



FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA

Manipulation der Materialeigenschaften von atomar abgeschiedenen Oxid-Dünnschichten mit elektrischem Feld: Experimentelles und computergestütztes Design

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grads

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

im Fach Festkörperphysik/Materialwissenschaft

eingereicht an der

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA
PHYSIKALISCH-ASTRONOMISCHE FAKULTÄT
OTTO-SCHOTT-INSTITUT FÜR MATERIALFORSCHUNG

von

MARTIN BECKER

geb. am 05.03.1987

in Magdeburg

Dekan der Physikalisch-Astronomischen Fakultät:

Prof. Dr. rer. nat. CHRISTIAN SPIELMANN

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. MAREK SIERKA, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. rer. nat. SILVANA BOTTI, Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Prof. Dr. rer. nat. BERND MEYER, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

eingereicht am: 2. Oktober 2020

Tag der Disputation: 18. Mai 2021

Für Nathalie
und
für unseren Sohn

Abstract

This work presents the development of a simulation method for plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) with electric field. It focuses on the application and implementation of a Monte Carlo (MC) simulation protocol using a ReaxFF reactive force field. The MC protocol is applied to a realistic, experimental system consisting of bisdiethylamino-silane (BDEAS) precursor and hydroxylated SiO_2 substrate. It is demonstrated that the application of an electric field during the plasma step results in an increased energy transfer between energetic ions and the surface, directly influencing relevant surface reactions. The densification of deposited SiO_2 thin films is theoretically explained by consideration of GIBBS free reaction energies and occupation probabilities of singly and doubly coordinated surface sites. The simulation results are fully supported by experimental data.

Additionally, a density functional theory (DFT) implementation of the stress tensor for periodic systems using Gaussian-type orbitals is presented allowing the optimization of lattice vectors and the preparation of a fully DFT-optimized, two-dimensional periodic substrate for the MC simulations. The key feature of the stress tensor implementation is the efficient calculation of the COULOMB contribution by combining density fitting approximation and continuous fast multipole method. The favorable scaling behavior of the stress tensor implementation is presented for various model systems.

Finally, the limited applicability of the MC protocol is demonstrated using the example of Al_2O_3 PEALD process with trimethylaluminum (TMA) precursor and hydroxylated SiO_2 substrate. For Al_2O_3 thin films, results from experiments and MC simulations are contradictory in large part. The MC protocol generally assumes overall conversion of deposited precursor products to fully hydroxylated reactive surface species after the plasma pulse. This is in contrast to experimental results of PEALD of Al_2O_3 and indicates to additional effects in the growth mechanism of Al_2O_3 thin films which are not reproducible by the presented MC implementation.

Keywords: plasma-enhanced atomic layer deposition, electric field, Monte Carlo simulation, density functional theory, reactive force field, stress tensor

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung einer Methode zur Simulation der plasmaunterstützten Atomlagenabscheidung (engl.: *plasma-enhanced atomic layer deposition*, PEALD) mit elektrischem Feld. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Anwendung und Implementierung eines Monte-Carlo-(MC)-Simulationsschemas unter Verwendung eines ReaxFF-Reaktionskraftfeldes. Das MC-Schema wird auf ein realistisches, experimentell betrachtetes Beispielsystem angewandt, bestehend aus dem Präkursor Bis-diethylaminosilan (BDEAS) und einem hydroxylierten SiO₂-Substrat. Es wird gezeigt, dass die Anwendung eines elektrischen Feldes während des Plasmapulses den Energieübertrag der feldbeschleunigten Ionen auf die Oberfläche erhöht und somit direkt die Oberflächenreaktionen beeinflusst. Die Verdichtung der abgeschiedenen Dünnschichten wird anhand der Betrachtung von freien GIBBS-Reaktionsenergien und Besetzungswahrscheinlichkeiten einfach- und zweifach-koordinierter Präkursor-Produkte theoretisch erklärt. Die Simulationsergebnisse werden durch experimentelle Daten vollständig bestätigt.

Zusätzlich wird im Rahmen dieser Arbeit eine Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Implementierung des Spannungstensors unter Verwendung von GAUSSschen Basisfunktionen vorgestellt, welche die Optimierung von Gittervektoren periodischer Systeme erlaubt, und die Bereitstellung eines vollständig DFT-strukturoptimierten, zweidimensional-periodischen Substrates für die MC-Simulationen ermöglicht. Die Besonderheit der Implementierung liegt in der effizienten Berechnung des COULOMB-Beitrags durch Kombination der Density-Fitting-(DF)- und Continuous-Fast-Multipole-Methode (CFMM). Das günstige Skalierungsverhalten der Spannungstensor-Implementierung wird anhand verschiedener Modellsysteme demonstriert.

Schließlich wird die begrenzte Anwendbarkeit des MC-Schemas anhand des PEALD-Prozesses von Al₂O₃ mit dem Trimethylaluminium-(TMA)-Präkursor und einem hydroxylierten SiO₂-Substrat demonstriert. Für Al₂O₃-Dünnschichten sind die Ergebnisse aus Experiment und Simulation zum Großteil widersprüchlich. Das MC-Schema setzt voraus, dass abgeschiedene Präkursorprodukte während des Plasmapulses vollständig in hydroxylierte, reaktive Oberflächengruppen umgewandelt werden. Dies steht im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen der Al₂O₃-PEALD und weist darauf hin, dass es zusätzliche Effekte im Wachstumsmechanismus von Al₂O₃-Dünnschichten gibt, welche die vorgestellte MC-Implementierung nicht reproduzieren kann.

Schlagwörter: Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung, elektrisches Feld, Monte-Carlo-Simulation, Dichtefunktionaltheorie, Reaktionskraftfeld, Spannungstensor

Folgende Software und Programme wurden zur Erstellung dieser Arbeit genutzt:

- Textsatzprogramm L^AT_EX (Version 2_ε)
 - Editor T_EX-Shop (Version 4.44)
 - Materials Studio (Version 8)
 - Microsoft Office 2020 (Version 16.34)
 - Python 2.7
-

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Zusammenfassung	ii
1. Motivation und Einführung	1
1.1. Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung mit elektrischem Feld	2
1.2. Atomistische Simulationsmethoden	3
2. Methoden und theoretische Grundlagen	8
2.1. KOHN-SHAM-Dichtefunktionaltheorie	8
2.1.1. BORN-OPPENHEIMER-Approximation	8
2.1.2. HOHENBERG-KOHN-Theorem	10
2.1.3. KOHN-SHAM-Gleichungen	11
2.1.4. Systeme mit periodischen Randbedingungen	13
2.1.5. Spannungstensor und Optimierung von Gittervektoren	15
2.2. Reaktionskraftfeld ReaxFF	17
2.3. Freie GIBBS-Energie	18
2.4. Monte-Carlo-Methoden	20
2.4.1. MARKOW-Prozesse	20
2.4.2. METROPOLIS-Algorithmus	21
3. Implementierung	23
3.1. Monte-Carlo-Schema	23
3.1.1. Ablauf	23
3.1.2. Besetzungswahrscheinlichkeiten	24
3.2. Beispiel: BDEAS-Präkursor und SiO ₂ -Substrat	25
3.2.1. Oberflächenreaktionen und Plasmapuls-Modellierung	25
3.2.2. Technische Details zum Monte-Carlo-Schema	26
3.3. Bestimmung von Massendichten	29
3.3.1. Kraftfeld-Test	29
3.3.2. Volumendefinition	30

3.4. Spannungstensor-Implementierung	32
3.4.1. Spannungstensor: Austausch-Korrelations-Beitrag	32
3.4.2. Spannungstensor: COULOMB-Beitrag	33
3.4.2.1. Density Fitting und Continuous Fast Multipole Method	33
3.4.2.2. Aufteilung von Gittersummen	34
3.4.2.2.1. Nahfeld-Beitrag	35
3.4.2.2.2. Fernfeld-Beitrag	36
3.4.2.3. Ableitungen von Elektronenabstoßungsintegralen	36
4. Ergebnisse	38
4.1. Atomistische Simulationen des SiO ₂ -PEALD-Prozesses	38
4.1.1. Berechnungsdetails	38
4.1.2. Grundlegende experimentelle Ergebnisse	38
4.1.3. Einfluss der atomaren Struktur auf Reaktionsenergien	40
4.1.4. Direkter Einfluss des elektrischen Feldes auf atomare Struktur	41
4.1.5. Freie GIBBS-Energie und Besetzungswahrscheinlichkeiten	42
4.1.6. Simuliertes Wachstum von PEALD-Dünnschichten	44
4.2. Skalierungsverhalten und Genauigkeit des Spannungstensors	46
4.2.1. Modellsysteme	46
4.2.2. Berechnungsdetails	47
4.2.3. Prozessorzeiten	47
4.2.4. Numerische Genauigkeit	51
5. Limitationen: Al₂O₃-PEALD-Prozess mit TMA-Präkursor	53
5.1. Experimentelle Ergebnisse und Unterschiede zur SiO ₂ -PEALD	53
5.2. Oberflächenreaktionen und freie GIBBS-Reaktionsenergien	54
5.3. Unterschiede zwischen TMA- und BDEAS-Oberflächenprodukten	57
5.4. Simuliertes PEALD-Wachstum von Al ₂ O ₃	58
5.5. Erklärungsversuche zum Wachstumsmechanismus	59
6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	62
Anhang	63
A. Herleitung des Coulomb-Gradienten	64
B. Herleitung des Coulomb-Spannungstensors	66
C. Gewichtsableitungen des XC-Spannungstensors	69

Literaturverzeichnis	72
Publikationsliste des Verfassers	85
Abkürzungsverzeichnis	87
Danksagung	89
Selbstständigkeitserklärung	90

1. Motivation und Einführung

Nanotechnologische Forschung findet immer mehr Verbreitung in vielen Bereichen der Physik, Chemie, Biologie und Medizin. Die potentiellen Anwendungsgebiete reichen vom Medikamententransport im menschlichen Körper über Sonnenschutz mit Nano-Partikeln bis hin zu Nanobeschichtungen und nanoelektronischen Schaltkreisen [1]. Insbesondere die Herstellung von extrem dünnen Metalloxid-Schichten mit einer Dicke von wenigen Nanometern und das Aufwachsen von Metalloxid-Dünnschichten auf dreidimensionale (3D) Nanostrukturen stellen die technologische Entwicklung vor eine große Herausforderung und sind von großem Interesse in der Optik- und Halbleiterindustrie [2–5].

Die gängigsten Verfahren zur Dünnschicht-Herstellung beruhen auf dem Prinzip der Abscheidung eines Materialdampfs auf einem Substrat. Sie werden typischerweise in Verfahren der **physikalischen Gasphasenabscheidung** (engl. *physical vapor deposition*, PVD) und der **chemischen Gasphasenabscheidung** (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) unterschieden [6]. Bei der PVD liegt das abzuscheidende Material zunächst in fester Form vor und wird durch Erhitzen, Elektronen-, Ionen- oder Laserstrahlen verdampft. Das verdampfte Material kondensiert daraufhin auf dem Substrat. Bekannte Vertreter der PVD sind z. B. Molekularstrahlexpitaxie, Sputterdeposition und thermisches Verdampfen [7].

Im Gegensatz zur PVD beruht bei der CVD die Materialabscheidung auf der chemischen Reaktion zwischen dem gasförmigen Material (Präkursor) und dem Substrat. Das Substrat wird hierbei typischerweise geheizt, um die chemische Reaktion thermisch zu aktivieren. Auf Grund des Substrat-Heizens ist die Anwendbarkeit der CVD in der Regel nur auf thermisch stabile Substrate beschränkt, wobei CVD-Varianten in Verbindung mit metallorganischen Präkursoren und Plasmen dieses Problem teilweise umgehen [8]. Für ein gewünschtes Material muss außerdem immer ein passender reaktiver Präkursor gefunden werden. Der Vorteil der CVD liegt hingegen in der Lokalität der chemischen Bindung, die eine gleichmäßige Beschichtung von Oberflächen mit vielfältigster dreidimensionaler Nanostrukturierung ermöglicht [8]. Außerdem kann eine Selbstlimitierung für CVD-Prozesse erreicht werden, da die eingesetzten Präkursoren nur mit dem Substrat

und nicht untereinander reagieren. Dies erlaubt das präzise Aufwachsen einer einzigen atomaren Monolage.

1.1. Plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung mit elektrischem Feld

Eine Schlüsseltechnologie für die Herstellung von Dünnschichten im Nanometerbereich ist die sog. **Atomlagenabscheidung** (engl. *atomic layer deposition*, ALD), die zur Klasse der CVD-Verfahren gehört. Die Basis der ALD bildet die chemische Reaktion von gasförmigen Präkursor-Molekülen mit reaktiven Oberflächengruppen. Wie in Abbildung 1.1 gezeigt, beginnt ein Abscheidungszyklus mit der Zufuhr eines gasförmigen, meist metallorganischen Präkursors in einen chemischen Reaktor. Der Präkursor reagiert mit den reaktiven Oberflächengruppen des Substrats, bis die Sättigung der Oberfläche erreicht ist (erster Halbzyklus). Überschüssige Präkursormoleküle und andere Reaktionsbeiprodukte werden durch die Anwendung eines Edelgas-Pulses entfernt. Danach wird ein zweiter Präkursor als Oxidationsmittel in den Reaktor gebracht. Hier werden z. B. Wasser, Ozon, Sauerstoff oder ein Sauerstoff-Plasma verwendet, die mit den bereits abgeschiedenen Präkursorprodukten auf der Oberfläche reagieren (zweiter Halbzyklus). Ein weiterer Edelgas-Puls wird zur Reinigung des Reaktors angewandt und damit ein vollständiger ALD-Zyklus abgeschlossen. Der ALD-Zyklus wird solange wiederholt, bis die gewünschte Dicke der Dünnschicht erreicht ist. Ein Vorteil der ALD ist, dass die Präkursor-Reaktionen nur von Art und Menge der reaktiven Oberflächengruppen und dem Präkursor abhängen, aber nicht von der Struktur des Substrats selbst. Dadurch lassen sich auch auf gekrümmten Oberflächen gleichmäßige Dünnschichten mit atomarer Präzision auftragen [9–13]. Zum anderen kann die Zusammensetzung der Dünnschichten durch Variation der Präkursoren innerhalb des ALD-Prozesses gesteuert werden [9, 10].

Eine Spielart der ALD ist die **plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung** (engl. *plasma-enhanced atomic layer deposition*, PEALD). Die PEALD benutzt im zweiten Halbzyklus ein Sauerstoff-Plasma, um die Reaktivität des oxidativen Präkursors zu erhöhen [14]. Dies ermöglicht z. B. die Herstellung von industriell bedeutsamen SiO_2 -Dünnschichten bei Raumtemperatur, was im Unterschied zu anderen ALD-Prozessen wie der thermischen ALD mit Ozon nur durch Aufheizen des Substrats bei 200°C möglich ist [15]. Die Plasmazusammensetzung kann durch die im Plasma befindlichen Sauerstoff-Radikale und -Ionen dazu genutzt werden, die Materialeigenschaften zusätzlich zu verändern [16, 17]. Im Falle von TiO_2 -PEALD-Beschichtungen kann die Plasmazusammensetzung z. B. die Dichten

und Brechungsindizes erheblich beeinflussen [18].

Die Anwendung der **PEALD mit elektrischem Feld** zur Beschleunigung der Plasma-Ionen erweitert die möglichen Plasma-Parameter zur Manipulation der Materialeigenschaften. Dieser relativ neue und vielversprechende Ansatz ermöglicht die Anpassung von Materialeigenschaften wie Wachstumsrate, Massendichte und Kristallinität von Dünnschichten verschiedenster Metalloxide wie Al_2O_3 , Co_3O_4 , TiO_2 , HfO_2 und SiO_2 [16, 19–22].

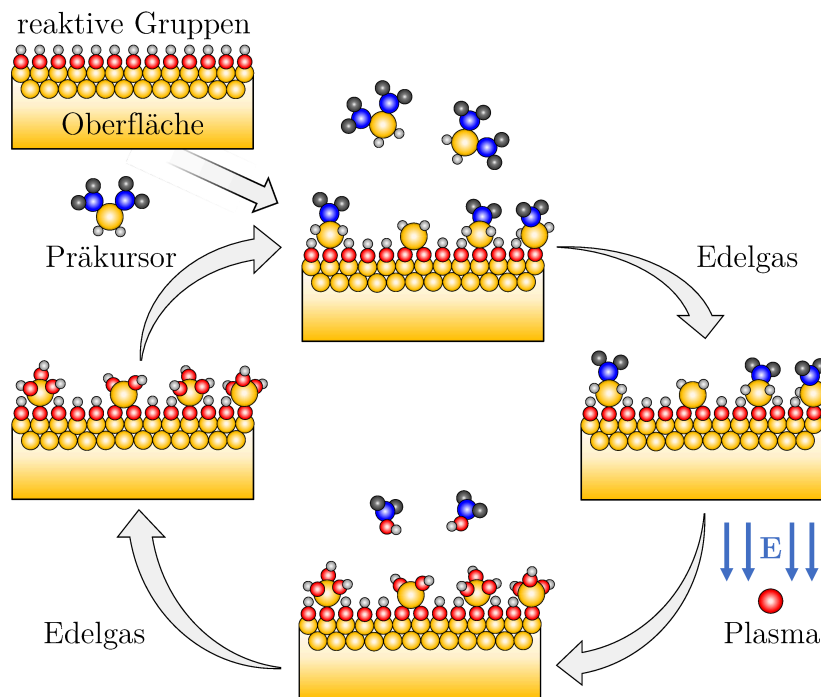


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung eines Zyklus der plasmaunterstützten Atomlagenabscheidung (engl. *plasma-enhanced atomic layer deposition*, PEALD) mit elektrischem Feld.

1.2. Atomistische Simulationsmethoden

Für ein grundlegendes Verständnis der PEALD-Prozesse - insbesondere mit elektrischem Feld - und der makroskopischen Eigenschaften von PEALD-Dünnschichten ist es von großer Wichtigkeit, auf mikroskopischer Ebene die Mechanismen des Dünnschicht-Wachstums, der Verdichtung, der Kristallisation und der Leerstellenbildung zu untersuchen und zu verstehen. Auf Grund der Komplexität der Mechanismen und der Schwierigkeit auf atomarer Ebene den PEALD-Prozess experimentell zu beobachten, ist es notwendig, atomistische Computer-Simulationen zu den Experimenten heranzuziehen. Die Herausforde-

rung bei der PEALD-Simulation besteht darin, die verschiedenen Arten und die hohe Zahl der chemischen Reaktionen zu simulieren.

Für die Simulation und Berechnung von einzelnen Reaktionspfaden, Reaktionsenergien und Reaktionsbarrieren sind quantenmechanische Methoden ein probates Mittel, wobei sich insbesondere Methoden der **Dichtefunktionaltheorie** (DFT) für das Verständnis und die Bestimmung elementarer Reaktionen des ALD-Prozesses bewährt haben [23]. Die DFT wurde z. B. in einer Vielzahl an Publikationen über den ALD-Prozess von SiO_2 verwendet [24]. Elementare Reaktionen wurden hier insbesondere für Aminosilan-Präkursoren untersucht, die niedrige Aktivierungsenergien bei der Reaktion mit **–OH-Gruppen** (Hydroxylgruppen) aufweisen.

Trotz dieser wertvollen Ergebnisse sind die DFT und quantenmechanische Methoden im Allgemeinen zu rechenaufwendig, um das vollständige Schichtwachstum mit seiner Vielzahl an chemischen Reaktionen zu simulieren [23, 25]. Daher sind approximative Verfahren notwendig, um den ALD-Prozess auf größeren räumlichen und zeitlichen Skalen zur Simulation zugänglich zu machen. Zwei gängige Ansätze zur Simulation des ALD-Schichtwachstums sind die **Kinetic-Monte-Carlo**-(KMC)-Methode und die **Moleküldynamik** (MD). Die KMC-Methode ist eine stochastische Methode zur Simulation der Zeitentwicklung von Prozessen mit bekannten Übergangsraten zwischen den jeweiligen Systemzuständen. Der Vorteil der KMC liegt darin, dass große Bereich an zeitlichen Skalen für die Simulation abgedeckt werden können [26]. Allerdings kann mit der KMC die Morphologie der Dünnschichten nicht adäquat simuliert werden kann. Ein weiterer Nachteil ist, dass die KMC genaue Kenntnis über die Übergangsraten für alle elementaren Reaktionen benötigt, was meist nur mit sehr rechenaufwendigen quantenmechanischen Methoden erreichbar ist. Z. B. wurden atomistische KMC-Simulationen basierend auf DFT-Berechnungen zu Reaktionspfaden und Aktivierungsenergien für den ALD-Prozess von HfO_2 durchgeführt [27, 28].

In MD-Simulationen wird hingegen die Zeitentwicklung eines Systems wechselwirkender Atome durch die Lösung ihrer jeweiligen Bewegungsgleichungen simuliert [26]. MD-Methoden sind daher in der Lage, mit geeigneten interatomaren Potentialen oder Reaktionskraftfeldern die Strukturrelaxation von ALD-Schichten zu beschreiben. Die zeitliche Skala von MD-Simulationen bewegt sich allerdings in einem Bereich von einigen Pikosekunden bis Nanosekunden, was sehr viel kleiner als die zeitliche Länge von ALD-Präkursorpulsen ist. HU et al. [25] umgehen dieses Problem bei der Simulation von Al_2O_3 -ALD-Dünnschichten durch die Separation der größeren Zeitskala chemischer Oberflächenreaktionen (Nanosekunden bis Sekunden) von der kleineren Zeitskala der Strukturrelaxation (Pikosekunden). Der hierbei angewandte Abscheidungs-Algorithmus nimmt an, dass chemische Reaktionen nur an den reaktiven **–OH-Gruppen** der Oberfläche stattfinden

und dass abgeschiedene Präkursorprodukte in vollständig hydroxylierte Produkte umgewandelt werden, also z. B. $-\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ in $-\text{Al}(\text{OH})_2$ überführt wird. Letztlich wird die Simulation auf der großen Zeitskala chemischer Oberflächenreaktionen durch einen vereinfachten Abscheidungs-Algorithmus ersetzt. Der Algorithmus startet mit einer hydroxylierten Oberfläche und wählt zufällig eine der verfügbaren $-\text{OH}$ -Gruppen aus. Ist die ausgewählte $-\text{OH}$ -Gruppe keinen Überlappungen mit benachbarten Atomen ausgesetzt, wird das Wasserstoff-Atom der $-\text{OH}$ -Gruppe durch eine $-\text{Al}(\text{OH})_2$ -Struktur als Präkursorprodukt ersetzt. Nach jeder Abscheidung eines Präkursorprodukts wird die Struktur mittels MD-Simulation relaxiert. Im Gegensatz zur KMC-Methode kann mit dem MD-Ansatz die Zeitentwicklung der ALD-Dünnschichten in Abhängigkeit von Prozessparametern wie Präkursortyp, Temperatur, externen Feldern, Substratstruktur sowie der Anzahl und Verfügbarkeit an $-\text{OH}$ -Gruppen auf atomarer Ebene untersucht werden.

MD-Simulationen von großen Systemen mit vielen Atomen werden selten mit quantenmechanischen *ab-initio*-Methoden auf Grund ihres hohen Rechenaufwands durchgeführt. Stattdessen werden dafür approximative Ansätze wie interatomare Potentiale oder Kraftfelder benutzt. Ein relativ neuer Ansatz in der Entwicklung von Simulationsmethoden für Nanomaterialien sind sog. **Reaktionskraftfelder** (engl. *reactive force field*), insbesondere das **ReaxFF** von VAN DUIN et al. [29, 30], das sich nur auf die Bindungsordnung zwischen Atomen stützt. Das ReaxFF wurde auf eine Vielzahl von Materialien angewandt, z. B. amorphes und kristallines SiO_2 [31, 32] und Al_2O_3 [33], und lieferte sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Das ReaxFF ist trotz seiner relativ komplexen Parametrisierung eine sehr leistungsfähige Methode, welche die genaue Beschreibung der chemischen Reaktionen von Nanostrukturen mit weit weniger Rechenaufwand im Vergleich zu quantenmechanischen *ab-initio*-Methoden leisten kann.

In dieser Arbeit wird die Entwicklung eines atomistischen Simulationsschemas des PEALD-Prozesses vorgestellt, das eine Kombination aus einem Monte-Carlo-(MC)-Simulationsschema für die Präkursorabscheidung und Strukturrelaxation mittels ReaxFF-MD-Simulationen darstellt [34]. Der MC-Algorithmus baut auf dem von HU et al. [25] formulierten Abscheidungs-Algorithmus auf. Das hier vorgestellte MC-Schema unterscheidet sich jedoch darin, dass für den ersten Halbzyklus ein realistisches, atomistisches Präkursor-Modell benutzt und somit die Präkursorabscheidung direkt simuliert wird. Zusätzlich werden für den MC-Algorithmus Besetzungswahrscheinlichkeiten für auf der Oberfläche abgeschiedene Präkursorprodukte eingeführt. Das MC-Simulationsschema wird am Beispiel der PEALD von SiO_2 unter Verwendung des Präkursors Bisdiethylaminosilan (BDEAS) mit der Strukturformel $\text{H}_2\text{Si}(\text{NEt}_2)_2$ mit $\text{Et}=\text{C}_2\text{H}_5$ demonstriert. Die Verdichtung der SiO_2 -Dünnschichten wird durch Betrachtung von GIBBS-Reaktionsenergien und

Besetzungswahrscheinlichkeiten einfach- und zweifach-koordinierter Präkursor- und Plasmaprodukte erklärt.

Für die Monte-Carlo-(MC)-Simulationen der PEALD-Dünnschichten werden präzise Strukturmodelle des Präkursors, der Reaktionsbeiprodukte, und insbesondere des Substrats und der Präkursorprodukte auf jenem Substrat benötigt. Mit quantenmechanischen *ab-initio*-Methoden wie der DFT, die sich für die Simulation einzelner ALD-Reaktionen bewährt hat [23], können verlässliche Strukturmodelle generiert werden. Die DFT zeichnet sich unter anderem dadurch aus, dass sie genaue Ergebnisse bei gleichzeitig relativ wenig Rechenaufwand liefert und sich damit für quantenmechanische Berechnungen von ausgedehnten Vielteilchen-Systemen eignet. Im Falle von Molekülen ist für die Strukturoptimierung die Berechnung von Gradienten bezüglich der Atompositionen notwendig. Im Falle eines zweidimensional-(2D)-periodischen Oberflächenmodells des Substrats müssen zusätzlich zu den Atompositionen auch die Gitterparameter der **Einheitszelle** (EZ) optimiert werden. Die Gradienten bezüglich der Zellparameter können mit Hilfe des **Spannungstensors** berechnet werden. Der Spannungstensor ist ein wichtiges Werkzeug für quantenmechanische Simulationen von Systemen mit periodischen Randbedingungen. Er ist vor allem von Bedeutung bei der Berechnung von Zellgradienten, aber findet auch bei MD-Simulationen Verwendung. DFT-Berechnungen verwenden einen endlichen Satz an Basisfunktionen, zumeist **ebene Wellen** (engl. *plane waves*, PW) [35–41] oder **GAUSSsche Basisfunktionen** (engl. *Gaussian-type orbitals*, GTO) [35, 38, 41–46]. PW sind periodisch in drei Dimensionen und benötigen künstliche dreidimensional-(3D)-periodische Modelle für die Berechnungen von niederdimensionalen Systemen wie Molekülen (0D), eindimensional-(1D)-periodischen Ketten und Polymeren, und zweidimensional-(2D)-periodischen Oberflächen. Im Gegensatz dazu sind GTO lokale Basisfunktionen und erlauben die konsistente Behandlung von Molekülen und Systemen mit beliebiger Periodizität. Sie sind außerdem gut geeignet für die Beschreibung spärlich gepackter Systeme wie Zeolithen und sog. metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) [42, 47]. Der COULOMB-Beitrag ist der bei weitem zeitaufwändigste Teil bei der Berechnung von Energien und Gradienten unter Verwendung von GAUSSschen Basisfunktionen [45, 48]. Er stellt auf Grund der großen Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung eine Herausforderung für große, ausgedehnte Systeme dar [47, 49]. Ein sehr effizienter Ansatz für dessen Berechnung ist die in dieser Arbeit verwendete Kombination [50] aus der **Density-Fitting**-(DF)- [49, 51–59] und **Continuous-Fast-Multipole-Methode** (CFMM) [47, 58, 60–65]. Der DF-CFMM-Ansatz approximiert die Elektronendichte durch eine Linearkombination von atomzentrierten Auxiliar-Basisfunktionen, welche die sog. Auxiliar-Elektronendichte bzw. Auxiliardichte bildet. Die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten werden über Minimierung der COULOMB-Abstoßung der Dif-

ferenz aus Elektronen- und Auxiliardichte bestimmt [51, 59, 66, 67]. Zusätzlich werden alle COULOMB-Wechselwirkungen in einen **Fernfeld**-(FF)- und **Nahfeld**-(NF)-Beitrag aufgeteilt. Der FF-Beitrag wird sehr effizient mittels der CFMM berechnet [47, 58, 60–65, 68–70], der NF-Beitrag hingegen über direkte analytische Integration [45, 58, 68–75]. Alle COULOMB-Gittersummen werden ausschließlich im reellen Koordinatenraum berechnet. Um die Konvergenz der Gittersummen zu gewährleisten, wird die Auxiliardichte in einen geladenen und einen ungeladenen Beitrag aufgeteilt, wobei der geladene Teil direkt und der ungeladene Teil durch Variation bestimmt werden kann [49].

Zusätzlich zum MC-Simulationsschema mit ReaxFF-MD-Strukturoptimierung [34] wird in dieser Arbeit eine vollständige Implementierung des analytischen Spannungstensors im Rahmen der **KOHN-SHAM-Dichtefunktionaltheorie** (KS-DFT) unter Verwendung von GAUSSschen Basisfunktionen vorgestellt [81]. Es handelt sich hierbei um eine Erweiterung der Implementierung analytischer Gradienten bezüglich der Kernkoordinaten von LAZARSKI et al. [76], die den COULOMB-Beitrag mit Hilfe der DF-CFMM-Methode implementiert und asymptotisch lineares Skalierungsverhalten erreicht. Für den **Austausch-Korrelations**-(XC)-Beitrag wird das hierarchische numerische Integrationsschema von BUROW et al. [77] auf Ableitungen der numerischen Integrationsgewichte bezüglich der Kernkoordinaten und Gitterparameter erweitert. Die vollständige Spannungstensor-Implementierung wurde innerhalb des TURBOMOLE-Programmpakets [50, 76, 78–81] realisiert.

Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Zunächst werden Grundlagen der KS-DFT, des Spannungstensors für Systeme mit periodischen Randbedingungen, des ReaxFF für die MD-Simulationen, der freien GIBBS-Energie und der MC-Simulationen dargelegt. Daraufhin werden die Implementierung des MC-Simulationsschemas der PEALD am Beispiel des **Bisdiethylaminosilan**-(BDEAS)-Präkursors mit hydroxyliertem SiO₂-Substrat und die Spannungstensor-Implementierung vorgestellt. Ergebnisse der DFT- und MC-Simulationen des SiO₂-PEALD-Prozesses werden gezeigt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Das Skalierungsverhalten und die numerische Genauigkeit der Spannungstensor-Implementierung werden demonstriert. Zum Abschluss werden Limitationen des vorgestellten MC-Schemas am Beispiel des Al₂O₃-PEALD-Prozesses mit **Trimethylaluminium**-(TMA)-Präkursor und hydroxyliertem SiO₂-Substrat aufgezeigt. Die Unterschiede zu Experimenten und Simulationen des SiO₂-PEALD-Prozesses werden erläutert.

2. Methoden und theoretische Grundlagen

2.1. Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie

2.1.1. Born-Oppenheimer-Approximation

Eine der zentralen Problemstellungen in der Theoretischen Chemie und Theoretischen Physik ist die Lösung der nicht-relativistischen zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.1.1)$$

mit dem HAMILTON-Operator \mathcal{H} , dem Zustand $|\Psi\rangle$ und der Zustandsenergie E als Eigenwert des HAMILTON-Operators. Der HAMILTON-Operator \mathcal{H} für ein System aus M Atomkernen mit Ortsvektoren \mathbf{R}_A ($A = 1, \dots, M$) und N Elektronen mit Ortsvektoren \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, N$) ist in atomaren Einheiten definiert als [82]

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A^*} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.1.2)$$

Die LAPLACE-Operatoren ∇_i^2 und ∇_A^2 beinhalten jeweils Ableitungen bezüglich der Elektron-Koordinate \mathbf{r}_i und der Kernkoordinate \mathbf{R}_A . Die Abstände $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ und $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ bezeichnen jeweils den Abstand zwischen Elektron i und Kern A , Elektron i und Elektron j , und Kern A und Kern B . M_A^* bezeichnet das Massenverhältnis zwischen Kern A und einem Elektron. Z_A ist die Kernladungszahl des Kerns A . In Gleichung 2.1.2 ist der erste Term der Operator der kinetischen Energie der Elektronen und der zweite Term der Operator der kinetischen Energie der Atomkerne. Der dritte Term bezeichnet die anziehende COULOMB-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen,

der vierte Term die abstoßende Elektron-Elektron-COULOMB-Wechselwirkung, und der fünfte Term die abstoßende Kern-Kern-COULOMB-Wechselwirkung.

Die zentrale Idee der BORN-OPPENHEIMER-Approximation ist, dass sich näherungsweise die Elektronen in einem Potential von ortsfesten Atomkernen bewegen. Diese Approximation wird dadurch begründet, dass sich die Atomkerne sehr viel langsamer bewegen als die sie umgebenden Elektronen, da die Atomkerne im Vergleich zu den Elektronen eine sehr viel höhere Masse besitzen. Ausgehend von der BORN-OPPENHEIMER-Approximation können der Beitrag der kinetischen Energie der Kerne (2. Term in Gleichung 2.1.2) vernachlässigt und die abstoßende Kern-Kern-COULOMB-Wechselwirkung (5. Term in Gleichung 2.1.2) als Konstante betrachtet werden. Die Bewegung der N Elektronen im Potential der M Atomrümpfe wird somit durch den *elektronischen* HAMILTON-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1.3)$$

beschrieben. Die zugehörige elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}} \quad (2.1.4)$$

besitzt als Lösung die elektronische Wellenfunktion

$$\psi_{\text{elec}} = \psi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (2.1.5)$$

wobei ψ_{elec} explizit von den Elektronen-Koordinaten $\{\mathbf{r}_i\}$ abhängt. Die ortsfesten Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_A\}$ fungieren hier ausschließlich als Parameter, was bedeutet, dass sich für unterschiedliche Anordnungen der Kerne entsprechend unterschiedliche Wellenfunktionen ψ_{elec} als Funktionen der Elektronen-Koordinaten ergeben. Dementsprechend hängt die elektronische Energie E_{elec} ebenso parametrisch von den Kernkoordinaten ab, also ist $E_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\})$. Die Gesamtenergie E_{tot} ergibt sich somit aus elektronischer Energie E_{elec} und der konstant angenommenen Energie der COULOMB-Abstoßung der Atomkerne zu

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\}) = E_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.1.6)$$

Die Lösung des elektronischen Teils der SCHRÖDINGER-Gleichung kann wiederum genutzt werden, um das Bewegungsproblem der Atomkerne im Feld der umgebenden Elektronen zu lösen. Unter der Annahme, dass sich die Elektronen sehr viel schneller als die Atomker-

ne bewegen, kann näherungsweise die Gesamtenergie E_{tot} aus Gleichung 2.1.6 als Potential für die Bewegung der Atomkerne interpretiert werden. $E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})$ wird deshalb üblicherweise als *Potentialhyperfläche* bezeichnet. Der zugehörige *nukleare* HAMILTON-Operator hat die Form

$$\mathcal{H}_{\text{nuc}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A^*} \nabla_A^2 + E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\}), \quad (2.1.7)$$

und die nukleare SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathcal{H}_{\text{nuc}}\psi_{\text{nuc}} = E\psi_{\text{nuc}} \quad (2.1.8)$$

besitzt die Lösung

$$\psi_{\text{nuc}} = \psi_{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.1.9)$$

mit der BORN-OPPENHEIMER-Approximation der Energie E der ursprünglichen SCHRÖDINGER-Gleichung 2.1.1. Die approximierte Gesamt-Wellenfunktion Ψ ergibt sich als Produkt der elektronischen und nuklearen Wellenfunktionen zu

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) = \psi_{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\psi_{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_A\}). \quad (2.1.10)$$

2.1.2. Hohenberg-Kohn-Theorem

Die Grundlage für die KOHN-SHAM-Dichtefunktionaltheorie bildet das HOHENBERG-KOHN-Theorem, welches beweist, dass die Grundzustandsenergie E_0 eines inhomogenen Elektronengases in einem externen Potential $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ eindeutig durch die Elektronendichte $\rho_0(\mathbf{r})$ des Grundzustands bestimmt ist, also $E_0 = E[\rho_0]$ ein Funktional der Elektronendichte darstellt. Das HOHENBERG-KOHN-Theorem ist für allgemeine externe Potentiale formuliert und gilt im Speziellen auch für das COULOMB-Potential von Atomkernen in Molekülen oder Kristallen. Das Theorem kann unterteilt werden in:

(HK1) Existenztheorem

Die Elektronendichte des Grundzustands bestimmt eindeutig das externe Potential und damit auch den HAMILTON-Operator. Dadurch werden die Wellenfunktion und die Energie des Grundzustands als Funktionale der Grundzustands-Elektronendichte festgelegt.

(HK2) Variationstheorem

Bei nichtentartetem Grundzustand nimmt das Energiefunktional $E[\rho]$ sein Minimum bei der Grundzustands-Elektronendichte ρ_0 an. Für jede positiv-semidefinite Dichte $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$, die dieselbe Anzahl an Elektronen wie ρ_0 beschreibt, gilt $E[\rho] \geq E[\rho_0]$.

Für den ausführlichen Beweis der Theoreme HK1 und HK2 wird auf die Originalveröffentlichung verwiesen [83]. Das HOHENBERG-KOHN-Theorem wurde ursprünglich für einen nichtentarteten Grundzustand formuliert. Es kann aber ebenso unter der Annahme entarteter Grundzustände gezeigt werden [84].

2.1.3. Kohn-Sham-Gleichungen

Das HOHENBERG-KOHN-Theorem aus dem vorangegangenen Abschnitt 2.1.2 beweist zunächst die Existenz eines Energiedichtefunktionals $E[\rho_0]$ und die Möglichkeit, über Variation der Elektronendichte dieses Funktional für den Grundzustand zu bestimmen. Es gibt aber keine Aussage über die genaue Form oder eine Strategie zur Bestimmung der Grundzustandsdichte ρ_0 und des Funktionals $E[\rho_0]$. Eine Schwierigkeit besteht darin, das Energiefunktional des wechselwirkenden Systems

$$E[\rho] = \tilde{T}[\rho] + \tilde{E}_{\text{ext}}[\rho] + \tilde{E}_{\text{ee}}[\rho] \quad (2.1.11)$$

mit dem kinetischen Energiefunktional $\tilde{T}[\rho]$, dem Funktionalbeitrag des externen Potentials der Atomkerne $\tilde{E}_{\text{ext}}[\rho]$, und dem Elektron-Elektron-Wechselwirkungsbeitrag $\tilde{E}_{\text{ee}}[\rho]$ für ein wechselwirkendes Elektronensystem mathematisch zu formulieren. Der KOHN-SHAM-Ansatz umgeht diese Schwierigkeit, indem das reale wechselwirkende Elektronensystem mit externem Potential $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ auf ein nichtwechselwirkendes Elektronensystem mit einem effektiven KOHN-SHAM-Potential $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ abgebildet wird, dass die gleiche Elektronendichte und die gleiche Energie wie das wechselwirkende System aufweist. Das Energiefunktional für das nichtwechselwirkende System wird somit formuliert als

$$E[\rho] = T[\rho] + \underbrace{J_{\text{ext}}[\rho] + J_{\text{ee}}[\rho]}_{J[\rho]} + \underbrace{\Delta T[\rho] + \Delta E_{\text{ee}}[\rho]}_{E_{\text{XC}}[\rho]} \quad (2.1.12)$$

mit dem kinetischen Energiebeitrag $T[\rho]$, der COULOMB-Wechselwirkung $J[\rho]$ bestehend aus Wechselwirkungsbeiträgen mit dem externen Kern-Potential $J_{\text{ext}}[\rho]$ und der Elektron-Elektron-COULOMB-Abstoßung $J_{\text{ee}}[\rho]$, sowie dem Austausch-Korrelations-Beitrag $E_{\text{XC}}[\rho]$,

der sich aus der kinetischen Energiedifferenz zum wechselwirkenden System $\Delta T[\rho]$ und allen nichtklassischen Korrekturen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $\Delta E_{\text{ee}}[\rho]$ zusammensetzt. Die Behandlung als nichtwechselwirkendes Elektronensystem hat den Vorteil, dass die mathematische Beschreibung des Zustands Ψ_0 von N Elektronen mittels der SLATER-Determinante

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.13)$$

von orthonormierten Ein-Elektronen-Orbitale $\{\chi_k\}$ ($k = 1, \dots, N$) mit $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$, und den kartesischen Koordinaten \mathbf{r}_i und dem Spin $\sigma_i \in \{\uparrow, \downarrow\}$ ($i = 1, \dots, N$) ermöglicht wird. Der räumliche Anteil ohne Spin eines Elektronen-Orbitals $\chi_k(\mathbf{r}\sigma)$ wird fortan als $\psi_k(\mathbf{r})$ bezeichnet. Um die Ausdrücke einfach zu halten, werden nur geschlossene Schalen betrachtet, sodass jedes räumliche Orbital gemäß dem PAULI-Prinzip von zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt wird. Die Elektronendichte ergibt sich somit aus der SLATER-Determinante unter Benutzung der räumlichen Orbitale zu

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.1.14)$$

Die Differentialgleichungen der räumlichen Ein-Elektronen-Orbitale $\{\psi_k(\mathbf{r})\}$ und das effektive KOHN-SHAM-Potential $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ werden über die Minimierung des Energiefunktionals $E[\rho]$ durch Variation der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$ bestimmt. Es ergibt sich letztendlich ein Differentialgleichungssystem aus den sog. KOHN-SHAM-Gleichungen

$$h^{\text{KS}}\psi_i = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{KS}} \right\} \psi_i = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{\text{xc}} \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.1.15)$$

mit Orbitalenergien ε_i und dem Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ als Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie bezüglich der Elektronendichte. Die genaue Form des Austausch-Korrelations-Potentials v_{xc} ist weder bekannt noch gibt es ein systematisches Approximations-Schema für seine Bestimmung. Gängige Ansätze zur Approximation sind die *lokale Dichte-Approximation* (LDA), die *generalisierte Gradienten-Approximation* (GGA) und *Hybridfunktionale* [85]. Die räumlichen Elektronen-Orbitale $\{\psi_k(\mathbf{r})\}$ können mit Hilfe eines Satzes an Basisfunktionen $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$ als Linearkombinati-

on

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu k} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mu} C_{\mu k} \mu(\mathbf{r}) \quad (2.1.16)$$

mit Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu k}$ angesetzt werden. Für die Basisfunktionen $\{\phi_{\mu}(\mathbf{r})\}$ in dieser Arbeit werden lokale atomzentrierte GAUSSsche Basisfunktionen $\mu(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu})$ mit Atomposition \mathbf{R}_{μ} verwendet. Die KOHN-SHAM-Gleichungen können durch diesen Ansatz in ein algebraisches Gleichungssystem

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (2.1.17)$$

überführt werden mit der Diagonalmatrix ε der Orbitalenergien ε_i , der Matrix der Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu k}$, sowie der KOHN-SHAM-Matrix $F_{\mu\nu}$ und Überlappungs-Matrix $S_{\mu\nu}$ der Form

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) [h^{\text{KS}} \phi_{\nu}(\mathbf{r})] d^3r \equiv \int \mu(\mathbf{r}) [h^{\text{KS}} \nu(\mathbf{r})] d^3r, \quad (2.1.18)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r \equiv \int \mu(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}) d^3r. \quad (2.1.19)$$

2.1.4. Systeme mit periodischen Randbedingungen

Die Zustände von Systemen mit periodischen Randbedingungen wie Ketten und Polymere (1D-periodisch), Oberflächen (2D-periodisch) und Kristalle (3D-periodisch) besitzen die Translationssymmetrie [86]

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = e^{i\phi} \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1.20)$$

mit einem Gittervektor \mathbf{L} und einem Phasenfaktor $e^{i\phi}$. Eine Basis-Lösung der stationären Schrödingergleichung für ein periodisches System wird als BLOCH-Welle bzw. BLOCH-Funktion

$$\Psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.1.21)$$

mit einem Wellenvektor \mathbf{k} und einer periodischen Funktion $u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{L})$ beschrieben. Auf Grund der Periodizität des Systems werden geeignete Elektronen-Orbitale benötigt, die die Translationssymmetrie aus Gleichung 2.1.20 erfüllen. Solche BLOCH-Orbitale ha-

ben die Form [50]

$$\psi_p^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu p}^{\mathbf{k}} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mu} C_{\mu p}^{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{\sqrt{N_{\text{EZ}}}} \sum_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} \mu_{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \right] = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{EZ}}}} \sum_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} \sum_{\mu} C_{\mu p}^{\mathbf{k}} \mu_{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \quad (2.1.22)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k} der ersten **BRILLOUIN-Zone** (BZ), Gittervektoren \mathbf{L} , Bandindex p , Anzahl der Einheitszellen N_{EZ} , Orbitalkoeffizienten $C_{\mu p}^{\mathbf{k}}$ und atomzentrierten GAUSSSchen Basisfunktionen $\mu_{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{L})$ mit um Gittervektor \mathbf{L} verschobenen Atomposition \mathbf{R}_{μ} . Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ des periodischen Systems ergibt sich damit formal als Summe von lokalen Zelldichten $\rho_{\mathbf{L}}$ zu

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} \rho_{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} \sum_{\mathbf{L}'} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}} \mu_{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \nu_{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}) \quad (2.1.23)$$

mit atomzentrierten GAUSSSchen Basisfunktionen μ und ν , die jeweils um Gittervektoren \mathbf{L} und $\mathbf{L} + \mathbf{L}'$ verschoben sind, und durch $\mu_{\mathbf{L}} = \mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{L})$ und $\nu_{\mathbf{L}'} = \nu(\mathbf{r} - \mathbf{L}') = \nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{L} - \mathbf{L}')$ abgekürzt werden. Ein Dichtematrix-Element $D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}}$ wird per numerischer Integration über die erste BRILLOUIN-Zone bestimmt durch

$$D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} D_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} \left[\sum_p f_p^{\mathbf{k}} (C_{\mu p}^{\mathbf{k}})^* C_{\nu p}^{\mathbf{k}} \right] \quad (2.1.24)$$

mit Gewichten $w_{\mathbf{k}}$ eines endlichen \mathbf{k} -Punktgitters und Orbitalbesetzungszahlen $f_p^{\mathbf{k}}$ [50]. Die KOHN-SHAM-Gleichungen für ein periodisches System ergeben sich zu

$$\mathbf{F}^{\mathbf{k}} \mathbf{C}^{\mathbf{k}} = \mathbf{S}^{\mathbf{k}} \mathbf{C}^{\mathbf{k}} \epsilon^{\mathbf{k}} \quad (2.1.25)$$

für jeden Punkt des \mathbf{k} -Punktgitters in der ersten BRILLOUIN-Zone. Die KOHN-SHAM-Matrizen $\mathbf{F}^{\mathbf{k}}$ und Überlapp-Matrizen $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$ im reziproken Raum ergeben sich als Fourier-Transformierte ihrer jeweiligen reellen Pendanten zu

$$F_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} F_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} = \sum_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} \left[\int \mu(\mathbf{r}) [h^{\text{KS}} \nu_{\mathbf{L}}(\mathbf{r})] d^3r \right], \quad (2.1.26)$$

$$S_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} = \sum_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{L}} \left[\int \mu(\mathbf{r}) \nu_{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) d^3r \right]. \quad (2.1.27)$$

Die molekulare Formulierung der KOHN-SHAM-Gleichungen aus Gleichung 2.1.17 ergibt sich aus Gleichung 2.1.25 für den Fall $\mathbf{k} = \mathbf{0} = \mathbf{L}$ mit $N_{\text{EZ}} = 1$. Die Energie pro Einheits-

zelle des periodischen Systems ergibt sich als Summe der Beiträge aus kinetischer Energie T , COULOMB-Energie J und Austausch-Korrelations-Energie E_{XC} zu

$$E = T + J + E_{XC} = \sum_{\mathbf{L}} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} + J + E_{XC} \quad (2.1.28)$$

mit Elementen der kinetischen Energiematrix $T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}}$. Genauere Ausführungen zu Formulierung und Berechnung der COULOMB-Energie J und Austausch-Korrelations-Energie E_{XC} erfolgen zu einem späteren Zeitpunkt in Kapitel 3.4 zur Implementierung des Spannungstensors für periodische Systeme.

2.1.5. Spannungstensor und Optimierung von Gittervektoren

Der Spannungstensor σ für Systeme mit periodischen Randbedingungen ist ein wichtiges Werkzeug zur Berechnung von Ableitungen bezüglich der Gittervektoren bzw. Zellparameter. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode ist eine Erweiterung der KOHN-SHAM-DFT-Implementierung für molekulare und periodische Strukturen innerhalb des TURBO-MOLE-Programmpakets [50, 76, 78–80]. Im Folgenden beziehen sich Matrix-Elemente $M_{\mu\nu}^{\mathbf{L}}$ auf Paare von Basisfunktionen $\mu\nu_{\mathbf{L}}$ mit $\mu = \mu_{\mathbf{L}=\mathbf{0}} = \mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu})$ und $\nu_{\mathbf{L}} = \nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{L})$.

Theorie und Definition

Die Gitterverformung einer periodischen Struktur kann durch innere und äußere Kräfte ausgelöst werden. Verformungen solcher Art werden durch den symmetrischen Dehnungstensor ϵ beschrieben [87], der jede Koordinate \mathbf{r} in Bezug auf einen Referenzzustand $\mathbf{r}(\mathbf{0})$ durch

$$\mathbf{r}(\epsilon) = (\mathbf{1} + \epsilon) \mathbf{r}(\mathbf{0}) \quad (2.1.29)$$

mit der Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ transformiert. Für eine Komponente r^a mit $a, b = x, y, z$ nimmt Gleichung 2.1.29 die Form

$$r^a(\epsilon) = \sum_b (\delta_{ab} + \epsilon_{ab}) r^b(\mathbf{0}) \quad (2.1.30)$$

$$= r^a(\mathbf{0}) + \sum_b \epsilon_{ab} r^b(\mathbf{0}) \quad (2.1.31)$$

an.

Die Spannungstensor-Komponenten σ_{ab} sind als Ableitung der Energie E nach den Dehnungstensor-Komponenten ϵ_{ab} definiert durch

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ab}} \quad (2.1.32)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial E}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} r_{I\mathbf{L}}^b, \quad (2.1.33)$$

wobei V das Einheitszellen-Volumen, $\frac{\partial E}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a}$ die a -te Komponente der Energieableitung nach den um den Gittervektor \mathbf{L} verschobenen kartesischen Koordinaten des Atoms I , und $r_{I\mathbf{L}}^b = r_{I0}^b + L^b$ die b -te Komponente der um den Gittervektor \mathbf{L} verschobenen kartesischen Koordinaten des Atoms I bezeichnen. Der Spannungstensor setzt sich aus Beiträgen der kinetischen Energie, des PULAY-Terms, der Austausch-Korrelations-Energie und COULOMB-Energie zusammen. Durch Einsetzen des Energieausdrucks in Gleichung 2.1.28 in die Gleichung 2.1.33 ergibt sich für die Komponenten des Spannungstensors die Gleichung

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \left\{ \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{L}'} \left(D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \frac{\partial T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} - W_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \frac{\partial S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \right) + \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} + \frac{\partial J}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \right\} r_{I\mathbf{L}}^b \quad (2.1.34)$$

mit atomzentrierten GAUSSschen Basisfunktionen μ und ν . Hierbei sind $\frac{\partial T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a}$ und $\frac{\partial S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a}$ die Ableitungen der Elemente der kinetischen Energie-Matrix $T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ und der Überlapp-Matrix $S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ nach kartesischen Koordinaten des Atoms I mit $\mathbf{r}_{I\mathbf{L}} = \mathbf{R}_{\mu}, \mathbf{R}_{\nu} + \mathbf{L}$. Diese werden analog zum nulldimensionalen Fall für Moleküle berechnet [55, 88, 89]. Der PULAY-Term $-W_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \frac{\partial S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a}$ erscheint auf Grund der Unvollständigkeit endlicher Basissätze [88] und beinhaltet Elemente der energiegewichteten Dichtematrix $W_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ [50, 76]

$$W_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}'} W_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}'} \left[\sum_p f_p^{\mathbf{k}} \varepsilon_p^{\mathbf{k}} (C_{\mu p}^{\mathbf{k}})^* C_{\nu p}^{\mathbf{k}} \right] \quad (2.1.35)$$

mit Gewichten $w_{\mathbf{k}}$ eines endlichen \mathbf{k} -Punktgitters, Orbitalbesetzungszahlen $f_p^{\mathbf{k}}$ und Orbitalenergien $\varepsilon_p^{\mathbf{k}}$.

Optimierung von Gittervektoren

Der Spannungstensor kann zur Berechnung von Ableitungen der Gesamtenergie nach Gittervektor-Komponenten der Einheitszelle [90, 91]

$$\frac{\partial E}{\partial v_n^a} = \sum_b V \sigma_{ab} (A^{-1})_{nb} - \sum_b \sum_I \frac{\partial E}{r_I^a} r_I^b (A^{-1})_{nb} \quad (2.1.36)$$

benutzt werden, wobei v_n^a die a -te Komponente des Einheitszellen-Gittervektors \mathbf{v}_n mit $n = 1, 2, 3$ und \mathbf{A} die 3×3 -Matrix mit Elementen $A_{an} = v_n^a$ bezeichnen. Die Ableitungen $\frac{\partial E}{\partial v_n^a}$ werden schließlich zur Optimierung der Zellparameter verwendet.

2.2. Reaktionskraftfeld ReaxFF

Das Reaktionskraftfeld ReaxFF (engl. *reactive force field*) ist eine Methode der Moleküldynamik bzw. Molekulardynamik (MD) zur genauen und effizienten Simulation von chemischen Reaktionen. ReaxFF zeichnet sich dadurch aus, dass die Formulierung des Kraftfelds auf Bindungsordnungen gestützt ist und eine Bindungsordnung durch den Abstand zwischen zwei Atomen berechnet wird. Ursprünglich wurde das ReaxFF von VAN DUIN et al. zur Simulation von Kohlenwasserstoff-Reaktionen entwickelt [29]. Die Gesamtenergie des Systems wird durch

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (2.2.1)$$

angesetzt. Die einzelnen Terme in Gleichung 2.2.1 sind die kovalente Bindungsenergie E_{bond} , Korrekturterme durch mögliche Über- oder Unterkoordinierung E_{over} und E_{under} , Valenzwinkel-Beiträge E_{val} , Torsionswinkel-Beiträge E_{tors} , Energiebeiträge auf Grund von freien Elektronenpaaren (engl. *lone pair electrons*) E_{lp} , Energiebeiträge durch kumulierte Doppelbindungen E_{pen} , Konjugationsbeiträge durch Orbital-Überlappung E_{conj} , Energiebeiträge durch VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung E_{vdWaals} , und Energiebeiträge durch die COULOMB-Wechselwirkung E_{Coulomb} . Die Bindungsordnung BO'_{AB} zwischen zwei Atomen

A, B mit Abstand R_{AB} wird durch

$$\begin{aligned} BO'_{AB} &= BO'_{AB}{}^{\sigma} + BO'_{AB}{}^{\pi} + BO'_{AB}{}^{\pi\pi} \\ &= \exp \left[p_{\text{bo},1} \left(\frac{R_{AB}^{\sigma}}{R_0} \right)^{p_{\text{bo},2}} \right] + \exp \left[p_{\text{bo},3} \left(\frac{R_{AB}^{\pi}}{R_0} \right)^{p_{\text{bo},4}} \right] + \exp \left[p_{\text{bo},5} \left(\frac{R_{AB}^{\pi\pi}}{R_0} \right)^{p_{\text{bo},6}} \right] \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

berechnet. Die Parameter $p_{\text{bo},i}$ mit $i = 1, \dots, 6$ sind empirische Parameter und R_0 bezeichnet die Bindungslänge im Gleichgewichtszustand. Die Bindungsordnung BO'_{AB} mit dem Ansatz aus Gleichung 2.2.2 ist eine differenzierbare Funktion des Atomabstands mit einem Maximalwert 3 der Bindungsordnung. Die Bindungsordnung als differenzierbare Funktion stellt sicher, dass die Gesamtenergie des Systems ebenfalls stetig und differenzierbar bezüglich der Atompositionen ist. Damit wird ermöglicht, dass Energiegradienten bezüglich der Atompositionen berechnet und Strukturoptimierungen mittels ReaxFF durchgeführt werden können. Die genaue Parametrisierung eines reaktiven Kraftfeldes ist im Allgemeinen sehr komplex. Für die genaue Formulierung und Parametrisierung einzelner Energiebeiträge wird auf die wegweisenden Publikationen von VAN DUIN et al. verwiesen [29, 30]. Zur Bestimmung der Kraftfeld-Parameter werden üblicherweise sowohl experimentelle Daten als auch Simulationsergebnisse quantenchemischer *ab-initio*-Methoden, wie z. B. der Dichtefunktionaltheorie, als Trainingsdaten herangezogen. Zur Optimierung der Kraftfeld-Parameter kann eine sukzessive Ein-Parameter-Optimierung angewandt werden [92], aber auch Methoden des Maschinellen Lernens finden mittlerweile Verbreitung [93, 94]. Im Vergleich zu *ab-initio*-Methoden bietet das ReaxFF letztlich eine effektive und weniger rechenaufwendige Alternative zur Simulation von reaktiven Systemen mit hunderten oder gar tausenden von Atomen.

2.3. Freie Gibbs-Energie

Die freie GIBBS-Energie G ist das thermodynamische Potential

$$G = H - TS \quad (2.3.1)$$

mit der Enthalpie H , der Temperatur T , und der Entropie S . Sie ist von besonderer Bedeutung bei der Betrachtung chemischer Reaktionen. Eine chemische Reaktion bei konstanter Temperatur $T = \text{const.}$ und konstantem Druck $p = \text{const.}$ ergibt eine Änderung der freien

GIBBS-Energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.3.2)$$

Ist $\Delta G < 0$, kann die chemische Reaktion spontan ablaufen. Die chemische Reaktion verläuft also immer in abnehmender Richtung der GIBBS-Energie [95]. Endotherme Reaktionen mit Enthalpieänderung $\Delta H > 0$ können folglich auch spontan ablaufen, solange der entropische Term $-T\Delta S$ die Enthalpieänderung überwiegt. Sind an der chemischen Reaktion i verschiedene Teilchenarten wie Atome oder Moleküle mit der jeweiligen Teilchenzahl N_i beteiligt, ist das jeweilige chemische Potential μ_i als partielle Ableitung der freien GIBBS-Energie bezüglich der Teilchenzahl definiert als [95, 96]

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p=const.} \quad (2.3.3)$$

Die Änderung der freien GIBBS-Energie kann deshalb auch für $T, p = const.$ differentiell geschrieben werden als

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i. \quad (2.3.4)$$

Innerhalb der sog. *rigid-rotor-harmonic-oscillator*-Approximation (RRHO) [97] kann für ein einzelnes ideales Gas-Molekül das chemische Potential $\mu^{(g)}$ geschrieben werden als [98, 99]

$$\mu^{(g)} = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPVE}} - RT \ln q + RT \quad (2.3.5)$$

mit der elektronischen Energie E_{elec} , der Nullpunkt-Schwingungsenergie E_{ZPVE} (engl. *zero point vibrational energy*, ZPVE), der universellen Gaskonstante R , und der Zustandssumme

$$q = \sum_j^{\text{Zustände}} \exp(-\beta \varepsilon_j) = \sum_j \exp(-\beta \{\varepsilon_j^{\text{trans}} + \varepsilon_j^{\text{rot}} + \varepsilon_j^{\text{vib}}\}) \quad (2.3.6)$$

$$= \left(\sum_j \exp(-\beta \varepsilon_j^{\text{trans}}) \right) \left(\sum_k \exp(-\beta \varepsilon_k^{\text{rot}}) \right) \left(\sum_l \exp(-\beta \varepsilon_l^{\text{vib}}) \right) \quad (2.3.7)$$

$$= q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} \quad (2.3.8)$$

als Produkt der Zustandssummen aus Translations-, Rotations- und Schwingungsbeiträgen mit $\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T}$ (k_{B} : BOLTZMANN-Konstante) und den jeweiligen Zustandsenergien

$\varepsilon_j, \varepsilon_j^{\text{trans}}, \varepsilon_j^{\text{rot}}, \varepsilon_j^{\text{vib}}$. Auf ähnliche Weise wird für einen Festkörper die freie GIBBS-Energie $G^{(s)}$ ohne Energiebeiträge aus Translation, Rotation und Volumenarbeit angesetzt als

$$G^{(s)} = E_{\text{elec}} + E_{\text{ZPVE}} - RT \ln q_{\text{vib}}, \quad (2.3.9)$$

wobei in der Zustandssumme für den Festkörper nur Schwingungsbeiträge eingehen. Für die Berechnung der Änderung der freien GIBBS-Energie ΔG_{r} einer Reaktion zwischen einem Präkursormolekül und der Substrat-Oberfläche genügt es daher für alle beteiligten Reaktanten und Produkte die Differenzen der freien GIBBS-Energien (Festkörper) bzw. chemischen Potentiale (Gasmoleküle) vor und nach der Reaktion zu berechnen:

$$\Delta G_{\text{r}} = \left(G_{\text{Präkursorprodukt}}^{(s)} - G_{\text{Substrat}}^{(s)} \right) + \left(\sum_i^{\text{Beiprodukte}} \mu_i^{(g)} N_i - \mu_{\text{Präkursor}}^{(g)} \right) \quad (2.3.10)$$

$$= \Delta G^{(s)} + \Delta \mu^{(g)} \quad (2.3.11)$$

2.4. Monte-Carlo-Methoden

2.4.1. Markow-Prozesse

MARKOW-Prozesse bzw. MARKOW-Ketten sind spezielle stochastische Prozesse, bei denen die Wahrscheinlichkeit für ein System von einem Zustand in einen anderen Zustand überzugehen nur vom aktuellen Zustand abhängt, aber nicht von der gesamten Vergangenheit des Prozesses [100]. Das System wird durch eine Menge an Zufallsvariablen $(X_t)_{t \in \mathbb{N}}$ beschrieben, wobei zu jedem Zeitpunkt t das System durch den Zustand X_t eines Zustandsraums \mathcal{S} beschrieben wird. Da bei MARKOW-Prozessen die Übergangswahrscheinlichkeiten nur vom aktuellen Zustand des Systems abhängen, bezeichnet man MARKOW-Prozesse oft als *gedächtnislos*. Ein sehr vereinfachter MARKOW-Prozess mit dem Zustandsraum $\mathcal{S} = \{s_0, s_1\}$ und Übergangswahrscheinlichkeiten $\{p_{00}, p_{01}, p_{10}, p_{11}\}$ ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten erfüllen auf Grund der *Gedächtnislosigkeit* des Prozesses die Bedingung

$$p_{ij}(t) = P(X_{t+1} = s_j | X_t = s_i) = P(X_{t+1} = s_j | X_t = s_i, X_{t-1} = s_{j_{t-1}}, \dots, X_0 = s_{j_0}) \quad (2.4.1)$$

Für zeitunabhängige bzw. stationäre Übergangswahrscheinlichkeiten gilt $p_{ij}(t) = p_{ij} = \text{const.}$ zu jedem Zeitpunkt t . Für mathematisch rigorose Definitionen und Eigenschaften

von MARKOW-Prozessen mit allgemeinen Zustandsräumen sei auf die Literatur verwiesen [101, 102].

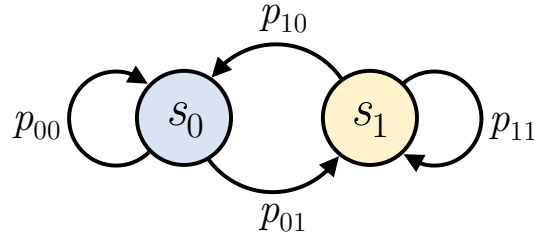


Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Schema eines MARKOW-Prozesses mit zwei möglichen Zuständen des Zustandsraums $\mathcal{S} = \{s_0, s_1\}$ und den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten $\{p_{00}, p_{01}, p_{10}, p_{11}\}$.

2.4.2. Metropolis-Algorithmus

Der METROPOLIS-Algorithmus [103] ist ein Algorithmus zur Erzeugung von MARKOW-Ketten. Die Systemzustände werden dabei gemäß der BOLTZMANN-Verteilung erzeugt [100, 103]. Es sei s_{it} der Systemzustand zum Zeitpunkt t und \tilde{s}_{it+1} ein möglicher neuer Systemzustand zum Zeitpunkt $t + 1$. Die Erzeugung des Zustands \tilde{s}_{it+1} ausgehend von Zustand s_{it} wird als *Monte-Carlo-Schritt* bezeichnet. Ausgehend von der Energiedifferenz der beiden Zustände

$$\Delta E = E(\tilde{s}_{it+1}) - E(s_{it}) \quad (2.4.2)$$

wird die Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$p_{acc} = \min \left(1, \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \right) \quad (2.4.3)$$

des neuen Zustands \tilde{s}_{it+1} berechnet. Ist $\Delta E \leq 0$, wird der Zustand \tilde{s}_{it+1} akzeptiert und der MARKOW-Kette als neuer Zustand $s_{it+1} = \tilde{s}_{it+1}$ für den Zeitpunkt $t + 1$ hinzugefügt. Ist hingegen $\Delta E > 0$, wird eine Zufallszahl $p_{rand} \in [0, 1]$ generiert und mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit p_{acc} verglichen. Gilt $p_{acc} > p_{rand}$, wird der neue Zustand der MARKOW-Kette als $s_{it+1} = \tilde{s}_{it+1}$ angenommen. Andernfalls wird der Zustand abgelehnt. Für allgemeine Wahrscheinlichkeitsverteilungen wird der Algorithmus als METROPOLIS-HASTINGS-Algorithmus bezeichnet mit der zugehörigen METROPOLIS-HASTINGS-Regel [104].

Bezogen auf die Simulationen der plasmaunterstützten Atomlagenabscheidung in dieser

Arbeit entspricht der Systemzustand s_{i_t} dem Zustand vor der Präkursorreaktion mit der Oberfläche, und der mögliche neue Systemzustand $\tilde{s}_{i_{t+1}}$ dem Zustand nach der Präkursorreaktion. Die Energiedifferenz ΔE in Gleichungen 2.4.2 und 2.4.3 entspricht hierbei der ReaxFF-Reaktionsenergie $\Delta E_r = E_{\text{Produkte}} - E_{\text{Reaktanten}}$, wobei die Reaktanten die Oberfläche und den Präkursor vor der Reaktion, und die Produkte die Oberfläche und weitere Reaktionsbeiprodukte nach der Reaktion bezeichnen.

3. Implementierung

3.1. Monte-Carlo-Schema

3.1.1. Ablauf

Abbildung 3.1 zeigt den logischen Ablauf des Monte-Carlo-Schemas zur Simulation des PEALD-Dünnschichtwachstums. Zur Reaktion des gasförmigen Präkursors mit reaktiven Oberflächengruppen wird in einem ersten Schritt die Substratoberfläche nach $-OH$ -Gruppen abgesucht und eine der gefundenen $-OH$ -Gruppen zufällig für die Reaktion ausgewählt. In Abhängigkeit des nach der Reaktion abgeschiedenen Präkursorproduktes werden eventuell weitere benachbarte $-OH$ -Gruppen ausgewählt. Daraufhin wird ein Monte-Carlo-Schritt durchgeführt, indem das Präkursorprodukt auf der Oberfläche abgeschieden wird. Die neu erstellte Struktur wird optimiert und unter Verwendung der METROPOLIS-HASTINGS-Regel entweder akzeptiert oder abgelehnt [104]. Diese Prozedur wird solange wiederholt bis entweder keine $-OH$ -Gruppen mehr zur Präkursorreaktion zur Verfügung stehen oder die restlichen $-OH$ -Gruppen durch sterische Hinderung und Überlapp mit anderen bereits abgeschiedenen Präkursorprodukten von der Reaktion ausgeschlossen sind. Die neu abgeschiedene Präkursor-Monolage wird dann strukturoptimiert und optional mittels MD-Simulation equilibriert. Für den Plasmapuls im zweiten PEALD-Halbzyklus werden sämtliche Aminoliganden und Wasserstoffatome, die mit dem Präkursor abgeschieden wurden, durch $-OH$ -Gruppen ersetzt. Dies entspricht also einer vollständigen Hydroxylierung jeder abgeschiedenen Atomlage. Die hydroxylierte Atomlage wird schließlich strukturoptimiert und durch simuliertes Abkühlen equilibriert. Für den seltenen Fall, dass Wassermoleküle während des simulierten Abkühlens entstehen, wird die Oberfläche nach Wassermolekülen abgesucht und werden diese gegebenenfalls entfernt. Mit der hydroxylierten und equilibrierten Atomlage kann nun ein neuer PEALD-Wachstumszyklus gestartet werden.

Detailliertere Beschreibungen zum Ablauf des Monte-Carlo-Schemas erfolgen in Kapitel 3.2.2 am praktischen Beispiel.

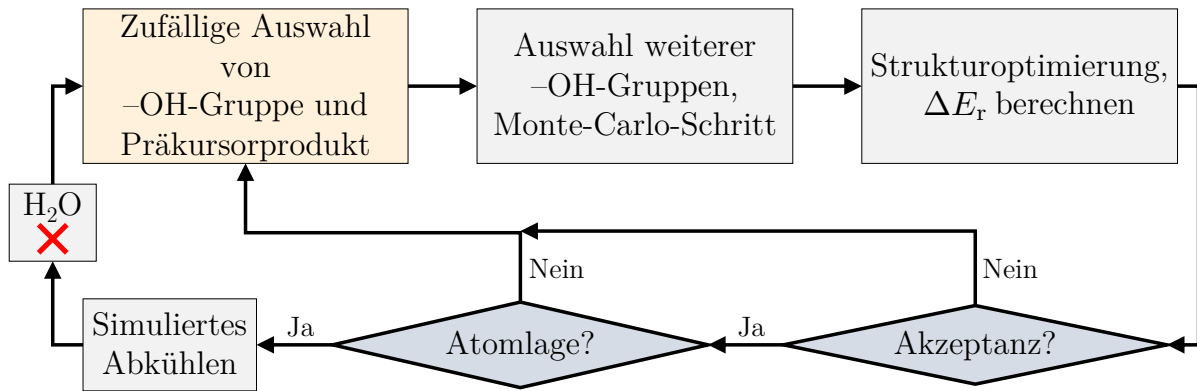


Abbildung 3.1.: Monte-Carlo-Schema zur Simulation von PEALD-Dünnschichten. Jede Monte-Carlo-Schleife beginnt mit der zufälligen Auswahl einer $-OH$ -Gruppe und eines abzuschheidenden Präkursorproduktes. Durch anschließende Strukturoptimierung wird die Reaktionsenergie ΔE_r berechnet und die Struktur entweder akzeptiert oder abgelehnt. Nach Abscheidung und Hydroxylierung der abgeschiedenen Monolage erfolgt ein simuliertes Abkühlen, woraufhin die Oberfläche nach möglichen Wassermolekülen abgesucht wird und diese entfernt werden.

3.1.2. Besetzungswahrscheinlichkeiten

Die simulierte Abscheidung eines jeden Präkursorproduktes auf der Oberfläche wird durch vordefinierte Besetzungswahrscheinlichkeiten der möglichen Präkursorprodukte bestimmt. Anzahl und Form der Präkursorprodukte hängen dabei maßgeblich von der Struktur des Präkursors ab. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten bleiben während des simulierten PEALD-Dünnschichtwachstums konstant. Ein Präkursor mit z. B. zwei Präkursorprodukten $\mathbf{P1}$ und $\mathbf{P2}$ erfordert die Definition zweier Besetzungswahrscheinlichkeiten $\{p_{\mathbf{P1}}, p_{\mathbf{P2}} \in [0, 1]\}$ mit der Bedingung

$$p_{\mathbf{P1}} + p_{\mathbf{P2}} = 1. \quad (3.1.1)$$

Dieser Ansatz kann für einen beliebigen Präkursor mit N Produkten $\{\mathbf{P1}, \mathbf{P2}, \dots, \mathbf{PN}\}$ und entsprechenden Besetzungswahrscheinlichkeiten $\{p_{\mathbf{P1}}, p_{\mathbf{P2}}, \dots, p_{\mathbf{PN}} \in [0, 1]\}$ mit der Bedingung

$$p_{\mathbf{P1}} + p_{\mathbf{P2}} + \dots + p_{\mathbf{PN}} = 1 \quad (3.1.2)$$

verallgemeinert werden.

3.2. Beispiel: BDEAS-Präkursor und SiO₂-Substrat

3.2.1. Oberflächenreaktionen und Plasmapuls-Modellierung

Abbildung 3.2 zeigt mögliche elementare Oberflächenreaktionen, die beim Wachstum von SiO₂-PEALD-Dünnschichten unter Verwendung des Präkursors Bisdiethylaminosilan (BDEAS) mit der Strukturformel H₂Si(NEt₂)₂ mit Et=C₂H₅ auftreten. Der erste Halbzyklus des PEALD-Schemas besteht in der Abscheidung des BDEAS-Präkursors auf der hydroxylierten SiO₂-Oberfläche. Hier werden Reaktionen der organischen Aminoliganden des BDEAS-Präkursors mit –OH-Gruppen der SiO₂-Oberfläche betrachtet. Der Präkursor kann auf zwei verschiedene Weisen auf der Oberfläche abgeschieden werden: als einfach-koordiniertes Präkursorprodukt **P1** oder zweifach-koordiniertes Präkursorprodukt **P2**. In Reaktion 1 sind ein Aminoligand und eine –OH-Gruppe beteiligt, die das einfach-koordinierte Produkt **P1** ergeben. In Reaktion 2a sind beide Aminoliganden und zwei –OH-Gruppen der Oberfläche beteiligt, die das zweifach-koordinierte Produkt **P2** ergeben. Die Reaktion 2b wandelt **P1** in **P2** um, indem der verbliebene Aminoligand des Produkts **P1** mit einer benachbarten –OH-Gruppe reagiert.¹ Nach dem Plasmapuls werden die Produkte **P1** und **P2** jeweils in Plasmaproducte **S1** und **S2** umgewandelt. Durch Reaktion 3 kann das Plasmaproduct **S1** zu **S2** unter Abgabe eines Wassermoleküls transformieren. Im Falle des Plasmaproducts **S1** sind an das abgeschiedene Silizium-Atom des Präkursors insgesamt drei –OH-Gruppen gebunden, im Falle des Plasmaproducts **S2** zwei –OH-Gruppen. Es werden im vorliegenden Schema nur elementare Reaktionen 1, 2a, 2b und 3 betrachtet, da aus theoretischen Berechnungen hervorgeht, dass die Sauerstoff-Radikale des Plasmas die chemischen Bindungen zwischen abgeschiedenem Präkursor-Silizium-Atom und der Oberfläche nicht beeinflussen [106]. Außerdem wird die vollständige Hydroxylierung der Plasmaproducte durch einfaches Substituieren durch –OH-Gruppen dadurch motiviert, dass experimentell praktisch keine Rückstände der Aminoliganden bestehend aus Kohlenstoff und Stickstoff gefunden werden [20]. Daher ist es hier richtig anzunehmen, dass die Aminoliganden durch den Plasmapuls vollständig entfernt werden.²

¹Theoretisch ist auch eine Reaktion eines Wasserstoff-Atoms des Präkursors statt eines Aminoliganden möglich, aber diese Reaktion ist mit einer sehr hohen Reaktionsbarriere verbunden [105].

²Die Annahme der vollständigen Hydroxylierung kann für andere PEALD-Experimente wie z. B. von Al₂O₃ nicht mehr vertretbar sein (siehe Kapitel 5) [19].

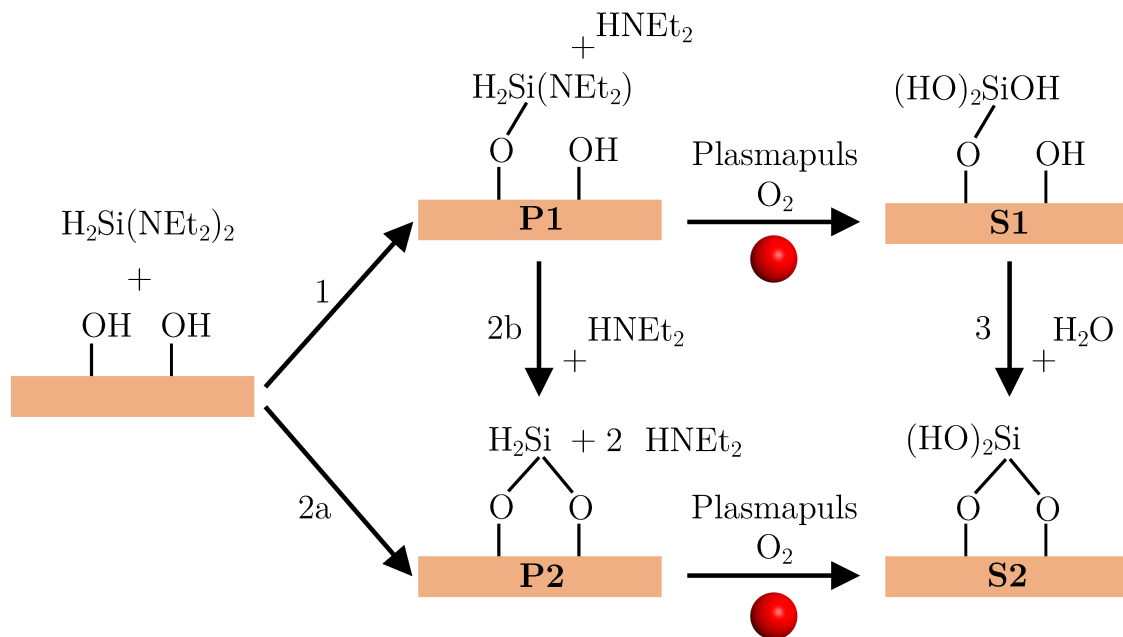


Abbildung 3.2.: Elementare Oberflächenreaktionen während des PEALD-Wachstums von SiO₂-Dünnschichten unter Verwendung des Präkursors Bisdiethylaminosilan (BDEAS). **P1** und **P2** bezeichnen abgeschiedene Präkursorprodukte. **S1** und **S2** bezeichnen Produkte nach dem Plasmapuls.

3.2.2. Technische Details zum Monte-Carlo-Schema

Im Folgenden wird eine detailliertere Darstellung des in Abschnitt 3.1.1 eingeführten Monte-Carlo-Schemas vorgestellt. Zunächst müssen Besetzungswahrscheinlichkeiten $\{p_{\mathbf{P1}}, p_{\mathbf{P2}} \in [0, 1]\}$ gemäß Gleichung 3.1.1 für die Präkursorprodukte **P1** und **P2** aus dem vorangegangenen Kapitel 3.2.1 festgelegt werden. Abhängig von den Besetzungswahrscheinlichkeiten wird zufällig festgelegt, welches der Produkte **P1** und **P2** abgeschieden werden soll. Außerdem wird zufällig eine $-\text{OH}$ -Gruppe auf der Oberfläche zur Reaktion ausgewählt. Ist **P2** ausgewählt, wird eine zweite $-\text{OH}$ -Gruppe auf der Oberfläche gesucht. Es wird die $-\text{OH}$ -Gruppe ausgewählt, die den kleinsten Abstand zur ersten ausgewählten $-\text{OH}$ -Gruppe besitzt³, wobei als Abstand zwischen $-\text{OH}$ -Gruppen der Abstand ihrer jeweiligen Sauerstoffatome definiert wird.

Abstandskriterien und Präkursorabscheidung. Das Oberflächenmodell ist 2D-periodisch. Aus diesem Grund werden bei der Abstandsmessung nicht nur die $-\text{OH}$ -Gruppen

³Ausgeschlossen sind hier $-\text{OH}$ -Gruppen, die an dasselbe Silizium-Atom gebunden sind wie die zuerst ausgewählte $-\text{OH}$ -Gruppe.

der zentralen Einheitszelle, sondern auch alle Abbilder bzw. Kopien der –OH-Gruppen in den 8 direkt benachbarten Einheitszellen in der xy -Ebene einbezogen. Befindet sich die nächstgelegene –OH-Gruppe sehr weit entfernt, ist davon auszugehen, dass die Reaktionen 2a, 2b und 3 nicht möglich sind. Für die Bildung der zweifach-koordinierten Produkte wird deshalb ein maximales Abstandskriterium eingeführt. Der maximal erlaubte Abstand $d_{\max}^{\text{HO-OH}}$ zweier –OH-Gruppen kann manuell vordefiniert werden. Standardmäßig wird ein Wert von $d_{\max}^{\text{HO-OH}} = 6.0 \text{ \AA}$ verwendet, der dem Modell der hier verwendeten α -Quarz-(0001)-Oberfläche angepasst ist.

Nach der Vorauswahl wird im nächsten Schritt das Präkursorprodukt **P1** oder **P2** auf der Oberfläche abgeschieden bzw. abgesetzt. Die Struktur des abgeschiedenen Produktes basiert auf in Abbildung 3.3(a) gezeigten DFT-optimierten Präkursorprodukten auf der 2D-periodischen α -Quarz-(0001)-Oberfläche. Zur Bildung des ausgewählten Präkursorproduktes werden zunächst die Wasserstoffatome der an der Reaktion beteiligten –OH-Gruppen von der Oberfläche entfernt. Danach wird die Struktur des Präkursorproduktes bausteinhafte so auf der Oberfläche abgesetzt, dass sie näherungsweise der DFT-optimierten Struktur des Präkursorproduktes ähnelt. Bei jeder Präkursorabscheidung wird das Präkursorprodukt um einen zufälligen Winkel ϕ_{rand} um die z -Achse gedreht. Sterische Hinderung durch räumliche Ausdehnung bereits abgeschiedener Präkursorprodukte wird durch ein weiteres Abstandskriterium berücksichtigt, indem zwischen neuen abgesetzten Atomen und bereits bestehenden Oberflächenatomen ein Mindestabstand von $d_{\text{lim}} = 1.2 \text{ \AA}$ vorhanden sein muss. Sollte der Mindestabstand unterschritten werden, wird das abzuschneidende Präkursorprodukt rotiert, bis das Kriterium erfüllt wird. Sollte nach 360° Rotation das Kriterium weiterhin unerfüllt bleiben, wird das Präkursorprodukt abgelehnt. Der Mindestabstand d_{lim} zwischen Präkursor- und Oberflächenatomen kann ebenfalls manuell eingestellt werden. Werte von $d_{\text{lim}} \leq 1.0 \text{ \AA}$ können hingegen zu großen interatomaren Kräften und fehlgeschlagener Strukturoptimierung führen. Nach Absetzen des Präkursorproduktes erfolgt eine ReaxFF-Strukturoptimierung. Abhängig von der Reaktionsenergie ΔE_{r} wird die Struktur unter Verwendung des Akzeptanzkriteriums der METROPOLIS-HASTINGS-Regel angenommen oder abgelehnt [104].

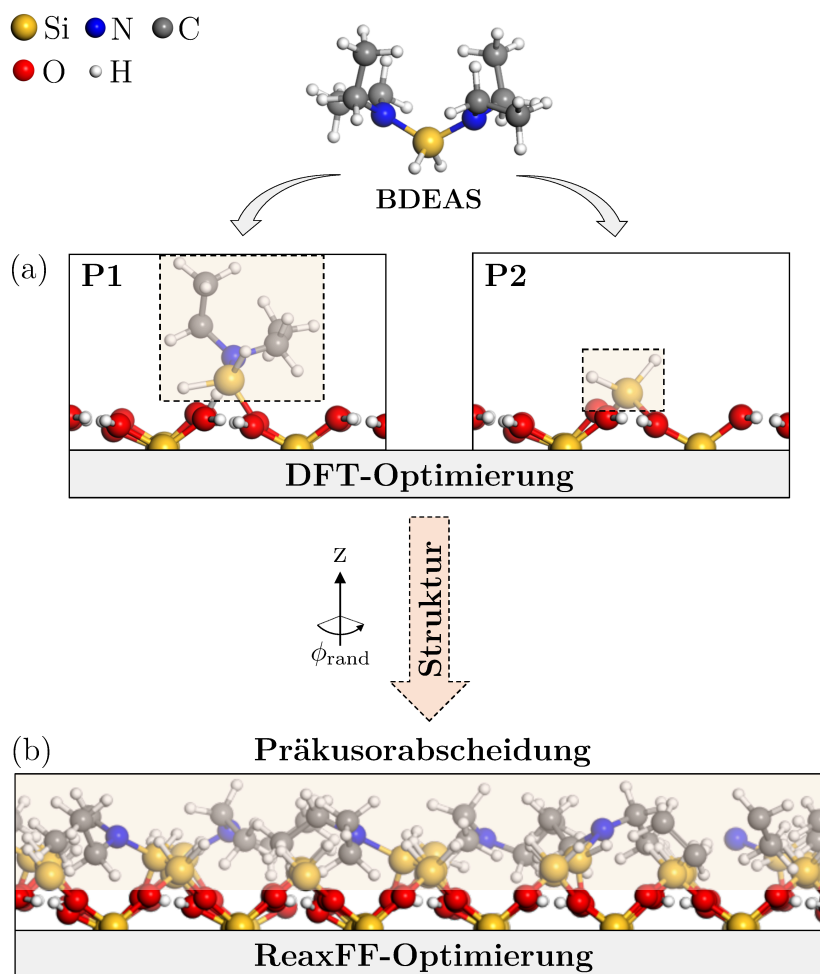


Abbildung 3.3.: Abscheidung von einfach-koordinierten und zweifach-koordinierten BDEAS-Präkursorprodukten **P1** oder **P2**. Die prinzipiellen Strukturen werden zunächst in (a) mittels Dichtefunktionaltheorie optimiert. Die Strukturen dienen bei der Präkursorabscheidung in (b) als Struktur-Bausteine, die um einen zufälligen Winkel ϕ_{rand} gedreht auf der Oberfläche abgesetzt und mittels ReaxFF-Reaktionskraftfeld optimiert werden.

Strukturoptimierung. Die Strukturoptimierung wird über ein GULP-Interface [107] innerhalb des Atomic Simulation Environment (ASE) gestartet [108]. Optimierungsflags zur Fixierung einzelner Atome während der Strukturoptimierung sind im GULP-Interface des ASE nicht standardmäßig vorhanden und wurden deshalb im ASE-Quellcode manuell implementiert. Alle abgeschiedenen Atome sind beweglich während der Strukturrelaxation. Für Hydroxylgruppen des Input-Substrates, die an einer Reaktion beteiligt sind, werden sowohl das zurückbleibende Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe als auch alle nächstgelegenen Atome, die eine SiO₄-Gruppe bilden, als beweglich gesetzt. Alle anderen Atome werden fixiert. Zur erfolgreichen Optimierung zweifach-koordinierter Präkursorprodukte **P2** werden beide Sauerstoffatome der involvierten Hydroxylgruppen sehr leicht in Rich-

tung ihres geometrischen Schwerpunkts verschoben. Die Verschiebung beträgt 30% der Distanz zwischen Sauerstoffatom und geometrischem Schwerpunkt, was bedeutet, dass ein Sauerstoffatom um maximal $30\% \cdot 0.5 \cdot d_{\text{max}}^{\text{HO-OH}} = 0.3 \cdot 0.5 \cdot 6.0 \text{ \AA} = 0.9 \text{ \AA}$ verschoben wird. Die Verschiebung einzelner Sauerstoffatome verhindert, dass die abgesetzte H_2Si -Atomgruppe des zweifach-koordinierten Präkursorproduktes während der Optimierung in Richtung eines der involvierten Sauerstoffatome driftet. Nach der Abscheidung einer Präkursor-Monolage werden sämtliche abgeschiedenen organischen Aminoliganden und Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt und die hydroxylierte Oberfläche strukturoptimiert. Das anschließende simulierte Abkühlen dient der globalen Optimierung des Systems, da die Strukturoptimierung mittels Kerngradienten allein das System nur zum nächstgelegenen lokalen Energieminimum führt [109]. Dem System wird dabei eine Temperatur zugeordnet, die mit angepassten Geschwindigkeiten der einzelnen Atome einhergeht, was es dem System erlaubt, den Bereich des nächsten lokalen Minimums zu verlassen. Die Temperatur wird sukzessive vermindert und das System in ein Energieminimum geführt, das dem globalen Minimum bestmöglich nahekommt. Darüber hinaus gleicht dieser Prozess eher der realen experimentellen Situation, in der das geheizte Substrat sich in einen Zustand nahe des globalen Gleichgewichtszustands relaxieren kann. Die Parameter für das simulierte Abkühlen können manuell eingestellt. Standardmäßig wird für das simulierte Abkühlen eine Starttemperatur von $T_0 = 1000 \text{ K}$ mit kurzer Equilibrierungszeit $t_{\text{eq}} = 0.5 \text{ ps}$ gewählt. Danach wird das System von der Starttemperatur T_0 auf die Endtemperatur $T_1 = 300 \text{ K}$ in einer Zeit von $t_{\text{prod}} = 5.0 \text{ ps}$ abgekühlt. Der Zeitschritt für Equilibrierung und Abkühlung beträgt $\Delta t = 0.5 \text{ fs}$. Nach der anschließenden Optimierung wird das System nach eventuellen Wassermolekülen abgesucht, die schließlich von der Oberfläche entfernt werden. Nach der Entfernung der Wassermoleküle wird die Struktur letztmalig optimiert, bevor der nächste PEALD-Zyklus beginnt.

3.3. Bestimmung von Massendichten

3.3.1. Kraftfeld-Test

Simulierte Massendichten müssen mit experimentell bestimmten Massendichten vergleichbar gemacht werden, da die computermodellierte Simulation eines Systems immer mit Abweichungen im Vergleich zum realen System einhergeht. Um die Abweichungen auf Grund des ReaxFF-Reaktionskraftfelds abzuschätzen, muss ein Beispiel-System betrachtet werden, das sowohl durch Simulationen als auch durch Experimente untersucht werden kann.

Die im Folgenden betrachtete Beispiel-Struktur ist α -Quarz, dessen experimentell bekannte Massendichte $\rho_{\alpha}^{\text{exp}} \approx 2.65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ beträgt. Ein strukturoptimiertes 3D-periodisches α -Quarz-Modell unter Verwendung des ReaxFF-Reaktionskraftfeldes ergibt mit der Zusammensetzung $(\text{SiO}_2)_3$ eine Einheitszelle mit den Zellparametern $a \simeq b = 4.958 \text{ \AA}$, $c = 5.525 \text{ \AA}$, $\alpha \simeq \beta = 89.999^\circ$, $\gamma = 119.999^\circ$. Die Massendichte dieses simulierten Modells ergibt $\rho_{\alpha}^{\text{sim}} \approx 2.55 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Aus diesem Ergebnis wird geschlossen, dass jede ReaxFF-berechnete Massendichte einen intrinsischen Fehler von $\rho_{\alpha}^{\text{exp}} - \rho_{\alpha}^{\text{sim}} \approx 0.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ im Vergleich zum Experiment aufweist. Daher wird jede in dieser Arbeit berechnete Massendichte der simulierten PEALD-Dünnschichten um den Betrag $\Delta\rho = +0.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ korrigiert, um bessere Vergleichbarkeit mit experimentellen Ergebnissen herzustellen.

3.3.2. Volumendefinition

Im Falle einer 3D-periodischen Kristallstruktur ist die Massendichte wohldefiniert, da Einheitszelle, Einheitszellen-Volumen und die Anzahl der Atome mit jeweiligen atomaren Massen innerhalb des Einheitszellen-Volumens eindeutig sind. Die Berechnung von simulierten Massendichten erfordert für 2D-periodische Oberflächen hingegen eine spezifische Volumendefinition, da 2D-periodische Oberflächen im Gegensatz zum wohldefinierten 3D-Kristall nicht-kristalline und stark amorphe Strukturen aufweisen können. Jene spezifische Volumendefinition muss auf ihre Anwendbarkeit getestet werden. In den PEALD-Simulationen liegen die Richtungen der 2D-Periodizität immer in der kartesischen xy -Ebene und die Wachstumsrichtung in Richtung der kartesischen z -Richtung. Eine naheliegende Abgrenzung des Dünnschichtvolumens erfolgt daher über limitierende z -Koordinaten, genauer gesagt über eine Koordinate z_{min} des Substrates und einer Koordinate z_{lim} jeder einzeln abgeschiedenen Schicht, wie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Definition solch limitierender z -Koordinaten. Es stellt sich allerdings heraus, dass der Durchschnittswert der z -Koordinaten von Sauerstoffatomen, die zu jeder abgeschiedenen Dünnschicht gehören, eine geeignete Wahl darstellen. Als Test-Struktur dieser Volumendefinition wird eine 2D-periodische, hydroxylierte und kristallin abgeschiedene α -Quarz-(0001)-Oberfläche benutzt. Diese Test-Struktur wird mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Monte-Carlo-Schemas mit Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P1}} = 0$ und $p_{\mathbf{P2}} = 1$ der einfach und zweifach-koodinierten Zustände $\mathbf{P1}$ und $\mathbf{P2}$ aus Abschnitt 3.2.1 erzeugt. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, erweist sich die Volumendefinition durch limitierende z -Koordinaten als zweckmäßig, da die berechneten Massendichten der α -Quarz-(0001)-Oberfläche mit steigender PEALD-Zyklenzahl gegen den experimentellen Wert der α -Quarz-Massendichte streben. Die Massendichte ist dabei nach 7 Zyklen

praktisch konvergiert.

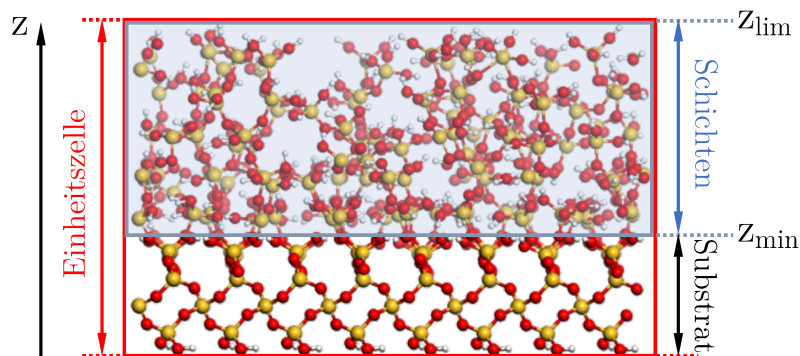


Abbildung 3.4.: Volumendefinition einer 2D-periodischen Oberfläche mit Hilfe limitierender z -Koordinaten. z_{\min} grenzt das Substrat von den Dünnschichten ab, z_{\lim} grenzt die abgeschiedenen Dünnschichten ein.

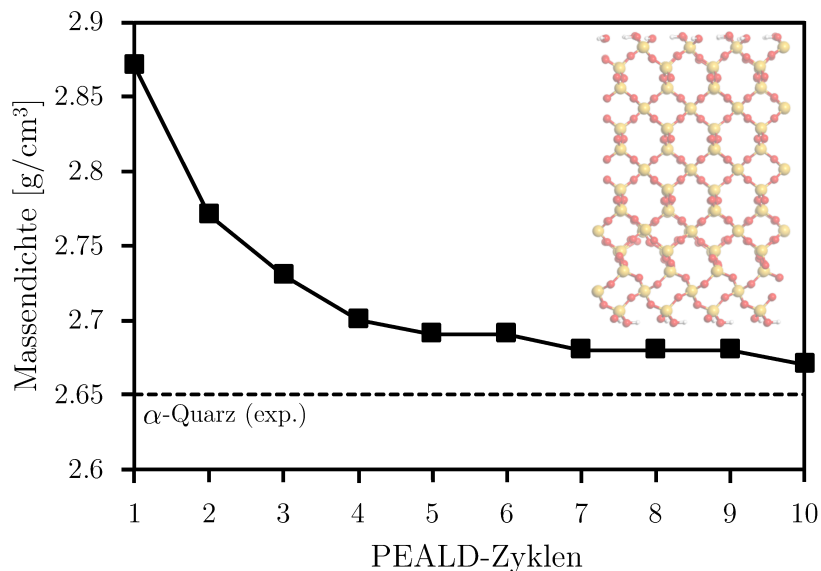


Abbildung 3.5.: Simulierte Massendichten in Abhängigkeit der PEALD-Zyklen einer 2D-periodischen hydroxylierten α -Quarz-(0001)-Oberfläche. Die simulierten Massendichten konvergieren gegen den experimentellen Wert der Massendichte von α -Quarz (gestrichelt dargestellt). Konvergenz ist nach 7 Zyklen erreicht.

3.4. Spannungstensor-Implementierung

3.4.1. Spannungstensor: Austausch-Korrelations-Beitrag

Die Austausch-Korrelations-Energie in einem periodischen System ist durch das Volumen-Integral

$$E_{\text{XC}} = \int_{\text{EZ}} f(\rho_{\text{c}}, \gamma, \tau) d^3r \quad (3.4.1)$$

über die Einheitszelle (EZ) mit der Austausch-Korrelations-Funktion [110–120]

$$f = f(\rho_{\text{c}}, \gamma, \tau) \quad (3.4.2)$$

definiert, welche von der Kristall-Elektronendichte ρ_{c} , der Gradienten-Invarianten

$$\gamma = |\nabla \rho_{\text{c}}|^2, \quad (3.4.3)$$

und der kinetischen Energiedichte

$$\tau = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{L}\mathbf{L}'} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}} \nabla \mu_{\mathbf{L}} \nabla \nu_{\mathbf{L}\mathbf{L}'} \quad (3.4.4)$$

abhängt. Die Kristall-Elektronendichte ρ_{c} ergibt sich aus der Summation lokaler, um Gittervektoren \mathbf{L} verschobene Dichten $\rho_{\mathbf{L}}$ zu

$$\rho_{\text{c}} = \sum_{\mathbf{L}} \rho_{\mathbf{L}} \quad \text{mit} \quad \rho_{\mathbf{L}} = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{L}'} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}} \mu_{\mathbf{L}} \nu_{\mathbf{L}\mathbf{L}'}. \quad (3.4.5)$$

Die analytische Berechnung des Austausch-Korrelations-Energie-Integrals ist im Allgemeinen zu komplex. Stattdessen wird das Integral numerisch mit Hilfe eines endlichen Satzes an Gitterpunkten $\{\mathbf{r}_m\}$ und zugehörigen Gewichten $\{w_m\}$ berechnet, sodass

$$E_{\text{XC}} = \sum_m w_m f(\rho_{\text{c}}^m, \gamma^m, \tau^m) \quad (3.4.6)$$

mit $\rho_{\text{c}}^m, \gamma^m, \tau^m$ als den jeweiligen Werten der Größen $\rho_{\text{c}}, \gamma, \tau$ an einem Gitterpunkt \mathbf{r}_m [77]. Zur Implementierung der XC-Gewichte $\{w_m\}$ wird das Berechnungsschema von STRATMANN et al. angewandt [121]. Der Austausch-Korrelations-Beitrag zum Spannungstensor

wird formal geschrieben als

$$\sigma_{ab}^{\text{XC}} = \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial \epsilon_{ab}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial E_{\text{XC}}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} r_{I\mathbf{L}}^b \quad (3.4.7)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \sum_m \left[\frac{\partial w_m}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} f(\rho_c^m, \gamma^m, \tau^m) + w_m \frac{\partial f(\rho_c^m, \gamma^m, \tau^m)}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \right] r_{I\mathbf{L}}^b \quad (3.4.8)$$

$$= \sigma_{ab}^{\text{XC}(w_m)} + \sigma_{ab}^{\text{XC}(f)} \quad (3.4.9)$$

Der erste Term in Gleichung 3.4.9 beinhaltet Ableitungen der Gewichte $\{w_m\}$, die bei der Berechnung der Kerngradienten üblicherweise vernachlässigt werden, da ihr Rechenaufwand hoch ist und sie die Genauigkeit nicht wesentlich verbessern. Allerdings ist dieser Term nicht vernachlässigbar, wenn der Spannungstensor bzw. Ableitungen bezüglich der Gittervektoren berechnet werden [64, 122]. Die Gewichtsableitungen werden analog zu den Referenzen [114, 122] berechnet. Details dazu sind in Anhang C zu finden. Für die Berechnung des zweiten Terms in Gleichung 3.4.9 wird das numerische Integrationsschema von BUROW und SIERKA verwendet [77]. In diesem Integrationsschema werden Basisfunktionen und Gitterpunkte hierarchisch und räumlich durch einen sog. *Octree* gruppiert, sodass für die Berechnung der Austausch-Korrelations-Energie und ihrer Gradienten ein lineares Skalierungsverhalten $O(N)$ erreicht werden kann.

3.4.2. Spannungstensor: Coulomb-Beitrag

3.4.2.1. Density Fitting und Continuous Fast Multipole Method

Die Berechnung des COULOMB-Spannungstensors ist auf Grund der großen Reichweite der COULOMB-Wechselwirkung der rechnerisch aufwändigste Beitrag zum gesamten Spannungstensor. Seine effiziente Berechnung ist deshalb von größtem Interesse. In dieser Arbeit wird zur Berechnung des COULOMB-Spannungstensors eine Kombination aus *Density Fitting* (DF) und *Continuous Fast Multipole Method* (CFMM) verwendet. Im Folgenden hat eine allgemeine Gittersumme die Form $(\rho_1 | \rho_{2\mathbf{L}}) \equiv \left(\rho_1 \left| \sum_{\mathbf{L}} \rho_{2\mathbf{L}} \right. \right)$ und bezeichnet die COULOMB-Wechselwirkung zwischen einer lokalen Ladungsverteilung ρ_1 und einem periodischen Gitter aus Ladungsverteilungen $\rho_{2\mathbf{L}}$.

Density Fitting. In der DF-Methode wird die COULOMB-Energie J approximiert durch [49]

$$J \approx \tilde{J} = \sum_{\mathbf{L}} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} J_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} - \frac{1}{2} (\tilde{\rho} + \rho_{\mathbf{n}} | \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) \quad (3.4.10)$$

mit der Auxiliardichte $\tilde{\rho}$, der Kerndichte $\rho_{\mathbf{n}}$ und COULOMB-Matrixelementen

$$J_{\mu\nu}^{\mathbf{L}} = (\mu\nu_{\mathbf{L}} | \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}). \quad (3.4.11)$$

Die Auxiliar-Elektronendichte bzw. Auxiliardichte $\tilde{\rho}_{\mathbf{L}}$ bezeichnet die Linearkombination

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \alpha_{\mathbf{L}} \quad (3.4.12)$$

mit atomzentrierten Auxiliar-Basisfunktionen $\alpha_{\mathbf{L}}$ in der Zelle \mathbf{L} und Entwicklungskoeffizienten c_{α} . Die Entwicklungskoeffizienten c_{α} werden über Minimierung der COULOMB-Abstoßung der Differenz aus Elektronendichte und Auxiliardichte bestimmt [51, 59, 66, 67].

Continuous Fast Multipole Method. In der CFMM-Methode werden weitreichende COULOMB-Wechselwirkungen mit Hilfe von Multipol-Entwicklungen kontinuierlicher Ladungsverteilungen auf sehr effiziente Weise berechnet [47, 58, 60–65]. Mit weitreichenden COULOMB-Wechselwirkungen sind hier die Wechselwirkungen mit dem sog. Kristall-Fernfeld (engl. *crystal far-field*, CFF) von periodischen Systemen gemeint. Der CFF-Beitrag S_{CFF} einer allgemeinen Gittersumme $(\rho_1 | \rho_{2\mathbf{L}})$ berechnet sich aus der Kontraktion von Multipolmomenten $\omega_{lm}^{\rho_1}$ der Ladungsverteilung ρ_1 um das Zentrum der Einheitszelle und Taylormomenten $\mu_{lm}^{\rho_2}$ der Ladungsverteilung $\rho_{2\mathbf{L}}$ für $\mathbf{L} \in \text{CFF}$ [62], d.h.,

$$S_{\text{CFF}} = \omega^{\rho_1} \times \mu^{\rho_2} = \sum_{l=0}^{L_{\max}} \sum_{m=-l}^l \omega_{lm}^{\rho_1} \mu_{lm}^{\rho_2} = \omega^{\rho_1} \times (\mathbf{S} \otimes \omega^{\rho_2}) = \omega^{\rho_1} \times \left(\sum_{\mathbf{L} \in \text{CFF}} B_{\mathbf{L}} \right) \otimes \omega^{\rho_2}. \quad (3.4.13)$$

3.4.2.2. Aufteilung von Gittersummen

Jede COULOMB-Gittersumme zur Berechnung von Energie, Kerngradienten und Spannungstensor wird in Beiträge aus Kristall-Nahfeld (engl. *crystal near-field*, CNF) und

Kristall-Fernfeld (engl. *crystal far-field*, CFF) aufgeteilt. Der CNF-Beitrag der Gittersumme setzt sich aus Wechselwirkungen zwischen ρ_1 und $\rho_{2\mathbf{L}}$ für die zentrale Einheitszelle ($\mathbf{L} = \mathbf{0}$) und nächstgelegenen Einheitszellen zusammen. Alle übrigen Wechselwirkungen werden dem CFF-Beitrag zugeschrieben, sodass die Gittersumme aufgeteilt wird in

$$(\rho_1|\rho_{2\mathbf{L}}) = \left(\rho_1 \left| \sum_{\mathbf{L} \in \text{CNF}} \rho_{2\mathbf{L}} \right. \right) + \left(\rho_1 \left| \sum_{\mathbf{L} \in \text{CFF}} \rho_{2\mathbf{L}} \right. \right). \quad (3.4.14)$$

3.4.2.2.1. Nahfeld-Beitrag Nahfeld- bzw. CNF-Beiträge zum Spannungstensor werden mittels direkter analytischer Integration über die allgemeine Formel des COULOMB-Spannungstensors

$$\begin{aligned} \sigma_{ab}^{\text{CNF}} = & \left(\sum_{I\mathbf{L}'} \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}'}^a} r_{I\mathbf{L}'}^b \left| \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{n\mathbf{L}} \right. \right) + \left(\sum_I \frac{\partial \rho_n}{\partial r_{I\mathbf{0}}^a} r_{I\mathbf{0}}^b \left| \rho_{n\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{L}} \right. \right) + \left(\sum_I \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial r_{I\mathbf{0}}^a} r_{I\mathbf{0}}^b \left| \rho_{\mathbf{L}} - \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} \right. \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(\sum_I \frac{\partial \{\tilde{\rho} - \rho_n\}}{\partial r_{I\mathbf{0}}^a} \left| L^b \{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{n\mathbf{L}} - 2\rho_{\mathbf{L}}\} \right. \right) \end{aligned} \quad (3.4.15)$$

mit $\mathbf{L} \in \text{CNF}$ berechnet, wobei $r_{I\mathbf{0}}^a$ und $r_{I\mathbf{L}'}^a = r_{I\mathbf{0}}^a + L^a$ die a -te Komponente der kartesischen Koordinaten des Atoms mit Index I in der zentralen Zelle $\mathbf{0}$ und der Zelle \mathbf{L}' bezeichnen. L^b bezeichnet die b -te Komponente des Gittervektors \mathbf{L} . Die Terme in Gleichung 3.4.15 sind so angeordnet, dass die ersten drei Terme aus atomaren Gradienten-Beiträgen [76] bestehen, die mit kartesischen Komponenten der Kernkoordinaten multipliziert werden. Der vierte Term muss zusätzlich zum Gradienten berechnet werden und folgt aus der Verformung des periodischen Gitters. Für die Herleitung des atomaren COULOMB-Gradienten wird auf Anhang A und für die Herleitung des COULOMB-Spannungstensors auf Anhang B verwiesen. Für Gleichung 3.4.15 wird die Inversionssymmetrie der CNF-Gittervektoren mit

$$(\rho_1|\rho_{2\mathbf{L}}^{Ia}) = (\rho_2^{Ia}|\rho_{1-\mathbf{L}}) \equiv (\rho_2^{Ia}|\rho_{1\mathbf{L}}) \quad (3.4.16)$$

und

$$(\rho_1|L^b \rho_{2\mathbf{L}}^{Ia}) = (\rho_2^{Ia}|L^b \rho_{1-\mathbf{L}}) \equiv -(\rho_2^{Ia}|L^b \rho_{1\mathbf{L}}) \quad (3.4.17)$$

ausgenutzt, wobei ρ_2^{Ia} und $\rho_{2\mathbf{L}}^{Ia}$ die partiellen Ableitungen der Ladungsverteilung ρ_2 nach der kartesischen Koordinatenkomponente a des Atoms I in der Zelle $\mathbf{0}$ und der Zelle \mathbf{L} bezeichnen.

3.4.2.2. Fernfeld-Beitrag Fernfeld- bzw. CFF-Beiträge zum Spannungstensor werden unter Verwendung von Multipol-Entwicklungen und von KUDIN und SCUSERIA [62] entwickelten effizienten Rekursionsrelationen der Gittersumme \mathbf{S} bestehend aus Gittertranslations-Operatoren $B_{\mathbf{L}}$ berechnet. Durch Anwendung der Kettenregel auf Gleichung 3.4.13 kann der CFF-Beitrag zum COULOMB-Spannungstensor als

$$\sigma_{ab}^{\text{CFF}} = \frac{\partial \omega^{\rho_1}}{\partial \epsilon_{ab}} \times \mu^{\rho_2} + \omega^{\rho_1} \times \frac{\partial \mu^{\rho_2}}{\partial \epsilon_{ab}} \quad (3.4.18)$$

$$= \frac{\partial \omega^{\rho_1}}{\partial \epsilon_{ab}} \times \mu^{\rho_2} + \omega^{\rho_1} \times \left(\sum_{\mathbf{L} \in \text{CFF}} \frac{\partial B_{\mathbf{L}}}{\partial \epsilon_{ab}} \right) \otimes \omega^{\rho_2} + \omega^{\rho_1} \times \left(\sum_{\mathbf{L} \in \text{CFF}} B_{\mathbf{L}} \right) \otimes \frac{\partial \omega^{\rho_2}}{\partial \epsilon_{ab}} \quad (3.4.19)$$

mit $\rho_1 = \rho - \frac{1}{2}(\tilde{\rho} + \rho_n)$ und $\rho_{2\mathbf{L}} = \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{n\mathbf{L}}$ berechnet werden. Ableitungen der Multipol- und Taylormomente nach Komponenten des Dehnungstensors ϵ_{ab} in Gleichung 3.4.19 werden über Anwendung der Kettenregel in Gleichung 2.1.33 und Ableitungen nach den Kernkoordinaten [61, 72] berechnet. Für Ableitungen von Translationsoperatoren $B_{\mathbf{L}}$ wird ein analoger Ansatz zu KUDIN und SCUSERIA benutzt [62]. Ableitungen der Density-Fitting-Koeffizienten c_α verschwinden und tragen deshalb nicht zum Spannungstensor bei. Für 3D-periodische Systeme mit nichtverschwindendem Dipolmoment in der Einheitszelle werden zusätzliche Dipolkorrekturen hinzugefügt werden, um konvergente Gittersummen sicherzustellen [61, 123, 124]. Diese Korrekturen hängen dabei von den Zellparametern und den Kernkoordinaten ab, was weitere Beiträge zum Spannungstensor nach sich zieht. Details dazu sind in den Referenzen [61, 123, 124] zu finden.

3.4.2.3. Ableitungen von Elektronenabstoßungsintegralen

Der rechnerisch aufwändigste Teil innerhalb des COULOMB-Beitrags zum Spannungstensor ist die Berechnung analytischer Ableitungen sog. Dreizentren-*Elektronenabstoßungsintegrale* (engl. *electron repulsion integrals*, ERI) aus dem ersten Term des Nahfeld-Beitrags σ_{CNF} in Gleichung 3.4.15. Ein Dreizentren-ERI hat die Form $(\mu_0 \nu_{\mathbf{L}} | \lambda_{\mathbf{L}'})$ mit Basisfunktionen $\mu_0(\mathbf{r}) = \mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu)$, $\nu_{\mathbf{L}} = \nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu - \mathbf{L})$ und $\lambda_{\mathbf{L}'} = \lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\lambda - \mathbf{L}')$. Aus der Translationsinvarianz von COULOMB-Integralen folgt, dass die Summe der Integralableitungen bezüglich der Zentren der Basisfunktionen verschwindet [125], also

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial R_\mu^a} \nu_{\mathbf{L}} \middle| \lambda_{\mathbf{L}'} \right) + \left(\mu_0 \frac{\partial \nu_{\mathbf{L}}}{\partial R_\nu^a} \middle| \lambda_{\mathbf{L}'} \right) + \left(\mu_0 \nu_{\mathbf{L}} \middle| \frac{\partial \lambda_{\mathbf{L}'}}{\partial R_\lambda^a} \right) = 0 \quad (3.4.20)$$

für alle Komponenten $a = x, y, z$. Daher müssen für jede Komponente maximal zwei der drei Integralableitungen in Gleichung 3.4.20 berechnet werden. Für den Fall $\mathbf{R}_\mu = \mathbf{R}_\nu = \mathbf{R}_\lambda$ kann die Berechnung der Integralableitungen sogar völlig ausgelassen werden. Allerdings kann Gleichung 3.4.20 nicht in voller Allgemeinheit ausgenutzt werden, wenn neben atomaren Gradienten auch Beiträge zum Spannungstensor berechnet werden müssen. Der Grund dafür liegt darin, dass ein allgemeiner Spannungstensor-Beitrag

$$\left(\frac{\partial \mu_{\mathbf{0}}}{\partial R_\mu^a} \nu_{\mathbf{L}} \Big|_{\lambda_{\mathbf{L}'}} \right) R_\mu^b + \left(\mu_{\mathbf{0}} \frac{\partial \nu_{\mathbf{L}}}{\partial R_\nu^a} \Big|_{\lambda_{\mathbf{L}'}} \right) (R_\nu^b + L^b) + \left(\mu_{\mathbf{0}} \nu_{\mathbf{L}} \Big|_{\frac{\partial \lambda_{\mathbf{L}'}}{\partial R_\lambda^a}} \right) (R_\lambda^b + L'^b) \quad (3.4.21)$$

aus Integralableitungen besteht, die mit Atompositionen multipliziert werden. Die Berechnung einer Integralableitung in Gleichung 3.4.20 kann deshalb im Allgemeinen nicht übersprungen werden, da Gleichung 3.4.21 ihren expliziten Wert erfordert. Für den Spannungstensor kann dennoch die Berechnung von Integralableitungen übersprungen werden, wenn in Gleichung 3.4.21 Atompositionen ausgeklammert werden können. Dies ist der Fall, wenn mindestens zwei der Basisfunktionen auf demselben Atom in derselben Zelle zentriert sind.

4. Ergebnisse

4.1. Atomistische Simulationen des SiO₂-PEALD-Prozesses

4.1.1. Berechnungsdetails

Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket [79, 80] unter Verwendung des PERDEW-BURKE-ERNZERHOF-(PBE)-Austausch-Korrelations-Funktional [118] und dem def2-TZVP-Basissatz [126] durchgeführt. Die GRIMME-Dispersionskorrektur (DFT-D3) wird zusätzlich zur Berücksichtigung von Dispersions- bzw. VAN-DER-WAALS-Kräften verwendet [127, 128]. Simulationen des PEALD-Dünnschichtwachstums werden mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen MC-Simulationsschemas und MD-Strukturrelaxation mit dem ReaxFF-Reaktionskraftfeld realisiert. Die Python-Bibliothek *Atomic Simulation Environment* (ASE) [108] wird zur Speicherung und Manipulation von Strukturmodellen sowie zum Lesen und Schreiben aller Input- und Output-Daten benutzt. Die MD-Strukturrelaxation wird mit dem *General Utility Lattice Program* (GULP) [107] und ReaxFF-Kraftfeldparametern aus der Literatur durchgeführt [29, 129, 130]. Freie GIBBS-Reaktionsenergien werden mit dem Programm *freeh* des TURBOMOLE-Programmpakets [79, 80] wie in Kapitel 2.3 berechnet.

4.1.2. Grundlegende experimentelle Ergebnisse

SiO₂-PEALD-Experimente unter Einsatz eines elektrischen Felds offenbaren drei grundlegende Resultate:

- (a) Verdichtung der Dünnschichten,
- (b) Verringerung der Anzahl an –OH-Gruppen,

(c) Verringerung der Wachstumsrate.

Diese Ergebnisse werden durch FTIR-Spektren in Abbildung 4.1 und experimentell bestimmten Wachstumsraten und Massendichten in Abbildung 4.2 verdeutlicht.¹ FTIR-Spektren von abgeschiedenen SiO₂-PEALD-Dünnschichten zeigen bei ausgeschaltetem elektrischem Feld zunächst einen breiten Peak bei einer Wellenzahl von ca. 3386 cm⁻¹, die der OH···O-Schwingungsmode einer Wasserstoffbrückenbindung entspricht. Dieser breite Peak verschwindet hingegen für SiO₂-PEALD-Dünnschichten, die mit elektrischem Feld während des Plasma-Pulses abgeschieden wurden. Die Peak-Reduktion in Verbindung mit erhöhter Filmdichte und verringerter Wachstums in Abbildung 4.2 sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass das elektrische Feld während des Plasma-Pulses zur Verdichtung und gleichzeitiger Verringerung an –OH-Gruppen der SiO₂-PEALD-Dünnschichten führt. Die theoretische Erklärung dieser Effekte erfolgt in den folgenden Abschnitten 4.1.3 bis 4.1.6 unter Betrachtung von Reaktionsenergien, freien GIBBS-Energien und direkten Simulationen des PEALD-Dünnschichtwachstums.

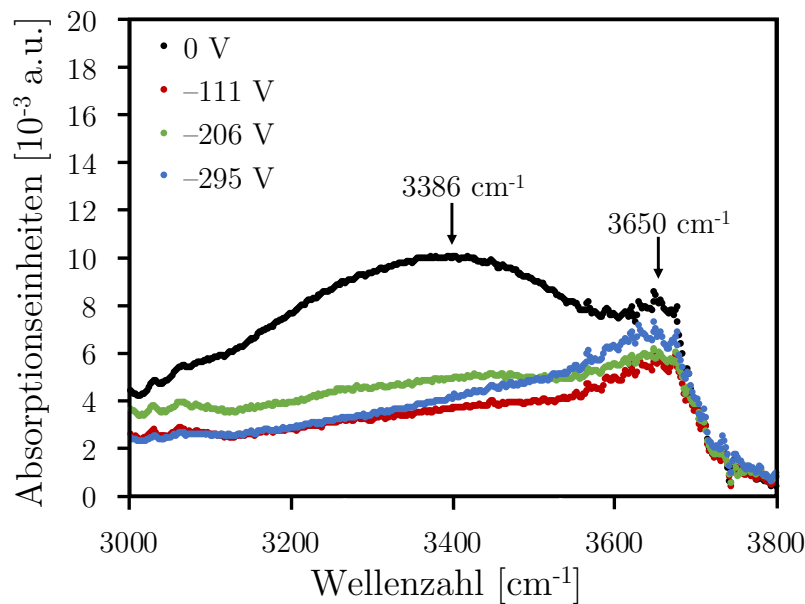


Abbildung 4.1.: FTIR-Spektren von SiO₂-PEALD-Dünnschichten unter Verwendung verschiedener elektrischer Spannungen während des Plasma-Pulses. Der breite Peak bei $\sim 3386 \text{ cm}^{-1}$ entspricht der OH···O-Schwingungsmode einer Wasserstoffbrückenbindung in Silica-Dünnschichten, die ohne elektrisches Feld abgeschieden wurden (Spannung 0V). Der Peak verschwindet in Silica-Dünnschichten, die mit elektrischem Feld abgeschieden wurden, was auf die Verringerung von –OH-Verunreinigungen hinweist.

¹Daten zur Verfügung gestellt mit freundlicher Unterstützung von VIVEK BELADIYA.

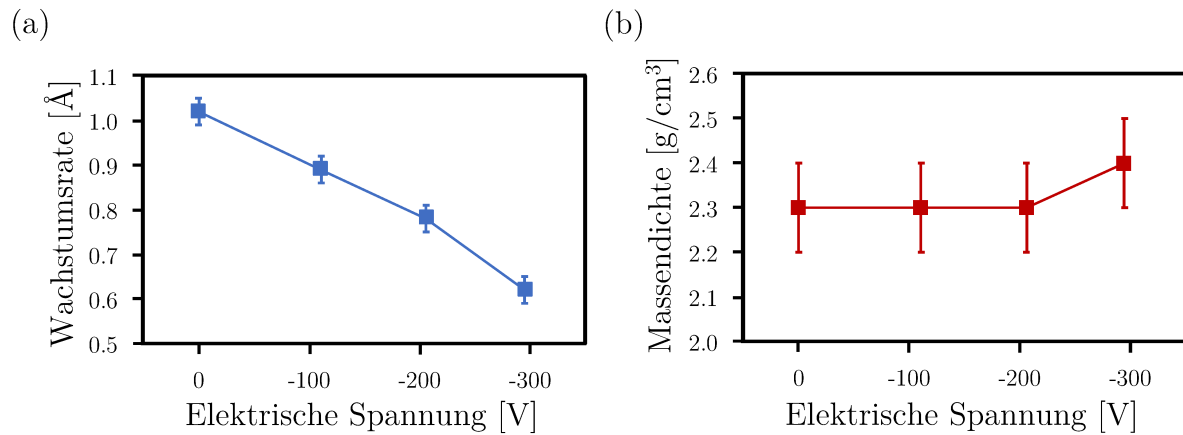


Abbildung 4.2.: Experimentell bestimmte (a) Wachstumsrate pro Zyklus und (b) Massendichte von SiO₂-PEALD-Dünnschichten in Abhängigkeit von der elektrischen Spannung.

4.1.3. Einfluss der atomaren Struktur auf Reaktionsenergien

In einem ersten Schritt werden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie die Reaktionsenergien der elementaren Reaktionen für zwei Clustermodelle und ein 2D-periodisches Modell einer SiO₂-Oberfläche betrachtet. Ziel der Berechnungen sind Erkenntnisse über energetische Eigenschaften der elementaren Reaktionen in Abhängigkeit der Oberflächenstruktur. Die untersuchten Modelle sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

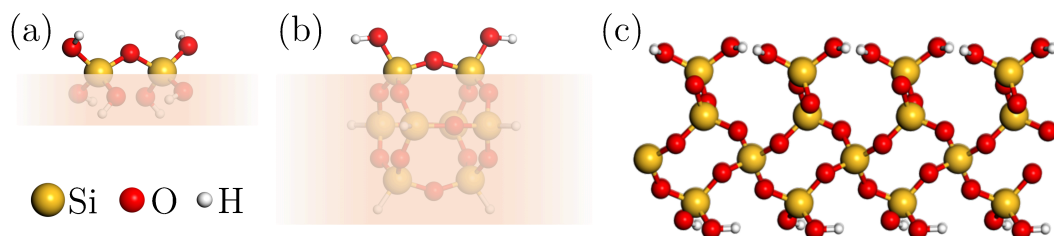


Abbildung 4.3.: (a, b) Clustermodelle zweier benachbarter -OH-Gruppen auf einer hydroxylierten SiO₂-Oberfläche und (c) Modell einer zweidimensional-periodischen hydroxylierten α -Quarz-Oberfläche.

Für die Reaktionsenergien der elementaren Reaktionen 1, 2a, 2b und 3 ergeben sich die in Tabelle 4.1.1 dargestellten Werte. Für alle betrachteten Modelle in Abbildung 4.3 ist die Reaktion 1, die nur eine -OH-Gruppe bei der Reaktion zum Reaktionsprodukt **P1** einbezieht, stets exotherm und sind die Energiewerte sehr ähnlich. Die Reaktionsenergien der verbliebenen Reaktionen 2a, 2b und 3 steigen hingegen mit steigender Starrheit der Strukturen an. Hierbei ist Reaktion 2a stets exotherm. Reaktion 2b ist leicht exotherm

für das kleine flexible Cluster-Modell, jedoch endotherm für die strukturell starren Modelle des Käfig-Clusters und der Oberfläche. Reaktion 3 erweist sich als endotherm für alle betrachteten Modelle. Damit sind zusammengefasst die Reaktionen 1 und 2a immer energetisch günstige Reaktionen. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen 2b und 3, die die Produkte **P1** zu **P2** und **S1** zu **S2** umwandeln, energetisch ungünstig im Falle von atomar starren Strukturumgebungen. Dies kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass für die Bildung zweifach-koordinierter Zustände **P2** und **S2** das Zusammenführen zweier Sauerstoffatome mit höherem Energieaufwand verbunden ist. Zum anderen beweist dies die hohe Stabilität der Si–O-Bindungen, speziell für das Plasmaprodukt **S1**.

Modell	Reaktionsenergien [kJ/mol] der Reaktion			
	1	2a	2b	3
Cluster (klein)	−58.3	−64.3	−6.0	+37.5
Cluster (Käfig)	−67.0	−30.5	+36.5	+63.0
α -Quarz-(0001)-Oberfläche	−63.0	−18.4	+44.6	+60.9

Tabelle 4.1.1.: DFT-Reaktionsenergien der elementaren Reaktionen 1, 2a, 2b und 3 für die hydroxylierten SiO₂-Cluster- und Oberflächenmodelle in Abbildung 4.3.

4.1.4. Direkter Einfluss des elektrischen Feldes auf atomare Struktur

Die erste Hypothese über den Einfluss des elektrischen Feldes auf PEALD-Dünnschichten ist, dass das elektrische Feld eine zusätzliche Kraft $\mathbf{F} = q_i \mathbf{E}$ auf die Oberflächenatome mit der Ladung q_i des Ladungsträgers i und elektrischer Feldstärke \mathbf{E} ausübt und somit atomare Struktur und Reaktionsenergien beeinflusst. Es ist zu erwarten, dass dieser Effekt im Vergleich zum Einfluss feldbeschleunigter Ionen, wenn überhaupt nachweisbar, nur von geringer Bedeutung ist. Die Vernachlässigbarkeit dieses Effektes muss jedoch nachgewiesen werden. Abbildung 4.4 zeigt die relative Energieänderung ΔE der Strukturen **S1** und **S2** (siehe Abb. 3.2) in Bezug auf die Energie des Nullfeldes $\mathbf{E} = \mathbf{0}$. Die Berechnungen beziehen sich auf ein elektrisches Feld $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ senkrecht zur Substratoberfläche, analog zum experimentellen Aufbau.

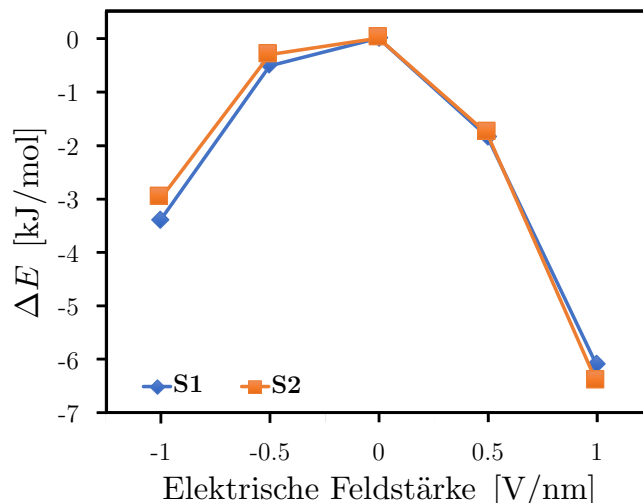


Abbildung 4.4.: Relative Energieänderung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke für Oberflächenstrukturen **S1** und **S2**.

Die relative Energieänderung ΔE der Oberflächenstrukturen **S1** und **S2** liegt bei absoluten Beträgen unter $7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für elektrische Feldstärken bis $\pm 1 \frac{\text{V}}{\text{nm}}$, die weit über den Feldstärken liegen, die im PEALD-Experiment zu erwarten sind. Auf Grund der sehr kleinen Energieänderung für sehr große elektrische Feldstärken ist davon auszugehen, dass das elektrische Feld allein keinen direkten Einfluss auf das PEALD-Schichtwachstum hat, sondern indirekt durch Beschleunigung der Plasma-Ionen seine Wirkung zeigt.

4.1.5. Freie Gibbs-Energie und Besetzungswahrscheinlichkeiten

Wie im vorherigen Abschnitt bereits angedeutet wurde, ist die zweite Hypothese über den Einfluss des elektrischen Feldes auf PEALD-Dünnschichten, dass die Beschleunigung der Plasma-Ionen die Struktureigenschaften der abgeschiedenen Schichten verändert. Die Beschleunigung bewirkt hierbei einen erhöhten kinetischen Energieübertrag auf die Oberfläche. Inwiefern der erhöhte Energieübertrag die Oberflächeneigenschaften beeinflusst, soll im Folgenden beleuchtet werden.

Zunächst wird das Reaktionsschema aus Kapitel 3.2 für BDEAS-Präkursor und SiO₂-Substrat nochmals aufgegriffen. Wie in Abbildung 3.2 ersichtlich werden die betrachteten Reaktionen in elementare Reaktionen 1, 2a, 2b und 3 unterschieden. Wie im Grundlagen-Kapitel 2.3 über freie GIBBS-Energien beschrieben wurde, kann einer chemischen Reaktion

eine temperaturabhängige freie GIBBS-Reaktionsenergie

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad (4.1.1)$$

mit Reaktionsenthalpie ΔH_r , Temperatur T und Entropieänderung ΔS_r zugeordnet werden. Analog können freie GIBBS-Reaktionsenergien jeweils für alle elementaren Reaktion 1, 2a, 2b und 3 definiert werden, deren Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 4.5 für das kleinste Cluster-Modell einer hydroxylierten SiO₂-Oberfläche (siehe Abb. 4.3a) gezeigt wird.

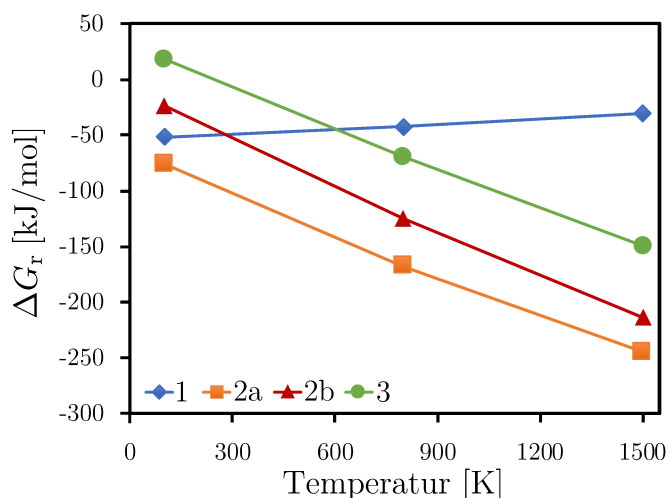


Abbildung 4.5.: Freie GIBBS-Reaktionsenergien ΔG_r der elementaren Reaktionen 1, 2a, 2b und 3 in Abhängigkeit der Temperatur für das Cluster-Modell aus Abbildung 4.3(a) einer hydroxylierten SiO₂-Oberfläche.

Ausgehend von Abb. 4.5 ist erkennbar, dass die freie GIBBS-Reaktionsenergie für Reaktion 1 praktisch unabhängig von der Temperatur ist. Im Gegensatz dazu sinken die freien GIBBS-Reaktionsenergien der Reaktionen 2a, 2b und 3 mit steigender Temperatur. Dieses Resultat ist dadurch zu erklären, dass im Falle der Reaktionen 2a, 2b und 3 die Anzahl der Gasmoleküle nach der Reaktion im Vergleich zum Anfangszustand ansteigt, während sie für Reaktion 1 konstant bleibt. Dies bedeutet, dass für Reaktionen 2a, 2b und 3 im Vergleich zu Reaktion 1 eine größere Entropieänderung ΔS_r zu erwarten ist. Damit geht ein stärkeres Abfallen der GIBBS-Reaktionsenergien mit steigender Temperatur auf Grund des Terms $-T\Delta S_r$ einher. Da sich für den Fall der Reaktion 1 ein einfach-kordinierter und für die Reaktionen 2a, 2b und 3 jeweils ein zweifach-kordinierter Oberflächenzustand ergeben, ist somit die Wahrscheinlichkeit für die Bildung zweifach-kordinierter Oberflächenzustände mit steigender Temperatur erhöht.

Dieses Ergebnis hat drastische Auswirkungen auf das Wachstum von PEALD-Dünnschichten in Verbindung mit einem externen elektrischen Feld. Die Plasma-Ionen übertragen auf Grund ihrer Beschleunigung durch das elektrische Feld mehr kinetische Energie auf die Substratoberfläche. Die kinetische Energie der Ionen wird wiederum in Gitterschwingungen umgewandelt [131, 132]. Dies führt zu lokalisierten Temperaturspitzen auf der Oberfläche, die die freien GIBBS-Reaktionsenergien und somit auch Wahrscheinlichkeiten der chemischen Reaktionen auf der Oberfläche beeinflussen. Es ist zu betonen, dass die besagten Temperaturspitzen auf der Oberfläche nur lokaler Natur sind. Sie sind daher nicht mit einem gleichmäßigen Aufheizen des Substrates gleichzusetzen, welches als Neben effekt die Ablösung bereits abgeschiedener Präkursoren nach sich ziehen kann. Zusammengefasst bewirkt das elektrische Feld einen erhöhten kinetischen Energieübertrag der feldbeschleunigten Plasma-Ionen auf die Oberfläche, wodurch lokale Temperaturspitzen die freien GIBBS-Reaktionsenergien und Reaktionswahrscheinlichkeiten so beeinflussen, dass die Bildung von zweifach-koodinierten Oberflächenzuständen begünstigt wird.

4.1.6. Simuliertes Wachstum von PEALD-Dünnschichten

Dieser Abschnitt stellt Ergebnisse der direkten Simulation des Wachstums von PEALD-Dünnschichten mittels des Monte-Carlo-Schemas aus Abschnitt 3.1 dar, und vergleicht sie mit vorhandenen experimentellen Daten. In Abschnitt 4.1.3 wurde anhand von Energieberechnungen für Cluster- und Oberflächenmodelle gezeigt, dass die Bildung von Präkursorprodukten **P1** und **P2** sowie ihrer entsprechenden Plasmaproducte **S1** und **S2** von der Oberflächenstruktur selbst beeinflusst wird. Weiterhin wurde im Abschnitt 4.1.5 gezeigt, dass der erhöhte Energieübertrag beschleunigter Plasma-Ionen durch ein elektrisches Feld die Besetzungswahrscheinlichkeit von zweifach-koodinierten Präkursor- bzw. Plasmaproducten erhöht. Weitere Einflüsse auf das Dünnschichtwachstum sind durch Temperatur, Druck und Präkursorkonzentration zu erwarten. Die akkurate Simulation aller Einflussfaktoren ist sehr komplex und wird daher auf vereinfachte Weise durch vordefinierte Besetzungswahrscheinlichkeiten der Präkursorprodukte modelliert. Für die Präkursorprodukte **P1** (einfach-koodiniert) und **P2** (zweifach-koodiniert) sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P1}}, p_{\mathbf{P2}} \in [0, 1]$ durch die Bedingung $p_{\mathbf{P1}} = 1 - p_{\mathbf{P2}}$ gemäß Gleichung 3.1.1 definiert. Diese Besetzungswahrscheinlichkeiten haben bedeutenden Einfluss auf die Strukturen der simulierten Dünnschichten, wie in Abbildung 4.6 gezeigt.

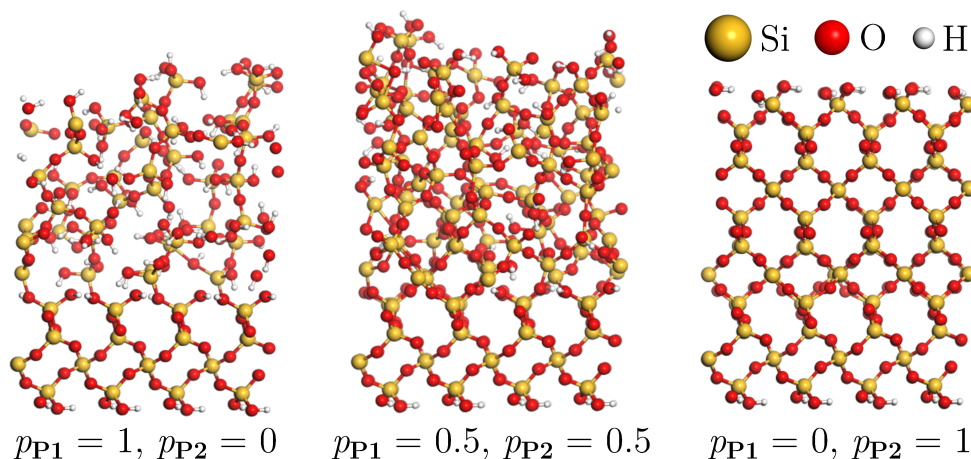


Abbildung 4.6.: Simulierte SiO₂-PEALD-Dünnschichten in Abhängigkeit verschiedener Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P1}}$, $p_{\mathbf{P2}}$.

Für die Wahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P2}} = 0$ ($p_{\mathbf{P1}} = 1$), $p_{\mathbf{P2}} = 0.5$ ($p_{\mathbf{P1}} = 0.5$) und $p_{\mathbf{P2}} = 1$ ($p_{\mathbf{P1}} = 0$) weisen die simulierten Strukturen eine deutliche Verdichtung der abgeschiedenen Schichten auf. Der Fall $p_{\mathbf{P2}} = 0$ ($p_{\mathbf{P1}} = 1$) bedeutet, dass nur die Abscheidung einfach-kordinierter Produkte **P1** ermöglicht wird und somit zweifach-kordinierter Präkursorprodukte ausgeschlossen sind. Nach dem Plasmapul werden die Präkursorprodukte **P1** in Plasmaprodukte **S1** umgewandelt, die ein abgeschiedenes Silizium-Atom mit drei gebundenen $-OH$ -Gruppen aufweisen. Dadurch erhöht sich die Anzahl der $-OH$ -Gruppen von einer $-OH$ -Gruppe im Anfangszustand vor der Reaktion auf drei $-OH$ -Gruppen im Endzustand nach dem Plasmapul. Dies begünstigt amorphes Schichtwachstum, die Entstehung von Leerstellen und Poren, und die Verunreinigung der Schichten durch $-OH$ -Gruppen. Im Gegensatz dazu wird im Fall $p_{\mathbf{P2}} = 1$ ($p_{\mathbf{P1}} = 0$) die maximal mögliche Zahl an zweifach-kordinierten Präkursorprodukten **P2** abgeschieden. Nach der Umwandlung von Präkursorprodukten **P2** in Plasmaprodukte **S2** weist das abgeschiedene Silizium-Atom zwei gebundene $-OH$ -Gruppen auf. Die Anzahl der $-OH$ -Gruppen bleibt damit sowohl im Anfangszustand vor der Reaktion als auch nach dem Plasmapul konstant bei zwei $-OH$ -Gruppen. Da sich die $-OH$ -Gruppen-Anzahl nicht ändert und zweifach-kordinierte Besetzungszustände kompakte Si–O–Si-Brücken aufweisen, wird in diesem Fall ein dichtes Wachstum der Dünnschichten begünstigt. Dieses Resultat wird durch simulierte durchschnittliche Wachstumsraten (Schichtwachstum pro Zyklus) und Massendichten als Funktion der Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{\mathbf{P2}}$ in Abbildung 4.7 gestützt. Die durchschnittlichen Wachstumsraten und Massendichten wurden für Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P2}} = 0, 0.25, 0.5, 1.0$ mit jeweils 30 Simulationen von sieben abgeschiedenen PEALD-Dünnschichten berechnet. Praktisch identische Resultate werden

für MD-Simulationen im Temperaturbereich von 300 K bis 1000 K und auf einer Zeitskala bis 10 ps erreicht. Wachstumsraten und Massendichten sind nach sieben PEALD-Zyklen praktisch konvergiert. Fallende Wachstumsraten und steigende Massendichten ergeben sich mit steigender Besetzungswahrscheinlichkeit p_{P2} , was die beobachtete Verdichtung in Abbildung 4.6 bestätigt. Einen Ausnahmefall stellen die Daten für $p_{P2} = 0$ dar, für die nur die Bildung einfach-koordinierter Produkte **P1** und **S1** erlaubt ist. Die relativ niedrigen Werte für die Wachstumsrate und Massendichte sind auf starke sterische Effekte zurückzuführen, die weniger Reaktionen auf der Oberfläche zulassen und somit das Schichtwachstum insgesamt behindern.

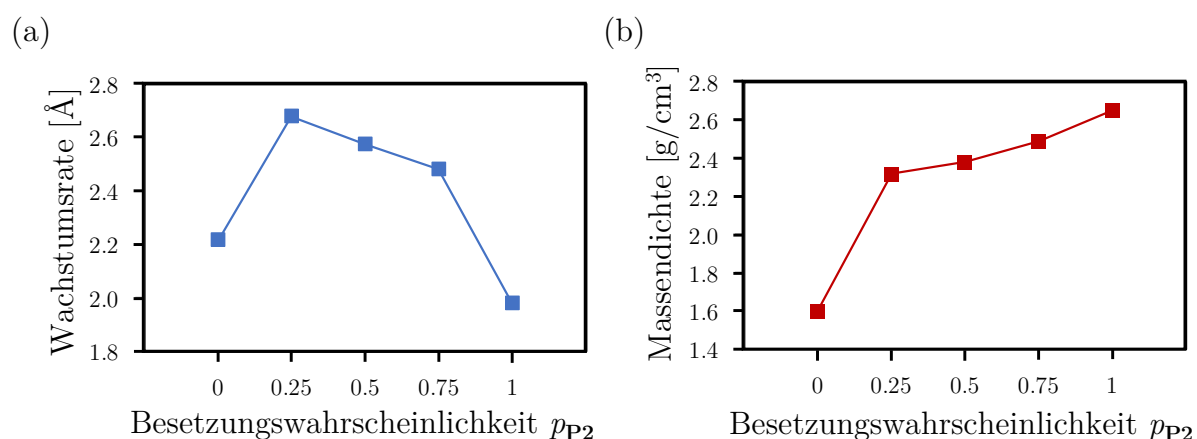


Abbildung 4.7.: Simulierte (a) Wachstumsrate pro Zyklus und (b) Massendichte von SiO_2 -Dünnschichten in Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit p_{P2} .

4.2. Skalierungsverhalten und Genauigkeit des Spannungstensors

4.2.1. Modellsysteme

Für die Bestimmung der Prozessorzeiten und des Skalierungsverhaltens der Spannungstensor-Implementierung werden drei Beispielsysteme mit steigender Periodizität vorgestellt. Für 1D-periodische Berechnungen wird eine Reihe von einwandigen helikalen (4,4)-Kohlenstoffnanoröhren (engl. $\{(4,4) \textit{ armchair} \}$ *single-walled nanotubes*, SWNTs) benutzt, deren kleinste Einheitszelle aus 16 Kohlenstoffatomen mit einem Gitterparameter von 2.46 Å besteht. Die Reihe besteht aus zweifach, dreifach und vierfach größeren Superzellen mit bis zu 64 Atomen, 1216 Basisfunktionen und 3904 Auxiliärbasisfunktionen. Für die 2D-periodische Reihe von hydroxylierten α -Quarz-(0001)-Oberflächen besitzt die kleinste

hexagonale Einheitszelle die Zellparameter $a = b = 5.01 \text{ \AA}$ und $\gamma = 120^\circ$ bei einer atomaren Zusammensetzung von $\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_4$. Die komplette Reihe besteht aus (1×1) -, (2×2) -, (3×3) - und (4×4) -Superzellen mit bis zu 352 Atomen, 6240 Basisfunktionen und 18'528 Auxiliärbasisfunktionen. Die 3D-periodische Modellstruktur besteht aus einer Reihe von Natriumchlorid-Superzellen mit Chlor-Leerstelle (F-Zentrum). Ausgehend von der kleinsten kubischen Einheitszelle mit Zellparameter $a = 5.62 \text{ \AA}$ und der Zusammensetzung Na_4Cl_4 wird jeweils ein einzelnes Chlor-Atom aus den $(1 \times 1 \times 1)$ -, $(2 \times 2 \times 2)$ -, $(3 \times 3 \times 3)$ - und $(4 \times 4 \times 4)$ -Superzellen entfernt. Das größte Modellsystem besteht aus 511 Atomen, 10'985 Basis- und 33'729 Auxiliärbasisfunktionen.

4.2.2. Berechnungsdetails

Für alle Modellsysteme werden das BECKE-PERDEW-Austausch-Korrelations-Funktional (BP86) [110, 116] und PEINTINGER-OLIVERA-BREDOW-TZVP-Basisfunktionen (pob-TZVP) [133] benutzt. Für das 3D-Model von NaCl mit Chlor-Leerstelle wird zusätzlich das TAO-PERDEW-STAROVEROV-SCUSERIA-meta-GGA-Austausch-Korrelations-Funktional (TPSS) verwendet [119]. Alle Berechnungen wurden auf 6 Prozessoren bzw. Prozessoreinheiten (engl. *central processing unit*, CPU) des Modells INTEL Xeon Gold (2.30 GHz) berechnet.

4.2.3. Prozessorzeiten

Die Abbildungen 4.8 bis 4.11 zeigen die Prozessorzeiten als Funktion der Anzahl der Basisfunktionen für die Berechnung von

- (1) einer SCF-Iteration,
- (2) Energie-Gradienten ohne XC-Gewichtsableitungen,
- (3) Energie-Gradienten mit XC-Gewichtsableitungen,
- (4) Energie-Gradienten ohne XC-Gewichtsableitungen und Spannungstensor,
- (5) Energie-Gradient mit XC-Gewichtsableitungen und Spannungstensor.

Zur korrekten Berechnung des Spannungstensors werden immer XC-Gewichtsableitungen benötigt, was bedeutet, dass für den Fall (4) die XC-Gewichtsableitungen für den Spannungstensor berechnet, aber im Energie-Gradienten nicht berücksichtigt werden. Für alle gezeigten Fälle wird der Exponent des Skalierungsverhaltens (Skalierungsexponent) per logarithmischem Fit für die beiden größten Systeme jeder Reihe bestimmt. Abbildung 4.8 zeigt die Prozessorzeiten für die Reihe von 1D-periodischen Kohlenstoffnanoröhren. Der Energiegradient besitzt einen Skalierungsexponenten von 1.3, der bei zusätzlicher Berechnung von Spannungstensor und XC-Gewichtsableitungen auf 1.5 ansteigt. Ein ähnlicher Anstieg wird für die 3D-periodische Reihe von NaCl-Strukturen in Abbildung 4.10 beobachtet. Für die 2D-periodische Reihe von hydroxylierten α -Quarz-(0001)-Oberflächenmodellen (Abbildung 4.9) bleibt der Skalierungsexponent bei 1.3 für alle Berechnungen. Abbildung 4.11 beinhaltet Prozessorzeiten für die 3D-periodische Reihe von NaCl-Strukturen mit dem TPSS-Funktional. Im Vergleich zur Abbildung 4.10 mit dem BP86-Funktional sind die Rechenzeiten für die Fälle (3), (4) und (5) leicht erhöht. Der Grund dafür ist, dass das TPSS-Funktional zusätzliche Beiträge der kinetischen Energiedichte τ (siehe Gleichung 3.4.4) beinhaltet, die den Rechenaufwand für die XC-Funktion insgesamt erhöht. Das bedeutet wiederum, dass für die Fälle (3), (4) und (5) der Rechenaufwand für bereits rechenintensive Terme der XC-Gewichtsableitungen in Gleichung 3.4.9 weiter erhöht wird. Die Tabelle 4.2.1 listet die Prozessorzeiten für die Berechnung von Energie-Gradient mit XC-Gewichtsableitungen und Spannungstensor für die größten Systeme jeder betrachteten Modellreihe im Vergleich zur Prozessorzeit für die Berechnung der KOHN-SHAM-Matrix auf. Es zeigt sich, dass der Rechenaufwand für Energie-Gradienten mit XC-Gewichtsableitungen und Spannungstensor dem maximal 2.5-fachen Rechenaufwand der KOHN-SHAM-Matrix-Berechnung entspricht. Außerdem zeigt sich ein steigender Rechenaufwand für den Spannungstensor mit steigender Dimensionalität des Systems. Die Prozessorzeit steigt von 6 Minuten für die 1D-periodische Kohlenstoffnanoröhre mit circa 1000 Basisfunktionen auf 25 Minuten für die 2D-periodische α -Quarz-Oberfläche mit circa 6000 Basisfunktionen und erreicht circa 60 Minuten für den 3D-periodischen NaCl-Kristall mit Chlor-Leerstelle und fast 11'000 Basisfunktionen. Der Rechenaufwand für den Spannungstensor im Vergleich zum Energie-Gradienten allein ist vor allem auf zusätzliche explizite Berechnungen von Integral-Ableitungen von Dreizentren-ERIs des Kristall-Nahfelds in Gleichung 3.4.21, die Berechnung von XC-Gewichtsableitungen in Gleichung 3.4.9 und zusätzliche COULOMB-Beiträge durch den vierten Term des CNF-Spannungstensors in Gleichung 3.4.15 zurückzuführen.

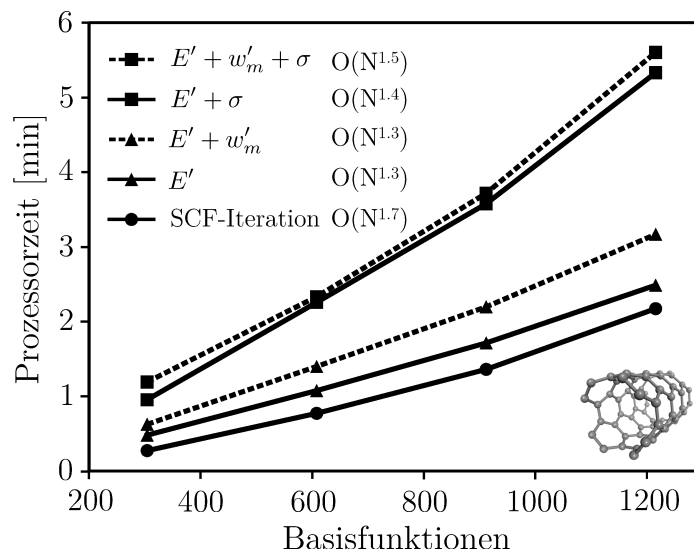


Abbildung 4.8.: Prozessorzeiten in Abhängigkeit der Basisfunktionen-Anzahl für 1D-periodische Kohlenstoffnanoröhren-Modelle: SCF-Iteration, Energie-Gradient ohne XC-Gewichtsableitungen (E'), Energie-Gradient mit XC-Gewichtsableitungen ($E' + w'_m$), Energie-Gradient ohne XC-Gewichtsableitungen und Spannungstensor ($E' + \sigma$), und Energie-Gradient mit XC-Gewichtsableitungen und Spannungstensor ($E' + w'_m + \sigma$).

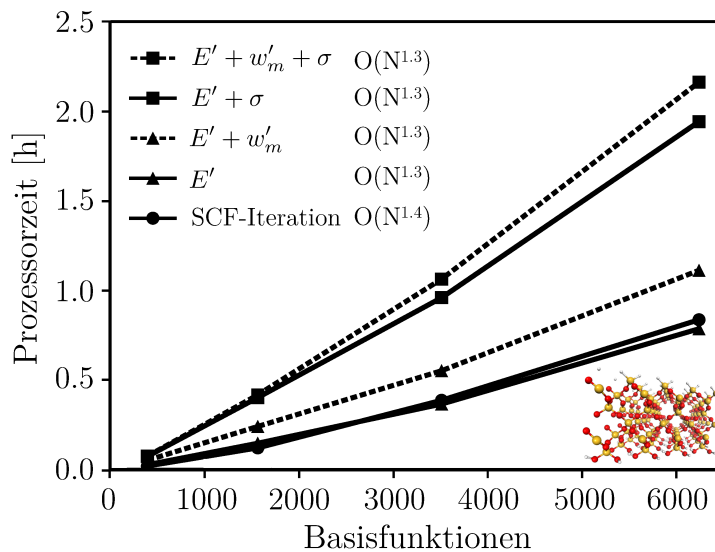


Abbildung 4.9.: Prozessorzeiten in Abhängigkeit der Basisfunktionen-Anzahl für 2D-periodische α -Quarz-(0001)-Oberflächenmodelle. Für detaillierte Beschreibung siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.8.

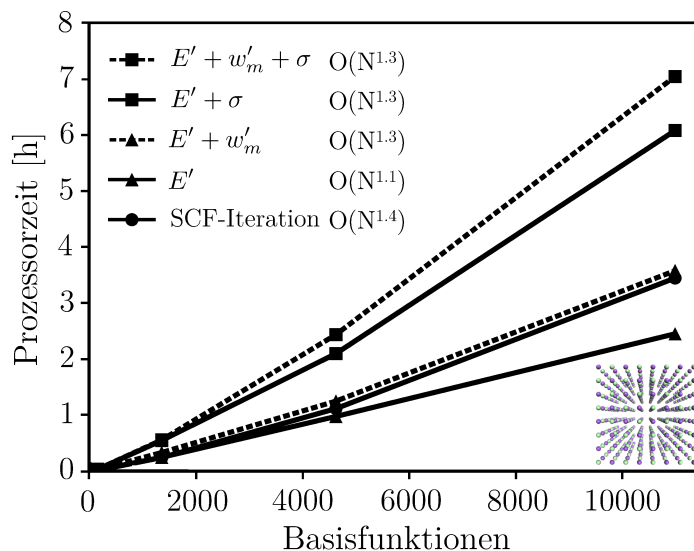


Abbildung 4.10.: Prozessorzeiten in Abhängigkeit der Basisfunktionen-Anzahl für 3D-periodische NaCl-Kristallmodelle. Für detaillierte Beschreibung siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.8.

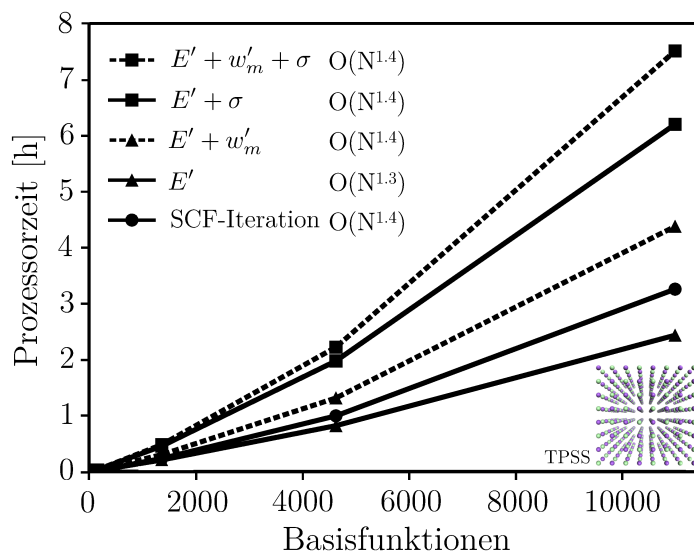


Abbildung 4.11.: Prozessorzeiten in Abhängigkeit der Basisfunktionen-Anzahl für 3D-periodische NaCl-Kristalle mit TPSS-meta-GGA-Funktional [119]. Für detaillierte Beschreibung siehe Bildunterschrift von Abbildung 4.8.

Modell	N_{bf}	N_{aux}	t_{tot}	t_{KS}	$t_{\text{tot}}/t_{\text{KS}}$
1D Kohlenstoffnanoröhre	1216	3904	0.094	0.037	2.54
2D α -Quarz-(0001)-Oberfläche	6240	18'528	2.16	0.91	2.37
3D NaCl (BP86)	10'985	33'729	7.05	3.15	2.24
3D NaCl (TPSS)	10'985	33'729	7.51	3.31	2.27

Tabelle 4.2.1.: Rechenaufwand für die größten der in Abbildungen 4.8 bis 4.11 gezeigten Modelle: Anzahl der Basisfunktionen (N_{bf}) und Auxiliärbasisfunktionen (N_{aux}), Prozessorzeiten [h] für Energie-Gradient mit XC-Gewichtsableitungen und Spannungstensor (t_{tot}) und KOHN-SHAM-Matrix-Berechnung (t_{KS}), und deren Quotient $t_{\text{tot}}/t_{\text{KS}}$.

4.2.4. Numerische Genauigkeit

Die numerische Genauigkeit der Spannungstensor-Implementierung wird anhand von drei Beispielsystemen demonstriert. Die betrachteten Systeme sind Natriumchlorid mit Chlor-Leerstelle (Tabelle 4.2.2), Magnesiumoxid (Tabelle 4.2.3) und Hämatit (Tabelle 4.2.4).

Komponente	numerisch	analytisch	Differenz $ \Delta\sigma_{ab} $
σ_{xx}	-0.0000710	-0.00000710	$0.6 \cdot 10^{-8}$
σ_{xy}	0	0	-
σ_{yy}	-0.0000710	-0.00000710	$0.6 \cdot 10^{-8}$
σ_{xz}	0	0	-
σ_{yz}	0	0	-
σ_{zz}	-0.0000710	-0.00000710	$0.6 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 4.2.2.: Numerische und analytische Spannungstensor-Komponenten σ_{ab} für 3D-periodisches NaCl mit Chlor-Leerstelle. Die Einheitszelle mit der Zusammensetzung Na_4Cl_3 besitzt die Zellparameter $a = b = c = 5.62 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$.

Komponente	numerisch	analytisch	Differenz $ \Delta\sigma_{ab} $
σ_{xx}	-0.00015428	-0.00015433	$0.5 \cdot 10^{-7}$
σ_{xy}	0	0	-
σ_{yy}	-0.00016812	-0.00016817	$0.5 \cdot 10^{-7}$
σ_{xz}	0	0	-
σ_{yz}	-0.00001116	-0.00001116	$0.7 \cdot 10^{-9}$
σ_{zz}	-0.00015810	-0.00015816	$0.6 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.2.3.: Numerische und analytische Spannungstensor-Komponenten σ_{ab} für 3D-periodisches MgO. Die Einheitszelle mit der Zusammensetzung MgO besitzt die Zellparameter $a = b = c = 2.98 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 60.0^\circ$.

Komponente	numerisch	analytisch	Differenz $ \Delta\sigma_{ab} $
σ_{xx}	-0.00043982	-0.00043977	$0.5 \cdot 10^{-7}$
σ_{xy}	-0.00004913	-0.00004907	$0.6 \cdot 10^{-7}$
σ_{yy}	-0.00035850	-0.00035850	$0.4 \cdot 10^{-8}$
σ_{xz}	-0.00003130	-0.00003130	$0.5 \cdot 10^{-8}$
σ_{yz}	-0.00002289	-0.00002286	$0.3 \cdot 10^{-7}$
σ_{zz}	-0.00035323	-0.00035332	$0.9 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.2.4.: Numerische und analytische Spannungstensor-Komponenten σ_{ab} für 3D-periodisches rhomboedrisches Hämatit. Die Einheitszelle mit der Zusammensetzung Fe_4O_6 besitzt die Zellparameter $a = b = c = 5.43 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 55.2^\circ$.

5. Limitationen:

Al₂O₃-PEALD-Prozess mit TMA-Präkursor

Trimethylaluminium (TMA) mit der Zusammensetzung Al(CH₃)₃ ist ein weit verbreiteter und bekannter Präkursor zur Herstellung von Aluminiumoxid-Dünnschichten. Als Reaktant im zweiten Halbzyklus des ALD-Prozesses wird üblicherweise Wasser verwendet, aber auch die Verwendung eines Plasmas findet mittlerweile Verbreitung. Hierbei wurde insbesondere die Verwendung eines Sauerstoff-Plasmas in Verbindung mit elektrischem Feld durch BELADIYA et al. experimentell untersucht [19]. Die experimentell bestimmten Struktureigenschaften von Al₂O₃ und SiO₂ unterscheiden sich grundlegend, wobei insbesondere die unvollständige Hydroxylierung von Al₂O₃-Dünnschichten während des PEALD-Prozesses eine spezielle Rolle einnimmt. Dieser Abschnitt soll die Limitationen bzw. Grenzen des vorgestellten Monte-Carlo-Schemas bei der direkten Simulation des Al₂O₃-Dünnschichtwachstums aufzeigen. Es wird demonstriert, dass das Monte-Carlo-Schema die experimentellen Ergebnisse nur unvollständig vorhersagen kann. Dennoch können die Simulationsergebnisse möglicherweise verwendet werden, um den Wachstumsmechanismus von Al₂O₃-Dünnschichten zu beleuchten. Diese Erklärungsversuche werden abschließend in Abschnitt 5.5 ausgeführt.

5.1. Experimentelle Ergebnisse und Unterschiede zur SiO₂-PEALD

BELADIYA et al. [19] haben folgende grundlegende Ergebnisse des Al₂O₃-Dünnschichtwachstums mittels PEALD in Verbindung mit elektrischem Feld gezeigt:

- (a) Verringerung der Massendichte und höhere Porösität,

- (b) Erhöhung der Anzahl an $-OH$ -Gruppen,
- (c) Erhöhung der Wachstumsrate,
- (d) Erhöhung der Kohlenstoff-Konzentration.

Diese experimentellen Ergebnisse unterscheiden sich grundlegend von den experimentellen Ergebnissen des PEALD-Dünnschichtwachstums von SiO_2 aus Abschnitt 4.1.2. Von besonderer Bedeutung ist die Erhöhung der Kohlenstoff-Konzentration in den abgeschiedenen Al_2O_3 -Dünnschichten. Kohlenstoff kann nur durch Rückstände der reaktiven Methylgruppen des TMA-Präkursors eingeschlossen werden. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass während des Al_2O_3 -PEALD-Prozesses die Oberfläche nicht vollständig hydroxyliert wird. Im Gegensatz dazu weisen SiO_2 -Dünnschichten praktisch keine Rückstände von Kohlenstoff oder Stickstoff aus dem BDEAS-Präkursor auf und die Oberfläche kann nach dem Plasmapul als vollständig hydroxyliert angenommen werden [20]. Daraus ergibt sich offensichtlich eine Einschränkung für die Anwendbarkeit des in Abschnitt 3.1.1 vorgestellten Monte-Carlo-Schemas zur direkten Simulation von PEALD-Dünnschichten, da das Schema die vollständige Hydroxylierung nach dem Plasmapul voraussetzt. Die Kohlenstoff-Rückstände in Al_2O_3 -Filmen können möglicherweise weitere Mechanismen und Effekte für den Al_2O_3 -PEALD-Prozess nach sich ziehen, die mit dem vorgestellten Monte-Carlo-Schema nicht simuliert werden können.

5.2. Oberflächenreaktionen und freie Gibbs-Reaktionsenergien

Abbildung 5.1 zeigt mögliche elementare Oberflächenreaktionen, die beim PEALD-Prozess von Al_2O_3 unter Verwendung des Präkursors Trimethylaluminium (TMA) auftreten. Analog zum BDEAS-Präkursor lassen sich einfach-koordinierte TMA-Präkursor- und TMA-Plasmaprodukte $P1^*$ und $S1^*$ sowie zweifach-koordinierte Präkursor- und Plasmaprodukte $P2^*$ und $S2^*$ klassifizieren, aber auch ein theoretisch denkbarer dreifach-koordinierter Zustand $P3^*$. Der obere Teil des Reaktionsschemas für die Reaktionen 1^* , $2a^*$, $2b^*$ und 3^* sowie den Plasmapul ist dabei analog zum BDEAS-Schema aus Abbildung 5.1, nur dass sich die atomaren Zusammensetzungen der Präkursor- und Reaktionsprodukte unterscheiden. Da der TMA-Präkursor drei reaktive Methylgruppen besitzt, ist ein

dreifach-kordiniertes Produkt **P3*** theoretisch über die gestrichelt dargestellten Reaktionen 4a*, 4b* und 5* möglich. Dieser Zustand wird allerdings üblicherweise vernachlässigt, da für seine Bildung hohe Reaktionsbarrieren überwunden werden müssen [99, 134]. Bei der Betrachtung der freien GIBBS-Reaktionsenergien werden dementsprechend analog zum Abschnitt 4.1.5 nur die Reaktionen 1*, 2a*, 2b* und 3* betrachtet. Abbildung 5.2 zeigt (a) ein einfaches Cluster-Modell einer hydroxylierten Al_2O_3 -Oberfläche mit der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$ und (b) die entsprechenden freien GIBBS-Reaktionsenergien ΔG_r der in Abbildung 5.1 gezeigten Reaktionen 1*, 2a*, 2b* und 3* als Funktion der Temperatur T . Die berechneten freien GIBBS-Reaktionsenergien für den Al_2O_3 -Cluster lassen darauf schließen, dass analog zu der Argumentation in 4.1.5 für den SiO_2 -Cluster das elektrische Feld die Plasma-Ionen im zweiten PEALD-Halbzyklus beschleunigt, dies zu lokalen Temperaturspitzen führt und somit die Reaktionswahrscheinlichkeiten auf der Oberfläche so verändert, dass die Bildung zweifach-kordinierter Oberflächenzustände begünstigt wird.

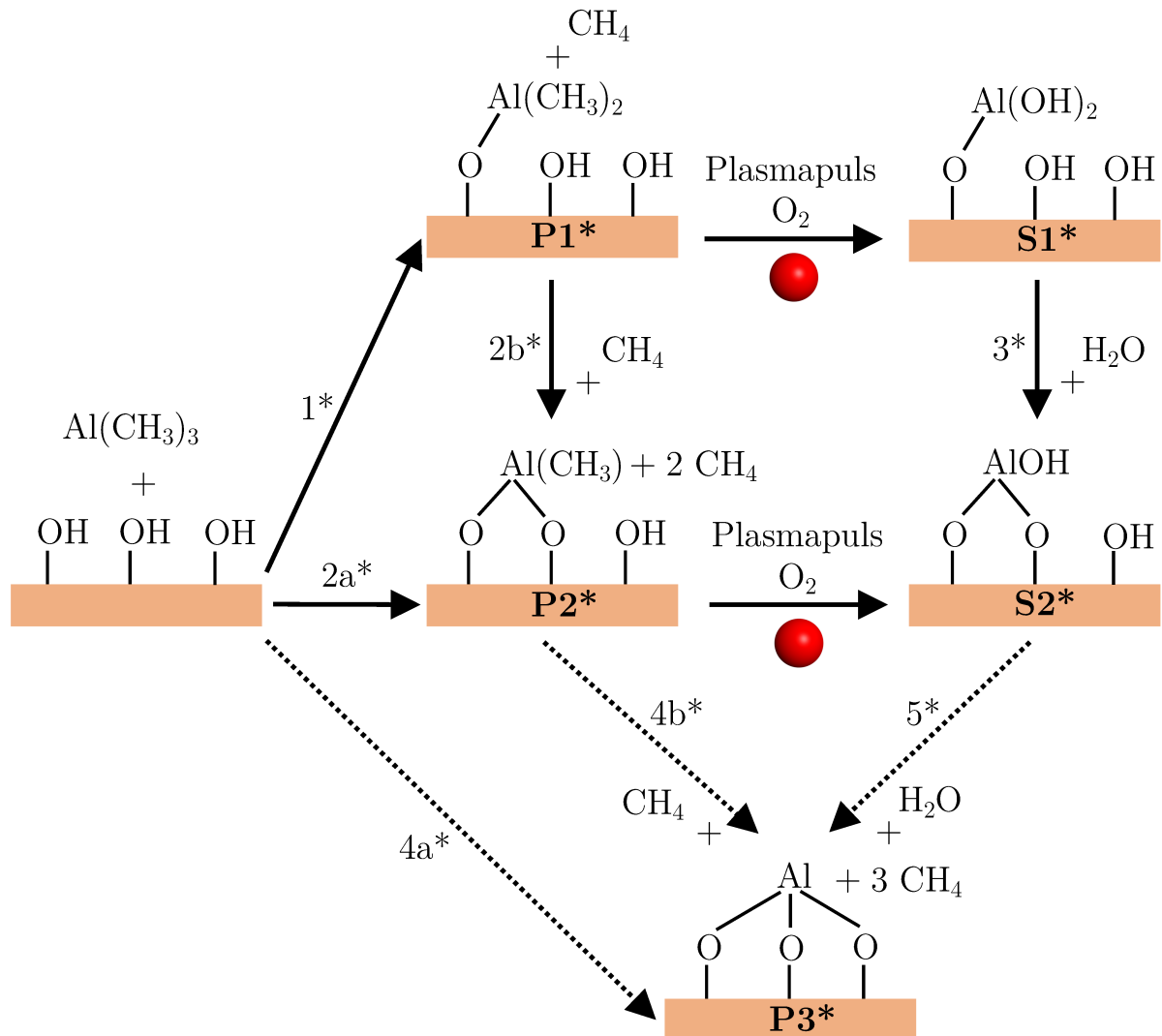


Abbildung 5.1.: Elementare Oberflächenreaktionen während des PEALD-Wachstums von Al_2O_3 -Dünnschichten unter Verwendung des Präkursors Trimethylaluminium (TMA). **P1***, **P2*** bezeichnen mögliche abgeschiedene Präkursorprodukte während des Präkursorpulses im ersten Halbzklus. **S1*** und **S2*** bezeichnen Produkte nach dem Plasmapuls. Theoretisch denkbar ist ein dreifach-koordinierter Zustand **P3***, der über die gestrichelt gezeichneten Reaktionen 4a*, 4b* und 5* entstehen kann. Zustand **P3*** wird aber im Allgemeinen wegen hoher Reaktionsbarrieren nicht betrachtet [99, 134].

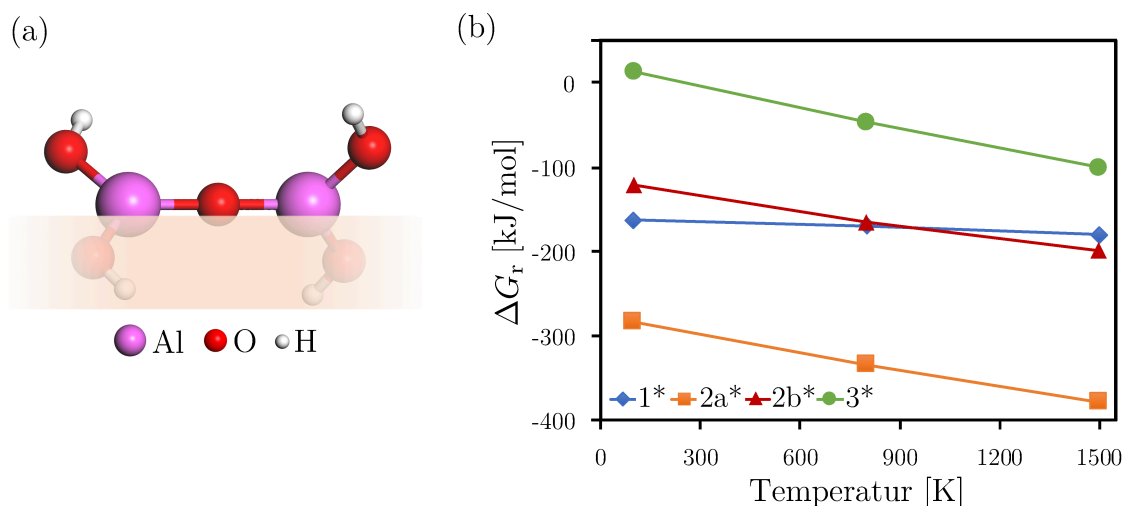


Abbildung 5.2.: (a) Cluster-Modell einer hydroxylierten Al₂O₃-Oberfläche und (b) zugehörige freie GIBBS-Reaktionsenergien ΔG_r der elementaren Reaktionen 1*, 2a*, 2b* und 3* aus Abb. 5.1 in Abhängigkeit der Temperatur.

5.3. Unterschiede zwischen TMA- und BDEAS-Oberflächenprodukten

Betrachtet man die unterschiedlichen einfach- und zweifach-koodinierten Präkursor- und Plasmaproducte von TMA und BDEAS, so ergeben sich Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede, die den jeweiligen Wachstumsprozess signifikant beeinflussen. Zu den Gemeinsamkeiten gehört, dass die einfach-koodinierten Präkursor- und Plasmaproducte **P1**, **S1** sowie **P1***, **S1*** ein amorphes Wachstum der Dünnschichten begünstigen. Dies liegt zum einen daran, dass einfach-koodinierte Präkursorproducte einen höheren Freiheitsgrad als kompakte zweifach-koodinierte Producte aufweisen, und zum anderen, dass die einfach-koodinierten Präkursorproducte höhere sterische Effekte auf Grund ihrer Strukturgröße und räumlichen Ausdehnung verursachen (besonders im Falle von BDEAS). Die Bildung von **S1**- bzw. **S1***-Plasmaproducten erhöht die Anzahl der $-\text{OH}$ -Gruppen nach einem kompletten PEALD-Zyklus im Falle von BDEAS von 1 auf 3 (siehe Abb. 3.2), und im Falle von TMA von 1 auf 2 (siehe Abb. 5.1).

Ein signifikanter Unterschied ergibt sich hingegen bei Betrachtung der zweifach-koodinierten Producte beider Präkursoren. Prinzipiell sind zweifach-koodinierte Präkursor- und Plasmaproducte **P2**, **S2** sowie **P2***, **S2*** auf Grund ihrer kompakten Struktur und der Ausbildung von Si–O–Si-Brücken (BDEAS) und Al–O–Al-Brücken (TMA) dazu in der Lage, die abgeschiedenen Dünnschichten zu verdichten oder eventuelle Leerstellen zu

schließen. Der fundamentale Unterschied ist hingegen, dass die Bildung von BDEAS-**S2**-Plasmaprodukten die Anzahl der $-\text{OH}$ -Gruppen nach einem kompletten PEALD-Zyklus konstant hält (von 2 $-\text{OH}$ -Gruppen vor der Reaktion auf 2 $-\text{OH}$ -Gruppen nach dem Plasmapuls, siehe Abb. 3.2), im Falle von TMA-**S2***-Plasmaprodukten hingegen von 2 auf 1 reduziert (siehe Abb. 5.1). Diese direkte Reduzierung von reaktiven $-\text{OH}$ -Gruppen im Falle von TMA reduziert die Möglichkeiten eines Präkursormoleküls mit der Oberfläche zu reagieren. Somit wird das Schichtwachstum insgesamt behindert und die Bildung von amorphen Strukturen wie Leerstellen und Poren begünstigt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass im Falle des BDEAS-Präkursors im SiO_2 -PEALD-Prozess die einfach-koodinierten Produkte **P1**, **S1** amorphes Wachstum begünstigen und die zweifach-koodinierten Produkte **P2**, **S2** ein dichtes Wachstum der Dünnschichten fördern, im Falle des TMA-Präkursors im Al_2O_3 -PEALD-Prozess hingegen sowohl einfach-koodinierte **P1***, **S1*** als auch zweifach-koodinierte Produkte **P2***, **S2*** amorphes Wachstum fördern, allerdings durch verschiedene Effekte (höhere Freiheitsgrade für **P1*** und **S1***, Reduzierung von reaktiven Oberflächengruppen durch **P2*** und **S2***).

5.4. Simuliertes PEALD-Wachstum von Al_2O_3

Abbildung 5.3 zeigt durch Monte-Carlo-Simulationen ermittelte Al_2O_3 -PEALD-Dünnschichten in Abhängigkeit von den Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P1}^*}$, $p_{\mathbf{P2}^*}$ für einfach- und zweifach-koodinierte Präkursorprodukte **P1*** und **P2***. Es ist deutlich zu erkennen, wie stark die Reduktion von $-\text{OH}$ -Gruppen durch zweifach-koodinierte Produkte das Schichtwachstum bremst und die Ausbildung großer Leerstellen hervorruft. Im extremen Fall $p_{\mathbf{P2}^*} = 1$, in dem die maximale Anzahl von zweifach-koodinierten Produkten gebildet wird, wird das Schichtwachstum sogar vollständig gestoppt.

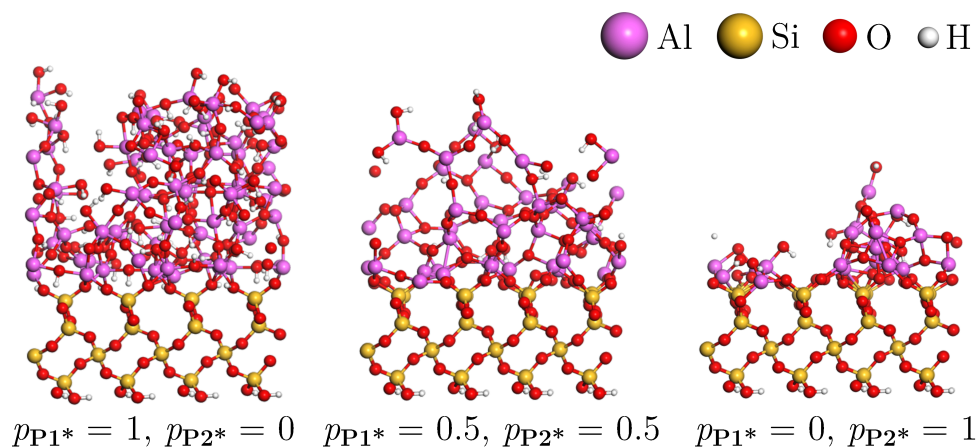


Abbildung 5.3.: Simulierte Al_2O_3 -PEALD-Dünnschichten in Abhängigkeit verschiedener Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P1}^*}$, $p_{\mathbf{P2}^*}$.

5.5. Erklärungsversuche zum Wachstumsmechanismus

Die theoretisch erwarteten Struktureigenschaften von simulierten Al_2O_3 -PEALD-Dünnschichten stimmen mit experimentellen Ergebnissen zum Großteil nicht überein. Die experimentell höhere Anzahl an $-\text{OH}$ -Gruppen und die höhere Wachstumsrate stehen im Widerspruch zu den simulierten Dünnschichten in Abbildung 5.3. Nur die experimentell beobachtete verringerte Massendichte und höhere Porosität können qualitativ erklärt werden. Der Grund hierfür liegt möglicherweise darin, dass das Simulationsmodell eine vollständige Hydroxylierung der Oberfläche nach dem Plasmapuls annimmt, aber experimentell bestätigt ist, dass Kohlenstoff-Rückstände des TMA-Präkursors in den Al_2O_3 -Oberflächen verbleiben und sich diese Rückstände sogar mit steigenden elektrischen Feldstärken erhöhen. Die unvollständige Hydroxylierung zieht möglicherweise weitere Einflüsse auf den Wachstumsmechanismus nach sich, die das Monte-Carlo-Schema in seiner aktuellen Form nicht reproduzieren kann. Die Simulationsergebnisse können möglicherweise dennoch einen Hinweis zur Erklärung der experimentellen Struktureigenschaften geben. Im Abschnitt 5.3 wurde festgestellt, dass im Falle des TMA-Präkursors sowohl einfach- als auch zweifach-koordinierte Präkursor- und Plasmaproducte zu amorphen und porösen Al_2O_3 -Dünnschichten führen. Die simulierten Strukturen in Abbildung 5.3 weisen allerdings daraufhin, dass sich verschiedene Arten von Porosität in Abhängigkeit von den Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P1}^*}$, $p_{\mathbf{P2}^*}$ ausbilden können: Einfach-koordinierte Produkte $\mathbf{P1}^*$, $\mathbf{S1}^*$ führen auf Grund der höheren Freiheitsgrade eher zu offenen Poren, während zweifach-koordinierte Produkte $\mathbf{P2}^*$, $\mathbf{S2}^*$ lokal das Schichtwachstum behindern,

aber gleichzeitig durch Al–O–Al-Brücken auch geschlossene Poren ermöglichen können. Im realen PEALD-Prozess behindern Kohlenstoff-Rückstände des Präkursors lokal das Schichtwachstum, da die Präkursor-Reaktion mit der Oberfläche dort nicht stattfinden kann. Gleichzeitig ist es möglich, dass verbleibende Methyl-Gruppen auf der Oberfläche in einem späteren Zyklus bzw. in einem späteren Plasmapulss mit hochenergetischen Plasma-Ionen reagieren, die in die porösen Strukturen diffundieren können. Bei Strukturen mit offenen Poren könnten die Plasmapulss-Beiprodukte wie CO_2 und H_2O aus den Poren entweichen. Sind die Poren allerdings teilweise geschlossen, können Plasmapulss-Beiprodukte in den Dünnschichten eingeschlossen werden. Mit höheren elektrischen Feldstärken bzw. höheren Ionen-Energien würden sich deshalb Al_2O_3 -Dünnschichten ergeben, die poröse Strukturen mit teilweise geschlossenen Poren aufweisen, in denen Kohlenstoff-Präkursor-Rückstände und weitere Beiprodukte aus Reaktionen mit Plasma-Ionen eingeschlossen werden können. Sollte z. B. Wasser in einer Pore eingeschlossen werden, kann die Adsorption von Wasser an den Porenwänden die erhöhte Messung von $-\text{OH}$ -Gruppen erklären. Mit höherer Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{\mathbf{P}2^*}$ von zweifach-koordinierten Oberflächenzuständen würden sich daher Strukturen mit verringerter Dichte, vergrößerten und teilweise geschlossenen Poren ergeben, die Kohlenstoff-Rückstände und andere Plasmapulss-Beiprodukte einschließen. In Abbildung 5.4 ist beispielhaft das Ausbilden einer geschlossenen Pore im simulierten Al_2O_3 -PEALD-Prozess dargestellt. Es zeigt sich, dass bereits bei einer relativ geringen Besetzungswahrscheinlichkeit von $p_{\mathbf{P}2^*} = 0.1$ die Bildung geschlossener Leerstellen möglich ist.

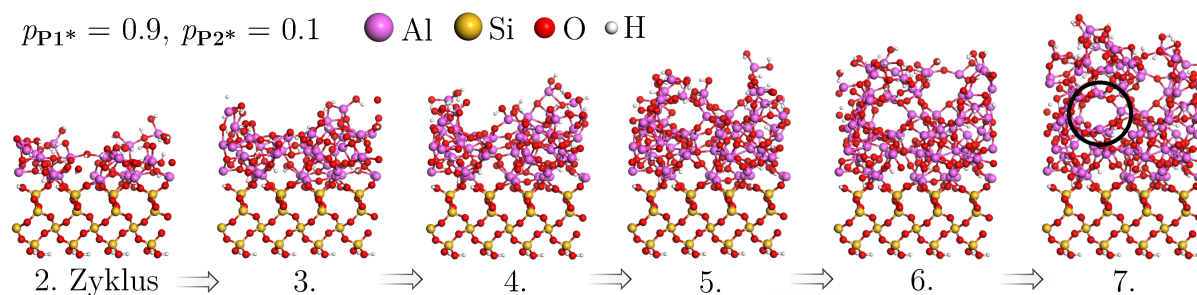


Abbildung 5.4.: Bildung einer geschlossenen Pore in simuliertem Al_2O_3 -PEALD-Prozess mit Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_{\mathbf{P}1^*} = 0.9, p_{\mathbf{P}2^*} = 0.1$. Die nach 7 Zyklen geschlossene Pore ist schwarz eingekreist.

Diese Erklärungsversuche sind spekulativer Natur und für weitere Klärung bedarf es womöglich einer direkten atomistischen Modellierung des Plasmapulsses und der Einbindung von Kohlenstoff-Rückständen in Al_2O_3 -Filmen. Dennoch soll hier hervorgehoben werden, dass ein Teil der Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen und der PEALD-Experimente

sich nicht ausschließen müssen, obwohl das hier vorgestellte Monte-Carlo-Schema auf den komplexeren Al₂O₃-PEALD-Prozess nicht vollständig anwendbar ist.

6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurde ein Monte-Carlo-Schema zur atomistischen Simulation der plasmaunterstützten Atomlagenabscheidung (PEALD) von SiO_2 -Dünnschichten unter Verwendung eines elektrischen Feldes vorgestellt. Das Monte-Carlo-Schema benutzt hierbei ein ReaxFF-Reaktionskraftfeld. Zur Bereitstellung eines vollständig strukturoptimierten 2D-periodischen SiO_2 -Substrats für die Monte-Carlo-Simulationen wurde zusätzlich eine Implementierung des Spannungstensors für periodische Systeme zur Berechnung von Gradienten der Kristallvektoren im Rahmen der KOHN-SHAM-Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung von GAUSSschen Basisfunktionen vorgestellt. Der COULOMB-Beitrag wird auf effiziente Weise durch eine Kombination von Density-Fitting- und Continuous-Fast-Multipole-Methode berechnet. Die Implementierung des Spannungstensors ist innerhalb des TURBOMOLE-Programmpakets realisiert worden.

Das Monte-Carlo-Simulationsschema für den SiO_2 -PEALD-Prozess benutzt zur Modellierung der Präkursorabscheidung im ersten PEALD-Halbzyklus ein realistisches, atomistisches Modell des Präkursors Bisdiethylaminosilan (BDEAS). Die Modellierung des Sauerstoff-Plasmapulses erfolgt über vollständige Substitution von Präkursor-Aminoliganden und Wasserstoff-Atomen zu reaktiven Hydroxylgruppen. Für die Abscheidung von einfach- und zweifach-koordinierten Präkursorprodukten werden Besetzungswahrscheinlichkeiten festgelegt, die während des PEALD-Prozesses konstant gehalten werden. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der BDEAS-Produkte haben maßgeblichen Einfluss auf die Struktureigenschaften der SiO_2 -Dünnschichten. Einfach-koordinierte Produkte begünstigen auf Grund hoher Freiheitsgrade und sterischer Effekte durch Aminoliganden ein amorphes Schichtwachstum, wohingegen kompakte zweifach-koordinierte Produkte zur Verdichtung der Schichten führen. Das Anlegen eines elektrischen Feldes während des Plasmapulses führt zur Beschleunigung der Plasma-Ionen und zu einem erhöhten kinetischen Energieübertrag auf die Oberfläche. Dieser Energietransfer führt zu lokal erhöhten Temperaturen und veränderten Reaktionswahrscheinlichkeiten auf der Oberfläche.

Die Berechnungen von freien GIBBS-Reaktionsenergien an einem vereinfachten hydroxylierten SiO_2 -Cluster-Modell zeigen, dass durch die lokalen Temperaturspitzen die Bildung von zweifach-koordinierten Produkten begünstigt wird, sodass sich neben einer höheren Massendichte auch eine Verringerung der Wachstumsrate und der zurückbleibenden Hydroxylgruppen ergeben. Die Simulationsergebnisse werden durch experimentelle Resultate von Massendichten, FTIR-Spektren und Wachstumsraten vollständig unterstützt, und bestätigen den Nutzen und die Anwendbarkeit des Monte-Carlo-Schemas.

Grenzen des Monte-Carlo-Simulationsmodells erweisen sich hingegen bei der Anwendung auf einen komplexeren Prozess wie den Al_2O_3 -PEALD-Prozess mit elektrischem Feld unter Verwendung des Präkursors Trimethylaluminium (TMA). Im realen PEALD-Prozess von Al_2O_3 ergeben sich signifikante Kohlenstoff-Rückstände des TMA-Präkursors, die sich mit steigenden elektrischen Feldstärken sogar erhöhen und den Wachstumsmechanismus und die Struktureigenschaften maßgeblich beeinflussen können. Das Simulationsmodell hingegen setzt die vollständige Hydroxylierung durch das Plasma voraus und kann auf Grund der vereinfachten Plasmapulss-Modellierung mittels $-\text{OH}$ -Substitution die komplexen atomaren Wechselwirkungen zwischen Plasma-Ionen und Methylgruppen nicht vollständig wiedergeben. Hier könnten atomistische Simulationen des Plasmapulss Aufschlüsse über die ablaufenden Prozesse geben. Das Monte-Carlo-Schema kann möglicherweise dennoch Erkenntnisse über den Wachstumsmechanismus erbringen. Die simulierten Al_2O_3 -Dünnschichten weisen darauf hin, dass im Falle des TMA-Präkursors sowohl einfach- als auch zweifach-koordinierte Präkursorprodukte amorphes Schichtwachstum fördern, allerdings auf unterschiedliche Weise. Zweifach-koordinierte Produkte des TMA-Präkursors behindern das Schichtwachstum, da ihr Erscheinen die reaktiven Hydroxylgruppen auf der Oberfläche direkt reduziert und damit die Bildung von Leerstellen unterstützt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zum BDEAS-Präkursor, dessen kompakte zweifach-koordinierte Produkte die Anzahl der reaktiven Hydroxylgruppen erhalten und somit zur Verdichtung beitragen, ohne das Schichtwachstum zu behindern. Auf der anderen Seite ergibt sich durch vermehrtes Auftreten von zweifach-koordinierten TMA-Produkten die Möglichkeit, dass offene poröse Strukturen durch $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ -Brücken teilweise geschlossen werden können. Das Schließen von porösen Strukturen könnte ein Hinweis darauf sein, weshalb mit steigenden elektrischen Feldstärken auch vermehrt Kohlenstoff-Rückstände und möglicherweise weitere Beiprodukte des Plasmapulss in den Al_2O_3 -Dünnschichten eingeschlossen werden.

A. Herleitung des Coulomb-Gradienten

Unter Verwendung der Density-Fitting-Methode wird die COULOMB-Energie J approximiert durch

$$J \approx \tilde{J} = (\rho | \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) - \frac{1}{2} (\tilde{\rho} + \rho_{\mathbf{n}} | \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) \quad (\text{A.1})$$

mit der Elektronendichte ρ , der Auxiliardichte $\tilde{\rho}$ und der Kerndichte $\rho_{\mathbf{n}}$. Der Index \mathbf{L} bezeichnet die Translation um den Gittervektor \mathbf{L} . Der Index \mathbf{L} auf der rechten Seite der COULOMB-Integrale bedeutet Summation über alle Gittervektoren \mathbf{L} .

Der COULOMB-Gradient \tilde{J}^{Ia} als Ableitung der COULOMB-Energie \tilde{J} bezüglich einer kartesischen Koordinatenkomponente a des Atoms I wird definiert als

$$\tilde{J}^{Ia} = \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_I^a} = \sum_{\mathbf{L}} \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \quad (\text{A.2})$$

mit Gittervektoren \mathbf{L} und $r_{I\mathbf{L}}^a = r_{I\mathbf{0}}^a + L^a$ als der a -ten Komponente der um den Gittervektor \mathbf{L} verschobenen kartesischen Koordinaten des Atoms I für $a = x, y, z$. Die partielle Ableitung einer Ladungsverteilung ρ_1 nach Komponenten der Kernkoordinaten wird analog als

$$\rho_1^{Ia} = \frac{\partial \rho_1^{Ia}}{\partial r_I^a} = \sum_{\mathbf{L}} \frac{\partial \rho_1^{Ia}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \quad (\text{A.3})$$

definiert. Im Folgenden wird Inversionssymmetrie der Gittervektoren mit

$$(\rho_1 | \rho_{2\mathbf{L}}^{Ia}) = (\rho_2^{Ia} | \rho_{1-\mathbf{L}}) \equiv (\rho_2^{Ia} | \rho_{1\mathbf{L}}) \quad (\text{A.4})$$

angenommen, wobei ρ_2^{Ia} und $\rho_{2\mathbf{L}}^{Ia}$ die partiellen Ableitung der Ladungsverteilung ρ_2 nach der kartesischen Koordinatenkomponente a des Atoms I in der Zelle $\mathbf{0}$ und der Zelle \mathbf{L}

bezeichnen. Einsetzen von Gleichung A.1 in Gleichung A.2 unter Anwendung der Kettenregel ergibt für den COULOMB-Gradienten:

$$\begin{aligned}
\tilde{J}^{Ia} &= (\rho^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) + (\rho|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}}^{Ia} - \rho_{\mathbf{nL}}^{Ia}) - \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^{Ia} + \rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) - \frac{1}{2}(\tilde{\rho} + \rho_{\mathbf{n}}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}}^{Ia} - \rho_{\mathbf{nL}}^{Ia}) \\
&= (\rho^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) + (\tilde{\rho}^{Ia} - \rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\rho_{\mathbf{L}}) - \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^{Ia} + \rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) - \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^{Ia} - \rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{\mathbf{nL}}) \\
&= (\rho^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) + (\tilde{\rho}^{Ia} - \rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\rho_{\mathbf{L}}) - \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^{Ia}|\underbrace{\{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}\} + \{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{\mathbf{nL}}\}}_{2\tilde{\rho}_{\mathbf{L}}}) \\
&\quad - \frac{1}{2}(\rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\underbrace{\{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}\} - \{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{\mathbf{nL}}\}}_{-2\rho_{\mathbf{nL}}}) \\
&= (\rho^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) + (\tilde{\rho}^{Ia} - \rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\rho_{\mathbf{L}}) - (\tilde{\rho}^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}}) + (\rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\rho_{\mathbf{nL}}) \\
&= (\rho^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) + (\tilde{\rho}^{Ia}|\rho_{\mathbf{L}} - \tilde{\rho}_{\mathbf{L}}) + (\rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\rho_{\mathbf{nL}} - \rho_{\mathbf{L}})
\end{aligned}$$

Die allgemeine Gleichung des COULOMB-Gradienten \tilde{J}^{Ia} lautet schließlich

$$\tilde{J}^{Ia} = (\rho^{Ia}|\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{nL}}) + (\tilde{\rho}^{Ia}|\rho_{\mathbf{L}} - \tilde{\rho}_{\mathbf{L}}) + (\rho_{\mathbf{n}}^{Ia}|\rho_{\mathbf{nL}} - \rho_{\mathbf{L}}) \quad (\text{A.5})$$

B. Herleitung des Coulomb-Spannungstensors

Die Komponenten des COULOMB-Spannungstensor $\sigma_{ab}^{\tilde{J}}$ als Ableitung der COULOMB-Energie \tilde{J} bezüglich der Dehnungstensor-Komponenten ϵ_{ab} wird definiert als

$$\sigma_{ab}^{\tilde{J}} = \frac{1}{V} \frac{\partial \tilde{J}}{\partial \epsilon_{ab}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} r_{I\mathbf{L}}^b \quad (\text{B.1})$$

mit dem Einheitszellen-Volumen V , $\frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a}$ als a -ter Komponente der Ableitung der COULOMB-Energie nach den um den Gittervektor \mathbf{L} verschobenen kartesischen Koordinaten des Atoms I , und $r_{I\mathbf{L}}^b = r_{I0}^b + L^b$ als b -ter Komponente der um den Gittervektor \mathbf{L} verschobenen kartesischen Koordinaten des Atoms I . Die Summe über alle Gittervektoren \mathbf{L} in Gleichung B.1 kann zunächst umgeschrieben werden in

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} r_{I\mathbf{L}}^b &= \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} (r_{I0}^b + L^b) = \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} r_{I0}^b + \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} L^b \\ &= \sum_I r_{I0}^b \underbrace{\sum_{\mathbf{L}} \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a}}_{\tilde{J}^{Ia}} + \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} L^b \end{aligned}$$

und somit vereinfacht werden zu

$$\sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} r_{I\mathbf{L}}^b = \sum_I \tilde{J}^{Ia} r_{I0}^b + \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} L^b \quad (\text{B.2})$$

mit dem COULOMB-Gradienten \tilde{J}^{Ia} aus Gleichung A.2. Zur Berechnung des COULOMB-Spannungstensors kann deshalb für jeden Term entweder die linke oder äquivalent die rechte Seite der Summe aus Gleichung B.2 benutzt werden. Einsetzen der COULOMB-Energie aus Gleichung A.1 in den zweiten Term der rechten Seite der Gleichung B.2

ergibt zunächst

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} L^b &= \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \left\{ \left(L^b \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \Big|_{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}'} - \rho_{n\mathbf{L}'}} \right) + \left(\rho \Big|_{L^b \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}'} - \rho_{n\mathbf{L}'}\}} \right) \right\} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \left\{ \left(L^b \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \{\tilde{\rho} + \rho_n\} \Big|_{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}'} - \rho_{n\mathbf{L}'}} \right) + \left(\tilde{\rho} + \rho_n \Big|_{L^b \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}'} - \rho_{n\mathbf{L}'}\}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

$$= \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \left\{ \left(L^b \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \Big|_{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}'} - \rho_{n\mathbf{L}'}} \right) + \left(\rho - \frac{1}{2} \{\tilde{\rho} + \rho_n\} \Big|_{L^b \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}'} - \rho_{n\mathbf{L}'}\}} \right) \right\}. \quad (\text{B.4})$$

Auf der rechten Seite der COULOMB-Integrale implizieren Indizes \mathbf{L}' die Summation über Gittervektoren \mathbf{L}' . Der dritte Term in Gleichung B.3 verschwindet, da Auxiliardichte $\tilde{\rho}$ und Kerndichte ρ_n Ladungsverteilungen in der zentralen Zelle mit Zellindex $\mathbf{L} = \mathbf{0}$ entsprechen und deshalb $\sum_{\mathbf{L}} L^b \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \{\tilde{\rho} + \rho_n\} = 0 \cdot \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{0}}^a} \{\tilde{\rho} + \rho_n\} = 0$ folgt. Unter Annahme der Inversionssymmetrie der Gittervektoren folgt für zwei Ladungsverteilungen ρ_1 und ρ_2 die Beziehung

$$(\rho_1 | L^b \rho_{2\mathbf{L}}^{Ia}) = (\rho_2^{Ia} | L^b \rho_{1-\mathbf{L}}) \equiv -(\rho_2^{Ia} | L^b \rho_{1\mathbf{L}}), \quad (\text{B.5})$$

wobei ρ_2^{Ia} und $\rho_{2\mathbf{L}}^{Ia}$ die partiellen Ableitung der Ladungsverteilung ρ_2 nach der kartesischen Koordinatenkomponente a des Atoms I in der Zelle $\mathbf{0}$ und der Zelle \mathbf{L} bezeichnen. Anwendung der Symmetrie aus Gleichung B.5 auf Gleichung B.4 ergibt

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} L^b &= \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \left(L^b \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} \Big|_{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}'} - \rho_{n\mathbf{L}'}} \right) - \left(\sum_I \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{0}}^a} \{\tilde{\rho} - \rho_n\} \Big|_{L^b \left\{ \rho_{\mathbf{L}} - \frac{1}{2} (\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{n\mathbf{L}}) \right\}} \right) \\ &= \left(\sum_{\mathbf{L}'} \sum_I L'^b \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}'}^a} \Big|_{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{n\mathbf{L}}} \right) + \frac{1}{2} \left(\sum_I \frac{\partial}{\partial r_{I\mathbf{0}}^a} \{\tilde{\rho} - \rho_n\} \Big|_{L^b \{\tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{n\mathbf{L}} - 2\rho_{\mathbf{L}}\}} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

wobei wiederum Summation über Gittervektoren \mathbf{L} auf der rechten Seite der COULOMB-Integrale erfolgt. Explizites Ausschreiben des COULOMB-Gradienten aus Gleichung A.5

und Einsetzen der Gleichung B.6 in Gleichung B.2 bedeutet daher

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{J}}{\partial \epsilon_{ab}} &= \sum_{\mathbf{L}} \sum_I \frac{\partial \tilde{J}}{\partial r_{I\mathbf{L}}^a} r_{I\mathbf{L}}^b \\
&= \sum_I [(\rho^{Ia} | \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{n\mathbf{L}}) + (\tilde{\rho}^{Ia} | \rho_{\mathbf{L}} - \tilde{\rho}_{\mathbf{L}}) + (\rho_n^{Ia} | \rho_{n\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{L}})] r_{I0}^b \\
&\quad + \left(\sum_{\mathbf{L}'} \sum_I L'^b \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}'}^a} \Big| \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{n\mathbf{L}} \right) + \frac{1}{2} \left(\sum_I \frac{\partial}{\partial r_{I0}^a} \{ \tilde{\rho} - \rho_n \} \Big| L^b \{ \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{n\mathbf{L}} - 2\rho_{\mathbf{L}} \} \right) \\
&= \left(\sum_{\mathbf{L}'} \sum_I \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}'}^a} r_{I\mathbf{L}'}^b \Big| \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{n\mathbf{L}} \right) + \left(\sum_I \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial r_{I0}^a} r_{I0}^b \Big| \rho_{\mathbf{L}} - \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} \right) + \left(\sum_I \frac{\partial \rho_n}{\partial r_{I0}^a} r_{I0}^b \Big| \rho_{n\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{L}} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(\sum_I \frac{\partial}{\partial r_{I0}^a} \{ \tilde{\rho} - \rho_n \} \Big| L^b \{ \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{n\mathbf{L}} - 2\rho_{\mathbf{L}} \} \right). \tag{B.7}
\end{aligned}$$

Die allgemeine Formulierung des COULOMB-Spannungstensors $\sigma_{ab}^{\tilde{J}}$ lautet schließlich

$$\begin{aligned}
\sigma_{ab}^{\tilde{J}} &= \left(\sum_{I\mathbf{L}'} \frac{\partial \rho}{\partial r_{I\mathbf{L}'}^a} r_{I\mathbf{L}'}^b \Big| \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} - \rho_{n\mathbf{L}} \right) + \left(\sum_I \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial r_{I0}^a} r_{I0}^b \Big| \rho_{\mathbf{L}} - \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} \right) + \left(\sum_I \frac{\partial \rho_n}{\partial r_{I0}^a} r_{I0}^b \Big| \rho_{n\mathbf{L}} - \rho_{\mathbf{L}} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(\sum_I \frac{\partial}{\partial r_{I0}^a} \{ \tilde{\rho} - \rho_n \} \Big| L^b \{ \tilde{\rho}_{\mathbf{L}} + \rho_{n\mathbf{L}} - 2\rho_{\mathbf{L}} \} \right). \tag{B.8}
\end{aligned}$$

C. Gewichtsableitungen des XC-Spannungstensors

Die Berechnung der Integrationsgewichte $\{w_m\}$ (Gleichung 3.4.6) an Gitterpunkten $\{\mathbf{r}_m\}$, die zu einem Atom I gehören, werden über Renormierung von atomaren Integrationsgewichten $\{w_m^{\text{at}}\}$ mit Hilfe einer Partitionsfunktion $P_I(\mathbf{r})$ als

$$w_m = P_I(\mathbf{r}_m) \times w_m^{\text{at}} \quad (\text{C.1})$$

berechnet. STRATMANN et. al. [121] und BECKE [135] folgend wird die Partitionsfunktion als

$$P_I(\mathbf{r}_m) = \frac{\tilde{P}_I^0(\mathbf{r}_m)}{\sum_{J\mathbf{L}} \tilde{P}_J^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}_m)} \quad (\text{C.2})$$

mit Atomindizes I, J und Gittervektoren \mathbf{L} angesetzt. Die nichtnormierten Partitionsfunktionen $\tilde{P}_J^{\mathbf{L}}$ sind definiert als

$$\tilde{P}_J^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}_m) = \prod_{K\mathbf{L}' \setminus J\mathbf{L}}^{\text{Atome}} s_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) \quad (\text{C.3})$$

mit Indizes K und \mathbf{L}' über jeweils alle Atome und Gittervektoren, mit Ausnahme des Indexpaars $J\mathbf{L}$. Die skalierten Stufenfunktionen $s_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}$ werden als

$$s_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) = \frac{1}{2} \left[1 - h_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) \right] \quad (\text{C.4})$$

mit der polynomialen Stufenfunktion

$$h_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) = \frac{1}{16} \left[35 \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) - 35 \left(\tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) \right)^3 + 21 \left(\tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) \right)^5 - 5 \left(\tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) \right)^7 \right] \quad (\text{C.5})$$

und modifizierten konfokalen elliptischen Koordinaten

$$\tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m; a) = \frac{\eta_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)}{a} \quad (\text{C.6})$$

geschrieben. Die konfokalen elliptischen Koordinaten $\eta_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)$ sind definiert als

$$\eta_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m) = \frac{|\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_m| - |\mathbf{r}_{K\mathbf{L}'} - \mathbf{r}_m|}{|\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}|} \quad (\text{C.7})$$

mit Atomkoordinaten $\mathbf{r}_{J\mathbf{L}}, \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}$ der jeweiligen Atome J, K in den Zellen \mathbf{L}, \mathbf{L}' . Der Parameter $a \in]0, 1]$ wird auf $a = 0.64$ gesetzt [121].

Die partiellen Ableitungen der konfokalen elliptischen Koordinaten in Gleichung C.7 sind

$$\frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a} = + \frac{\mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a - \mathbf{r}_m^a}{|\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_m| |\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}|} - \frac{\mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a}{|\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}|^2} \eta_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m), \quad (\text{C.8})$$

$$\frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a} = - \frac{\mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a - \mathbf{r}_m^a}{|\mathbf{r}_{K\mathbf{L}'} - \mathbf{r}_m| |\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}|} + \frac{\mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a}{|\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}|^2} \eta_{JK}^{\mathbf{L}\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m) \quad (\text{C.9})$$

Es sollte hervorgehoben werden, dass die Gitterpunkte $\{\mathbf{r}_m\}$ atomzentriert sind und sich daher "mitbewegen", wenn das mit ihnen assoziierte Atom verschoben wird. Das bedeutet allerdings, dass ein Atom I keine Beiträge zur Gewichtsableitung seiner eigenen Gitterpunkte einbringt, weil der Abstand zwischen Atom I und seinen Gitterpunkten bei seiner Verschiebung konstant bleibt. Wie allerdings JOHNSON et al. [114] und BAKER et al. [122] hervorgehoben haben, bewirkt die Verschiebung des Atoms I eine Abstandsänderung zwischen seinen eigenen Gitterpunkten und allen anderen Atomen des Systems, was wiederum doch einen Gradientenbeitrag zum Atom I zur Folge hat. Dieser Beitrag muss allerdings nicht explizit berechnet werden und die Translationsinvarianz des Gradienten

$$\sum_A^{\text{Atome}} \nabla_A = 0 \quad (\text{C.10})$$

kann ausgenutzt werden, denn es macht keinen Unterschied, ob das Atom I mit festem Gitter verschoben wird oder ob alle anderen Atome des Systems bewegt und dieser Beitrag mit negativem Vorzeichen gezählt wird. Dieselbe Argumentation gilt ebenso für den Spannungstensor-Beitrag $\sigma_{ab}^{\text{XC}(f)}$ der Austausch-Korrelations-Funktion. Tatsächlich ergibt sich für ein Atom I mit seinem eigenen Gitterpunkt $\mathbf{r}_m(\mathbf{r}_I)$ diese Translationsinvarianz

direkt mit den hier implementierten konfokalen elliptischen Koordinaten, weil

$$\frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_I^a(\mathbf{r}_m)} = \frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_m^a} \frac{\partial \mathbf{r}_m^a}{\partial \mathbf{r}_I^a} = \frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_m^a} \quad (\text{C.11})$$

$$= -\frac{\mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a - \mathbf{r}_m^a}{|\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_m| |\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}|} + \frac{\mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a - \mathbf{r}_m^a}{|\mathbf{r}_{K\mathbf{L}'} - \mathbf{r}_m| |\mathbf{r}_{J\mathbf{L}} - \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}|} \quad (\text{C.12})$$

$$= -\left(\frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a} + \frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a} \right). \quad (\text{C.13})$$

Die partielle Ableitung der polynomialen Stufenfunktion $h_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)$ aus Gleichung C.5 ist

$$\frac{\partial h_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)} = \frac{1}{16} \left[35 - 105 \left(\tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a) \right)^2 + 105 \left(\tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a) \right)^4 - 35 \left(\tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a) \right)^6 \right]. \quad (\text{C.14})$$

Für eine skalierte Stufenfunktion ergeben sich die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial s_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a} = -\frac{1}{2} \frac{\partial h_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)} \underbrace{\frac{\partial \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}}_{\frac{1}{a}} \frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a} = -\frac{1}{2a} \frac{\partial h_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)} \frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{J\mathbf{L}}^a}, \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{\partial s_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a} = -\frac{1}{2} \frac{\partial h_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)} \underbrace{\frac{\partial \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}}_{\frac{1}{a}} \frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a} = -\frac{1}{2a} \frac{\partial h_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)}{\partial \tilde{\eta}_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m; a)} \frac{\partial \eta_{JK}^{\mathbf{LL}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial \mathbf{r}_{K\mathbf{L}'}^a}. \quad (\text{C.16})$$

Der allgemeine Spannungstensor-Beitrag der Integrationsgewichte wird letztlich als

$$\sigma_{ab}^{\text{XC}(w_m)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{L}} \sum_K \sum_m \left[f(\rho_c^m, \gamma^m, \tau^m) \cdot w_m^{\text{at}} \frac{\partial}{\partial r_{K\mathbf{L}}^a} \left(\frac{\tilde{P}_I^0(\mathbf{r}_m)}{\sum_{J\mathbf{L}'} \tilde{P}_J^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)} \right) \right] r_{K\mathbf{L}}^b \quad (\text{C.17})$$

mit Gittervektoren \mathbf{L} , Atomindizes K berechnet. Unter Anwendung der Kettenregel ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial r_{K\mathbf{L}}^a} \left(\frac{\tilde{P}_I^0(\mathbf{r}_m)}{\sum_{J\mathbf{L}'} \tilde{P}_J^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)} \right) = \frac{1}{\sum_{J\mathbf{L}'} \tilde{P}_J^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)} \frac{\partial \tilde{P}_I^0(\mathbf{r}_m)}{\partial r_{K\mathbf{L}}^a} - \frac{\tilde{P}_I^0(\mathbf{r}_m)}{\left[\sum_{J\mathbf{L}'} \tilde{P}_J^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m) \right]^2} \sum_{J\mathbf{L}'} \frac{\partial \tilde{P}_J^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}_m)}{\partial r_{K\mathbf{L}}^a}. \quad (\text{C.18})$$

Literaturverzeichnis

- [1] LOURTIOZ, J.-M. ; LAHMANI, M. ; DUPAS-HAEBERLIN, C. ; HESTO, P.: *Nanosciences and nanotechnology: Evolution or revolution?* Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London : Springer, 2016
- [2] KIM, W. H. ; HASHEMI, F. S. M. ; MACKUS, A. J. M. ; SINGH, J. ; KIM, Y. ; BOBB-SEMPLE, D. ; FAN, Y. ; KAUFMAN-OSBORN, T. ; GODET, L. ; BENT, S. F.: A Process for Topographically Selective Deposition on 3D Nanostructures by Ion Implantation. In: *Acs Nano* 10 (2016), Nr. 4, S. 4451–4458
- [3] FERAIN, I. ; COLINGE, C. A. ; COLINGE, J. P.: Multigate transistors as the future of classical metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. In: *Nature* 479 (2011), Nr. 7373, S. 310–316
- [4] SHESTAEVA, S. ; BINGEL, A. ; MUNZERT, P. ; GHAZARYAN, L. ; PATZIG, C. ; TÜNNERMANN, A. ; SZEGHALMI, A.: Mechanical, structural, and optical properties of PEALD metallic oxides for optical applications. In: *Appl. Opt.* 56 (2017), Nr. 4, S. C47–C59
- [5] KIM, H. ; LEE, H.-B.-R. ; MAENG, W. J.: Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), Nr. 8, S. 2563–2580
- [6] SMITH, D. L.: *Thin-Film Deposition: Principles & Practice*. McGraw-Hill, 1995
- [7] VOSSEN, J. L. ; KERN, W.: *Thin Film Processes II*. Academic Press, Inc., 1991
- [8] PIERSON, H. O.: *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 2. Edition. Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, 1999
- [9] GHAZARYAN, L. ; KLEY, E. B. ; TÜNNERMANN, A. ; SZEGHALMI, A.: Nanoporous SiO₂ thin films made by atomic layer deposition and atomic etching. In: *Nanotechnology* 27 (2016), Nr. 25, S. 255603

- [10] GHAZARYAN, L. ; SEKMAN, Y. ; SCHRÖDER, S. ; MÜHLIG, C. ; STEVANOVIC, I. ; BOTHA, R. ; AGHAEI, M. ; CREATORE, M. ; TÜNNERMANN, A. ; SZEGHALMI, A.: On the Properties of Nanoporous SiO₂ Films for Single Layer Antireflection Coating. In: *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019), Nr. 6, S. 1801229
- [11] PFEIFFER, K. ; SCHULZ, U. ; TÜNNERMANN, A. ; SZEGHALMI, A.: Antireflection Coatings for Strongly Curved Glass Lenses by Atomic Layer Deposition. In: *Coatings* 7 (2017), Nr. 8, S. 118
- [12] PFEIFFER, K. ; DEWALD, W. ; SZEGHALMI, A.: Antireflection coating with consistent near-neutral color on complex-shaped substrates prepared by ALD. In: *Opt. Lett.* 44 (2019), Nr. 13, S. 3270–3273
- [13] PFEIFFER, K. ; GHAZARYAN, L. ; SCHULZ, U. ; SZEGHALMI, A.: Wide-Angle Broadband Antireflection Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition. In: *ACS Appl. Mater. Inter.* 11 (2019), Nr. 24, S. 21887–21894
- [14] PROFIJT, H. B. ; POTTS, S. E. ; SANDEN, M. C. M. d. ; KESSELS, W. M. M.: Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 (2011), Nr. 5, S. 050801
- [15] POTTS, S. E. ; PROFIJT, H. B. ; ROELOFS, R. ; KESSELS, W. M. M.: Room-Temperature ALD of Metal Oxide Thin Films by Energy-Enhanced ALD. In: *Chem. Vap. Deposition* 19 (2013), Nr. 4-6, S. 125–133
- [16] FARAZ, T. ; KNOOPS, H. C. M. ; VERHEIJEN, M. A. ; HELVOIRT, C. A. A. ; KARWAL, S. ; SHARMA, A. ; BELADIYA, V. ; SZEGHALMI, A. ; HAUSMANN, D. M. ; HENRI, J. ; CREATORE, M. ; KESSELS, W. M. M.: Tuning Material Properties of Oxides and Nitrides by Substrate Biasing during Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition on Planar and 3D Substrate Topographies. In: *ACS Appl. Mater. Inter.* 10 (2018), Nr. 15, S. 13158–13180
- [17] FARAZ, T. ; ARTS, K. ; KARWAL, S. ; KNOOPS, H. C. M. ; KESSELS, W. M. M.: Energetic ions during plasma-enhanced atomic layer deposition and their role in tailoring material properties. In: *Plasma Sources Sci. Technol.* 28 (2019), Nr. 2, S. 024002
- [18] RATZSCH, S. ; KLEY, E. B. ; TÜNNERMANN, A. ; SZEGHALMI, A.: Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide. In: *Nanotechnology* 26 (2015), Nr. 2, S. 024003

- [19] BELADIYA, V. ; FARAZ, T. ; KESSELS, W. M. M. ; TÜNNERMANN, A. ; SZEGHALMI, A.: Controlling mechanical, structural and optical properties of Al₂O₃ thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition with substrate biasing. In: *Proc. SPIE* 10691 (2018), S. 106910e
- [20] BELADIYA, V. ; BECKER, M. ; FARAZ, T. ; KESSELS, W. M. M. ; SCHENK, P. ; OTTO, F. ; FRITZ, T. ; GRUENEWALD, M. ; HELBING, C. ; JANDT, K. D. ; TÜNNERMANN, A. ; SIERKA, M. ; SZEGHALMI, A.: Effect of an electric field during the deposition of silicon dioxide thin films by plasma enhanced atomic layer deposition: an experimental and computational study. In: *Nanoscale* 12 (2020), Nr. 3, S. 2089–2102
- [21] PROFIJT, H. B. ; VAN DE SANDEN, M. C. M. ; KESSELS, W. M. M.: Substrate Biasing during Plasma-Assisted ALD for Crystalline Phase-Control of TiO₂ Thin Films. In: *Electrochem. Solid St.* 15 (2012), Nr. 2, S. G1–G3
- [22] PROFIJT, H. B. ; VAN DE SANDEN, M. C. M. ; KESSELS, W. M. M.: Substrate-biasing during plasma-assisted atomic layer deposition to tailor metal-oxide thin film growth. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 31 (2013), Nr. 1, S. 01A106
- [23] ELLIOTT, S. D.: Atomic-scale simulation of ALD chemistry. In: *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012), Nr. 7, S. 074008
- [24] FANG, G. Y. ; XU, L. N. ; MA, J. ; LI, A. D.: Theoretical Understanding of the Reaction Mechanism of SiO₂ Atomic Layer Deposition. In: *Chem. Mater.* 28 (2016), Nr. 5, S. 1247–1255
- [25] HU, Z. ; SHI, J. X. ; HEATH TURNER, C.: Molecular dynamics simulation of the Al₂O₃ film structure during atomic layer deposition. In: *Mol. Simulat.* 35 (2009), Nr. 4, S. 270–279
- [26] KARAKASIDIS, T. E. ; CHARITIDIS, C. A.: Multiscale modeling in nanomaterials science. In: *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.* 27 (2007), Nr. 5-8, S. 1082–1089
- [27] DKHISSI, A. ; ESTÈVE, A. ; MASTAIL, C. ; OLIVIER, S. ; MAZALEYRAT, G. ; JELOAICA, L. ; DJAFARI ROUHANI, M.: Multiscale Modeling of the Atomic Layer Deposition of HfO₂ Thin Film Grown on Silicon: How to Deal with a Kinetic Monte Carlo Procedure. In: *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008), Nr. 11, S. 1915–27

- [28] SHIRAZI, M. ; ELLIOTT, S. D.: Atomistic kinetic Monte Carlo study of atomic layer deposition derived from density functional theory. In: *J. Comput. Chem.* 35 (2014), Nr. 3, S. 244–59
- [29] VAN DUIN, A. C. T. ; DASGUPTA, S. ; LORANT, F. ; GODDARD, W. A.: ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. In: *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), Nr. 41, S. 9396–9409
- [30] VAN DUIN, A. C. T. ; STRACHAN, A. ; STEWMAN, S. ; ZHANG, Q. S. ; XU, X. ; GODDARD, W. A.: ReaxFF(SiO) reactive force field for silicon and silicon oxide systems. In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), Nr. 19, S. 3803–3811
- [31] DEETZ, J. D. ; FALLER, R.: Parallel optimization of a reactive force field for polycondensation of alkoxysilanes. In: *J. Phys. Chem. B* 118 (2014), Nr. 37, S. 10966–78
- [32] NORMAN, P. ; SCHWARTZENTRUBER, T. E. ; LEVERENTZ, H. ; LUO, S. J. ; MEANAPANEDA, R. ; PAUKKU, Y. ; TRUHLAR, D. G.: The Structure of Silica Surfaces Exposed to Atomic Oxygen. In: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), Nr. 18, S. 9311–9321
- [33] GUBBELS-ELZAS, A. ; THIJSSSE, B. J.: Ionic motion during field-assisted oxidation of aluminium studied by molecular dynamics simulations. In: *Comput. Mater. Sci.* 90 (2014), S. 196–202
- [34] BECKER, M. ; SIERKA, M.: Atomistic Simulations of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. In: *Materials* 12 (2019), Nr. 16, S. 2605
- [35] CARSKY, P. ; CURIK, R. ; VARGA, S.: Efficient evaluation of Coulomb integrals in a mixed Gaussian and plane-wave basis using the density fitting and Cholesky decomposition. In: *J. Chem. Phys.* 136 (2012), Nr. 11, S. 114105
- [36] GIANNOZZI, P. ; BARONI, S. ; BONINI, N. ; CALANDRA, M. ; CAR, R. ; CAVAZZONI, C. ; CERESOLI, D. ; CHIAROTTI, G. L. ; COCCIONI, M. ; DABO, I. ; DAL CORSO, A. ; GIRONCOLI, S. de ; FABRIS, S. ; FRATESI, G. ; GEBAUER, R. ; GERSTMANN, U. ; GOUGOUSSIS, C. ; KOKALJ, A. ; LAZZERI, M. ; MARTIN-SAMOS, L. ; MARZARI, N. ; MAURI, F. ; MAZZARELLO, R. ; PAOLINI, S. ; PASQUARELLO, A. ; PAULATTO, L. ; SBRACCIA, C. ; SCANDOLO, S. ; SCLAUZERO, G. ; SEITSONEN, A. P. ; SMOGUNOV, A. ; UMARI, P. ; WENTZCOVITCH, R. M.: QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), Nr. 39, S. 395502

- [37] KOHLER, B. ; WILKE, S. ; SCHEFFLER, M. ; KOUBA, R. ; AMBROSDRAXL, C.: Force calculation and atomic-structure optimization for the full-potential linearized augmented plane-wave code WIEN. In: *Comput. Phys. Commun.* 94 (1996), Nr. 1, S. 31–48
- [38] KRESSE, G. ; FURTHMULLER, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996), Nr. 1, S. 15–50
- [39] LIPPERT, G. ; HUTTER, J. ; PARRINELLO, M.: A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. In: *Mol. Phys.* 92 (1997), Nr. 3, S. 477–487
- [40] MORTENSEN, J. J. ; HANSEN, L. B. ; JACOBSEN, K. W.: Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Nr. 3
- [41] VANDEVONDELE, J. ; KRACK, M. ; MOHAMED, F. ; PARRINELLO, M. ; CHASSAING, T. ; HUTTER, J.: QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. In: *Comput. Phys. Commun.* 167 (2005), Nr. 2, S. 103–128
- [42] DOVESI, R. ; ORLANDO, R. ; ERBA, A. ; ZICOVICH-WILSON, C. M. ; CIVALLERI, B. ; CASASSA, S. ; MASCHIO, L. ; FERRABONE, M. ; DE LA PIERRE, M. ; D'ARCO, P. ; NOEL, Y. ; CAUSA, M. ; RERAT, M. ; KIRTMAN, B.: CRYSTAL14: A Program for the Ab Initio Investigation of Crystalline Solids. In: *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014), Nr. 19, S. 1287–1317
- [43] GEUDTNER, G. ; CALAMINICI, P. ; CARMONA-ESPINDOLA, J. ; CAMPO, J. M. ; DOMINGUEZ-SORIA, V. D. ; MORENO, R. F. ; GAMBOA, G. U. ; GOURSOT, A. ; KOSTER, A. M. ; REVELES, J. U. ; MINEVA, T. ; VASQUEZ-PEREZ, J. M. ; VELA, A. ; ZUNINGA-GUTIERREZ, B. ; SALAHUB, D. R.: deMon2k. In: *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012), Nr. 4, S. 548–555
- [44] NEESE, F.: The ORCA program system. In: *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2 (2012), Nr. 1, S. 73–78
- [45] STRAIN, M. C. ; SCUSERIA, G. E. ; FRISCH, M. J.: Achieving linear scaling for the electronic quantum Coulomb problem. In: *Science* 271 (1996), Nr. 5245, S. 51–53

- [46] TOWLER, M. D. ; ZUPAN, A. ; CAUSA, M.: Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets. In: *Comput. Phys. Commun.* 98 (1996), Nr. 1-2, S. 181–205
- [47] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: Linear-scaling density-functional theory with Gaussian orbitals and periodic boundary conditions: Efficient evaluation of energy and forces via the fast multipole method. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 24, S. 16440–16453
- [48] STROUT, D. L. ; SCUSERIA, G. E.: A Quantitative Study of the Scaling Properties of the Hartree-Fock Method. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), Nr. 21, S. 8448–8452
- [49] BUROW, A. M. ; SIERKA, M. ; MOHAMED, F.: Resolution of identity approximation for the Coulomb term in molecular and periodic systems. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), Nr. 21, S. 214101
- [50] LAZARSKI, R. ; BUROW, A. M. ; SIERKA, M.: Density Functional Theory for Molecular and Periodic Systems Using Density Fitting and Continuous Fast Multipole Methods. In: *J. Chem. Theory Comput.* 11 (2015), Nr. 7, S. 3029–3041
- [51] BAERENDS, E. J. ; ELLIS, D. E. ; ROS, P.: Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations - I. The computational procedure. In: *Chem. Phys.* 2 (1973), Nr. 1, S. 41–51
- [52] DUNLAP, B. I. ; CONNOLLY, J. W. D. ; SABIN, J. R.: Some Approximations in Applications of X-Alpha Theory. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), Nr. 8, S. 3396–3402
- [53] DUNLAP, B. I. ; ANDZELM, J. ; MINTMIRE, J. W.: Local-density-functional total energy gradients in the linear combination of Gaussian-type orbitals method. In: *Phys. Rev. A* 42 (1990), Nr. 11, S. 6354–6359
- [54] EICKORN, K. ; TREUTLER, O. ; OHM, H. ; HASER, M. ; AHLRICHS, R.: Auxiliary Basis-Sets to Approximate Coulomb Potentials (Vol 240, Pg 283, 1995). In: *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995), Nr. 6, S. 652–660
- [55] FOURNIER, R. ; ANDZELM, J. ; SALAHUB, D. R.: Analytical Gradient of the Linear Combination of Gaussian-Type Orbitals Local Spin-Density Energy. In: *J. Chem. Phys.* 90 (1989), Nr. 11, S. 6371–6377
- [56] JAFFE, John E. ; HESS, Anthony C.: Gaussian basis density functional theory for systems periodic in two or three dimensions: Energy and forces. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), Nr. 24, S. 10983–10998

- [57] KOMORNICKI, A. ; FITZGERALD, G.: Molecular Gradients and Hessians Implemented in Density Functional Theory. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 2, S. 1398–1421
- [58] REINE, S. ; KRAPP, A. ; IOZZI, M. F. ; BAKKEN, V. ; HELGAKER, T. ; PAWLOWSKI, F. ; SALEK, P.: An efficient density-functional-theory force evaluation for large molecular systems. In: *J. Chem. Phys.* 133 (2010), Nr. 4, S. 044102
- [59] VAHTRAS, O. ; ALMLOF, J. ; FEYEREISEN, M. W.: Integral Approximations for Lcao-Scf Calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 213 (1993), Nr. 5-6, S. 514–518
- [60] BURANT, J. C. ; STRAIN, M. C. ; SCUSERIA, G. E. ; FRISCH, M. J.: Analytic energy gradients for the Gaussian very fast multipole method (GvFMM). In: *Chem. Phys. Lett.* 248 (1996), Nr. 1-2, S. 43–49
- [61] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: Analytic stress tensor with the periodic fast multipole method. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 8, S. 5141–5146
- [62] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: Revisiting infinite lattice sums with the periodic fast multipole method. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), Nr. 7, S. 2886–90
- [63] SHAO, Y. H. ; WHITE, C. A. ; HEAD-GORDON, M.: Efficient evaluation of the Coulomb force in density-functional theory calculations. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 15, S. 6572–6577
- [64] TOBITA, M. ; HIRATA, S. ; BARTLETT, R. J.: The analytical energy gradient scheme in the Gaussian based Hartree-Fock and density functional theory for two-dimensional systems using the fast multipole method. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 13, S. 5776–5792
- [65] WHITE, C. A. ; HEAD-GORDON, M.: Derivation and Efficient Implementation of the Fast Multipole Method. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), Nr. 8, S. 6593–6605
- [66] MINTMIRE, J. W. ; SABIN, J. R. ; TRICKEY, S. B.: Local-Density-Functional Methods in 2-Dimensionally Periodic-Systems - Hydrogen and Beryllium Monolayers. In: *Phys. Rev. B* 26 (1982), Nr. 4, S. 1743–1753
- [67] JUNG, Y. ; SODT, A. ; GILL, P. M. ; HEAD-GORDON, M.: Auxiliary basis expansions for large-scale electronic structure calculations. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (2005), Nr. 19, S. 6692–7

- [68] CHALLACOMBE, M. ; SCHWEGLER, E. ; ALMLOF, J.: Fast assembly of the Coulomb matrix: A quantum chemical tree code. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), Nr. 12, S. 4685–4698
- [69] SCUSERIA, G. E.: Linear scaling density functional calculations with Gaussian orbitals. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), Nr. 25, S. 4782–4790
- [70] WHITE, C. A. ; JOHNSON, B. G. ; GILL, P. M. W. ; HEAD-GORDON, M.: The Continuous Fast Multipole Method. In: *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994), Nr. 1-2, S. 8–16
- [71] ALVAREZ-IBARRA, A. ; KÖSTER, A. M.: Double asymptotic expansion of three-center electronic repulsion integrals. In: *J. Chem. Phys.* 139 (2013), Nr. 2, S. 024102
- [72] ALVAREZ-IBARRA, A. ; KÖSTER, A. M.: A new mixed self-consistent field procedure. In: *Mol. Phys.* 113 (2015), Nr. 19-20, S. 3128–3140
- [73] FRANCHINI, M. ; PHILIPSEN, P. H. ; LENTHE, E. van ; VISSCHER, L.: Accurate Coulomb Potentials for Periodic and Molecular Systems through Density Fitting. In: *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014), Nr. 5, S. 1994–2004
- [74] SIERKA, M. ; HOGEKAMP, A. ; AHLRICHS, R.: Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 20, S. 9136–9148
- [75] SODT, A. ; SUBOTNIK, J. E. ; HEAD-GORDON, M.: Linear scaling density fitting. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), Nr. 19, S. 194109
- [76] LAZARSKI, R. ; BUROW, A. M. ; GRAJCIAR, L. ; SIERKA, M.: Density functional theory for molecular and periodic systems using density fitting and continuous fast multipole method: Analytical gradients. In: *J. Comput. Chem.* 37 (2016), Nr. 28, S. 2518–2526
- [77] BUROW, A. M. ; SIERKA, M.: Linear Scaling Hierarchical Integration Scheme for the Exchange-Correlation Term in Molecular and Periodic Systems. In: *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011), Nr. 10, S. 3097–104
- [78] TURBOMOLE developer version, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989 - 2007, and TURBOMOLE GmbH, since 2007 ; available from <http://www.turbomole.com/>.

- [79] AHLRICHS, R. ; BÄR, M. ; HÄSER, M. ; HORN, H. ; KÖLMEL, C.: Electronic-Structure Calculations on Workstation Computers - the Program System Turbomole. In: *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989), Nr. 3, S. 165–169
- [80] FURCHE, F. ; AHLRICHS, R. ; HÄTTIG, C. ; KLOPPER, W. ; SIERKA, M. ; WEIGEND, F.: Turbomole. In: *WIREs Comput. Mol. Sci.* 4 (2014), Nr. 2, S. 91–100
- [81] BECKER, M. ; SIERKA, M.: Density functional theory for molecular and periodic systems using density fitting and continuous fast multipole method: Stress tensor. In: *J. Comput. Chem.* 40 (2019), Nr. 29, S. 2563–2570
- [82] SZABO, A. ; OSTLUND, N. S.: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York : McGraw-Hill, 1989
- [83] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev. B* 136 (1964), Nr. 3b, S. B864–B871
- [84] ENGEL, E. ; DREIZLER, R. M.: *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2011 (Theoretical and Mathematical Physics)
- [85] BECKE, A. D.: Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. In: *J. Chem. Phys.* 140 (2014), Nr. 18, S. 18A301
- [86] BLOCH, Felix: Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. In: *Z. Phys.* 52 (1929), Nr. 7, S. 555–600
- [87] GIUSTINO, F.: *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford University Press, 2014
- [88] PULAY, P.: Ab Initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries in Polyatomic Molecules .I. Theory. In: *Mol. Phys.* 17 (1969), Nr. 2, S. 197–204
- [89] POPLE, J. A. ; GILL, P. M. W. ; JOHNSON, B. G.: Kohn-Sham Density-Functional Theory within a Finite Basis Set. In: *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992), Nr. 6, S. 557–560
- [90] DOLL, K.: Analytical stress tensor and pressure calculations with the CRYSTAL code. In: *Mol. Phys.* 108 (2010), Nr. 3-4, S. 223–227
- [91] KNUTH, F. ; CARBOGNO, C. ; ATALLA, V. ; BLUM, V. ; SCHEFFLER, M.: All-electron formalism for total energy strain derivatives and stress tensor components for numeric atom-centered orbitals. In: *Comput. Phys. Commun.* 190 (2015), S. 33–50

- [92] VAN DUIN, A. C. T. ; BAAS, J. M. A. ; VAN DE GRAAF, B.: Delft molecular mechanics: a new approach to hydrocarbon force fields. Inclusion of a geometry-dependent charge calculation. In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90 (1994), Nr. 19, S. 2881–2895
- [93] GUO, F. ; WEN, Y. S. ; FENG, S. Q. ; LI, X. D. ; LI, H. S. ; CUI, S. X. ; ZHANG, Z. R. ; HU, H. Q. ; ZHANG, G. Q. ; CHENG, X. L.: Intelligent-ReaxFF: Evaluating the reactive force field parameters with machine learning. In: *Comput. Mater. Sci.* 172 (2020)
- [94] NAKATA, Hiroya ; BAI, Shandan: Development of a new parameter optimization scheme for a reactive force field based on a machine learning approach. In: *J. Comput. Chem.* 40 (2019), Nr. 23, S. 2000–2012
- [95] ATKINS, P. ; DE PAULA, J.: *Atkins' Physical Chemistry*. 8. Edition. OUP Oxford, 2006
- [96] SHERWOOD, D. ; DALBY, P.: *Modern thermodynamics for chemists and biochemists*. 1. Edition. Oxford : Oxford University Press, 2018
- [97] JENSEN, F.: *Introduction to Computational Chemistry*. 2. Edition. Wiley, 2007
- [98] HOFMANN, A. ; SAUER, J.: Surface structure of hydroxylated and sulfated zirconia. A periodic density-functional study. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 38, S. 14652–14662
- [99] WECKMAN, T. ; LAASONEN, K.: First principles study of the atomic layer deposition of alumina by TMA-H₂O-process. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), Nr. 26, S. 17322–17334
- [100] BROOKS, S. ; GELMAN, A. ; JONES, G. ; MENG, X.L.: *Handbook of Markov Chain Monte Carlo*. CRC Press, 2011 (Chapman & Hall/CRC Handbooks of Modern Statistical Methods)
- [101] DOUC, R. ; MOULINES, E. ; PRIOURET, P. ; SOULIER, P.: *Markov Chains*. Springer International Publishing, 2018 (Springer Series in Operations Research and Financial Engineering)
- [102] ETHIER, S.N. ; KURTZ, T.G.: *Markov Processes: Characterization and Convergence*. Wiley, 2009 (Wiley Series in Probability and Statistics)

- [103] METROPOLIS, Nicholas ; ROSENBLUTH, Arianna W. ; ROSENBLUTH, Marshall N. ; TELLER, Augusta H. ; TELLER, Edward: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. In: *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953), Nr. 6, S. 1087–1092
- [104] AMAR, J. G.: The Monte Carlo method in science and engineering. In: *Comput. Sci. Eng.* 8 (2006), Nr. 2, S. 9–19
- [105] BAEK, S. B. ; KIM, D. H. ; KIM, Y. C.: Adsorption and surface reaction of bis-diethylaminosilane as a Si precursor on an OH-terminated Si (001) surface. In: *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012), Nr. 17, S. 6341–6344
- [106] FANG, G. Y. ; XU, L. N. ; CAO, Y. Q. ; WANG, L. G. ; WU, D. ; LI, A. D.: Self-catalysis by aminosilanes and strong surface oxidation by O₂ plasma in plasma-enhanced atomic layer deposition of high-quality SiO₂. In: *Chem. Commun.* 51 (2015), Nr. 7, S. 1341–4
- [107] GALE, J. D. ; ROHL, A. L.: The General Utility Lattice Program (GULP). In: *Mol. Simulat.* 29 (2003), Nr. 5, S. 291–341
- [108] LARSEN, A. H. ; MORTENSEN, J. J. ; BLOMQVIST, J. ; CASTELLI, I. E. ; CHRISTENSEN, R. ; DULAK, M. ; FRIIS, J. ; GROVES, M. N. ; HAMMER, B. ; HARGUS, C. ; HERMES, E. D. ; JENNINGS, P. C. ; JENSEN, P. B. ; KERMODE, J. ; KITCHIN, J. R. ; KOLSBJERG, E. L. ; KUBAL, J. ; KAASBJERG, K. ; LYSGAARD, S. ; MARONSSON, J. B. ; MAXSON, T. ; OLSEN, T. ; PASTEWKA, L. ; PETERSON, A. ; ROSTGAARD, C. ; SCHIOTZ, J. ; SCHÜTT, O. ; STRANGE, M. ; THYGESEN, K. S. ; VEGGE, T. ; VILHELMSSEN, L. ; WALTER, M. ; ZENG, Z. H. ; JACOBSEN, K. W.: The atomic simulation environment - a Python library for working with atoms. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017), Nr. 27, S. 273002
- [109] OHNO, K. ; ESFARJANI, K. ; KAWAZOE, Y.: *Computational Materials Science – From Ab Initio to Monte Carlo Methods*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999
- [110] BECKE, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Nr. 6, S. 3098–3100
- [111] CEDILLO, A. ; ROBLES, J. ; GAZQUEZ, J. L.: New nonlocal exchange-energy functional from a kinetic-energy-density Pade-approximant model. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Nr. 4, S. 1697–1701

- [112] GHOSH, S. K. ; PARR, R. G.: Phase-space approach to the exchange-energy functional of density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 34 (1986), Nr. 2, S. 785–791
- [113] HERMAN, F. ; VANDYKE, J. P. ; ORTENBURGER, I. B.: Improved Statistical Exchange Approximation for Inhomogeneous Many-Electron Systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969), Nr. 16, S. 807–811
- [114] JOHNSON, B. G. ; GILL, P. M. W. ; POPLE, J. A.: The Performance of a Family of Density Functional Methods. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 7, S. 5612–5626
- [115] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 37 (1988), Nr. 2, S. 785–789
- [116] PERDEW, J. P.: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 33 (1986), Nr. 12, S. 8822–8824
- [117] PERDEW, J. P. ; YUE, W.: Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. In: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 33 (1986), Nr. 12, S. 8800–8802
- [118] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 18, S. 3865–3868
- [119] TAO, J. ; PERDEW, J. P. ; STAROVEROV, V. N. ; SCUSERIA, G. E.: Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Nr. 14, S. 146401
- [120] VOSKO, S. H. ; WILK, L. ; NUSAIR, M.: Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin-Density Calculations - a Critical Analysis. In: *Can. J. Phys.* 58 (1980), Nr. 8, S. 1200–1211
- [121] STRATMANN, R. E. ; SCUSERIA, G. E. ; FRISCH, M. J.: Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures. In: *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996), Nr. 3-4, S. 213–223
- [122] BAKER, J. ; ANDZELM, J. ; SCHEINER, A. ; DELLEY, B.: The Effect of Grid Quality and Weight Derivatives in Density-Functional Calculations. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), Nr. 10, S. 8894–8902

- [123] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: A fast multipole algorithm for the efficient treatment of the Coulomb problem in electronic structure calculations of periodic systems with Gaussian orbitals. In: *Chem. Phys. Lett.* 289 (1998), Nr. 5-6, S. 611–616
- [124] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: A fast multipole method for periodic systems with arbitrary unit cell geometries. In: *Chem. Phys. Lett.* 283 (1998), Nr. 1-2, S. 61–68
- [125] BANERJEE, A. ; JENSEN, J. O. ; SIMONS, J.: Translational and Rotational Symmetries in Integral Derivatives. In: *J. Chem. Phys.* 82 (1985), Nr. 10, S. 4566–4576
- [126] WEIGEND, F. ; AHLRICHS, R.: Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), Nr. 18, S. 3297–3305
- [127] GRIMME, S. ; ANTONY, J. ; EHRLICH, S. ; KRIEG, H.: A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. In: *J. Chem. Phys.* 132 (2010), Nr. 15, S. 154104
- [128] GRIMME, S. ; EHRLICH, S. ; GOERIGK, L.: Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. In: *J. Comput. Chem.* 32 (2011), Nr. 7, S. 1456–1465
- [129] ABOLFATH, R. M. ; DUIN, A. C. ; BRABEC, T.: Reactive molecular dynamics study on the first steps of DNA damage by free hydroxyl radicals. In: *J. Phys. Chem. A* 115 (2011), Nr. 40, S. 11045–9
- [130] RAHAMAN, O. ; DUIN, A. C. ; GODDARD, W. A. ; DOREN, D. J.: Development of a ReaxFF reactive force field for glycine and application to solvent effect and tautomerization. In: *J. Phys. Chem. B* 115 (2011), Nr. 2, S. 249–61
- [131] CARTER, G.: Peening in Ion-Assisted Thin-Film Deposition - a Generalized-Model. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994), Nr. 5, S. 1046–1055
- [132] HIRSCH, E. H. ; VARGA, I. K.: Thin-Film Annealing by Ion-Bombardment. In: *Thin Solid Films* 69 (1980), Nr. 1, S. 99–105
- [133] PEINTINGER, M. F. ; OLIVEIRA, D. V. ; BREDOW, T.: Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. In: *J. Comput. Chem.* 34 (2013), Nr. 6, S. 451–9

-
- [134] SHIRAZI, M. ; ELLIOTT, S. D.: Cooperation between adsorbates accounts for the activation of atomic layer deposition reactions. In: *Nanoscale* 7 (2015), Nr. 14, S. 6311–6318
- [135] BECKE, A. D.: A Multicenter Numerical-Integration Scheme for Polyatomic-Molecules. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), Nr. 4, S. 2547–2553

Publikationsliste des Verfassers

Der Verfasser dieser Arbeit ist an folgenden Veröffentlichungen des Literaturverzeichnisses beteiligt:

- [34] BECKER, M. ; SIERKA, M.: Atomistic Simulations of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. In: *Materials* 12 (2019), Nr. 16, S. 2605
- [81] BECKER, M. ; SIERKA, M.: Density functional theory for molecular and periodic systems using density fitting and continuous fast multipole method: Stress tensor. In: *J. Comput. Chem.* 40 (2019), Nr. 29, S. 2563–2570
- [20] BELADIYA, V. ; BECKER, M. ; FARAZ, T. ; KESSELS, W. M. M. ; SCHENK, P. ; OTTO, F. ; FRITZ, T. ; GRUENEWALD, M. ; HELBING, C. ; JANDT, K. D. ; TÜRNERMANN, A. ; SIERKA, M. ; SZEGHALMI, A.: Effect of an electric field during the deposition of silicon dioxide thin films by plasma enhanced atomic layer deposition: an experimental and computational study. In: *Nanoscale* 12 (2020), Nr. 3, S. 2089–2102

Abkürzungsverzeichnis

0D	nulldimensional
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
ALD	Atomlagenabscheidung, engl. <i>atomic layer deposition</i>
ASE	Atomic Simulation Environment
BDEAS	Bisdiethylaminosilan
BP86	BECKE-PERDEW-Austausch-Korrelations-Funktional
BZ	BRILLOUIN-Zone
CFF	Kristall-Fernfeld, engl. <i>crystal far field</i>
CFMM	<i>Continuous-Fast-Multipole-Methode</i>
CNF	Kristall-Nahfeld, engl. <i>crystal near field</i>
CPU	Prozessor, engl. <i>central processing unit</i>
CVD	chemische Gasphasenabscheidung, engl. <i>chemical vapor deposition</i>
DF	<i>Density-Fitting-Methode, Resolution-of-Identity-Methode</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie, engl. <i>density functional theory</i>
DFT-D3	GRIMME-Dispersionskorrektur
EZ	Einheitszelle
ERI	Elektronenabstoßungsintegrale, engl. <i>electron repulsion integrals</i>
FF	Fernfeld
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometrie
GGA	generalisierte Gradienten-Approximation, engl. <i>generalized gradient approximation</i>
GTO	GAUSSsche Basisfunktion
GULP	General Utility Lattice Program
HK1	HOHENBERG-KOHN-Existenztheorem
HK2	HOHENBERG-KOHN-Variationstheorem
KMC	<i>Kinetic-Monte-Carlo-Methode</i>

KS-DFT	KOHN-SHAM-Dichtefunktionaltheorie
LDA	lokale Dichte-Approximation, engl. <i>local density approximation</i>
MC	Monte Carlo, Monte-Carlo-Simulation
MD	Molekulardynamik
MOF	metallorganische Gerüstverbindung, engl. <i>metal-organic framework</i>
NF	Nahfeld
–OH-Gruppe	Hydroxylgruppe, atomare Gruppe bestehend aus einem Sauerstoff- und einem Wasserstoffatom
PEALD	plasmaunterstützte Atomlagenabscheidung, engl. <i>plasma-enhanced atomic layer deposition</i>
PBE	PERDEW-BURKE-ERNZERHOF-Austausch-Korrelations-Funktional
pob-TZVP	PEINTINGER-OLIVERA-BREDOW-Triple-Zeta-Valenzpolarisation-Basissatz
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung, engl. <i>physical vapor deposition</i>
PW	ebene Wellen, engl. <i>plane waves</i>
ReaxFF	ReaxFF-Reaktionskraftfeld, engl. <i>reactive force field</i>
RRHO	Starrer-Rotor-Harmonischer-Oszillator-Approximation, engl. <i>rigid-rotor harmonic-oscillator approximation</i>
SCF	<i>Self-consistent-field</i> -Methode
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre, engl. <i>single-walled nanotube</i>
TMA	Trimethylaluminium
TPSS	TAO-PERDEW-STAROVEROV-SCUSERIA-meta-GGA-Austausch-Korrelations-Funktional
TZVP	Triple-Zeta-Valenzpolarisation-Basissatz, engl. <i>valence triple-zeta polarization</i>
XC	Austausch-Korrelations-Beitrag
ZPVE	Nullpunkt-Schwingungsenergie, engl. <i>zero point vibrational energy</i>

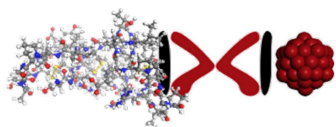
Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei einigen Leuten bedanken, die mich auf dem Weg zu dieser Arbeit begleitet haben. Mein besonderer Dank gilt in erster Linie meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. MAREK SIERKA, der mir die Chance gegeben hat in seiner Arbeitsgruppe der *Computational Materials Science* meine Promotion zu beginnen und bei der Programm-Implementierung sowie der Anfertigung der Publikationen mit Rat und Tat zur Seite stand. Ich denke, dass ich von ihm und bei ihm in der Arbeitsgruppe in den letzten Jahren unheimlich viel für die Zukunft gelernt habe.

Ich bedanke mich ganz besonders bei Herrn VIVEK BELADIYA und Frau Dr. ADRIANA SZEGHALMI für die Zusammenarbeit und die Bereitstellung der experimentellen Daten in dieser Arbeit. Es war spannend, Theorie und Experiment miteinander zu verbinden und gemeinsam Erkenntnisse über den Mikrokosmos der PEALD zu gewinnen.

Für die fachlichen Diskussionen und das freundschaftliche Miteinander bedanke ich mich bei meinen Kollegen und Weggefährten LUKAS GRAJCIAR, ANDREAS ERLEBACH, CAROLIN MÜLLER (geb. HÜHN), CHRISTOPH BÜCKMANN, ROMAN LAZARSKI, GHADA BELHADJ HASSINE, MINGZHE CHI, MANAS SHARMA und LUTZ NEUMANN.

Allen Gutachtern möchte ich für die Mühe danken, die sie sich bei der Einschätzung dieser Dissertation gemacht haben. Abschließend geht mein großer Dank an die TURBOMOLE GmbH, die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und das Schwerpunktprogramm SPP1959 *Manipulation of matter controlled by electric and magnetic field: Towards novel synthesis and processing routes of inorganic materials* (Projekt SI938/8-1) für die finanzielle Unterstützung.



DFG Deutsche
Forschungsgemeinschaft



Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

.....
Ort, Abgabedatum

.....
Unterschrift des Verfassers

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

.....
Ort, Abgabedatum

.....
Unterschrift des Verfassers