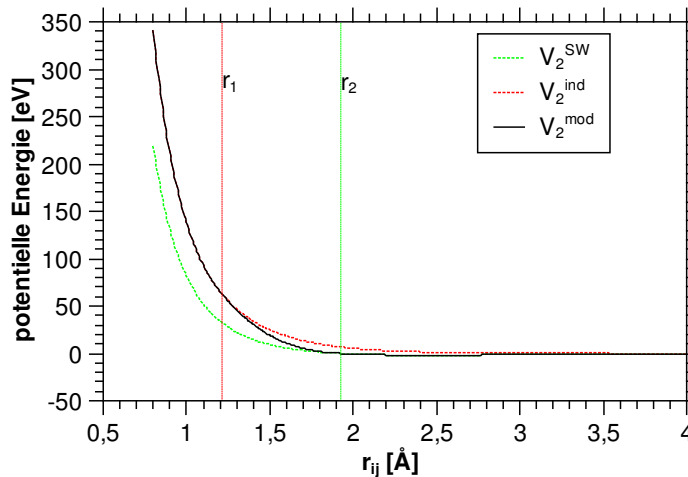
mit

$$h(\rho_{ij}, \rho_{ik}, \Theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(\rho_{ij} - a)^{-1} + \gamma(\rho_{ik} - a)^{-1}] \times (\cos \Theta_{jik} + \frac{1}{3})^2 \quad (2.7)$$

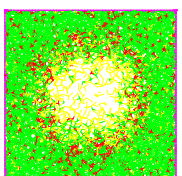
unter Verwendung der dimensionslosen Größen  $\rho \equiv \frac{r_{ij}}{\sigma}$  für den Atomabstand und  $f_{2/3} \equiv \frac{V_{2/3}}{\tilde{\epsilon}}$  für das Zwei- bzw. Dreikörperpotential, sowie des Winkels  $\Theta_{jik} = \angle(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i)$ .

Das Zweikörperpotential (Gl. 2.5) bestimmt vor allem den Abstand der Atome, während die Bindungswinkel maßgeblich vom Dreikörperpotential (Gl. 2.6) beeinflusst werden. Die Werte für die Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $a$ ,  $\lambda$  und  $\gamma$  passten die Autoren an die kristalline und die flüssige Phase von Silizium an; konkret sollte vor allem der perfekte Kristall die energetisch günstigste Struktur darstellen und der Schmelzpunkt sowie die elastischen Konstanten korrekt reproduziert werden. Die Längen- und Energieeinheiten  $\sigma$  und  $\tilde{\epsilon}$  wurden der Gitterkonstante von c-Si bzw. der Austrittsarbeit (also der Potentialtiefe) angepasst. Ein Jahr später berechneten Ding und Andersen einen Parametersatz für Germanium [38], den sie allerdings an kristalline und amorphe Phase anpassten, was ihn für die vorliegenden Untersuchungen geeignet macht. Eine Zusammenstellung von Literatur zu weiteren möglichen Parametrisierungen für Germanium findet sich bei Posselt und Gabriel [39]. Die Parameter aller hier verwendeten Potentiale sind im Anhang aufgelistet.

Aufgrund der Energiedeposition von einigen  $100 \text{ eV}/\text{\AA}$  ist damit zu rechnen, dass auch sehr kleine interatomare Abstände auftreten werden, bei denen das effektive Potential stark repulsiv ist (siehe Abschnitt 1.1.1.1), was jedoch durch das originale SW-Potential nicht adäquat repräsentiert wird. Für kleine  $r_{ij}$  wird daher ein Potential verwendet, das auf einer statistischen Beschreibung des Atoms basiert und eine Superposition der elektronischen Ladungsverteilungen zugrunde legt [2]. Der Übergang zwischen diesem “individuellen” Potential und dem SW-Potential wird durch ein Polynom dritten Grades vermittelt, das dafür sorgt, dass das effektive Potential für alle  $r_{ij}$  stetig differenzierbar ist. Dahingehend modi-



**Abbildung 2.1:** Zweikörperanteil  $V_2(r_{ij})$  des Wechselwirkungspotentials für a-Ge.  $V_2^{SW}$  verwendet den Ansatz von Stillinger/Weber [37] und die Parametrisierung von Ding/Andersen [38];  $V_2^{ind}$  ist für den repulsiven Bereich kleiner Abstände  $r_{ij}$  gemäß Gärtner/Hehl [2] berechnet.  $V_2^{mod}$  ist das aus  $V_2^{SW}$  und  $V_2^{ind}$  berechnete resultierende Potential.



fiziert sieht der Zweikörperanteil aus Gl. 2.5 folgendermaßen aus:

$$V_2^{mod}(r_{ij}) = \begin{cases} V_2^{ind} & r_{ij} \leq r_1 \\ \alpha_1(r_{ij} - r_2) + \alpha_2(r_{ij} - r_2)^2 + \alpha_3(r_{ij} - r_2)^3 & r_1 \leq r_{ij} \leq r_2 \\ V_2^{SW} & r_2 \leq r_{ij} \leq r_3 \\ 0 & r_{ij} \geq r_3 \end{cases} \quad (2.8)$$

Die entsprechenden Parameter finden sich wiederum im Anhang. In Abb. 2.1 ist der Zweikörperanteil des Potentials für a-Ge graphisch dargestellt.

## 2.3 Ausgangsmaterial

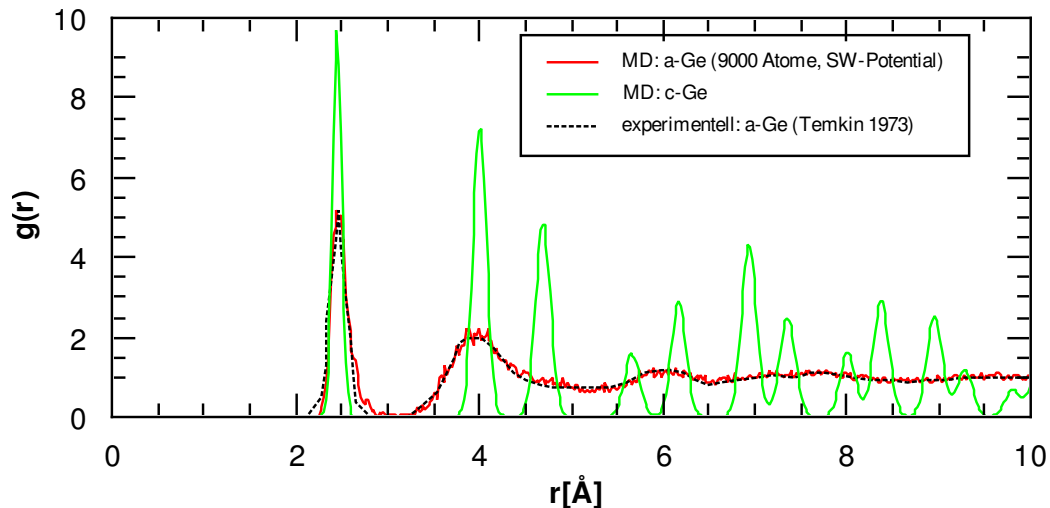
Um kristallines Germanium bzw. Silizium für die Simulation zu erzeugen, werden die Atome zunächst auf virtuelle Gitterplätze der Diamantstruktur gesetzt. Anschließend bekommen sie stochastische Geschwindigkeiten entsprechend der Maxwell-Verteilung zugewiesen. Es gilt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{v_i^2}{m} = \frac{3}{2} NkT \quad (2.9)$$

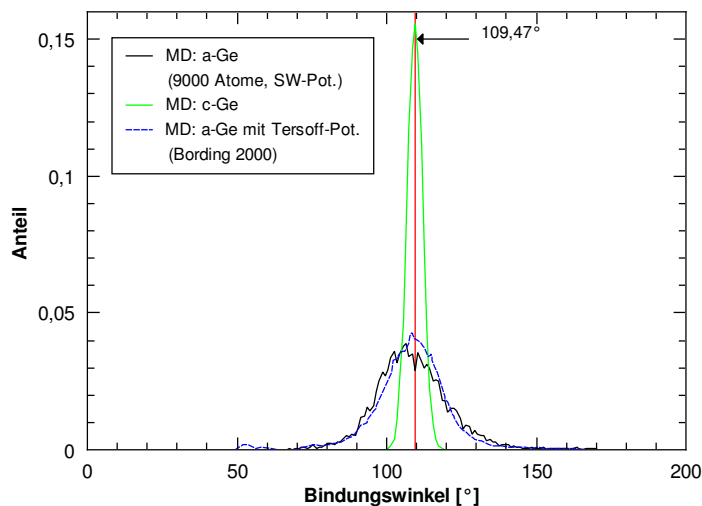
Sobald sich die Atome im Zuge der Relaxation von ihren idealen Gitterplätzen entfernen, wird kinetische Energie in potentielle umgewandelt, und nach kurzer Zeit gilt  $E_{pot} \approx E_{kin}$ , so dass man die Anfangstemperatur  $T$  doppelt so hoch wählen muss wie die gewünschte Gleichgewichtstemperatur  $T_0$ .

Für die Erzeugung des amorphen Ausgangsmaterials stand als Startkonfiguration eine würfelförmige a-Ge-Zelle der Größe  $28,3 \text{ \AA} \times 28,3 \text{ \AA} \times 28,3 \text{ \AA}$  mit 1000 Atomen zur Verfügung, die zuvor durch simulierte Ionenbestrahlung amorphisiert und anschließend relaxiert worden war. Neun dieser Zellen wurden in quadratischer Anordnung ( $3 \times 3$  Zellen) zu einer größeren Zelle mit 9000 Atomen und einer Kantenlänge von  $84,9 \text{ \AA} \times 84,9 \text{ \AA} \times 28,3 \text{ \AA}$  zusammengesetzt, deren kurze Kante als z-Achse festgelegt wird. Anschließend wurde die so entstandene Zelle erneut für 10 ps bei konstantem Druck relaxiert. Das so entstandene amorphe Germanium hat eine um etwa 3 % verringerte Dichte gegenüber dem kristallinen Material, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (vgl. Abschnitt 1.2.1). Abb. 2.2 zeigt die radiale Verteilungsfunktion (*radial distribution function, RDF*) des so entstandenen a-Ge, die angibt, wieviele Nachbarn eines bestimmten Abstandes jedes Atom hat, im Verhältnis zum angenommenen Fall einer vollkommenen Gleichverteilung der Atome im Raum. Abb. 2.3 gibt die Verteilung der Bindungswinkel in der amorphen Zelle an.

Die RDF des simulierten a-Ge stimmt sehr gut mit der experimentell bestimmten überein, was nicht verwundert, da das Potential, wie bereits erwähnt, an die kristalline und die

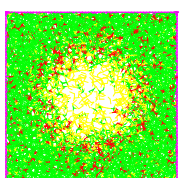


**Abbildung 2.2:** Radiale Verteilungsfunktionen von simuliertem a-Ge und c-Ge bei Raumtemperatur. Experimentelle Vergleichsdaten entnommen aus [15].



**Abbildung 2.3:** Bindungswinkelverteilung von simuliertem a-Ge und c-Ge bei Raumtemperatur. Vergleichsdaten einer Simulation mit Tersoff-Potential entnommen aus [40].

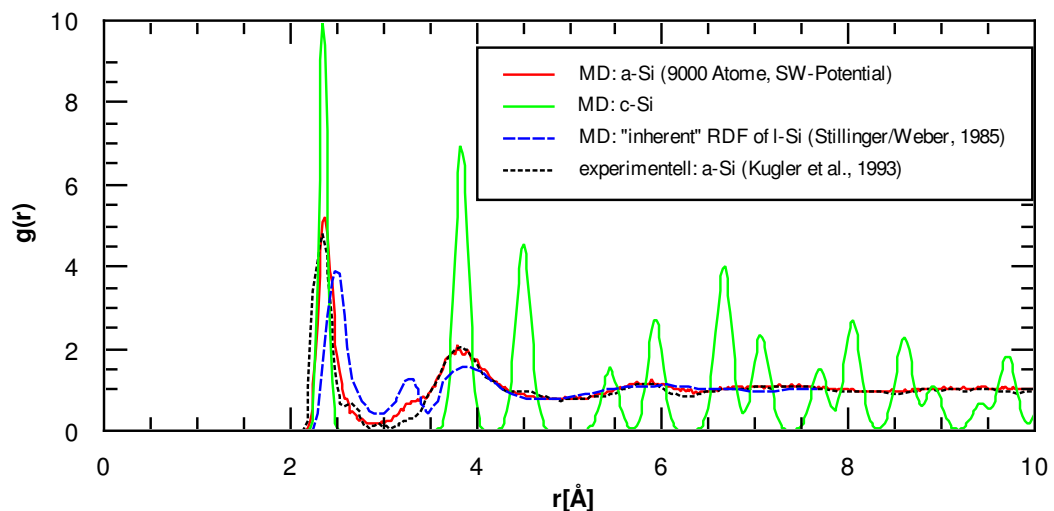
amorphe Phase angepasst wurde [38]. Die Bindungswinkelverteilung ist direkten Messungen nicht zugänglich, zum Vergleich ist daher in Abb. 2.3 eine Simulation eingetragen, die Bording an a-Ge mit dem Tersoff-Potential durchführte [40]. Bei a-Ge ist die Streuung der Bindungswinkel weit größer als bei c-Ge, was mit einer starken Verbreiterung des zweiten Peaks in der RDF korrespondiert. Die durchschnittliche Koordinationszahl liegt bei 4,034, wobei der Anteil der vierfach koordinierten Atome 92,1 % beträgt. Dies deckt sich gut mit experimentellen Ergebnissen von Kortright, der die durchschnittliche Koordinationszahl mit 4,0 angab [41]. Die geringe Abweichung ist mit einer leichten Verschiebung der rechten



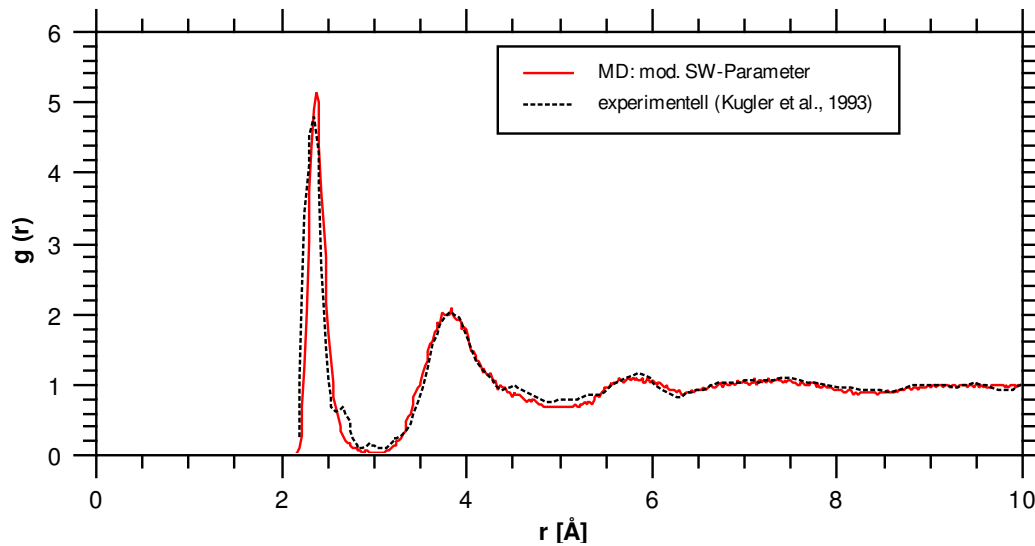
Flanke des ersten Maximums der RDF hin zu höheren Abständen zu erklären. Eine bekannte Schwäche der hier verwendeten Parametrisierung des Potentials ist, dass der Schmelzpunkt des simulierten Materials um etwa 1000 K zu hoch, also für a-Ge bei etwa 2000 K liegt (Nordlund *et al.* [42]).

Das Ausgangsmaterial für die Simulation von a-Si wurde durch einfache Längenskalierung der a-Ge-Struktur konstruiert. Anschließend wurde es ebenfalls auf Raumtemperatur gebracht und für 100 ps unter Verwendung der originalen SW-Parameter relaxiert. Im Zuge der Relaxation sank die Anzahl der vierfach koordinierten Atome rapide ab auf 71,4 %, während die Anzahl der fünffach koordinierten Atome stark anstieg, so dass die durchschnittliche Koordinationszahl auf 4,30 anwuchs. Gleichzeitig stieg die Dichte auf  $2,38 \text{ g/cm}^3$ , was einer Steigerung um 2,2 % gegenüber der kristallinen Struktur bedeutet, wohingegen die experimentelle Dichte von a-Ge um etwa 2 % kleiner ist als die von c-Ge (vgl. Abschnitt 1.2.1.2). Die RDF der erzeugten Struktur in Abb. 2.4 zeigt zudem deutliche Unterschiede zu Messungen an realem a-Si. Der erste Peak ist merklich höher, und an der linken Flanke des zweiten Peaks erscheint ein zusätzlicher kleiner Peak. Stillinger und Weber hatten für flüssiges Germanium eine Suche nach Konfigurationen mit minimaler potentieller Energie durchgeführt, die sie die "inherente Struktur" der Schmelze nannten. Die RDF dieser Struktur ist ebenfalls in Fig. 2.4 eingezeichnet. Die Position von deren zweiten Peak stimmt mit der des zuvor erwähnten zweiten Peaks beim simulierten a-Si überein. Es ist daher anzunehmen, dass eine strukturelle Ähnlichkeit der erzeugten Konfiguration zur flüssigen Phase besteht, wofür auch die überhöhte Koordinationszahl spricht.

Zur Frage, ob mit den originalen SW-Parametern überhaupt brauchbares amorphes Silizium



**Abbildung 2.4:** Radiale Verteilungsfunktion von a-Si, simuliert mittels Parametrisierung von Stillinger/Weber [37] bei Raumtemperatur. Exp. Vergleichsdaten entnommen aus [14]

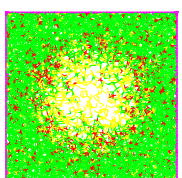


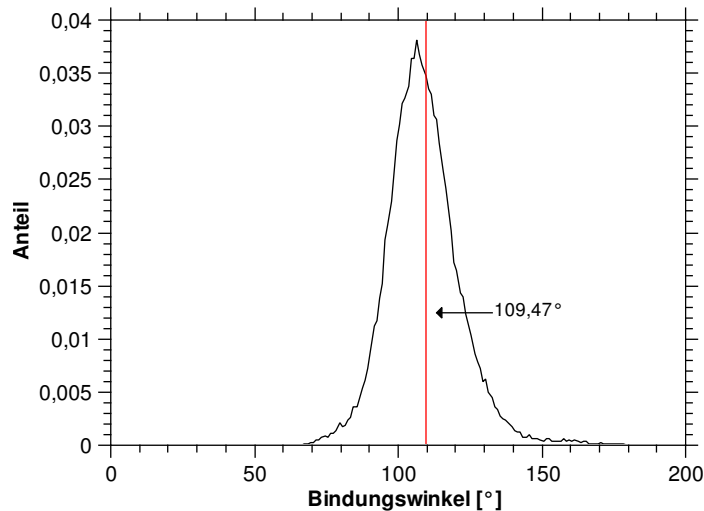
**Abbildung 2.5:** Radiale Verteilungsfunktion von a-Si mit modifiziertem SW-Potential bei Raumtemperatur. Experimentelle Vergleichsdaten entnommen aus [14].

herzustellen sei, gibt es in der Literatur verschiedene Ansichten. Kluge *et al.* ist dies gelungen [43], indem sie flüssiges Silizium unter negativem Druck auf Raumtemperatur abkühlten. Das so erzeugte a-Si hatte eine Dichte von  $2,29 \text{ g/cm}^3$  (-1,7 % gegenüber c-Si), was mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt [22]. Die durchschnittliche Koordinationszahl betrug 4,12. Ohne die künstliche Expansion wuchs die Dichte hingegen auf  $2,45 \text{ g/cm}^3$  an und die Struktur entsprach einer erstarrten Schmelze. Ding und Andersen äußerten die Vermutung, dass eine Anpassung ihres Parametersatzes für Ge auf die Verhältnisse in Silizium durch Skalierung der Energie- und Längeneinheiten möglich sei [38]; dies wird im Folgenden überprüft.

Die Parametrisierungen von Stillinger/Weber und Ding/Andersen unterscheiden sich lediglich in der Wahl des Parameters  $\lambda$  sowie der Längen- und Energieeinheiten  $\sigma$  und  $\tilde{\epsilon}$ . Letztere sind materialspezifisch, da an die Gitterkonstanten und Austrittsenergien von Si bzw. Ge angepasst. Ein modifiziertes Si-Potential wurde daher erstellt, indem  $\lambda$  im SW-Parametersatz durch den entsprechenden Wert aus dem Parametersatz für amorphes und kristallines Germanium von Ding/Andersen ersetzt wurde. Da  $\lambda$  laut Gl. 2.6 die Stärke der Dreikörperwechselwirkung bestimmt, war zu vermuten, dass diese Änderung strukturelle Effekte nach sich ziehen würde.

Abb. 2.5 zeigt die RDF des mit dem so modifizierten Potential simulierten a-Si, Abb. 2.6 die Verteilung der Bindungswinkel. Bei der RDF ist die starke Diskrepanz auf der linken Flanke des zweiten Maximums verschwunden und insgesamt gibt es eine beachtliche Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten RDF; lediglich das erste Maximum ist gegenüber dem Experiment leicht nach rechts verschoben, und die experimentell beob-





**Abbildung 2.6:** Bindungswinkelverteilung von a-Si mit modifiziertem SW-Potential bei Raumtemperatur

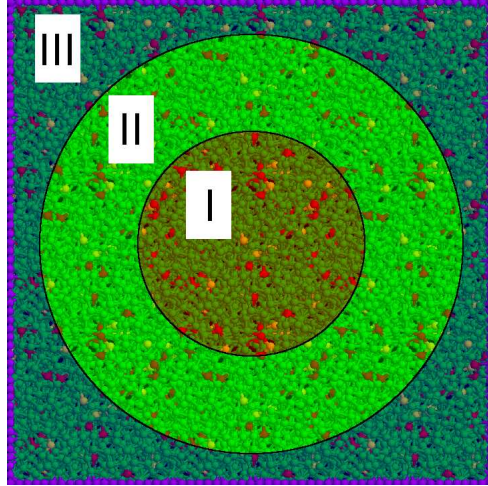
achtete kleine Erhebung auf der rechten Flanke des ersten Maximums tritt nicht auf. Die Koordinationszahl liegt mit 4,022 allerdings sehr nah am experimentellen Wert (4,0), bei einem Anteil an vierfach koordinierten Atomen von über 92 %. Die amorphe Dichte ist um 3 % niedriger als die kristalline, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Da dieses Potential amorphes Silizium also offenbar besser repräsentiert, wird es für alle hier beschriebenen Rechnungen mit a-Si (siehe Abschnitt 3.6) eingesetzt.

Es ist möglich, durch systematische Strukturveränderung auf atomarer Ebene ein Modell der amorphen Phase zu generieren, wie Wooten *et al.* gezeigt haben [44]. Am Anfang der vorliegenden Arbeit gab es Versuche, mittels einer ähnlichen Methode die verbliebenen Koordinationsdefekte im Ausgangsmaterial zu beseitigen. Die Methode erwies sich jedoch nicht als praktikabel.

## 2.4 Modellierung der Energiedeposition

Als theoretische Grundlage für die Ausgestaltung der elektronischen Energiedeposition in dieser Arbeit dient das Thermal-Spike-Modell von Toulemonde *et al.* [6] (siehe Abschnitt 1.1.1.2), demzufolge ein Teil  $g$  der Energie vom angeregten Elektronensystem innerhalb eines zylindrischen Volumens, das konzentrisch zur Flugbahn des Ions ist, innerhalb von etwa 1 ps in atomare Schwingungsenergie übergeht. Dieses Volumen sei nun  $V_{\text{edep}}$  mit Radius  $\rho_{\text{edep}}$  und Zylinderachse in  $z$ -Richtung. Die Stirnfläche von  $V_{\text{edep}}$  entspricht dem Gebiet I in Abb. 2.7; dessen Zentrum wird im Folgenden als “Einschlagstelle” bezeichnet.



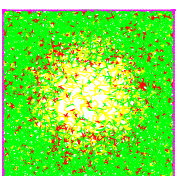


**Abbildung 2.7:** Ausgangszelle für die MD-Simulation, aufgeteilt nach funktionalen Gebieten: I) Energiedeposition; II) “freie” Entwicklung des Systems; III) Temperaturskalierung. Der Einschuss erfolgt hier in die Mitte der Zelle.

Während der Depositionsdauer von 1 ps bekommt jedes Atom innerhalb von  $V_{\text{edep}}$  bei jedem Zeitschritt einen bestimmten Betrag zusätzlicher kinetischer Energie sowie eine zufällig verteilte Richtung. Für die in  $V_{\text{edep}}$  insgesamt während eines Einschusses deponierte Energie gilt  $E_{\text{dep}} = \epsilon'_0 d_{z_0}$ , wobei  $\epsilon'_0$  die deponierte Energie pro Tiefe und  $d_{z_0}$  die Ausdehnung der Zelle in  $z$ -Richtung zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist. Sollte sich im Verlauf der Simulation die Ausdehnung der Zelle in  $z$ -Richtung  $d_z$  ändern, so ändert sich auch der effektive Energieverlust pro Wegstrecke  $\epsilon'$ , so dass das Produkt  $E_{\text{dep}}$  konstant bleibt. Dies entspricht der experimentellen Situation, dass für den Energieverlust ausschließlich die Zahl der mit dem Projektil wechselwirkenden Atome maßgeblich ist und nicht die zurückgelegte Wegstrecke; ändert eine Schicht also ihr Volumen und damit ihre Dichte, so ändert dies nichts an der in dieser Schicht deponierten Gesamtenergie. In allen weiteren Betrachtungen wird daher als Parameter stets  $\epsilon'_0$  verwendet, und aus Gründen der Einfachheit wird fortan  $\epsilon \equiv \epsilon'_0$  geschrieben.

Sollte es bei der Simulation allerdings zu einer inhomogenen Verteilung der Atome in der Zelle kommen, also z. B. zur Bildung von Hohlräumen, so variiert die Anzahl der Atome, auf welche die deponierte Energie verteilt wird. Das kann im Extremfall dazu führen, dass bei einzelnen Depositionsvorgängen die gesamte Energie auf wenige einzelne Atome aufgeteilt wird, die dann eine unrealistisch hohe Beschleunigung erfahren. Da die Einschlagstellen jedoch statistisch verteilt sind, wie weiter unten ausgeführt wird, wird die Energie im Durchschnitt vieler Depositionsvorgänge auf eine Anzahl von Atomen verteilt, die der Anzahl im Depositionsvolumen bei einer angenommenen homogenen Verteilung entspricht.

Durch die zufällige Richtungsverteilung der Atomgeschwindigkeiten im Zuge der Deposition



ist der gesamte Translationsimpuls der Atome in  $V_{\text{edep}}$  nach einem Depositionsschritt im allgemeinen von null verschieden. Deshalb wird nach jedem Zeitschritt mit Energiedeposition der gesamte Translationsimpuls des Systems gleich null gesetzt, um zu verhindern, dass das System “davonläuft”. Diese Anpassung des Impulses bewirkt allerdings eine Minderung der kinetischen Energie des Systems, die von der nominell deponierten Energie pro Tiefe  $\epsilon$  abgezogen werden muss. Bei der standardmäßig verwendeten Zellgröße von 9000 Atomen beträgt der Unterschied im Mittel etwa 15 %, er hängt leicht von  $\epsilon$  ab. Bei Verwendung von größeren Zellen geht der Einfluss des Effekts zurück (siehe Abschnitt 3.4). Die Korrektur ist im Folgenden bei den für  $\epsilon$  angegebenen Werten bereits berücksichtigt, woraus sich die nicht ganz runden Zahlenwerte erklären.

Für die meisten Simulationen wurde für  $\rho_{\text{edep}}$  ein Wert von 20 Å verwendet, was ungefähr mit der Theorie von Waligorski *et al.* übereinstimmt [8]. Die Gleichverteilung der Energie innerhalb des Zylinders wurde aus Gründen der Einfachheit gewählt, um zunächst Grundlegendes zu den beobachteten Effekten zu klären. In Abschnitt 3.3 wird der Einfluss einer Variation von  $\rho_{\text{edep}}$  untersucht. Ferner werden dort Ergebnisse von Rechnungen vorgestellt, bei denen die radiale Verteilung der Energie einem Gauß-Profil entspricht, was dem Thermal-Spike-Modell sehr nahe kommt. So soll geklärt werden, ob die funktionale Form der radialen Energieverteilung  $A(r)$  einen Einfluss auf die induzierte Strukturmodifikation hat.

Die deponierte Energie bewirkt eine starke Aufheizung der MD-Zelle. Um die Wärme aus dem System abzuführen, wird die Durchschnittstemperatur jenseits eines Radius von  $\rho_{\text{scal}}$  um das Zentrum der Deposition herum (entspricht Gebiet III in Abb. 2.7) im zeitlichen Abstand von 0,01 ps auf Umgebungstemperatur skaliert. Für  $\rho_{\text{scal}}$  wurde dabei empirisch ein Wert ermittelt, der bei etwa 60 % der halben Zelldiagonale in xy-Richtung liegt. Er stellt einen Kompromiss dar zwischen dem Wunsch nach einem möglichst großen, durch die Temperaturskalierung nicht direkt beeinflussten Gebiet in der Zelle und der Notwendigkeit einer schnellen Wärmeabführung durch die begrenzte Rechenzeit.

Das beschriebene Vorgehen erhält mögliche Temperaturgradienten in Gebiet III, da lediglich die Durchschnittstemperatur in diesem Gebiet angepasst wird. Die Temperaturskalierung simuliert die auch im Experiment stattfindende Wärmeableitung durch das umgebende Material. Wie schnell diese real vonstatten geht, lässt sich nicht genau angeben, da es bislang nicht möglich ist, den Prozess auf derart kurzen Zeitskalen zu beobachten. In Abschnitt 3.4 werden vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Zellgrößen vorgestellt; in diesem Zusammenhang wird auch die Rolle der simulierten Wärmeableitung erörtert.

Nach spätestens 100 ps ist die Durchschnittstemperatur der Zelle auf den Wert der Umgebungstemperatur abgefallen. Dann beginnt eine neue Deposition an einem stochastisch bestimmten Ort. Da die Zelle periodischen Randbedingungen unterliegt, ist der Zellrand

physikalisch in keiner Weise ausgezeichnet und die Wahl der Einschlagstellen ist nicht eingeschränkt; sie können zum Beispiel auch direkt auf dem Rand liegen. Die Gebiete I, II und III in Abb. 2.7 liegen stets konzentrisch zur jeweils letzten Einschlagstelle, folglich sind auch die Radien  $\rho_{\text{edep}}$  und  $\rho_{\text{scal}}$  immer auf das Zentrum der jeweils letzten Deposition bezogen. Die statistische Folge der Einschlagstellen ist für alle Rechnungen identisch, um diese vergleichen zu können.

Die Fluenz ist im Experiment als die Zahl der einfallenden Teilchen pro Fläche des Targetmaterials definiert. In völliger Analogie dazu ergibt sich die Fluenz bei der Simulation aus der Anzahl der Energiedepositionen, geteilt durch die xy-Fläche senkrecht zur Einschussrichtung.

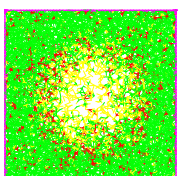
## 2.5 Bemerkungen zur Simulation

Bei allen Rechnungen wurden periodische Randbedingungen angewandt, das heißt, Bewegungen, Kräfte und äußere Eingriffe in das System (Energiedeposition, Temperaturskalierung), die über die Grenzen der Simulationszelle hinausreichten, wurden nahtlos an der gegenüberliegenden Seite der Zelle fortgesetzt. Dennoch hat die Größe der Zelle einen starken Einfluss auf die beobachtbaren Phänomene, da Ereignisse, die sich auf größeren Längenskalen als die Zellgröße abspielen, natürlich nicht korrekt wiedergegeben werden. Die Wahl der Zellgröße bedeutete daher einen Kompromiss aus Realitätsgrad und Simulationszeit. Als Ausgangsmaterial für a-Ge und a-Si wurden, sofern nicht anders vermerkt, Zellen mit 9000 Atomen verwendet, deren Abmessungen bei Raumtemperatur  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$  (Dichte:  $5,1469 \text{ g/cm}^3$ ) bei a-Ge sowie  $82,4 \text{ \AA} \times 82,4 \text{ \AA} \times 27,5 \text{ \AA}$  (Dichte:  $2,2499 \text{ g/cm}^3$ ) bei a-Si betragen und die wie in Abschnitt 2.3 beschrieben hergestellt wurden.

Der Druck in der Simulation setzt sich aus einem kinetischen Anteil (dem summierten Impulsfluss durch alle denkbaren imaginären Flächen innerhalb der Zelle) und einem potentiellen Anteil (der Nettokraft aller Teilchen gegen die Zellwände) zusammen; er wurde wie folgt berechnet (siehe z.B. Heinz *et al.* [45]):

$$p = \frac{1}{3V} \left( \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i \cdot v_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle \right) \quad (2.10)$$

Hierzu wurden die Kräfte *ohne* periodische Randbedingungen ermittelt. Bei sämtlichen Rechnungen wurde der Druck alle 0,05 ps auf 0 nachreguliert, indem das Volumen der MD-Zelle angepasst wurde. Um der experimentell beobachteten Aufwölbung der Oberfläche Rechnung zu tragen, wurde das Zellvolumen stets nur in einer Richtung, nämlich der z-Dimension, angepasst.



Für die Rechnungen stand ein Cray-XD1-Cluster im Rechenzentrum der FSU Jena zur Verfügung, auf dem die parallele Nutzung von 4 Prozessorkernen pro Rechnung möglich war. Damit konnte bei einer Zellgröße von 9000 Atomen etwa 1 ps pro Minute Rechenzeit simuliert werden, was die Simulation von bis zu 20000 ps ermöglichte.

## 3 Ergebnisse

Bei der Vorstellung meiner Ergebnisse werde ich zunächst eine Serie von Rechnungen mit einem Parametersatz, der für die vorliegenden Untersuchungen prototypisch ist, im Detail vorstellen (Abschnitt 3.1), nämlich den Einschuss in a-Ge bei Raumtemperatur. Mit “Serie” ist hier eine Gruppe von Rechnungen gemeint, die sich lediglich in der pro Tiefe deponierten Energie  $\epsilon$  unterscheiden. In den nachfolgenden Abschnitten wird das Augenmerk dann vor allem auf den Unterschieden zu jener ersten Serie liegen. Es werden die Temperatur (Abschnitt 3.2), der Radius der deponierten Energieverteilung (Abschnitt 3.3) und die Zellgröße (Abschnitt 3.4) variiert. Anschließend werden Rechnungen mit kristallinem Ausgangsmaterial vorgestellt (Abschnitt 3.5), und den Abschluss bilden schließlich die Ergebnisse der Simulationen mit Silizium als Targetmaterial (Abschnitt 3.6).

Um eine gute Vergleichbarkeit mit den experimentellen Gegebenheiten zu ermöglichen, werden die betrachteten Größen in diesem Kapitel meist in Abhängigkeit von der Fluenz dargestellt, wie sie in Abschnitt 2.4 definiert wurde. Wenn jedoch die Entwicklung im Verlauf einzelner Depositionen im Vordergrund steht, wird dies über der Zeit aufgetragen. Der Zeitpunkt  $t = 0$  entspricht hierbei stets dem Beginn der ersten Energiedeposition. Radiale Abstände werden stets im Bezug auf den jeweils letzten Einschussort angegeben.

### 3.1 Bestrahlung von a-Ge bei Raumtemperatur

#### Bedingungen

a-Ge – 9000 Atome – Temperatur:  $T = 293$  K

Radius des Depositionsvolumens  $V_{\text{edep}}$ :  $\rho_{\text{edep}} = 20$  Å

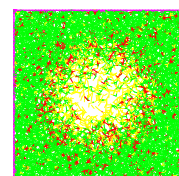
Gleichverteilung der Energie in  $V_{\text{edep}}$

Radius des Skalierungsbereichs für die Temperatur:  $\rho_{\text{scal}} = 37,2$  Å

Dauer der Energiedeposition:  $t_{\text{edep}} = 1$  ps

Dauer eines Depositionszyklus:  $t_{\text{cycle}} = 100$  ps

Deponierte Energie pro Tiefe:  $\epsilon = 170 \dots 340$  eV/Å

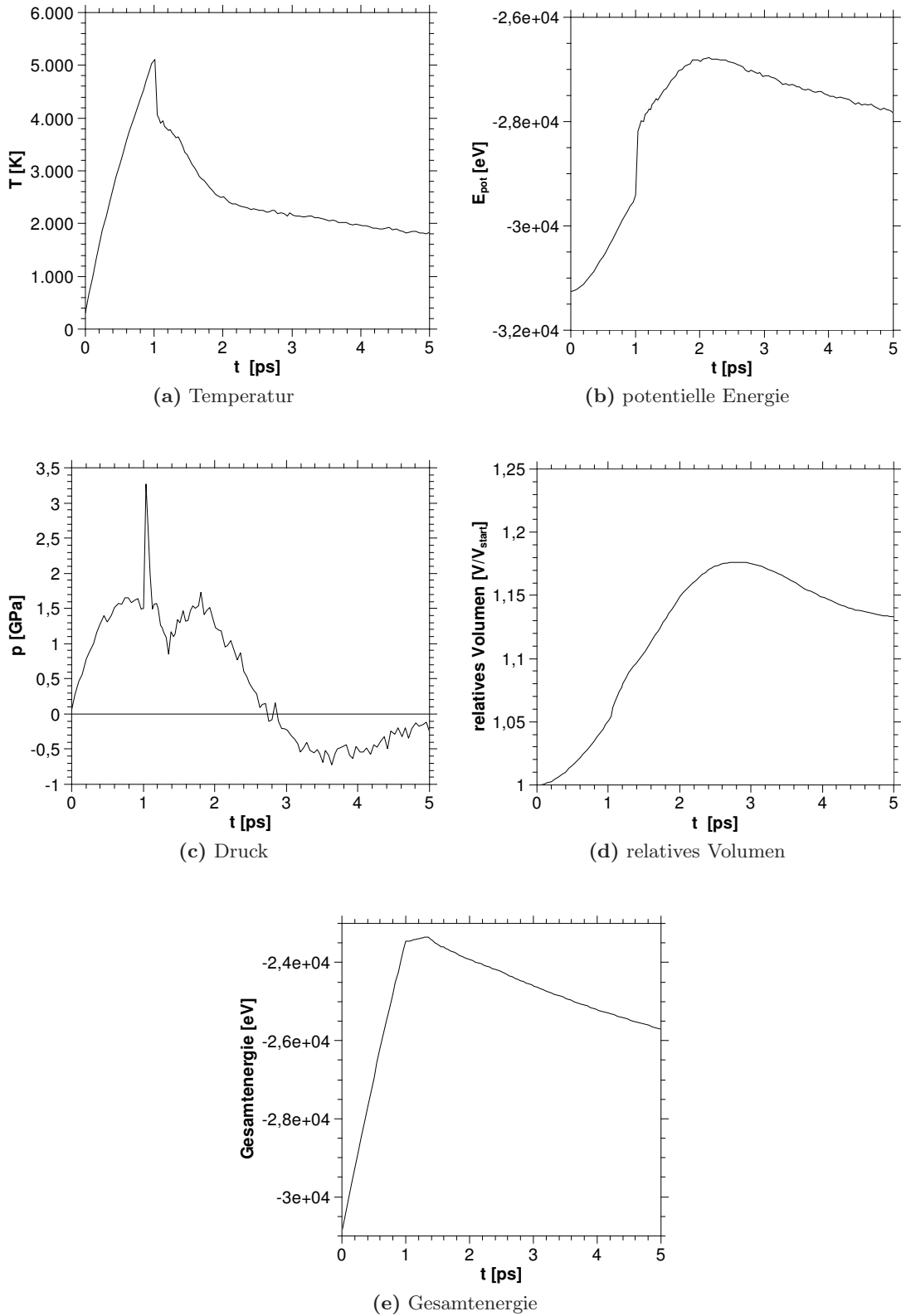


### 3.1.1 Detailbetrachtung einer einzelnen Energiedeposition

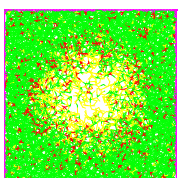
Im Folgenden wird die Entwicklung des Systems zunächst bei  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$  beschrieben, am Ende des Abschnitts folgt dann eine Betrachtung bei Variation der deponierten Energie. Die Deposition im zylindrischen Volumen  $V_{\text{edep}}$  bewirkt einen nahezu linearen Anstieg der Durchschnittstemperatur und der potentiellen Energie der Atome in der MD-Zelle im Depositionszeitraum  $t = 0$  bis  $t = 1 \text{ ps}$  (Abb. 3.1); somit nimmt auch die Gesamtenergie stetig zu. Der Druck steigt dementsprechend zunächst ebenfalls ungefähr linear; da er jedoch konstant gehalten werden soll, reagiert das System mit einer Volumenvergrößerung, die dem Druckanstieg entgegenwirkt. Bei  $t = 1 \text{ ps}$  kommt es zu einer schlagartigen Umwandlung von kinetischer in potentielle Energie, verbunden mit einer Spitze des Drucks, die zu einer Beschleunigung der Expansion führt. Die Gesamtenergie des Systems bleibt währenddessen für etwa  $0,3 \text{ ps}$  relativ konstant, danach beginnt ein linearer Abfall. Die potentielle Energie hingegen steigt weiter auf Kosten der kinetischen Energie an, erreicht bei  $t = 2 \text{ ps}$  ein Maximum und fällt danach ebenfalls ab. Das System expandiert bis  $t = 2,5 \text{ ps}$ , dann ist der Druck auf 0 abgefallen und die Expansion somit gestoppt. Die Temperatur nimmt in der Folge weiter ab, ebenso die potentielle Energie. Das hat einen negativen Druck zur Folge, der wiederum eine Volumenverkleinerung des Systems bewirkt. Bei  $t = 100 \text{ ps}$  haben Temperatur und Druck wieder die ursprünglichen Werte angenommen, während die potentielle Energie leicht, das Volumen hingegen deutlich erhöht ist (Abb. 3.2). Der soeben beschriebene Vorgang wird im Folgenden als Depositionszyklus bezeichnet und entspricht im Experiment dem Einschuss eines Ions.

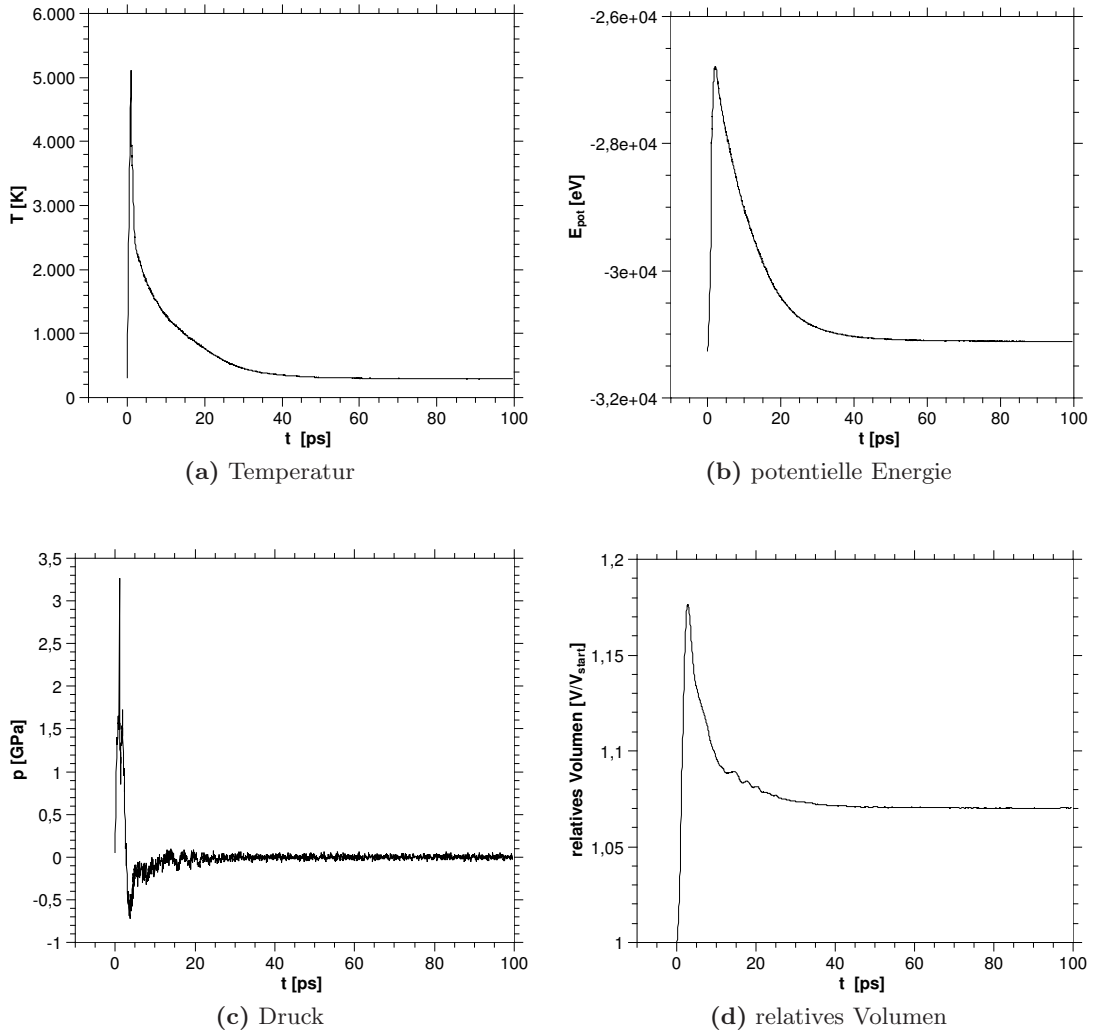
Die Abbildungen 3.3 bis 3.6 liefern weitere Informationen über den ersten Depositionszyklus. In Abb. 3.3 ist die radiale Verteilung der Temperatur in der MD-Zelle im Bezug auf den Ort der Energiedeposition für verschiedene Zeiten  $t$  dargestellt. Abb. 3.4 zeigt eine Serie von Momentaufnahmen der Zelle in Einschussrichtung. Die Zahl der nächsten Nachbarn ist dabei farblich repräsentiert, wobei grün vier Bindungen, gelb weniger als vier Bindungen und rot mehr als vier Bindungen anzeigt. Die Koordinationsstatistik ist in Abb. 3.5 in Abhängigkeit sowohl von der Zeit als auch vom Radius dargestellt. Auskunft über die radiale Verteilung der Massendichte zu verschiedenen Zeitpunkten gibt Abb. 3.6.

Bei  $t = 1 \text{ ps}$ , also am Ende der Energiedeposition, ist die Durchschnittstemperatur der Atome im Depositionsvolumen  $V_{\text{edep}}$  auf etwa  $25000 \text{ K}$  angestiegen (Abb. 3.3). Außerhalb dieses Volumens fällt die Temperatur abrupt auf Raumtemperatur ab. Die Zahl der unterkoordinierten Atome ist nun in  $V_{\text{edep}}$  stark erhöht, gleichzeitig liegt auch die Zahl der überkoordinierten Atome etwas höher als zu Beginn (Abb. 3.5a). Das ist bis hierhin vor allem darauf zurückzuführen, dass sich die Atome in diesem Gebiet völlig unkorreliert bewegen, da sie während der Deposition bei jedem Zeitschritt eine neue Richtung erhalten. Letzteres bewirkt zudem, dass nur sehr wenige Atome das Gebiet  $V_{\text{edep}}$  während der De-



**Abbildung 3.1:** Zeitliche Entwicklung einiger physikalischer Größen in der MD-Zelle zu Beginn der Simulation. Von  $t_0 = 0$  ps bis  $t_1 = 1$  ps wird eine Energie von  $255 \text{ eV/\text{Å}}$  im System deponiert.



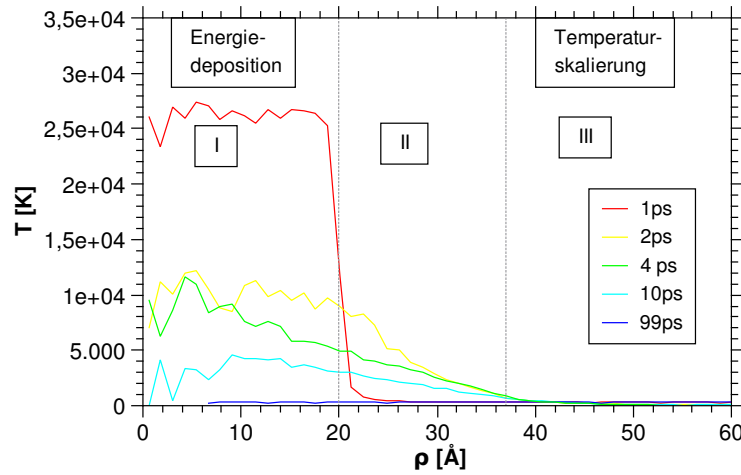


**Abbildung 3.2:** Zeitliche Entwicklung der in Abn. 3.1a - 3.1d dargestellten Größen über den Zeitraum eines Energiedepositionszyklus’.

position verlassen. Dies äußert sich im besagten steilen Temperaturabfall um  $V_{\text{edep}}$  herum und in der Tatsache, dass sich die Dichteverteilung während der Deposition nicht merklich ändert (Abn. 3.4a und 3.6).

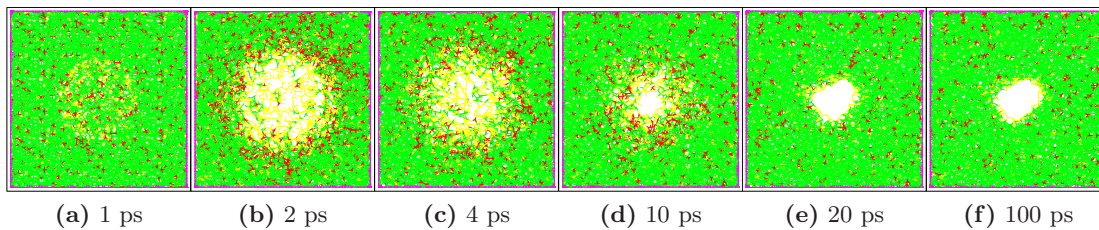
Nach dem Ende der Deposition wird schlagartig kinetische in potentielle Energie umgewandelt (Abb. 3.1 (a) und (b)). Dies geschieht, weil die Richtung der schnellen Atome in  $V_{\text{edep}}$  nun lediglich durch interatomare Stöße geändert wird und nicht mehr, wie zuvor, bei jedem Zeitschritt durch die Energiedeposition. Es kommt daher plötzlich zu sehr vielen solcher Stöße, sowohl innerhalb von  $V_{\text{edep}}$  als auch mit den “kalten” Atomen an der Grenzfläche. Dies bewirkt einen Ausgleich zwischen potentieller und kinetischer Energie, ähnlich dem Vorgang bei der anfänglichen Relaxation einer kristallinen Zelle (siehe Abschnitt 2.3), der sich bis etwa  $t = 2$  ps fortsetzt, wobei er zunehmend schwächer wird.



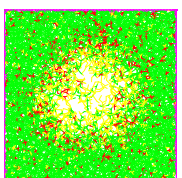


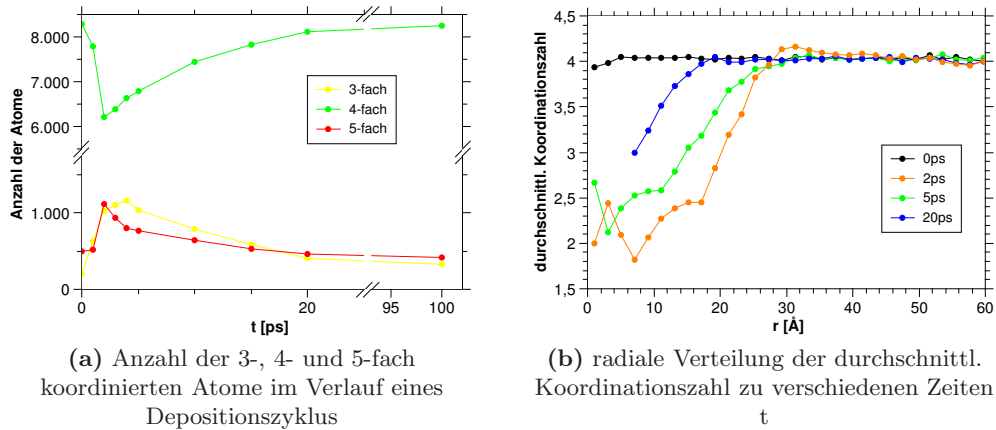
**Abbildung 3.3:** Radiale Temperaturverteilung in der MD-Zelle zu verschiedenen Zeiten  $t$ . Bei allen Darstellungen in Abhängigkeit vom Radius  $\rho$  ist zu beachten, dass bei kleinen  $\rho$  nur wenige Atome in die Statistik eingehen, weshalb es hier zu größeren statistischen Schwankungen kommt.

Die Struktur der Zelle ändert sich ab  $t = 1$  ps dramatisch (Abb. 3.4): Es ist eine rasche Expansion des atomaren Gases in  $V_{\text{edep}}$  zu beobachten. Die schnellen Atome verlassen  $V_{\text{edep}}$  und vermischen sich mit den umliegenden Atomen, wobei sie an diese einen Teil ihrer kinetischen Energie abgeben. Der Einfluss dieses Prozesses auf die lokale Temperatur ist in Abb. 3.3 zu sehen; die Wärme, die während der Deposition fast vollständig auf  $V_{\text{edep}}$  (entspricht Bereich I in der Abbildung) konzentriert blieb, breitet sich nun radial aus und bei  $t = 2$  ps liegt die Temperatur für  $\rho \lesssim 30$  Å oberhalb des (für das verwendete Potential gültigen) Schmelzpunktes von  $T \approx 2000$  K – das Material befindet sich dort also in der flüssigen bzw. gasförmigen Phase. Aufschluss über die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wärme gibt Abb. 3.1e: Hier ist zu sehen, dass die Gesamtenergie zwischen  $t = 1$  ps und  $t = 1,3$  ps ungefähr konstant bleibt. Dies ist also die Zeit, die der Thermal Spike braucht,



**Abbildung 3.4:** a-Ge-Zelle (9000 Atome) nach Deposition von  $255 \text{ eV}/\text{Å}$ ; Draufsicht in Einschussrichtung. Die Zahl der Bindungspartner ist farbig kodiert; gelb:  $\leq 3$ -fach koordiniert, grün: 4-fach koordiniert, rot:  $\geq 5$ -fach koordiniert.





**Abbildung 3.5:** Koordination der Atome als Funktion der Zeit (links) sowie des radialen Abstands vom Zentrum der Deposition (rechts). a-Ge,  $\epsilon = 255$  eV/Å.

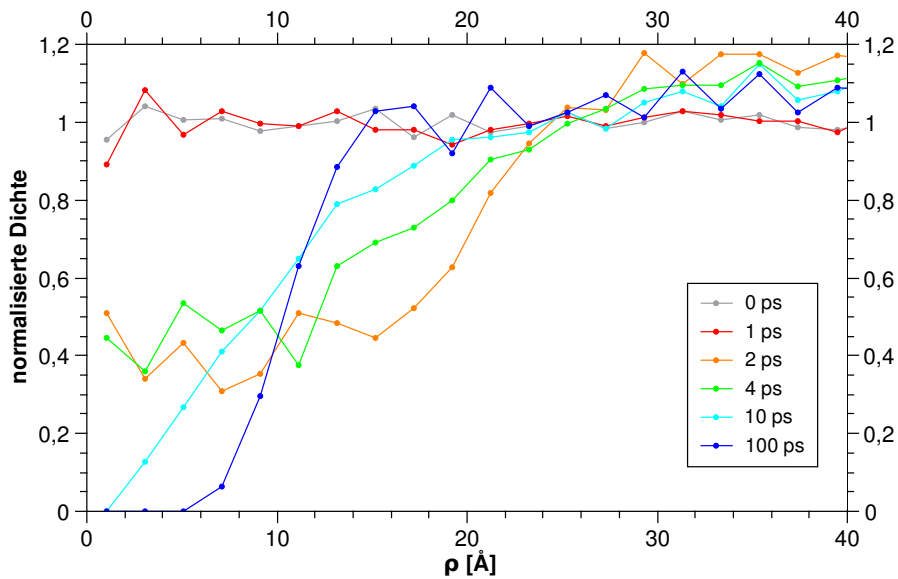
um den Bereich III zu erreichen, in dem die Temperatur auf den Umgebungswert skaliert wird und somit Wärme abgeführt wird.

Im Zuge der Explosion steigt zudem die Zahl der nicht vierfach koordinierten Atome stark an (Abb. 3.5a). Bei den unterkoordinierten Atomen handelt es sich vor allem um solche, die aufgrund geringerer Geschwindigkeit zunächst innerhalb von  $V_{\text{edep}}$  verbleiben, während überkoordinierte vor allem in der verdichteten Zone um  $V_{\text{edep}}$  herum zu finden sind.

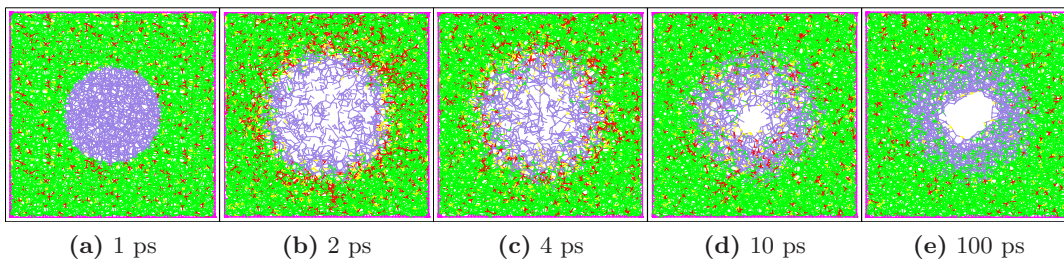
Ein Teil der zuvor verdampften Atome “fließt” ab  $t \approx 3$  ps wieder in Richtung Zellmitte (Abbn. 3.4c und 3.4d). Die Temperaturskalierung bewirkt eine Abkühlung der Zelle und das Material beginnt radial von außen nach innen zu erstarren. Nach 100 ps ist die Durchschnittstemperatur in der Zelle auf Raumtemperatur abgesunken; die entstandene Struktur ist in Abb. 3.4f zu sehen. Es bleibt deutlich sichtbar ein Hohlraum mit einem Durchmesser von etwa  $25$  Å zurück, dessen Oberfläche aus meistens unterkoordinierten Atomen besteht (Abb. 3.5b). Abgesehen davon ist die atomare Struktur im Volumen des Materials aber physikalisch mit derjenigen vor der Energiedeposition identisch, wie Berechnungen der radialen Verteilungsfunktion und der Bindungswinkelverteilung zeigen.

Hält der geneigte Leser ein gedrucktes Exemplar dieser Arbeit in den Händen und ist ein Freund bewegter Bilder, so kann er sich einen Eindruck der ersten 12 ps des Depositionszyklus verschaffen, indem er die Seiten dieser Arbeit von vorne bis hinten durchblättert und dabei mit den Augen die rechte untere Ecke fixiert (“Daumenkino”).

Eine quantitative Auswertung der Massenverteilung in der Zelle zu verschiedenen Zeitpunkten ist in Abb. 3.6 zu finden. Diese bestätigt, dass sich die Verteilung der Dichte während des Depositionsvorgangs nicht merklich ändert. Danach kommt es bis  $t = 2$  ps zu einem Materiefluss von der Mitte an den Rand der Zelle. Bis  $t = 4$  ps bewegt sich ein Teil dieser Materie wieder zurück in Richtung Zellmitte. Für  $t > 4$  ps ordnen sich die Atome mit zu-



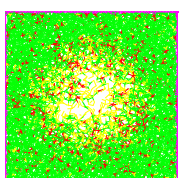
**Abbildung 3.6:** Radiale Dichteverteilung in der MD-Zelle zu verschiedenen Zeiten  $t$  (a-Ge, 9000 Atome,  $255 \text{ eV}/\text{\AA}$ )



**Abbildung 3.7:** a-Ge-Zelle nach Deposition von  $255 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Atome, die sich während der Energie-deposition in  $V_{\text{edep}}$  befanden, sind violett eingefärbt.

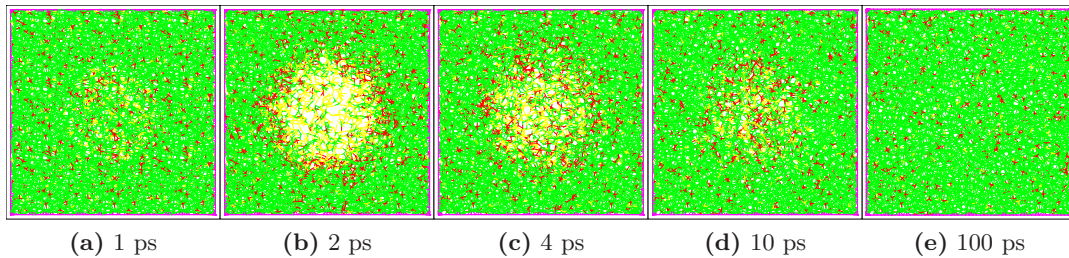
nehmender Abkühlung an der Oberfläche des Hohlraums in amorpher Struktur an, so dass der Rand des Hohlraums schärfer und der Dichteübergang somit steiler wird. Im äußeren Bereich der Zelle ändert sich die Dichteverteilung für  $t > 10 \text{ ps}$  nicht mehr.

Um weiteren Aufschluss über die Bewegung der verdampften Atome zu erhalten, ist in Abb. 3.7 die Entwicklung der Zelle dargestellt, wobei die Atome, die sich zu Beginn in  $V_{\text{edep}}$  befanden, violett eingefärbt sind. Bei  $t = 2 \text{ ps}$  sind diese Atome noch räumlich relativ scharf von den übrigen getrennt. Bei  $t = 10 \text{ ps}$  dagegen befinden sich einige Atome in  $V_{\text{edep}}$ , die anfangs außerhalb waren. In der erkalteten Struktur bei  $t = 100 \text{ ps}$  ist radial ein gradueller Übergang zwischen energiebeaufschlagten und übrigen Atomen zu erkennen.

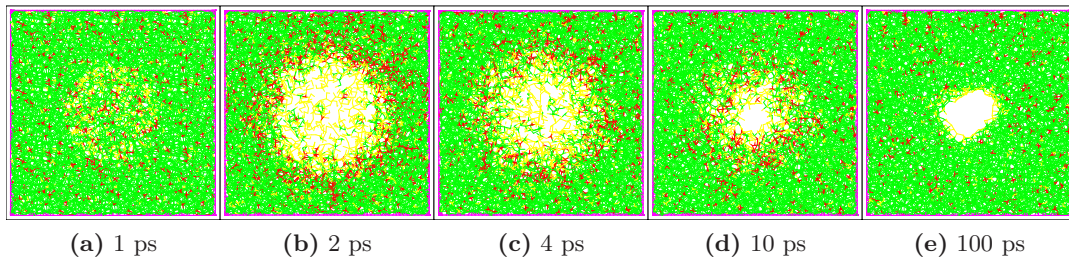


Alles bisher Gesagte bezog sich auf eine Energiedeposition von  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$ . Variiert man nun  $\epsilon$ , so beobachtet man einen qualitativ ähnlichen Ablauf des Depositionszyklus (Abbn. 3.8 - 3.10). Allerdings variiert die radiale Ausdehnung der beschriebenen Verdampfung in der Zelle: Bei  $\epsilon = 170 \text{ eV/\AA}$  ist das Gebiet mit stark verringerter Atomdichte deutlich kleiner und im Zuge der Abkühlung gleicht sich der Dichteunterschied zwischen Zentrum und Peripherie wieder vollständig aus – es bleibt kein Hohlraum in der Zelle zurück. Bei  $\epsilon = 340 \text{ eV/\AA}$  hingegen ist der entstehende Hohlraum im Durchmesser um etwa die Hälfte größer als bei  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$ . Da die Explosion hier bis fast an den Rand der MD-Zelle heranreicht, ist  $\epsilon = 340 \text{ eV/\AA}$  die maximale Energiedeposition, die mit dieser Zellgröße (9000 Atome) zu simulieren ist.

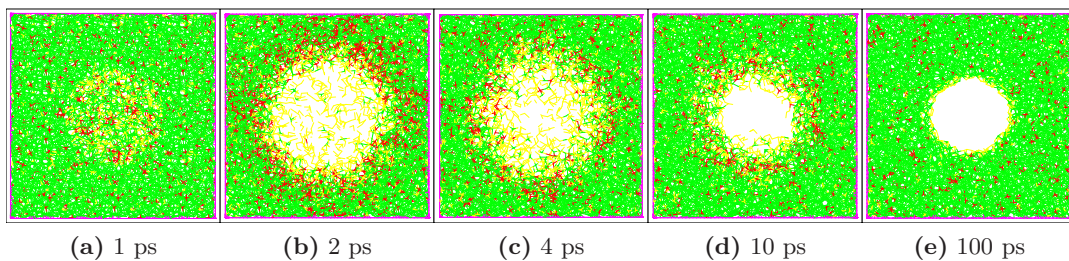
Offenbar bildet sich ein Hohlraum erst ab einem bestimmten Schwellwert von  $\epsilon$ , der bei etwa  $210 \text{ eV/\AA}$  liegt, wie weitere, hier nicht dargestellte Rechnungen zeigen. Die Energie



**Abbildung 3.8:** a-Ge-Zelle (9000 Atome) nach Deposition von  $\epsilon = 170 \text{ eV/\AA}$ . Die Zahl der Bindungspartner ist farbig kodiert; gelb:  $\leq 3$ -fach koordiniert, grün: 4-fach koordiniert, rot:  $\geq 5$ -fach koordiniert.



**Abbildung 3.9:** Wie Abb. 3.8, jedoch mit  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$



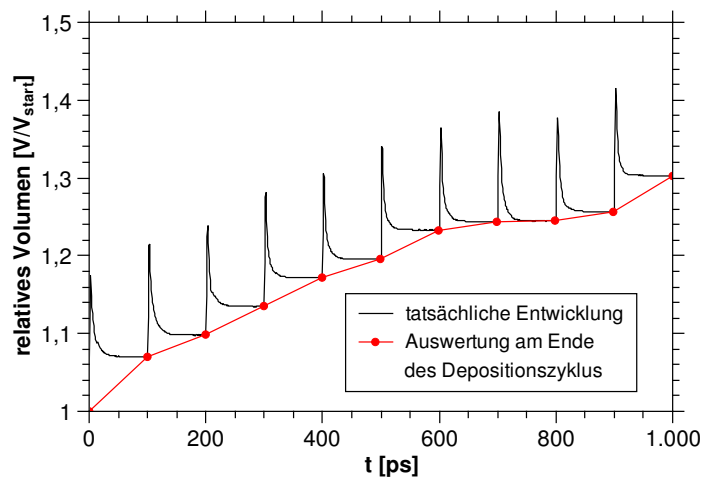
**Abbildung 3.10:** Wie Abb. 3.8, jedoch mit  $\epsilon = 340 \text{ eV/\AA}$

hat also auf die Strukturveränderung und die resultierende Volumenvergrößerung der Zelle einen starken qualitativen Einfluss.

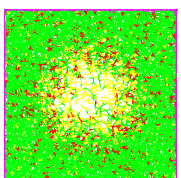
### 3.1.2 Entwicklung des Systems über mehrere Depositionszyklen

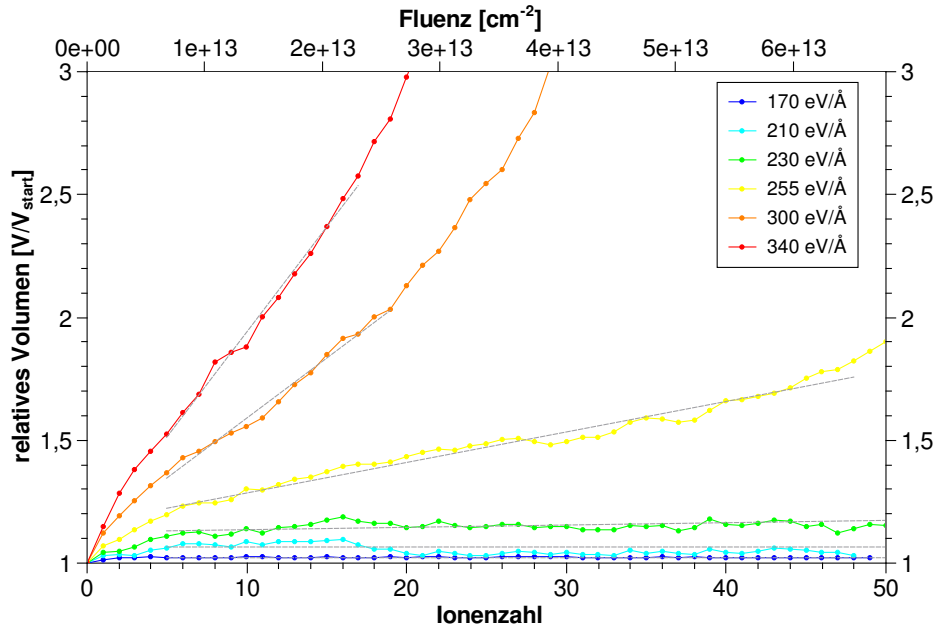
Die Energiedeposition durch ein einzelnes Ion in einer MD-Zelle mit einer Oberfläche in xy-Richtung von  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA}$  (d.h. ein Depositionszyklus) entspricht einer Fluenz von  $1,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ; experimentell erreichte Fluenzen liegen bei etwa  $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Um die Größenordnung der Experimente zu erreichen, wurden molekulardynamisch etwa 50-100 Depositionen in Folge an stochastisch bestimmten Orten innerhalb der MD-Zelle simuliert. Für die folgenden Betrachtungen wird die relative Volumenänderung stets unmittelbar vor Beginn der jeweils folgenden Energiedeposition ausgewertet, wo der Druck wieder auf 0 und die Temperatur auf 293 K abgefallen ist (Abb. 3.11).

Abb. 3.12 zeigt das relative Volumen der Zelle in Abhängigkeit von Ionenzahl und Fluenz über einen Zeitraum von 50 Depositionszyklen für verschiedene pro Ion und Tiefe deponierte Energien. Zu Beginn ist bei allen Kurven bei einer Fluenz bis etwa  $0,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  ein Anstieg zu sehen, der dann etwas abflacht und in einen linearen Bereich übergeht. Für  $\epsilon \leq 230 \text{ eV/\AA}$  ist der Anstieg in diesem Bereich über die gesamte Simulation gesehen 0, wenn man den oben genannten anfänglichen Anstieg nicht berücksichtigt. Bei  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$  bleibt der Anstieg konstant und ungleich 0, und bei  $\epsilon \geq 300 \text{ eV/\AA}$  wird er



**Abbildung 3.11:** Relatives Volumen in Abhängigkeit von der Zeit für  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$ . Die schwarze Kurve zeigt die reale Entwicklung des Volumens, während die rote Kurve nur aus denjenigen Punkten besteht, an denen die Zelle wieder einen stationären Zustand erreicht hat; letztere werden im Folgenden betrachtet.





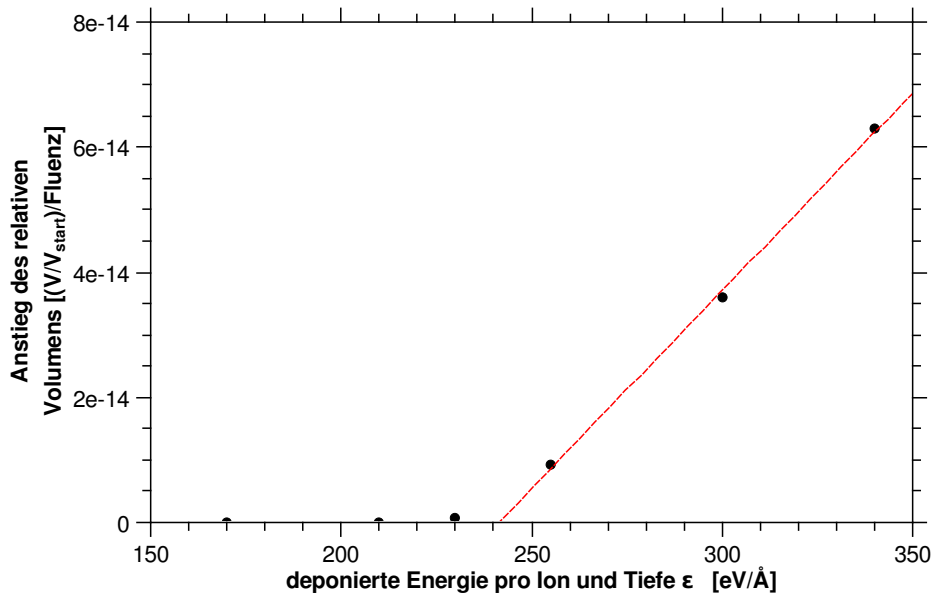
**Abbildung 3.12:** Relatives Volumen von a-Ge (9000 Atome,  $T = 293$  K) als Funktion von Ionenanzahl und Fluenz bei verschiedenen deponierten Energien pro Tiefe. Jeder Punkt auf den Kurven entspricht einer Energiedeposition in die Zelle.

für  $V/V_{\text{start}} \gtrsim 2,5$  leicht superlinear, wobei sich dieser Effekt mit weiter zunehmendem relativem Volumen verstärkt. Mikroskopisch gesehen liegt das daran, dass die Materie in der Zelle bei zu großem relativem Volumen nur noch an wenigen Punkten zusammenhängt. Die Zelle ist für die Simulation der in diesem Fall auftretenden Strukturen also offenbar zu klein und die Ergebnisse in diesem Bereich physikalisch fragwürdig. Daher wird die Auswertung im Folgenden auf den linearen Bereich beschränkt.

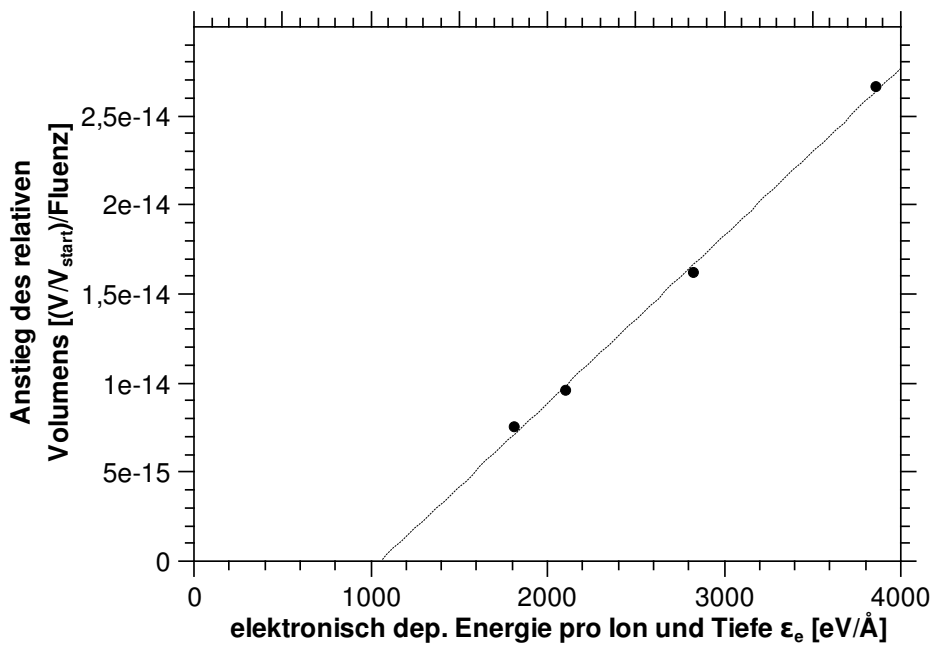
Es ist also infolge der simulierten Deposition eine extreme Volumenvergrößerung der Zelle zu verzeichnen, die sowohl vom prinzipiellen Verlauf her (ausgedehnter linearer Bereich nach anfänglichem stärkeren Anstieg) als auch quantitativ gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt (vgl. Abb. 1.5).

Für die Anstiege der Kurven im linearen Bereich (Abb. 3.12) wurde eine lineare Regression durchgeführt (gestrichelte Linien); die erhaltenen Anstiege sind in Abb. 3.13 über der Depositionsenergie  $\epsilon$  aufgetragen. Die Abhängigkeit dieser Anstiege von der deponierten Energie zeigt in guter Näherung ebenfalls ein lineares Verhalten, allerdings erst oberhalb eines bestimmten Energieschwellwerts  $\epsilon_{th}$ . In diesem Bereich wurde nun ebenfalls ein linearer Fit durchgeführt, um den Schwellwert  $\epsilon_{th}$  für die Aufwölbung zu erhalten, der sich graphisch aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Abszisse ergibt. Er liegt bei  $\epsilon_{th} \approx 240$  eV/Å.

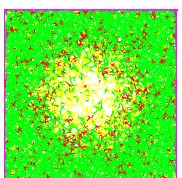
Ein Vergleich mit Anstiegen, die aus den experimentellen Daten berechnet wurden (hier



**Abbildung 3.13:** Anstieg des relativen Volumens von a-Ge als Funktion der deponierten Energie pro Tiefe und Ion. Die Werte wurden aus linearen Regressionen gewonnen, die in Abb. 3.12 angedeutet sind.



**Abbildung 3.14:** Experimentelle Vergleichsergebnisse von T. Steinbach, IFK Jena, zu Abb. 3.13. Identisch mit Abb. 1.6.



in Abb. 3.14 noch einmal dargestellt), zeigt qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung. In beiden Fällen gibt es eine lineare Abhängigkeit des Anstiegs von der Energie. Die Vermutung, dass es sich bei dem Schnittpunkt der Ausgleichsgerade mit der Abszisse in Abb. 3.14 um einen Schwellwert handelt, wird durch die Simulation bestätigt (Abb. 3.13), da hier für  $\epsilon = 170 - 230 \text{ eV/\AA}$  die Anstiege gleich oder nahe null sind (entsprechende Messpunkte im Experiment fehlen). Ein Vergleich der Absolutwerte der Anstiege im linearen Bereich von Abbn. 3.14 und 3.13 zeigt, dass die simulierten Anstiege um etwa eine Größenordnung über den experimentellen Werten liegen. Sie hängen allerdings stark von der Wahl der Simulationsparameter, besonders von  $\rho_{\text{edep}}$  und von der Zellgröße ab, wie in den Abschnitten 3.3 und 3.4 gezeigt wird.

Bei der Betrachtung des Energieschwellwerts  $\epsilon_{\text{th}}$  muss man berücksichtigen, dass die experimentelle Energieskala die (mit der SRIM-Software berechnete) *gesamte* elektronisch deponierte Energie  $\epsilon_e$  enthält, während in der Simulation prinzipbedingt nur derjenige Anteil  $\epsilon = g\epsilon_e$  dieser Energie betrachtet wird, der vom elektronischen ins atomare System eingekoppelt wird (siehe Abschnitt 1.1.1.2). Aus einem Vergleich des experimentellen und des simulierten Schwellwerts ergibt sich für den Faktor  $g$  ein Wert von etwa 0,23. Szenes *et al.* erhielten für c-Ge einen Wert von 0,097 durch Auswertung des experimentellen Radius' von Ionenspuren [46]. Da für amorphes Material aufgrund der geringeren Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektronischen Anregungen ein höherer Wert zu erwarten war, scheint der erhaltene Wert von 0,23 unter Berücksichtigung aller Unsicherheiten durchaus realistisch.

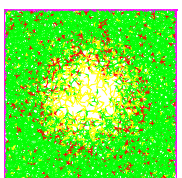
Mikroskopisch ist die Volumenvergrößerung mit der Bildung und Evolution von Hohlräumen in der Zelle verbunden. Hohlräume können entstehen und sich im Zuge weiterer Depositionen vergrößern. Sie können allerdings auch schrumpfen oder zugunsten anderer Hohlräume verschwinden. Das ist Abbn. 3.15 bis 3.20 am Beispiel von  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$  demonstriert. In Abb. 3.15 sind Einzelaufnahmen der Zelle für eine Serie von Energiedepositionen in der Draufsicht in Einschussrichtung gezeigt. Die Aufnahmen sind unmittelbar vor der jeweils folgenden Deposition entstanden. Zur Veranschaulichung der starken Ausdehnung der Zelle in z-Richtung zeigt Abb. 3.16 für einige ausgewählte Zeiten auch Aufnahmen aus schrägem Blickwinkel. Die Entwicklung während des zweiten, vierten, sechsten und neunten Depositionszyklus ist detailliert in Abbn. 3.17 bis 3.20, wiederum in Draufsicht, dargestellt.

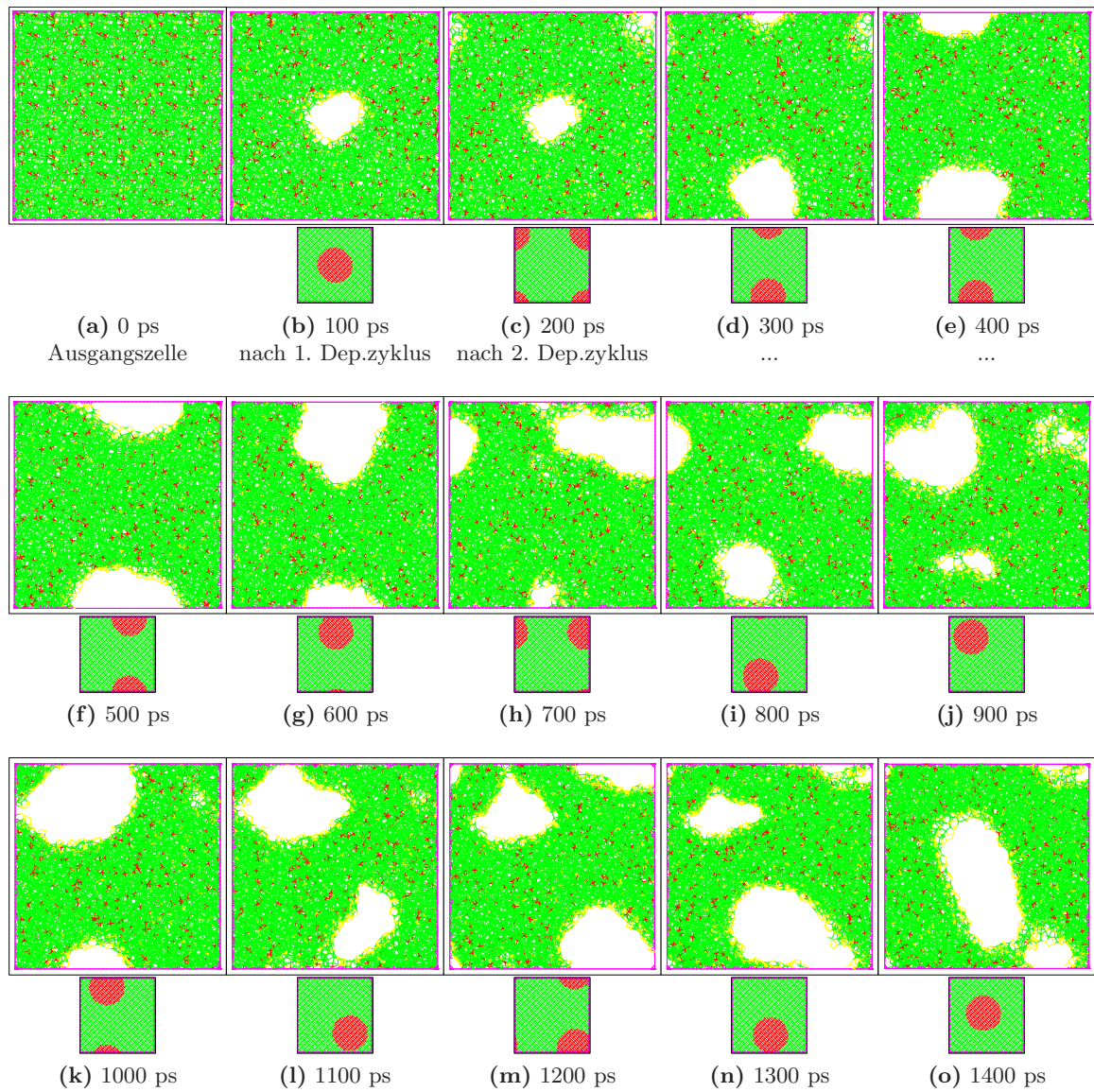
Für die Bildung und Evolution der Hohlräume ist die Lage der Einschlagstellen relativ zu den bereits vorhandenen Hohlräumen von großer Bedeutung, wie an den folgenden Beispielen zu sehen ist. Bei  $t = 100 \text{ ps}$  hat die neue Einschlagstelle den größtmöglichen Abstand vom bereits vorhandenen Loch (Abbn. 3.15c, 3.17). Es bildet sich ein neuer Hohlraum, ohne den vorhandenen merklich zu beeinflussen. Die Volumenvergrößerung der Zelle ist jedoch mit 2,6 % weitaus geringer als beim ersten Einschuss (7,0 %). Bei  $t = 300 \text{ ps}$  findet der



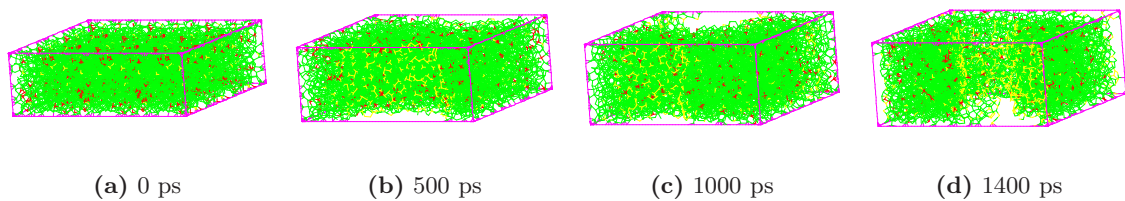
Einschlag hingegen auf dem Rand eines bestehenden Lochs statt (Abbn. 3.15e, 3.18). Hier ist der Volumenzuwachs mit 3,3 % stärker, obwohl bei dem Vorgang ein kleines vormals vorhandenes Loch verschwindet. Auch bei  $t = 500$  ps liegt das Depositionsgebiet auf dem Rand eines bereits vorhandenen Hohlraums (Abbn. 3.15g, 3.19), die Deposition liegt hier allerdings schon im linearen Bereich von Abb. 3.12 und die Volumenzunahme ist niedriger als in Abb. 3.18. Bei  $t = 800$  ps wird in den Bereich zwischen zwei vorhandenen Löchern eingeschossen (Abbn. 3.15j, 3.20). Die expandierende Materie in  $V_{\text{edep}}$  drückt nun die vorhandenen beiden Hohlräume zusammen und hinterlässt selber ein neues Loch, wobei die eintretende Volumenvergrößerung der Zelle deutlich geringer ist als im zuvor erwähnten Fall (Abb. 3.19). Eine Erklärung dafür könnte sein, dass sich im ersten Fall weniger Atome im Depositionsgebiet befinden und jedes einzelne daher mehr Energie und damit eine größere Reichweite bei der Explosion erhält. Umgekehrt könnte die gleichmäßige Erhitzung einer größeren Zahl von Atomen Ausheilungseffekte begünstigen. Zusammengenommen führt das zu der Hypothese, dass die beobachteten Strukturveränderungen durch eine stärkere Lokalisierung der deponierten Energie innerhalb der Zelle begünstigt werden. Auch unterhalb von  $\epsilon_{th}$  sind bei  $\epsilon = 210 / 230$  eV/Å Hohlräume zu beobachten (nicht gezeigt), die jedoch nach ihrer Entstehung nicht weiter expandieren und daher keine kontinuierliche Volumenvergrößerung bewirken.

Es ist festzuhalten, dass sich die Anzahl der Hohlräume in einer Zelle im Verlauf der Deposition kaum erhöht, sondern, dass die zusätzliche Volumenzunahme hauptsächlich durch eine Vergrößerung der vorhandenen Hohlräume verursacht wird. Dies entspricht der Tatsache, dass experimentell Hohlräume in der Größenordnung von bis zu mehreren 100 nm nachgewiesen wurden, was natürlich mit der in der Simulation verwendeten Zellgröße prinzipiell nicht beobachtet werden kann.

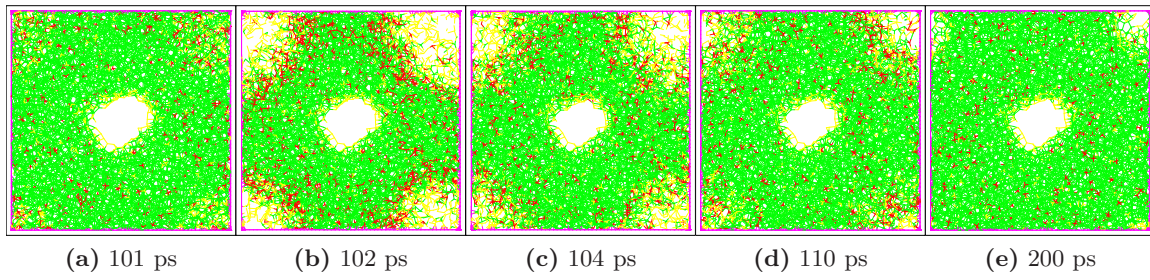




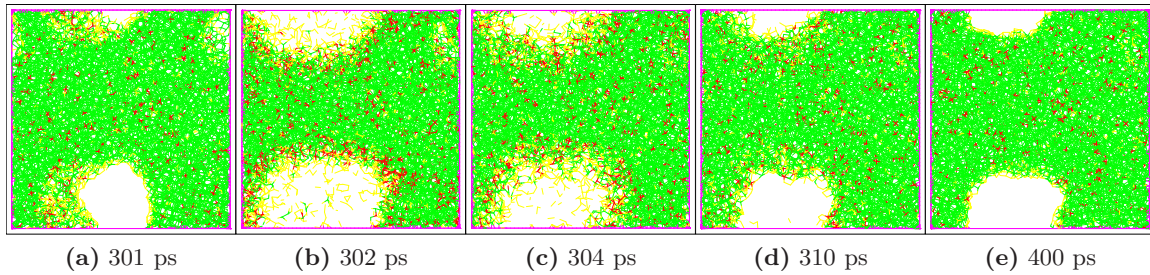
**Abbildung 3.15:** Entwicklung der Hohlräume in einer  $\alpha$ -Ge-Zelle im Laufe von 14 Depositionszyklen. Momentaufnahmen der Zelle in Einschussrichtung. 9000 Atome,  $255 \text{ eV}/\text{\AA}$ . In den kleineren unteren Bildern ist die Stirnfläche des Depositionszylinders der jeweils vorangegangenen Energie-deposition rot markiert.



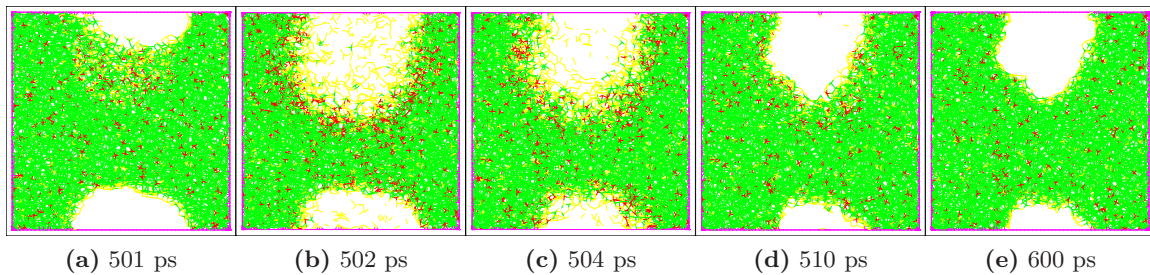
**Abbildung 3.16:** wie Abb. 3.15, jedoch in Querschnittsansicht



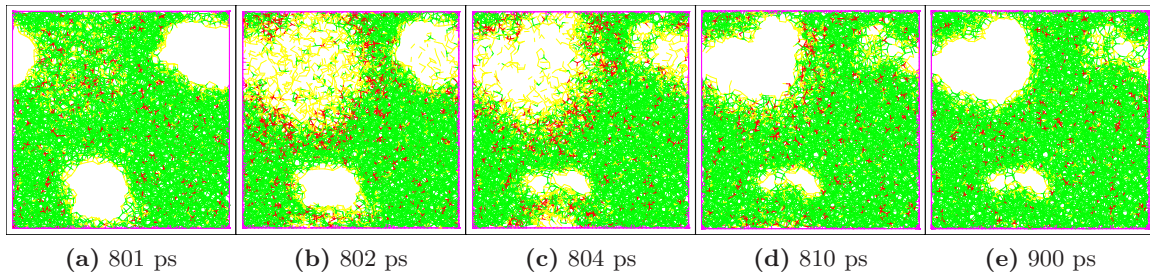
**Abbildung 3.17:** Entwicklung des Systems zwischen  $t = 100$  ps und  $t = 200$  ps (nach Einschuss des 2. Ions). 9000 Atome,  $255 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Volumenzunahme  $\approx 2,6 \%$ .



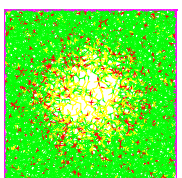
**Abbildung 3.18:** Entwicklung des Systems zwischen  $t = 300$  ps und  $t = 400$  ps (nach Einschuss des 4. Ions). 9000 Atome,  $255 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Volumenzunahme  $\approx 3,3 \%$ .



**Abbildung 3.19:** Entwicklung des Systems zwischen  $t = 500$  ps und  $t = 600$  ps (nach Einschuss des 6. Ions). 9000 Atome,  $255 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Volumenzunahme  $\approx 1,0 \%$ .



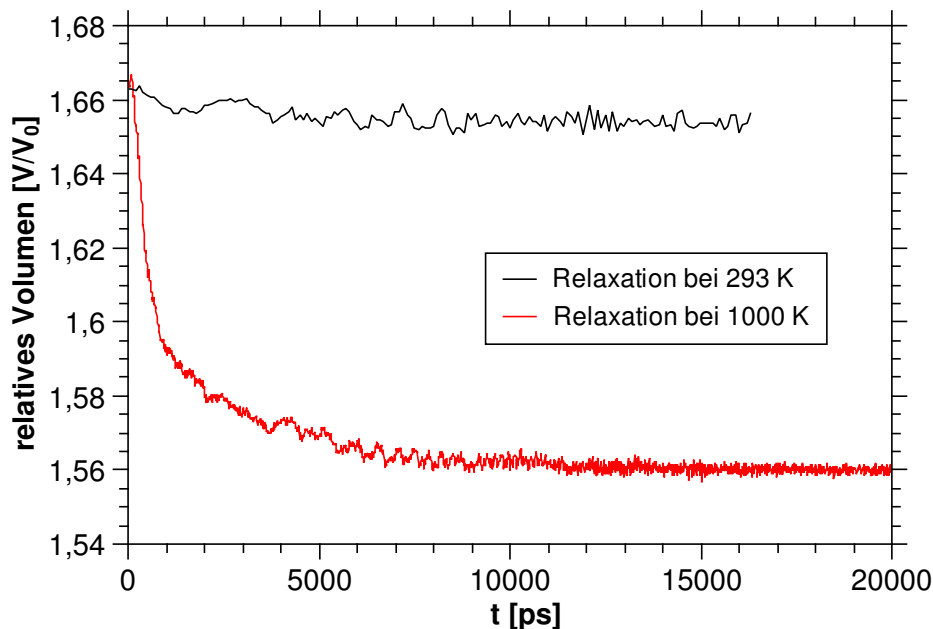
**Abbildung 3.20:** Entwicklung des Systems zwischen  $t = 800$  ps und  $t = 900$  ps (nach Einschuss des 9. Ions). 9000 Atome,  $255 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Volumenzunahme  $\approx 0,3 \%$ .



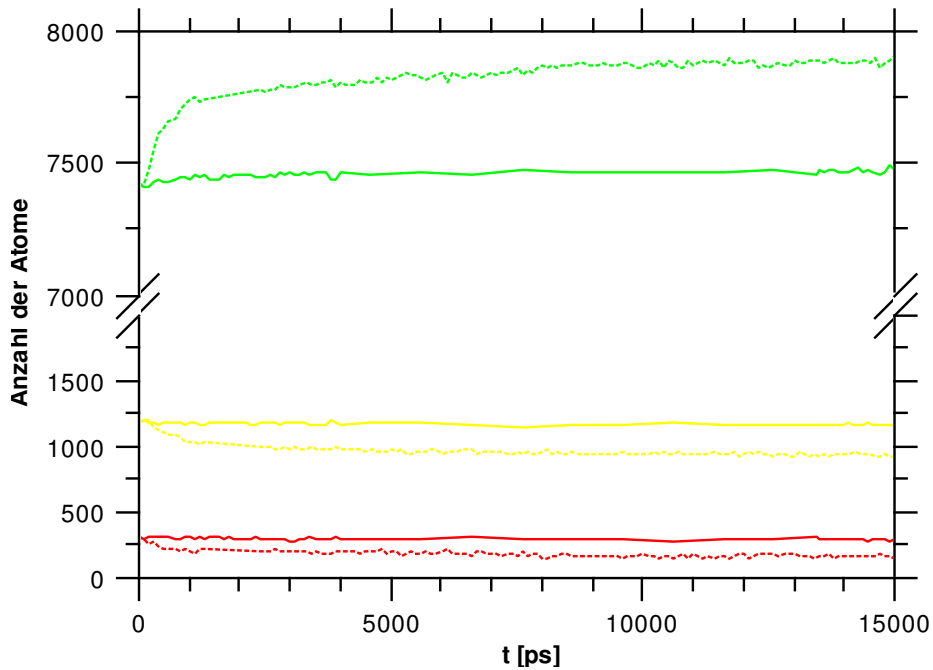
### 3.1.3 Betrachtungen zur Stabilität der Strukturen

Um die Beständigkeit der durch Energiedeposition erzeugten porösen Struktur zu untersuchen, wurde eine Zelle nach 14 Depositionszyklen mit  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$  (entspricht Abbn. 3.15o und 3.16d) für 16000 ps ohne weitere Energiedeposition bei Raumtemperatur relaxiert. Da dies zwar für MD eine lange Zeit ist, im Vergleich zu experimentellen Zeitskalen aber immer noch äußerst kurz, wurde die Relaxation zusätzlich bei  $T = 1000 \text{ K}$  durchgeführt, da eventuelle Ausheilungsprozesse bei höherer Temperatur erfahrungsgemäß schneller vonstatten gehen. Die Temperatur entspricht ungefähr dem experimentellen Schmelzpunkt von a-Ge, allerdings ist der Schmelzpunkt in der Simulation potentialbedingt wesentlich höher, so dass hier ein Aufschmelzen des Materials ausgeschlossen ist (siehe Abschnitt 2.3). Bei  $T = 1000 \text{ K}$  wurde ein Zeitraum von 20000 ps simuliert.

Im Falle der Rechnung bei Raumtemperatur geht das Volumen der Zelle bis  $t \approx 4000 \text{ ps}$  leicht zurück (-0,7 %) und verharrt dann auf diesem Wert (Abb. 3.21). Bei der potentiellen Energie ist eine ähnliche Entwicklung zu beobachten (nicht gezeigt). Die Zahl der 4-fach koordinierten Atome steigt marginal auf Kosten der 3- und 5-fach koordinierten an (Abb. 3.22). Optisch sind in der Zelle so gut wie keine Veränderungen feststellbar (Abb. 3.23). Die Relaxation bei  $T = 1000 \text{ K}$  hingegen hat auf alle genannten Parameter deutliche Auswirkungen. Potentielle Energie und Volumen sinken zunächst steil ab und nähern sich dann ebenfalls asymptotisch einem Grenzwert, der im Falle des Volumens etwa

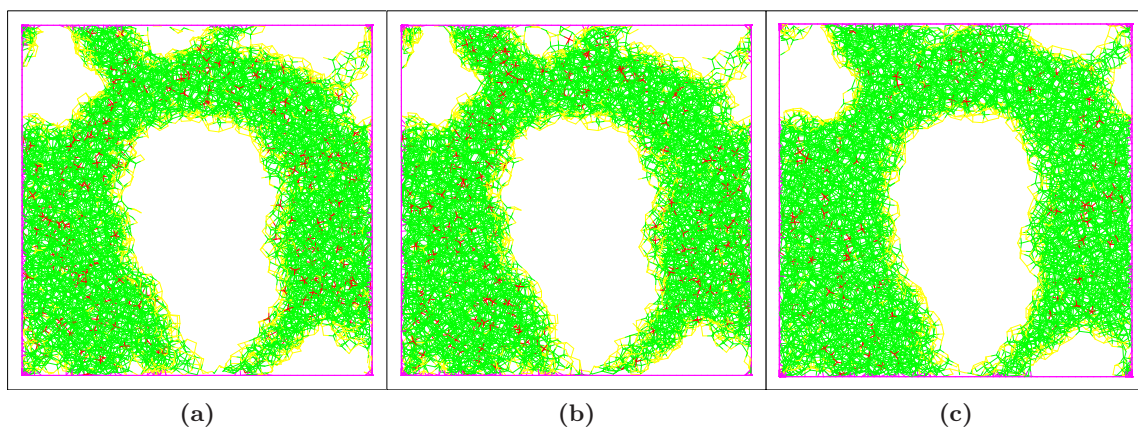


**Abbildung 3.21:** Entwicklung des relativen Volumens für (a) Relaxation bei Raumtemperatur (schwarz) und (b) Relaxation bei 1000K (rot)

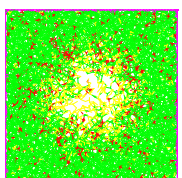


**Abbildung 3.22:** Anzahl der 3-, 4- und 5-fach koordinierten Atome im zeitlichen Verlauf für (a) Relaxation bei Raumtemperatur (voll) und (b) Relaxation bei 1000 K (gestrichelt)

6,3 % unter dem Wert der Ausgangszelle liegt. Der Anteil der 4-fach koordinierten Atome steigt merklich von 82,5 % auf 86,0 % an. Abb. 3.23 zeigt, dass das vor allem auf die Oberfläche der Hohlräume zurückgeht, an der sich etliche schroffe Strukturen geglättet haben. Ein kleiner Hohlraum an der oberen Kante der Zelle ist nach der Simulation bei hoher Temperatur fast zugewachsen, was ebenfalls die Oberfläche und die Zahl der Koordina-



**Abbildung 3.23:** Relaxation einer porösen a-Ge-Zelle (9000 Atome); (a) Ausgangszelle (nach Einschuss von 14 Ionen); (b) nach Relaxation bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 15000 ps; (c) nach Relaxation bei 1000 K über einen Zeitraum von 20000 ps.



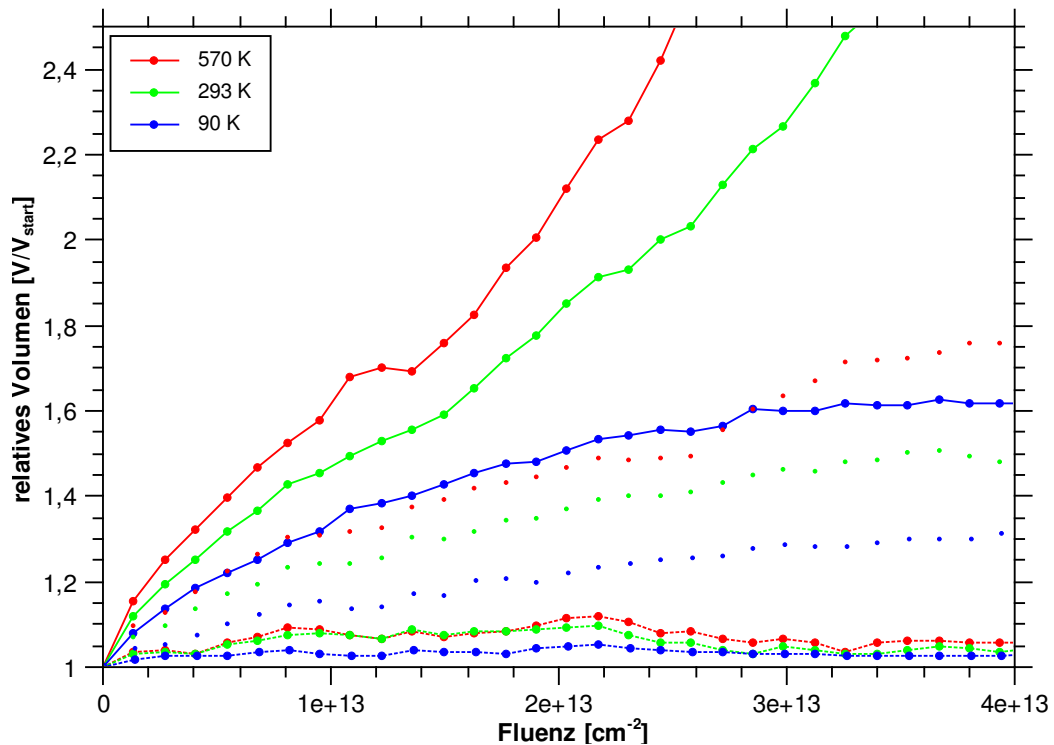
tionsdefekte reduziert hat.

Bei beiden Temperaturen gehen die Veränderungen nach einiger Zeit in eine Sättigung, wobei die poröse Struktur erhalten bleibt. Wenn auch langfristige Effekte wie Diffusion in diesem Rahmen nicht untersucht werden konnten, so ist also doch zunächst davon auszugehen, dass die Hohlräume zeitlich stabil sind.

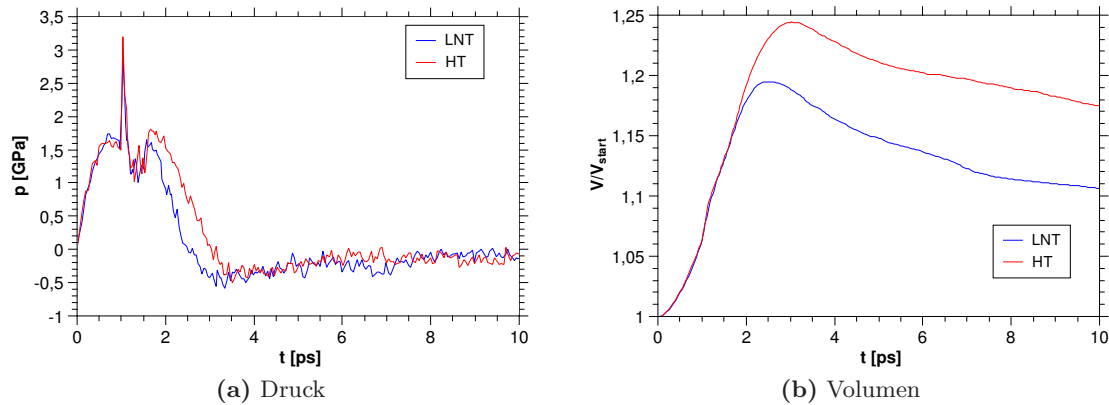
### 3.2 Temperaturabhängigkeit

**Bedingungen:** a-Ge; 9000 Atome;  $\rho_{\text{edep}} = 20\text{\AA}$ ; Gleichverteilung der Energie in  $V_{\text{edep}}$ ;  $\rho_{\text{scal}} = 37,2\text{\AA}$ ;  $T = 90 / 293 / 570\text{ K}$ ;  $\epsilon = 210 / 255 / 300\text{ eV/\AA}$

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Aufwölbungseffekts wurden zwei Kopien der Ausgangszelle auf 90 K abgekühlt bzw. auf 570 K erwärmt, anschließend wurden sie für mehrere Pikosekunden relaxiert, bis Energie, Druck und Volumen nur noch statistische Schwankungen zeigten. Bei der anschließenden Energiedeposition wurde bei  $\rho > \rho_{\text{scal}}$  wie bisher auf Umgebungstemperatur skaliert, die jetzt allerdings 90 K respektive 570 K



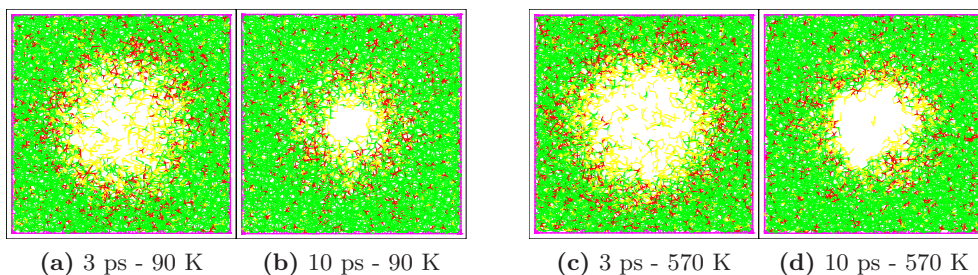
**Abbildung 3.24:** Relative Volumenänderung von a-Ge in Abhängigkeit von der Fluenz bei verschiedenen deponierten Energien (210 eV/Å [gestrichelt], 255 eV/Å [Punkte] und 300 eV/Å [durchgezogen]) und verschiedenen Temperaturen ( $T = 570\text{ K}$  [rot],  $T = 293\text{ K}$  [grün];  $T = 90\text{ K}$  [blau]).



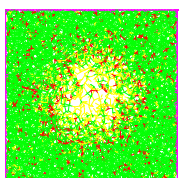
**Abbildung 3.25:** Zeitliche Entwicklung von Druck und Volumen während und nach der ersten Deposition; rot:  $T = 570$  K; blau:  $T = 90$  K; 9000 Atome,  $300 \text{ eV}/\text{\AA}$ .

betrug. Die Ergebnisse für die Volumenänderung sind in Abb. 3.24 für drei verschiedene deponierte Energien in Abhängigkeit von der Fluenz dargestellt.

Wie zu sehen ist, schreitet die Volumenvergrößerung der Zelle im Falle von  $\epsilon = 255 \text{ eV}/\text{\AA}$  und  $\epsilon = 300 \text{ eV}/\text{\AA}$  bei hoher Temperatur deutlich schneller voran als bei niedriger. Für  $\epsilon = 255 \text{ eV}/\text{\AA}$  ist der Anstieg bei  $T = 570$  K um 65 % gegenüber dem Wert bei Raumtemperatur erhöht, während der bei  $T = 90$  K um 40 % tiefer liegt. Der Energieschwellwert für die Aufwölbung scheint sich jedoch nicht wesentlich zu ändern, denn bei  $\epsilon = 210 \text{ eV}/\text{\AA}$  vergrößert sich die Zelle bei keiner der drei Rechnungen langfristig. Schaut man sich einen einzelnen Depositionsvorgang genauer an (Abb. 3.25), so stellt man fest, dass der Druck in der Zelle zwischen  $t = 2$  ps und  $t = 3$  ps bei der Simulation mit hoher Temperatur deutlich größer ist, was in dieser Zeit zu einem zusätzlichen Anschwellen der Zelle führt. Worauf der höhere Druck im genannten Zeitintervall mikroskopisch gesehen zurückzuführen ist, ist nicht ganz klar. Die Volumenvergrößerung der Zelle geht jedenfalls mit einer zusätzlichen Expansion des Hohlrums einher (Abb. 3.26), die auch nach Abkühlung der Zelle bestehen bleibt.



**Abbildung 3.26:** MD-Zelle zu zwei verschiedenen Zeiten nach der ersten Deposition. Darstellung für zwei verschiedene Umgebungstemperaturen:  $90 \text{ K}$  (links) und  $570 \text{ K}$  (rechts). 9000 Atome,  $300 \text{ eV}/\text{\AA}$ .

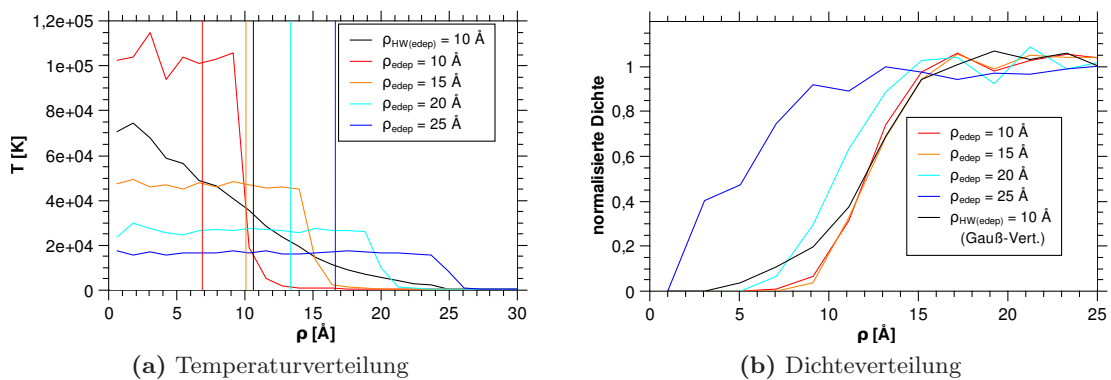


Es konnten keine experimentellen Ergebnisse im gleichen Energiebereich der elektronischen Deposition gefunden werden, bei denen die Temperatur variiert wurde. Bei Bestrahlungen im unteren MeV-Bereich, wo die nukleare Energiedeposition eine wesentlich größere Rolle spielt, ist die Porenbildung bei tiefer Temperatur jedenfalls geringer [26], weist also eine ähnliche Tendenz in der Temperaturabhängigkeit auf wie in der Simulation beobachtet.

### 3.3 Abhängigkeit vom Radius des Depositionszylinders

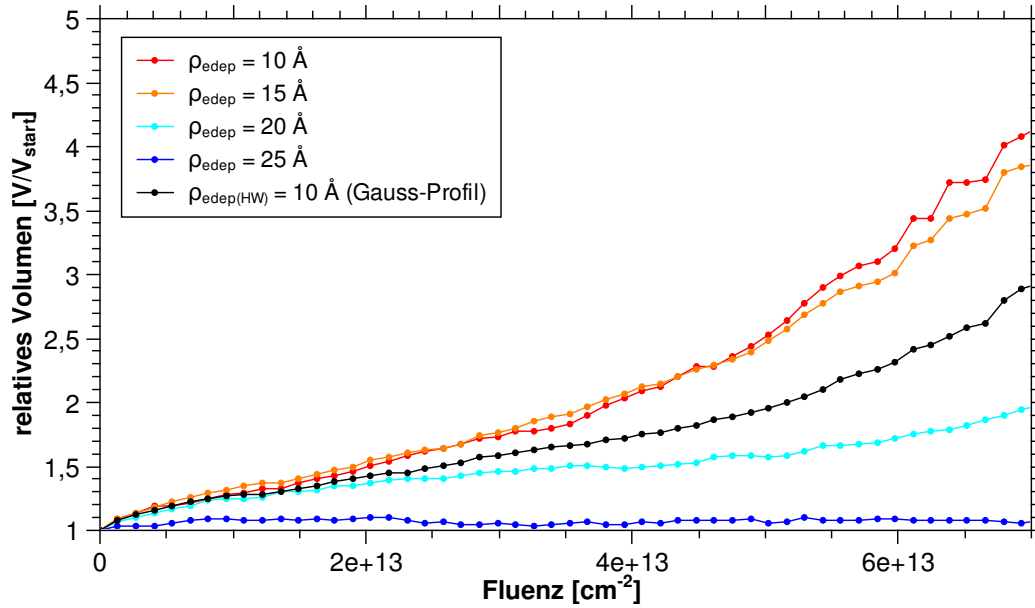
**Bedingungen:** a-Ge; 9000 Atome;  $T = 293$  K;  $\epsilon = 255$  eV/Å;  $\rho_{\text{scal}} = 37,2$  Å;  
 $\rho_{\text{edep}} = \begin{cases} 10\text{Å}, 15\text{Å}, 20\text{Å}, 25\text{Å} & \text{bei Gleichverteilung der Energie in } V_{\text{edep}} \\ 10\text{Å} & \text{(Halbwertsradius) bei gaussverteilter Energie in } V_{\text{edep}} \end{cases}$

Die radiale Verteilung der elektronisch deponierten Energie rund um das Zentrum einer Ionenspur entspricht in guter Näherung einer Gauß-Funktion [8]. Bei den bisherigen Rechnungen folgte die Verteilung des Energieeintrags hingegen einer Stufenfunktion, was einem scharf abgegrenzten Depositionsvolumen entspricht. Diese Vereinfachung wurde auch deshalb gewählt, um den Wärmetransport in der Zelle durch den steileren Temperaturgradienten besser beobachten zu können. Im Folgenden soll untersucht werden, ob dieses Vorgehen einen qualitativen Einfluss auf die Ergebnisse hat und insbesondere, welche Rolle der Radius des Depositionsvolumens spielt. Es wurden dazu mehrere Rechnungen mit Stufenfunktionen unterschiedlicher Breite sowie mit einer gaußförmigen Energieverteilung durchgeführt. Die Abhängigkeit von der Breite der Verteilung ist besonders deshalb von Interesse, weil es hinsichtlich der tatsächlichen Breite der Verteilung eine gewisse Unsicherheit gibt; diese hängt sowohl vom Projektil als auch vom Targetmaterial ab.



**Abbildung 3.27:** Temperaturverteilung am Ende der ersten Deposition und resultierende Dichteverteilung am Ende des ersten Depositionszyklus in Abhängigkeit vom Radius; a-Ge, 9000 Atome, 255 eV/Å. Die hellblauen Kurven entsprechen den Standard-Parametern und sind identisch mit (a) der roten Kurve in Abb. 3.3 bzw. mit (b) der dunkelblauen Kurve in Abb. 3.6.

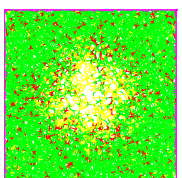




**Abbildung 3.28:** Relatives Volumen von a-Ge als Funktion der Fluenz bei verschiedenen Depositionsprofilen; 9000 Atome,  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$ . Die hellblaue Kurve entspricht dem standardmäßigen Depositionsprofil und ist identisch mit der gelben Kurve in Abb. 3.12.

Abb. 3.27a zeigt die Temperaturverteilung in der Zelle am Ende der ersten Deposition ( $t = 1 \text{ ps}$ ) für die verschiedenen Depositionsprofile. Sie entspricht aus den bereits diskutierten Gründen (siehe Abschnitt 3.1) in guter Näherung der radialen Verteilung der deponierten Energie. In Abb. 3.27b ist demgegenüber die radiale Verteilung der Dichte am Ende des ersten Depositionszyklus ( $t = 100 \text{ ps}$ ) zu sehen. Abb. 3.28 schließlich zeigt die Zunahme des relativen Volumens über mehrere Depositionen hinweg für die verschiedenen Verteilungen. Bei allen Rechnungen in diesem Abschnitt beträgt die deponierte Energie pro Tiefe  $255 \text{ eV/\AA}$ , unabhängig von der radialen Verteilung.

Man erkennt in Abb. 3.28, dass die Volumenvergrößerung mit zunehmender Breite der Energieverteilung schwächer wird und schließlich gegen null geht. Der Schwellwert von  $\rho_{\text{edep}}$  für eine Volumenvergrößerung liegt zwischen  $20 \text{ \AA}$  und  $25 \text{ \AA}$ , denn bei letzterem Radius ist keine Vergrößerung mehr feststellbar. Um Gauß- und Stufenprofile miteinander vergleichbar zu machen, sind in Abb. 3.27a auch die radialen Schwerpunkte der Verteilungen gepunktet eingezeichnet. Offenbar gibt es einen Zusammenhang zwischen der Lage des Schwerpunkts und der Aufwölbung: Je weiter innen der Schwerpunkt, desto stärker die Volumenzunahme. Dies lässt vermuten, dass es für den Aufwölbungseffekt förderlich ist, wenn die deponierte Energie auf nur wenige Atome verteilt wird. Deren höhere Geschwindigkeit verleiht ihnen eine größere Reichweite, während die gleichmäßige Erwärmung einer größeren Zahl von Atomen eher die Ausheilung der Hohlräume begünstigt.

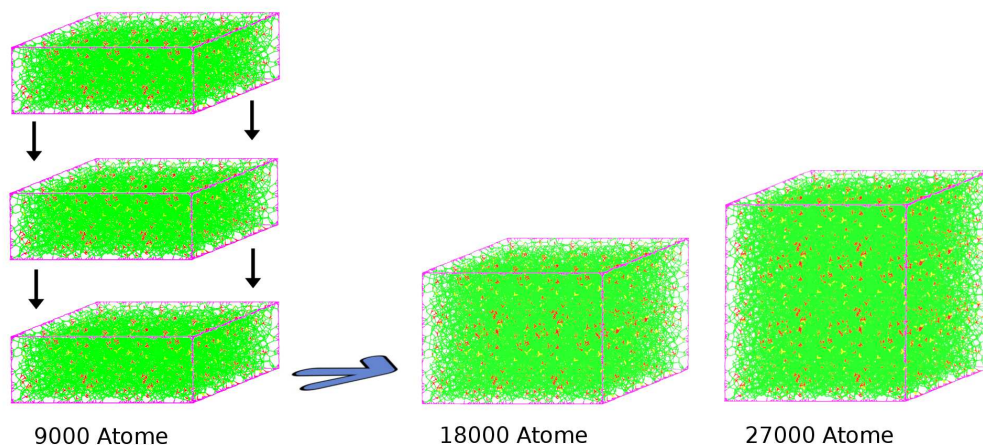


Die Dichteverteilung in Abb. 3.27b zeigt einen leichten qualitativen Unterschied zwischen der Simulation mit gaußförmiger und denjenigen mit stufenförmiger Energieverteilung: Bei ersterer erstreckt sich der Bereich des Anstiegs über ein größeres Radiusintervall (12,5 Å gegenüber etwa 7 Å bei den Stufenverteilungen), was einem niedrigeren mittleren Dichtegradienten entspricht, also einem weniger abrupten Übergang am Rand der Hohlräume. Weil auch der Energiegradient der Gaußverteilung geringer ist, suggeriert dies einen Zusammenhang zwischen dem energetischen Depositionsprofil und dem Dichteprofil der Hohlräume.

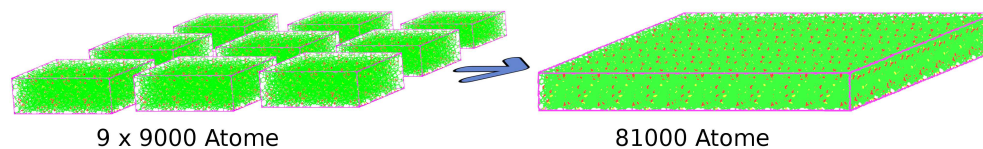
### 3.4 Abhängigkeit von der Zellgröße

**Bedingungen:** a-Ge;  $T = 293$  K;  $\rho_{\text{depos}} = 20$  Å bei Gleichverteilung der Energie in  $V_{\text{depos}}$ ;  
 Zellgröße:  $\begin{cases} 18000 / 27000 \text{ Atome, } \epsilon = 185 - 285 \text{ eV/Å; } \rho_{\text{scal}} = 37,2 \text{ Å; } t_{\text{cycle}} = 100 \text{ ps} \\ 81000 \text{ Atome, } \epsilon = 770 - 1250 \text{ eV/Å; } \rho_{\text{scal}} = 100,2 \text{ Å; } t_{\text{cycle}} = 250 \text{ ps} \end{cases}$

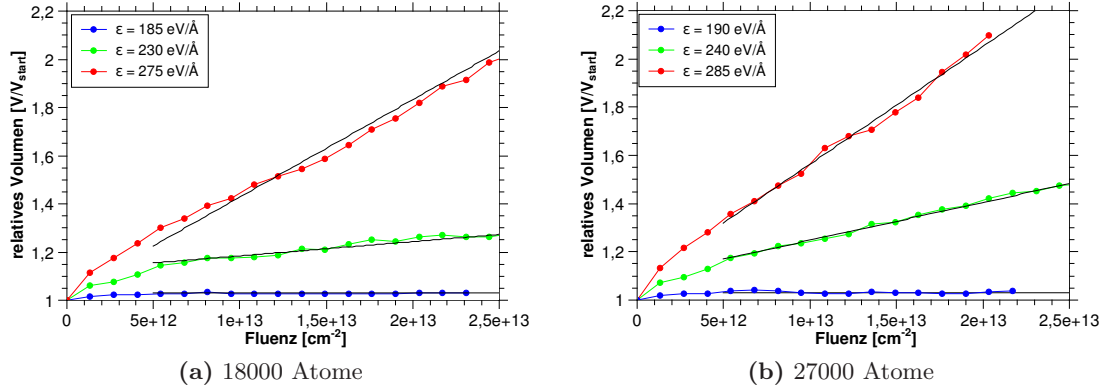
Bei den bisher vorgestellten Simulationen mit einer Zellgröße von  $85,8 \text{ Å} \times 85,8 \text{ Å} \times 28,6 \text{ Å}$  (9000 Atome) waren Strukturen entstanden, deren Ausdehnung in derselben Größenord-



**Abbildung 3.29:** Konstruktion der in z-Richtung vergrößerten a-Ge-Zellen mit den Abmessungen  $85,8 \text{ Å} \times 85,8 \text{ Å} \times 57,3 \text{ Å}$  (18000 Atome) bzw.  $85,8 \text{ Å} \times 85,8 \text{ Å} \times 86,0 \text{ Å}$  (27000 Atome)



**Abbildung 3.30:** Konstruktion der in xy-Richtung vergrößerten a-Ge-Zelle mit 81000 Atomen und den Abmessungen  $257,7 \text{ Å} \times 257,7 \text{ Å} \times 28,6 \text{ Å}$

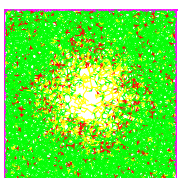


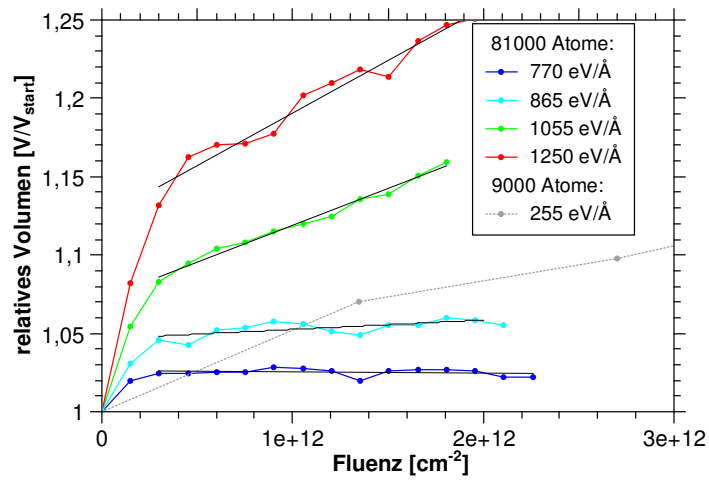
**Abbildung 3.31:** Relatives Volumen von a-Ge in Abhängigkeit von der Fluenz bei zwei verschiedenen Größen der MD-Zelle in z-Richtung:  $d_z = 57,3 \text{ \AA}$  (links) und  $d_z = 86,0 \text{ \AA}$  (rechts).

nung liegt wie die der MD-Zelle. Es ist daher zu vermuten, dass die Zellgröße und die periodischen Randbedingungen einen Einfluss auf die Ergebnisse haben; dies wird nun durch Simulationen mit größeren Zellen überprüft. Dabei sind qualitativ die Ausdehnung der Zelle in Einschussrichtung (= z-Richtung) und diejenige orthogonal zur Einschussrichtung (= xy-Ebene) zu unterscheiden.

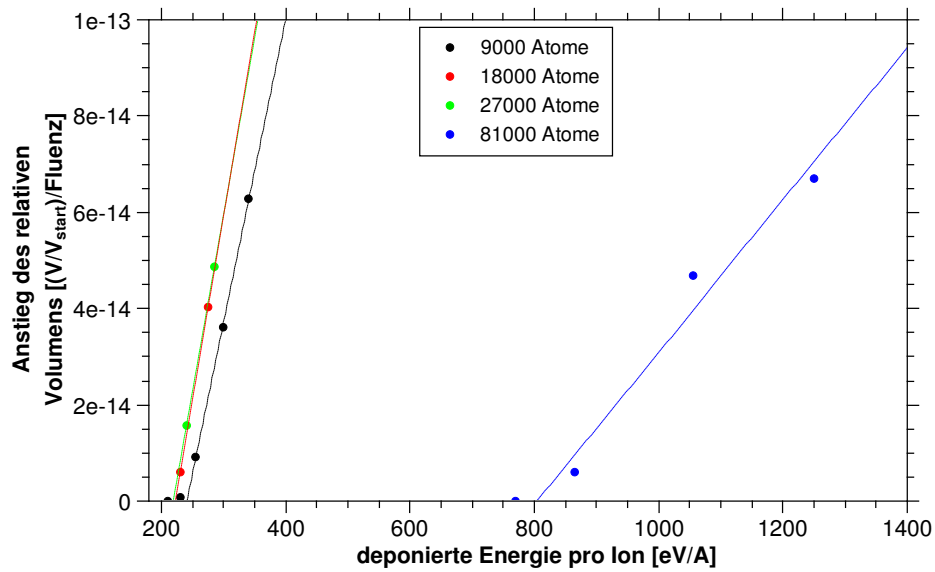
Die Abbildungen 3.29 und 3.30 veranschaulichen den Aufbau der vergrößerten Simulationszellen aus mehreren Exemplaren der bisher verwendeten Zellen mit 9000 Atomen. Letztere werden im Folgenden kurz als “Standardzellen” bezeichnet. Im ersten Fall werden zwei bzw. drei solcher Standardzellen in z-Richtung zu einer neuen Zelle mit 18000 bzw. 27000 Atomen “gestapelt” und anschließend relaxiert. Dabei vergrößert sich das Volumen geringfügig in z-Richtung, so dass die Abmessungen der neuen Ausgangszellen  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA} \times 57,3 \text{ \AA}$  bei 18000 Atomen bzw.  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA} \times 86,0 \text{ \AA}$  bei 27000 Atomen betragen. Für die Erweiterung der Zelle in xy-Richtung werden neun Standardzellen in  $3 \times 3$ -Anordnung zu einer neuen Zelle mit 81000 Atomen zusammengesetzt, die nach der Relaxation  $257,7 \text{ \AA} \times 257,7 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$  misst. Der Einschuss erfolgt weiterhin in z-Richtung. Im ersten Fall verlängert sich daher der Depositionszylinder, so dass bei gleicher deponierter Energie pro Tiefe in der Zelle die durchschnittliche *deponierte Energie pro Atom* die gleiche ist wie im Falle der Standardzelle. Bei Erweiterung der Zelle in xy-Richtung bleibt die Länge des Depositionszylinders und damit die *insgesamt deponierte Energie* gegenüber der Standardzelle unverändert, jedoch ändert sich der Radius  $\rho_{\text{scal}}$ , ab dem die Temperatur skaliert wird.

Der Einschuss in die in z-Richtung erweiterten Zellen mit 18000 bzw. 27000 Atomen erfolgt unter gleichen Bedingungen wie zuvor bei der Standardzelle in Abschnitt 3.1. Die Abb. 3.31 zeigt die Entwicklung des Zellvolumens über der Fluenz für drei verschiedene Energien. Beim Einschuss in die in xy-Richtung vergrößerte Zelle mit 81000 Atomen liegt der Skalierungsradius bei  $\rho_{\text{scal}} = 100,2 \text{ \AA}$ , so dass die Wärmeabführung aus der Zelle deut-





**Abbildung 3.32:** Relatives Volumen in Abhängigkeit von der Fluenz bei einer a-Ge-Zelle mit vergrößerter xy-Ausdehnung ( $257,4 \text{ \AA} \times 257,4 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$ )

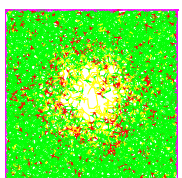


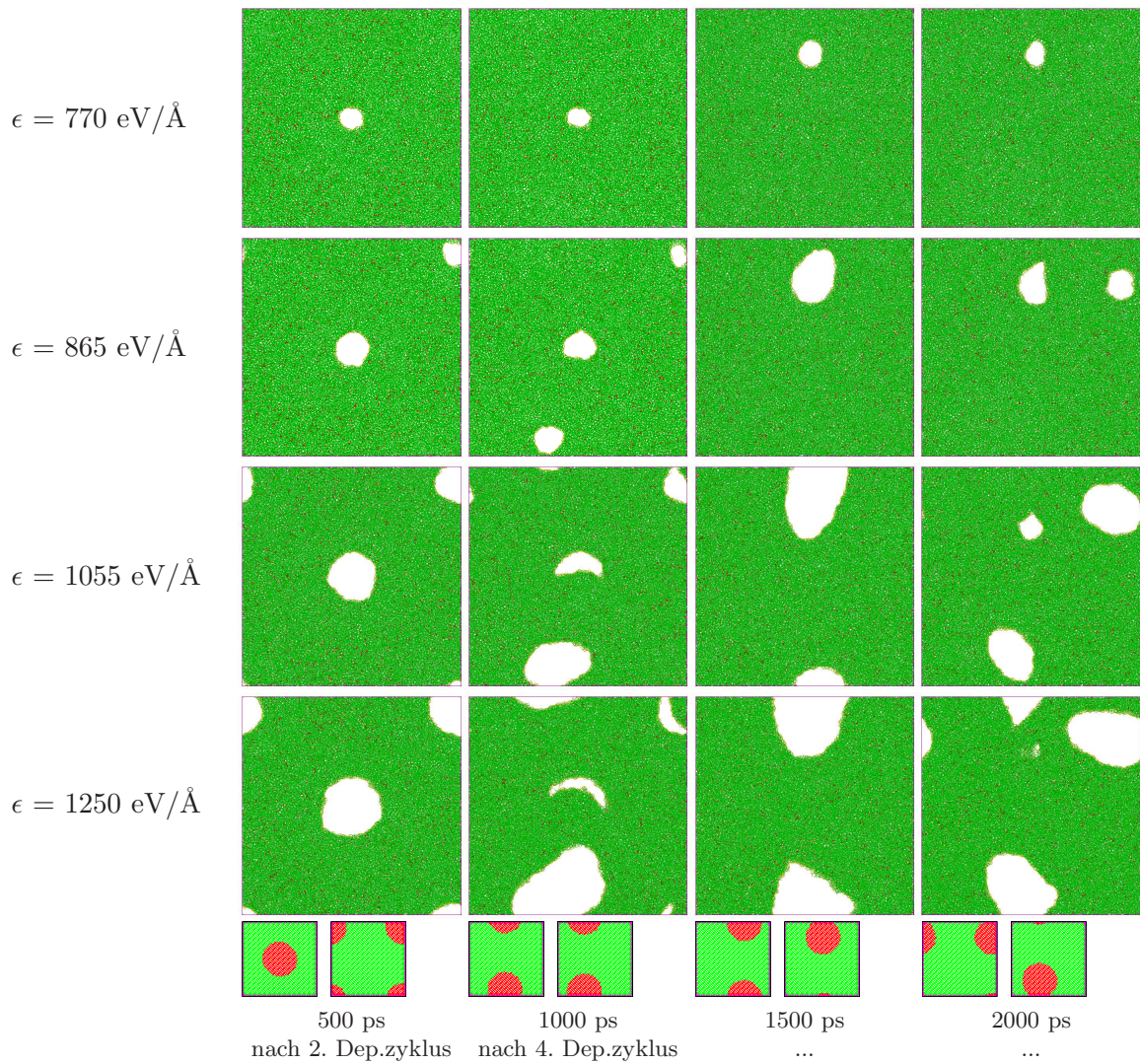
**Abbildung 3.33:** Anstieg des relativen Volumens in Abhängigkeit von der deponierten Energie bei verschiedenen Zellgeometrien; schwarz:  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$  (9000 Atome, Standardzelle), rot:  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA} \times 57,3 \text{ \AA}$  (18000 Atome), grün:  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA} \times 86,0 \text{ \AA}$  (27000 Atome), blau:  $257,7 \text{ \AA} \times 257,7 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$  (81000 Atome).

lich mehr Zeit in Anspruch nimmt. Die Zeit zwischen zwei Einschüssen musste daher von 100 ps auf 250 ps erhöht werden. Dies führte zusammen mit der Erhöhung der Zellgröße zu einem beträchtlichen Zuwachs an benötigter Rechenzeit pro Fluenz, weshalb hier lediglich Fluenzen bis etwa  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  simuliert werden konnten. Die Ergebnisse für die fluenzabhängige Volumenentwicklung sind in Abb. 3.32 für vier verschiedene Energien dargestellt. Mit den Kurven in Abbn. 3.31 und 3.32 wurden – wiederum unter Auslassung des anfänglichen Anstiegs – lineare Regressionen durchgeführt, um den Anstieg des relativen Volumens pro Fluenz für die verschiedenen deponierten Energien zu ermitteln. In Abb. 3.33 sind diese Anstiege als Funktion der deponierten Energie für alle untersuchten Zellgrößen vergleichend dargestellt.

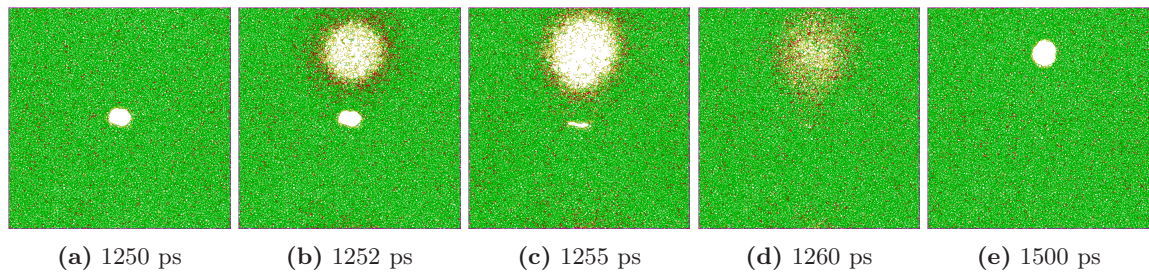
Die energieabhängigen Anstiege der Volumina zeigen für alle Zellgrößen einen linearen Verlauf oberhalb eines gewissen Schwellwerts (Abb. 3.33). Dieser liegt bei den in z-Richtung erweiterten Zellen etwas niedriger als bei der Standardzelle, zwischen den beiden erweiterten Zellen mit  $d_z = 57,2 \text{ \AA}$  und  $d_z = 85,8 \text{ \AA}$  ist jedoch kein Unterschied feststellbar. Bei der in xy-Richtung erweiterten Zelle mit  $d_x = d_y = 257,7 \text{ \AA}$  ist der Schwellwert erheblich zu höheren Energien hin verschoben; der Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Abszisse liegt bei etwa  $800 \text{ eV/\AA}$ . Die Anstiege der Ausgleichsgeraden unterscheiden sich bei den in z-Richtung erweiterten Zellen nur geringfügig, bei der in xy-Richtung erweiterten Zelle ist er jedoch merklich geringer. Bei dieser Kurve sind überdies die Abweichungen von der Linearität am größten.

Abb. 3.34 zeigt die Morphologie der in xy-Richtung vergrößerten Zelle bei vier verschiedenen Einschussenergien vergleichend nach zwei, vier, sechs und acht Einschüssen. Bei deponierten Energien im Bereich  $195 - 390 \text{ eV/\AA}$  ist kein Volumenanstieg zu beobachten, der über die ersten beiden Depositionen hinaus anhält (nicht gezeigt); es entstehen auch keine Hohlräume. Testweise wurde auch der unrealistische Fall simuliert, dass sämtliche aufeinanderfolgenden Einschüsse genau an der gleichen Stelle stattfinden, doch selbst dann kommt es nicht zur Bildung eines Hohlraums. Bei einer Energie von  $\epsilon = 770 \text{ eV/\AA}$  hingegen entsteht beim ersten Einschuss ein Hohlraum, der zu einem Anwachsen des Zellvolumens um etwa 2 % führt. Er besitzt einen Durchmesser von  $30 \text{ \AA}$ , was in etwa dem Wert nach einem Einschuss mit  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$  in die Standardzelle entspricht. Durch nachfolgende Einschüsse vergrößert sich dieser Hohlraum kaum (Abb. 3.34, erste Reihe). Er kann jedoch zugunsten eines Hohlraums an anderer Stelle verschwinden (Abb. 3.35), oder auch ersatzlos verschwinden (Abb. 3.36). Die gleichzeitige Existenz von mehreren Hohlräumen in der Zelle wurde bei dieser Energie nicht beobachtet. Ab einer Energie von  $\epsilon = 865 \text{ eV/\AA}$  zeigt sich hingegen ein permanenter Volumenanstieg (Abb. 3.32), der mit der parallelen Existenz von mehreren Hohlräumen einhergeht (Abb. 3.34, zweite Reihe). Dies bestätigt den Befund aus Abschnitt 3.1, dass die Bildung eines einzelnen Hohlraums noch nicht zwangsläufig einen permanenten Anstieg des Volumens impliziert. Bei noch höheren Energien (Abb. 3.34, dritte

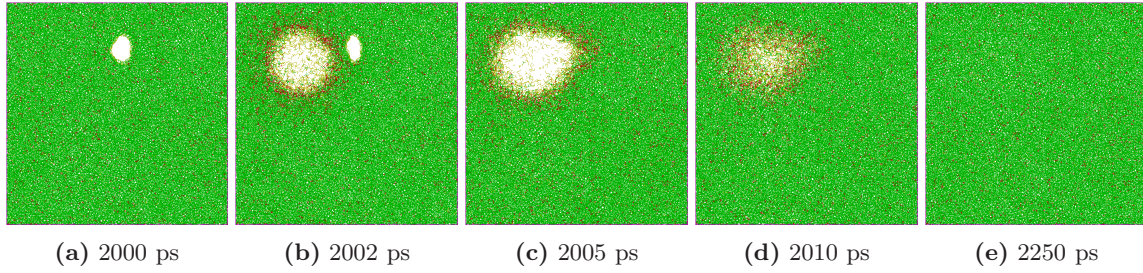




**Abbildung 3.34:** Entwicklung der Hohlräume in einer a-Ge-Zelle mit 81000 Atomen ( $d_x = d_y = 257,7 \text{ \AA}$ ) über die ersten acht Depositionszyklen für vier verschiedene deponierte Energien im Vergleich. Momentaufnahmen der Zelle in Einschussrichtung. Unten sind jeweils die Orte der vorangegangenen Energiedepositionen dargestellt.



**Abbildung 3.35:** Einzelaufnahmen einer a-Ge-Zelle der Größe  $257,7 \text{ \AA} \times 257,7 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$  (81000 Atome) in Draufsicht während der 6. Deposition mit  $770 \text{ eV/\AA}$ .

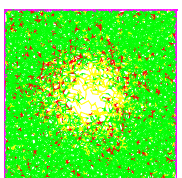


**Abbildung 3.36:** Einzelaufnahmen einer a-Ge-Zelle der Größe  $257,7 \text{ \AA} \times 257,7 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$  (81000 Atome) in Draufsicht während der 9. Deposition mit  $770 \text{ eV/\AA}$ .

und vierte Reihe) ist allerdings zu sehen, dass die zusätzliche Volumenvergrößerung in erster Linie durch die Vergrößerung von bereits vorhandenen Hohlräumen und weniger durch die Bildung von neuen Zuständen kommt, wie bereits am Ende von Abschnitt 3.1.2 konstatiert.

Dass es Unterschiede im Verhalten der Zellen gibt, die sich lediglich durch ihre Ausdehnung  $d_z$  in Einschussrichtung unterscheiden (also zwischen den Zellen mit 9000, 18000 und 27000 Atomen), war nicht unbedingt zu erwarten, da sich dadurch an der Geometrie des Problems hinsichtlich Energiedeposition und Wärmeableitung physikalisch nichts ändert – bei der Simulation mit 18000 und 27000 Atomen ist der Schwellwert  $\epsilon_{\text{th}}$  gegenüber der Standardzelle aber in der Tat um etwa 8 % niedriger. Dies dürfte auf die geringe Dicke der Standardzelle und den damit verbundenen großen Einfluss der periodischen Randbedingungen auf die Vorgänge in der Zelle zurückzuführen sein. Die Bildung und Evolution der Hohlräume zeigt keine qualitativen Unterschiede im Verhalten der Zellen. Querschnittsaufnahmen der erweiterten Zellen belegen allerdings, dass die Verteilung der Atome in der 27000-atomigen Zelle in  $z$ -Richtung während der Simulation nicht völlig homogen ist, was als Hinweis auf einen strukturellen Einfluss der  $z$ -Ausdehnung gewertet werden kann.

Die starken Unterschiede im Verhalten der flachen Zelle mit 81000 Atomen ( $257,7 \text{ \AA} \times 257,7 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$ ) und der übrigen Zellen mit  $d_x = d_y = 85,8 \text{ \AA}$  (9000/18000/27000 Atome) zeigen, dass der Skalierungsradius  $\rho_{\text{scal}}$  der simulierten Wärmeableitung eine entscheidende Rolle spielt und zum Verständnis der Hohlräumbildung eine vergleichende Betrachtung der lokalen Temperaturentwicklung und der Massenverteilung in der Zelle notwendig ist. Dies geschieht in Abbn. 3.37 bis 3.39 für  $\epsilon = 390 \text{ eV/\AA}$  (81000 Atome) bzw.  $\epsilon = 340 \text{ eV/\AA}$  (9000 Atome), also einen Energiebereich, bei dem in der großen Zelle noch keinerlei bleibende morphologische Veränderungen festzustellen sind, aber bei den kleinen Zellen ein Hohlraum mit einem Durchmesser von  $35 \text{ \AA}$  entsteht. Dass hier zwei leicht unterschiedliche Werte für  $\epsilon$  verwendet wurden, geht auf die nachträgliche Korrektur der Energiewerte aufgrund der Nullsetzung des Gesamtimpulses zurück, siehe hierzu den Abschnitt 2.4. Die radialen Verteilungen von Temperatur und Dichte sind für verschiedene Zeitpunkte  $t$  im Verlauf der Deposition gegeben; in den Diagrammen der Dichteverteilung ist darüber hinaus



die radiale Lage der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase in der jeweiligen Zelle mit vertikalen gestrichelten Linien markiert, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass diese Grenzflächen strenggenommen nur unter der Annahme eines Gleichgewichtsprozesses existieren. Für Momentaufnahmen der Standardzelle bei der hier verwendeten Depositionsenergie von  $\epsilon = 340 \text{ eV/\AA}$  sei auf Abb. 3.10 verwiesen; man vergleiche die folgende Betrachtung auch mit der Diskussion in Abschnitt 3.1.1.

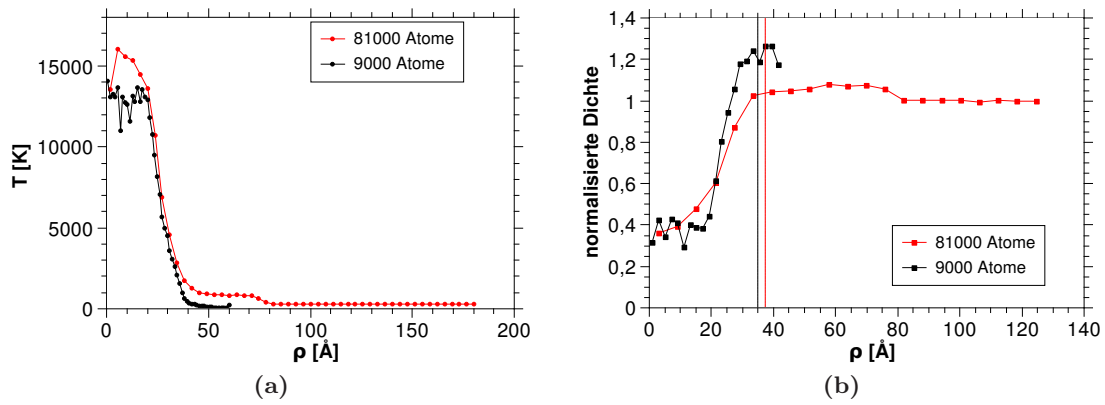
Bei  $t = 2 \text{ ps}$  (Abb. 3.37) ist der Einfluss der Temperaturskalierung und damit der Zellgröße gering, da die kinetische Energie der Atome hier noch stark lokalisiert ist. Die Temperaturverteilung (Abb. 3.37a) zeigt deutlich die Wellenfront der Wärmeausbreitung in der großen Zelle, die mit dem Transport von Materie aus dem Zentrum der Zelle hinaus verbunden ist, wie Abb. 3.37b zeigt. Die Materie kann sich bei der großen Zelle über einen größeren Radiusbereich verteilen, weshalb hier der Dichteunterschied in der Peripherie geringer ausfällt. Bei  $t = 10 \text{ ps}$  (Abb. 3.38) macht sich der größere Skalierungsradius  $\rho_{\text{scal}}$  bei der großen Zelle durch einen weitaus schwächeren Temperaturgradienten bemerkbar, so dass die Temperatur bei gleichem Radius höher ist als bei der Standardzelle und der Übergang zwischen fester und flüssiger Phase radial um  $13 \text{ \AA}$  weiter außen liegt. Dieser Umstand ist entscheidend für die Unterschiede im weiteren Verhalten der Zellen: Bei der großen Zelle ist das Material innerhalb eines Radius von  $42 \text{ \AA}$  flüssig und es kommt zu einem Rückfluss von Materie aus der Peripherie ins Zentrum. Bei der kleinen Zelle liegt der Radius des geschmolzenen Bereichs hingegen bei ungefähr  $29 \text{ \AA}$ , und es vollzieht sich ein gegenläufiger Prozess: Der jenseits dieser Grenze liegende Bereich wird in seiner momentanen Struktur “eingefroren”. Atome aus dem inneren, noch flüssigen Bereich lagern sich daran an (bzw. “frieren daran fest”) und der Dichteübergang an der Grenze des Hohlraums wird schärfer. Weitere  $10 \text{ ps}$  später (Abb. 3.39) sind bei der großen Zelle die Dichteunterschiede weitgehend nivelliert, während sich bei der Standardzelle der Hohlraum mit klaren Kanten herausgebildet hat.

In Abb. 3.37b ist auch zu erkennen, dass die Ausdehnung der radialen Dichteinhomogenität bei der großen Zelle über die Abmessungen der Standardzelle hinausgeht. Demzufolge manifestiert sich der Einfluss der Zellgrenzen bei der Standardzelle nicht nur bei der Wärmeabführung, sondern auch bei der Ausbildung von größeren Strukturen, wie zuvor bereits vermutet.

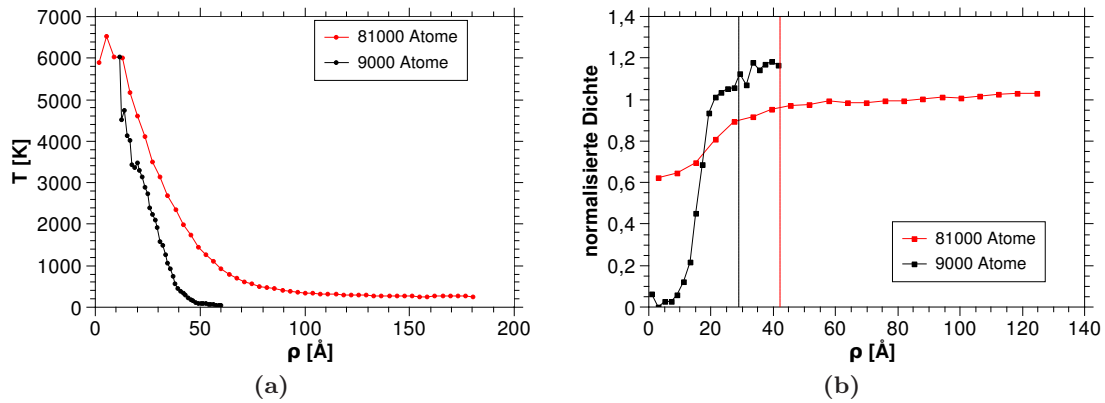
In den Publikationen bezüglich des verwendeten Potentials ([37] [38]) finden sich keine Hinweise darauf, inwiefern das Potential die Wärmeleitung korrekt reproduziert, was jedoch für die Beurteilung der oben genannten Beobachtungen entscheidend ist. Es soll daher im Folgenden die Korrektheit der Wärmeleitung in der Simulation überprüft werden. Die Ausbreitung der Wärme gehorcht der Diffusionsgleichung

$$\dot{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) = -k \nabla T(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad k = \rho c_p v_s l_{\text{rel}} \quad (3.1)$$

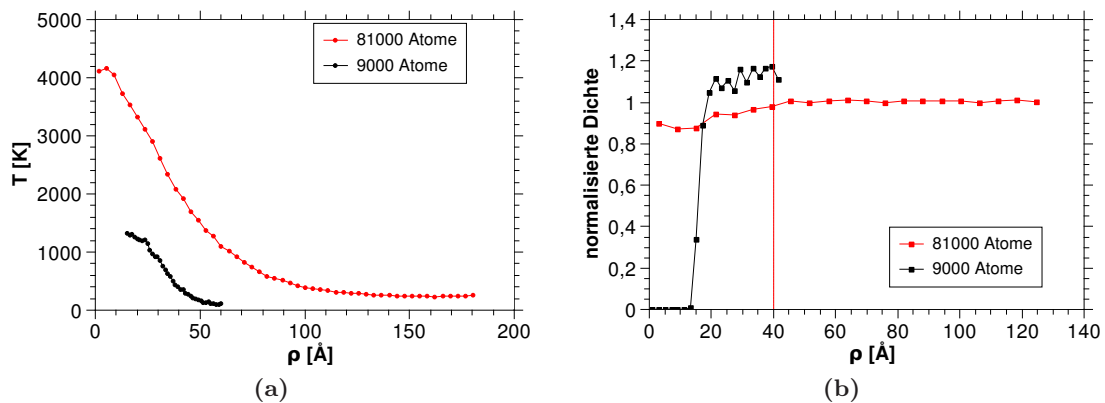




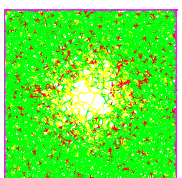
**Abbildung 3.37:** Radiale Temperaturverteilung (links) und radiale Dichteverteilung (rechts) zum Zeitpunkt  $t = 2$  ps für zwei verschiedene Zellgrößen in  $xy$ -Richtung; rot:  $d_x = d_y = 257,7$  Å (81000 Atome) mit  $\epsilon = 390$  eV/Å, schwarz:  $d_x = d_y = 85,8$  Å (9000 Atome, Standardzelle) mit  $\epsilon = 340$  eV/Å. In den rechten Diagrammen ist zusätzlich die Lage der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase in der Zelle gekennzeichnet.

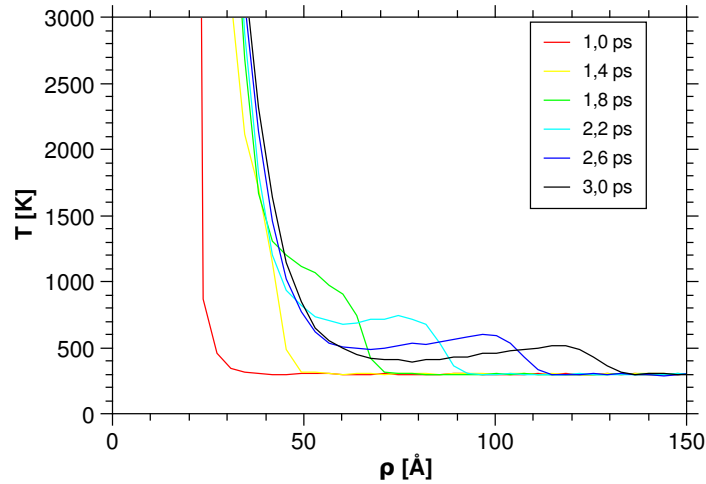


**Abbildung 3.38:** Wie 3.37, allerdings bei  $t = 10$  ps



**Abbildung 3.39:** Wie 3.37, allerdings bei  $t = 20$  ps



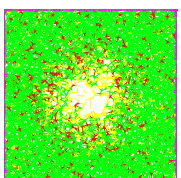


**Abbildung 3.40:** Aufnahmen der radialen Temperaturverteilung im Abstand von 0,4 ps; a-Ge, 81000 Atome,  $\epsilon = 390 \text{ eV/\AA}$ , keine Temperaturskalierung.

wobei  $\dot{q}(r)$  die Wärmestromdichte,  $k$  die Wärmeleitfähigkeit,  $\rho$  die Dichte,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit und  $l_{rel}$  die Wegstrecke ist, nach der ein Phonon in der normierten Intensität auf  $1/e$  abgeklungen ist. Experimentell liegt  $k$  bei etwa  $60 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ . Da diese Größe in der Simulation jedoch nicht im Rahmen des bisherigen Vorgehens bestimmbar ist, wird hier lediglich die Schallgeschwindigkeit als ein wichtiger Faktor bei der Wärmeleitung ermittelt. Dazu wird in einer großen a-Ge-Zelle ( $257,7 \text{ \AA} \times 257,7 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$ ) eine Energie von  $\epsilon = 390 \text{ eV/\AA}$  deponiert, wobei allerdings keine Temperaturskalierung stattfindet. In Abb. 3.40 sind die radialen Temperaturverteilungen für einige Zeitpunkte kurz nach der Deposition im Abstand von 0,4 ps dargestellt. Wie zu sehen, legt die Wellenfront der Temperatur innerhalb von 0,4 ps eine Strecke von etwa  $20 \text{ \AA}$  zurück, was einer Schallgeschwindigkeit von  $v_s = 5000 \text{ m/s}$  entspricht. Dies stimmt gut mit dem experimentellen Wert von  $4870 \text{ m/s}$  [16] überein, die Wärmeleitung wird in der Simulation also zumindest ihrer Geschwindigkeit nach richtig wiedergegeben. Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt, liegt jedoch der Schmelzpunkt des Materials potentialbedingt etwa  $1000 \text{ K}$  über dem experimentellen Wert, so dass bei einer quantitativen Betrachtung Vorsicht geboten ist. Klaumünzer gab im Zusammenhang mit dem Thermal-Spike-Modell außerdem zu bedenken, dass eine rein thermodynamische Betrachtung der Vorgänge aufgrund der kurzen Zeitskalen und großen Energieunterschiede zwischen den Atomen fragwürdig ist und die Prozess eher als eine Folge von ballistischen Stößen der Atome aufgefasst werden müsste [47]. Dafür spricht z.B. im konkreten Fall, dass die aus dem Einschlagzentrum entwichene Materie, die sich zum Zeitpunkt  $t = 2 \text{ ps}$  bei der großen Zelle zwischen  $\rho = 40 \text{ \AA}$  und  $\rho = 80 \text{ \AA}$  angesammelt hat (Abb. 3.37b), ihre radial nach außen gerichtete Bewegung weiter fortsetzt (Abb. 3.38b), obwohl das Material in diesem Bereich zu keinem Zeitpunkt flüssig ist, wenn es allein nach der Temperatur geht.

Für den Mechanismus der Hohlraumbildung lässt sich aus dem bisher Gesagten Folgendes schließen: Grundlage für die Entstehung der Hohlräume ist der Materietransport, der in Form der energiebeaufschlagten Atome radial vom Zentrum weg vonstatten geht. Er tritt unabhängig von der gewählten Zellgröße auf. Ob die so entstandene Inhomogenität in der Dichteverteilung sich verstärkt oder über die Zeit ausgleicht, ist maßgeblich von der radialen Lage der Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase und damit von  $\rho_{\text{scal}}$  abhängig. Liegt diese Grenze weiter innen (wie bei der Standardzelle), so friert die umgebende Struktur in ihrer momentanen Morphologie ein und die Atome der noch flüssigen Phase im Zentrum lagern sich sukzessive an diesen Übergang an. Liegt sie hingegen weiter außen, so stellt sich nach einer gewissen Zeit innerhalb der Schmelze wieder eine homogene Verteilung der Dichte ein.

Bei den Auswirkungen der Zellgröße auf die Vergrößerung des relativen Zellvolumens infolge von Energiedeposition ist zwischen der Erweiterung der Zelle in Einschussrichtung und derjenigen orthogonal dazu zu unterscheiden. Erstere bewirkt eine geringfügige und asymptotisch abnehmende Verschiebung des Schwellwerts  $\epsilon_{\text{th}}$  hin zu niedrigeren Energien, letztere eine signifikante Erhöhung des Schwellwerts. Aufgrund der Gegenläufigkeit dieser Effekte spricht einiges dafür, dass die qualitativen Resultate aus den Untersuchungen mit der Standardzelle auch auf eine "ideale", in alle Richtungen gleichermaßen vergrößerte Zelle zutreffen, die hier mangels rechnerischer Ressourcen nicht simuliert werden konnte.



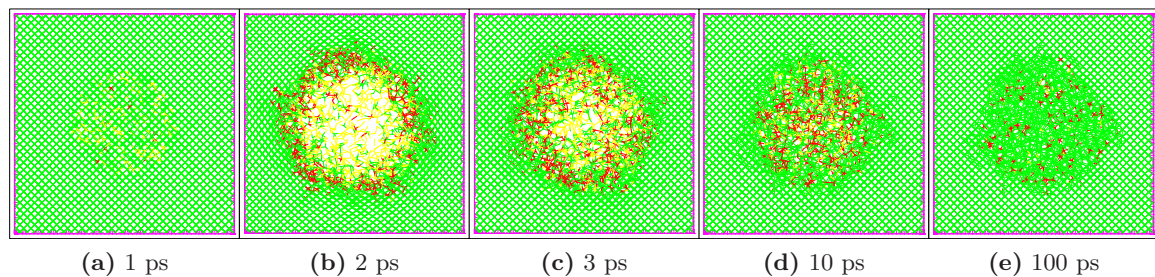
### 3.5 Kristallines Ausgangsmaterial

**Bedingungen:** c-Ge, 9000 Atome;  $T = 293$  K;  $\rho_{\text{edep}} = 20 \text{ \AA}$  bei Gleichverteilung der Energie in  $V_{\text{edep}}$ ;  $\rho_{\text{scal}} = 37,2 \text{ \AA}$

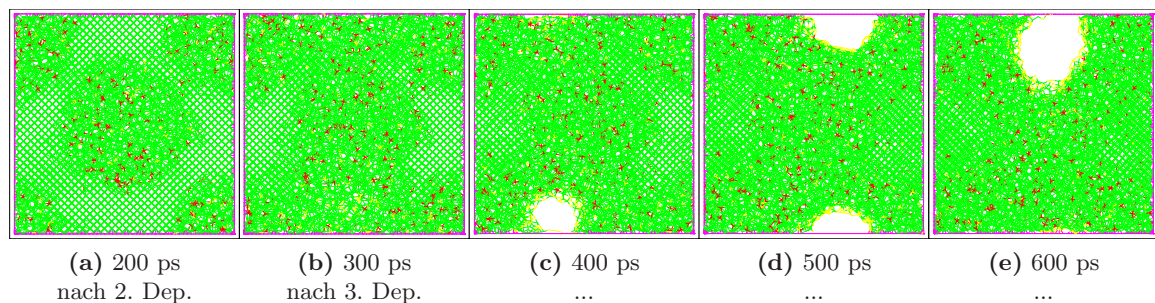
Wie eingangs erwähnt (Abschnitt 1.2.1.1), gibt es qualitative Unterschiede zwischen dem experimentellen Verhalten von amorphem und kristallinem Targetmaterial unter SHI-Beschuss. Da das verwendete Potential beide Phasen adäquat repräsentiert, wurde auch die Energiedeposition in c-Ge simuliert. Es weist gegenüber a-Ge eine um etwa 3 % höhere Dichte, also eine kompaktere Struktur auf. Die potentielle Energie der kristallinen Ausgangszelle liegt um etwa 8 % niedriger als die der amorphen Zelle.

Abb. 3.41 zeigt den ersten Depositionszyklus bei  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$  in das kristalline Material, Abb. 3.42 besteht aus Einzelaufnahmen der nachfolgenden Depositionen. Die Entwicklung des Volumens ist in Abb. 3.43 vergleichend für kristallines und amorphes Material dargestellt, die der potentiellen Energie in Abb. 3.44. Die Abb. 3.45 schließlich zeigt einen Vergleich der Temperaturverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten.

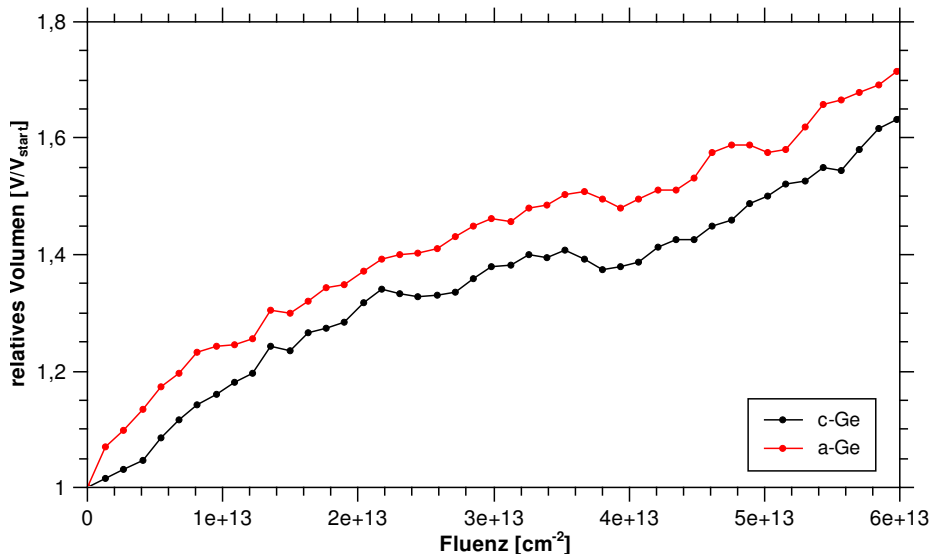
Nach Ende der Deposition bei  $t = 1$  ps sitzen die Atome in  $V_{\text{edep}}$  aufgrund der bereits diskutierten stochastischen Richtungsänderungen im wesentlichen noch auf ihren kristallinen Gitterplätzen, allerdings mit deutlichen Auslenkungen aus der Ruhelage (Abb. 3.41a).



**Abbildung 3.41:** Erste Energiedeposition in c-Ge. Einzelaufnahmen zu verschiedenen Zeiten. 9000 Atome,  $255 \text{ eV/\AA}$ , 293 K.



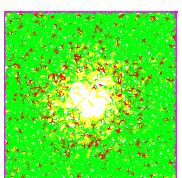
**Abbildung 3.42:** Energiedeposition in c-Ge. Einzelaufnahmen jeweils am Ende des Depositionszyklus kurz vor Beginn der nächsten Deposition. 9000 Atome,  $255 \text{ eV/\AA}$ , 293 K.

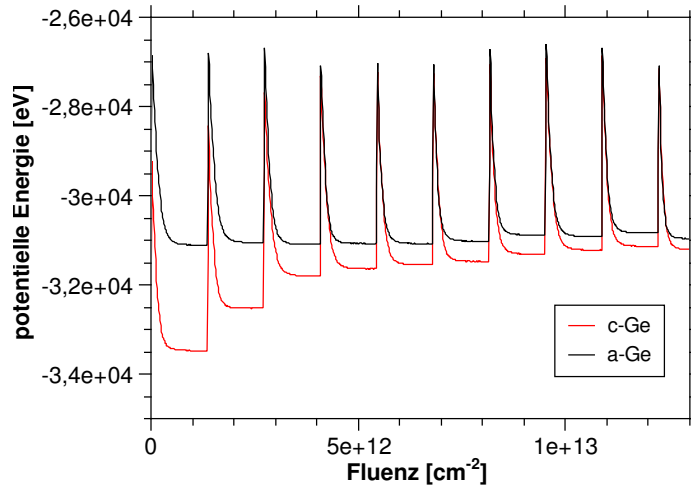


**Abbildung 3.43:** Relatives Volumen von a-Ge und c-Ge als Funktion der Fluenz. 9000 Atome,  $\epsilon = 255 \text{ eV/\text{Å}}$ .

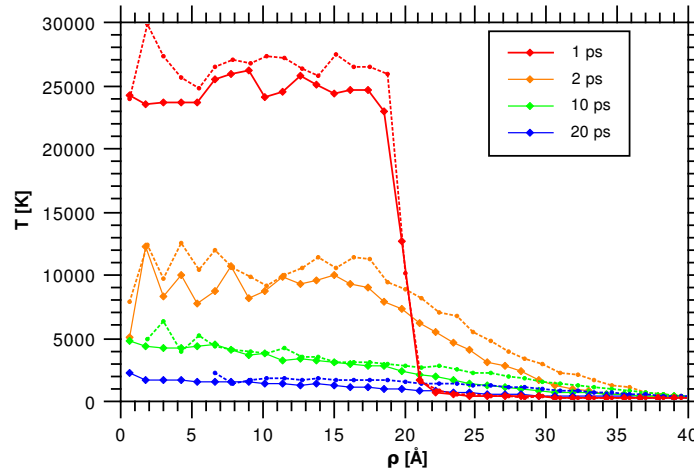
Bei  $t = 2 \text{ ps}$  ist das Material in  $V_{\text{edep}}$  verdampft und verlässt das Zentrum explosionsartig, wie schon bei a-Ge beobachtet (Abb. 3.41b). Danach jedoch setzt bereits ein Rückfluss der Atome Richtung Zentrum ein, der bei der Vergleichsrechnung mit amorphem Material erst etwa  $1 \text{ ps}$  später zu beobachten war (vgl. Abb. 3.4). Bei  $t = 10 \text{ ps}$  ist die Dichte innerhalb der Zelle wieder homogen verteilt, und nach weiterer Abkühlung erstarren die Atome im vormals geschmolzenen Bereich schließlich in amorpher Struktur. Es bleibt kein Hohlraum zurück, das Volumen ist jedoch aufgrund der teilweisen Amorphisierung leicht angestiegen (Abb. 3.43). Dieses Ergebnis für eine einzelne Energiedeposition stimmt qualitativ gut mit Resultaten von Pakarinen *et al.* aus MD-Simulationen mit  $\text{SiO}_2$  als Targetmaterial überein [34], auch im Vergleich zwischen amorphem und kristallinem Target. Die dort publizierten Ergebnisse sind wiederum durch experimentelle Messungen mittels Small Angle X-ray Scattering (SAXS) untermauert.

Nachfolgende Depositionen setzen die Amorphisierung fort (Abb. 3.42), wobei das Volumen weiter leicht ansteigt (Abb. 3.43). Die vierte Deposition verursacht die Bildung eines Hohlraums im zuvor amorphisierten Bereich, während es immer noch einen kleinen kristallinen Bereich in der Zelle gibt. Der Anstieg des Volumens nimmt nun zu und zeigt einen Verlauf, der dem bei a-Ge ähnelt (Abb. 3.43). Die Kurven sind fortan lediglich um einen festen Betrag vertikal verschoben. Auch die mikroskopischen Vorgänge sind analog zu den Beobachtungen beim a-Ge, insbesondere die Entstehung, Vereinigung und gegenseitige Verdrängung von Hohlräumen. Der verbliebene kristalline Bereich schrumpft sukzessive und ist nach dem 15. Ion vollständig verschwunden.





**Abbildung 3.44:** Zeitlicher Verlauf der potentiellen Energie über mehrere Zyklen für kristalline und amorphe Ausgangszelle im Vergleich. 9000 Atome,  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$ .



**Abbildung 3.45:** Radiale Temperaturverteilungen nach der ersten Deposition bei c-Ge (durchgezogene Linie) und a-Ge (gestrichelte Linie). Zeiten mit Bezug auf den Beginn der Deposition. 9000 Atome,  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$ .

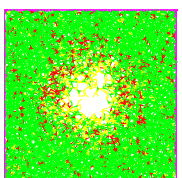
Ein Blick auf die potentiellen Energien von vormalig kristalliner und amorpher Zelle zeigt, dass auch diese sich nach den ersten Depositionsvorgängen fast parallel bewegen (Abb. 3.44), was einem asymptotischen Verschwinden der kristallinen Struktur entspricht. Die Amorphisierung steigert also, wie zu erwarten, die potentielle Energie des Systems. Da zu Beginn ein Großteil der deponierten Energie dafür aufgewendet wird, steht weniger kinetische Energie für die Hohlrumbildung zur Verfügung, was ein Vergleich der radialen Temperaturverteilungen in amorpher und kristalliner Zelle nach der ersten Deposition bestätigt (Abb. 3.45).

Experimentell wurde in kristallinem Germanium durch SHI-Bestrahlung keine Amorphisierung beobachtet, weder bei den Bestrahlungen am IFK Jena [18], noch bei der Bestrahlung mit Pb-Ionen (Colder *et al.* [29]), bei der der elektronische Eintrag  $\epsilon_e$  mit  $38,3 \text{ keV}/\text{\AA}$  noch um einiges höher lag. Die Bestrahlung mit  $\text{C}_{60}$ -Clustern bei fast gleichem  $\epsilon_e$  führten jedoch zur Bildung von amorphen Spuren ([29], siehe Diskussion in Abschnitt 1.2.1.1). Es ist daher anzunehmen, dass sich die elektronisch deponierte Energie bei der SHI-Bestrahlung von c-Ge durch die in diesem Fall höhere Reichweite der  $\delta$ -Elektronen über einen größeren Raumbereich verteilt und die Energiedichte nicht für die Amorphisierung reicht. Die Simulation berücksichtigt das nicht, da hier die räumliche Verteilung der Energie direkt über das Depositionsgebiet vorgegeben wird.

Da die Simulation also offenbar eher der Situation bei Bestrahlung von c-Ge mit Fullerenen entspricht, müsste man das Depositionsgebiet bei gleicher Gesamtenergie deutlich größer wählen, um die SHI-Bestrahlung von c-Ge adäquat darzustellen. Es wurde daher probeweise eine Energiedeposition ( $390 \text{ eV}/\text{\AA}$ ) in eine kristalline Zelle mit 81000 Atomen ( $257,7 \text{ \AA} \times 257,7 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$ ) durchgeführt, bei der  $\rho_{\text{edep}} = 50 \text{ \AA}$  gewählt wurde. Die Materie in  $V_{\text{edep}}$  erhitze sich dabei auf etwa  $5700 \text{ K}$ , ohne dass jedoch die kristalline Struktur aufbrach; auch nach der Abkühlung war keine strukturelle Veränderung feststellbar. Dies entspricht den experimentellen Befunden.

Toulemonde *et al.* weisen in ihrer Arbeit, die der hier angewandten Methode der Energiedeposition und speziell der Wahl von  $\rho_{\text{edep}}$  zugrunde liegt, ebenfalls darauf hin, dass das Thermal-Spike-Modell in der dort beschriebenen Form nur auf amorphe Materialien anwendbar ist [6]. Sie begründen dies, zusätzlich zu den genannten Unterschieden in der räumlichen Energieverteilung, mit dem vorausgesetzten lokalen Aufschmelzung der atomaren Struktur innerhalb der Ionenspur, für deren Beginn es Defektquellen, wie zum Beispiel eine Oberfläche oder amorphe Strukturen, geben müsse.

Insgesamt ist also festzuhalten, dass für die Bildung von Hohlräumen in kristallinem Germanium nach den bisherigen Erkenntnissen zwingend eine vorherige Amorphisierung notwendig ist. Diese kann zum einen durch hinreichenden nuklearen Energieeintrag herbeigeführt werden, weshalb es experimentell erst in einer gewissen Tiefe zur Bildung einer porösen Schicht kam [28] [18]. Zum anderen ist auch eine Amorphisierung durch hinreichende Konzentration der elektronisch deponierten Energie möglich, wie im Falle der Bestrahlung mit Fullerenen [29].



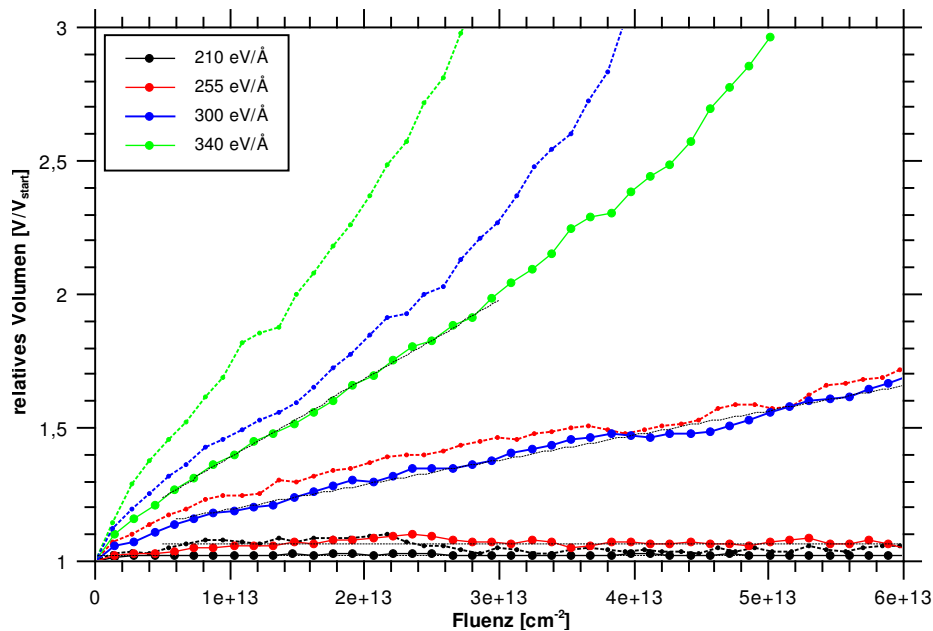
### 3.6 Bestrahlung von Silizium

**Bedingungen:** a-Si; 9000 Atome;  $T = 293$  K;  $\rho_{\text{edep}} = 20 \text{ \AA}$  bei Gleichverteilung der Energie in  $V_{\text{edep}}$ ;  $\rho_{\text{scal}} = 37,2 \text{ \AA}$ ;  $\epsilon = 210 / 255 / 300 / 340 \text{ eV/\AA}$

Zur SHI-Bestrahlung von amorphem Silizium liegen bislang nur wenige experimentelle Ergebnisse vor. Diese deuten darauf hin, dass bei a-Si durch die Bestrahlung ebenfalls eine Volumenänderung hervorgerufen wird [19], die aber im Vergleich zur Situation bei a-Ge erst bei weit höheren Energien und Fluenzen einsetzt (Abb. 1.8).

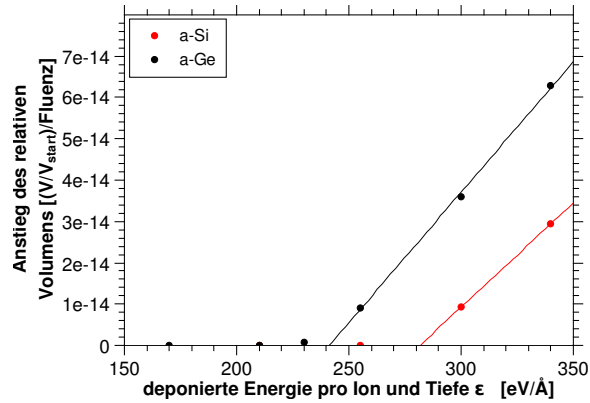
Die MD-Rechnungen mit a-Si sowie deren Auswertung sind völlig analog zum Vorgehen bei a-Ge in Abschnitt 3.1, um einen direkten Vergleich zu gestatten. Die Ergebnisse für die Volumenänderung bei a-Si sind in Abb. 3.46 dargestellt, ebenso die entsprechenden Kurven für a-Ge. Abb. 3.47 zeigt die gefitteten Anstiege aus Abb. 3.46 in Abhängigkeit von der deponierten Energie  $\epsilon$ .

Bei gleicher deponierter Energie  $\epsilon$  ist die Aufwölbung bei a-Si deutlich schwächer (Abb. 3.46). Für eine Volumenentwicklung, wie sie im Falle von a-Ge bei  $255 \text{ eV/\AA}$  zu beobachten war, bedarf es bei a-Si einer Deposition von  $300 \text{ eV/\AA}$ . Die energieabhängigen Anstiege, die in Abb. 3.47 aufgetragen sind, zeigen, dass der Schwellwert  $\epsilon_{\text{th}}$  für die Aufwölbung



**Abbildung 3.46:** Relatives Volumen von a-Si (durchgezogen) und a-Ge (gestrichelt) in Abhängigkeit von der Fluenz bei verschiedenen deponierten Energien. Es wurden jeweils Zellen mit 9000 Atomen verwendet.



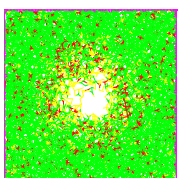


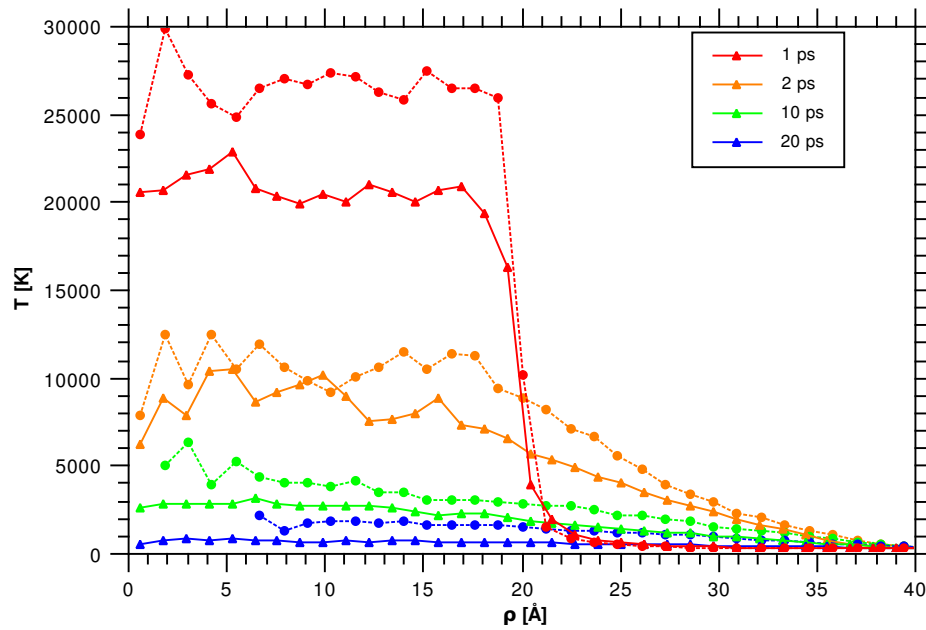
**Abbildung 3.47:** Vergleich des relativen Volumenanstiegs von a-Si und a-Ge in Abhängigkeit der deponierten Energie. 9000 Atome,  $T = 293$  K.

bei a-Si zu höheren Energien hin verschoben ist. Da bei a-Si der Anstieg nur für zwei Energien nicht null ist ( $\epsilon = 300 / 340$  eV/Å), lässt sich nicht mit letzter Sicherheit sagen, ob der Anstieg hier oberhalb des Schwellwerts linear ist. Geht man jedoch von einer Linearität aus, so bedeutet dies eine Erhöhung von  $\epsilon_{th}$  gegenüber a-Ge um 40 eV/Å.

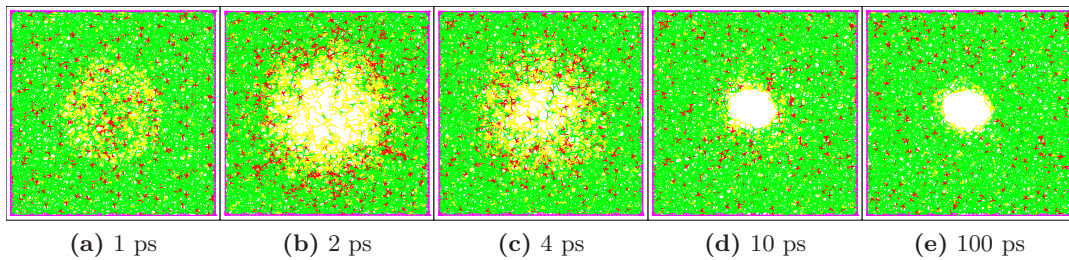
Bei Bestrahlung von a-Si mit 185 MeV Au-Ionen unter einem Winkel  $\Theta$  bis zu  $60^\circ$  (gleiche experimentelle Bedingungen wie bei Germanium, entspricht einer elektronischen Deposition bis zu  $\epsilon_e = 4000$  eV/Å in a-Ge und 2700 eV/Å in a-Si), zeigte sich bei amorphem Silizium keine Volumenänderung (bei a-Ge setzte diese bei einem Schwellwert von  $\epsilon_e \approx 1050$  eV/Å ein) [31]. In den Experimenten von Hedler [19] mit 600 MeV Au-Ionen (was einer elektronischen Deposition pro Tiefe von etwa 3000 eV/Å entspricht, siehe Abb. 1.7) war hingegen eine Aufwölbung zu verzeichnen (Abb. 1.8). Es existiert also auch bei a-Si ein Energieschwellwert für die Volumenvergrößerung, der allerdings mit  $2700$  eV/Å  $< \epsilon_{th(a-Si)} < 3000$  eV/Å deutlich höher liegt als bei a-Ge ( $\epsilon_{th(a-Ge)} \approx 1050$  eV/Å). Dieser Sachverhalt wird durch die MD-Simulation qualitativ bestätigt, wenngleich der Anstieg des Volumens um etwa 2 Größenordnungen zu stark ausfällt (eine Aufwölbung von  $\frac{V}{V_{start}} = 1,5$  wird in der Simulation z.B. bei 340 eV/Å und einer Fluenz von  $1,5 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> erreicht, während dafür experimentell eine Fluenz von  $3,2 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> notwendig ist). Ein quantitativer Vergleich ist allerdings problematisch aufgrund des Einflusses der Zellgröße und der Wärmeabführung (siehe Abschnitt 3.4). Ferner ist der experimentell beobachtete Anstieg nicht konstant, sondern steigt mit der Fluenz. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei a-Ge und a-Si unterschiedliche Mechanismen zum jeweiligen Verhalten beitragen.

Anhaltspunkte für die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens von a-Si und a-Ge in der Simulation liefert ein Blick auf die mikroskopische Entwicklung in der MD-Zelle. Betrachtet man die Temperaturverteilung innerhalb der Zelle vergleichend für a-Si und a-Ge bei gleicher deponierter Energie  $\epsilon = 255$  eV/Å und auch sonst vollkommen gleichen Parame-

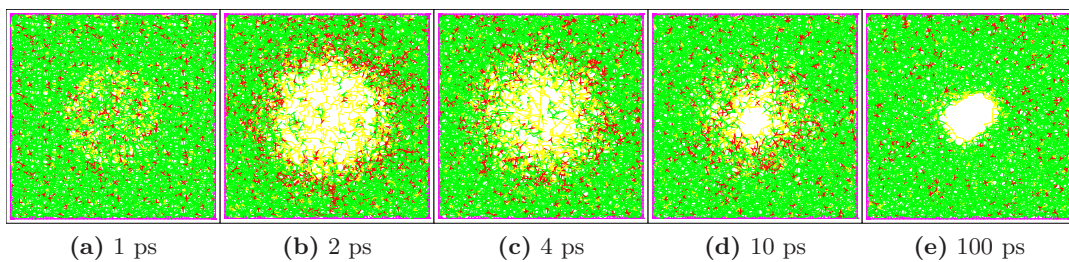




**Abbildung 3.48:** Vergleich der radialen Temperaturverteilungen von a-Si (durchgezogen) und a-Ge (gestrichelt) für verschiedene Zeiten nach der Energiedeposition. 9000 Atome,  $\epsilon = 255$  eV/Å.



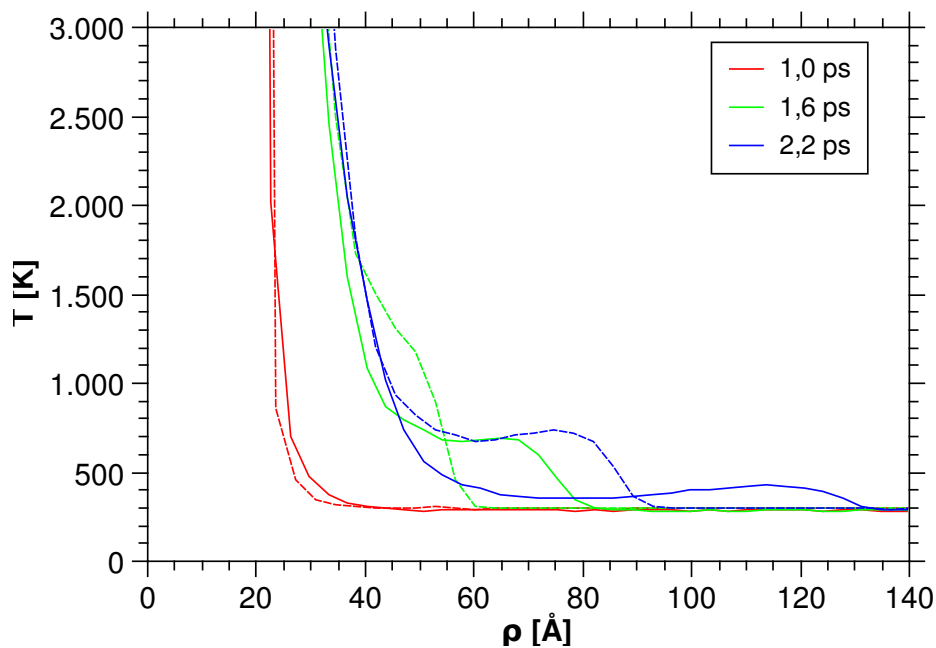
**Abbildung 3.49:** a-Si-Zelle (Draufsicht) nach Deposition von  $300$  eV/Å. 9000 Atome,  $T = 293$  K.



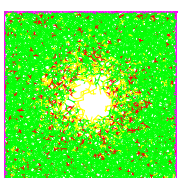
**Abbildung 3.50:** a-Ge-Zelle (Draufsicht) nach Deposition von  $255$  eV/Å (identisch mit Abb. 3.4). 9000 Atome,  $T = 293$  K.

tern, so stellt man fest, dass die Abkühlung der a-Si-Zelle deutlich rascher voranschreitet (Abb. 3.48). Aufschlussreich ist auch ein Vergleich der Zellmorphologien von a-Si bei  $\epsilon = 300 \text{ eV/\AA}$  (Abb. 3.49) und a-Ge bei  $\epsilon = 255 \text{ eV/\AA}$  (Abb. 3.50), da die fluenzabhängige Entwicklung des relativen Volumens in diesen beiden Fällen fast identisch ist (Abb. 3.46). Die Aufnahmen zeigen, dass auch der entstehende Hohlraum in etwa gleich groß ist, allerdings fällt auf, dass der Entstehungsprozess bei a-Si wesentlich schneller abläuft als bei a-Ge: Zum Zeitpunkt  $t = 4 \text{ ps}$  ist bei a-Si die Zahl der Koordinationsdefekte schon beträchtlich zurückgegangen, bei 10 ps hat sich bereits die Oberfläche des Hohlraums formiert.

Die Vermutung liegt nahe, dass diese Unterschiede auf eine schnellere Wärmeleitung in a-Si zurückgehen, so dass die Temperaturspitze früher das temperaturskalierte Gebiet erreicht. Daher wurde die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Thermal Spikes in a-Si bestimmt, wie in Abschnitt 3.4 bereits für a-Ge geschehen. Um den Einfluss der periodischen Randbedingungen so gering wie möglich zu halten, wurde für diese Rechnung eine große MD-Zelle mit 81000 Atomen verwendet. Das Ergebnis ist in Abb. 3.51 zu sehen. Die Wellenfront des Thermal Spikes in a-Si (durchgezogene Linie) eilt derjenigen in a-Ge um einen Faktor von etwa 1,5 voraus, was gut mit Literaturwerten für die Schallgeschwindigkeit übereinstimmt (Ge: 4870 m/s, Si: 8430 m/s [16]). Dies ist ein Indiz dafür, dass die Simulation auch



**Abbildung 3.51:** Radiale Temperaturverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$  kurz nach der Deposition für a-Si (durchgezogen) und a-Ge (gestrichelt). Die Zeitangaben sind, wie überall, auf den Beginn der Deposition bezogen. Deutlich ist die unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des Thermal Spikes in den beiden Materialien zu erkennen. 81000 Atome,  $\epsilon = 390 \text{ eV/\AA}$ , keine Temperaturskalierung.



die Wärmeleitung in Silizium grundsätzlich korrekt wiedergibt und die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit somit ein Teil der Erklärung für das experimentell beobachtete unterschiedliche Verhalten von a-Si und a-Ge sein kann.

Quantitativ lässt sich der große experimentelle Unterschied im Volumenanstieg allerdings nicht allein darauf zurückführen. Die unterschiedlichen Eigenschaften der elektronischen Systeme beider Stoffe dürften ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Im Sinne der ursprünglichen Annahme, dass ein Thermal Spike durch niedrige Mobilität der Elektronen, das heißt starke Lokalisation der Energie im elektronischen System, begünstigt wird, könnte man zunächst eine höhere Elektronenmobilität in a-Si vermuten. Dies ist jedoch nicht der Fall; die Leitfähigkeit, ein Maß für die Elektronenmobilität, liegt für a-Si bei  $10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$  (Le Comber/Spear [48]) und für a-Ge bei  $2 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$  (Kubelik/Trcaroniska [49]). Da es sich um Halbleiter handelt, wird die Mobilität jedoch maßgeblich von Verunreinigungen des Materials beeinflusst. Falls bei den Experimenten mit a-Si das Ausgangsmaterial stärker verunreinigt gewesen sein sollte, so könnte dies die geringere Eigenleitfähigkeit von a-Si überkompensiert haben und zu einer breiteren räumlichen Verteilung der elektronischen Energie vor der Einkopplung ins atomare System geführt haben, was in der Simulation einem größeren Depositionsradius  $\rho_{\text{edep}}$  entspräche. Der Einfluss einer solchen verbreiterten Verteilung wurde in Abschnitt 3.3 untersucht.

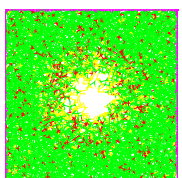
Es deutet jedenfalls einiges darauf hin, dass die Energie, die letztlich im atomaren System deponiert wird, bei Silizium effektiv über einen größeren Raumbereich verteilt ist. Dies kann sowohl durch die Eigenschaften des elektronischen Systems als auch durch die höhere Wärmeleitfähigkeit in a-Si gegenüber a-Ge bedingt sein.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Hohlraumbildung in a-Ge und a-Si, die infolge der Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen (*SHI – Swift Heavy Ions*) in der Größenordnung von 100 MeV auftritt, mittels molekulardynamischer Simulation untersucht. Die Abmessungen der standardmäßig verwendeten Simulationszelle mit 9000 Atomen betragen  $85,8 \text{ \AA} \times 85,8 \text{ \AA} \times 28,6 \text{ \AA}$ . Bei der Berechnung der interatomaren Wechselwirkung kam ein von Stillinger und Weber für Silizium vorgeschlagenes Potential zum Einsatz [37], dessen Parameter für die Simulation von Germanium nach Ding und Andersen modifiziert wurden [38]. Im genannten Energiebereich findet die Wechselwirkung zwischen Ion und Targetatomen vor allem im elektronischen Regime statt, also zwischen den Elektronensystemen von Projektil und Targetatomen; erst in einem späteren Schritt geht ein Teil der so deponierten Energie in das atomare System, also in Bewegungen der Atomrümpfe, über. Dies wird in der Simulation umgesetzt, indem die Atome in einem Teilgebiet der Simulationszelle über einen Zeitraum von 1 ps eine hohe zusätzliche kinetische Energie erhalten.

Bei deponierten Energien  $\epsilon \geq 210 \text{ eV/\AA}$  bilden sich Hohlräume in der Zelle, die mit zunehmender Energie größer werden und bei  $\epsilon = 340 \text{ eV/\AA}$  einen Durchmesser von etwa  $35 \text{ \AA}$  erreichen. Sie entstehen durch eine explosionsartige, radial nach außen gerichtete Bewegung der energiereichen Atome im Depositionsvolumen. Diese Atome geben dann innerhalb einiger Pikosekunden einen Teil ihrer kinetischen Energie an die umgebenden Atome ab oder verlieren Energie durch die simulierte Wärmeabführung. Sobald infolgedessen der Schmelzpunkt des Materials lokal unterschritten wird, "frieren" die Atome in ihrer momentanen Struktur ein und ein Hohlraum bleibt zurück.

Ab einer kritischen Energie von  $\epsilon = 240 \text{ eV/\AA}$  war bei fortdauernder Bestrahlung ein permanenter Anstieg des Zellvolumens zu verzeichnen, der mikroskopisch auf das Wachstum der genannten Hohlräume zurückgeht. Die Abhängigkeit des Zellvolumens von der Fluenz wies nach einem anfänglichen stärkeren Anstieg einen ausgedehnten linearen Bereich auf, der lediglich dadurch begrenzt wurde, dass die Zelle bei zu großem Volumen in einzelne Gebiete zu zerfallen begann. Regressionen des linearen Bereichs enthüllten eine ebenfalls lineare Abhängigkeit des Volumenanstiegs pro Fluenz von der deponierten Energie. Diese Resultate stimmen hervorragend mit experimentellen Ergebnissen überein, die am IFK Jena parallel zu dieser Arbeit gewonnen worden waren.



Die entstandenen porösen Strukturen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer erhöhten Temperatur von  $T = 1000$  K für etwa 20 ns relaxiert, ohne dass die Strukturen ihre Gestalt merklich änderten. Das Zellvolumen nahm bei der höheren Temperatur zunächst ab, näherte sich aber anschließend asymptotisch einem Wert, der um etwa 6 % unter dem Startwert der Relaxation lag. Soweit dies mit molekulardynamischen Methoden zu beurteilen ist, sind die Strukturen demnach als stabil zu bezeichnen.

Die Umgebungstemperatur bei der simulierten Bestrahlung hat auf die Volumenänderung der Zelle einen deutlichen quantitativen Einfluss. Bei  $\epsilon = 255$  eV/Å und  $T = 90$  K beträgt der Anstieg des Volumens 60 % des Wertes bei Raumtemperatur, bei  $T = 570$  K sind es hingegen 165 %. Hier fehlen bisher experimentelle Vergleichsergebnisse.

Einen starken Einfluss auf die Volumenvergrößerung der Zelle hat auch das radiale Profil der deponierten Energieverteilung: Je breiter diese Verteilung, desto kleiner die Hohlräume und desto geringer der Volumenanstieg. Entscheidend ist dabei die Lage des radialen Schwerpunkts der Energieverteilung; bei gleicher Lage dieses Schwerpunkts gibt es zwischen einer gaußförmigen und einer stufenförmigen Verteilung keinen wesentlichen quantitativen Unterschied, was die Hohlraumbildung betrifft. Oberhalb eines gewissen Schwellwerts für den radialen Schwerpunkt der Verteilung entstehen keine Hohlräume in der Zelle.

Um den Einfluss der durch die Größe der Simulationszelle vorgegebenen Randbedingungen abzuschätzen, wurden ebenfalls Simulationen mit vergrößerten Zellen durchgeführt. Eine Erweiterung der Zelle in Einschussrichtung ergab sehr ähnliche Ergebnisse wie bei der Standardzelle mit 9000 Atomen. Simulierte man die Energiedeposition jedoch mit einer orthogonal zur Einschussrichtung erweiterten Zelle, so war eine drastische Erhöhung des energetischen Schwellwerts für die Volumenvergrößerung festzustellen. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die Wärme in diesem Fall bedeutend langsamer abgeführt wird und sich der Bereich der Zelle, in dem während der Deposition ein Hohlraum entsteht, für eine längere Zeitdauer oberhalb der Schmelztemperatur befindet. In diesem quasiflüssigen Bereich können sich die Dichteunterschiede im Material schnell wieder ausgleichen und den Hohlraum so verschwinden lassen. Die Abhängigkeit von der Zellgröße und die Tatsache, dass die Schmelztemperatur durch das Potential nicht korrekt wiedergegeben wird, müssen bei einer quantitativen Interpretation der Resultate berücksichtigt werden.

Beim Einschuss in kristallines Ausgangsmaterial wurde das Depositionsvolumen zunächst nur amorphisiert; erst in einem zweiten Schritt, wenn weite Teile der Zelle in die amorphe Struktur übergegangen waren, kam es zur Bildung von Hohlräumen und zu einem stärkeren Volumenanstieg. Bei der Interpretation ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich wesentliche Unterschiede zwischen a-Ge und c-Ge in den Eigenschaften des Elektronensystems manifestieren; vor allem ist bei c-Ge die Ausbreitungsgeschwindigkeit elektronischer Anregungen bedeutend größer, weshalb die elektronisch deponierte Energie zum Zeitpunkt

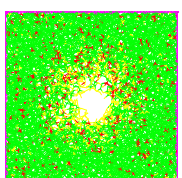
---

ihres Übergangs ins nukleare System über einen weit größeren Raumbereich verteilt ist. Trägt man dieser Tatsache in der Simulation durch eine entsprechende Vergrößerung des Depositionsvolumens (bei gleicher deponierter Energie pro Tiefe) Rechnung, so zeigt sich, dass weder Amorphisierung noch Hohlräumbildung auftritt. Dies stützt experimentelle Erkenntnisse, die nahelegen, dass bei der Amorphisierung von c-Ge durch SHI-Bestrahlung der nukleare und nicht der elektronische Energieverlust entscheidend ist, und dass für die Hohlräumbildung eine vorherige Amorphisierung zwingend ist.

Simulationen mit a-Si als Ausgangsmaterial zeigten qualitativ ähnliche Effekte wie bei a-Ge. Hohlräumbildung und Volumenvergrößerung setzten allerdings erst bei einem höheren Schwellwert der deponierten Energie pro Tiefe ein, in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Insgesamt haben die Simulationen gezeigt, dass poröse Strukturen eine stabile Anordnung von Ge- und Si-Atomen darstellen, die gemäß dem verwendeten Potential wechselwirken. Im Zuge der simulierten Bestrahlung von a-Ge und a-Si mit schnellen schweren Ionen konnte die Entstehung von Hohlräumen beobachtet und einige Hinweise auf Charakteristika des zugrunde liegenden Prozesses gewonnen werden. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass für die Entstehung und den Bestand der Hohlräume keine Gasfüllung notwendig ist und die poröse Struktur über einen weiten Temperaturbereich innerhalb der beobachtbaren Zeitskala thermisch stabil ist. Die Entwicklung des Zellvolumens zeigte in der Abhängigkeit von Fluenz und deponierter Energie pro Tiefe eine klare qualitative Übereinstimmung mit entsprechenden Experimenten, und selbst quantitativ lagen Experiment und Simulation meist in der gleichen Größenordnung, trotz der begrenzten Größe der Simulationszelle und einiger weiterer vereinfachender Annahmen.

Aufbauend auf den vorliegenden Ergebnissen bieten sich für zukünftige Untersuchungen verschiedene Fragestellungen an. Aufgrund der zentralen Rolle des Wechselwirkungspotentials wären vergleichende Simulationen mit verschiedenen Potentialen von Interesse, unter anderem deshalb, weil das hier verwendete Potential zwar auf die kristalline und die amorphe Phase optimiert ist, aber den Schmelzpunkt nicht korrekt wiedergibt und somit Defizite in der Modellierung thermodynamischer Eigenschaften aufweist. Außerdem wären für eine Modellierung von Strukturen der experimentell beobachteten Größenordnung (Hohlräume mit Durchmessern von über 1000 Å) größere Simulationszellen vonnöten. Schließlich wäre es wünschenswert, die elektronischen Eigenschaften des Materials direkt in der Simulation zu berücksichtigen, um weniger auf Annahmen und Plausibilitätsüberlegungen bei der Interpretation zurückgreifen zu müssen. Sollte die stetig wachsende Rechnerleistung die *ab-initio*-MD-Simulation größerer Zellen ermöglichen, so würde dies auch für das hier behandelte Thema neue Untersuchungsmöglichkeiten eröffnen.

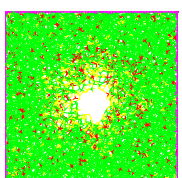






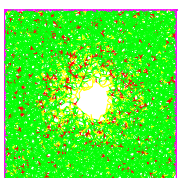
# Literaturverzeichnis

- [1] Helmut Föll, Jürgen Carstensen, and Stefan Frey. Porous and nanoporous semiconductors and emerging applications. *Journal of Nanomaterials*, 2006:1, 2006.
- [2] K. Gärtner and K. Hehl. Theoretical description of elastic atom - atom scattering. *Physica Status Solidi (b)*, 94(1):231–238, 1979.
- [3] I. S. Bitensky and E. S. Parilis. Shock wave mechanism for cluster emission and organic molecule desorption under heavy ion bombardment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 21(1-4):26–36, 1987.
- [4] D. Lesueur and A. Dunlop. Damage creation via electronic excitations in metallic targets part ii : A theoretical model. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126(1):163, 1993.
- [5] P. Stampfli. Electronic excitation and structural stability of solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 107(1-4):138–145, 1996. Swift Heavy Ions in Matter.
- [6] M. Toulemonde, C. Dufour, and E. Paumier. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Phys. Rev. B*, 46(22):14362–14369, Dec 1992.
- [7] R. H. Ritchie and C. Claussen. A core plasma model of charged particle track formation in insulators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 198(1):133–138, 1982.
- [8] M. P. R. Waligorski, R. N. Hamm, and R. Katz. The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 11(6):309–319, 1986.
- [9] Z. G. Wang, Ch. Dufour, B. Cabeau, J. Dural, G. Fuchs, E. Paumier, F. Pawlak, and M. Toulemonde. Velocity effect on the damage creation in metals in the electronic stopping power regime. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 107(1-4):175–180, 1996. Swift Heavy Ions in Matter.



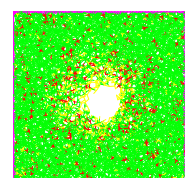
- [10] E.; Toulemonde M. Dufour, C.; Paumier. A transient thermodynamic model for track formation in amorphous metallic alloys. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126(1):119–122, 1993.
- [11] M. Toulemonde, Ch. Dufour, Z. Wang, and E. Paumier. Atomic and cluster ion bombardment in the electronic stopping power regime: A thermal spike description. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 112(1-4):26–29, 1996. New Trends in Ion Beam Processing From Ions and Cluster Ion Beams to Engineering Issues.
- [12] W Bolse. Atomic mixing in thin film systems by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 190(1-4):173, 2002.
- [13] P. Kluth, C. S. Schnohr, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, D. J. Sprouster, R. Giulian, M. C. Ridgway, A. P. Byrne, C. Trautmann, D. J. Cookson, K. Nordlund, and M. Toulemonde. Fine structure in swift heavy ion tracks in amorphous *siO<sub>2</sub>*. *Phys. Rev. Lett.*, 101(17):175503, Oct 2008.
- [14] S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta, P. Chieux, and R. Bellissent. Structure of evaporated pure amorphous silicon: Neutron-diffraction and reverse monte carlo investigations. *Phys. Rev. B*, 48(10):7685–7688, Sep 1993.
- [15] R. J. Temkin, W. Paul, and G. A. N. Connell. Amorphous germanium ii. structural properties. *Advances in Physics*, 22(5):581–641, 1973.
- [16] Ioffe Physical Technical Institute. Electronic archive of semiconductors. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/>, abgerufen am 7.6.2010.
- [17] Y. Waseda and K. Suzuki. Structure of molten silicon and germanium by x-ray diffraction. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 20(4):339–343, 1975.
- [18] T Steinbach, C. S. Schnohr, W. Wesch, P. Kluth, R. Giulian, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, and M. C. Ridgway. Influence of electronic energy deposition on structural modification of swift heavy ion irradiated amorphous germanium. *to be published*, 2009.
- [19] A. Hedler, S. Klaumünzer, and W. Wesch. Swift heavy ion irradiation of amorphous silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 242(1-2):85–87, 2006. Ion Beam Modification of Materials - Proceedings of the 14th International Conference on Ion Beam Modification of Materials.
- [20] M. C. Ridgway, C. J. Glover, G. de M. Azevedo, S. M. Kluth, K. M. Yu, and G. J. Foran. Structure in amorphous semiconductors: Extrinsic and intrinsic. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 238(1-4):294–301, 2005. Synchrotron Radiation in Materials Science - Proceedings of the 4th Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science.

- 
- [21] G. Dalba, P. Fornasini, M. Grazioli, and F. Rocca. Local disorder in crystalline and amorphous germanium. *Phys. Rev. B*, 52(15):11034–11043, Oct 1995.
- [22] J. S. Custer, Michael O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, and F. Spaepen. Density of amorphous si. *Applied Physics Letters*, 64(4):437–439, 1994.
- [23] P. K. Giri, V. Raineri, G. Franzo, and E. Rimini. Mechanism of swelling in low-energy ion-irradiated silicon. *Phys. Rev. B*, 65(1):012110, Dec 2001.
- [24] D. L. Williamson, S. Roorda, M. Chicoine, R. Tabti, P. A. Stolck, S. Acco, and F. W. Saris. On the nanostructure of pure amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, 67(2):226–228, 1995.
- [25] B. Stritzker, R. G. Elliman, and J. Zou. Self-ion-induced swelling of germanium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 175-177:193–196, 2001.
- [26] Jan Wernecke. Ion-beam induced structural modifications in germanium. Master’s thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 4 2010.
- [27] S. G. Mayr and R. S. Averback. Ion-irradiation-induced stresses and swelling in amorphous ge thin films. *Phys. Rev. B*, 71(13):134102, Apr 2005.
- [28] H. Huber, W. Assmann, S. A. Karamian, A. Muecklich, W. Prusseit, E. Gazis, R. Groetzschel, M. Kokkoris, E. Kossionidis, H. D. Mieskes, and R. Vlastou. Void formation in ge induced by high energy heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 122(3):542–546, 1997. Nanometric Phenomena Induced by Laser, Ion and Cluster Beams.
- [29] A. Colder, O. Marty, B. Canut, M. Levalois, P. Marie, X. Portier, S. M. M. Ramos, and M. Toulemonde. Latent track formation in germanium irradiated with 20, 30 and 40 mev fullerenes in the electronic regime. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 174(4):491–498, 2001.
- [30] W Assmann. Private Kommunikation.
- [31] T. Steinbach. Private Kommunikation.
- [32] Keith M. Beardmore and Niels Groenbech-Jensen. Direct simulation of ion-beam-induced stressing and amorphization of silicon. *Phys. Rev. B*, 60(18):12610–12616, Nov 1999.
- [33] Tina Clauß. Molekulardynamik-Simulationen zu ionenstrahlinduzierter Defektakkumulation in Silicium. Master’s thesis, Inst. f. Festkörperphysik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, 11 2007.



- [34] Olli H. Pakarinen, Flyura Djurabekova, Kai Nordlund, Patrick Kluth, and Mark C. Ridgway. Molecular dynamics simulations of the structure of latent tracks in quartz and amorphous  $\text{SiO}_2$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(8-9):1456–1459, 2009. Proceedings of the 16th International Conference on Ion Beam Modification of Materials.
- [35] Kun-Dar Li, Alejandro Perez-Bergquist, and Lumin Wang. Computer simulation of radiation-induced nanostructure formation in amorphous materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(18):3063–3066, 2009. Proceedings of the Ninth International Conference on Computer Simulation of Radiation Effects in Solids.
- [36] Loup Verlet. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1):98, Jul 1967.
- [37] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31(8):5262–5271, Apr 1985.
- [38] Kejian Ding and Hans C. Andersen. Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium. *Phys. Rev. B*, 34(10):6987–6991, Nov 1986.
- [39] M. Posselt and A. Gabriel. Atomistic simulation of amorphous germanium and its solid phase epitaxial recrystallization. *Phys. Rev. B*, 80(4):045202, Jul 2009.
- [40] J. K. Bording. Molecular-dynamics simulation of  $\text{Ge}$  rapidly cooled from the molten state into the amorphous state. *Phys. Rev. B*, 62(11):7103–7109, Sep 2000.
- [41] J Kortright. *PhD-Thesis of J. Kortright*. PhD thesis, Stanford University, 1984.
- [42] K. Nordlund, M. Ghaly, R. S. Averback, M. Caturla, T. Diaz de la Rubia, and J. Tarus. Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals. *Phys. Rev. B*, 57(13):7556–7570, Apr 1998.
- [43] Mark D. Kluge, John R. Ray, and Aneesur Rahman. Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 36(8):4234–4237, Sep 1987.
- [44] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire. Computer generation of structural models of amorphous  $\text{Si}$  and  $\text{Ge}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 54(13):1392–1395, Apr 1985.
- [45] Hendrik Heinz, Wolfgang Paul, and Kurt Binder. Calculation of local pressure tensors in systems with many-body interactions. *Phys. Rev. E*, 72(6):066704, Dec 2005.
- [46] G. Szenes, Z. E. Horvath, B. Pecz, F. Paszti, and L. Toth. Tracks induced by swift heavy ions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 65(4):045206, Jan 2002.
- [47] S. Klaumünzer. Ion tracks in quartz and vitreous silica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 225(1-2):136–153, 2004. The Evolution of Ion Tracks and Solids (TRACKS03).

- [48] P. G. Le Comber and W. E. Spear. Electronic transport in amorphous silicon films. *Phys. Rev. Lett.*, 25(8):509–511, Aug 1970.
- [49] I. Kubelik and A. Trcaroniska. The temperature dependence of the electrical conductivity in amorphous germanium. *Czechoslovak Journal of Physics*, 22(6):506–511, 1972.

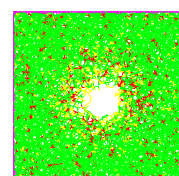




# Potentialparameter

	Germanium (aus [38])	Silizium (mod.)	Silizium (aus [37])
A		7,049556277	
B		0.6022245584	
p		4	
q		0	
a		1,8	
$\gamma$		1,2	
$\lambda$		31	21
$\sigma$ [Å]	2,181		2,0951
$\tilde{\epsilon}$ [eV]	1,93		2,167221
$r_1$ [Å]	1,2107		1,2107
$r_2$ [Å]	1,9213004348025821		1,845628858759693
$r_3$ [Å]	3,9258		3,77118
$\alpha_1$	9,542205599071066		11,15438344405434
$\alpha_2$	45,964584391623695		26,90916209181336
$\alpha_3$	92,22555136839797		45,65684677460536

**Tabelle .1:** Verwendete Potentialparameter für die Simulation von Germanium und Silizium. Das modifizierte Silizium-Potential verwendet die Parameter von Stillinger/Weber [37] bis auf  $\lambda$ , das von Ding/Andersen [38] übernommen wurde.





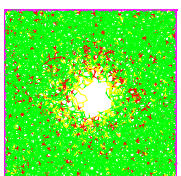


# Danksagung

Für die umfassende Betreuung meiner Diplomarbeit möchte ich Herrn PD Dr. Konrad Gärtner sehr herzlich danken. Er ließ mir viel Freiraum (insbesondere auch in organisatorischen Angelegenheiten), während er stets für Fragen und Diskussionen zur Verfügung stand.

Auch meinem zweiten Bürogenossen Tobias Steinbach gebührt großer Dank für die Bereitstellung der experimentellen Vergleichsergebnisse, die fruchtbaren Diskussionen und den einen oder anderen Zuspruch. Außerdem danke ich Jan Wernecke für ergänzende experimentelle Ergebnisse zu Germanium.

Schließlich möchte ich Prof. Dr. Werner Wesch und der gesamten Arbeitsgruppe für das harmonische und (nicht nur physikalisch) bereichernde Jahr herzlich danken.





# Erklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Jena, 6. Juni 2010

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Diplomarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, 6. Juni 2010