

FZR-228

Juli 1998

Karsten Albe

**Computersimulationen zu Struktur und
Wachstum von Bornitrid**

Archiv-Ex.:

Herausgeber:
FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF
Postfach 51 01 19
D-01314 Dresden
Telefon +49 351 26 00
Telefax +49 351 2 69 04 61
<http://www.fz-rossendorf.de/>

Als Manuskript gedruckt
Alle Rechte beim Herausgeber

FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF
Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung

Computersimulationen zu Struktur und Wachstum von Bornitrid

von der
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden
genehmigte

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Karsten Albe
geboren am 3.11.1967 in Hildesheim

Eingereicht am: 23.4.1998
Tag der Verteidigung: 6.7.1998

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. G. Soff

Gutachter:

Prof. Dr. W. Möller	TU Dresden
Priv. Doz. Dr. H. Hofsäss	Universität Konstanz
Prof. Dr. H.M. Urbassek	Universität Kaiserslautern

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen	IV
Einleitung	1
1 Eigenschaften des Bornitrids	4
1.1 Struktur und Bindung	4
1.2 Verfahren zur Schichtabscheidung	6
1.3 Depositionsparameter	9
1.4 Charakteristische Schichtbildung	11
1.5 Wachstumsmodelle	12
1.6 Zusammenfassung	14
2 Methoden der Computersimulation	16
3 Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie	20
3.1 Kohn-Sham- und Harris-Funktional	21
3.2 Lokale Dichtenäherung und Gradientenkorrektur	22
3.3 Hellmann-Feynman-Theorem	23
3.4 Pseudopotential-Näherung	24
3.5 Lösungsvarianten der Kohn-Sham-Gleichung	26
3.6 Übersicht der verwendeten Programmcodes	27
4 Thermomechanische Eigenschaften von Bornitrid	29
4.1 Freie Energie	30
4.2 Methode	32
4.3 Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen	35
4.3.1 Grundstruktureigenschaften	35
4.3.2 Elastische Konstanten	41
4.4 Debye-Grüneisen-Näherung	43
4.5 Anharmonische Effekte in <i>c</i> -BN	46

4.6	Phasendiagramm	48
4.6.1	Diskussion	50
5	Intrinsische Punktdefekte	52
5.1	Berechnung der Bildungsenergien	53
5.2	Punktdefekte in <i>c</i> -BN	54
5.2.1	Intrinsische Zwischengitteratome	54
5.2.2	Vakanzen	57
5.2.3	Platzwechseldefekte	58
5.3	Punktdefekte in <i>h</i> -BN	58
5.3.1	Interkalierte Defekte	58
5.3.2	Leerstellen und Platzwechsel	60
5.4	Diskussion	60
6	Theorie der klassischen interatomaren Potentiale	62
6.1	Van-der-Waals-Bindung	63
6.2	Ionische Bindung	63
6.3	Kovalente Bindung	64
6.3.1	Clusterfunktionen: Stillinger-Weber-Potential	65
6.3.2	Clusterfunktionale und Bindungsordnung	67
6.4	Metallische Bindung	69
6.5	Repulsive Paarpotentiale	69
7	Klassisches Potential für Bornitrid	71
7.1	Anforderungsprofil	71
7.2	Kovalenz und Ionizität	72
7.3	Funktional der potentiellen Energie	76
7.4	Fitprozedur	78
7.5	Bor-Stickstoff-Bindung	79
7.5.1	Einfache Koordination: BN-Dimer	79
7.5.2	Zweifache Koordination	81
7.5.3	Höhere Koordinationen	83
7.5.4	<i>Bond-Order-Parameter</i>	84
	Allgemeine Darstellung	84
	Winkelabhängige Darstellung	86
7.6	Borbindung	96
7.6.1	Einfache Koordination: B ₂ -Dimer	97
7.6.2	Zweifache Koordination	97
7.6.3	Höhere Koordinationen	98
7.6.4	<i>Bond-Order-Parameter</i>	100
	Allgemeine Darstellung	100
	Winkelabhängige Darstellung	100
7.7	Stickstoffbindung	108

7.7.1	Einfache Koordination: N ₂ -Dimer	108
7.7.2	Zweifache Koordination	108
7.7.3	<i>Bond-Order</i> -Parameter und höhere Koordinationen	109
7.8	Potentialflanken	111
7.9	Vergleich der Bindungseigenschaften	114
7.10	<i>Overbinding</i> -Korrektur und gemischte Bindungen	117
7.11	Moleküle	120
7.12	Defekte und <i>Cutoff</i> -Radien	121
7.13	Zusammenfassung	124
8	Modellierung der ionengestützten Schichtabscheidung	128
8.1	Fundamentale Prozesse	128
8.1.1	Inelastischer und elastischer Energieverlust	130
8.2	Molekulardynamik	131
8.2.1	Integrationsschemata	132
8.2.2	Simulationszelle und Randbedingungen	133
8.2.3	Nachbarschaftslisten und <i>Linked Cells</i>	134
8.2.4	Thermalisierung	135
8.2.5	Stabilitätsuntersuchungen	136
9	Simulation des ionengestützten Schichtwachstums von BN	138
9.1	Simulation	138
9.2	Ergebnis	139
9.3	Diskussion	141
10	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Anhang	145
A.1	Elastische Konstanten 2. Ordnung	145
A.2	Levenberg-Marquardt-Methode	151
A.3	BN-Potential: Erste Variante	154
	Abbildungsverzeichnis	155
	Tabellenverzeichnis	158
	Literaturverzeichnis	160
	Danksagung	175
	Erklärung	177
	Thesen	178

Verzeichnis der Abkürzungen

a.u. Atomar Unit	HRTEM High Resolution Transmission Electron Microscopy
CVD Chemical Vapor Deposition	HTHP High Pressure, High Temperature
c-BN Kubisches Bornitrid	I/A Ionen zu Atom-Verhältnis
BCA Binary Collision Approximation	IBAD Ion Beam Assisted Deposition
BCC Body Centered Cube	IBED Ion Beam Enhanced Deposition
BLYP Becke, Lee, Yang, Parr	IR Infrared Spectroscopy
CI Configuration Interaction	KS Kohn-Sham
DFT Density Functional Theory	LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals
DNP Double-Numerical Basis Functions with Polarization	LDA Local Density Approximation
EAM Embedded Atom Method	LJ Lenard-Jones Potential
EELS Electron Energy Loss Spectroscopy	MD Molekulardynamik
FCC Face Centered Cube	MO Molecule-Orbital
FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy	MSIBD Mass Separated Ion Beam Deposition
f.u. Formula Unit	PACVD Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
GGA Generalized Gradient Approximation	PLD Pulsed Laser Deposition
h-BN Hexagonales Bornitrid	PVD Physical Vapor Deposition
HCP Hexagonal Closed Packing	QMC Quantum Monte-Carlo
HF Hartree-Fock	r-BN Rhomboedrisches Bornitrid
	SCF Self-Consistent Field

***t*-BN** Turbostratisches Bornitrid

***ta*-C** Tetragonal Amorphous Carbon

TRIM TRansport of Ions in Matter

U-HF Unrestricted Hartree-Fock

***w*-BN** Wurtzitisches Bornitrid

XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy

ZBL Ziegler-Biersack-Littmark

Einleitung

„Mir selber komme ich vor wie ein Knabe, der am Meeresufer spielt und sich damit belustigt, daß er dann und wann einen glatten Kiesel oder eine schönere Muschel als gewöhnlich findet, während der große Ozean der Wahrheit unerforscht vor ihm liegt.“

ISAAC NEWTON, aus F. Dessauer „Weltfahrt der Erkenntnis. Leben und Werk Isaac Newtons.“, Zürich 1945

Dünne Filme aus kubischem Bornitrid (*c*-BN) sind aufgrund ihrer herausragenden thermomechanischen, chemischen und elektronischen Eigenschaften von besonderem Interesse für die Materialforschung. Bornitrid in der kubischen Phase ist das nach Diamant härteste bekannte Material [1]-[3]. Anders als Kohlenstoff verhält es sich gegenüber ferrithaltigen Metallen chemisch inert und zeigt auch bei hohen Temperaturen eine vergleichsweise geringere Oxidationsneigung [2]. Wegen seiner hohen thermischen Stabilität [2] und der Möglichkeit, dünne Schichten bei niedrigen Temperaturen zu synthetisieren [4], ist Bornitrid als *Hard-Coating*-Material für Werkzeuge besonders geeignet. Mögliche Anwendungen für mikroelektronische Hochleistungsbauelemente ergeben sich aus der hohen Wärmeleitfähigkeit und der weiten Bandlücke ($E_g \approx 6$ eV) [2]. Bornitrid kann mit Beryllium und Silizium *n*- bzw. *p*-Typ dotiert werden und läßt sich mit einer Oxidschicht passivieren [5, 6]. Die optische Transparenz im sichtbaren und Infrarotbereich macht das Material zudem für die Oberflächenvergütung optischer Bauelemente geeignet.

Die chemische Hochdrucksynthese von polykristallinem *c*-BN wurde schon in den fünfziger Jahren beschrieben [7], doch können dünne Filme erst seit Ende der achtziger Jahre zuverlässig synthetisiert werden. Inzwischen wurden verschiedene ionengestützte CVD- und PVD-Verfahren etabliert, welche die routinemäßige Präparation mikrokristalliner Schichten mit einem hohen Anteil der kubischen Phase (> 85 %) erlauben [8, 9]. Doch ist es bisher nicht gelungen, anwendungstaugliche Filme aus kubischem Bornitrid in gewünschter Dicke und mit ausreichender Haftfestigkeit herzustellen. Zudem verhindern die geringe Kristallinität und der hohe Grad an Verunreinigungen den Einsatz der Filme in technologischen Anwendungen.

Bei allen ionengestützten Syntheseverfahren wird die Struktur, Zusammensetzung und Qualität der Schichten vor allem durch die Depositionsparameter

bestimmt [10]. In den vergangenen Jahren sind daher erhebliche Anstrengungen unternommen worden, um den Einfluß der Depositionsbedingungen auf die Nukleations- und Wachstumsprozesse grundlegend zu verstehen [8]. Dennoch ist es bisher nicht gelungen, die wesentlichen Mechanismen der Phasenbildung von *c*-BN zu identifizieren.

Computersimulationen auf atomistischer Basis bieten sich an dieser Stelle als ein überaus hilfreiches Werkzeug zur Prozeßsimulation an. Sie erlauben die gleichzeitige Kontrolle aller Einflußgrößen und können als eine Art „Supermikroskop“ angesehen werden, mit dem sich Materialeigenschaften und Prozesse vorhersagen und untersuchen lassen, welche der Auflösung und Zeitskala experimenteller Analysemethoden nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind.

In der Vergangenheit dienten verschiedene quantenmechanische Verfahren auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie, der Hartree-Fock-Näherung und auch der Tight-Binding-Methode dazu, elektronische Bandstrukturen und kohäsive Eigenschaften der kristallinen Modifikationen sowie Oberflächen- und Defektstrukturen des kubischen Bornitrids zu untersuchen [11]-[36], doch sind viele fundamentale Eigenschaften, wie etwa die Frage nach der thermodynamisch stabilen Phase, noch nicht aufgeklärt.

Prozeßsimulationen zu Aspekten der ionengestützten Schichtdeposition wurden bisher auf Grundlage von Monte-Carlo-Rechnungen (TRIM) durchgeführt [37]-[40], bei denen die Targetstruktur vernachlässigt und die Ionen-Target-Wechselwirkung im Rahmen der Zweierstoßnäherung behandelt werden. Da diese Näherungen im Bereich der Ionenenergien, welche für die Schichtdeposition von Bornitrid relevant sind (100–1000 eV), ihre Gültigkeit verlieren, ist die Aussagekraft der Ergebnisse jedoch beschränkt.

Eine adäquate Methode, um die wesentlichen Detailprozesse der ionengestützten Schichtabscheidung von Bornitrid zu identifizieren, stellen molekulardynamische Simulationen dar. Ihre physikalische Grundlage sind die atomaren Bewegungsgleichungen, deren numerische Zeitintegration die Phasenraumtrajektorien aller wechselwirkenden Atome ergibt. Aufgrund des hohen rechnerischen Aufwands ist die Bestimmung der interatomaren Kräfte mit quantenmechanischen oder semi-approximativen Verfahren auf kleine Systeme von maximal einigen hundert Atomen begrenzt. Für die Berechnung statistischer Ensembles ist man auf geeignete klassische Potentiale zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse angewiesen, welche die effiziente Kraftfeldberechnung als alleinige Funktion der atomaren Koordinaten ermöglichen. Während für Silizium oder Kohlenstoff in den vergangenen zehn Jahren verschiedene klassische Potentiale etabliert wurden [41], existiert bisher keines für Bornitrid, das realistische molekulardynamische Simulationen zuläßt. Vor diesem Hintergrund ergeben sich die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit:

Zunächst werden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie die kohäsiven Eigenschaften der verschiedenen Polymorphe von Bornitrid auf quantenmechanischer Grundlage (*ab-initio*) bestimmt. Unter Berücksichtigung von äußerem Druck und

Temperatur können die Bindungsenergien, Gitterkonstanten und Kompressionsmoduln für alle Kristallmodifikationen berechnet und die Elastizitätseigenschaften der hexagonalen (*h*-BN) und kubischen Phase vollständig charakterisiert werden. Diese Ergebnisse erlauben es dann, die *c*-BN \leftrightarrow *h*-BN Gleichgewichtslinie im *p-T*-Phasendiagramm zu bestimmen und *c*-BN als bei Standardbedingungen stabile Phase zu identifizieren.

Durch das Ionenbombardement treten in den wachsenden Filmen Stoßkaskaden auf, die zu atomaren Verlagerungen und zur Erzeugung von Defekten führen, deren Eigenschaften im Detail nicht bekannt sind. Deshalb werden verschiedene Punktdefekttypen für die kubische und hexagonale Modifikation untersucht und ihre Rolle bei der Schichtbildung diskutiert. Außerdem erfolgt die Bestimmung von Bindungslängen und -energien verschiedener Moleküle und Cluster aus Bor und Stickstoff.

Die Ergebnisse der *ab-initio*-Rechnungen dienen im weiteren zur Parametrisierung eines klassischen Potentials, das die Form eines reaktiven *Bond-Order-Clusterfunktionals* hat [42]. Dieses erlaubt die effektive und physikalisch vernünftige Berechnung der Energien und interatomaren Kräfte in Ensembles aus Bor und Stickstoff und ermöglicht somit molekulardynamische Simulationen großer Ensembles. Es werden die Anpassungsprozeduren vorgestellt und die Güte des Funktionals anhand zahlreicher Materialeigenschaften geprüft.

Abschließend wird eine molekulardynamische Simulationen zur Schichtabscheidung von BN gezeigt und das Ergebnis im Hinblick auf die etablierten Wachstumsmodelle diskutiert.

1

Eigenschaften des Bornitrids

1.1 Struktur und Bindung

Bornitrid, das auch Borazon genannt wird, kommt nicht in der Natur vor. Seine Konstituenten Bor und Stickstoff stehen in der 2. Periode der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente und bilden gemäß der Oktettregel eine chemische Verbindung, die isoelektronisch zum Kohlenstoff ist. Deshalb kristallisiert Bornitrid sowohl in sp^2 - als auch sp^3 -hybridisierten Strukturen.

Element	B	C	N
Zahl der Valenzelektronen	3	4	5
Kovalenter Radius der Einfachbindung (Å)	0.89	0.77	0.55
Elektronegativität	2.0	2.5	3.0

Tabelle 1.1: Vergleich elementarer Eigenschaften von Kohlenstoff, Bor und Stickstoff (Zahlenwerte siehe Kapitel 7).

Tetraedrisch gebundene, dicht gepackte Modifikationen sind das kubische Bornitrid in Zinkblendestruktur (c -BN, Raumgruppe T_d^2) und die Wurtzitstruktur (w -BN, Raumgruppe C_{6v}^4), welche hexagonale Symmetrie hat (Abb. 1.1). Das hexagonale Bornitrid (h -BN, Raumgruppe D_{6h}^4) mit $AB'AB'$ -Stapelfolge der planaren, sp^2 -gebundenen Ebenen und die rhomboedrische Modifikation (r -BN, Raumgruppe C_{3v}) mit gegeneinander verschobenen Ebenen in $ABCABC$ -Stapelfolge sind die graphitähnlichen Strukturen (Abb. 1.1). Die chemische Synthese von h -BN wurde erstmals 1842 beschrieben [43] und wird heute in der Regel mit Boroxid und Ammoniak durchgeführt [44]. In den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts gelang Wentorf die Herstellung von c -BN mit dem Verfahren der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (HTHP) [7], das zuvor bereits erfolgreich zur Diamantherstellung verwendet worden war.

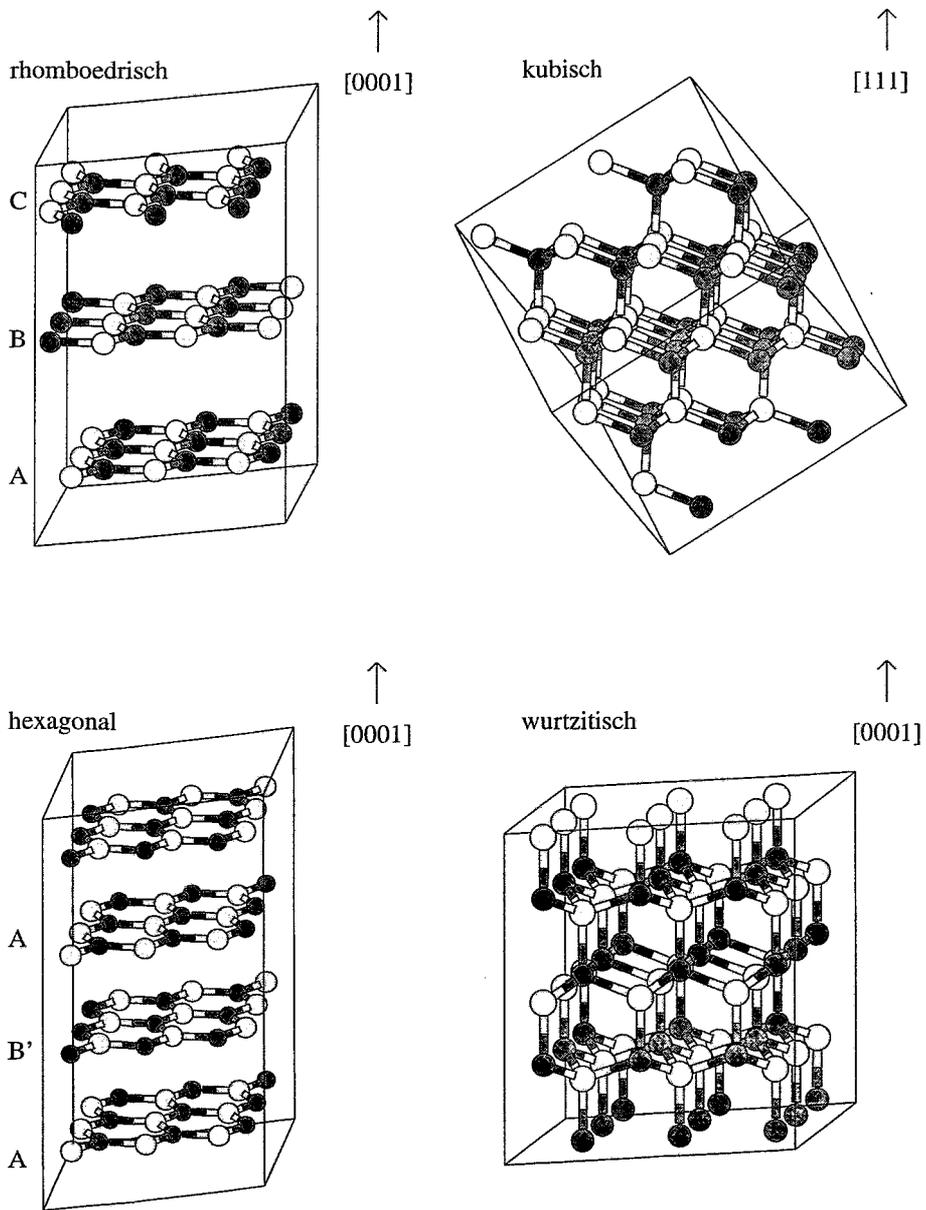


Abbildung 1.1: Strukturen des Bornitrids: Die Darstellung zeigt, daß zwischen den Modifikationen mit gleicher Symmetriegruppe und Stapelfolge diffusionslose, „martensitische“ Phasenübergänge $r\text{-BN} \rightarrow c\text{-BN}$ und $h\text{-BN} \rightarrow w\text{-BN}$ durch Stauchung der basalen Ebenen möglich sind [23].

Kubisches Bornitrid ist aufgrund seiner stark kovalenten interatomaren Bindungen das nach Diamant härteste bekannte Material. Die Differenz der Elektronegativitäten von Bor und Stickstoff¹ führt zu einem Ladungstransfer, der einen ionischen Bindungsanteil zur Folge hat. Dadurch spaltet das π -Elektronenband in den sp^2 -gebundenen Strukturen mit einer Bandlücke von 6 eV auf [12]. Wegen seiner optischen Transparenz wird das weiche, elektrisch isolierende h -BN auch als „weißer Graphit“ bezeichnet.

Weitere feste Modifikationen des BN sind hypothetische Hochdruckphasen in bcc - oder Steinsalzstruktur [16]. Kristallite mit ungeordneter Stapelung der basalen Ebenen bezeichnet man als turbostratisches Bornitrid (t -BN) [45, 46]. Durch Schockkompression von t -BN entsteht das sogenannte *Explosion*-Bornitrid (E -BN) [47].

Zuweilen wird in der Literatur von einer amorphen Modifikationen des Bornitrids gesprochen [48], die bisher nicht genau charakterisiert worden ist. Sie stellt wahrscheinlich eine ungeordnete Mischphase aus Substratmaterial und BN dar, welche bei der ionengestützten Schichtabscheidung entsteht. Da -B-B- und -N-N-Bindungssequenzen im BN-Netzwerk energetisch ungünstig sind und die Ionizität der Bindung eine Fernordnung herstellt, sollten stöchiometrische amorphe Strukturen aus Bornitrid nicht oder nur schwer zu bilden sein (\rightarrow Kapitel 5).

Seit Anfang der achtziger Jahre ist die dritte Modifikation des Kohlenstoffs, das sogenannte Buckminster-Fulleren bekannt [49]. Für das Bornitrid sind solche Käfigstrukturen bisher nicht identifiziert worden. Allerdings hat man im Jahre 1996 die vom Kohlenstoff bekannten *Nanotubes* auch beim BN gefunden [50, 51].

1.2 Verfahren zur Schichtabscheidung

Für die Schichtdeposition von Bornitrid sind in der Vergangenheit eine ganze Reihe ionenunterstützter CVD- und PVD-Methoden entwickelt worden², die sich in der Wahl der Ausgangsmaterialien, der Art der Ionenerzeugung und im Materialtransport zum Substrat unterscheiden. Dabei ist allen Techniken gemein, daß zur Bildung der kubischen Phase ein energetischer Teilchenbeschuß erforderlich ist. Grundsätzlich kann man zwischen den Ionenstrahl- und den Plasmaverfahren unterscheiden.

Das allgemeine Prinzip der **ionenstrahlgestützten Schichtabscheidung** ist in Abb. 1.2 skizziert. Mit Hilfe eines Elektronenstrahls [40, 52, 53] (IBAD), durch Laserablation [38, 54, 55, 56] (IA-PLD) oder durch Ionenzerstäubung (IBED) [57] wird kristallines Targetmaterial (Bor oder h -BN) verdampft.

¹Die Elektronegativitätsdifferenz beträgt auf der Pauling-Skala 1 eV (siehe dazu Abschnitt 7.2).

²Eine detaillierte Beschreibung findet man in den *Review*-Artikeln von Yoshida [9] und Mirkarimi *et al.* [8].

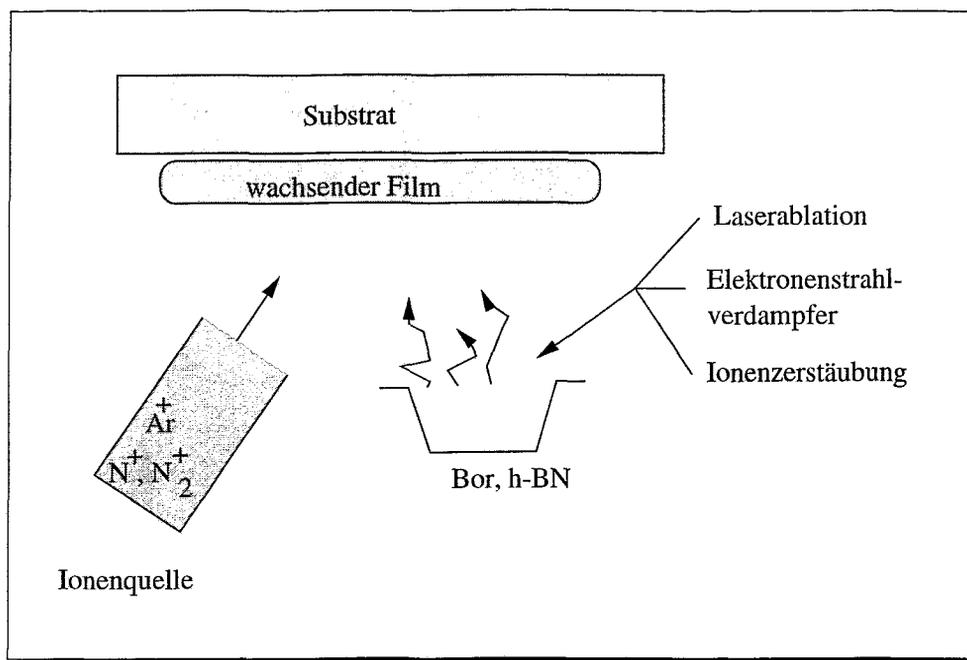


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines ionenstrahlgestützten Depositionssystems.

Dabei entstehen neutrale Atome, aber auch Moleküle, Cluster und geladene Teilchen mit Energien zwischen 1 und 10 eV, die auf das heizbare Substrat gelangen. Gleichzeitig wird das Material mit energetischen Ionen von typischerweise einigen hundert Elektronenvolt bestrahlt. Bei der Deposition von BN dienen gewöhnlich Kaufmannquellen [10] dazu, aus eingelassenen Argon-, und Stickstoffgasen Ionen zu erzeugen. Während die chemisch inerten Edelgasionen Nukleation und Wachstum des Films beeinflussen, ohne in die Schicht inkorporiert zu werden, wird mit den energetischen Stickstoffionen ein Konstituent der wachsenden Verbindung angeboten. Ionenstrahlgestützte Prozesse erlauben die Kontrolle von Ionenstromdichte, Neutralteilchenfluß, Ionenenergie und Substrattemperatur. Allerdings kann die Zusammensetzung des Ionenstrahls nicht exakt bestimmt werden, da aus der Kaufmannquelle Moleküle (80–90 % N_2^+), einfach geladene Ionen (10–20 % N^+) und höher geladene Teilchen austreten, für die keine Massenseparation stattfindet.

Bei den **plasmagestützten Verfahren** werden Ionen durch eine Substratbiasspannung aus der Plasmarandschicht auf das Substrat beschleunigt (Abb. 1.3). Dabei unterscheiden sich die diversen Depositionsmethoden im wesentlichen in der Art der Plasmaerzeugung und der Wahl der Ausgangssubstanzen. Die PVD-Verfahren erzeugen das für die Schichtbildung notwendige Bor aus kristallinen Targets (Bor, h-BN, BC_4) durch *Magnetron Sputtering* [58]–[63], Laserablation

[64, 65], Ionenzerstäubung [66] oder Elektronenstrahlverdampfung [67], während dem Plasma Stickstoff und Edelgas (Argon) gasförmig zugesetzt werden.

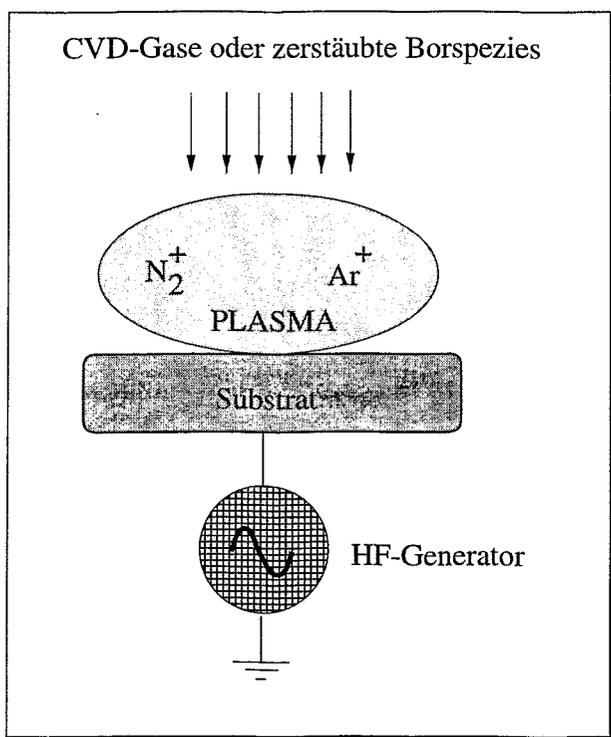


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung eines plasmagestützten Depositionssystems.

Dagegen verwenden die plasmagestützten CVD-Verfahren (PACVD) üblicherweise das gasförmige, hochtoxische Diboran (B_2H_6) in N_2 -Atmosphäre als Ausgangsmaterial. Aus einem induktiv gekoppelten Mikrowellen- oder *r.f.*-Plasma werden die Molekülbestandteile der *Precursor*-Gase dann auf das Substrat beschleunigt [68]-[71]. Die PACVD-Technik läßt sich kostengünstig auf Industriemaßstäbe skalieren. Wesentliche Nachteile sind die Kontamination der Filme durch Wasserstoff [72] und der hohe Sicherheitsaufwand im Umgang mit den gefährlichen *Precursor*-Gasen.

[73, 74]. Sie ist ein bestehend einfaches Verfahren, das die unabhängige Kontrolle der Depositionsparameter ermöglicht und in der Lage ist, für unterschiedlichste Elemente Ionenströme mit definierter Energie und Ladung zu erzeugen. Das Funktionsprinzip läßt sich folgendermaßen skizzieren: Zunächst werden Ionen auf hohe Energien von bis zu 30 keV beschleunigt. In einem Magnetfeld, das senkrecht zur Strahlrichtung anliegt, findet die Massenseparation des stark fokussierten, intensiven Ionenstrahls statt. Durch eine leicht verkippte, elektrostatische Neutralteilchenfalle werden danach ungeladene Teilchen aus dem massenselektierten Strahl entfernt, und schließlich sorgt ein Abbremsystem dafür, daß nur Ionen mit gut definierter Energie und Ladung auf das Substrat gelangen. Da die Massenseparation von der Teilchensorte abhängt, werden die Konstituenten bei der Deposition von Mehrkomponentensystemen abwechselnd, in aufeinanderfolgenden Pulsen eingelassen. Auch wenn MSIBD-Systeme wegen der geringen Beschichtungsraten für einen industriellen Einsatz ungeeignet sind, erlaubt diese Technik die direkte Kontrolle aller relevanten Einflußgrößen.

Eine singuläre Technik stellt die massenseparierte Ionenstrahldeposition (MSIBD) dar

1.3 Depositionsparameter

Ionenbeschuß

Das Ionenbombardement spielt bei der Schichtdeposition von Bornitrid für die Bildung der kubischen Phase die Schlüsselrolle. Aus diesem Grund ist der Einfluß des Ionenbombardements experimentell sehr gründlich untersucht worden [8].

Im Parameterraum von Ionenmasse m_i , Ionenenergie E_i , Ionenstromdichte J_i und Gesamtstromdichte³ a_i können relativ scharfe Grenzen für die Bildung von *c*-BN nachgewiesen werden. Kester und Messier [52] haben diese Einflußgrößen in einem universalen Parameter zusammengefaßt, den sie als „Impulsübertrag pro deponiertem Atom“ bezeichnen⁴:

$$\frac{p}{a} = \sum_i \frac{J_i}{a} \sqrt{2m_i \gamma_i E_i}, \quad (1.1)$$

$$\gamma = \frac{4m_i M_T}{(m_i + M_T)^2}, \quad M_T = \text{mittlere Targetmasse} .$$

Von Mirkarimi *et al.* [38] stammt eine ähnliche Studie, in welcher der Einfluß des Ionenbombardements mit Hilfe der Ionenunterstützten Laserdeposition (PLD) untersucht wurde. Sie finden, daß der *c*-BN-Gehalt vom „Gesamtimpulsübertrag“ des Ionenstrahls

$$\frac{P_{tot}}{a} = \sum_i \frac{J_i}{a} \sqrt{2m_i E_i} \quad (1.2)$$

bestimmt wird, der vom Faktor γ unabhängig ist.

Das *c*-BN Wachstum findet nur einem eingeschränkten Parameterfenster statt, das schematisch in Abb. 1.4 dargestellt ist. Die charakteristischen Ionenenergien liegen bei einigen hundert Elektronenvolt, lassen sich aber zu tieferen Energien verschieben. Einige Arbeiten berichten noch bei 100 eV ein Wachstum der kubischen Phase [8, 76, 77]. Wenn das Verhältnis von energetischen Ionen zu deponierten Boratomen (I/A) den Wert zwei übersteigt, wird die deponierte Schicht wieder zerstäubt; man spricht dann von *Resputtering*.

Offenbar existieren für die Nukleation der kubischen Phase und deren Wachstum verschiedene Grenzen [4]. Demnach wird eine höhere Ionenenergie und ein höheres I/A -Verhältnis benötigt, um *c*-BN zu nukleieren. Einige Arbeiten benennen den Edelgasbeschuß als notwendige Voraussetzung für das *c*-BN-Wachstum [57]. Allerdings wurde mehrfach nachgewiesen, daß die Bildung der kubischen Phase auch ohne Edelgasbeschuß möglich ist [52, 73].

³In der Literatur wird damit oft auch nur die Atomstromdichte der thermischen Boratome bezeichnet.

⁴Diese Interpretation ist unphysikalisch, da der maximale Impulsübertrag eines Projektils auf ein ruhendes Atom $p = \sqrt{2M_T \gamma E}$ beträgt.

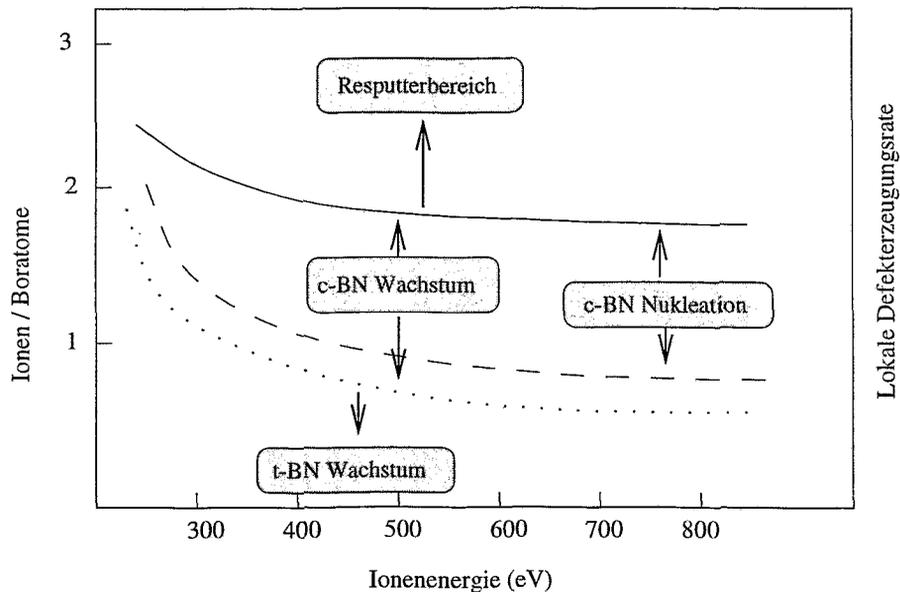


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Bereichs mit *c*-BN-Phasenbildung in Abhängigkeit von Ionenenergie und I/A-Verhältnis bei ≈ 700 K Substrattemperatur. Die gepunktete Linie zeigt die Grenze für das Wachstum auf bereits nukleiertem *c*-BN. Die Darstellung folgt den Daten aus [4, 52, 75, 76].

Bei den IBAD-Verfahren tritt als zusätzlicher Parameter der Ioneneinfallswinkel auf, welcher den I/A-Parameterbereich für die *c*-BN Bildung beeinflusst. Da bei flacherem Ioneneinfall die Zerstäubungsrate ansteigt, muß das I/A-Verhältnis reduziert werden, um *c*-BN Phasenbildung zu erhalten [78, 79, 38].

Der Ladungszustand der Ionen ist für die Schichtbildung von geringem Einfluß. So wird die Bildung von *c*-BN beim IBAD-Prozeß mit neutralisiertem Ionenstrahl [53, 80] ebenso gefunden wie beim *r.f. Magnetron Sputtering* mit Neutralteilchenfluß von B und N [59].

Substrateigenschaften

Neben dem Ionenbombardement bestimmt vor allem die Substrattemperatur die Morphologie der BN-Film. Den höchsten Anteil der kubischen Phase haben solche Schichten, die bei einer Substrattemperatur von > 200 - 300 °C deponiert werden (Abb. 1.5). Diese liegt deutlich unter den Prozeßtemperaturen, welche für die CVD-Abscheidung von Diamant (1000°) notwendig sind. Sobald *c*-BN nukleiert ist, kann die Substrattemperatur bis auf 100 °C verringert werden [4, 76]. Hier wird in der Regel eine relativ scharfe Grenze für das Wachstum der dichten Phase beobachtet. Mit wachsender Substrattemperatur nimmt der über konstantes Volumen gemittelte *c*-BN Anteil bei fixierten Depositionsbedingungen leicht

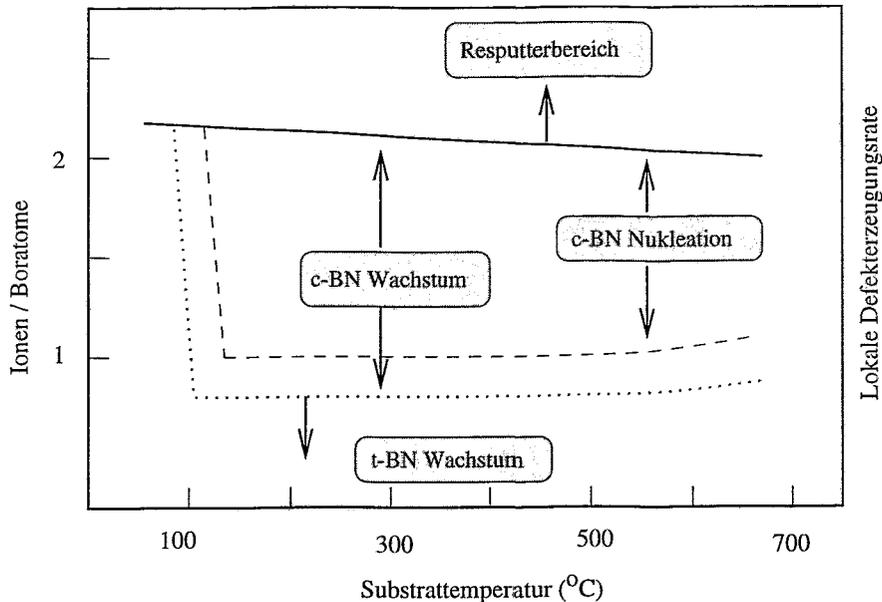


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Bereichs mit *c*-BN-Phasenbildung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und dem Ionen/Atom Verhältnis bei 500 eV Ionenenergie. Die gepunktete Linie zeigt die Grenze für das Wachstum auf bereits nukleiertem *c*-BN. Die Darstellung folgt den Daten aus [52, 75, 4, 76].

ab [81]. Bornitrid wird in der Regel auf Siliziumsubstraten deponiert. Darüber hinaus sind Filme mit hohem *c*-BN-Anteil auf β -SiC- [82], Stahl- [83], Nickel- [84, 81], GaAs- [85] und Graphitsubstraten [86] abgeschieden wurden. Mirkarimi *et al.* [87] haben den Einfluß verschiedener Substratmaterialien auf die spezifische Schichtbildung systematisch untersucht. Sie schließen aus einfachem Vergleich der IR-Peakamplituden, daß der Anteil der kubischen Phase im Film mit steigender Mikrohärtigkeit des Substrats wächst.

1.4 Charakteristische Schichtbildung

Dünne Filme aus Bornitrid zeigen unabhängig vom Depositionsverfahren eine charakteristische Mikrostruktur mit sp^2 - und sp^3 -gebundenen Lagen. Mit Hilfe verschiedener Analyseverfahren (insbesondere HRTEM, FTIR, EELS) konnten die Eigenschaften dieser Lagenstruktur weitgehend aufgeklärt werden [8]. In Abb. 1.6 ist das Beispiel einer HRTEM-Aufnahme gezeigt, welche die Filmstruktur direkt abbildet [88].

Auf dem Substrat entsteht zunächst ein ungeordneter Bereich, der üblicherweise als amorphes BN bezeichnet wird. Allerdings ist die chemische Zusammensetzung

dieser Lage bisher nicht analysiert worden. Da Bornitrid wegen seiner Bindungseigenschaften keine dichte amorphe Struktur bilden kann (\rightarrow Kapitel 9), handelt es sich wahrscheinlich um eine amorphisierte Schicht aus Bor, Stickstoff und Substratmaterial, deren Dicke von 3-5 nm etwa der Ionenreichweite im Target entspricht [73].

Auf dieser amorphisierten Lage werden ca. 3-5 nm einer graphitischen Zwischenschicht (*t*-BN) beobachtet, die aus stark texturierten, basalen Ebenen mit *c*-Achsenorientierung parallel zur Substratoberfläche besteht. Die hexagonalen Ringe sind dabei um die [0002]-Richtung und in der Substratebene beliebig orientiert. Sofern die Filme ohne energetische Ionen abgeschieden werden, verschwindet diese Vorzugorientierung und zufällig orientierte Ringstrukturen entstehen, die bei ausreichend hoher Substrattemperatur (0002)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ausbilden [8].

Die Nukleation von *c*-BN-Kristalliten wird ausschließlich auf der texturierten, sp^2 -gebundenen Zwischenschicht gefunden. Die Korngrößen sind vergleichsweise klein und erreichen maximal 100 nm Größe [8]. Sie zeigen eine columnare Morphologie, die sich von der sp^2 -gebundenen Zwischenschicht bis an die Oberfläche fortsetzt. Dabei ist eine der $\langle 111 \rangle$ -Achsen vorzugsweise parallel zur Substratoberfläche orientiert. Auf den kubischen Kristalliten läßt sich eine sp^2 -gebundene Deckschicht von 1-2 nm Dicke mittels EELS-, Auger- und XPS-Spektroskopie nachweisen [8, 76, 89, 90]. Sofern bei der Deposition das Verhältnis des Stickstoffs zum Bor größer gleich eins ist, sind die Filme stöchiometrisch. Dabei tritt die kubische Phase nur in Filmen mit nahezu idealen Stöchiometrieverhältnissen auf [73, 91].

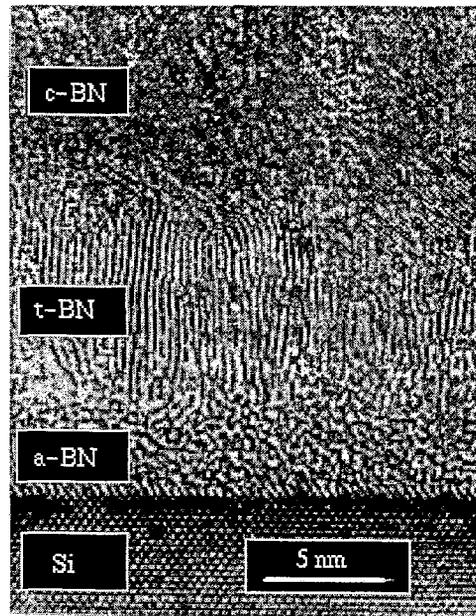


Abbildung 1.6: TEM-Aufnahme einer mit IBA abgeschiedenen Schicht aus Bornitrid. Das Bild ist entnommen aus Kester et. al. [88].

1.5 Wachstumsmodelle

Das konkurrierende Wachstum der sp^3 - und sp^2 -gebundenen Phasen des Bornitrids und die sich daraus ergebende charakteristische Lagenstruktur der Filme ist kaum verstanden. Alle bisherigen Deutungsversuche basieren auf phänomenologischen Modellen, welche den Erkenntnissen bei der Schichtabscheidung kohlenstoffhaltiger Filme angelehnt sind. Bornitridschichten zeigen starke intrinsische

Druckspannungen, die mehrere GPa erreichen können und mit zunehmendem Anteil der kubischen Phase wachsen [67, 37, 8]. Auf Grundlage dieser Beobachtung hat McKenzie [67] das *Compressive Stress Model* vorgeschlagen, welches später durch Davis [92] und Mirkarimi *et al.* [38] erweitert wurde. Der Übergang von der sp^2 -gebundenen zur kubischen Phase wird in diesem Modell auf ioneninduzierte Druckspannungen zurückgeführt. Da der Spannungstensor für biaxiale Verzerrung formal in einen Beitrag reiner Scherung und in einen hydrostatischen Anteil zerlegt werden kann, sollte der resultierende hydrostatische Druck ausreichend groß sein, um im BN-Phasendiagramm nach Corrigan und Bundy [93] (Abb. 4.10) in den Stabilitätsbereich der dichten, kubischen Phase zu gelangen. Den interessanten Zusammenhang zwischen dieser Modellvorstellung und dem Ionenbombardement stellt ein Skalierungsgesetz von Windischmann [94] her. Diesem liegt die Annahme zugrunde, daß Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen durch direkte Kollisionen und Rückstöße verschoben werden. Bei Temperaturen, die deutlich unter dem Schmelzpunkt liegen, seien Defektmobilität und Massetransport so gering, daß die erzeugten Defekte „einfrieren“ und Volumenänderungen induzieren, die Spannungen erzeugen. Die Defektdichte ist dann nach dem Hookeschen Gesetz proportional zur induzierten Spannung und wird nach Sigmunds linearer Kaskadentheorie durch die nukleare Energie-deponierung bestimmt. Daraus folgt schließlich eine Relation, welche die gleiche Energieabhängigkeit wie der „universale“ Skalierungsparameter (Gl. 1.2) zeigt:

$$\sigma \propto C\delta J\sqrt{E}. \quad (1.3)$$

Dabei ist J die Ionenstromdichte, C eine Konstante und δ ein Faktor, der die Massenverhältnisse von Ionen und Targetatomen berücksichtigt.

Das *Subplantation Model*, welches Lifshitz *et al.* [95] für diamantartigen Kohlenstoff vorgeschlagen haben, ist von Robertson zur Erklärung des Wachstums von ta -C und auch BN [96] modifiziert worden. Er nimmt an, daß der einfallende Ionenfluß eine ansteigende Dichte unterhalb der Oberfläche des wachsenden Films erzeugt, der –sofern die Dichte hoch genug ist– zur Bildung von sp^3 -Bindungen führt. Durch die hohe thermische Aktivierung dissipiert die deponierte Energie und führt gleichzeitig zu Defektdiffusion an die Oberfläche, an welcher sp^2 -gebundene Bereiche wachsen. Die Kombination dieser Effekte führt in Abhängigkeit von der Ionenenergie zur Bildung von sp^2 - oder sp^3 -gebundenen Phasen.

Das Ionenbombardement während des Filmwachstums erzeugt nicht nur atomare Versetzungen von Kollisionspartner, sondern auch starke phononische Anregungen, die als *Thermal Spike* bezeichnet werden (\rightarrow Abschnitt 8.1). Innerhalb eines lokal begrenzten Targetvolumens kann es dadurch für einige Picosekunden zu extremen Temperatur- und Druckerhöhungen kommen [97]. Von Weissmantel stammt die Vorstellung, daß die c -BN-Bildung durch das „Abschrecken“ eines Spikevolumens zustande kommt [98]. Hofsäss hat diese Annahme ergänzt und postuliert, daß die Rekristallisation [76] bei tiefen Temperaturen zur h -BN-Bildung führt, bei höheren Temperaturen innerhalb der texturierten Ebenen aber zu c -BN.

Abschließend sei noch das *Sputter Model* von Reinke *et al.* erwähnt [75], welches eine unterschiedliche Zerstäubungsrate der sp^2 - und sp^3 -gebundenen Atome voraussetzt. Zahlreiche Arbeiten haben in der Zwischenzeit diese Annahme widerlegt, so daß diesem Modell nur noch eine „historische“ Bedeutung zukommt [8].

1.6 Zusammenfassung

Aus experimenteller Sicht läßt sich der Kenntnisstand in Bezug auf die Schichtdeposition von Bornitrid folgendermaßen zusammenfassen:

- Dünne Filme mit einem hohen Anteil von *c*-BN können heute mit Hilfe verschiedenster CVD- und PVD-Methoden hergestellt werden.
- Die Bildung der dichten Phase ist nur unter energetischem Ionenbombardement ($E_i > 100$ eV) möglich.
- Es gibt einen Skalierungsparameter („Gesamtimpulseintrag“), der sich proportional zum *c*-BN-Gehalt verhält und einen Zusammenhang mit der Ionenenergie, dem Ionen- und Atomstrom sowie der Ionenmasse herstellt.
- Substrattemperaturen zwischen 500 und 1000 K liefern den höchsten *c*-BN-Anteil. Bei etwa 100 °C existiert eine untere Temperaturschwelle für das Wachstum der dichten Phase.
- Die Nukleation von *c*-BN erfordert höhere Ionenenergien und Substrattemperaturen als das Wachstum einer bereits nukleierten sp^3 -gebundenen Phase.
- Filme mit hohem *c*-BN-Anteil sind nahezu stöchiometrisch.
- Die Deposition von Filmen mit hohem *c*-BN-Gehalt ist auf zahlreichen Substratmaterialien möglich.
- Die *c*-BN Kristallite haben eine Größe von typischerweise 5 nm bis 20 nm mit maximal 100 nm.
- Die Schichten zeigen ein deutliches Lagenwachstum.
- Die sp^2 -gebundene Zwischenschicht ist texturiert. Die [0002]-Achsen der basalen Ebenen liegen parallel zur Substratoberfläche.
- Bei Erhöhung der Substrattemperatur wächst der Volumenanteil der *t*-BN-Schicht leicht an.
- Die *c*-BN-Kristallite stehen mit einer der $\langle 111 \rangle$ -Achsen senkrecht zur Oberflächennormalen des Substrates.

- Die Oberfläche des Films ist sp^2 -gebunden.
- Es besteht offenbar ein direkter Zusammenhang zwischen Ionenbombardement und Spannungen in den Filmen.

Trotz dieser Vielzahl experimenteller Beobachtungen ist es bisher nicht gelungen, ein vollständiges Bild der für die Schichtbildung relevanten Mechanismen und deren Abhängigkeit von den Depositionsparametern zu gewinnen. Wegen der Komplexität der auftretenden Prozesse diskutieren die phänomenologischen Modelle nur gewisse Detailspekte der Schichtbildung, ohne ein zusammenhängendes Erklärungsschema anzubieten.

An dieser Stelle ergibt sich die Notwendigkeit weitergehender Untersuchungen neuer und anderer Qualität. Dieses können insbesondere Computersimulationen auf atomarer Basis sein, deren Möglichkeiten im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Die Erwartung an geeignete Computermodelle ist dabei, daß sie wesentliche Anstöße liefern, die wichtigsten offenen Fragen im Hinblick auf das Wachstum von Bornitrid zu klären. Diese lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Welches ist die thermodynamisch stabile Phase bei Standardbedingungen ?
- Warum entsteht zunächst die sp^2 -gebundene Phase ?
- Welches ist der Mechanismus des t -BN \leftrightarrow c -BN Phasenübergangs, und welche Rolle spielt die Oberflächenschicht dabei ?
- Wodurch wird der Einfluß von Substrattemperatur und „Gesamtimpulseintrag“ erklärt ? Warum sind energetische Ionen notwendig ?
- Sind die intrinsischen Spannungen notwendige Voraussetzung oder Ursache der c -BN Bildung ?

2

Methoden der Computersimulation

Die Untersuchung komplexer Probleme aus dem Bereich der Materialwissenschaft mit Hilfe von Computersimulationen hat sich in den letzten Jahren zu einem eigenständigen Wissenschaftsgebiet, der sogenannten *Computational Materials Science*, entwickelt. Die Behandlung von Schmelzprozessen, Epitaxie, Kristallwachstum u.v.m. mit molekulardynamischen Simulationen (\rightarrow Abschnitt 8.2) oder Monte-Carlo-Verfahren läßt sich hier ebenso nennen, wie die Bestimmung von Materialeigenschaften mit quantenmechanischen *ab-initio*-Methoden. Dabei hängt die Wahl Modellbeschreibung immer von den Erfordernissen des interessierenden Prozesses ab. Tabelle 2.1 zeigt dazu eine vereinfachende Kategorisierung unter dem Aspekt der typischen Längenskalen.

Anwendung				Kontinuum
Materialforschung			Mikrostruktur	
Chemie		Atome, $E = E(\{R\})$, $O(N)$		
Physik	Elektronen, $H\Psi = E\Psi$, $O(N^3)$			
Skala	< nm	< μm	< mm	

Tabelle 2.1: *Typische Längenskalen der in Physik, Chemie, Materialforschung und Anwendung interessierenden Systeme. Der rechnerische Aufwand für die selbstkonsistente Lösung der Schrödingergleichung wächst mit N^3 , für atomistische Modelle auf Grundlage (semi)empirischer Potentiale, $E = E(\{R\})$, skaliert der Rechenaufwand dagegen nur linear mit der Teilchenzahl N .*

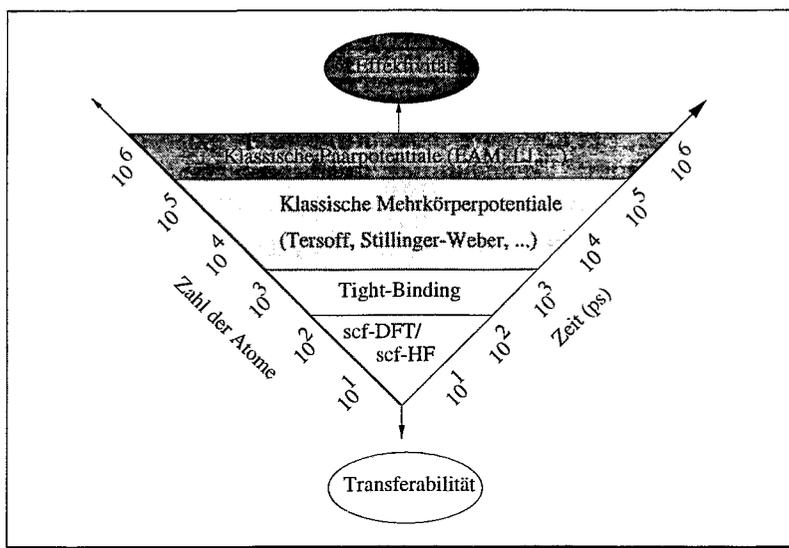


Abbildung 2.1: Typische Ensemblegrößen und Simulationszeiten molekulardynamischer Rechnungen für verschiedene Methoden der Kraftfeldberechnung. Die höchste Genauigkeit und Transferabilität bieten die selbstkonsistenten first-principles Verfahren. Mit Hilfe einfacher Paarpotentiale können auf Höchstleistungscomputern Simulationen mehrerer Millionen Atome durchgeführt werden. Klassische Potentiale lassen eine sehr effektive Kraftfeldberechnung zu, sind aber kaum transferabel auf andere Atomsorten und Bindungstypen und lassen sich selten auf Bereiche außerhalb der angepassten Potentialhyperfläche anwenden.

Die in dieser Arbeit interessierenden Prozesse verlangen Computersimulationen auf atomistischem Maßstab, deren Grundlage die geeignete Beschreibung der chemischen Bindungen ist. Hier kann man zwischen den klassischen (empirischen), semi-approximativen und den quantenmechanischen *ab-initio*-Methoden unterscheiden. Die grundlegenden atomistischen Prinzipien, auf denen die strukturellen und funktionalen Materialeigenschaften basieren, sind erstaunlich einfach:

1. Die reinen Atomkerne können in der Regel als klassische Teilchen mit gegebener Masse und positiver Ladung behandelt werden.
2. Elektronen sind Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$, die dem Pauli-Prinzip unterliegen.
3. Die einzig relevanten Wechselwirkungen sind elektrodynamischer Natur. Abstoßung und Anziehung gehorchen dem Coulombschen Gesetz.

Auf Grundlage dieser Prinzipien ermöglicht die quantenmechanische Behandlung der interatomaren Wechselwirkung im Festkörper oder Molekül die Berechnung und Vorhersage struktureller und elektronischer Materialeigenschaften mit hoher Genauigkeit. Allerdings wächst der numerische Aufwand für die Diagonalisierung der Eigenwertgleichung bei voll selbstkonsistenten Methoden mit der dritten Po-

tenz der Teilchenzahl und beschränkt die Anwendung auf Modellsysteme sehr kleiner Größe (siehe Abb. 2.1).

Derzeit sind *ab-initio*-molekulardynamische Simulationen, z.B. mit der Car-Parinello-Methode [99], nur auf Höchstleistungsrechnern für Systeme einiger hundert Atome im Bereich von Picosekunden möglich, während verschiedene semi-klassische Tight-Binding-Verfahren [100], wie die von Pettifor [101] oder Seifert [102], bereits die Simulation kleiner Systeme auf modernen Arbeitsplatzrechnern erlauben, da sie sogenannte *Order-N*-Methoden darstellen. Steigende Computerleistung und verbesserte Algorithmen werden die Grenzen dieser Methoden in Zukunft weiter verschieben.

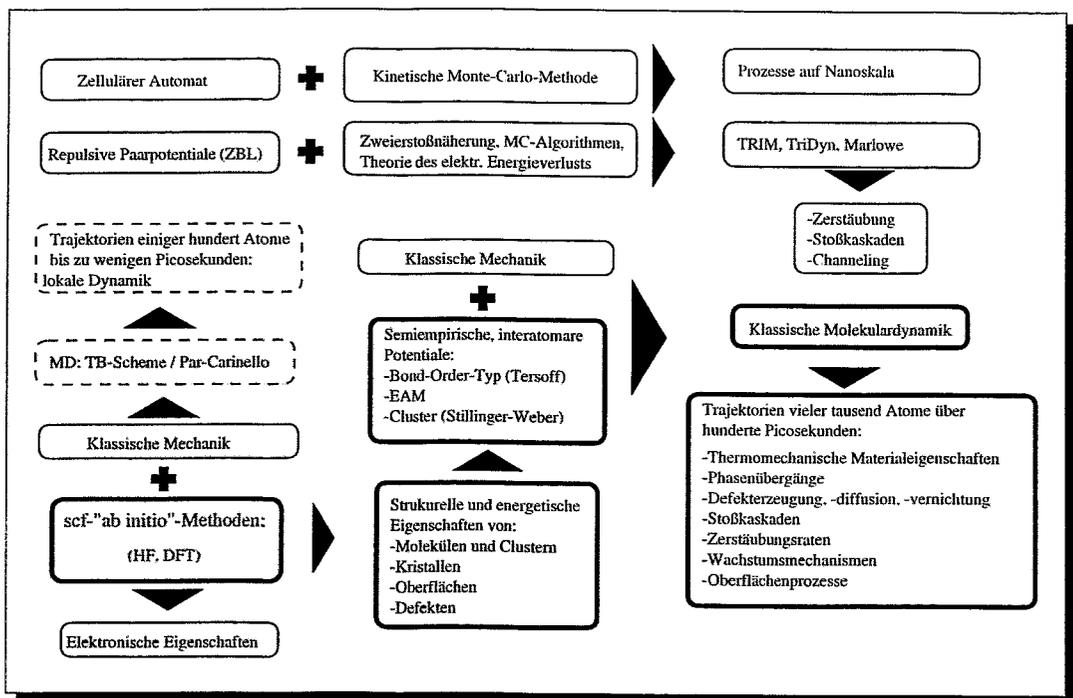


Abbildung 2.2: Methoden atomistischer Computersimulationen und deren Anwendungsbereiche. Stark umrandet sind die Verfahren dargestellt, welche in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

Für die Simulation statistischer Systeme in der Größenordnung einiger tausend bis hunderttausend Atome auf langen Zeitskalen bis zu Nanosekunden ist man dagegen auf geeignete klassische Potentiale angewiesen. Diese haben den praktischen Vorteil, daß die Energie und folglich auch die Kräfte analytisch, als alleinige Funktion der atomaren Koordinaten berechnet werden können, wobei die funktionale Form dieser Potentiale an den Bindungscharakter der wechselwirkenden Atome angepaßt ist (\rightarrow Kapitel 6). Die Abbildung 2.1 zeigt eine schematische

Darstellung der typischen Systemgrößen und Zeitskalen für MD-Simulationen mit verschiedenen Methoden der Kraftfeldberechnung.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich das Vorgehen der vorliegenden Arbeit: Um fundamentale Materialeigenschaften des Bornitrids genau zu bestimmen, werden zunächst Rechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Diese Daten dienen dann dazu, ein klassisches interatomares Potential zu parametrisieren, mit dem schließlich molekulardynamische Simulationen für große Teilchenensemble von typischerweise mehreren tausend Atome auf Zeitskalen einiger hundert Picosekunden möglich werden.

In Abbildung 2.2 sind schematisch verschiedene Varianten atomistischer Computersimulationen und ihre Anwendungsfelder gezeigt. Die stark umrandeten Bereiche geben die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden an.

3

Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie

Aus der Sicht der Quantentheorie ist ein Festkörper ein ungeheuer großes System aus verschiedenartigen wechselwirkenden Teilchen. Dieses läßt sich prinzipiell mit einer Schrödingergleichung beschreiben, deren Hamiltonoperator aus den kinetischen Energien der Elektronen (T_e) und der Kerne (T_k) sowie den Wechselwirkungen von Elektron-Elektron (V_{ee}), Kern-Kern (V_{kk}) und Kern-Elektron (V_{ek}) besteht, sofern keine äußeren Felder anliegen und relativistische Effekte keine Rolle spielen:

$$H = \sum (T_k + T_e + V_{ee} + V_{kk} + V_{ek}) . \quad (3.1)$$

Wären die zugehörigen Zustände, Energiewerte und Übergangswahrscheinlichkeiten bekannt, könnten alle interessierenden und meßbaren Größen berechnet werden. Exakt läßt sich die Gl. 3.1 nur für das Wasserstoffatom lösen. Größere Systeme müssen dagegen im Rahmen von geeigneten Näherungen behandelt werden.

Grundlegendes Prinzip ist dabei die Born-Oppenheimer-Näherung [103]. Sie besagt, daß sich die Elektronenverteilung bei jeder Konfiguration der Kerne so einstellt, wie es die Schrödingergleichung für die Elektronen bei festen Kernlagen vorschreibt: Das Elektronensystem folgt der Kernbewegung adiabatisch. Auf diese Weise können die Koordinaten und Kerne in der Wellenfunktion entkoppelt werden, so daß sich das Vielteilchenproblem auf die Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronen in einer eingefrorenen Kernkonfiguration reduziert.

Eine der etablierten Methoden zur Lösung dieses Vielteilchenproblems ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Sie beruht auf dem Hohenberg-Sham-Theorem [104], welches folgendes besagt: „Die Gesamtenergie eines Elektronensystems in einem statischen äußeren Potential ist ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte. Das Minimum dieses Funktionals ist die Grundzustandsenergie des Systems.“

3.1 Kohn-Sham- und Harris-Funktional

Das bekannteste und in aller Regel verwendete Energiefunktional wurde von Kohn und Sham [105] vorgeschlagen. Es lautet:

$$\begin{aligned}
 E_{KS}[n(\mathbf{r})] &= \underbrace{\int V_{ion}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 + E_{ion}(\{\mathbf{R}_i\})}_{E_{ext}[n]} \\
 &- \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i f_i \int \psi_i \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r}}_{T_s[n]} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'}_{E_{es}[n]} + E_{xc}[n(\mathbf{r})].
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Hierbei ist

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{3.3}$$

die Elektronendichte, $T_s[n]$ die kinetische Energie eines *nichtwechselwirkenden* Systems der Dichte n in einem äußeren Potential, f_i die Besetzungszahl des Zustandes i und $E_{es}[n]$ das klassische Coulomb-Potential für die Elektronen. $E_{xc}[n]$ kann als Definition für die Korrelations- und Austauschenergie angesehen werden, $E_{ion}(\{\mathbf{R}_i\})$ bezeichnet die Coulombenergie der Kerne oder Ionenrümpfe an den Positionen \mathbf{R}_i . Der Ausdruck $T_s[n]$ ist in der Größenordnung der wahren kinetischen Energie und wird in der DFT exakt behandelt, so daß z.B. Schalenstrukturen von Atomen oder fehlende chemische Bindungen richtig beschrieben werden können. Wendet man das Lagrangesche Variationsprinzip auf Gl. 3.2 an, ergibt sich ein Satz von selbstkonsistenten (Kohn-Sham-) Gleichungen [106],

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + \underbrace{e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'}_{\Phi(\mathbf{r})} + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \tag{3.4}$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \tag{3.5}$$

die sich von den Hartree-Gleichungen allein durch die Berücksichtigung des Austausch-Korrelations-Potentials μ_{xc} unterscheiden.

Diese Gleichungen stellen die exakte Abbildung eines wechselwirkenden Viel-elektronensystems auf ein System wechselwirkungsfreier Elektronen in einem effektiven Potential der umgebenden Elektronen dar. Die *lokalen* Kohn-Sham-Gleichungen 3.4 werden selbstkonsistent gelöst, indem die besetzten elektronischen Zustände eine Ladungsdichte ergeben (Gl. 3.3), die zur Konstruktion

des Hamiltonoperators benötigt wird. Es sollte betont werden, daß das DFT-Schema eine *exakte* Lösung des Vielelektronenproblems zuläßt und keine Näherung enthält. Die KS-Eigenwerte sind streng genommen keine Energien von Einteilchenelektronenzuständen und haben deshalb keine physikalische Signifikanz. Allerdings ist der höchst besetzte Eigenwert in einem isolierten System nahezu identisch mit der unrelaxierten Ionisationsenergie des Systems [107]. Die Berechnung der Gesamtenergie bedeutet somit die Lösung des Eigenwertproblems 3.4 unter Verwendung einer geeigneten Näherung für die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung (\rightarrow Abschnitt 3.2).

Eine vereinfachte Version des DFT-Schemas von Kohn und Sham wurde von Harris vorgeschlagen [108]. Dabei wird die KS-Energie um eine Elektronendichte entwickelt, die sich als Summe überlappender, aber „eingefrorener“ Elektronendichten der wechselwirkenden Fragmente ergibt, wobei nur lineare Terme in den Differenzen der Elektronendichten berücksichtigt werden. Der resultierende Ausdruck verlangt lediglich die Auswertung einiger Überlappintegrale der „eingefrorenen“ Fragmentelektronendichte, wodurch eine effiziente Berechnung der Gesamtenergie und Kräfte möglich wird, die z.B. auch MD-Simulationen kleiner Systeme ermöglichen.

Das Harris-Funktional lautet

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \sum_n a_n \tilde{\epsilon}_n - \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2} \Phi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \right) + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_i\}), \quad (3.6)$$

wobei $\tilde{\epsilon}_n$ die Eigenwerte der Einteilchen-KS-Gleichungen 3.4 sind.

Das Funktional ist bei den gleichen Dichten wie das KS-Funktional stationär. Es besitzt allerdings einen Sattelpunkt am Minimum des KS-Funktionals. Das Harris-Funktional ist nur im Funktionenraum definiert.

3.2 Lokale Dichtenäherung (LDA) und Gradientenkorrektur (GGA) der Austausch-Korrelations-Wechselwirkung

Die rein formale Vereinfachung des Vielteilchenproblems innerhalb der Dichtefunktionaltheorie auf ein Einteilchenproblem wird durch die Einführung des unbekanntenen Funktionals für die Austausch-Korrelationsenergie „erkauft“. Ein praktischer Nutzen der DFT ergibt sich somit erst, wenn man für dieses Funktional einen geeigneten Ansatz machen kann.

Die einfachste und gebräuchlichste Methode ist die lokale Dichtenäherung (LDA) [105]. Dabei wird angenommen, daß die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron an einem Punkt \mathbf{r} im Elektronengas des Systems mit der Austausch-Korrelationsenergie $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ eines freien homogenen Elektronengases identisch ist, die aus Quantum-Monte-Carlo-Rechnungen mit hoher Genauigkeit ($\approx 1\%$)

bekannt ist. Das Funktional lautet dann:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.7)$$

und

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})}, \quad (3.8)$$

wobei

$$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_{xc}(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

Die LDA setzt voraus, daß das Funktional der Austausch-Korrelationsenergie rein lokal ist und vernachlässigt Energiekorrekturen in der Nähe von Inhomogenitäten der Elektronendichte. Diese Näherung ist dann exakt, wenn die Längenskala, auf der $n(\mathbf{r})$ variiert, groß gegenüber dem mittleren Teilchenabstand ist. Typischerweise tendiert die LDA dazu, Bindungsenergien zu hoch wiederzugeben (*Overbinding*). Dieses versucht man mit der sogenannten „verallgemeinerten Gradientennäherung“ (GGA), die nichtlokale Effekte berücksichtigt, zu korrigieren. Allgemein läßt sich das Funktional der Austausch-Korrelationswechselwirkung in der GGA folgendermaßen angeben:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]d^3\mathbf{r}. \quad (3.10)$$

Von Becke [109] wurde die Formulierung

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} - 2b \int n^{4/3} \frac{\chi^2}{(1 + 6b\chi \sinh^{-1} \chi)} d^3\mathbf{r}, \quad (3.11)$$

$$\text{mit } \chi = 2^{1/3} \frac{|\nabla n|}{n^{4/3}}, \quad (3.12)$$

vorgeschlagen. Hierin ist $b=0.0042$ a.u. ein semiempirischer Fitparameter. Für die lokalen und nichtlokalen Korrekturen sind verschiedene Parametrisierungen gebräuchlich, auf die im weiteren noch verwiesen wird.

3.3 Hellmann-Feynman-Theorem

Neben der Energie ist die *ab-initio*-Berechnung von Kräften und Spannungen von Interesse, da sie die geometrische Optimierung der Atomanordnung erlaubt. Wenn ein Ion die Position verändert, wird die elektronische Wellenfunktion modifiziert. Dieses wird offensichtlich, wenn man die Kraft auf das Ion i berechnet:

$$\mathbf{f}_i = -\frac{dE_{KS}}{d\mathbf{R}_i} = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_i} - \sum_k \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_k} \frac{\partial \psi_k}{\partial \mathbf{R}_i} - \sum_k \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_k^*} \frac{\partial \psi_k^*}{\partial \mathbf{R}_i}. \quad (3.13)$$

Unter Verwendung der Relation $\delta E / \delta \psi_k^* = H \psi_k$ lassen sich die letzten Terme der Gleichung 3.13 folgendermaßen schreiben, sofern jedes $|\psi_k\rangle$ ein Eigenzustand ϵ_k des Hamiltonoperators ist :

$$\sum_k \left\langle \frac{\partial \psi_k}{\partial \mathbf{R}_i} \middle| H \psi_k \right\rangle + \sum_k \left\langle \psi_k H \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial \mathbf{R}_i} \right\rangle = \sum_k \epsilon_k \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \underbrace{\langle \psi_k | \psi_k \rangle}_1 = 0 . \quad (3.14)$$

Folglich ergibt sich die reale, physikalische Kraft auf das Ion i als partielle Ableitung des Kohn-Sham-Energiefunktional nach der Position \mathbf{R}_i . Dieses Resultat wird als Hellmann-Feynman-Theorem bezeichnet [110, 107]. Die korrekte Berechnung der Kräfte ist sehr sensitiv im Hinblick auf die Wellenfunktion, da Fehler in den Wellenfunktionen in erster Ordnung in die Berechnung der Kräfte eingehen, aber nur in zweiter Ordnung in die der Energie.

3.4 Pseudopotential-Näherung

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird das Vielelektronenproblem auf ein Einteilchenproblem in einem effektiven Potential transformiert. Letztlich muß also eine große Zahl nichtwechselwirkender Elektronen in einem statischen Potential von Kernen oder Ionen behandelt werden. Dabei ist folgende Schwierigkeit zu umgehen: Für jedes einzelne Elektron im System ist eine Wellenfunktion zu bestimmen, die über den Bereich des Festkörpers hinausreicht und somit eine unendliche Zahl an Entwicklungskoeffizienten benötigt. Dieses kann vermieden werden, wenn man periodische Randbedingungen verwendet und für die Wellenfunktion das Bloch-Theorem

$$\psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}\sigma + \mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k}\sigma + \mathbf{G})\mathbf{r}] \quad (3.15)$$

anwendet, wobei \mathbf{G} der reziproke Gittervektor und σ der Bandindex sind. Die elektronische Wellenfunktion an jedem \mathbf{k} -Punkt kann in einen diskreten Satz ebener Wellen entwickelt werden. Im Grunde ist dafür ein unendlich großer Basissatz notwendig.

Läßt man Wellenfunktionen mit großer kinetischer Energie $(\hbar/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ unberücksichtigt, erhält man einen endlichen Satz diskreter ebener Wellen. Den Fehler in der Gesamtenergieberechnung kann man durch Konvergenzuntersuchungen ermitteln und minimieren. Werden für den Basissatz ebene Wellen verwendet, nehmen die Kohn-Sham-Gleichungen eine besonders einfache Form an, in der die kinetische Energie diagonal ist und die verschiedenen Potentiale sich als Fourier-transformierte darstellen lassen. Um die stark gebundenen Kernorbitale und die im Kernbereich stark fluktuierenden Wellenfunktion der Valenzelektronen darstellen zu können, ist eine so große Zahl an Entwicklungskoeffizienten notwendig, daß die Hamiltonmatrix nicht mehr handhabbar ist.

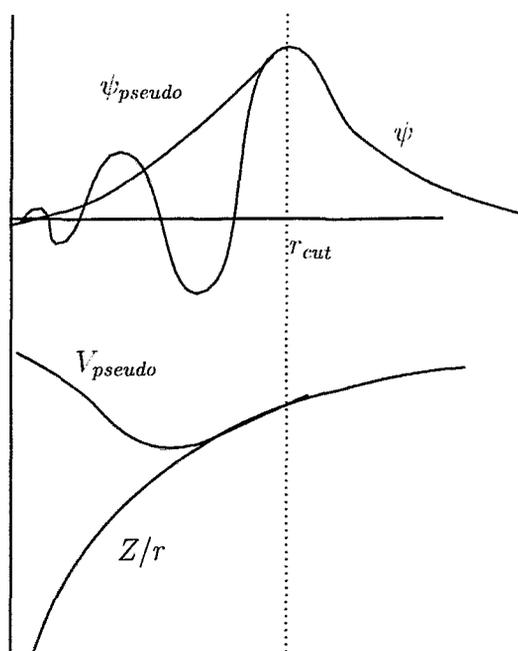


Abbildung 3.1: Pseudopotential und ionisches Kernpotential. Darüber dargestellt eine Pseudowellenfunktion und die wahre Wellenfunktion. Außerhalb von r_{cut} sind die Wellenfunktionen sowie die Potentiale jeweils identisch.

Die meisten physikalischen Eigenschaften von Festkörpern werden durch die Valenzelektronen bestimmt. Man kann also das starke ionische Kernpotential mit den umgebenden kernnahen Elektronen durch ein schwächeres *Pseudopotential* ersetzen, das auf einen Satz von Pseudowellenfunktionen wie auf die wahren Wellenfunktionen der Valenzelektronen wirkt.

Pseudopotentiale werden so konstruiert, daß die Streueigenschaften eines Atoms mit allen Elektronen so gut wie möglich in den chemisch relevanten Bereichen approximiert werden, ohne daß die Pseudowellenfunktionen radiale Knoten im Kernbereich haben. Man nennt sie dann *transferabel*. Im allgemeinen werden Pseudopotentiale mit verschiedenen Streupotentialen für jedes Winkelmoment konstruiert:

$$V_{NL} = V_{NL}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{lm\mu} |lm\mu\rangle V_{l\mu} \langle lm\mu|. \quad (3.16)$$

Diese heißen dann *nichtlokal*, wobei $V_{l\mu}$ das Pseudopotential für das Winkelmoment l und $|lm\mu\rangle$ eine Projektorfunktion aus Kugelfunktionen ist. Ein Potential, das für alle Winkelmomente gleich ist, heißt *lokal* [107, 111, 112, 113].

3.5 Lösungsvarianten der Kohn-Sham-Gleichung

Für die Behandlung der Kohn-Sham-Gleichung sind in den vergangenen drei Jahrzehnten eine Vielzahl von Ansätzen vorgeschlagen worden. Die folgende Abbildung gibt eine Übersicht der Methoden:

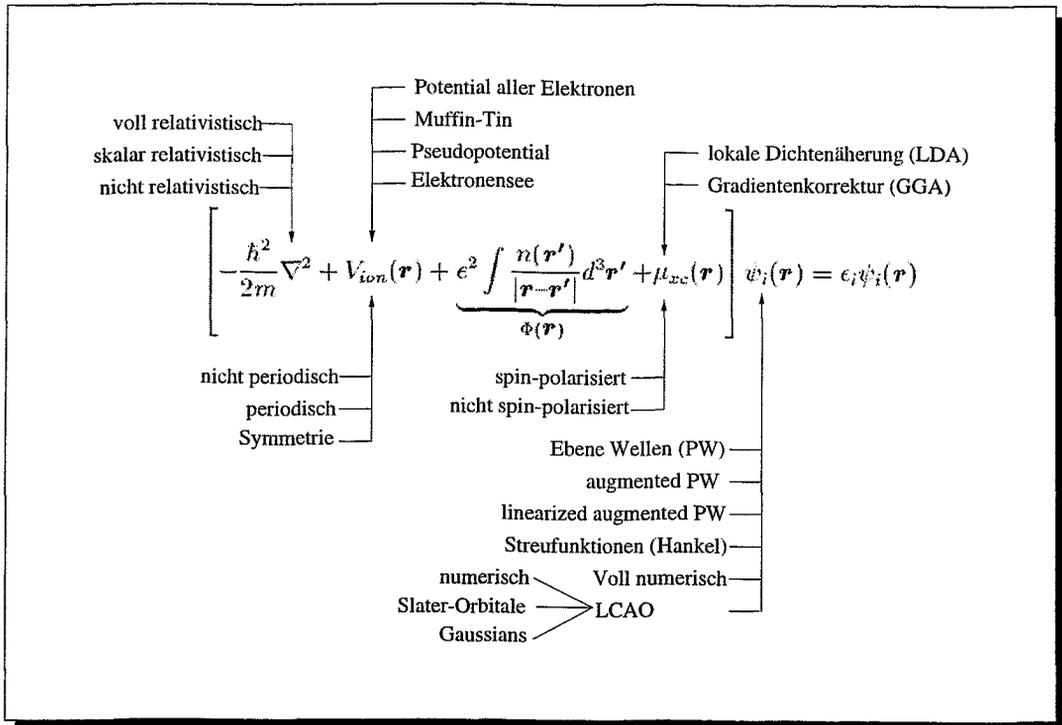


Abbildung 3.2: Übersicht der methodischen Ansätze zur Lösung der KS-Gleichungen [114].

3.6 Übersicht der verwendeten Programmcodes

Alle *ab-initio*-Berechnungen dieser Arbeit auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie wurden mit den Programmpaketen DSOLID, DMOL, FASTSTRUCT_SIMANN, CASTEP und PLANE_WAVE der Fa. MOLECULAR SIMULATIONS, San Diego, durchgeführt. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der wesentlichen Merkmale dieser Programme:

	Plane_Wave	DSolid	DMol	FastStruct_SimAnn	Castep
Funktional	<i>Kohn-Sham</i> [115]	<i>Harris</i> [108]	<i>Kohn-Sham, Harris</i> [115, 108]	<i>Harris</i> [108]	<i>Kohn-Sham</i> [115]
Basissätze der Wellenfunktion	Ebene Wellen mit <ul style="list-style-type: none"> • Norm-Conserving, <i>Troullier, Martin</i> [116] • Extended Hardness- and Norm-Conserv. Pseudopotentials, <i>Teter</i>[117] 	num. sphärische Atomorbitale: <ul style="list-style-type: none"> • 1 AO/Elek. • 2 AO/Elek. • 2 AO/Elek. +Polarization • 2 AO/Elek. +Pol. außer H 	num. sphärische Atomorbitale: <ul style="list-style-type: none"> • 1 AO/Elek. • 2 AO/Elek. • 2 AO/Elek. +Polarization • 2 AO/Elek. +Pol. außer H 	num. sphärische Atomorbitale:	Ebene Wellen mit <ul style="list-style-type: none"> • Nonlocal Norm-conserving Pseudopotentials in realer oder reziproker Darstellung, <i>Kleinman-Bylander</i>
Numerische Integration	Monkhorst-Pack [118]	Delley [119]	Delley [119]	Delley [119]	Monkhorst-Pack [118]
Lokale Austausch-Funktionale	• <i>Teter</i> [120]	• <i>Janak, Moruzzi, Williams</i> • <i>Vosko, Wilk, Nusair</i> [121] • <i>Perdew, Wang</i> [122]	• <i>Janak, Moruzzi, Williams</i> • <i>Vosko, Wilk, Nusair</i> [121] • <i>Perdew, Wang</i> [122] • <i>Hedin, Lundquist/JMW</i> [123]	• <i>Vosko, Wilk, Nusair</i> [121] • <i>Barth, Hedin, Lundquist</i> [124]	• <i>Perdew, Zunger</i> [125]
Lokale Korrelations-Funktionale	• <i>Teter</i> [120]	• <i>Janak, Moruzzi, Williams</i> • <i>Vosko, Wilk, Nusair</i> [121] • <i>Perdew, Wang</i> [122]	• <i>Janak, Moruzzi, Williams</i> • <i>Vosko, Wilk, Nusair</i> [121] • <i>Perdew, Wang</i> [122] • <i>Hedin, Lundquist/JMW</i> [123]	• <i>Vosko, Wilk, Nusair</i> [121] • <i>Barth, Hedin, Lundquist</i> [124]	• <i>Perdew, Zunger</i> [125]
Spin-Polarization	nein	ja	ja	nein	ja
Nicht-lokale Austausch-Funktionale	• <i>Becke</i> [109] nicht selbst-konsistent	• <i>Becke</i> [126] • <i>Perdew, Wang</i> [122]	• <i>Becke</i> [126]	nicht implementiert	• <i>Perdew, Wang</i> [127]
Nicht-lokale Korrelations-Funktionale	• <i>Becke</i> [109] nicht selbst-konsistent	• <i>Perdew, Wang</i> [122] • <i>Lee, Yang, Par</i> [128]	• <i>Perdew, Wang</i> [122] • <i>Lee, Yang, Par</i> [128]	nicht implementiert	• <i>Perdew, Wang</i> [127]

Fortsetzung der Tabelle auf der folgenden Seite

Fortsetzung der vorhergehenden Tabelle

	Plane_Wave	DSolid	DMol	FastStruct_SimAnn	Castep
Randbedingungen	periodische Zellen mit Berücksichtigung der Symmetrie	Cluster und periodische Zellen mit Ewaldsummutation für langreichweitige Potentiale	Molekül/Clustersymmetrien	Cluster und periodische Zellen mit Ewaldsummutation für langreichweitige Potentiale	periodische Zellen mit Berücksichtigung der Symmetrie
k -Punkte	Monkhorst-Pack [118]	$k=0$ (Γ)		$k=0$ (Γ)	Monkhorst-Pack [118]
Geometrieoptimierung und Dynamik	atomare Positionen nach Broyden-Fletcher [129]	atomare Positionen mit Hesse-Matrix	atomare Positionen mit Hesse-Matrix	atomare Positionen mit Broyden-Fletcher [129] oder Koordinationstransformation, NVT MD-Simulationen	atomare Positionen und Zellgeometrie nach Broyden-Fletcher [129], NVT MD-Simulationen
Berechnung von	<ul style="list-style-type: none"> • Gesamtenergie • Hellmann-Feynman Kräfte • Wellenfunktionen • Ladungsdichte • Bandstrukturen • Elektronische Zustandsdichte 	<ul style="list-style-type: none"> • Gesamtenergie • Wellenfunktionen • Ladungsdichte • atomare Kräfte [130] • Orbitaleigenwertspektrum • Individuelle Orbitale (HOMO, LUMO) • Geometrieoptimierung • harmonische Schwingungsfrequenzen 	<ul style="list-style-type: none"> • Gesamtenergie • atomare Kräfte • Orbitaleigenwertspektrum • Individuelle Orbitale (HOMO, LUMO) • Geometrieoptimierung • harm. Schwingungsfrequenzen • thermodynamische Eigenschaften • Populationsanalyse • molekulare Dipolmomente • optische Absorptionsspektren • molekulare Polarisierbarkeit • Solvateffekte • elektrische Feldgradienten am Kern 	<ul style="list-style-type: none"> • Gesamtenergie • Wellenfunktionen • Ladungsdichte • atomare Kräfte [130] • Simulated annealing • Molekulardynamik (NVT) 	<ul style="list-style-type: none"> • Gesamtenergie • Hellmann-Feynman Kräfte • Wellenfunktionen • Ladungsdichte • Bandstrukturen • Elektronische Zustandsdichte • Zelloptimierung • opt. Brechungsindex • Reflektionskoeffizient • Dielektrische Konstante • DC-Leitfähigkeit • Molekulardynamik (NVT)

Tabelle 3.1: Übersicht der DFT-Codes von MSI.

4

Thermomechanische Eigenschaften von Bornitrid

Die Materialeigenschaften von Bornitrid sind im Vergleich zu denen des Siliziums oder Kohlenstoffs weit weniger umfassend bestimmt. Dieses gilt insbesondere im Hinblick auf die strukturellen Eigenschaften der kristallinen Modifikationen, ihrer Oberflächen und Defekte. Erst das zunehmende Interesse an den Gruppe-III-Nitriden hat in den letzten Jahren zu einer verbesserten Charakterisierung des Materials geführt¹. Dennoch sind viele Eigenschaften überhaupt nicht bekannt oder fehlerhaft untersucht.

Anfangen mit der ersten Arbeit von Kleinmann und Phillips [11] finden sich zahlreiche *first-principles*-Untersuchungen zu Bornitrid [12]-[31], doch haben nur wenige Autoren außer den elektronischen auch strukturelle Grundzustandseigenschaften untersucht. Von Wentzcovitch *et al.* [18] stammt eine Berechnung der Energiebarriere des Übergangs von der rhomboedrischen zur kubischen Modifikation und eine Charakterisierung dichter hypothetischer Hochdruckphasen [16]. Knittle *et al.* [19] haben eine vergleichende experimentelle und theoretische Studie der Zustandsgleichung von *c*-BN durchgeführt. Aber nur von Furthmüller *et al.* [23] wurde eine umfassende Untersuchung der strukturellen Eigenschaften aller bekannten kristallinen Modifikationen vorgelegt.

Zudem gibt es bisher keine allgemein akzeptierte Variante für das *p-T*-Gleichgewichtsphasendiagramm, obwohl dieses für das Verständnis von Phasenstabilität, -bildung und -wachstum von fundamentaler Bedeutung ist. Auch der isotherme Kompressionsmodul, welcher den wichtigen Zusammenhang zwischen Kristallstruktur, -härte und -stabilität herstellt, ist nur für die kubische Modifikation konsistent bestimmt worden, während für die *sp*²-gebundenen Phasen stark voneinander abweichende Werte (77 GPa bis 335 GPa) angegeben werden [26, 23, 21]. Ähnliches gilt für die anderen Elastizitätskonstanten, thermischen Expansionskoeffizienten u.v.a.m.

¹Eine relativ umfassende Darstellung bietet die Datensammlung von Edgar [131].

In diesem Kapitel werden Ergebnisse quantenmechanischer Gesamtenergierechnungen vorgestellt, die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt wurden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden die thermodynamischen Zustandsgleichungen bestimmt und verschiedene Materialeigenschaften bis hin zur p - T -Gleichgewichtslinie im Phasendiagramm in quasiharmonischer Näherung errechnet.

4.1 Freie Energie

Die Gleichgewichtseigenschaften eines Kristalls lassen sich vollständig aus dem korrespondierenden thermodynamischen Potential des Systems bestimmen, z.B. aus der Freien Energie. Diese wird für eine gegebene Konfiguration aus der kanonischen Zustandssumme \mathcal{Z} und aus den Energiezuständen \mathcal{E}_α des Kristalls errechnet. Die Freie Energie F ist dann bei der Temperatur T gegeben durch

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \ln \text{Sp} \exp \left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T} \right) = -k_B T \ln \sum_{\alpha} \exp \left(\frac{-\mathcal{E}_{\alpha}}{k_B T} \right), \quad (4.1)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante und \mathcal{H} der Hamiltonoperator des Systems ist. Folglich wird die Freie Energie nur durch die Temperatur und die makroskopische Kristallkonfiguration bestimmt. Zerlegt man die Energiezustände \mathcal{E}_{α} in eine Summe aus statischem und harmonischen Beitrag sowie Terme höherer Ordnung

$$\mathcal{E}_{\alpha} = \phi_o + \mathcal{E}_{\alpha,H} + \mathcal{E}_{\alpha,A}, \quad (4.2)$$

läßt sich die Freie Energie in der Form

$$F(V, T) = \phi_o(V) + F_H(V, T) + F_A \quad (4.3)$$

schreiben. Mit Hilfe der Zustandssumme für das Phononengas in harmonischer Näherung

$$\mathcal{Z}_H = \sum_{\dots, n_{\alpha}, \dots} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \left(n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \right], \quad (4.4)$$

ergibt sich dann folgender Ausdruck, wenn man die Terme höherer Ordnung vernachlässigt:

$$F(V, T) = \phi_o(V) + \underbrace{\sum_{\alpha} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha} + k_B T \ln [1 - \exp(-\hbar \omega_{\alpha} / k_B T)] \right)}_{k_B T \ln \sum_{\alpha} 2 \sinh(\hbar \omega_{\alpha} / 2 k_B T)}. \quad (4.5)$$

Die Freie Energie erscheint hier als Summe des konfigurationsabhängigen, statischen Beitrags, der Nullpunktsenergie und eines temperaturabhängigen Terms. Zahlreiche Gittereigenschaften, wie z.B. die thermische Ausdehnung, die Wärmeleitfähigkeit und die Temperaturabhängigkeit der Kraftkonstanten beruhen auf

Mehrphononenprozessen. Deshalb müssen die anharmonischen Beiträge zur Freien Energie berücksichtigt werden. Dieses kann sehr einfach im Rahmen der *quasi-harmonischen* Näherung geschehen, welche die Gitterschwingungen zwar als harmonisch betrachtet, dabei aber die Volumenabhängigkeit der Eigenfrequenzen berücksichtigt ($\omega_\alpha \rightarrow \omega_\alpha(V(T))$).

Im Rahmen dieser Näherung ergibt sich für die Zustandsgleichung des Festkörpers dann

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \underbrace{\frac{\partial \phi_o}{\partial V}}_{\bar{p}} \Big|_T + \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \gamma_{\alpha} \coth(\hbar \omega_{\alpha} / 2k_B T), \quad (4.6)$$

wobei der Moden-Grüneisenparameter durch

$$\gamma_{\alpha} = - \frac{V \partial \omega_{\alpha}}{\omega_{\alpha} \partial V} = - \frac{\partial \ln \omega_{\alpha}}{\partial \ln V} \quad (4.7)$$

definiert ist. Mit Hilfe des isothermen Kompressionsmoduls

$$B_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.8)$$

läßt sich ebenso die Temperaturabhängigkeit des Volumens bei $p = 0$ angeben:

$$V(T) = V_o + \frac{1}{2B_T} \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \gamma_{\alpha} \coth(\hbar \omega_{\alpha} / 2kT). \quad (4.9)$$

Aus den voranstehenden Relationen ist sofort ersichtlich, daß die quasiharmonische Näherung auch im Grenzfall $T \rightarrow 0$ K zu einer Korrektur der thermodynamischen Zustandsgrößen gegenüber der rein harmonischen Beschreibung führt. Für die isotherme p - V -Relation des Festkörpers (Gl. 4.6) sind verschiedenste empirische Beschreibungen vorgeschlagen worden [132]-[134]. Die gebräuchlichste und umfangreich bestätigte Variante ist die Birch-Murnaghan-Gleichung [135], welche eine Entwicklung nach den Eulerschen Verzerrungsparametern ($f = ([V/V_o]^{-2/3} - 1)/2$) darstellt:

$$p = 3B_T f(1 + 2f)^{5/2} \{1 + af + bf^2\}. \quad (4.10)$$

Dabei bezeichnet B_T das isotherme Kompressionsmodul, während a und b konstante Größen sind. Die Druckableitung des Kompressionsmoduls B_T' ist mit der Konstanten a durch $B_T' = 2a/3 + 4$ verknüpft. Die Birch-Murnaghan-Gleichung ermöglicht eine exzellente Beschreibung der Kompression der meisten Festkörper [136], wobei der Term bf^2 in der Regel vernachlässigt werden kann. Durch einfache Integration ergibt sich aus Gl. 4.10 für die Freie Energie bei konstanter Temperatur:

$$F(V) = \frac{9}{16} B_T V_o \left(6 - B'_T + \left(\frac{V_o}{V} \right)^{2/3} \left[(B'_T - 4) \left(\frac{V_o}{V} \right)^{4/3} - (3B'_T - 14) \left(\frac{V_o}{V} \right)^{2/3} + 3B'_T - 16 \right] \right) + F_o(V_o). \quad (4.11)$$

Bei der Bestimmung kohäsiver Eigenschaften aus quantenmechanischen Gesamtenergierechnungen beschränkt man sich in der Literatur gewöhnlich auf die Näherung

$$F(V, T = 0) \approx \Phi_o(V) \quad (4.12)$$

und bestimmt dann das Kompressionsmodul, dessen Druckableitung, das Gleichgewichtsvolumen und die Minimumsenergie mit Hilfe der Beziehung 4.11 aus Energie-Volumen-Daten. Durch die Vernachlässigung der Nullpunktsschwingungen und der anharmonischen Terme bei $T=0$ K sind die Ergebnisse dann allerdings nur begrenzt mit experimentellen Daten vergleichbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vibronischen Beiträge zur Freien Energie deshalb mit Hilfe des sehr einfachen, aber ausreichend genauen Debye-Grüneisen-Modells abgeschätzt und zur Korrektur der Ergebnisse aus den statischen Gesamtenergierechnungen verwendet.

4.2 Methode, Parameterwahl und Konvergenz der Gesamtenergierechnungen

Die Gesamtenergierechnungen wurden auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie mit Hilfe des Pseudopotentialcodes PLANEWAVE (\rightarrow Abschnitt 3.6) durchgeführt. Innerhalb der lokalen Dichtenäherung fand das Austausch-Korrelations-Funktional nach Ceperley-Alder Verwendung [137]. Die normerhaltenden Pseudopotentiale für Bor und Stickstoff wurden mit Hilfe des Schemas von Troullier und Martins [116] erstellt.

Mit einer *Cutoff*-Energie der ebenen Wellen von $E_{cut} = 1630$ eV konnte sichergestellt werden, daß bestmögliche Konvergenz erreicht wird (siehe Abb. 4.1).

Für die Erzeugung eines einheitlichen Satzes von \mathbf{k} -Punkten diente die Methode von Monkhorst und Pack [118]. Es wurden zehn spezielle \mathbf{k} -Punkte für die kubische und die Steinsalzstruktur verwendet. Für die hexagonale, rhomboedrische und wurztitische Modifikation waren jeweils sechs \mathbf{k} -Punkte ausreichend (Abb. 4.2), um eine Energiekonvergenz von 0.001 eV/f.u. zu erzielen. Innerhalb des Zellvolumens wurden die atomaren Positionen mit Hilfe des Broyden-Fletcher-Algorithmus' unter Berücksichtigung der Raumsymmetriegruppe optimiert [129]. Zum Vergleich wurde die Gesamtenergie für die kubische Phase mit dem nichtlokalen Austausch-Korrelations-Funktional [137] von Becke [109] als abschließender nicht-selbstkonsistenter Korrektur berechnet.

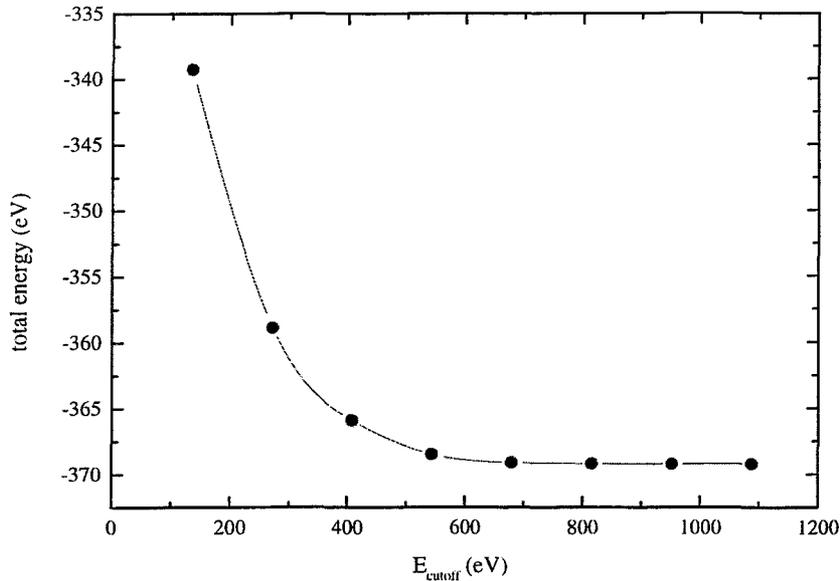


Abbildung 4.1: Konvergenz der Gesamtenergie als Funktion der Cutoff-Energie der elektronischen Wellenfunktionen für normerhaltende Pseudopotentiale nach Troullier und Martins [116].

Die Rechnungen wurden unter der Annahme eines hydrostatischen äußeren Drucks durchgeführt. Dieses entspricht der Bedingung, daß die Diagonalelemente des äußeren und inneren Spannungstensors identisch sind. Im Falle der kubischen Symmetrie lassen sich die Energie-Volumen-Daten für isotrope Expansion oder Kompression durch das Skalieren des Zellparameters in einfacher Weise erzeugen. Bei den anderen Strukturen führt dieses isotrope Skalieren der Zellparameter zu fehlerhaften Ergebnissen, da bei stark anisotropen Strukturen, wie etwa beim h -BN und r -BN, aufgrund der schwachen interplanaren van-der-Waals-Wechselwirkung die Variation des c -Achsenparameters unter hydrostatischem Druck deutlich größer sein muß als die der a -Achse.

Da der verwendete Code PLANEWAVE keine Optimierung der Zellparameter bei gegebenem Druck zuläßt, ist eine Birch-Murnaghan-Fitprozedur eingeführt worden, um die Energie-Volumen-Daten für h -BN, r -BN und w -BN zu gewinnen. Dabei wird die minimale Energie für jedes Volumen durch unabhängige Variation der Zellparameter bei festen Basiswinkeln zwischen den Achsen ermittelt, indem zunächst die Gesamtenergie über ein Gitter von (a, c) -Parametern bestimmt und in eine Energie-Volumen-Darstellung gebracht wird. Danach kann für je-

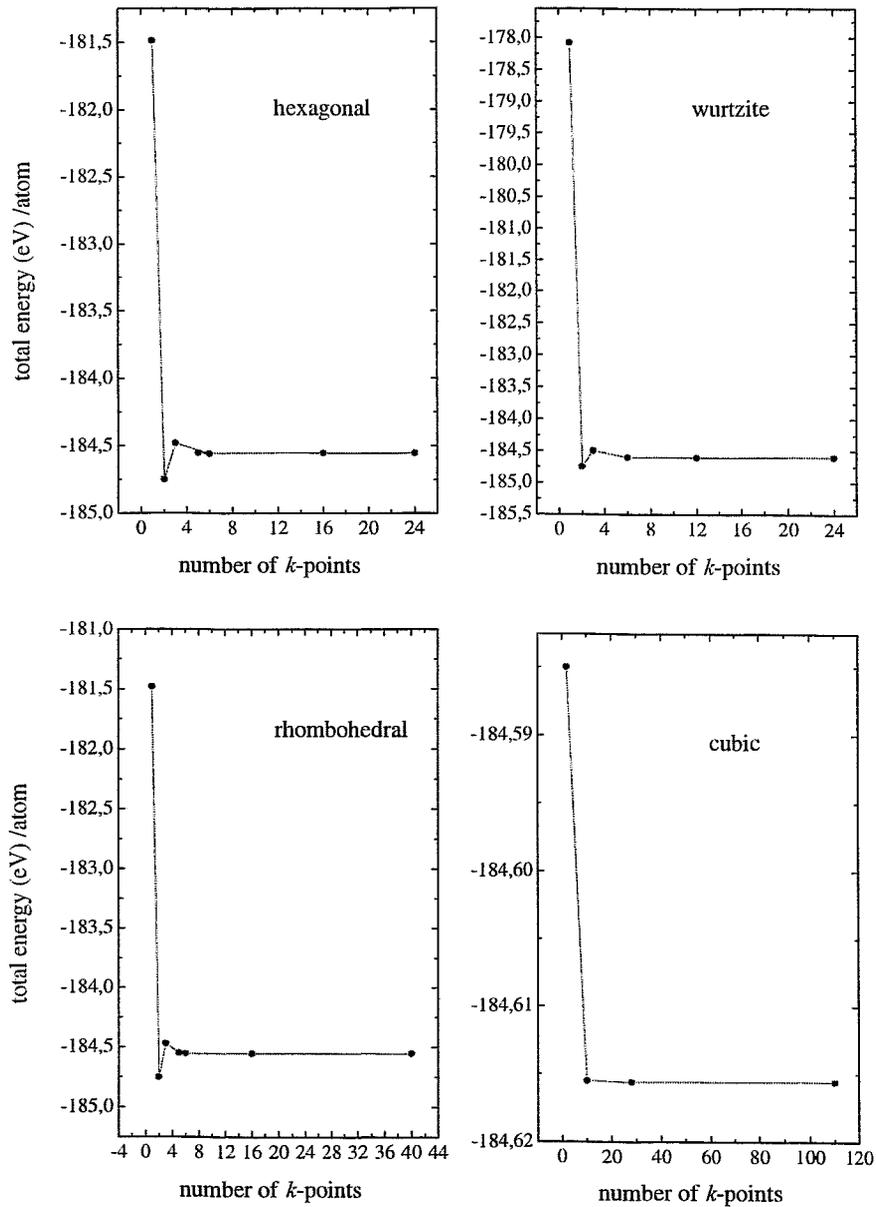


Abbildung 4.2: Konvergenz der Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Zahl der k -Punkte für alle berechneten Strukturen.

den c -Parameter ein Birch-Murnaghan-Fit an diese Daten durchgeführt werden, so daß sich schließlich für jedes Zellvolumen aus der Schar der Energieparabeln die Parameterkombination a - c mit der niedrigsten Gesamtenergie ergibt. Die auf diese Weise bestimmten Energie-Volumen-Daten entsprechen der Randbedingung hydrostatischen Drucks.

Die kohäsive Energie ergibt sich, wenn man die Gesamtenergie des gebundenen Gleichgewichtszustands von der Gesamtenergie der isolierten Atome im Grundzustand subtrahiert. Allerdings ist die Behandlung freier ungebundener Atome mit dem periodischen Pseudopotentialcode problematisch. Das übliche Verfahren ist die Berechnung der Gesamtenergie eines einzelnen Atoms in einer periodischen Superzelle. Die in den Rechnungen erzielte Konvergenz der Gesamtenergie über dem Zellparameter ist aber für eine zuverlässige Bestimmung der Bindungsenergien nicht ausreichend. Da der Code PLANEWAVE zudem keine lokale Spindichtenäherung (LSDA) beinhaltet, kann der wichtige Energiebeitrag der Spin-Polarisation der freien Atome nicht berücksichtigt werden, welche die Gesamtenergie für N um etwa 2.5 eV und für B um 0.9 eV erniedrigt.

Aus diesem Grund wurde die kohäsive Energie für die kubische Phase mit Hilfe des LCAO-Codes DSOLID innerhalb der lokalen Spindichtenäherung bestimmt und als Referenzwert für alle anderen Pseudopotentialrechnungen verwendet.

4.3 Ergebnisse der Gesamtenergierechnungen

4.3.1 Grundstruktureigenschaften

Zinkblendestruktur

Die Zinkblendestruktur hat die niedrigste statische Gitterenergie aller untersuchten Modifikationen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit fast allen vergleichbaren Rechnungen (siehe Tabelle 4.2). Der aus dem statischen Beitrag zur Freien Energie ermittelte Kompressionsmodul $B_T = -V(\partial\Phi_o/\partial V)$ beträgt 395 GPa. Berücksichtigt man die vibronischen Anteile (\rightarrow Abschnitt 4.6) ergibt sich ein Wert von 385 GPa bei 300 K in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (siehe Tabelle 4.1). Die Gesamtenergierechnung

	berechnet mit	B_T (GPa)	B'_T	$V_o/f.u.$ (\AA^3)
LDA	Φ_o	395	3.65	11.94
	F(T=0 K)	387		11.77
	F(T=300 K)	385	3.66	11.78
GGA	Φ_o	344	3.69	12.24
Experiment[138, 19, 131]	T=300 K	369-400	4.0	11.81

Tabelle 4.1: Berechnete, kohäsive Eigenschaften von c -BN.

mit der nichtlokalen Korrektur nach Becke [109] (siehe Gl. 3.11) führt zu einem größeren Gleichgewichtsabstand und einem deutlich kleineren Kompressionsmodul. Gegenüber der LDA-Rechnung bringt diese Korrektur allerdings keine Verbesserung des Ergebnisses. Der Grund dafür dürfte die nicht-selbstkonsistente Behandlung der Korrektur sein. Möglicherweise aber ist diese für Moleküle entwickelte Korrektur bei periodische Kristallsystemen ungeeignet.

Die kohäsive Energie wurde mit 12.94 eV/f.u. bestimmt (Tab. 4.2), wobei der Anteil der Nullpunktsschwingungen noch unberücksichtigt ist. Bei Edgar [131] wird eine Standardbildungsenthalpie von -2.76 eV/f.u. angegeben. Mit den Atomisierungsenergien von 5.81 eV für Bor und 4.92 eV für Stickstoff aus dem Grundzustand bei $T=273$ K und 1 atm Druck [139] folgt dann eine Bindungsenergie von 13.49 eV/f.u., was in erfreulicher Übereinstimmung zu dem theoretischen Wert steht.

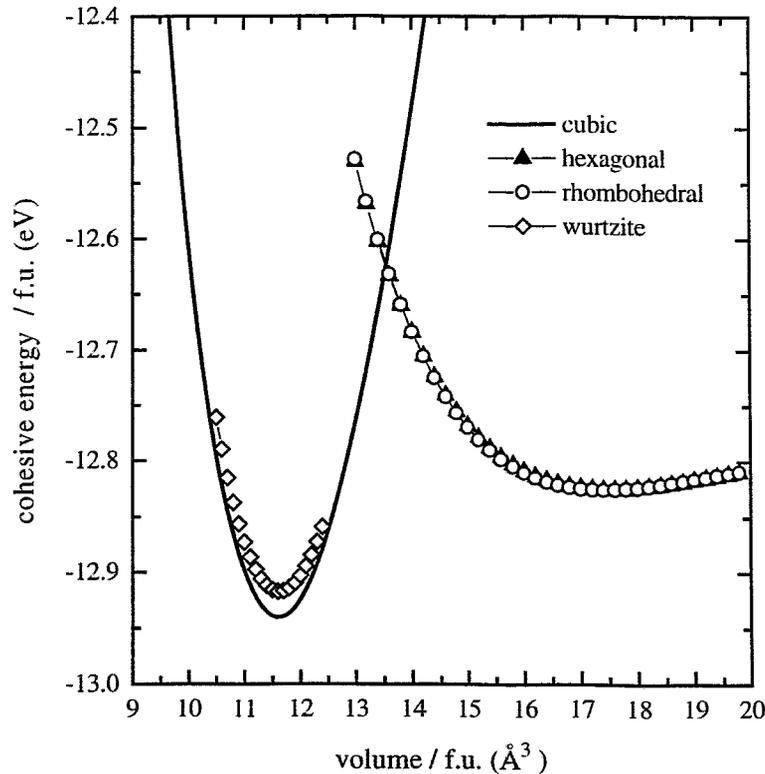


Abbildung 4.3: Kohäsive Energien der BN Polymorphe als Funktion des Zellvolumens pro chemischer Grundeinheit (f.u.).

Wurtzitstruktur

Die Grundzustandsenergie der Wurtzitstruktur liegt um 0.022 eV/f.u. höher als die der kubischen Phase. Die experimentelle Differenz der Bildungsenthalpien beträgt 0.037 eV [131]. Die Nullpunktsenergien von *c*-BN und *w*-BN kann man aufgrund der gleichen Bindungsstruktur als identisch voraussetzen, so daß die Wurtzitstruktur eine metastabile Konfiguration darstellt. Die Optimierung der Zellparameter ergibt, daß die Achsen unter hydrostatischem Druck isotrop skalieren. Die Atomlagen weichen am Grundzustand minimal von den idealen Positionen ab. Für Boratome lauten die Positionen $\{\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \xi\}$, $\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + \xi\}$, für den Stickstoff $\{\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{8} - \xi\}$, $\{\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8} - \xi\}$, mit $\xi = 0.0005$.

Hexagonale Struktur

Die theoretischen Gitterenergien und Kompressionsmoduln, die in der Literatur für *h*-BN angegeben werden, sind zum Teil widersprüchlich. So finden Xu *et al.* [21] und Widany *et al.* [30] im Gegensatz zu allen anderen Arbeiten, daß *h*-BN die niedrigste Gesamtenergie aller BN-Modifikationen hat. Gleichzeitig variieren die theoretischen Werte für den Kompressionsmodul des *h*-BN von 77 GPa bis 335 GPa.

Aufgrund dieser Widersprüche wurden Energie-Volumen-Daten auch für die Layerstrukturen des BN berechnet. Mit Hilfe der vorangehend beschriebenen Prozedur ist die Variation der Zellparameter bei hydrostatischem Druck bestimmt und der Kompressionsmodul ermittelt worden. Die Deformation des Kristalls bei hydrostatischem Druck ist stark anisotrop. Aufgrund der schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung wird die *c*-Achse deutlich stärker komprimiert als die *a*-Achse, deren Ausdehnung durch die äußerst stabilen *sp*²-Bindungen in den BN-Ebenen bestimmt wird. Die Übereinstimmung der Rechnung mit den experimentellen Werten ist sehr gut, wie man der Abbildung 4.4 entnehmen kann. Die relative Kompression der *a*-Achse liegt innerhalb des berechneten Druckintervalls unterhalb von 1 %, während die *c*-Achse bei 12 GPa auf ca. 85 % der anfänglichen Länge verkürzt ist. Das theoretische Resultat zeigt, daß die Behandlung der schwachen Dispersionswechselwirkung auch innerhalb der lokalen Dichtenäherung möglich ist.

Die Grundzustandsenergie liegt für *h*-BN um 0.1 eV/f.u. über dem Wert von *c*-BN und bestätigt die Ergebnisse von Furthmüller *et al.* [23] und Wentzcovitch *et al.* [14, 16, 18, 20]. Wie später noch gezeigt wird, unterscheiden sich die Energiebeiträge der Nullpunktsschwingungen nur wenig, so daß neuere experimentelle Ergebnisse, die eine Differenz von 0.169 eV/f.u. angeben [131], durch diese Rechnung bestätigt werden.

Für den Kompressionsmodul geben Solozhenko *et al.* [142] einen Wert von 36.7 GPa an. Die Anpassung der Birch-Murnaghan-Gleichung an ihre Daten ergibt

Tabelle 4.2: Kohäsive Eigenschaften der BN-Polymorphe unter hydrostatischem Druck: V ist das Volumen/f.u., a die Gitterkonstanten, c der Netzebenenabstand, ΔE die Differenz zur kohäsiven Energie von c -BN, E_o die kohäsive Energie von c -BN, B_T das isotherme Kompressionsmodul und B'_T dessen Druckableitung.

	Diese Arbeit [140]	Furth. [23]	Wentz. [14, 16] [18, 20]	Xu [21]	v.Camp [26]	Experiment
Zinkblende						
V (\AA^3)	11.596	11.432	11.722	11.810	11.908	11.810 [19, 141]
a (\AA)	3.593	3.576	3.606	3.615	3.625	3.615 [19, 141]
E_o (eV/f.u.)	-12.94	-16.304	-14.3	-14.00		-13.49 [131]
B_T (GPa)	395	397	367	370	392	369-400 [138, 141]
B'_T	3.65	3.59	3.6	3.8	3.31	4.0 [19, 141, 131]
ΔE (eV/f.u.)	0	0	0	0		0
Wurtzitisch						
V (\AA^3)	11.626	11.461		11.695	13.460	11.932 [141]
a (\AA)	2.532	2.521		2.536	2.6883	2.553 [141]
c/a	0.827	0.826		0.828	0.8	0.828 [141]
ΔE (eV/f.u.)	0.022	0.040	0.054	0.15		0.037 [131]
B_T (GPa)	394	401		390	107	
B'_T	3.68	3.59		6.3	4.24	
Hexagonal						
V (\AA^3)	17.507	16.859		17.935	20.058	18.08 [142, 143]
a (\AA)	2.496	2.468		2.494	2.592	2.504 [142, 143]
c/a	1.300	1.295		1.335	1.330	1.330 [142, 143]
ΔE (eV/f.u.)	0.114	0.110	0.12	-0.7		0.169 [131]
B_T (GPa)	30.1	261 ^g		335 ^g	77	36.7 [142], 29.9 ^h
B'_T	10.1	3.66		3.76	4.41	5.6 [142], 9.3 ^h
Rhomboedrisch						
V (\AA^3)	17.390	17.405				18.097 [144]
a (\AA)	2.493	2.495				2.504 [144]
c/a	1.296	1.294				1.331 [144]
ΔE (eV/f.u.)	0.114	0.104				0.199 [131]
B_T (GPa)	32.3	262 ^g	0.06			33.4 [144], 34.6 ^f
B'_T	10.3	3.87				5.25[144], 5.23 ^f
Steinsalz						
V (\AA^3)	10.482	10.582	10.654			
a (\AA)	3.474	3.458	3.493			
ΔE (eV/f.u.)	3.516	3.446	3.4			
B_T (GPa)	410	416	425			
B'_T	3.81	4.00				

^fErgebnis aus Fit der Daten von Solozhenko [144] an die Birch-Gleichung.

^gWahrscheinlich berechnet für isotrope Deformation der Einheitszelle.

^hErgebnis aus Fit der Daten von Solozhenko [142] an die Birch-Gleichung.

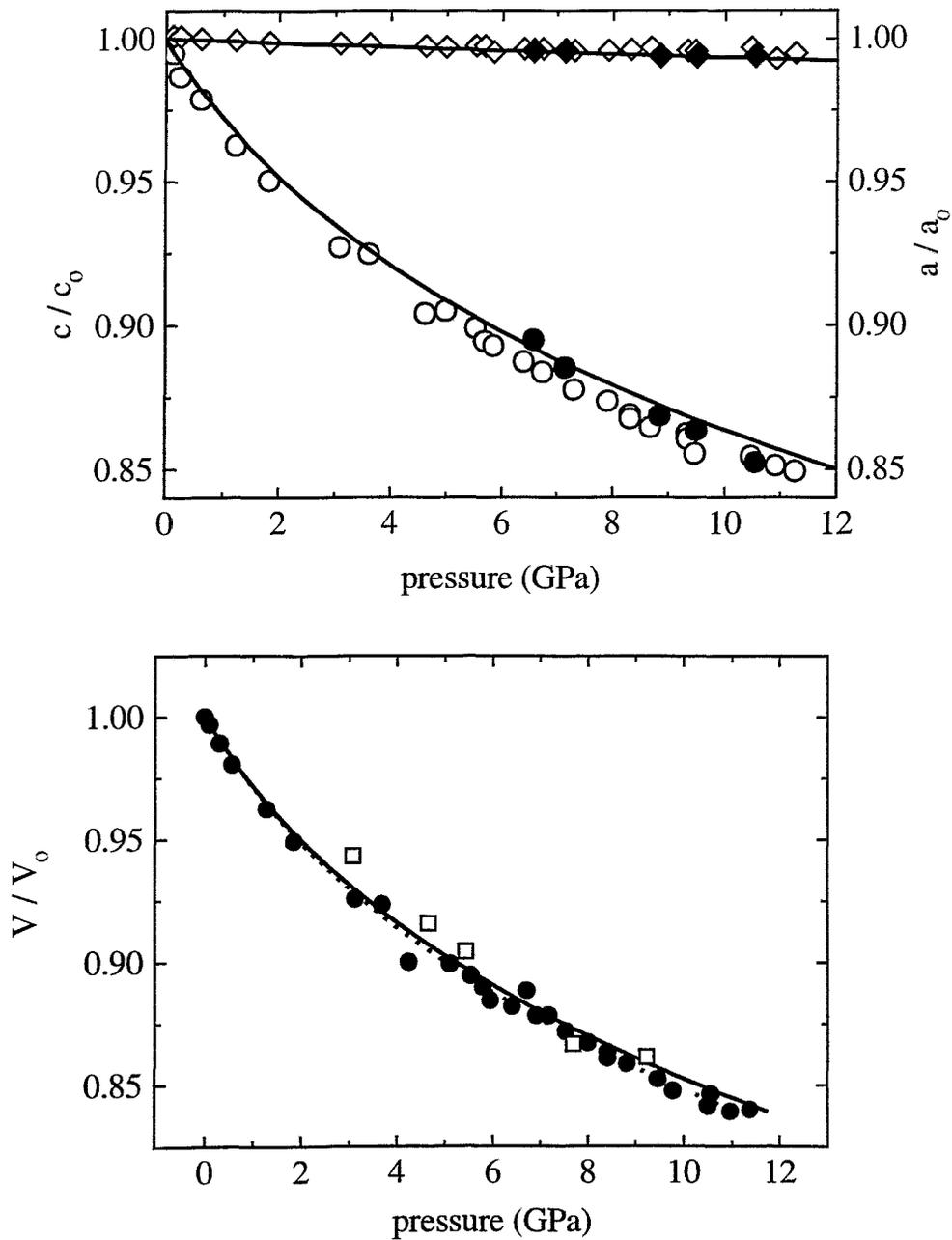


Abbildung 4.4: Relative Änderung der Zellparameter und des Volumens von h-BN als Funktion des Drucks. Die durchgezogenen Linien geben das Ergebnis der DFT-Rechnung an, die Symbole die experimentellen Werte von Solozhenko et al. [142] und Coleburn-Forbes [145]. Die gestrichelte Linie im unteren Bild korrespondiert mit dem Birch-Murnaghan-Fit an die experimentellen Daten. Im oberen Bild beschreiben die Kreise die Variation der c-Achse, die Rhomben die Variation der a-Achse.

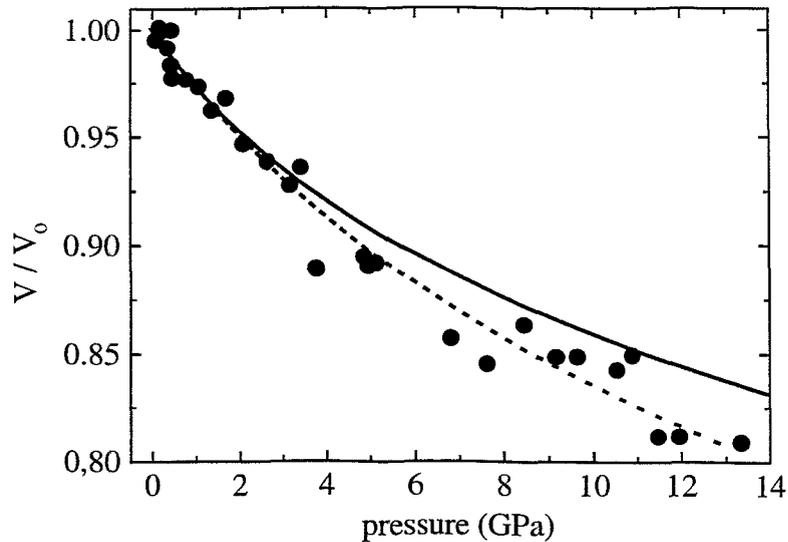


Abbildung 4.5: Relative Änderung des Zellvolumens von r -BN als Funktion des Drucks. Die durchgezogenen Linien geben das Ergebnis der DFT-Rechnung an, die Symbole die experimentellen Werte von Solozhenko et al. [144]. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf des Birch-Murnaghan-Fits an die experimentellen Daten.

allerdings nur 29.9 GPa. Aus den theoretischen Energie-Volumen-Daten wird ein Kompressionsmodul von 30.1 GPa ermittelt, der folglich um mehr als eine Größenordnung unter dem Wert für c -BN liegt. Die Druckableitung des Kompressionsmoduls beträgt 10.1 im Vergleich zu 9.3 aus dem Experiment.

Rhomboedrische Struktur

Die berechneten Gesamtenergien für h -BN und r -BN sind nahezu identisch, wie man in Abbildung 4.3 erkennen kann. Dieses läßt sich darauf zurückführen, daß die lokale Dichtenäherung nicht in der Lage ist, die verschiedenen Stapelfolgen in h -BN und r -BN genau zu unterscheiden.

Eine geringe Differenz ist im Verlauf der Energie-Volumen-Daten erkennbar (Abb. 4.3). Dieses drückt sich in einem etwas größeren Kompressionsmodul für r -BN von 32.3 GPa aus. Solozhenko et al. [144] geben zwar einen Wert von 33.4 GPa an, doch ergibt ein erneuter Fit ihrer Daten an die Birch-Murnaghan-Gleichung einen Wert von 34.6 GPa. Die Abbildung 4.5 zeigt den Vergleich zwischen theoretischem und experimentellem Ergebnis.

4.3.2 Elastische Konstanten

Für die elastischen Konstanten zweiter Ordnung der kubischen und hexagonalen Modifikation des BN findet man in der Datensammlung von Edgar [131] stark voneinander abweichende Werte. Dieses liegt in der Schwierigkeit begründet, einkristalline Proben zu präparieren. Neuere theoretische und experimentelle Arbeiten [27, 138] haben hier für das kubische BN einige Aufklärung gebracht. Dagegen sind die elastischen Konstanten der hexagonalen Phase weder theoretisch noch experimentell vollständig bestimmt. Die Elastizitätstensoren sind in vielen experimentellen Bereichen von grundlegender Bedeutung (z.B. Ramanspektroskopie) und spielen auch für das Verständnis der intrinsischen Spannungen in BN-Filmen eine wichtige Rolle, wie eine neuere Arbeit von Cardinale *et al.* zeigt [146]. Aus diesem Grund wurden die Elastizitätstensoren der kubischen und hexagonalen Phase mit Hilfe der homogenen Deformationsmethode vollständig berechnet (siehe Anhang A.1).

Im Gegensatz zu den vorangehenden Rechnungen wurde die gesamte Einheitszelle ohne Symmetriebeschränkung der Raumgruppe (P_1) betrachtet, wobei die Atompositionen innerhalb des Zellvolumens frei relaxieren konnten, bis die Wurzel aus dem mittleren Kräftequadrat kleiner als 0.103 eV/Å war. Mit 17 k -Punkten für die kubische Zelle und 25 k -Punkten für die hexagonale konnte bei gleichen *Cutoff*-Energien wie im vorhergehenden Abschnitt ausreichende Konvergenz erzielt werden. Die Gesamtenergien wurden jeweils für Deformationsparameter bis zu $\delta = 5\%$ bestimmt und mit Hilfe eines Polynoms dritter Ordnung angepaßt, aus dem dann jeweils die zweite Ableitung berechnet werden konnte.

Elastizitätstensor von c -BN

Die Bestimmung der elastischen Konstanten zweiter Ordnung für das c -BN erfolgte nach der Methode von Fuchs [147] über den Kompressionsmodul B , den Modul der Querdehnung C' und die Scherkonstante, welche mit der elastischen Konstanten c_{44} identisch ist. Dabei ergibt sich der Zusammenhang zu den elastischen Konstanten nach Brugger folgendermaßen (siehe Anhang A.1):

$$B = \frac{1}{3}(c_{11} + c_{12}), \quad C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \quad (4.13)$$

Zusätzlich wurden die elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} mit Hilfe von uniaxialen und biaxialen Deformationen des Zellvolumens direkt bestimmt.

Nur bei der Scherdeformation treten Relaxationen der Atompositionen auf, so daß für diese Deformation auch der statische Fall berechnet wurde (c_{44}^s).

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Grimsditch *et al.* [138] und bestätigen die Ergebnisse anderer DFT-Rechnungen (siehe Tabelle 4.3.).

	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{44}^a (GPa)
Diese Arbeit [148]	803, (813) ^a	191	475	488
scf-DFT [27]	844	190	483	486
scf-DFT [149]	837	182	493	495
Grimsditch <i>et al.</i> [138]	820	190	480	-
Edgar [131]	712-831	80-420	334-450	-

^aWert aus uniaxialer Deformation.

Tabelle 4.3: *Elastische Konstanten zweiter Ordnung für c-BN.*

Elastizitätstensor von *h*-BN

Kristallsysteme mit hexagonaler Symmetrie haben sechs verschiedene elastische Konstanten. Bei *h*-BN gilt zusätzlich die Bedingung $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{22})$. Durch uniaxiale Deformation in der *a*-*b*-Ebene kann die Konstante c_{11} , durch Variation des *c*-Vektors die Größe c_{33} bestimmt werden. Die Scherung der Ebenen gegeneinander wird durch die Konstante c_{44} bestimmt. Die anderen Konstanten c_{12} und c_{13} ergeben sich in Kombination mit c_{11} und c_{33} (siehe Anhang A.1). Aus den zweiten Ableitungen der Deformationsenergie nach dem Parameter δ ergeben sich die folgenden Zahlenwerte. Dabei folgt die Numerierung den in Anhang A.1 dargestellten Zelldeformationen. Interne Relaxationen treten nur bei den Deformationen (1) und (3) auf:

1. $c_{11} = 903$ GPa, statisch: 950 GPa
2. $(c_{11} + c_{12}) = 1124$ GPa
3. $(c_{11} - c_{12}) = 705$ GPa, statisch: 782 GPa
4. $c_{33} = 28.3(4)$ GPa
5. $(c_{11} + \frac{1}{2}c_{33} + c_{12} + 2c_{13}) = 1143$ GPa
6. $(c_{11} + 2c_{33} + c_{12} - 4c_{13}) = 1175$ GPa
7. $c_{44} = 4.39$ GPa

Mit Hilfe dieser Ergebnisse kann man den vollständigen Satz der elastischen Konstanten berechnen. Aus (1) und (2) folgt für $c_{12}=219$ GPa, und 174 GPa für die statische Rechnung. Die Ergebnisse (1) und (3) führen auf $c_{12}=198$ GPa, (2) und (3) auf den Mittelwert von 209 GPa. Wenn man (5) und (6) voneinander subtrahiert und c_{33} einsetzt, ergibt sich die Konstante c_{13} zu 1.6 GPa.

Tabelle 4.4 zeigt das Ergebnis im Überblick und Vergleich zu den verfügbaren experimentellen Daten. Da die theoretischen Werte den Einfluß von Temperatur

	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{33} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{13} GPa
Diese Arbeit	905	209(10)	28.4	4.39	1.6
Duclaux <i>et al.</i> [150] ^a	750	150	18.7	0-2.52	-
Datens. Edgar [131]	830	130	31.2- 35.6	0.5- 6.2	-
Graphit [151]	1060	180	36.5	4.0	15.0

^aMessungen an pyrolytischem BN.

Tabelle 4.4: *Elastische Konstanten zweiter Ordnung für h-BN.*

und Nullpunkteffekten nicht beinhalten, werden alle Konstanten etwas zu hoch bestimmt. Dennoch geben sie erstmals eine zuverlässige und in sich konsistente Vorhersage der Elastizitätseigenschaften von einkristallinem h-BN.

4.4 Freie Energie in Debye-Grüneisen-Näherung

In Abschnitt 4.1 wurde die quasiharmonische Näherung für die Freie Energie eingeführt und auf die Rolle der anharmonischen Beiträge hingewiesen. Im vorangehenden Abschnitt sind verschiedene Materialkonstanten der BN-Polymorphe aus der statischen Gitterenergie abgeleitet worden, ohne die vibronischen Beiträge zu berücksichtigen. Nun wird in Form des Debye-Grüneisen-Modells eine einfache, aber hinreichend genaue Näherungsmethode vorgestellt, um die Freie Energie vollständig zu bestimmen.

Wenn man die Summation über die Oszillatorbeiträge in Gl. 4.5 mit Hilfe der Phononenzustandsdichte $g(\omega)$ durch eine Integration ersetzt, $\sum_{\alpha} f(\omega_{\alpha}) = 3Ns \int f(\omega)g(\omega)d\omega$, läßt sich die Freie Energie in harmonischer Näherung (Gl. 4.5) folgendermaßen schreiben [103]:

$$F(V, T) = \Phi_0(V) + \underbrace{2 \cdot 3Nk_B T \ln \int 2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega}_{F_{vib}(V, T)}. \quad (4.14)$$

Dabei ist die zweiatomige Basis ($s=2$) des BN-Gitters berücksichtigt. Die Phononenzustandsdichte kann man für kubische Systeme sehr gut durch das dreidimensionale Debye-Modell annähern:

$$g_D^{(3-dim)}(\omega) = \begin{cases} 3 \frac{\omega^2}{\omega_D^3} & : \omega \leq \omega_D \\ 0 & : \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (4.15)$$

Die Abschneidefrequenz ω_D ist mit der Debye-Temperatur θ_D durch $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$ verknüpft. Gielisse *et al.* [155] haben als Debye-Temperatur für c-BN einen Wert

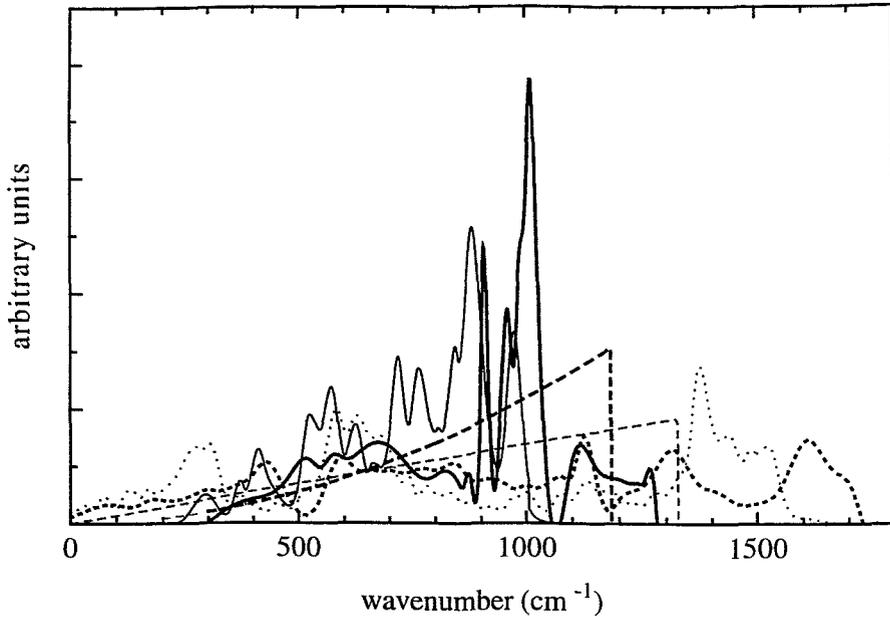


Abbildung 4.6: Phononenzustandsdichten für *c*-BN: Die dicke, durchgezogene Linie (—) ist das Ergebnis von Karch et al. [152, 153], die dünne (—) Linie das von Widany et al. [30]. Phononenzustandsdichten für *h*-BN: Die dicken Punkte (---) zeigen das Ergebnis von Nozaki et al. [154], die dünnen Punkte (···) die Daten von Widany et al. [30]. Phononenzustandsdichten in Debye-Näherung: Die dick gestrichelte Linie (- - -) ist das 3-dim. Modell, die dünn gestrichelte das 2-dim. Modell (- - -).

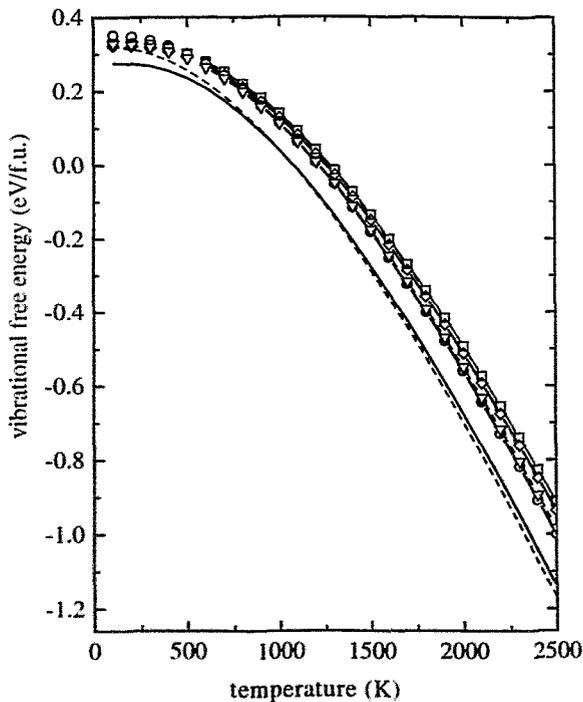


Abbildung 4.7: Vibrationsterm der Freien Energie von BN berechnet mit verschiedenen Phononenzustandsdichten. *h*-BN: Die gestrichelte Linie (- - -) ist mit den Daten von Widany et al. [30] gerechnet, die Punkte sind (○) mit den Daten von Nozaki et al. [154] bestimmt, die Dreiecke (▽) geben das Resultat in 2-dim. Debye-Näherung an ($\theta_D = 1900\text{K}$). *c*-BN: Die durchgezogene Linie (—) ist mit den Daten von Widany et al. gerechnet [30], die Diamantsymbole (◇) mit den Daten von Karch et al. [152, 153], die Quadrate (□) stellen das Ergebnis für die 3-dim. Debye-Näherung dar ($\theta_D = 1700\text{K}$).

von 1700 K vorgeschlagen, woraus sich eine Nullpunktsschwingungsenergie von $\frac{9}{4}k_B\Theta_D = 0.33$ eV/f.u. ergibt. Experimentelle Daten für die Phononenzustandsdichte liegen nicht vor. Dagegen sind theoretische Spektren verfügbar. Karch *et al.* [152, 153] haben mit Hilfe von DFT-Störungsrechnungen die Phononenzustandsdichte berechnet. Von Widany *et al.* [30] ist eine LCAO-TB-Rechnung innerhalb der *Frozen-Phonon*-Näherung durchgeführt worden (siehe Abb. 4.6). Mit diesen Daten wurde der vibronische Beitrag F_{vib} zur Freien Energie für verschiedene Temperaturen berechnet und mit dem Ergebnis der Debye-Näherung verglichen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.7 gezeigt. Man erkennt, daß die Rechnung mit der Zustandsdichte von Karch *et al.* in idealer Übereinstimmung mit dem Debye-Modell steht, während die Phononenzustandsdichte nach Widany ein leicht abweichendes Resultat liefert.

In den graphitartigen Strukturen ist die Kopplung zwischen den basalen Ebenen sehr schwach. Deshalb liefert das dreidimensionale Debye-Modell hier keine geeignete Beschreibung der Phononenzustandsdichte. Ein besserer Ansatz ist das zweidimensionale Debye-Modell, welches von Krumhansl und Brooks [156] zur Berechnung der spezifischen Wärme in Graphit verwendet wurde:

$$g_D^{(2-dim)}(\omega) = \begin{cases} 2\frac{\omega}{\omega_D^2} & : \omega \leq \omega_D \\ 0 & : \omega > \omega_D. \end{cases} \quad (4.16)$$

Dworkin *et al.* [157] haben gezeigt, daß sich mit einer Debye-Temperatur von 598 K die spezifische Wärme von *h*-BN für Temperaturen < 300 K im Rahmen dieser Näherung gut beschreiben läßt. Allerdings ist die Anpassung für hohe Temperaturen ungeeignet und die Nullpunktsschwingungsenergie zu niedrig (0.10 eV/f.u.). Es wurde deshalb für *h*-BN eine Debye-Temperatur von 1900 K gewählt, bei welcher der vibronische Beitrag F_{vib} zur Freien Energie mit dem Ergebnis übereinstimmt, das man aus der theoretischen Phononenzustandsdichte für *h*-BN nach Nozaki und Itoh [154] erhält (siehe Abb. 4.7).

Für die genäherte Phononenzustandsdichte können anharmonische Effekte nun sehr einfach in Form einer volumenabhängigen Debye-Temperatur berücksichtigt werden. Der globale Grüneisen-Parameter lautet in quasiharmonischer Näherung innerhalb des Debye-Modells [103]:

$$\gamma = -(d \ln \theta_D / d \ln V). \quad (4.17)$$

Durch Integration erhält man dann unter der Annahme, daß γ eine Konstante ist:

$$(\theta_D / \theta_D^0) = (V / V^0)^{-\gamma}. \quad (4.18)$$

Der Grüneisen-Parameter steht bei kubischen Kristallen mit der Druckableitung des Kompressionsmoduls in Zusammenhang [103]:

$$2\gamma \approx B'_T - 1. \quad (4.19)$$

Für *c*-BN ergibt der Birch-Murnaghan-Fit $B'_T=3.65$, so daß $\gamma=1.3$ folgt. Dieses stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert von Kim *et al.* [31] überein, die für γ einen Wertebereich von 1.2–1.5 angeben. Für *h*-BN wurde $\gamma=1$ gewählt. Diese willkürliche Festlegung hat allerdings nur geringen Einfluß auf die im folgenden vorgestellten Resultate.

4.5 Anharmonische Effekte in *c*-BN

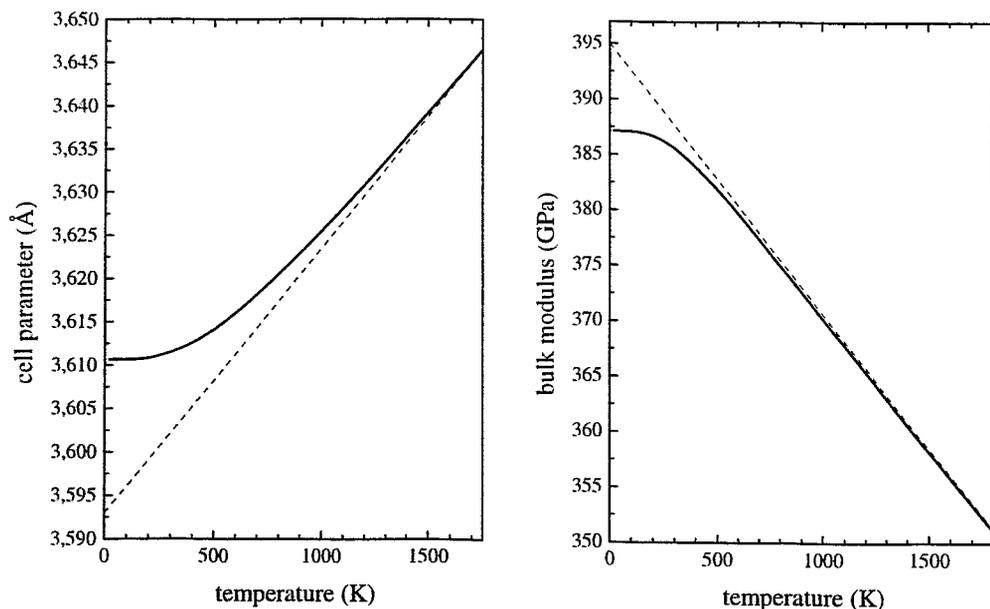


Abbildung 4.8: Kompressionsmodul und Gitterkonstante als Funktion der Temperatur. Die gestrichelte Linie zeigt die Extrapolation der harmonischen Näherung auf den Bereich tiefer Temperaturen.

Mit Hilfe der Debye-Grüneisen-Näherung läßt sich die Freie Energie als Funktion der Temperatur berechnen und sowohl der Kompressionsmodul als auch der Gitterparameter für $p = 0$ GPa bestimmen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.8 dargestellt. Im Vergleich zur harmonischen Näherung zeigen beide Betrachtungsgrößen ein deutlich abweichendes Verhalten für Temperaturen unterhalb von 1000 K. Die Gitterkonstante bei $T=0$ K entspricht nahezu ideal dem experimentellen Wert von 3.614 Å. Bei steigender Temperatur nimmt die Kompressibilität des Materials zu.

Mit Hilfe dieser Daten läßt sich auch der thermische Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha_L = \left. \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} \right|_{P=0} \quad (4.20)$$

für *c*-BN berechnen, welcher beispielsweise wichtig ist, wenn man residuale Spannungen epitaktischer Filme diskutieren will.

Die Abbildung 4.9 zeigt das Ergebnis der Rechnung im Vergleich zu experimentellen Werten. Die theoretische Kurve sagt über den gesamten Temperaturbereich eine größere thermische Expansion vorher als die Messungen. Ähnlich wie beim Diamant kann man erwarten, daß auch *c*-BN bei tiefen Temperaturen keinen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat.

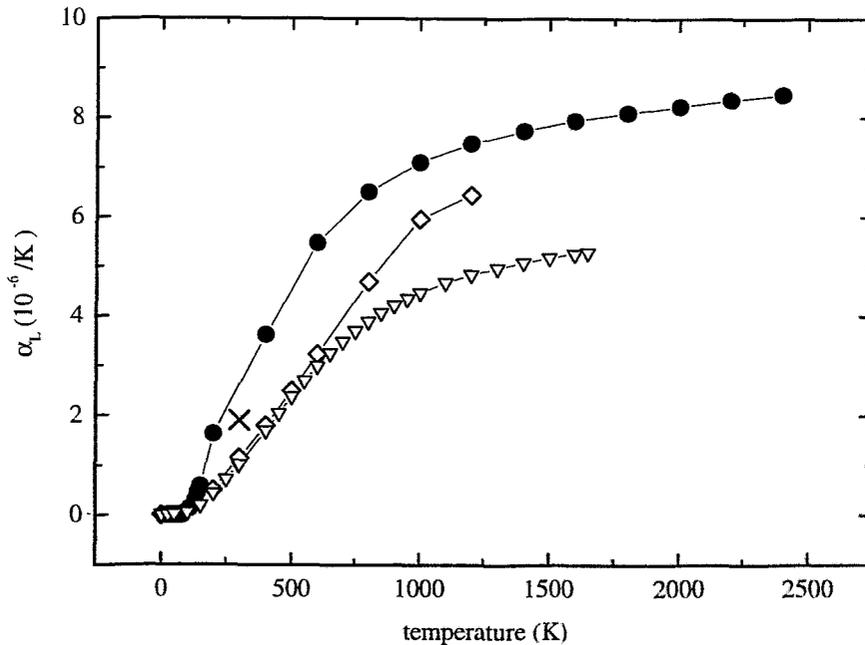


Abbildung 4.9: Linearer Ausdehnungskoeffizient für *c*-BN. Die Punkte sind das Ergebnis dieser Rechnung. Die offenen Rhomben und das Kreuz geben experimentelle Daten an [131]. Die Dreiecke zeigen zum Vergleich den linearen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant nach Reeber und Wang [158].

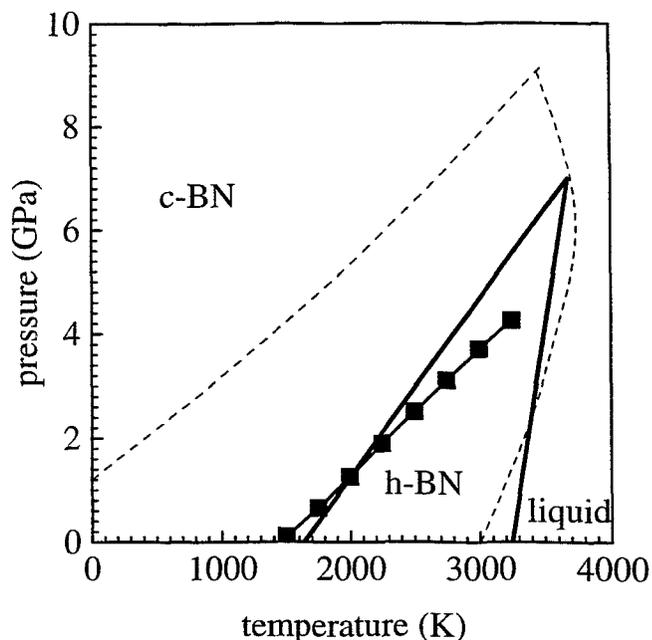


Abbildung 4.10: Berechnete Gleichgewichtslinie im p - T -Phasendiagramm (schwarze Kästchen) [140]. Die gestrichelte Linie ist der ursprüngliche Vorschlag von Corrigan und Bundy [93], die durchgezogene Linie Solozhenkos Variante [159].

4.6 Phasendiagramm

Das p - T -Gleichgewichtsphasendiagramm von Bornitrid wird in der Literatur widersprüchlich diskutiert. Die bisher allgemein akzeptierte Variante stammt von Corrigan und Bundy [93] und ist eine Extrapolation des Phasendiagramms von Kohlenstoff auf Bornitrid. Es sagt die hexagonale Modifikation als thermodynamisch stabile Form unter Standardbedingungen voraus. Im Gegensatz dazu hat Solozhenko [159] ein Gleichgewichtsphasendiagramm vorgeschlagen, in dem c -BN die thermodynamisch stabile Modifikation ist. Die p - T -Gleichgewichtslinie schneidet hier die Temperaturachse bei etwa 1600 K. Ein ähnliches Ergebnis ist von Maki *et al.* auf Grundlage einer thermodynamischen Berechnung angegeben worden [160, 131]. Kürzlich haben Sachdev *et al.* eine Arbeit mit kalorimetrischen Messungen publiziert, welche zeigen, daß die kubische Phase die stabile Modifikation des BN sein muß [161]. Eine rein theoretische Bestätigung dieser Ergebnisse auf Grundlage parameterfreier *ab-initio*-Daten fehlt bisher und wird im folgenden

gegeben.

Der Phasenübergang zwischen der kubischen und hexagonalen Modifikation ist ein sogenannter Rekonstruktionsübergang, der immer einen Phasenübergang erster Ordnung darstellt [162, 163]. Folglich kann die p - T -Gleichgewichtslinie aus den thermodynamischen Potentialen der koexistierenden Phasen bestimmt werden. Die Berechnungen der statischen Gitterenergien Φ_o haben gezeigt, daß die Gesamtenergie von c -BN gegenüber h -BN um 0.114 eV/f.u. niedriger liegt. Diese Differenz ist zwar sehr klein, aber deutlich größer als die Ungenauigkeit der Rechnungen ($\Delta E = 0.001$ eV/f.u.). Für eine prinzipielle Bestätigung des Phasendiagramms nach Solozhenko genügt nun der einfache Beweis, daß die Nullpunktschwingungsbeiträge zur Freien Energie diese Energiedifferenz nicht verschieben. Da dann die Gibbs-Konstruktion eines Übergangsdruck am absoluten Nullpunkt nicht möglich ist, kann die p - T -Gleichgewichtslinie die Druckachse nicht schneiden und somit nicht die von Corrigan und Bundy postulierte Gestalt haben. Die Nullpunktsschwingungsenergien sind gerade die Hälfte der ersten Momente der Phononenzustandsdichten. Mit den Daten von Karch *et al.* [152, 153] ergibt sich 0.32 eV/f.u. für c -BN. Für h -BN folgt eine Energie von 0.35 eV/f.u. aus den Daten von Nozaki und Itoh [154]. Die Phononenzustandsdichten von Widany *et al.* [30] ergeben als Nullpunktsschwingungsenergie 0.27 eV/f.u. für c -BN und 0.32 eV/f.u. für h -BN. Die Energiedifferenz der korrespondierenden Phasen beträgt folglich $\Delta F_{vib} = F_{vib}(\text{hexagonal}) - F_{vib}(\text{cubic}) = 0.05$ eV/f.u. Aus den Daten von Karch und Nozaki folgt für diese Differenz $\Delta F_{vib} = 0.03$ eV/f.u.

Dieses Ergebnis bestätigt die Annahme von Lam *et al.* [20], die abgeschätzt haben, daß die Energiedifferenz der Nullpunktsbeiträge bei einigen hundertstel Elektronenvolt liegen sollte. Da die Differenz der statischen Gitterenergie ($\Delta F_{stat} = 0.114$ eV/f.u.) signifikant größer ist, kann man nun eindeutig schließen, daß die c -BN \leftrightarrow h -BN Gleichgewichtslinie im p - T -Diagramm die Druckachse nicht schneidet, da eine Gibbs-Konstruktion an die Energie-Volumen-Daten nicht möglich ist. Somit ist das Phasendiagramm von Corrigan und Bundy [93] in seinem prinzipiellen Verlauf widerlegt.

Über diesen qualitativen Beweis hinaus ist im Rahmen der vorgestellten thermodynamischen Betrachtungen auch eine genaue Berechnung der p - T -Gleichgewichtslinie möglich. Die Bedingung $G_{cubic}(T, p) = G_{hexagonal}(T, p)$ legt ihren Verlauf fest. Mit Hilfe einer Legendre-Transformation läßt sich die Gibbssche Freie Enthalpie $G(T, p) = F_o + F_{vib} + pV$ aus der zuvor bestimmten Freien Energie ableiten.

Das Resultat ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Die Gleichgewichtslinie korrespondiert gut mit dem Vorschlag von Solozhenko. Der Schnittpunkt zur Temperaturachse liegt niedriger und stimmt mit dem Ergebnis von Maki [160] überein, hängt allerdings in seiner absoluten Lage von der Wahl des globalen Grüneisen-Parameters für h -BN ab.

4.6.1 Diskussion

Die gefundene Gleichgewichtslinie im p - T -Phasendiagramm von Bornitrid bestätigt die Ergebnisse vorhergehender Arbeiten, welche die thermodynamischen Potentiale der korrespondierenden Phasen durch Integration experimentell bestimmter Wärmekapazitäten [159, 160, 164] ermittelt haben. Da die vorliegende Rechnung völlig auf die Verwendung experimenteller Zahlenwerte verzichtet, kann sie als unabhängiger Beweis gewertet werden, daß die kubische Phase unter Standardbedingungen stabil ist.

Dieses Ergebnis läßt einige Schlußfolgerungen im Hinblick auf die charakteristische Schichtbildung von Bornitrid zu.

In der Chemie existieren zwei empirische Gesetze, welche das Kristallisationsverhalten polymorpher Stoffe charakterisieren [165]: Nach dem *Ostwaldschen Stufengesetz* geht ein in mehreren Energiezuständen vorkommendes chemisches System beim Entzug von Energie nicht direkt, sondern stufenweise in den energieärmsten Zustand über. Dieses Gesetz wird von der *Ostwald-Vollmer-Regel* ergänzt und im Widerspruchsfall ersetzt, welches besagt, daß sich zuerst immer die weniger dichte Modifikation bildet.

Im Fall des Bornitrids ist h -BN die weniger dichte und metastabile Modifikation. Folglich ist das Auftreten der sp^2 -gebundenen Bereiche mit beiden Gesetzen zu erklären. Dagegen ist beim Kohlenstoff der Graphit die stabile, weniger dichte Phase. Hier ersetzt die Ostwald-Vollmer-Regel das Ostwaldsche Stufengesetz. Der metastabile Diamant kann nur auftreten, wenn die Nukleation der sp^2 -gebundenen Phase durch selektives Ätzen mit Wasserstoff behindert wird [164]. Ansonsten kristallisiert die weniger dichte Graphitstruktur, wie das nebenstehende Beispiel einer MD-Simulation² der Abscheidung thermischer (1 eV) Kohlenstoffatome auf eine (100)-Siliziumoberfläche zeigt (Abb. 4.11).

Thermodynamisch gesehen sind die hier zur Diskussion stehenden Kristallisationsvorgänge Nichtgleichgewichtsprozesse. Die Phasenbildung ist stark kinetisch kontrolliert, so daß die Konfigurationsentropie zur bestimmenden Größe wird, was die Bindungs-

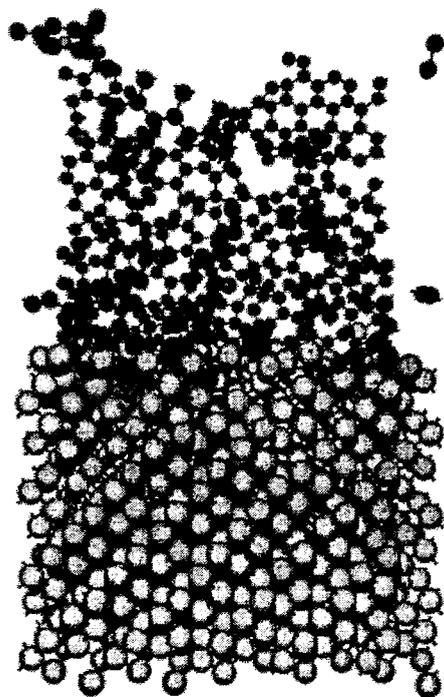


Abbildung 4.11: MD-Simulation der Deposition von atomarem Kohlenstoff auf eine (100)-Siliziumoberfläche.

²Siehe auch Abschnitt 8.2.

zustände niedriger Koordination bevorzugt.

Da Bornitrid keine amorphen Mischphasen aus sp^3 - und sp^2 -gebundenen Bereichen ausbilden kann, ohne energetisch ungünstige, nichtstöchiometrische Bindungen aufzubauen, ist die Kristallinität der sp^2 -gebundenen Zwischenschicht, nicht aber ihre Textur zu verstehen. Die positive Steigung der Gleichgewichtslinie zeigt die Bevorzugung des h -BN bei hohen Temperaturen. Dieses kann der Grund dafür sein, daß die Dicke der t -BN Zwischenschicht bei hohen Temperaturen zunimmt [81].

Die wesentliche Frage bleibt die nach dem Mechanismus des Phasenübergangs zur kubischen Modifikation. Da ein direkter martensitischer Phasenübergang von den sp^2 -gebundenen BN-Strukturen zur dichten Phase energetisch stark gehemmt ist [18, 23] und extrem hohe Drücke verlangt (HTTP-Synthese), müssen andere Mechanismen zur Verdichtung der t -BN Struktur führen.

Eine wesentliche Rolle kann hier die Defektbildung spielen, welche im folgenden Kapitel diskutiert wird.

5

Intrinsische Punktdefekte

Bei der Filmdeposition von *c*-BN werden unabhängig vom Depositionsverfahren immer deutliche Abweichungen von der Stöchiometrie gefunden. Auch wenn die Deposition unter optimierten Bedingungen stattfindet, tendieren die Filme dazu, leichten Stickstoffmangel zu zeigen, da durch den Ionenbeschuss Leerstellen erzeugt werden und der Stickstoff aus oberflächennahen Bereichen herausdiffundieren kann [53, 166], so daß ein Borüberschuß entsteht.

Trotz des offensichtlichen Einflusses von Punktdefekten auf die physikalischen Eigenschaften von Bornitrid und ihrer möglichen Rolle für das Schichtwachstum sind diese bisher vergleichsweise wenig untersucht worden.

Neben einer ausführlichen experimentellen Arbeit mit *Core-Level*-Photoabsorptionsmessungen von Defekten in verschiedenen BN-Modifikationen durch Jiménez *et al.* [167] existiert nur eine kleine Zahl theoretischer Untersuchungen von Defekteigenschaften. Gubanov *et al.* haben die elektronischen Eigenschaften von Vakanzen [34] sowie von Kohlenstoff-, Silizium-, Beryllium- und Magnesium-Verunreinigungen in *c*-BN [33, 168] untersucht, während Piquini *et al.* [169] die Stickstoffvakanze, den Bor-Platzwechseldefekt und das Sauerstofffremdatom in *c*-BN mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen molekularer Cluster charakterisiert haben. Von Estreicher *et al.* [35] ist die Gleichgewichtsstruktur von neutralem Stickstoff berechnet worden, Howard [170] hat mit Hilfe einer Hartree-Fock-Rechnung die Bildungsenergie verschiedener Fremdatomtypen in einem kleinen $B_n N_m H_k$ -Cluster untersucht, und kürzlich wurde von Widany *et al.* [36] die Rolle des Wasserstoffs in *c*-BN diskutiert. Bisher sind dagegen keine *ab-initio*-Rechnungen bekannt, welche energetische und strukturelle Eigenschaften intrinsischer Punktdefekte in den relevanten Modifikationen *c*-BN und *h*-BN bestimmen haben.

In diesem Kapitel werden deshalb *scf*-Dichtefunktionalrechnungen auf LCAO-Basis zu intrinsischen Punktdefekten vorgestellt. Die Bildungsenergien und Struktur von neutralen Bor- und Stickstoff-Zwischengitteratomen, Vakanzen und Platzwechseldefekten werden für Supercellen aus 64 ± 1 Atomen berechnet.

5.1 Berechnung der Bildungsenergien

Die Untersuchung der Defektstrukturen erfolgte mit Hilfe des LCAO-Codes FASTSTRUCTURE_SIMANN, bei dem die Gesamtenergien und Kräfte mit dem Harris-Funktional berechnet werden [108, 171]. Dieses ist im Funktionenraum definiert und kann für jede Referenzdichte ausgewertet werden. Eine Summe von gewichteten atomzentrierten sphärisch-symmetrischen Elektronendichten mit festen Multiplikatoren wird dabei als Anfangsdichte gewählt und die Einteilchen-Kohn-Sham-Gleichung [108, 107] einmal für einen gegebenen Satz atomarer Koordinaten bestimmt. Die numerische LCAO-Basis wurde auf 5.3 Å begrenzt. Als Austausch-Korrelationsfunktional diente die Vosko-Wilk-Nusair-Parametrisierung.

Ladungsdichten und atomare Positionen wurden mit Hilfe des Broyden-Fletcher-Algorithmus [129] optimiert, während für die \mathbf{k} -Integration nur der Γ -Punkt diente.

Zur Bestimmung der absoluten Defektbildungsenergien aus den Gesamtenergieberechnungen wurde ein Formalismus eingesetzt, den Qian *et al.* [172] zur Berechnung von Oberflächenbildungsenthalpien vorgeschlagen haben. Das chemische Potential μ_i ist die Ableitung der Gibbsschen Freien Enthalpie nach der Zahl der Teilchen vom Typ i , $\mu_i = \partial G / \partial n_i$. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das chemische Potential μ_i einer gegebenen Teilchensorte in allen koexistierenden Phasen das gleiche. Am absoluten Nullpunkt kann das chemische Potential der Gesamtenergie pro Atom gleichgesetzt werden, weil der Einfluß von Druck und Nullpunktsbeiträgen vernachlässigbar klein ist [140].

Die Bildungsenergie Ω_D eines Defekts im Ladungszustand Q hängt dann vom chemischen Potential des Konstituenten μ_i und dem elektronischen chemischen Potential μ_e ab,

$$\Omega_D = E_D - Q(E_v + \mu_e) - \sum_i n_i \mu_i, \quad (5.1)$$

wobei E_D die Gesamtenergie der Superzelle mit Defekt, n_i die Anzahl der Atome vom Typ i und E_v das Valenzbandmaximum der idealen Superzelle ist.

Wenn das System einen Überschuß an Konstituenten i enthält, kann dieser Überschuß ein Volumenpräzipitat bilden. Folglich darf das chemische Potential μ_i nicht größer sein als das im Volumen (μ_{bulk}). Für native Defekte in Bornitrid wird Gleichung 5.1 zu

$$\Omega_D = E_D - Q(E_v + \mu_e) - n_N \mu_N - n_B \mu_B. \quad (5.2)$$

Zusätzlich gelten die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \mu_B &\leq \mu_B^{bulk}, \\ \mu_N &\leq \mu_N^{bulk}, \\ \mu_N + \mu_B &= \mu_{BN}^{bulk}, \\ &= \mu_N^{bulk} + \mu_B^{bulk} + \Delta H_f, \end{aligned} \quad (5.3)$$

wobei ΔH_f die Standardbildungsenthalpie ist. Daraus ergibt sich, daß μ_i auf folgendes Intervall beschränkt ist:

$$\begin{aligned} \mu_B^{bulk} + \Delta H_f &\leq \mu_B \leq \mu_B^{bulk}, \\ \mu_N^{bulk} + \Delta H_f &\leq \mu_N \leq \mu_N^{bulk}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Deshalb ist die Differenz des chemischen Potentials

$$\Delta\mu = (\mu_B - \mu_B^{bulk}) - (\mu_N - \mu_N^{bulk}) \quad (5.5)$$

für stickstoff- bzw. borreiche Umgebungen auf den Bereich $-\Delta H_f$ bis ΔH_f limitiert. Mit Hilfe dieser Definition kann die Defektbildungsenergie berechnet werden:

$$\begin{aligned} \Omega_D(\Delta\mu, Q, \mu_e) = & \underbrace{E_D - \frac{1}{2}(n_B + n_N)\mu_{BN}^{bulk} - \frac{1}{2}(n_B - n_N)(\mu_B^{bulk} - \mu_N^{bulk})}_{E'_D} \\ & - Q(E_v + \mu_e) - \frac{1}{2}(n_B - n_N)\Delta\mu. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Das chemische Potential des atomaren Reservoirs ist die Summe aus den atomaren Gesamtenergien und der Bindungsenergie für festes Bor und diatomaren Stickstoff. Diese betragen 5.81 eV/Atom für Bor und 4.92 eV/Atom für Stickstoff [139]. Die Bindungsenergie von BN ist im vorhergehenden Abschnitt 4.3 bestimmt worden und beträgt 12.94 eV/f.u. für *c*-BN und 12.75 eV/f.u. für *h*-BN. Daraus ergibt sich eine Standardbildungsenthalpie von -2.2 eV/f.u. für *c*-BN bzw. -2.0 eV/f.u. für *h*-BN. Dieses führt zu $\frac{1}{2}\Delta\mu = \pm 1.1$ eV bzw. ± 1.0 eV.

Die im folgenden vorgestellten Rechnungen beschränken sich auf einfache hochsymmetrische Punktdefekte, für die ausschließlich der neutrale Ladungszustand betrachtet wurde.

5.2 Punktdefekte in *c*-BN

5.2.1 Intrinsische Zwischengitteratome

In *c*-BN gibt es zwei nicht äquivalente tetraedrische Umgebungen für ein Zwischengitteratom mit T_d -Symmetrie; das Defektatom kann entweder von vier Stickstoffatomen als nächsten Nachbarn (T_N) umgeben sein oder alternativ von vier Boratomen (T_B). Daraus ergeben sich die verschiedenen Defektkonfigurationen N auf T_N , N auf T_B , B auf T_N und B auf T_B . Aufgrund der weiten Bandlücke in *c*-BN und der hohen Elektronendichte ist die Bildungsenergie für diese Defekttypen extrem hoch. Für das neutrale Stickstoffatom auf dem T_N -Platz ergibt sich eine Bildungsenergie von 28.2 eV bei unrelaxierter Umgebung. Der Grund dafür ist die hohe kinetische Energie der zusätzlichen Elektronen des Zwischengitteratoms. Darüber hinaus hebt der Mangel an besetzten *d*-Orbitalen die Bildungsenergie signifikant an.

Defekttyp	Erste Nachbarschaftssphäre		Zweite Nachbarschaftssphäre	
	B	N	B	N
N auf T_N		17 %	5 %	
B auf T_B	8 %			9 %
N auf T_B	3 %			10 %
B auf T_N		-4 %	9 %	
N auf D_3	7 %	19 %		
B auf D_3	16 %	-3 %		

Tabelle 5.1: Radiale Relaxation um intrinsische Zwischengitteratome in c-BN: Berechnet ist die relative Änderung des Abstands zwischen dem Defekt und den Atomen der ersten und zweiten Nachbarschaftssphäre.

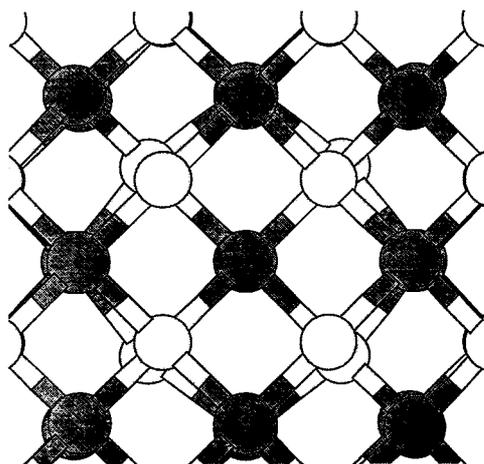


Abbildung 5.1: Ausschnitt der Supperzelle mit N auf T_N -Platz in $[100]$ -Richtung betrachtet. Das Defektatom liegt hinter einem Kristallatom.

Die radiale Relaxation der nächsten Nachbarschaftssphäre um das Stickstoffatom auf dem T_N -Platz beträgt 17 % und führt zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Bildungsenergie auf 22.1 eV (siehe Abb. 5.1). Dieser Wert entspricht etwa der Bildungsenergie eines tetraedrischen Kohlenstoff-Zwischengitteratoms in Diamant (≈ 24 eV), ist aber viel höher als für den vergleichbaren Defekt in Silizium (4–5 eV) [173].

Aufgrund der geringeren Elektronenzahl hat ein Boratom auf dem T_N -Defektplatz eine Bildungsenergie von 22.7 eV, die durch Relaxation der Umgebung auf 19.4 eV erniedrigt wird. Hier nimmt der Abstand zwischen Defekt und nächsten

Nachbarn um 4 % ab, wohingegen die zweite Nachbarschaftssphäre um 9 % nach außen relaxiert (siehe Abb. 5.2).

Ähnliche Ergebnisse finden sich für den T_B -Platz. Die Bildungsenergie des Stickstoffdefekts beträgt hier 22.6 eV für das ideale Gitter und 19.0 eV bei um 3 % nach außen relaxierter Umgebung. Ein Boratom auf T_B führt zu einer stärkeren Deformation um 8 % und hat eine Bildungsenergie von 20.1 eV bzw. 22.8 eV im idealen Gitter.

Der Defektplatz mit hexagonaler D_3 -Symmetrie ist eindeutig mit drei Stickstoff- und drei Boratomen als nächsten Nachbarn. Die Elektronendichten und folglich die Bildungsenergien sind hier etwas niedriger als für den tetraedrischen Defektplatz. Sie betragen 23.7 eV für Stickstoff und 19.9 eV für Bor im idealen Gitter, 19.0 eV und 18.0 eV bei relaxierter Umgebung. Die nächsten Nachbarn, die dem

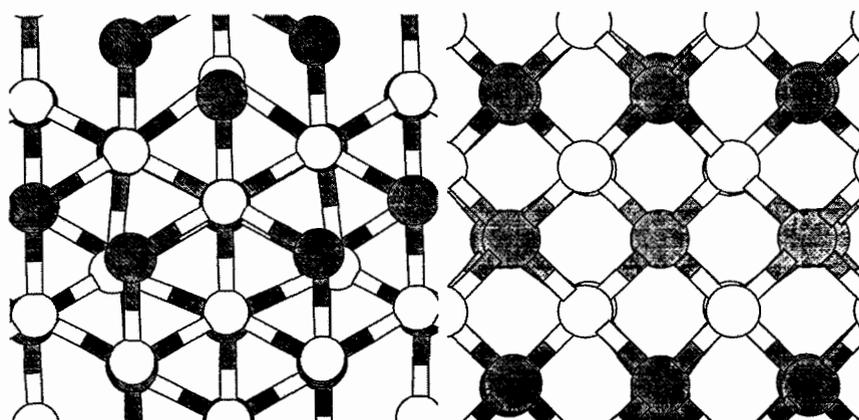


Abbildung 5.2: Links dargestellt ist der Ausschnitt der Superzelle mit N auf D_3 -Position gesehen aus $[111]$ -Richtung, rechts der Ausschnitt der Superzelle mit B auf T_N -Platz in $[100]$ -Richtung betrachtet.

Typus des Defektatoms entsprechen, zeigen eine stärkere Relaxation nach außen (19 % und 16 %) als die vom jeweils entgegengesetzten Atomtyp, die nur um 7 % bei Stickstoff und -3 % bei Bor relaxieren (siehe Abb. 5.2). Die Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht der berechneten radialen Verzerrungen, in Tabelle 5.2 sind die berechneten Bildungsenergien zusammengefaßt.

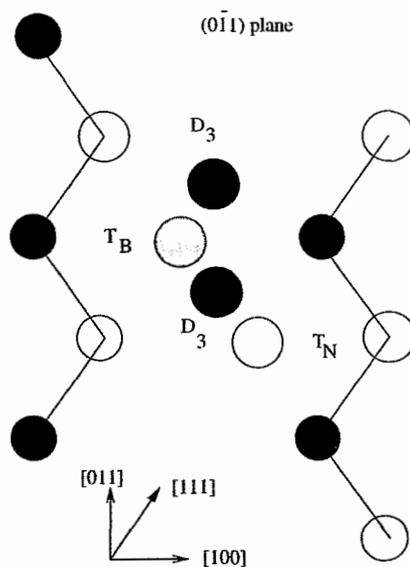


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der hochsymmetrischen Punktdefekte in c -BN. T_N und T_B bezeichnen die tetraedrischen Positionen, D_3 den hexagonalen Platz.

<i>c</i> -BN	ideales Gitter	relaxierte Umgebung
N auf T_N	28.2	22.1
N auf D_3	23.7	18.0
B auf T_B	22.8	20.1
B auf T_N	22.7	19.4
N auf T_B	22.6	19.0
B auf D_3	19.9	16.0
N Platzwechsel	12.8	10.2
B Vakanz	10.4	9.2
doppelter Platzwechsel	9.3	9.1
<i>B</i> Platzwechsel	9.2	9.1
<i>N</i> Vakanz	7.6	7.3

Tabelle 5.2: *Bildungsenergien (E_D^l in eV) neutraler Punktdefekte in c-BN berechnet mit Superezellen aus 64 ± 1 Atomen für ideale und relaxierte Umgebungen.*

5.2.2 Vakanzen

Durch die Bildung einer Vakanz in einem idealen BN-Gitter hybridisieren die freien (*dangling*) sp^3 -Bindungen und bilden bindende und antibindende Zustände. Letztere gehören zur dreifach-entarteten T_2 -Darstellung und erzeugen tiefe lokalisierte Zustände in der Bandlücke, wenn die T_d - Gittersymmetrie erhalten bleibt. Symmetriebrechende Relaxation in Verbindung mit dem Jahn-Teller-Effekt hebt die räumliche Entartung auf. Die Bindungszustände gehören dann zur nicht-entarteten A_1 -Darstellung und liegen innerhalb des Valenzbands (detaillierte Analyse bei Gubanov *et al.* [34]).

Wenn man die Spin-Entartung berücksichtigt, können sechs Elektronen den T_2 -Zustand, zwei Elektronen den A_1 -Zustand besetzen. Aufgrund des abstoßenden Potentials werden die sechs Vakanzelektronen aus dem Valenzband gehoben. Im Fall einer Stickstoffvakanz werden fünf Bindungselektronen aus dem Kristall entfernt, und es bleibt für eine neutrale Leerstelle folglich ein besetzter Zustand auf tiefem Energielevel.

Ein Boratom hat drei Elektronen im lokalisierten tiefen Energiezustand und ist daher eine stärkere Störung als eine Stickstoffvakanz.

Dieses drückt sich in der höheren Bildungsenergie von 10.4 eV im Vergleich zu 7.6 eV bei Stickstoff aus. Alle vier Boratome, welche die Stickstoffvakanz umgeben, relaxieren um 5 % des Bindungsabstands in einem reinen *Breathing*-Mode nach außen und erniedrigen die Bildungsenergie auf 7.3 eV. Die Borvakanz hat eine Bildungsenergie von 9.2 eV mit 11 % Relaxation der Umgebung in ebenfalls reinem *Breathing*-Mode.

5.2.3 Platzwechseldefekte

Die Platzwechseldefekte sind neben den Vakanzen die dominierenden Punktdefekte in *c*-BN. Ein Stickstoffatom auf einem Borplatz hat eine Bildungsenergie von 10.2 eV bei 13 % Relaxation der Umgebung und 12.8 eV im idealen Kristall. Im Vergleich dazu ist ein Boratom auf einem Stickstoffplatz aufgrund zweier fehlender Elektronen energetisch begünstigt. Hier relaxiert die Umgebung nur um 4 % des Bindungsabstands und erniedrigt dadurch die Bildungsenergie von 9.3 eV auf 9.1 eV.

Die Konzentrationen der unterschiedlichen nativen Defekte werden durch ihre Bildungsenergie bestimmt, sieht man von den Einflüssen durch Stöchiometrieänderungen ab. Für neutrale Punktdefekte ist der dominante stöchiometrieerhaltende Defekt das B auf N, N auf B Platzwechselfaar. Die Summe ihrer Bildungsenergie ergibt 19.3 eV im Falle zweier getrennter Defekte und reduziert sich auf 9.1 eV, wenn die beiden Defekte auf Nachbarplätzen sitzen. Die Stickstoffatome relaxieren um den N-Defekt um -2 % nach innen, die Boratome um das B-Atom auf dem N-Platz um 1 % nach außen. Der Defektabstand wird dabei kaum geändert.

5.3 Punktdefekte in *h*-BN

5.3.1 Interkalierte Defekte

Die energetisch günstigsten Positionen finden Defektatome im Bereich zwischen den basalen Ebenen, wo sie relativ frei diffundieren können. Während für Kohlenstoff in Graphit die Aktivierungsbarriere nur einige zehntel Elektronenvolt beträgt [174], ergeben die Rechnungen dieser Arbeit für Bor- und Stickstoffmigration in *h*-BN beträchtlich höhere Energien von 1-2 eV.

Als energetisch günstigste Defektpositionen konnte für das interkalierte Stickstoffatom die sogenannte *Canted*-Interstitialposition, für interkaliertes Bor eine dem Wallace-Typ¹ ähnliche Position identifiziert werden. Die Bildungsenergien der beiden Defekttypen wurden für die relaxierte Umgebung jeweils mit 7.3 eV bestimmt. In den Abbildungen 5.5 und 5.4 ist gut zu erkennen, daß die Interkalation von Defektatomen zur Deformation der basalen Ebenen führt, deren Netzebenenabstand sich um bis zu 0.1 Å vergrößert.

Die Defektbildungsenergie des Boratoms in der *Canted*-Position liegt dabei nur um 0.2 eV über der für den Defekt vom *Wallace*-Typ, während beim Stickstoff die Bildungsenergie eines Defektes vom *Wallace*-Typ um fast 1 eV höher ist als für die *Canted*-Position.

¹Bezeichnung nach Heggie [175].

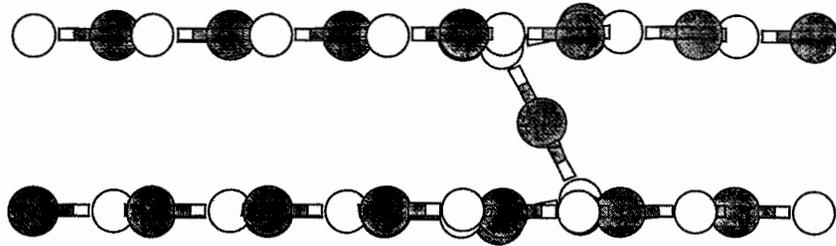


Abbildung 5.4: *Interkalierter Stickstoff in h-BN. Die günstigste Defektposition ist der Canted-Defekt.*

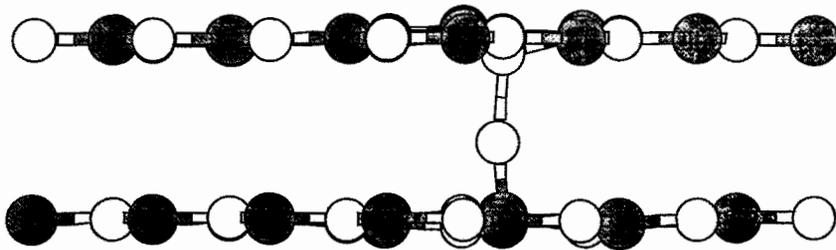


Abbildung 5.5: *Interkaliertes Bor in h-BN. Eine dem Wallace-Typ ähnliche, leicht verzerrte Defektposition ist energetisch am günstigsten.*

<i>h</i> -BN	ideales Gitter	relaxierte Umgebung
B Vakanz	10.4	10.4
N „Canted“	10.6	7.3
B „Wallace“	10.0	7.3
N Platzwechsel	9.1	9.1
Doppelter Platzwechsel	8.8	8.1
N Vakanz	7.3	7.3
B Platzwechsel	7.2	5.7

Tabelle 5.3: *Bildungsenergien (E_D' in eV) intrinsischer Punktdefekte in *h*-BN berechnet mit Supercellen aus 64 ± 1 Atomen für ideale und relaxierte Atompositionen.*

5.3.2 Leerstellen und Platzwechsel

Wie in der kubischen Phase sind die Stickstoffvakanz und die Platzwechseldefekte auch im *h*-BN die dominierenden Punktdefekttypen. Das Boratom mit drei ungepaarten Elektronen ist auf einem Stickstoffplatz der energetisch günstigste Punktdefekttyp. Die Bildungsenergie der Stickstoffvakanz entspricht dem Wert, der für den gleichen Defekt in der kubischen Phase gefunden wurde. Die Borvakanz hat mit 10.4 eV die höchste Bildungsenergie aller Defekttypen in *h*-BN (Tab. 5.3). Das N auf B, B auf N Platzwechselpaar ist mit 8.1 eV energetisch günstiger als im *c*-BN. Blase *et al.* [176] geben für diesen Defekttyp in einer isolierten *h*-BN-Schicht einen vergleichbaren Wert von 7.1. eV an.

5.4 Diskussion

Die Rechnungen zeigen, daß in *c*-BN und *h*-BN die Stickstoffvakanz und das Boratom auf dem Stickstoffplatz die niedrigsten Defektbildungsenergien aufweisen. Dieses Ergebnis steht in voller Übereinstimmung zu den Messungen von Jiménez *et al.* [167], welche die Stickstoffvakanz als dominierenden Defekttyp identifiziert haben. Sie finden zudem die Bildung von B-B-Sequenzen. Dieses steht in Übereinstimmung zur Rechnung, da der Bor-Platzwechseldefekt neben der Stickstoffvakanz sowohl in *c*-BN als auch in *h*-BN die niedrigste Bildungsenergie hat. Zudem bestätigt die Theorie die Beobachtung, daß Borvakancen nur in geringerem Umfang auftreten, da zur Bildung dieses Defekttyps eine höhere Energie als bei den zuvor genannten Defekten notwendig ist. Zwischengitteratome stellen in *c*-BN eine extrem starke Störung dar und sollten daher nur in geringen Konzentrationen vorhanden sein.

Dagegen kommt den interkalierten Defekte in *h*-BN eine besondere Rolle zu. Einerseits dürften sie der Grund für die aufgeweiteten Netzebenenabstände sein, die in der *t*-BN-Schicht dünner Filme gefunden werden [8], andererseits ist es

möglich, daß Defektkondensation zwischen den basalen Ebenen einen Keim für die *c*-BN Phasenbildung bildet. Aufgrund der vergleichsweise hohen Migrationsbarriere sind die interkalierten Defekte thermisch stabil und sollten wegen ihres *sp*-Bindungscharakters einen IR-aktiven Mode besitzen, der von den für *c*-BN und *h*-BN typischen Frequenzen abweicht.

Verwendet man die charakteristische Vibrationsmode des linearen NBN-Moleküls, die sich mit dem LCAO-Code DMOL zu 1560 cm^{-1} ergibt, als erste Maßzahl hierfür, so fällt auf, daß dieser Wert ziemlich genau der Wellenzahl einer polarisationsabhängigen „Schulter“ im IR-Signal dünner BN-Filme entspricht [177, 178, 179], die bisher nach Gielisse *et al.* [155] als 2-Phononen-Peak des *h*-BN interpretiert wird. Eine genaue Analyse und Diskussion dieses möglichen Zusammenhangs ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Der einzige stöchiometrieerhaltende Defektyp ist der doppelte Platzwechsel. Sofern die Atome nicht auf Nachbarplätzen sitzen, betragen die Defektbildungsenergien im *c*-BN 19.3 eV und 13.8 eV im *h*-BN. Die Bildung frustrierter BB- und NN-Bindungen ist folglich energetisch sehr ungünstig. Deshalb zeigen Bornitridschichten mit hohem *c*-BN-Gehalt nahezu ideale Stöchiometrie [8]. Diese chemische Selektivität ist von wesentlicher Bedeutung für die Strukturbildung. Sie hat beispielsweise zur Folge, daß stöchiometrische amorphe BN-Strukturen nur aus locker gepackten geradzahigen Ringen und deren linearen Verknüpfungen bestehen können, während für die Bildung dichter amorpher Strukturen nichtstöchiometrische BB-Bindungssequenzen notwendig sind.

6

Theorie der klassischen interatomaren Potentiale

In der Theorie der klassischen interatomaren Potentiale betrachtet man die wechselwirkenden Atome als System chemisch inerter Punkte. Dabei wird der Einfluß des Elektronensystems auf die Bindung nur implizit berücksichtigt, so daß die funktionale Form und Parameterwahl eines Potentials für die betrachteten Bindungstypen und -partner spezifisch sind. In der Regel lassen sich die Parameter mit Hilfe experimentell bestimmter Materialeigenschaften anpassen, weshalb man auch von empirischen Potentialen spricht. Eine verbesserte Darstellung wird möglich, wenn die Potentialfunktion an Ergebnisse aus *ab-initio*-Rechnungen gefittet wird, so daß ein größerer Bereich der Potentialhyperfläche erfaßt werden kann. In diesem Fall wird die Bezeichnung semi-empirisches Potential verwendet. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung läßt sich die potentielle Energie ϕ eines Ensembles aus N Atomen an den Positionen \mathbf{r}_n als Summe aus Einteilchen-, Paar-, Drei- und Mehrkörpertermen schreiben als

$$\phi = E - E_{\text{isoliert}} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \dots, \quad (6.1)$$

wobei E die Gesamtenergie des Systems und E_{isoliert} die Gesamtenergie N isolierter Atome ist. Sofern keine äußeren Felder anliegen, ist ϕ_1 gleich Null, so daß die potentielle Energie des Systems dann durch

$$\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j}^N U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k}^N U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (6.2)$$

gegeben ist. Das Minimum der potentiellen Energie entspricht der gesamten Bindungsenergie des Teilchenensembles. In der Regel geht man davon aus, daß die Reihe 6.1 hinreichend schnell konvergiert. Im Falle von Edelgas-Kristallen genügt es beispielsweise, nur Zweikörperterme ($\phi = \phi_2$) zu berücksichtigen, während für kovalent gebundene Systeme mindestens ein weiterer Term höherer Ordnung notwendig ist.

In diesem Kapitel werden typische Potentiale für die Grenzfälle der verschiedenen Bindungstypen beschrieben und das *Bond-Order*-Konzept eingeführt.

6.1 Van-der-Waals-Bindung

Van-der-Waals-Kräfte entstehen durch interatomare oder intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung [180]. Dabei kann es sich um die Wechselwirkung permanenter Dipole, induzierter Dipole oder die Dispersionswechselwirkung der sich wechselseitig polarisierenden Elektronenhüllen handeln. Das van-der-Waals-Potential ist in jedem Fall ein attraktives Zentralpotential ($\propto r_{ij}^{-6}$), das nur von den interatomaren Abständen r_{ij} abhängt.

Beispielsweise bilden Edelgase aufgrund ihrer abgeschlossenen Elektronenschalen sogenannte van-der-Waals-Kristalle, in denen nur sehr schwache Bindungen auftreten. Die stabilisierende repulsive Wechselwirkung kommt durch die Abstoßung der Ionenrümpfe zustande und wird im Fall der van-der-Waals-Kraft als proportional r^{-n} angenommen. Damit ergibt sich für das Potential eines Edelgaskristalls

$$\phi = \sum_{i<j}^N U_{ij} = \sum_{i<j}^N -\frac{C}{r_{ij}^6} + \frac{D}{r_{ij}^n} \quad (6.3)$$

oder mit der (willkürlichen) Wahl $n = 12$ dann speziell das *Lennard-Jones*-Potential

$$U_{ij} = -4\epsilon \left(\frac{r_o}{r_{ij}^6} - \frac{r_o}{r_{ij}^{12}} \right), \quad (6.4)$$

bei dem die Parameter r_o und ϵ den Radius des repulsiven Kerns und die Stärke der Bindung bestimmen. Allerdings können auch bei Edelgassystemen Multipolterme höherer Ordnung nicht immer vernachlässigt werden (Dipol-Quadrupol, ...) [181].

6.2 Ionische Bindung

In ionisch gebundenen Systemen findet ein Elektronentransfer zwischen den Bindungspartnern statt. Es liegen daher Ionen mit (nahezu) abgeschlossenen Elektronenschalen vor (z.B. NaCl, LiF), die einen positiven oder negativen Ladungsüberschuß haben. Diese kann man als elektrische Monopole (Z_i) betrachten, deren Wechselwirkung durch das Coulomb-Gesetz beschrieben wird. Da die Gittersumme über die Coulomb-Terme im Kristall (Madelung-Energie) negativ ist, muß ein repulsiver Potentialterm addiert werden. Im einfachsten Fall verwendet man einen exponentiellen Born-Mayer-Term, so daß sich das Potential für einen Ionenkristall als Summe der Paartermine

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(r_{ij}/\rho_{ij}) \quad (6.5)$$

schreiben läßt, wobei A_{ij} und ρ_{ij} freie Parameter sind. Bei einigen Ionenkristallen (CdS, BeO, ZnO, ZnS) genügt die Näherung einer rein ionischen Bindung allerdings nicht, da der Ladungstransfer unvollständig ist [182, 183] und kompliziertere Kristallstrukturen gebildet werden. Deshalb verwendet man hier effektive Formalladungen Z_i^* sowie zusätzliche van-der-Waals- und Mehrkörperterme [184]-[186] zur Beschreibung der interatomaren Wechselwirkung.

Von Dick und Overhauser wurde ein Schalenmodell eingeführt, welches zusätzlich die Modellierung dielektrischer Eigenschaften von Ionenkristallen erlaubt [187]. Dabei wird die Polarisierbarkeit der Ionen durch masselose Schalen berücksichtigt, welche die Ladung $Y|e|$ tragen und den Kern umgeben. Die Summe aus der Ladung des Kerns und der Schale ergibt die Formalladung. Ein harmonisches Potential $\frac{1}{2}kr^2$ („Feder“) koppelt den Kern und die Schale, wobei die Kraftkonstante k aus der Polarisierbarkeit $(Ye)/k\epsilon_o$ des freien Ions folgt (e := Elementarladung, ϵ_o := Dielektrizitätskonstante).

Kennzeichnend für reine Paarpotentiale sind einige allgemeine Merkmale:

- Das van-der-Waals- und das Coulomb-Potential beschreiben jeweils langreichweitige Wechselwirkungen. Da die Paartermine U_{ij} für $r > r_o$ nie zu Null werden, ist die Berechnung der Gittersummen aufwendig (Ewald-Summation [188]-[192]).
- Zentralpotentiale stabilisieren dichte Kristallpackungen, offene Strukturen dagegen nicht. Sie sind deshalb zur Beschreibung kovalent gebundener Systeme ungeeignet.

6.3 Kovalente Bindung

Die Theorie der interatomaren Potentiale ist für kovalent gebundene Kristalle weit weniger entwickelt als für ionische oder metallische Systeme.

Es überrascht nicht, daß insbesondere das technologisch relevante Silizium als „Drosophila“ für die Entwicklung der Potentiale dient. Insgesamt sind in den zurückliegenden Jahren mehrere Dutzend Potentiale für dieses Prototypmaterial vorgeschlagen worden, die in den Zusammenstellungen von Torres und Stoneham [193] sowie Erkoç [41] zu finden sind.

Allen Potentialen ist gemein, daß sie explizit oder implizit Terme höherer Ordnung (3-, 4-, ... Körperterme) beinhalten, welche die typische tetraedrische Winkelabhängigkeit der Bindungen beschreiben können.

Klassische Potentiale für kovalent gebundene Systeme lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. *Valence-Force*-Potentiale
2. Clusterpotentiale

3. Clusterfunktionale oder *Bond-Order-Potentiale*.

Valence-Force-Potentiale dienen dazu, Grundzustandseigenschaften wie etwa Elastizitätseigenschaften und Phononenspektren zu beschreiben und sind Taylorentwicklungen der Gitterenergie um die atomaren Gleichgewichtspositionen. Sie sind nicht in der Lage, Strukturen verschiedener Koordination zu stabilisieren, und werden für Konfigurationen fern des Gleichgewichts ungenau. Das bekannteste *Valence-Force*-Potential ist das Keating-Modell [194]; ein Überblick über weitere ist bei Kane [195] zu finden.

Als *Clusterpotentiale* werden nach Carlsson [42] solche Funktionen bezeichnet, welche einen expliziten Mehrkörperterm enthalten ($\phi = \phi_2 + \phi_3$) und in der Wechselwirkung auf eine definierte Nachbarschaftssphäre beschränkt sind. Clusterpotentiale können auf diese Weise das Entstehen und Aufbrechen von Bindungen beschreiben.

Clusterfunktionale sind dadurch charakterisiert, daß die Mehrkörperwechselwirkung in „effektiven“ Paarpotentialen implizit berücksichtigt wird:

$$\phi = \sum_{i < j} U_{2,eff} \left(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \sum_{k \neq i,j} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \right). \quad (6.6)$$

Sie sind ebenfalls kurzreichweitig und bestehen in der Regel aus einer Summe von repulsivem und attraktivem Paarterm, welcher mit einem umgebungsabhängigen *Bond-Order*-Parameter gewichtet wird.

6.3.1 Clusterfunktionen: Stillinger-Weber-Potential

Der direkte Weg, Terme höherer Ordnung in Gl. 6.1 zu berücksichtigen, ist die Addition eines expliziten Dreikörper-Terms, der das Potential zwischen zwei Teilchen von der Lage eines dritten abhängig macht. Potentialfunktionen dieses Typs sind z.B. das PTHT- [196], das Biswas-Hamann- [197] und das Stillinger-Weber-Potential (SW) [198], welches eine besonders übersichtliche explizite Form hat. Das SW-Potential ist wahrscheinlich eines der am besten untersuchten und am häufigsten verwendeten klassischen Potentiale¹, da es zahlreiche Eigenschaften von Silizium gut modelliert [202] und dabei vergleichsweise einfach zu programmieren ist. Empirische Potentiale werden häufig nur an Kristalleigenschaften angepaßt, die durch den harmonischen Bereich des Potentialtopfs bestimmt werden. Folglich ist es von Interesse, ob die Potentialhyperfläche auch für starke Gitterstörungen, wie sie bei Ionenstrahlinduzierten Prozessen auftreten können, richtig beschrieben wird. Am Beispiel des SW-Potentials wurde deshalb folgende Vergleichsrechnung durchgeführt: In einem idealen „eingefrorenen“ Siliziumkristall wird eines der Gitteratome in der (100)-Ebene verschoben und die Ände-

¹Parametrisierungen für andere kovalent gebundene Systeme existieren ebenfalls [199, 200, 201].

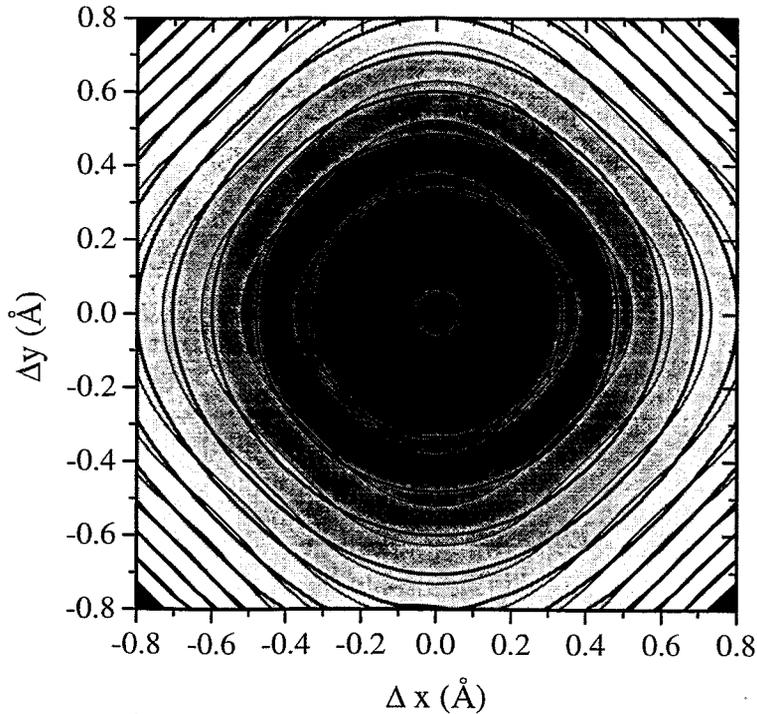


Abbildung 6.1: Äquipotentiallinien für ein Gitteratom, das in der (100)-Ebene eines eingefrorenen Siliziumgitters um $(\Delta x, \Delta y)$ verschoben wird. Die dicken Linien zeigen das Ergebnis der Rechnung mit Hilfe des SW-Potentials (Differenzschritt 2 eV), die unterlegten Felder das Resultat einer DFT-Tight-Binding-Rechnung [203].

rung der potentiellen Energie des Kristalls für jeden Verschiebevektor mit Hilfe des SW-Potentials und eines DFT-Tight-Binding-Verfahrens [102, 203] berechnet. In Abb. 6.1 ist das Ergebnis gezeigt. Die Winkelabhängigkeit des SW-Potentials ist etwas schwächer ausgeprägt als bei der DFT-TB-Methode, doch ist die klassisch berechnete potentielle Energie auch bei großen atomaren Auslenkungen in guter Übereinstimmung mit dem *ab-initio*-Ergebnis.

Durch die expliziten Dreikörperterme in den Clusterfunktionen wird die Winkel-torsion der tetraedrischen Bindungen sehr gut beschrieben. Andererseits können planare sp^2 -hybridisierte Bindungen mit dem gleichen Parametersätzen nur schlecht modelliert werden, wie von Balamane *et al.* [202] gezeigt wurde. Folglich sind Clusterfunktionen für Strukturen, die sowohl sp^3 - als auch sp^2 -gebundene Modifikationen aufweisen (C, BN), wenig geeignet.

6.3.2 Clusterfunktionale und Bindungsordnung

Den Clusterfunktionalen liegt das Konzept der chemischen Bindungsordnung (*Bond-Order*) zugrunde [204, 205], welches Abell [206] mit Hilfe einfacher quantenmechanischer Überlegungen belegt hat. Es lautet:

Je mehr Bindungsnachbarn ein Atom hat, desto schwächer ist die Bindung zu jedem seiner Nachbarn.

In dieses *Bond-Order*-Schema lassen sich kovalente und metallische Bindungen gleichermaßen einordnen. Dabei ist die wesentliche Variable die Koordinationszahl, also die Anzahl Z der nächsten Nachbaratome. Die Bindungsenergie ist im Abell-Formalismus eine Summe über alle atomaren Plätze:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i E_i . \quad (6.7)$$

Jeder Beitrag setzt sich aus einem repulsiven und einem attraktiven Paarterm zusammen, der vom umgebungsabhängigen *Bond-Order*-Parameter B_{ij} gewichtet wird:

$$E_i = \sum_{j \neq i}^Z [V_A(r_{ij}) - B_{ij}(Z)V_R(r_{ij})]. \quad (6.8)$$

Dabei läuft die Summe über alle nächsten Nachbarn j des Atoms i . Der *Bond-Order*-Parameter ist eine Funktion der Anzahl und Positionen der nächsten Nachbaratome, deren explizite Form die Potentialeigenschaften wesentlich bestimmt. Die prinzipielle Abhängigkeit von der Koordinationszahl kann man nach Abell folgendermaßen formulieren:

$$B_{ij} \propto Z^{-\delta}. \quad (6.9)$$

Dieses Konzept ermöglicht es, in einfacher Weise die vielfältigen Strukturen verschiedener Materialien zu verstehen. Mit der Zahl der nächsten Nachbarn wächst die Anzahl der Summanden in Gl. 6.8. Gleichzeitig nimmt die Stärke der einzelnen Bindung mit wachsender Koordination ab, so daß die Balance dieser gegenläufigen Effekte letztlich die stabile Struktur bestimmt. Je mehr die Energie pro Bindung mit steigender Koordinationszahl abnimmt, desto stärker ist der kovalente Charakter und das diatomare Molekül wird die stabilste Konfiguration. Wandert man im Periodensystem der Elemente (PSE) nach oben rechts, nimmt dieser Trend zu niedriger Koordination bis hin zum Grenzfall F_2 zu. Dagegen hängt die Bindungsstärke bei metallischen Bindungen nur schwach von der Koordinationszahl ab, so daß dicht gepackte, hochkoordinierte Strukturen als stabile Modifikationen gebildet werden. Dieses gilt insbesondere für Elemente im linken unteren Bereich des PSE. Nur in einem begrenzten Teil des PSE findet man stabile Konfigurationen mit mittlerer Koordination (Si, Ge, C).

Für Strukturen, in denen alle Atome die gleichen Bindungsabstände r_Z haben, kann man aus den Gleichungen 6.7 und 6.8 unabhängig von der expliziten Gestalt der Funktion B_{ij} einige Zusammenhänge ableiten. Zunächst ergibt sich für die Energie pro Bindung $E_b[Z]$ folgender Ausdruck:

$$E_b[Z] = \frac{2E_i}{Z} = V_R(r_Z) - B(Z)V_A(r_Z). \quad (6.10)$$

Wählt man nun die repulsiven und attraktiven Paartermine als Morse-Funktionen

$$\begin{aligned} V_R(r) &= \frac{D_o}{S-1} \exp\left(-\beta\sqrt{2S}(r-r_o)\right) \\ V_A(r) &= \frac{SD_o}{S-1} \exp\left(-\beta\sqrt{2/S}(r-r_o)\right), \end{aligned} \quad (6.11)$$

die von den Parametern S und β , dem Betrag der Dimerbindungsenergie D_o und dem Dimerbindungsabstand r_o abhängen, ergeben sich aus der Gleichgewichtsbedingung $\partial E_i/\partial r = 0$ die Pauling-Relationen [204] zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge:

$$B(Z) = \exp\left[(r_Z - r_o)\beta\left(\sqrt{\frac{2}{S}} - \sqrt{2S}\right)\right], \quad (6.12)$$

bzw.

$$r_Z = r_o + \frac{\ln B(Z)}{\beta\left(\sqrt{\frac{2}{S}} - \sqrt{2S}\right)}. \quad (6.13)$$

Die Gleichungen 6.10 und 6.13 zeigen, daß der *Bond-Order*-Parameter sowohl den Bindungsabstand als auch die Bindungsenergie bestimmt.

Tersoff hat als erster diesen Formalismus verwendet, um ein Clusterfunktional für Silizium zu entwickeln [207]. Es existiert in verschiedenen Varianten für Si [207]-[210] und wurde auch für C [211], Ge [209] und SiC [209, 210] parametrisiert. Außer Brenners Erweiterung dieses Potentials für Kohlenwasserstoffe [212] haben verschiedene Autoren Varianten für GaAs [213, 214], SiC(:H) [215, 216, 217] und AlAs [214] vorgeschlagen. Ebenso sind verschiedene Untersuchungen zu den Potentialeigenschaften durchgeführt worden [202, 218]. Das Tersoff-Abell-Potential zählt neben dem SW-Potential zu den am besten geprüften klassischen Potentialen. Seine funktionale Form bildet die Basis für das in Kapitel 7 vorgestellte BN-Potential.

6.4 Metallische Bindung

Empirische Potentiale für metallisch gebundene Systeme sind die „Klassiker“ unter den Potentialfunktionen. Es existieren hunderte verschiedene Varianten für elementare und Verbindungskristalle [219], wobei einige schon in den sechziger Jahren für molekulardynamische Simulationen eingesetzt wurden.

Das Konzept der metallischen Bindung besagt, daß die Atomkerne in einen See aus delokalisierten Elektronen eingebettet sind. Daraus ergibt sich die Bezeichnung *Embedded Atom Method* (EAM). Die EAM-Potentiale hängen in der Regel nur von Paartermen ab und lauten allgemein:

$$\begin{aligned}\phi &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi(r_{ij}) + F(\rho_i), \\ \rho_i &= \sum_j f(r_{ij}).\end{aligned}\tag{6.14}$$

Der erste Term $\Phi(r_{ij})$ ist ein Paarpotential, das die elektrostatische Wechselwirkung und die Repulsion benachbarter Atomkerne beschreibt. Der zweite Term $F(\rho_i)$ heißt *Embedding-Potential*. Er erfaßt die Energie eines Atoms i eingebettet in eine lokale Ladungsdichte ρ_i , welche sich als Summe der Ausläufer benachbarter „Ladungswolken“ $f(r_{ij})$ ergibt. Die Ähnlichkeit dieser Methode zum *Bond-Order*-Konzept ist sofort ersichtlich. Ein Beweis der formalen Äquivalenz von EAM-Potentialen und Tersoff-Abell-Funktionalen wurde von Brenner angegeben [220].

6.5 Repulsive Paarpotentiale

Bei ionenstrahlinduzierten oder ionenstrahlgestützten Prozessen treten energetische Teilchen mit typischen Energien von 10^1 bis 10^8 eV in Wechselwirkung mit der bestrahlten Materie. Innerhalb der Kollisionskaskaden finden atomare Annäherungen der Stoßpartner statt, bei denen die Elektronenhüllen weit überlappen können. Aufgrund des Pauli-Prinzips ergibt sich dann ein stark repulsives Wechselwirkungspotential der Stoßpartner. Dieses läßt sich durch abgeschirmte Coulomb-Potentiale beschreiben, die von den Kernladungszahlen der Atome und der Abschirmlänge a (Gl. 6.17, Gl. 6.16) abhängen. Sie sind im allgemeinen ein Produkt aus Abschirmfunktion Φ und Coulomb-Term [221, 222].

Am gebräuchlichsten sind das ZBL- [221] und das Molière-Potential [223]:

$$\phi(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{r} \underbrace{\sum_{i=1}^4 c_i \exp\left(-d_i \frac{r}{a}\right)}_{\Phi\left(\frac{r}{a}\right)},\tag{6.15}$$

$$a_{Firssov} = a_B \left(\frac{9\pi^2}{128}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{Z_1} + \sqrt{Z_2}\right)^{-\frac{1}{3}}.\tag{6.16}$$

Parameter	Molière	ZBL
c_1	0.35	0.02817
c_2	0.55	0.28022
c_3	0.1	0.50986
c_4	0	0.18175
d_1	0.3	0.20162
d_2	1.0	0.40290
d_3	6.0	0.94229
d_4	0	3.19980
a	$0.8 \times a_{\text{Firsov}}$	a_{ZBL}
a_B	0.5292 Å	0.5292 Å

Tabelle 6.1: Parameter für das repulsive Molière- [223] und das ZBL-Potential [221].

$$a_{\text{ZBL}} = a_B \left(\frac{9\pi^2}{128} \right)^{\frac{1}{3}} (Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23})^{-1} r. \quad (6.17)$$

Diese Paarpotentiale unterscheiden sich nur in den Abschirmfunktionen und sind bis hin zu Energien von einigen hundert Elektronenvolt im Rahmen der Zweierstoßnäherung einsetzbar. Interatomare Potentiale, welche gebundene Zustände beschreiben, sind in diesem Energiebereich in der Regel nicht mehr ausreichend repulsiv. Deshalb verwendet man mathematische Interpolationen (kubischer Spline, Fermi-Funktion), um die Paartermine dieser Potentiale mit einem der abgeschirmten Coulomb-Potentiale [224, 225] zu verbinden (→ Abschnitt 7.8).

7

Klassisches Potential für Bornitrid

Atomistische Computersimulationen sind überaus hilfreich, um ionenstrahlinduzierte Prozesse zu modellieren und zu verstehen. Im Fall der Schichtdeposition von BN stellen molekulardynamische Simulationen das Verfahren der Wahl da. Sie sind gewissermaßen ein „Mikroskop“, mit dem sich Prozesse auf Zeit- und Längenskalen untersuchen lassen, welche den meisten experimentellen Analyseverfahren nicht mehr direkt zugänglich sind. Grundlage solcher Simulationen ist die korrekte Beschreibung der chemischen Bindungen und Strukturen. Die notwendige Berechnung der interatomaren Potentiale und Kraftfelder mit quantenmechanischen Methoden ist für die relevanten Ensemblegrößen und Simulationsdauern selbst auf heutigen Supercomputern nicht handhabbar. Notwendige Voraussetzung für MD-Simulationen großer Ensembles sind deshalb effektive klassische Potentiale.

In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines klassischen interatomaren Potentials für BN vorgestellt. Ausgehend von einem Anforderungskatalog an das Potential werden die relevanten Bindungstypen analysiert und eine geeignete funktionale Form eingeführt. Anschließend folgt die Beschreibung der Fitprozeduren und Anpassungsalgorithmen. Schließlich wird das BN-Potential im Hinblick auf seine Perspektiven und Grenzen eingeordnet.

7.1 Anforderungsprofil

Klassische interatomare Potentiale sind nicht in der Lage, strukturelle Eigenschaften aller denkbaren atomaren Anordnungen von Festkörpern, Molekülen, Clustern, Defektstrukturen und Oberflächen mit gleicher Genauigkeit zu beschreiben. Deshalb muß bei der Entwicklung eines Potentials gewichtet werden, welche Materialeigenschaften für eine realistische Simulation der interessierenden physikalischen Prozesse relevant sind.

An ein Potential, das für die Simulation der ionengestützten Schichtabscheidung von Bornitrid geeignet sein soll, werden sehr hohe Anforderungen gestellt, da es in der Lage sein muß, die Eigenschaften der chemisch sehr verschiedenen Bindungstypen von Bor, Stickstoff und Bornitrid modellieren.

In der folgenden Übersicht ist eine Auswahl relevanter makroskopischer Prozesse und die korrespondierende Anforderung an eine atomistische Beschreibung gezeigt:

Physikalischer Prozeß	Anforderung an das interatomare Potential
Konkurrierendes Wachstum der sp^3 - und sp^2 -gebundenen Modifikationen	Bindungsenergien, -längen, -winkel von c -BN und h -BN
<i>Thermal Spike</i> , Wärmeleitungseffekte	Elastische Konstanten, Phononenzustandsdichten
Kompressive Spannungen	Elastische Konstanten, Struktur und Bindung von Punktdefekten
Ionen-Target-Wechselwirkung	Repulsive Flanke des Paaranteils
Zerstäubungseffekte	Oberflächenrekonstruktionen, Struktur und Bindung von B_nN_m -Clustern
Borreiche Schichten	Struktur und Bindung von kristallinem Bor

Tabelle 7.1: Anforderungen an das klassische Potential für BN.

7.2 Kovalenz und Ionizität

Die Modellierung chemischer Bindungen und Strukturen mit Hilfe klassischer Potentiale verlangt eine genaue Klassifizierung der relevanten Bindungstypen. Die Stickstoff-Stickstoff- und Bor-Bor-Bindungen sind homöopolar und deshalb ohne weiteres im Rahmen des *Bond-Order*-Konzepts zu beschreiben, bei dem es keine Rolle spielt, ob die Bindung kovalenten oder metallischen Charakter hat. Im Fall der heteropolaren B-N-Bindung findet ein Ladungstransfer vom Bor zum Stickstoff statt, da dieser eine höhere Elektronegativität besitzt (≈ 1 eV auf der Pauling-Skala [226]). Daraus ergibt sich ein ionischer Anteil der interatomaren Bindung. Folglich ist es bei der Wahl der funktionalen Form des Potentials von konzeptioneller Bedeutung, ob ein Coulomb-Anteil zu berücksichtigen ist oder nicht.

Aus der Ähnlichkeit vieler kohäsiver Eigenschaften des Bornitrids mit denen des rein kovalenten Kohlenstoffs (offene Strukturen, Härte, Schmelzpunkte, ...) kann man rein qualitativ folgern, daß der kovalente Charakter der interatomaren Bindung auch beim Bornitrid bestimmend sein muß. Eine quantitative Bestimmung

des Coulombanteils zur interatomaren Wechselwirkung ist dagegen nicht ohne weiteres möglich. Dieses liegt daran, daß es keine allgemeingültige Ionizitätsskala gibt. Vielmehr existieren verschiedene, stark voneinander abweichende Methoden, die Ionizität in binären $A^N B^{8-N}$ -Verbindungen abzuschätzen.

Das bekannteste Schema stammt von Pauling, der mit Hilfe thermochemischer Überlegungen den ionischen Anteil in AB-Bindungen definiert hat [204]. In dieser Skala existiert ein kritischer Schwellenwert der Ionizität, welcher die Grenze zwischen sechsfach und vierfach koordinierten Verbindungen angibt und somit die Balance zwischen elektrostatischer Wechselwirkung und kovalenter sp^3 -Bindung anzeigt. Sowohl die Pauling- als auch die Phillips-Ionizitätsskala sind allgemein gebräuchlich, liefern aber aufgrund ihrer konzeptionellen Unterschiede voneinander abweichende Werte und hängen von experimentellen Meßgrößen (Bindungsenergie diatomarer Moleküle bzw. der optischen Konstanten des Festkörpers) ab. Vielfach wird deshalb versucht, Ionizitäten mit Hilfe von *first-principles*-Rechnungen zu bestimmen, da diese Methoden die Berechnung der Ladungsdichte an jedem Punkt in der Elementarzelle erlauben. Die Asymmetrie der Ladungsverteilungen wird dann herangezogen, um Aussagen über die Ionizität der Bindung zu treffen (siehe z.B. Liu *et al.* [227]). Catlow und Stoneham kommentieren dieses Verfahren in ihrem Beitrag „Ionicity in solids“ [228] folgendermaßen:

„It is widely believed, especially by those who have just calculated approximate band structures, that ‘ionicity’ can be obtained from a knowledge of the charge density for the mean (static equilibrium) geometry. *It is equally well known that this belief is false.*“

Der Grund ist offensichtlich: Selbst wenn die Elektronendichte aus der Rechnung (oder auch aus dem Experiment) genau bekannt ist, bleibt es unmöglich, diese eindeutig auf die ionischen Komponenten aufzuteilen. Beispielsweise findet man entlang der Bindung in *c*-BN eine stark asymmetrische Ladungsverschiebung in Richtung Stickstoff und würde daraus auf einen hohen ionischen Bindungsanteil schließen. Die Ionizität sollte dann z.B. höher sein als die in GaAs ($f_i = 0.326$), das eine vergleichsweise symmetrische Ladungsverteilung aufweist. In der Tat aber beträgt die Phillips-Ionizität von BN nur $f_i = 0.256$.

Dennoch finden sich in der Literatur Versuche, aus *first-principles*-Rechnungen eine Ionizitätsskala abzuleiten. Garcia und Cohen haben für eine Reihe von $A^N B^{8-N}$ Verbindungen Ladungsdichten mit Hilfe einer Pseudopotential-Methode berechnet und in symmetrische und asymmetrische Anteile zerlegt [182]. Dem daraus ermittelten Asymmetriekoeffizienten schreiben sie die Attribute eines Ionizitätsparameters zu. Abb. 7.1 zeigt, daß die Korrelation dieses Asymmetriekoeffizienten zu den Phillips-Ionizitäten für solche Verbindungen, welche Elemente der ersten Reihe des Periodensystems enthalten, sehr schlecht ist. Besonders auffällig sind hier die starken Abweichungen bei den Gruppe-III-Nitriden.

Dieses läßt sich auf die fehlenden p -Zustände in N, B und C zurückführen. Vergleichbare Ergebnisse haben schon Christensen *et al.* mit einem Tight-Binding-Verfahren gefunden.

Weitere gebräuchliche Definitionen zur Bestimmung von Ladungstransfer haben Mulliken, Löwdin, Hirshfeld, Roby u.v.m. [228] angegeben, die aber sämtlichst rein formale Vorschriften darstellen. Im Hinblick auf die Ionizität des Bornitrids ist daher der Vergleich mit anderen III-V-Verbindungen nützlich.

In Abb. 7.2 sind die Phillips-Ionizitäten und Bindungslängen für die

III-V-Verbindungen aus Elementen der 1.-4. Reihe des Periodensystems gezeigt. Dabei sind zwei Trends klar zu erkennen: Mit zunehmender Ordnungszahl in der III. Hauptgruppe steigen die Ionizitäten in den Verbindungen an, während Sie mit steigender Ordnungszahl der Konstituenten aus der V. Hauptgruppe abnehmen. Die Borverbindungen haben die geringsten Ionizitäten, die Stickstoffverbindungen die höchsten. Beim Bornitrid treffen demzufolge beide „Trends“ zusammen. Die enge Verknüpfung von Bindungscharakter und strukturellen Eigenschaften ist in Abb. 7.3 ersichtlich. Dargestellt sind dort die Kompressionsmoduln, Phillips-Ionizitäten und Bindungsabstände für die Gruppe-III-Nitride, deren enger Zusammenhang bei Lam *et al.* [230] beschrieben ist. Die Verbindungen AlN, GaN und InN haben deutlich größere Bindungslängen und höhere Ionizitäten als Bornitrid. Daraus ergeben sich Kompressionsmoduln, die um mehr als die Hälfte kleiner sind. Bornitrid besitzt unter den Gruppe-III-Nitriden die geringste Ionizität und stellt den „kovalenten Grenzfall“ dar.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß es kein allgemeines Kriterium gibt, den Coulombanteil der interatomaren Wechselwirkung zu bestimmen. In einem klassischen Modellpotential müssen die Coulomb-Terme deshalb als empirische Größen eingebracht werden. Für verschiedene Verbindungen (AlN [231], ZnSe [232], SiO₂ [233]) sind Potentiale entwickelt worden, die eine Kombination aus Coulomb-Term, Valenzanteil und Schalenmodell darstellen, wobei die effektiven

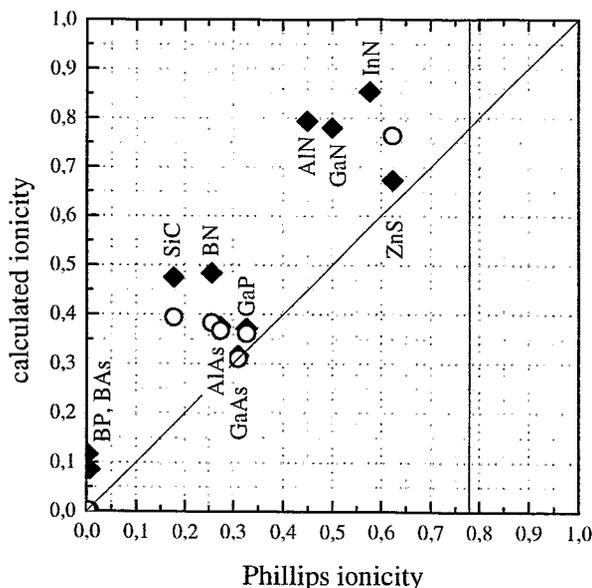


Abbildung 7.1: Vergleich der Phillips-Ionizität mit dem Ladungsasymmetriekoeffizienten nach Garcia und Cohen [182] (\diamond) und den Ergebnissen aus LMTO-Rechnungen nach Christensen *et al.* [229] (\circ).

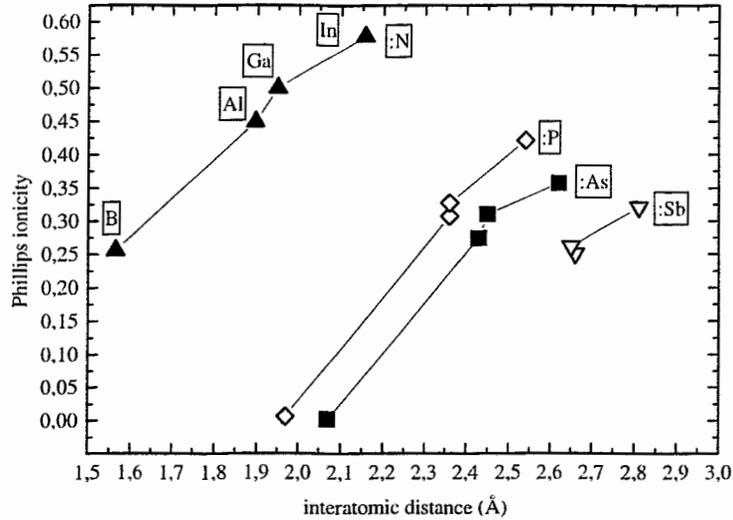


Abbildung 7.2: Bindungslänge und Phillips-Ionizität in III-V-Verbindungen.

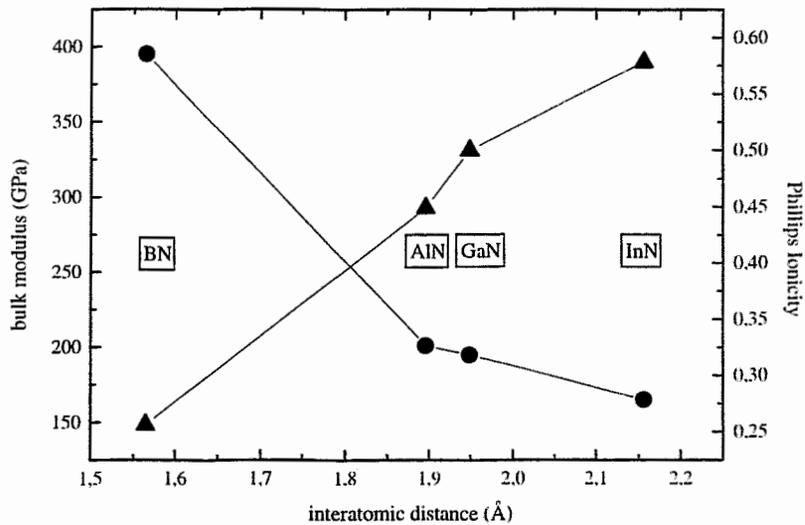


Abbildung 7.3: Bindungslänge, Phillips-Ionizität und Kompressionsmodul der Gruppe-III-Nitride.

Ladungen so gewählt werden, daß die kohäsiven und optischen Eigenschaften gut wiedergegeben werden. Allerdings ist ein grundsätzliches Defizit dieser gemischten Ansätze, daß die effektive Ladung konfigurationsunabhängig fest gewählt wird. Bei polymorphen Verbindungen, wie etwa dem Bornitrid, ändert sich die Bindungsionizität aber mit der Kristallstruktur, so daß „umgebungsabhängige“ effektive Ladungen einzuführen wären.

Im Falle des interatomaren Potentials für Bornitrid wurde darauf verzichtet und aus folgenden Gründen ein reiner *Bond-Order*-Ansatz der Beschreibung im ionisch-kovalenten Bild vorgezogen:

1. Bornitrid ähnelt in vielen strukturellen Eigenschaften dem rein kovalenten isoelektronischen Kohlenstoff. Der kovalente Bindungsanteil ist in BN dominierend.
2. Die Phillips-Ionizität von BN beträgt $f=0.256$, der Asymmetriekoeffizient $g=0.484$. Vergleichbare Werte hat das Siliziumkarbid (Phillips-Ionizität $f=0.177$, Asymmetriekoeffizient $g=0.475$), welches sich erfolgreich mit einem reinen *Bond-Order*-Potential modellieren läßt. Folglich sollte das Konzept der Bindungsordnung auch auf BN anwendbar sein.
3. Optische und elektronische Eigenschaften sollen nicht modelliert werden.
4. Die explizite Berücksichtigung von Coulomb-Termen verlangt Ewaldsummen-Techniken bei der Berechnung von Gittersummen und interatomaren Kräften. Die erfaßbaren Ensemblegrößen und -zeiten werden dadurch massiv reduziert, so daß die Simulation von Depositionsprozessen unmöglich wird.
5. Der Einfluß der ionischen Energiebeiträge wird nie vernachlässigt, da sämtliche Potentialparameter an *ab-initio*-Daten angepaßt werden, die eine vollständige Beschreibung der Wechselwirkung beinhalten. Der Coulomb-Beitrag ist folglich „implizit“ berücksichtigt.

7.3 Funktional der potentiellen Energie

Entscheidend für die physikalisch vernünftige Modellierung der Struktur und Bindungsverhältnisse in Ensembles aus Bor und Stickstoff ist die geeignete Wahl der analytischen Form des interatomaren Potentials. Dabei machen die chemischen Eigenschaften der Konstituenten Bor und Stickstoff einen Ansatz notwendig, der deutlich differenzierter sein muß als bei den für andere Halbleiter gebräuchlichen Potentialen. Im folgenden werden ausgehend vom *Bond-Order*-Schema (→ Abschnitt 6.3.2) zunächst drei unabhängige Parametersätze für die B-N-, N-N- und B-B-Wechselwirkung bestimmt. Danach wird eine Modifikation des Potentials eingeführt, welche eine verbesserte Beschreibung der repulsiven Eigenschaften bei

starker interatomarer Annäherung erlaubt, und schließlich wird eine Erweiterung des *Bond-Order-Parameters* angegeben, welche zur Korrektur von *Overbinding-Effekten* dient.

Die funktionale Form des interatomaren Potentials ϕ für Bornitrid ist im Kern eine einfache Summation über effektive Paarbindungsanteile:

$$\phi = \sum_i E_i = \sum_{i>j} f_C(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - \overline{B_{ij}} V_A(r_{ij})]. \quad (7.1)$$

Der repulsive Paarterm V_R und der attraktive Paarterm V_A hängen vom interatomaren Abstand r_{ij} der Atome i und j ab und werden als Morse-Funktionen gewählt [212]:

$$\begin{aligned} V_R(r) &= \frac{D_o}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2S}(r-r_o)), \\ V_A(r) &= \frac{SD_o}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2/S}(r-r_o)). \end{aligned} \quad (7.2)$$

Hierbei sind D_o und r_o Betrag der Bindungsenergie sowie Bindungsabstand des Dimers, während S und β freie Parameter darstellen. Die Reichweite der interatomaren Wechselwirkung beschränkt die Abschneidefunktion $f_C(r)$, welche durch den *Cutoff-Radius* R und die Intervallbreite $2D$ bestimmt wird:

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R-D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\{\pi(r-R)/(2D)\}, & |R-r| \leq D, \\ 0, & r \geq R+D. \end{cases} \quad (7.3)$$

Der *Bond-Order-Parameter* $\overline{B_{ij}}$ ist nicht kommutativ gegenüber Indexpermutation und wird folgendermaßen berechnet:

$$\overline{B_{ij}} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} + F_{ij}. \quad (7.4)$$

Hierbei beschreibt B_{ij} die Winkelabhängigkeit der Bindungen mit Hilfe einer analytischen Darstellung, die dem Tersoff-II-Potential entspricht [234]:

$$\begin{aligned} B_{ij} &= (1 + \gamma^n \chi_{ij}^n)^{-1/2n}, \\ \chi_{ij} &= \sum_{k \neq i,j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \\ g(\theta_{ijk}) &= 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2]}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

Die Größen $\gamma, \lambda_3, n, c, d, h$ sind freie Parameter, wobei θ_{ijk} den jeweiligen Bindungswinkel beschreibt. Wesentlich ist die Berücksichtigung des Parameters λ_3

im Faktor χ_{ij} , durch den der *Bond-Order*-Parameter von den Bindungslängen abhängig wird, was insbesondere für die korrekte Modellierung von Gitterdeformationen wichtig ist. Der Korrekturterm F_{ij} wird erst im Abschnitt 7.10 eingeführt und kann zunächst unberücksichtigt bleiben, da er bei den im folgenden diskutierten hochsymmetrischen Strukturen verschwindet.

Dem Potentialalgorithmus liegt folgendes Konzept zugrunde: Für jeden der drei charakteristischen Bindungstypen N-N, B-B und B-N werden unabhängige Parametersätze angepaßt. Treten gemischte Bindungszustände auf, ist der für den Bindungstyp (N-N, B-B, B-N) des Paarterms charakteristische Parametersatz zu wählen. Im analytischen Ausdruck müssen folglich alle Parameter mit dem Indexpaar ij versehen werden¹, was aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurde. Formal werden damit für die Berechnung der Paarbindungsenergie zwischen den Atomen i und j die Anzahl und Positionen der nächsten Nachbarn von i und j berücksichtigt. Der Korrekturterm F_{ij} dient später dazu, einen Zusammenhang zwischen der Bindungsordnung und den Atomtypen der nächsten Nachbarn herzustellen.

Bei den Betrachtungen der folgenden Abschnitte wird vorausgesetzt, daß die Summation der Abschneidefunktion immer exakt die Anzahl der nächsten Nachbarn ergibt, und für den Korrekturterm $F_{ij}=0$ gilt.

7.4 Fitprozedur

Die Bestimmung eines geeigneten Parametersatzes $a_k, k = 1 \dots M$, ist neben der Wahl der funktionalen Form der entscheidende Schritt bei der Potentialentwicklung. Aufgrund der komplexen Struktur des gewählten *Bond-Order*-Ansatzes, lassen sich die meisten Materialeigenschaften nicht oder nur sehr aufwendig analytisch berechnen, so daß die direkte Festlegung der Potentialparameter nur mit numerischen Anpassungsverfahren möglich ist. Grundsätzlich hat man es mit dem Minimalisierungsproblem einer mehrdimensionalen Funktion zu tun, welche üblicherweise als Kostenfunktion bezeichnet wird. Diese ergibt sich aus der Differenz der experimentell oder theoretisch bestimmten Materialeigenschaften y_i und der mit dem Potential berechneten Werte $y(x_i, \mathbf{a})$:

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_i \left[\frac{y_i - y(x_i, \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2, \quad (7.6)$$

wobei σ_i ein Gewichtungsfaktor ist.

Ziel jeder Fitstrategie ist es, systematisch den Parametersatz zu variieren bis χ^2 an einem Minimum konvergiert. Sobald diese Bedingung erfüllt ist, wird angenommen, daß der gefundene Parametersatz eine ausreichend genaue Vorhersage der Materialeigenschaften liefert. Allerdings muß dieser Parametersatz nicht zwingend ein globales Minimum darstellen.

¹Dieses ist ein wesentlicher Unterschied zum SiC-Potential von Tersoff [209].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Fit-Algorithmen getestet, wie z.B. die Downhill-Simplex-Methode [235], welche keine Ableitungen der Kostenfunktion verlangt und deshalb sehr einfach zu realisieren ist. Obwohl verschiedene Autoren bei der Potentialentwicklung dieses Verfahren verwendet haben [213, 214], wurde im Rahmen der Untersuchungen kein befriedigendes Konvergenzverhalten mit dieser Methode gefunden. Stattdessen ist für den Parameterfit das nichtlineare Levenberg-Marquardt-Verfahren eingesetzt worden [235], welches im Anhang A.2 skizziert wird.

Mit dem auf Grundlage dieser Methode erstellten Programm PARMULTI lassen sich alle gewünschten Anpassungsgrößen simultan fiten, wobei man einzelne Elemente des Parametervektors fixieren kann. Das Resultat der Anpassungsprozedur hängt sehr empfindlich von den gewählten σ_i -Werten ab, so daß es möglich ist, zwischen den anzupassenden Größen zu gewichten.

7.5 Bor-Stickstoff-Bindung

Grundlegende Idee des gewählten Potentialausdrucks ist, daß die Bindungsstärke von der Koordination und Geometrie der Struktur abhängt. In die Anpassung der Parametersätze müssen deshalb Moleküle und Cluster mit niedrig koordinierten Bindungen ebenso wie dicht gepackte hypothetische Hochdruckphasen einbezogen werden.

7.5.1 Einfache Koordination: BN-Dimer

Das diatomare Molekül hat als Referenzstruktur besondere Bedeutung, weil sich aus seinen Eigenschaften verschiedene Potentialparameter direkt berechnen lassen. Da $B_{ij}=1$ gilt, kann das Funktional der potentiellen Energie auf die einfache Form

$$\phi(r_{ij}) = \frac{D_o}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-r_o)) - \frac{SD_o}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-r_o)) \quad (7.7)$$

reduziert werden. Der Betrag der Bindungsenergie D_o und der Bindungsabstand r_o des zweiatomigen Moleküls gehen hier direkt ein. Außerdem kann man den Parameter β mit Hilfe der Wellenzahl der Molekülschwingung des Dimers folgendermaßen berechnen: Für einen zweiatomigen harmonischen Oszillator ist die Wellenzahl $k = 1/\lambda$ gegeben durch

$$k = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{\phi''}{\mu}} \quad (7.8)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, $\mu = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$ die reduzierte Masse und $\phi'' = \partial^2 \phi / \partial r_{ij}^2$ die Kraftkonstante sind.

	E_o (eV)	r_o (Å)	ω_o (cm ⁻¹)	β (Å ⁻¹)
DMOL	-5.04	1.338	1553	2.29
Huber & Herzberg [236] ³ Π		1.326	1317	
Martin <i>et al.</i> [237] ³ Π	-4.42		1767	2.78
Bruna <i>et al.</i> [238] ³ Π	-4.55	1.333	1488	2.31
Widany <i>et al.</i> [30]	-6.45	1.27		

Tabelle 7.2: Moleküleigenschaften des BN-Dimers berechnet mit DMOL im Vergleich zu Literaturdaten. (DMOL-Parameter: Austausch-Korrelations-Funktional nach Becke-Lee-Yang-Par, DNP-Basis, none frozen orbitals, extra coarse integration grid, unrestricted spin). Der Parameter β ist jeweils aus Bindungsenergie und Wellenzahl gemäß Gl. 7.9 berechnet.

Mit Hilfe der Gleichung 7.7 folgt dann

$$\beta = k \frac{2\pi c}{\sqrt{2D_o/\mu}}, \quad (7.9)$$

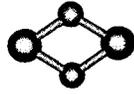
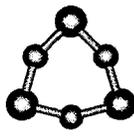
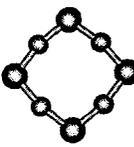
so daß sich der Parameter β direkt aus der Wellenzahl und der Tiefe D_o des Potentialtopfs ergibt.

Das zum C₂ isoelektronische BN-Molekül hat zwölf Elektronen. Die 2*p*-Orbitale können zu einem ¹Σ_g⁺(4σ²1π⁴)- oder einem ³Π_u(4σ²5σ1π³)-Zustand kombiniert werden. Der ³Π_u-Zustand ist sowohl theoretisch [30, 237, 238] als auch experimentell [236, 239, 240] als stabiler Bindungszustand identifiziert. Allerdings weichen die Literaturwerte für Bindungsenergien, -abstände und Wellenzahlen deutlich voneinander ab (siehe Tabelle 7.2).

Die Dimerbindungsenergie, der Bindungsabstand und die Wellenzahl der harmonischen Grundschwingung des BN-Moleküls wurden deshalb auch mit dem LCAO-Code DMOL [241] unter Verwendung des BLYP-Austausch-Korrelations-Funktional und des DNP-Basissatzes, der vom Umfang dem GAUSSIAN 6-31G* Basissatz entspricht, berechnet. Das Ergebnis ist zusammen mit den Literaturwerten in Tabelle 7.2 angegeben. Die Rechnung von Widany *et al.* [30] gibt die größte Bindungsenergie (-6.45 eV) und den kürzesten Bindungsabstand an. Dieses dürfte eine Folge des LDA-Overbindings sein. Das DMOL-Ergebnis mit nicht-lokaler Korrektur sagt eine im Vergleich deutlich niedrigere Bindungsenergie von -5.04 eV voraus. Das CI-Resultat von Bruna *et al.* [238] steht mit -4.55 eV in relativ guter Übereinstimmung zur U-HF-Rechnung von Martin *et al.* [237]. Besser ist die Übereinstimmung bei der Bindungslänge. Insgesamt zeigen die Resultate kein einheitliches Bild, was auf die verschiedenen quantenchemischen Verfahren zurückgeführt werden kann, deren detaillierte Bewertung außerhalb der Betrachtung

tungen dieser Arbeit liegt. Derzeit sind keine experimentellen Daten zur Bindungsenergie des BN-Moleküls verfügbar, so daß die Dimerbindungsenergie für die Potentialanpassung auf das Intervall von $-6.45 \text{ eV} < -D_o < -4.42 \text{ eV}$ beschränkt wurde. Für den Dimerbindungsabstand und die Wellenzahl werden die mittleren Werte $r_o = 1.33 \text{ \AA}$ und $k = 1530 \text{ cm}^{-1}$ angenommen.

7.5.2 Zweifache Koordination

Molekül	Parameter	Jensen [242]	Sujianto <i>et al.</i> [243]	Martin <i>et al.</i> [244]	DMOL
B_2N_2 	r_{BN-} (Å) r_{-NB-} (Å) r_{-BN} (Å) E_o (eV)		(1.2994) -15.2		1.264 1.349 1.334 -16.9
B_2N_2 	θ_{NBN} θ_{BNB} r_{BN} (Å) E_o (eV) E_b (eV)		111.2° 68.8° 1.418 -15.2 -3.8		112.7° 67.2° 1.441 -16.9 -4.23
B_3N_3 	θ_{NBN} θ_{BNB} r_{BN} (Å) E_o (eV) E_b (eV)		149.2° 90.8° 1.345 -30.0 -5.0	147.9° 92.1° 1.376 -30.2 -5.04	151.6° 88.4° 1.371 -31.7 -5.28
B_4N_4 	θ_{NBN} θ_{BNB} r_{BN} (Å) E_o (eV) E_b (eV)	164.5° 105.5° 1.331	164.6° 105.4° 1.330 -42.4 -5.3	165.19° ^a 104.81° 1.330 -43.2 -5.4	166.3° 103.7° 1.353 -45.1 -5.63

^aDer Wert 156.19 eV in Tab. 3 in Ref. [244] ist offensichtlich ein Druckfehler.

Tabelle 7.3: Strukturelle Eigenschaften verschiedener BN-Ringisomere und des linearen B_2N_2 berechnet mit DMOL (Parameter siehe Tab. 7.2). Angegeben sind Bindungswinkel, -abstände und -energien im Vergleich zu Literaturwerten. E_b bezeichnet die Energie pro Bindung.

Strukturen, die nur aus BN-Bindungen bestehen und Atome mit zwei Bindungsnachbarn enthalten, sind geschlossene Ringe und lineare Moleküle mit alternierenden BN-Einheiten. Zu den Ringisomeren B_2N_2 , B_3N_3 , B_4N_4 findet man in der

Molekül	Parameter	DMOL	Martin [237]	Widany [30]	Klass. Pot. (→ 7.11)
BN₂					
	E_o (eV)	-10.56	-9.77	-12.34	-10.28
	r_{NN} (Å)	1.19	1.1449	1.140	1.302
	r_{BN} (Å)	1.33	1.4217	1.374	1.444
	E_o (eV)	-10.10	-8.85	-10.3	-10.26
	r_{BN} (Å)	1.356	1.3091		1.401
	E_o (eV)	-10.67	-9.998	-10.49	-10.0
	r_{NN} (Å)	1.34	1.2665	1.362	1.338
	r_{BN} (Å)	1.43	1.3947	1.448	1.661
	θ	56.01°	54.0°	56.6°	47.5°
B₂N					
	E_o (eV)	-12.29	-11.70	-11.68	-11.01
	r_{BN} (Å)	1.32	1.3089	1.312	1.378
	E_o (eV)	-9.95	-8.46	-11.62	-9.86
	r_{BN} (Å)	1.31	1.3763	1.256	1.449
	r_{BB} (Å)	1.55	1.5107	1.644	1.380
	E_o (eV)	-11.78			-9.60
	r_{BB} (Å)	1.68			1.432
	r_{BN} (Å)	1.35			1.650
	θ	76.79°			

Tabelle 7.4: Strukturelle Eigenschaften von B_nN_m -Molekülen, $n, m=1, 2$. Fett gedruckt sind jeweils die energetisch günstigsten Konformationen. Die Ergebnisse des klassischen Potentials werden erst später in Abschnitt 7.11 diskutiert.

Literatur verschiedene quantenchemische Untersuchungen [242]-[246], die im folgenden mit Ergebnissen aus DMOL-Rechnungen verglichen werden.

Grundsätzlich sind monozyklische Ringe mit alternierenden B und N die energetisch günstigsten B_3N_3 - und B_4N_4 -Strukturen. Dabei ist der B_2N_2 -Ring nahezu isoenergetisch zur linearen Konformation (siehe Tab. 7.3), während beim B_4N_4 die Käfigstruktur eine höhere Bindungsenergie hat, aber wegen der Konfigurationsentropie ungünstiger ist [242]. Tabelle 7.3 zeigt die gute Übereinstimmung der Literaturwerte mit den DMOL-Rechnungen dieser Arbeit.

Da die geschlossenen Strukturen hochsymmetrisch sind, tragen alle BN-Bindungen äquivalent zur Bindungsenergie bei, so daß sich die Energie pro Bindung jeweils direkt angeben läßt. Der B_4N_4 -Cluster hat die stabilsten Bindungen mit nahezu gestrecktem N-B-N-Winkel. Bei den kleineren Ringstrukturen führt die zunehmende Krümmung zu einer Verringerung der Bindungsenergie pro BN-

Einheit.

Die Bildung großer B_nN_m -Clusterionen wird experimentell in Laserplasmen beobachtet [247]. Allerdings sind kleinere Moleküle aus kinetischen Gründen stabiler. Hassanzadeh und Andrews haben Bor mit gepulstem Laserlicht bei gleichzeitigem Stickstoffzufluß verdampft und die Reaktionsprodukte mit FTIR-Spektroskopie untersucht [248]. Dabei finden sie hauptsächlich die linearen Moleküle NNB, NBN und BNN.

Die Berechnung der Bindungsenergien für BN_2 zeigt (siehe Tab. 7.4), daß die geschlossene Molekülstruktur energetisch etwas günstiger ist als die linear symmetrische und linear asymmetrische Form. Da experimentell nur die gestreckten Moleküle auftreten, muß die Interkonversion zur zyklischen Form energetisch stark gehemmt sein.

Im Gegensatz dazu ergibt die Berechnung der B_2N -Moleküle, daß das linear symmetrische B-N-B unter allen Trimeren mit 12.29 eV die höchste Bindungsenergie besitzt (siehe Tab. 7.4). Hassanzadeh und Andrews finden nur das zyklische Dibornitrid, während Knight *et al.* [249] bei der Laserverdampfung von kristallinem Bornitrid in Edelgasatmosphäre vor allem das lineare BNB nachweisen.

Für die Anpassung der empirischen BN-Parameter sind unter den Trimeren nur die Daten der linear symmetrischen Strukturen als Referenz für die zweifache Koordination zu verwenden, in denen keine NN- und BB-Bindungen auftreten. Dabei muß die nicht äquivalente Umgebung der Bindungspartner berücksichtigt werden. Das klassische Potential für ein Molekül $A_1-B_2-A_3$, bei dem das dritte Atom außerhalb der Wechselwirkungssphäre des ersten liegt, lautet dann folgendermaßen:

$$\phi = V_R(r_{12}) - \frac{1 + B_{21}}{2} V_A(r_{12}) + V_R(r_{23}) - \frac{B_{23} + 1}{2} V_A(r_{23}) . \quad (7.10)$$

Hierbei tritt nur bei der Summation über das mittlere Atom der zusätzliche Nachbar in Erscheinung. Die äußeren Atome tragen reine Dimeranteile zur potentiellen Energie bei. Da im Gleichgewicht die Bindungsabstände identisch sind, gilt $r_{12} = r_{23}$ und $B_{21} = B_{23}$.

Die Eigenschaften der triangularen und unsymmetrischen Moleküle werden später dazu dienen, das vollständige Potential, welches auch die N-N und B-B-Wechselwirkung beinhaltet, zu prüfen.

7.5.3 Höhere Koordinationen

Die Strukturen des Bornitrid mit drei und mehr Bindungsnachbarn sind kristallin. In Abschnitt 4.3 wurden bereits die Grundzustandseigenschaften der dreier-, vier- und sechsfach koordinierten Kristallstrukturen des BN diskutiert. Die Kristallstruktur mit der höchsten Koordination, auf dem ein AB-Verbindungskristall stöchiometrisch plaziert werden kann, ist das bcc-Gitter, in dem jedes Atom acht nächste Nachbarn besitzt. Mit Hilfe des PLANE_WAVE-Codes wurden auch für

diese Struktur die Bindungsenergie und Gitterkonstante sowie das Kompressionsmodul bestimmt:

bcc				
V (Å ³ /f.u.)	a (Å)	E _o (eV/f.u.)	B (GPa)	B'
12.5	2.32	-5.14	251	4.09

Tabelle 7.5: Kohäsive Eigenschaften von BN in hypothetischer bcc-Struktur.

7.5.4 Bond-Order-Parameter

Allgemeine Darstellung

Die vorangehend berechneten Strukturdaten der molekularen und kristallinen (Tab. 4.2) Bornitridmodifikationen mit den Koordinationen 1, 2, 3, 4 und 6 bilden nun die wesentliche Grundlage für die Anpassung des BN-Parametersatzes. Beschränkt man sich zunächst auf die Betrachtung der Gleichgewichtsbindungsenergien und -abstände gelten die in Abschnitt 6.3.2 eingeführten Relationen, ohne daß die funktionale Form des Parameters B_{ij} explizit berücksichtigt werden muß. Man kann dann die Energie pro Bindung (Gl. 6.10) durch Einsetzen der Beziehung 6.12 direkt als Funktion des interatomaren Bindungsabstands berechnen, die dann nur von den Parametern β, S, D_o, r_o der Morse-Terme bestimmt wird:

$$E_b(r) = -D_o \exp\left(-\beta\sqrt{2S}(r - r_o)\right) . \quad (7.11)$$

Für die kristallinen Modifikationen ergeben sich die Energie pro Bindung und der Bindungsabstand direkt aus den in Kapitel 4 berechneten Strukturdaten. Als zweifach koordinierte Struktur ist das N-B-N Molekül berücksichtigt (siehe Tab. 7.4).

Typ	Z	r_{min} (Å)	E_{coh}/Atom (eV)	E_b (eV)
N-B-N	2	1.356	-5.05	-5.05
<i>h</i> -BN	3	$a/\sqrt{3}=1.441$	-6.42	-4.28
<i>c</i> -BN	4	$\sqrt{3}a/4=1.556$	-6.47	-3.235
NaCl-Strukt.	6	$a/2=1.737$	-4.71	-1.57
bcc	8	$a\sqrt{3}/2 = 2.009$	-2.57	-0.6425

Tabelle 7.6: Interatomare Abstände, Bindungsenergien und Koordinationen der im Fit verwendeten BN-Strukturen (Vergleiche Tab. 4.2).

Die Auftragung der Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand ist für alle berechneten B_nN_n -Strukturen in Abbildung 7.4 dargestellt. Man erkennt, daß die

Daten der Ringisomere und der kristallinen Strukturen dem *Best Fit* an Gleichung 7.11 gut folgen (gestrichelte Linie). Dabei sind die Parameter D_0 , S und β bei fixiertem Dimerbindungsabstand gefittet, wobei allen Referenzdaten in der Kostenfunktion 7.6 das gleiche Gewicht σ_i gegeben wurde. Die Dimerdaten sind hier wegen ihrer erheblichen Streuung nicht berücksichtigt worden.

Die Anpassung ergibt eine Dimerbindungsenergie von 5.81 eV bei 1.33 Å Bindungsabstand. Bis zur dreifach koordinierten Struktur werden alle Werte sehr gut beschrieben. Die Abweichung beim Bindungsabstand der kubischen Modifikation ist dann aber so groß, daß entweder die Energiedifferenz zwischen kubischer und hexagonaler Modifikation nur bei einem Fehler der c -BN-Gitterkonstante von 10 % richtig wiedergegeben wird oder andernfalls die hexagonale Phase gegenüber der kubischen energetisch günstiger wird. Wählt man die freien Parameter so, daß

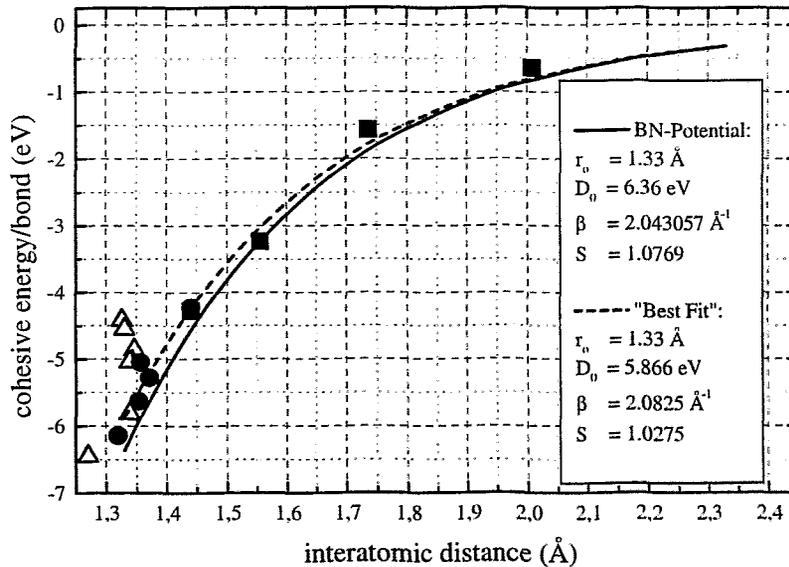


Abbildung 7.4: Kohäsive Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand dargestellt für alle untersuchten BN-Strukturen. Die offenen Dreiecke (Δ) zeigen die verschiedenen Resultate für das BN-Dimer, die geschlossenen Punkte (\bullet) die Daten der zweifach koordinierten Strukturen (siehe Tab. 7.3). Die Kästchen (\blacksquare) bezeichnen die Resultate für die höher koordinierten Strukturen.

die Daten für h -BN und c -BN ideal beschrieben werden, flacht der Kurvenverlauf stark ab und die höher koordinierten Strukturen werden gegenüber dem c -BN energetisch günstiger.

Es wurde deshalb ein Parametersatz gewählt (Tabelle 7.7), der die Bindungsenergie und Bindungslängen von *c*-BN exakt reproduziert, für die anderen Strukturen aber etwas zu große Bindungsabstände vorhersagt (dicke Linie in Abb. 7.4). Dadurch ergibt sich ein geringer Fehler der *h*-BN-Gitterkonstanten von 1 % gegenüber dem experimentellen Wert.

D_o (eV)	r_o (Å)	S	β (Å ⁻¹)
6.36	1.33	1.0769	2.043057

Tabelle 7.7: Parameter für das BN-Paarpotential.

Die Wellenzahl der Dimergrundschiwingung (siehe Gl. 7.9) beträgt 1550 cm⁻¹ und steht in guter Übereinstimmung zu dem Mittelwert der LCAO-Rechnungen von 1530 cm⁻¹ (siehe Abschnitt 7.5.1).

Mit Hilfe dieser Werte werden im nächsten Schritt die *Bond-Order*-Parameter bestimmt, welche sich für die Strukturdaten aus Tabelle 4.2 und 7.6 unter Verwendung der Gleichungen 6.10 und 6.12 ergeben müssen. Die Darstellung 7.5 zeigt den Parameter B_{ij} als Funktion der Koordinationszahl für die zu modellierenden Bindungsabstände und -energien. Die Kurven entsprechen dem von Abell [206] vorgeschlagenen Verlauf, $B_{ij} \propto Z^{-\delta}$. Es ist erkennbar, daß die funktionale Form des Potentialansatzes keine ideale Beschreibung aller Bindungsabstände und -energien ermöglichen kann, da die Werte für B_{ij} bei einigen Koordinationszahlen etwas voneinander abweichen. In der Darstellung 7.5 ist zudem der Verlauf gezeigt, welchen das vollständig bestimmte Potential bei analytischer Berechnung der *Bond-Order*-Parameter ergibt.

Die Abhängigkeit des B_{ij} von der Koordinationszahl ist vergleichsweise schwächer ausgeprägt als in den Parametersätzen, die Tersoff für das Si- und C-Potential angibt [215]. Es sollte deshalb betont werden, daß sich die Gestalt von B_{ij} allein aus der Pauling-Relation für die verwendeten Bindungsabstände und -energien ergibt und nicht Ergebnis einer „subjektiven“ Wahl der freien Parameter ist.

Winkelabhängige Darstellung

Die Betrachtung des *Bond-Order*-Parameters als reine Maßzahl genügt nicht mehr, wenn man die stabilen Bindungswinkel der verschiedenen koordinierten Strukturen und deren Änderung bei Gitterdeformationen modellieren will. Hier ist der Übergang zur winkelabhängigen Darstellung (Gl. 7.5) notwendig, welche die vorangehend bestimmten Werte für B_{ij} als Funktion der Zahl und geometrischen Anordnung der nächsten Nachbarn und der Parameterschar $c, d, \lambda_3, \gamma, n$ und h beschreibt.

Bei den idealen Strukturen sind alle Gitterplätze äquivalent besetzt. Deshalb ist es möglich, die Berechnung des Potentials für die Gleichgewichtspositionen zu vereinfachen. Da alle Bindungslängen gleich sind, gilt die Bedingung $r_{ij} - r_{ik} = 0$,

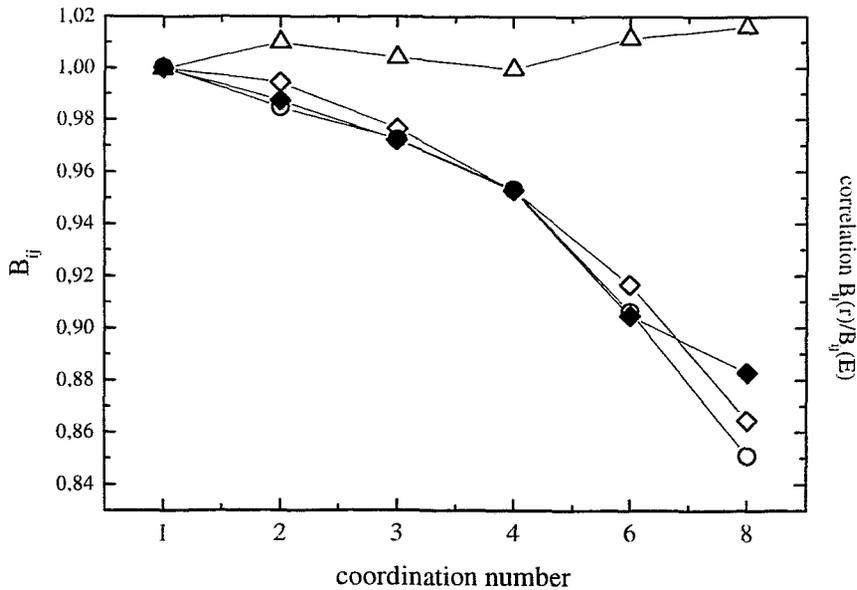


Abbildung 7.5: Bond-Order-Parameter berechnet mit den Werten aus Tabelle 7.7 für die Bindungsabstände und -energien verschiedener BN-Strukturen der Koordination $z = 1, \dots, 8$. Die offenen Rauten (\diamond) geben die Rechnung für die Abstände wieder, die offenen Kreise (\circ) das Ergebnis für die Energien. Die Dreiecke (\triangle) zeigen die Korrelation der beiden Rechnungen. Die geschlossenen Kästchen geben das Ergebnis der Rechnung mit dem endgültigen BN-Parametersatz (\blacksquare) (siehe folgenden Abschnitt 7.5.4).

so daß der Parameter λ_3 hier keine Rolle spielt. Sofern die nächsten Nachbarn innerhalb der Nachbarschaftssphäre liegen, was durch die Wahl des *Cutoff*-Radius sichergestellt werden muß, folgt $f_c = 1$. Die Funktion B_{ij} kann dann mit Hilfe der vereinfachten Vorschrift

$$B_{ij} = (1 + \gamma^n \chi_{ij}^n)^{-1/2n},$$

$$\chi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} g(\theta_{ijk}) = \sum_{k \neq i, j} \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2]} \right) \quad (7.12)$$

bestimmt werden.

Berücksichtigt man die Anzahl der Summationsterme und die zugehörigen Bindungswinkel ergeben sich die Werte für χ_{ij} gemäß der Auflistung in Tabelle 7.8.

Struktur	Z	$\chi_{ij} =$
Dimer	1	0
N-B-N	2	$g(180^\circ)$
<i>h</i> -BN	3	$2 g(120^\circ)$
<i>c</i> -BN	4	$3 g(109.5^\circ)$
Steinsalz	6	$4 g(90^\circ) + g(180^\circ)$
bcc	8	$3 g(70.5^\circ) + 3g(109.5^\circ) + g(180^\circ)$

Tabelle 7.8: Werte der winkelabhängigen Funktion χ_{ij} für verschiedene hochsymmetrische BN-Strukturen unter der Voraussetzung, daß die Atome nur ideale Plätze einnehmen.

B_{ij} kann somit für die idealen Strukturen berechnet werden, ohne daß die Erzeugung einer Gitterstruktur zur Energieberechnung notwendig wird. Die Bindungslängen und -abstände ergeben sich dann direkt aus den Gleichungen 6.10 und 6.12.

Neben der Stabilisierung der verschiedenen Bindungsstrukturen beschreiben die winkelabhängigen Anteile auch den Potentialverlauf bei Deformation der einzelnen Bindung oder der Struktur. Folglich ist die Anpassung der elastischen Konstanten ein wesentliches Kriterium. Der universale Ansatz, im Rahmen des *Bond-Order*-Konzepts verschiedene Strukturen modellieren zu können, ist hier gegenüber Potentialfunktionen, die für nur eine Struktur optimiert werden (z.B. Keating-Typ), weniger genau. Eine Anpassung, welche die elastischen Konstanten mit einem Fehler von 20 % beschreibt, kann deshalb als sehr gut bezeichnet werden².

Die Berechnung der elastischen Eigenschaften der BN-Strukturen erfolgte mit Hilfe der homogenen Deformationsmethode (siehe Anhang A.1 und Abschnitt 4.3.2), indem die Deformationsenergie für diskrete Deformationsparameter an die *ab-initio*-Werte angepaßt wurde. Dabei wurde die Kompression, Scherung und Querdehnung der kubischen Phase und die uniaxiale und biaxiale Deformation der *h*-BN-Ebenen verwendet. Da die Kräfte zwischen den Ebenen im kurzreichweitigen Potentialausdruck nicht berücksichtigt sind, entfallen für *h*-BN die weiteren Deformationen.

Die wesentliche Schwierigkeit des Parameterfits besteht nun darin, die zu modellierenden Eigenschaften mit Hilfe der σ_i -Werte in der Kostenfunktionen zu gewichten. Für eine definierte Kostenfunktion ist das Konvergenzverhalten der Anpassung gutmütig und führt bei hinreichend vernünftigen Anfangsparametersätzen zu eindeutigen Resultaten. Im Zuge der Anpassungsrechnungen wurde kein Parametersatz gefunden, der alle Eigenschaften ideal beschreibt. Vielmehr hat man es immer mit einem Kompromiß zwischen den verschiedenen Anpas-

²Siehe z.B. die vergleichende Untersuchung von Si-Potentialen bei Balamane *et al.* [202].

sungsgrößen zu tun.

n	γ	c	d	h	λ_3 (\AA^{-1})
0.364153367	0.000011134	1092.9287	12.38	-0.5413	1.9925

Tabelle 7.9: *Potentialparametersatz für die BN-Wechselwirkung ermittelt mit Hilfe der winkelabhängigen Anpassung.*

Im folgenden wird das Resultat dargestellt, welches sich für den Parametersatz aus Tabelle 7.9 ergibt. Dieser wurde so angepaßt, daß insbesondere die Bindungsenergien und -abstände gut wiedergegeben werden. Die Abbildung 7.6 zeigt den Vergleich zwischen den Bindungsenergien, die das klassische Potential ergibt, und den Ergebnissen der *ab-initio*-Rechnungen. Man sieht, daß die kubische Phase als energetisch stabilste Konfiguration erscheint. Bis hin zur Steinsalzstruktur ist die Übereinstimmung nahezu perfekt. Die Bindungsenergie der achtfach koordinierten *bcc*-Struktur wird dagegen fehlerhaft beschrieben, wenn man die Energie pro Atom betrachtet. Die Energie pro Bindung weicht dagegen verhältnismäßig wenig ab.

Der Vergleich der Bindungsabstände (Abb. 7.7) ergibt ein ähnliches Bild. Deutliche Abweichungen treten hier für die Bindungsabstände im NBN-Molekül und in der *bcc*-Phase auf, während die Bindungsabstände für das Dimer, *h*-BN und *c*-BN sehr gut beschrieben werden. Nahezu perfekt wird die Kompression der kubischen Phase modelliert (Abb. 7.8). Hier reicht die Übereinstimmung bis weit in den anharmonischen Bereich. Zufriedenstellend ist auch die Anpassung der Deformationsenergie bei Querdehnung und Scherung (Abb. 7.9 und 7.10) der Zelle, sehr gut die für biaxiale Deformation der *h*-BN-Ebenen (Abb. 7.11). Allerdings tritt hier ein Artefakt auf, welches auch das Kohlenstoff-Potential von Tersoff aufweist. Bei Querdehnung ist das Elastizitätsmodul für *h*-BN so hoch, daß die Differenz der elastischen Konstanten $c_{11} - c_{12}$ größer wird als ihre Summe $c_{11} + c_{12}$, da c_{12} einen negativen Wert annimmt.

Die winkelabhängige Funktion $g(\theta_{ijk})$ spielt die entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der Bindungswinkel und der Beschreibung der Deformationen. Ihr funktionaler Verlauf, der in Abb. 7.12 dargestellt ist, läßt sich quantenmechanisch gut begründen. Eine systematische Formulierung der *Bond-Order*-Potentiale (BOP) im Rahmen der *Tight-Binding*-Näherung zeigt, daß der Verlauf von $g(\theta_{ijk})$ äquivalent zu den vierten Momenten der Dreikörperanteile reiner σ -Bindungen ist [101].

In Abb. 7.13 ist der *Bond-Order*-Parameter als Funktion des Winkels θ_{ijk} dargestellt. Dabei sind die Kurvenverläufe für unterschiedliche Koordinationen gezeichnet. Das Maximum der Kurve liegt in der Nähe des 120° -Bindungswinkels von *h*-BN. Im Vergleich zu den *Bond-Order*-Parametern für Silizium und Kohlenstoff (siehe Abbildung 7.14) ist die Winkelabhängigkeit deutlich schwächer, da

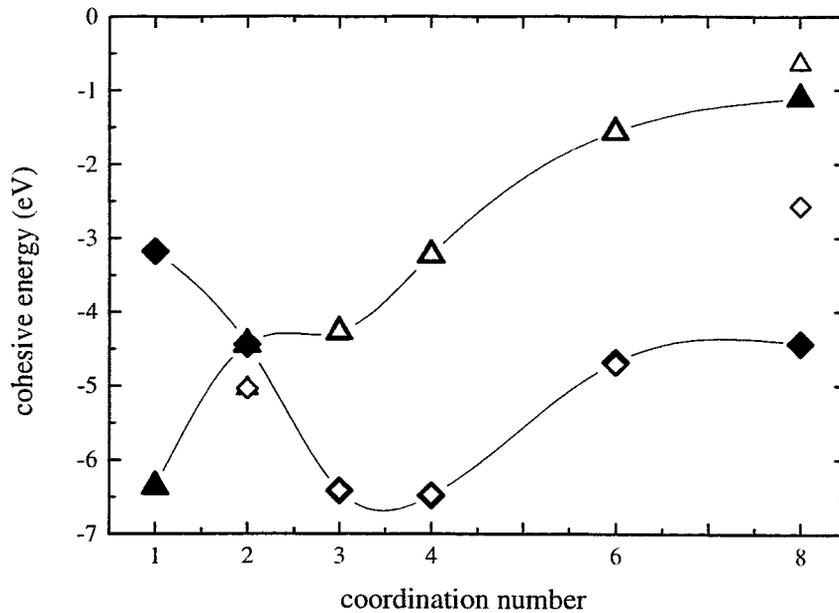


Abbildung 7.6: Kohäsive Energie über der Koordinationszahl für verschiedene hochsymmetrische Strukturen: Dimermolekül, *N-B-N*-Molekül, *h-BN*, *c-BN*, *BN* auf Steinsalzstruktur, *BN* auf *bcc*-Struktur. Die Dreiecke (Δ) zeigen die Energie pro Bindung, die Rauten (\diamond) die Energie pro Atom. Für das lineare Trimer ist die Bindungsenergie des zentralen Atoms dargestellt, ohne daß der Korrekturterm F_{ij} berücksichtigt ist. Die offenen Symbole sind die Ergebnisse der *ab-initio*-Rechnungen (ohne Dimer), die geschlossenen die Resultate des klassischen Potentials (Linien sind nur aus Gründen der Darstellung gezeichnet).

nur der im Abschnitt 7.5.4 abgeleitete Wertebereich durchlaufen wird. Die Tabelle 7.10 zeigt einen Vergleich der klassisch berechneten strukturellen Eigenschaften von kristallinen *BN*-Modifikationen mit den Ergebnissen der *scf-DFT*-Rechnungen dieser Arbeit und experimentellen Werten.

Tabelle 7.10: Strukturelle Eigenschaften von Bornitrid in verschiedenen Modifikationen: Vergleich zwischen scf-DFT-Rechnungen, experimentellen Daten und den Ergebnissen des klassischen Potentials: Volumen pro chemischer Grundeinheit V , Gitterkonstante a , kohäsive Energie von c-BN E_o , Energiedifferenz zur kubischen Struktur ΔE , Kompressionsmodul B_T , Druckableitung von B'_T , elastische Konstanten c_{ij} .

	scf-LDA diese Arbeit	Klassisches Potential	Experimentelle Daten
Zinkblende			
V (\AA^3)	11.596	11.586	11.810 [19, 141]
a (\AA)	3.593	3.592	3.615 [19, 141]
E_o (eV/f.u.)	-12.94	-12.94	-13.49 [131]
B_T (GPa)	395	397	369-400 [138, 141]
B'_T	3.65	4.01	4.0 [19, 141]
c_{11} (GPa)	803	1023	820 [138]
c_{12} (GPa)	191	180	190 [138]
c_{44} (GPa)	475		480[138]
c_{44}^o (GPa)	488	591	
ΔE (eV/f.u.)	0	0	0
Hexagonal			
V (\AA^3)	17.507	18.275	18.08 [142, 143]
a (\AA)	2.496	2.532	2.504 [142, 143]
c/a	1.300	1.3 (fixed)	1.330 [142, 143]
ΔE (eV/f.u.)	0.114	0.104	0.168 [131]
B_T (GPa)	30.1		36.7 [142],29.9
B'_T	10.1		5.6 [142],9.3
$c_{11}^o + c_{22}^o$ (GPa)	1124	1020	
$c_{11}^o - c_{22}^o$ (GPa)	782	1454	
Steinsalz			
V (\AA^3)	10.482	11.615	
a (\AA)	3.474	3.595	
ΔE (eV/f.u.)	3.516	3.446	
B_T (GPa)	410		
B'_T	3.81		
bcc			
V (\AA^3)	12.50	10.76	
a (\AA)	2.32	2.21	
ΔE (eV/f.u.)	7.80	4.14	
B_T (GPa)	251		
B'_T	4.09		

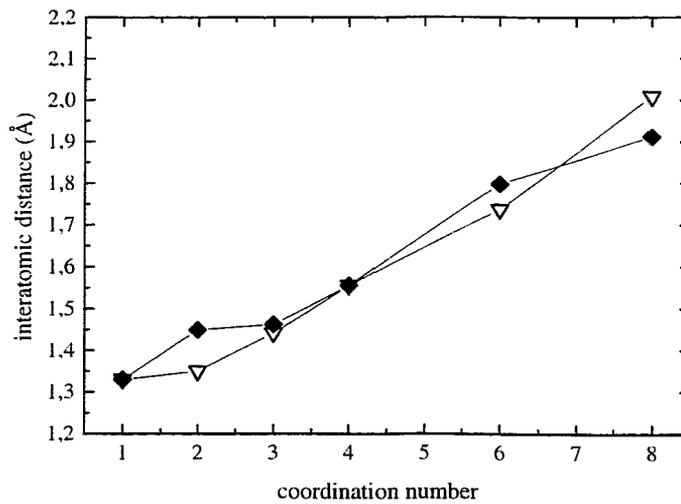


Abbildung 7.7: Interatomarer Abstand über der Koordinationszahl für verschiedene hochsymmetrische Strukturen: Dimermolekül, N-B-N-Molekül, h-BN, c-BN, BN auf Steinsalzstruktur, BN auf bcc-Struktur. Die offenen Symbole sind die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen, die geschlossenen die Resultate des klassischen Potentials (Die Linien sind nur aus Gründen der Darstellung gezeichnet).

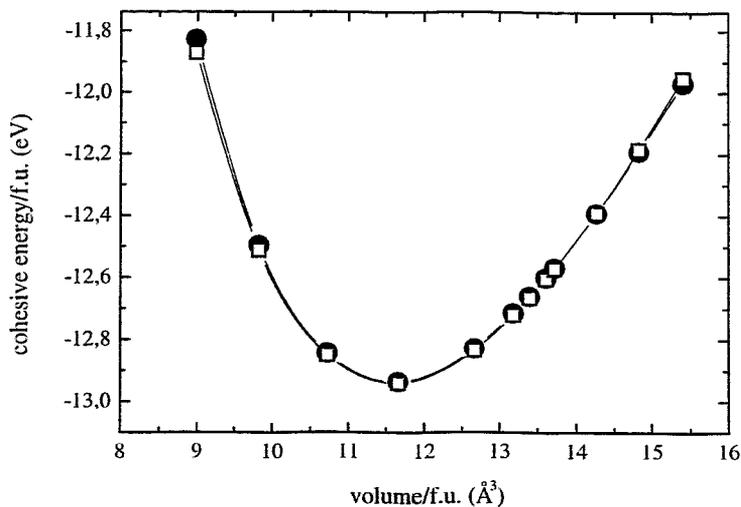


Abbildung 7.8: Energie-Volumen-Kurve für isotrope Kompression und Expansion des c-BN-Kristallgitters. Die offenen Symbole sind die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen, die geschlossenen die Resultate des klassischen Potentials. Das Kompressionsmodul beträgt $B=395$ GPa.

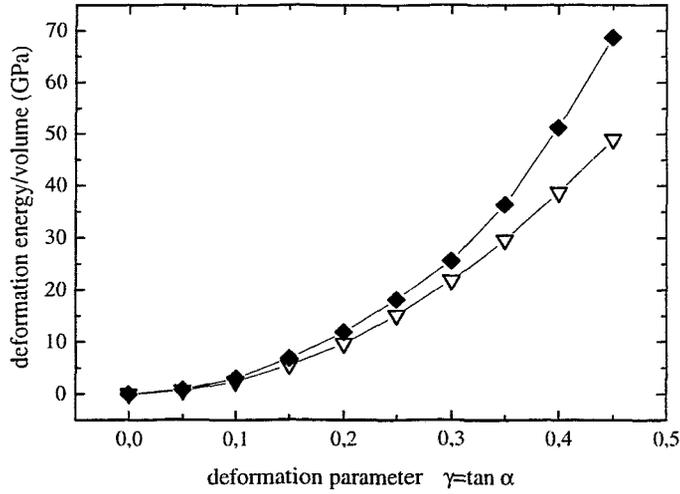


Abbildung 7.9: Statische Deformationsenergie pro Volumen bei Scherung des *c*-BN-Kristallgitters mit dem Winkel α (ohne interne Relaxation). Die offenen Symbole sind die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen ($c_{44}^0 = 488$ GPa), die geschlossenen die Resultate des klassischen Potentials ($c_{44}^0 = 591$ GPa).

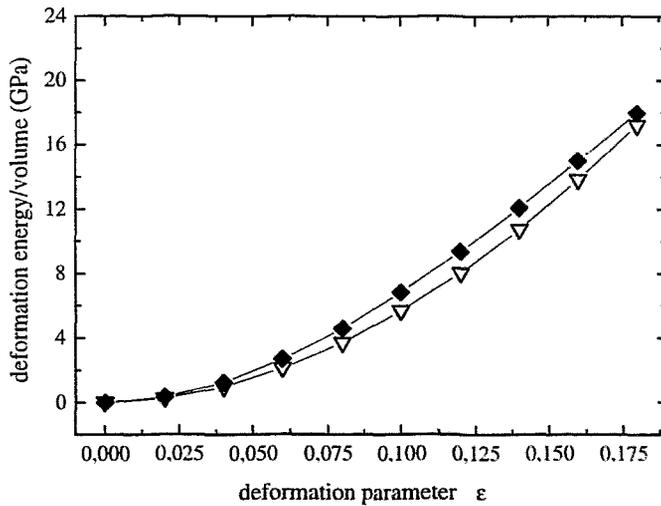


Abbildung 7.10: Statische Deformationsenergie pro Volumen bei biaxialer Deformation (Querdehnung) des *c*-BN Kristallgitters. Die offenen Symbole sind die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen (612 GPa), die geschlossenen die Resultate des klassischen Potentials ($2C' = c_{11} - c_{12} = 843$ GPa).

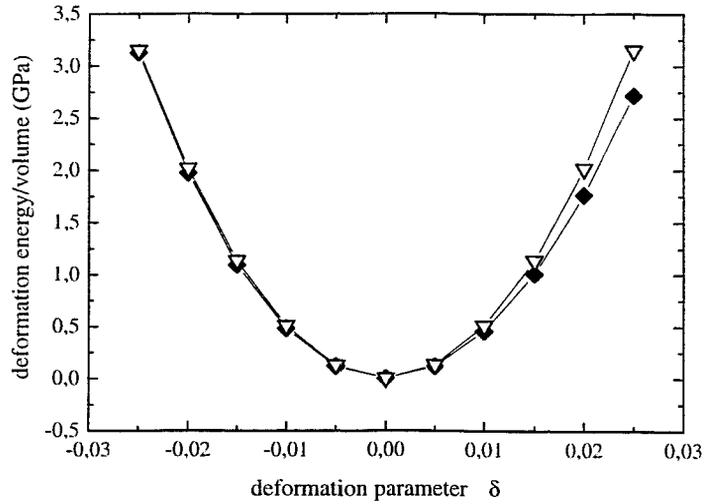


Abbildung 7.11: Statische Deformationsenergie pro Volumen bei biaxialer Deformation (Querdehnung) des h-BN-Kristallgitters in der a-b-Ebene. Die offenen Symbole sind die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen ($c_{11} + c_{12} = 1102$ GPa), die geschlossenen die Resultate des klassischen Potentials ($c_{11} + c_{12} = 1168$ GPa).

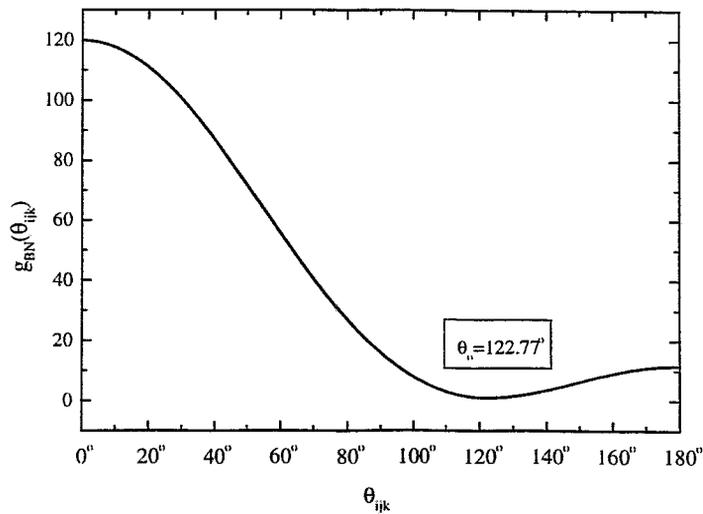


Abbildung 7.12: Funktion $g_{ij}(\theta_{ijk})$ für den BN-Parametersatz über dem Bindungswinkel θ_{ijk} .

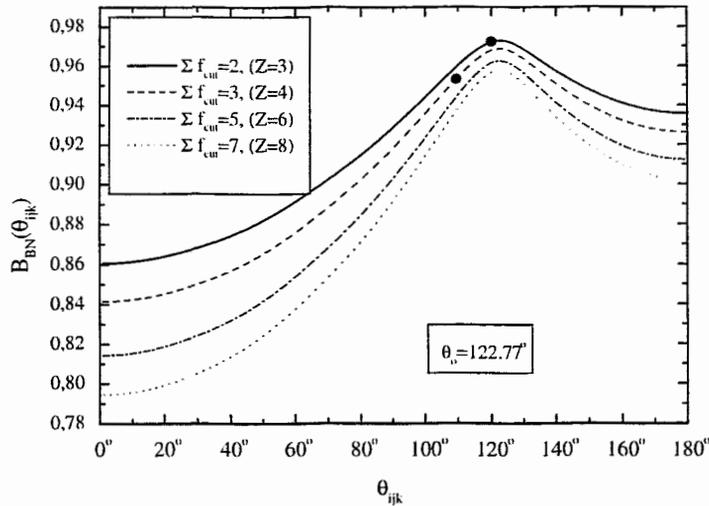


Abbildung 7.13: Bond-Order-Parameter B_{ij} für den BN-Parametersatz als Funktion des Bindungswinkels θ_{ijk} . Die Kurvenverläufe entsprechen verschiedenen Koordinationszahlen, wobei $Z=6$ und $Z=8$ aufgrund der unterschiedlichen Bindungswinkel θ_{ijk} nicht repräsentativ sind (vergl. Tab. 7.8). Die Punkte geben B_{ij} für die kubische und hexagonale Struktur an.

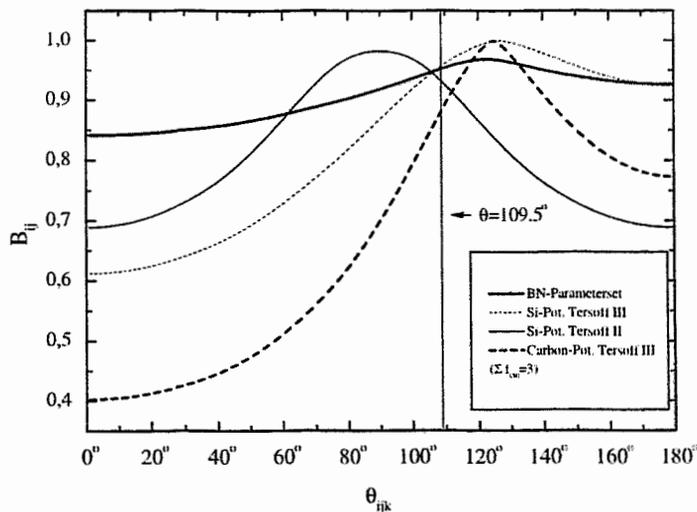


Abbildung 7.14: Bond-Order-Parameter B_{ij} für den BN-Parametersatz als Funktion des Bindungswinkels θ_{ijk} im Vergleich zu den Tersoff-Potentialen für Silizium und Kohlenstoff. Die Kurvenverläufe sind für die Koordinationszahl $Z = 4$ berechnet.

7.6 Borbindung

Bor ist das leichteste unter den Elementen der III. Hauptgruppe des Periodensystems. Es setzt sich in der Regel aus den Isotopen ^{10}B (19.78 %) und ^{11}B (80.22 %) zusammen. Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes lautet $1s^2, 2s^2 2p_x^1$ mit nur einem ungepaarten Elektron. Geht ein s -Elektron in das vakante $2p_y$ -Orbital über, entsteht ein sp^2 -Hybrid mit drei ungepaarten Elektronen in drei äquivalenten Orbitalen, die komplanar auf die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks gerichtet sind. Die Elektronenkonfiguration führt zu Elektronenakzeptorverhalten sowie zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen [250].

Da Bor weniger Valenzelektronen als zur Verfügung stehende Atomorbitale besitzt, ist die strukturelle Vielfalt seiner allotropen Modifikationen einzigartig. Andere Elemente, für die ähnliches gilt, bevorzugen metallische Bindungen, doch die geringe Größe und die hohen Ionisierungsenergien von Bor bewirken, daß eher kovalente als metallische Bindung vorherrscht. Bor ist ein äußerst hartes und hitzebeständiges Material mit hohem Schmelzpunkt, geringer Dichte und niedriger elektrischer Leitfähigkeit [251].

Die Struktureinheit, welche in den verschiedenen allotropen Modifikationen des Bor dominiert, ist der B_{12} -Ikosaeder (siehe Abb. 7.15), der auch in Metallstrukturen sowie in gewissen Borhydrid-Derivaten angetroffen wird. Aufgrund der fünfzähligen Rotationssymmetrie bilden die B_{12} -Ikosaeder räumliche Anordnungen mit geringer Packungsdichte, die große Hohlräume besitzen.

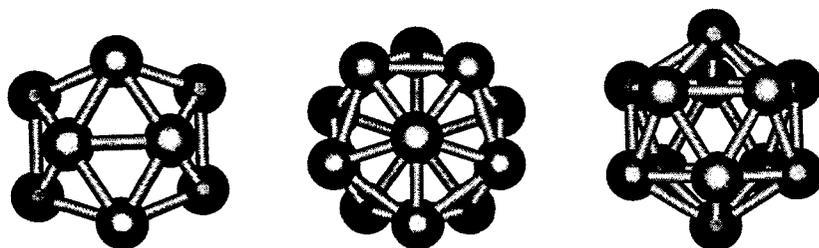


Abbildung 7.15: Borikosaeder in verschiedenen Ansichten. Ein Ikosaeder besitzt zwölf Ecken und 20 Dreiecksflächen.

Elementares Bor kann aus seinen Verbindungen als undurchsichtige, amorphe Form oder in zwei kristallinen Modifikationen erhalten werden. Das rote α -rhomboedrische Bor ist die einfachste allotrope Modifikation, die aus Ikosaedern in leicht verzerrter kubisch dichtester Packung gebildet wird. Seine rhomboedrische Einheitszelle enthält 12 Atome (Abb. 7.18).

Die thermodynamisch stabile Modifikation ist das dunkel glänzende β -rhomboedrische Bor, das eine komplizierte Struktur aus 105 Atomen pro Elementar-

zelle aufweist. Die Struktureinheit läßt sich als zentraler Ikosaeder beschreiben, der „ikosaedrisch“ von anderen Ikosaedern umgeben wird [252]. Daneben existieren weitere Modifikationen mit tetragonaler Symmetrie, die aber in der Regel durch Verunreinigungen mit Kohlenstoff oder Stickstoff stabilisiert sind. Das α -tetragonale Bor besteht aus 50 Atomen pro Elementarzelle Das β -tetragonale Bor ist deutlich komplizierter und besitzt 192 Boratome pro Elementarzelle [252].

7.6.1 Einfache Koordination: Das B₂-Dimer

Das Dimer (B₂) ist das theoretisch und experimentell am häufigsten untersuchte Bormolekül. Dabei ist das Spintriplett $^3\Sigma_g^-$ als stabiler Grundzustand identifiziert. Die Bindungsenergie und der Bindungsabstand dieses Moleküls sind ebenso wie die Frequenz der Grundschwingung aus verschiedenen Untersuchungen gut bekannt. Eine Übersicht der Literaturergebnisse im Vergleich zur DMOL-Rechnung dieser Arbeit zeigt Tabelle 7.11.

B ₂	E_o (eV)	r_o (Å)	ω_o (cm ⁻¹)	β (Å ⁻¹)
DMOL	-3.21	1.600	1049	1.79
Huber & Herzberg [236]	-3.08(1)	1.590	1051	1.84
Martin <i>et al.</i> [237]	-3.15 ^a		1086	1.88
Widany <i>et al.</i> [30]	-3.47	1.640		
Niu <i>et al.</i> [253]				
MP4	-2.85	1.55		
B3LYP	-2.91	1.56		

^aAn die Daten von Huber und Herzberg angepaßter Wert

Tabelle 7.11: *Moleküleigenschaften von B₂: Ergebnis der DMOL-Rechnung im Vergleich zu Literaturdaten.*

Die theoretisch bestimmte Dimerbindungsenergie beträgt 3.21 eV, der experimentelle Wert 3.08 eV. Dabei steht der Bindungsabstand mit 1.6 Å in guter Übereinstimmung zum Experiment (1.59 Å).

Die experimentellen Zahlenwerte von Huber und Herzberg [236] werden im folgenden für den Parametersatz der Borwechselwirkung verwendet. Mit Hilfe der Gl. 7.9 ergibt sich der Wert für β wiederum aus der Grundfrequenz der Dimer-schwingung.

7.6.2 Zweifache Koordination

Die stabile Struktur des B₃ ist das gleichseitige Dreieck [30, 237, 253], das gegenüber der linearen Struktur eine um 1.87 eV höhere Bindungsenergie ausweist. Die Ergebnisse der DMOL-Rechnungen im Vergleich zu den Literaturdaten lassen

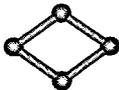
Molekül	Parameter	DMOL	Martin [237]	Widany [30]	Klass. Pot. (→ 7.11)
B₃					
	E_o (eV) r_{BB} (Å) θ	-9.33 1.54 60°	-8.765 1.574 60°	-9.56 1.588 60°	-8.31 1.63 60°
	E_o (eV) r_{BB} (Å)	-7.458 1.516		-8.38	-5.71 1.619
B₄				Niu [253]	
	E_o (eV) r_{BB} (Å) θ	-14.89 1.54 105.1°		-15.16 1.51 105.6°	-13.02 1.642 121.08°

Tabelle 7.12: Strukturelle Eigenschaften der Moleküle B₃ und B₄. Die Ergebnisse des klassischen Potentials werden erst später in Abschnitt 7.11 diskutiert.

sich aus der Tabelle 7.12 entnehmen. Darüber hinaus haben Niu *et al.* [253] eine ganze Reihe neutraler und geladener Borcluster mittels DFT- und HF-Methoden untersucht und zahlreiche Geometrien größerer Cluster beschrieben, die an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden sollen, da sie in der Regel kinetisch instabil sind.

Exemplarisch wurde nur das B₄-Molekül berechnet, das eine rhombische Molekülstruktur hat. In allen Fällen sind die atomaren Bindungsenergien höher als beim Dimer, die interatomaren Abstände geringer, was auf den Einfluß der Mehrzentrenbindung zurückgeführt werden kann.

7.6.3 Höhere Koordinationen

Bormodifikationen, in denen die Boratome höher koordinierte Umgebungen besitzen, sind die kristallinen Strukturen und verschiedene Borcluster, welche sich aus den B₁₂-Ikosaedern zusammensetzen. Dabei repräsentieren die in den Strukturdarstellungen gezeigten Linien nur teilweise reine Zweizentrenbindungen. Im Rahmen der Molekülorbitaltheorie verteilen sich beispielsweise die 36 Elektronen einer B₁₂-Einheit im α -Bor auf 13 bindende Molekülorbitale innerhalb des Ikosaeders (26 Elektronen), während 6 Elektronen mit 6 weiteren Elektronen der benachbarten Ikosaeder Zweizentrenbindungen aufbauen. Die verbleibenden 4 Elektronen bilden 6 äquatoriale Dreizentren-Zweielektronenbindungen. Folglich gibt es innerhalb eines Ikosaeders sechs äquatoriale Atome, welche siebenfach koordiniert sind und die Ikosaeder der gleichen Schicht verknüpfen, sowie oberhalb

und unterhalb des Ikosaeders jeweils drei sechsfach koordinierte Atome, die Zweizentrenbindungen zu den Ikosaedern der Nachbarschichten herstellen.

Für die α -Modifikation des Bor wurden die Gitterparameter mit Hilfe des Pseudopotentialcodes CASTEP berechnet und anschließend mit dem Programm DSOLID die Bindungsenergie bestimmt. Die berechnete Seitenlänge und der Winkel der rhomboedrischen Einheitszelle sind ebenso wie die Bindungsenergie in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wie aus Tabelle 7.13 ersichtlich wird.

	a_o (Å)	α_o	E_o (eV/Atom)
Diese Arbeit (CASTEP)	4.992	58.13°	-5.77 (DSOLID)
Exp. [254]	5.057	58.04°	
Kittel [139]			-5.81
Macmillan's Handbook [251]			-5.83

Tabelle 7.13: Grundzustandseigenschaften des kristallinen α -Bor.

Die stabile β -Modifikation ist um einiges komplizierter aufgebaut. In ihr treten sowohl sechs- und achtfach als auch neunfach koordinierte Atome auf. Die Dichte ist mit 2.36 g/cm³ etwas geringer als beim α -Bor (2.45 g/cm³), während die kohäsive Energie nur um etwa 0.1 eV tiefer liegt [250]. Die Untersuchung dieser Struktur mit *ab-initio*-Methoden ist wegen der Größe der Elementarzelle (104 Atome) sehr aufwendig. Da das β -Bor gegenüber der rhomboedrischen α -Phase energetisch kaum begünstigt ist, wurde diese Kristallmodifikation des Bor nicht weiter untersucht.

Dagegen ist der isolierte B₁₂-Cluster als Referenzstruktur für die Borbindung sehr interessant, da die Atome dort einheitlich fünffach koordiniert sind. Niu *et al.* [253] geben für die Bindungsenergie des Ikosaeders -5.2 eV/Atom bei einem interatomaren Abstand von 1.78 Å an. Die Berechnung der Bindungsenergie des idealen undeformierten Ikosaeders mit DMOL³ ergibt dagegen nur -4.48 eV/Atom bei 1.724 Å, wobei die Relaxation der Atompositionen zu einer schwachen Deformation der Struktur und Absenkung der Bindungsenergie um 0.01 eV führt.

Abschließend sei auf die umfassenden Untersuchungen verschiedener Borcluster von Boustani *et al.* [255, 256, 257] hingewiesen. Diese finden im Gegensatz zu dieser Arbeit und den Ergebnissen von Niu *et al.* [253], daß der isolierte B₁₂-Cluster nicht stabil ist und sich aufgrund des Jahn-Teller-Effekts in eine stabile quasi-planare Konfiguration transformiert.

³Parameter der Rechnung: BLYP, DNP-Basissatz, extra fine integration mesh.

7.6.4 Bond-Order-Parameter

Die vorangehende Beschreibung der vielfältigen Strukturen des Bor zeigt die Komplexität und den Variantenreichtum der chemischen Bindung in diesem Element, welche zum großen Teil in der typischen Neigung zu Dreizentrenbindungen begründet sind. Im folgenden wird gezeigt, daß es im Rahmen des *Bond-Order*-Konzepts möglich ist, auch diese komplizierten Bindungsverhältnisse hinreichend genau zu modellieren.

Allgemeine Darstellung

Wie bereits bei der Anpassung der Parameter für die B-N-Wechselwirkung wird zunächst mit Hilfe der Relation (Gl. 7.11) zwischen Bindungsenergie und -abstand der freie Potentialparameter S angepaßt. In Abbildung 7.16 sind die Referenzdaten dargestellt. Man erkennt, daß die zweifach koordinierten Molekülstrukturen im Vergleich zum Dimer durchgehend tiefere Bindungsenergien und kürzere Bindungsabstände aufweisen und sich folglich nicht erfassen lassen, sofern man die experimentell bestätigten Werte für r_o und D_o verwendet.

Bei den realen Strukturen mit höherer Koordination besteht nur der reine B_{12} -Cluster aus Atomen mit identischer Umgebung. Hier zeigt die Auftragung die starke Streuung zwischen dem Ergebnis von Niu *et al.* [253] und dem DMOL-Resultat. In der kristallinen α -Modifikation sind die Atome sechs- und siebenfach koordiniert. Eine Zuordnung von Bindungsstärken kann hier nur näherungsweise erfolgen. Unter der Annahme einer „mittleren“ Koordination von 6.5 ergibt sich aus der Bindungsenergie ein Wert von -1.78 eV als Energie pro Bindung bei einem mittleren Bindungsabstand von 1.76 Å (siehe weiteres im folgenden Abschnitt). Um den Charakter der Borbindung bei hohen Koordinationen erfassen zu können, wurde zusätzlich die Bindungsenergie von Bor in hypothetischer fcc-Struktur ($Z=12$) mit Hilfe des Codes DSOLID berechnet und für den Parameterfit verwendet.

Abbildung 7.16 zeigt die Anpassung der Pauling-Relation. Der Parametersatz des Dimerterms für die Bor-Bor-Wechselwirkung ist in Tab. 7.14 angegeben.

D_o (eV)	r_o (Å)	β (Å ⁻¹)	S
3.08	1.59	1.84	1.065264

Tabelle 7.14: Dimerparameter für das BB-Potential.

Winkelabhängige Darstellung

Für die Anpassung des vollständigen Parametersatzes der Borwechselwirkung wurden die Strukturdaten des Dimers, des isoskelen B_3 -Moleküls, des B_{12} -Clusters, der hypothetischen fcc-Struktur und des kristallinen α -Bors verwendet.

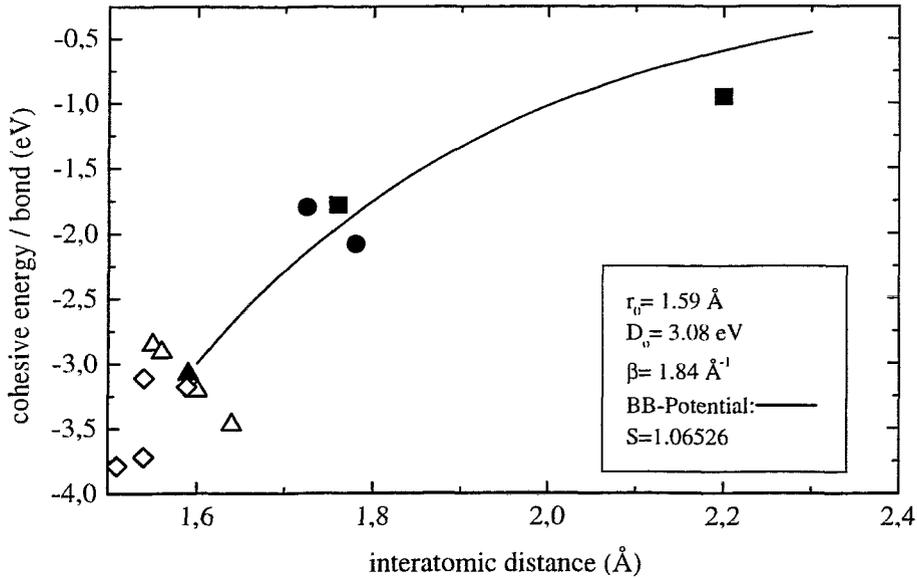


Abbildung 7.16: Kohäsive Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand dargestellt für alle untersuchten Borstrukturen. Die offenen Dreiecke (Δ) zeigen die verschiedenen Resultate für das Bordimer, die Rauten (\diamond) die Daten der Bormoleküle aus Tab. 7.12. Die geschlossenen Punkte (\bullet) bezeichnen die Ergebnisse für die isolierten Ikosaeder. Mit den Kästchen (\blacksquare) sind ein Mittelwert für das α -Bor und das Ergebnis für die hypothetische fcc-Struktur bezeichnet.

In der winkelabhängigen Darstellung des *Bond-Order-Parameters* (Gl. 7.12) für die gleichmäßig koordinierten Borstrukturen mit allen Atomen in Gleichgewichtslage treten die in Tabelle 7.15 gezeigten Funktionen χ_{ij} auf.

Die Bindungsverhältnisse im α -Bor sind wegen der unterschiedlich koordinierten Atome deutlich komplizierter. Die lokale Umgebung einer B_{12} -Einheit innerhalb des α -Bor ist in Abb. 7.17 dargestellt. In der rhomboedrischen Grundfläche wird der Ikosaeder von sechs benachbarten B_{12} -Einheiten umgeben. Die Atome haben hier fünf Bindungsnachbarn im eigenen Ikosaeder und zwei weitere Nachbaratome in den angrenzenden Ikosaedern mit einem Abstand von 1.96 Å.

Die Zweizentrenbindungen, welche die Schichten vernetzen, sind mit 1.649 Å vergleichsweise kurz, die benachbarten Atome jeweils sechsfach koordiniert. Innerhalb der B_{12} -Einheit variieren die Bindungsabstände von 1.724 Å bis 1.775 Å, was in etwa den Bindungsabständen im isolierten Cluster entspricht [254].

Struktur	Z	$\chi_{ij} =$
B ₂	1	0
B ₃	2	$g(60^\circ)$
B ₁₂	5	$2g(108^\circ) + 2g(60^\circ)$
fcc	12	$4g(120^\circ) + 4g(60^\circ) + 2g(90^\circ) + g(180^\circ)$

Tabelle 7.15: Werte der winkelabhängigen Funktion χ_{ij} für verschiedene hochsymmetrische Bor-Strukturen unter der Voraussetzung, daß die Atome nur ideale Plätze einnehmen.

Der *Bond-Order-Parameter* ist für diese Struktur nicht mehr invariant gegenüber Indexpermutation und ergibt sich für jeden Bindungstyp gemäß

$$\overline{B_{ij}} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}. \quad (7.13)$$

Insgesamt treten in der B₁₂-Grundeinheit sechs verschiedene Bindungstypen auf, welche durch die in Tabelle 7.16 verzeichneten Winkelfunktionen χ_{ij} charakterisiert werden, wenn man den Parameter λ_3 zunächst unberücksichtigt läßt.

Die vollständige Anpassung des Parametersatzes der Borwechselwirkung wurde mit den in den Tabellen 7.15 und

7.16 aufgelisteten Bindungsstrukturen durchgeführt. In Tabelle 7.17 sind die verwendeten Referenzdaten und das Resultat des Parameterfits gezeigt.

Die Energien für die verschiedenen Bindungstypen im α -Bor wurden dabei als gleich angenommen und so gewählt, daß sich für die Bindungsabstände, welche aus den röntgenographischen Strukturdaten [254] berechnet wurden, in Übereinstimmung zum Literaturwert eine Bindungsenergie von -5.81 eV pro Atom ergibt. Die beste Anpassung konnte mit dem Parametersatz erzielt werden, der in Tabelle 7.18 zu finden ist.

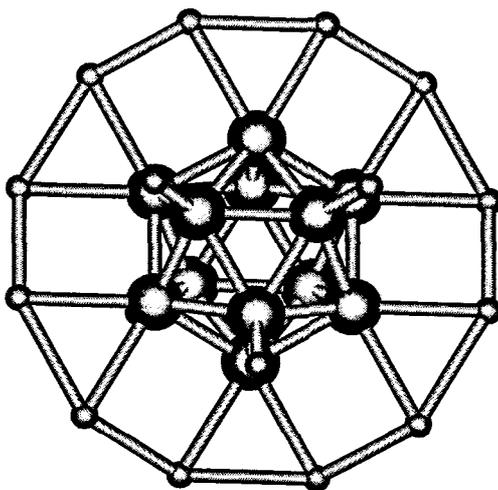


Abbildung 7.17: Umgebung des Borikosaeders im α -Bor. Atome, die zu benachbarten Ikosaedern gehören, sind klein gezeichnet.

Anzahl	Typ	$\chi_{ij} =$	$\chi_{ji} =$
6	6-6	$2g(60^\circ) + 2g(108^\circ) + g(114.6^\circ)$	χ_{ij}
6/2	6-6'	$g(114.6^\circ) + 2g(124.1^\circ) + 2g(129.6^\circ)$	χ_{ij}
12	6-7	$2g(60^\circ) + 2g(108^\circ) + g(124.1^\circ)$	$2g(60^\circ) + 3g(108^\circ) + g(144^\circ)$
6	6-7'	$2g(60^\circ) + 2g(108^\circ) + g(129.6^\circ)$	$2g(60^\circ) + 4g(108^\circ)$
6	7-7	$2g(60^\circ) + 2g(108^\circ) + g(90^\circ) + g(144^\circ)$	χ_{ij}
12/2	7-7'	$g(60^\circ) + 2g(108^\circ) + g(90^\circ) + 2g(144^\circ)$	χ_{ij}

Tabelle 7.16: Bindungstyp, Anzahl und zugehörige winkelabhängige Funktion χ_{ij} für die Bindungen im α -Bor berechnet unter der Voraussetzung, daß die Atome nur ideale Plätze einnehmen und $\lambda_3 = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ist. Die Werte folgen aus den Strukturdaten nach Wyckoff [254].

In Abbildung 7.19 ist die gute Übereinstimmung der Bindungsenergien mit den Referenzdaten zu erkennen. Das Ergebnis für den Ikosaeder liegt zwar deutlich unter dem DMOL-Resultat, weicht aber mit -5.14 eV/Atom nur unwesentlich vom Zahlenwert ab, den Niu *et al.* [253] angeben (-5.2 eV/Atom). Nahezu ideal werden die Bindungsabstände (Abb. 7.20) reproduziert und auch die Änderung der Bindungsenergie bei Kompression des Ikosaeders (Abb. 7.21). Die Länge der planaren Mehrzentrenbindungen liegt mit 1.83 \AA zwischen dem Referenzwert und dem Ergebnis der CASTEP-Rechnung. Die mittlere Bindungsenergie beträgt 5.65 eV/Atom im Vergleich zum experimentellen Wert von 5.81 eV/Atom . Das Minimum der Winkelfunktion $g_{ij}(\theta_{ijk})$ liegt bei 97.46° , um dem weiten Bereich der Bindungswinkel von 60° bis 129.6° genügen zu können (siehe Abb. 7.22 und 7.23). Für die Modellierung des α -Bor ist der Parameter λ_3 eine wichtige Größe. Er sorgt dafür, daß die locker gepackte Kristallstruktur auch bei hoher thermischer Anregung stabil bleibt und wird auf $\lambda_3 = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ gesetzt.

Will man reine Borkristalle in einer MD-Simulation modellieren, ist eine geeigneter Gittergenerator notwendig. Dieser läßt sich in einfacher Weise realisieren. Das Gitter des α -Bor weist einen Rhomboederwinkel von 58.13° auf [254]. Diese Kristallstruktur kann deshalb auch als leicht verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung (60° bei regelmäßiger Anordnung) betrachtet werden. Wenn man die Ikosaeder geeignet verkippt auf den fcc-Gitterpositionen plaziert, entspricht die (111)-Fläche dieses idealisierten α -Bor der Grundfläche der rhomboedrischen Einheitszelle (Abb. 7.18). Auf diese Weise läßt sich der Kristall in einer für molekulardynamische Rechnungen vorteilhaften orthogonalen Simulationszelle aufbauen.

Wenn man die Boratome in dieser „idealisierten“ Zelle plaziert und dann die Atompositionen im Kraftfeld des klassischen Potentials relaxieren läßt, ergibt sich nach wenigen Relaxationsschritten der energetisch günstigste Zustand. Das Minimum der Gitterenergie wird mit dem Zellparameter von 6.8 \AA und einem anfäng-

Struktur	Z	r_{min} (Å)	E_b (eV)	r_{min} (Å)	E_b (eV)
			Referenzdaten	Klass. Potential	
Dimer	1	1.59	-3.08	1.59	-3.08
B ₃	2	1.58	-3.11	1.63	-2.76
B ₁₂	5	1.724 (1.78)	-2.1(-1.8)	1.74	-2.05
α-Bor	6-6	1.724 (1.883)	gemittelt:	1.77	-1.87
	6-6'	1.649 (1.631)	-2*5.81 eV/6.5=	1.76	-1.91
	6-7	1.775 (1.891)		1.80	-1.72
	6-7'	1.771 (1.808)	-1.787	1.79	-1.77
	7-7	1.757 (1.931)		1.82	-1.62
	7-7'	1.966 (1.769)		1.83	-1.61
fcc	7-7'	2.209	-0.95	2.20	-0.84

Tabelle 7.17: Interatomare Abstände, Bindungsenergien und Koordinationen der im Fit verwendeten Bor-Strukturen. Im Fall des B₁₂-Clusters geben die Werte in Klammern das Ergebnis von Niu et al. [253] an. Die in Klammern gesetzten Bindungsabstände für das α-Bor wurden aus der relaxierten Struktur ermittelt, welche die CASTEP-Rechnung liefert. Alle Werte sind für $\lambda_3 = 0 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet.

n	γ	c	d	h	λ_3
1.142247	0.01498959	26617.3	141.2	-0.13	0.8 \AA^{-1}

Tabelle 7.18: Potentialparametersatz für die Bor-Wechselwirkung ermittelt mit Hilfe der winkelabhängigen Anpassung.

lichen Bindungsabstand in den Ikosaedereinheiten von 1.755 Å erreicht. Die resultierende Dichte liegt mit 2.74 g/cm³ über der realen Dichte von 2.45 g/cm³, was auf die kurzen Bindungsabstände der Ikosaeder in der rhomboedrischen Grundfläche zurückzuführen ist.

Mit der Anpassung der Borwechselwirkung wurde somit erfolgreich gezeigt, daß der vergleichsweise einfache Potentialansatz ausreichend allgemein ist, um auch komplizierte Bindungsverhältnisse, wie sie bei den verschiedenen Borstrukturen auftreten, realistisch zu modellieren.

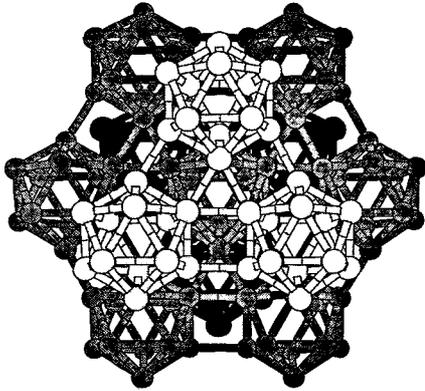


Abbildung 7.18: Struktur des α -Bor genähert als Anordnung von Borikosaedern in kubisch dichtester Packung. Der Unterschied zur realen Struktur ist gering, da der Rhomboederwinkel mit $58^{\circ}4'$ kaum vom idealen 60° -Winkel abweicht. Dargestellt ist ein Ausschnitt aus drei übereinanderliegenden (111)-Ebenen des fcc-Gitters, die den Grundflächen des Rhomboeders entsprechen. Innerhalb der Ebene ist jedes Ikosaeder von sechs weiteren B_{12} -Einheiten umgeben.

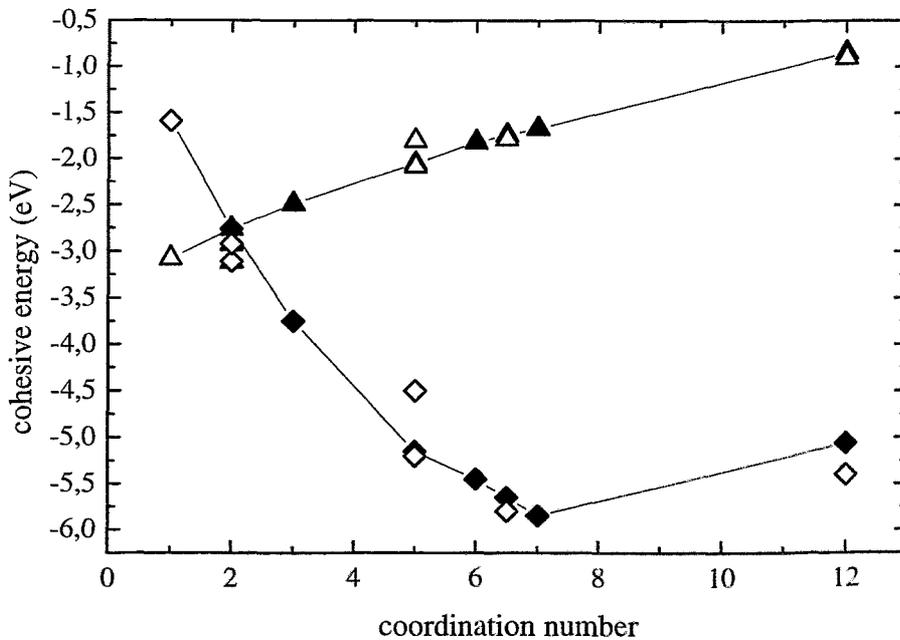


Abbildung 7.19: Kohäsive Energie über der Koordinationszahl für verschiedene Borstrukturen: Dimermolekül, das B_3 -Molekül, der B_{12} -Cluster, das kristalline α -Bor (hier unter der mittleren Koordinationszahl 6,5 zusammengefasst) und die hypothetische fcc-Struktur. Die Dreiecke (Δ) zeigen die Energie pro Bindung, die Rauten (\diamond) die Energie pro Atom. Die offenen Symbole sind die Referenzdaten, die geschlossenen die Resultate des klassischen Potentials (Linien sind nur aus Gründen der Darstellung gezeichnet). Unter $Z=3$ ist zusätzlich die Bindungsenergie einer planaren Dreifachbindung verzeichnet ($\theta = 120^{\circ}$).

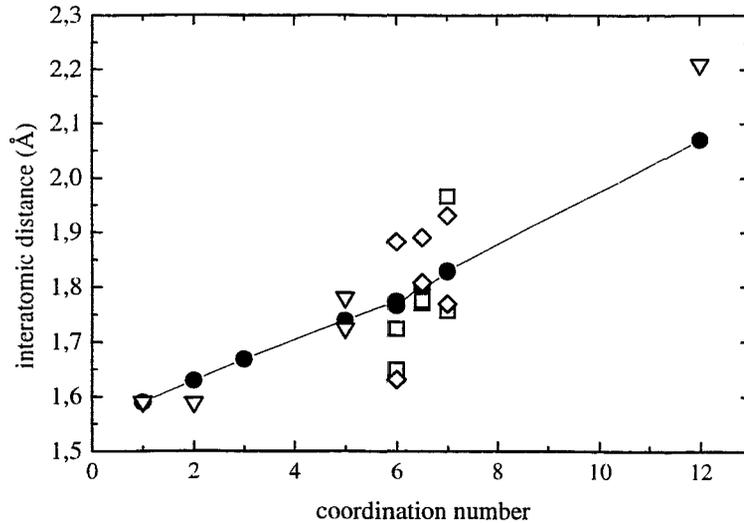


Abbildung 7.20: Interatomarer Abstand über der Koordinationszahl für hochsymmetrische Borstrukturen: Die offenen Rauten (◊) bezeichnen die Bindungsabstände im α -Bor gemäß den Daten von Wyckoff [254], die offenen Quadrate (◻) die CASTEP-Resultate. Die offenen Dreiecke zeigen die Referenzdaten für das Dimer, das lineare B_3 -Molekül, den isolierten B_{12} -Cluster und die hypothetische fcc-Struktur. Die geschlossenen Punkte (●) sind die Gleichgewichtsbindungsabstände, welche das empirische Potential ergibt. Dabei repräsentiert die Koordinationszahl 6.5 die Bindung zwischen 6- und 7-fach koordinierten Atomen.

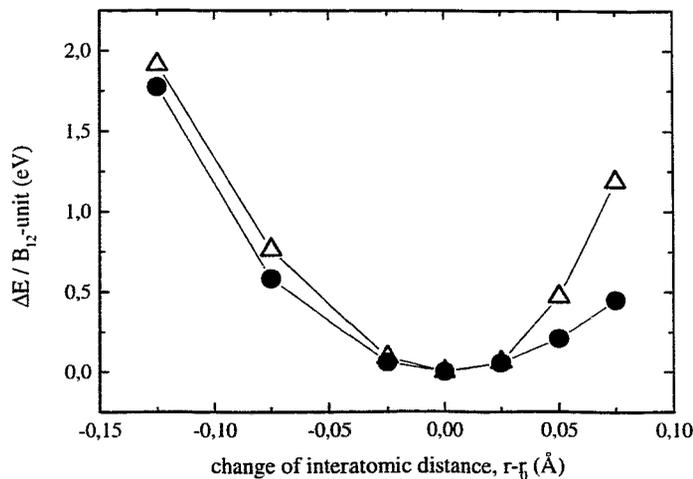


Abbildung 7.21: Änderung der kohäsiven Energie des B_{12} -Ikosaeders als Funktion der Abweichung vom Gleichgewichtsabstand. Die offenen Dreiecke (Δ) zeigen das DMOL-Resultat, die geschlossenen Punkte (●) das Ergebnis des klassischen Potentials.

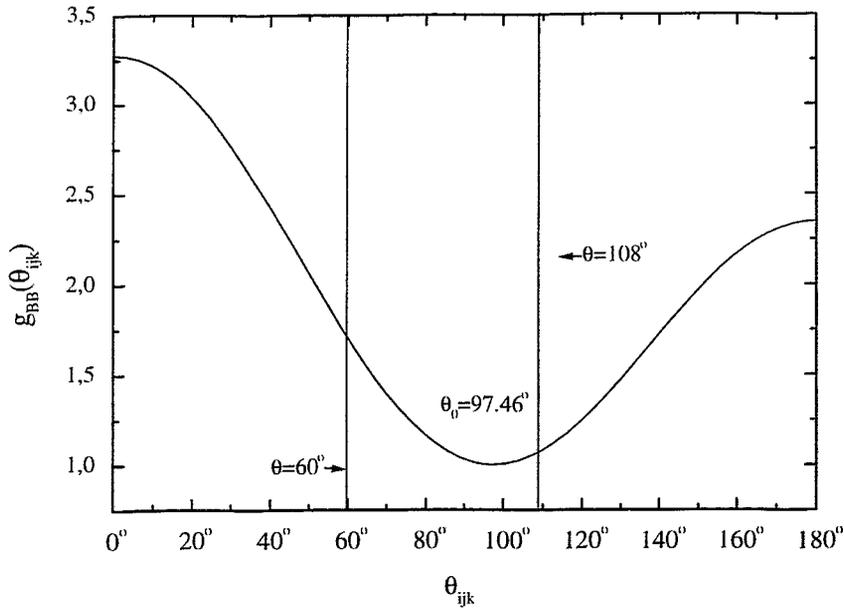


Abbildung 7.22: Funktion $g_{ij}(\theta_{ijk})$ für den BB-Parametersatz über dem Bindungswinkel θ_{ijk} .

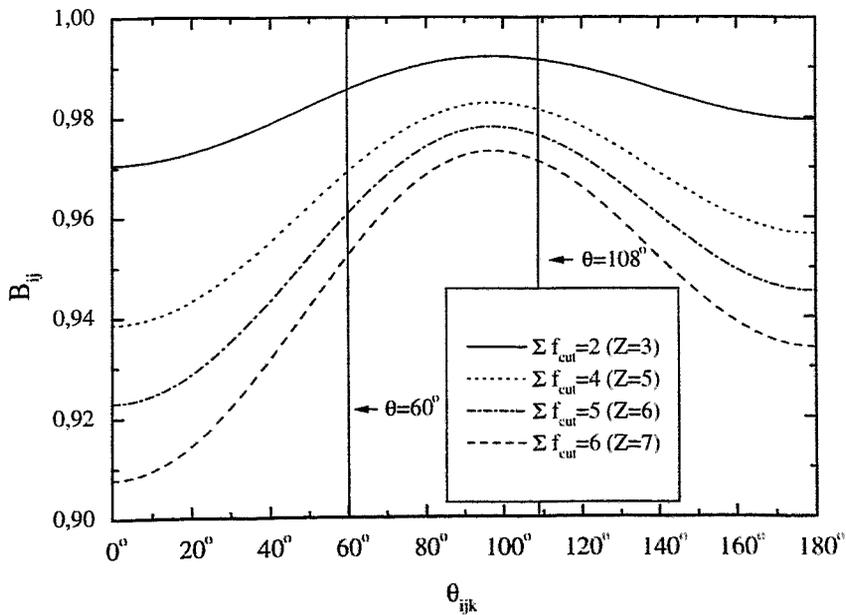


Abbildung 7.23: Bond-Order-Parameter B_{ij} für den BB-Parametersatz als Funktion des Bindungswinkels θ_{ijk} . Die Kurvenverläufe entsprechen verschiedenen Koordinationszahlen.

7.7 Stickstoffbindung

Stickstoff ist das leichteste Element in der V. Hauptgruppe des Periodensystems. Es besitzt die Helium-Elektronenkonfiguration $1s^2, 2s^2 2p^3$ und kann aufgrund der fehlenden d -Orbitale höchstens vierbindig sein. Unter Standardbedingungen ist Stickstoff ein Gas, das mit 78 % Volumenanteil den Hauptbestandteil der Luft bildet. Stickstoffatome sind durch drei kovalente Bindungen ($\sigma\pi\pi$) aneinander gebunden und bilden chemisch äußerst stabile N_2 -Moleküle. Deshalb wird Stickstoff oft als Inertgas verwendet. Unterhalb von 63.05 K kristallisiert Stickstoff zu einem Molekülkristall, in dem die N_2 -Moleküle in hcp-Struktur angeordnet sind und über schwache Dispersionskräfte wechselwirken [251].

7.7.1 Einfache Koordination: Das N_2 -Dimer

Das N_2 -Molekül ist experimentell und theoretisch sehr gut untersucht und der $^1\Sigma_g^+$ -Zustand als stabiler Grundzustand eindeutig identifiziert. Die Literaturangaben für die Bindungsenergie und den Bindungsabstand sind weitgehend konsistent und werden durch das Ergebnis der DMOL-Rechnung dieser Arbeit bestätigt (Tab. 7.19). Für das klassische Potential werden daher die experimentellen Zahlenwerte nach Huber und Herzberg [236] eingesetzt. Als Frequenz der Molekülgrundschwingung wird das Ergebnis der scf-DFT Rechnung (2291 cm^{-1}) angenommen, so daß sich für β ein Wert von $2.58/\text{\AA}$ ergibt.

	E_o (eV)	r_o (Å)	ω_o (cm^{-1})	β (\AA^{-1})
DMOL	-9.89	1.122	2291	2.58
Huber & Herzberg [236] $^1\Sigma_g^+$	-9.90	1.11		
Martin <i>et al.</i> [237] $^1\Sigma_g^+$	-9.91 ^a		2758	
Widany <i>et al.</i> [30]	-11.62	1.11		

^aAn die die Daten von Huber und Herzberg angepaßter Wert

Tabelle 7.19: LCAO-Berechnung der Moleküleigenschaften von N_2 mit Spin-Polarisation und Optimierung.

7.7.2 Zweifache Koordination

Als Repräsentant eines zweifach koordinierten Stickstoffs dient das N_3 -Molekül. Die DMOL-Rechnung konvergiert hier nur für die lineare Struktur und ergibt eine Bindungsenergie, die bei -10.97 eV und somit unterhalb der des Dimers liegt. Martin *et al.* [237] und Widany [30] finden ebenfalls, daß das gestreckte Molekül gegenüber der isokelen Anordnung energetisch bevorzugt ist. Die von

ihnen berechneten Werte für Bindungsenergie und Bindungsabstand weichen vergleichsweise stark ab. Für die Potentialanpassung wurde daher das Ergebnis der DMOL-Rechnungen verwendet, da diese Methode auch im Falle des Dimers die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

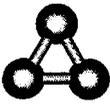
Molekül	Parameter	DMOL	Martin [237]	Widany [30]	Klass. Pot. (→ 7.11)
N₃					
	E_0 (eV)	keine Konvergenz	1.2803	-9.91	-11.19
	r_{NN} (Å)				1.456
	θ				60.00
	E_0 (eV)	-10.97	-9.363	-14.01	-11.71
	r_{NN} (Å)	1.21	1.1593	1.192	1.296

Tabelle 7.20: Strukturelle Eigenschaften von N₃ Molekülen. Die Ergebnisse des klassischen Potentials werden erst später in Abschnitt 7.11 diskutiert.

7.7.3 Bond-Order-Parameter und höhere Koordinationen

Das dreifach kovalent gebundene Dimer ist die stabilste Modifikation des unter Standardbedingungen gasförmigen Stickstoffs. Nur bei extrem tiefen Temperaturen bilden die Dimere einen Molekulkristall, der durch schwache intermolekulare Van-der-Waals-Wechselwirkung stabilisiert wird. Hoch koordinierte, dichte Packungen existieren nicht, während zuweilen das lineare N₃-Molekül nachgewiesen werden kann [237]. Da die Eigenschaften der N-N-Bindung bei höherer Koordination für die Defektbildungsenergien und Oberflächenrekonstruktion von Bornitrid eine Rolle spielen, wurden mit Hilfe des Codes DSOLID die Bindungsenergien und -abstände von Stickstoff in Graphit-, Diamant-, sc- und fcc-Struktur berechnet und für den Parameterfit verwendet.

Die Anpassung des Parameters S erfolgte zunächst wieder mit der allgemeinen Relation 7.11 zwischen Energie und Bindungsabstand. In Abbildung 7.24 ist erkennbar, daß die Referenzdaten für hohe Koordinationen bei $\beta = 2.58 \text{ \AA}^{-1}$ nicht erfaßt werden, so daß auch der Parameter β in die Anpassung einbezogen werden mußte. Für die Parameterkombination von S und β , welche die Pauling-Relation am besten wiedergibt, wird die Frequenz der Dimergrundschwingung zu 1709 cm^{-1} , was im Vergleich zu den 2291 cm^{-1} aus der DMOL-Rechnung eine erhebliche Abweichung darstellt. Die resultierenden Parameter des Dimerterms sind in Tabelle 7.21 angegeben.

Die verbleibenden freien Größen n , γ , c und h wurden mit Hilfe der in Tabelle 7.22 gelisteten Referenzdaten bestimmt. In Abbildung 7.25 sind die mit dem

$D_0(\text{eV})$	$r_0(\text{Å})$	$\beta(\text{Å}^{-1})$	S
9.91	1.11	1.92787	1.0769

Tabelle 7.21: Dimerparameter für das NN-Potential.

Struktur	Z	Referenzdaten		Klass. Potential	
		$r_{min}(\text{Å})$	$E_b(\text{eV})$	$r_{min}(\text{Å})$	$E_b(\text{eV})$
Dimer	1	1.11	-9.91	1.110	-9.90
N_3	2	1.21	-5.48	1.296	-5.85
N-Graphit	3	1.51	-3.04	1.629	-2.281
N-Diamant	4	1.79	-2.12	1.753	-1.605
N-sc	6	2.00	-1.16	1.977	-0.850
N-fcc	12	2.39	-0.51	2.38	-0.221

Tabelle 7.22: Interatomare Abstände, Bindungsenergien und Koordinationen der im Fit verwendeten hypothetischen Stickstoffstrukturen.

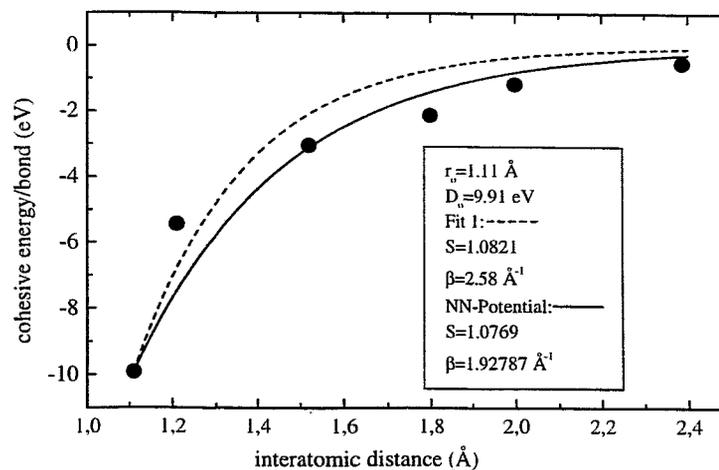


Abbildung 7.24: Kohäsive Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand dargestellt für alle untersuchten Stickstoffstrukturen. Die hoch koordinierten sind hypothetische Graphit-, Diamant-, sc- und fcc-Strukturen des Stickstoffs.

vollständigen Parametersatz (Tab. 7.22) bestimmten Bindungsenergien im Vergleich zu den Referenzdaten gezeigt, in Abb. 7.26 findet sich ein Vergleich der korrespondierenden Bindungsabstände. Die Übereinstimmung ist über den gesamten Koordinationsbereich gut. Allein die Bindungsenergien bei drei- und vierfacher Koordination werden vom klassischen Potential etwas zu schwach modelliert.

n	γ	c	d	h	$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$
0.6184432	0.019251	17.7959	5.9484	0	0

Tabelle 7.23: *Potentialparametersatz für die N-N-Wechselwirkung ermittelt mit Hilfe der winkelabhängigen Anpassung.*

7.8 Potentialflanken

Bei der ionengestützten Schichtdeposition von Bornitrid sind Ionenenergien von bis zu 1 keV relevant. Da das Abbremsverhalten eines Projektils im Target wesentlich vom Verlauf der repulsiven Potentialflanke bestimmt wird, muß ein interatomares Potential für atomistische Computersimulationen dieser Prozesse nicht nur die Bindungseigenschaften, sondern auch die abstoßenden Kräfte bei starker interatomarer Annäherung realistisch modellieren. Nahezu alle Clusterpotentiale und -funktionale für kovalent gebundene Systeme sind bis zu Energien von einigen Elektronenvolt gültig. Die interatomare Wechselwirkung bei Energien über 500 eV läßt sich realistisch durch die vielfach bestätigten, abgeschirmten Coulomb-Potentiale modellieren (\rightarrow Abschnitt 6.5). Im Bereich von einigen zehn bis zu einigen hundert Elektronenvolt ist der Potentialverlauf dagegen kaum bekannt und kann nur mit Hilfe ausgefallener experimenteller Methoden wie z.B. der γ -induzierten Doppler-Verbreiterung [258, 259] untersucht werden. Somit folgt die Wahl der Potentialform in diesem Mittelenergiebereich weniger physikalischen als vielmehr „ästhetischen“ Kriterien, die sich auf einige mathematische Bedingungen stützen.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden, die physikalisch signifikanten Bereiche der rein repulsiven, abgeschirmten Coulomb-Potentiale und der bindenden Potentiale mit Hilfe von *Spline*-Funktionen zu verknüpfen. Von Stock [224] stammt beispielsweise der Vorschlag eines Polynoms dritter Ordnung, das den Paarterm des Stillinger-Weber-Potentials mit dem ZBL-Potential (\rightarrow Abschnitt 6.5) verbindet. Dieser Eingriff ist formal vergleichsweise einfach, da im SW-Potential die Terme für Paar-, und Dreikörperwechselwirkung getrennt erscheinen. Bei den *Bond-Order*-Potentialen, die eine Summation über effektive Paarpotentiale darstellen, fehlt diese Trennung der Mehrkörperwechselwirkung vom Paaranteil. Eine Variante, die Hochenergieflanke für Potentiale vom Tersoff-Abell-Typ anzupassen, findet man z.B. bei Smith *et al.* [225, 217], bei der

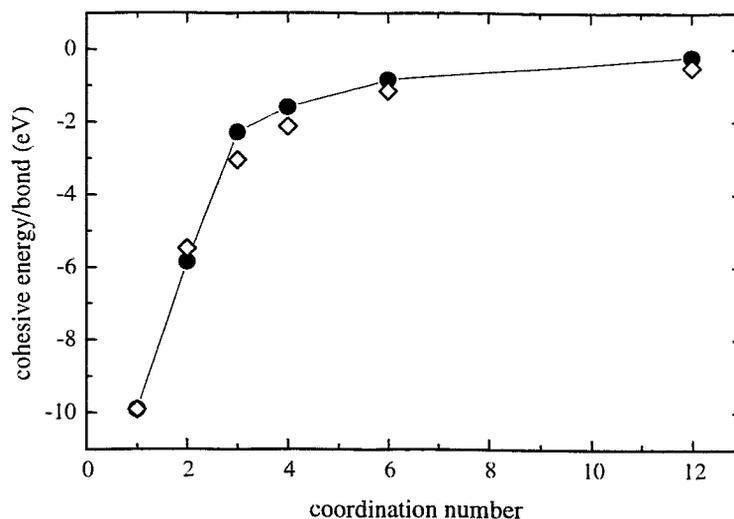


Abbildung 7.25: Kohäsive Energie über der Koordinationszahl für hypothetische Stickstoffstrukturen: Dimermolekül, das lineare N_3 -Molekül, die hypothetischen Graphit, sc- und fcc-Strukturen. Die offenen Rauten (\diamond) sind die Referenzdaten, die geschlossenen Punkte (\bullet) die Resultate des klassischen Potentials (Linien sind nur aus Gründen der Darstellung gezeichnet).

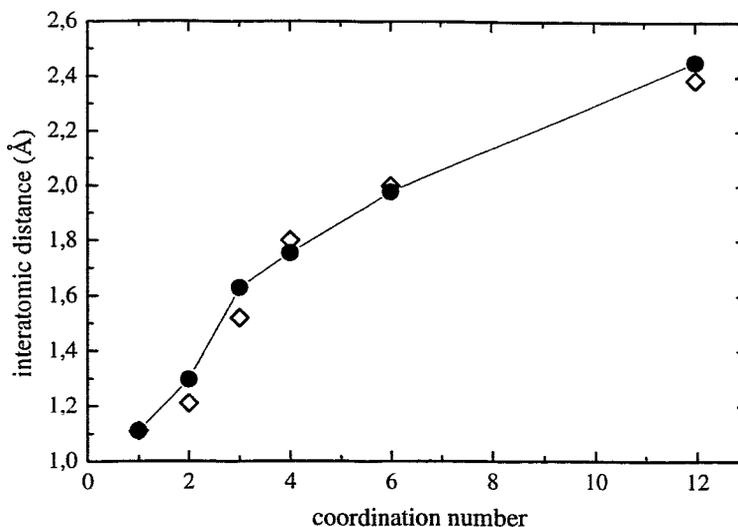


Abbildung 7.26: Interatomarer Abstand über der Koordinationszahl für verschiedene hypothetische Stickstoffstrukturen: Die offenen Rauten (\diamond) bezeichnen die Referenzdaten. Die geschlossenen Punkte (\bullet) sind die Gleichgewichtsbindungsabstände, welche das klassische Potential ergibt.

nur der repulsive Paaranteil des bindenden Potentials durch eine empirische Exponentialfunktion an das Molière-Potential angepaßt. Unabhängig vom einzelnen Verfahren führt die Verwendung von *Spline*-Funktionen aber in der Regel dazu, daß die resultierenden Potentiale an den Übergangspunkten nicht mehr zweifach stetig differenzierbar sind, so daß Sprungstellen in den Ableitungen der Kräfte auftreten.

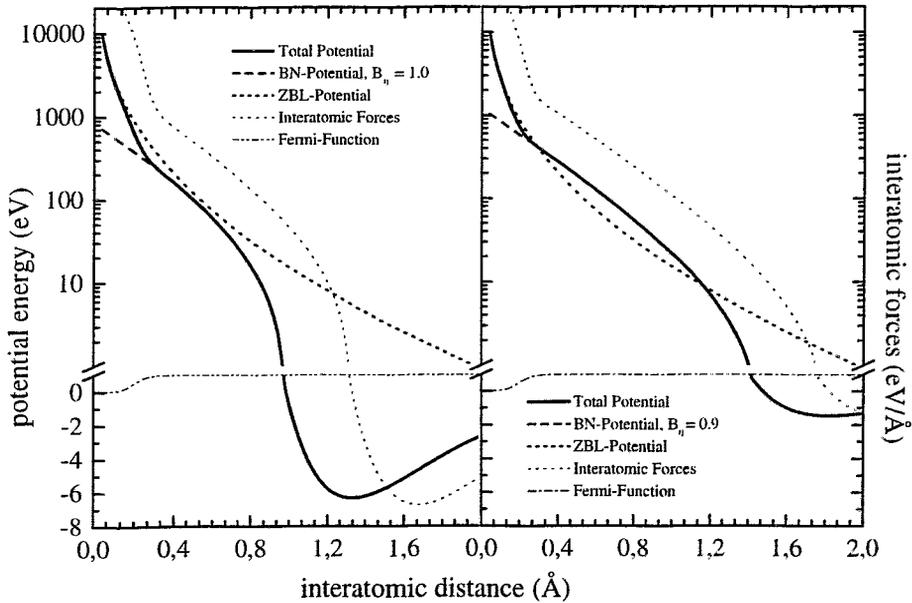


Abbildung 7.27: Verlauf des BN-Potentials in halblogarithmischer Darstellung: Dargestellt sind das ZBL-Potential, das Bond-Order-Potential, die Fermi-Funktion, das resultierende Gesamtpotential und der Verlauf der interatomaren Kräfte für die Bond-Order-Parameter $B_{ij} = 1$ (links) und 0.9 (rechts).

Dieses Problem läßt sich umgehen, wenn man die zu verbindenden Potentialzweige mit Hilfe einer Fermi-Funktion linear kombiniert, wie es beispielsweise Nordlund *et al.* [260] vorschlagen. Das Potential ergibt sich dann gemäß folgender Vorschrift (vergl. Abschnitt 7.3):

$$\phi = \sum_{i>j} f_C(r_{ij}) V^{ges}(r_{ij}), \quad (7.14)$$

$$V^{ges}(r) = \phi_{ZBL}[1 - F(r)] + F(r) (V_R(r) - \overline{B}_{ij} V_A(r)), \quad (7.15)$$

$$F(r) = \frac{1}{1 + \exp[-h_F(r - r_F)]}. \quad (7.16)$$

Diese Methode ergibt einen resultierenden Potentialverlauf, der beliebig oft stetig

differenzierbar ist und verlangt die Anpassung von nur zwei freien Parametern. Diese haben einen starken Einfluß auf das Monotonieverhalten des Potentials, so daß es nicht genügt, nur das Dimerpotential anzupassen. Vielmehr ist es notwendig, auch den Fall der Annäherung eines Projektils an ein mehrfach gebundenes Atom zu berücksichtigen, was formal mit Hilfe des *Bond-Order*-Parameters geschieht.

Für das in dieser Arbeit vorgestellte *Bond-Order*-Potential wurden die Kenngrößen der Fermi-Funktion so gewählt, daß der Potentialverlauf für alle Koordinationen⁴ mit $B_{ij} \geq 0.8$ streng monoton wachsend ist. Die Tabelle 7.24 zeigt die Parameter in der Übersicht. In den Abbildungen 7.27 und 7.28 sind die effektiven

	B-N	N-N	B-B
r_F (Å)	0.2	0.35	0.2
h_F (Å ⁻¹)	30	11	20

Tabelle 7.24: Parameter der Fermi-Funktion für die Anpassung der repulsiven Potentialflanke.

Paarpotentiale für das reine Dimer und den *Bond-Order*-Parameter $B_{ij} = 0.9$ aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß das *Bond-Order*-Potential in seiner ursprünglichen Form die Ordinate schneidet. Um den streng monotonen Abfall des Gesamtpotentials auf dem repulsiven Ast für alle $B_{ij} \geq 0.8$ sicherzustellen, muß die Fermi-Funktion so gewählt werden, daß das ZBL-Potential erst bei sehr kleinen interatomaren Abstände (≈ 0.1 Å) voll gültig wird. Dabei ist die Übereinstimmung mit dem ZBL-Potential in allen Fällen für Wechselwirkungsenergien über 1 keV sehr gut.

7.9 Vergleich der Bindungseigenschaften

Die vorangehend bestimmten Parametersätze für das klassische *Bond-Order*-Potential vom Abell-Tersoff-Typ erlauben die realistische Beschreibung von Einfach-, und Mehrfachbindungen in unterschiedlichsten Strukturen von Bornitrid, Bor oder Stickstoff. Dabei ist der Potentialansatz in der Lage, die völlig verschiedenen chemischen Eigenschaften der drei Bindungstypen zu modellieren. Die vergleichende Darstellung (Abb. 7.29) der Bindungseigenschaften als Funktion der Koordinationszahl zeigt, daß die kristallinen BN-Modifikationen die stabilsten aller möglichen Strukturen sind, und die Bildung des Bornitrids ein exothermer Prozeß ist. Stickstoff mit dem N₂-Molekül als stabilster Struktur ist der Grenzfall eines rein kovalent gebundenen Systems. Bor bildet bei hohen Koordination (6-7) kristalline Modifikationen, was den teilweise metallischen Charakter

⁴Siehe dazu Abb. 7.5 und 7.23.

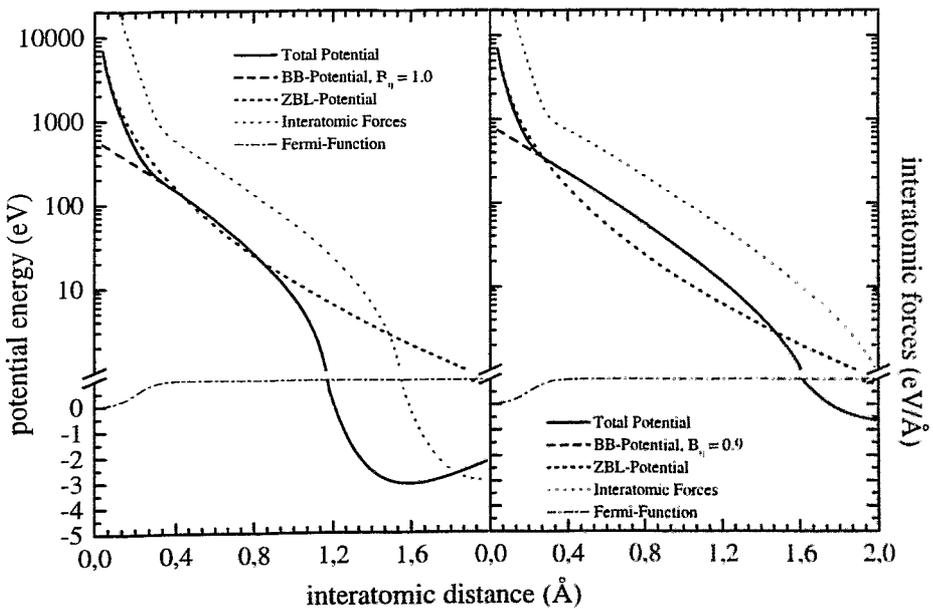
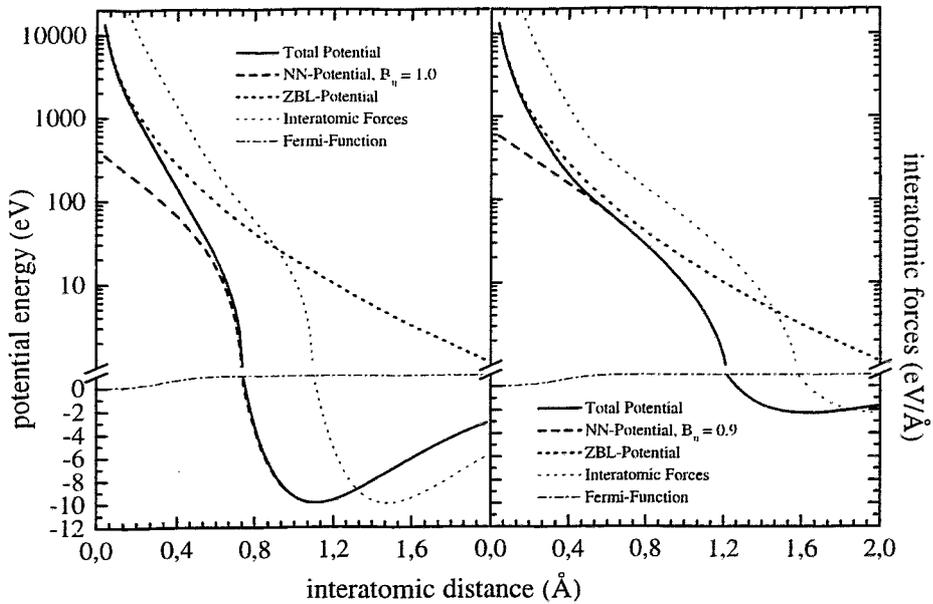


Abbildung 7.28: Verlauf des NN-Potentials (oben) und des BB-Potentials (unten) in halblogarithmischer Darstellung: Dargestellt sind das ZBL-Potential, das Bond-Order-Potential, die Fermi-Funktion, das resultierende Gesamtpotential und der Verlauf der interatomaren Kräfte für die Bond-Order-Parameter $B_{ij} = 1$ (links) und 0.9 (rechts).

der Borbindung anzeigt, während Bornitrid in den für Halbleiter typischen Modifikationen mit mittleren Koordinationszahlen (3-4) auftritt.

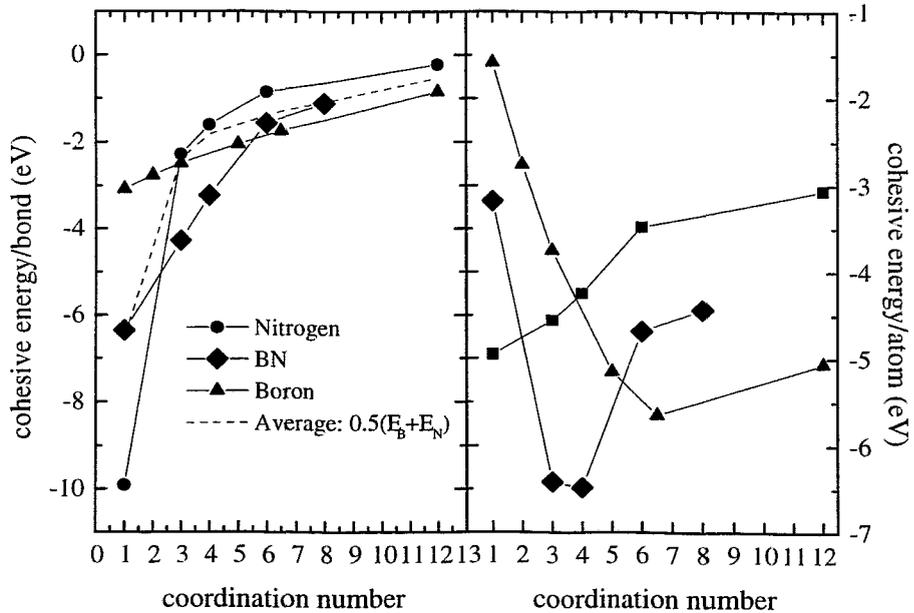


Abbildung 7.29: Kohäsive Energien für verschieden koordinierte Strukturen aus Stickstoff, Bor und Bornitrid berechnet mit dem klassischen Potential. Links ist die Energie pro Bindung, rechts die Energie pro Atom dargestellt. Nicht gezeichnet sind die Daten der linearen Moleküle wegen der dort auftretenden Überlagerung verschiedener Koordinationszahlen.

Aus dem Vergleich der Energien pro Einzelbindung in Abb. 7.29 kann man entnehmen, daß die BN-Bindungen nur bei mittleren Koordinations bevorzugt sind, dabei aber deutlich unterhalb des Mittelwertes der Bindungsstärken von Stickstoff und Bor liegen. Strukturbestimmend ist folglich immer die Energie der Einzelbindung in Verbindung mit der bevorzugten Koordination.

Die Gleichung 7.11 gibt die Minima des effektiven Paarpotentials für den jeweiligen Wechselwirkungstyp an. Mit Hilfe der zuvor abgeleiteten Parameter lassen sich damit die möglichen Bindungslängen und -energien für die verschiedenen Wechselwirkungstypen vergleichen. Abbildung 7.30 zeigt, daß die BN-Bindung bei interatomaren Gleichgewichtsabständen von 1.33 Å bis 1.6 Å bevorzugt ist, während die Borbindung bei größeren Bindungsabständen energetisch stabiler ist. Die Bildung von Bor-Bor-Sequenzen ist der wesentliche Konkurrenzprozeß zur BN-Formation. Insbesondere dann, wenn der Stickstoff nicht in ausreichendem

Maße angeboten wird, können die Boratome hoch koordinierte Cluster und Einschlüsse bilden. Dieses wird dadurch begünstigt, daß die Stärke der Borbindung deutlich geringer von der Koordination abhängt als die des Stickstoffs und des Bornitrids.

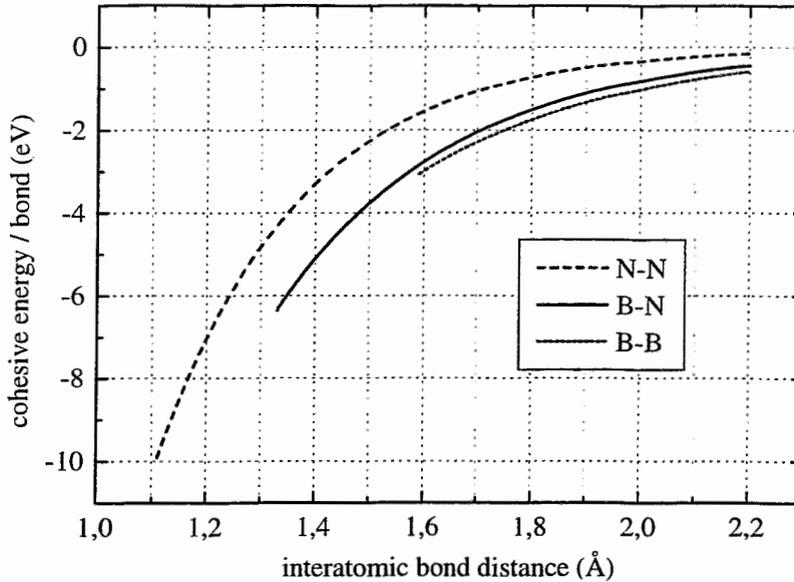


Abbildung 7.30: Kohäsive Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand (Pauling-Relation) für Stickstoff, Bor und Bornitrid berechnet mit den Parametern des klassischen Potentials.

7.10 Overbinding-Korrektur und gemischte Bindungen

Im Tersoff-Abell-Schema ist die Berechnung der Bindungsenergie auf die Summation über die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn (Gl. 7.1) beschränkt. Dieses ist immer dann vernünftig, wenn die Bindungsnachbarn äquivalent oder zumindest sehr ähnlich koordinierte Umgebungen haben. Bei gemischten Bindungen kann dieser Ansatz aber zu unphysikalischen Effekten führen, wie etwa dem sogenannten *Overbinding*, welches sich an einem einfachen Beispiel illustrieren läßt.

Betrachtet man eine (111)-Oberfläche des *c*-BN, die mit einer Lage nicht rekonstruierter, einfach gebundener Atomen bedeckt (Abb. 7.31) ist, sind die darunter

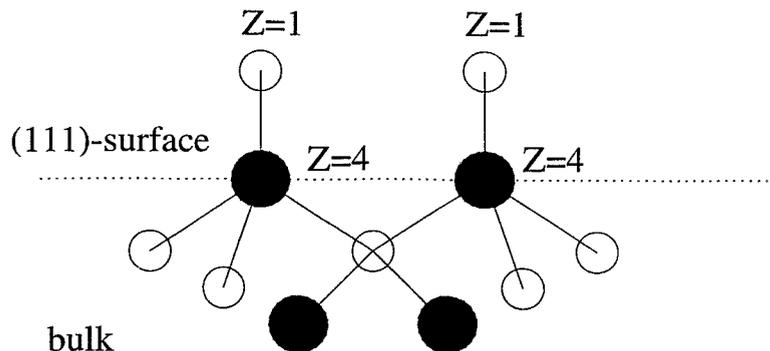


Abbildung 7.31: Bindungsverhältnisse an der (111)-Oberfläche des *c*-BN, die mit einer monoatomaren Deckschicht belegt ist.

liegenden Kristallatome vierfach koordiniert und bilden Einfachbindungen mit den Atomen der Deckschicht, die dann je nach Atomtyp zwei (B) oder vier (N) ungesättigte Elektronen besitzen. Die Bindung ist somit schwächer als die zwischen chemisch voll abgesättigten Atomen im Kristall. Im Potentialalgorithmus wird die Bindungsordnung aus dem Mittelwert der *Bond-Order*-Parameter der benachbarten Atome bestimmt:

$$\overline{B_{ij}} = \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji}) \approx \frac{1}{2}[1 + B_{ji}(Z = 4)] \geq B_{ij}(Z = 4). \quad (7.17)$$

Dabei ergibt sich ein effektiver *Bond-Order*-Parameter, der größer ist als bei einer Bindung zwischen zwei tetraedrisch koordinierten Atome, wodurch die Einzelbindung zum isolierten Atom energetisch begünstigt wird. Die Kristallatome in der obersten Gitterebene haben dann Bindungsenergien, die im Betrag größer sind als die atomaren kohäsiven Energie in *c*-BN (*Overbinding*).

Ähnliche unphysikalische Effekte können bei gemischten Bindungszuständen an Oberflächen, in Molekülen und Clustern sowie bei Punktdefekten auftreten, insbesondere dann, wenn BN-Sequenzen mit NN- oder BB-Bindungen vermischt sind. Hier führt die einfache Superposition der einzelnen Bindungseigenschaften, die der Potentialalgorithmus vornimmt, in gewissen Fällen zu fehlerhaften Vorhersagen der Struktur. Deshalb ist es notwendig, den *Bond-Order*-Parameter durch einen geeigneten Korrekturterm zu ergänzen, der den Typ und die chemische Umgebung der jeweiligen Nachbaratome berücksichtigt.

Bei den meisten gebräuchlichen Potentialen vom Tersoff-Abell-Typ für zwei- oder mehrkomponentige Systeme werden diese Einflüsse unberücksichtigt gelassen (z.B. [209, 213, 214]). Nur beim Brenner-Potential für Kohlenwasserstoffe [212] und beim Si:H-Potential von Murthy und Atwater [261] sowie deren Hybridvarianten sind entsprechende Korrekturen der Bindungsordnung eingeführt

worden [217, 216], da hier die Chemie der Bindungspartner sehr gut verstanden und untersucht ist.

Für das hier vorgestellte klassische Potential ergibt sich die Notwendigkeit zur Korrektur gemischter Bindungszustände aus der chemischen Inkompatibilität der Bindungspartner, die im vorangehenden Abschnitt skizziert wurde. Es werden daher als additive Korrektur der Bindungsordnung gemäß Gl. 7.4 drei verschiedene Paarsterme eingeführt:

$$\begin{aligned} F_{NN}(B_i, B_j) \\ F_{BB}(N_i, N_j) \\ F_{BN}(N_i, B_j) \\ F_{NB}(N_j, B_i), \end{aligned} \quad (7.18)$$

bei denen die Anzahl der Bor- (B_i) bzw. Stickstoffatome (N_i) in der Umgebung des Atoms i mit Hilfe der Abschneidefunktion 7.3 berechnet wird:

$$N_i = \sum_{k=\text{Stickstoff}} f_C(r_{ik}) \quad \text{und} \quad B_i = \sum_{k=\text{Bor}} f_C(r_{ik}). \quad (7.19)$$

Die Korrekturterme F_{ij} sind für ganzzahlige Argumente festgelegt. Zwischenwerte lassen sich dann mit Hilfe von bi-kubischer (Spline)-Interpolation ermitteln, so daß die stetige Differenzierbarkeit des Potentials erhalten bleibt.

Die ersten beiden Ausdrücke korrigieren die Bindungsstärke der NN- und BB-Sequenzen als Funktion der Anzahl der Stickstoff- bzw. Bornachbarn. Die beiden letzten Terme werden bei BN-Bindungen wirksam und hängen von der Zahl der Stickstoffnachbarn des Boratoms und der Zahl der Bornachbarn des Stickstoffatoms ab.

Diese vergleichsweise einfache Korrektur der chemischen Bindungsordnung erlaubt es, gemischte Bindungszustände, deren Eigenschaften sich nicht durch die Superposition der drei bindungsspezifischen Potentiale beschreiben lassen, zu modellieren.

Für die Anpassung der Parameter wurden verschiedene Moleküle und die Punktdefekteigenschaften, welche im vorangegangenen Kapitel 5 bestimmt wurden, benutzt. Auf die Anpassung von Oberflächeneigenschaften wurde dagegen verzichtet, da bisher nur theoretische Arbeiten zur (001)-Oberfläche des ϵ -BN mit teilweise widersprüchlichen Resultaten existieren [262, 263, 264].

Bei der Bestimmung der Korrekturwerte ist es hilfreich, den Zusammenhang zwischen Bindungsordnung und Minimumeigenschaften der effektiven Paarsterme zu kennen. Der *Bond-Order*-Parameter als Funktion des Gleichgewichtsbindungsabstands wurde bereits in Gleichung 6.13 bestimmt. Verwendet man zusätzlich die Beziehung 7.11, läßt sich auch ein Zusammenhang zwischen kohäsiver Energie pro Bindung und dem *Bond-Order*-Parameter ableiten:

$$\overline{B}_{ij} = (-E_b/D_o)^{(S-1)/S}. \quad (7.20)$$

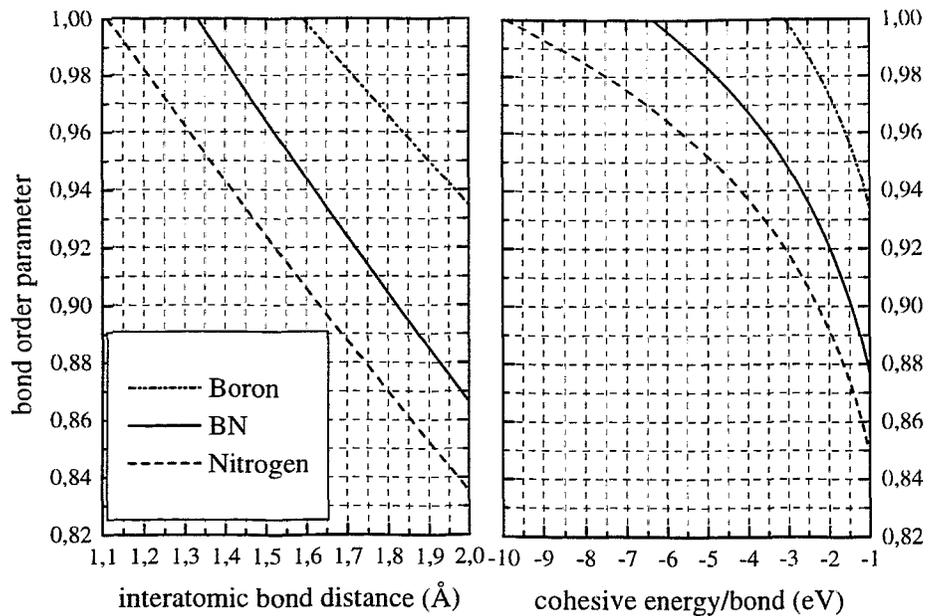


Abbildung 7.32: Effektive Bindungsordnung als Funktion des Gleichgewichtsbindungsabstands und der Bindungsstärke für die Bor-, Stickstoff- und BN-Bindung.

In Abbildung 7.32 sind diese Bestimmungsgleichungen für den *Bond-Order-Parameter* gezeigt.

7.11 Moleküle

Für die Anpassung der Korrekturterme bei niedriger Koordination dienen die Strukturdaten verschiedener dreiatomiger Moleküle, welche bereits in den Tabellen 7.4, 7.12 und 7.20 im Vergleich zu den Resultaten des klassischen Potentials gezeigt wurden. Durch die unsymmetrische Wahl der Korrekturterme $F_{BN}(1, 0)$ und $F_{BN}(0, 1)$ ist es möglich, die linearen Moleküle NBN und BNB zu unterscheiden. In Übereinstimmung mit den *ab-initio*-Rechnungen wird das BNB als energetisch günstigstes aller B_2N - und BN_2 -Moleküle beschrieben. Die Parameter $F_{BB}(1, 0)$ und $F_{BB}(1, 1)$ dienen zur Modellierung des linear asymmetrischen bzw. triangularen B_2N , der Wert $F_{NN}(1, 1)$ zur Anpassung des triangularen BN_2 . Während die Bindungsenergien in allen Fällen in sehr guter Übereinstimmung zu den Referenzdaten liegen, führt die Korrektur der Bindungsordnung bei den Borbindungen dazu, daß die Abstände der Boratome geringer als die BN-Bindungslängen werden (Tab. 7.4). Unter den reinen Bormolekülen wird die isoskele B_3 korrekt als

energetisch günstigste Struktur (Tab. 7.12) vorhergesagt. Das lineare N_3 -Molekül ist gegenüber der isoskelen Struktur bevorzugt (Tab. 7.20). Die Parameter sind in Tabelle 7.25 angegeben.

7.12 Defekte und *Cutoff*-Radien

Die Modellierung von intrinsischen (neutralen) Punktdefekten stellt für jede klassische Potentialbeschreibung eine besondere Herausforderung dar, weil sich die elektronischen Strukturen von Defekten und folglich auch die Bindungseigenschaften deutlich von denen in idealen Strukturen unterscheiden. So werden z.B. Punktdefekteigenschaften von Silizium, die durch *ab-initio*-Rechnungen vergleichsweise gut charakterisiert sind, von keinem der etablierten klassischen Potentiale vollständig richtig wiedergegeben [202]. Fehler in den Defektbildungsenergien von über 100 %, wie beispielsweise im GaAs-Potential von Sayed [265], sind nicht selten. Oft werden von den Autoren nur wenige Punktdefekttypen diskutiert, so z.B. die Kohlenstoffvakanz beim Brenner-Potential [212] oder stöchiometrieerhaltende Defektpaare beim SiC-Potential von Tersoff [209].

Da bei der Schichtdeposition von Bornitrid Ionenenergien bis zu 1 keV typisch sind, spielt die Ionenstrahlinduzierte Schädigung und deren Ausheilung eine wesentliche Rolle. Folglich ist die adäquate Beschreibung von Punktdefekteigenschaften eine wichtige Anforderung an das klassische Potential für Bornitrid. Im folgenden wird gezeigt, daß unter teilweiser Verwendung der Korrekturterme des *Bond-Order*-Parameters eine zufriedenstellende Beschreibung der in Kapitel 5 bestimmten Punktdefekteigenschaften möglich ist.

Die Bildungsenergien der Punktdefekte wurden mit Hilfe der Gl. 5.6 ermittelt, wobei immer der Wert für E'_D angegeben ist. Für das kubische Bornitrid wurde eine Zelle mit 256 Atomen verwendet, für das hexagonale Bornitrid eine Zelle aus 300 Atomen. In beiden Fällen wurden die Atome an den Rändern der Box während der strukturellen Relaxation festgehalten. Durch die Wahl des größeren Zellvolumens ergeben sich bei der klassischen Berechnung in den meisten Fällen Bildungsenergien, die geringer sind als die Ergebnisse der LCAO-Rechnung, da auch Atome der zweiten und dritten Nachbarschaftssphäre zur Energierelaxation beitragen können, welche in der kleineren Superzelle der scf-DFT-Rechnung nicht berücksichtigt sind.

Die neutralen Zwischengitteratome in c -BN werden durch die Superposition der Potentialbeiträge gut beschrieben, ohne daß eine Korrektur der Bindungsordnung notwendig ist. Im wesentlichen hängen die Bildungsenergien und das Relaxationsverhalten der Defekte von der Wahl der *Cutoff*-Radien ab. Es wurden daher drei verschiedene Kombinationen von *Cutoff*-Parametersätzen untersucht (Abb. 7.33 und Tabelle 7.26). Parametersatz „1“ ist so gewählt (Tab. 7.26), daß die Bildungsenergie für ein Boratom, welches im idealen kubischen Gitter entlang der [111]-Richtung von einem tetraedrischen Defektplatz zum nächsten ver-

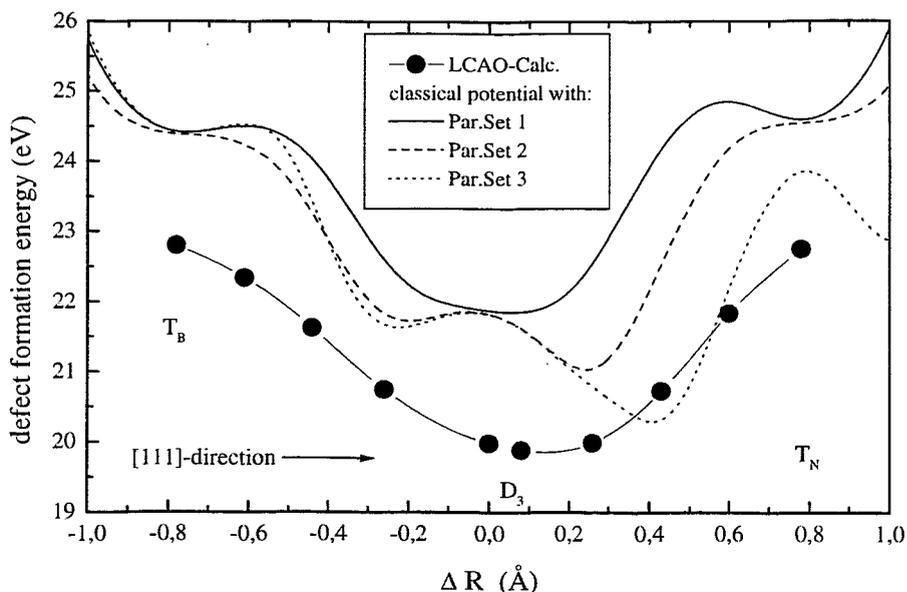


Abbildung 7.33: Defektbildungsenergie für ein Bor-Zwischengitteratom, das vom tetraedrischen Defektplatz mit Bor als nächsten Nachbarn entlang der [111]-Richtung über den hexagonalen Platz auf die benachbarte tetraedrische Defektposition verschoben wird. Dargestellt ist das Ergebnis des klassischen Potentials berechnet mit verschiedenen Abschneideradien im Vergleich zur *scf*-DFT Rechnung mit FASTSTRUCTURE. Während die quantitative Abweichung vom *ab-initio*-Resultat kleiner als 10 % ist, hängt die qualitative Übereinstimmung stark von der Wahl der Cutoff-Funktionen ab.

schoben wird, in der hexagonalen Position ein Minimum hat, während für das Stickstoffatom die T_B -Position zum günstigsten Defektplatz wird. Setzt man die Abschneideradien gleich, entstehen auf dem Energiepfad zwei Minima neben der hochsymmetrischen hexagonalen Position. Der Grund dafür ist offensichtlich: Der Abstand vom Zwischengitteratom in der hexagonalen Position zum nächsten Gitteratom, das entlang der [111]-Richtung erscheint, entspricht dem 1.5 fachen der Bindungslänge (≈ 2.33 Å). Sofern der Abschneideradius ausreichend groß gewählt wird (Parametersatz „1“), kann die Wechselwirkung des Defektatoms mit diesen Nachbarn berücksichtigt werden und der Energiepfad hat den gewünschten Verlauf. Andernfalls verschieben sich die Minima auf die Positionen, an denen der Einfluß dieser Nachbaratome verschwindet (Parametersatz „2“ und „3“). In allen Fällen weichen die Defektbildungsenergien der Zwischengitteratome in *c*-BN bei idealer Umgebung um nicht mehr als 10 % vom Referenzwert ab. Nur wenn

Parameter	Wert	angepaßt an
$F_{BB}(0, 1)$	0.040	N-B-B
$F_{BB}(1, 1)$	0.040	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} - \text{B} \end{array}$
$F_{BB}(3, 3)$	-0.1	$sp^2 \leftrightarrow sp^3$ Phasenübergang
$F_{BB}(1, 3)$	-0.01	Interkaliertes B in h -BN (Wallace)
$F_{BB}(2, 3)$	-0.03	Interkaliertes B in h -BN (canted)
$F_{BB}(1, 2)$	0.02	Doppelter Platzwechsel in h -BN
$F_{BB}(0, 3)$	-0.012	B auf N-Platz c -BN
$F_{BB}(0, 2)$	0.008	B auf N-Platz h -BN
$F_{NN}(1, 1)$	0.035	$\begin{array}{c} \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} - \text{N} \end{array}$
$F_{NN}(0, 3)$	0.005	N auf B-Platz in c -BN
$F_{NN}(0, 2)$	0.015	N auf B-Platz in h -BN
$F_{NN}(1, 2)$	0.02	Doppelter Platzwechsel in h -BN
$F_{NN}(2, 3)$	0.012	Interkaliertes N in h -BN (canted)
$F_{NN}(1, 3)$	-0.02	Interkaliertes N in h -BN (Wallace)
$F_{BN}(0, 1)$	0.017	B-N-B
$F_{BN}(1, 0)$	0.010	N-B-N
$F_{BN}(2, 3)$	-0.004	N-Vakanz in c -BN
$F_{BN}(3, 2)$	-0.011	B-Vakanz in c -BN
$F_{BN}(1, 2)$	-0.005	N-Vakanz in h -BN
$F_{BN}(2, 1)$	-0.015	B-Vakanz in h -BN
$F_{BN}(1, 3)$	-0.01	(100)-Oberfläche des c -BN (keine Ref. Daten)
$F_{BN}(3, 1)$	-0.01	(100)-Oberfläche des c -BN (keine Ref. Daten)

Tabelle 7.25: Korrekturparameter F_{ij} für die Bindungsordnung. Alle Terme bis auf die $F_{BN}(B, N)$ sind symmetrisch gegenüber Vertauschung der Argumente.

der Abschneideradius der NN-Wechselwirkung zu groß wird (Parametersatz „2“), läßt sich die Bildungsenergie für das Stickstoffatom in T_B -Position nicht korrekt wiedergeben.

Die Eigenschaften von Platzwechseldefekten und Vakanzan in c -BN und h -BN sind von der Größe der Wechselwirkungssphäre unabhängig, sofern die Cutoff-Länge über dem Bindungsabstand und unterhalb des Abstands zum übernächsten Nachbarn liegt. Für eine realistische Modellierung dieser Defekte sind allerdings die in Abschnitt 7.10 eingeführten Korrekturterme notwendig, welche nur im Falle der Vakanzan isoliert wirksam werden, bei den Platzwechseldefekten aber immer in Kombination auftreten. Zunächst wurden die Parameter $F_{BN}(3, 1)$ und $F_{BN}(1, 3)$ so festgelegt, daß das *Overbinding* an den {100}-Oberflächen des c -BN verschwindet. Beginnend mit den Eigenschaften der Vakanzan konnten dann suk-

zessive die Platzwechseldefekte und interkalierten Punktdefekte angepaßt werden. Die Tabelle 7.26 zeigt den Vergleich der berechneten Bildungsenergien mit den scf-DFT-Rechnungen für *c*-BN, Tabelle 7.27 die Übersicht für *h*-BN. Für jeden Defekttyp sind die korrespondierenden Korrekturterme verzeichnet. In der Tabelle 7.25 finden sich die Parameter in Verbindung mit der jeweils relevanten Referenzstruktur. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den *ab-initio*-Daten ist insgesamt außergewöhnlich gut. Die Vakanzen und einfachen Platzwechsel werden in beiden Strukturen sehr gut beschrieben, ebenso der interkalierte Bordefekt. Nur beim interkalierten Stickstoff und beim doppelten Platzwechsel in *c*-BN werden größere Abweichungen erkennbar. Diese haben ihre Ursache im betragsmäßig sehr großen Korrekturwert für $F_{BN}(3, 2)$, der an die Borvakanze in *c*-BN angepaßt ist. Wählt man diesen Parameter kleiner, lassen sich der doppelte Platzwechsel in *c*-BN und das in *h*-BN interkalierte Stickstoff besser beschreiben, allerdings sinkt die Bildungsenergie der Borvakanze dann um mehr als 50 %. Da das Bor sehr hohe Koordinationen zuläßt, kann es notwendig werden, weitere Korrekturparameter $F_{BB}(N \geq 4, M \geq 4)$ einzuführen, um beispielsweise *Overbinding*-Effekte der Borbindung durch Stickstoffatome zu korrigieren. Sofern das Potential in Simulationen verwendet wird, bei denen derartige Effekte auftreten, müssen die $F_{BB}(N \geq 4, M \geq 4)$ empirisch angepaßt werden.

Alle weiteren Parameter für F_{ij} , die hier nicht angegeben sind, werden zu Null gesetzt. Die bi-kubische Interpolation für ungeradzahlige Argumente der Korrekturterme verlangt die Festlegung der Ableitung nach den Argumenten. Die hier vorgestellten Daten wurden unter der Annahme berechnet, daß $\partial F(i, j)/\partial i = 0$, $\partial F(i, j)/\partial j = 0$ und $\partial^2 F(i, j)/\partial i \partial j = 0$. Allerdings kann man die Qualität der Interpolation durch die Vorgabe der ersten Ableitungen verbessern, die sich aus den Differenzenquotienten benachbarter Knotenpunkte ergeben.

7.13 Zusammenfassung

Als erster Schritt zu molekulardynamischen Simulationen der Schichtdeposition von Bornitrid wurde in diesem Kapitel ein klassisches Potential entwickelt, das chemische Bindungen in verschiedensten Molekülen, Kristallgitterstrukturen und Defektkonfigurationen aus Bor und Stickstoff modellieren kann. Ausgehend von einer genauen Analyse der jeweiligen Bindungseigenschaften wurden die Bor-Bor, Stickstoff-Stickstoff und Bor-Stickstoff-Wechselwirkung systematisch an den Tersoff-Abellschen *Bond-Order*-Formalismus angepaßt. Durch Korrekturterme der chemischen Bindungsordnung konnten inhärente *Overbinding*-Effekte beseitigt und eine exakte Beschreibung von Punktdefekteigenschaften erzielt werden. Es wurde nachgewiesen, daß es trotz der vergleichsweise einfachen analytischen Form des Potentials möglich ist, auch komplizierte Kristallstrukturen, wie z.B. das α -Bor, zu modellieren. Da im Potentialalgorithmus nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn berücksichtigt wird, erlaubt das Funktional

eine effiziente Berechnung der interatomaren Kräfte, so daß molekulardynamische Simulationen auf großen Zeit,- und Längenskalen möglich werden.

scf-DFT		Klassisches Potential					
Abschneideradien							
		Parametersatz 1		Parametersatz 2		Parametersatz 3	
		$R_{NN}=1.83 \pm 0.25 \text{ \AA}$		$R_{NN}=2.0 \pm 0.20 \text{ \AA}$		$R_{NN}=1.80 \pm 0.10 \text{ \AA}$	
		$R_{BN}=2.10 \pm 0.25 \text{ \AA}$		$R_{BN}=2.0 \pm 0.20 \text{ \AA}$		$R_{BN}=1.90 \pm 0.15 \text{ \AA}$	
		$R_{BB}=2.10 \pm 0.25 \text{ \AA}$		$R_{BB}=2.0 \pm 0.20 \text{ \AA}$		$R_{BB}=2.10 \pm 0.20 \text{ \AA}$	
Punktdefekte in c-BN							
ideal	relax.	ideal	relax.	ideal	relax.	ideal	relax.
N auf T_N							
28.2	22.1	30.3	17.0	30.3	19.4	29.7	15.1
N auf D_3							
23.7	18.0	25.7	14.5	25.7	15.9	25.7	12.8
N auf T_B							
22.6	19.0	24.4	12.6	30.5	16.5	23.4	9.7
B auf T_B							
22.8	20.1	24.5	17.2	24.5	15.8	24.0	15.1
B auf T_N							
22.7	19.4	24.4	16.8	24.4	16.2	24.4	16.9
B auf D_3							
19.9	16.0	21.8	13.2	21.8	13.3	21.8	13.3
N auf B-Platz: $F_{BN}(3, 2), F_{NN}(0, 3)$							
12.8	10.2	12.4	11.5	12.4	11.5	12.4	11.5
B-Vakanz: $F_{BN}(3, 2)$							
10.4	9.2	10.5	9.2	10.5	9.2	10.5	9.2
Doppelter Platzwechsel: $F_{BN}(3, 2), F_{BN}(2, 3), F_{NN}(1, 3), F_{BB}(1, 3)$							
9.3	9.1	19.2	16.0	19.3	16.0	19.3	16.0
B auf N-Platz: $F_{BN}(2, 3), F_{BB}(0, 3)$							
9.2	9.1	9.4	8.2	9.4	8.2	9.4	8.2
N-Vakanz: $F_{BN}(2, 3)$							
7.6	7.3	7.4	5.9	7.4	5.9	7.4	5.9

Tabelle 7.26: Bildungsenergien (E_D^I in eV) verschiedener Punktdefekttypen in c-BN. Verglichen sind die Ergebnisse der DFT-LCAO Rechnung (Superzelle mit 64 ± 1 Atomen) und des klassischen Potentials (Zelle mit 256 ± 1 Atomen). Angegeben sind jeweils die Defektbildungsenergien bei idealer Umgebung und unter Berücksichtigung der atomaren Relaxation für verschiedene Abschneideradien der Wechselwirkung des klassischen Potentials. Zusätzlich sind die Korrekturterme angegeben, welche für die jeweiligen Platzwechseldefekte und Vakanzen relevant sind.

scf-DFT	Klassisches Potential						
Abschneideradien							
	Parametersatz 1		Parametersatz 2		Parametersatz 3		
	$R_{NN}=1.83 \pm 0.25 \text{ \AA}$		$R_{NN}=2.0 \pm 0.20 \text{ \AA}$		$R_{NN}=1.80 \pm 0.10 \text{ \AA}$		
	$R_{BN}=2.10 \pm 0.25 \text{ \AA}$		$R_{BN}=2.0 \pm 0.20 \text{ \AA}$		$R_{BN}=1.90 \pm 0.15 \text{ \AA}$		
	$R_{BB}=2.10 \pm 0.25 \text{ \AA}$		$R_{BB}=2.0 \pm 0.20 \text{ \AA}$		$R_{BB}=2.10 \pm 0.20 \text{ \AA}$		
Punktdefekte in <i>h</i> -BN							
ideal	relax.	ideal	relax.	ideal	relax.	ideal	relax.
B „Wallace“: $F_{BN}(2,3), F_{BB}(1,3)$							
10.0	7.3	10.0	5.5	8.7	6.5	8.6	6.5
B „canted“: $F_{BN}(2,3), F_{BN}(1,3), F_{BB}(2,3)$							
		12.8	7.5	12.8	7.5	12.7	7.3
N „Wallace“: $F_{BN}(3,2), F_{NN}(1,3)$							
		10.3	8.6	9.5	7.2	9.5	7.2
N „canted“: $F_{BN}(3,2), F_{BN}(3,1), F_{NN}(2,3)$							
10.6	7.3	13.2	8.8	13.5	9.3	12.9	7.9
B-Vakanz: $F_{BN}(2,1)$							
10.4	10.4	10.4	10.2	10.4	10.2	10.4	10.2
N auf B-Platz: $F_{BN}(2,1), F_{NN}(0,2)$							
9.1	9.1	9.2	8.6	9.2	8.6	9.2	8.6
Doppelter Platzwechsel: $F_{BN}(1,2), F_{BN}(2,1), F_{NN}(1,2), F_{BB}(1,2)$							
8.8	8.1	8.8	8.5	8.8	8.5	8.8	8.5
N-Vakanz: $F_{BN}(1,2)$							
7.3	7.3	7.6	7.5	7.6	7.5	7.6	7.5
B auf N-Platz: $F_{BN}(1,2), F_{BB}(0,2)$							
7.2	5.7	7.5	7.1	7.5	7.1	7.5	7.1

Tabelle 7.27: Bildungsenergien (E'_D in eV) verschiedener Punktdefekttypen in *h*-BN. Verglichen sind die Ergebnisse der DFT-LCAO Rechnung (Superzelle mit 64 ± 1 Atomen) und des klassischen Potentials (Zelle mit 256 ± 1 Atomen). Angegeben sind jeweils die Defektbildungsenergien bei idealer Umgebung und unter Berücksichtigung der atomaren Relaxation für verschiedene Abschneideradien der Wechselwirkung des klassischen Potentials. Zusätzlich sind die Korrekturterme angegeben, welche für die jeweiligen Platzwechseldefekte und Vakanzten relevant sind.

8

Modellierung der ionengestützten Schichtabscheidung

Die atomistische Modellierung ionenstrahlinduzierter Effekte im Festkörper beruht auf dem Prinzip der statistischen Mittelung über eine Vielzahl numerisch berechneter Iontrajektorien. Die grundlegenden Verfahren zur Berechnung von Zerstäubungsraten, Schadensprofilen, Energieverlust und Ionenreichweiten wurden bereits in den sechziger Jahren entwickelt. Dabei kann man prinzipiell zwischen den Monte-Carlo-Rechnungen (TRIM) auf Grundlage der Zweierstoßnäherung (BCA) und den molekulardynamischen Simulationen (MD) unterscheiden. Beide Methoden und deren Hybridvarianten sind zur Untersuchung verschiedenster Prozesse der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung mit Erfolg eingesetzt worden, die im Detail in verschiedenen Übersichtsartikeln dargestellt sind (siehe z.B. [266, 267, 268] und Referenzen darin).

Für die Modellierung der ionenstrahlgestützten Schichtabscheidung, die bei Energien < 1 keV stattfindet, sind die effizienten BCA-Methoden aufgrund ihrer Näherungsannahmen weitgehend ungeeignet und werden deshalb an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Das folgende Kapitel stellt die Grundlagen der molekulardynamischen Simulationen vor, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Ausgehend von einer prinzipiellen Schilderung der fundamentalen Prozesse der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung werden die wichtigsten Algorithmen beschrieben und deren Implementation in das Simulationsprogramm skizziert.

8.1 Fundamentale Prozesse

Bei der Wechselwirkung eines energetischen Ionenstrahls mit den Targetatomen treten verschiedene Prozesse auf, die zum Energieübertrag und letztlich zur Modifizierung der Targeteigenschaften und -mikrostruktur führen.

Im Falle der Ionenstrahlgestützten Schichtabscheidung von Bornitrid liegt der Ionenfluß auf die Targetoberfläche in der Größenordnung einiger hundert $\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$. Dieses entspricht dem Einfall von etwa 1-10 Ionen pro Sekunde auf eine Fläche von 1 nm^2 . Da alle athermischen Prozesse auf Zeitskalen einiger Picosekunden ablaufen, kann man das Auftreffen der einzelnen Ionen als voneinander unabhängig betrachten.

Abbildung 8.1 zeigt eine schematische Darstellung der Effekte, welche entlang der Ionenspur bei niedrigen Ionenenergien $< 1 \text{ keV}$ auftreten können.

Beim Eintritt in das Target neutralisiert sich das geladene Ion, indem Elektronen aus den elektronischen Oberflächenbändern die unbesetzten ionisierten Zustände einnehmen [269, 270, 271]. Im Wechselwirkungspotential der Oberflächenatome wird das einfallende Projektil gestreut und kann dann je nach Einfallrichtung und -energie die Oberfläche durchdringen oder reflektiert werden. Das einfallende Teilchen verliert auf seiner Trajektorie Energie durch inelastische Stöße in Form elektronischer Anregungen sowie durch elastische Stöße, die zu phononischen Anregungen und zur Versetzung von Kollisionspartnern führen. Die versetzten Atome können innerhalb kurzer Zeit wiederum Stöße erzeugen, so daß eine Folge von Stoßereignissen, die sogenannte Kollisionskaskade, entsteht. Kaskaden in Oberflächennähe führen zur Zerstäubung (*Sputtering*), sowie zur Desorption oder Adsorption von Atomen, Molekülen oder Clustern. Die in der Kaskade erzeugten Vakanzen erhöhen die Diffusivität für Zwischengitteratome und gelöste Atome, welche dann in der Lage sind, Defektkomplexe zu bilden oder zu segregieren. Zudem können Sekundärelektronen oder -photonen entstehen, die von der Oberfläche emittiert werden und mit einfallenden Atomen oder Molekülen wechselwirken.

Bei allen Prozessen ist die Energie der einfallenden Teilchen der wesentliche Parameter, da Effekte wie Dissoziation, Desorption, Defektproduktion und Zerstäubung nur beim Überschreiten gewisser Energieschwellen auftreten.

Die ballistische Phase, innerhalb der die Kollisionskaskade entsteht, dauert typischerweise einige 100 fs an. In dieser Zeit tritt eine starke lokale Energiedeposition auf, die mit sehr hohen Temperaturen korrespondiert (*Thermal Spike*). In der nachfolgenden Thermalisierungsphase, die über mehrere Picosekunden andauert, dissipiert die Energie in das umgebende Gitter. Die korrespondierenden Abkühlraten betragen 10^{14} – 10^{15} K/s , so daß die durch den Ionenbeschuß induzierten Strukturbildungsvorgänge fern des thermodynamischen Gleichgewichts ablaufen. Alle weiteren Prozesse, wie Defektdiffusion, Defektclustering, Phasensegregation oder Nukleation finden dann auf deutlich größeren Zeitskalen oberhalb einiger Nanosekunden statt.

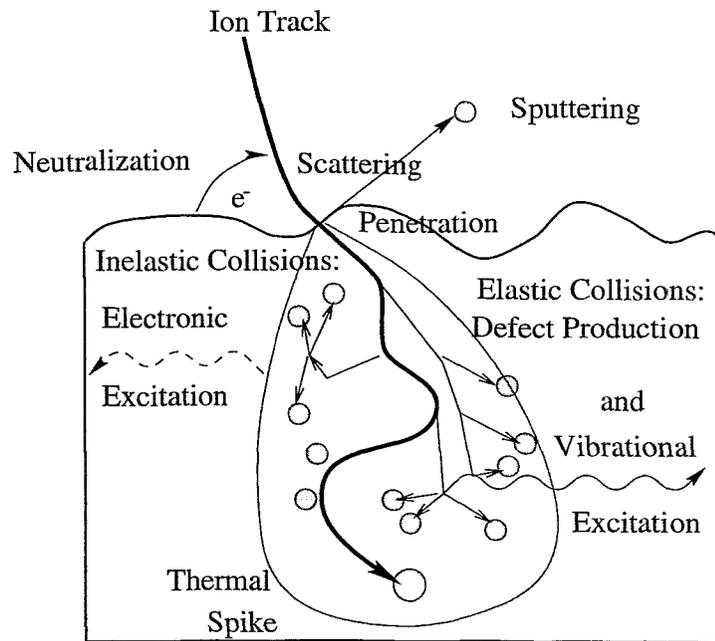


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Prozesse, die entlang einer Ionen- und Elektronen-Trajektorie auftreten können.

8.1.1 Inelastischer und elastischer Energieverlust

Die wesentlichen Wechselwirkungen zwischen einem energetischen Ion und den Targetatomen sind die elastischen („nuklearen“) Kollisionen und die inelastischen („elektronischen“) Energieverluste. Da die interatomare Wechselwirkung bei starker Annäherung von Projektil und Targetatom repulsiv ist, wird das energetische Teilchen elastisch gestreut und überträgt Energie und Impuls an den Stoßpartner. Man bezeichnet dieses dann als *Nuclear Stopping*.

Ein gewisser Teil der kinetischen Energie des Projektils geht aber auch durch die Wechselwirkung mit den inneren und äußeren Elektronenschalen des Stoßpartners verloren (*Electronic Stopping*). Bei kleinen Energien treten Plasmonenverluste, Anregungen von Valenzzuständen und Ionisationseffekte auf, während bei höheren Energien auch kernnahe Schalen angeregt werden können.

Lindhard *et al.* [272] haben die Rolle der beiden Prozesse untersucht und festgestellt, daß bei Ionenenergien im MeV-Bereich der elektronische Energieverlust, bei Energien im keV-Bereich und darunter der nukleare Energieverlust dominiert. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten elektronischer Anregungen ist eine allgemeine theoretische Beschreibung des inelastischen Energieverlusts sehr schwierig, da neben der Spezies der kollidierenden Teilchen ihre Relativgeschwindigkeit und der Stoßparameter zu berücksichtigen sind. Für kleine Ionengeschwindigkeiten, $v \approx Z_1^{2/3} e^2 / \hbar$, haben Lindhard-Scharf [273] eine einfache Näherungsformel für

den elektronischen Energieverlust angeben:

$$-\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} = S_e(E) \approx \xi_e 8\pi^2 a_B \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{v}{c^2/\hbar}. \quad (8.1)$$

Dabei ist v die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner und ξ_e eine Funktion der atomaren Atomzahl Z_1 , die näherungsweise der Relation $\xi_e \approx Z_1^{1/6}$ folgt.

8.2 Molekularodynamik

Als Molekularodynamik¹ wird die numerische Integration der klassischen gekoppelten Bewegungsgleichungen eines System von N punktförmigen Teilchen [276, 277, 278] bezeichnet, welche die Massen m_i haben und über ein Potential $V(\mathbf{r}^N)$ wechselwirken.

Im Rahmen der klassischen Mechanik läßt sich die Dynamik eines solchen Systems auf Grundlage der Lagrangeschen Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}_i} = 0, \quad i = 1 \dots N \quad (8.2)$$

beschreiben. Die Lagrangesche Funktion ergibt sich dabei aus der kinetischen und potentiellen Energie des Systems, $\mathcal{L}(\mathbf{q}_i, \dot{\mathbf{q}}_i) = K - V = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{q}}_i^2 - V(\mathbf{q}^N)$. Identifiziert man die generalisierten Koordinaten \mathbf{q}_i der N Atomen mit den kartesischen Koordinaten \mathbf{r}_i folgen aus Gl. (8.2) unmittelbar die Kräfte auf die Atome i :

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}^N), \quad i = 1 \dots N. \quad (8.3)$$

Durch die numerische Lösung dieser $3N$ gekoppelten Differentialgleichungen zweiter Ordnung ist man in der Lage, den gesamten Phasenraum, der dem System zur Verfügung steht, zu beschreiben. Die Berechnung der Teilchentrajektorien erfolgt, indem man die Gleichungen 8.3 auf $6N$ Differentialgleichungen erster Ordnung transformiert:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i/m_i, \quad (8.4)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}^N) = \mathbf{F}_i. \quad (8.5)$$

Die potentielle Energie setzt sich dabei aus dem interatomaren Potential (\rightarrow Kapitel 6) und den äußeren Potentialen zusammen: $V = \phi(\mathbf{r}^N) + V_{ext}$.

Sofern keine äußeren Potentiale wirken, ist die Gesamtenergie des Systems eine Erhaltungsgröße. Für die Simulation von ionenstrahlinduzierten Prozessen ist es

¹Diese etwas mißverständliche Bezeichnung ist historisch bedingt, da das Verfahren ursprünglich für Moleküle (zunächst repräsentiert durch harte Kugeln) verwendet wurde [274, 275].

dagegen sinnvoll, die Temperatur im Simulationsvolumen konstant zu halten. Dieses geschieht typischerweise mit Hilfe der Langevin-Gleichung durch die Berücksichtigung einer geschwindigkeitsabhängigen Friktionskraft und einer zusätzlichen stochastischen Kraft $\xi(t)$ [276], welche die Ankopplung an ein äußeres Wärmebad beschreiben. Obwohl die Langevin-Dynamik zu Phasenraumtrajektorien führt, die irreversibel in der Zeit sind, liefert diese Methode eine korrekte Beschreibung eines kanonischen Ensembles.

Neben der Temperaturkontrolle müssen auch die inelastischen Energieverluste (\rightarrow Abschnitt 8.1.1) berücksichtigt werden, die bei höheren Ionenenergien eine zusätzliche Energiedissipation bewirken. Dieses kann im Rahmen des bereits vorgestellten Lindhard-Modells (siehe Gl. 8.1) durch die Berücksichtigung einer weiteren Friktionskraft geschehen.

Die Bewegungsgleichungen lauten dann schließlich

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i - (\beta_{\text{Lindhard}} + \beta_{\text{Langevin}}) \dot{\mathbf{r}}_i + \xi(t), \quad i = 1 \dots N, \quad (8.6)$$

wobei der makroskopische Friktionskoeffizient durch

$$\beta_{\text{Lindhard}} = K \rho \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad (8.7)$$

gegeben ist. Hierbei sind ρ die Targetdichte, Z_1 die Atomzahl des Projektils, Z_2 die Atomzahl des Targets und $K=0.857 \text{ eV}^{1/2} \text{ \AA}^2$ eine Konstante.

8.2.1 Integrationsschemata

Die Standardmethode zur Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen (wie z.B. Gl. 8.3, 8.4, 8.5) ist das Verfahren der finiten Differenzen. Dabei berechnet man prinzipiell aus den atomaren Positionen \mathbf{r}_i und Geschwindigkeiten \mathbf{v}_i zum Zeitpunkt t die Positionen und Geschwindigkeiten zu einem etwas späteren Zeitpunkt $t + \delta t$. Die Gleichungen werden dabei schrittweise gelöst, wobei die atomaren Kräfte durch die Gleichung $m_i \mathbf{a}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}^N)$ bestimmt sind.

Besonders übersichtlich ist der Verlet-Algorithmus [279, 280], der sich aus der Addition der Taylorentwicklungen

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \delta t + \frac{\delta t^2}{2} \mathbf{a}_i(t) + \dots \quad (8.8)$$

und

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t) \delta t + \frac{\delta t^2}{2} \mathbf{a}_i(t) + \dots \quad (8.9)$$

ergibt, wenn man beim Glied dritter Ordnung abbricht:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}_i(t). \quad (8.10)$$

Die Geschwindigkeit der Teilchen tritt hier nicht explizit auf, kann aber aus dem Differenzenquotienten

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (8.11)$$

berechnet werden. Darüber hinaus existieren zahlreiche andere numerische Methoden, die zur Lösung der Gleichungen 8.3, 8.4 und 8.5 geeignet sind, wie etwa das *Leap-Frog*- oder das *Predictor-Corrector*-Verfahren [276]. Keines der einzelnen Schemata ist aber in allen Belangen überlegen, so daß die Wahl des geeigneten Algorithmus wesentlich von den spezifischen Anforderungen der jeweiligen MD-Simulation abhängt.

Bei interatomaren Potentialen, die winkelabhängige Mehrkörperterme enthalten, erfordert die Berechnung der interatomaren Kräfte den größten Rechenaufwand. Deshalb sind *Predictor-Corrector*-Verfahren, welche die mehrfache Berechnung der interatomaren Kräfte pro Zeitschritt verlangen, ungeeignet. Andererseits können bei numerisch stabilen Algorithmen deutlich größere Zeitintervalle δt verwendet werden, so daß sich die Gesamtzahl der MD-Schritte verringert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein modifiziertes Beeman-Verfahren² verwendet [277], das bei guter numerischer Stabilität mit einer einzigen Kraftfeldberechnung pro Zeitschritt auskommt:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t^2}{6} [4\mathbf{a}_i(t) - \mathbf{a}_i(t - \delta t)] \quad (8.12)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{12} [5\mathbf{a}_i(t + \delta t) - 8\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t - \delta t)] . \quad (8.13)$$

Dieses Verfahren ist im Vergleich zur Verlet-Methode speicherintensiver, da die Kräfte für drei aufeinanderfolgende Zeitschritte protokolliert werden müssen, zeigt aber geringere Energieschwankungen für den Einzelschritt. Dabei ist der Algorithmus nicht selbststartend, so daß der erste Punkt im Phasenraum mit Hilfe eines anderen Verfahrens bestimmt werden muß. Dafür wurde der *Velocity-Verlet*-Algorithmus verwendet [276].

8.2.2 Simulationszelle und Randbedingungen

Molekulardynamische Simulationen erfassen immer nur einen Ausschnitt eines makroskopischen Systems, wie etwa eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit. Die räumliche Begrenzung der Simulationszelle kann deshalb dazu führen, daß die Simulation durch den Einfluß der Ränder gestört wird.

Dieses Problem umgeht man durch die periodische Fortsetzung der Simulationszelle im Ortsraum, so daß ein unendlich ausgedehntes Gitter entsteht. Dabei gilt

²Bei der Berechnung der Geschwindigkeiten unterscheiden sich die Vorfaktoren von der ursprünglichen Variante

für die Ortsvektoren der Atome \mathbf{r}_i innerhalb eines Zellvolumens $L_x L_y L_z$ [276]:

$$\mathbf{r}_i(R_x, R_y, R_z) = \mathbf{r}_i(R_x + nL_x, R_y + kL_y, R_z + lL_z), \quad n, k, l \in \mathbf{Z}. \quad (8.14)$$

Wenn die Ausdehnung der Simulationszelle doppelt so groß wie der Wechselwirkungsradius des Potentials ist, kann man die *Minimum-Image*-Konvention verwenden [277], bei der für die Wechselwirkung des Atoms i nur die $N - 1$ Atome in Betracht gezogen werden, die innerhalb einer gedachten Simulationszelle liegen, deren Zentrum das Atom i bildet.

Für die molekulardynamischen Rechnungen dieser Arbeit wurden zweidimensional periodisch fortgesetzte Simulationszellen verwendet, welche die Beschreibung von Oberflächen und Wachstumsprozessen ermöglichen. Dabei können die Atome in frei wählbaren Randbereichen fixiert oder an ein Wärmebad gekoppelt werden (\rightarrow Abschnitt 8.2.4). Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluß der Bildzellen auf Wärmeleitungseffekte und Druckrelaxation zu kontrollieren.

8.2.3 Nachbarschaftslisten und *Linked Cells*

Die Berechnung der atomaren Kräfte und Energien verlangt bei den meisten Potentialen nur die Berücksichtigung der Nachbaratome, die innerhalb eines *Cutoff*-Radius, R_{cut} , um das Atom i liegen (siehe z.B. Gl. 7.3). Folglich ist die Bestimmung der Abstände und Winkel zu weiter entfernt positionierten Atomen überflüssig. Um die relevanten Nachbaratome schnell identifizieren zu können, führt man sogenannte Nachbarschaftslisten. Diese beinhalten die Indizes aller Teilchen, die innerhalb eines erweiterten Abscheideradius $R_{List} > R_{cut}$ um das jeweilige Atom i liegen. Bei der Berechnung der interatomaren Kräfte muß man dann nur die Atome berücksichtigen, welche in der Nachbarschaftsliste protokolliert sind. Die Zeit, welche das schnellste Atome benötigt, um die Distanz $R_{List} - R_{cut}$ zu durchlaufen, bestimmt dann das Zeitintervall, innerhalb dessen die Nachbarschaftslisten aktualisiert werden müssen.

Die Verwendung von Nachbarschaftslisten sorgt dafür, daß die Rechenzeit für die Bestimmung der interatomaren Kräfte nicht mehr quadratisch, sondern nur noch linear mit der Teilchenzahl anwächst. Bei größeren Zellen nimmt die Erstellung der Listen allerdings erhebliche Rechenzeit in Anspruch. Wenn in sehr dynamischen Systemen die Aktualisierungsintervalle kurz werden, kann der Aufwand für die Erstellung der Nachbarschaftslisten sogar den bei der Kraftberechnung erzielten Rechenzeitgewinn nivellieren.

Aus diesem Grund ist die Kombination mit der *Linked-Cell*-Methode [276] ein geeignetes Verfahren. Dabei wird die Simulationszelle in eine Zahl von Unterwürfel aufgeteilt, denen die Atome mit Hilfe eines einfachen Algorithmus zugeordnet werden können. Beim Aktualisieren der Nachbarschaftsliste genügt es dann, sich auf die Atome in den jeweils benachbarten Unterwürfeln zu beschränken.

Der in dieser Arbeit eingesetzte MD-Code verwendet die vorangehend skizzierte Kombination aus Nachbarschaftslisten und *Linked-Cell*-Technik und ermöglicht

so die effiziente Simulation sehr großer Ensembles innerhalb vernünftiger Rechenzeiten.

8.2.4 Thermalisierung

In Abschnitt 8.2 wurde die Langevin-Gleichung eingeführt, welche die Ankopplung an ein äußeres Wärmebad durch eine Friktions- und eine stochastische Kraft beschreibt. In der Literatur existieren zahlreiche Algorithmen zur Simulation eines kanonischen NVT-Ensembles, unter denen insbesondere der Nosé-Hoover Thermostat bekannt ist [276, 281]-[284].

In dieser Arbeit wurde die leicht zu implementierende Methode von Berendsen *et al.* [285] verwendet. Grundlegende Idee dieses Verfahren ist es, den Friktionskoeffizienten in Gl. 8.6 so zu wählen, daß sich die aktuelle Temperatur $T(t)$ des Gesamtsystems in erster Ordnung dem Referenzwert T_o annähert:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_o - T(t)}{\tau} \quad (8.15)$$

Unter Verzicht auf stochastische Störungen lautet die Langevin-Gleichung dann:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \frac{c_V}{k_B \tau} \frac{T_o - T(t)}{T(t)} \mathbf{v}_i, \quad (8.16)$$

wobei c_V die Wärmekapazität pro Freiheitsgrad und k_B die Boltzmannkonstante sind. Die Temperatur zum Zeitpunkt t folgt aus der Relation

$$\frac{3}{2} N k_B T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2. \quad (8.17)$$

Wenn man die Beziehung

$$\frac{\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) + \mathbf{v}_i(t - \delta t/2)}{\delta t} = \mathbf{F}_i/m_i \quad (8.18)$$

verwendet, kann die Ankopplung an das Wärmebad durch das Skalieren der Geschwindigkeiten mit dem Faktor

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{2c_V}{k_B} \left(\frac{\Delta t}{\tau_T} \left[\frac{T_o}{T(t - \delta t/2)} - 1 \right] \right)} \quad (8.19)$$

erfolgen.

An dieser Stelle sei abschließend erwähnt, daß die klassisch berechneten Temperaturwerte von den realen Temperaturen abweichen, da der Beitrag der Nullpunktsschwingungen zur kinetischen Energie unberücksichtigt bleibt (siehe dazu z.B. [286]). Dieses gilt insbesondere, wenn $T \ll \theta_{Debye}/2$.

8.2.5 Stabilitätsuntersuchungen

Die Energiestabilität eines mikrokanonischen Systems hängt von verschiedenen Einflußgrößen ab. Wesentlicher Faktor ist die numerische Genauigkeit des Integrationsalgorithmus und die Zeitschrittlänge. Darüber hinaus haben natürlich auch Unstetigkeiten im Kraftfeld erheblichen Einfluß auf die Energiestabilität, so daß ein MD-Lauf Auskunft über die Güte des Potentials geben kann. Im folgenden werden die Ergebnisse einiger Vergleichsrechnungen zur Bewertung dieser Einflußgrößen gezeigt. Mit Hilfe der Tersoff-Potentiale für Si, SiC und C wurde in einer zweidimensional periodisch fortgesetzten Zelle die freie Bewegung von 252 Atomen simuliert, indem das jeweilige System nach einer Thermalisierungsphase von tausend Zeitschritten über ein Zeitintervall von 1 ps frei integriert wurde.

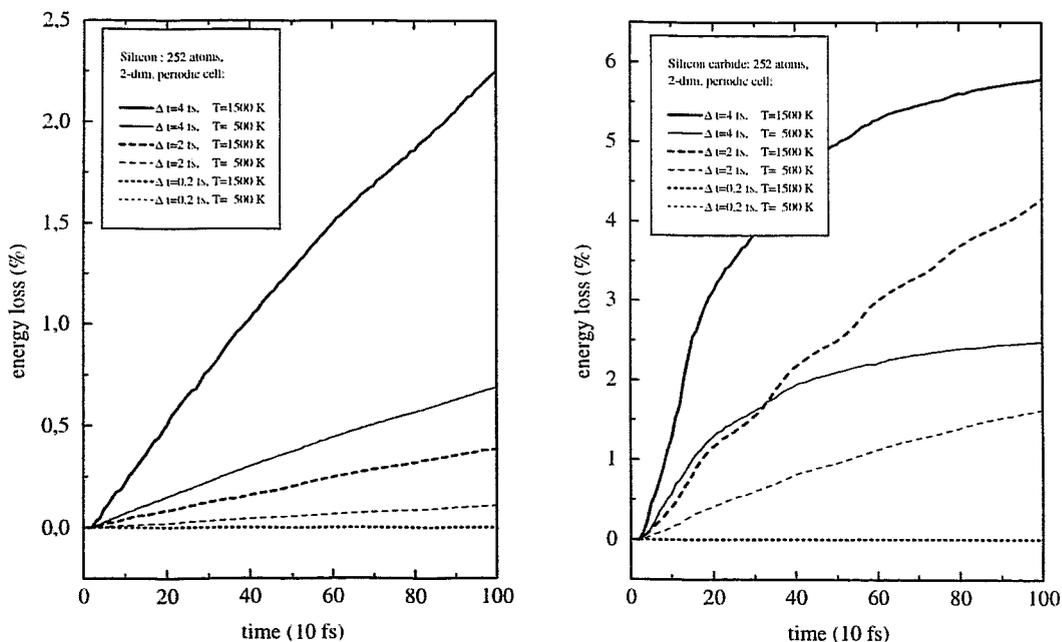


Abbildung 8.2: Energieverlust bei 500 K und 1500 K für eine ideale Siliziumzelle (links) und Siliziumkarbidzelle (rechts) aus 252 Atomen, die mit Zeitschritten von 0.2 fs, 2 fs und 4 fs simuliert wurden.

Das linke Bild in Abbildung 8.2 zeigt das Ergebnis der Simulation für Silizium. Bei einer Zeitschrittlänge von 0.2 fs ist die Energieerhaltung bei 500 K und 1500 K sehr gut. Erst bei einer vierzigfach größeren Schrittlänge treten signifikante Energieänderungen von etwa 2 % auf, wenn die Temperatur des Ensembles vorher auf

1500 K eingestellt wurde. Eine identische Rechnung mit Hilfe des Kraftfelds für SiC ist im rechten Bild von Abb. 8.2 dargestellt. Die Rechnung zeigt unter gleichen Bedingungen deutlich größere Energieänderungen als beim Si, die bis zu 6 % ansteigen.

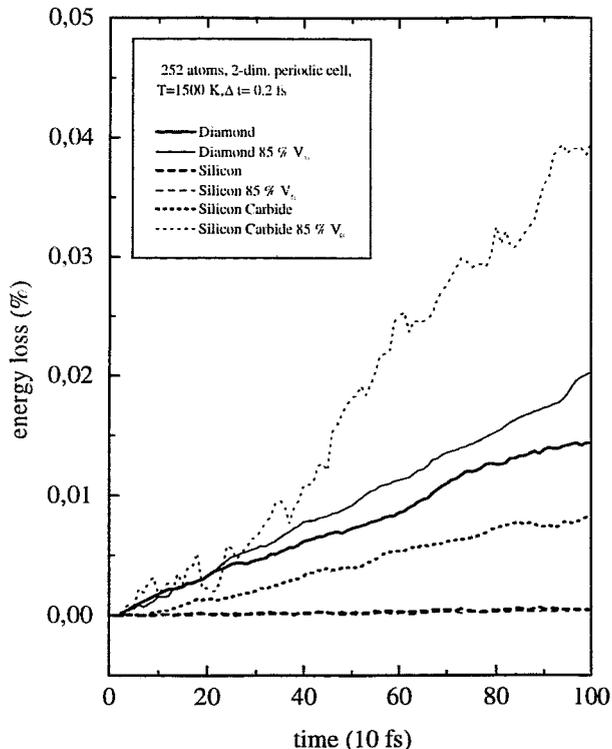


Abbildung 8.3: Vergleich der Energieänderung mit den Potentialen von Si, SiC und C bei 1500 K und 0.2 fs Schrittlänge bei statischem Gleichgewichtsvolumen und bei komprimiertem Volumen.

Eine weitere Rechnung wurde für die Zeitschrittlänge von 0.2 fs bei 1500 K Systemtemperatur mit den Potentialen für Si, SiC und C durchgeführt. In Abb. 8.3 ist das Ergebnis dargestellt. Für die Siliziumzelle ist praktisch keine Energieänderung zu erkennen, und auch die Simulation der komprimierten Zelle zeigt keine Abweichungen. Dagegen ist beim C- und SiC-Potential ein deutliches Ansteigen der Energieverluste zu erkennen, die insbesondere in der komprimierten SiC-Zelle signifikant sind. Es zeigt sich, daß neben der numerischen Genauigkeit der Integrationsroutine die Qualität des Kraftfelds von entscheidender Bedeutung für die Energieerhaltung ist. Aus den erkennbar stärkeren Schwankungen bei den Rechnungen für SiC und C kann man schließen, daß diese Potentiale Unstetigkeiten in der Potentialhyperfläche oder deren Ableitung besitzen, die sich in der Integration signifikant bemerkbar machen.

tung besitzen, die sich in der Integration signifikant bemerkbar machen.

9

Simulation des ionengestützten Schichtwachstums von Bornitrid

Das in Kapitel 7 vorgestellte interatomare Potential für Bornitrid ergibt in Verbindung mit der molekulardynamischen Methode ein leistungsfähiges Werkzeug, um Details der ionengestützten Schichtabscheidung von Bornitrid zu simulieren. Molekulardynamische Simulationen von Wachstumsprozessen, die bei Bedingungen ähnlich dem Experiment durchgeführt werden, bleiben aber dennoch ein besonderes Problem für moderne Computer, auch wenn die Verwendung klassischer Kraftfelder die Effizienz solcher Rechnungen erheblich steigern kann. Aus diesem Grunde ist es das Ziel derartiger Simulationen, Detailprozesse zu isolieren und deren Rolle beim Schichtwachstum zu verstehen. In diesem Kapitel wird die Rolle der Ionenenergie für die Struktur und Bindung der gewachsenen Filme durch die Simulation des Mehrfachbeschusses eines *c*-BN-Targets mit energetischem Bor und Stickstoff untersucht. Dabei wird eine ältere Variante des in Kapitel 7 vorgestellten Potentials verwendet, die sich in der Behandlung der Bor-Bor-Bindung und in der fehlenden Korrektur der Bindungsordnung unterscheidet. Die entsprechenden Parameter sind in Anhang A.3 gegeben. Auf die Ergebnisse dieses Kapitels hat die vereinfachte Form des Kraftfelds keinen signifikanten Einfluß wie Vergleichsrechnungen mit dem verbesserten Potential zeigen. Es werden deshalb in Übereinstimmung mit der korrespondierenden Publikation [287] die Ergebnisse der ursprünglichen Rechnung vorgestellt.

9.1 Simulation

Das Filmwachstum auf *c*-BN wird in einer halbumendlichen Zelle mit periodischen Randbedingungen an den *x-z*- und *y-z*-Ebenen simuliert, bei der die *z*-Achse in Richtung der Oberflächennormalen liegt. Das *c*-BN-Target ist in (100)-Richtung orientiert und besteht aus 1216 Atomen mit jeweils 32 Atomen pro Ebene. Der alternierende Beschuß des Targets mit energetischen Bor- und Stickstoffatomen

wird bei Energien von 10 bis 600 eV untersucht. Dieses entspricht den Verhältnissen bei der massenselektierten Ionenstrahldeposition, wie sie von Hofsäss *et al.* durchgeführt wird [73]. Da im Gegensatz zu den meisten IBAD-Methoden auch das Bor energetisch angeboten werden kann, kommt das Verfahren ohne zusätzlichen Edelgasbeschuß aus. Alle Projektile werden als neutral behandelt, da der Ladungszustand nur bei den ersten Kollisionen eine Rolle spielt und den Wachstumsmechanismus nicht beeinflusst [53]. Inelastische Energieverluste werden wegen der geringen Ionenenergie vernachlässigt¹. Für jede Ionenenergie wird eine Beschußfolge von dreihundert Projektilen mit zufällig bestimmten Auftreffpunkten in der x - y -Ebene simuliert. Die gewählte Teilchenzahl entspricht etwa einer Volumenzunahme des c -BN-Targets um 24 % oder zehn ideal strukturierten Ebenen. Nach jedem Einschuß werden die Bindungstypen und die Bindungsordnung innerhalb einer Wechselwirkungssphäre von $r_{cut} = 1.9 \text{ \AA}$ für alle im Film gebundenen Atome analysiert. Die Zeitintervalle zwischen den Teilcheneinschüssen variieren in Abhängigkeit von der Energie zwischen 500 fs bei 10 eV und 2 ps bei 600 eV. Der resultierende Teilchenfluß liegt mehrere Größenordnungen über dem experimentellen Wert und führt zu einer starken Überhitzung des Targets. Aus diesem Grunde werden sämtliche Atome mit Hilfe der Berendsen-Methode [285] auf 700 K gekühlt ($\tau=50$ –100 fs). Entsprechend eines von Luedtke und Landman [288] vorgeschlagenen Verfahrens wird nur für die letzten zehn eingeschossenen Atome die volle Dynamik der Bewegung zugelassen.

Nach dem letzten Einschuß wird die Wärmebadankopplung beendet und über 25 ps mit voller Dynamik weitergerechnet, so daß die gebildeten Strukturen relaxieren können. Dabei wird die Strukturanalyse vor und nach dieser Relaxation vorgenommen und die Konzentration an sp -, sp^2 - und sp^3 -gebundenen Atomen im Film berechnet.

9.2 Ergebnis

In Abbildung 9.1 sind für alle berechneten Energien die Bindungsanteile im deponierten Film dargestellt. Sämtliche Kurvenverläufe zeigen einen signifikanten Umkehrpunkt bei etwa 100 eV Ionenenergie. Der sp^3 -Gehalt des Films liegt hier bei nahezu 75 %. Dieses bedeutet, daß die Anzahl der sp^3 -Bindungen im Target unverändert bleibt, während die aufgewachsenen Atome weitgehend sp^2 -gebundenen sind. Ein geringes Anwachsen des sp^3 -Gehalts findet man dagegen nur bei thermischen Energien. Oberhalb der Schwelle von 100 eV nimmt der sp^2 -Anteil der Bindungen stark zu. Hier dominieren die *Subsurface*-Prozesse. Mit steigender Energie erhöht sich die Anzahl der atomaren Versetzungen, und Gitterstörungen treten auf. Der funktionale Verlauf des sp^2 -Gehalts über der Energie ähnelt einer Abhängigkeit proportional \sqrt{E} , ähnlich der nuklearen *Stopping Power* bei

¹Allerdings ist diese Möglichkeit im MD-Programm vorgesehen.

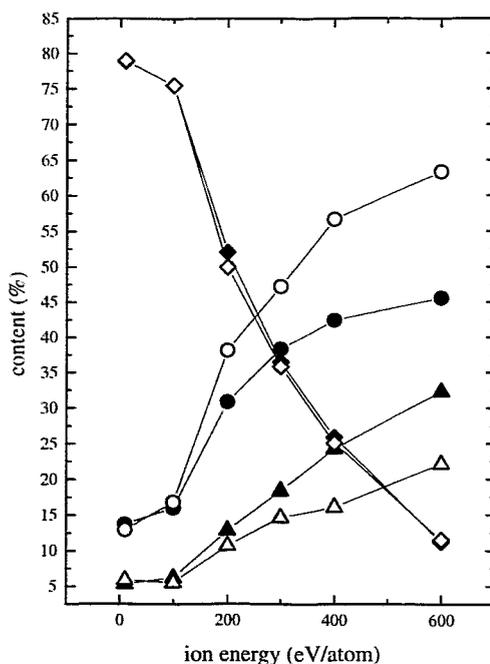


Abbildung 9.1: Analyse der Bindungen im *c*-BN-Target nach dem Beschuß mit Bor und Stickstoff. Das Target wurde nach jedem Einschuß auf 700 K gekühlt. Die offenen Diamantsymbole (\diamond) zeigen den sp^3 -, Kreise (\circ) den sp^2 -, und Dreiecke (\triangle) den sp -Gehalt. Die geschlossenen Symbole geben das Ergebnis der Bindungsanalyse nach der Relaxation der Struktur an.

niedrigen Energien [289]. Dabei liegt die Anzahl der zerstäubten und das Target durchwandernden Teilchen unter 1% der Gesamtatomzahl.

Bei allen Simulationen tritt eine amorphe locker gepackte Struktur auf, die aus zwei- und dreifach koordinierten Bindungen besteht. Dagegen gibt es kein Anzeichen für die Bildung einer dichten Phase. Ungeradzahlige Ringe, welche für ein amorphes Netzwerk typisch sind, treten nicht auf, da N-N- und B-B-Bindungssequenzen energetisch ungünstig sind. Die Relaxation der Struktur führt zu einer Verdichtung des Films und einer Abnahme der sp -Bindungen, während der sp^3 -Gehalt durch die abschließende Relaxation kaum verändert wird.

In Abbildung 9.2 sind verschiedene Filmstrukturen nach dem Einschuß von dreihundert Projektilen dargestellt. Insbesondere das Ergebnis für 200 eV Ionenenergie zeigt ein bemerkenswertes Resultat: Auf einem weitgehend ungestörten

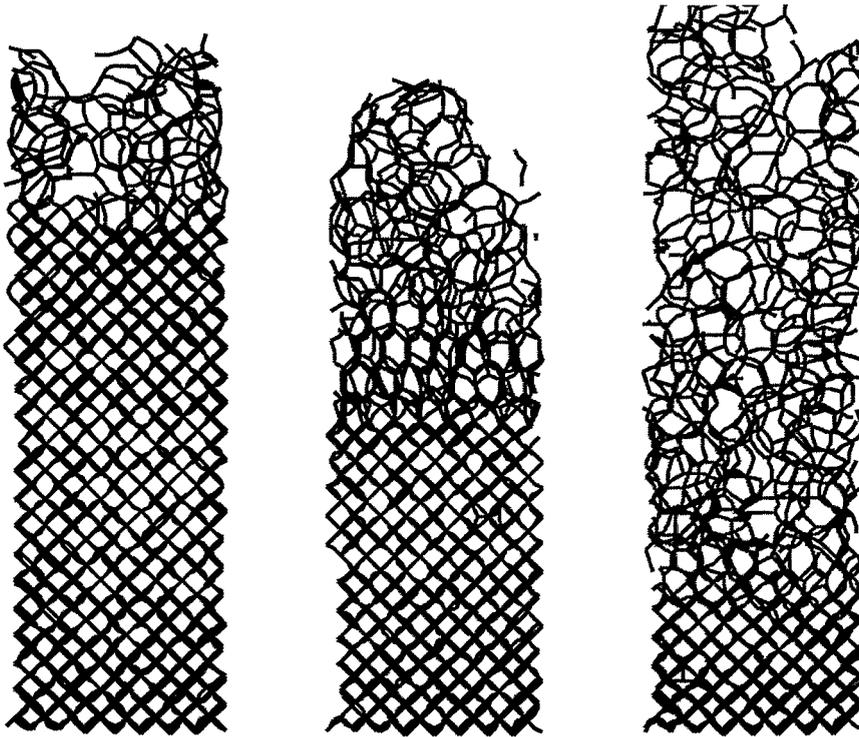


Abbildung 9.2: Struktur des *c*-BN-Targets nach dem Einschluß von 150 Bor- und 150 Stickstoffatomen bei 10, 200 und 500 eV Ionenenergie. Die bei 200 eV erzeugte Filmstruktur zeigt eine deutlich erkennbare Zwischenschicht mit vertikal orientierten Sechseringen.

Bereich des *c*-BN-Targets hat sich eine texturierte Zwischenschicht aus vertikal orientierten Sechseringen gebildet. Auch die anderen Strukturen zeigen die Andeutung von Ringbildung an den Grenzflächen.

9.3 Diskussion

Aus der vorliegenden Simulation lassen sich einige Rückschlüsse auf die realen Wachstumsverhältnisse bei der Filmdeposition von Bornitrid ziehen.

Die Energieabhängigkeit der Filmstruktur zeigt, daß unterhalb einer Energieschwelle von 100 eV Oberflächenprozesse wesentlich sind, während oberhalb *Subplantations*-Prozesse dominant werden. Dieses entspricht weitgehend der experimentell gefundenen unteren Grenze für das *c*-BN-Wachstumsregime, wie sie Hofsäss *et al.* [76] angeben, und beweist, daß die Strukturbildung der kubischen Phase ein Prozeß ist, der im Volumen stattfindet (*Subplantation*). Obwohl die

sp^3 -Bindung gegenüber allen anderen Konfigurationen energetisch bevorzugt ist, tendiert das System dazu, niedriger koordinierte Bindungen aufzubauen. Diese Beobachtung läßt sich mit dem bereits in Abschnitt 4.6.1 diskutierten Kristallisationsverhalten polymorpher Systeme erklären. Die athermischen Depositionsbedingungen führen dazu, daß aufgrund der Konfigurationsentropie niedrig koordinierte Strukturen begünstigt werden. Dieses steht in Übereinstimmung zur Argumentation von Robertson [96], daß eine große Zahl atomarer Umordnungen in der Stoßkaskade immer zur Bildung von Phasen mit geringerer Dichte führt. Die Morphologie der im Computermodell erzeugten BN-Filme ist im wesentlichen eine Folge des immens hohen Ionenstroms. Sie gibt aber eine klare Vorstellung über die mögliche Struktur amorpher Bornitrids. Das System bildet bevorzugt die energetisch günstigen Sechseringe. Die Selektivität der chemischen Bindung behindert dabei die Bildung von ungeradzahligen Ringen, die beispielsweise im amorphen Kohlenstoff auftreten und die Bildung räumlich dichter Strukturen ermöglichen. Um eine räumliche Vernetzung zu erzielen, sind bei Bornitrid deshalb lineare sp -Bindungen notwendig. Da das System die Möglichkeit hat, das Volumen zu vergrößern, ist die Anzahl der frustrierten Bindungen gering, wie sie Widany [290] bei der Abschreckung von BN in fixierten Volumina findet. Die Bildung der texturierten Zwischenschicht, deutet darauf hin, daß die Orientierung der Ringstrukturen parallel zur Strahlrichtung die Konformation darstellt, bei welcher der Impulsübertrag der einfallenden Ionen auf den wachsenden Film am geringsten ist.

10

Zusammenfassung und Ausblick

„PUNKT.

Über den Punkt gibt es eigentlich wenig zu sagen.

Er versteht sich von selbst.“

(ROR WOLF, aus „Raoul Tyanchirers Mitteilungen an Ratlose“)

Die vorliegende Arbeit präsentiert atomistische Computersimulationen zu Struktur und Wachstum von Bornitrid.

Mit Hilfe von Gesamtenergierechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie werden zunächst für alle BN-Polymorphe die Gitterkonstanten, Bindungsenergien und Kompressionsmoduln bestimmt. Für die relevante kubische und hexagonale Modifikation werden die elastischen Tensoren ermittelt und die Zustandsgleichungen bei hydrostatischem Druck abgeleitet. Die Debye-Grüneisen-Näherung dient im weiteren zur Berechnung der vollständigen thermodynamischen Potentiale für *c*-BN und *h*-BN, aus denen die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten und des Kompressionsmoduls der kubischen Phase ebenso wie die *c*-BN ↔ *h*-BN Gleichgewichtslinie im *p*-*T*-Zustandsdiagramm ermittelt werden. Auf Grundlage dieser Betrachtungen wird das kubische Bornitrid als thermodynamisch stabile Modifikation unter Standardbedingungen identifiziert und Solozhenkos Variante [291] des Phasendiagramms verifiziert.

Im weiteren werden erstmals die Bildungsenergien verschiedener intrinsischer Punktdefekte in *c*-BN und *h*-BN bestimmt und die Deformation des umgebenden Gitters charakterisiert. Die gefundenen Defektbildungsenergien zeigen in Übereinstimmung zum Experiment, daß der Bor-Platzwechseldefekt und die Stickstoffvakanz in beiden kristallinen Modifikationen die dominierenden Punktdefekttypen sind. Es wird gefunden, daß interkalierte Zwischengitteratome in *h*-BN gebundene Zustände bilden, die zur Aufweitung der Netzebenenabstände und zu Deformation der basalen Ebenen führen. Die Defekte werden als mögliche Wachstumskeime für die Bildung der kubischen Phase im *t*-BN diskutiert.

Ausgehend von einer umfangreichen Analyse der Bindungseigenschaften von Bor, Stickstoff und Bornitrid folgt im Hauptteil der Arbeit die Entwicklung eines

klassischen interatomaren Potentials, das auf Paulings Konzept der chemischen Bindungsordnung basiert. Es wird eine systematische Anpassung der Potentialparameter mit Hilfe von Referenzdaten aus *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt. Das resultierende Potential erlaubt die physikalisch vernünftige Modellierung der Bindungseigenschaften aller kristallinen BN-Modifikationen, von Borclustern und kristallinem α -Bor, zahlreicher Moleküle sowie von Punktdefekte in *c*-BN und *h*-BN. Im Bereich starker interatomarer Annäherung geht es in die Form eines abgeschirmten Coulombpotentials über und läßt somit die korrekte Modellierung der bei energetischem Ionenbeschuß auftretenden Prozesse zu. Aufgrund der einfachen analytischen Form eröffnet das Potential die Möglichkeit, realistische molekulardynamische Simulationen großer Ensembles aus Bor und Stickstoff auf Zeitskalen durchzuführen, die bisher keinem anderen Verfahren zugänglich sind. In einem abschließenden Beispiel wird die Simulation des Ionenbeschusses eines *c*-BN Targets bei verschiedenen Energien gezeigt. Die gefundene Energieabhängigkeit der Zusammensetzung zeigt, daß athermische Prozeßführung zur Bildung einer Phase geringer Dichte führt, deren Struktur durch die Selektivität der BN-Bindung bestimmt wird.

Das in dieser Arbeit entwickelte reaktive Clusterfunktional zur Modellierung der Bindungseigenschaften von Bornitrid eröffnet in Verbindung mit der molekulardynamischen Methode oder Monte-Carlo-Verfahren in der Zukunft die Möglichkeit, Computersimulationen zu zahlreichen Aspekten der Schichtdeposition von Bornitrid durchzuführen und die wesentlichen Mechanismen aufzuklären. Als mögliche Anwendungen lassen sich nennen:

- Berechnung von Defektdichten und Schadensprofilen bei Ionenbeschuß von *c*-BN und *h*-BN mit B, N oder Edelgasen.
- Die Berechnung von Ionenstrahlinduzierten Spannungszuständen.
- Die Untersuchung der Verdichtung der basalen Ebenen des *t*-BN durch Ionenbeschuß.
- Die Berechnung von Sputterraten.
- Die Untersuchung möglicher Prozeßwege zur reinen CVD-Abscheidung von BN.
- Die Untersuchung von Stöchiometrieeffekten bei der Schichtabscheidung.
- Die Charakterisierung amorpher Zustände.
- u.v.a.m. . . .

Anhang

A.1 Elastische Konstanten 2. Ordnung

Die Lage eines Körperpunkts \mathbf{r} im vorgegebenen Koordinatensystem wird bei der Deformation eines Körpers im allgemeinen verändert und nimmt die neue Position \mathbf{r}' ein. Die Verschiebung des Körperpunkts wird durch den Verschiebevektor \mathbf{u} dargestellt, dessen Komponenten folgendermaßen gegeben sind:

$$u_i = x'_i - x_i. \quad (\text{A.1})$$

Die Vorgabe des Vektors \mathbf{u} als Funktion der Koordinaten x_i bestimmt dabei vollständig die Deformation des festen Körpers.

Die Elastizitätskonstanten zweiter Ordnung werden nach Brugger [292] als zweite Ableitungen der Gitterenergie pro Zellvolumen nach den Lagrangeschen Verzerrungsparametern bestimmt:

$$c_{ijkl} = \frac{1}{V_o} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right|_{\eta=0}, \quad (\text{A.2})$$

wobei

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial x'_k}{\partial x_i} \frac{\partial x'_k}{\partial x_j} - \delta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \sum_k \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right). \quad (\text{A.3})$$

Bei kleinen Deformationen sind die Verschiebungen u_i und deren Ableitungen nach den Koordinaten klein, so daß der letzte Term im Ausdruck A.3 als Größe zweiter Ordnung vernachlässigt werden kann. Somit lautet der Verzerrungstensor für kleine Deformationen:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (\text{A.4})$$

Die Elastizitätskonstanten zweiter Ordnung stellen (bei $p = 0$) den Zusammenhang zwischen Deformationsenergie und den Verzerrungstensen her:

$$U = E - E_o = \frac{1}{2} V_o \sum_{ijkl} c_{ijkl} u_{ij} u_{kl}. \quad (\text{A.5})$$

Die Indizes lassen sich aus Symmetriegründen mit Hilfe der Voigt-Notation zu Paaren zusammenfassen: 11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 31 \rightarrow 5 und 12 \rightarrow 6. Aufgrund der Kristallsymmetrie können die Elemente im Elastizitätstensor dann weiter reduziert werden.

Kubische Symmetrie

Bei kubischer Kristallsymmetrie lautet der Tensor der elastischen Konstanten [103]:

$$[c_{\alpha\beta}] = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{44} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.6})$$

so daß sich für die Deformationsenergie pro Volumen (Gl. A.5)

$$U/V_o = \frac{1}{2}c_{11}(u_{11}^2 + u_{22}^2 + u_{33}^2) + c_{12}(u_{11}u_{22} + u_{11}u_{33} + u_{22}u_{33}) + 2c_{44}(u_{23}^2 + u_{31}^2 + u_{12}^2) \quad (\text{A.7})$$

ergibt¹.

Fuchs [147] hat für kubische Systeme drei spezielle Deformationen eingeführt, die der Querdehnung, der Scherung und der allseitigen Kompression entsprechen. Diese Deformationen wurden zur Berechnung der elastischen Moduln des *c*-BN verwendet. Im folgenden wird der Zusammenhang zwischen den elastischen Konstanten nach Fuchs und Brugger für das kubische System gezeigt.

1. Expansion in *x*-Richtung bei gleichzeitiger volumenerhaltender Kompression in *y*-Richtung beschreibt die Vorschrift:

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1/(1 + \epsilon) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Dadurch wird der Kubus einer Querdehnung unterworfen. Es folgt dann mit Hilfe von Gl. A.4 der Verzerrungstensor

$$u_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\epsilon/(1 + \epsilon) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

¹Dabei ist zu beachten, daß die Voigt-Indexpaare in der Summation A.5 wegen der möglichen Vertauschungen mehrfach erscheinen.

und durch Einsetzen in Gl. A.9 ergibt sich schließlich:

$$\frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon^2} \Big|_{\epsilon=0} = 2(c_{11} - c_{12}). \quad (\text{A.10})$$

2. Eine weitere Deformation ist die Scherung, welche durch die Relation

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

beschrieben wird. In diesem Fall lautet der Verzerrungstensor:

$$u_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \gamma/2 & 0 \\ \gamma/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.12})$$

Mit Gl. A.7 folgt dann direkt, daß das Schermodul im kubischen System mit der elastischen Konstante c_{44} identisch ist:

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \gamma^2} \Big|_{\gamma=0} = c_{44}. \quad (\text{A.13})$$

Dabei bestimmt der Scherwinkel α den Deformationsparameter $\gamma = \tan \alpha$.

3. Aus der homogenen isotropen Expansion und Kontraktion des Kristalls ergibt sich das Kompressionsmodul. Die Deformation ist folgendermaßen definiert:

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nu^{1/3} & 0 & 0 \\ 0 & \nu^{1/3} & 0 \\ 0 & 0 & \nu^{1/3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.14})$$

Der Verzerrungstensor lautet dann in einfacher Weise

$$u_{ij} = \begin{pmatrix} \nu^{1/3} - 1 & 0 & 0 \\ 0 & \nu^{1/3} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & \nu^{1/3} - 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.15})$$

womit schließlich folgt:

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \nu^2} \Big|_{\nu=1} = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{22}) = B. \quad (\text{A.16})$$

Die elastische Energiedichte ist positiv definit, da ein Kristall im verformten Zustand energetisch ungünstiger als im unverformten Zustand sein muß. Daher gelten folgende Bedingungen:

$$c_{11} + 2c_{12} > 0, \quad c_{11} - c_{12} > 0 \quad \text{und} \quad c_{44} > 0. \quad (\text{A.17})$$

Hexagonale Symmetrie

Der Elastizitätstensor lautet bei hexagonaler Symmetrie

$$[c_{\alpha\beta}] = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & & & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & 0 & & & c_{44} & \\ & & & & & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.18})$$

so daß für die Deformationsenergie folgt:

$$\begin{aligned} U/V_o = \frac{1}{2}c_{11}(u_{11}^2 + u_{22}^2) &+ \frac{1}{2}c_{33}u_{33}^2 + c_{12}u_{11}u_{22} + c_{13}(u_{11}u_{33} + u_{22}u_{33}) \\ &+ 2c_{44}(u_{23}^2 + u_{31}^2) + (c_{11} - c_{12})u_{12}^2. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Das Koordinatensystem wird in der Regel so gewählt, daß die c -Gitterachse in z -Richtung liegt, und die x - y -Ebene mit der a - b -Ebene zusammenfällt. Deformationen in der x - y -Ebene, bei denen nur u_{11} , u_{22} und u_{12} von Null verschieden sind, werden allein durch zwei Moduln (c_{11} , c_{12}) bestimmt. Sie sind deshalb isotrop, so daß die Wahl der Achsenrichtungen in der Ebene ohne Belang ist.

Die Transformation der kartesischen Koordinatentransformation auf die Gitterparameter im hexagonalen Gitter wurde folgendermaßen gewählt:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ a \\ c \end{pmatrix}. \quad (\text{A.20})$$

Die elastischen Konstanten im hexagonalen Gitter können dann mit Hilfe der folgenden Deformationen berechnet werden:

1. Die elastische Konstante c_{11} läßt sich direkt aus der uniaxialen Verzerrung

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta + 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.21})$$

bestimmen. Es folgt daraus:

$$\left. \frac{1}{V_o} \frac{\partial^2 U}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=0} = c_{11}. \quad (\text{A.22})$$

Die Transformation auf die Gitterparameter wird durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} x'_1 &= (\delta + 1)x_1 = (\delta + 1)a \sin 60^\circ = a' \sin(\gamma'/2), \\ x'_2 &= x_2 = a \cos 60^\circ = a' \cos(\gamma'/2) \\ &\rightarrow (\delta + 1) \tan 60^\circ = \tan(\gamma'/2) \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

festgelegt, so daß die Gitterparameter im deformierten Kristall

$$\gamma' = 2 \arctan[(\delta + 1) \tan 60^\circ], \quad a' = a \frac{\cos 60^\circ}{\cos(\gamma'/2)}, \quad c' = c \quad (\text{A.24})$$

lauten.

2. Mit Hilfe der Deformation

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta + 1 & 0 & 0 \\ 0 & \delta + 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.25})$$

erhält man die Summe der elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} :

$$\left. \frac{1}{V_o} \frac{\partial^2 U}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=0} = 2(c_{11} + c_{12}). \quad (\text{A.26})$$

Die Gitterparameter transformieren sich dabei folgendermaßen:

$$\gamma' = \gamma, \quad a' = a(1 + \delta), \quad c' = c. \quad (\text{A.27})$$

3. Die Deformation

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta + 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta + 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.28})$$

führt auf die Differenz der elastischen Konstanten c_{11} und c_{12} :

$$\left. \frac{1}{V_o} \frac{\partial^2 U}{\partial \delta^2} \right|_{\delta=0} = 2(c_{11} - c_{12}). \quad (\text{A.29})$$

Für die Transformation der Gitterparameter gelten dann die Beziehungen

$$\begin{aligned} x'_1 &= (\delta + 1)x_1 = (\delta + 1)a \sin 60^\circ = a' \sin(\gamma'/2) \\ x'_2 &= (-\delta + 1)x_2 = (-\delta + 1)a \cos 60^\circ = a' \cos(\gamma'/2), \\ &\rightarrow \frac{1+\delta}{1-\delta} \tan 60^\circ = \tan(\gamma'/2) \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

so daß sich die Gitterparameter folgendermaßen transformieren:

$$\gamma' = 2 \arctan \left(\frac{1 + \delta}{1 - \delta} \tan 60^\circ \right), \quad a' = a(1 + \delta) \frac{\sin 60^\circ}{\sin \gamma'/2}, \quad c' = c. \quad (\text{A.31})$$

4. Die Kopplung der basalen Ebenen in h -BN beschreibt die elastische Konstante c_{33} . Die Deformation in z -Richtung

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.32})$$

ermöglicht deren direkte Berechnung:

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \delta^2} \Big|_{\delta=0} = c_{33}. \quad (\text{A.33})$$

5. Legt man die Deformation

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.34})$$

an, folgt aus der Differentiation der Deformierungsenergie nach dem Verzerrungsparameter:

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \delta^2} \Big|_{\delta=0} = (2c_{11} + c_{33} + 2c_{12} + 4c_{13}). \quad (\text{A.35})$$

6. Eine ähnliche Deformation

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 - 2\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.36})$$

liefert

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \delta^2} \Big|_{\delta=0} = (2c_{11} + 4c_{33} + 2c_{12} - 8c_{13}). \quad (\text{A.37})$$

7. Die Scherung der basalen Ebenen gegeneinander charakterisiert das Elastizitätsmodul c_{44} . Mit Hilfe der Deformation

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.38})$$

ergibt

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \delta^2} \Big|_{\delta=0} = 2c_{44}. \quad (\text{A.39})$$

die gesuchte Größe. Diese Deformation läßt sich durch folgende Transformation der Gitterparameter beschreiben:

$$a' = a, \alpha' = \arccos \left(\frac{\delta \sin 60^\circ}{\sqrt{1 + \delta^2}} \right), c' = c\sqrt{1 + \delta^2}. \quad (\text{A.40})$$

A.2 Levenberg-Marquardt-Methode

Das Levenberg-Marquardt-Schema ist [235] ein äußerst robustes numerisches Minimalisierungsverfahren, das in dieser Arbeit für die Fitprozeduren der Potentialparameter verwendet wurde und deshalb im folgenden näher skizziert wird. Wenn man die Kostenfunktion

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_i \left[\frac{y_i - y(x_i, \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2, \quad (\text{A.41})$$

in der Nähe des Minimums \mathbf{a}_o bis zur zweiten Ordnung entwickelt, ergibt sich:

$$\chi^2(\mathbf{a}) \approx \chi^2(\mathbf{a}_o) + (\mathbf{a} - \mathbf{a}_o) \nabla \chi^2(\mathbf{a}_o) + \frac{1}{2} (\mathbf{a} - \mathbf{a}_o) \cdot \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot (\mathbf{a} - \mathbf{a}_o). \quad (\text{A.42})$$

Dabei ist \mathbf{a} ein M-dimensionaler Vektor, $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ eine M×M-Matrix. Es folgt dann direkt:

$$\nabla \chi^2(\mathbf{a}) = \nabla \chi^2(\mathbf{a}_o) + \underline{\underline{\mathbf{D}}} \cdot (\mathbf{a} - \mathbf{a}_o). \quad (\text{A.43})$$

Am Minimum von χ gilt nun, daß $\nabla \chi^2(\mathbf{a}_o) = 0$. Wenn Gl. A.42 die Kostenfunktion ausreichend gut beschreibt, gelangt man über

$$\mathbf{a}_o = \mathbf{a} - \underline{\underline{\mathbf{D}}}^{-1} \cdot [-\nabla \chi^2(\mathbf{a})] \quad (\text{A.44})$$

direkt in das Minimum. Andernfalls variiert man den Parametervektor entlang des Gradienten und erhält dann aus

$$\mathbf{a}_{next} = \mathbf{a} - \text{const} \cdot [-\nabla \chi^2(\mathbf{a})] \quad (\text{A.45})$$

den Parametervektor für den nächsten Iterationsschritt (*Steepest Descent Method*), wobei die Konstante klein genug sein muß, um nicht außerhalb des Gefällebereichs zu geraten.

Sofern man den Gradienten von χ^2 und die Hesse-Matrix $\underline{\underline{\mathbf{D}}}$ für jeden Parametervektor \mathbf{a} berechnen kann, läßt sich mit Hilfe der Gl. A.44 der Parametervektor für das Minimum finden. Nur wenn der Fehler in Gl. A.42 zu groß ist, wird Gl. A.45 verwendet. Für die Kostenfunktion 7.6 lautet der Gradient:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2\beta_k = -2 \sum_{i=1}^N \frac{y_i - y(x_i, \mathbf{a})}{\sigma_i^2} \cdot \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} = 2\beta_k, \quad k = 1, 2, \dots, M. \quad (\text{A.46})$$

Die zweite Ableitung ergibt:

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2\alpha_{kl} = 2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i, \mathbf{a})] \frac{\partial^2 y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_l \partial a_k}. \quad (\text{A.47})$$

Die Gl. A.44 läßt sich damit als Satz linearer Gleichungen schreiben

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k, \quad (\text{A.48})$$

während die Relation A.45 zu

$$\delta a_l = \text{const} \cdot \beta_l \quad (\text{A.49})$$

wird.

Die Komponenten der Hesse-Matrix (Gl. A.47) hängen von der ersten und zweiten Ableitung der Kostenfunktion ab. Der Vorfaktor $[y_i - y(x_i, \mathbf{a})]$ ist im allgemeinen nicht mit dem Modell korreliert und kann wechselnde Vorzeichen haben, so daß sich die zweiten Ableitungen bei der Summation zumeist aufheben. Aus diesem Grunde wird gewöhnlich die vereinfachte Darstellung

$$\alpha_{kl} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i, \mathbf{a})}{\partial a_l} \quad (\text{A.50})$$

gewählt, die zugleich den Fitalgorithmus stabilisiert, wenn das verwendete Modell eine schlechte Anpassung liefert. Durch die Modifikation der Hesse-Matrix wird nur der Iterationsweg geändert. Der endgültige Parametervektor \mathbf{a} bleibt davon unberührt, da die Minimumsbedingung $\beta_k = 0$ für alle k erfüllt bleibt.

Die Levenberg-Marquardt-Methode [235] ist nun ein elegantes Verfahren, um zwischen der *Steepest-Descent*-Methode (Gl. A.49) und der inversen Hesse-Matrix-Methode (Gl. A.48) zu variieren. Es ist das Standardverfahren für nichtlineare Routinen der kleinsten Fehlerquadrate und beruht auf zwei Erkenntnissen. Da jedes Element des Parametervektors eine andere physikalische Größe sein kann, muß die Konstante in Gl. A.49 die Dimension a_k^2 haben, um die Proportionalität zwischen δa_k und β_l herzustellen. Diese Dimension besitzen aber nur die reziproken Diagonalelemente der Hesse-Matrix, die mit einem dimensionslosen Faktor λ gewichtet dann folgende Gleichung ergeben, welche die Relation A.49 ersetzt:

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda \alpha_{ll}} \beta_l. \quad (\text{A.51})$$

Dabei sind die α_{ll} definitionsgemäß positiv. Verbindet man nun die Gleichungen A.51 und A.48 ergibt sich eine neue Matrix α' mit folgender Definition

$$\begin{aligned} \alpha'_{jj} &= \alpha_{jj}(1 + \lambda) \\ \alpha'_{jk} &= \alpha_{jk}, \quad (j \neq k) \end{aligned} \quad (\text{A.52})$$

und damit dann die Vorschrift

$$\sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k, \quad (\text{A.53})$$

welche die Gl. A.48 ersetzt. Für große λ ist α' diagonal dominant, so daß Gl. A.53 in Gl. A.51 übergeht. Ist λ sehr klein wird Gl. A.53 zu Gl. A.48.

Der Marquardt-Algorithmus verfährt nun folgendermaßen:

1. Wähle einen Parametervektor \mathbf{a} und berechne $\chi(\mathbf{a})$.
2. Wähle einen kleinen Anfangswert für λ .
3. Löse Gl. A.53 für $\delta\mathbf{a}$ und berechne $\chi^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a})$.
4. Wenn $\chi^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) \geq \chi^2(\mathbf{a})$ erhöhe λ um Faktor 10 und gehe zu 3.).
5. Wenn $\chi^2(\mathbf{a} + \delta\mathbf{a}) \leq \chi^2(\mathbf{a})$ erniedrige λ um Faktor 10, setze den Parametervektor auf \mathbf{a} zurück und gehe zu 3.

Eine Änderung von χ^2 , die sehr viel kleiner als eins ist, zeigt an, daß weitere Iterationen statistisch nicht mehr sinnvoll sind, womit sich das Abbruchkriterium ergibt. Wenn ein ausreichend gutes Minimum gefunden ist, wird der Parameter $\lambda = 0$ gesetzt und die Kovarianzenmatrix $[\alpha]^{-1}$ der Standardabweichung für den Parametervektor \mathbf{a} berechnet.

Die numerische Berechnung der partiellen Ableitungen der Kostenfunktion nach den Komponenten des Parametervektors geschieht mit Hilfe des Differenzenquotienten:

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h}. \quad (\text{A.54})$$

Der Grenzübergang wird dadurch ausgeführt, daß beginnend mit einem großen Startwert h der Differenzenquotient mit zunehmend kleiner werdenden Werten für h berechnet wird. Für die in dieser Arbeit verwendeten Fitprozeduren wurde das Verfahren von Ridders [235, 293] eingesetzt.

A.3 BN-Potential: Erste Variante

Die erste Variante des Potentials für BN ist weitgehend identisch mit der in Kapitel 7 vorgestellten Form. Wesentliche Unterschiede sind die fehlenden Korrekturen der Bindungsordnung und der Parametersatz für die Bor-Bor-Wechselwirkung, der die borspezifischen Ikosaederstrukturen nicht reproduziert. Der Übergang zum repulsiven ZBL-Potential wird wie in Abschnitt 7.8 durchgeführt. Alle *Cutoff*-Radien sind gleich.

	BN-	NN-	BB-Wechselwirkung
n	0.364153367	0.6184432	3.9929061
γ	0.000011134	0.019251	0.0000016
S_o	1.0769	1.0769	1.0769
β (1/Å)	2.043057	1.92787	1.5244506
D_o (eV)	6.36	9.91	3.08
r_o (Å)	1.33	1.11	1.59
c	1092.9287	17.7959	0.52629
d	12.38	5.9484	0.001587
h	-0.5413	0	0.5
λ_3 (1/Å)	1.9925	0	0
R (Å)	2.0	2.0	2.0
D (Å)	0.1	0.1	0.1

Tabelle A.1: *Erste Variante des BN-Potentials.*

Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturen des Bornitrids	5
1.2	Schematische Darstellung eines ionenstrahlgestützten Depositionssystems	7
1.3	Schematische Darstellung eines plasmagestützten Depositionssystems	8
1.4	Parameterfenster (I/A,T) für <i>c</i> -BN Wachstum	10
1.5	Parameterfenster (E,T) für <i>c</i> -BN Wachstum	11
1.6	TEM-Bild eines BN-Films	12
2.1	Vergleich verschiedener atomistischer Methoden zur Kraftfeldberechnung	17
2.2	Methoden der Computersimulation	18
3.1	Prinzip der Pseudopotential-Methode	25
3.2	Übersicht methodischer Verfahren innerhalb der DFT	26
4.1	Konvergenz der Gesamtenergie und <i>Cutoff</i> -Energie	33
4.2	Konvergenz der Gesamtenergie und Anzahl der <i>k</i> -Punkte	34
4.3	E-V-Diagramm für BN	36
4.4	<i>h</i> -BN unter hydrostatischem Druck	39
4.5	<i>r</i> -BN unter hydrostatischem Druck	40
4.6	Phononenzustandsdichten	44
4.7	Freie Energie in harm. Näherung	44
4.8	Kompressionsmodul und Gitterkonstante von <i>c</i> -BN als Funktion der Temperatur	46
4.9	Linearer Ausdehnungskoeffizient von <i>c</i> -BN	47
4.10	<i>p</i> - <i>T</i> -Phasendiagramm von BN	48
4.11	MD-Simulation der Deposition von atomarem Kohlenstoff auf (100)-Silizium	50
5.1	Ausschnitt der Supercelle mit <i>N</i> auf <i>T_N</i> -Platz in $[100]$ -Richtung betrachtet	55

5.2	Superzellen mit N auf D_3 -Platz und B auf T_N -Platz	56
5.3	Schematische Darstellung der verschiedenen Defektplätze in c -BN	56
5.4	Interkalierter Stickstoff in h -BN.	59
5.5	Interkaliertes Bor in h -BN	59
6.1	Äquipotentiallinien für ein verschobenes Gitteratom	66
7.1	Vergleich der Phillips-Ionizität mit dem Ladungsasymmetriekoeffizienten	74
7.2	Bindungslänge und Phillips-Ionizität in III-V-Verbindungen	75
7.3	Bindungslänge, Phillips-Ionizität und Kompressionsmoduln der Gruppe-III-Nitride	75
7.4	Kohäsive Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand dargestellt für alle untersuchten BN-Strukturen	85
7.5	<i>Bond-Order</i> -Parameter für die Bindungsabstände und -energien verschiedener BN-Strukturen	87
7.6	Kohäsive Energie über der Koordinationszahl für verschiedene hochsymmetrische BN-Strukturen	90
7.7	Interatomarer Abstand über der Koordinationszahl für verschiedene hochsymmetrische BN-Strukturen	92
7.8	Energie-Volumen-Kurve für isotrope Kompression und Expansion des c -BN-Kristallgitters	92
7.9	Statische Deformationsenergie pro Volumen bei Scherung des c -BN-Kristallgitters	93
7.10	Statische Deformationsenergie pro Volumen bei biaxialer Deformation (Querdehnung) des c -BN Kristallgitters	93
7.11	Statische Deformationsenergie pro Volumen bei biaxialer Deformation (Querdehnung) des h -BN-Kristallgitters	94
7.12	Funktion $g_{ij}(\theta_{ijk})$ für den BN-Parametersatz	94
7.13	<i>Bond-Order</i> -Parameter B_{ij} für den BN-Parametersatz als Funktion des Bindungswinkels θ_{ijk}	95
7.14	<i>Bond-Order</i> -Parameter B_{ij} für den BN-Parametersatz im Vergleich zu den Tersoff-Potentialeñ für Silizium und Kohlenstoff	95
7.15	Borikosaeder in verschiedenen Ansichten	96
7.16	Kohäsive Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand dargestellt für alle untersuchten Borstrukturen	101
7.17	Umgebung des Borikosaeders im α -Bor	102
7.18	Borikosaeder in kubischer dichtester Packung	105
7.19	Kohäsive Energie über der Koordinationszahl für verschiedene Borstrukturen	105
7.20	Interatomarer Abstand über der Koordinationszahl für verschiedene Borstrukturen	106

7.21	Kohäsive Energie des B_{12} -Ikosaeders über dem interatomaren Abstand	106
7.22	Funktion $g_{ij}(\theta_{ijk})$ für den BB-Parametersatz	107
7.23	<i>Bond-Order</i> -Parameter B_{ij} für den BB-Parametersatz als Funktion des Bindungswinkels θ_{ijk}	107
7.24	Kohäsive Energie pro Bindung über dem Bindungsabstand dargestellt für alle untersuchten Stickstoffstrukturen	110
7.25	Kohäsive Energie über der Koordinationszahl für verschiedene hypothetische Stickstoffstrukturen	112
7.26	Interatomarer Abstand über der Koordinationszahl für verschiedene hypothetische Stickstoffstrukturen	112
7.27	Verlauf des BN-Potentials in halblogarithmischer Darstellung	113
7.28	Verlauf des NN-Potentials und des BB-Potentials in halblogarithmischer Darstellung	115
7.29	Vergleich der kohäsiven Energien	116
7.30	Vergleich der Pauling-Relation	117
7.31	Bindungsverhältnisse an der (111)-Oberfläche des c -BN	118
7.32	Effektive Bindungsordnung	120
7.33	Defektbildungsenergie eines Bor-Zwischengitteratoms	122
8.1	Schematische Darstellung der Prozesse, die entlang einer Ionentrajektorie auftreten können	130
8.2	Energieverlust bei 500 K und 1500 K für eine ideale Siliziumzelle und Siliziumkarbidzelle	136
8.3	Vergleich der Energieänderung mit den Potentialen von Si, SiC und C	137
9.1	Analyse der Bindungen im c -BN-Target nach dem Beschuß mit Bor und Stickstoff	140
9.2	Strukturanalyse des c -BN-Targets nach Mehrfachionenbeschuß	141

Tabellenverzeichnis

1.1	Vergleich elementarer Eigenschaften von C, B und N	4
2.1	Typische Längenskalen in der Materialforschung	16
3.1	Übersicht der DFT-Codes von MSI	28
4.1	Berechnete, kohäsive Eigenschaften von <i>c</i> -BN	35
4.2	Kohäsive Eigenschaften der BN-Polymorphe unter hydrostatischem Druck	38
4.3	Elastische Konstanten zweiter Ordnung für <i>c</i> -BN	42
4.4	Elastische Konstanten zweiter Ordnung für <i>h</i> -BN	43
5.1	Radiale Relaxation um intrinsische Zwischengitteratome in <i>c</i> -BN .	55
5.2	Bildungsenergien von Punktdefekten in <i>c</i> -BN	57
5.3	Bildungsenergien intrinsischer Punktdefekte in <i>h</i> -BN	60
6.1	Parameter für das Molière- und das ZBL-Potential	70
7.1	Anforderungen an das klassische Potential für BN	72
7.2	Moleküleigenschaften des BN-Dimers	80
7.3	Strukturelle Eigenschaften verschiedener BN-Cluster	81
7.4	Strukturelle Eigenschaften von B_nN_m -Molekülen, $n,m=1,2$	82
7.5	Kohäsive Eigenschaften von BN in hypothetischer bcc-Struktur .	84
7.6	Interatomare Abstände, Bindungsenergien und Koordinationen der im Fit verwendeten BN-Strukturen (Vergleiche Tab. 4.2) . . .	84
7.7	Parameter für das BN-Paarpotential	86
7.8	Winkelabhängige Funktion χ_{ij} für verschiedene hochsymmetrische BN-Strukturen	88
7.9	Parametersatz für die BN-Wechselwirkung ermittelt mit Hilfe der winkelabhängigen Anpassung	89
7.10	Vergleich zwischen scf-DFT-Rechnungen und klassischem Potential	91
7.11	Moleküleigenschaften von B_2 : Ergebnis der DMOL-Rechnung im Vergleich zu Literaturdaten	97

7.12	Strukturelle Eigenschaften der Moleküle B ₃ und B ₄	98
7.13	Grundzustandseigenschaften des kristallinen α -Bor	99
7.14	Parameter für das Bor-Bor-Potential	100
7.15	Winkelabhängige Funktion χ_{ij} für verschiedene hochsymmetrische Bor-Strukturen	102
7.16	Bindungstypen im α -Bor	103
7.17	Interatomare Abstände, Bindungsenergien und Koordinationen der im Fit verwendeten Bor-Strukturen	104
7.18	Parametersatz für die Bor-Wechselwirkung ermittelt mit Hilfe der winkelabhängigen Anpassung	104
7.19	LCAO-Berechnung der Moleküleigenschaften von N ₂	108
7.20	Strukturelle Eigenschaften von N ₃ Molekülen	109
7.21	Parameter für das N-N-Potential	110
7.22	Interatomare Abstände, Bindungsenergien und Koordinationen der im Fit verwendeten Stickstoffstrukturen	110
7.23	Parametersatz für die N-N-Wechselwirkung ermittelt mit Hilfe der winkelabhängigen Anpassung	111
7.24	Parameter der Fermi-Funktion für die Anpassung der repulsiven Potentialflanke	114
7.25	Korrekturparameter der Bindungsordnung	123
7.26	Bildungsenergien verschiedener Punktdefekttypen in c -BN	126
7.27	Bildungsenergien verschiedener Punktdefekttypen in h -BN	127
A.1	Erste Variante des BN-Potentials	154

Literaturverzeichnis

- [1] H. Holleck, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **4**, 2661 (1986).
- [2] L. Vel, G. Demazeau und J. Etourneau, *Mater. Sci. & Eng. B* **10**, 149 (1991).
- [3] R. deVries, in *Diamond and diamond-like films and coatings*, herausgegeben von R. Clausing (Plenum Press, New York, 1991).
- [4] K. McCarty, P. Mirkarimi, D. Medlin und T. Friedmann, *Diam. Relat. Mater.* **5**, 1519 (1996).
- [5] *Synthesis and properties of boron nitride*, Vol. 54 & 55 of *Mat. Science Forum*, herausgegeben von J. Pouch und S. Alterovitz (Trans Tech Publications, Brookfield, 1990), S. 165–192.
- [6] W. Yarborough, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **9**, 1145 (1991).
- [7] R. Wentorf, *J. Chem. Phys.* **26**, 956 (1957).
- [8] P. Mirkarimi, K. McCarty und D. Medlin, *Mat. Sci. & Eng.* **R21**, 47 (1997).
- [9] T. Yoshida, *Diam. Relat. Mater.* **5**, 501 (1996).
- [10] F. Smidt, *Int. Mater. Rev.* **35**, 61 (1990).
- [11] L. Kleinmann und J. Phillipps, *Phys. Rev.* **117**, 460 (1960).
- [12] A. Zunger, A. Katzir und A. Halperin, *Phys. Rev. B* **13**, 5560 (1976).
- [13] A. Zunger und A. Freeman, *Phys. Rev. B* **17**, 2030 (1978).
- [14] R. Wentzcovitch, K. J. Chang und M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1071 (1986).
- [15] K. Park, K. Terakura und N. Hamada, *J. Phys. C.* **20**, 1241 (1987).

- [16] R. Wentzcovitch, M. Cohen und P. Lam, Phys. Rev. B **36**, 6058 (1987).
- [17] A. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi und A. Freeman, Phys. Rev. B **36**, 6105 (1987).
- [18] R. Wentzcovitch, S. Fahy, M. Cohen und S. Louie, Phys. Rev. B **38**, 6191 (1988).
- [19] E. Knittle, R. Wentzcovitch, R. Jeanloz und M. Cohen, Nature **337**, 349 (1989).
- [20] P. Lam, R. M. Wentzcovitch und M. Cohen, in *Synthesis and properties of Boron Nitride, Mat. Science Forum Vol. 54 & 55*, herausgegeben von J. Pouch und S. Alterovitz (Trans Tech Publications, Brookfield, USA, 1990), S. 165–192.
- [21] Y.-N. Xu und W. Ching, Phys. Rev. B **44**, 7787 (1991).
- [22] N. Christensen und I. Gorczyca, Phys. Rev. B **50**, 4397 (1994).
- [23] J. Furthmüller, J. Hafner und G. Kresse, Phys. Rev. B **50**, 15606 (1994).
- [24] X. Blase, A. Rubio, S. Louie und M. Cohen, Phys. Rev. B **51**, 6868 (1995).
- [25] H. Bross und R. Bader, phys. stat. sol. (b) **191**, 369 (1995).
- [26] P. van Camp und V. van Doren, Int. J. Quantum Chem. **55**, 339 (1995).
- [27] R. Rodríguez-Hernández, M. González-Díaz und A. Muñoz, Phys. Rev. B **51**, 14705 (1995).
- [28] Y. Miyamoto, M. Cohen und S. Louie, Phys. Rev. B **52**, 14971 (1995).
- [29] N. Badi, A. Bousetta, A. Bensaoula und H. Aourag, phys. stat. sol. B **198**, 721 (1996).
- [30] J. Widany, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Jungnickel, M. Sternberg, D. Porezag und G. Seifert, Phys. Rev. B **53**, 4443 (1996).
- [31] J. Kim, Y. Kim, D. Choi und H. Baik, Thin Solid Films **289**, 79 (1996).
- [32] J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe und O. Sugino, Phys. Rev. B **54**, 5586 (1996).
- [33] V. Gubanov, L. Hemstreet, C. Fong und B. Klein, Appl. Phys. Lett. **69**, 227 (1996).
- [34] V. Gubanov, Z. Lu, B. Klein und C. Fong, Phys. Rev. B **53**, 4377 (1996).

- [35] S. Estreicher, C. Chu und D. Marynick, *Phys. Rev. B* **40**, 5739 (1989).
- [36] J. Widany, M. Sternberg und T. Frauenheim, *Solid State Commun.* **102**, 451 (1997).
- [37] W. Dworschak, K. Jung und H. Ehrhardt, *Thin Solid Films* **254**, 65 (1995).
- [38] P. Mirkarimi, K. M. Carty, D. Medlin, W. Wolfer, T. Friedmann und E. Klaus, *J. Mater. Res.* **9**, 2925 (1994).
- [39] W. Möller, *Rad. Eff. & Def. Solids* **130-131**, 353 (1994).
- [40] D. Bouchier und W. Möller, *Surf. Coat. Technol.* **51**, 190 (1992).
- [41] S. Erkoç, *Phys. Reports* **278**, 80 (1997).
- [42] A. Carlsson, in *Advances in Research and Applications*, Vol. 43 of *Solid State Physics*, herausgegeben von H. Ehrenreich und D. Turnbull (Academic Press, New York, 1990).
- [43] J. Balmain, *J. Prakt. Chem.* **27**, 422 (1842).
- [44] M. Hubaček und M. Ueki, *J. Sol. State Chem.* **123**, 215 (1996).
- [45] B. Warren, *Phys. Rev.* **59**, 693 (1941).
- [46] M. Hubaček, M. Ueki und V. Brozek, *J. Ceram. Soc. Japan* **104**, 695 (1996).
- [47] A. Olszyna, J. Konwerskahrabowska und M. Lisicki, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 617 (1997).
- [48] R. Zedlitz, M. Heintze und M. Schubert, *J. Non-Crystal. Solids* **200**, 403 (1996).
- [49] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brian, R. Curl und R. Smalley, *Nature* **347**, 354 (1985).
- [50] N. G. Chopra, R. Luyken, K. Cherrey, V. Crespi, M. Cohen, S. G. Louie und A. Zettl, *Science* **269**, 966 (1995).
- [51] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug und Pascard, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996).
- [52] D. Kester und R. Messier, *J. Appl. Phys.* **72**, 504 (1992).
- [53] M. Lu, A. Bousetta, R. Sukach, A. Bensaoula, K. Waters, K. Eipers-Smith und J. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1514 (1994).
- [54] J. Narayan, *Mat. Sci. & Eng. B* **45**, 30 (1997).

- [55] G. Reisse, S. Weissmantel, B. Keiper und A. Weber, *Appl. Surf. Science* **108**, 9 (1997).
- [56] A.-K. Ballal, L. Salamanca-Riba, G. Doll, C. Taylor und R. Clarke, *J. Mater. Res.* **7**, 1618 (1992).
- [57] N. Tanabe und M. Iwaki, *Nucl. Instr. & Meth. B* **80/81**, 1349 (1993).
- [58] J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller und Kahl, *Diam. Relat. Mater.* **5**, 1103 (1996).
- [59] S. Ulrich, J. Scherer, J. Schwan, I. Barzen, K. Jung, M. Scheib und H. Ehrhardt, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 909 (1996).
- [60] A. Schütze, K. Bewilogua, H. Lüthje und S. Kouptsidis, *Diam. Relat. Mater.* **5**, 1130 (1996).
- [61] A. Lousa und S. Gimeno, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **15**, 62 (1997).
- [62] T. Ichiki, S. Amagi und T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **79**, 4381 (1996).
- [63] D. Berns und M. Cappelli, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2711 (1996).
- [64] Y. Suda, T. Nakazono, K. Ebihara und K. Baba, *Thin Solid Films* **282**, 324 (1996).
- [65] T. Klotzbücher, M. Mergens, D. Wesner und E. Kreutz, *Diam. Relat. Mater.* **6**, 599 (1997).
- [66] R. Heil und C. Aita, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **15**, 93 (1997).
- [67] D. McKenzie, W. McFall, W. Sainty, C. Davis und R. Collins, *Diam. Relat. Mater.* **2**, 970 (1993).
- [68] F. Kiel, M. Cotarelo, M. Delplancke und R. Winand, *Thin Solid Films* **270**, 118 (1995).
- [69] A. Phani, S. Roy und V. Rao, *Thin Solid Films* **258**, 21 (1995).
- [70] I. Montero, L. Galán, S. Osório, J. Martínez-Duart und J. Perrióere, *Surf. & Interf. Anal.* **21**, 809 (1994).
- [71] C. Eddy und B. Sartwell, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **13**, 2018 (1995).
- [72] M. Kuhr, R. Freudenstein, S. Reinke und W. Kulisch, *Diam. Relat. Mater.* **5**, 984 (1996).
- [73] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier und M. Gross, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 46 (1995).

- [74] H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke, M. Kuhr, J. Zweck und R. Fischer, *Nucl. Inst. & Meth. B* **106**, 153 (1995).
- [75] S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulisch und R. Kassing, *Diam. Relat. Mater.* **4**, 272 (1995).
- [76] H. Hofsäss, H. Feldermann, M. Sebastian und C. Ronning, *Phys. Rev. B* **55**, 13230 (1997).
- [77] S. Kidner, C. Taylor und R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1859 (1994).
- [78] M. Sueda, T. Kobayashi, H. Tsukamoto, T. Rokkaku, S. Morimoto und Y. Fukaya, *Thin Solid Films* **228**, 97 (1993).
- [79] D. Bouchier, G. Sené, M. Doujadi und P. Möller, *Nucl. Instr. & Meth. B* **89**, 369 (1994).
- [80] M. Lu, A. Bousetta, A. Bensaoula, K. Waters und J. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 622 (1996).
- [81] D. Kester, K. Ailey, D. Lichtenwalner und R. Davis, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **12**, 3074 (1994).
- [82] P. Mirkarimi, D. Medlin, K. McCarty und J. Barbour, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2813 (1995).
- [83] P. Yan und S. Yang, *Appl. Surf. Sci.* **90**, 149 (1995).
- [84] Z. Song, F. Zhang, Y. Guo und G. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2669 (1994).
- [85] J. Mimila-Arroyo, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **36**, L48 (1997).
- [86] T. Klotzbücher, W. Pflöging, D. Wesner, M. Megens und E. Kreutz, *Diam. Relat. Mater.* **5**, 525 (1996).
- [87] P. Mirkarimi, K. McCarty, G. Cardinale, D. Medlin, D. Ottesen und H. Johnsen, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **14**, 251 (1996).
- [88] D. Kester, K. Ailey, R. Davis und K. More, *J. Mater. Res.* **8**, 1213 (1993).
- [89] D. Medlin, T. Friedmann, P. Mirkarimi, G. Cardinale und K. McCarty, *J. Appl. Phys.* **79**, 3567 (1996).
- [90] K. Park, D. Lee, K. Kim und D. Moon, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 315 (1997).
- [91] L. Hackenberger, J. Piloni, R. Messier und G. Lamaze, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **12**, 1569 (1994).
- [92] C. Davis, *Thin Solid Films* **226**, 30 (1993).

- [93] F. Corrigan und F. Bundy, J. Chem. Phys. **63**, 3812 (1975).
- [94] H. Windischmann, J. Appl. Phys. **62**, 1800 (1987).
- [95] Y. Lifshitz, S. Kasi, J. Rabalais und W. Eckstein, Phys. Rev. B **41**, 10468 (1990).
- [96] J. Robertson, Diam. Relat. Mater. **5**, 519 (1996).
- [97] F. Seitz und J. Köhler, in *Progress in solid state physics* (Academic Press, New York, 1954), Vol. 2, S. 30.
- [98] C. Weissmantel, J. Vac. Sci. & Technol. **18**, 179 (1981).
- [99] R. Car und M. Parinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [100] J. Slater und G. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [101] A. Horsfield, A. Bratkovsky, M. Fearn und D. Pettifor, Phys. Rev. B **53**, 12694 (1996).
- [102] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert und R. Kaschner, Phys. Rev. B **51**, 12947 (1995).
- [103] D. Wallace, *Thermodynamics of crystals* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972).
- [104] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864B (1964).
- [105] W. Kohn und L. Sham, Phys. Rev. **140**, 1133A (1965).
- [106] H. Kohzuki, T. Kaneyoshi, M. Motoyama, Y. Kowada, Y. Muramatsu, J. Kai und F. Kanamaru, Physica B **229**, 306 (1997).
- [107] M. Payne, M. Teter, D. Allen, T. Arias und J. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [108] J. Harris, Phys. Rev. B **31**, 1770 (1985).
- [109] A. Becke, J. Chem. Phys. **96**, 2115 (1992).
- [110] O. Nielsen und R. Martin, Phys. Rev. B **32**, 3780 (1985).
- [111] M. Cohen, Int. J. Quantum Chem. **61**, 603 (1997).
- [112] S. Fahy, X. Wang und S. Louie, Phys. Rev. B **42**, 3503 (1990).
- [113] J. Vackar, A. Simunek und R. Podloucky, Phys. Rev. B **53**, 7727 (1996).
- [114] E. Wimmer, J. Comp.-Aided Mat. Design **1**, 215 (1993).

- [115] H. Kohzuki, M. Motoyama, T. Kaneyoshi und Y. Kowada, *Surface Rev. & Lett.* **3**, 1051 (1996).
- [116] N. Troullier und J. Martins, *Solid State Commun.* **74**, 613 (1990).
- [117] M. Teter, *Phys. Rev. B* **48**, 5031 (1993).
- [118] H. Monkhorst und J. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [119] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990).
- [120] M. Teter, unpublished, similar to [121] (1990).
- [121] S. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [122] J. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [123] L. Hedin und B. Lundquist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [124] U. von Barth und L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [125] J. Perdew und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [126] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [127] J. Perdew und Y. Wang, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [128] C. Lee, W. Yang und R. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 786 (1988).
- [129] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling und B. Flannery, in *Numerical Recipes in Fortran* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992), Kap. 10.7, S. 418 ff.
- [130] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **94**, 7245 (1991).
- [131] *Properties of group III-nitrides*, herausgegeben von J. Edgar (Inspec, London, 1994).
- [132] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [133] P. Vinet, J. Ferrante, J. Smith und J. Rose, *J. Phys. C* **19**, L467 (1986).
- [134] P. Kuchal, R. Kumar und N. Dass, *J. Phys. C* **9**, 2987 (1997).
- [135] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **57**, 227 (1952).
- [136] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [137] D. Ceperley und B. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [138] M. Grimsditch, E. Zouboulis und A. Polian, *J. Appl. Phys.*, **76**, 832 (1994).
- [139] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th Ed. (John Wiley and Sons, New York, 1976).
- [140] K. Albe, *Phys. Rev. B* **55**, 6203 (1997).
- [141] T. Soma, S. Sawaoka und S. Saito, *Mater. Res. Bull.* **9**, 755 (1974).
- [142] V. Solozhenko, G. Will und F. Elf, *Solid State Commun.* **96**, 1 (1995).
- [143] R. Lynch und H. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **44**, 181 (1966).
- [144] V. Solozhenko, G. Will und F. Elf, *Solid State Commun.* **90**, 65 (1994).
- [145] N. Coleburn und Y. Forbes, *J. Chem. Phys.* **48**, 555 (1968).
- [146] G. Cardinale, D. Medlin, P. Mirkarimi und K. McCarty, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **15**, 196 (1997).
- [147] K. Fuchs, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A153**, 622 (1936).
- [148] K. Albe, W. Möller und K.-H. Heinig, *Rad. Eff. & Def. Solids* **141**, 85 (1997).
- [149] K. Kim, W. Lambrecht und B. Segall, *Phys. Rev. B* **53**, 16310 (1996).
- [150] L. Duclaux, B. Nysten, J.-P. Issi und A. Moore, *Phys. Rev. B* **46**, 3362 (1992).
- [151] M. Heggie, *J. Phys. C* **3**, 3065 (1991).
- [152] K. Karch, F. Bechstedt, P. Pavone und D. Strauch, *Physica B* **220**, 445 (1996).
- [153] K. Karch und F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **56**, 7404 (1997).
- [154] H. Nozaki und S. Itoh, *Phys. Rev. B* **53**, 14161 (1996).
- [155] P. Gielisse, S. Mitra, J. Plendl, R. Griffis, R. Mansur, R. Marshall und E. Pascoe, *Phys. Rev. B* **155**, 1039 (1967).
- [156] J. Krumhansl und H. Brooks, *J. Chem. Phys.* **21**, 1663 (1953).
- [157] A. Dworkin, D. Sasmor und E. van Artsdelen, *J. Chem. Phys.* **22**, 837 (1954).
- [158] R. Reeber und K. Wang, *Mater. Chem. & Phys.* **46**, 259 (1996).
- [159] V. Solozhenko, *Thermochim. Acta* **218**, 221 (1993).

- [160] J. Maki, H. Iwata und O. Fukunaga, Proc. 2.nd Int. Conf. on New Diamond Science and Technology 1051 (1991).
- [161] H. Sachdev, R. Haubner, H. Noth und B. Lux, Diam. Relat. Mater. **6**, 286 (1997).
- [162] B. Vainshtein, V. Fridkin und V. Indenbom, *Structure of Crystals, Modern Crystallography*, 2nd. Ed. (Springer, Berlin, 1982), Vol. 2.
- [163] M. Eremets, K. Takemura, H. Yusa, D. Golberg, Y. Bando, V. Blank, Y. Sato und K. Watanabe, Phys. Rev. B **57**, 5655 (1998).
- [164] S. Bohr, R. Haubner und B. Lux, Diam. Relat. Mater. **4**, 714 (1995).
- [165] A. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (de Gruyter, Berlin, 1985).
- [166] O. Burat, D. Bouchier, V. Stambouli und G. Gautherin, J. Appl. Phys. **68**, 2780 (1990).
- [167] I. Jiménez, A. Jankowski, L. Terminello, D. Sutherland, J. Carlisle, G. Doll, W. Tong, D. Suh und F. Himpsel, Phys. Rev. B **55**, 12025 (1997).
- [168] V. Gubanov, E. Pentaleri, C. Fong und B. Klein, Phys. Rev. B **56**, 13077 (1997).
- [169] P. Piquini, R. Mota, T. Schmidt und A. Fazzio, Phys. Rev. B **56**, 3556 (1997).
- [170] I. Howard, Solid State Comm. **99**, 697 (1996).
- [171] Z. Lin und J. Harris, J. Phys. Cond. Mat. **5**, 1055 (1992).
- [172] G.-X. Qian, R. Martin und D. Chadi, Phys. Rev. B **38**, 7649 (1988).
- [173] J. Bernholc, A. Antonelli, T. del Sole, Y. Bar-Yam und S. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **61**, 2689 (1988).
- [174] C. Xu, C. Fu und D. Pedraza, Phys. Rev. B **48**, 13273 (1993).
- [175] M. I. Heggie, Carbon **30**, 71 (1992).
- [176] X. Blase, A. Devita, J. Charlier und R. Car, Phys. Rev. Lett. **80**, 1666 (1998).
- [177] M. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, N. Schell und W. Möller, Thin Solid Films **305**, 172 (1997).

- [178] W. Fukarek, O. Kruse, A. Kolitsch und W. Möller, *Thin Solid Films* **308**, 38 (1997).
- [179] S. Fahy, C. Taylor und R. Clarke, *Phys. Rev. B* **56**, 12573 (1997).
- [180] P. Huykens, W. Luck und T. Zeegers-Huyskens, *Intermolecular Forces* (Springer, Berlin, 1991).
- [181] J. Bomont, J. Jakse und J. Bretonnet, *J. de Chim. Phys. et de Phys.-Chim. Biol.* **94**, 1049 (1997).
- [182] A. Garcia und M. Cohen, *Phys. Rev. B* **47**, 4215 (1993).
- [183] A. Garcia und M. Cohen, *Phys. Rev. B* **47**, 4221 (1993).
- [184] J. Gale, *Phil. Mag. B* **73**, 3 (1996).
- [185] A. Pendas, A. Costales und V. Luana, *Phys. Rev. B* **55**, 4275 (1997).
- [186] G. Telfer, P. Wilde, R. Jackson, P. Meenan und K. Roberts, *Phil. Mag. B* **73**, 147 (1996).
- [187] B. Dick und A. Overhauser, *Phys. Rev.* **112**, 603 (1958).
- [188] D. Adams, *J. Chem. Phys.* **78**, 2585 (1983).
- [189] S. de Leeuw, J. Perram und E. Smith, *Proc. R. Soc. Lond. A* **373**, 27 (1980).
- [190] H. Dufner, S. Kast, J. Brickmann und M. Schlenkrich, *J. Comp. Chem.* **18**, 660 (1997).
- [191] A. Toukmaji und J. Board, *Comp. Phys. Comm.* **95**, 73 (1996).
- [192] E. Pollock und J. Glosli, *Comp. Phys. Comm.* **95**, 93 (1996).
- [193] V. Torres und A. Stoneham, *Handbook of Interatomic Potentials, III Semiconductors* (AERE, London, 1985).
- [194] P. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637 (1966).
- [195] E. Kane, *Phys. Rev. B* **31**, 7865 (1985).
- [196] E. Pearson, T. Takai, T. Halicioglu und W. Tiller, *J. Cryst. Growth* **70**, 33 (1984).
- [197] R. Biswas und D. Hamann, *Phys. Rev. B* **36**, 6434 (1987).
- [198] F. Stillinger und T. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [199] K. Ding und H. Andersen, *Phys. Rev. B* **34**, 6987 (1986).

- [200] M. Ichimura, *phys. stat. sol. (a)* **153**, 431 (1996).
- [201] M. Laradji, D. Landau und B. Dunweg, *Phys. Rev. B* **51**, 4894 (1995).
- [202] H. Balamane, T. Halicioglu und W. Tiller, *Phys. Rev. B* **46**, 2250 (1992).
- [203] S. Uhlmann, persönliche Mitteilung .
- [204] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 3rd Ed. (Cornell University Press, Ithaca, 1960).
- [205] D. Pettifor, *Bonding and structure of molecules and solids* (Oxford Science Publications, Oxford, 1995).
- [206] G. Abell, *Phys. Rev. B* **31**, 6184 (1985).
- [207] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).
- [208] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [209] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39**, 5566 (1989).
- [210] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **41**, 3248 (1990).
- [211] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [212] D. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- [213] R. Smith, *Nucl. Instr. & Meth. B* **67**, 335 (1992).
- [214] M. Sayed, J. Jefferson, A. Walker und A. Cullis, *Nucl. Instr. & Meth. B* **102**, 218 (1995).
- [215] M. Tang und S. Yip, *Phys. Rev. B* **52**, 15150 (1995).
- [216] A. Dyson und P. Smith, *Surface Science* **355**, 140 (1996).
- [217] K. Beardmore und R. Smith, *Phil. Mag. A* **74**, 1439 (1996).
- [218] L. Porter, S. Yip, M. Yamaguchi, H. Kaburaki und M. Tang, *J. Appl. Phys.* **81**, 96 (1997).
- [219] *Atomistic simulations of materials: Beyond pair potentials*, herausgegeben von V. Vitek und D. Srolovitz (Plenum Press, New York, 1989).
- [220] D. Brenner, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1022 (1989).
- [221] J. Ziegler, J. Biersack und U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids* (Pergamon Press, New York, 1985).

- [222] G. Dedkov, *phys. stat. sol. a* **149**, 453 (1995).
- [223] G. Molière, *Z. Naturforsch.* **2a**, 133 (1947).
- [224] K. Gärtner *et al.*, *Nucl. Instr. & Meth. B* **102**, 183 (1995).
- [225] R. Smith, D. Harrison und B. Garrison, *Phys. Rev. B* **40**, 93 (1989).
- [226] E. Riedel, *Allgemeine und anorganische Chemie* (de Gruyter, Berlin, 1988).
- [227] A. Liu und M. Cohen, *Science* **245**, 841 (1989).
- [228] C. Catlow und A. Stoneham, *J. Phys. C* **16**, 4321 (1983).
- [229] N. Christensen, S. Statpathy und Z. Pawlowska, *Phys. Rev. B* **36**, 1032 (1987).
- [230] P. Lam, M. Cohen und G. Martinez, *Phys. Rev. B* **35**, 9190 (1987).
- [231] H. Kitagawa, Y. Shibutani und S. Ogata, *Model. & Sim. Mater. Sci. & Eng.* **3**, 521 (1995).
- [232] M. Stoneham, J. Harding und T. Harker, *MRS Bulletin* **21**, 29 (1996).
- [233] P. Vashita, R. Kalia, J. Rino und I. Ebbsjö, *Phys Rev. B* **41**, 12 197 (1990).
- [234] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
- [235] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling und B. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), Kap. 10.7, S. 418 ff.
- [236] K. Huber und G. Herzberg, *Constants of diatomic molecule* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [237] J. Martin, J.-P. François und R. Gijbels, *J. Chem. Phys.* **90**, 6469 (1989).
- [238] P. Bruna, R. Mawhinney und F. Grein, *Int. J. of Quantum Chem.* **29**, 455 (1995).
- [239] M. Lorenz, J. Agreiter, A. Smith und V. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **104**, 3143 (1996).
- [240] R. Ram und P. Bernath, *J. Mol. Spect.* **180**, 414 (1996).
- [241] *DMOL 96.0/4.0 User Guide*, Molecular Simulations, San Diego, 1996.
- [242] F. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 417 (1993).
- [243] A. Sutjanto, R. Pandey und J. Recio, *Int. J. Quantum Chem.* **52**, 199 (1994).

- [244] J. Martin, J. El-Yazal, J.-P. François und R. Gijbels, Chem. Phys. Lett. **232**, 289 (1995).
- [245] H. Zhu, T. Schmalz und D. Klein, Int. J. Quantum Chem. **63**, 393 (1997).
- [246] J. Martin, P. Taylor, J.-P. François und R. Gijbels, Chem. Phys. Lett. **222**, 517 (1994).
- [247] S. Becker und H.-J. Dietze, Int. J. of Mass Spect. & Ion Proc. **73**, 157 (1986).
- [248] P. Hassanzadeh und L. Andrews, J. Phys. Chem. **96**, 9177 (1992).
- [249] L. Knight, D. Hill, T. Kirk und C. Arrington, J. Phys. Chem. **96**, 555 (1992).
- [250] N. Greenwood, *Boron* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [251] A. James und M. Lord, *Macmillan's Chemical and Physical Data* (Macmillan, London, 1992).
- [252] B. Eisenmann und H. Schäfer, in *Landolt-Börnstein III/14a: Structural data of elements and intermetallic phases*, herausgegeben von K.-H. Hellwege und A. Hellwege (Springer, Berlin, 1986).
- [253] J. Niu, B. Rao und P. Jena, J. Chem. Phys. **107**, 132 (1997).
- [254] R. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience Publishers, New York, 1974).
- [255] I. Boustani, Chem. Phys. Lett. **240**, 135 (1995).
- [256] I. Boustani, Q. Quandt und P. Kramer, Europhys. Lett. **36**, 583 (1996).
- [257] I. Boustani, Phys. Rev. B **55**, 16 426 (1997).
- [258] J. Keinonen, A. Kuronen, P. Tikkanen, H. Börner, J. Jolie, S. Ulbig, E. Kessler, R. Nieminen, M. Puska und A. Seitsonen, Phys. Rev. Lett. **67**, 3692 (1991).
- [259] M. Jentschel, K.-H. Heinig, H. Börner, J. Jolie und E. Kessler, Nucl. Instr. & Meth. B **115**, 446 (1996).
- [260] K. Nordlund, J. Keinonen und T. Mattila, Phys. Rev. Lett. **77**, 699 (1996).
- [261] M. Murty und H. Atwater, Phys. Rev. B **51**, 4889 (1995).
- [262] J. Widany, F. Weich, T. Kohler, D. Porezag und F. T., Diam. Relat. Mater. **5**, 1031 (1996).

- [263] K. Osuch und W. Verwoerd, *Surface Science* **345**, 75 (1996).
- [264] J. Yamauchi, M. Tsukada, S. Watanabe und O. Sugino, *Phys. Rev. B* **54**, 5586 (1996).
- [265] M. Sayed, Dissertation, University of East Anglia, 1995.
- [266] H. Andersen, *Nucl. Inst. & Meth. B* **18**, 321 (1987).
- [267] H. Urbassek, *Nucl. Instr. & Meth. B* **122**, 427 (1997).
- [268] T. de la Rubia, *Annual Rev. Mater. Sci.* **26**, 613 (1996).
- [269] S. Tsuneyuki, N. Shima und M. Tsukada, *Surface Science* **186**, 26 (1987).
- [270] H. Shao, P. Norlander und D. Langreth, *Phys. Rev. B* **52**, 2988 (1995).
- [271] L. Bay, H. Winters, H. Coufal und W. Eckstein, *Appl. Phys. A* **55**, 274 (1992).
- [272] J. Lindhard, M. Scharff und H. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Seisk.* **33**, 14 (1963).
- [273] J. Lindhard und M. Scharff, *Phys. Rev.* **124**, 128 (1961).
- [274] W. Morell und J. Hildebrandt, *J. Chem. Phys.* **4**, 224 (1936).
- [275] D. Alder und T. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959).
- [276] M. Allen und D. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford Science Publications, Oxford, 1987).
- [277] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel und K. Heinzinger, *Molekulardynamik* (Vieweg Lehrbuch, Braunschweig, 1994).
- [278] J. Haile, *Molecular dynamics simulations - Elementary methods* (J. Wiley & Sons, New York, 1992).
- [279] L. Verlet, *Phys Rev.* **159**, 210 (1967).
- [280] L. Verlet, *Phys Rev.* **165**, 201 (1967).
- [281] R. Winkler, *Phys. Rev. A* **45**, 2250 (1992).
- [282] S. Tiwari und R. Ramaswamy, *Theochem - J. Mol. Structure* **361**, 111 (1996).
- [283] S. Kast und J. Brickmann, *J. Chem. Phys.* **104**, 3732 (1996).
- [284] W. Hoover und B. Holian, *Phys. Lett. A* **211**, 253 (1996).

- [285] H. Berendsen, J. Postma, W. van Gunsteren, A. DiNola und J. Haak, *J. Chem. Phys.* **31**, 3684 (1984).
- [286] M. Ben-Nun und R. Levine, *J. Chem. Phys.* **105**, 8136 (1996).
- [287] K. Albe und W. Möller, *Comp. Mat. Sci.* **10**, 111 (1998).
- [288] W. Luedtke und U. Landman, *Phys. Rev. B* **40**, 11733 (1989).
- [289] W. Wilson, L. Hagmark und J. Biersack, *Phys. Rev. B* **15**, 2458 (1977).
- [290] J. Widany, Dissertation, Universität Chemnitz, 1997.
- [291] V. Solozhenko, *Diam. Relat. Mater.* **4**, 1 (1994).
- [292] K. Brugger, *Phys. Rev.* **133**, A1611 (1964).
- [293] C. Ridders, *Advances in engineering software* **4**, 75 (1982).

Dank

sage ich zum Abschluß allen, die auf ihre Weise dazu beigetragen haben, daß diese Arbeit gelingen konnte, insbesondere

Herrn Prof. Dr. Wolfhard Möller, dem Mann an der ersten Geige, für die Vorgabe des Themas, das freundschaftliche Zusammenspiel bei dessen Variation und den langen Atem in der Coda,

Herrn Dr. Matthias Posselt, dem Steuermann der Theorieabteilung, für die vielen wertvollen Navigationshinweise und das besonnene *Austrimmen* mancher Schräglagen,

Herrn Dr. Karl-Heinz Heinig, dem aktiven Drittmittelfischer, für das Anfüttern des Projektes und die wichtigen Hinweise bei der Begutachtung der Aufzucht,

Herrn Dr. Michael Jentschel, dem Lebensfrischen, für die bedrohlich starken Kaffees und die vielen Gesprächsrunden über alle Fragen, die sich einer Physikerexistenz stellen,

Herrn Prof. Roger Smith und Dr. K. Beardmore, den Kennern auf der Insel, für die entscheidenden Steighilfen an den ersten Klippen,

Herrn Dr. Hans-Ulrich Jäger, dem Erfahrenen, für die zeitweise verstärkte Diffusion zu außerphysikalischen Themen,

Herrn Dr. Richard Mathar und Herrn Dr. Stefan Reiß, den verdienten Simulanten, für die hilfreichen Tips beim Einspuren in die Welt der Elektronenhirne,

Herrn Dipl.-Phys. Timo Koch und Herrn Dipl.-Phys. Matthias Strobel, den dynamischen Vertretern der Nachhut, für die aufmerksame Durchsicht dieses Schriftstücks,

Herrn Dipl.-Phys. Bruno Schmidt, dem Nichtoberpfälzer, für die umfassenden Schwerpunktferate zu den Themen „Compileroptionen“, „Bierherstellung“ und „Mundarten des deutschen Sprachraums“,

Herrn Dipl.-Ing. Robert Masou, dem Freund der tiefen Stahlseiten, für das bedingungslos pünktliche Zusammenspiel am Kontrabaß und alle anderen Ernsthaftigkeiten und Späße,

allen netten Leuten, die in den vergangenen Jahren dabei waren, wenn es darum ging, neben dem Bierdurst auch den Kulturhunger zu stillen.

und schließlich meinen lieben Eltern, aus deren Portefeuille mein akademi-

scher Rundkurs weitgehend genährt wurde, für ihre in jeder Hinsicht großartige Unterstützung.

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur unter Benutzung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Die aus fremden Quellen oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde am Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Rossendorf unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. W. Möller angefertigt.

Die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 27.9.1994 erkenne ich an.

Rossendorf, den 23. April 1998

Thesen

1. Selbstkonsistente Gesamtenergierechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie werden zur Bestimmung der kohäsiven Grundzustandseigenschaften aller kristallinen Modifikationen des Bornitrids durchgeführt.
2. Es werden die Gitterkonstanten und kohäsiven Energien unter der Randbedingung eines äußeren hydrostatischen Drucks berechnet und die exzellente Übereinstimmung der Ergebnisse mit experimentellen Werten gezeigt.
3. Mit Hilfe der homogenen Deformationsmethode werden die vollständigen Elastizitätstensoren von *c*-BN und *h*-BN erstmalig bestimmt. Dabei wird nachgewiesen, daß die Kompressionsmoduln der sp^2 -gebundenen Strukturen mehr als zehnmals kleiner sind als die der dichten sp^3 -gebundenen Strukturen des BN.
4. Aus theoretisch berechneten Phononenzustandsdichten und den statischen Gesamtenergien werden die vollständigen thermodynamischen Potentiale der korrespondierenden Phasen *c*-BN und *h*-BN auf Grundlage der Debye-Grüneisen-Näherung abgeleitet.
5. Die Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls und des linearen Ausdehnungskoeffizienten von *c*-BN werden ermittelt.
6. Das kubische Bornitrid wird auf Grundlage dieser Ergebnisse als die bei Standardbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation identifiziert. Die Bedeutung dieses Ergebnisses für die Schichtbildungsprozesse wird diskutiert.
7. Es werden verschiedene hochsymmetrische Punktdefekte in *c*-BN und *h*-BN untersucht, deren Bildungsenergien angegeben und der Einfluß auf die Struktur des umgebenden Gitters charakterisiert. Die gefundenen Defektbildungsenergien zeigen, daß der Bor-Platzwechseldefekt und die Stickstoffvakanz in beiden kristallinen Modifikationen die dominierenden Defekttypen sind. Es wird gezeigt, daß interkalierte Zwischengitteratome in *h*-BN gebundene Strukturen bilden, die zur Deformation und Verknüpfung der basalen

- Ebenen führen. Die mögliche Rolle dieser Defekte als Wachstumskeime der kubischen Phase wird diskutiert.
8. Die Bindungseigenschaften von Bornitrid werden im Hinblick auf den ionisch-kovalenten Charakter diskutiert und daraus die funktionale Form eines klassischen interatomaren Potentials motiviert, das dem Prinzip der chemischen Bindungsordnung folgt.
 9. Es wird ein Verfahren vorgestellt, das die direkte Anpassung der freien Potentialparameter an Ergebnisse selbstkonsistenter *ab-initio*-Rechnungen erlaubt.
 10. Die Bor-Stickstoff-Bindung wird im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Koordination der gebundenen Strukturen untersucht. Dazu werden auch die strukturellen Eigenschaften von Molekülen und Clustern bestimmt und für die Parameteranpassung verwendet.
 11. Es wird ein Parametersatz für das Potential angegeben, welcher die Eigenschaften der BN-Bindung in sehr guter Übereinstimmung zu *ab-initio*-Rechnungen modelliert.
 12. Die Bor-Bor-Bindung wird analysiert und die Anwendbarkeit des Potentialansatzes auf die Bindungsverhältnisse im Bor diskutiert. Ein Parametersatz wird angegeben, der auch die Modellierung der ikosaedrischen Strukturen des Bor zuläßt.
 13. Die Stickstoff-Stickstoff-Bindung wird analysiert und ein Parametersatz für das Potential angegeben.
 14. Es werden Strukturen mit gemischten Bindungen untersucht und auf die Notwendigkeit von *Overbinding*-Korrekturen in klassischen Potentialen vom Tersoff-Abell-Typ hingewiesen. Die Vorhersagen des klassischen Potentials werden mit *ab-initio*-Rechnungen verglichen und die Möglichkeiten und Grenzen des Modells diskutiert.
 15. Ausgehend von den grundlegenden Prozessen der Ionen-Festkörper-Wechselwirkung wird eine molekulardynamische Methode zur Prozeßsimulation der BN-Schichtabscheidung beschrieben.
 16. Der Beschuß eines in [100]-Richtung orientierten *c*-BN-Targets mit einem Teilchenfluß aus energetischen Bor und Stickstoffatomen wird für verschiedene Ionenenergien simuliert und die resultierende Struktur analysiert.
 17. Es können texturierte graphitähnliche Bereiche in den Filmen nachgewiesen werden.

18. Der sp^2 -Gehalt in den resultierenden Strukturen zeigt eine typische Energieabhängigkeit $\propto \sqrt{E}$. Das Ergebnis wird im Hinblick auf das ionenunterstützte Wachstum von Bornitridschichten diskutiert.