

Entwicklung eines ballistischen Transportmodells für die ioneninduzierte kinetische Elektronenemission

von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
Dissertation

von
STEFANIE MAREEN LIOBA HANKE

Duisburg, den 27. Januar 2015

Tag der Disputation: 10. Juli 2015

Gutachter:

Prof. Dr. Andreas Wucher

Prof. Dr. Bärbel Rethfeld

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Grundlagen des diffusiven Transportes	11
2.1	Molekulardynamik	13
2.2	Elektronische Anregungsprozesse	16
2.2.1	Elektronische Reibung	16
2.2.2	Elektronenpromotion	19
2.3	Transport der Anregungsenergie	21
2.3.1	Wahl der Randbedingungen	24
2.4	Beschreibung der kinetisch induzierten Elektronenemission	25
2.4.1	Thermionische Emission	25
2.4.2	Hybrid-Modell	30
3	Modellierungen zum diffusiven Transport	33
3.1	SPUT93	33
3.2	Modellkristall	34
3.3	Beschuss-Szenario	36
3.4	Excite	37
3.4.1	Allgemeine Funktionsweise	37
3.4.2	Randbedingungen am Interface	38
4	Ergebnisse zur Elektronenemission	41
4.1	Kinetisch induzierte Elektronenemission	41
4.1.1	Externe Elektronenemission	43
4.1.2	Innere Elektronenemission	45
	Einfluss der Randbedingungen	45
	Einfluss der Barrierenhöhe	47
	Fazit	48
4.2	Hybrid-Modell	49
4.2.1	Externe Elektronenemission	52
	Beiträge der einzelnen Kristallschichten zu γ_{ext}^H	53
4.2.2	Innere Elektronenemission	54
	Beiträge der einzelnen Kristallschichten zu γ_{int}^H	54
	Annahme maximaler Anisotropie des Transportes	55
	Fazit	56
5	Grundlagen des ballistischen Transportes	59
5.1	Herleitung der Boltzmann-Gleichung	59
5.1.1	Der Stoß-Term	61
	Matrizelement und gewähltes Potential	63
5.1.2	Transport-Term	64

6	Simulation des ballistischen Transportes	65
6.1	Modellsystem	65
6.1.1	Wahl des Abschirmparameters des abgeschirmten Coulomb-Potentials	66
6.2	Der k-Raum	68
6.2.1	Rechendauer vs. Anzahl Wellenvektoren	68
6.3	Implementierung des Transport-Terms	73
6.4	Bestimmung der Anregungsenergie	76
7	Charakterisierung des Transportes	81
7.1	Elektronentemperaturabhängigkeit von D	82
7.1.1	Methodik der Datenauswertung am Beispiel der Fermi-Verteilung bei $T_{start} = 7000$ K	85
	Charakterisierung der Daten durch Fitfunktion	86
	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	92
7.1.2	Eindeutigkeit der Kurvenanpassung	94
7.1.3	Diffusionskoeffizienten der heißen Fermi-Verteilungen	96
	Bestimmung der Driftgeschwindigkeit	99
	Einfluss des chemischen Potentials	101
7.2	Isotrope Peak-Anregung	105
7.2.1	Abklingen der Anregung in der Zelle der Initialisierung	112
7.2.2	Einfluss der Geschwindigkeiten der Wellenvektoren	115
7.2.3	Diskussion der Fitfunktion	117
7.3	Anisotrope Peak-Anregung	124
7.3.1	Anregung senkrecht zur Transportrichtung	124
7.3.2	Anregung in Transportrichtung	131
	Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit	133
7.4	Bestimmung von Streuquerschnitt und Geschwindigkeit	140
7.5	Einfluss des Abschirmparameters κ auf den Transport der Anregungsenergie	142
7.6	Diffusion und Dispersion	145
7.7	Zusammenfassung	146
8	Zusammenfassung und Ausblick	151

Abstract

The following work discusses the impact angle dependence of both the internal and external electron emission yield as well as the general transport behavior of kinetically induced hot electrons in solids.

The impact angle dependence is investigated by application of a purely diffusive transport model for the electronic excitations in solids, proposed by Duvenbeck et al.. The use of a thermionic Richardson-Dushman model combined with the diffusive transport enables the determination of the external electron emission yield in good agreement with experimental data.

For the prediction of the internal electron emission a Hybrid model is developed, which treats every layer of the model crystal as a source of hot electrons. These electrons are then transported in a ballistic way to the top and bottom side of the crystal where they contribute to the emission yields.

This way the correct order of magnitude for the internal electron emission yield can be predicted. To reproduce the impact angle dependence as well, the transfer of both the energy as well as the momentum is taken into account. Therefore the direction of motion of the excited electrons is assumed to be the same as the impact direction of the projectile. With this assumption the experimental data can reproduced qualitatively.

The second part of this thesis investigates the ballistic transport phenomena of excited electrons by implementation of the Boltzmann transport equation. After initiation of different kinds of excitation (thermal, isotropic and anisotropic distribution of excited electrons) the temporal and spatial development of the initialized excitation energy distribution is investigated and characterized by means of an „effective“ diffusion coefficient.

Considering the thermal excitation, the diffusion coefficients show a clear temperature dependence resulting in saturation.

The isotropic and anisotropic excitation profiles show a dependence of the diffusion coefficient from the energy of the excited particles as well.

It becomes apparent that both the excitation energy as well as the direction of propagation of the excited electrons has strong influence on the values of the resulting effective diffusion coefficient.

Kurzfassung

Die folgende Arbeit behandelt die Beschusswinkelabhängigkeit der inneren und externen Elektronenemissionsausbeute sowie das allgemeine Transportverhalten von kinetisch induzierten heißen Elektronen im Festkörper.

Zur Untersuchung der Beschusswinkelabhängigkeit wird der von Duvenbeck et al. angenommene, rein diffusive Transport elektronischer Anregung im Festkörper verwendet. In Kombination mit einem thermionischen Richardson-Dushman-Formalismus kann so die externe Elektronenemission in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten bestimmt werden.

Zur Bestimmung der inneren Elektronenemission wird ein Hybrid-Modell entwickelt, welches alle Schichten des Modellkristalls als Quellen heißer Elektronen annimmt. Diese Elektronen werden ballistisch an die Ober- und Unterseite des Kristalls transportiert und tragen dort zur Emission bei. Um nicht nur die Größenordnung der Ausbeute, sondern auch die Beschusswinkelabhängigkeit der inneren Emission reproduzieren zu können, wird berücksichtigt, dass zusätzlich zur Energie auch Impuls an die Elektronen übertragen wird. Unter der Annahme, dass sich alle heißen Elektronen nach der Anregung ballistisch in Richtung des Projektils bewegen, kann eine qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten erreicht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das ballistische Transportverhalten angeregter Elektronen mit Hilfe der Boltzmann-Transport-Gleichung näher untersucht. Hierzu werden verschiedene Arten der Anregung (thermische, isotrope und anisotrope Verteilung angeregter Elektronen) initialisiert und die räumliche und zeitliche Entwicklung der damit verbundenen Anregungsenergie im Modellsystem untersucht. Zur Charakterisierung des Transportes der Anregungsenergie wird ein „effektiver“ Diffusionskoeffizient eingeführt.

Hierbei zeigt sich für eine thermische Anregung eine Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Elektronentemperatur (und somit auch der Anregungsenergie), welche ein Sättigungsverhalten erkennen lässt.

Für eine Peak-artige Form der Anregung durch Elektronen mit genau vorgegebener Energie zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie.

Es zeigt sich jedoch auch, dass neben dem Energiewert auch die Ursprungsrichtung der angeregten Elektronen einen Einfluss auf den Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten hat.

Kapitel 1

Einleitung

In der heutigen Zeit sind elektronische Bauteile allgegenwärtig. Dabei geht der Trend seit Jahren hin zu immer kleineren Dimensionen. Während elektronische Bauteile wie Computerchips vor 40 Jahren noch im Bereich von Mikrometern dimensioniert waren, sind werden solche Bauteile auf Nanometerskala gefertigt [1]. Zur Qualitätskontrolle sind daher auch immer feinere Methoden der Untersuchung notwendig. Eine Möglichkeit für diese Kontrolle bietet die Oberflächenanalytik, bei welcher Festkörper mit Projektilen beschossen werden. Das Projektil wechselwirkt nun mit dem Festkörper, es wird abgebremst und gibt hierbei aufgrund von Wechselwirkungsprozessen mit den Festkörperatomen sowie den dazu gehörenden Elektronen einen Teil seiner kinetischen Energie an diese ab.

Im Falle des Energieübertrags an die Atome kommt es im atomaren System zur Ausbildung einer billard-ähnlichen Stoßkaskade, in Folge derer einzelne Atome den Festkörper verlassen und in die Gasphase emittiert werden. Dieser Prozess wird auch als Zerstäubung oder *Sputtering* bezeichnet [2–4].

Die beiden am weitesten verbreiteten Prozesse für die Anregung des elektronischen Systems sind die elektronische Reibung von Atomen am Elektronengas [5] sowie die Anregung von Elektronen als Resultat harter Stöße zwischen Atomen [6]. Diese elektronische Anregung führt zur Erzeugung *heißer Elektronen* [7], welche zur Oberfläche transportiert werden und bei ausreichender Energie den Festkörper verlassen können.

Eine experimentelle Möglichkeit, die elektronische Anregung zu studieren, bietet die Elektronenemission [8, 9]. Dieses Phänomen tritt auf, wenn die Anregungsenergie der Elektronen ausreicht, um die Austrittsarbeit zu überwinden. Elektronen, welche eine geringere Anregungsenergie als die Austrittsarbeit haben, können durch die Verwendung sogenannter Metall-Isolator-Metall-Systeme studiert werden [10], da diese Dünnschichtsysteme eine Tunnelbarriere aufweisen, deren Höhe im Vergleich zur Austrittsarbeit vermindert ist.

Während die Emission von Elektronen ins Vakuum (die sogenannte externe Emission) bereits Gegenstand vieler Untersuchungen war [8, 11, 12], birgt die Elektronenemission über die Metall-Isolator-Oxidbarriere (innere Emission) noch viele offene Fragen.

Um die ioneninduzierte elektronische Anregung besser zu verstehen, wurden von Duvenbeck Molekulardynamik-Computersimulationen durchgeführt, wel-

che die elektronische Anregung beim Ioneneinschlag erfassen, die Delokalisierung dieser elektronischen Anregung in Form eines diffusiven Transportmodells berücksichtigen und die Anregung des elektronischen Systems durch eine räumlich und zeitlich begrenzte Elektronentemperatur charakterisieren [13].

Die externe Elektronenemission kann durch den thermionischen Richardson-Dushman-Ansatz gut verstanden werden, jedoch existieren gegenwärtig noch Unstimmigkeiten beim Verständnis der inneren Emission, da die mit diesem Ansatz bestimmten Elektronenausbeuten um einige Größenordnungen zu gering sind und auch die im Experiment beobachtete Beschusswinkelabhängigkeit nicht nachvollzogen werden kann [14].

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die im Experiment beobachtete ioneninduzierte Elektronenemission zu verstehen und mit Hilfe der Molekulardynamik-Simulationen zu reproduzieren. Dabei wird das sogenannte Hybrid-Modell der kinetischen Elektronenemission entwickelt und vorgestellt, welches den diffusiven Transport der niederenergetischen Elektronen mit dem experimentell nachgewiesenen ballistischen Transport einiger hochenergetischer Elektronen [15–18] kombiniert. Das wichtigste Ziel des Hybrid-Modells ist es, die beobachtete innere Elektronenemission zu erklären.

Zur Interpretation der im Experiment beobachteten Beschusswinkelabhängigkeit der inneren Emission [19] wird im Hybrid-Modell ein stark vereinfachter Ansatz zur Berücksichtigung des ballistischen Transports eingeführt. Dieser wird nachfolgend im zweiten Teil der Arbeit mithilfe der Boltzmann-Gleichung genauer studiert. Hierbei werden die Elektronen als einzelne separate Teilchen innerhalb des Festkörpers behandelt.

Mit diesem Ansatz ist es möglich, das im Hybrid-Modell vereinfachte ballistische Transportverhalten genauer zu untersuchen.

Hierzu wird ein Quellcode implementiert, um im Rahmen eines eindimensionalen Modellsystems den Transport von ioneninduzierten elektronischen Anregungen zu simulieren.

Anhand der Boltzmann-Gleichung wird die Gültigkeit der diffusiven Transportnäherung überprüft und Zahlenwerte für die einzusetzenden effektiven Diffusionskoeffizienten ermittelt. Darüber hinaus wird untersucht, inwieweit es neben dem diffusionsähnlichen Transportverhalten auch einen ballistisch geprägten Transportmechanismus gibt.

Das zentrale Ziel dieses zweiten Teils der Arbeit ist es, die Abhängigkeit dieses effektiven Diffusionskoeffizienten von verschiedenen systemrelevanten Größen wie Richtung, Art und Stärke der Anregung zu erfassen und somit Prognosen für den elektronischen Transport im Hybrid-Modell abzuleiten.

Kapitel 2

Grundlagen des diffusiven Transportes

2.1	Molekulardynamik	13
2.2	Elektronische Anregungsprozesse	16
2.2.1	Elektronische Reibung	16
2.2.2	Elektronenpromotion	19
2.3	Transport der Anregungsenergie	21
2.3.1	Wahl der Randbedingungen	24
2.4	Beschreibung der kinetisch induzierten Elektronen-	
	nemission	25
2.4.1	Thermionische Emission	25
2.4.2	Hybrid-Modell	30

Durch den Beschuss einer Metalloberfläche mit Ionen einer Energie im keV-Bereich wird in dem beschossenen Festkörper eine Stoßkaskade initialisiert, welche sich zeitlich und räumlich im Kristall ausbreitet. Als Folge dessen kann es zum Zerstäuben von Teilchen aus der Metalloberfläche heraus kommen [2,20,21]. Neben dem Einfluss auf das atomare System wird auch das elektronische System durch die Stoßkaskade beeinflusst [8,13,22,23]. Beobachtbare Prozesse, welche dieses verdeutlichen, sind zum Beispiel die kinetisch induzierte Elektronenemission (KEE) sowie die Emission von Teilchen in elektronisch angeregten oder ionisierten Zuständen. Die Sekundärionenbildung wurde bereits von Weidtmann detailliert untersucht [24–27] und ist daher nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Der Prozess der Ioneninduzierten Elektronenemission lässt sich allgemein als Kombination dreier Prozesse beschreiben:

- Zunächst werden heiße Elektronen-Loch-Paare durch elektronische *Anregungsmechanismen* erzeugt. Die für diese Arbeit wesentlichen Prozesse werden in Abschnitt 2.2 vorgestellt.
- Im nächsten Schritt findet eine Delokalisierung der Anregung weg vom Ort ihrer Erzeugung im Festkörper statt. Speziell in Metallen ist dieser *Transport* extrem schnell und beeinflusst daher das erzeugte Anregungsprofil stark. Zur Beschreibung des Transportes der Anregungsenergie existieren verschiedene Ansätze, wie ein ballistischer [28,29] oder ein diffusiver Ansatz [30]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Transport durch

den Festkörper nach zwei verschiedenen Ansätzen verfolgt, welche in Kapitel 2.3 (diffusiv) sowie Kapitel 5 (ballistisch) erläutert werden.

- Im letzten Schritt erreichen die angeregten Ladungsträger eine Energiebarriere (zum Beispiel die Oberfläche) und können diese mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit überwinden, es kommt zur *Elektronenemission*. Die hierfür charakteristische Größe ist die Elektronenausbeute $\gamma = \frac{e^-}{I}$, welche die Anzahl e^- der emittierten Elektronen mit der Anzahl I der auftreffenden Projektilteilchen ins Verhältnis setzt.

Um den Festkörper verlassen zu können, benötigen die Elektronen eine Anregungsenergie, welche ausreichend groß ist, um die Austrittsarbeit zu überwinden. Besitzen die angeregten Elektronen hierzu jedoch nach dem Transport zur Oberfläche zu wenig Energie, werden andere Hilfsmittel benötigt, um diese Anregungen zu beobachten. Hierzu eignen sich beispielsweise sogenannte Metall-Isolator-Metall (MIM) Systeme [10, 31]. Diese bieten den Vorteil, dass durch die Bandlücke des Isolators eine innere Energie-Barriere realisiert werden kann, welche kleiner als die Austrittsarbeit des beschossenen Metalls ist. Beschießt man nun die oberste Metallschicht eines solchen MIM-Systems mit Ionen, so breitet sich in dieser Schicht eine Stoßkaskade aus und Elektronen werden angeregt. Ein Teil dieser Elektronen propagiert nun in Richtung der Isolator-Schicht. Nur Elektronen, welche genug Energie besitzen, um diese Barriere zu überwinden, können als „Tunnelstrom“ in der darunter liegenden Metallelektrode detektiert werden. Hier spricht man auch von „innerer Elektronenemission“.

Es gibt ein in der Arbeitsgruppe entwickeltes Computersimulations-Modell [23, 30, 32, 33], welches in der Lage ist, sowohl die atomare Stoßkaskade, die kinetischen Anregungsmechanismen sowie den Transport der Anregungsenergie im Festkörper zu beschreiben und die elektronische Anregung durch ein orts- und zeitaufgelöstes Elektronentemperaturprofil zu charakterisieren. Angewendet auf die kinetisch induzierte Elektronenemission sowie die Berechnung der Sekundärionenbildung hat sich gezeigt [14], dass sich in den ersten Femtosekunden nach dem Projektileinschlag an der Oberfläche ein Peak mit Elektronentemperaturen in der Größenordnung von 10^4 K bildet, der innerhalb weniger Femtosekunden allerdings auch wieder abkühlt. Nach diesem Modell ist dieser primäre Peak der Elektronentemperatur verantwortlich für die KEE, während für die Sekundärionenbildung die Elektronentemperatur an der Oberfläche zu späteren Zeiten der Stoßkaskade verantwortlich ist [14].

Mit dem bisherigen Modell ist es möglich, die externe Elektronenemission mit Hilfe eines Richardson-Dushman-ähnlichen Ansatzes der thermionischen Emission quantitativ zu beschreiben [33]. Es ist nach diesem Modell jedoch nicht möglich, auch die innere Emission quantitativ richtig zu beschreiben; es treten hier Abweichungen von mehreren Größenordnungen im Vergleich zum Experiment auf. Durch Modifikationen dieses Modells soll nun auch die innere Elektronenemission untersucht werden. Im Folgenden werden zunächst die dem Modell zugrunde liegenden Annahmen und im Anschluss die Modifikationen

vorgestellt, mit deren Hilfe die innere Elektronenemission untersucht werden soll.

2.1 Molekulardynamik

Das zu untersuchende Szenario wird durch einen Modellkristall aus einer gegebenen Anzahl N an Atomen und einem Projektil dargestellt (siehe Kapitel 3.2). Für jedes dieser $N + 1$ Atome wird anhand eines parametrisierten Wechselwirkungspotentials die Newtonsche Bewegungsgleichung erstellt. Dieses System aus $N + 1$ gekoppelten Gleichungen wird numerisch integriert, um Auskunft über die genaue Teilchendynamik zu erhalten [20, 34]. Trifft nun das Projektil auf das Target, so gibt es seine Energie an den Festkörper ab. Dieser Energieverlust dE pro Wegstrecke dR setzt sich zusammen aus dem Energieübertrag an das atomare System, der *nuclear stopping power* $dE/dR|_n$ und dem Übertrag an das elektronische System, der *electronic stopping power* $dE/dR|_e$. Welcher Anregungsmechanismus nun einen größeren Beitrag liefert, ist abhängig von der Primärenergie des Projektils.

Der genaue Verlauf der Stopping Power kann beispielsweise mittels SRIM/TRIM [35] berechnet werden. Ein wesentlicher Unterschied zu Molekulardynamik-Simulationen liegt in der Art des Targets und der Bestimmung der Teilchendynamik: Während bei MD-Simulationen die Positionen der einzelnen Atome bekannt ist und somit auch gezielt eine bestimmte Kristallstruktur zu Beginn der Simulationen gewählt werden kann, muss für die Berechnung mit SRIM die Dichte und die Dicke des zu beschießenden Materials gegeben sein. Aus der Dichte des Materials berechnet das Programm, mit welcher Wahrscheinlichkeit die sich bewegenden Teilchen nach einer gewissen Wegstrecke auf ein weiteres Teilchen treffen und an diesem gestreut werden. Es ist jedoch nicht möglich, unterschiedliche Kristallstrukturen vorzugeben oder Auskunft über die Trajektorien einzelner Teilchen zu erhalten.

Für den Beschuss eines Silber-Kristalls mit einem Silberatom wurde der Verlauf der Stopping Power nun mittels SRIM/TRIM berechnet. Dieses Beschusszenario wird in der vorliegenden Arbeit verwendet, da in diesem Fall die Wechselwirkung sämtlicher Atome untereinander durch Verwendung eines einzelnen Potentials beschrieben werden kann (würde man für Projektil und Target unterschiedliche Materialien verwenden, müssten zwei unterschiedliche Wechselwirkungspotentiale für die Materialien verwendet werden). Darüber hinaus bietet dieses Szenario hinreichend gute Übereinstimmung zu den gängigen, in Experimenten verwendeten Beschusszenarien.

Die resultierenden Größen der jeweiligen Stopping Power sind in Abbildung 2.1 dargestellt [36], wobei die *nuclear stopping power* in rot und die *electronic stopping power* in schwarz dargestellt ist. Bei der für diese Arbeit relevanten Energie von 5 keV ist der Beitrag der *nuclear stopping power* etwa um den Faktor 10 größer als die *electronic stopping power*. Es wird also in dem Energiebereich um einige wenige keV weniger Projektilenergie durch Wechselwirkung mit Elektronen als durch die Wechselwirkung mit Atomen abgegeben.

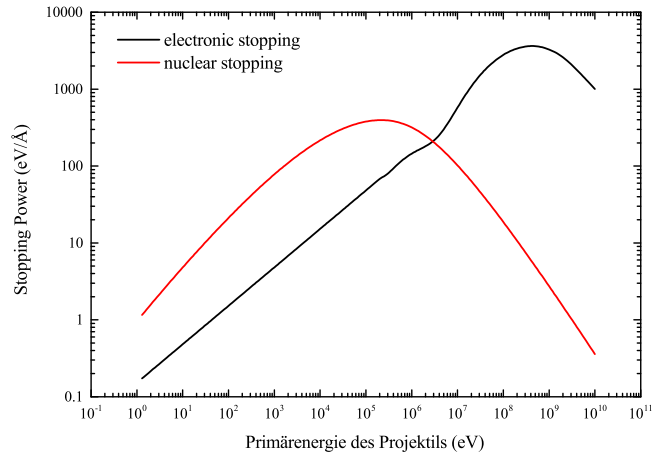


Abbildung 2.1: Energieverlust des Projektils an das elektronische System (electronic stopping power, schwarze Linie) sowie an das atomare System (nuclear stopping power, rote Linie) für das Beschusszenario $Ag^+ \rightarrow Ag$, berechnet mit SRIM [36].

Diese Berechnungen nach SRIM zeigen jedoch nur den Energieverlust des Projektils an das elektronische System. Zusätzlich dazu können allerdings auch die angestoßenen Festkörperatome, die sogenannten Recoils, ihre Energie an das elektronische System übertragen. Rechnungen von Duvenbeck et al. [23] haben gezeigt, dass für den Beschuss einer Silberoberfläche mit 5-keV Silberatomen etwa 60 % der kinetischen Energie des Projektils zumindest zeitweise in das elektronische System übertragen werden kann. Diese Anregung wird im Grenzfall großer Zeitskalen durch Elektron-Phonon-Kopplung wieder thermalisieren, die Energie wird dem von der Stoßkaskade unbeeinflussten Teil des Festkörpers zugeführt und es kommt zu einer Aufheizung des Kristallgitters.

Ein wesentlicher Parameter zur Beschreibung der Stoßkaskade ist das verwendete Potential, durch welches die Wechselwirkung der Atome untereinander berücksichtigt wird. Der negative Gradient des verwendeten Potentials bestimmt die Bewegungsgleichung der Atome. Man unterscheidet bei den verwendeten Potentialen zwischen Paarpotentialen und Vielteilchenpotentialen. Die Wechselwirkung hängt bei Paarpotentialen lediglich vom Abstand der beiden betrachteten Atome ab, die Positionen der anderen Teilchen des Systems werden hingegen vernachlässigt. Diese Potentiale finden Anwendung, wenn der Abstand der stoßenden Teilchen (beispielsweise Gasteilchen oder Atome in harten Stößen) klein gegen den Abstand zu den restlichen Teilchen ist.

Soll nicht nur der direkte Stoßpartner sondern die weitere Umgebung bei dem Stoßprozess berücksichtigt werden, so finden Vielteilchenpotentiale Anwendung.

Für die Simulation eines mit Silberatomen beschossenen Silberkristalls wird an dieser Stelle ein Vielteilchen-Potential von Kelchner et al. [37] verwendet. Hierbei handelt es sich um das MD/MC-CEM-Potential (**M**olecular-**D**ynamics/**M**onte-**C**arlo-**C**orrected **E**ffective **M**edium), bei welchem das Atom als eingebettet in ein effektives Medium betrachtet wird. Dieses Medium besteht aus dem Elektronengas und einem positiven Hintergrund, dem Jellium, zur Gewährleistung der Ladungsneutralität. Durch diese Betrachtung ist es möglich, für ein System aus N Atomen die Wechselwirkungsenergie $\Delta E(\{A_i\})$ zu bestimmen:

$$\Delta E(\{A_i\}) = \sum_{i=1}^N \Delta E_J(A_i; n_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_C(A_i, A_j) + \Delta G(\{A_i\}), \quad (2.1)$$

wobei der erste Term auf der rechten Seite die Summe der Einbettungsenergien der Atome A_i ins Jellium mit der Dichte n_i bezeichnet. Der zweite Term beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung von Kern und Elektron der Atome i und j und der dritte Term die Austausch-Korrelationsenergie zwischen dem N -Teilchen-System und dem Atom-Jellium-System, welche hier als Funktional der lokalen Elektronendichte beschrieben wird, wobei diese wiederum durch Superposition der atomaren Elektronendichten berechnet wird [37].

Die Einbettungsenergie wird im Falle großer Elektronendichten durch Anpassen an Festkörpereigenschaften (Kompressionsmodul, Kohäsionsenergie) des verwendeten Materials gewonnen. Für geringe Dichten wird sie durch ein an experimentell bestimmte Dimerdaten (Bindungsenergie, Gleichgewichtsabstand, Schwingungsfrequenz) angepasstes Morse-Potential parametrisiert. Beide Bereiche werden dann durch Interpolation miteinander verbunden [38].

Da mit diesem Potential interatomare Kräfte in Metallen realistisch modelliert werden können, wird für die MD-Simulationen dieser Arbeit ein an die Festkörpereigenschaften von Silber angepasstes MD/MC-CEM-Potential verwendet.

2.2 Elektronische Anregungsprozesse

In diesem Kapitel werden die beiden wesentlichen elektronischen Anregungsprozesse beschrieben, welche in unseren Modellrechnungen berücksichtigt werden, wenn sich Atome in einem Festkörper bewegen. Für die hier betrachteten Metalle wird dabei in erster Näherung die gesamte Teilchendynamik eingebettet in ein freies Elektronengas betrachtet. Man unterscheidet nun zwischen Stößen der Atome mit freien Elektronen aus diesem Elektronengas - dieser Prozess soll im Folgenden als *elektronische Reibung* bezeichnet werden - und harten, inelastischen Stößen zwischen Atomen, bei denen auch Elektronen aus tiefliegenden, gebundenen Zuständen in höhere Anregungszustände angehoben werden können, im Folgenden als *Elektronenpromotion* bezeichnet.

In den nächsten beiden Abschnitten werden nun die beiden Anregungsmechanismen der elektronischen Reibung und der Elektronenpromotion kurz vorgestellt.

2.2.1 Elektronische Reibung

Der Anregungsmechanismus der elektronischen Reibung ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Nach dem Modell von Lindhard-Scharff [5,39] führt die Streuung von Leitungsband-Elektronen an den bewegten Atomen im Festkörper zu einer effektiven Reibungskraft, die proportional zur Geschwindigkeit v des sich bewegenden Atoms ist und abbremsend auf das Atom wirkt. Ebenfalls proportional zur Geschwindigkeit ist somit der Energieverlust dE des Atoms pro Wegstrecke dR :

$$\left. \frac{dE}{dR} \right|_{fric} = -K \cdot v. \quad (2.2)$$

Dieser Energieverlust dE kann ebenfalls in Abhängigkeit zum Zeitintervall dt gebracht werden:

$$\left. \frac{dE}{dt} \right|_{fric} = -K \cdot v^2 = -A \cdot E. \quad (2.3)$$

Die Koeffizienten K und A in Gleichungen 2.2 und 2.3 können für das verwendete Modellsystem zum Beispiel nach [5] berechnet werden. Für das bereits erwähnte Szenario des Beschusses einer Silberoberfläche mit Silberatomen ergeben sich folgende Werte: $A = 2.88 \times 10^{12}$ 1/s und $K = 258.9 \times 10^{-15}$ kg/s.

Neben dem Lindhard-Scharff-Modell existieren noch weitere Modelle zur Beschreibung der elektronischen Reibung. Das Modell von Trubnikov und Yavlinskii [40] bietet hier vermutlich die genaueste Beschreibung des zugrunde liegenden Prozesses. Da jedoch das Lindhard-Scharff-Modell quantitativ dieselben Ergebnisse liefert, die zugrunde liegende Numerik jedoch deutlich einfacher ist [30] und Rechnungen von Lindenblatt et. al [41] gezeigt haben, dass dieses ursprünglich für Teilchen im keV-Bereich entwickelte Modell auch auf niederenergetische Teilchen mit kinetischen Energien im Bereich von wenigen eV anwendbar ist, wird für diese Arbeit das vorgestellte Modell von Lindhard und Scharff verwendet.

Mit den nun bekannten Parametern wird nach Gleichung 2.2 aus der Momentangeschwindigkeit der Energieverlust des Atoms berechnet und am momentanen Ort des Atoms als Anregungsenergie in das elektronische System eingeführt. Jedes sich in der Stoßkaskade bewegendes Atom führt so zu einem zeit- und ortsabhängigen Quellterm der elektronischen Anregung. Um nun die gesamte Anregung zu einem Zeitpunkt t zu bestimmen, muss über die Gesamtheit der sich bewegendes Atome summiert werden. Damit ergibt sich folgende Formel für den Quellterm der elektronischen Reibung:

$$\left. \frac{dE(\vec{r}, t)}{dt} \right|_{fric} = A \cdot \sum_i E_{kin}^i(t) \cdot \delta(\vec{r}_i(t) - \vec{r}). \quad (2.4)$$

Man kennt nach Gleichung (2.4) zwar die Energie, die durch elektronische Reibung im Elektronensystem deponiert wird, das genaue Anregungsspektrum ist jedoch nicht bekannt, da man keine Informationen darüber hat, wie sich diese Energie auf die einzelnen Anregungszustände verteilt. Nähere Informationen hierzu liefert zum Beispiel eine Arbeit von Lindenblatt und Pehlke [41], welche in ab initio Simulationen das Auftreffen eines niederenergetischen Wasserstoff-Atoms auf eine (111)-Oberfläche aus Aluminium durch Anwenden von zeitabhängiger Dichte-Funktionaltheorie (TD-DFT) betrachtet haben. Mit der TD-DFT wurden die Kohn-Sham-Gleichungen der angeregten Elektronen sowie die Ehrenfest-Gleichungen für die Atom-Dynamik gelöst. Nimmt man nun den elektronischen Grundzustand, auch Born-Oppenheimer-Oberfläche genannt, und projiziert die Kohn-Sham-Zustände der angeregten Elektronen auf diese Oberfläche, so erhält man die Besetzungszahlen der Zustände. Das so bestimmte Anregungsspektrum von Elektronen und Löchern ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

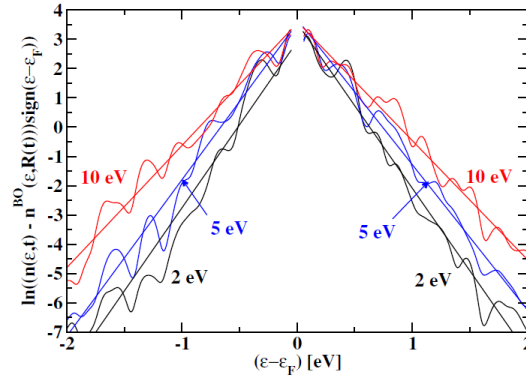


Abbildung 2.2: Anregungsspektrum elektronischer Zustände (rechte Bildseite, positive Energiedifferenzen $E - E_F$) sowie der Löcher (linke Bildseite, negative Energiedifferenzen). Die Geraden sind Fitfunktionen einer heißen Fermi-Dirac-Verteilung. Abbildung entnommen aus [41].

Der Beitrag der Elektronen mit Energien oberhalb der Fermi-Energie E_F ist in Abbildung 2.2 auf der rechten Seite zu sehen, die Löcher mit Energien unterhalb der Fermi-Energie sind links zu sehen. Für beide Fälle erhält man in guter Näherung einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Besetzungszahl der Zustände und der Energiedifferenz zur Fermi-Energie. Die Symmetrie

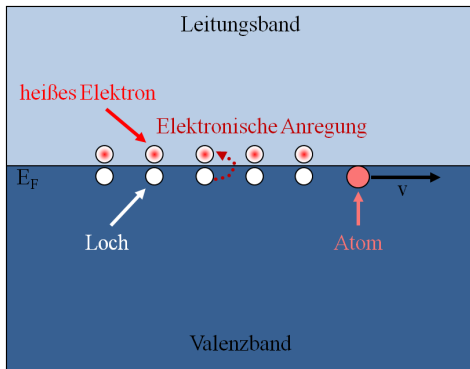


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der elektronischen Reibung, siehe [33]. Ein Atom bewegt sich mit der Geschwindigkeit v durch ein freies Elektronengas und regt dadurch Elektronen mit einer zu v proportionalen Energie oberhalb von E_F an.

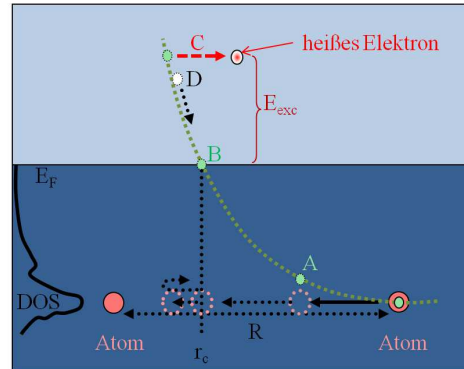


Abbildung 2.4: Der Prozess der Elektronenpromotion schematisch dargestellt, vergleiche [33]. Zwei Atome im Abstand r nähern sich einander an und das entstehende Quasi-Molekülorbital wird mit zunehmendem Abstand energetisch angehoben (Punkt „A“), befindet sich ab einem kritischen Abstand r_c oberhalb der Fermi-Energie (Punkt „B“). Das so angehobene Elektron kann nun mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in freie Zustände übergehen (Punkt „C“) und hinterlässt im Quasi-Molekülorbital ein Loch (Punkt „D“).

dieser Funktionen zeigt außerdem, dass die Anzahl der angeregten Elektronen stets gleich der Anzahl der Löcher ist. Wichtig ist, dass für die Berechnung dieser Daten keine Elektron-Elektron-Stöße berücksichtigt wurden. Da die Elektronen aber trotzdem eine - offensichtlich durch den Anregungsprozess bestimmte - Anregungsverteilung aufweisen, welche zumindest hinsichtlich des für die Elektronenemission wichtigen hochenergetischen Ausläufers einer Fermi-Dirac-Verteilung gleicht, kann die Anregung mit Hilfe einer effektiven „Elektronentemperatur“ charakterisiert werden. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass diese Elektronentemperaturen keinesfalls einer realen, durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung erzeugten Temperatur entsprechen.

Nachdem nun die Wechselwirkung von direkten Elektron-Atom-Stößen betrachtet wurde, wird im nächsten Abschnitt der Einfluss von Atom-Atom-Stößen auf die elektronische Anregung erläutert.

2.2.2 Elektronenpromotion

Für den Prozess der Elektronenpromotion wird der Stoß zweier Atome betrachtet. Nähern sich die Atome einander an, so kommt es zur zeitweisen Überlappung ihrer Atomorbitale. Da diese Atome kein stabiles Molekül bilden, es jedoch für kurze Zeit zur Ausbildung gemeinsamer Zustände kommt, bezeichnet man die entstehenden Orbitale auch als Quasi-Molekülorbitale. Die Eigenenergien dieser Orbitale sind eine Funktion der atomaren Separation r . Vergleicht man die Energien der ursprünglichen atomaren Orbitale mit denen der entstandenen Molekülorbitale, so liegen einige dieser Molekülorbitale oberhalb der ursprünglichen Energien, andere darunter. Von Interesse sind nun jene Orbitale, welche energetisch so stark angehoben werden, dass sie die Fermi-Energie überschreiten. Im Falle zweier Silberatome ist dies das den atomaren 4d-Levels entsprechende Quasi-Molekülorbital $9\sigma_u$. Nähern sich die Atome mit hinreichend hoher Geschwindigkeit einander an, so können außerdem Übergänge zwischen den Energiekurven zweier Orbitale stattfinden und die Elektronen können die vermiedenen Kreuzungen zwischen diesen Orbitalen (im Falle von Silber beispielsweise vom $9\sigma_u$ über das $10\sigma_u$ - und das $11\sigma_u$ -Orbital zum $15\sigma_u$ -Orbital) diabatisch während der Annäherung überwinden [42].

Der Prozess der Elektronenpromotion ist für zwei sich annähernde Silberatome schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt: Die 4d-Orbitale werden bei abnehmendem Atomabstand energetisch nach oben verschoben (Punkt „A“) und befinden sich ab einem gewissen kritischen Atomabstand $r_c = 1.5 \text{ \AA}$ oberhalb der Fermi-Energie E_F (Punkt „B“) [23]. Nun kann das Elektron der Energie E^* mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einen resonanten Übergang in einen freien Zustand des Leitungsbands gleicher Energie vollführen (Punkt „C“). Durch einen solchen Autoionisationsprozess wird ein Elektron mit der Energie $E^* - E_F$ im Leitungsband sowie ein Loch (Punkt „D“) im Quasi-Molekülorbital erzeugt, welches auf einer Zeitskala einiger Femtosekunden im d-Band delokalisiert ist. Der genaue Betrag der Energie, welche das Elektron erhält, ist abhängig von dem interatomaren Abstand, bei dem der Übergang stattfindet (siehe Abbildung 2.4). Um die solcherart erzeugte Anregungsverteilung genauer bestimmen zu können, wurde ein Ratenmodell entwickelt, welches es ermöglicht, die Wahrscheinlichkeit für den Übergang zu einem bestimmten Zeitpunkt und somit auch die energetische Lage des Übergangs zu bestimmen [43].

Die Energien des so erzeugten Elektrons ($E^* - E_F$) sowie des Loches E_h müssen als zusätzliche Quellterme der elektronischen Anregung gesehen werden:

$$\left. \frac{dE(\vec{r}, t)}{dt} \right|_{prom} = (E^*(\vec{r}^*) - E_F + E_h) \cdot \delta(\vec{r}^* - \vec{r}, t - t^*), \quad (2.5)$$

wobei \vec{r}^* den interatomaren Abstand und t^* den Zeitpunkt bezeichnet, bei dem dieser resonante Übergang stattfindet. Zwar stellt die Anregung in Form von Löchern einen Term der Anregungsenergie in Gleichung (2.5) dar, jedoch ist bisher unklar, wie diese Anregungsenergie auf die Atome des Systems verteilt werden soll. Daher wird die Anregungsenergie der Löcher zwar dem System entzogen, jedoch ist der Transport dieser Anregungsenergie nicht Gegenstand

dieser Arbeit und wird daher im Folgenden nicht weiter berücksichtigt [22]. Um die Energieerhaltung zu gewährleisten wird zusätzlich zu der Anregungsenergie der Löcher auch die Anregungsenergie der Elektronen dem atomaren System entzogen. Hierzu wird die potentielle Energie der stoßenden Atome um genau diesen Betrag der Anregungsenergie verringert, indem die beiden Stoßpartner künstlich weiter voneinander weg platziert werden. Die Anregungsenergie, welche durch elektronische Reibung ins Elektronensystem gelangt, wird der atomaren Stoßkaskade durch Reduzierung der Geschwindigkeit der sich bewegenden Atome entzogen. Somit ist die Energieerhaltung sowohl für den Prozess der elektronischen Reibung wie auch der Elektronenpromotion gewährleistet.

Die Quellterme durch Elektronenpromotion und elektronische Reibung müssen nun an den Orten ihrer Entstehung berücksichtigt werden. Im Folgenden wird auf den Transport dieser Anregungsenergie weg vom Ort ihrer Initialisierung eingegangen.

2.3 Transport der Anregungsenergie

Durch die beiden zuvor vorgestellten Anregungsmechanismen sind Ort und Zeitpunkt der Entstehung der elektronischen Anregung bekannt, diese Anregung ist jedoch stark delokalisiert und wird sich direkt nach ihrer Entstehung schnell im gesamten Simulationsvolumen ausbreiten. Während in Kapitel 5 das statistische Modell näher vorgestellt wird, soll das Augenmerk in diesem Kapitel auf dem diffusiven Ansatz liegen. Hierzu wird eine Diffusionsgleichung [32] verwendet, welche als kritischen Parameter den Diffusionskoeffizienten $D(\vec{r}, t)$ enthält:

$$\frac{\partial E(\vec{r}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot (D(\vec{r}, t) \nabla E(\vec{r}, t)) = S(\vec{r}, t). \quad (2.6)$$

$S(\vec{r}, t)$ bezeichnet die Summe der in den vorigen Abschnitten vorgestellten Quellterme

$$S(\vec{r}, t) = \left. \frac{dE(\vec{r}, t)}{dt} \right|_{fric} + \left. \frac{dE(\vec{r}, t)}{dt} \right|_{prom}. \quad (2.7)$$

Der Diffusionskoeffizient $D(\vec{r}, t)$ ist charakteristisch für den Transport der elektronischen Anregungsenergie aufgrund von Stößen zwischen Elektronen untereinander sowie von Elektronen und Phononen. Kennt man die mittlere freie Weglänge λ sowie die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen, so lässt sich der Diffusionskoeffizient bestimmen. Da für einen Stoßprozess sowohl die Ausgangszustände besetzt wie auch die Endzustände unbesetzt sein müssen, sind für solche Stöße lediglich Elektronen in der Nähe der Fermi-Kante zu berücksichtigen und für diese kann als mittlere Geschwindigkeit die Fermi-Geschwindigkeit v_F angenommen werden. Der Diffusionskoeffizient lässt sich in diesem Fall wie folgt bestimmen [44]:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot v_F. \quad (2.8)$$

Die mittlere freie Weglänge kann aus dem Produkt der Fermi-Geschwindigkeit sowie der mittleren Stoßzeit τ bestimmt werden. Die inverse mittlere Stoßzeit setzt sich zusammen aus der Stoßrate $1/\tau_{el-el}$ der Elektron-Elektron-Stöße sowie der Stoßrate $1/\tau_{el-ph}$ der Elektron-Phonon-Stöße [45]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{el-el}} + \frac{1}{\tau_{el-ph}}, \quad (2.9)$$

wobei die Stoßrate der Elektron-Elektron-Stöße proportional zum Quadrat der Elektronentemperatur T_e ist, während die Stoßrate der Elektron-Phonon-Stöße proportional zur Gittertemperatur T_l ist. Man erhält daher für die mittlere freie Weglänge folgenden Zusammenhang [45]:

$$\lambda = v_F \cdot \tau = \frac{v_F}{a \cdot T_e^2 + b \cdot T_l}, \quad (2.10)$$

wobei die Parameter $a = 1.2 \times 10^7 \text{ K}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $b = 1.2 \times 10^{11} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ Referenz [45–48] entnommen werden können.

Durch Einsetzen von (2.10) in (2.8) ist ersichtlich, dass es sich bei dem Diffusionskoeffizienten um eine von der Elektronentemperatur T_e abhängige Größe handelt. Da diese wiederum von der Anregungsenergie abhängt, handelt es sich bei Gleichung (2.6) um eine nicht-lineare Diffusionsgleichung, welche nicht analytisch gelöst werden kann. Hier wird die Finite-Differenzen-Methode verwendet, um Gleichung (2.6) zu lösen [32, 49].

Die Gittertemperatur lässt sich für Atome, deren Geschwindigkeiten der Maxwell-Boltzmann-Verteilung gehorchen, aus der mittleren kinetischen Energie \overline{E}_{kin} bestimmen [32]:

$$T_l = \frac{2 \cdot \overline{E}_{kin}}{3 \cdot k_B}. \quad (2.11)$$

Zur Bestimmung der Elektronentemperatur T_e muss die Wärmekapazität [50, S. 169]

$$c_e = \frac{1}{2} \cdot \pi^2 \cdot n \cdot k_B \cdot \frac{T_e}{T_F} \quad (2.12)$$

eines freien Elektronengases in Sommerfeld-Näherung bekannt sein, wobei n die Elektronendichte und T_F die Fermi-Temperatur bezeichnen. Die Wärmekapazität ist also direkt proportional zur Elektronentemperatur:

$$c_e = C \cdot T_e, \quad (2.13)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor C gegeben ist durch $C = 1/2 \cdot \pi^2 \cdot n \cdot k_B / T_F$. Da bei einem freien Elektronengas die Wärmekapazität durch Ableiten der inneren Energie nach der Temperatur bestimmt werden kann [51, S. 436], erhält man bei bekannter Wärmekapazität unter Berücksichtigung von (2.13) folgenden Zusammenhang:

$$E(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \cdot C \cdot T_e^2, \quad (2.14)$$

wobei hier $E(\vec{r}, t)$ die innere Energie des Elektronengases bezeichnet. Diese wird im Folgenden gleich der Anregungsenergie des elektronischen Systems gesetzt.

Ist das zeitlich und räumlich aufgelöste Energieprofil $E(\vec{r}, t)$ durch Lösen der Diffusionsgleichung (2.6) bekannt [32], so kann dieses mit Hilfe der Wärmekapazität nun in ein Elektronentemperaturprofil $T_e(\vec{r}, t)$ umgewandelt werden:

$$T_e(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{2}{C} E(\vec{r}, t)}. \quad (2.15)$$

Die mittlere freie Weglänge wird neben der Elektronen- und Gittertemperatur durch die Kristallstruktur bestimmt. Gleichung (2.10) gibt die mittlere freie Weglänge für einen idealen kristallinen Festkörper an. Mit zunehmender Störung der Kristallordnung nimmt auch die mittlere freie Weglänge ab. Bei einem amorphen Kristall gibt es keine Symmetrierichtungen mehr und die elastische mittlere freie Weglänge beträgt somit ungefähr einen atomaren Abstand. Dies ist vergleichbar mit dem Hopping-Modell, welches im Tightbinding-Fall

für die Beschreibung des elektronischen Transportes verwendet wird. In diesem Modell wird angenommen, dass Elektronen bei der Bewegung durch den Festkörper von Atomrumpf zu Atomrumpf „hüpfen“ [52]. Dieser Tatsache wird im hier verwendeten Modell in erster Näherung durch die Einführung eines Ordnungsparameters nach [53] Rechnung getragen [32]:

$$\Lambda(\vec{r}, t) = \frac{1}{3N} \left| \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \cos\left(\frac{2\pi}{a_j} x_j^i(t)\right) \right|. \quad (2.16)$$

In Gleichung (2.16) bezeichnet a_j den Abstand zu den nächsten Nachbarn in Richtung x_j . Durch die äußere Summe werden alle N Teilchen innerhalb einer Kugel mit vorgegebenem Radius r_c betrachtet. Durch lineare Interpolation zwischen den Diffusionskoeffizienten D_0 für den Grenzfall des komplett geordneten Kristalls (für einen Ordnungsparameter $\Lambda = 1$) und D_{am} für den Grenzfall eines vollständig amorphen Festkörper ($\Lambda = 0.05$) kann der zum jeweiligen Zeitpunkt am jeweiligen Ort vorherrschende Diffusionskoeffizient wie folgt bestimmt werden [32]:

$$D(\vec{r}, t) = \frac{D_0(\vec{r}, t) - D_{am}}{0.95} \cdot \Lambda(\vec{r}, t) + \frac{D_{am} - 0.05 \cdot D_0(\vec{r}, t)}{0.95} \quad (2.17)$$

2.3.1 Wahl der Randbedingungen

Wesentlich für die erfolgreiche Simulation des Transportes der elektronischen Anregung sind auch die verwendeten Randbedingungen. Hier wird zwischen der Oberfläche des Simulationsvolumens und den restlichen Seitenflächen sowie dem Boden unterschieden.

Da ein Fluss der elektronischen Anregung vom Festkörper in die Gasphase verboten ist, werden an der Oberfläche Neumann-Randbedingungen verwendet, welche den Gradienten der Energiedichte senkrecht zur Kristalloberfläche gleich Null setzen. Durch diese Randbedingung ist auch eine Emission von Elektronen ins Vakuum untersagt. Da die Bestimmung der kinetisch induzierten Elektronenemission jedoch Gegenstand dieser Arbeit ist, scheint die Wahl der Neumann-Randbedingungen hier widersprüchlich. Jedoch wird beim Beschuss eines Metalls mit Teilchen im keV-Energiebereich weniger als 1 % der im Festkörper erzeugten elektronischen Anregungsenergie durch Emission einzelner Elektronen mit einer Energie im Bereich einiger eV den Festkörper verlassen. Daher ist der Fehler, der bei dieser Wahl der Randbedingungen gemacht wird, vernachlässigbar klein [7]. Um nun dennoch die kinetisch induzierte Elektronenemission bestimmen zu können, wird in Kapitel 2.4.1 eine Methode vorgestellt, welche es ermöglicht, die Emission von Elektronen ins Vakuum anhand der vorherrschenden elektronischen Anregung im Festkörper zu bestimmen.

An den restlichen Seitenflächen des Simulationsvolumens sowie dem Boden werden pseudo-unendliche Randbedingungen verwendet. Diese sollen der unendlichen Ausdehnung des Elektronensystems parallel zur Oberfläche Rechnung tragen [32]. An diesen Randflächen kann ein Energiefluss aus dem Simulationsvolumen heraus stattfinden, die Energie gelangt außerhalb des Kristalls in Form eines Quellterms in die an das Simulationsvolumen angrenzenden virtuellen Zellen. Da die Stoßkaskade auf das Simulationsvolumen begrenzt angenommen wird, kann für die virtuellen Zellen ein konstanter Diffusionskoeffizient angenommen werden und die Diffusionsgleichung (2.6) vereinfacht sich zu einer linearen Diffusionsgleichung, welche analytisch durch Green'sche Funktionen gelöst werden kann.

Das Lösen der Diffusionsgleichung unter diesen Randbedingungen liefert ein Energieprofil $E(\vec{r}, t)$, welches sowohl vom Ort \vec{r} als auch von der Zeit t abhängt und nun nach Gleichung (2.15) in ein Elektronentemperaturprofil $T_e(\vec{r}, t)$ umgewandelt werden kann. Anhand dieser Temperaturen können dann Größen wie Ionisierungswahrscheinlichkeiten oder Ausbeuten für die kinetisch induzierte Elektronenemissionen berechnet werden. Im folgenden Abschnitt wird letztere näher erläutert.

2.4 Beschreibung der kinetisch induzierten Elektronenemission

2.4.1 Thermionische Emission

Zur Berechnung der Ausbeuten der kinetisch induzierten Elektronenemission wird in dieser Arbeit das bereits aus früheren Veröffentlichungen [14, 54] bekannte thermische Emissionsmodell nach Richardson-Dushman [55] verwendet. Im Folgenden werden die diesem Modell zugrunde liegenden Annahmen kurz wiederholt, wobei sich der Gedankengang an [54] orientiert.

Betrachtet man eine Metalloberfläche, welche durch eine Austrittsarbeit Φ_e charakterisiert ist, und möchte berechnen, wie viele Elektronen pro Zeitintervall diese Barriere überwinden und ins Vakuum emittiert werden können, so kann man bei bekannter Ladungsträgerdichte n und bekannter mittlerer Geschwindigkeit \bar{v} die resultierende Stromdichte berechnen:

$$j = \frac{1}{4} \cdot e \cdot \bar{v} \cdot n, \quad (2.18)$$

wobei berücksichtigt wurde, dass der Stromdichte-Beitrag eines Teilchens, welches sich mit Geschwindigkeit v unter Winkel θ zur Oberfläche bewegt, durch $e \cdot n \cdot v \cdot \cos \theta$ gegeben ist. Die Mittelung des $\cos \theta$ ergibt dann den Faktor $1/4$ in Gleichung (2.18).

Da die einzelnen Ladungsträger, in diesem Fall die Elektronen mit Elementarladung e , jeweils durch ihren Wellenvektor \vec{k} charakterisiert werden können, bietet sich eine Betrachtung der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} in Abhängigkeit dieser Wellenvektoren an. Die Elektronendichte kann nun als Produkt aus einer Verteilungsfunktion und der Zustandsdichte geschrieben werden. Für die Zustandsdichte $D(\vec{k})$ gilt bei drei Raumdimensionen: $D(\vec{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}$, wobei V das betrachtete Volumen bezeichnet. Die Geschwindigkeitsverteilung im k -Raum erhält man, indem man den bekannten Zusammenhang $\hbar \cdot \vec{k} = m \cdot \vec{v}$ verwendet, wobei m die Masse des betrachteten Teilchens ist. Im Festkörper setzt man hierfür häufig die effektive Masse ein, in dieser Arbeit wird die Masse jedoch gleich der Masse m_e des Elektrons gesetzt. Die Geschwindigkeiten müssen nun noch mit einer geeigneten Verteilungsfunktion, im vorliegenden Fall der Fermi-Verteilung

$$f(E(\vec{k})) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\vec{k}) - \mu(T_e(\vec{r}, t))}{k_B T_e}\right) + 1}, \quad (2.19)$$

multipliziert werden. In Gleichung (2.19) bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante, T_e die Temperatur der Fermi-Verteilung, welche die Besetzung der Elektronenzustände beschreibt und $\mu(T_e(\vec{r}, t))$ das temperaturabhängige chemische Potential (siehe Gleichung (2.23)).

Die Energie $E(\vec{k})$ in Gleichung (2.19) ist gleich der Energie $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ der einzelnen Wellenvektoren

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (2.20)$$

wobei die Emissionsbedingung

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \geq E_F + \Phi'_e \quad (2.21)$$

erfüllt sein muss, damit Elektronen die Barriere überwinden können.

Man kann nun eine effektive Barrierenhöhe Φ'_e bestimmen, welche die Höhe der Barriere beschreibt, die Elektronen auf ihrem Weg aus der Metalloberfläche ins Vakuum überwinden müssen. Für eine Temperatur von Null Kelvin ist das chemische Potential gleich der Fermi-Energie. In diesem Fall sind die elektronischen Zustände bis zur Fermi-Kante besetzt. Elektronen müssen in diesem Fall wenigstens eine Energie besitzen, die der Austrittsarbeit Φ_e entspricht.

Ist die Temperatur jedoch größer als Null, so ist das chemische Potential $\mu(T)$ kleiner als die Fermi-Energie. Die Elektronen müssen in diesem Fall zusätzlich zur Austrittsarbeit Φ_e noch die Differenz $E_F - \mu(T)$ überwinden, um das Vakuumlevel zu erreichen. Daher ergibt sich für diesen Fall eine effektive Barrierenhöhe von

$$\Phi'_e = \Phi_e + E_F - \mu(T_e(\vec{r}, t)). \quad (2.22)$$

Das in Gleichung (2.19) und (2.22) enthaltene chemische Potential $\mu(T_e(\vec{r}, t))$ ist temperaturabhängig und kann in der Näherung, dass $T_e \ll T_F$ ist, nach folgender Formel berechnet werden [54]:

$$\mu(T_e(\vec{r}, t)) = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T_e(\vec{r}, t)}{T_F} \right)^2 \right], \quad (2.23)$$

wobei T_F die Fermi-Temperatur bezeichnet.

Die resultierende Stromdichte der Elektronen, welche eine Geschwindigkeitskomponente k_z senkrecht zur Oberfläche des Metalls haben, die ausreichend groß ist, um die Austrittsarbeit zu überwinden, lässt sich durch Integration des Produktes aus Ladungsträgerdichte und k-Verteilung wie folgt berechnen:

$$j_e = e \cdot \frac{\hbar}{m_e} \cdot \int D(\vec{k}) \cdot k_z \cdot f(E(\vec{k})) d^3k. \quad (2.24)$$

Einsetzen von (2.19) und (2.22) und Transformation auf Kugelkoordinaten führt nach Ausführen der Integration über die Winkel zu folgender Gleichung:

$$j_e = \frac{e\hbar}{4\pi^2 m_e} \int_{k_{min}}^{\infty} \frac{1}{\exp\left(\frac{1}{k_B T_e} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \Phi'_e \right)\right) + 1} k^3 dk, \quad (2.25)$$

wobei k_{min} aus der Emissionsbedingung gewonnen werden kann, da Elektronen wenigstens die Energie $E_F + \Phi_e$ besitzen müssen, um emittiert zu werden. Damit erhält man als untere Integrationsgrenze $k_{min} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m_e \cdot (E_F + \Phi'_e)}$. Durchführen einer Substitution von k nach E und Ausführen einer partiellen Integration liefert dann folgenden Zusammenhang

$$j_e = \frac{e \cdot m_e}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{1}{k_B T_e} \int_{E_F + \Phi'_e}^{\infty} \ln \left(\exp \left(- \frac{E - \mu(T_e(\vec{r}, t))}{k_B T_e} \right) + 1 \right) dE. \quad (2.26)$$

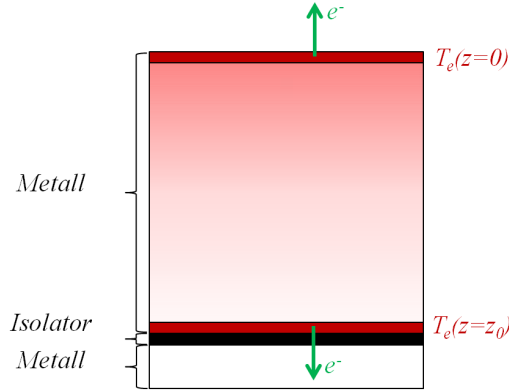


Abbildung 2.5: Externe und innere Elektronenemission nach dem thermischen Emissionsmodell von Richardson-Dushman.

Da im gesamten Integrationsbereich von Gleichung (2.26) für den Exponenten der Bedingung $\exp\left(-\frac{E-\mu(T_e(\vec{r},t))}{k_B T_e}\right) \leq 1$ erfüllt ist, kann eine Taylorentwicklung für den Logarithmus durchgeführt und jedes Element dieser Entwicklung einzeln integriert werden und man erhält die gesuchte Stromdichte nach Richardson-Dushman:

$$j_e^{RD}(\vec{r}, t) = \frac{e \cdot m_e}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T_e(\vec{r}, t))^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n\Phi'_e}{k_B T_e(\vec{r}, t)}\right). \quad (2.27)$$

Im Grenzfall niedriger Temperaturen ($k_B T_e \ll \Phi_e$) reduziert sich Gleichung (2.22) zu $\Phi'_e = \Phi_e$, die unendliche Summe von Gleichung (2.27) reduziert sich auf ihren ersten Term und man erhält die aus der Literatur [55] bekannte Richardson-Dushman-Gleichung der thermischen Emission

$$j_e = \frac{e \cdot m_e}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T_e)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_e}{k_B T_e}\right). \quad (2.28)$$

Da wir betrachten wollen, wie viele Elektronen die Oberfläche des Metalls verlassen, ist es notwendig, die entsprechenden Temperaturen $T_e(x, y, z = 0, t)$ an der Oberfläche in Gleichung (2.27) einzusetzen. Integration der Stromdichte (2.27) über die Oberfläche A des Metalls sowie die Dauer t_c der Stoßkaskade liefert dann die gesuchte Ausbeute der externen Elektronenemission:

$$\begin{aligned} \gamma_{ext}^{RD}(z=0) &= \frac{1}{e} \int_0^{t_c} dt \int_A dA j_e^{RD}(x, y, z=0, t) \\ &= \frac{1}{e} \int_0^{t_c} dt \int_A dA \frac{e \cdot m_e}{2\pi^2 \hbar^3} [k_B T_e(x, y, z=0, t)]^2 \\ &\quad \times \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n\Phi'_e}{k_B T_e(x, y, z=0, t)}\right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Um die Ausbeuten, welche nach Gleichung (2.29) bestimmt werden, mit experimentellen Daten vergleichen zu können, werden die berechneten Ergebnisse

über eine Vielzahl von Einschlagpunkten gemittelt, da dies im Experiment ebenfalls der Fall ist.

Anhand der bisher vorgestellten Formeln ist es möglich, die externe Elektronenausbeute ins Vakuum zu bestimmen. Ist man hingegen an der inneren Elektronenausbeute interessiert, muss das Modell abgewandelt werden. Die innere Elektronenausbeute beschreibt die Anzahl an Elektronen, welche das Metall anstatt ins Vakuum über eine Barriere in eine angrenzende Schicht verlassen. In Experimenten wird zur Untersuchung solcher Phänomene ein sogenannter Metall-Isolator-Metall (MIM) Übergang verwendet (siehe Abbildung 2.5). Um die innere Ausbeute der Elektronen über diese Barriere des Isolators hinweg mit dem vorgestellten Richardson-Dushman-Formalismus simulieren zu können, muss zum einen die Elektronentemperatur an der Oberfläche durch die Elektronentemperatur $T_e(x, y, z_0, t)$ in der Tiefe z_0 ausgetauscht werden. Zum anderen muss auch die Barrierenhöhe angepasst werden: Statt der effektiven Barrierenhöhe ins Vakuum muss nun die effektive Barrierenhöhe Φ'_B zwischen Metall und dem daran angrenzenden Isolator in die Richardson-Dushman-Gleichung eingesetzt werden. Variiert man Formel (2.27) auf diese Art, so erhält man durch Einsetzen in Formel (2.29) die innere Elektronenausbeute, welche die Elektronentemperatur $T_e(x, y, z_0, t)$ in der Tiefe z_0 hervorrufen würde:

$$\begin{aligned} \gamma_{int}^{RD}(z = z_0) &= \frac{1}{e} \int_0^{t_c} dt \int_A dA j_e^{RD}(x, y, z_0, t) \\ &= \frac{1}{e} \int_0^{t_c} dt \int_A dA \frac{e \cdot m_e}{2\pi^2 \hbar^3} [k_B T_e(x, y, z_0, t)]^2 \\ &\quad \times \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n\Phi'_B}{k_B T_e(x, y, z_0, t)}\right) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Allerdings berücksichtigt dieses Modell bis hierhin lediglich die Anregungsenergien, welche direkt an der Barriere erzeugt oder durch diffusiven Transport dorthin gelangt sind. Für die restlichen Schichten wird hingegen aufgrund des thermischen Gleichgewichts angenommen, dass genauso viele Elektronen aus ihnen heraus wie in sie hinein gelangen und somit ein verschwindender Gesamtstrom für diese Schichten anzunehmen ist. Nach Baragiola et al. [8] hingegen können nicht nur Elektronen zur Ausbeute beitragen, welche im Zuge des diffusiven Transportes angeregt die Grenzschicht erreichen, vielmehr tragen alle Elektronen zur Ausbeute bei, die innerhalb einer sogenannten „Escape Depth“ erzeugt wurden. Darunter versteht man die Kristalltiefe, aus der angeregte Elektronen ballistisch an die Oberfläche gelangen können und dort noch genügend Energie besitzen, um die Barriere zu überwinden. Sie kann durch die mittlere freie Weglänge für inelastische Streuung $\lambda_{inelastisch}$ abgeschätzt werden. Aus Messungen von Meyer [15] ist bekannt, dass diese Weglänge in der Größenordnung von 10 nm liegt.

Ein entscheidendes Argument für die Annahme eines ballistischen Anteils ist die experimentelle Beobachtung, dass die gemessene Emissionsausbeute von der Dicke der beschossenen Probe abhängt. Dies ist insbesondere für den Fall der inneren Emission gemessen worden, für die eine exponentielle Abschwächung der Ausbeute mit zunehmender Dicke der Metall-Deckschicht beobachtet wird. Aus solchen Messungen lässt sich eine mittlere Abschwächlänge λ in der Größenordnung von 10 nm bestimmen, welche im Prinzip vergleichbar mit der inelastischen mittleren freien Weglänge bei der Elektronenspektroskopie (Photo- bzw. Augerelektronenemission) ist. Um einen solchen ballistischen Beitrag zur Elektronenemission zu modellieren, kann man annehmen, dass auch heiße Elektronen aus tieferen Schichten zur Ausbeute beitragen. Einen solchen Ansatz bietet das im folgenden Abschnitt beschriebene Hybrid-Modell.

2.4.2 Hybrid-Modell

Im vorigen Abschnitt wurde beschrieben, wie mit Hilfe der Richardson-Dushman-Gleichung innere und externe Elektronenausbeuten anhand eines aus der Lösung der Diffusionsgleichung erhaltenen Temperaturprofils bestimmt werden können. Hierbei werden die Elektronen räumlich und zeitlich lokalisiert zu jedem Zeitpunkt im quasi-thermischen Gleichgewicht betrachtet. Eine solche Verteilung der Elektronen lässt sich durch eine Temperatur charakterisieren [11, 56]. Es kann als Folge eines Teilcheneinschlags einige wenige Elektronen [17] geben, welche eine so große Anregungsenergie erhalten, dass davon ausgegangen werden kann, dass ihre mittlere freie Weglänge groß ist im Vergleich zur charakteristischen Dimension des Kristalls. Ihre Bewegung durch das Simulationsvolumen kann nicht mehr mit der Diffusionsgleichung beschrieben werden. Diese Teilchen bewegen sich vielmehr ballistisch [57]. Um nun auch ihren Beitrag zur berechneten Elektronenausbeute mit berücksichtigen zu können, muss dieser ballistische Anteil zur Bestimmung der Elektronenausbeuten ebenfalls addiert werden.

Nach Ferrón [58] lässt sich die kinetisch induzierte Elektronenemission aus einem Produkt der Wahrscheinlichkeiten für elektronische Anregung, Transport sowie Emission bestimmen: Ein Projektil regt auf einer Wegstrecke dR im Festkörper $N(R) \cdot dR$ Elektronen an, welche mit einer Wahrscheinlichkeit $p(z)$ vom Ort der Anregung zur Barriere transportiert werden und dort mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit C ins Vakuum emittiert werden. Man erhält unter der Voraussetzung, dass $N(R)$ für $R \rightarrow \infty$ auf Null abfällt, die damit verbundene Elektronenausbeute γ_{ext} nun nach folgender Formel [58]:

$$\gamma_{ext} = C \cdot \int_0^{\infty} N(R) \cdot p(z) \, dR. \quad (2.31)$$

Die Wahrscheinlichkeit $p(z)$, dass ein in der Tiefe $z = R \cdot \cos(\theta)$ angeregtes Elektron bis zur Oberfläche gelangen und dort ins Vakuum übergehen kann, ist laut Sternglass [59] gegeben durch

$$p(z) = \frac{1}{2} \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right), \quad (2.32)$$

wobei der Faktor $1/2$ der Tatsache geschuldet ist, dass sich ohne Annahme einer Vorzugsrichtung die Hälfte aller in der Tiefe z angeregten Elektronen im Kristall in Richtung oberer Randfläche bewegen würden, die andere Hälfte zum unteren Rand hin. Da hier lediglich die Elektronen betrachtet werden, welche zur Oberfläche gelangen, muss die Hälfte dieser angeregten Elektronen betrachtet werden.

Das Anregungsprofil $N(R)$ kann nun auf unterschiedliche Weise gewonnen werden (beispielsweise [11, 59]). Hier unterscheiden sich die verschiedenen Modelle. Gemeinsam ist praktisch allen publizierten Modellen, dass $N(R)$ als proportional zum elektronischen Energieverlust des Projektils $\left.\frac{dE}{dR}\right|_e(E_p)$ angesetzt wird. Der Energieverlust der Recoils geschieht zwar hauptsächlich durch Nuclear Stopping, kann jedoch es prinzipiell auch einen Beitrag zur elektronischen Anregung geben. Da die Recoils sich in der Regel langsamer bewegen als die Projektile, erzeugen sie jedoch nur Elektronen mit geringerer

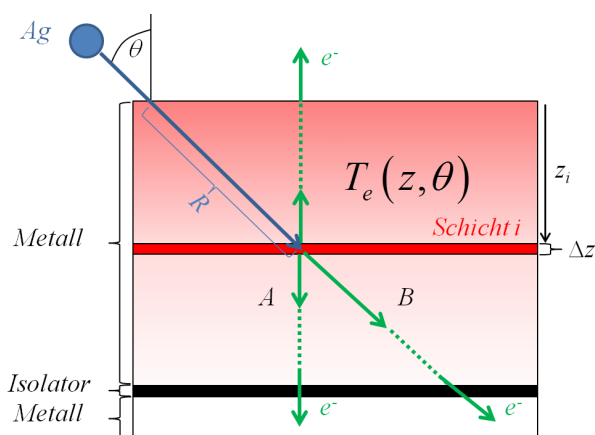


Abbildung 2.6: Die durch Ionenbeschuss in der Tiefe z_i induzierte Elektronentemperatur $T_e(z_i, \theta)$ in der rot eingefärbten Schicht sorgt durch ballistischen Transport dieser Anregung zur Oberfläche bzw. zum Interface für einen zusätzlichen Beitrag zur Elektronenemission (grüne Pfeile). Betrachtet man das Anregungsprofil als anisotrop, so wird der Transport der Elektronenanregung als gerichtet angesehen (Weg „B“).

Energie [60, S. 113]. In dieser Arbeit wird nun mit dem Hybrid-Modell ein anderer Ansatz gewählt, bei dem das nach Gleichung (2.15) berechnete Elektronentemperaturprofil benutzt wird. Hierzu wird der Festkörper in Volumenelemente $(\Delta r)^3$ zerlegt und jedes Element als thermischer Elektronenemitter mit der dort herrschenden Elektronentemperatur behandelt. Die solcherart erzeugten heißen Elektronen müssen dann ballistisch die Wegstrecke z an die Emissionsbarriere transportiert werden, um dort zur Emissionsausbeute beizutragen (siehe Abbildung 2.6). Die Wahrscheinlichkeit hierfür wird - wie bei den anderen Modellen - durch einen exponentiellen Schwächungsfaktor beschrieben. Das Anregungsprofil $N(z)$ ist in einem solchen Ansatz als die mit Hilfe der Richardson-Dushman-Gleichung bestimmte Stromdichte in der Schicht der Tiefe z gegeben.

Im Hybrid-Modell werden also zwei Bilder des Transports der elektronischen Anregung im Festkörper vermischt:

1. Diffusiver Transport, welcher auf der inelastischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit kleiner mittlerer freier Weglänge basiert und verantwortlich ist für die Einstellung des Temperaturprofils (\implies thermische Emission). Dieser Transport wird im Wesentlichen durch Ladungsträger mit geringer Anregungsenergie getragen, da diese die Anregungsverteilung dominieren.
2. Ballistischer Transport heißer Ladungsträger mit Anregungsenergien, welche hoch genug zur Überwindung der Emissionsbarrieren sind. Solche Ladungsträger stammen aus dem hochenergetischen Ausläufer der Anregungsverteilung und können daher eine effektive freie Weglänge aufweisen, welche in die Größenordnung der Ausdehnung der Stoßkaskade/Schichtdicke kommt.

In diesem Hybrid-Modell lässt sich die Ausbeute für die externe bzw. innere Elektronenemission nun wie folgt beschreiben:

$$\gamma_{ext}^H = \sum_{z_i=0}^{z_{max}} \gamma_{ext}^{RD}(z_i) \cdot \exp\left(-\frac{z_i}{\lambda}\right), \quad (2.33)$$

bzw.

$$\gamma_{int}^H = \sum_{z_i=0}^{z_{max}} \gamma_{int}^{RD}(z_i) \cdot \exp\left(-\frac{z_{max} - z_i}{\lambda}\right), \quad (2.34)$$

wobei z_{max} die Größe der Ausdehnung des Kristalls in z-Richtung beschreibt.

Der ballistische Transport nach Gleichung (2.33) und (2.34) wird zunächst als isotrop verteilt angenommen. Es findet also keine Bewegung der heißen Ladungsträger entlang einer bevorzugten Richtung zu den jeweils betrachteten Barrieren hin statt. Heuser hat jedoch gezeigt, dass anisotropische Effekte im Rahmen eines ballistischen Transportmodells berücksichtigt werden müssen, um die im Experiment gemessene Beschusswinkelabhängigkeit der inneren Elektronenemission reproduzieren zu können [60].

Betrachtet man daher den maximal möglichen Energietransfer in direkten Stößen zwischen Atomen und Elektronen, so findet dieser bei einem zentralen Stoß statt. Das Elektron mit der höchsten in einem solchen Streuprozess erreichbaren Anregungsenergie wird sich infolge dessen entlang der Richtung des Atoms vor dem Stoß bewegen. Gerade diese Elektronen tragen jedoch hauptsächlich zur Emissionsausbeute bei. Es ist daher sinnvoll, anzunehmen, dass das durch das Atom erzeugte und für die Emission relevante Anregungsprofil anisotrop ist in dem Sinne, dass es eine „Erinnerung“ an die ursprüngliche Bewegungsrichtung des Projektils gibt. Dieser Effekt wird nach Rechnungen von Juaristi umso deutlicher, je höher die Anregungsenergie ist [60]. Die Konsequenz einer solchen Anisotropie ist, dass Elektronen, welche durch ein schiefwinklig einfallendes Projektil angeregt werden, im Mittel eine längere Distanz zur Grenzfläche zurücklegen müssen als solche, die durch ein senkrecht einfallendes Projektil erzeugt werden. Nimmt man nun als grobe Abschätzung an, dass sich alle relevanten angeregten Elektronen entlang dieser Richtung bewegen, so muss für einen polaren Beschusswinkel θ die längere Wegstrecke hin zum Interface berücksichtigt werden, siehe Weg „B“ in Abbildung 2.6. Somit muss dieser längere Weg auch im Transport-Term in Gleichung (2.34) berücksichtigt werden und man erhält somit folgende Gleichung zur Bestimmung der inneren Elektronenausbeute nach diesem gerichteten Hybrid-Modell:

$$\gamma_{int}^{H \cos} = \sum_{z_i=0}^{z_{max}} \gamma_{int}^{RD}(z_i) \cdot \exp\left(-\frac{(z_{max} - z_i)}{\lambda \cdot \cos(\theta)}\right). \quad (2.35)$$

Die Vor- und Nachteile dieses Hybrid-Modells werden in Kapitel 4.2 aufgezeigt. Ebenso wird dort untersucht, welche Auswirkungen eine Variation der Abklinglängen auf die Elektronenausbeuten hat und die Einführung des \cos -Faktors diskutiert.

Kapitel 3

Modellierungen zum diffusiven Transport

3.1	SPUT93	33
3.2	Modellkristall	34
3.3	Beschuss-Szenario	36
3.4	Excite	37
3.4.1	Allgemeine Funktionsweise	37
3.4.2	Randbedingungen am Interface	38

Die Berechnungen rund um die Diffusionsgleichung wurden durch Verwendung der Programme *SPUT93* und *Excite* durchgeführt.

Im Folgenden werden beide Programme kurz vorgestellt, eine ausführliche Beschreibung der Programme ist [46, 61–64] zu entnehmen. Im Anschluss daran wird gezeigt, wie die aus diesen beiden Programmen erhaltenen Daten im Hinblick auf kinetisch induzierte Elektronenemission unter Verwendung der im Grundlagenteil erwähnten Zusammenhänge analysiert werden können.

3.1 SPUT93

Das Programm *SPUT93* dient zur molekulardynamischen Berechnung der Teilchendynamik. Dieses Programm wurde von der Arbeitsgruppe Garrison¹ der Pennsylvania State University entwickelt und uns zur Verfügung gestellt.

Durch dieses Programm ist es möglich, die Folgen eines Teilchenbeschusses im keV-Bereich auf eine Oberfläche zu simulieren und Phänomene wie Zerstäubungsprozesse und Stoßkaskaden zu beobachten. Da die Funktionsweise von *SPUT93* in früheren Arbeiten [46, 61–64] ausführlich beschrieben wurde, wird an dieser Stelle nur kurz die grundlegende Arbeitsweise des Programms vorgestellt:

Zu Beginn einer jeden Simulation wird ein Modellkristall erzeugt oder die Daten eines bereits bestehenden Kristalls eingelesen. Hierzu werden die Atome des Festkörpers als Punktmassen angenommen, welche über ein parametrisiertes Vielteilchenpotential miteinander wechselwirken. Bei dem verwendeten

¹<http://www.chem.psu.edu/group/bjg>

MD/MC-CEM-Potential [38, 65] nach Kelchner et. al handelt es sich um ein Grundzustandspotential, welches aus Gründen der Rechengeschwindigkeit als parametrisiertes Funktional der Teilchenkoordinaten angesetzt wird. Der Energieverlust der Teilchen durch elektronische Anregungen wird in der Molekulardynamik zwar berücksichtigt, führt in dieser Näherung jedoch nicht zu einer Änderung der Kräfte zwischen den Teilchen.

Ziel der Simulation ist die Bestimmung von Ort und Impuls jedes einzelnen Atoms als Funktion der Zeit nach einem Ioneneinschlag, wobei der Zeitpunkt $t = 0$ als der Zeitpunkt festgelegt wird, an dem das Projektil von seiner vorgegebenen Startposition in Richtung Target losfliegt. Das für den Teilchenbeschuss gewählte Projektil wird unter Vorgabe von Geschwindigkeit und Position initialisiert. Bevor nun eine Rechnung durchgeführt werden kann, muss das Wechselwirkungspotential aus einer Reihe vorgegebener Potentiale gewählt werden.

Nachdem all diese Vorbereitungen getroffen wurden, wird die eigentliche Rechnung der Teilchendynamik von *SPUT93* durchgeführt, indem die Newtonschen Bewegungsgleichungen für jedes Teilchen des Projektil-Kristall-Systems numerisch integriert werden.

Man erhält somit eine genaue Kenntnis der Teilchendynamik und kann diese verwenden, um beispielsweise die Zerstäubungsausbeuten oder Elektronenemissionsausbeuten bestimmen zu können.

3.2 Modellkristall

Für die dieser Arbeit zugrunde liegenden Berechnungen wurde ein amorpher Silberkristall mit einer Kantenlänge von $75 \text{ \AA} \times 75 \text{ \AA} \times 75 \text{ \AA}$ gewählt, als Projektil wurde ein Silberatom einer Energie von 5 keV verwendet (siehe Abbildung 3.1, welche [62] entnommen wurde).

Das für diese Arbeit verwendete amorphe Target wurde durch wiederholtes Schmelzen und schnelles Abkühlen erzeugt und uns von der Arbeitsgruppe Garrison² zur Verfügung gestellt.

Da die Variation des Beschusswinkels einen wesentlichen Bestandteil der Simulationen dieser Arbeit darstellt, eignet sich der amorphe Kristall besser als ein kristallines Target. Bei letzterem hat für einen von Null verschiedenen polaren Beschusswinkel θ der azimuthale Beschusswinkel ϕ großen Einfluss auf den Verlauf der Stoßkaskade, da unter gewissen Azimutwinkeln das Projektil tief in den Kristall eindringen kann ohne mit einem anderen Atom zu stoßen, während es bei anderen Azimutwinkeln in direkter Oberflächennähe schon zu vielen Stößen kommt. Dies hat natürlich auch großen Einfluss auf die daraus folgenden Simulationsergebnisse wie beispielsweise die Zerstäubungsausbeuten oder die Elektronenemissionsausbeuten [66]. Um hier möglichst von ϕ unabhängige Ergebnisse für einen gewählten Polarwinkel θ zu erhalten, wäre somit die

²<http://www.chem.psu.edu/group/bjg>

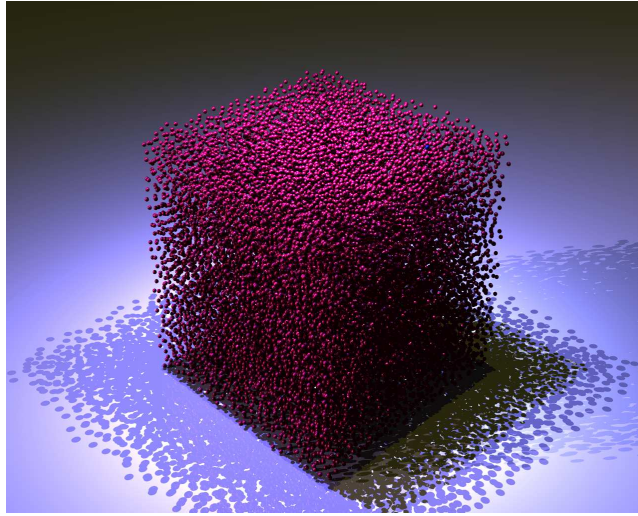


Abbildung 3.1: Verwendeter Modellkristall bestehend aus 23000 Atomen mit einer Kantenlänge von $75 \text{ \AA} \times 75 \text{ \AA} \times 75 \text{ \AA}$, entnommen aus [62].

Durchführung von einem Set von Rechnungen für verschiedene Azimutwinkel und eine anschließende Mittelung über diese Ergebnisse notwendig. Dies ist bei einem amorphen Target nicht der Fall, da ein solcher Festkörper keine ausgezeichneten Richtungen aufweist. Somit ist der amorphe Kristall das geeignete Target für die Simulationen mit variablem Polarwinkel.

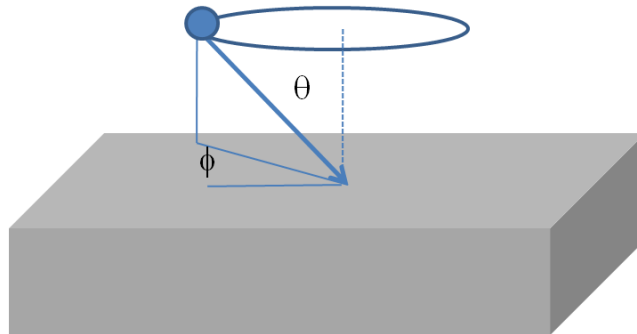


Abbildung 3.2: Veranschaulichung der Beschusswinkel. entnommen aus [62].

Die Kristalldimensionen wurden mit einer Kantenlänge von 7.5 nm so gewählt, dass sie in etwa in derselben Größenordnung von 10 nm liegen wie die in Experimenten verwendeten Metallschichten sogenannter Metall-Isolator-Metall (MIM) Systemen und einen guten Kompromiss aus Vergleichbarkeit mit dem Experiment und benötigter Rechendauer darstellen. Somit ist ein Vergleich zwischen den im Experiment gemessenen externen und inneren Elektronenausbeuten und den in dieser Arbeit berechneten Ausbeuten möglich.

3.3 Beschuss-Szenario

Um eine Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten zu ermöglichen, muss eine Vielzahl von Rechnungen für verschiedene Beschusspunkte durchgeführt werden, da im Experiment der auf die Beschussfläche auftreffende Strahl einen Durchmesser von etwa $100 \mu\text{m}$ aufweist [19] und somit die genaue Wahl eines Beschusspunktes innerhalb dieser Fläche nicht möglich ist. Im Experiment ist eine ausreichende Statistik durch eine große Anzahl an Beschusspunkten innerhalb der Beschussfläche gegeben. Eine hinreichend gute Statistik soll auch in den Simulationen gewährleistet sein, damit die gewonnenen Resultate über eine Anzahl von Beschusspunkten gemittelt werden können, um möglichst ein vom Beschusspunkt unabhängiges Ergebnis zu erhalten. Für eine ausreichende Statistik wird daher in dieser Arbeit ein Set von 169 Beschusspunkten gewählt. Diese werden äquidistant in einem Quadrat mit einer Kantenlänge von 7 \AA , bestehend aus 13×13 Beschusspunkten, angeordnet. Da ein amorpher Modellkristall keine irreduzible Zone besitzt, ist die Wahl der Beschussfläche recht frei. Es ist allerdings darauf zu achten, dass die Beschussfläche nicht so groß gewählt wird, dass sie zu nahe an die Kristallränder kommt. Daher scheint die Wahl von einer 7 \AA großen Beschussfläche bei einer zehnmal so großen Kantenlänge des Kristalls angebracht. Dieses gewählte Quadrat wird für senkrechten Beschuss mittig auf der Kristalloberfläche platziert.

Um zu gewährleisten, dass auch für schiefwinkligen Beschuss die gesamte atomare Stoßkaskade innerhalb des Simulationsvolumens stattfindet, muss mit zunehmendem θ der Kristallausschnitt variiert werden. Dies ist notwendig, da sich gezeigt hat, dass bei schiefwinkligem Beschuss die resultierende Stoßkaskade anisotrop wird, da die Impulsverteilung in der Stoßkaskade aus Gründen der Impulserhaltung eine gewisse Erinnerung an den ursprünglichen Einfallswinkel des Projektils haben muss.

Abbildung 3.3, welche meiner Diplomarbeit [62] entnommen ist, zeigt für einen polaren Beschusswinkel von $\theta = 80^\circ$ die Trajektorien des Projektils.

Für das für senkrechten Beschuss gewählte Simulationsvolumen (schwarzes Quadrat) ist zu erkennen, dass die Projektile zwar alle innerhalb dieses Volumens auf den Kristall treffen, viele Trajektorien jedoch in x-Richtung über die Begrenzung bei 75 \AA hinausgehen.

Bereits durchgeführte Berechnungen [62] haben gezeigt, dass für dieses Szenario innerhalb der ersten 500 fs nach Projektileinschlag etwa 30 % der ursprünglich in den Festkörper eingebrachten Energie aufgrund dieser künstlichen Begrenzung der Stoßkaskade verloren gehen. Wählt man jedoch einen um 25 \AA in x-Richtung verschobenen, aber gleich großen Kristallausschnitt (roter Quader) bei gleich bleibenden Beschusspunkten, so beträgt die durch artifizielle Randeffekte verlorene Energie nur noch 2%. Es wurde daher für Beschusswinkel ab $\theta = 60^\circ$ der um 25 \AA verschobene Kristallausschnitt verwendet.

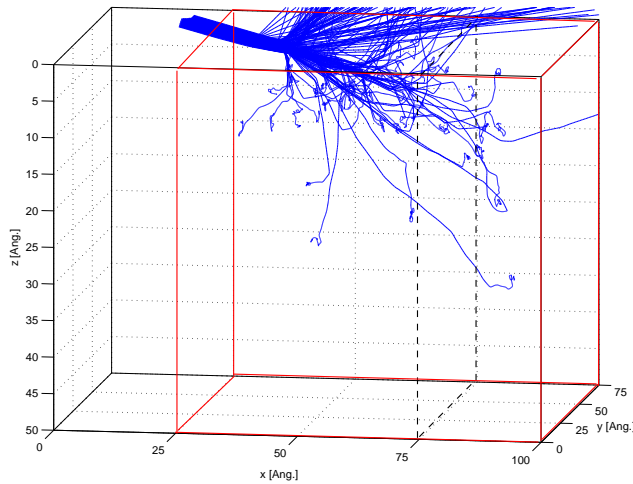


Abbildung 3.3: Projektiltrajektorien für einen Beschusswinkel von $\theta = 80^\circ$. In schwarz dargestellt ist der ursprüngliche Kristallausschnitt für senkrechten Beschuss, in rot der verschobene Ausschnitt, welcher für Beschusswinkel ab $\theta = 60^\circ$ verwendet wird. Grafik entnommen aus [62].

3.4 Excite

Durch Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen erhält man Kenntnis über die genaue Dynamik eines jeden einzelnen Teilchens des Systems. Dieses Wissen kann nun genutzt werden, um die elektronische Anregung, welche durch diese Teilchendynamik aufgrund der in den Grundlagen 2.2.1 und 2.2.2 beschriebenen Anregungsprozesse hervorgerufen wird, zu bestimmen. Nach ihrer Erzeugung wird die elektronische Anregungsenergie im Kristall verteilt. Dieser Vorgang wird in der Modellierung durch das von Duvenbeck im Rahmen seiner Promotion [46] entwickelte Programm *Excite* beschrieben, welches hier kurz vorgestellt werden soll.

3.4.1 Allgemeine Funktionsweise

Das Programm *Excite* löst die Diffusionsgleichung (2.6), wobei der Diffusionskoeffizient hier dem amorphen Modellkristall angepasst wird. Da die amorphe Probe bereits vor dem Ionenbeschuss durch einen Ordnungsparameter nahe Null charakterisiert ist [32], muss in diesem Fall die durch den Ionenbeschuss erzeugte Unordnung und die damit verbundene transiente Änderung der Diffusivität D nicht berücksichtigt werden. Für den Diffusionskoeffizienten wird daher ein konstanter Wert von $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ [25] angenommen, welcher einer mittleren freien Weglänge von der Größe eines Atomabstands (2.16 \AA) in Gleichung (2.8) entspricht.

Abgesehen von der richtigen Wahl des Diffusionskoeffizienten ist die Wahl der Randbedingungen (siehe Kapitel 2.3.1) von entscheidender Bedeutung. Da der verwendete Kristall als Ausschnitt aus einer großen Oberfläche angesehen werden kann, werden an den seitlichen Grenzflächen pseudo-unendliche Randbedingungen verwendet. An der Oberfläche jedoch werden Neumann-

Randbedingungen verwendet. Somit wird ein Energietransfer vom Festkörper ins Vakuum verhindert, da hier gilt: $\vec{\nabla}E \cdot \vec{n}_\perp = 0$ (mit \vec{n}_\perp als Normalenvektor). Allerdings kann auch die Unterseite des Kristalls, ähnlich wie die Oberfläche, als Barriere für die Elektronen und somit für den Energietransport angesehen werden. Daher wird im folgenden Abschnitt diskutiert, welchen Einfluss die Wahl unterschiedlicher Randbedingungen an der Unterseite des Kristalls auf die Elektronentemperaturen an dieser Grenzfläche und somit auf die später zu berechnenden Elektronenausbeuten haben.

Das Beschusszenario wird durch Einlesen einer Datei, welche die Koordinaten aller Teilchen des Systems zu allen berechneten Zeitpunkten enthält, vorgegeben. Anhand dieser Daten berechnet *Excite* aus den im Kristall erzeugten Anregungsenergien und deren Transport im Kristall ein orts- und zeitabhängiges Profil der Anregungsenergie $E(\vec{r}, t)$. Dieses kann in ein Profil der Elektronentemperaturen $T_e(\vec{r}, t)$ umgerechnet werden (siehe Gleichung (2.13) und (2.15)). Die Rückkopplung der Anregungsenergie vom Elektronensystem in das Gitter wird in den vorliegenden Rechnungen nicht berücksichtigt, da zum einen die bestimmten Elektronentemperaturen meistens unterhalb der Gittertemperaturen liegen und daher eine Rückkopplung nicht zu erwarten ist. Zum anderen findet eine solche Rückkopplung, sofern sie denn geschieht, auf Zeitskalen statt, die deutlich größer sind als die für die vorliegenden Simulationen betrachteten. Daher wird die Rückkopplung im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

3.4.2 Randbedingungen am Interface

Nach Gleichung (2.15) lassen sich nun für jeden Ort \vec{r} innerhalb des Targets zu jedem Zeitpunkt t die aktuellen Elektronentemperaturen bestimmen. Diese sind für senkrechten Beschuss der Oberfläche als Tiefenprofil unterhalb des Beschusspunktes in Abbildung 3.4 für drei verschiedene Zeitpunkte dargestellt:

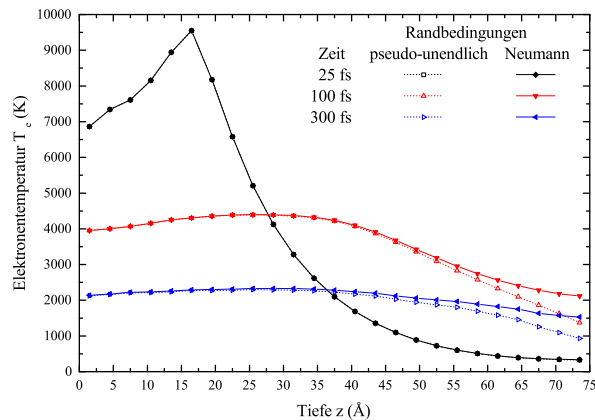


Abbildung 3.4: Tiefenprofil der Elektronentemperaturen T_e für drei verschiedene Zeitpunkte nach Simulationsbeginn für zwei verschiedene Randbedingungen an der Unterseite des Simulationsvolumens: die vollen Datenpunkte zeigen Neumann-Randbedingungen, die hohlen pseudo-unendliche Randbedingungen an dieser Grenzschicht.

Die schwarzen Datenpunkte zeigen die Situation nach 25 fs, die roten Punkte

nach 100 fs und die blauen Datenpunkte zeigen die Situation nach einer Simulationsdauer von 300 fs. Man erkennt deutlich, dass die höchsten Temperaturen von fast 10000 K kurz nach dem Aufschlag des Projektils in einer Tiefe von etwa 17 Å erreicht werden und von dort mit zunehmender Tiefe exponentiell abnehmen.

Die Tiefe von 17 Å zeichnet sich dadurch aus, dass für senkrechten Beschuss in etwa in dieser Entfernung zur Oberfläche die meiste Anregungsenergie durch Elektronenpromotion deponiert wird [62]. Die so erzeugten heißen Elektronen sind ein möglicher Grund für das Maximum der Elektronentemperaturen 17 Å unterhalb des Beschusspunktes nach 25 fs. Allerdings bleibt diese Anregung nicht am Ort der Entstehung lokalisiert, sondern diffundiert in den nächsten Zeitschritten von dort weg. Für spätere Zeitpunkte wird das Maximum der Elektronentemperaturen in immer größeren Tiefen erreicht, da die Vorzugsrichtung der Teilchenbewegung aufgrund von Impulserhaltung der ursprünglichen Richtung des Projektils folgt. Das Maximum der Elektronentemperaturen ist nun jedoch weniger scharf ausgeprägt, da die Anregung aufgrund des diffusiven Transportes in andere Kristalltiefen verteilt wurde und zusätzlich neue, wenn auch nicht so starke, elektronische Anregung durch die sich immer noch ausbreitende Stoßkaskade erzeugt wird. Die Überlagerung dieser beiden Effekte führt dazu, dass es kein scharf ausgebildetes Maximum der Elektronentemperaturen mehr gibt sondern eine breite Verteilung der Temperaturen entsteht. Der Einfluss der Randbedingungen zeigt sich vor allem in den Elektronentemperaturen dicht am unteren Kristallrand: Während für pseudo-unendliche Randbedingungen an dieser Grenzschicht die Temperaturen recht stark abnehmen sorgen die Neumann-Randbedingungen dafür, dass die Energie an der Unterkante des Kristalls, dem Interface, „gefangen“ wird und somit die Temperaturen dort steigen. Nach 100 fs sind die Elektronentemperaturen mit Neumann-Randbedingungen auf das 1.5-fache des Wertes mit pseudo-unendlichen Randbedingungen angestiegen, nach 300 fs sogar auf das 1.64-fache des Wertes mit pseudo-unendlichen Randbedingungen.

Auch in lateraler Entfernung um den Einschlag-Punkt kann das Temperaturprofil untersucht werden (siehe [14]), wobei die vorgestellten Ergebnisse mit pseudo-unendlichen Randbedingungen an der Unterseite des Simulationsvolumens berechnet worden sind. Abbildung 3.5 zeigt die Temperaturen beispielhaft für einen beliebig gewählten Beschusspunkt in drei verschiedenen Tiefen (in der obersten Schicht von 0 Å bis 3 Å, in der mittleren Schicht von 30 Å bis 33 Å sowie in der untersten Schicht von 72 Å bis 75 Å Tiefe) zu zwei verschiedenen Zeitpunkten (25 fs sowie 100 fs nach Beginn der Simulation).

Hier hat sich gezeigt, dass zu Beginn der Simulationen in der obersten Schicht ein Peak der Elektronentemperaturen von etwa 10000 K zu beobachten ist, welcher durch das Projektil bei dessen Eindringen in die erste Kristall-Schicht von 3 Å Tiefe erzeugt wird. Mit zunehmender lateraler Entfernung vom Auftreffpunkt des Projektils nimmt die Temperatur symmetrisch um den Auftreffpunkt ab.

Auch mit zunehmender Tiefe ist eine Abnahme der Elektronentemperaturen zu erkennen: In einer Tiefe von etwa 30 Å herrschen nach 25 fs Temperaturen

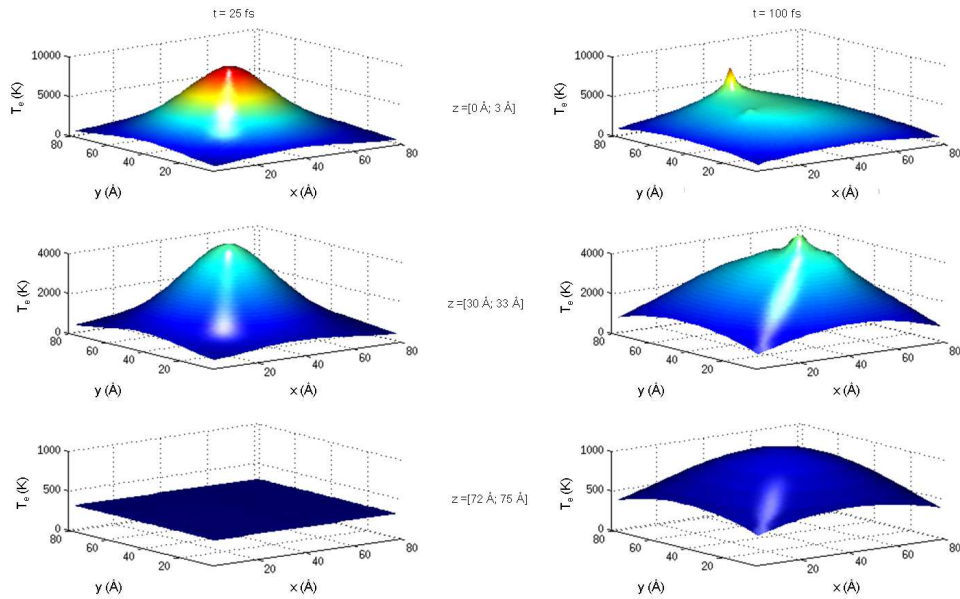


Abbildung 3.5: Laterales Profil der Elektronentemperaturen T_e in drei verschiedenen Tiefen z zu zwei verschiedenen Zeitpunkten nach Beginn der Simulation.

von etwa 4000 K. Diese zeigen in der betrachteten x-y-Ebene eine gaußförmige Verteilung und sind vermutlich dem Transport der Anregungsenergie aus darüber liegenden Schichten geschuldet, weil eine lokale Anregung durch die Stoßkaskade zu diesem frühen Zeitpunkt unwahrscheinlich erscheint, da diese noch hauptsächlich an der Oberfläche lokalisiert ist.

Dementsprechend ist zu diesem Zeitpunkt in der untersten Kristallschicht noch keine elektronische Anregung vorhanden, die vorherrschende Temperatur ist die gegebene Starttemperatur von 300 K.

Betrachtet man nun das Szenario nach 100 fs, so finden sich an der Oberfläche des Simulationsvolumens je nach lateraler Position einzelne Orte mit größerer Elektronentemperatur (etwa 6000 K) und andere mit niedrigerer (etwa 4000 K). Diese anisotrope Verteilung ist ein Resultat der chaotischen Dynamik der atomaren Stoßkaskade.

Diese Kaskade hat sich bereits nach 100 fs bis in die Kristallmitte bewegt und sorgt auch dort (insbesondere in der Umgebung unterhalb des Einschlagpunktes) für einen erheblichen Beitrag an elektronischer Anregung.

An der Unterkante des Kristalls hingegen ist ein gaußförmiges Profil der Elektronentemperatur in der x-y-Ebene zu erkennen, welches dem Transport der Anregungsenergie aus den höheren Schichten geschuldet ist.

Das Elektronentemperaturprofil nach Gleichung (2.15) kann nun verwendet werden, um beispielsweise Ausbeuten kinetischer Elektronenemission zu bestimmen. Eine Möglichkeit, wie dies geschehen kann, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Kapitel 4

Ergebnisse zur Elektronenemission

4.1 Kinetisch induzierte Elektronenemission	41
4.1.1 Externe Elektronenemission	43
4.1.2 Innere Elektronenemission	45
Einfluss der Randbedingungen	45
Einfluss der Barrierenhöhe	47
Fazit	48
4.2 Hybrid-Modell	49
4.2.1 Externe Elektronenemission	52
Beiträge der einzelnen Kristallschichten zu γ_{ext}^H . . .	53
4.2.2 Innere Elektronenemission	54
Beiträge der einzelnen Kristallschichten zu γ_{int}^H . . .	54
Annahme maximaler Anisotropie des Transportes . .	55
Fazit	56

Mit den im Grundlagenkapitel 2.4 beschriebenen Zusammenhängen ist es nun möglich, aus den durchgeführten Simulationen die kinetisch induzierte Elektronenemission zu berechnen. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse nach dem einfachen thermischen Modell nach Richardson-Dushman (Kapitel 2.4.1) vorgestellt und anschließend diskutiert, welchen Einfluss die Modifikation dieses Modells nach dem Hybrid-Modell (Kapitel 2.4.2) auf die Ergebnisse hat.

4.1 Kinetisch induzierte Elektronenemission

Die bereits in Kapitel 2.3 vorgestellte Methode zur Bestimmung des Elektronentemperaturprofils $T_e(\vec{r}, t)$ kann für verschiedene Beschuss-Szenarien durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Modellierung der inneren Elektronenemission, wobei hier vor allem die Größenordnung der berechneten Emissionsausbeuten sowie deren Abhängigkeiten von Parametern wie Beschusswinkel, Höhe der Barriere und Randbedingungen an der Unterkante des Modellkristalls untersucht werden sollen. Andere experimentell zugängliche Parameter wie Beschussenergie [33] oder Art des Projektils [67] waren bereits Gegenstand von Untersuchungen und werden daher in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

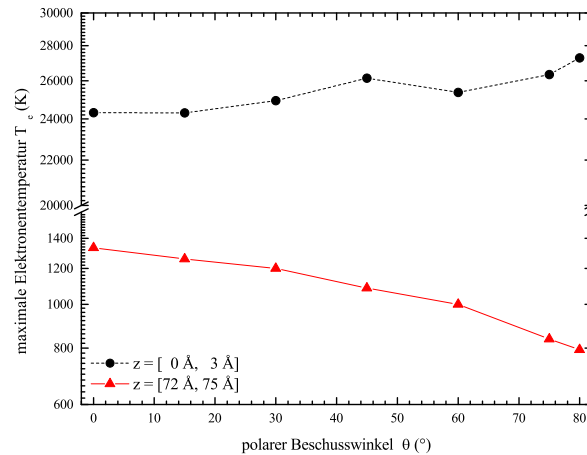


Abbildung 4.1: maximale Elektronentemperatur T_e als Funktion des polaren Beschusswinkels θ an der Kristalloberfläche (schwarze Kreise) und am Interface (rote Dreiecke).

Zunächst wird nun die Variation des polaren Beschusswinkels θ für einen 5-keV Ag Beschuss des in Kapitel 3.2 vorgestellten amorphen Silberkristalls betrachtet.

Die Variation von θ von senkrechtem bis zu schiefwinkliger Beschuss führt dazu, dass die ausgelöste Stoßkaskade mit zunehmendem Beschusswinkel immer näher an der Oberfläche konzentriert ist [62]. Damit einhergehend sind die elektronischen Anregungsprozesse mit zunehmendem θ ebenfalls näher an der Oberfläche lokalisiert. Da die Elektronentemperatur ein Maß für diese Anregungen ist, sind die Elektronentemperaturen ebenfalls beschusswinkelabhängig.

Abbildung 4.1 zeigt die in einer jeweiligen Schicht auftretenden maximalen Elektronentemperaturen für eine 3 Å dicke Schicht an der Oberfläche des Kristalls (schwarze Kreise) sowie am Interface (rote Dreiecke). Diese Temperaturen wurden bestimmt, indem in jeder Kristallschicht das Maximum der auftretenden Elektronentemperaturen unabhängig vom lateralen Ort bestimmt wurden. Die maximalen Elektronentemperaturen an der Kristalloberfläche werden in den ersten 20 fs nach Simulationsbeginn erreicht und steigen von 24300 K für senkrechten Beschuss auf 27300 K für einen polaren Beschusswinkel von $\theta = 80^\circ$ an. Dieser Anstieg lässt sich durch die vermehrte Deposition elektronischer Anregungsenergie in Oberflächennähe für zunehmenden Polarwinkel erklären [35].

Während die Elektronentemperaturen an der Oberfläche zunehmen, ist für die Temperaturen am Interface eine Abnahme zu beobachten: für senkrechten Beschuss erhält man für das gewählte Szenario eine Temperatur von 1300 K, während sie für schiefwinkliger Beschuss von $\theta = 80^\circ$ nur noch 800 K beträgt. Diese Temperaturen werden etwa 110 fs nach Simulationsbeginn erreicht.

Mit dem Elektronentemperaturprofil $T_e(\vec{r}, t)$ lässt sich nun mit Hilfe der Richardson-Dushman-Gleichung die kinetisch induzierte Elektronenausbeute γ nach Gleichung (2.29) und (2.30) bestimmen. Hierzu wird das Simulationsvolumen in 25 gleich dicke Schichten von jeweils 3 \AA unterteilt. Für jede dieser Schichten kann aus dem darin vorherrschenden Temperaturverlauf die Ausbeute bestimmt werden, indem man diese Temperaturen in die Gleichungen (2.29) und (2.30) einsetzt.

Durch Variation der Barrierenhöhe (unter Berücksichtigung von (2.22)) sowie Wahl der korrekten Kristallschicht kann nun zwischen der externen wie auch der inneren Elektronenemission unterschieden werden: Für die Berechnung der inneren Elektronenemission wird für die Barrierenhöhe ein Wert von $\Phi_B = 3.9 \text{ eV}$ [15] angenommen. Dieser Wert wurde experimentell für Messungen an $\text{Ag}|\text{AlO}_x|\text{Al}$ MIM-Systemen ermittelt. Dieses System zeichnet sich dadurch aus, dass es mit der verwendeten Silber-Deckschicht dasselbe Target-Material aufweist wie es in den hier gezeigten Simulationen verwendet wird. Die darunter liegenden Aluminiumoxid- bzw. Aluminium-Schichten eignen sich für ein solches Dünnschichtsystem besonders gut, da beide eine ähnliche Gitterstruktur (fcc) und Gitterkonstanten [68] aufweisen wie das in der Deckschicht verwendete Silber. Dadurch ist sichergestellt, dass beim Herstellungsprozess des Dünnschichtsystems das aufgedampfte Silber einen stabilen Film bildet. Darüber hinaus bietet dieses System in Experimenten den Vorteil, dass es sich aufgrund der Aluminiumoxid-Schicht besonders gut zur Spektroskopie der Spannungsabhängigkeit der Barriere zwischen Silber und Aluminium eignet (siehe [60]).

Für die externe Elektronenemission wird ein Wert von $\Phi_e = 4.74 \text{ eV}$ [69] angenommen, welcher dem experimentellen Wert der Austrittsarbeit von Silber entspricht.

Im einfachen Richardson-Dushman-Modell wird lediglich die oberste Schicht für die externe Emission sowie die unterste Schicht für die innere Emission verwendet. Um nun auch den Einfluss eines ballistischen Anteils energiereicher Elektronen zur Emissionsausbeute berücksichtigen zu können, wird dieses Modell im Abschnitt 4.2 mit Hilfe des im Grundlagenkapitel 2.4.2 vorgestellte „Hybrid-Modell“ auf alle Kristallschichten ausgedehnt.

4.1.1 Externe Elektronenemission

Anhand des einfachen Richardson-Dushman-Modells wird nun die externe Elektronenemission als Funktion des polaren Beschusswinkels bestimmt.

Abbildung 4.2 zeigt die resultierende Beschusswinkelabhängigkeit dieser Ausbeuten. Die blauen Datenpunkte zeigen die Simulationsergebnisse nach Gleichung (2.29), die schwarzen Datenpunkte experimentelle Ergebnisse für den Beschuss eines $\text{Ag}|\text{AlO}_x|\text{Al}$ Dünnschichtsystems mit einer Silber-Schichtdicke d von 40 nm .

Die Ausbeuten an der Kristalloberfläche nehmen mit zunehmendem Beschusswinkel zu und steigen von 0.3 für senkrechten Beschuss um einen Faktor von 6

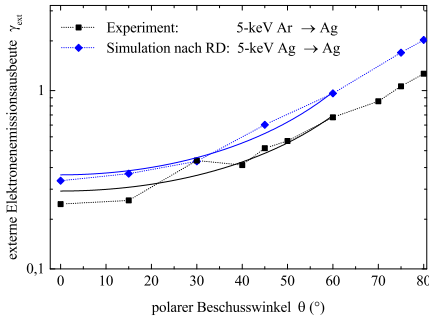


Abbildung 4.2: Externe Elektronenemission als Funktion des Polarwinkels. Die blauen Rauten zeigen die Simulationsergebnisse nach Richardson-Dushman (RD), die schwarzen Quadrate die experimentellen Daten, welche Referenz [70] entnommen sind. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils den Fit nach Gleichung 4.1.

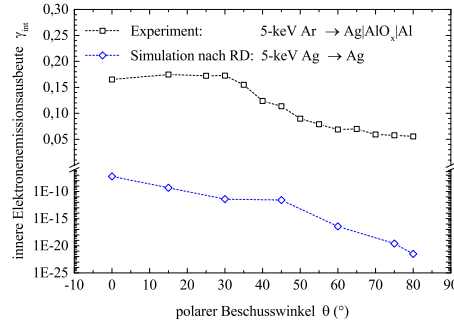


Abbildung 4.3: Innere Elektronenausbeute als Funktion des polaren Beschusswinkels: Die schwarzen Quadrate zeigen die experimentellen Daten, welche Referenz [71] entnommen wurden, die blauen Rauten zeigen die Simulationsergebnisse nach RD.

auf 1.9 für einen Beschusswinkel von 80° . Für Beschusswinkel von $\theta = 0^\circ$ bis $\theta = 60^\circ$ lässt sich der Verlauf gut durch eine Fitfunktion

$$\gamma(\theta) = A / (\cos^B(\theta)) \quad (4.1)$$

beschreiben, mit den Parametern $A = 0.34$ und $B = 1.54$.

Aus der Literatur [58] ist bereits bekannt, dass ein solcher Verlauf der externen Elektronenausbeute γ_{ext} bei Variation des Polarwinkels θ zu erwarten ist, wobei A die externe Elektronenausbeute $\gamma_{ext}(0)$ bei senkrechtem Beschuss beschreibt und der Fit-Parameter B zwischen 0.5 und 1.5 liegen sollte [58, 72]. Der Verlauf nach Gleichung (4.1) berücksichtigt zum einen die bereits in den Grundlagen motivierte Proportionalität der externen Ausbeute zu $1/\cos(\theta)$, korrigiert diesen Verlauf jedoch für den Fall, dass $N(z) dz$ im Bereich der Anregung nicht konstant ist, durch den hinzugefügten Parameter B . Dieser theoretische Verlauf nach Ferron [58] wurde in Experimenten bestätigt.

Eine Möglichkeit, diese Abweichung der Datenpunkte für $\theta = 75^\circ$ sowie $\theta = 80^\circ$ vom zu erwartenden Kurvenverlauf zu erklären, könnte die größere Oberflächenrauigkeit von zwei bis drei Nanometern [73] im Experiment sein. Jedoch haben Experimente von Ferron [58] gezeigt, dass auch bei glatten Proben ein Abknicken der Elektronenemission von erwarteten Verlauf für große Winkel zu erkennen ist.

In den Simulationen hingegen treffen hier die 169 Projektile unter so flachem Winkel auf die Kristalloberfläche, dass eine erhöhte Wahrscheinlichkeit besteht, dass sie dort reflektiert werden und somit ein Großteil der Anregungsenergie dieser Teilchen dem System verloren geht [74]. Diese nicht vorhandene Anregungsenergie führt dazu, dass auch die externen Ausbeuten zu gering sind.

4.1.2 Innere Elektronenemission

Wendet man das einfache Richardson-Dushman-Modell nun an, um die innere Elektronenemission zu bestimmen, so erhält man den in Abbildung 4.3 dargestellten Verlauf von γ_{int} in Abhängigkeit vom polaren Beschusswinkel θ . Abbildung 4.3 zeigt ebenfalls experimentelle Ergebnisse für den Beschuss einer Ag|AlO_x|Al-Struktur mit einer Silberschichtdicke von 40 nm, welche mit 5-keV Argon-Projektilen beschossen wurde [71].

Betrachtet man den Verlauf der Simulationsergebnisse, so fällt auf, dass bereits für senkrechten Beschuss die berechnete Elektronenausbeute mit $6 \cdot 10^{-8}$ um etwa sieben Größenordnungen zu klein berechnet wird. Die Abhängigkeit vom Beschusswinkel entspricht zwar qualitativ den Erwartungen [19] (mit zunehmendem Beschusswinkel nimmt die innere Elektronenausbeute ab, da für größeren Polarwinkel die Anregungsenergie mehr in Oberflächennähe deponiert wird), quantitativ jedoch ist diese Abnahme viel zu stark: Die Elektronenausbeute für senkrechten Beschuss beträgt noch $6 \cdot 10^{-8}$, nimmt mit zunehmendem Beschusswinkel um etliche Größenordnungen ab und beträgt für $\theta = 80^\circ$ nur noch $3 \cdot 10^{-22}$, dies entspricht einer Abnahme um 14 Größenordnungen. Während anhand experimenteller Ergebnisse [19] die untersuchte Beschusswinkelabhängigkeit der inneren Ausbeute um gerade einmal eine Größenordnung abnimmt (und hierbei durch $\gamma_{int}(\theta) = A' \cdot \cos^{B'}(\theta)$ mit $B' = 0.5 \dots 1.5$ approximiert werden kann), nimmt die berechnete innere Elektronenausbeute anhand der vorliegenden Rechnungen somit deutlich zu stark ab [19, 71].

Die im Experiment untersuchte Schicht ist jedoch deutlich dicker als der hier behandelte Modellkristall. Geht man von der exponentiellen Abnahme der Temperaturen mit zunehmender Schichtdicke aus, so wäre der Effekt bei einer simulierten Schichtdicke von 40 nm, wie sie im Experiment verwendet werden, noch viel gravierender.

Einfluss der Randbedingungen

Ein möglicher Grund für die große Diskrepanz zwischen den gemessenen und mithilfe des thermionischen Emissionsmodells berechneten inneren Elektronenemissionsausbeuten könnte darin liegen, dass die in großer Tiefe berechneten Elektronentemperaturen deutlich zu niedrig sind. Hierfür kommen im Prinzip mehrere Ursachen in Frage:

1. Der Transport der elektronischen Anregung wird durch die Annahme eines zu kleinen Wertes von D unterschätzt. Zwar könnte dieser Effekt durch einen größeren Wert für D behoben werden, aber dieser größere Diffusionskoeffizient hätte auch zur Folge, dass der erste Peak der Elektronentemperaturen, welcher für die externe Elektronenemission verantwortlich ist, ebenfalls deutlich geringer ausfallen würde und somit auch die Werte für die externe Elektronenemissionsausbeute deutlich abnehmen würden und dann keine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen mehr zu erwarten ist.

2. Der Verlust der Anregungsenergie aus dem simulierten Bereich in das Festkörpervolumen wird überschätzt. Dies könnte zum Beispiel daran liegen, dass die Annahme der durchlässigen „pseudo-unendlichen“ Randbedingungen am Boden des Simulationsvolumens ungerechtfertigt ist.

Um den Effekt der Randbedingungen auf die Ausbeuten zu studieren, wurde zum einen die Barriere künstlich abgesenkt, da der experimentell bestimmte Wert beispielsweise durch Verunreinigungen auf der Probenoberfläche variieren kann. Um den Einfluss der Barrierenhöhe auf die Emissionsausbeuten abschätzen zu können, wurde daher ein niedrigerer Wert von 2.5 eV gewählt, da bei einer niedrigeren Barrierenhöhe davon auszugehen ist, dass die Elektronenemissionsausbeute bei sonst gleichen Bedingungen steigt. Darüber hinaus wurden die Rechnungen mit Neumann-Randbedingungen an der besagten Grenzschicht durchgeführt, siehe Referenz [14]. Durch die Wahl dieser Randbedingungen ist sichergestellt, dass kein Energieaustausch über das Interface hinweg möglich ist. Um abschätzen zu können, welchen Einfluss diese Randbedingungen auf die innere Elektronenausbeute haben, wurde der senkrechte Beschuss erneut betrachtet, da in diesem Fall die Projektile am weitesten in den Modellkristall eindringen und damit verbunden die Anregungen der Elektronen am tiefsten im Kristall stattfinden. Somit ist zu erwarten, dass für senkrechten Beschuss der Effekt der geänderten Randbedingungen am größten ist und neben einer höheren Elektronentemperatur somit auch eine größere Elektronenausbeute zu erwarten ist.

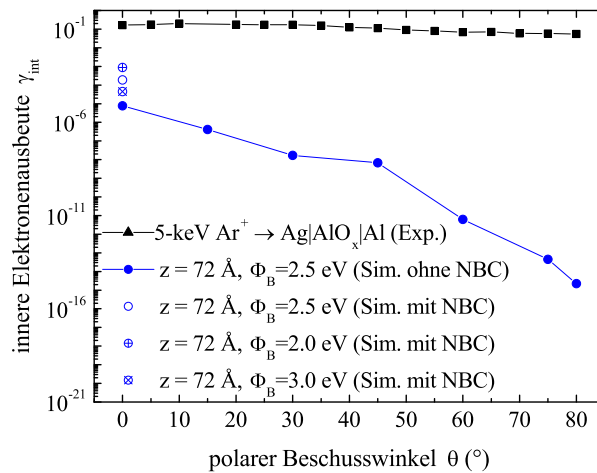


Abbildung 4.4: Innere Elektronenausbeute als Funktion des polaren Beschusswinkels θ für drei unterschiedliche Barrierenhöhen sowie unterschiedliche Randbedingungen am Interface. Diagramm entnommen aus [14].

Für pseudo-unendliche Randbedingungen am Interface und die niedrigere Barrierenhöhe von 2.5 eV erhielt man für senkrechten Beschuss eine innere Elektronenausbeute von $8 \cdot 10^{-6}$, mit den geänderten Randbedingungen steigt dieser Wert aufgrund der in Abbildung 3.4 gezeigten höheren Elektronentemperaturen T_e am Interface auf $2 \cdot 10^{-4}$ (siehe Abbildung 4.4). Dieser Anstieg um knapp 2 Größenordnungen dient als obere Abschätzung für den Einfluss der

Randbedingungen, da für schiefwinkligen Beschuss die Energiedeposition verstärkt in höheren Kristallschichten stattfindet und somit die Randbedingung am Interface an Bedeutung verliert [62]. Folglich kann auch durch die Wahl der Randbedingungen die drastische Unterschätzung der inneren Elektronenemission nicht korrigiert werden.

Es bleibt festzuhalten, dass für senkrechten Beschuss die berechneten Ausbeuten unabhängig von der Wahl der Randbedingungen um Größenordnungen unter dem experimentellen Wert liegen und daher mit dem einfachen Richardson-Dushman-Modell nicht beschrieben werden können.

Einfluss der Barrierenhöhe

Eine weitere Größe, die Einfluss auf die Elektronenausbeute hat, ist die richtige Wahl der Barrierenhöhe Φ_B . Zwar sind aus experimentellen Daten für Messungen an einem Ag|AlO_x|Al-Dünnschichtsystem Werte für die Barrierenhöhe zwischen Silber und der AlO_x-Schicht, das heißt als Differenz der Leitungsband-Unterkante des Oxids und dem Fermi-Niveau des Silbers, bekannt ($\Phi_B = 3.9$ eV) [75], jedoch können diese Werte analog zur Austrittsarbeit bei der externen Emission [76] für nicht-ideale Bedingungen wie Verunreinigungen, Fehlstellen oder Rauigkeiten am Interface, variieren. Um abzuschätzen, welchen Einfluss die Wahl der Barrierenhöhe hat, wurden die Rechnungen für das zuletzt verwendete Szenario (Neumann-Randbedingung am Interface und eine Barrierenhöhe von 2.5 eV) erneut durchgeführt, jedoch wurde die Barrierenhöhe um 0.5 eV nach oben bzw. unten verändert. Für eine Barrierenhöhe von 2.0 eV erhält man so eine innere Elektronenausbeute von $9 \cdot 10^{-4}$, für $\Phi_B = 3.0$ eV ergibt sich eine Ausbeute von $5 \cdot 10^{-5}$. Somit variiert die Ausbeute bei Änderung der Barrierenhöhe zwar, jedoch ist auch für diesen Fall die Änderung der Ausbeuten zu gering, als dass damit die berechneten Ausbeuten soweit korrigiert werden könnten, dass sie mit experimentell bestimmten übereinstimmen würden.

Tabelle 4.1 zeigt die berechneten inneren Elektronenemissionsausbeuten für senkrechten Beschuss der Oberfläche im Überblick.

Φ_B (eV)	2.0	2.5	3.0	3.9
γ_{int}	$9 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4.1: Übersicht über die inneren Elektronenemissionsausbeuten γ_{int} für verschiedene Barrierenhöhen Φ_B

Die dargestellten Ausbeuten γ_{int} können in erster Näherung als proportional zu $\exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B \cdot T_e}\right)$ angenommen werden. Daher kann man nun die Ergebnisse aus Tabelle 4.1 miteinander ins Verhältnis setzen, um die Elektronentemperatur

T_e bestimmen zu können:

$$k_B \cdot T_e = \frac{\Phi_B^{i+1} - \Phi_B^i}{\ln\left(\frac{\gamma_{int}^i}{\gamma_{int}^{i+1}}\right)}, \quad (4.2)$$

wobei i in diesem Fall zur Kennzeichnung des i -ten Wertes aus Tabelle 4.1 dient. Durch diese Auswertung ergibt sich eine relevante gemittelte Elektronentemperatur von $T_e = 3600$ K.

Um diesen Wert besser einordnen zu können, muss man sich noch einmal den Temperaturverlauf aus Abbildung 3.4 in Erinnerung rufen. Hier zeigt sich, dass diese Temperatur der Elektronentemperatur nach 100 fs in einer Tiefe von etwa 50 Å entspricht. Nach dieser Zeit sind jedoch die heißen, ballistisch transportierten Elektronen schon durch den Festkörper propagiert. Folglich ist davon auszugehen, dass nach 100 fs die elektronische Anregung eher durch niederenergetische Elektronen dominiert wird. Da für die innere Elektronenausbeute jedoch gerade die heißen, schnellen Elektronen von Bedeutung sind, lassen sich die zu niedrigen inneren Ausbeuten nach diesem einfachen thermionischen Modell auf das Fehlen ebendieser zurückführen. Eine Möglichkeit, auch die ballistischen Elektronen zur Bestimmung der Elektronenausbeute zu berücksichtigen, bietet das Hybrid-Modell (siehe Abschnitt 4.2).

Fazit

Zusammenfassend kann man daher festhalten, dass die externe Elektronenausbeute mit dem Richardson-Dushman-Modell sowohl qualitativ wie auch quantitativ beschrieben werden kann, die innere Ausbeute jedoch um etliche Größenordnungen unterschätzt wird. Diese Abweichung kann nach den bisherigen Ergebnissen weder durch die Wahl anderer Randbedingungen noch durch die Variation der Barrierenhöhen erklärt werden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die für die Ausbeute verantwortliche Anregungsenergie, welche anhand des diffusiven Transportmodells in der obersten und untersten Kristallschicht bestimmt wurde, falsch eingeschätzt wird. Zwar scheint das verwendete Modell des diffusiven Transportes dieser Anregungsenergie geeignet, um die externe Elektronenemission nachvollziehen zu können, für die innere Elektronenemission scheint dieses Transportmodell jedoch unzureichend.

Für die innere Elektronenemission wird bislang nur die Anregung direkt am Interface berücksichtigt. Der Großteil der elektronischen Anregung wird jedoch direkt nach dem Projektileinschlag in Oberflächennähe erzeugt. Unter der Annahme, dass diese starke Anregung nicht ausschließlich diffusiv, sondern auch zum Teil ballistisch durch den Kristall transportiert wird, könnte ein deutlich größerer Teil dieser Anregung das Interface erreichen und dort zur inneren Elektronenemission beitragen.

Aufgrund dieser Überlegungen kann das bisher vorgestellte Modell zur kinetischen Elektronenemission modifiziert werden, indem der diffusive Transport der niederenergetischen Elektronen (berücksichtigt durch die Diffusionsgleichung) mit dem ballistischen Transport energiereicher Elektronen (repräsentiert durch den zusätzlichen Exponential-Term in Gleichung (2.30)) kombiniert wird. Dies ist im bereits beschriebenen Hybrid-Modell der Fall.

4.2 Hybrid-Modell

In diesem Abschnitt liegt das Augenmerk auf der inneren Elektronenemission unter Berücksichtigung des ballistischen Transportes heißer Ladungsträger innerhalb des Kristalls nach Gleichung (2.34).

Um den Einfluss des Abschwächfaktors $\exp\left(-\frac{z_i}{\lambda}\right)$ für die externe und $\exp\left(-\frac{d-z_i}{\lambda}\right)$ für die innere Elektronenemission zu untersuchen, wurden Rechnungen an der oberen und unteren Randschicht des Kristalls und für verschiedene Abklinglängen λ durchgeführt. Für senkrechten Beschuss sind die Elektronenausbeuten als Funktion der Abklinglänge in Abbildung 4.5 dargestellt.

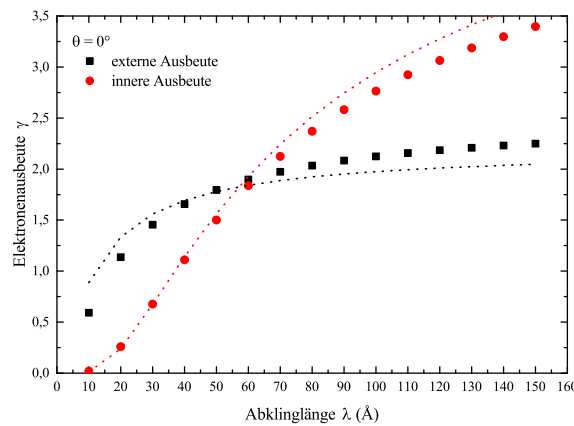


Abbildung 4.5: Elektronenemission, berechnet nach dem Hybrid-Modell, als Funktion der Abklinglänge λ . Die schwarzen Datenpunkte zeigen den Verlauf der externen Ausbeute, die roten den der inneren Ausbeute. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf, der nach (4.4) bzw. (4.5).

Die innere Elektronenemission, in Abbildung 4.5 durch rote Kreise dargestellt, wurde für eine Barrierenhöhe von 3.9 eV berechnet und nimmt mit zunehmender Abklinglänge zu. Dies ist zu erwarten, da mit zunehmendem λ der Exponential-Term ansteigt und somit einen effizienteren Transport heißer Ladungsträger simuliert, welche in Oberflächennähe erzeugt werden und ballistisch an die untere Kristallgrenze gelangen. Gleiches gilt natürlich auch für die externe Elektronenemission, welche für eine Austrittsarbeit von 4.74 eV berechnet wurde.

Aufgrund des Exponential-Terms ist auch der Anstieg der schwarzen Vierecke in Abbildung 4.5 zu verstehen. Allerdings scheint hier die externe Emission in Sättigung zu gehen und auch für eine Erhöhung der Weglänge über 150 Å hinaus ist nicht mit einem wesentlichen Anstieg über 2.25 zu rechnen.

Dieses Verhalten kann verstanden werden, wenn man einen Kristall der Schichtdicke Δ betrachtet und der Quellterm N im gesamten Volumen als konstant angesehen wird. Um nun die externe Elektronenausbeute bestimmen zu können, muss nach Ferrón [58] das folgende Integral berechnet werden:

$$\gamma_{ext} = \int_0^{\infty} N(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right) dz, \quad (4.3)$$

wobei $N(z) = N$ für $0 \leq z \leq \Delta$ und Null im restlichen Integrationsbereich angenommen wird. Damit erhält man für die externe Elektronenemission folgenden Ausdruck:

$$\gamma_{ext} = N \cdot \lambda \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{\lambda}\right) \right). \quad (4.4)$$

Für die innere Elektronenemission erhält man für einen Kristall der Kantenlänge $d = 75 \text{ \AA}$ analog folgenden Ausdruck:

$$\gamma_{int} = N \cdot \lambda \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{\Delta}{\lambda}\right) - 1 \right), \quad (4.5)$$

Durch Anpassen der beiden Funktionen (4.4) sowie (4.5) an die Datenpunkte in Abbildung 4.5 ist es nun möglich, die Schichtdicke Δ sowie die dort herrschende Temperatur T_e zu bestimmen. In der Abbildung zeigt die schwarze gestrichelte Linie den Verlauf der externen Elektronenemission, die rote Linie verdeutlicht den Verlauf für die innere Emission. Beiden Kurven liegt für die Schichtdicke ein Wert von $\Delta = 2.2 \text{ nm}$ für einen Quellterm von $N = 1 \text{ nm}^{-1}$ bei einer Elektronentemperatur von $T_e = 10000 \text{ K}$ zugrunde.

Bis zu einer Abklinglänge von etwa 60 \AA liegt die externe Emission für senkrechten Beschuss über der inneren, für größere λ ist die innere Elektronenemission größer. Hieran lässt sich erkennen, dass die Wahl von λ einen wesentlichen Einfluss auf die Vorhersage des Modells hat und man bei ungünstiger Parameterwahl sogar die falschen Zusammenhänge zwischen innerer und externer Elektronenemission erhalten kann. Für die folgende Auswertung wurde daher in Übereinstimmung mit dem Experiment von Meyer [15] ein Wert von $\lambda = 100 \text{ \AA}$ gewählt. In diesem Experiment wurde die innere Elektronenemission an einem $\text{Ag|AlO}_x|\text{Al}$ -Dünnschichtsystem als Funktion der Schichtdicke d der Silber-Deckschicht gemessen. Hierbei zeigte sich eine exponentielle Abnahme der Ausbeuten bei zunehmender Schichtdicke nach $\exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)$, wobei der Faktor mit $\lambda = 100 \text{ \AA}$ bestimmt wurde. Damit ergibt sich nach Abbildung 4.5 ein Verhältnis von innerer zu externer Elektronenausbeute von $\gamma_{int}/\gamma_{ext} \approx 1.3$. Möchte man diesen Wert mit experimentell gewonnenen Daten vergleichen, so muss man die bereits erwähnte Schichtdickenabhängigkeit der inneren Ausbeute berücksichtigen. Bei einer Silber-Schichtdicke von 40 nm erhält man einen Wert von $\gamma_{int}/\gamma_{ext} \approx 0.68$. Berücksichtigt man nun den exponentiellen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der inneren Elektronenemissionsausbeute, so ist es möglich, daraus einen Wert vorherzusagen, welcher bei einer Silber-Deckschicht von 7.5 nm Dicke zu erwarten wäre. Hiermit ergibt sich für das gesuchte Verhältnis ein Wert von 4.2 . Dieser liegt in derselben Größenordnung wie der Wert nach Abbildung 4.5 und die auftretende Abweichung kann durch folgende mögliche Fehlerquellen erklärt werden [73]:

- Während die Simulationen für einen amorphen Kristall durchgeführt wurden, wurde im Experiment eine polykristalline Silber-Schicht beschossen. Dadurch existieren im Experiment räumlich lokalisierte Kristallsymmetrien, die dem Transport und somit auch der Ausbeute zugute kommen.

- Die im Experiment beschossene Silber-Schicht weist darüber hinaus auch eine größere Rauigkeit an der Oberfläche auf als das in den Simulationen der Fall ist. Zusätzlich kommt es im Experiment aufgrund des Beschusses zu Kraterbildungen. Diese Oberflächenbeschaffenheit kann ebenfalls dazu beitragen, dass die im Experiment erzielten Ausbeuten andere sind als in den Simulationen.
- Darüber hinaus können Fremdatome die Oxidbarriere verunreinigen, wodurch eine Hopping-Leitung durch den Isolator ermöglicht wird und somit die Barrierenhöhe effektiv verkleinert wird.
- Zusätzlich unterscheiden sich Experiment und Simulation durch die Wahl des Projektils: Während in den Simulationen ein Silber-Atom verwendet wurde, sind die Experimente für den Beschuss mit Argon durchgeführt worden. Zwar haben beide Projektile dieselbe kinetische Energie von 5 keV erhalten, jedoch sind die Argon-Atome schneller, wodurch ihr Beitrag zur elektronischen Reibung größer wird, sie jedoch auch weniger zur Ausbildung einer Stoßkaskade beitragen.

Aufgrund dieser Unterschiede kann festgehalten werden, dass das Verhältnis $\gamma_{int}/\gamma_{ext}$ nach Abbildung 4.5 für $\lambda = 100 \text{ \AA}$ in derselben Größenordnung liegt wie der entsprechende Wert, welcher aus Experimenten für den Beschuss eines $\text{Ag}|\text{AlO}_x|\text{Al}$ -Dünnschichtsystems mit Argon-Projektilen bei einer Beschussenergie von 5 keV erhalten wurde und die auftretenden Abweichungen durch die unterschiedliche Projektil-Target-Kombination zu erklären sind.

Der gewählte Wert für die Abklinglänge $\lambda = 100 \text{ \AA}$ entspricht der mittleren freien Weglänge von Elektronen mit einer mittleren Anregungsenergie von 5 eV bis 6 eV [16, 18]. Mit diesem Wert für λ lässt sich nun die Beschusswinkelabhängigkeit der externen und inneren Elektronenausbeute bestimmen.

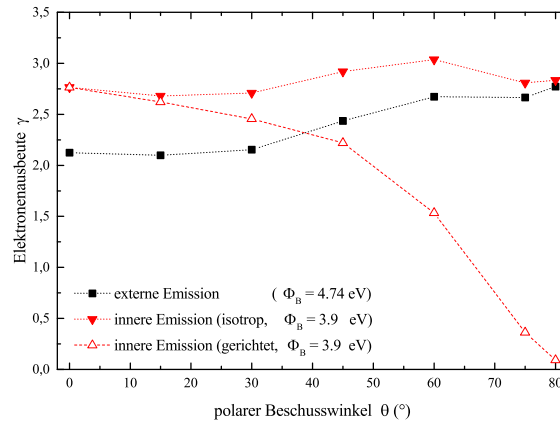


Abbildung 4.6: Elektronenausbeuten nach dem Hybrid-Modell als Funktion des polaren Beschusswinkels θ . Die schwarzen Quadrate zeigen die externe Elektronenemission, die roten massiven Dreiecke die isotrop verteilte innere Ausbeute und die hohlen roten Dreiecke die gerichtete innere Ausbeute.

4.2.1 Externe Elektronenemission

Abbildung 4.6 zeigt die nach dem Hybrid-Modell berechneten Werte der externen Ausbeuten in schwarzen Vierecken. Die externe Elektronenemissionsausbeute beträgt für senkrechten Beschuss 2.1 und nimmt mit zunehmendem Beschusswinkel zu. Für den größten gewählten Polarwinkel von $\theta = 80^\circ$ beträgt der Wert der Ausbeute 2.8.

Betrachtet man den Verlauf der Ausbeuten für Beschusswinkel bis zu 60° , so erkennt man, dass für diesen Fall wieder der zu erwartende Verlauf nach Gleichung (4.1) mit den Parametern $A = 2.1$ und $B = 0.4$ erreicht wird. Die externen Ausbeuten für größere Beschusswinkel als 60° sind, genau wie im einfachen Richardson-Dushman-Modell, im Vergleich zu den nach dieser Gleichung erwarteten Werten zu gering. Dies deutet entweder darauf hin, dass für den schiefwinkligen Beschuss zu viele Projektile direkt an der Oberfläche reflektiert wurden, so dass ihre Energie nicht in das Elektronensystem übertragen werden konnte oder dass die Beiträge der einzelnen Schichten sowie die Annahme eines isotropen Transportes der elektronischen Anregungsenergie nicht richtig ist.

Im Vergleich zu den Werten für die externe Elektronenemission im ursprünglichen Richardson-Dushman-Modell (siehe Abbildung 4.2) fällt auf, dass die Kurven beider Modelle eine recht ähnliche Form haben, jedoch die des Hybrid-Modells insgesamt über der des Richardson-Dushman-Modells liegt.

Dies lässt sich auch gut an den resultierenden Fit-Parametern B erkennen: Im Richardson-Dushman-Modell betrug diese Größe 1.54, im Hybrid-Modell nur noch 0.36. Nach Ferrón ergibt sich für eine homogene Anregungsdichte ein Wert von 1 für diesen Parameter. Für das Richardson-Dushman-Modell ergibt sich ein größerer Wert für B , da hier auch nur die oberste Schicht von 3 \AA berücksichtigt wurde, dies jedoch nur einen Teil der Elektronen berücksichtigt, die aufgrund ihrer Anregungsenergie zur externen Ausbeute beitragen können.

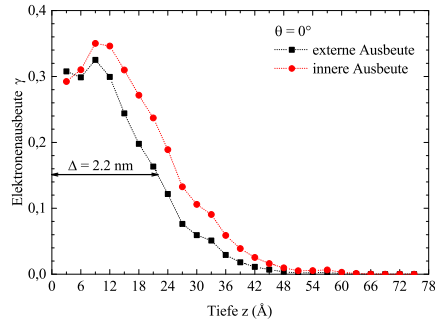


Abbildung 4.7: Beiträge der einzelnen Kristallschichten zur Elektronenemission für senkrechten Beschuss. Die schwarzen Quadrate zeigen die Werte für die externe Emission, die roten Kreise die für die innere Emission. Die Halbwertsbreite Δ beträgt für die externe Emission 2.2 nm.

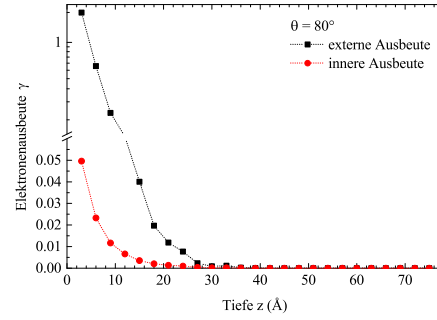


Abbildung 4.8: Schichtbeiträge zur Elektronenemission für schiefwinkligen Beschuss unter $\theta = 80^\circ$. Die schwarzen Quadrate zeigen die Werte für die externe Emission, die roten Kreise die der inneren Elektronenemission.

Beiträge der einzelnen Kristallschichten zu γ_{ext}^H

Zwar werden im Hybrid-Modell alle Kristallschichten entsprechend berücksichtigt, jedoch ist hier der Wert für B viel kleiner als 1. Dies deutet darauf hin, dass die Beiträge der einzelnen Schichten des Kristalls nicht konstant sind. Um den Einfluss dieser innenliegenden Schichten auf die Elektronenausbeute zu untersuchen, wurden die Beiträge der einzelnen Schichten für senkrechten sowie schiefwinkligen Beschuss in Abbildung 4.7 sowie 4.8 dargestellt.

Man erkennt deutlich, dass für senkrechten Beschuss (siehe schwarze Punkte in Abbildung 4.7) die externen Ausbeuten die größten Beiträge mit einer Ausbeute von 0.32 aus der dritten Schicht (also einer Tiefe von 9 \AA) erhalten. Ab der zehnten Schicht in einer Tiefe von etwa 30 \AA liefern die darunter liegenden Schichten kaum noch einen Beitrag zur gesamten externen Ausbeute. Damit ergibt sich eine Halbwertsbreite für diese Kurve von etwa 2.2 nm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Parameter „Anregungsschichtdicke“ Δ aus Gleichung (4.4) und (4.5) überein.

Für schiefwinkligen Beschuss unter $\theta = 80^\circ$ sind die einzelnen Schichtbeiträge in Abbildung 4.8 dargestellt. Betrachtet man auch hier die schwarzen Quadrate für die externe Emission, so stellt man auch für schiefwinkligen Beschuss fest, dass nur die ersten 10 Schichten einen nennenswerten Beitrag zur Gesamtausbeute liefern. Allerdings sind für diesen Beschusswinkel die Beiträge der tieferliegenden Schichten quasi nicht mehr vorhanden, während sie für den senkrechten Beschuss auch die folgenden 5 Schichten noch einen Beitrag liefern. Betrachtet man die Absolutwerte der einzelnen Schichten, so erkennt man, dass für schiefwinkligen Beschuss die Beiträge der obersten Schichten deutlich höher sind als für den senkrechten Beschuss. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Elektronentemperaturen in den obersten Schichten für schiefwinkligen Beschuss entweder höher oder länger vorhanden sind als für senkrechten Projektileneinfall [62]. Durch die Summation der einzelnen Schichtbeiträge, welche ballistisch zur Oberfläche transportiert wurden, erklärt sich auch die deutliche, aber beschusswinkelabhängige Zunahme (um einen Faktor 3 für senkrech-

ten Beschuss und einen Faktor 1.5 für schiefwinkligen Beschuss) der externen Ausbeuten im Vergleich zum einfachen Richardson-Dushman-Modell.

4.2.2 Innere Elektronenemission

Im Folgenden soll nun der Einfluss der im Rahmen des Hybrid-Modells eingefügten ballistischen Anteile auf die innere Elektronenausbeute untersucht werden. Abbildung 4.6 zeigt in roten, vollen Dreiecken die innere Elektronenausbeute als Funktion des Beschusswinkels.

Die errechneten Werte liegen in derselben Größenordnung wie die experimentell bestimmten (siehe schwarze Quadrate in Abbildung 4.3), und mit Variation des Beschusswinkels ist keine so gravierende Abnahme der inneren Elektronenemissions-Ausbeuten mehr zu beobachten wie im „reinen“ Richardson-Dushman-Modell (siehe blaue Rauten in Abbildung 4.3).

Beiträge der einzelnen Kristallschichten zu γ_{int}^H

Der Grund für diese Zunahme der inneren Ausbeuten im Vergleich zum einfachen Richardson-Dushman-Modell liegt auch hier wieder in den Beiträgen der einzelnen Schichten: Betrachtet man Abbildung 4.7, so erkennt man einen recht ähnlichen Verlauf wie für die externen Ausbeuten. Das Maximum liegt jedoch leicht über dem der externen Ausbeuten. Auch für die innere Ausbeute liefern die obersten zehn Schichten den größten Beitrag. Diese hohen Beiträge werden im Hybrid-Modell durch den Exponential-Term in Gleichung (2.34) für die Bestimmung der inneren Ausbeute berücksichtigt, sodass diese Ausbeute im Vergleich zum einfachen Richardson-Dushman-Modell deutlich ansteigt. Betrachtet man die Schichtbeiträge für schiefwinkligen Beschuss (rote Punkte in Abbildung 4.8), so fällt auf, dass die Absolutwerte etwa eine Größenordnung kleiner sind als für senkrechten Beschuss und auch mit zunehmender Kristalltiefe schnell abnehmen, sodass nur noch die obersten 6 Schichten ins Gewicht fallen. Diese großen oberflächennahen Beiträge sorgen dafür, dass die innere Elektronenausbeute im Hybrid-Modell um mehrere Größenordnungen größer sind als die nach dem Richardson-Dushman-Modell berechneten.

Daher kann das Hybrid-Modell bezüglich der Absolutwerte als deutliche Verbesserung gegenüber dem einfachen Richardson-Dushman-Modell angesehen werden. In der bisherigen Form ist das Hybrid-Modell jedoch noch nicht in der Lage, die im Experiment [71] beobachtete Beschusswinkelabhängigkeit der inneren Elektronenausbeute wiederzugeben.

Annahme maximaler Anisotropie des Transportes

Ein Versuch, die Voraussage der Winkelabhängigkeit zu verbessern, ohne den ursprünglichen Quellcode zur Bestimmung der Teilchendynamik und des diffusiven Transportes zu ändern, ist die Einführung einer „gerichteten Bewegung“ der angeregten Elektronen. Die physikalische Motivation dahinter ist, dass bei einem Stoß nicht nur (wie bisher angenommen) Energie, sondern auch Impuls übertragen wird, somit also (in erster Näherung) alle relevanten angeregten Elektronen durch zentrale Stöße mit den Projektilatomen eine Vorzugsrichtung in Richtung des Projektileinschlags erhalten. Diese Annahme kann im Hybrid-Modell dadurch berücksichtigt werden, dass die im Mittel von einem heißen Elektron bis zum Interface zurückgelegte Wegstrecke mit zunehmendem Beschusswinkel θ verlängert wird. Für eine erste grobe Abschätzung dieses Effekts kann man annehmen, dass sich alle für die innere Emission relevanten hochangeregten Elektronen entlang der ursprünglichen Einfallrichtung des Projektils bewegen. Um diese Annahme in den Simulationsrechnungen zu berücksichtigen, wird die Entfernung zum Interface bei Beschuss des Targets unter einem Polarwinkel θ mit $\frac{1}{\cos(\theta)}$ multipliziert (siehe Weg „B“ in Abbildung 2.6). Dies spiegelt den Grenzfall größtmöglicher Anisotropie wieder, bei welchem sich alle angeregten Elektronen nach dem Stoß in Richtung des Projektils bewegen. Mit dieser Annahme wird die Beschusswinkelabhängigkeit jedoch überschätzt [77].

Die unter Berücksichtigung des \cos -Terms nach Gleichung (2.35) berechneten Werte $\gamma_{int}^{H \cos}$ für den gerichteten Transport sind in Abbildung 4.6 ebenfalls gezeigt. Die Werte für senkrechten Beschuss sind wieder mit denen des ursprünglichen Hybrid-Modells identisch. Für schiefwinkligen Beschuss nimmt die innere Ausbeute unter Annahme des gerichteten Transports jedoch ab und ist für einen Beschusswinkel von $\theta = 80^\circ$ auf etwa 0.1 abgefallen. Dieser Verlauf und die Abnahme um etwa eine Größenordnung zeigt eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten.

Die Annahme maximaler Anisotropie ist jedoch unrealistisch, da Elektronen zum Einen nicht nur durch das Projektil, sondern auch durch Recoils angeregt werden können. In diesem Fall ist die Annahme des in Projektil-Richtung gerichteten Transportes nicht mehr gültig, da die Recoils als Folge der Stoßkaskade selbst eine nahezu isotrope Richtungsverteilung haben und somit - unter der Annahme, dass auch sie vorzugsweise Elektronen anregen, die sich entlang ihrer Recoil-Trajektorie bewegen - auch die Bewegung der angeregten Elektronen von der Projektilbewegung entkoppelt ist. Der Beitrag dieser Elektronen zur inneren Ausbeute wäre somit durch den Exponentialterm ohne Kosinus, $\exp\left(-\frac{d-z}{\lambda}\right)$, zu berechnen. Daher wäre eine Unterscheidung zwischen Elektronen, die durch das Projektil oder die Recoils angeregt werden, ein sinnvoller Schritt, um das Hybrid-Modell in Zukunft zu erweitern.

Zum Anderen geht aus Rechnungen von Juaristi [78] hervor, dass sich die angeregten Elektronen nicht genau entlang der Projektil-Trajektorie bewegen, sondern innerhalb eines „Streu kegels“ um die Projektiltrajektorie herum angeregt werden. Dabei sind die Elektronen mit hoher Anregungsenergie lediglich entlang der Projektiltrajektorie zu finden, während Elektronen mit niedrigerer Energie in einem Kegel zu finden sind, dessen Öffnungswinkel mit abnehmender

Elektronenenergie zunimmt. Eine genaue Beschreibung, wie sich diese Tatsache auf die Bestimmung der inneren Elektronenemission auswirkt, ist in der Arbeit von Heuser [60] zu finden. Dieser Transportkegel wird im Hybrid-Modell ebenfalls nicht berücksichtigt.

Fazit

Zur Übersicht sind in Abbildung 4.9 sowohl die Daten des einfachen Richardson-Dushman-Modells, des Hybrid-Modells wie auch experimentell gemessene Daten dargestellt.

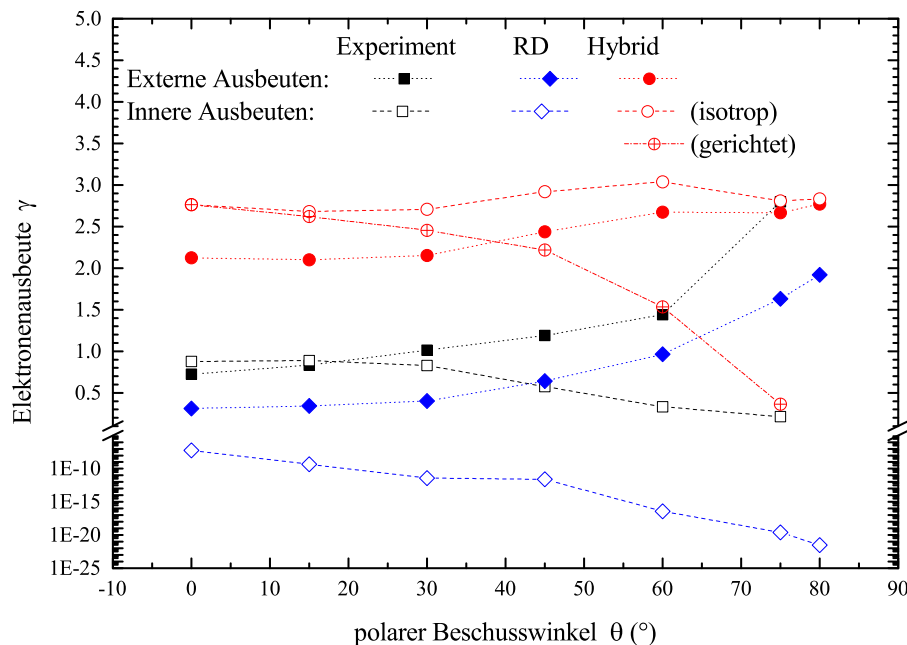


Abbildung 4.9: Elektronenausbeuten als Funktion des polaren Beschusswinkels: Vergleich zwischen experimentellen Daten (entnommen aus [70, 71]), dem Richardson-Dushman-Modell und dem Hybrid-Modell.

Auch hier ist gut zu erkennen, dass mit dem Richardson-Dushman-Modell zwar die externe Emission recht gut beschrieben werden kann, die innere Ausbeute aber um mehrere Größenordnungen abfällt und damit deutlich zu stark abnimmt. Die Berechnungen nach dem Hybrid-Modell zeigen insbesondere für die innere Ausbeute eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, jedoch ist die Winkelabhängigkeit der inneren Ausbeute nur durch das Hinzufügen des \cos -Terms zu reproduzieren. Unter Berücksichtigung dieses Terms nimmt die innere Ausbeute zwar wie erwartet mit zunehmendem Beschusswinkel ab, jedoch schwächt sich im Experiment dieser Abfall für sehr große Beschusswinkel ab, während er in den berechneten Daten immer stärker zunimmt.

Somit ist das bisher vorgestellte Modell mit der Berechnung der Teilchenbewegung, der Bestimmung der elektronischen Anregung durch Betrachten zweier Anregungsmechanismen und der Berücksichtigung eines diffusiven Transportes dieser Anregungsenergie weg vom Ort der Anregung nicht ausreichend geeignet, um sowohl die externe wie auch die innere Elektronenemission zu beschreiben. Die Berücksichtigung der Beiträge aller Kristallschichten zur Elektronenemission im Hybrid-Modell hat jedoch dazu geführt, dass sowohl die innere wie auch die externe Elektronenemission die richtige Größenordnung haben. Das deutet darauf hin, dass dieser neu eingeführte ballistische Transport-Mechanismus zur Beschreibung der inneren Ausbeuten besser geeignet ist als der rein diffusive Transport. Der bisher dargestellte Erfolg des Hybrid-Modells ist als ein klares Indiz zu werten, dass ballistischer Transport hoch angeregter Elektronen eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Gleichzeitig geht das Modell jedoch von einer Elektronentemperaturverteilung aus, welche auf einen diffusiven Transportmechanismus und damit auf starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung beruht. Wie aber ist nun das Zusammenspiel dieser beiden Transportmechanismen zu verstehen?

Um diese Frage zu untersuchen, werden in den folgenden Kapiteln Grundlagen des ballistischen Transportes und durchgeführte Rechnungen mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung vorgestellt.

Kapitel 5

Grundlagen des ballistischen Transportes

5.1 Herleitung der Boltzmann-Gleichung	59
5.1.1 Der Stoß-Term	61
Matrixelement und gewähltes Potential	63
5.1.2 Transport-Term	64

5.1 Herleitung der Boltzmann-Gleichung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Transportprozesse und dissipative Vorgänge im Festkörper durch ein diffusives Modell beschrieben und ihre Schwachstellen bei der Berechnung der kinetisch induzierten Elektronenemission in Festkörpern aufgezeigt. Als Ergebnis dieser Simulationen lässt sich festhalten, dass der ballistische Transport heißer Ladungsträger mit einer effektiven Abschwächlänge in der Größenordnung der gesamten Kristalldicke eine wichtige Rolle spielt. Wie aber passt dies zur Annahme eines durch diffusiven Transport bestimmten Elektronentemperaturprofils? Dies soll hier anhand einer statistischen Beschreibung des Transports mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung untersucht werden. Wesentlicher Bestandteil dieser kinetischen Theorien ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ eines jeden Teilchens, welches sich zum Zeitpunkt t am Ort \vec{r} aufhält und mit Geschwindigkeit \vec{v} bewegt. Im Folgenden wird gezeigt, dass die zeitliche Entwicklung dieser Verteilungsfunktion durch die Boltzmann-Gleichung [79] bestimmt ist, wobei die Argumentation an [80, S. 445-451] angelehnt ist.

Man betrachtet ein Gas, welches aus N identischen Teilchen der Masse m besteht. Innere Freiheitsgrade sollen hierbei nicht berücksichtigt werden [44, S. 364-369]. Diesen Teilchen kann jeweils ein Ort sowie ein Impuls zugeordnet werden, wobei beide Größen die Heisenbergsche Unschärferelation erfüllen müssen [81]. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus kann den Teilchen aber auch ein Wellenvektor zugeordnet werden, sodass der Zustand der Gasteilchen durch eine ebene Welle beschrieben werden kann [82]. Sind diese Wellenpakete nun stark lokalisiert, so können die Gasteilchen als klassisch betrachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher die klassische Boltzmann-Gleichung verwendet, um den Transport der Teilchen zu beschreiben. Dabei wird lediglich eine

Ortsauflösung in der Größenordnung eines atomaren Abstandes untersucht. Der Quantencharakter des Elektronengases wird in dieser klassischen kinetischen Beschreibung durch das Pauli-Prinzip und das Matrixelement für den Übergang zwischen verschiedenen Elektronenzuständen berücksichtigt, wobei die Einteilchen-Elektronenzustände als ebene Wellen mit dem Wellenvektor \vec{k} angenähert werden.

Nun kann den Gasteilchen eine Einteilchen-Verteilungsfunktion zugeordnet werden, welche die Normierungsbedingung [80, S. 445-446]:

$$\int \int d^3r d^3v f(\vec{x}, \vec{v}, t) = N \quad (5.1)$$

erfüllen muss.

Betrachtet man nun ein Phasenraumelement zu zwei verschiedenen Zeitpunkten, t und $t + \Delta t$, so muss das Volumen des Phasenraumelements erhalten bleiben [80, S. 447]; seine Form kann sich jedoch ändern, da Teilchen mit großer Geschwindigkeit \vec{v} in dem Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ eine größere Strecke zurücklegen als langsame. Es gilt aber:

$$d^3x d^3v = d^3x' d^3v'. \quad (5.2)$$

Ein Teilchen, welches sich zum Zeitpunkt t am Ort \vec{r} befand und sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegt hat, wird zum Zeitpunkt $t' = t + \Delta t$ am Ort $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{v}dt$ zu finden sein. Seine Geschwindigkeit ändert sich aufgrund der Einwirkung äußerer Kräfte \vec{F} auf $\vec{v}' = \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}dt$ [80, S. 447].

Nun unterscheidet man zwischen stoßfreien Bewegungen und solchen, wo die Teilchen Stöße miteinander durchführen. Für den stoßfreien Fall sind die Produkte aus Einteilchenverteilungsfunktion und Phasenraumelement zu beiden Zeiten gleich:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v = f(\vec{r}', \vec{v}', t') d^3r' d^3v', \quad (5.3)$$

das heißt $\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = 0$.

Kommt es aufgrund der Teilchenbewegung jedoch zu Stößen, so muss die Änderung der Einteilchenverteilungsfunktion durch ebendiese Stöße berücksichtigt werden und es gilt [80, S. 447]:

$$f\left(\vec{r} + \vec{v}dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}dt, t + dt\right) - f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stoß}} \cdot dt. \quad (5.4)$$

Nun kann die linke Seite von Gleichung 5.4 nach Taylor entwickelt werden und man erhält nach [80, S. 447]:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \nabla_{\vec{v}} \right] f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{Stoß}}, \quad (5.5)$$

wobei Gleichung (5.5) die totale Ableitung der Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ nach der Zeit gleichsetzt mit der Änderung dieser Verteilungsfunktion aufgrund von Wechselwirkungen mit anderen Teilchen: $\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{v}, t) = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{WW}}$.

Möchte man Gleichung (5.5) nun anwenden, um die zeitliche Entwicklung der Besetzungswahrscheinlichkeit elektronischer Zustände zu bestimmen, so kann man unter Berücksichtigung von $m_e \cdot \vec{v} = \hbar \cdot \vec{k}$ die Boltzmann-Gleichung in folgender Form erhalten [83, S. 10]:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar \vec{k}}{m_e} \cdot \nabla_{\vec{r}} + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} \right] f(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Sto\ss}}, \quad (5.6)$$

wobei m_e im Festkörper eigentlich die effektive Masse bezeichnet, hier aber in der Näherung des freien Elektronengases durch die Masse des freien Elektrons angenähert wird und \vec{k} den Wellenvektor des Elektrons bezeichnet.

Gleichung (5.6) berücksichtigt die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit aufgrund

- von *Stößen*, welche durch den Stoßterm $\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{Sto\ss}}$ auf der rechten Seite der Gleichung implementiert werden. Dieser Term wird in Abschnitt 5.1.1 genauer vorgestellt.
- des *Transportes* der Elektronen, welche sich mit Geschwindigkeit $\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e}$ von einem Ort zu einem anderen bewegen. Dieser Transport-Term $\left(\frac{\hbar \vec{k}}{m_e} \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \right)$ ist der zweite Term auf der linken Seite der Gleichung und wird in Abschnitt 5.1.2 erläutert.
- der Einwirkung externer *Felder*. Diese werden in der allgemeinen Boltzmann-Gleichung durch den dritten Term $\left(\frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{r}, \vec{k}, t) \right)$ auf der linken Seite der Gleichung implementiert. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Transport in metallischen Schichten untersucht, wo die Felder vernachlässigbar klein sind. Daher wird der Kraft-Term im weiteren Verlauf der Arbeit nicht berücksichtigt.

Die wesentlichen Bestandteile von Gleichung (5.6) in der für diese Arbeit relevanten Form, also der Stoß-Term sowie der Transport-Term, werden in den folgenden Abschnitten näher vorgestellt.

5.1.1 Der Stoß-Term

In diesem Abschnitt wird die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit der Elektronenzustände aufgrund von Wechselwirkungsprozessen im Festkörper beschrieben. Diese Wechselwirkungen können verschiedene Gestalt haben, beispielsweise Stöße zwischen zwei Elektronen, Stöße zwischen Elektron und Phonon oder zwischen Elektron und Photon [84]. Im Rahmen dieser Arbeit werden Elektron-Elektron-Stöße auf einer Zeitskala von einigen Femtosekunden betrachtet. Andere Wechselwirkungen werden aufgrund der vergleichsweise langen Energieübertragungszeit im Bereich von einigen Pikosekunden für Elektron-Phonon-Wechselwirkungen [84] vernachlässigt.

Man betrachte zwei Elektronen, deren Wellenvektoren vor dem Stoß mit \vec{k} und \vec{k}_1 bezeichnet werden, und die nach dem Stoß die Zustände \vec{k}_2 und \vec{k}_3 besetzen

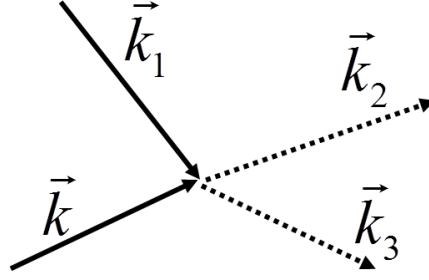


Abbildung 5.1: Stoß zweier Elektronen mit den Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}_1 vor dem Stoßprozess, welcher die beiden Wellenvektoren \vec{k}_2 sowie \vec{k}_3 besetzt.

(siehe Abbildung 5.1). Bei bekanntem \vec{k}_1 und \vec{k}_2 lässt sich nun bestimmen, welchen Zustand \vec{k}_3 das gestreute Elektron nach dem Stoß erhalten wird, da diese vier Vektoren die Impulserhaltung erfüllen müssen:

$$\vec{k} = \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_1. \quad (5.7)$$

Mit Fermis Goldener Regel kann man nun die Übergänge von den Startzuständen (\vec{k}, \vec{k}_1) in die Endzustände (\vec{k}_2, \vec{k}_3) berechnen [85]. Hierzu ist anhand des ausgetauschten Impulses $\Delta\vec{k}$ das Matrixelement $M_{ee}(\Delta k)$ (siehe Gleichung (5.12)) zu berechnen, wobei $\Delta\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{k} - \vec{k}_3$ den ausgetauschten Impuls bezeichnet. Damit ist die Impulserhaltung gewährleistet.

Die Energieerhaltung der elastischen Stöße kann formell durch eine Deltafunktion sichergestellt werden [86]: $\delta(\epsilon(\vec{k}) + \epsilon(\vec{k}_1) - \epsilon(\vec{k}_2) - \epsilon(\vec{k}_3))$, wobei $\epsilon(\vec{k}_i) = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e}$ die Energie des Elektrons i mit dazugehörigem Wellenvektor \vec{k}_i bezeichnet. Somit erhält man durch die Deltafunktion und das Matrixelement die Übergangswahrscheinlichkeiten von den Startzuständen in die Endzustände. Hierbei muss noch beachtet werden, dass aufgrund des Pauli-Prinzips diese Übergänge nur dann stattfinden können, wenn die Startzustände besetzt (d.h. $f(\vec{k}_{Start}) \neq 0$) und die entsprechenden Endzustände noch frei für ein weiteres Elektron sind (d.h. $(1 - f(\vec{k}_{End})) \neq 0$) [87, S. 365].

Nach diesen Überlegungen kann nun der Stoß-Term für Elektron-Elektron-Stöße aufgeschrieben werden [84]:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right|_{el-el} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} |M_{ee}(\Delta k)|^2 \delta(\epsilon(\vec{k}) + \epsilon(\vec{k}_1) - \epsilon(\vec{k}_2) - \epsilon(\vec{k}_3)) \\ &\quad \times \left[f(\vec{k}_2) f(\vec{k}_3) (1 - f(\vec{k})) (1 - f(\vec{k}_1)) \right. \\ &\quad \left. - f(\vec{k}) f(\vec{k}_1) (1 - f(\vec{k}_2)) (1 - f(\vec{k}_3)) \right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

Dabei ist das Vorzeichen von $\left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right|_{el-el}$ dadurch bestimmt, ob ein Elektron in den Zustand \vec{k} hinein (in diesem Fall ist $\left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} > 0$) oder aus dem Zustand \vec{k}

heraus gestreut wird ($\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} < 0$) [84]. Dies wird in Gleichung (5.8) durch den Ausdruck in der eckigen Klammer berücksichtigt.

Matrizelement und gewähltes Potential

Mit Gleichung (5.8) wurde das Matrizelement M_{ee} zur Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den elektronischen Zuständen eingeführt. Als erste mögliche Näherung kann man hier einen konstanten, von $\Delta\vec{k}$ unabhängigen Wert annehmen (siehe zum Beispiel Knorren et al. [88]). Diese Annahme bedeutet jedoch, dass sämtliche Stöße zwischen zwei Elektronen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit stattfinden, ungeachtet der Besetzung ihrer Zustände, der Art der angenommenen Wechselwirkung zwischen den Teilchen oder ihrem Abstand im k-Raum. In dieser Arbeit wird das Übergangs-Matrizelement daher direkt aus dem effektiven Wechselwirkungspotential („Streupotential“) der Elektronen berechnet. Für den Fall ebener Wellen ergibt sich das Matrizelement dabei als die Fourier-Transformierte des Streupotentials.

Um die Wechselwirkung der Elektronen in einem freien Elektronengas beschreiben zu können, wird ein abgeschirmtes Coulomb-Potential verwendet:

$$V_{Coul}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \exp(-\kappa r), \quad (5.9)$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet. In Gleichung (5.9) bezeichnet r den Abstand der Elektronen zueinander. Die Abschirmung des Potentials wird durch die inverse Abschirmlänge κ berücksichtigt. Auf die genaue Wahl dieses Abschirmparameters κ in Abhängigkeit vom verwendeten System wird in Abschnitt 6.1.1 eingegangen.

Für den Übergang der Startzustände (\vec{k}, \vec{k}_1) in die Endzustände (\vec{k}_2, \vec{k}_3) erhält man nun allgemein das folgende Matrizelement:

$$M_{ee} = \langle \vec{k}, \vec{k}_1 | V_{Coul} | \vec{k}_2, \vec{k}_3 \rangle. \quad (5.10)$$

Setzt man nun in Gleichung (5.10) die entsprechende Fourier-Transformierte

$$\tilde{V}_{Coul}(k) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{k^2 + \kappa^2} \quad (5.11)$$

für das verwendete Coulomb-Potential ein und beachtet alle möglichen Übergänge von den Startzuständen in die Endzustände in einem Volumen Ω , welche mit einem ausgetauschten Impuls $\Delta\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{k} - \vec{k}_3$ verbunden sind, so erhält man für unser zweidimensionale Systems nach [89] das folgende Matrizelement

$$M_{ee} = \frac{e^2}{2\Omega\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{(\Delta k)^2 + \kappa^2}}. \quad (5.12)$$

Dabei bezeichnet e die Elementarladung und Ω das Volumen des betrachteten Systems. Die Berücksichtigung von Ω in Gleichung (5.12) ist der Tatsache geschuldet, dass zur Berechnung normierte Wellenfunktionen verwendet worden sind [90].

Eine Herleitung für ein entsprechendes dreidimensionales System ist unter anderem in [91, 92] zu finden.

Mit den nun bekannten Größen ist es möglich, den Stoßterm erfolgreich zu implementieren. Im folgenden Abschnitt wird nun der zweite Term, der für die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit verantwortlich ist, näher vorgestellt.

5.1.2 Transport-Term

Zusätzlich zum Stoßterm benötigt man einen weiteren Term, um die Bewegung der Elektronen in einem gegebenen System beschreiben zu können:

Die Verteilungsfunktion der Elektronenzustände wird nicht nur durch Stöße geändert, auch die kinetische Energie der einzelnen Teilchen sorgt für eine Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit, weshalb an dieser Stelle die Dynamik im Ortsraum beschrieben wird. Das bedeutet, die Geschwindigkeit \vec{v}_i eines jeden Elektrons i ist zu betrachten, um aus dem aktuellen Ort \vec{r} und der Geschwindigkeit die Dynamik des Elektrons bestimmen zu können.

Befindet sich nun ein Elektron zum Zeitpunkt t am Ort \vec{r} des Simulationsvolumens und hat den Impuls $\hbar\vec{k}$, so befindet es sich, wenn man Stöße oder andere Einflüsse wie externe Felder außer Acht lässt, nach einer Zeit Δt am Ort $\vec{r}' = \vec{r} + \frac{\hbar\vec{k}}{m} \cdot \Delta t$. Durch die Bewegung dieses Elektrons nimmt die Besetzung am Ort \vec{r} ab und am Ort $\vec{r} + \frac{\hbar\vec{k}}{m} \cdot \Delta t$ zu [93, S. 264].

Unterteilt man nun das Simulationsvolumen in Zellen gleicher Größe, kann man die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten aufgrund des Transport-Terms für jede Zelle einzeln bestimmen und die sich ergebende Verteilungsfunktion für diese Zellen berechnen. Das genaue Vorgehen wird in Abschnitt 6.3 näher erläutert.

Kapitel 6

Simulation des ballistischen Transportes

6.1	Modellsystem	65
6.1.1	Wahl des Abschirmparameters des abgeschirmten Coulomb-Potentials	66
6.2	Der k-Raum	68
6.2.1	Rechendauer vs. Anzahl Wellenvektoren	68
6.3	Implementierung des Transport-Terms	73
6.4	Bestimmung der Anregungsenergie	76

6.1 Modellsystem

Um anhand der Boltzmann-Gleichung (5.6) ein ballistisches Transportmodell zu verwirklichen und gleichzeitig eine Vergleichsmöglichkeit zu bisherigen Rechnungen [14,62,94] zu erhalten, wird das folgende, in Abbildung 6.1 dargestellte Modellsystem verwendet:

In einem Kristall der Kantenlänge 105 \AA wird entlang der Tiefenachse eine Aneinanderreihung von 35 Zellen positioniert. Diese Zellen haben, genauso wie

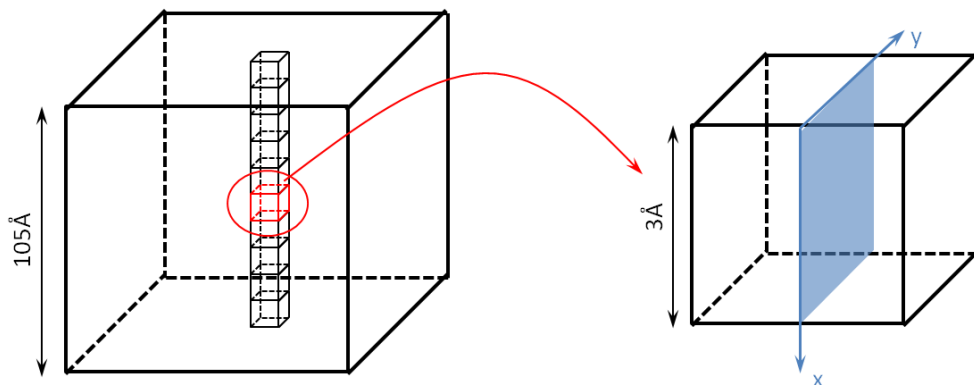


Abbildung 6.1: Modellsystem bestehend aus 35 Zellen mit einer Kantenlänge von 3 \AA , in welche jeweils eine zweidimensionale Ebene gelegt wird, hier blau dargestellt. Transport findet entlang der x -Achse statt, Stöße sind in der x - y -Ebene erlaubt.

die Zellen, welche für das Diffusionsmodell verwendet wurden, jeweils eine Kantenlänge von 3 Å. Die Länge des Gesamtsystems von 105 Å hat sich empirisch aus Testrechnungen ergeben, da ein System gesucht wurde, in dem möglichst viele Zeitschritte berechnet werden können, ohne dass die Randbedingungen zum Tragen kommen.

Wesentlich für die bereits vorgestellte Untersuchung der Elektronenausbeuten ist der Transport entlang der Tiefenachse. Da es bei der Bewegung entlang der dazu senkrecht stehenden Achsen (unter der Voraussetzung, dass keine Anisotropie vorliegt) keine bevorzugte Achse gibt, kann eine beliebige Achse herausgegriffen werden und der Transport in dieser Ebene (blau dargestellt in Abbildung 6.1) exemplarisch betrachtet werden. Entlang dieser Tiefenachse werden an den beiden Rändern des Modellsystems reflektierende Randbedingungen implementiert, ein Transport senkrecht dazu ist nicht implementiert. Zwar wäre es prinzipiell möglich, dieses System durch Drehung in der y -Achsen-Ebene auf Zylinderkoordinaten zu erweitern, dies wäre jedoch auch gleichbedeutend damit, dass in dieser senkrecht zur x -Achse liegenden Ebene auch Stöße möglich sein müssten. Durch diesen zusätzlichen Freiheitsgrad müsste auch das Stoßintegral entsprechend auf Zylinderkoordinaten erweitert werden. Dies wäre gleichbedeutend mit einer erheblichen Verlängerung der Rechen-dauer. Aufgrund von begrenzter CPU-Zeit auf dem zur Verfügung stehenden Rechner *Cray-XT6m* (siehe Seite 69) wird daher für diese Arbeit das bereits erwähnte System verwendet, welche Stöße in zwei Raumdimensionen zulässt und den Transport der angeregten Elektronen nur in einer Richtung berücksichtigt.

Dieser Kunstgriff des eindimensionalen Transportes bei erlaubten Stößen in zwei Dimensionen ermöglicht einen guten Kompromiss zwischen Rechenzeit (siehe Kapitel 6.2.1) und Verwertbarkeit der Ergebnisse. Um nun mit diesem System verwertbare Ergebnisse zu erzielen, muss ein Potential gewählt werden, welches die Wechselwirkung der Elektronen realistisch beschreibt. Im folgenden Abschnitt wird auf die für das bereits in Kapitel 5.1.1 vorgestellte abgeschirmte Coulomb-Potential wesentliche Größe der Abschirmlänge $1/\kappa$ eingegangen.

6.1.1 Wahl des Abschirmparameters des abgeschirmten Coulomb-Potentials

Die inverse Abschirmlänge κ des verwendeten abgeschirmten Coulomb-Potentials hängt nach Thomas, Fermi und Friedel direkt mit der elektronischen Zustandsdichte $D(E_F)$ an der Fermi-Kante zusammen [93, S. 161]:

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot D(E_F). \quad (6.1)$$

Betrachtet man nun keine statische Abschirmung, so lässt sich die Abschirmkonstante κ selbst-konsistent anhand der zum jeweiligen Zeitpunkt t tatsächlich vorhandenen Verteilungsfunktionen $f(\vec{k}, t)$ berechnen [95]:

$$\kappa^2(t) = \frac{e^2 m_e}{\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0} \int_0^\infty dk f(\vec{k}, t). \quad (6.2)$$

Um jedoch die numerischen Lösungen bei der Berechnung der Stoßintegrale möglichst einfach zu halten, wird in dieser Arbeit die inverse Abschirmlänge

nicht selbst-konsistent berechnet, sondern durch einen festen Wert ersetzt, der für das verwendete Modellsystem passend gewählt werden muss [96]. Da in dieser Arbeit ein zweidimensionales System für die möglichen Stöße verwendet wird, muss die Abschirmung des Coulomb-Potentials diesem System durch die Wahl eines entsprechenden Abschirmparameters angepasst werden. Hierfür wird die inverse Abschirmlänge nach Thomas-Fermi [97, S. 144] verwendet:

$$\kappa_{TF} = \frac{2 \cdot m_e \cdot e^2}{\epsilon_0 \hbar^2} \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar^2 \pi n}{m_e k_B T_e} \right) \right), \quad (6.3)$$

wobei n die Elektronendichte bezeichnet.

Gleichung (6.3) erhält man durch Anwenden der Lindhard-Theorie der Abschirmung auf ein zweidimensionales System im Grenzfall großer Wellenlängen. Im statischen Grenzfall (also für $\omega = 0$) ergibt sich damit folgender Ausdruck für die zweidimensionale statische dielektrische Funktion:

$$\epsilon(q, 0) = 1 + V_q \frac{\partial n}{\partial \mu} = 1 + \frac{\kappa}{q}, \quad (6.4)$$

wobei $V_q = V_{eff}(q) - V_{ind}(q)$ bezeichnet.

Damit ergibt sich für die inverse Abschirmlänge κ folgender Ausdruck:

$$\kappa = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \frac{\partial n}{\partial \mu}. \quad (6.5)$$

Berücksichtigt man darüber hinaus für das zweidimensionale chemische Potential folgenden Zusammenhang

$$\frac{\mu(n, T_e)}{k_B T_e} = \ln \left(\exp \left(\frac{\hbar^2 \pi n}{m_e k_B T_e} \right) - 1 \right), \quad (6.6)$$

so erhält man durch Ableiten dieses Ausdrucks nach n und Einsetzen in (6.5) den in Gleichung (6.3) angegebenen Ausdruck.

Damit ergibt sich für eine Temperatur von 0 K eine inverse Abschirmlänge von $\kappa_{TF} = 3.77 \text{ \AA}^{-1}$. Da die inverse Thomas-Fermi-Abschirmlänge laut Gleichung (6.3) temperaturabhängig ist und die Dynamik in dieser Arbeit bei Temperaturen größer als 0 K geschieht (was in einem geringeren Abschirmparameter resultieren würde), wird κ_{TF} im weiteren Verlauf pauschal mit 3.6 \AA^{-1} abgeschätzt.

Nachdem nun das Potential bestimmt ist, muss in jeder der 35 Zellen des Modellsystems ein Gitter aus Wellenvektoren initialisiert werden. Im nächsten Abschnitt wird der verwendete k-Raum näher vorgestellt und aufgezeigt, dass die Wahl des Potentials und des k-Raumes nicht unabhängig voneinander geschehen dürfen.

6.2 Der k-Raum

Um mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung den Transport der Anregungsenergie innerhalb eines Modell-Kristalls beschreiben zu können, muss dieser Kristall für eine räumliche Auflösung in einzelne, direkt aneinander angrenzende Zellen einer definierten Größe unterteilt werden (siehe Abbildung 6.1).

Innerhalb jeder Zelle wird nun ein wohldefiniertes Gitter von Wellenvektoren \vec{k}_i initialisiert. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Anzahl an k-Vektoren sowohl Einfluss auf die Rechendauer (mit zunehmender Anzahl der Wellenvektoren muss das Stoßintegral in Form der Vielfach-Summe über die vorhandenen Wellenvektoren berechnet werden und somit sind bei zunehmender Anzahl an Wellenvektoren mehr Summanden vorhanden) als auch die Genauigkeit der Rechnungen hat (zu wenige k-Vektoren führen dazu, dass ein betrachtetes Elektron unter Umständen keinen passenden Stoßpartner findet, so dass Energie- und Impulserhaltung gewährleistet sind). Beide Effekte werden im Folgenden näher betrachtet.

6.2.1 Rechendauer vs. Anzahl Wellenvektoren

Um den Einfluss der Anzahl der verwendeten Wellenvektoren auf die Rechendauer zu bestimmen, ist es hilfreich, den Stoßterm der Boltzmann-Gleichung nach Gleichung (5.8) zu betrachten:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right|_{el-el} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} |M_{ee}(\Delta k)|^2 \delta(\epsilon(\vec{k}) + \epsilon(\vec{k}_1) - \epsilon(\vec{k}_2) - \epsilon(\vec{k}_3)) \\ &\quad \times \left[f(\vec{k}_2) f(\vec{k}_3) (1 - f(\vec{k})) (1 - f(\vec{k}_1)) \right. \\ &\quad \left. - f(\vec{k}) f(\vec{k}_1) (1 - f(\vec{k}_2)) (1 - f(\vec{k}_3)) \right] \end{aligned}$$

In diesem Stoßterm wird die obere Grenze der Doppelsumme jeweils durch die Anzahl der Wellenvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 gegeben. Somit ist zu erwarten, dass sich bei einer Verdoppelung der Wellenvektoren sowohl in x- wie auch in y-Richtung in einer vorgegebenen Zelle die Rechenzeit vervierfacht. Da jedoch innerhalb des Stoßintegrals nicht nur eine einfache Summe für jeden Durchlauf berechnet wird, sondern unter anderem das Matrixelement bestimmt und aufgrund von Energie- und Impulserhaltung sowie der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beteiligten Wellenvektoren überprüft wird, ob der betrachtete Stoß überhaupt möglich ist, erhöht sich die Rechenzeit über den erwarteten Faktor von vier für die einfache Summation. Hinzu kommt, dass bei einer Erhöhung der Vektorenanzahl die Menge der auszugebenden Daten ebenfalls erhöht wird. Somit limitiert die zur Verfügung stehende Rechnerkapazität die Anzahl der Wellenvektoren nach oben. Die benötigte Rechendauer für 100 Zeitschritte für das Modellsystem aus 35 Zellen ist in Abbildung 6.2 als Funktion der Anzahl der verwendeten k-Vektoren dargestellt.

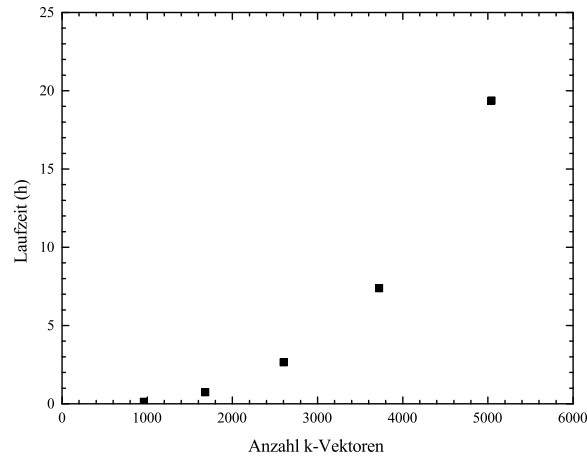


Abbildung 6.2: Laufzeit der Rechnungen für 100 berechnete Zeitschritte als Funktion der Wellenvektor-Anzahl in einer Zelle.

Die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Daten wurden im Regelfall auf dem Rechner *Cray-XT6m* der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Dieser vom Zentrum für Informations- und Mediendienste der Universität Duisburg-Essen betriebene Rechner besitzt 4128 Rechnerkerne, welche insgesamt eine Maximalleistung von 31 Billionen Rechenoperationen pro Sekunde ermöglichen. Diese Rechenleistung wird durch sogenannte „Magny Cours“-Prozessoren der Marke AMD bei einer Taktung von 1.9 GHz erreicht. Insgesamt verfügt der Rechner über einen Arbeitsspeicher von 4.5 TB [98]. Allerdings wurden die Rechnungen im Regelfall lediglich auf 512 Rechenkernen durchgeführt. Diese Anzahl bot hinreichende Schnelligkeit bei der Berechnung der Daten und bedeutete gleichzeitig eine nicht allzu lange Wartezeit in der Job-Liste des Rechners vor dem Starten der einzelnen Rechnungen.

Kleinere Testrechnungen oder weiterführende Auswertungen wurden auf einem Opteron Cluster-Rechner mit 124 Rechenkernen und einem Gesamt-Arbeitsspeicher von 457 GB durchgeführt. Aufgrund des Aufbaues dieses Rechners war es für die Rechnungen jedoch nur möglich, maximal 52 Kerne parallel anzusprechen. Daher eignete sich dieser Rechner zwar für kleine Testrechnungen und Auswerte-Programme, jedoch nicht für die allgemeine Berechnung des Stoßintegrals.

Auch die Mindestanzahl an k -Vektoren in eine Raumrichtung kann ermittelt werden. Das Gitter darf nicht zu grob gewählt werden, damit ein Elektron mit Wellenvektor \vec{k} innerhalb eines Energieintervalls ΔE überhaupt Stoßpartner vorfinden kann. Bei der Wahl der Wellenvektoren muss somit ein guter Kompromiss aus notwendiger Rechenzeit und ausreichender Genauigkeit der Ergebnisse erzielt werden.

Für die weiteren Rechnungen wird eine k -Diskretisierung von 61×61 Wellenvektoren verwendet. Diese scheint ausreichende Genauigkeit bei vertretbarer Rechendauer zu liefern.

Das Gitter der Wellenvektoren ist in Abbildung 6.3 dargestellt, darüber hinaus sind in dieser Abbildung durch eine Farbskala die zu den Vektoren gehörenden Energien visualisiert. Die schwarzen Linien sind jeweils im energetischen Abstand von 1 eV gezeigt.

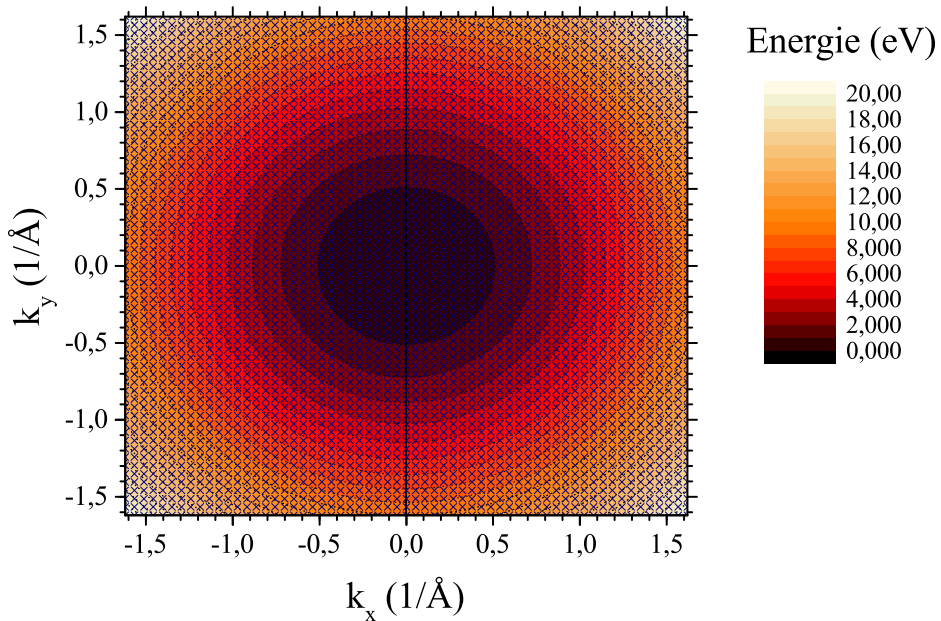


Abbildung 6.3: Gitter der Wellenvektoren bestehend aus 61 x 61 Vektoren, sowie die dazu gehörende Energie, wobei jedes Kreuz einen k-Vektor darstellt.

Man erkennt daher gut, dass mit zunehmender Energie die Breite eines Kreisringes von 1 eV immer weiter abnimmt. Möchte man daher gezielt Wellenvektoren einer gewissen Energie anregen, welche in eine vorgegebene Richtung zeigen, so ergeben sich mit zunehmender Energie immer weniger Möglichkeiten, einen solchen Vektor zu finden, da diese äquidistant in den kartesischen Koordinaten des k-Raumes verteilt sind. Dies wird in Kapitel 7.2 und 7.3 noch weiter thematisiert, da in diesen Kapiteln gezielt einzelne Wellenvektoren in verschiedenen Energiebereichen ausgewählt werden, um eine Anregung zu erzeugen.

Um die Rechnungen effizient durchführen zu können, ist eine gute Parallelisierung des Codes unerlässlich, wobei hier insbesondere auf die effiziente Parallelisierung der Berechnung des Stoßterms zu achten ist. Diese Parallelisierung wurde mit Hilfe des *Message Passing Interface (MPI)*-Standards [99] realisiert. Die Parallelisierung des Stoßterms wurde für das folgende Test-Szenario überprüft: Ohne den Transportterm in diesen Rechnungen zu berücksichtigen, wurde ein Test-Gitter aus 31 x 31 Wellenvektoren in einer einzelnen Zelle initialisiert, von denen alle Vektoren unterhalb der Fermi-Energie $E_F = 5$ eV eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 1 und alle Vektoren mit einer Energie zwischen

7.0 eV und 7.25 eV eine Besetzungswahrscheinlichkeit von 0.5 erhalten haben. Die restlichen Wellenvektoren bleiben unbesetzt. Berechnet wurden 500 Zeitschritte von jeweils 10 Attosekunden, das heißt, es wurde insgesamt ein Zeitraum von 5 fs berechnet. Die für diese Rechnungen benötigte Zeit ist in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten CPUs in Abbildung 6.4 dargestellt.

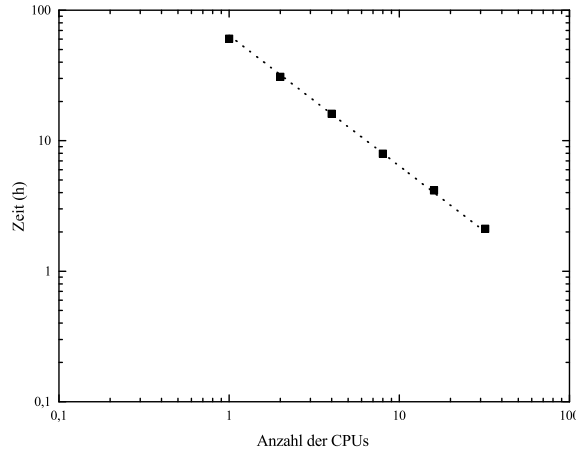


Abbildung 6.4: Benötigte Rechenzeit für die Berechnung des Stoßintegrals für 31×31 k-Vektoren als Funktion der benutzten CPUs.

Bei einer Verdoppelung der benutzten CPUs wird die Rechenzeit halbiert. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 6.4 eine doppelt-logarithmische Auftragung gewählt. Die so entstandene Gerade konnte durch eine Fitfunktion mit der Steigung -1 charakterisiert werden. Daher ist davon auszugehen, dass die Berechnung des Stoßintegrals hinreichend gut parallelisiert wurde.

Ein weiterer Punkt, dem Beachtung bei der Wahl des Gitters der Wellenvektoren geschenkt werden muss, ist die Größe des Abschirmparameters des Potentials (Gleichung (6.3)), da dieser größer sein muss als die Diskretisierung im k-Raum [100]. Wählt man den Abschirmparameter kleiner, so kann die Wechselwirkung der Wellenvektoren untereinander nicht mehr berücksichtigt werden.

Die Diskretisierung im k-Raum lässt sich für eine gegebene Anzahl N_k an Gitterpunkten in eine Raumrichtung leicht ausrechnen:

$dk = (k_{max} - k_{min}) / (N_k - 1)$, wobei k_{max} den maximalen, positiven Wert in k_x - bzw. k_y -Richtung angibt und k_{min} den kleinsten, negativen Wert in diese Richtungen bezeichnet. Beide Werte sind durch Vorgabe der maximal zu berücksichtigenden Energie E_{max} bestimmt: $k_{max/min} = \pm \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \hbar} \sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{max}}$, wobei das positive Vorzeichen k_{max} und das negative k_{min} bezeichnet. Die maximale Energie E_{max} wird auf einen Wert von 20 eV gewählt. Dieser Wert gewährleistet, dass selbst bei einer thermischen Anregung in Form einer Fermi-Verteilung von 20000 K die Wellenvektoren am Rand des k-Gitters mit weniger als 10^{-4} besetzt sind. Daher ist sicher gestellt, dass die Verteilung der Wellenvektoren am Rand des Gitters nicht einfach abgeschnitten wird sondern in

seinem relevanten Bereich komplett berücksichtigen zu können.

Mit dem gewählten Wert für E_{max} erhält man Werte für die k-Diskretisierung von $dk = 763 \cdot 10^6 \text{m}^{-1}$ für 31 Wellenvektoren pro Richtung bis $dk = 381 \cdot 10^6 \text{m}^{-1}$ für 61 Wellenvektoren pro Richtung. Da der Abschirmparameter für die vorliegende Arbeit einige 10^{10}m^{-1} beträgt (siehe Abbildung 7.39), ist die Forderung $dk \ll \kappa$ gut erfüllt.

Die gewählte Diskretisierung des k-Raumes ist auch gleichbedeutend mit dem minimal möglichen Impulsübertrag $\Delta k_{min} = dk$. Mit der gewählten Diskretisierung des k-Raumes bei beispielsweise 61 Wellenvektoren pro Richtung lässt sich daher auch der kleinste, mögliche Energieübertrag ΔE_{min} bestimmen:

$$\Delta E_{min} = \frac{\hbar^2 dk^2}{2 \cdot m_e} = 0.006 \text{eV}. \quad (6.7)$$

Nachdem nun die Wechselwirkung durch Stöße implementiert werden kann, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt, wie die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit aufgrund von Transportprozessen implementiert werden kann.

6.3 Implementierung des Transport-Terms

In diesem Abschnitt soll auf die Implementierung des bereits in den Grundlagen vorgestellten Transport-Terms $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f$ eingegangen werden, wobei die Argumentation an [83] angelehnt ist.

Um die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes \vec{k} im Simulationsvolumen ortsaufgelöst betrachten zu können, wird das Volumen entlang der x -Achse in N gleichgroße Zellen mit Kantenlänge Δx unterteilt [83, S. 13]. Jede einzelne dieser Zellen wird mit einer Besetzungswahrscheinlichkeitsverteilung f_i initialisiert. Nun betrachtet man im Rahmen dieses Transport-Terms die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit aufgrund von Elektronen, die aus den Nachbarzellen in Zelle i kommen.

Dies geschieht in der Boltzmann-Gleichung 5.5 durch den zweiten Term auf der linken Seite.

Um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten, wird das aus Abbildung 6.1 bekannte Modellsystem verwendet und der Transport nur entlang der x -Achse untersucht. Entlang der zweiten Raumrichtung, der y -Richtung, wird die Verteilungsfunktion als homogen angesehen, sodass für die entsprechende Ableitung gilt: $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$.

Ohne Berücksichtigung des Stoßterms ergibt sich für die Änderung der Verteilungsfunktion Δf in einem Zeitintervall Δt folgender Ausdruck:

$$\Delta f = v_x \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \Delta t. \quad (6.8)$$

Das betrachtete Zeitintervall muss mit Bedacht gewählt sein, da sicher gestellt sein muss, dass keine Zelle übersprungen werden kann, das heißt, dass sich ein Teilchen innerhalb eines Zeitschrittes nur maximal bis in eine direkte Nachbarzelle bewegen kann. Es muss also gelten: $l > v_x \cdot \Delta t$, wobei l die Kantenlänge einer Zelle des Simulationsvolumens bezeichnet. Unter dieser Voraussetzung kann der Transport-Term nun bestimmt werden, indem die Differenz aus den Teilchen, die in die jeweils betrachtete Zelle hineinlaufen und denen, welche die aktuelle Zelle in die Nachbarzellen verlassen, gebildet wird [83]. Nun muss noch unterschieden werden, ob die betrachtete Zelle eine Randzelle oder eine innenliegende Zelle ist. Zur Veranschaulichung der folgenden Argumentation dient Abbildung 6.5.

Im Folgenden wird zunächst der Fall einer beliebigen inneren Zelle betrachtet und anschließend der Transport-Term für die Randzellen bestimmt, wobei auch hier die Argumentation [83] entnommen ist.

Um die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Wellenvektors im Fall innen liegender Zellen bestimmen zu können, muss die x -Komponente dieses Vektors bekannt sein. Ist dieser Wellenvektor positiv, so bewegt sich das Teilchen hin zu größeren x -Werten (siehe Pfeile 1 und 2 in Abbildung 6.5). Die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit ergibt sich in diesem Fall aus den Teilchen, welche aus der linken Nachbarzelle hinzukommen (verdeutlicht

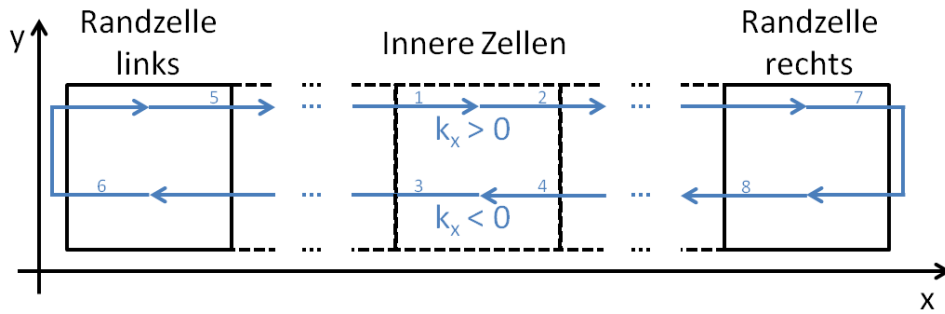


Abbildung 6.5: Darstellung des Transport-Mechanismus entlang der x -Achse des verwendeten Modellsystems aus 35 Zellen. Die erste Zelle ist hierbei die linke Randzelle, die 35. Zelle die rechte Randzelle. Beispielhaft für die Argumentation wurde eine beliebige innere Zelle herausgegriffen und der Transport der Elektronen innerhalb dieses Systems durch die Pfeile 1 bis 8 dargestellt. Die Darstellung orientiert sich dabei an [83].

durch Pfeil 1) minus der Abnahme durch Teilchen in die rechte Nachbarzelle (Pfeil 2). Die Zunahme aus der links gelegenen Nachbarzelle ist bestimmt durch die Besetzungswahrscheinlichkeit in der linken Nachbarzelle $f(x - \Delta x)$, die Abnahme in die rechte Nachbarzelle ist bestimmt durch die Besetzungswahrscheinlichkeit der aktuellen Zelle $f(x)$. Diese Änderungen sind darüber hinaus proportional zur Geschwindigkeit v_x der Teilchen. Somit lässt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Wellenvektors (ohne Berücksichtigung der Stoßterme) zu einem Zeitpunkt $t + \Delta t$ wie folgt berechnen [101]:

$$f(k_x, k_y, x, t + \Delta t) = f(k_x, k_y, x, t) - v_x \left(\frac{f(k_x, k_y, x, t) - f(k_x, k_y, x - \Delta x, t)}{\Delta x} \right) \cdot \Delta t, \quad (6.9)$$

wobei der Bruch die diskretisierte Form des Differenzenquotienten $\frac{\partial f}{\partial t}$ darstellt. Analog zu diesen Überlegungen lässt sich die Änderung für Wellenvektoren mit einer Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung kleiner Null bestimmen (verdeutlicht durch Pfeile 3 und 4 in Abbildung 6.5):

$$f(k_x, k_y, x, t + \Delta t) = f(k_x, k_y, x, t) - v_x \left(\frac{f(k_x, k_y, x + \Delta x, t) - f(k_x, k_y, x, t)}{\Delta x} \right) \cdot \Delta t. \quad (6.10)$$

Nachdem nun die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit für die inneren Zellen bestimmt werden kann, bleibt es noch, die Randzellen zu betrachten. In diesen Zellen kommen die reflektierenden Randbedingungen zum Tragen. Diese Randbedingungen implementieren hier die bereits in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Neumann-Randbedingungen, da hier kein Transport der Anregungsenergie aus dem Festkörper heraus gestattet ist. Darüber hinaus ist dadurch implementiert, dass keine Absorption der Elektronen am Rand des Festkörpers stattfindet. Diese Randbedingungen werden nun wie folgt umgesetzt: Die Teilchen,

welche aus den inneren Zellen in die Randzellen eintreten, müssen reflektiert werden. Dazu wird ihr Geschwindigkeitsvektor für den nächsten Zeitschritt in x-Richtung gespiegelt, so dass sich die Teilchen wieder zurück in die inneren Zellen bewegen und sie hier nun als Zugewinn zur bereits vorhandenen Besetzungswahrscheinlichkeit gezählt werden. Daher spielt auch in diesem Fall wieder die Bewegungsrichtung der Teilchen eine entscheidende Rolle dafür, ob sie als Zu- oder Abnahme zu der jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeit gezählt werden müssen. Hat ein Teilchen in der linken Randzelle einen Wellenvektor, der eine x-Komponente größer Null hat (siehe Pfeil 5 in Abbildung 6.5), so zählen diese für linke Randzellen als Abnahme (da sie ja in die Zelle rechts daneben laufen), während die Teilchen mit negativer x-Komponente nach der Reflexion als Zugewinn (quasi aus einer virtuellen Nachbarzelle links von dieser Randzelle) angesehen werden (siehe Pfeil 6). Somit ergibt sich (ebenfalls ohne Berücksichtigung der Stoßterme) für die linke Randzelle und für Wellenvektoren größer als Null die neue Besetzungswahrscheinlichkeit anhand folgender Gleichung:

$$f(k_x, k_y, x, t + \Delta t) = f(k_x, k_y, x, t) + v_x \left(\frac{f(-k_x, k_y, x, t) - f(k_x, k_y, x, t)}{\Delta x} \right) \cdot \Delta t. \quad (6.11)$$

Für Teilchen mit x-Komponente kleiner Null erhält man nun analog den folgenden Ausdruck:

$$f(k_x, k_y, x, t + \Delta t) = f(k_x, k_y, x, t) - v_x \left(\frac{f(k_x, k_y, x + \Delta x, t) - f(k_x, k_y, x, t)}{\Delta z} \right) \cdot \Delta t. \quad (6.12)$$

Wie bereits erwähnt, muss für eine erfolgreiche Berechnung des Transportes die Wahl des Zeitschrittes auf die Zellgröße angepasst werden. Für die vorliegenden Daten wurde ein Zeitschritt von $\Delta t = 10$ as gewählt. Dieser Zeitschritt ist bei einer Zellgröße von $\Delta x = 3 \text{ \AA}$ ausreichend für Teilchen mit einer Geschwindigkeit kleiner als $3 \cdot 10^7$ m/s bzw. einer Energie von 2558 eV. Dies ist für die vorliegenden Simulationen mit Energien kleiner 100 eV also bestens geeignet. Darüber hinaus ist der Zeitschritt hinreichend klein gewählt, dass die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit von einem Zeitschritt zum darauf folgenden nicht so groß ist, dass die Zustände komplett entvölkert werden. Für die Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit gilt:

$$f(t + \Delta t) = f(t) + \Delta t \cdot \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (6.13)$$

Damit die zeitliche Entwicklung der Wellenvektoren sinnvoll nachvollzogen werden kann, muss also gelten:

$$\left| \Delta t \cdot \frac{\partial f}{\partial t} \right| < |f(t)|. \quad (6.14)$$

Diese Bedingung ist ebenfalls durch den gewählten Zeitschritt von $\Delta t = 10$ as gut erfüllt.

6.4 Bestimmung der Anregungsenergie

Mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung und der daraus erhaltenen Kenntnis über die zeitliche und räumliche Änderung der Verteilungsfunktion $f(\vec{k}, \vec{v}, t)$ der Wellenvektoren kann nun das Ziel dieses Teils der Arbeit erreicht werden und Aussagen über die im System vorhandene Energie und den Transport dieser Energie im Modellsystem getroffen werden.

Da für die vorliegende Arbeit ein System aus 35 Zellen verwendet wurde, und für jede Zelle individuell eine Startkonfiguration gewählt werden kann, ist es notwendig, auch für jede dieser Zellen die Anregungsenergie einzeln zu bestimmen.

Allgemein lässt sich diese Anregungsenergie aus der Differenz der aktuell vorherrschenden Energie und einer zuvor festzulegenden Grundzustandsenergie bestimmen:

$$E_{exc} = \Omega [u(T) - u_0], \quad (6.15)$$

wobei Ω das Volumen der jeweils betrachteten Zelle, $u(T)$ die aktuell vorherrschende Energiedichte entsprechend einer Verteilungsfunktion mit Temperatur T sowie u_0 die Energiedichte der Grundzustandsenergie beschreibt. Letztere wurde für diesen Teil der Arbeit als eine Fermi-Verteilung mit einer Temperatur von Null Kelvin gewählt.

Die Energiedichten werden jeweils durch Integration über das Produkt aus Energie ϵ_k und Verteilungsfunktion $f(k, T)$ der Elektronen, welche durch eine Temperatur T charakterisiert werden kann, bestimmt [102, S. 55]:

$$u(T) = \frac{2}{(2\pi)^2} \int d^2k \epsilon_k f(k, T). \quad (6.16)$$

Betrachtet man die Energie $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, so ist diese radialsymmetrisch im k -Raum. Wählt man nun für die Integration von (6.16) ein geeignetes Koordinatensystem wie beispielsweise Polarkoordinaten, so kann aufgrund der Unabhängigkeit der Größen ϵ und f vom Polarwinkel θ (welcher beispielsweise bezüglich der k_x -Achse gewählt werden kann) das Integral in folgende Form gebracht werden:

$$u(T) = \frac{2}{(2\pi)^2} \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot 2\pi \int_0^\infty dk k^3 f(k, T). \quad (6.17)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man nun beispielsweise die Energiedichte bestimmen, die in einer heißen Fermi-Verteilung enthalten ist. Hierzu bietet es sich an, Gleichung (6.17) zunächst als energieabhängiges Integral zu schreiben:

$$u(T) = \frac{4\pi}{(2\pi)^2} \frac{m_e}{\hbar^2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu(T)}{k_B T}\right) + 1}. \quad (6.18)$$

Vergleicht man nun das erhaltene Integral mit der Form eines Fermi-Dirac-Integrals

$$F_{FD}^n(\eta) = \int_0^\infty dx \frac{x^n}{\exp(x - \eta) + 1}, \quad (6.19)$$

so fällt auf, dass die Integrale in Gleichung (6.18) und (6.19) von derselben Form sind. Man erhält unter Berücksichtigung von Gleichung (6.19) folgenden Ausdruck für die Energiedichte einer heißen Fermi-Verteilung:

$$u(T) = \frac{1}{\pi} \frac{m_e}{\hbar^2} (k_B T)^2 F_{FD}^1 \left(\frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (6.20)$$

Da es für die Berechnung von Fermi-Dirac-Integralen bereits fertige Integrationsroutinen gibt, beispielsweise von *GNU Scientific Library*¹, lassen sich die Energiedichten mit Hilfe von Gleichung (6.20) leicht berechnen.

Ebenso kann man die Energiedichte einer kalten Fermi-Verteilung bei Null Kelvin durch Integration ermitteln, wobei hier die simple Form der Fermi-Verteilung (1 für $|k| < k_F$, 0 sonst) die Integration deutlich vereinfacht und man folgendes Ergebnis erhält:

$$u_0 = \frac{1}{2\pi} \frac{m_e}{\hbar^2} E_F^2. \quad (6.21)$$

Man erhält also folgenden Ausdruck für die ins System eingebrachte Anregungsenergie:

$$E_{exc} = \Omega \left[\frac{1}{\pi} \frac{m_e}{\hbar^2} (k_B T)^2 F_{FD}^1 \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) - \frac{1}{2\pi} \frac{m_e}{\hbar^2} E_F^2 \right] \quad (6.22)$$

Auf diese Art lässt sich beispielsweise die Anregungsenergie, welche eine heiße Fermi-Verteilung mit einer Temperatur T in das System einbringt, bestimmen.

Möchte man hingegen die Anregungsenergie bestimmen, welche durch eine kalte Fermi-Verteilung mit zusätzlicher Anregung einzelner Elektronen oberhalb der Fermi-Energie in einem vorgegebenen Energie-Intervall entsteht (diese Form der Anregung wird im Folgenden auch als Peak-Anregung bezeichnet), so kann dies zu falschen Werten für die Anregungsenergie führen.

Abbildung 6.6 zeigt eine kalte Null Kelvin Fermi-Verteilung mit hinzugefügtem Peak (blau) sowie die zeitliche Entwicklung dieser Verteilung zu einem späteren Zeitpunkt (rot). Für diese Art der Anregung ist die Bestimmung der Anregungsenergie nach Gleichung (6.22) ungeeignet, da nun keine reine Fermi-Verteilung mehr vorliegt und somit die Anregungsenergie nicht mehr mit Hilfe eines Fermi-Dirac-Integrals bestimmt werden kann. Vielmehr muss nun auch der Peak berücksichtigt werden. Hierzu wird ein neuer Ansatz gewählt und hierbei insbesondere berücksichtigt, dass die zusätzliche Anregungsenergie, welche zu Beginn der Simulation in einer Zelle eingefüttert wird, ausschließlich durch den zusätzlichen Peak hervorgerufen wird.

Daher wird, im Gegensatz zum vorigen Ansatz, bei dem sämtliche Wellenvektoren bei allen Energien betrachtet wurden, um die Anregungsenergie zu

¹<http://www.gnu.org>

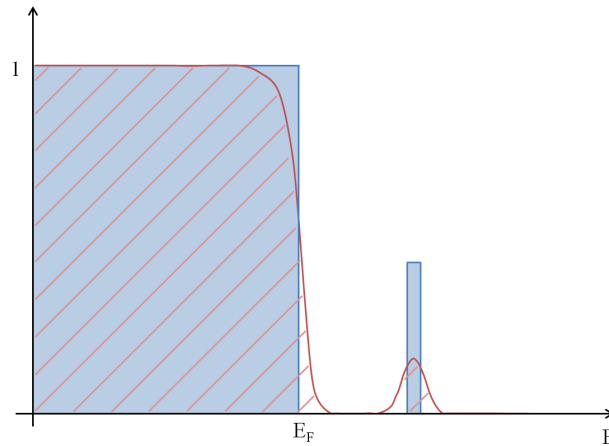


Abbildung 6.6: Startverteilung einer kalten Fermi-Verteilung mit zusätzlich hinzugefügtem Peak (blau) sowie dieselbe Anregungsverteilung zu einem späteren Zeitpunkt (rot).

bestimmen, im folgenden Ansatz lediglich der Teil der Wellenvektoren betrachtet, welcher zu Beginn der Simulation effektiv einen Beitrag zur Anregungsenergie liefert. Da in allen Zellen eine Null Kelvin Fermi-Verteilung initialisiert wurde und zusätzlich dazu in einer Zelle Energie eingebracht wurde, genügt es, in dieser Zelle lediglich die Besetzungswahrscheinlichkeit von Wellenvektoren oberhalb der Fermi-Energie E_F zu betrachten und diese multipliziert mit ihrer Energie aufzusummieren. Dies ist gerechtfertigt, da als Startkonfiguration in allen Zellen alle Zustände unterhalb der Fermi-Energie besetzt waren und somit die Wellenvektoren, welche oberhalb dieser Energie zu späteren Zeiten besetzt sind, als zusätzliche Anregung anzusehen sind.

Wählt man als Startkonfiguration eine Null Kelvin Fermi-Verteilung in allen 35 Zellen und ergänzt in einer einzigen Zelle i einen Energiepeak bei E_{exc} mit Breite δE_{exc} und Höhe h , welche sich aus der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände innerhalb dieses Energieintervalls ergibt, so ergibt sich die im System enthaltene Anregungsenergie ausschließlich aus der Energie, die in den Peak initialisiert wurde. Somit muss man zur Berechnung der zum Zeitpunkt Null in den Zellen vorhandenen Anregungsenergie E_{exc} das Produkt aus δE_{exc} und h bestimmen.

Nachdem man nun die Start-Anregungsenergien in allen Zellen sowohl für eine der elektronischen Reibung sehr ähnlichen heißen Fermi-Verteilung wie auch für eine den Prozess der Elektronenpromotion beschreibenden Peak-Anregung kennt, kann man zu jedem weiteren Zeitpunkt die in einer Zelle enthaltene Anregungsenergie bestimmen, indem man aus der Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten in einer Zelle die damit verbundene transferierte Energie bestimmt und diesen Wert zur Anregungsenergie addiert, die zum vorangegangenen Zeitschritt in dieser Zelle vorhanden war. Somit erhält man ein zeit- und ortsaufgelöstes Profil der Anregungsenergien $E_{exc}(Zelle, t)$. Dieses kann nun verwendet werden, um den Transport dieser Anregungsenergie innerhalb des Modellsystems zu charakterisieren. Im folgenden Abschnitt wird dieses Vorgehen im Detail vorgestellt und auf verschiedene Arten elektronischer Anregung angewendet, um den zu diesen Anregungen gehörenden Transport zu charakterisieren.

Kapitel 7

Charakterisierung des Transportes

7.1	Elektronentemperaturabhängigkeit von D	82
7.1.1	Methodik der Datenauswertung am Beispiel der Fermi-Verteilung bei $T_{start} = 7000$ K	85
	Charakterisierung der Daten durch Fitfunktion	86
	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	92
7.1.2	Eindeutigkeit der Kurvenanpassung	94
7.1.3	Diffusionskoeffizienten der heißen Fermi-Verteilungen	96
	Bestimmung der Driftgeschwindigkeit	99
	Einfluss des chemischen Potentials	101
7.2	Isotrope Peak-Anregung	105
7.2.1	Abklingen der Anregung in der Zelle der Initialisierung	112
7.2.2	Einfluss der Geschwindigkeiten der Wellenvektoren	115
7.2.3	Diskussion der Fitfunktion	117
7.3	Anisotrope Peak-Anregung	124
7.3.1	Anregung senkrecht zur Transportrichtung	124
7.3.2	Anregung in Transportrichtung	131
	Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit	133
7.4	Bestimmung von Streuquerschnitt und Geschwindigkeit	140
7.5	Einfluss des Abschirmparameters κ auf den Transport der Anregungsenergie	142
7.6	Diffusion und Dispersion	145
7.7	Zusammenfassung	146

Man kann nun die Boltzmann-Transport-Gleichung (5.6) verwenden, um mit Hilfe des in Abbildung 6.1 vorgestellten Modellsystems den Transport elektronischer Anregung zu untersuchen. Hierfür wird nun, analog zu dem in Kapitel 4.2 vorgestellten Hybrid-Modell, ein Emitter von heißen Elektronen in einer gewissen Tiefe im Modellkristall positioniert. Während im Hybrid-Modell der ballistische Transport dieser Anregungsenergie noch ein grober Kunstgriff war, wird dieser im folgenden Kapitel nun detailliert behandelt.

Um möglichst gute Vergleichsmöglichkeiten zu den Ergebnissen in Kapitel 4 zu erhalten, werden im Folgenden zwei Szenarien untersucht, welche grundsätzlich mit den Anregungsprozessen durch elektronische Reibung sowie durch Elektronenpromotion vergleichbar sind:

Zunächst wird die Anregung mittels einer heißen Fermi-Verteilung und anschließend die Anregung durch die Kombination einer kalten Fermi-Verteilung und eines energetisch über der Fermi-Energie gelegenen Peaks untersucht. Mit diesen beiden Szenarien ist es möglich, Aussagen darüber zu treffen, wie sich die Anregungsenergien, welche durch elektronische Reibung oder Elektronenpromotion erzeugt werden, in einem ballistischen Transportmodell ausbreiten werden.

Zur Charakterisierung dieses Transportes wird im Folgenden der *effektive* „Diffusionskoeffizient“ D verwendet. Da die Ergebnisse dieses Kapitels jedoch auf einem ballistischen Transportmodell beruhen, ist dieser Koeffizient vielmehr als Kenngröße für den Transport der Anregungsenergie im Festkörper zu verstehen, jedoch nicht als Diffusionskoeffizient im Sinne von Gleichung (2.6).

7.1 Elektronentemperaturabhängigkeit von D

In diesem Abschnitt wird der Transport einer Anregungsverteilung untersucht, welche dem durch elektronische Reibung erzeugten Anregungsprofil entspricht. Hierfür wird eine heiße Fermi-Verteilung gewählt, da TD-DFT-Rechnungen [41] für den Aufprall eines Wasserstoffatoms auf einen Al(111)-Kristall gezeigt haben, dass die Anregung durch elektronische Reibung instantan eine Fermi-artige Verteilung erzeugt.

Ziel dieses Kapitels ist es, zu untersuchen, in wie weit der Transport einer solcherart erzeugten lokalen Anregung im Festkörper durch einen diffusiven Ansatz beschrieben werden kann. Aus den erhaltenen Ergebnissen soll weiterhin ermittelt werden, welcher Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten D diesen Transport am besten beschreibt und wie die Größe von D von Parametern wie zum Beispiel der Elektronentemperatur abhängt. Um Randeffekte innerhalb der ersten Femtosekunden zu vermeiden, wird die Anregung der Temperatur T_{start} zentral in Zelle 18 des Modellsystems initialisiert, während sich alle übrigen Zellen im elektronischen Grundzustand bei $T = 0$ befinden (siehe Abbildung 7.1). Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wird die Starttemperatur T_{start} von 3000 K bis 20000 K variiert.

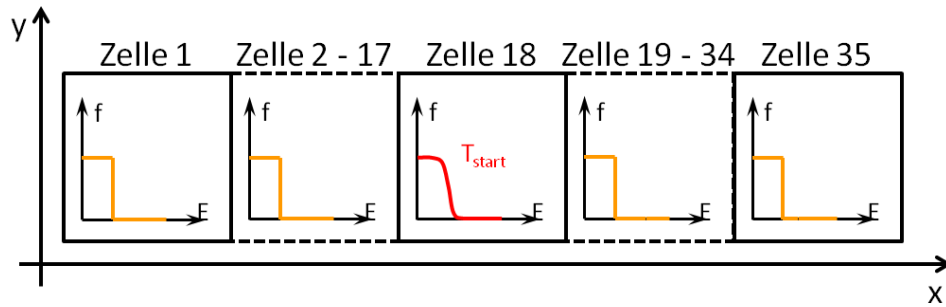


Abbildung 7.1: Schematische Zeichnung der initialisierten Fermi-Verteilungen in den einzelnen Zellen: In Zelle 18 wird eine heiße Fermi-Verteilung mit Temperatur T_{start} initialisiert während in den anderen 34 Zellen eine Fermi-Verteilung entsprechend einer Temperatur von Null Kelvin initialisiert wird.

Für dieses Szenario wurde die Anregungsenergie in jeder Zelle durch die Besetzungswahrscheinlichkeit f der einzelnen Wellenvektoren und der entsprechenden Anregungsenergie bestimmt und der Transport dieser Anregungsenergie zwischen den einzelnen Zellen berechnet. Da f die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein einzelner Wellenvektor besetzt ist, sind für f nur Werte zwischen 0 (unbesetzter Zustand) und 1 (besetzter Zustand) möglich. Soll beispielsweise ein Zustand mit einer vorgegebenen Energie besetzt werden und gibt es beispielsweise acht Wellenvektoren, welche dieser Energie entsprechen, so kann man entweder einen einzelnen Wellenvektor mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 besetzen - in diesem Fall besitzt der Zustand einen fest vorgegebenen Impuls. Kennt man hingegen den Impuls nicht, bietet es sich an, alle (in diesem Beispiel 8) zur Verfügung stehenden Wellenvektoren gleich zu besetzen und daher in diesem Beispiel $f = 1/8$ für die einzelnen Wellenvektoren zu wählen.

Das für die Berechnungen verwendete Gitter der Wellenvektoren gibt aber nicht die tatsächlich vorhandene Anzahl an Elektronen wieder. Es stellt vielmehr die kontinuierliche Zustandsverteilung dar. Möchte man nun die tatsächliche Anzahl von Elektronen in einer Zelle bestimmen, so kann diese aus dem Produkt aus Zustandsdichte n und Volumen Ω der Zelle bestimmt werden. Aufgrund des gewählten zweidimensionalen Systems ist Ω in diesem Fall aber gleich der Fläche der betrachteten Zelle. Damit erhält man für die Anzahl der Elektronen in einer Zelle einen Wert von

$$N = n \cdot \Omega = 2.09 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot (3 \text{ \AA}^2) = 1.88. \quad (7.1)$$

Mit diesen Elektronen wird nun in Form der thermischen Anregung von 3000 K bis 20000 K eine gewisse Anregungsenergie in Zelle 18 eingetragen. Durch diese initialisierte Anregung ist es möglich, eine sich räumlich isotrop ausbreitende Verteilung einer bestimmten Energie zu beschreiben. Abbildung 7.2 zeigt die heißen Fermi-Verteilungen, welche mit einer Starttemperatur von 3000 K (links) sowie 20000 K (rechts) initialisiert wurden.

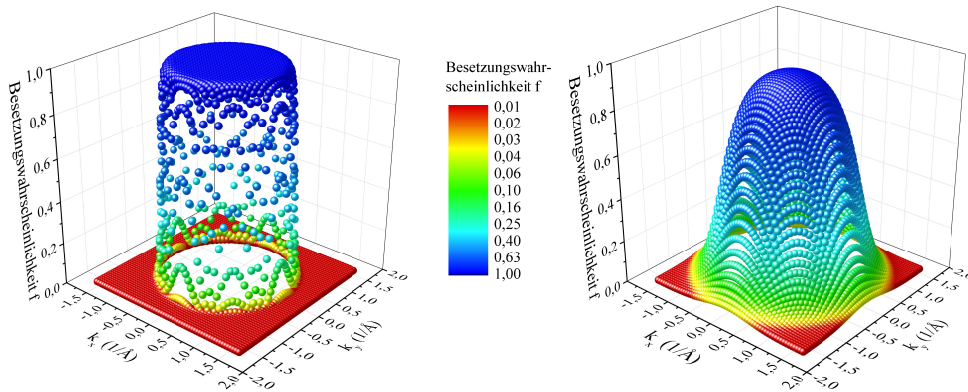


Abbildung 7.2: Startkonfiguration einer heißen Fermi-Verteilung von 3000 K (links) sowie 20000 K (rechts). Man erkennt deutlich, dass je nach Anregungstemperatur die angeregten Zustände nicht kreissymmetrisch angeordnet sind und es somit nicht für alle Raumrichtungen einer gleichen Energie mögliche angeregte Zustände gibt.

Es ist zu erkennen, dass die Startverteilungen symmetrisch zur k_x - sowie k_y -Achse initialisiert wurden. Es ist aber auch ersichtlich, dass mit zunehmender Starttemperatur auch die Anzahl der angeregten Zustände zunimmt. Aufgrund der äquidistanten kartesischen Diskretisierung des Gitters (siehe Abbildung 6.3) in k_x - sowie k_y -Richtung befinden sich mit zunehmender Starttemperatur jedoch auch mehr Zustände innerhalb des angeregten Bereiches und aufgrund der steigenden Anzahl an Elektronen wird auch die Struktur der Anregung immer kreissymmetrischer. Daher ist mit steigender Temperatur auch eher davon auszugehen, dass die Verteilung als isotrop angesehen werden kann, während bei niedrigen Starttemperaturen lediglich von isotrop-ähnlich gesprochen werden kann, da hier nur die Achsensymmetrie gegeben ist.

Abbildung 7.13 (Seite 102) und 7.14 (Seite 103) zeigen die daraus erhaltenen Profile der Anregungsenergie als Funktion der Zeit sowie der Ortskoordinate für initialisierte Fermi-Verteilungen mit einer Starttemperatur von 3000 K bis 20000 K.

7.1.1 Methodik der Datenauswertung am Beispiel der Fermi-Verteilung bei $T_{start} = 7000$ K

Im Folgenden wird nun beispielhaft die Auswertung für die in Zelle 18 initialisierte Fermi-Verteilung mit einer Starttemperatur T_{start} von 7000 K gezeigt, die Auswertung der anderen Startverteilungen erfolgt im Anschluss analog dazu.

Betrachtet man Abbildung 7.13, so wird deutlich, dass die gesamte Anregungsenergie zu Beginn in Zelle 18, also bei der Ortskoordinate $x = 51$ Å, lokalisiert ist und sich in den folgenden Zeitschritten von dort gleichmäßig in beide Transportrichtungen in die benachbarten Zellen ausbreitet. Nach einer Zeit von etwa 4 fs erreicht die Anregungsenergie die Ränder des Simulationsvolumens und wird dort reflektiert. Von den Rändern aus bewegt sich die Anregungsenergie wieder zurück in Richtung Mitte und trifft sich zum Zeitpunkt 7 fs wieder dort. Dieser Verlauf der Anregungsenergie verdeutlicht die reflektierenden Randbedingungen. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Energie an der Stelle der Initialisierung, also bei $x=51$ Å, so fällt auf, dass in dieser Zelle ein gewisser Teil der Anregungsenergie erhalten bleibt und dem allgemeinen Verlauf zu den beiden Rändern des Simulationsverlaufes nicht folgt. Diese Energie bleibt am Ort der Erzeugung erhalten, da ihr Wellenvektoren zugrunde liegen, die senkrecht zur Transportrichtung stehen. Diese können ihre Energie nicht an die Nachbarzellen abgeben, solange ihre Energie nicht durch Stöße auf Wellenvektoren mit einer Komponente in Transportrichtung übertragen wird. Aus diesem Grund wird die zeitliche Entwicklung dieser Energie für die folgenden Auswertungen zunächst vernachlässigt und in Kapitel 7.2.1 gesondert diskutiert.

Um den Transport der Anregungsenergie charakterisieren zu können, wird für verschiedene Zeitpunkte ein räumliches Profil der Anregungsenergie $E = 1.45$ eV betrachtet. Da dieser Wert der gesamten Anregungsenergie zu Beginn der Simulation entspricht, kann man hiermit in erster Näherung eine Abschätzung über die tatsächliche Anzahl der angeregten Elektronen treffen: Da die Anregungsenergie mit der Elektronentemperatur T_e und der Anzahl N der Elektronen im Zweidimensionalen wie folgt zusammenhängt

$$E_{exc} = N \cdot k_B \cdot T_e \quad (7.2)$$

und die Elektronentemperatur zu Beginn der Simulation der gewählten Starttemperatur von 7000 K entspricht, erhält man hiernach einen Wert von $N \approx 2.4$ Elektronen in der Zelle der Initialisierung. Diese Abschätzung liefert einen ähnlichen Wert, wie der nach Gleichung (7.1) bestimmte Wert.

Die räumliche Entwicklung der Anregungsenergie kann nun zu verschiedenen Zeitpunkten ausgewertet werden. Dieses Vorgehen wird im nächsten Abschnitt näher vorgestellt.

Charakterisierung der Daten durch Fitfunktion

Der Verlauf der Anregungsenergie ist für 10 Zeitpunkte zwischen 0.2 fs und 2 fs nach Beginn der Simulation in Abbildung 7.3 dargestellt.

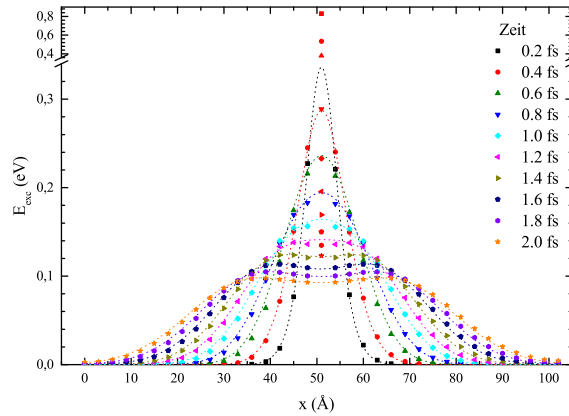


Abbildung 7.3: Tiefenprofile der Anregungsenergie für 10 verschiedene Zeitpunkte zwischen 0.2 fs und 2.0 fs nach Beginn der Simulation. Die gestrichelten Linien zeigen die durchgeführten Gauß-Fits nach Formel (7.3).

Diese gewählte Zeitspanne stellt sicher, dass die Anregungsenergie noch nicht am Rand des Simulationsvolumens angekommen ist und somit nur der Transport der Anregungsenergie vom Ort ihrer Anregung weg betrachtet wird, Effekte der reflektierenden Randbedingungen jedoch vermieden werden.

Man erkennt, dass kurz nach Beginn der Rechnung, also zum Zeitpunkt 0.2 fs, die Anregungsenergie noch auf einen kleinen Bereich des Simulationsvolumens von etwa 20 Å begrenzt ist. Ausgehend von dieser Situation breitet sich der Großteil der Anregungsenergie in die angrenzenden Zellen aus. Dies wird in Abbildung 7.3 anhand der beiden nach außen laufenden Peaks deutlich. Der Peak, welcher in der Mitte des Simulationsvolumens zu erkennen ist, ist den Wellenvektoren senkrecht zur Transportrichtung geschuldet.

Es wird qualitativ erwartet, dass sich die Anregung, welche aus der heißen Fermi-Verteilung folgt, in drei Summanden zerlegen lässt:

- Elektronen mit $k_x < 0$, die vom Ort der Initialisierung nach links propagieren,
- Elektronen mit $k_x > 0$, die vom Ort der Anregung nach rechts propagieren,
- Elektronen mit $k_x \approx 0$, die stationär am Ort der Anregung bleiben.

Würde man nur ein einzelnes angeregtes Elektron betrachten, so würde dies im Tiefenprofil der Anregungsenergie - ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung mit anderen Elektronen - in Form einer sich entsprechend der k_x -Komponente bewegenden Delta-Funktion zu erkennen sein. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch mehr als ein Elektron angeregt und diese angeregten Elektronen wechselwirken miteinander und auch mit den restlichen Elektronen des Systems.

Durch die Beschreibung der Besetzungswahrscheinlichkeit jedes einzelnen der insgesamt 130000 Zustände des Systems ist nach dem zentralen Grenzwertsatz aus der Mathematik damit zu rechnen, dass die daraus abgeleitete Größe der Anregungsenergie durch eine Gauß-Verteilung beschreibbar ist.

In der Tat lässt sich jeder der drei oben beschriebenen Fälle ($k_x < 0$, $k_x > 0$, $k_x \approx 0$) im Tiefenprofil der Anregungsenergie durch eine Gauß-Kurve charakterisieren. Um nun diese Daten mit einer einzigen Fitfunktion beschreiben zu können, wird eine Kombination mehrerer Gauß-Fits verwendet. Aus den Halbwertsbreiten FWHM der einzelnen Peaks kann nun ein pseudo-effektiver Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Damit nun die gesamten Datenpunkte durch eine Fit-Funktion charakterisiert werden können, müssen diese drei Gauß-Kurven aufsummiert werden:

$$\begin{aligned}
 y(x) = y_0 &+ A_l \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - (x_c + a \cdot x_0)}{w_l}\right)^2\right) \\
 &+ A_m \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - (x_c + b \cdot x_0)}{w_m}\right)^2\right) \\
 &+ A_r \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - (x_c + c \cdot x_0)}{w_r}\right)^2\right) \quad (7.3)
 \end{aligned}$$

Die für die weitere Auswertung relevanten Parameter in Gleichung (7.3) sind die Breiten w_l sowie w_r der beiden nach außen laufenden Peaks. Aus diesen kann später (siehe Gleichung (7.5) sowie (7.6)) der gesuchte effektive Diffusionskoeffizient D bestimmt werden.

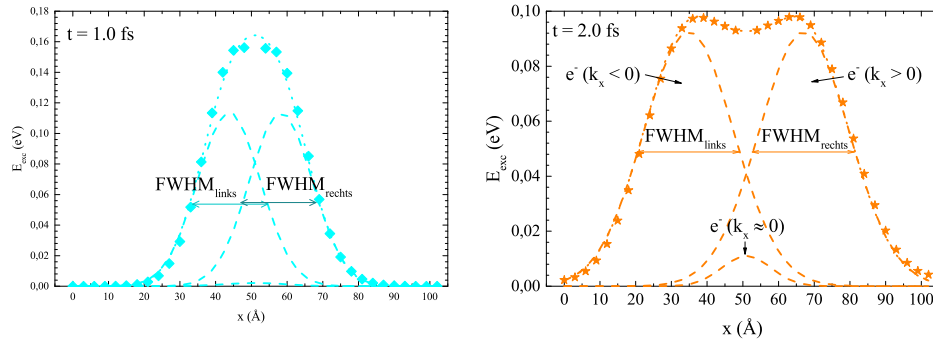


Abbildung 7.4: Tiefenprofil der Anregungsenergie E_{exc} für zwei verschiedene Zeitpunkte (links: 1.0 fs, rechts 2.0 fs) nach dem Beginn der Simulation. Die gepunkteten Kurven zeigen jeweils den verwendeten dreifach Gauß-Fit, die gestrichelten Kurven zeigen an, aus welchen Peaks sich diese Fit-Funktion zusammensetzt. Die Halbwertsbreiten $FWHM_{links}$ und $FWHM_{rechts}$ der beiden äußeren Gauß-Kurven sind durch Pfeile dargestellt. Für den Zeitpunkt $t = 1.0$ fs wurden die beiden Halbwertsbreiten zur besseren Darstellung durch Pfeile dargestellt, welche in der Höhe leicht versetzt sind. Dies dient lediglich der Übersichtlichkeit und spiegelt keine physikalische Tatsache wieder.

Abbildung 7.4 zeigt beispielhaft die Tiefenprofile für die Zeitpunkte $t = 1.0$ fs bzw. $t = 2.0$ fs nach Beginn der Simulation. Neben den Daten-

punkten aus der Simulation zeigt diese Abbildung ebenfalls die charakterisierenden Fitfunktionen (gepunktete Linie) sowie die Entstehung dieser aus den drei einzelnen Gauß-Peaks (gestrichelte Linien). Zu Beginn der Simulation überlappen diese drei Gauß-Peaks noch, im zeitlichen Verlauf werden die beiden äußeren Peaks weiter nach außen transportiert während der dritte Peak am Ort der Anregung bleibt.

Zum einen ist zu beobachten, dass die Breite des mittleren Gauß-Peaks im zeitlichen Verlauf abnimmt. Dies scheint zunächst überraschend, da dieser Peak den Elektronen geschuldet ist, welche lediglich eine Komponente $k_x \approx 0$ besitzen. Jedoch besitzen auch diese Elektronen aufgrund des gewählten Gitters an möglichen k -Zuständen immer noch eine gewisse - wenn auch sehr kleine - Komponente in $\pm x$ -Richtung. Daher bewegen sich auch diese Elektronen - langsam - in Transportrichtung. Die schnelleren von diesen Elektronen werden die Zelle 18 daher früher verlassen als die langsamen, so dass nur die langsamsten - welche lediglich eine verschwindend kleine Komponente in Transportrichtung besitzen - übrig bleiben.

Man erkennt auch gut, dass hier eine Überlagerung aus zwei verschiedenen Effekten zu beobachten ist:

- Zum einen ist ein Drift-Verhalten beobachtbar, da sich das Maximum der Anregungsenergie mit zunehmender Zeit immer weiter nach außen bewegt.
- Zum anderen nimmt die Breite der einzelnen Peaks zu. Dieses Verhalten ist auf Effekte der Elektron-Elektron-Stöße zurückzuführen, aber auch auf Dispersions-Effekte, welche aufgrund der Start-Geschwindigkeiten in Transportrichtung geschuldet sind: Da die initialisierten Wellenvektoren mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten in Transportrichtung initialisiert wurden, legen die dazu gehörenden Elektronen auch - ohne Berücksichtigung von Stößen - unterschiedlich große Wegstrecken zurück. Schon alleine aufgrund der unterschiedlichen Start-Geschwindigkeiten dieser Wellenvektoren ist eine Verbreiterung im Tiefenprofil beobachtbar. Jedoch bedeutet diese Tatsache nicht automatisch, dass die schnellen Teilchen auch die höchste Anregungsenergie transportieren, da man hierfür das Produkt aus der Energie der Zustände und der jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeit berücksichtigen und über die Zustände in einer Zelle integrieren muss. Bewegen sich nun Wellenvektoren (mit hoher Energie) schnell durch das System, sind jedoch nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit besetzt, so transportieren sie auch nur einen kleinen Teil der Energie, während langsame, aber mit hoher Wahrscheinlichkeit besetzte Zustände einen größeren Anteil der Energie transportieren können.

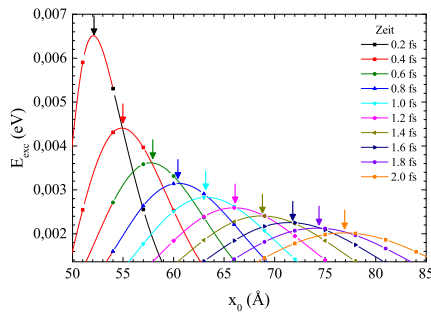
Die aus den Halbwertsbreiten resultierende Größe des effektiven Diffusionskoeffizienten ist somit als Überlagerung von einem durch Dispersion verursachten Anteil und einem durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung hervorgerufenen Anteil zu verstehen. Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ist es leider nicht möglich, Aussagen darüber zu treffen, wie groß

der durch Dispersion und Elektron-Elektron-Wechselwirkung hervorgerufene Anteil jeweils ist (siehe Abschnitt 7.6).

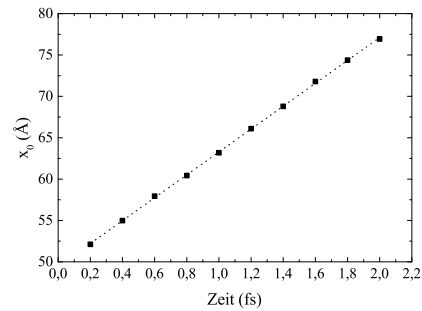
Da die verwendete Fitfunktion (7.3) mit dem Offset y_0 , den Amplituden A_l , A_m und A_r sowie den Breiten w_l , w_m , w_r der drei Peaks, der Position x_c des mittleren Peaks und den Parametern a und b , welche die Abweichung der äußeren Peaks von der Position des zentralen Peaks beschreiben, 10 freie Parameter besitzt, gibt es eine Variation von möglichen Kombinationen dieser Parameter, welche allesamt die berechneten Daten gut beschreiben.

Um nun die Möglichkeiten für die Parameterwahl zunächst generell einzuzugrenzen, bietet es sich an, einzelne Parameter festzulegen.

- Da im Mittel die Elektronen richtungsunabhängig gleich oft Stöße durchführen sollten, kann von einer konstanten Ausbreitungs- bzw. Driftgeschwindigkeit der Peaks Richtung Rand des Simulationsvolumens ausgegangen werden. Anhand des Spezialfalls, dass die Bewegung der Elektronen mit einer Peak-Energie von 6 eV nur in positive Transportrichtung initialisiert wird (welche in Kapitel 7.3.2 näher vorgestellt wird), wird der lineare Transport überprüft, die Diskussion der sich daraus ergebenden Ergebnisse folgt ab Seite 131.



(a) Abgelesene Position $x_0(t)$ der Maxima der Anregungsenergie.



(b) Zeitliche Entwicklung von $x_0(t)$ nach Abbildung 7.5(a).

Abbildung 7.5: Ausbreitung des Maximums der Anregungsenergie bei Anregung der Elektronen in Transportrichtung (siehe Abschnitt 7.3.2) für eine Peak-Energie von 6 eV für 10 verschiedene Zeitpunkte von 0.2 fs bis 2.0 fs.

Abbildung 7.5(a) zeigt die berechneten Daten der Anregungsenergie für zehn Zeitschritte zwischen 0.2 fs und 2 fs als Funktion der x-Koordinate. Die Position x_0 des Maximums der Anregungsenergie lässt sich hier für jeden Zeitschritt ablesen. Diese Werte wurden in Abbildung 7.5(b) als Funktion der Zeit dargestellt. Dieser Abbildung ist der lineare Zusammenhang zwischen der Koordinate und der Zeit zu entnehmen. Daher kann auch bei einer Überlagerung von mehreren gaußförmigen Peaks davon ausgegangen werden, dass die Position jedes Peaks separat linear interpoliert werden kann. Somit ist es nach der Anpassung des ersten

($t = 0.2$ fs) und letzten ($t = 2.0$ fs) betrachteten Zeitschrittes möglich, die voraussichtlichen Positionen der Peaks für die restlichen dazwischenliegenden Zeitschritte linear zu interpolieren.

- Darüber hinaus kann bei dieser thermischen Art der Anregung davon ausgegangen werden, dass die Ausbreitung der Anregungsenergie vom Ort der Anregung symmetrisch in beide Richtungen des Simulationsvolumens erfolgt. Somit bietet es sich an, in Gleichung (7.3) die Parameter a und c festzulegen: $a = -1$ und $c = 1$. Da diese Symmetrie auch gleichbedeutend damit ist, dass die Breiten und die Höhen der beiden äußeren Peaks gleich sein müssen, ergeben sich außerdem folgende Bedingungen: $w_l = w_r =: w_{\text{außen}}$ und $A_l = A_r =: A_{\text{außen}}$. Da die mittlere Gauß-Kurve durch die Elektronen mit Wellenvektoren ungefähr senkrecht zur Transportrichtung hervorgerufen wird, kann darüber hinaus $b = 0$ vorgegeben werden.

Damit ergibt sich für die verwendete Fit-Funktion folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 y(x) = y_0 &+ A_{\text{außen}} \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - (x_c - x_0)}{w_{\text{außen}}}\right)^2\right) \\
 &+ A_m \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - (x_c)}{w_m}\right)^2\right) \\
 &+ A_{\text{außen}} \cdot \exp\left(-0.5 \cdot \left(\frac{x - (x_c + x_0)}{w_{\text{außen}}}\right)^2\right) \quad (7.4)
 \end{aligned}$$

Mit der Vorgabe der Positionen x_0 anhand der beschriebenen linearen Interpolation grenzt sich die Wahl der möglichen restlichen Parameter deutlich ein und es ist prinzipiell möglich, die jeweiligen Datenpunkte zuverlässig zu fitten.

Jedoch ist es trotz der vorgegebenen Symmetrie-Bedingungen möglich, die Datenpunkte auf mehr als eine Art zu charakterisieren. Abbildung 7.6 zeigt anhand der Daten des Zeitschrittes 1.6 fs zwei Beispiele für die Anpassung der Fit-Funktion:

Während bei der in rot dargestellten Fitfunktion der mittlere der drei Gauß-Peaks dominant gewählt wurde, ist bei der blau dargestellten Fitfunktion der Schwerpunkt auf die beiden äußeren Peaks gelegt worden. Diese Fitfunktion weist eine geringere Abweichung zu den Datenpunkten als die rote auf und es hat sich auch für die Mehrzahl der anderen Zeitschritte gezeigt, dass die beste Übereinstimmung mit den Simulationsergebnisse für die Anregungsenergie erzeugt wird, wenn die äußeren Gauß-Kurven die dominanten sind. Dies ist auch nachvollziehbar, da die Mehrheit der besetzten Wellenvektoren eine Komponente $k_x \neq 0$ besitzt und somit das Maximum der Anregungsenergie in Richtung der Ränder des Simulationsvolumens transportiert wird. Somit ergibt sich eine weitere Forderung, welche an die Fitfunktion gestellt wird: Da von einer monotonen Entwicklung der Peak-Formen auszugehen ist, wird im Folgenden darauf geachtet, dass die Breiten der für die Auswertung relevanten, äußeren Peaks größer sind als die des mittleren Peaks. Hiermit wird verhindert, dass zu einem Zeitschritt die äußeren Peaks dominant und der mittlere

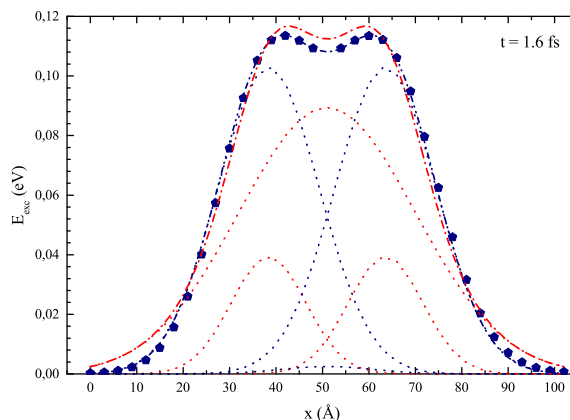


Abbildung 7.6: Beispiele der Anpassung der Fitfunktion (7.4) an vorhandene Datenpunkte am Beispiel des Zeitschrittes 1.6 fs

schmäler ausfällt während sich zum nächsten Zeitschritt die Rollenverteilung sprunghaft ändert. Durch diese zusätzliche Bedingung wird ebenso gewährleistet, dass die Höhen der drei Gauß-Peaks monoton fallen, da sich die ursprünglich in einer Zelle vorhandene Energie im zeitlichen Verlauf über einen immer größer werdenden Bereich erstreckt.

Die monotone Abnahme der Amplituden und die Zunahme der Halbwertsbreiten sind auch in Abbildung 7.5(a) direkt beobachtbar. Diese Abbildung zeigt den Spezialfall, dass sich die Elektronen zu Beginn der Simulation lediglich in Transportrichtung bewegen konnten und zeichnet sich daher durch lediglich einen dominanten Peak der Anregungsenergie aus. Doch auch bei einer Startkonfiguration, welche zur Ausbildung von mehreren Peaks der Anregungsenergie führt, ist für jeden einzelnen dieser Peaks ein identisches Verhalten zu erwarten. Daher wird die vorgestellte zusätzliche Bedingung der monotonen Amplitudenabnahme und Halbwertsbreitenzunahme im Folgenden verwendet, um die Fitfunktion eindeutiger festlegen zu können.

Abbildung 7.3 zeigt die Datenpunkte der Fermi-Verteilung, welche einer Temperatur von $T_{start} = 7000$ K entspricht, in zeitlichem Verlauf samt dazugehörigen Fitkurven. Die in der Fitfunktion 7.4 enthaltene Breite $w_{außen}$ der äußeren Peaks sind direkt proportional zu den gesuchten Halbwertsbreite

$$FWHM = 2 * \sqrt{2 * \ln(2)} * w_{außen}. \quad (7.5)$$

Die Halbwertsbreite $FWHM$ kann nun für die jeweiligen Anregungsenergie-Tiefenprofile zu jedem Zeitschritt für die einzelnen Starttemperaturen bestimmt werden. Im Folgenden wird nun überprüft, ob die beobachtete Verbreiterung der Peaks und der daraus bestimmte zeitliche Verlauf der Halbwertsbreiten mit einem diffusiven Ansatz beschrieben werden können.

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Unter der Voraussetzung, dass sich die Peak-Verbreiterung mit einer Diffusionsgleichung gemäß (2.6) beschreiben lässt, erwartet man folgenden Zusammenhang [103, S. 14], [104]:

$$FWHM^2 = 2 \cdot D \cdot t \quad (7.6)$$

Um nun diesen Zusammenhang zu überprüfen und gegebenenfalls einen effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, bietet es sich an, die Werte der Halbwertsbreiten doppelt-logarithmisch gegen die Zeit aufzutragen. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass für den Logarithmus nur einheitenlose Größen verwendet werden können. Hierzu kann man folgenden Kunstgriff anwenden: Man ersetzt in Gleichung (7.6) die Größen $FWHM$ und t durch die gestrichenen, einheitenlosen Größen

$$FWHM' = \frac{FWHM}{y_0} \quad (7.7)$$

sowie

$$t' = \frac{t}{t_0}, \quad (7.8)$$

wobei y_0 die Einheit der Halbwertsbreiten $FWHM$ sowie t_0 die Einheit der Zeit t bezeichnet. Diese gestrichenen Größen kann man nun doppelt-logarithmisch auftragen. Man erkennt, dass die Datenpunkte durch eine lineare Funktion beschrieben werden können. Ändert sich die Halbwertsbreite lediglich aufgrund von Diffusionsprozessen, so lassen sich die Datenpunkte durch eine Gerade mit der Steigung 0.5 charakterisieren und Gleichung (7.6) ist anwendbar. Erhält man eine Gerade mit einer anderen Steigung, so beeinflussen auch andere Prozesse, wie beispielsweise die Dispersion, die zeitliche Entwicklung der Halbwertsbreiten. Im Folgenden gilt es daher, zu überprüfen, ob die berechneten Datenpunkte durch eine Gerade mit der Steigung 0.5 beschrieben werden können (und somit der Zusammenhang nach (7.6) anwendbar ist).

In diesem Fall lässt sich durch Ablesen des Achsenabschnitts b' der - bisher noch einheitenlose - effektive Diffusionskoeffizient D' bestimmen:

$$D' = \frac{1}{2} \cdot 10^{2 \cdot b'}. \quad (7.9)$$

Dieser kann nun wieder in den einheitenbehafteten Koeffizienten umgerechnet werden:

$$D = \frac{y_0^2}{t_0} \cdot D'. \quad (7.10)$$

Unter Berücksichtigung dieser Vorgehensweise erhält man für die Fermi-Verteilung von 7000 K das in Abbildung 7.7 dargestellte Diagramm der einheitenlosen Größen.

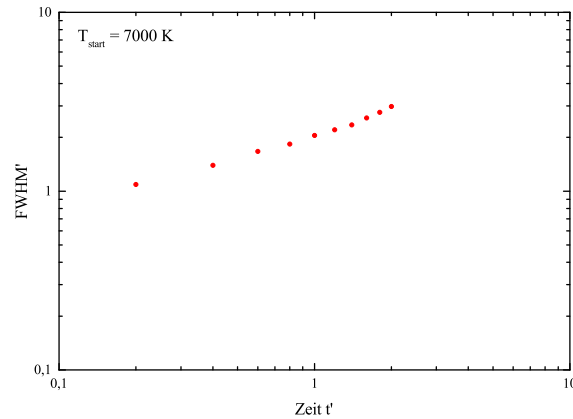


Abbildung 7.7: Halbwertsbreiten als Funktion der Zeit für eine heiße Fermi-Verteilung einer Starttemperatur $T_{start} = 7000$ K. Sowohl die Halbwertsbreiten wie auch die Zeit wurden hier - aufgrund der doppelt-logarithmischen Auftragung - einheitenlos aufgetragen. Die Halbwertsbreiten $FWHM'$ müssen mit $y_0 = 1$ nm, die Zeit t' mit 1 fs multipliziert werden, um wieder die einheitenbehafteten Größen zu erhalten.

Die Daten in Abbildung 7.7 lassen sich durch die Gerade

$$\log(FWHM') = 0.47 \cdot \log(t') + 0.32$$

beschreiben. Die tatsächliche Steigung der Geraden weicht somit nur um 6% vom Wert der Steigung einer Geraden nach (7.6) ab. Daher wird dieser Formalismus nun verwendet, indem eine Gerade mit fest vorgegebener Steigung von 0.5 verwendet wird, um die Daten zu charakterisieren und anhand des Achsenabschnittes b' dieser Geraden einen effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Man erhält somit die Gerade

$$\log(FWHM') = 0.5 \cdot \log(t') + 0.31$$

und unter Berücksichtigung von $y_0 = 1$ nm sowie $t_0 = 1$ fs erhält man durch Einsetzen in Gleichung (7.9) und (7.10) einen Diffusionskoeffizienten von $21.1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Um die Lesbarkeit im Folgenden zu erleichtern, werden die Größen y_0 sowie t_0 als „Einheiten“ der Größen an die Achsen der doppelt-logarithmischen Darstellung geschrieben (siehe beispielsweise Abbildung 7.8). Durch Überprüfen der Steigung der Geraden, welche die Datenpunkte charakterisieren, und gegebenenfalls Anpassen einer Geraden mit der vorgegebenen Steigung von 0.5 wird die Auswertung analog zu dem eben Gezeigten durchgeführt, um die effektiven Diffusionskoeffizienten zu erhalten.

7.1.2 Eindeutigkeit der Kurvenanpassung

Wie bereits erwähnt, beschreibt Gleichung (7.6) den Fall eines diffusiven Transportes der Anregungsenergie. Da jedoch - je nach gewähltem Start-Szenario - nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Ausbreitung der Anregungsenergie rein nach einem diffusiven Formalismus beschreibbar ist, sollen an dieser Stelle die Schwierigkeiten diskutiert werden, die sich ergeben, wenn die Ausbreitung durch weitere Prozesse beeinflusst wird und dadurch im doppelt-logarithmischen Plot der Halbwertsbreiten gegen die Zeit keine Gerade mit einer Steigung von 0.5 angebracht erscheint.

Abbildung 7.8 zeigt einen solchen Fall, welcher aus einer Startverteilung resultiert, die oberhalb der Fermi-Energie lediglich angeregte Wellenvektoren in Transportrichtung zu Beginn der Simulation besitzt. Die genaue Auswertung und Diskussion dieser Daten erfolgt in Kapitel 7.3.2, an dieser Stelle werden lediglich auftretende Probleme bei der Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Halbwertsbreite $FWHM$ und der Zeit t aufgezeigt und deren Auswirkungen auf die Bestimmung eines effektiven Diffusionskoeffizienten erwähnt.

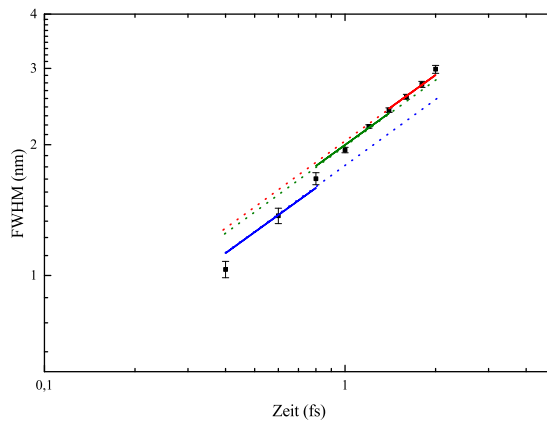


Abbildung 7.8: Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von der Zeit für eine Peak-Anregung von 8 eV in Transportrichtung (siehe Kapitel 7.3.2), ausgewertet nach Gleichung (7.6) für drei verschiedene Zeitintervalle (von 0.4 fs bis 0.8 fs, 0.8 fs bis 1.4 fs und 1.4 fs bis 2.0 fs).

Die gezeigten Daten lassen sich im dargestellten Zeitintervall von 0.2 fs bis 2.0 fs durch eine Gerade mit der log.-Steigung 0.63 beschrieben.

Zwar ist es auch bei diesen Daten möglich, eine Ausgleichsgerade mit der vorgegebenen Steigung von 0.5 an die Daten anzupassen, jedoch ist hierbei die Wahl des betrachteten Zeitintervalls ausschlaggebend für die erhaltenen Achsenabschnitte und somit entscheidend für die resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten: Die blaue Gerade in Abbildung 7.8 zeigt die Anpassung an die Datenpunkte von 0.4 fs bis 0.8 fs, die grüne Gerade resultiert für das Zeitintervall von 0.8 fs bis 1.4 fs und die rote Gerade beschreibt den Verlauf von 1.4 fs bis 2.0 fs. Die Achsenabschnitte dieser Geraden steigen an, je später das Zeitintervall im Simulationsverlauf liegt: Für das erste Intervall ergibt sich $b = 0.25$ nm, für das zweite Intervall $b = 0.30$ nm und für das letzte gewählte Intervall erhält man $b = 0.31$ nm. Nach Gleichung (7.10) und (7.9) ergeben

sich damit effektive Diffusionskoeffizienten von $16 \text{ cm}^2/\text{s}$ (für das erste Zeitintervall), $20 \text{ cm}^2/\text{s}$ (für das zweite Zeitintervall) und $21 \text{ cm}^2/\text{s}$ (für das letzte Zeitintervall). Hiermit zeigt sich, dass es - je nach gewählter Anfangsverteilung der Wellenvektoren - notwendig sein kann, einen zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, da die reale Steigung der Datenpunkte eben nicht gleich 0.5 ist.

Den Wert des effektiven Diffusionskoeffizienten $D(t)$ kann man in diesem Fall für einen späteren Zeitpunkt t aus dem bereits bekannten Wert $D(t_0)$ zum Zeitpunkt t_0 bestimmen, wenn der gesamte Verlauf der Datenpunkte durch eine Gerade mit der Steigung m charakterisiert werden kann:

$$D(t) = D(t_0) \left(\frac{t}{t_0} \right)^{m-0.5}. \quad (7.11)$$

Hiermit ist es möglich, aus den Werten der ersten 2 fs den weiteren zeitlichen Verlauf für den effektiven Diffusionskoeffizienten zu berechnen.

Bei der Betrachtung von Abbildung 7.8 fällt allerdings auch auf, dass insbesondere die Datenpunkte der ersten 0.8 fs deutlich von dem Verlauf der späteren Zeitpunkte abweichen. Diese Abweichung ist dadurch zu erklären, dass zu diesen frühen Zeitschritten die Anregung auf einen schmalen Bereich konzentriert ist und somit wenige Datenpunkte vorhanden sind, an welche die Fitfunktion (7.4) mit mehreren Gauß-Kurven angepasst werden muss. Diese Probleme resultieren auch darin, dass der Achsenabschnitt der blauen Gerade in Abbildung 7.8 deutlich von denen der grünen und roten Kurve abweicht, während die letzten beiden um weniger als 5 % voneinander abweichen.

Ist man jedoch daran interessiert, einen effektiven Diffusionskoeffizienten über das gesamte Zeitintervall zu bestimmen, werden alle Datenpunkte berücksichtigt und eine entsprechende Gerade zur Charakterisierung aller Datenpunkte gesucht.

An dieser Stelle sei nochmal darauf hingewiesen, dass bei dieser Art der Auswertung nicht davon ausgegangen wird, dass der Transport der Anregungsenergie auf diffusive Art geschieht. Es soll vielmehr überprüft werden, inwieweit sich die erhaltenen Daten durch den Formalismus nach (7.6) beschreiben lassen und welchem effektiven Diffusionskoeffizienten D diese Daten entsprechen, da diese Werte für D einen Einblick in die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Parametern wie beispielsweise der Elektronentemperatur ermöglichen.

7.1.3 Diffusionskoeffizienten der heißen Fermi-Verteilungen

Um nun die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für eine heiße Fermi-Verteilung bestimmen zu können, werden zusätzlich zu dem bereits vorgestellten Datensatz für 7000 K Rechnungen für Fermi-Verteilungen von 3000 K, 5000 K, 10000 K, 15000 K sowie 20000 K als Startverteilung durchgeführt und auf die in Abschnitt 7.1.1 vorgestellte Art und Weise ausgewertet.

Die sich ergebenden Verläufe der Fit-Funktionen werden aus Gründen der Übersichtlichkeit später im Kapitel auf Seite 104 in Abbildung 7.15 dargestellt.

Diese Daten wurden nun analog zu der Startverteilung von 7000 K ausgewertet. Die so erhaltenen Halbwertsbreiten im zeitlichen Verlauf sind in Abbildung 7.9 dargestellt.

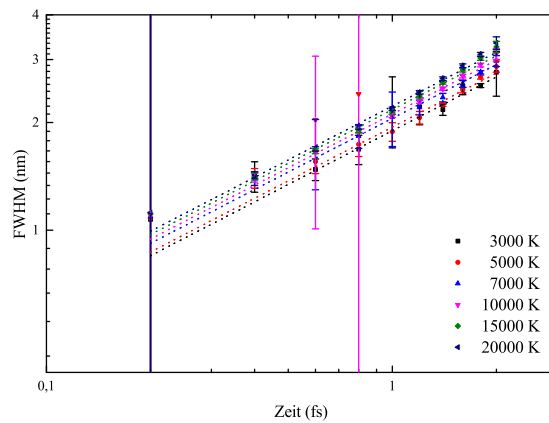


Abbildung 7.9: Halbwertsbreiten $FWHM$ (einschließlich Fehlerbalken) der bei $x = 51 \text{ \AA}$ initialisierten heißen Fermi-Verteilung als Funktion der Zeit für sechs unterschiedliche Temperaturen T_{start} .

Man erkennt gut, dass sich die Datenpunkte für eine Temperatur jeweils mit einer Geraden beschreiben lassen. Die genauen Steigungen dieser Ausgleichsgeraden sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

Start-Temperatur T_{start} (K)	Steigung der Fitfunktion
3000	0.45
5000	0.52
7000	0.47
10000	0.51
15000	0.53
20000	0.54

Tabelle 7.1: Tatsächliche Steigung der Ausgleichsgeraden, welche den zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten beschreibt.

Da die tatsächlichen Steigungen der Geraden nahe bei 0.5 liegen (maximale

Abweichung 8 %), wird auch hier wieder der Formalismus nach Gleichung (7.6) verwendet, um einen effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Somit kann mittels linearem Fit mit vorgegebener Steigung von 0.5 der Verlauf der Punkte analysiert und die Schnittpunkte mit der $FWHM$ -Achse bestimmt werden. Die resultierenden Geraden sind in Abbildung 7.9 als gestrichelte Linien dargestellt. Die daraus erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten sind als Funktion der Temperatur der ursprünglich initialisierten Fermi-Verteilung in Abbildung 7.10(a) dargestellt. Um die Ergebnisse später besser in den Kontext setzen zu können, zeigt Abbildung 7.10(b) diese Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Diese wurde anhand von Gleichung (6.22)

$$E_{exc} = \Omega \left[\frac{1}{\pi} \frac{m_e}{\hbar^2} (k_B T)^2 F_{FD}^1 \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) - \frac{1}{2\pi} \frac{m_e}{\hbar^2} E_F^2 \right]$$

unter Berücksichtigung der Fermi-Energie von 5 eV bestimmt. Somit ergeben sich für diese thermische Art der Anregung Diffusionskoeffizienten von $18 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $25 \text{ cm}^2/\text{s}$. Diese Werte liegen im Bereich der bisher für Simulationen in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Diffusionskoeffizienten von $0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $20 \text{ cm}^2/\text{s}$ [32], welche anhand der vorherrschenden Kristallstruktur und dem zum jeweiligen Zeitpunkt in einer Zelle vorhandenen Ordnungsparameter und der Elektronen- und Gittertemperatur T_e bzw. T_l berechnet wurden (siehe Abschnitt 2.3).

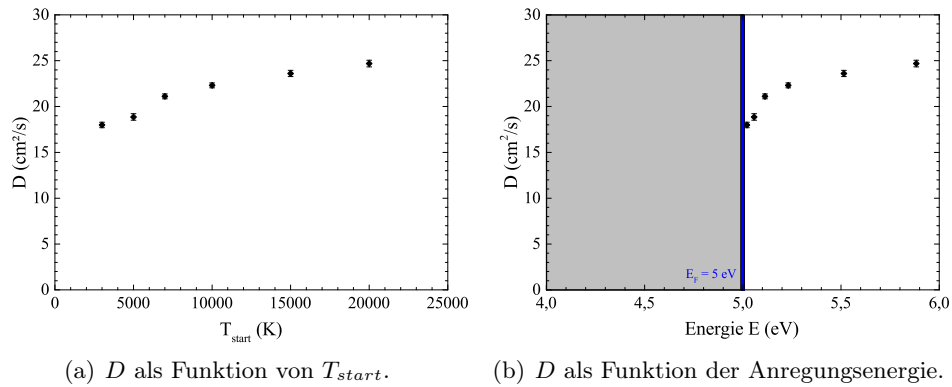


Abbildung 7.10: Diffusionskoeffizienten D als Funktion der Temperatur T_{start} sowie der Anregungsenergie der bei $x = 51 \text{ \AA}$ initialisierten heißen Fermi-Verteilung.

Die Daten in Abbildung 7.10(a) zeigen außerdem, dass mit zunehmender thermischer Anregung der erhaltene Diffusionskoeffizient steigt. Um dieses Verhalten zu erklären, muss man mehrere Tatsachen berücksichtigen:

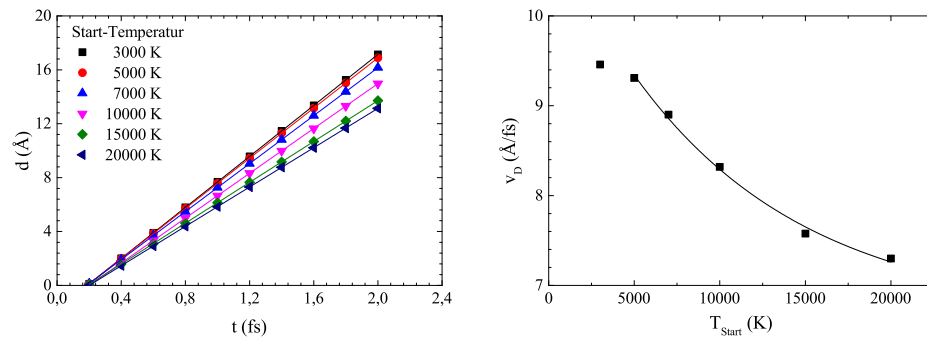
- Mit zunehmender Temperatur wird mehr Energie eingeführt. Dadurch haben die einzelnen Teilchen eine größere kinetische Energie und können sich somit auch schneller vom Ort der Anregung weg bewegen. Zwar ist davon auszugehen, dass sich dieser Effekt hauptsächlich auf das Maximum des Anregungsenergie-Profiles auswirkt, jedoch führen die Elek-

tronen auf ihrem Weg auch Stöße durch, sodass auch die Dynamik des restlichen Anregungsenergie-Profiles dadurch beeinflusst wird.

- Darüber hinaus sind bei höheren Start-Temperaturen auch mehr Zustände mit größerem k -Betrag besetzt. Das heißt, mit steigendem T_{start} sind zunehmend mehr Zustände mit größeren Geschwindigkeitskomponenten besetzt. Hierdurch nimmt die Verbreiterung durch Dispersion zu, da die Geschwindigkeitsunterschiede größer werden.
- Bei höherer Temperatur stehen mehr Wellenvektoren für Stöße zur Verfügung, da diese Anzahl durch eine Kugelschale mit der Dicke $k_B \cdot T_e$ um E_F herum beschrieben werden kann. Durch diese direkte Proportionalität der Anzahl der zur Verfügung stehenden Wellenvektoren zu der Temperatur findet die Verbreiterung der Anregungsenergie im Tiefenprofil durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei höheren Temperaturen schneller statt. Um dies zu überprüfen, würde es sich anbieten, einzelne Elektronen zeitlich und räumlich zu verfolgen und zu ermitteln, wie viele Stöße ein solches Elektron pro Femtosekunde macht oder alternativ die Anzahl an Stößen anzugeben, die ein Elektron zu einem betrachteten Zeitpunkt bereits gemacht hat. Jedoch ist dies durch die verwendete Boltzmann-Gleichung nicht möglich, da im Rahmen dieser Betrachtung Wahrscheinlichkeiten für Stöße bestimmt werden. Es wird jedoch nicht entschieden, welchen Zustand ein Elektron nach dem Stoß bei mehreren möglichen Endzuständen besetzt. Daher ist es auch nicht möglich, die Bewegung eines Elektrons zu verfolgen und die Anzahl an durchgeführten Stößen für ein Elektron bestimmen zu können.

Bestimmung der Driftgeschwindigkeit

Nachdem nun die Verbreiterung der Gauß-Peaks durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten charakterisiert wurde, wird das Augenmerk nun auf die zeitliche Entwicklung der Positionen dieser Peaks gelegt werden. Diese entfernen sich mit zunehmender Dauer immer weiter vom Ort der Anregung, da sich die angeregten Elektronen aufgrund ihrer k_x -Komponenten in Transportrichtung bewegen und einen Teil der Anregungsenergie somit in die benachbarten Zellen transportieren. Um die Drift-Geschwindigkeiten zu analysieren, mit denen der Transport passiert, werden die Positionen der Peaks gegen die Zeit aufgetragen und daraus die Driftgeschwindigkeit bestimmt.



(a) Abstand $d = |x_c - x_0|$ der äußeren Peaks zum Ort der Initialisierung als Funktion der Zeit. (b) Driftgeschwindigkeit v_D der beiden nach außen laufenden Peaks als Funktion der Start-Temperatur.

Abbildung 7.11: Bestimmung der Driftgeschwindigkeiten v_D (rechts) anhand der Abstände d (links) der Peaks vom Ort der Initialisierung.

Abbildung 7.11(a) zeigt, dass die Abstände $d = |x_c - x_0|$ des Maximums der Peaks vom Ort der Initialisierung linear mit der Zeit ansteigen. Man erkennt, dass die Abstände d mit zunehmender Temperatur T_{start} immer schwächer im zeitlichen Verlauf ansteigen.

Daher kann anhand der Daten aus Abbildung 7.11(a) nun eine temperaturabhängige Driftgeschwindigkeit v_D bestimmt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.11(b) dargestellt. Man erkennt, dass die Driftgeschwindigkeiten mit zunehmender Start-Temperatur exponentiell abfallen. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Abnahme der Zustände mit großer Besetzungswahrscheinlichkeit bei steigender Temperatur.

Zwar werden für große Temperaturen in Summe mehr Zustände besetzt (siehe schwarze Vierecke in Abbildung 7.12), jedoch nimmt die Anzahl der Zustände, für welche die Besetzungswahrscheinlichkeit größer als 0.5 ist (rote Kreise), mit zunehmender Temperatur schon leicht ab, während die Anzahl der mit $f \geq 0.9$ besetzten Zustände (blaue Dreiecke) deutlich abnimmt.

Da die Besetzung der Wellenvektoren jedoch im aktuellen Kapitel einer heißen Fermi-Verteilung entspricht, stehen bei größerer Temperatur zwar prinzipiell auch Teilchen mit größerer kinetischer Energie zur Verfügung, jedoch besitzen diese Zustände eine geringe Besetzungswahrscheinlichkeit. Diese kann im zeitlichen Verlauf durch Stöße mit anderen Wellenvektoren zusätzlich verringert

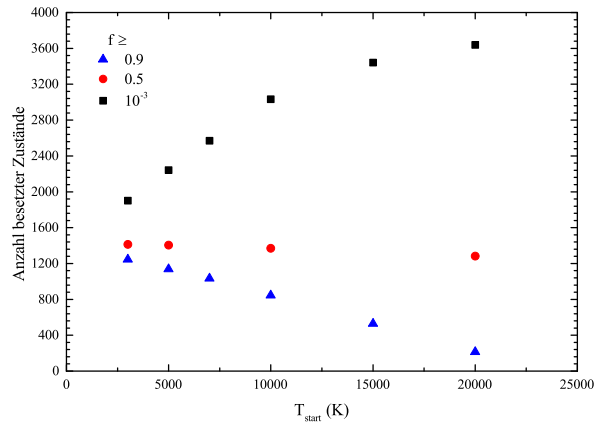


Abbildung 7.12: Anzahl der Zustände, welche eine Besetzungswahrscheinlichkeit f von mindestens 10^{-3} (schwarze Vierecke), 0.5 (rote Kreise) bzw. 0.9 (blaue Dreiecke) besitzen, als Funktion der Temperatur T_{start} .

werden. Somit ist davon auszugehen, dass die Mehrzahl der ursprünglich angeregten, energiereichen Wellenvektoren im zeitlichen Verlauf eine untergeordnete Rolle spielen und es wird davon ausgegangen, dass die Wellenvektoren der Startverteilung mit geringerer Energie, aber größerer Besetzungswahrscheinlichkeit die Dynamik bestimmen.

Da ihre Anzahl mit steigender Temperatur T_{start} abnimmt, wird auch das Maximum der Anregungsenergie immer langsamer transportiert. Wie die Auswertung der Halbwertsbreiten bereits gezeigt hat, nimmt jedoch gleichzeitig die räumliche Verbreiterung der Anregungsenergie-Peaks immer stärker zu. Dies deutet darauf hin, dass für die Verbreiterung des Anregungsprofils die größere eingetragene Energie und damit die größere zu erwartende Dynamik im System verantwortlich ist. Darüber hinaus ist bei steigender Anregungsenergie auch die zu erwartende Dispersion größer. Beide Effekte führen dazu, dass mit zunehmender Temperatur die mittlere Driftgeschwindigkeit abnimmt während der effektive Diffusionskoeffizient steigt.

Einfluss des chemischen Potentials

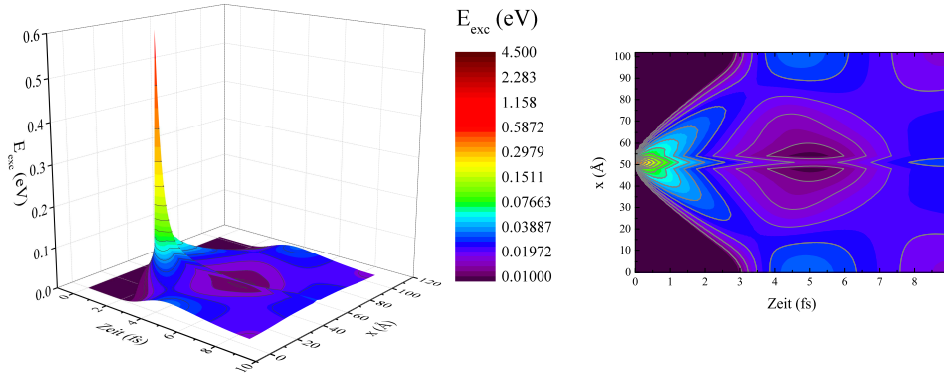
Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Wellenvektoren in den bisher gezeigten Daten wurde mit dem chemischen Potential nach Gleichung (2.23) berechnet. Dies ist allerdings für ein dreidimensionales System gültig. Da das in diesem Teil der Arbeit verwendete System allerdings nur Stöße in zwei Raumdimensionen möglich sind, sollte auch das chemische Potential angepasst werden. Das zweidimensionale chemische Potential lässt sich, analog zu dem dreidimensionalen Fall, aus der Sommerfeld-Entwicklung der Teilchendichte der Elektronen berechnen. Für ein zweidimensionales freies Elektronengas ergibt sich aufgrund der konstanten Teilchendichte nach Ashcroft und Mermin [102, S. 68] ein temperaturunabhängiges chemisches Potential der Form:

$$\mu_{2D} = E_F. \quad (7.12)$$

Das chemische Potential ist also in diesem Fall für alle Temperaturen gleich der Fermi-Energie.

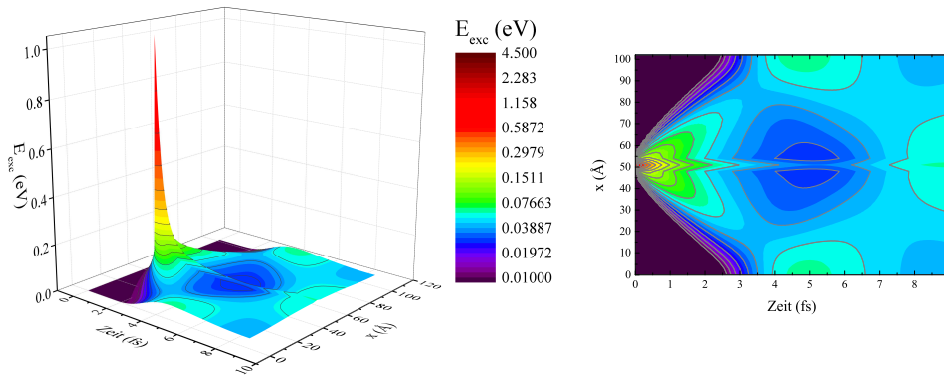
Führt man nun die Berechnungen der Anregungsenergie und die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit diesem zweidimensionalen chemischen Potential erneut durch, so ergeben sich Abweichungen der Diffusionskoeffizienten von weniger als einem Prozent von den Werten, die mit dem dreidimensionalen chemischen Potential bestimmt wurden. Daher ist die Verwendung des chemischen Potentials nach (2.23) im Rahmen der durchgeführten Simulationen unproblematisch.

Nachdem anhand der heißen Fermi-Verteilungen gezeigt wurde, dass sich die Zunahme der Halbwertsbreiten formal mit einem diffusiven Ansatz beschreiben lassen, wird nun im Folgenden untersucht, wie sich eine andere Art der Anregung auf den Transport auswirkt. Dazu wird aus dem Energiespektrum der heißen Fermi-Verteilung ein kleiner Energiebereich definierter Breite ausgewählt und innerhalb dieses Bereiches werden gezielt Zustände mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit angeregt. Zunächst wird eine weitere isotrope Verteilung betrachtet und später das Verhalten von anisotroper Anregung untersucht.



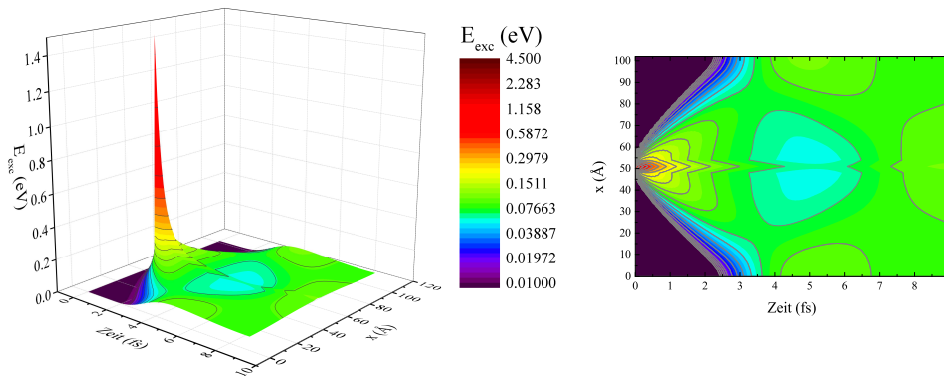
(a) 3000 K

(b) 3000 K



(c) 5000 K

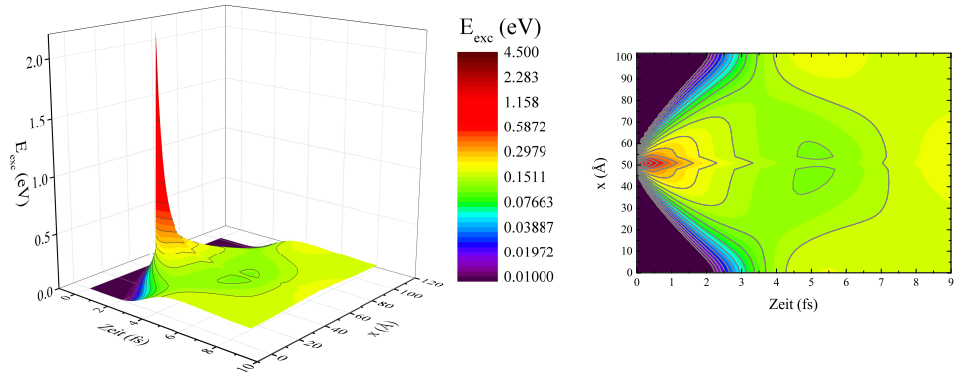
(d) 5000 K



(e) 7000 K

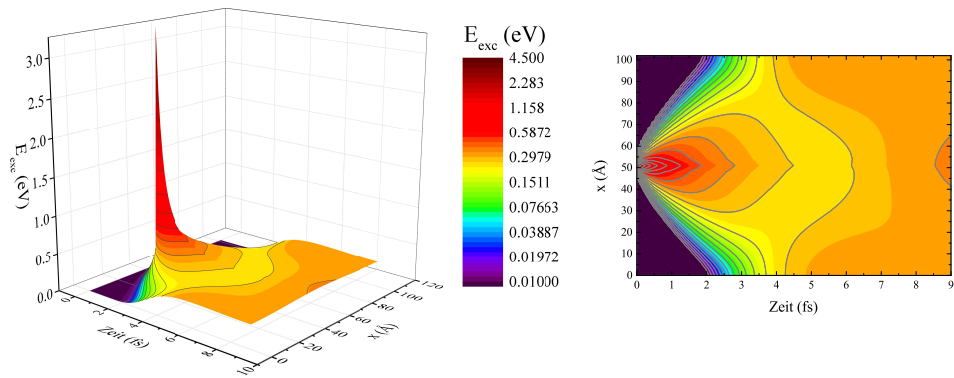
(f) 7000 K

Abbildung 7.13: Zeit- und Ortsprofil der Anregungsenergie E_{exc} bei Anregung mittels heißer Fermi-Verteilung für drei verschiedene Starttemperaturen T_{start} (3000 K, 5000 K, 7000 K), initialisiert zum Zeitpunkt $t = 0$ fs bei $x = 51$ Å.



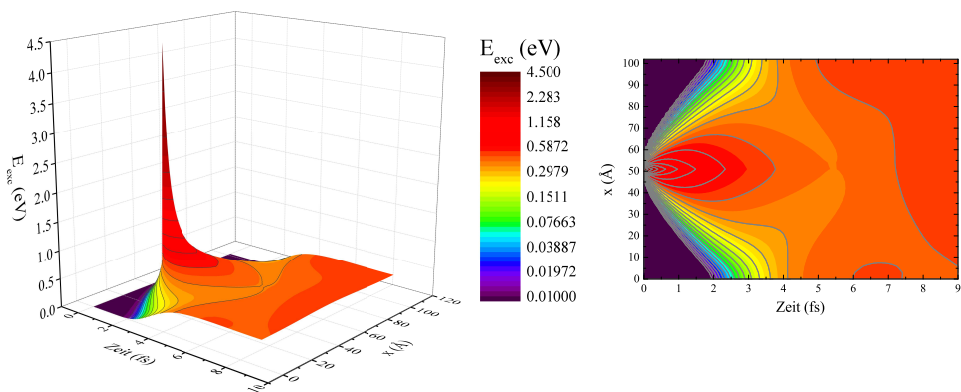
(a) 10000 K

(b) 10000 K



(c) 15000 K

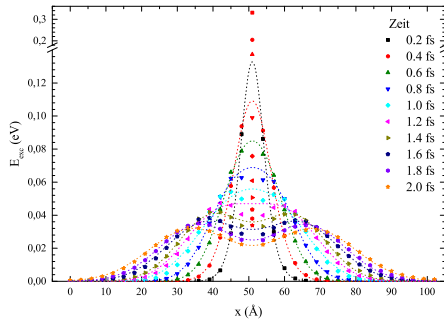
(d) 15000 K



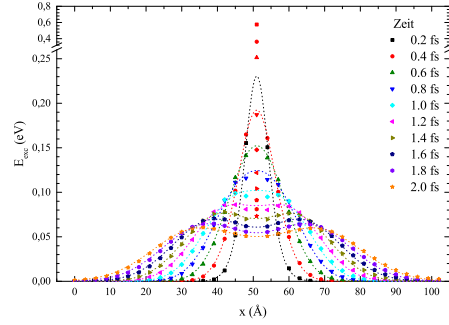
(e) 20000 K

(f) 20000 K

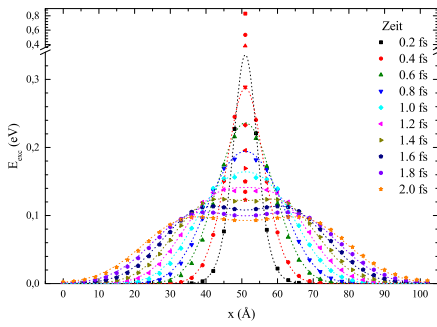
Abbildung 7.14: Zeit- und Ortsprofil der Anregungsenergie E_{exc} bei Anregung mittels heißer Fermi-Verteilung für drei verschiedene Starttemperaturen T_{start} (10000 K, 15000 K und 20000 K), initialisiert zum Zeitpunkt $t = 0$ fs bei $x = 51$ Å.



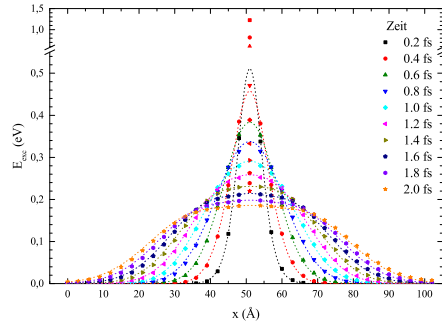
(a) 3000 K



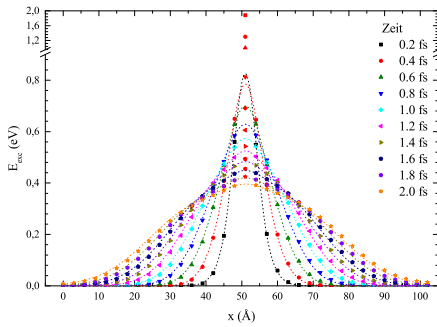
(b) 5000 K



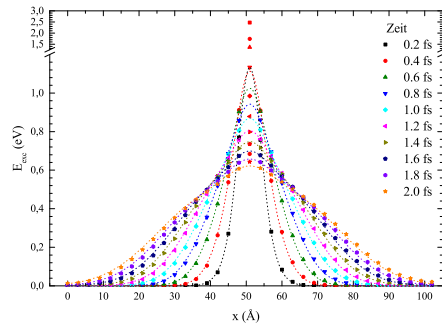
(c) 7000 K



(d) 10000 K



(e) 15000 K



(f) 20000 K

Abbildung 7.15: Tiefenprofile der Anregungsenergien E_{exc} sowie die dazu gehörigen Fitkurven im zeitlichen Verlauf für sechs verschiedene Starttemperaturen.

7.2 Isotrope Peak-Anregung

Nachdem im vorigen Abschnitt der Transport einer thermischen Anregung untersucht wurde, wird im Folgenden nun eine Anregung untersucht, bei welcher die Verteilung der Elektronenenergie in einem relativ engen Peak um einen wohldefinierten Energie-Wert oberhalb der Fermi-Energie konzentriert ist. Eine solche „Peak-Anregung“ legt zwar den Betrag der besetzten \vec{k} -Vektoren fest, sagt aber zunächst noch nichts über deren Richtungsverteilung aus, welche hier in einem ersten Schritt als isotrop angenommen wird. Hierzu wird ein Energieintervall der Breite 0.02 eV gewählt, und innerhalb dieses Intervalls werden alle Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit besetzt. Diese wird bestimmt, indem die innerhalb des Intervalls vorhandenen Zustände gezählt werden und die Besetzungswahrscheinlichkeit auf diese normiert wird. Aufgrund der Diskretisierung im k -Raum sind die entsprechenden Vektoren $\vec{k} = (k, \theta)$ nicht gleichmäßig hinsichtlich des Winkels θ verteilt (vergleiche Abbildung 7.16). Es wird jedoch darauf geachtet, dass die resultierende Verteilung symmetrisch bezüglich der verschiedenen Raumrichtungen ist.

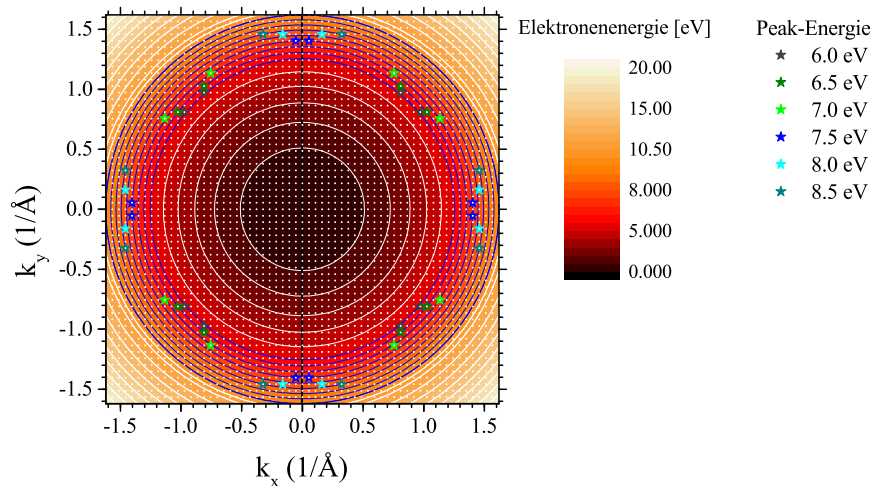


Abbildung 7.16: k -Raum mit den für die jeweilige Peak-Energie gewählten Startverteilungen. Die Energie der Wellenvektoren ist die Farbskala gekennzeichnet.

Sowohl für die in diesem Kapitel betrachtete isotrope Peak-Anregung wie auch für die anisotropen Verteilungen, welche im Abschnitt 7.3 betrachtet werden, wird eine Gesamtzahl von acht Wellenvektoren zusätzlich zu der kalten Fermi-Verteilung angeregt. Um bei den nicht symmetrischen Verteilungen trotzdem jeweils eine Achsensymmetrie zu gewährleisten, muss eine gerade Anzahl an zusätzlich angeregten Wellenvektoren gewählt werden. In diesem Abschnitt wird eine Verteilungsfunktion verwendet, die symmetrisch bezüglich der Raumrichtungen ist. Daher fällt die Wahl auf acht Wellenvektoren, zwei in jedem Quadranten des k -Gitters in Abbildung 7.16. Da dieselbe Anzahl an Wellenvektoren auch für die später betrachteten anisotropen Anregungen in einem kleinen Bereich um eine der Koordinatenachsen verwendet werden sollen, stellt die

Anzahl von acht Wellenvektoren einen Kompromiss aus der größtmöglichen Anzahl der angeregten Wellenvektoren in den jeweils betrachteten Energieintervallen der gewählten Startverteilungen (sowohl im isotropen wie auch im anisotropen Fall) und der Diskretisierung des verwendeten Gitters dar.

Die isotrope Peak-Anregung wird für sechs verschiedene Peak-Energien erstellt und ihre zeitliche und räumliche Entwicklung berechnet. Tabelle 7.2 zeigt die mit der jeweiligen Peak-Energie verbundenen Anregungsenergien E_{exc} und verweist auf die jeweils dazu gehörenden Tiefenprofile.

Peak-Position E_{Peak} (eV)	Anregungsenergie E_{exc} (meV)	Zeitlicher Verlauf in Abbildung
6	14.44	7.24(a)
6.5	15.41	7.24(b)
7	16.75	7.24(c)
7.5	17.80	7.24(d)
8	19.41	7.24(e)
8.5	20.12	7.24(e)

Tabelle 7.2: bei der jeweiligen Peak-Energie initialisierte Anregungsenergien E_{exc} bei $x = 51 \text{ \AA}$.

Zwar werden bei allen Peak-Energien immer acht Wellenvektoren innerhalb des gewählten Energieintervalls mit derselben Besetzungswahrscheinlichkeit von $1/8$ besetzt, jedoch entspricht dies nicht einem ganzen zusätzlich besetzten Elektron. Vielmehr werden hierdurch nur etwa 0.002 Elektronen zusätzlich besetzt. Daher ist auch die recht geringe zusätzliche Anregungsenergie von einigen zehn meV zu erklären, welche durch die Besetzung von Zuständen im eV-Bereich zustande kommt.

Diese Verteilung wird analog zu 7.1 ebenfalls wieder in der 18. Zelle, also bei einer Tiefenkoordinate von $x = 51 \text{ \AA}$, initialisiert. Aufgrund der Symmetrie dieser Verteilung ist davon auszugehen, dass keine Bewegungsrichtung der Elektronen bevorzugt ist und der Transport auch wieder symmetrisch zu beiden Rändern hin erfolgen sollte. Da die Verteilung allerdings nicht mehr von Beginn an thermisch gewählt wird, ist es interessant zu untersuchen, ob auch hier ein pseudo-diffusiver Transport der Anregungsenergie nach dem Formalismus aus Gleichung (7.6) zu beobachten ist.

Zu diesem Zweck werden auch für diese Anregungsverteilung Abbildung 7.22 und 7.23 erstellt (Seite 119 und 120). Man erkennt den zu erwartenden symmetrischen Verlauf der Verteilung zu den Rändern des Simulationsvolumens hin. In einem wesentlichen Punkt unterscheiden sich Abbildung 7.22 und 7.23 jedoch: Während bei der ersten Abbildung das Maximum der Anregungsenergie mit zunehmender Simulationsdauer nach außen läuft, bleibt es im zweiten Fall in der Zelle der Initialisierung erhalten.

Dieser Unterschied ist der Diskretisierung im k -Raum geschuldet (vergleiche Abbildung 7.16):

- Für niedrige Energien im Bereich von 6 eV - 7 eV spannen die gewählten Wellenvektoren des Peaks ein Kreuz auf, welches im 45° -Winkel zu den Koordinatenachsen steht.
- Für höhere Peak-Energien im Bereich von 7.5 eV - 8.5 eV liegen die angeregten Wellenvektoren hingegen dicht an den Koordinatenachsen.

Die Startverteilungen führen zu einer unterschiedlichen Ausbreitung der Anregungsenergien: Für hohe Energien wird der Grenzfall betrachtet, dass die Anregung nur durch \vec{k} -Vektoren entlang der Transportrichtung und senkrecht dazu charakterisiert ist, während die \vec{k} -Vektoren für niedrigere Energien einen Winkel von etwa 45° zur Transportrichtung aufweisen.

Im Folgenden werden nun die zu den jeweiligen Startverteilungen gehörenden effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmt und im Anschluss daran werden diese beiden genannten Grenzfälle der Startverteilungen näher betrachtet.

Die Auswertung der Rechnungen verläuft hier analog zu dem in 7.1 skizzierten Fall, das heißt:

- Die Energieverteilungen werden wieder für jede gewählte Startenergie für zehn Zeitschritte zwischen 0.2 fs und 2.0 fs mithilfe von Gauß-Fitfunktionen (7.4) ausgewertet. Die resultierenden Fitfunktionen sind in Abbildung 7.24 dargestellt.
- Anschließend wird der zeitliche Verlauf der Halbwertsbreiten doppelt-logarithmisch aufgetragen (siehe Abbildung 7.17) und überprüft, ob eine Auswertung dieser Daten im Hinblick auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten anwendbar ist und dieser Wert danach bestimmt.
- Die entsprechenden Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 7.18 dargestellt.

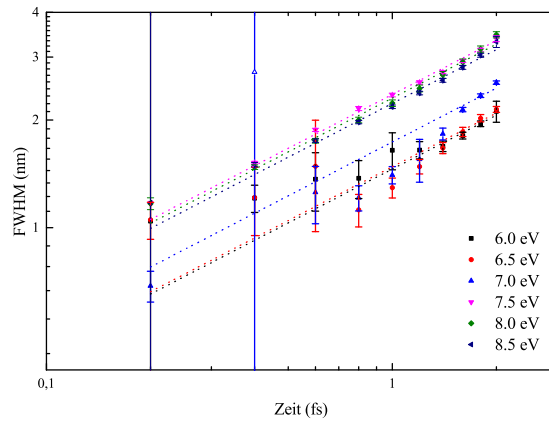


Abbildung 7.17: Halbwertsbreite der beiden äußeren Gauß-Peaks der angewendeten Fitfunktion (7.4) als Funktion der Zeit.

Abbildung 7.17 zeigt die aus (7.4) resultierenden Halbwertsbreiten der äußeren Gauß-Peaks als Funktion der Zeit.

Insbesondere bei der Auswertung der Datensätze für Peak-Energien von 6 eV bis 7 eV hat es sich gezeigt, dass bei den ersten Zeitschritten eine große Unsicherheit bei den verwendeten Fitfunktionen herrscht. Problematisch war hier, dass die drei Peaks einen so geringen Abstand zueinander hatten, dass sie mit bloßem Auge nicht trennbar waren. Daher ergab sich auch bei den resultierenden Halbwertsbreiten eine große Unsicherheit.

Betrachtet man daher die Daten in Abbildung 7.17, so können diese Punkte durch Geraden mit Steigungen von 0.36 (für eine Peak-Energie von 6 eV) bis 0.69 (für eine Peak-Energie von 7 eV) beschrieben werden. Die genauen Werte sind Tabelle 7.3 zu entnehmen. Die größten Abweichungen treten hier bei den Energie-Peaks bis 7 eV auf und sind den großen Schwankungen der Halbwertsbreiten im Zeitraum bis 1 fs geschuldet, da hier wieder das Anpassen der Fitfunktionen an die Datenpunkte schwierig war. Sieht man von diesen Schwankungen ab, liegen die erhaltenen Steigungen der Geraden für sämtliche Peak-Energien wieder im Bereich um 0.5.

Peak-Position E_{Peak} (eV)	Steigung der Fitfunktion
6	0.36
6.5	0.48
7	0.69
7.5	0.47
8	0.50
8.5	0.47

Tabelle 7.3: Tatsächliche Steigung der Ausgleichsgeraden, welche den zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten beschreibt.

Möchte man nun hier den Formalismus nach (7.6) anwenden, werden die Daten durch eine Gerade mit vorgegebener Steigung von 0.5 charakterisiert (gestri-

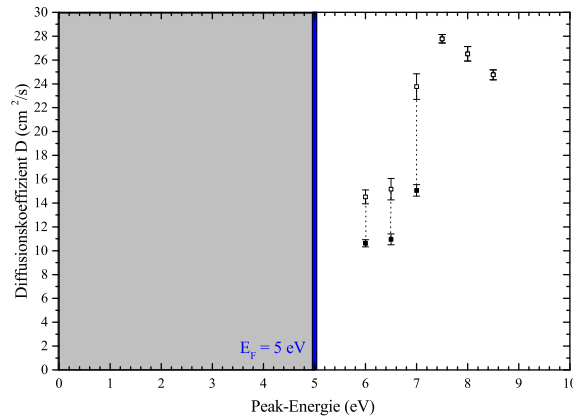


Abbildung 7.18: Effektive Diffusionskoeffizienten D der isotropen Anregung als Funktion der Peak-Energie. Zur Überprüfung des Einflusses der Ausrichtung der angeregten Wellenvektoren wurden die hohlen Quadrate bestimmt, indem die Achsenabschnitte der Halbwertsbreiten durch $\cos(45^\circ)$ dividiert und mit diesen Werten D neu berechnet wurden.

chelte Linien in Abbildung 7.17) und die daraus erhaltenen Achsenabschnitte der $FWHM$ -Achse nach (7.9) in einen effektiven Diffusionskoeffizienten umgerechnet. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 7.18 dargestellt.

Es ergeben sich Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten von $11 \text{ cm}^2/\text{s}$ (für eine Peak-Energie von 6 eV) bis $28 \text{ cm}^2/\text{s}$ (für eine Peak-Energie von 7.5 eV).

Während für die Peak-Energien von 6.0 eV bis 7.0 eV ein Anstieg der effektiven Diffusionskoeffizienten zu beobachten ist, nehmen die Werte der Diffusionskoeffizienten bei den Peak-Energien ab 7.5 eV mit zunehmender Energie monoton ab.

Man erkennt auch bei den effektiven Diffusionskoeffizienten gut die Unterschiede zwischen der Peak-Anregung, welche entlang der Koordinatenachsen erfolgte und der Anregung im 45° -Winkel dazu: Die Anregung entlang der Achsen weist größere Diffusionskoeffizienten auf. Dies könnte daran liegen, dass

- hier deutlich mehr Energie direkt in Transportrichtung induziert wird, da die Wellenvektoren, welche entlang der Transportrichtung initialisiert worden sind, eine sehr viel größere Komponente in Transportrichtung haben als dies für die unter 45° -Winkel initialisierten überhaupt möglich ist.
- bei dieser Verteilung die Dispersion zwischen den jeweils in eine Richtung initialisierten Wellenvektoren größer ist: Die entlang der Achsen initialisierten Wellenvektoren unterscheiden sich in ihrer k_x -Komponente um fast 1.0 1/\AA , die schräg dazu initialisierten unterscheiden sich um weniger als 0.5 1/\AA . Aufgrund der großen Unterschiede in k_x bildet sich für die entlang der Koordinatenachsen initialisierten Wellenvektoren auch ein größerer Unterschied in den Geschwindigkeiten aus als dies bei der Initialisierung im 45° -Winkel zu den Achsen der Fall ist. Daher durchqueren

die entlang der k_x -Achse initialisierten Vektoren (ohne Berücksichtigung von Stößen und den damit verbundenen Änderungen der k -Vektoren) sehr schnell viele Zellen, während sich die senkrecht zu k_x initialisierten sehr langsam vom Ort der Initialisierung wegbewegen können. Die Verteilung der Anregungsenergie (welche zu Beginn der Simulation durch die Kombination dieser Wellenvektoren initialisiert wurde) wird somit über einen großen Bereich des Simulationsvolumens verteilt und die Peaks der Anregungsenergie künstlich verbreitert, so dass man einen größeren Diffusionskoeffizienten erhält.

Um diesen Einfluss der Verkippung abschätzen zu können, wurden in einer ersten Näherung die bestimmten Achsenabschnitte aus Abbildung 7.17 durch $\cos(45^\circ)$ dividiert. Durch die Projektion der unter 45° zu den Koordinatenachsen gestarteten Wellenvektoren auf die k_x -Achse wird neben dem Energie-Peak auch die daraus resultierende Halbwertsbreite gestaucht und somit der aus dem zeitlichen Verlauf dieser $FWHM$ erhaltene Achsenabschnitt um den Anteil der Verkippung bereinigt. Diese Werte werden nun verwendet, um einen neuen effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.18 als hohle Quadrate dargestellt. Dadurch werden lediglich die Projektionen der k -Vektoren auf die k_x -Achse berücksichtigt.

Es zeigt sich, dass die um die Verkippung bereinigten Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten im energetischen Verlauf deutlich besser zu den bisher vorgestellten Werten passen. Daher ist davon auszugehen, dass der Sprung der Diffusionskoeffizienten in Abbildung 7.18 zwischen $E = 7$ eV und $E = 7.5$ eV der Verkippung der angeregten Wellenvektoren (siehe Abbildung 7.16) geschuldet ist.

Darüber hinaus zeigt sich unter Berücksichtigung der bereinigten Werte ein ähnlicher Verlauf wie bei den heißen Fermi-Verteilungen: Mit zunehmender Energie steigen die Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten zunächst an, dieser Anstieg wird aber mit zunehmender Energie immer geringer und ab einem Energiewert von etwa 7.5 eV sind die Werte annähernd konstant. Der Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten für Peak-Energien von 6 eV bis 7 eV kann mehrere Ursachen haben:

- Zum einen weisen die k_x -Komponenten der gewählten Wellenvektoren mit zunehmender Energie eine immer größere Differenz zueinander auf. Somit ist eine stärkere Dispersion bei diesen Datensätzen zu erwarten.
- Darüber hinaus ist aus der Literatur [11] bekannt, dass die Wechselwirkung von Elektronen untereinander die Energieverteilung angeregter Elektronen verbreitert. Dieser Effekt führt auch zu einer breiteren Verteilung der Geschwindigkeiten der Elektronen und somit zu einer Verbreiterung des räumlichen Profils der Anregungsenergie.

Somit kann der Anstieg der Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten für Peak-Energien von 6 eV bis 7 eV mit der gegebenen Start-Verteilung der Wellenvektoren und der zu erwartenden Entwicklung der Geschwindigkeiten der wechselwirkenden Teilchen erklärt werden.

Betrachtet man hingegen den Verlauf der effektiven Diffusionskoeffizienten für Peak-Energien von 7.5 eV bis 8.5 eV, so ergibt sich ein leicht abfallender Trend, jedoch ist die Abnahme mit weniger als 10 % vom Ausgangswert eher gering. Dieser Trend kann mehrere Ursachen haben:

- Zum einen kann auch hier wieder die ungünstige Wahl der kartesischen Koordinaten im k -Raum eine Rolle spielen. Diese Koordinaten führen unter Umständen dazu, dass gewisse Stöße nicht stattfinden können, da für höhere Energien in Richtung der Koordinaten-Achsen verhältnismäßig wenig Zustände vorhanden sind und ab einer Energie von 9.3 eV keine Zustände entlang der Koordinatenachsen mehr vorhanden sind. Somit werden gerade bei größeren Peak-Energien gewisse Stöße (obwohl sie nach Energie- und Impulserhaltung theoretisch möglich wären) nicht stattfinden, da sie keine freien Endzustände im gegebenen k -Raum finden können. Hier würde sich für die Zukunft ein k -Raum in Polarkoordinaten anbieten, um dieses Problem zu umgehen.
- Darüber hinaus kann an dieser Stelle die variierende mittlere freie Weglänge bei Elektron-Elektron-Stößen eine Rolle spielen. Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, gilt zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der mittleren freien Weglänge folgender Zusammenhang (Gleichung (2.8)):

$$D = \frac{1}{3} \cdot \lambda \cdot v_F.$$

Aus der Literatur [105] ist bekannt, dass die mittlere freie Weglänge für kleine Anregungsenergien (unterhalb von 50 eV) mit zunehmender Energie abnimmt. Somit ist nach Gleichung (2.8) auch eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Um diese Annahme nun zu überprüfen, müsste man die mittlere freie Weglänge im vorhandenen System bestimmen und überprüfen, ob diese Größe mit steigender Energie abnimmt. Dies ist aber nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit.

Jedoch überlagern sich vermutlich auch die hier aufgeführten Phänomene wieder mit der Dispersion und der damit verbundenen Zunahme des effektiven Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Energie, sodass der Abfall des effektiven Diffusionskoeffizienten für den Energiebereich von 7.5 eV bis 8.5 eV verhältnismäßig gering ausfällt.

7.2.1 Abklingen der Anregung in der Zelle der Initialisierung

Bereits in Kapitel 7.1.1 wurde erwähnt, dass in der Zelle der Initialisierung ein Teil der Anregungsenergie erhalten bleibt, da diese Energie auf Wellenvektoren zurückzuführen ist, bei denen die k_y -Komponente senkrecht zur Transportrichtung wesentlich größer ist als die k_x -Komponente in Transportrichtung. Für die Auswertung der Tiefenprofile der Anregungsenergie wurde der Beitrag der Zelle 18 (Ort der Initialisierung) vernachlässigt, da die verantwortlichen Wellenvektoren aufgrund der sehr geringen Komponente in Transportrichtung erst zu späteren Zeitschritten zum Transport in x-Richtung beitragen können. Eine Auswertung der Komponenten der Wellenvektoren, welche nahezu senkrecht zur Transportrichtung initialisiert wurden, hat gezeigt, dass diese zwischen 0.8 fs und 4.8 fs benötigen würden, um die Distanz von 3 Å zur direkten Nachbarzelle zurückzulegen. Da im Rahmen dieser Arbeit lediglich ein Zeitraum von 2 fs betrachtet wird, werden die Beiträge dieser Wellenvektoren für die Auswertung im Hinblick auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten vernachlässigt.

Diese Vektoren können allerdings durch Streu-Prozesse nach und nach auch eine Komponente in Transportrichtung erhalten, somit den Ursprungsort verlassen und zusätzliche Teile der Anregungsenergie in die benachbarten Zellen füttern. Dies ist in der langsamen Abnahme der Anregungsenergie bei $x = 51 \text{ Å}$ zu erkennen.

Man kann aus diesen Daten aber die Zeitdauer bestimmen, welche benötigt wird, damit diese Anregung abklingt und sich dem Verlauf der Fitfunktion (7.3) anpasst. Hierzu betrachtet man die Differenz aus der zum jeweiligen Zeitpunkt t in Zelle 18 vorhandenen Anregungsenergie E_{exc} und dem Wert des Dreifach-Gauß-Fits nach Gleichung (7.3) an der Position $x = 51 \text{ Å}$ und trägt diesen Wert gegen die Zeit auf.

Der zeitliche Verlauf der Anregungsenergie E_{exc} , der Fit-Funktion sowie der Differenz aus diesen beiden Werten, jeweils ausgewertet am Ort der Initialisierung, ist in Abbildung 7.25 auf Seite 122 dargestellt.

Es zeigt sich ein exponentieller Abfall der Differenz mit der Zeit. Durch Anwenden einer Fitfunktion für exponentielles Abfallen

$$y(t) = y_0 * \exp\left(-\frac{t \cdot \ln(2)}{\tau}\right) \quad (7.13)$$

lässt sich nun die Halbwertszeit τ dieser Größe bestimmen, wobei y_0 den Wert der Differenz zum Zeitpunkt $t = 0$ bezeichnet. Durch τ kann man charakterisieren, wie schnell die ursprünglich eingetragene Anregungsenergie E_{exc} am Ort der Initialisierung abnimmt.

Abbildung 7.19 zeigt nun in schwarzen Quadraten die Halbwertszeiten τ für die einzelnen Peak-Energien.

Auch bei den Halbwertszeiten ist wieder die Unterscheidung zwischen den in einem Winkel von 45° initialisierten Wellenvektoren und denen entlang der Koordinatenachsen gut zu erkennen: Während bei ersteren die Halbwertszeit mit zunehmender Peak-Energie in etwa konstant bei einem Wert von 0.1 fs liegen,

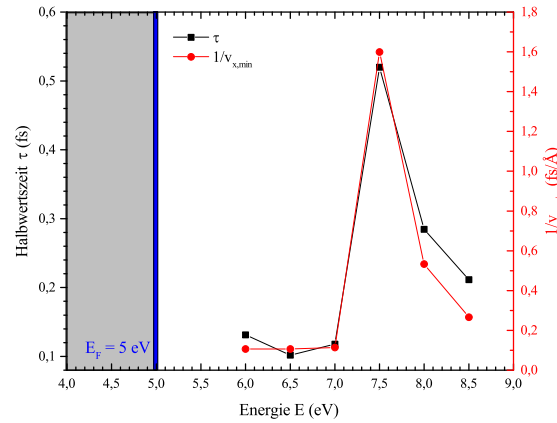


Abbildung 7.19: Halbwertszeit τ als Funktion der Peak-Energie. Die Halbwertszeiten (schwarze Quadrate) geben an, wie schnell die Anregungsenergie in der Zelle der Initialisierung abtransportiert wird. Außerdem dargestellt: Die inverse Geschwindigkeitskomponente der Wellenvektoren mit den kleinsten k_x -Komponenten (rote Kreise) als Funktion der Energie.

ist für die letzteren ein Abfall von 0,5 fs auf 0,3 fs zu erkennen. Dieser Verlauf (konstante Werte für Peak-Energien von 6 eV bis 7 eV und ein starker Abfall für Peak-Energien von 7,5 eV bis 8,5 eV) ist ebenfalls zu beobachten, wenn man von den angeregten Wellenvektoren jeweils diejenigen mit der kleinsten k_x -Komponente je Peak-Energie betrachtet und das Inverse der k_x -Komponenten gegen die Peak-Energie aufträgt (rote Datenpunkte in Abbildung 7.19).

Das Verhalten der Halbwertszeiten steht demnach direkt im Zusammenhang mit den Komponenten der initialisierten Wellenvektoren in Transportrichtung x . Da die zur Bestimmung von $v_{x,min}$ betrachteten Wellenvektoren von den ursprünglich angeregten Vektoren die kleinste k_x -Komponente in Transportrichtung aufweisen, bleiben sie - von den angeregten Wellenvektoren - auch am längsten am Ort der Anregung erhalten und sorgen dort für einen Erhalt eines Teils der Anregungsenergie. Daher ist es auch naheliegend, dass ihre k_x -Komponente und die damit verbundene Geschwindigkeit das Abklingen der Anregungsenergie am Ort der Initialisierung bestimmen.

Betrachtet man nur einen einzelnen Wellenvektor \vec{k} , welcher lediglich eine Komponente in Transportrichtung besitzt, so bewegt sich dieses Elektron mit einer Geschwindigkeit $v = \frac{\hbar \cdot k}{m_e}$ in Transportrichtung. Es selbst besitzt die Energie $E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2 \cdot m_e}$ und transportiert in einem Zeitintervall $\Delta t = \frac{\Delta x}{v} = \frac{\Delta x \cdot m_e}{\hbar \cdot k}$ die Energie $\frac{\Delta E}{\Delta t} = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2 \cdot m_e} \right) / \left(\frac{\Delta x \cdot m_e}{\hbar \cdot k} \right) = \frac{\hbar^3 \cdot k^3}{2 \cdot m_e \cdot \Delta x} \propto E^{3/2}$ aus der Zelle in die Nachbarzelle. In diesem Spezialfall, dass sich lediglich ein einzelnes Elektron in Transportrichtung bewegt und keine Streuung stattfindet, wäre also ein Sprung in der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände in den beteiligten Zellen (eine Abnahme in der ursprünglichen Zelle und eine Zunahme in der Nachbarzelle) zu erwarten. Dieser würde ebenfalls einen δ -Funktionsartigen Sprung in der Anregungsenergie mit sich bringen. Ein solcher Sprung ist in den durchgeführten Rechnungen jedoch nicht erkennbar. Dies hat mehrere Gründe.

Zum einen wurden in den durchgeführten Rechnungen Stöße zwischen den Elektronen erlaubt. Daher kann sich die Besetzung des ursprünglich in Transportrichtung initialisierten Wellenvektors ändern und zusätzliche Vektoren können besetzt werden. Dadurch wird die Energie nicht mehr mit der ursprünglichen Geschwindigkeit v in Transportrichtung transportiert.

Zum anderen beschreibt die Boltzmann-Gleichung lediglich Wahrscheinlichkeiten für die Dynamik der Elektronen. Das bedeutet auch, dass zwar gesagt werden kann, dass sich ein Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in einer Zelle aufhält, dort beispielsweise einen Stoß durchführt oder ohne Stoß in die Nachbarzelle läuft, jedoch wird nicht „entschieden“, welchen Weg das Elektron nimmt. Daher ist auch nicht zu erwarten, dass die Besetzungswahrscheinlichkeiten eben einen solchen Sprung machen, wenn ein Wellenvektor beispielsweise in Transportrichtung zeigt.

Die Halbwertszeiten in Abbildung 7.19 erinnern an eine Lebensdauer der Zustände heißer Elektronen, ihr Kehrwert könnte eine Stoßrate bezeichnen. Von Ladstädter et. al [106] wurden mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie die Bandstrukturen für verschiedene Metalle berechnet und die Eigenenergien des Elektronensystems mit Hilfe Green'scher Funktionen bestimmt. Anhand dieser Ergebnisse konnten die Lebensdauern sowie die Streuquerschnitte für heiße Elektronen bestimmt werden. Es ergeben sich für die betrachteten Metalle (Kupfer, Gold, Aluminium und Palladium) Lebensdauern von einigen 10 fs bis 100 fs. Damit sind diese Ergebnisse um zwei Größenordnungen größer als die Halbwertszeiten nach Abbildung 7.19. Somit ist es unwahrscheinlich, dass es sich bei diesen Ergebnissen um die Lebensdauern dieser Elektronen handelt.

Auch wenn Abbildung 7.19 darauf hindeutet, dass die Abnahme der Anregungsenergie sehr stark durch die Dynamik der ursprünglich angeregten Elektronen bestimmt ist, beinhalten die durchgeführten Rechnungen auch immer die Wechselwirkung aufgrund von Elektron-Elektron-Stößen. Die Wechselwirkungszeit aufgrund von Stößen wurde von Sroubek [107,108] abgeschätzt. Dieser hat hierfür eine Größenordnung von 50 a.u. angegeben. Dies entspricht einer Wechselwirkungszeit von 1.2 fs. Dieses Zeitintervall ist so gewählt worden, dass es lang genug ist, damit die Elektronen miteinander wechselwirken können, aber auch kurz genug ist, damit die damit verbundene Anregung noch in einem gewissen Bereich lokalisiert ist. Den Radius dieses Bereiches hat Sroubek mit 5 a.u., also 2.66 Å abgeschätzt. Damit befindet sich das abgeschätzte Volumen in derselben Größenordnung wie eine Zelle des Simulationsvolumens. Die Halbwertszeiten nach Abbildung 7.19 liegen ebenfalls in derselben Größenordnung wie die Wechselwirkungszeit nach Sroubek.

Daher kann davon ausgegangen werden, dass sowohl die Wechselwirkung aufgrund von Elektron-Elektron-Stößen wie auch die Dynamik aufgrund der ursprünglichen Wellenvektoren in derselben Größenordnung von weniger als 1 fs stattfinden und es sich bei den hier beobachteten Effekten vermutlich um eine Überlagerung dieser beiden Prozesse handelt.

7.2.2 Einfluss der Geschwindigkeiten der Wellenvektoren

Um einen Überblick über die Geschwindigkeiten zu erhalten, mit denen das Maximum der Anregungsenergie vom Ort der Initialisierung weg transportiert wird, ist in Abbildung 7.20 die Drift-Geschwindigkeit v_D des nach außen laufenden Peaks aus Abbildung 7.22 und 7.23 als Funktion der Peak-Energie dargestellt. Diese Drift-Geschwindigkeit wurde aus der Strecke $d = |x_c - x_0|$ bestimmt, welche das Maximum der Anregungsenergie in einer Zeit von 2 fs zurückgelegt hat. Man würde erwarten, dass die mittlere Driftgeschwindigkeit mit der Peak-Energie E_{Peak} zunimmt, da die Vektoren mehr Energie haben und somit auch mehr Beiträge in Transportrichtung bekommen.

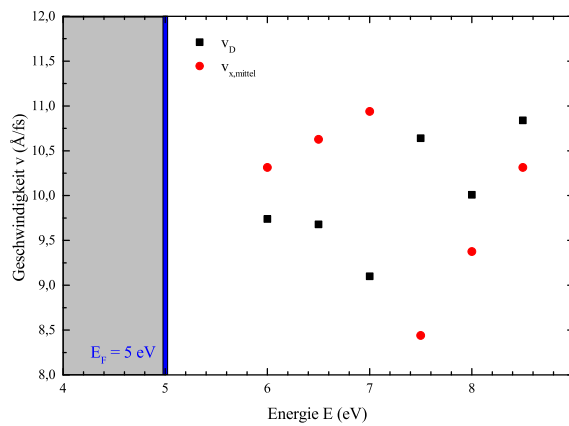


Abbildung 7.20: Driftgeschwindigkeit v_D der Maxima der Anregungsenergie (schwarze Vierecke) sowie Geschwindigkeit $v_{x,mittel}$, welche sich aus dem Mittelwert der k_x -Komponenten der angeregten Wellenvektoren errechnen lässt (rote Kreise), als Funktion der Energie E .

Betrachtet man Abbildung 7.20, so erkennt man, dass die erhaltenen Driftgeschwindigkeiten v_D , abgesehen von Streuungen, alle im Bereich von 9 Å/fs bis 11 Å/fs liegen und ein Trend nach oben zu erkennen ist.

Um nun mögliche Ursachen für die beobachteten Streuungen zu untersuchen, betrachtet man die k_x -Komponenten der angeregten Wellenvektoren. Aus diesen Komponenten kann der Mittelwert berechnet, und aus diesem Ergebnis ebenfalls eine Geschwindigkeit $v_{x,mittel}$ bestimmt werden. Diese Werte sind ebenfalls in Abbildung 7.20 dargestellt (rote Kreise).

Man erkennt, dass für Energien von 6 eV bis 7 eV die Driftgeschwindigkeit v_D des Maximums der Anregungsenergie geringer ist als die mittlere Geschwindigkeit $v_{x,mittel}$ der initialisierten Wellenvektoren in Transportrichtung. Dies kann durch die Lage der Wellenvektoren im k -Raum erklärt werden: Diese Wellenvektoren haben in etwa einen Winkel von 45° zu den Koordinatenachsen. Damit bringen sie nur einen Bruchteil ihrer Gesamtenergie in Transportrichtung ein. Durch Stöße können sie allerdings Wellenvektoren anregen, die einen größeren Anteil dieser Energie in Transportrichtung besitzen. Daher kann sich das Maximum der Anregungsenergie auch schneller in Transportrichtung bewegen als

dies aufgrund der Komponenten der initialisierten Wellenvektoren zu erwarten ist.

Betrachtet man nun jedoch die Wellenvektoren mit Start-Energien von 7.5 eV bis 8.5 eV, so ist der Sachverhalt ein anderer. Hier sind die Driftgeschwindigkeiten v_D größer als die Werte von $v_{x,mittel}$. Auch diese Tatsache ist wieder den ursprünglich angeregten Wellenvektoren geschuldet: Hier wurden zum einen Vektoren initialisiert, welche fast ausschließlich eine Komponente in k_x -Richtung, jedoch fast keine in k_y -Richtung besitzen und andere, welche fast ausschließlich eine k_y -Komponente, jedoch fast keinen k_x -Beitrag besitzen. Daher ist der Mittelwert der k_x -Komponenten deutlich kleiner als der Anteil, welchen die in Transportrichtung initialisierten Wellenvektoren besitzen. Scheinbar sind aber gerade diese schnellen Zustände dafür verantwortlich, dass das Maximum der Anregungsenergie transportiert wird.

Diese Werte kann man mit den Mittelwerten der Geschwindigkeiten vergleichen, welche sich aufgrund der Peak-Energie und einer mittleren Verteilung der Wellenvektoren im k -Raum ergeben. Die mittlere k_x -Komponente bei einer bekannten Verteilung der Wellenvektoren mit Länge k_0 , welche unter einem Winkel θ verteilt sind, lässt sich wie folgt berechnen:

$$\bar{k}_x = \frac{2}{\pi} \cdot k_0 \int_0^{\pi/2} \cos(\theta) d\theta = \frac{2 \cdot k_0}{\pi}. \quad (7.14)$$

Benutzt man diese Verteilung nun, um daraus die mittleren Geschwindigkeiten zu bestimmen, so erhält man Werte zwischen 9 Å/fs und 11 Å/fs. Damit liegen die bestimmten Driftgeschwindigkeiten im selben Wertebereich.

Diese Geschwindigkeiten sind gleichbedeutend damit, dass die Anregungsenergie etwa 0.3 fs benötigt, um die direkte Nachbarzelle einzig und allein aufgrund von ballistischem Transport der ursprünglich angeregten Elektronen zu erreichen. Da jedoch zu diesem Zeitpunkt die Anregungsenergie jedoch schon (zumindest teilweise) die nächsten vier Zellen erreicht hat, kann der ballistische Transport allein diesen Prozess nicht erklären.

Darüber hinaus wurden bei der Initialisierung der Peaks zwar acht Wellenvektoren ausgesucht, die jeweils achsensymmetrisch angeordnet waren, jedoch hat jeder dieser Wellenvektoren einen anderen Polarwinkel. Die so erzeugte Verteilung ist allerdings aufgrund der Diskretisierung des verwendeten k -Gitters recht grob, sodass die Geschwindigkeitskomponenten der Wellenvektoren in Transportrichtung auch bei dieser isotropen Peak-Anregung sehr stark diskretisiert sind. Eine bessere Gleichverteilung der Wellenvektoren ist aufgrund des verwendeten kartesischen Koordinatensystems für die Wellenvektoren jedoch nicht möglich, dies könnte sich jedoch in zukünftigen Rechnungen durch die Wahl eines polaren Gitters verbessern lassen.

7.2.3 Diskussion der Fitfunktion

Eine weitere Ursache für die Schwierigkeiten bei der Auswertung der Daten bei Peak-Energien von 6 eV bis 7 eV kann die verwendete Fit-Funktion (7.4) sein. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Anregungsenergie (Abbildung 7.22), so erkennt man lediglich die Ausbildung von zwei nach außen laufenden Peaks. Der dritte in der Fitfunktion enthaltene Peak, welcher bei den heißen Fermi-Verteilungen am Ort der Initialisierung erhalten blieb, ist in diesem Szenario nicht zu erkennen. Da für das aktuelle Szenario auch keine Wellenvektoren initialisiert wurden, die lediglich Komponenten senkrecht zur Transportrichtung besitzen, ist auch kein solcher dritter Peak zu begründen. Daher wurde die Auswertung unter Verwendung der Fitfunktion (7.4) erneut durchgeführt, jedoch wurde diese Fitfunktion abgewandelt, indem der mittlere, stationäre Peak gleich Null gesetzt wurde. Mit der so erhaltenen symmetrischen Zweifach-Gauß-Fitfunktion wurde die Auswertung wiederholt. Die sich ergebenden Halbwertsbreiten sind in Abbildung 7.21 dargestellt.

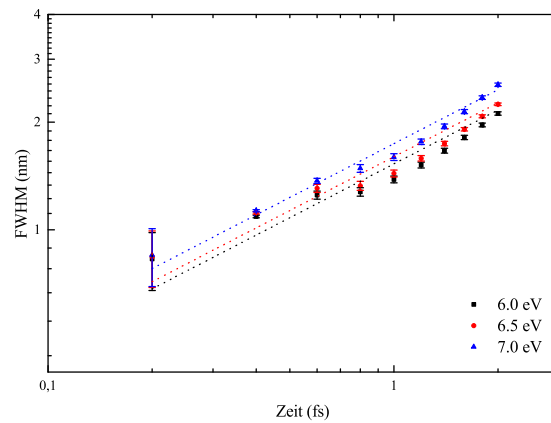


Abbildung 7.21: Halbwertsbreite der symmetrischen zweifachen Gauß-Fitfunktion als Funktion der Zeit.

Man erkennt, dass die so erhaltenen Halbwertsbreiten weniger stark streuen als bei Verwendung der Dreifach-Gauß-Fitfunktion. Auch hier kann wieder eine Gerade bestimmt werden, welche den jeweiligen zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten charakterisiert. Die Geraden weisen in diesem Fall Steigungen von 0.39 (für eine Peak-Energie von 6 eV) bis 0.48 (für eine Peak-Energie von 7 eV) auf:

Peak-Position E_{Peak} (eV)	Steigung der Fitfunktion
6	0.39
6.5	0.42
7	0.48

Tabelle 7.4: Tatsächliche Steigung der Ausgleichsgeraden, welche den zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten, bestimmt mittels zweifacher Gauß-Funktion, beschreibt.

Die tatsächlichen Steigungen weichen wieder nur wenig von der für die Auswertung im Hinblick auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten notwendigen Steigung von 0.5 ab. Daher wird auch durch diese Daten wieder eine Gerade mit der vorgegebenen Steigung von 0.5 gelegt und die *FWHM*-Achsenabschnitte werden verwendet, um die Werte für D zu bestimmen. Man erhält in diesem Fall einen effektiven Diffusionskoeffizienten von $11.7 \text{ cm}^2/\text{s}$ für eine Peak-Energie 6 eV bis $15.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ für eine Peak-Energie von 7 eV. Tabelle 7.5 zeigt die durch Anwenden der doppelten sowie der dreifachen Gauß-Funktion erhaltenen effektiven Diffusionskoeffizienten.

Peak-Position E_{Peak} (eV)	D_{doppel} (cm^2/s)	$D_{dreifach}$ (cm^2/s)	Abweichung %
6	11.7	10.6	10.3
6.5	12.8	10.9	17.4
7	15.2	15.1	0.6

Tabelle 7.5: Diffusionskoeffizienten bestimmt aus den Daten erhalten aus der doppelten Gauß-Kurve (D_{doppel}) sowie aus der dreifachen Gauß-Kurve ($D_{dreifach}$).

Die für den Energiebereich von 6 eV bis 7 eV erhaltenen Werte nach der doppelten Gauß-Funktion weichen maximal um 17.4 % von den Werten nach der dreifachen Gauß-Funktion ab. Dies scheint zunächst verwunderlich, da erfahrungsgemäß bereits geringfügige Änderungen der Achsenabschnitte zu den oben beobachteten Abweichungen im Diffusionskoeffizienten führen können. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der dritte mittlere Peak in der Dreifach-Gauß-Funktion nur schwach ausgeprägt ist und keinen nennenswerten Einfluss auf die dominierenden äußeren Peaks zu haben scheint, so dass sich diese im Vergleich zur zweifachen Gauß-Funktion nur marginal ändern.

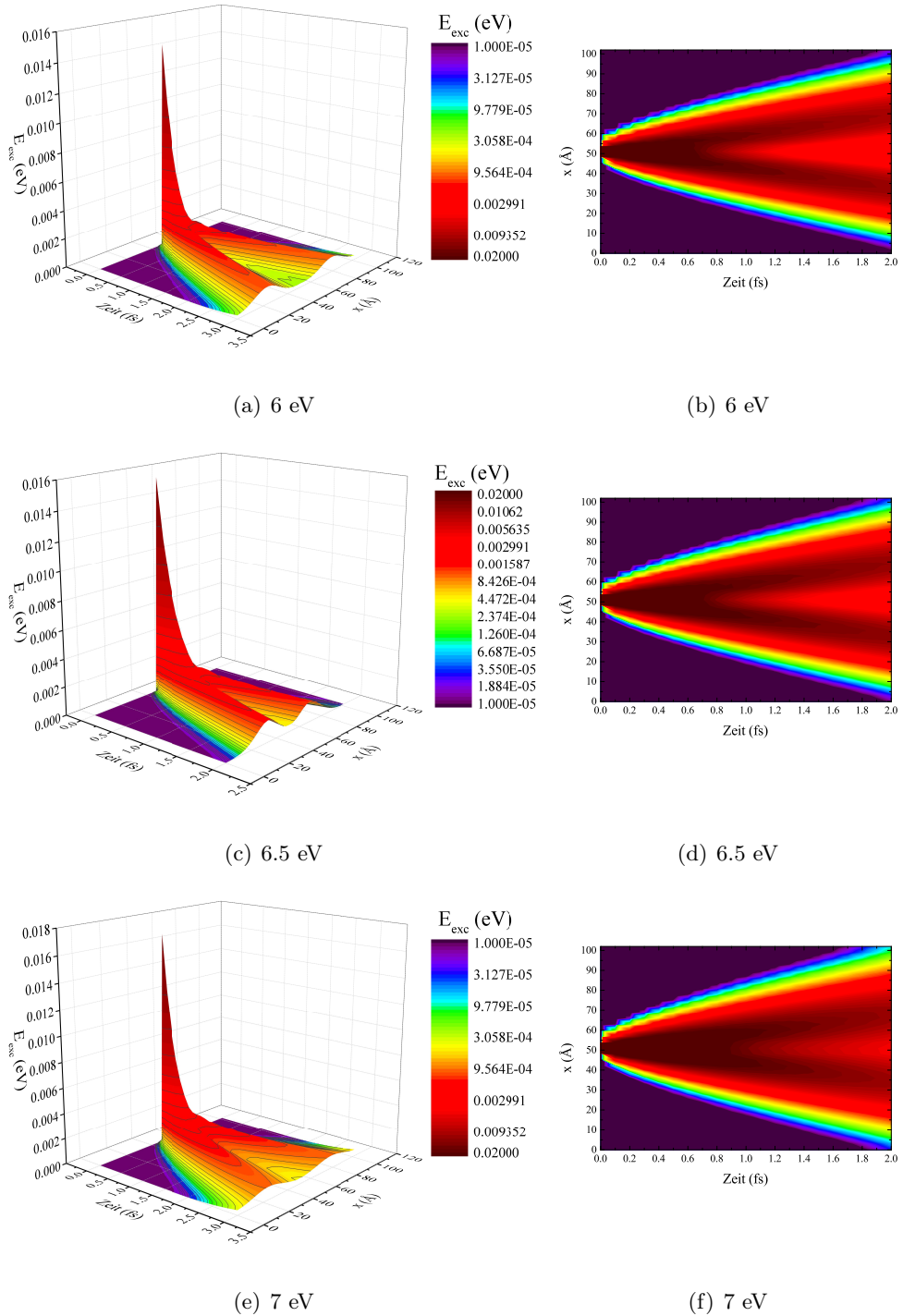


Abbildung 7.22: Zeit- und Ortsprofil der Anregungsenergie E_{exc} für eine isotrope Peakverteilung für drei verschiedene Startenergie von 6 eV bis 7 eV, initialisiert zum Zeitpunkt $t = 0$ fs bei $x = 51$ Å.

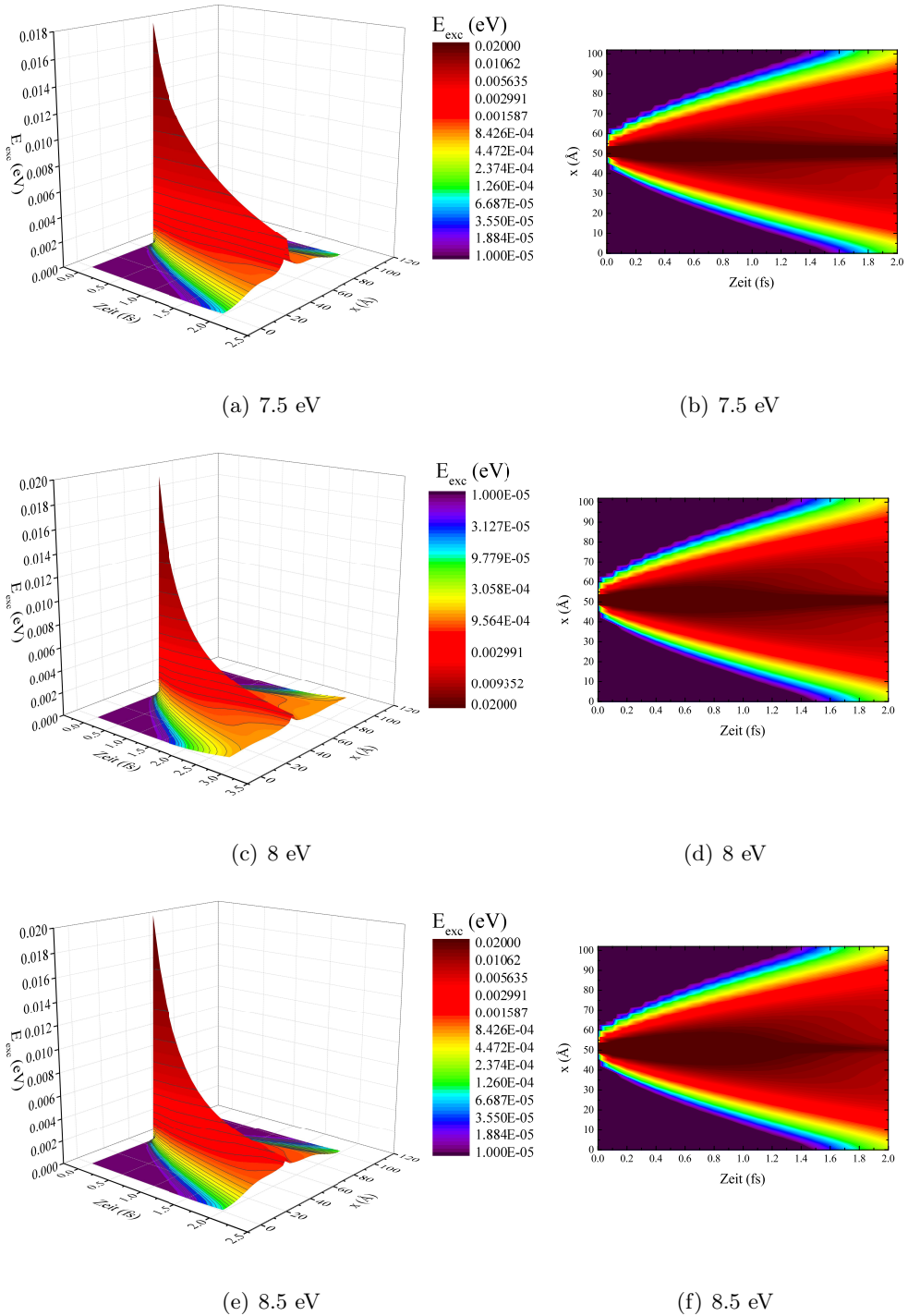


Abbildung 7.23: Zeit- und Ortsprofil der Anregungsenergie E_{exc} für eine isotrope Peakverteilung für drei verschiedene Startenergie von 7.5 eV bis 8.5 eV, initialisiert zum Zeitpunkt $t = 0$ fs bei $x = 51$ Å.

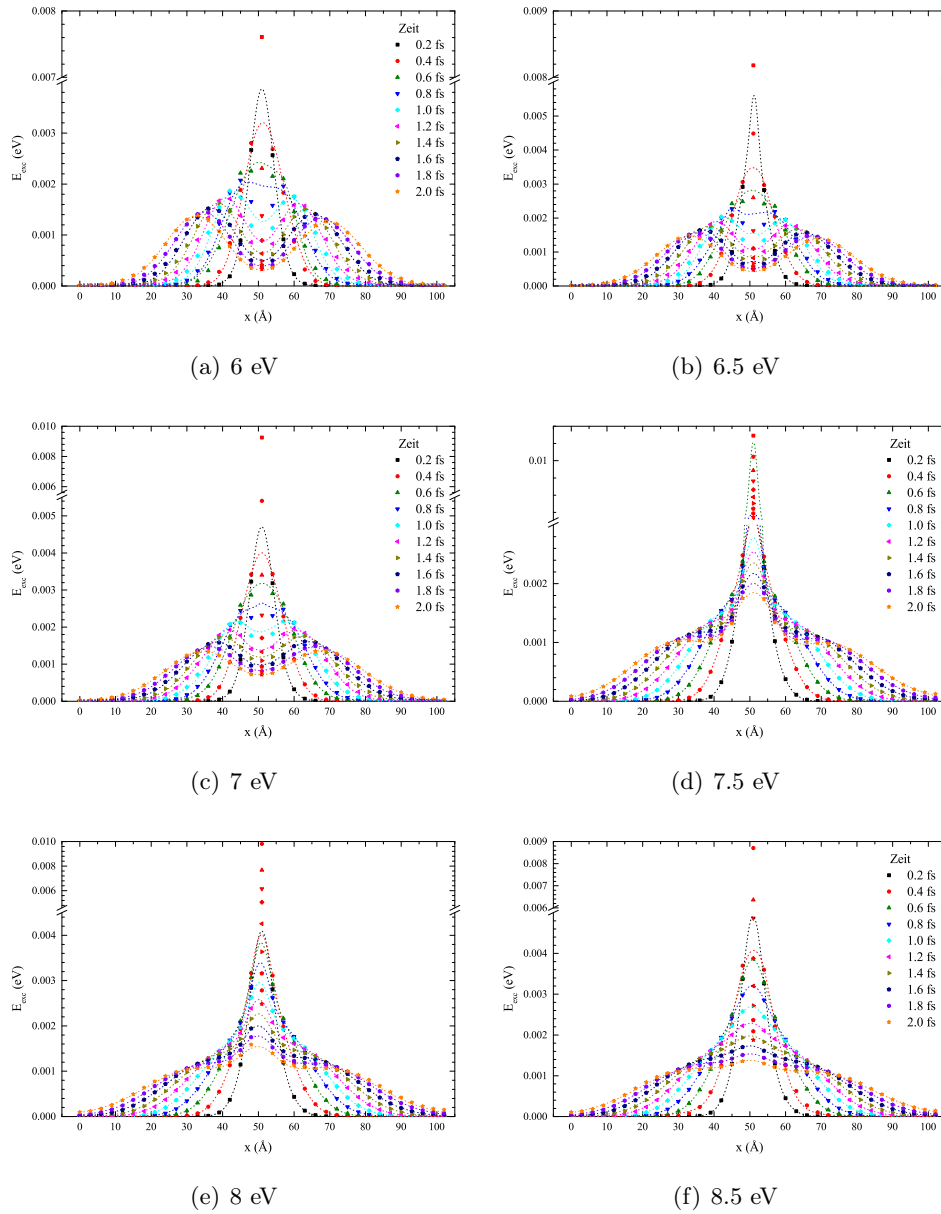
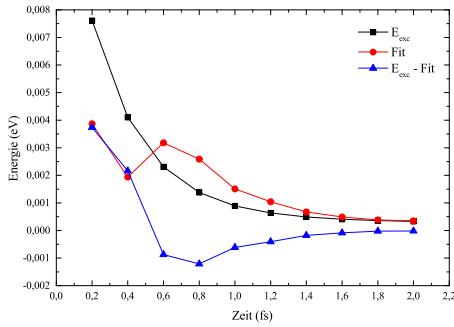
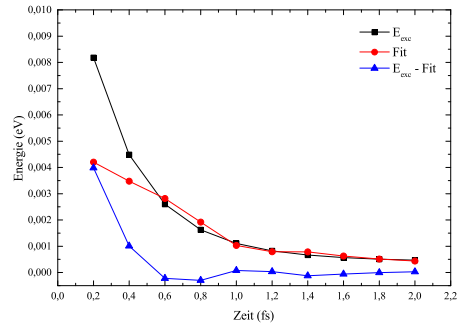


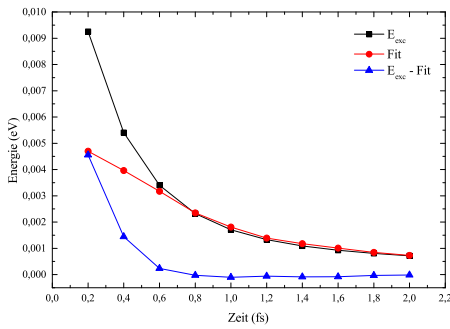
Abbildung 7.24: Tiefenprofile der Anregungsenergien E_{exc} der isotropen Peak-Anregungen sowie die dazu gehörigen Fitkurven im zeitlichen Verlauf für sechs verschiedene Startenergien von 6 eV bis 8.5 eV.



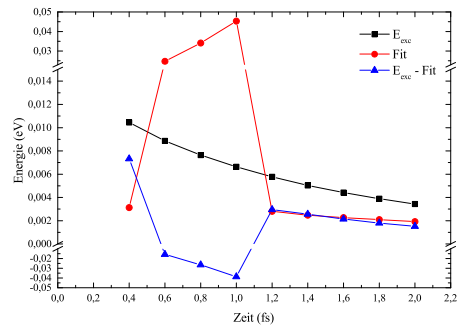
(a) 6 eV



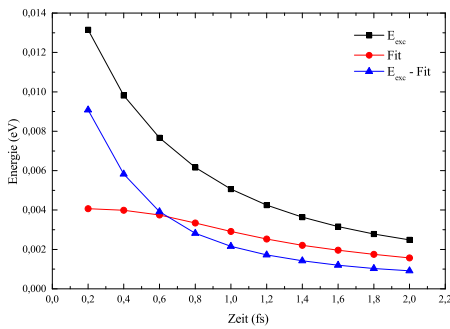
(b) 6.5 eV



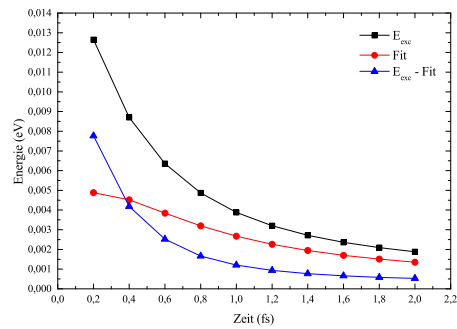
(c) 7 eV



(d) 7.5 eV



(e) 8 eV



(f) 8.5 eV

Abbildung 7.25: Zeitliche Entwicklung der Anregungsenergie E_{exc} sowie der verwendeten Fitfunktion Fit und die Differenz aus beiden Werten am Ort der Initialisierung für Peak-Energien von 6 eV bis 8.5 eV.

Die in diesem Abschnitt vorgestellte „isotrope“ Anregungsverteilung und der Transport ihrer Anregungsenergie im Modellsystem lässt sich im Extremfall beschreiben durch eine Linearkombination aus zwei verschiedenen Startverteilungen: Eine Verteilung, welche lediglich Wellenvektoren mit Komponenten senkrecht zur Transportrichtung aufweist sowie eine Verteilung, welche ausschließlich Komponenten in Transportrichtung besitzt. Im ersten Fall ist der Effekt der zu erwartenden Dispersion am geringsten zu erwarten, im zweiten Fall am größten.

Somit sollten die bisher beobachteten Phänomene zu erklären sein, wenn genauer untersucht wird, wie sich diese beiden Extremfälle im zeitlichen Verlauf verhalten. In den folgenden Abschnitten werden daher gezielt Wellenvektoren in eine ausgesuchte Richtung initialisiert und der Einfluss dieser Wahl der Richtung auf den Transport der Energie im Hinblick auf den resultierenden effektiven Diffusionskoeffizienten untersucht.

7.3 Anisotrope Peak-Anregung

7.3.1 Anregung senkrecht zur Transportrichtung

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich eine Anregung ausbreitet, die nur in eine Richtung senkrecht zur Transportrichtung initialisiert wird, siehe Abbildung 7.26.

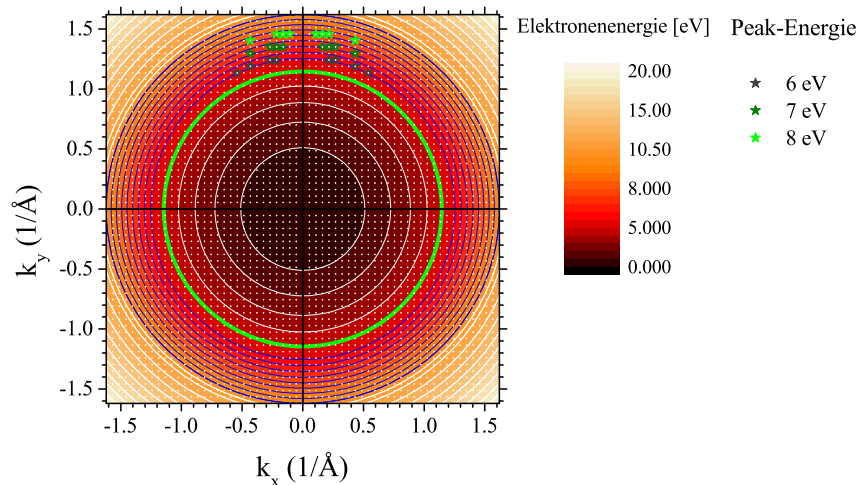


Abbildung 7.26: Startverteilung der Wellenvektoren für die Initialisierung senkrecht zur Transportrichtung. Alle Wellenvektoren mit einer Energie kleiner als die Fermi-Energie (dicke grüne Linie) sind mit 1 besetzt. Zusätzlich wurden für drei Startenergien (6 eV, 7 eV, 8 eV) acht Wellenvektoren herausgesucht (Sterne), die mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/8$ besetzt sind.

Hierzu wurden zunächst wieder alle Wellenvektoren bis zur Fermi-Energie (dicke grüne Linie in Abbildung 7.26) mit 1 besetzt und zusätzlich wurden in einem gewählten Energieintervall acht Wellenvektoren (Sterne in Abbildung 7.26) herausgesucht, die in positive k_y -Richtung zeigen und symmetrisch um $k_x = 0$ herum positioniert sind. Ihre Besetzungswahrscheinlichkeit wurde auf $1/8$ gesetzt.

Da auch hier wieder das Gitter der Wellenvektoren nicht der tatsächlich vorhandenen Anzahl an Elektronen in einer Zelle entspricht sondern vielmehr die kontinuierliche Zustandsdichte darstellen soll, wird auch in diesem Fall wieder die Anzahl der Elektronen aus der berechneten Zustandsdichte und der Fläche der Zelle bestimmt. Man erhält damit unterhalb der Fermi-Energie 1.88 Elektronen. Durch die zusätzlichen acht Wellenvektoren erhöht sich diese Zahl um 0.001. Dieser Teil wurde zusätzlich zu den Zuständen unterhalb der Fermi-Energie besetzt, das heißt es handelt sich hierbei nicht um Elektronen, die von unterhalb der Fermi-Energie angeregt wurden, sondern um zusätzlich initialisierte. Daher sind unterhalb der Fermi-Energie alle Zustände zu Beginn der Simulation besetzt und es wurde durch die zusätzlichen acht Wellenvektoren oberhalb von E_F kein Loch erzeugt.

Aufgrund der gewählten, senkrecht zur Transportrichtung angeregten Wellenvektoren der Startverteilung in Zelle 18 ist zu erwarten, dass ein großer Teil der Anregungsenergie zunächst in dieser Zelle erhalten bleibt, da kaum Wellenvektoren mit merklicher Komponente in Transportrichtung vorhanden sind. Die noch vorhandenen Restkomponenten in Transportrichtung sind so gering, dass selbst die schnellsten der ursprünglich angeregten acht Wellenvektoren der einzelnen Peak-Energien für die Distanz von 3 \AA zur nächsten Nachbarzelle zwischen 0.5 fs und 0.6 fs benötigen. Die langsamsten hingegen benötigen für diese Distanz zwischen 1.2 fs und 2.4 fs .

Da bereits nach 0.2 fs ein Teil der Anregungsenergie schon etwa 12 \AA vom Ursprungsort entfernt Beiträge aufweist, kann ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt allein aufgrund des ballistischen Transportes aufgrund der Restkomponenten der Wellenvektoren in Transportrichtung hervorgerufen wird.

Dadurch kann im betrachteten Zeitintervall von 2 fs aufgrund der Restkomponenten in k_x -Richtung kein wesentlicher Beitrag zur Anregungsenergie in den Nachbarzellen geleistet werden und die im Energieprofil beobachtete Verbreiterung kommt dadurch zustande, dass aufgrund von Stößen Wellenvektoren in Zustände mit größeren Komponenten in Transportrichtung gestreut werden. Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.30 gut zu erkennen: Zwar wird auch ein Teil der Anregungsenergie in die Nachbarzellen transportiert, jedoch deutlich langsamer als es beispielsweise bei der isotropen Peak-Anregung der Fall ist, da zu Beginn der Simulation die Komponenten in Transportrichtung fehlen und die Stöße zur Anregung neuer Wellenvektoren erst nach und nach stattfinden.

Daher ist innerhalb der in Abbildung 7.31 betrachteten 2 fs keine Ausbildung von drei deutlich voneinander getrennten Gauß-Kurven zu beobachten wie es in den vorher skizzierten isotropen Fällen war. Vielmehr sind hier die beiden äußeren Gauß-Kurven lediglich an einer Verbreiterung der Gesamtkurve zu erkennen.

Außerdem ist zu beobachten, dass der Transport in die Nachbarzellen mit zunehmender Energie schneller erfolgt (für eine Peak-Energie von 6 eV ist ein Teil der Anregungsenergie nach 2 fs in Zellen bis zu 30 \AA vom Ort der Initialisierung entfernt angelangt, für eine Peak-Energie von 8 eV sogar in 40 \AA Entfernung).

Auch in diesem Abschnitt wird die Fitfunktion (7.4) verwendet, um die Datenpunkte in Abbildung 7.31 zu charakterisieren und zu überprüfen, ob eine Auswertung im Hinblick auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten möglich ist.

Aufgrund der starken räumlichen Überlagerung der drei Gauß-Peaks wird davon abgesehen, die Halbwertsbreiten direkt aus den Tiefenprofilen der Anregungsenergie abzulesen. Vielmehr wird die Fitfunktion nach Gleichung (7.4) verwendet, um die Halbwertsbreiten unter der Voraussetzung einer symmetrischen Ausbreitung der Anregungsenergie bestimmen zu können. Diese sind in Abbildung 7.27 dargestellt.

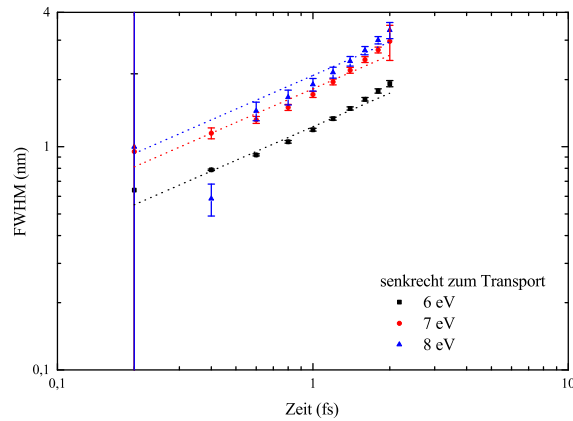


Abbildung 7.27: Halbwertsbreiten $FWHM$ der anisotropen Anregung senkrecht zur Transportrichtung als Funktion der Zeit für drei verschiedene Peak-Energien.

Die gezeigten Verläufe der Halbwertsbreiten weisen die in Tabelle 7.6 beschriebenen Steigungen zwischen 0.52 und 0.72 auf.

Peak-Position E_{Peak} (eV)	Steigung der Fitfunktion
6	0.52
7	0.63
8	0.72

Tabelle 7.6: Tatsächliche Steigung der Ausgleichsgeraden, welche den zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten beschreibt.

Hier fällt insbesondere die verhältnismäßig große Steigung bei der Peak-Energie von 8 eV auf. Allerdings ist diese zu einem Großteil auf den Datenpunkt bei 0.4 fs zurückzuführen. Dieser weicht deutlich nach unten vom Verlauf der restlichen Datenpunkte ab. Bei diesem Datenpunkt zeigt sich, wie stark die Halbwertsbreiten schwanken, wenn der mittlere Peak der dominante ist und die beiden äußeren Peaks im Vergleich zum mittleren schmale Breiten haben. Da dies jedoch (wie bereits in der Diskussion zu Abbildung 7.6 erläutert) nicht physikalisch sinnvoll ist, ist dieser Datenpunkt als Fehlerpunkt zu werten.

Die restlichen Datenpunkte weichen um weniger als 30 % von der für die Auswertung im Hinblick auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten notwendigen Steigung von 0.5 ab.

Daher werden auch diese Daten nach dem Formalismus nach (7.6) ausgewertet und die gezeigten Datenpunkte durch eine Gerade mit der festen Steigung 0.5 charakterisiert (gestrichelte Linie in Abbildung 7.27) und der dadurch erhaltene Achsenabschnitt wieder verwendet, um die Werte für die effektiven Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 7.28 gezeigt.

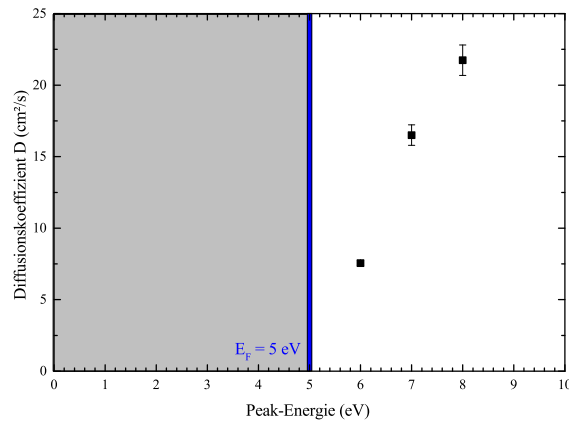


Abbildung 7.28: Diffusionskoeffizienten D der anisotropen Anregung senkrecht zur Transportrichtung als Funktion der Peak-Energie.

Man erkennt einen Anstieg der effektiven Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Peak-Energie. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten für eine Anregung senkrecht zur Transportrichtung liegen im Bereich zwischen $7.6 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $21.7 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Um zu überprüfen, ob der ansteigende Trend bei den effektiven Diffusionskoeffizienten der Initialisierung geschuldet ist, werden in Abbildung 7.29 die Driftgeschwindigkeiten v_D , mit denen sich das Maximum der Anregungsenergie im Simulationsvolumen ausbreitet sowie die aus den initialisierten Wellenvektoren in k_x -Richtung resultierende Geschwindigkeit $v_{x,mittel}$ als Funktion der Peak-Energie E betrachtet.

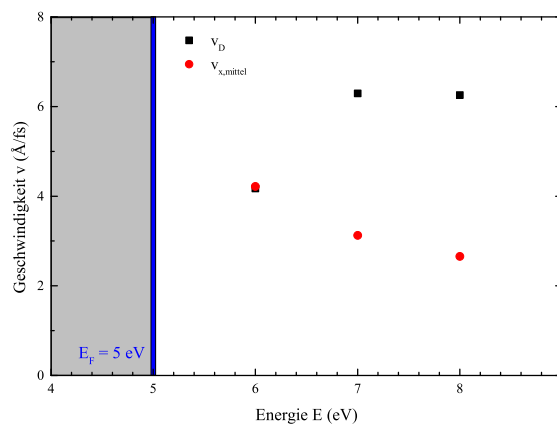


Abbildung 7.29: Driftgeschwindigkeit v_D des Maximums der Anregungsenergie (schwarze Quadrate), sowie Geschwindigkeit $v_{x,mittel}$ als Resultierende aus den angeregten Wellenvektoren als Funktion der Peak-Energie.

Man erkennt, dass die Zunahme der Energie auch gleichbedeutend mit einem Anstieg dieser Geschwindigkeit ist. Die Zunahme der Energie scheint die Dynamik des Systems in k_x -Richtung also zu erhöhen. Jedoch kann diese Zunahme nicht mit einem Anstieg der k_x -Komponenten der initialisierten Wellenvektoren erklärt werden: Betrachtet man die aus den initialisierten Wellenvektoren resultierende Geschwindigkeit $v_{x,mittel}$, welche in Abbildung 7.29 in roten Kreisen dargestellt ist, so erkennt man hier eine deutliche Abnahme bei ansteigender Energie. Damit zeigt sich, dass die mittlere Geschwindigkeit des Peaks der Anregungsenergie nicht durch die ursprünglichen k_x -Komponenten der angeregten Wellenvektoren bestimmt ist, sondern sich diese Dynamik ausbildet, da die Wellenvektoren durch Stöße ihre Komponenten in Transportrichtung verändern und zusätzlich weitere Wellenvektoren mit Komponenten in Transportrichtung angeregt werden.

Nachdem in diesem Abschnitt nun die Anregung senkrecht zur Transportrichtung untersucht wurde, wird im folgenden Abschnitt eine Anregung in Transportrichtung initialisiert und die Ausbreitung der damit verbundenen Anregungsenergie im System untersucht.

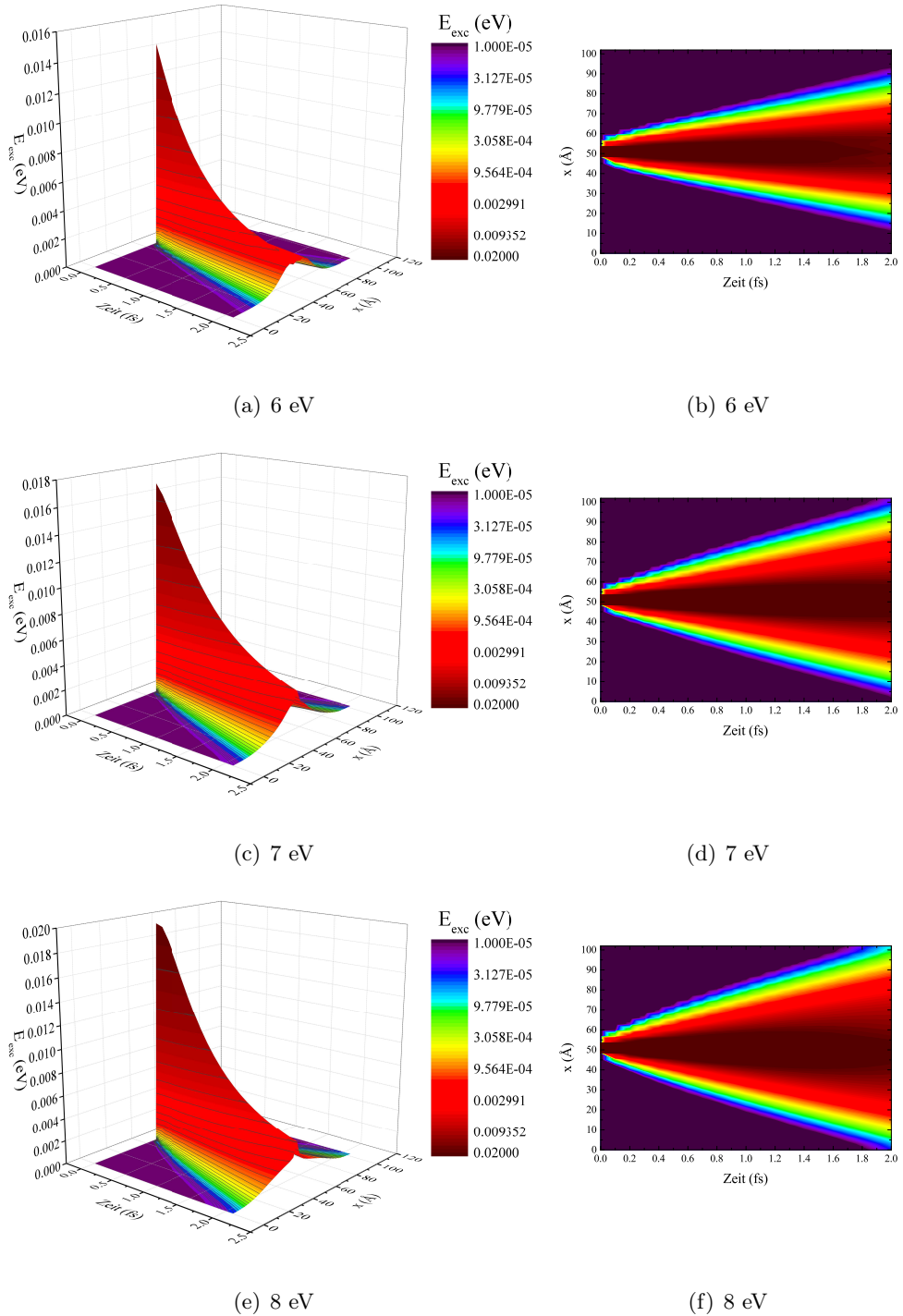
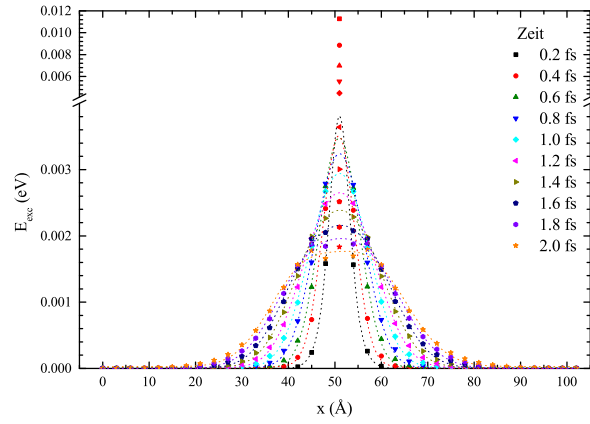
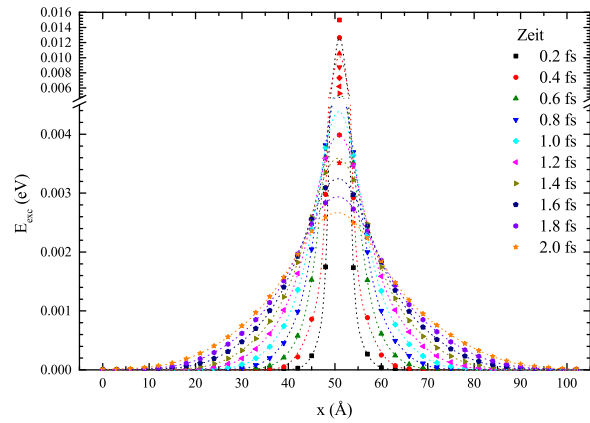


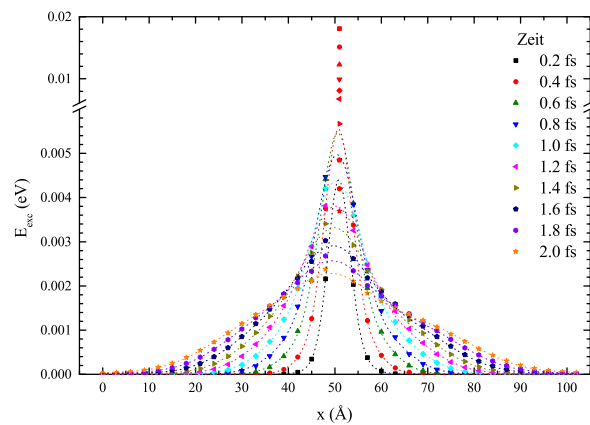
Abbildung 7.30: Zeit- und Ortsprofil der Anregungsenergie E_{exc} der anisotropen Peak-Anregung senkrecht zur Transportrichtung für drei verschiedene Startenergie von 6 eV bis 8 eV, initialisiert zum Zeitpunkt $t = 0$ fs bei $x = 51$ Å.



(a) 6 eV



(b) 7 eV



(c) 8 eV

Abbildung 7.31: Tiefenprofile der Anregungsenergien E_{exc} der anisotropen Peak-Anregungen senkrecht zur Transportrichtung sowie die dazu gehörigen Fitkurven im zeitlichen Verlauf für drei verschiedene Startenergien von 6 eV bis 8 eV.

7.3.2 Anregung in Transportrichtung

Nun soll der Transport der Anregungsenergie für eine Startverteilung untersucht werden, bei der zusätzlich zur Null Kelvin Fermi-Verteilung 8 Wellenvektoren in Transportrichtung mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von $1/8 = 0.125$ besetzt werden (siehe Abbildung 7.32).

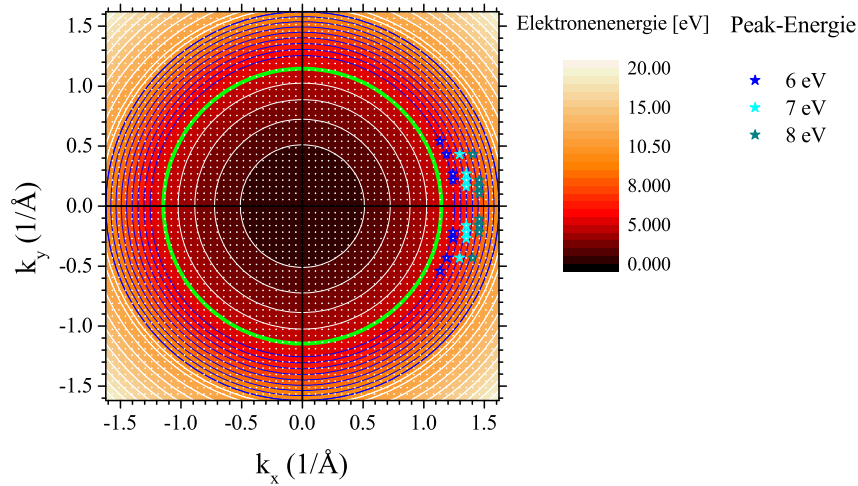


Abbildung 7.32: Startverteilung der Wellenvektoren für die Initialisierung in Transportrichtung. Alle Wellenvektoren mit einer Energie kleiner als die Fermi-Energie (dicke grüne Linie) sind mit 1 besetzt. Zusätzlich wurden für drei Startenergien (6 eV, 7 eV, 8 eV) acht Wellenvektoren herausgesucht (Sterne), die mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/8$ besetzt sind.

Es ist daher zu erwarten, dass bei dieser Anregung der Transport der Anregungsenergie weg vom Ort der Initialisierung von entscheidender Bedeutung ist und daher kein merklicher Teil der Anregungsenergie am Ort der Initialisierung erhalten bleiben sollte. Um dies zu überprüfen, wurde auch für diese Art der Anregung das zeitlich und räumlich aufgelöste Anregungsenergieprofil erstellt.

Die sich ergebende Anregungsenergie im zeitlichen und räumlichen Verlauf ist in Abbildung 7.37 gezeigt. Man erkennt deutlich, dass sich das Maximum der Energieverteilung von seinem Ort der Initialisierung ($x = 51 \text{ \AA}$) zum Rand des Simulationsvolumens ($x = 105 \text{ \AA}$) bewegt. Aufgrund der Stöße werden dabei auch weitere, ursprünglich unbesetzte Wellenvektoren in den Nachbarzellen besetzt, wodurch die Verteilung der Anregungsenergie zwar in der Höhe des Maximums abnimmt, jedoch an Breite gewinnt.

Auch hier ist es wieder möglich, Gauß-Fitfunktionen anzuwenden, um die sich ergebende Verteilungsfunktion zu charakterisieren. Aufgrund der vorgegebenen Vorzugsrichtung in eine der beiden Transportrichtungen ist es hier jedoch sinnvoll, eine Fitfunktion zu verwenden, welche nur aus zwei Gauß-Kurven besteht, da hier neben dem interessanten Peak, welcher sich vom Ort der Anregung nach rechts bewegt, nur noch einen weiteren Peak gibt, welcher sich langsam durch

Stöße ausbildet und nach links läuft. Der dritte, stationäre Peak, welcher am Ort der Initialisierung erhalten bleibt, fehlt hier jedoch.

Daher wird die Fitfunktion (7.3) der aktuellen Situation angepasst, indem $A_m = 0$ gesetzt wird und die Größen $d_l = x_c - a \cdot x_0$ sowie $d_r = x_c + c \cdot x_0$ eingeführt werden. Damit ergibt sich die folgende, für die Auswertung verwendete Fitfunktion:

$$y(x) = y_0 + A_l \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - d_l}{w_l}\right)^2\right) + A_r \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x - d_r}{w_r}\right)^2\right) \quad (7.15)$$

Wendet man diese Fitfunktion (7.15) nun an, um die Tiefenprofile der Anregungsenergie in Abbildung 7.38 auszuwerten, so kann man unter Berücksichtigung von (7.5) die Halbwertsbreiten für die rechten Gauß-Peaks bestimmen. Es ergibt sich der in Abbildung 7.33 dargestellte zeitliche Verlauf der Halbwertsbreiten für die verschiedenen verwendeten Peak-Energien.

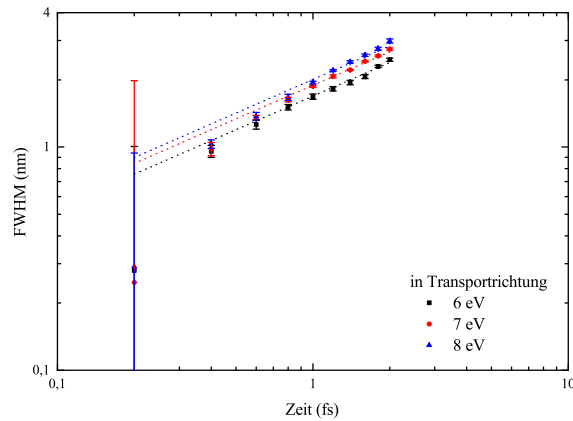


Abbildung 7.33: Zeitlicher Verlauf der Halbwertsbreiten der Gauß-Fits des nach rechts laufenden Peaks als Funktion für eine Anregungsverteilung von 8-Wellenvektoren in Transportrichtung.

Auch hier ist wieder zu erkennen, dass die Datenpunkte in dieser doppelt-logarithmischen Darstellung gut durch Geraden beschrieben werden können. Die Datenpunkte lassen sich jeweils durch eine Gerade mit den in Tabelle 7.7 genannten Steigungen zwischen 0.55 und 0.63 charakterisieren.

Peak-Position E_{Peak} (eV)	Steigung der Fitfunktion
6	0.55
7	0.57
8	0.63

Tabelle 7.7: Tatsächliche Steigung der Ausgleichsgeraden, welche den zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten beschreibt.

Diese tatsächlichen Steigungen liegen mit Abweichungen von weniger als 30 % ebenfalls wieder recht nah bei dem Wert von 0.5, welcher für die Auswertung

der Daten nach dem Formalismus nach Gleichung (7.6) notwendig ist. Somit wird dieser nun angewendet, um aus den vorhandenen Daten einen Wert für den effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Die in Abbildung 7.33 dargestellten gestrichelten Geraden sind mit der vorgegebenen Steigung von 0.5 bestimmt worden und ihr Achsenabschnitt wird verwendet, um Werte für D zu bestimmen. Diese sind in Abbildung 7.34 dargestellt.

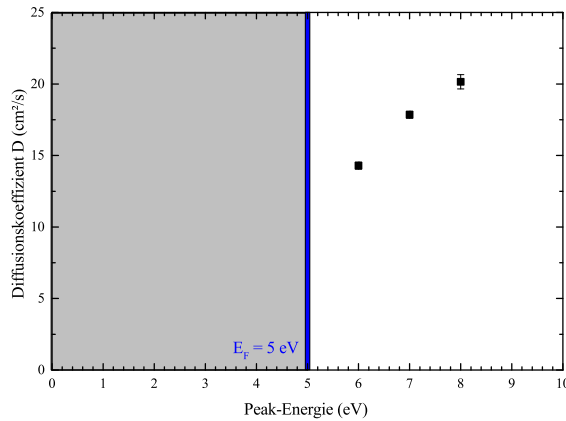


Abbildung 7.34: Energieabhängigkeit der effektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion für eine Anregungsverteilung von 8-Wellenvektoren in Transportrichtung.

Die erhaltenen Werte zeigen eine Energieabhängigkeit, die ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten steigen mit zunehmender Peak-Energie von $14 \text{ cm}^2/\text{s}$ für eine Peak-Energie von 6 eV auf $20 \text{ cm}^2/\text{s}$ für einen 8 eV-Peak an. Auch diese erhaltenen Werte für den effektiven Diffusionskoeffizienten liegen noch innerhalb des Wertebereichs, der in vorangegangenen Arbeiten für Rechnungen mittels Diffusionsgleichung [32] verwendet wurde.

Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit

Für die Anregung in Transportrichtung lässt sich ebenfalls wieder die Geschwindigkeit des nach rechts laufenden Peaks der Anregungsenergie bestimmen.

Abbildung 7.35 zeigt in blauen Dreiecken die berechneten Geschwindigkeiten v_E , welche aufgrund der Energie der angeregten Wellenvektoren zu erwarten sind, jedoch ohne die Richtung der Initialisierung zu berücksichtigen. Die roten Kreise zeigen die Geschwindigkeiten $v_{x,mittel}$, welche aufgrund des Mittelwertes der k_x -Komponenten in Transportrichtung zu erwarten ist. Diese beiden Geschwindigkeits-Verteilungen zeigen jeweils einen monotonen Anstieg mit zunehmender Energie der angeregten Wellenvektoren. Man erkennt jedoch schon hier recht gut, dass für eine Energie von 6 eV der Wert von v_E deutlich über dem von $v_{x,mittel}$ liegt, während für die restlichen Energie-Werte die Geschwindigkeiten v_E und $v_{x,mittel}$ nahezu identisch sind. Hier spiegelt sich die Verteilung der gewählten Start-Vektoren wieder: Für 6 eV wurden - im Vergleich zu den

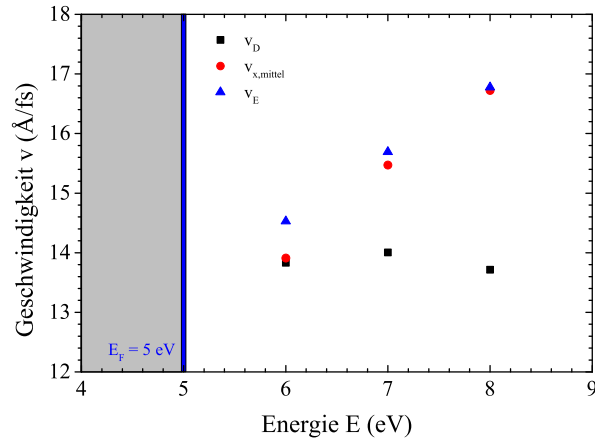


Abbildung 7.35: Geschwindigkeiten v_E (bestimmt aus dem Energie-Wert, welchen die angeregten Wellenvektoren besitzen), $v_{x,mittel}$ (bestimmt aus dem Mittelwert der k_x -Komponenten der angeregten Wellenvektoren) sowie v_D (Driftgeschwindigkeit des Maximum der Anregungsenergie im Tiefenprofil) als Funktion der Energie.

beiden anderen Energie-Werten - mehr Komponenten senkrecht zur Transportrichtung besetzt. Dadurch wird zwar die gewünschte Gesamt-Energie in das System eingetragen, jedoch verhältnismäßig weniger in Transportrichtung eingefüttert als dies bei 7 eV und 8 eV der Fall ist. Um dieses Problem zu umgehen, wäre die Wahl einer anderen Diskretisierung des k -Raumes (beispielsweise durch Polarkoordinaten) für zukünftige Rechnungen ratsam.

Die schwarzen Vierecke in Abbildung 7.35 zeigen nun die Driftgeschwindigkeit v_D des Maximums der Energie-Verteilung. Man erkennt deutlich, dass diese Geschwindigkeiten nahezu konstant bei einem Wert von ca. 14 Å/fs bleiben.

Die Differenz zwischen der Geschwindigkeit $v_{x,mittel}$, welche aufgrund der initialisierten Wellenvektoren zu erwarten wäre, und der tatsächlichen Driftgeschwindigkeit v_D des Maximums der Anregungsenergie ist auch darauf zurückzuführen, dass die angeregten Wellenvektoren nach einiger Zeit durch Stöße mit anderen Wellenvektoren einen Teil ihrer Energie abgegeben haben und durch die Stöße auch die k_x -Komponenten geändert werden können. Daher bewegt sich das Maximum der Anregungsenergie langsamer als dies aufgrund der Initialisierung zu erwarten wäre.

Wie bereits erwähnt, bildet sich zusätzlich zu dem nach rechts laufenden Peak ein weiterer, nach links laufender Peak im Tiefenprofil der Anregungsenergie aus. Dieser Peak kann nicht durch die ursprüngliche Bewegung der acht angeregten Wellenvektoren verursacht werden, sondern hat seinen Ursprung in Wellenvektoren, welche durch Stöße eine Komponente entgegen der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung dieser initialisierten Wellenvektoren besitzen. Da die Ausbildung dieses Peaks jedoch überlagert wird von der Dynamik des zweiten, nach rechts laufenden Peaks, und innerhalb der betrachteten 2 fs das Maximum des nach links laufenden Peaks leider nicht identifizierbar ist, ist eine genaue Untersuchung der Dynamik dieses Peaks im Hinblick auf die Aus-

breitungsgeschwindigkeit leider nicht möglich. Zwar ist davon auszugehen, dass dieser Peak sich im weiteren zeitlichen Verlauf vom nach rechts laufenden Peak deutlich separieren lassen müsste, jedoch führt auch die Betrachtung zu späteren Zeitpunkten an dieser Stelle zu keinem Erfolg. Dies liegt an den Dimensionen des gewählten Systems: Nach ein paar fs erreicht die Anregungsenergie die Ränder des Simulationsvolumens und wird dort reflektiert. Dadurch kommt es zur Überlagerung von noch nach außen laufenden Wellenvektoren mit denen, welche bereits reflektiert worden sind und in entgegengesetzte Richtung laufen. Hierdurch wird auch der Anteil der Anregungsenergie an den Rändern künstlich erhöht. Somit ist die Anwendung der Fitfunktion (7.15) leider nicht möglich, um hiermit auch die Position des zweiten Peaks eindeutig verfolgen zu können. Um dieses Problem in zukünftigen Simulationen zu vermeiden und die Dynamik des nach links laufenden Peaks genauer untersuchen zu können, würde sich für zukünftige Rechnungen in diesem Fall ein größeres System anbieten, sodass Zeitschritte simuliert werden können, in denen das Maximum des nach links laufenden Peaks klar erkennbar ist und Randeffekte noch keine Rolle spielen.

Um dennoch einen Einblick in die Dynamik des Systems zu bekommen, sind in Abbildung 7.36 Zelle 18, in der die Anregung (im Beispiel mit einer Energie von 8 eV) initialisiert wurde, sowie die beiden Nachbarzellen 17 und 19 für verschiedene Zeitpunkte dargestellt. Die einzelnen Punkte stellen jeweils besetzte Wellenvektoren dar, wobei die Farbskala die Besetzungswahrscheinlichkeit wiedergibt. Der graue Untergrund stellt unbesetzte Zustände dar.

Man erkennt, dass sich der Hauptteil der Anregung zunächst entlang der Richtung der ursprünglich initialisierten Wellenvektoren bewegt und auf Zelle 18 und 19 aufteilt (rote Punkte in Abbildung 7.36(b) und 7.36(c)), jedoch gleichzeitig durch Stöße auch viele andere Wellenvektoren angeregt werden. Diese zusätzlich angeregten Elektronen sorgen nun dafür, dass auch ein kleiner Teil der Anregungsenergie entgegen der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung der Anregung transportiert wird und in Zelle 17 ankommt. Hierbei handelt es sich ausschließlich um Wellenvektoren, welche durch Stöße mit anderen Vektoren besetzt wurden, der rein ballistische Transport der ursprünglichen Anregung spielt für diese Zustände in Zelle 17 im hier betrachteten Zeitintervall von maximal 2.0 fs keine Rolle. Zwar können diese acht ursprünglich angeregten Zustände nach einer gewissen Zeit den rechten Rand des Simulationsvolumens erreichen und von dort aufgrund der reflektierenden Randbedingungen wieder zurück laufen und somit auch irgendwann Zelle 17 erreichen und dort mit negativen k_x -Komponenten erscheinen, dies ist jedoch aufgrund ihrer Energie von 8 eV und der damit verbundenen Geschwindigkeit von etwa 16.8 Å/fs erst nach etwa 6 fs zu erwarten. Somit sind die zum Zeitpunkt 2 fs und früher zu beobachtenden, angeregten Zustände in Zelle 17 alleine der Dynamik der durch Stöße in den Nachbarzellen angeregten Wellenvektoren zuzuschreiben.

Es fällt weiterhin auf, dass Zustände, welche senkrecht zur Transportrichtung angeregt sind, eine deutliche längere Zeit höhere Besetzungswahrscheinlichkeiten aufweisen als Zustände mit größerer Komponente in Transportrichtung. Dies ist nachvollziehbar, da die Vektoren mit größerer Komponenten in kurzer Zeit schon in die Nachbarzellen propagiert sind.

Darüber hinaus zeigen die Bildfolgen unterschiedliche Entwicklungen für die positiven und negativen k_x -Komponenten: Während die Zustände mit positiver Komponente in Zelle 18 und 19 zu Anfang besetzt sind, werden diese mit fortlaufender Zeit mehr und mehr entvölkert, während die Besetzungswahrscheinlichkeiten mit negativen k_x -Komponenten immer mehr zunehmen.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Wellenvektoren mit negativer k_x -Komponente in Zelle 17, so zeigt sich, dass die Besetzungswahrscheinlichkeiten in den ersten 2.0 fs immer weiter ansteigen und somit das Maximum der Besetzungswahrscheinlichkeiten in dieser Zelle mit dieser k_x -Komponente noch nicht erreicht ist. Im Vergleich dazu zeigt sich bei der Betrachtung von Zelle 19, dass die Wellenvektoren mit positiver k_x -Komponente ihr Maximum der Besetzungswahrscheinlichkeiten schon in den ersten 0.2 fs erreicht haben und ihre Besetzungswahrscheinlichkeiten von diesem Zeitpunkt an immer weiter abnehmen. Da sowohl Zelle 17 wie auch 19 direkte Nachbarzellen vom Ort der Initialisierung sind, kann festgehalten werden, dass der Transport in positive Transportrichtung deutlich schneller voran geht als in negative.

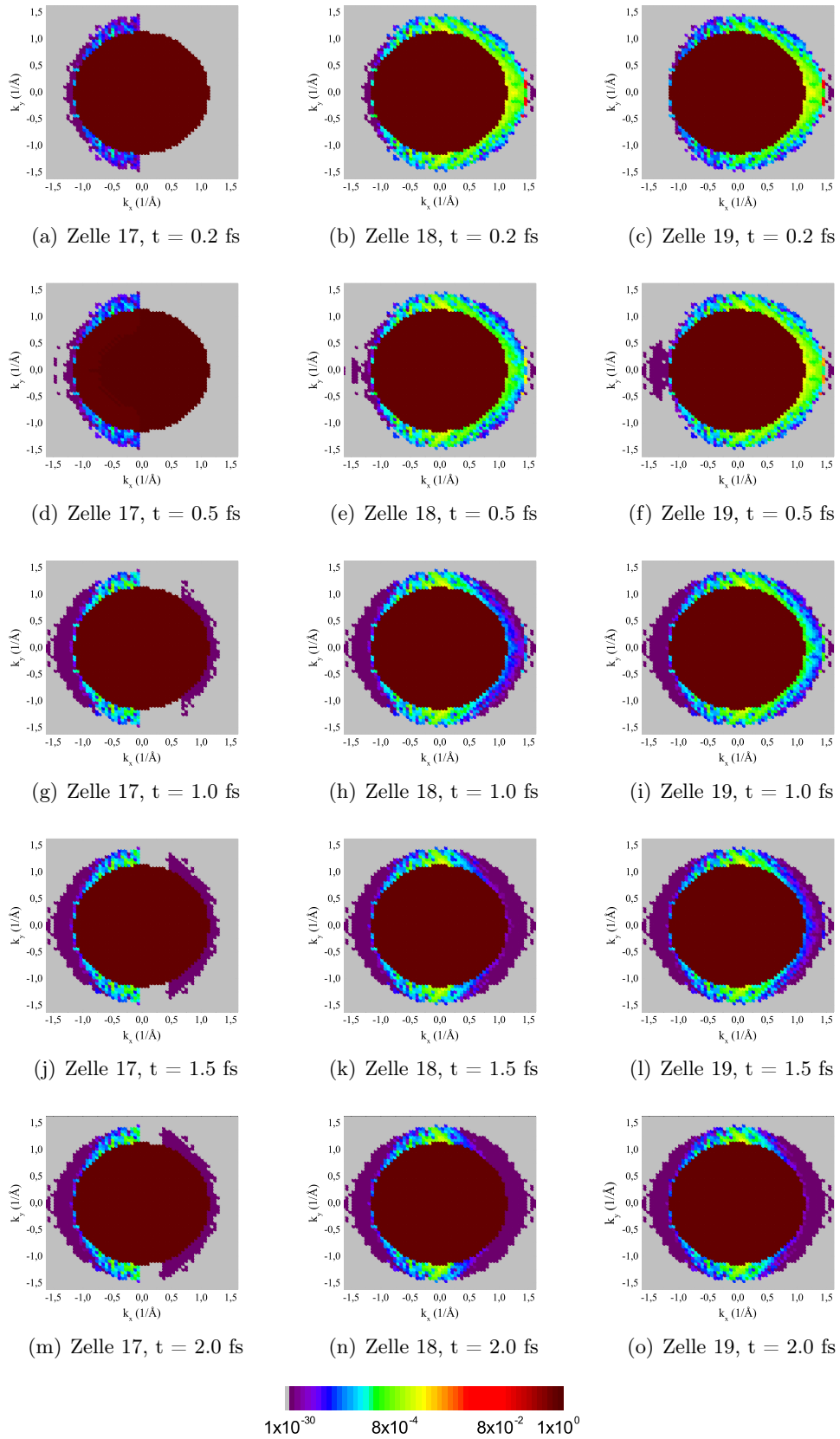


Abbildung 7.36: Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Wellenvektoren in den Zellen 17, 18 und 19 zu fünf verschiedenen Zeitschritten zwischen 0.2 fs und 2.0 fs.

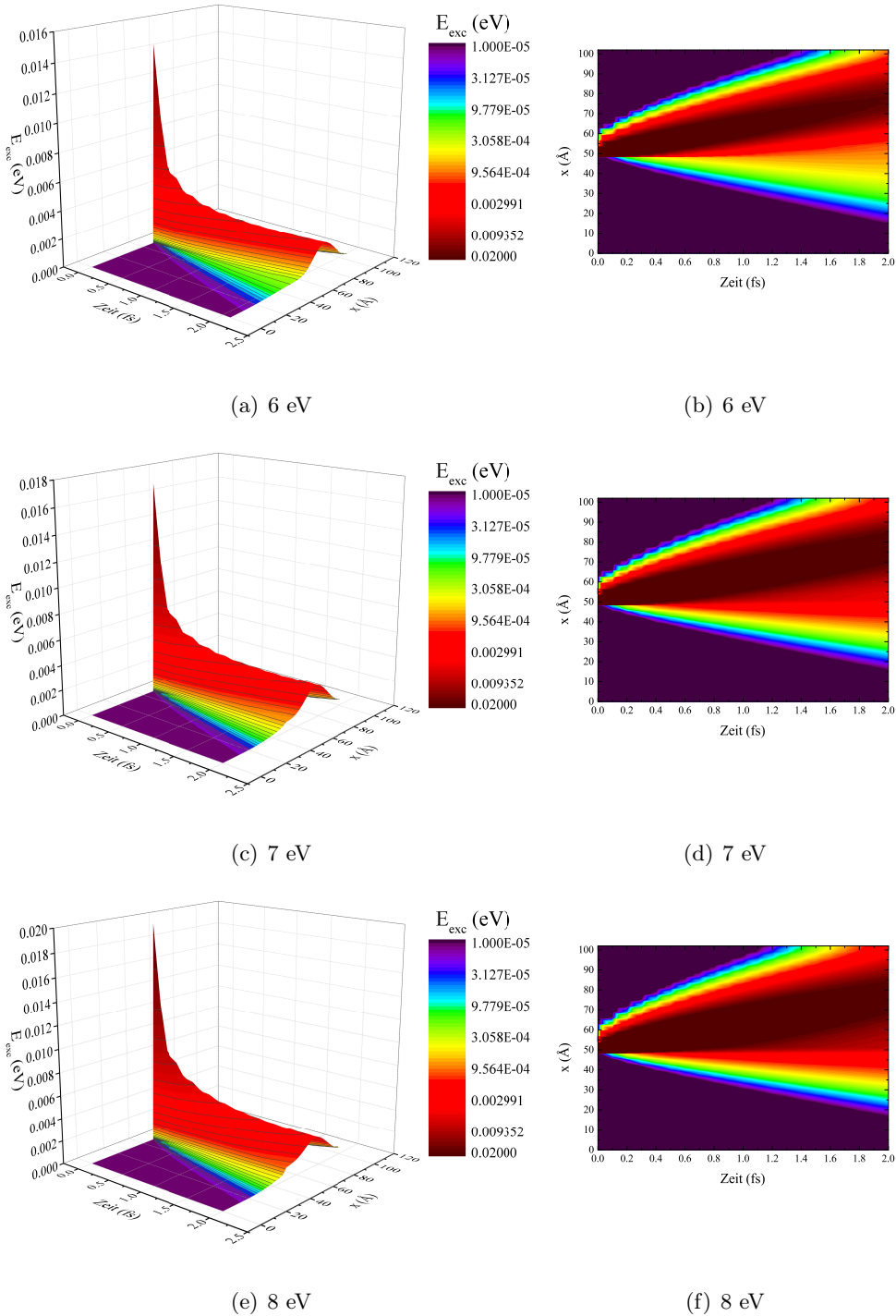
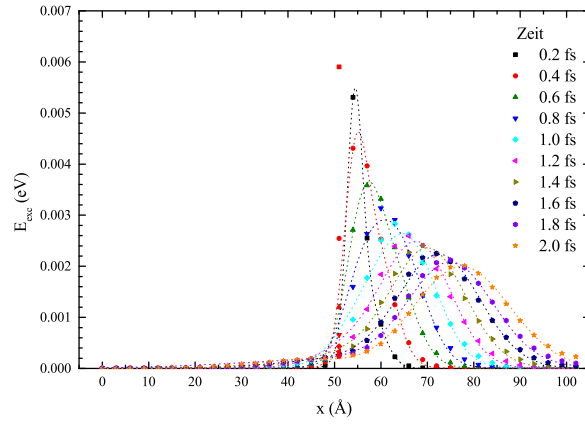
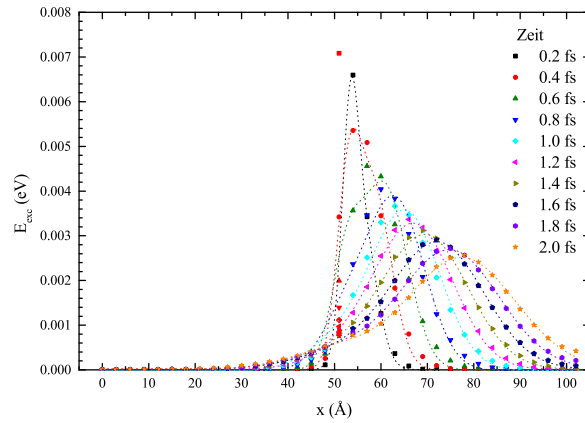


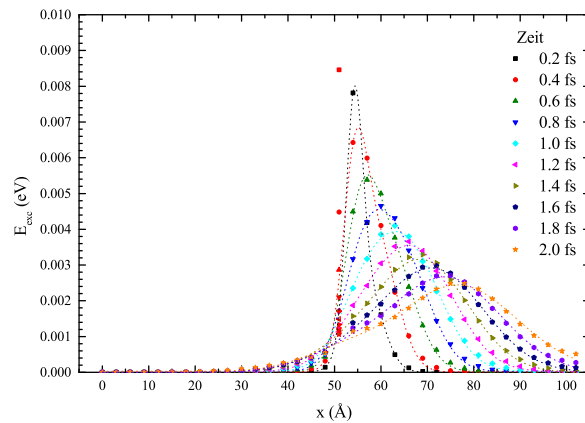
Abbildung 7.37: Zeit- und Ortsprofil der Anregungsenergie E_{exc} der anisotropen Peak-Anregung in Transportrichtung für drei verschiedene Startenergie von 6 eV bis 8 eV, initialisiert zum Zeitpunkt $t = 0$ fs bei $x = 51$ Å.



(a) 6 eV



(b) 6.5 eV



(c) 7 eV

Abbildung 7.38: Tiefenprofile der Anregungsenergien E_{exc} der anisotropen Peak-Anregungen in Transportrichtung sowie die dazu gehörigen Fitkurven im zeitlichen Verlauf für drei verschiedene Startenergien von 6 eV bis 7 eV.

7.4 Bestimmung von Streuquerschnitt und Geschwindigkeit

Das für diesen Teil der Arbeit verwendete Potential (5.9) ist in der Literatur auch als Yukawa-Potential bekannt. Das Potential kann nun verwendet werden, um den damit verbundenen Streuquerschnitt sowie die mittlere freie Weglänge zu bestimmen. Die folgende Berechnung ist an [109, S. 153] angelehnt. Für das Yukawa-Potential kann in Bornscher Näherung die Streuamplitude

$$s(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2 \cdot \mu \cdot V_0}{\hbar^2} \int d^3r \exp(-i\vec{K}\vec{r}) \frac{\exp(-\kappa r)}{r}, \quad (7.16)$$

berechnet werden, wobei $\mu = m_e/2$ und $V_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ gilt, \vec{K} bezeichnet den in Richtung (θ, ϕ) übertragenen Impuls.

Aufgrund der Unabhängigkeit des Yukawa-Potentials von den Winkeln θ und ϕ kann dieses Integral leicht gelöst werden und man erhält

$$s(\theta, \phi) = -\frac{m_e \cdot e^2}{\hbar^2 \cdot 4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\kappa^2 + |\vec{K}|^2}. \quad (7.17)$$

Für den übertragenen Impuls gilt außerdem: $|\vec{K}| = 2k \sin(\frac{\theta}{2})$. Berücksichtigt man dies, so kann man aus der Streuamplitude leicht den differentiellen Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m_e^2 \cdot e^4}{\hbar^4 \cdot 16\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{[\kappa^2 + 4k^2 \sin^2(\frac{\theta}{2})]^2}. \quad (7.18)$$

berechnen.

Durch Integration dieses Ausdrucks folgt nun der totale Streuquerschnitt

$$\sigma_{tot} = \frac{m_e^2 \cdot e^4}{\hbar^4 \cdot 16\pi^2 \epsilon_0^2} \frac{4\pi}{\kappa^2 (\kappa^2 + 4k^2)}. \quad (7.19)$$

Setzt man nun in diese Gleichung die für diese Arbeit verwendeten Größen (beispielsweise für ein Elektron mit 7 eV)

$$\kappa = 3.6 \text{ \AA}^{-1}, \quad k = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$$

ein, so erhält man einen totalen Streuquerschnitt von $\sigma_{tot} = 0.43 \text{ \AA}^2$.

Mit diesem Streuquerschnitt kann nun auch die mittlere freie Weglänge abgeschätzt werden:

$$\lambda = \frac{1}{n \cdot \sigma_{tot}} = 46.7 \text{ \AA}, \quad (7.20)$$

wobei n hier nach der Formel $E_F = \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}$ für eine Fermi-Energie von 5 eV bestimmt wurde.

Zusätzlich wurde bereits mehrfach in dieser Arbeit die Relation $\hbar k = m_e v$ verwendet. Da man den Betrag des Wellenvektors bei bekannter Energie ebenfalls kennt, lässt sich somit auch die Geschwindigkeit des Teilchens bestimmen. Bei einer Energie von 7 eV erhält man hier eine Geschwindigkeit v von 15.7 Å/fs.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass aufgrund des verwendeten Potentials für Elektronen mit einer Energie von 7 eV zu erwarten ist, dass diese zum Durchqueren einer 3 Å großen Zelle etwa 0.19 fs benötigen und dabei mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.06 einen Stoß mit einem anderem Elektron durchführen. Aufgrund ihrer Geschwindigkeit ist damit zu rechnen, dass die den Rand des Simulationsvolumens nach etwa 3.2 fs erreichen, eine Zeitspanne, die sich auch in den in dieser Arbeit präsentierten Simulationen gezeigt hat.

7.5 Einfluss des Abschirmparameters κ auf den Transport der Anregungsenergie

Da für den Transport der Anregungsenergie auch der verwendete Abschirmparameter κ des abgeschirmten Coulomb-Potentials eine entscheidende Rolle spielt, wurden exemplarisch Rechnungen für die isotrope Peak-Anregung aus Kapitel 7.2 bei einer Startenergie von 7 eV durchgeführt, wobei für die inverse Abschirmlänge folgende Werte verwendet wurden:

$$\kappa = 2.0 \text{ \AA}^{-1}, 3.0 \text{ \AA}^{-1}, 3.6 \text{ \AA}^{-1}, 3.77 \text{ \AA}^{-1}, 4.0 \text{ \AA}^{-1}, 5.0 \text{ \AA}^{-1}.$$

Damit erhält man die in Abbildung 7.40 gezeigten Tiefenprofile der Anregungsenergie sowie die in Abbildung 7.39 dargestellte Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der inversen Abschirmlänge κ .

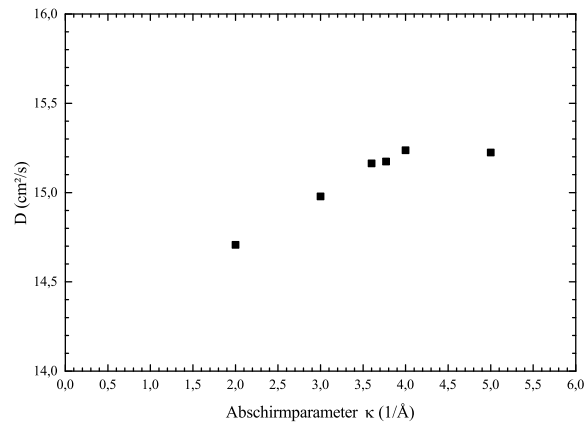


Abbildung 7.39: Diffusionskoeffizienten als Funktion der inversen Abschirmlänge κ des Coulomb-Potentials.

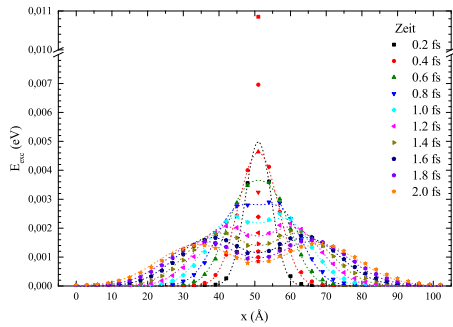
Man erkennt, dass lediglich für Abschirmparameter von weniger als 3 \AA^{-1} der Wert für D deutlich abnimmt, während die Diffusionskoeffizienten für größere Abschirmparameter alle im Bereich zwischen $15.16 \text{ cm}^2/\text{s}$ und $15.24 \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen. Der für die zuvor präsentierten Rechnungen verwendete Wert $\kappa = 3.6 \text{ \AA}^{-1}$ stimmt in etwa mit dem Wert der Thomas-Fermi-Abschirmlänge $\kappa_{TF} = 3.77 \text{ \AA}^{-1}$ überein. Da auch die erhaltenen Diffusionskoeffizienten für Abschirmlängen in diesem Bereich kaum variieren, hat diese Wahl des Parameters keinen großen Einfluss auf die erhaltenen Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten und ist daher akzeptabel.

Die erhaltenen Daten geben aber auch einen Hinweis darauf, dass der Transport der wesentliche Prozess für das Ausbreiten der Anregungsenergie im Simulationsvolumen ist:

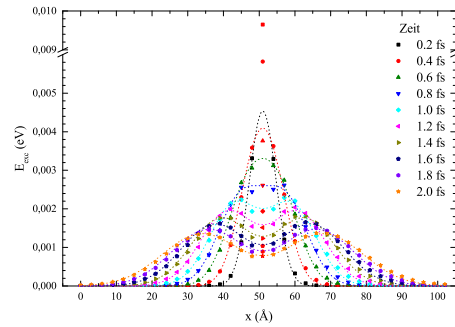
Da die Abschirmlänge den Wechselwirkungsbereich der Elektronen miteinander festlegt, und die vorgestellten Rechnungen nur eine geringe Abhängigkeit vom der Abschirmlänge haben, deutet dies darauf hin, dass die Elektron-Elektron-Streuung keine große Rolle für den Transport der Anregungsenergie

7.5 Einfluss des Abschirmparameters κ auf den Transport der Anregungsenergie

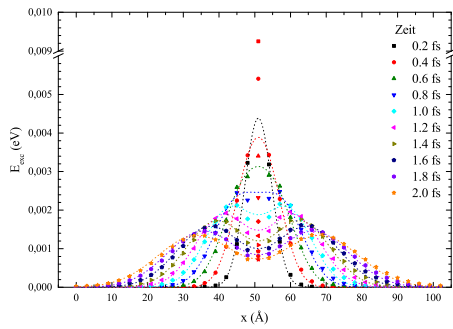
spielt. Mit abnehmender Abschirmkonstante κ (also mit zunehmender Abschirmlänge und somit mit größerer Reichweite des verwendeten Coulomb-Potentials) zeigt sich eine Abnahme der effektiven Diffusionskoeffizienten. Da neben dem Stoß-Prozess lediglich der Transport der Elektronen implementiert wurde, kann aus diesem Verhalten des effektiven Diffusionskoeffizienten geschlossen werden, dass der Transport der wesentliche Prozess für die Ausbreitung der Anregungsenergie ist und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufgrund von Stößen lediglich eine untergeordnete Rolle spielt.



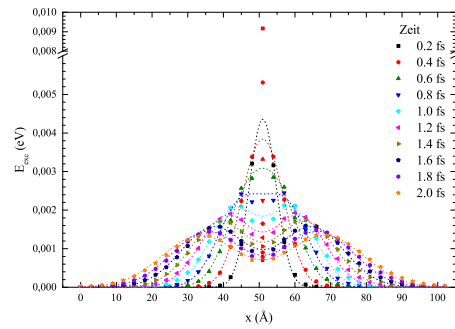
(a) $\kappa = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$



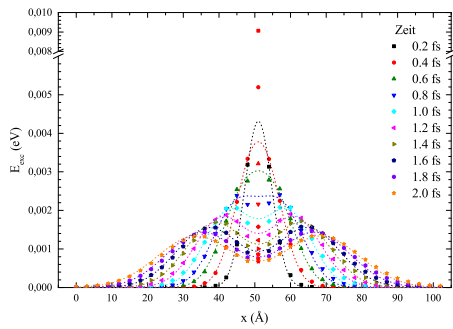
(b) $\kappa = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$



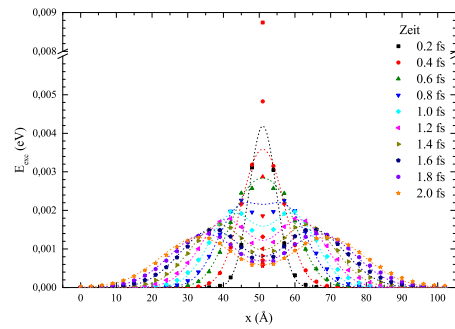
(c) $\kappa = 3.6 \text{ \AA}^{-1}$



(d) $\kappa = 3.77 \text{ \AA}^{-1}$



(e) $\kappa = 4.0 \text{ \AA}^{-1}$



(f) $\kappa = 5.0 \text{ \AA}^{-1}$

Abbildung 7.40: Tiefenprofile der Anregungsenergien E_{exc} der isotropen Peak-Anregungen bei 7 eV sowie die dazu gehörigen Fitkurven im zeitlichen Verlauf für sechs verschiedene Abschirmparameter $\kappa = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$, 3.0 \AA^{-1} , 3.6 \AA^{-1} , 3.77 \AA^{-1} , 4.0 \AA^{-1} , 5.0 \AA^{-1} .

7.6 Diffusion und Dispersion

In den vorangegangenen Abschnitten wurden verschiedene Arten der Anregung vorgestellt und die zeitliche und räumliche Entwicklung der Anregungsenergie formal durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben.

Für die sich ergebenden Tiefenprofile der Anregungsenergie wurde immer wieder betont, dass diese eine Folge der Überlagerung von a) Dispersion und b) Diffusion sind.

Um nun zu untersuchen, welchen Anteil jeweils Prozess a) oder b) hat, ist eine erste Idee, beide Prozesse getrennt voneinander zu betrachten. Zwar ermöglicht es der Quellcode problemlos, den Effekt der Diffusion auszuschalten, indem man das Stokintegral nicht berücksichtigt. Genauso ist es möglich, die Dispersion durch Ausschalten des Transportterms zu eliminieren. Jedoch ist die sich ergebende Überlagerung der beiden Effekte nicht einfach die Summe der beiden einzelnen Teile, so dass solche Rechnungen keine hinreichende Antwort auf die Frage „Welcher Prozess ist für die sich jeweils ergebende Dynamik hauptverantwortlich?“ liefern können.

Um dies nachvollziehen zu können, betrachtet man zunächst eine Verteilungsfunktion f_{start} . Berücksichtigt man nun entweder nur a) Dispersion oder b) Diffusion, so ergibt sich daraus zum nächsten Zeitpunkt eine Verteilungsfunktion f_a oder f_b , welche jeweils wieder als Ausgangs-Funktion für die Verteilungsfunktionen f'_a bzw. f'_b der darauf folgenden Zeitschritte gesehen werden kann. Die Verteilungsfunktion f_c , welche sich ergeben würde, wenn man sowohl Dispersion wie auch Diffusion berücksichtigt, ist jedoch nicht gleich der Summe aus f_a und f_b . Somit ist auch die sich auf f_c zum nächsten Zeitschritt ergebende Verteilungsfunktion f'_c ungleich der Summe aus f'_a und f'_b .

Es ergibt sich eine komplett andere Dynamik und auch eine komplett andere Verteilung der Anregungsenergie im System je nachdem, ob nur Diffusion, nur Dispersion oder beide Effekte zugleich berücksichtigt werden.

Die Auswertung der Daten a) oder b) würde demnach zwar einen Einblick gewähren, wie sich ein System mit nur Diffusion oder nur Dispersion verhält, jedoch keinen Aufschluss darüber liefern, welcher der beiden Prozesse in einem System, welches sowohl Diffusion wie auch Dispersion beinhaltet, der dominante wäre.

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit davon abgesehen, diese beiden Effekte getrennt voneinander zu untersuchen.

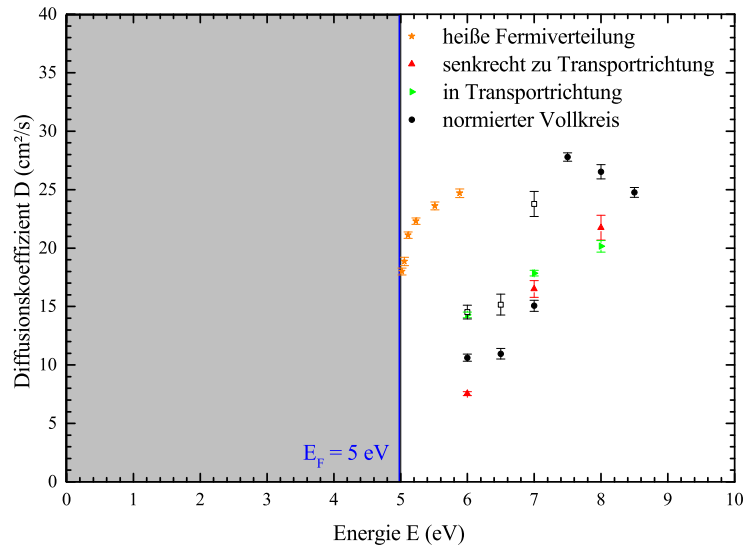


Abbildung 7.41: Überblick über die erhaltenen Diffusionskoeffizienten als Funktion der Peak-Energie für isotrope Anregungen sowie anisotrope Anregungen.

7.7 Zusammenfassung

In Kapitel 7 wurde eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, ein ballistisches Transportmodell mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung zu verwenden, wobei als Kenngröße des Transportes ein „effektiver“ Diffusionskoeffizient eingeführt worden ist. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Art der Anregung Einfluss auf den erhaltenen Diffusionskoeffizienten hat:

Zunächst wurde der Transport einer Anregung untersucht, die im Profil der Anregung durch elektronische Reibung entspricht. Für diese heißen Fermi-Verteilungen mit Temperaturen von 3000 K bis 20000 K hat sich gezeigt, dass der Transport durch einen „effektiven“ Diffusionskoeffizienten charakterisiert werden kann, der im Bereich von $17.99 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $24.69 \text{ cm}^2/\text{s}$ liegt und mit steigender Temperatur der initialisierten Anregung zunimmt. Dabei wurde die mit der Starttemperatur verbundene Anregungsenergie aus der vorhandenen Energiedichte nach Gleichung (6.22) unter Berücksichtigung der Fermi-Energie von 5 eV bestimmt.

Im nächsten Schritt wurde ein Anregungsprofil verwendet, welches dem der Elektronenpromotion entspricht. Hierfür wurde eine Peak-Anregung verwendet und sowohl der Fall räumlich isotroper wie auch anisotroper Anregung untersucht. Bereits am Verhalten der Diffusionskoeffizienten der isotropen Peak-Anregung ist deutlich zu erkennen, dass die Richtung der gewählten Start-Verteilung einen erheblichen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten hat: Während die einzelnen, angeregten Wellenvektoren im Energiebereich von 6 eV bis 7 eV einen etwa gleich großen Anteil in Transportrichtung wie auch senkrecht dazu hatten, wurden für die Startenergien von 7.5 eV bis 8.5 eV Wellenvektoren

angeregt, welche hauptsächlich entweder nur Komponenten in Transportrichtung oder senkrecht dazu aufweisen. Im Falle der niedrigen Energien, und damit verbunden der Startverteilung im 45° -Winkel zu den Koordinatenachsen, erhält man Werte für den Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10.63 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $15.06 \text{ cm}^2/\text{s}$. Für größere Start-Energien und eine Anregung entlang der Koordinatenachsen liegen die bestimmten Diffusionskoeffizienten im Bereich von $24.76 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $27.78 \text{ cm}^2/\text{s}$. Der vergleichsweise große Sprung der Diffusionskoeffizienten von einer Peak-Energie von 7 eV zu 7.5 eV ist vermutlich der systembedingten Verkippung der Startvektoren geschuldet. Diese Verkippung um 45° bei Peak-Energien von 6 eV bis 7 eV führt zu einer künstlichen Verschmälerung der Tiefenprofile der Anregungsenergie, da für diese Startverteilungen die Wellenvektoren ja nur einen Bruchteil ihrer Anregungsenergie in Transportrichtung einbringen. Dieses künstliche Zusammenstauchen der Tiefenprofile sorgt für zu kleine Werte für die Halbwertsbreiten der charakterisierenden Fitfunktionen und somit auch für einen zu kleinen Diffusionskoeffizienten. Um den Effekt der Verkippung der angeregten Vektoren abschätzen zu können, wurde in einem ersten Ansatz dieser Verkippung Rechnung getragen, indem die ursprünglichen Achsenabschnitte aus dem zeitlichen Verlauf der Halbwertsbreiten durch $\cos(45^\circ)$ dividiert wurden. Da die so erhaltenen Werte im Bereich von $14.52 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $23.78 \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen und sich damit gut an den Verlauf der Werte für größere Peak-Energien anreihen, ist davon auszugehen, dass diese Verkippung der Anregungs-Vektoren ausschlaggebend für die künstliche Verkleinerung der Diffusionskoeffizienten ist.

Vergleicht man diese Werte für D nun mit den Werten, welche aus einer anisotropen Peak-Anregung in Transportrichtung resultieren, so erhält man effektive Diffusionskoeffizienten im Bereich von $14.29 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $20.15 \text{ cm}^2/\text{s}$. Diese Werte liegen für Peak-Energien bis 7 eV im selben Werte-Bereich wie die der isotropen Peak-Anregung im 45° -Winkel zu den Koordinatenachsen, jedoch sind die Werte für den jeweiligen Energiewert um bis zu $4 \text{ cm}^2/\text{s}$ höher als die der isotropen Verteilung. Da für diese gewählte Anregungsverteilung der Transport begünstigt wird und somit die Anregungsenergie komplett in Transportrichtung zur Verfügung steht, ist dieser Anstieg der Diffusionskoeffizienten nicht verwunderlich.

Die Diffusionskoeffizienten für eine Peak-Anregung senkrecht zur Transportrichtung liegen im Bereich von $7.55 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $21.74 \text{ cm}^2/\text{s}$, und damit meist unter den Werten für Anregung in Transportrichtung. Da hier jedoch auch weniger mit einer künstlichen Verbreiterung der Profile der Anregungsenergie aufgrund von Drift-Effekten zu rechnen ist, steht hier der diffusive Charakter im Vordergrund.

Die bestimmten Werte für D liegen allesamt im Bereich von $7.55 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $27.78 \text{ cm}^2/\text{s}$ und stimmen damit in der Größenordnung gut mit den Werten überein, die in vorigen Arbeiten dieser Arbeitsgruppe für die Berechnung des diffusiven Transportes elektronischer Anregungen verwendet wurden [32]. Es ist durch diese Arbeit gelungen, diesen Parameter für eine elektronische Anre-

gung zu bestimmen, welche sich nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Es hat sich gezeigt, dass der gesamte hier betrachtete Transport offensichtlich nicht durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung aufgrund von Stößen und einer mittleren freien Weglänge, die klein gegen die betrachtete Längenskala ist, bestimmt ist. Vielmehr ist das beobachtete Verhalten auf einen rein ballistischen Transport zurückzuführen.

Um die Drift-Effekte einordnen zu können, wurde neben dem Diffusionskoeffizienten auch die Driftgeschwindigkeit v_D für die jeweilige Anregung bestimmt. Diese sind in Abbildung 7.42 zusammenfassend dargestellt.

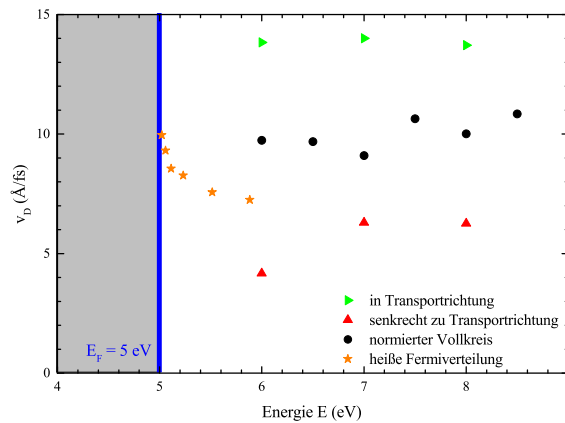


Abbildung 7.42: Driftgeschwindigkeit v_D der verschiedenen Anregungen als Funktion der Energie.

Während es bei den effektiven Diffusionskoeffizienten den Anschein hat, dass die Energie, bei welcher die Anregung initialisiert wird, einen größeren Einfluss auf den Verlauf hat als die Vorzugsrichtung, welche die Wellenvektoren zu Beginn aufweisen, scheint dieser Effekt bei den Driftgeschwindigkeiten genau umgekehrt zu sein: Hier ist die Richtung der Anregung der entscheidende Term während eine Änderung der Energie (bei gleichbleibender Richtung der Anregung) eine untergeordnete Rolle spielt.

Es zeigt sich auch, dass die Ausbreitung des Peaks am schnellsten vorstatten geht, wenn die Anregung direkt in Transportrichtung erzeugt wurde und am langsamsten bei Anregung senkrecht zur Transportrichtung. Die Driftgeschwindigkeit beschreibt die Ausbreitung des Peaks, es wird hier also nicht nur die Dynamik der ursprünglich angeregten Teilchen berücksichtigt sondern auch die der durch Stöße zusätzlich angeregten. Da diese Anregung gleichbedeutend damit ist, dass die ursprünglichen Wellenvektoren einen Teil ihrer Energie und ihres Impulses an den Stoßpartner übertragen, war nicht von vornherein davon auszugehen, dass die Richtung der ursprünglichen Anregung für die Driftgeschwindigkeit maßgeblich ist.

Da dennoch aufgrund die Richtungen bei der Initialisierung eine Trennung der Driftgeschwindigkeiten zu beobachten ist, kann dies als weiteres Indiz dafür gewertet werden, dass innerhalb der betrachteten 2 fs nicht die Wechselwirkung

aufgrund von Stößen dominierend ist sondern der rein ballistische Transport. Dennoch hat sich gezeigt, dass die hierdurch hervorgerufene zeitliche und räumliche Entwicklung einer lokal eingetragenen Anregungsenergie durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten gut beschrieben werden kann.

In dieser Arbeit wurden Werte für diesen effektiven Diffusionsparameter bestimmt und dessen Abhängigkeit von den Anregungsparametern untersucht. Es ergeben sich folgende Abhängigkeiten:

Der „effektive“ Diffusionskoeffizient

- steigt mit zunehmender Temperatur T_{start} der heißen Fermi-Verteilungen.
- nimmt mit zunehmender Energie E , bei welcher eine Peak-Anregung platziert wird, zu.
- ist abhängig von der Richtung der initialisierten Peak-Anregung:
 - Bei einer isotropen Anregung, welche in einem Winkel von 45° zu den Koordinatenachsen initialisiert wurde, liegt D deutlich unterhalb der Werte für eine Initialisierung entlang der Koordinatenachsen.
 - Eine Anregung in Transportrichtung ruft meist größere D s hervor als eine Anregung senkrecht zur Transportrichtung.
- wird teilweise durch Überlagerung mit Dispersionseffekten künstlich vergrößert.
- passt sowohl für die thermische Anregung wie auch die isotropen und anisotropen Peak-Anregungen sehr gut zu den bisherigen Theorien, welche für Rechnungen mittels Molekulardynamik verwendet wurden.

Durch die Bestimmung dieser energie- und richtungsabhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten ist es nun möglich, in zukünftigen Simulationen die Rechnungen, welche in Kapitel 4 präsentiert wurden, individueller auf das vorliegende Szenario der unterschiedlichen Anregungen einzustellen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die experimentell beobachtete Größenordnung der Beschusswinkelabhängigkeit der inneren und externen Elektronenausbeute durch Computersimulationen zu reproduzieren und, damit verbunden, das allgemeine Transportverhalten kinetisch induzierter heißer Elektronen im Festkörper zu studieren.

Als Ergebnis der ersten Fragestellung kann festgehalten werden, dass der bislang von Duvenbeck et al. angenommene, rein diffusive Transport elektronischer Anregung im Festkörper nicht ausreicht, um sowohl den inneren als auch den externen Elektronenemissionsprozess in Dünnschichtsystemen zu verstehen. Denn während der im Rahmen der durchgeführten Simulationen benutzte Richardson-Dushman-Formalismus an den Grenzflächen des Modellkristalls zur Berechnung der Elektronenausbeuten für die externe Emission eine gute Übereinstimmung liefert, gelingt es für die innere Emission weder eine qualitative noch eine quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Messdaten zu erzielen.

Der fundamentale Unterschied zwischen beiden Emissionsprozessen liegt im Einfluss des Transports der elektronischen Anregung. Denn während bei der externen Emission der (oberflächennahe) Ort der Anregung (nahezu) gleichzeitig mit dem Ort der Emission übereinstimmt, müssen die heißen Elektronen für die innere Emission zunächst den kompletten Modellkristall durchqueren, was im Rahmen des bisher verwendeten diffusiven Transportansatzes zu einer massiven Abschwächung und Verzerrung der inneren Elektronenausbeute führt.

Durch Arbeiten von Meyer [15] und Sternglass [59] wurde jedoch gezeigt, dass der Transport kinetisch induzierter heißer Elektronen im Festkörper als ballistisch angenommen werden kann. Hierauf aufbauend wurde ein Hybridmodell entwickelt, welches annimmt, dass alle Schichten des Modellkristalls als Quellen heißer Elektronen angesehen werden können, welche ballistisch an die Ober- und Unterseite des Modellkristalls transportiert werden und dort zur jeweiligen Emission beitragen können.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, ist es mit dem Hybridmodell möglich, die Größenordnung der gemessenen Ausbeuten von sowohl innerer wie auch externer Emission mit den experimentell gemessenen Werten in Einklang zu bringen. Hierbei wurde insbesondere herausgearbeitet, dass die Annahme eines ballistischen Transports der entscheidende Faktor zur Übereinstimmung

ist, während der Einfluss von gewählter Barrierenhöhe oder gewählter Randbedingung weniger Effekt auf die innere Ausbeute zu haben scheint.

Um auch die Beschusswinkelabhängigkeit reproduzieren zu können, muss eine weitere Annahme getroffen werden. Analog zu Heuser [60] wird angenommen, dass bei der Anregung heißer Elektronen nicht nur Energie sondern auch Impuls übertragen wird, die Elektronen also eine Erinnerung daran haben, unter welchem Winkel sie angeregt worden sind. Durch die grobe Abschätzung, dass sich alle heißen Elektronen nach der Anregung ballistisch in Richtung des Projektils bewegen, ist es somit möglich die experimentell beobachtete Beschusswinkelabhängigkeit qualitativ zu reproduzieren.

Aus dem Hybridmodell leiten sich somit zwei weitere Fragestellungen ab. Zum einen gilt es, eine eventuelle Vorzugsrichtung der heißen Elektronen zu erörtern, zum anderen ist der bislang vereinfacht angenommene ballistische Transport näher zu untersuchen, welcher in dieser Arbeit als gradlinig und energieunabhängig angenommen wird. Während in der Dissertation von Heuser die erste Fragestellung diskutiert wird, beschäftigt sich der zweite Teil der vorliegenden Arbeit mit dem ballistischen Transportverhalten der angeregten Elektronen und verwendet hierfür die Boltzmann-Transport-Gleichung.

Aufgrund der Limitierung der Rechnerkapazitäten wird hierzu als Modellsystem eine Säule aus dem Modellkristall extrahiert, und dort exemplarisch der ballistische Transport der angeregten Elektronen in einer 1-dimensionalen Umgebung mit 2-dimensionalen Stößen simuliert. Hierzu werden die betrachteten Zellen in ein Gitter aus diskreten Zuständen im k -Raum eingebettet, diese gemäß vorgegebener Verteilungsfunktionen besetzt und danach durch Stöße der k -Vektoren untereinander sowie durch den Einfluss von Transportprozessen das zeitliche und räumliche Verhalten der Anregungsenergie entlang der gewählten Vorzugsrichtung dokumentiert.

Die Auswertung der Ortsabhängigkeit dieser Anregungsenergie im zeitlichen Verlauf hat gezeigt, dass sich sowohl die Breite wie auch die Position dieser Anregungsenergie im Modellkristall im zeitlichen Verlauf ändert. Daher ist davon auszugehen, dass der Transport der Anregungsenergie sowohl einen diffusiven wie auch einen ballistischen Anteil hat.

Um die Effizienz des Transportes abschätzen zu können wird die Breite der Anregungsenergieprofile ausgewertet und ein „effektiver“ Diffusionskoeffizient eingeführt, welcher als Gradmesser für die Güte des Transportes dienen soll.

Im Fall eines thermischen, an elektronische Reibung angelehnten, isotropen Anregungsprozesses heißer Elektronen wird hier eine Elektronentemperaturabhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten beobachtet, welcher jedoch mit zunehmendem Wert der Starttemperatur (und somit Anregungsenergie) ein Sättigungsverhalten zu erreichen scheint und Werte zwischen $18 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $25 \text{ cm}^2/\text{s}$ aufweist.

Für den punktuellen, an Elektronenpromotion angelehnten Anregungsprozes-

ses eines heißen Elektrons wird ebenfalls eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie beobachtet und ein effektiver Diffusionskoeffizient zwischen $8 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $28 \text{ cm}^2/\text{s}$ beobachtet.

Hierbei zeigt sich weiterhin, dass nicht nur die Anregungsenergie des besetzten Zustands sondern auch dessen Ursprungsrichtung einen Effekt auf den Wert des Diffusionskoeffizienten in Transportrichtung hat.

Die Zeitskala, auf welcher die verschiedenen Zustände miteinander wechselwirken, stimmt hier auch mit dem Zeitintervall überein, welches von Sroubek [107, 108] für die Wechselwirkung heißer Elektronen im Festkörper angenommen wird.

Da auch in Zukunft ein rein ballistisches dreidimensionales Transportmodell deutlich zu viel Rechenzeit in Anspruch nehmen wird und somit als Alternative zum dreidimensionalen Diffusionsmodell nicht in Frage kommt, wird eine mögliche Verwendung der Erkenntnisse aus dem ballistischen Modell dieser Arbeit in der Einfütterung der gewonnen richtungsabhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten liegen. Diese können für verschiedene Start-Szenarien vorab bestimmt werden und als Input-Datei für die Diffusionsgleichung dienen. Dadurch kann in Zukunft der Transport der elektronischen Anregung weiterhin als diffusiv betrachtet werden, dem Impulsübertrag von stoßendem Atom auf angeregtes Elektron wird dann aber entsprechend durch die Vorgabe eines entsprechenden richtungs- und energieabhängigen D 's Rechnung getragen.

Die bisher vorgestellten Rechnungen sowohl zur Diffusionsgleichung wie auch zur Boltzmann-Transport-Gleichung berücksichtigen lediglich den Transport der Elektronen innerhalb des Modellkristalls. Im Gegensatz zur Diffusionsgleichung, wo eine Elektronentemperatur zur Bestimmung der Elektronenemission verwendet wurde, und somit auch keine Kenntnis über die Dynamik einzelner Elektronen vorliegt, bietet nun die Boltzmann-Gleichung die Möglichkeit, anhand der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände jedes Elektron einzeln zu verfolgen. Somit kann man mit diesem Ansatz auch anhand der bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeiten verfolgen, wann ein einzelnes Elektron den Kristall verlassen kann. Dadurch erhält man die Möglichkeit, die Elektronendynamik sowohl innerhalb wie auch außerhalb des Kristalls zu betrachten. Ohne eine Erweiterung des Modellsystems (beispielsweise um eine angrenzende Metallschicht, über die die angeregten Elektronen abfließen können) würden die austretenden Elektronen zur Ausbildung einer Raumladung außerhalb des Kristalls führen. Um diese Vorgänge außerhalb des Kristalls beschreiben zu können, bietet sich ein Modell nach Wendelen et. al [110, 111] an.

Hierbei wird der Transport der Anregung innerhalb eines Festkörpers mittels Stoßintegral der Boltzmann-Gleichung behandelt, während die sich ausbildende Raum-Ladung oberhalb des betrachteten Festkörpers mittels eines Particle-in-Cell-Modells behandelt wird, indem die Elektronen als Teilchen mit einem gewissen Gewicht angesehen werden, welches sich mit einer ihnen aufgrund des lokal vorherrschenden elektrischen Feldes zugeordneten Geschwindigkeit in einer Raumdimension senkrecht von der Oberfläche weg bis zu einer gewissen

Distanz bewegen kann. Hiermit wäre es prinzipiell möglich, für die verschiedenen Arten der elektronischen Anregung den Transportprozess innerhalb des Kristalls sowie die Emission angeregter Elektronen über eine gewisse Potentialbarriere hinweg simulieren zu können.

Sowohl durch die Verwendung der in dieser Arbeit bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten im Rahmen der Rechnungen zum Diffusionsmodell und zur kinetischen Elektronenemission wie auch durch Verwendung des Boltzmann-Modells in Kombination mit dem Particle-in-Cell-Modells können in zukünftigen Rechnungen weitere Untersuchungen zur Elektronenemission aus metallischen Festkörpern gewonnen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Intel.com. Intel chips timeline. <http://www.intel.com/content/www/us/en/history/history-intel-chips-timeline-poster.html>, 24.09.2014.
- [2] A. Wucher. Sputtering: Experiment. *Mat Fys Medd Dan Vid Selsk*, 52:405, 2007.
- [3] H.M. Urbassek. Sputter theory. *Mat Fys Medd Dan Vid Selsk*, 52:433, 2007.
- [4] P. Sigmund. Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystallinetargets. *Phys. Rev.*, 184:383–416, 1969.
- [5] J. Lindhard and M. Scharff. Energy dissipation by Ions in the keV Region. *Phys. Rev.*, 124:128, 1961.
- [6] U. Fano and W. Lichten. Interpretation of Ar⁺-Ar collisions at 50 KeV. *Phys. Rev. Lett.*, 14(16):627, 1965.
- [7] A. Duvenbeck, S. Hanke, B. Weidtmann, and A. Wucher. A molecular dynamics investigation of kinetic electron emission from silver surfaces under varying angle of projectile impact. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 269(14):1661–1664, 2011.
- [8] R. A. Baragiola. Principles and mechanisms of ion induced electron emission. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 78:223–238, 1993.
- [9] C. Herring and M. H. Nichols. Thermionic Emission. *Reviews of Modern Physics*, 21(2):185–270, 1949.
- [10] S. Meyer, D. Diesing, and A. Wucher. Kinetic electron excitation in atomic collision cascades. *Phys. Rev. Lett.*, 93(13):137601, 2004.
- [11] Z. Sroubek. Electron emission from solids bombarded by slow neutrals. *Phys. Rev. Lett.*, 78(16):3209–3212, 1997.
- [12] H. Eder, F. Aumayr, and H. Winter. Search for projectile charge dependence of kinetic electron emission from clean polycrystalline gold. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 154(1-4):185–193, 1999.
- [13] A. Duvenbeck, Z. Sroubek, and A. Wucher. Electronic excitation in atomic collision cascades. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 228:325–329, 2005.
- [14] S. Hanke, A. Duvenbeck, C. Heuser, B. Weidtmann, D. Diesing, M. Marpe, and A. Wucher. Computer simulation of internal electron emission in ion-bombarded metals. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 303:55–58, 2013.

- [15] S. Meyer, C. Heuser, D. Diesing, and A. Wucher. Kinetic electronic excitation of solids by fast-particle bombardment. *Phys. Rev. B*, 78(3), 2008.
- [16] D. A. Kovacs, A. Golczewski, G. Kowarik, F. Aumayr, and D. Diesing. Low-energy ion-induced electron emission in metal-insulator-metal sandwich structures. *Phys. Rev. B*, 81(7), 2010.
- [17] R. A. Baragiola, E. V. Alonso, A. Oliva, A. Bonnano, and F. Xu. Fast electrons from slow atomic collisions. *Phys. Rev. A*, 45(7, B):5286–5288, 1992.
- [18] H. Kanter. Slow-Electron Mean Free Paths in Aluminum, Silver and Gold. *Phys. Rev. B*, 1(2):522–536, 1970.
- [19] C. Heuser, M. Marpe, D. Diesing, and A. Wucher. Kinetic excitation of solids induced by energetic particle bombardment: Influence of impact angle. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 267(4):601–604, 2009.
- [20] H. M. Urbassek. Molecular-dynamics simulation of sputtering. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 122(3):427–441, 1997.
- [21] R. Behrisch, editor. *Sputtering by Particle Bombardment I*, volume 47. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1981.
- [22] A. Duvenbeck, O. Weingart, V. Buss, and A. Wucher. On the role of electronic friction and electron promotion in kinetic excitation of solids. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 255:281–285, 2007.
- [23] A. Duvenbeck, O. Weingart, V. Buss, and A. Wucher. Electronic friction and electron promotion in atomic collision cascades. *New J. Phys.*, 9:38, 2007.
- [24] B. Weidtmann, A. Duvenbeck, and A. Wucher. Predicting secondary ion formation in molecular dynamics simulations of sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 255:813–815, 2008.
- [25] B. Weidtmann, S. Hanke, A. Duvenbeck, and A. Wucher. Influence of the polar angle of incidence on secondary ion formation in self-sputtering of silver. *Surf. Interface Anal.*, 43(1-2):24–27, 2011.
- [26] B. Weidtmann, S. Hanke, A. Duvenbeck, and A. Wucher. The role of electron temperature dynamics for secondary ion formation. *Surf. Interface Anal.*, 45(1):72–74, 2013.
- [27] B. Weidtmann, A. Duvenbeck, and A. Wucher. Does local disorder influence secondary ion formation? *Surf. Interface Anal.*, 46:18–21, 2014.
- [28] R. W. Davies. Boltzmann-equation study of hot-electron relaxation in metals. *Phys. Rev.*, 181(3):1118–1127, 1969.

-
- [29] K. Ohya. Monte carlo simulation of heavy ion induced kinetic electron emission from an a1 surface. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 195(3-4):281–290, 2002.
- [30] A. Duvenbeck, F. Sroubek, Z. Sroubek, and A. Wucher. Computer simulation of low-energy electronic excitations in atomic collision cascades. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 225:464, 2004.
- [31] D. A. Kovacs, J. Winter, S. Meyer, A. Wucher, and D. Diesing. Photo and particle induced transport of excited carriers in thin film tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 76:235408, 2007.
- [32] A. Duvenbeck and A. Wucher. Low energy electronic excitation in atomic collision cascades: a nonlinear transport model. *Phys. Rev. B*, 72:165408, 2005.
- [33] A. Duvenbeck, B. Weidtmann, and A. Wucher. Predicting kinetic electron emission in molecular dynamics simulations of sputtering. *J Phys. Chem. C*, 114(12):5715–5720, 2010.
- [34] D. E. Harrison, P. W. Kelly, B. Garrison, and N. Winograd. Low-energy ion impact phenomena on single-crystal surfaces. *Surf. Sci.*, 76(2):311–322, 1978.
- [35] Srim 2003 software package. <http://www.srim.org>.
- [36] C. Heuser. Berechnung der Energieverluste des Projektils an das elektronische System sowie an das atomare System, berechnet mit SRIM. Personal Communication, 2014.
- [37] C. L. Kelchner, D. M. Halstead, L. S. Perkins, N. M. Wallace, and A. E. DePristo. Construction and evaluation of embedding functions. *Surf. Sci.*, 310:425, 1994.
- [38] A. Wucher and B. J. Garrison. Cluster formation in sputtering: A molecular dynamics study using the MD/MC-corrected effective medium potential. *J. Chem. Phys.*, 105(14):5999–6007, 1996.
- [39] J. Lindhard and M. Scharff. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Mat Fys Medd Dan Vid Selsk*, 27(15):1–31, 1953.
- [40] B. A. Trubnikov and Yu. N. Yavlinskii. Energy loss of slow protons in metals. *Sov. Phys. JETP*, 48:253–260, 1965.
- [41] M. Lindenblatt, E. Pehlke, A. Duvenbeck, B. Rethfeld, and A. Wucher. Kinetic excitation of solids: The concept of electronic friction. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 246(2):333–339, 2006.
- [42] A. Duvenbeck, O. Weingart, V. Buss, and A. Wucher. Electron promotion and electronic friction in atomic collision cascades. *New J. Phys*, 9, 2007.

- [43] A. Duvenbeck, B. Weidtmann, O. Weingart, and A. Wucher. Modeling hot-electron generation induced by electron promotion in atomic collision cascades in metals. *Phys. Rev. B*, 77(24):245444, 2008.
- [44] T. Fließbach. *Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 3. edition, 1999.
- [45] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y. S. Lee, and M. C. Downer. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission. *Phys. Rev. B*, 50:8016–8019, 1994.
- [46] A. Duvenbeck. *Computer Simulation of Electronic Excitation in Atomic Collision Cascades*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [47] M. Kaveh and N. Wisser. Electron-electron scattering in conducting materials. *Adv. in Phys.*, 33(4):257–372, 1984.
- [48] R. Berman. *Thermal Conduction in Solids*. Oxford studies in physics. Clarendon Press, 1976.
- [49] A. Tveito and R. Winther. *Introduction to Partial Differential Equations: A Computational Approach*, volume 29 of *Texts in Applied Mathematics*. Springer-Verlag Heidelberg, 1998.
- [50] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 1999.
- [51] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [52] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, 2012.
- [53] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids: I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98, 1967.
- [54] D. A. Kovacs, T. Peters, C. Haake, M. Schleberger, A. Wucher, A. Golzewski, F. Aumayr, and D. Diesing. Potential electron emission induced by multiply charged ions in thin film tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 77: 245432, 2008.
- [55] S. Dushman. Electron emission from metals as a function of temperature. *Phys. Rev.*, 21(6):0623–0636, 1923.
- [56] G. Falcone and Z. Sroubek. Electronic excitation spectra and energy losses of slow ions in solids. *Phys. Rev. B*, 39:1999–2003, 1989.
- [57] T. Weis. *Modellstudien zum Ladungsträgertransport über Korngrenzen in photovoltaischen Materialien*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 1999.
- [58] J. Ferrón, E. V. Alonso, R. A. Baragiola, and A. Olivafiorio. Dependence of ion-electron emission from clean metals on the incidence angle of the projectile. *Phys. Rev. B*, 24(8):4412–4419, 1981.

-
- [59] E. J. Sternglass. Theory of secondary electron emission by high-speed ions. *Phys. Rev.*, 108:1–12, 1957.
- [60] C. Heuser. *Beschusswinkelabhängige kinetisch induzierte elektronische Anregung in Dünnschichtsystemen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2012.
- [61] A. Duvenbeck. *Molekulardynamische Untersuchungen zur Zerstäubung einer Ag(111)-Einkristalloberfläche unter Beschuss mit polyatomaren Projektilen*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [62] S. Hanke. *Modellierung kinetischer Anregungsprozesse bei der Teilchen-Oberflächen-Wechselwirkung*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2010.
- [63] B. Weidtmann. *Statistische Analyse kinetisch induzierter Energietransferprozesse an Silberoberflächen*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2007.
- [64] B. Weidtmann. *Computer-Simulation der Sekundärionenbildung beim Beschuss von Metallen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2012.
- [65] J. D. Kress and A. E. DePristo. Corrected effective medium method. ii. n-body formulation. *J. Chem. Phys.*, 88:2596–2608, 1988.
- [66] B. A. Brusilovsky. Directional effects in kinetic ion-electron emission. *Vacuum*, 35(12):595 – 615, 1985.
- [67] B. Weidtmann, S. Hanke, A. Duvenbeck, and A. Wucher. Computer simulation of cluster impact induced electronic excitation of solids. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 303:51–54, 2013.
- [68] D. R. Lide, editor. *"Crystallographic Data on Minerals" in CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [69] H. B. Michaelson. Work function of elements and its periodicity. *J. Appl. Phys.*, 48(11):4729–4733, 1977.
- [70] C. Heuser and A. Wucher. Energy and impact angle dependence of sub-threshold external electron emission. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 317:37–43, 2013.
- [71] M. Marpe, C. Heuser, D. Diesing, and A. Wucher. Internal electron emission in metal-insulator-metal thin film tunnel devices bombarded with kev argon and gold-cluster projectiles. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 269(9):972–976, 2011.
- [72] Lu Qi-Liang, Zhou Zhu-Ying, Shi Li-Qun, and Zhao Guo-Qing. Incident angle dependence of secondary electron emission from carbon induced by swift H_2^+ . *Chinese Physics*, 14(7):1465, 2005.
- [73] C. Heuser. Oberflächenrauhigkeit im Experiment. Personal Communication, 2014.

- [74] M. P. Ray, R. E. Lake, and C. E. Sosolik. Energy transfer in quasibinary and collective scattering events at a $ag(001)$ surface. *Phys. Rev. B*, 79: 155446, 2009.
- [75] D. Diesing, G. Kritzler, M. Stermann, D. Nolting, and A. Otto. Metal/insulator/metal junctions for electrochemical surface science. *J. Solid State Electr.*, 7(7):389–415, 2003.
- [76] W. Li and D. Y. Li. On the correlation between surface roughness and work function in copper. *J. Chem. Phys.*, 122(6), 2005.
- [77] C. Heuser, M. Marpe, D. Diesing, and A. Wucher. The possible role of anisotropy in kinetic electronic excitation of solids by particle bombardment. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 269(11, SI):1190–1194, 2011.
- [78] J. I. Juaristi, M. Rösler, and F. J. García de Abajo. Contribution of the excitation of conduction band electrons to the kinetic electron emission induced by slow ions in metals. *Phys. Rev. B*, 58(23):15838–15846, 1998.
- [79] L. Boltzmann. Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. *Wien. Ber.*, 66:275–370, 1872.
- [80] F. Schwabl. *Statistische Mechanik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2006.
- [81] B. R. Nag. *Electron Transport in Compound Semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1980.
- [82] D. Wolf. Transporttheorie nach Boltzmann. Vorlesung, Nov. 2010.
- [83] M. El Kharrazi. *Elektronischer Transport über Metal-Isolator-Grenzflächen*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2011.
- [84] B. Rethfeld. *Mikroskopische Prozesse bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich*. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, 1999.
- [85] D. W. Snoke, W. W. Ruhle, Y. C. Lu, and E. Bauser. Evolution of a nonthermal electron energy distribution in GaAs. *Phys. Rev. B*, 45(19): 10979–10989, 1992.
- [86] J. Jäckle. *Einführung in die Transporttheorie*. Vieweg, 1978.
- [87] R. Kubo. *Statistical Mechanics*. North - Holland Publishing Company, 1965.
- [88] R. Knorren, K. H. Bennemann, R. Burgermeister, and M. Aeschlimann. Dynamics of excited electrons in copper and ferromagnetic transition metals: Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 61:9427–9440, 2000.
- [89] Hiroo Totsuji, M. Sanusi Liman, Chieko Totsuji, and Kenji Tsuruta. Thermodynamics of a two-dimensional yukawa fluid. *Phys. Rev. E*, 70: 016405, 2004.

-
- [90] M. Lundstrom. *Fundamentals of carrier transport*. Cambridge University Press, second edition edition, 2000.
- [91] A. Haug. *Theoretical Solid State Physics Volume 1*. Pergamon Press Ltd., 1972.
- [92] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [93] J. M. Ziman. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford University Press, 1979.
- [94] S. Hanke, A. Duvenbeck, B. Weidtmann, and A. Wucher. Influence of the polar angle of incidence on electronic substrate excitations in keV self-bombardment of solid silver. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 269(14):1665–1667, 2011.
- [95] R. Binder, H.S. Kohler, M. Bonitz, and N. Kwong. Green’s function description of momentum-orientation relaxation of photoexcited electron plasmas in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 55(8):5110–5116, 1997.
- [96] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B*, 50:15337–15348, 1994.
- [97] H. Haug and S. W. Koch. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific, fifth edition, 2009.
- [98] Supercomputer Cray-XT6m
. <https://www.uni-due.de/zim/services/wissenschaftlichesrechnen/cray.php> .
- [99] Message Passing Interface Forum. *MPI: A Message-Passing Interface Standard, Version 2.2*. High-Performance Computing Center Stuttgart, 2009.
- [100] A. Duvenbeck. Diskussion zur Wahl des Abschirmparameters. Personal Communication, 27.06.2013.
- [101] V. V. Aristov. *Direct Methods for Solving the Boltzmann Equation and Study of Nonequilibrium Flows*, volume 60 of *Fluid Mechanics and its Applications*. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [102] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München Wien, 3. auflage edition, 2007.
- [103] S. A. Socolofsky and G. H. Jirka. Environmental fluid mechanics, part i: Mass transfer and diffusion. 2nd edition. Engineering - Lectures, 2002.
- [104] A. Duvenbeck and B. Weidtmann. Numerische Physik mit Matlab. Vorlesung, Sommersemester 2013.
- [105] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.*, 1(1), 1979.

- [106] F. Ladstädter, U. Hohenester, P. Puschnig, and C. Ambrosch-Draxl. First-principles calculation of hot-electron scattering in metals. *Phys. Rev. B*, 70(23), 2004.
- [107] Z. Sroubek, X. Chen, and J. A. Yarmoff. Ion formation and kinetic electron emission during the impact of slow atomic metal particles on metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 73(4):045427–, 2006.
- [108] Z. Sroubek. Kinetic electron emission from metals induced by impact of slow atomic particles. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 268(21):3377–3380, 2010.
- [109] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantenmechanik Teil 2*. Walter de Gruyter, 1999.
- [110] W. Wendelen, B. Y. Mueller, D. Autrique, B. Rethfeld, and A. Bogaerts. Space charge corrected electron emission from an aluminum surface under non-equilibrium conditions. *J. Appl. Phys.*, 111(11), 2012.
- [111] W. Wendelen, B. Y. Mueller, D. Autrique, A. Bogaerts, and B. Rethfeld. Modeling ultrashort laser-induced emission from a negatively biased metal. *Appl. Phys. Lett.*, 103(22), 2013.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um den Menschen zu danken, die maßgeblich zum Gelingen meiner Promotion und dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie. Ohne ihre Unterstützung wäre diese Arbeit vermutlich nicht zustande gekommen. Danke, dass ihr an mich geglaubt habt und mir auch in Phasen, wo meine Arbeit ins Stocken geraten ist, aufmunternd zur Seite gestanden habt.

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. A. Wucher, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Nach der entsprechenden Einarbeitung hatte ich so die Möglichkeit, den verwendeten Quellcode in dieser Arbeitsgruppe eigenständig zu implementieren und konnte so etliche Erfahrungen bei der Umsetzung eines solchen Projektes sammeln. Ich möchte mich außerdem dafür bedanken, dass er mir in schwierigen Situationen stets neue Perspektiven aufgezeigt und in den Diskussionen mit kompetentem Rat weitergeholfen hat.

Ebenso möchte ich Frau Prof. Dr. B. Rethfeld für die Übernahme des Zweitgutachtens danken. Gerne denke ich auch an meine beiden Aufenthalte in ihrer Arbeitsgruppe in Kaiserslautern zurück. Dort habe ich viele neue Anregungen bekommen und in den Diskussionen dort in kürzester Zeit sehr viel von den vorhandenen Erfahrungen rund um das Thema Boltzmann-Gleichung profitieren können. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken.

Einen besonderen Dank möchte ich Mourad El Kharazzi aussprechen, der für mich während der gesamten Promotion ein zuverlässiger und kompetenter Ansprechpartner war und mir in unzähligen Diskussionsrunden immer wieder neue Denkanstöße gegeben hat, wenn ich Rat brauchte.

Christian Heuser möchte ich für die vielen Diskussionen zum Thema Elektronenemission danken, in denen ich viel von seinen Erfahrungen auf diesem Gebiet profitieren konnte. Darüber hinaus hatte er stets ein offenes Ohr für mich und hat mich während meiner Promotion immer unterstützt. So konnte ich mich auch immer abseits von Fachlichem an ihn wenden.

Boris Weidtmann gebührt ebenfalls mein Dank, da ich mich während meiner Promotion stets mit - teilweise noch so dummen - Fragen an ihn wenden konnte und er mir immer mit Rat zur Seite stand.

Bei Andreas Duvenbeck möchte ich mich für die Unterstützung während der Einarbeitungsphase bedanken.

Den restlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, welche durch den Sonderforschungsbereich 616 „Energiedissipation an Oberflächen“ den für die Durchführung dieser Arbeit notwendigen finanziellen Rahmen gebildet hat. Darüber hinaus möchte ich mich bedanken, dass der SFB616 mir die Teilnahme an zwei internationalen Konferenzen ermöglicht hat.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Wörtlich oder inhaltlich übernommene Gedankengänge habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich diese Dissertation ausschließlich in diesem Promotionsverfahren eingereicht habe und keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Mit dieser Arbeit wird die Erreichung des Doktorgrads (Dr. rer. nat.) gemäß § 1 Satz 2 angestrebt.

Duisburg, 27. Januar 2015

Stefanie Hanke

Ort, Datum

Unterschrift