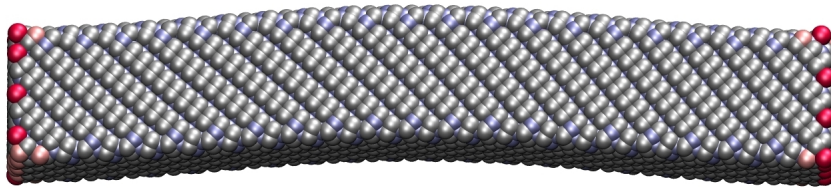


Simulation elastischer Eigenschaften von Nanobrücken



Diplomarbeit von
Kristian Scholz

12.08.2011

Fachbereich Physik
Universität Konstanz

Titelbild: Ausgelenkte Silizium-Nanobrücke.

Referent/in: Prof. Dr. Peter Nielaba

Referent/in: Dr. Artur Erbe

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Motivation	7
1.2	Übersicht über die Arbeit	8
2	Grundlagen	11
2.1	Molekulardynamik	11
2.1.1	Bewegungsgleichungen	11
2.1.2	Numerische Integration	11
2.1.3	Grundprinzip einer molekulardynamischen Simulation	13
2.1.4	Temperaturregelung	13
2.1.4.1	Andersen-Thermostat	14
2.1.4.2	Nosé-Hoover-Thermostat	15
2.2	Potentiale	16
2.2.1	Lennard-Jones-(12,6)-Potential	17
2.2.2	Stillinger-Weber-Potential	18
3	Verwendete Computerprogramme	23
3.1	SEEVN	23
3.1.1	Funktionsumfang	23
3.1.2	Reduzierte Einheiten	24
3.1.3	Startkonfiguration	25
3.1.4	Nachbarschaftslisten	25
3.1.5	Zwischenstände	26
3.1.6	Weitere Ausgabeformate	27
3.2	Weitere Programme	27
4	Simulationen mit dem Lennard-Jones-Potential für Argon	29
4.1	Methode	29
4.1.1	Potential und Thermostat	29
4.1.2	Strukturerzeugung	29
4.1.3	Thermalisierung	30

4.1.4	Schwingung	31
4.1.5	Gesamtsimulation	32
4.2	Ergebnisse	34
4.2.1	Temperaturabhängigkeit	34
4.2.2	Größenstudie	38
5	Simulationen mit dem Stillinger-Weber-Potential für Silizium	41
5.1	Methode	41
5.1.1	Potential und Thermostat	41
5.1.2	Strukturerzeugung	42
5.1.2.1	Initialisierung	42
5.1.2.2	Oberflächenrekonstruktion	42
5.1.2.3	Kantenrekonstruktion	43
5.1.3	Thermalisierung	44
5.1.4	Equilibrierung	44
5.1.5	Auslenkung	46
5.1.6	Streckung	47
5.1.7	Schwingung	48
5.1.8	Gesamtsimulation	49
5.2	Ergebnisse	50
5.2.1	Temperaturabhängigkeit	50
5.2.2	Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Streckung .	52
5.2.3	Größenstudie	54
6	Diskussion der Ergebnisse	57
6.1	Angekoppelter Thermostat während der Schwingungssimulation . .	57
6.2	Schwingungsfrequenzen und Kräfte	58
6.3	Dämpfungskoeffizienten	59
7	Zusammenfassung	61
	Literaturverzeichnis	62
	Danksagung	65

Abbildungsverzeichnis

2.1	Abstandsabhängigkeit des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials.	18
2.2	Abstandsabhängigkeit des Paaranteils des Stillinger-Weber-Potentials.	19
4.1	Brückengeometrie im fcc-Gitter bestehend aus 6x6x40 Einheitszellen.	30
4.2	Brückengeometrie im hcp-Gitter bestehend aus 6x6x40 Einheitszellen.	31
4.3	Schwingungsverlauf einer Argon-Nanobrücke bei 24 K ohne ange- koppelten Thermostat. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der x- Komponente der Schwerpunktskoordinate.	33
4.4	Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz für die fcc-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.	35
4.5	Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz für die fcc-Struktur mit angekoppeltem Nosé-Hoover-Thermostat.	35
4.6	Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz für die hcp-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.	36
4.7	Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten für die fcc- Struktur ohne angekoppelten Thermostat.	37
4.8	Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten für die fcc- Struktur mit angekoppeltem Nosé-Hoover-Thermostat.	37
4.9	Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten für die hcp- Struktur ohne angekoppelten Thermostat.	38
4.10	Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Brückenlänge für die fcc-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.	39
5.1	Oberflächenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (Aufsicht). Farb- kodierung nach potentieller Energie.	43
5.2	Oberflächenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (perspektivisch). Farbkodierung nach potentieller Energie.	44
5.3	Kantenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (Aufsicht). Farb- kodierung nach potentieller Energie.	45
5.4	Kantenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (perspektivisch). Farbkodierung nach potentieller Energie.	45

5.5	Ausgelenkte Silizium-Nanobrücke. Farbkodierung nach potentieller Energie.	46
5.6	Momentaufnahmen des Streckvorgangs einer Silizium-Nanobrücke bei 0 K bis zum Einreißen.	47
5.7	Schwingungsverlauf einer Silizium-Nanobrücke bei 1000 K. Gezeigt ist der zeitliche Verlauf der x-Komponente der Schwerpunktskoordinate.	48
5.8	Abhängigkeit der zur Auslenkung nötigen Kraft von der Temperatur.	50
5.9	Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz.	51
5.10	Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten.	51
5.11	Abhängigkeit der zur Auslenkung nötigen Kraft von der relativen Verlängerung nach vorangehender Streckung.	53
5.12	Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der relativen Verlängerung nach vorangehender Streckung.	53
5.13	Abhängigkeit der Kraft von der Brückenlänge.	55
5.14	Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Brückenlänge. . . .	55

1 Einleitung

1.1 Motivation

Das Gebiet der Nanowissenschaft bzw. -technologie ist ein junges, wachsendes Feld, von dem man sich in den kommenden Jahren und Jahrzehnten revolutionäre neue Erkenntnisse und Anwendungen verspricht [1]. Namensgebend ist die Längenskala des Nanometers, was auf die Größe der betrachteten Strukturen von einigen wenigen bis einigen hundert Nanometern zurückgeht. Das Ziel besteht aus der Herstellung und Kontrolle der kleinsten Strukturen, die innerhalb quantenmechanischer Beschränkungen möglich sind, um sie in künftigen Anwendungen gezielt einsetzen zu können. Es ist zu erwarten, dass diese künftige Technologie die Leistungsfähigkeit heutiger Technologien bei weitem übertreffen wird.

Die Nanowissenschaft bzw. -technologie ist ein interdisziplinäres Gebiet, das viele Disziplinen aus Naturwissenschaft und Ingenieurwesen umfasst. Entsprechend vielseitig sind die möglichen Anwendungen in Forschung und Technik, die z.B. die Beobachtung quantenmechanischen Verhaltens makroskopischer Systeme, die Entwicklung einer neuartigen Elektronik, synthetischer biologischer Systeme, neuer Materialien, hochempfindlicher bzw. hochauflösender Sensoren und Messapparaturen bis hin zur Kontrolle der Materie bis herab zu einzelnen Atomen umfassen.

Eine herausragende Rolle spielt die Entwicklung sogenannter nanoelektromechanischer Systeme (NEMS), die mechanische und elektrische Funktionen auf der Nanometerskala vereinen und die Rolle heutiger mikroelektromechanischer Systeme (MEMS) übernehmen, d.h. die fortschreitende Miniaturisierung fortsetzen sollen. Ein Schwerpunkt aktueller Forschung ist daher die Entwicklung bzw. Herstellung und Charakterisierung nanomechanischer Resonatoren [2][3][4]. Es handelt sich dabei um schwingfähige Systeme mit Ausdehnungen von einigen wenigen bis einigen hundert Nanometern wie z.B. Nanobrücken oder Nanomembranen, die in den Fokus experimenteller [5] und theoretischer Bemühungen [6][7] gerückt sind. Die Kenngrößen dieser Systeme sind Schwingungsfrequenzen und Dämpfungskoeffizienten, weswegen zur gezielten Herstellung von Systemen mit vorgegebenen Schwin-

gungseigenschaften deren Abhängigkeit von Einflüssen wie Temperatur, Geometrie bzw. Größe, Oberflächeneffekten und externen Kräften von Interesse sind. Auch im Hinblick auf die Grundlagenforschung ist insbesondere der zugrunde liegende Dämpfungsmechanismus Gegenstand aktueller Forschung.

Die kleinen Dimensionen der beschriebenen Systeme und damit die verhältnismäßig geringe Zahl der sie aufbauenden Atome ermöglicht es, theoretische Studien mittels Computersimulation durchzuführen. Mit aktuellen Computersystemen ist es möglich, Systeme bestehend aus mehreren Millionen von Atomen zu handhaben [8]. Gegenwärtig liegen die mit Computersimulationen handhabbaren und die experimentell herstellbaren Systemgrößen dennoch ein bis zwei Größenordnungen auseinander. Ein weiteres Ziel der Bemühungen ist es daher, die verbleibende Lücke zu schließen um direkt vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Ergebnisse von Computersimulationen stellen aber bereits jetzt relevante theoretische Ergebnisse dar, die durch Extrapolation Vorhersagen auch für größere Systeme ermöglichen. Sie können außerdem Aufschluss über die zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen liefern.

In dieser Arbeit wurden Simulationsstudien an nanomechanischen Resonatoren in der Brückengeometrie (“Nanobrücken”) mit Methoden der Molekulardynamik durchgeführt, wobei auf eine Vorgehensweise zurückgegriffen werden konnte, die in vorangegangenen Arbeiten für Simulationen von vergleichbaren Strukturen und Kohlenstoff-Nanoröhren benutzt wurde [9].

Das Ziel bestand in der Bestimmung der Abhängigkeiten der Schwingungsfrequenzen und Dämpfungskoeffizienten von Einflüssen wie Temperatur, Größe und Zugspannung bei Streckung. Dazu wurden Simulationsreihen mit Argon- und Silizium-Nanobrücken durchgeführt.

1.2 Übersicht über die Arbeit

Kapitel 2 gibt zunächst eine Einführung in die Methoden der Molekulardynamik und die Modellierung realistischer Systeme über semiempirische, klassische Potentiale.

In Kapitel 3 wird auf die zur Durchführung und Auswertung der Simulationen verwendeten Computerprogramme eingegangen, insbesondere auf den speziell für diese Arbeit implementierten Programmcode SEEVN.

Im Anschluss werden die verwendeten Methoden, durchgeführten Simulationsreihen und die Ergebnisse für Argon-Nanobrücken (Kapitel 4) und Silizium-Nanobrücken (Kapitel 5) vorgestellt.

Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 diskutiert und mit Vorhersagen der Elastizitätstheorie für kontinuierliche Medien verglichen.

2 Grundlagen

2.1 Molekulardynamik

Bei den in dieser Arbeit mittels Computersimulation studierten Systemen handelt es sich um Nanobrücken mit lateralen Ausdehnungen zwischen einigen bis einigen zehn Nanometern. Da eine Geometrie dieser Größe bereits einige zehntausend Atome enthält, kommt eine direkte quantenmechanische Rechnung (“ab initio”) aus Gründen der zur Verfügung stehenden Rechenleistung aktueller Computer nicht in Frage. Die hier verwendete Methode der Molekulardynamik greift daher auf semiempirische, klassische Potentiale zurück um die Wechselwirkung der Atome untereinander zu beschreiben.

2.1.1 Bewegungsgleichungen

In einem klassischen N-Teilchen-System gilt für das Teilchen i die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i, \quad (2.1)$$

wobei \vec{f}_i die Kraft auf Teilchen i darstellt, die sich mittels Gradientenbildung aus dem Wechselwirkungspotential Φ ergibt gemäß

$$\vec{f}_i = -\nabla_i \Phi. \quad (2.2)$$

2.1.2 Numerische Integration

Da die Gleichungen (2.1) im Allgemeinen keine analytische Lösung besitzen wird in der Molekulardynamik auf numerische Integration zurückgegriffen. Hierfür steht eine große Auswahl an numerischen Algorithmen zur Verfügung, die sich in ihrer Genauigkeit, ihrer Ausführungsgeschwindigkeit und dem Speicherbedarf unterscheiden. Durch Verkleinerung des Integrationsschritts ist es aber prinzipiell mit jedem Integrationsalgorithmus möglich, eine – innerhalb der Rechengenauigkeit des verwendeten Computersystems – beliebige Genauigkeit zu erreichen.

Der in dieser Arbeit verwendete Algorithmus stellt eine Variante des Verlet-Algorithmus dar. Er wurde gewählt, weil er bei gegebenem Integrationsschritt eine vergleichsweise hohe Genauigkeit bei vergleichsweise geringem Rechenaufwand liefert.

Zur Herleitung des Verlet-Algorithmus (vgl. [10] und [11]) betrachtet man die Taylor-Entwicklung des Orts r zur Zeit t ,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3}{dt^3}r + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.3)$$

bzw.

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3}{dt^3}r + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.4)$$

Addition der beiden Gleichungen ergibt unter Vernachlässigung des $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ -Terms:

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2. \quad (2.5)$$

Bei Kenntnis der Kraft zum Zeitpunkt t lässt sich demnach der Ort eines Teilchens zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ auf Basis der Orte zu den Zeitpunkten $t - \Delta t$ und t berechnen, wobei der Fehler von der Größenordnung $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ ist. Δt wird als Zeitschritt bezeichnet.

Die Teilchengeschwindigkeit erhält man über

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.6)$$

d.h.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2), \quad (2.7)$$

die z.B. zur Berechnung der kinetischen Energie und der Temperatur herangezogen wird.

Die in dieser Arbeit verwendete Variante des Verlet-Algorithmus ist als Velocity-Verlet-Algorithmus bekannt und verwendet eine zu Gl. (2.5) bzw. (2.7) äquivalente Berechnung:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.8)$$

und

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m} \Delta t. \quad (2.9)$$

Der Vorteil zum gewöhnlichen Verlet-Algorithmus liegt darin, dass zur Berechnung des nächsten Zeitschritts lediglich die Orte und Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt t bekannt sein müssen, d.h. dass keine Werte weiterer Zeitpunkte gespeichert werden müssen. Wie sich in Testsimulationen herausgestellt hat, bringt dies nicht nur einen reduzierten Bedarf an Arbeitsspeicher, sondern außerdem eine erhöhte Berechnungsgeschwindigkeit. Es muss jedoch beachtet werden, dass man die neuen Geschwindigkeiten erst nach Berechnung der Kräfte für die neuen Orte berechnen kann.

2.1.3 Grundprinzip einer molekulardynamischen Simulation

Die Durchführung einer molekulardynamischen Simulation besteht im einfachsten Fall aus folgenden Schritten:

1. Erzeugung einer Startkonfiguration, d.h. Initialisierung der Orte und Geschwindigkeiten des zu simulierenden Systems zum Zeitpunkt $t = 0$.
2. Berechnung der Kräfte gemäß Gl. (2.2) aus einem geeigneten Potential (vgl. Abschnitt 2.2).
3. Berechnung der neuen Orte und Geschwindigkeiten gemäß Gl. (2.5) bzw. (2.7).
4. Berechnung und Ausgabe der interessierenden Systemgrößen, wie z.B. Gesamtenergie, kinetische Energie, Temperatur, Druck, Schwerpunktskoordinaten.
5. Wiederholung der Schritte 2 bis 4 über eine beliebige Anzahl an Zeitschritten.

2.1.4 Temperaturregelung

Die eben vorgestellte Methode entspricht einer mikrokanonischen Beschreibung des zu simulierenden Systems, in der die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße darstellt, während dies für die Temperatur nicht gilt. Um Simulationen bei einer vorgegebenen Temperatur realisieren zu können, verwendet man daher Thermostate, die die Temperaturregelung ermöglichen.

Die Berechnung der Temperatur während einer molekulardynamischen Simulation gelingt unter Verwendung des Gleichverteilungssatzes, nach dem für die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad gilt [10]:

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.10)$$

Die Temperatur eines N -Teilchensystems mit N_f Freiheitsgraden wird definiert als

$$\tilde{T} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{k_B N_f}. \quad (2.11)$$

Diese Temperatur stellt eine momentane, molekulardynamische Temperatur dar. Der Temperatur im thermodynamischen Sinne entspricht der Langzeitmittelwert von \tilde{T} .

Eine einfache Methode, die Temperatur in einer molekulardynamischen Simulation zu regeln besteht in der Reskalierung der Teilchengeschwindigkeiten, so dass die neue Geschwindigkeitsverteilung der gewünschten Temperatur entspricht.

Ein Beispiel für einen Thermostaten, der auf einer stochastischen Methode basiert, ist der Andersen-Thermostat, der im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

Der Nachteil einer simplen Reskalierung der Geschwindigkeiten bzw. einer Verwendung stochastischer Methoden besteht darin, dass die berechneten Teilchentrajektorien nicht realistisch sind. Es ist jedoch möglich, deterministische Teilchentrajektorien zu erhalten, indem ein erweitertes System betrachtet wird, wie z.B. beim Nosé-Hoover-Thermostat (vgl. Abschnitt 2.1.4.2).

2.1.4.1 Andersen-Thermostat

Die dem Andersen-Thermostaten zugrunde liegende Idee besteht darin, das System an ein (fiktives) Wärmebad der gewünschten Temperatur anzukoppeln, indem die Teilchen stochastische Stöße erfahren [12]. Die Stärke dieser Ankopplung wird durch einen Parameter ν gegeben, der die Frequenz, mit der Stöße stattfinden, angibt.

Die Methode wird realisiert, indem eine gewisse Anzahl an Teilchen zufällig ausgewählt wird und ihre Geschwindigkeit gemäß einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei der vorgegebenen Temperatur neu zugewiesen wird. Konkret bedeutet das, dass für jedes Teilchen eine Zufallszahl $z \in [0, 1]$ generiert wird und seine Geschwindigkeit neu zugewiesen wird, falls $z < \nu \Delta t$. Δt ist dabei der in der Simulation

verwendete Zeitschritt.

Das in Abschnitt 2.1.3 beschriebene Schema muss für Simulationen bei konstanter Temperatur um diesen zusätzlichen Schritt erweitert werden, indem er zwischen Schritt 3 und 4 eingefügt wird.

2.1.4.2 Nosé-Hoover-Thermostat

Wie bereits erläutert wurde, liefert der im vorigen Abschnitt eingeführte Andersen-Thermostat keine realistischen Teilchenbahnen. Er ist daher zur Simulation von Systemen, in denen dynamische Größen berechnet werden sollen, unbrauchbar. Der hier vorgestellte Nosé-Hoover-Thermostat ist in der Lage, deterministische Teilchentrajektorien zu liefern, indem ein erweitertes System betrachtet wird [10]. Nosé erweiterte die klassische Lagrange-Funktion eines N-Teilchen-System hierzu um eine zusätzliche Koordinate s :

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\vec{r}}_i^2 - \Phi + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - 3Nk_B T \ln s \quad (2.12)$$

Q stellt eine effektive Masse dar. Die Ableitung der Bewegungsgleichung verwendet zur Vereinfachung den von Hoover eingeführten, thermodynamischen Reibungskoeffizienten

$$\xi = \dot{s} \frac{\dot{p}_s}{Q} \quad (2.13)$$

p_s ist der zu s konjugierte Impuls. Aus Gl. (2.12) ergibt sich für die Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.14)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\nabla_i \Phi - \xi \vec{p}_i \quad (2.15)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - 3Nk_B T \right) \quad (2.16)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d \ln s}{dt} = \xi \quad (2.17)$$

Diese Gleichungen treten an die Stelle der Newtonschen Bewegungsgleichungen und können mit einem Algorithmus ähnlich dem Verlet-Algorithmus integriert werden. In dieser Arbeit wurde eine in [16] bzw. [17] vorgestellte Implementierung verwendet, die auf den Velocity-Verlet-Integrator zurückgreift.

Bei einer Simulation mit angekoppeltem Nosé-Hoover-Thermostat ist die Gesamtenergie des Systems keine Erhaltungsgröße mehr, kann also nicht mehr zur Überprüfung der Korrektheit des implementierenden Programmcodes herangezogen werden. An die Stelle der Gesamtenergie tritt die Größe

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \Phi + \frac{\xi^2 Q}{2} + 3Nk_B T_s, \quad (2.18)$$

die hier eine Erhaltungsgröße darstellt.

2.2 Potentiale

Bei einer vorgegebenen Startkonfiguration bestehend aus den Teilchenorten und -geschwindigkeiten lässt sich mit dem in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Velocity-Verlet-Algorithmus die zeitliche Entwicklung des betrachteten N-Teilchen-Systems berechnen, sofern die Kräfte bekannt sind. Gemäß Gl. (2.2) können die Kräfte durch Gradientenbildung aus einem geeigneten Wechselwirkungspotential erhalten werden. Das Zustandekommen geeigneter Potentiale ist nicht Teil dieser Arbeit, folgt aber folgendem Schema:

- Entwicklung eines Modells zur (näherungsweise) Beschreibung der Wechselwirkung und
- Annahme einer funktionalen Form des Wechselwirkungspotentials mit bestmöglich zu bestimmenden, freien Parametern.
- Bestimmung der Parameter durch Fit an eine Datenbank an zu beschreibenden Referenzsystemen. Die zu diesem Zweck herangezogenen Referenzdaten können z.B. aus experimentellen Ergebnissen oder ab initio-Rechnungen stammen.

Das Wechselwirkungspotential Φ eines N-Teilchen-Systems klassischer Teilchen kann allgemein dargestellt werden als

$$\Phi = \sum_i \phi_1(i) + \sum_{i<j} \phi_2(i, j) + \sum_{i<j<k} \phi_3(i, j, k) + \dots, \quad (2.19)$$

Da ein Teilchen keine Kraft auf sich selbst ausübt ist der erste Term nur dann von Null verschieden, wenn eine externe Kraft wirkt. Der zweite Term stellt die

Paarwechselwirkung dar, der dritte eine Dreikörperwechselwirkung, usw. Die Entwicklung ist nur dann nützlich, falls die ϕ_i schnell gegen Null konvergieren.

Eine erste Näherung eines realen Wechselwirkungspotentials kann erhalten werden, indem lediglich die Paarwechselwirkung berücksichtigt wird. Ein Beispiel für ein solches Potential stellt das Lennard-Jones-(12,6)-Potential dar, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

Eine realistischere Beschreibung realer Systeme bzw. komplexerer Systeme lässt sich unter zusätzlicher Berücksichtigung des Dreikörperanteils erreichen. Das in dieser Arbeit zur Beschreibung von Silizium-Nanobrücken verwendete Stillinger-Weber-Potential, das in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt wird, fällt in diese Kategorie.

2.2.1 Lennard-Jones-(12,6)-Potential

Das Lennard-Jones-Potential wird häufig zur Beschreibung von nicht-polaren Anteilen der intermolekularen Wechselwirkung herangezogen [15] und kann z.B. der Beschreibung von Argon-Systemen dienen. Aufgrund seiner Einfachheit stellt es außerdem ein ideales Testpotential für die Implementierung eines molekulardynamischen Programmcodes dar. Es ist zusammengesetzt aus einem stark repulsiven Term für kleine Abstände und einem attraktiven Term für größere Abstände.

Stellt r_{ij} den Abstand der Teilchen i und j dar, gilt für das Lennard-Jones-(12,6)-Potential:

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi_2(r_{ij}) \quad (2.20)$$

mit

$$\phi_2(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

Dabei gibt der Parameter ϵ die Tiefe des Potentialminimums an, während σ den Abstand der Teilchen angibt, für den $\phi_2 = 0$ gilt. Das Energieminimum liegt bei $2^{1/6}\sigma$ (vgl. Abbildung 2.1).

Für den Betrag der Kraft, die in Richtung des Abstandsvektors wirkt, ergibt sich

$$f(r_{ij}) = \frac{48\epsilon}{r_{ij}^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.22)$$

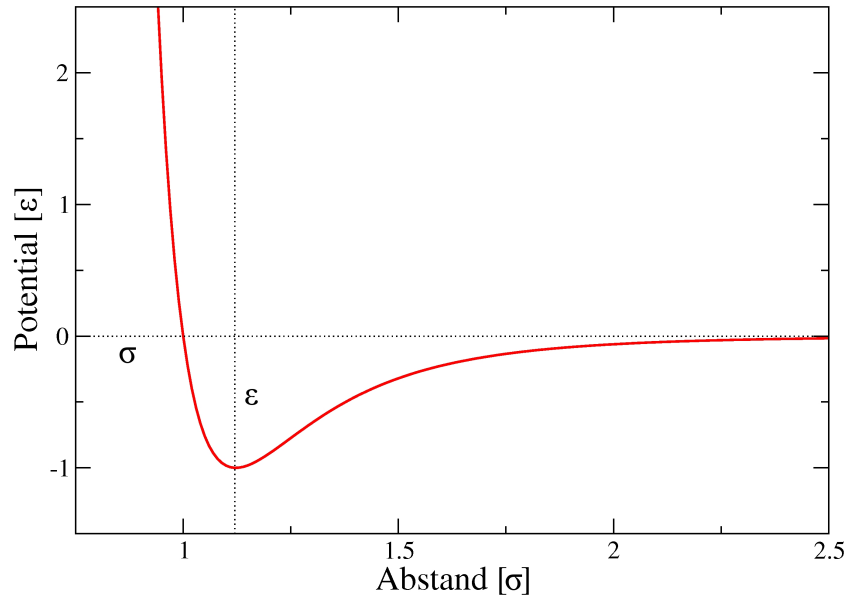


Abbildung 2.1: Abstandsabhängigkeit des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials.

2.2.2 Stillinger-Weber-Potential

Das Stillinger-Weber-Potential wurde zur molekulardynamischen Beschreibung von Silizium entwickelt [13]. Im Gegensatz zu dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Lennard-Jones-Potential, berücksichtigt es neben der Paarwechselwirkung außerdem den Dreikörperanteil. Zweck des Dreikörperanteils ist es, den Tetraederwinkel ($109,47^\circ$) der Diamantstruktur von Silizium zu begünstigen.

Stellt r_{ij} den Abstand der Teilchen i und j dar, gilt für das Stillinger-Weber-Potential:

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \phi_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) \quad (2.23)$$

Es ist üblich eine Energie- und Längeneinheit ϵ und σ einzuführen, womit sich schreiben lässt:

$$\phi_2(r_{ij}) = \epsilon v_2(r_{ij}/\sigma), \quad (2.24)$$

$$\phi_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = \epsilon v_3(\vec{r}_i/\sigma, \vec{r}_j/\sigma, \vec{r}_k/\sigma). \quad (2.25)$$

Die Werte ϵ und σ sind dabei so gewählt, dass v_2 eine Tiefe von -1 hat und $v_2'(2^{1/6}) = 0$ gilt.

Für den Paaranteil gilt:

$$v_2(r_{ij}) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-a}) \exp\left(\frac{1}{r-a}\right), & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (2.26)$$

Es handelt sich dabei um ein dem Lennard-Jones-Potential ähnlichen Paarpotential, das beim Abschneideradius $r = a$ stetig ist (vgl. Abbildung 2.2). Der Dreikör-

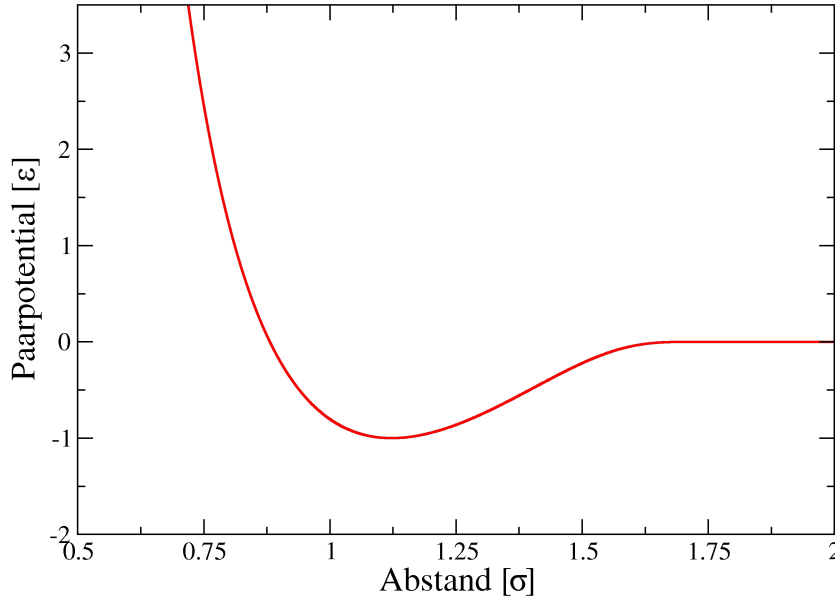


Abbildung 2.2: Abstandsabhängigkeit des Paaranteils des Stillinger-Weber-Potentials.

peranteil besteht aus drei Anteilen, die jeweils einer Permutation des Indextripels der drei betrachteten Teilchen entsprechen und neben den Abständen auch von den Bindungswinkeln abhängen:

$$v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \Theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \Theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \Theta_{ikj}), \quad (2.27)$$

wobei Θ_{jik} der Bindungswinkel bei Teilchen i zwischen \vec{r}_j und \vec{r}_k ist, usw. Für h gilt

$$h_{jik} := h(r_{ij}, r_{ik}, \Theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij}-a} + \frac{\gamma}{r_{ik}-a}\right) \cdot \left(\cos \Theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2 & r < a \\ 0 & r \geq a \end{cases} \quad (2.28)$$

Diese Funktion ist beim Tetraederwinkel von $\cos \Theta_t = -\frac{1}{3}$ ($109,47^\circ$) minimal und begünstigt daher eine Anordnung der Teilchen in der Diamantstruktur.

Die Ableitung der Kraft über Gl. (2.2) ergibt [14]:

$$\vec{f}_i = \vec{f}_{i,2} + \vec{f}_{i,3} \quad (2.29)$$

mit dem Paaranteil

$$\vec{f}_{i,2} = \phi_2 \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \left[\frac{pBr_{ij}^{-p-1} - qr_{ij}^{-q-1}}{Br_{ij}^{-p} - r_{ij}^{-q}} + \frac{1}{(r_{ij} - a)^2} \right] \quad (2.30)$$

und dem Dreikörperanteil

$$\begin{aligned} \vec{f}_{i,3} = & -\gamma h_{jik} \left[\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{1}{(r_{ij} - a)^2} + \frac{\vec{r}_{ik}}{r_{ik}} \frac{1}{(r_{ik} - a)^2} \right] \\ & + 2\lambda \exp \left(\frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{ik} - a} \right) \left(\cos \Theta_{jik} + \frac{1}{3} \right) \\ & \times \left[\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}r_{ik}} + \frac{\vec{r}_{ik}}{r_{ik}r_{ij}} - \left(\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}r_{ik}} + \frac{\vec{r}_{ik}}{r_{ik}r_{ij}} \right) \cos \Theta_{jik} \right] \\ & - \gamma h_{ijk} \left[\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{1}{(r_{ij} - a)^2} \right] \\ & + 2\lambda \exp \left(\frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{jk} - a} \right) \left(\cos \Theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right) \\ & \times \left[\frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}r_{ij}} + \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \cos \Theta_{ijk} \right] \\ & - \gamma h_{ikj} \left[\frac{\vec{r}_{ik}}{r_{ik}} \frac{1}{(r_{ik} - a)^2} \right] \\ & + 2\lambda \exp \left(\frac{\gamma}{r_{ik} - a} + \frac{\gamma}{r_{jk} - a} \right) \left(\cos \Theta_{ikj} + \frac{1}{3} \right) \\ & \times \left[-\frac{\vec{r}_{jk}}{r_{jk}r_{ik}} + \frac{\vec{r}_{ik}}{r_{ik}^2} \cos \Theta_{ikj} \right] \end{aligned} \quad (2.31)$$

Der zur Beschreibung von Silizium üblicherweise verwendete Parametersatz ist in Tabelle 2.1 aufgeführt [13].

Parameter	Wert
A	7,049556277
B	0,6022245584
p	4
q	0
a	1.8
λ	21
γ	1.2

Tabelle 2.1: Parametersatz für das Stillinger-Weber-Potential für Silizium.

3 Verwendete Computerprogramme

3.1 SEEVN

SEEVN (Simulation elastischer Eigenschaften von Nanobrücken) ist ein in Fortran 95 [18] implementierter, molekulardynamischer Programmcode, der speziell zur Berechnung der in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen entwickelt wurde. In diesem Abschnitt soll deshalb eine Übersicht über den Funktionsumfang und die Implementierung gegeben werden.

3.1.1 Funktionsumfang

SEEVN implementiert folgende molekulardynamische Algorithmen (vgl. Abschnitt 2.1):

- den Verlet- und Velocity-Verlet-Integrator
- den Andersen- und Nosé-Hoover-Thermostat
- das Lennard-Jones-(12,6)- und das Stillinger-Weber-Potential
- Methoden zur Erzeugung einer Startkonfiguration
- Berechnung diverser Systemgrößen wie z.B. Gesamtenergie oder Schwerpunktskoordinate
- Nachbarschaftslisten
- die Möglichkeit zur Unterteilung einer Simulation in einzelne Simulationsschritte durch die Verwendung von Zwischenständen
- eine Methode bestimmte Atome dauerhaft zu fixieren, womit ein Einspannmechanismus realisiert werden kann

- die Möglichkeit ein externes Kraftfeld anzulegen
- diverse Ein- und Ausgabefunktionen

Die Implementierung des Nosé-Hoover-Thermostats folgt dabei einem in [16] gegebenen Beispiel, die des Stillinger-Weber-Potentials stellt eine modifizierte Version des in [14] gegebenen Beispielcodes dar.

Alle Programmoptionen und -parameter werden zentral in einer Datei spezifiziert, die beim Programmstart eingelesen wird.

3.1.2 Reduzierte Einheiten

Wie bei molekulardynamischen Simulationen üblich, werden in SEEVN reduzierte Einheiten verwendet. Durch die Festlegung einer Einheit ϵ für die Energie, σ für die Länge und m^* für die Masse auf eine systemtypische Größe kann erreicht werden, dass die während der Simulation auftretenden Beträge der physikalischen Größen in einer Größenordnung nahe 1 liegen, was Rundungsfehler minimiert. Die Einheiten weiterer physikalischer Größen können dann aus diesen Grundgrößen abgeleitet werden. Für die Einheit der Zeit gilt z.B. $t = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$.

Im folgenden werden Größen in reduzierten Einheiten stets mit einem hochgestellten * gekennzeichnet.

Für die Umrechnung der verwendeten reduzierten Einheiten in reale Einheiten gelten für Argon die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Umrechnungen, während die Umrechnungen für Silizium in Tabelle 3.2 aufgeführt sind.

Größe	reduzierte Einheit	reale Einheit
Länge	σ	0,3405 nm
Energie	ϵ	0,01023 eV
Masse	m^*	39,948 u
Zeit	t^*	2,17 ps
Temperatur	T^*	119,8 K
Kraft	f^*	48,13587 pN

Tabelle 3.1: Umrechnung reduzierter Einheiten in reale Einheiten für das Lennard-Jones-Potential für Argon.

Größe	reduzierte Einheit	reale Einheit
Länge	σ	0,20951 nm
Energie	ϵ	2,1678 eV
Masse	m^*	28,085 u
Zeit	t^*	0.076634 ps
Temperatur	T^*	25156,73798 K
Kraft	f^*	1,65778 nN

Tabelle 3.2: Umrechnung reduzierter Einheiten in reale Einheiten für das Stillinger-Weber-Potential für Silizium.

3.1.3 Startkonfiguration

Da vor dem Start einer Simulation zunächst einmal das zu simulierende System durch Festlegung der Orte und Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt $t = 0$ spezifiziert werden muss, verfügt SEEVN über die Möglichkeit, entweder ein System aus externen Dateien einzulesen oder die Struktur vor Durchführung des ersten Simulationsschrittes zu erzeugen. Externe Dateien liegen in der Regel nur dann vor, wenn sie als Momentaufnahme einer vorangegangenen Simulation gespeichert wurden (vgl. Abschnitt 3.1.5).

Zur ursprünglichen Strukturzeugung können Einheitszellen verschiedener Gittertypen erzeugt werden. Die Gesamtstruktur kann dann durch Aneinandersetzen von Einheitszellen zusammengesetzt werden, z.B. kann bei kubischer Einheitszelle eine Brückenstruktur einfach durch Aneinandersetzen von $n_x \times n_y \times n_z$ Einheitszellen erhalten werden. Weitere Parameter der Strukturzeugung betreffen die Oberflächen sowie das Fixieren einer Untermenge an Atomen, wodurch z.B. ein Einspannmechanismus realisiert werden kann.

3.1.4 Nachbarschaftslisten

Die Auswertung der Kräfte während einer molekulardynamische Simulation (vgl. Abschnitt 2.2) besteht aus der Auswertung einer Doppel- bzw. Dreifachsumme über den Index der N Teilchen. Eine einfache Implementierung dieses Problems durchläuft eine Doppel- bzw. Dreifachschleife, was einen Rechenaufwand proportional N^2 bzw. N^3 bedeutet.

Die Nachbarschaftsliste eines Teilchens enthält die Indizes aller umgebenden Teilchen innerhalb eines vorgegebenen Radius. Falls das verwendete Potential kurz-

reichweitig ist, d.h. einen Abschneideradius r_C besitzt bzw. die Beiträge ab einem gewissen Radius r_C vernachlässigbar klein werden, befinden sich alle in die Kraftberechnung einzuschließenden Wechselwirkungspartner innerhalb der Nachbarschaftsliste vom Radius r_C . Das Stillinger-Weber-Potential besitzt einen natürlichen Abschneideradius bei $r = a$, während das Lennard-Jones-Potential standardmäßig bei $r = 2,5\sigma$ abgeschnitten wird, weil die Beiträge für $r > 2,5\sigma$ vernachlässigbar klein sind. In dieser Arbeit wurde für das Lennard-Jones-Potential ein Abschneideradius von $r_C = 3\sigma$ verwendet.

Die Verwendung von Nachbarschaftslisten kann den Rechenaufwand erheblich verringern. Anstatt jeweils über alle N Wechselwirkungspartner zu summieren, müssen für ein gegebenes Teilchen nur noch die in der zugehörigen Nachbarschaftsliste enthaltenen Teilchen berücksichtigt werden. Da die Erzeugung und Aktualisierung der Nachbarschaftslisten ebenfalls mit einem gewissen Rechenaufwand verbunden ist, lohnt sich ihre Verwendung erst ab ca. 1000 Teilchen. Für die Teilchenzahlen der in dieser Arbeit studierten Strukturen ergibt sich eine enorme Geschwindigkeitssteigerung in der Größenordnung 100.

Damit die Nachbarschaftslisten nicht in jedem Zeitschritt der Simulation aktualisiert werden müssen, wird ein Nachbarschaftslistenradius gewählt der etwas über dem Abschneideradius liegt und die unter allen Teilchen maximal auftretende Verschiebung festgehalten. Die Nachbarschaftslisten müssen spätestens dann aktualisiert werden, sobald der Betrag dieser maximalen Verschiebung der halben Differenz von Nachbarschaftslistenradius und Abschneideradius entspricht. Auf diese Weise wird verhindert, dass Teilchen in den Wechselwirkungsbereich benachbarter Teilchen eintreten, die zu diesem Zeitpunkt nicht in der Nachbarschaftsliste enthalten sind.

3.1.5 Zwischenstände

Es ist möglich, zu jedem beliebigen Zeitpunkt bzw. nach Erreichen eines beliebigen Zeitschritts während einer Simulation, einen Zwischenstand zu speichern. Ein Zwischenstand besteht aus der Ausgabe der vollständigen Systemkonfiguration in eine Datei, d.h. der Werte aller im Programm vorhandenen Variablen zu einem bestimmten Zeitpunkt. Ein Zwischenstand kann anschließend für einen weiteren Simulationsschritt verwendet werden. Zwischenstände ermöglichen

- bei regelmäßiger Erzeugung die Fortsetzung einer Simulation nach einem unerwarteten Abbruch der Ausführung des Programms (“Crash”) ab dem Zeitschritt des letzten Zwischenstands

- eine Simulation im Prinzip beliebig zu verlängern. Nach dem letzten Zeitschritt einer Simulation wird automatisch ein Zwischenstand erzeugt, der als Startkonfiguration für einen weiteren Simulationsschritt dienen kann, der nahtlos fortsetzt.
- einen weiteren Simulationsschritt mit veränderten Parameterwerten anzuschließen. So ist es beispielsweise möglich, einen ursprünglich eingeschalteten Thermostat oder ein angelegtes externes Kraftfeld im nachfolgenden Simulationsschritt an- bzw. abzuschalten, was eine komplexe Abfolge von Simulationsschritten ermöglicht. Insbesondere kann eine Abfolge von Simulationsschritten durchgeführt werden, die einer experimentellen Situation aus mehreren Schritten der Probenpräparation mit anschließender Messung entspricht.

3.1.6 Weitere Ausgabeformate

Neben der Ein- und Ausgabe der Zwischenstände in einem programmeigenen Format, kann SEEVN die Systemkonfiguration in den Standardformaten PDB und XYZ ausgeben. Beide Formate erlauben es, eine zeitliche Abfolge der Positionen aller beteiligten Teilchen einer Simulation zu speichern. Das im folgenden Abschnitt vorgestellte Programm VMD kann beide Formate einlesen, was die Betrachtung und Visualisierung der zeitlichen Entwicklung eines simulierten Systems ermöglicht.

3.2 Weitere Programme

VMD und POV-Ray

VMD (**V**isual **M**olecular **D**ynamics) ist ein Programm zur molekularen Modellierung und Visualisierung [19]. Es wurde zur Betrachtung der in dieser Arbeit erzeugten Strukturen verwendet, sowie zur Erzeugung aller in dieser Arbeit enthaltenen Bilder, die Systemkonfigurationen zeigen. Hierzu wurde stets das in VMD auswählbare, externe Renderprogramm POV-Ray verwendet [20].

MATLAB

MATLAB[®] (**M**atrix **L**aboratory) ist ein umfangreiches numerisches Programmpaket zur Behandlung mathematischer Probleme [21]. Das darin enthaltene *Curve Fitting Tool* (cftool) wurde zum Fitting der in dieser Arbeit berechneten Schwingungsverläufe benutzt.

Xmgrace

Xmgrace oder Grace (**G**raphing, **A**dvanced **C**omputation and **E**xploration of **D**ata) ist ein Programm zur grafischen Darstellung von Datenreihen [22]. Es verfügt außerdem über eine Bibliothek von Funktionen, die auf die Datenreihen angewandt werden können, wie z.B. die für diese Arbeit verwendete Diskrete Fourier-Transformation. Xmgrace wurde zur Erzeugung aller in dieser Arbeit enthaltenen Diagramme verwendet.

4 Simulationen mit dem Lennard-Jones-Potential für Argon

In diesem Kapitel sollen systematische Simulationsstudien an Argon-Nanobrücken vorgestellt werden. Nach einer Beschreibung der zugrunde liegenden Methoden (Abschnitt 4.1) werden Ergebnisse verschiedener Simulationsreihen über die Temperaturabhängigkeit (Abschnitte 4.2.1) und Größenabhängigkeit (Abschnitt 4.2.2) präsentiert.

4.1 Methode

4.1.1 Potential und Thermostat

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Simulationen wurden unter Verwendung des in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Lennard-Jones-(12,6)-Potentials durchgeführt. Als Thermostat wurde der in Abschnitt 2.1.4.2 beschriebene Nosé-Hoover-Thermostat eingesetzt.

Für die Umrechnung der im Programmcode verwendeten reduzierten Einheiten in reale Einheiten gelten die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Umrechnungen.

In den Simulationen wurde stets ein Zeitschritt von $\Delta t^* = 0,005$ gewählt, was in realen Einheiten $\Delta t = 10,9$ fs entspricht.

4.1.2 Strukturzeugung

Vor Beginn des ersten Simulationsschritts jeder Simulation muss die ursprüngliche Struktur erzeugt werden, d.h. Orte und Geschwindigkeiten für jedes Atom der Struktur spezifiziert werden. Dies gelingt durch Aneinandersetzen von Einheitszellen des jeweils betrachteten Gittertyps, so dass sich die gewünschte Brückengeometrie ergibt. Anschließend besteht die Option zusätzliche Atomebenen hinzuzufügen

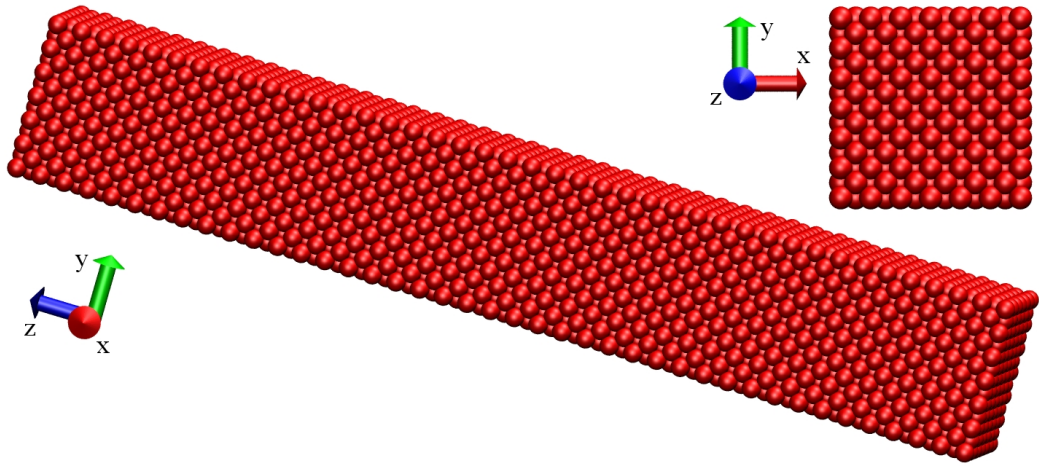


Abbildung 4.1: Brückengeometrie im fcc-Gitter bestehend aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen.

um die außenliegenden Einheitszellen abzuschließen¹, die hier stets gewählt wurde. Die Geschwindigkeiten wurden stets auf $v_i = 0$ initialisiert.

Es wurden Brückengeometrien mit kubisch flächenzentrierter Einheitszelle (fcc), sowie hexagonaler Einheitszelle (hcp) erzeugt. Aufgrund der kubischen Einheitszelle lässt sich in der fcc-Struktur eine quaderförmige Brückengeometrie durch Aneinandersetzen von $n_x \times n_y \times n_z$ Einheitszellen erzeugen.

In der hcp-Struktur können mit einer ähnlichen Vorgehensweise Brückengeometrien mit hexagonalem Querschnitt erzeugt werden.

Brückengeometrien bestehend aus jeweils $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen sind in Abbildung 4.1 bzw. 4.2 veranschaulicht.

4.1.3 Thermalisierung

Nach der Strukturzeugung befinden sich zunächst alle Atome in Ruhe (0 K Struktur), wobei zunächst noch nicht davon ausgegangen werden kann, dass sich alle Atome an ihren Gleichgewichtspositionen befinden. Es kann durchaus sein, dass während der zeitlichen Entwicklung des Systems Atome Beschleunigungen erfahren, was in der Folge zu einem Anstieg der kinetischen Energie und damit der

¹z.B. enthält die (periodisch fortsetzbare) Einheitszelle des kubisch flächenzentrierten Gitters 4 Atome, während die abgeschlossene Einheitszelle 14 enthält (1 Atom je Ecke und 1 Atom je Seite)

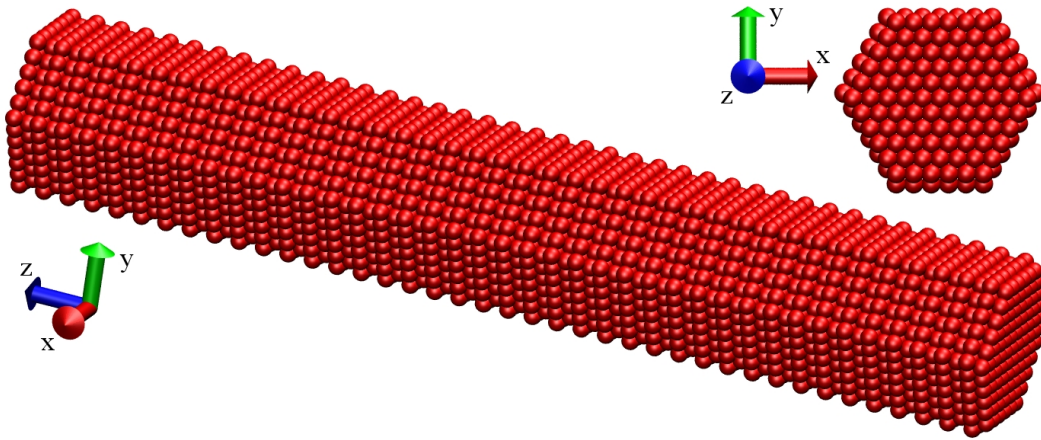


Abbildung 4.2: Brückengeometrie im hcp-Gitter bestehend aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen.

molekulardynamischen Temperatur führt. Um die Struktur auf eine bestimmte Temperatur zu bringen, muss deshalb stets ein Simulationsschritt mit angekoppeltem Thermostat über eine Mindestanzahl an Zeitschritten durchgeführt werden. Dieser Schritt ist außerdem nötig, da das “Einschalten” des Thermostaten zu einem abrupten Anstieg der Temperatur führt. Der Thermalisierungsschritt berechnet die Relaxation des Systems in eine Konfiguration, in der die Atome eine Geschwindigkeitsverteilung besitzen, die der gewünschten Temperatur entspricht.

4.1.4 Schwingung

Um die Schwingung einer Nanobrücke zu simulieren, werden die Atome der äußersten Einheitszellen in Längsrichtung der verwendeten Brückengeometrie festgehalten, wodurch zwei einspannende, ortsfeste “Wände” entstehen. Dem Wechselwirkungspotential der Atome untereinander wird eine zeitlich konstante, räumlich homogene Kraft in x-Richtung überlagert, die auf alle Atome wirkt (mit Ausnahme der festgehaltenen Atome). Unter diesen Bedingungen führen die Brücken transversale Schwingungen um eine in Richtung der Kraft verschobene Gleichgewichtslage aus. Die Stärke der Kraft wurde zu $f^* = 0.015$ bzw. $f = 0.722 \text{ pN}$ gewählt, so dass die maximale Auslenkung der $6 \times 6 \times 40$ -Brücke im fcc-Gitter ca. 10% der Dicke beträgt². Um einen Schwingungsverlauf zu erhalten wird in jedem Zeitschritt die Schwerpunktskoordinate der Gesamtstruktur berechnet und in eine

²Als Dicke wird im Folgenden die Kantenlänge der quadratischen bzw. hexagonalen Querschnittsfläche bezeichnet, vgl. Abbildung 4.1 bzw. 4.2.

Datei ausgegeben.

Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch den Schwingungsverlauf für die Simulation einer Argon-Nanobrücke in der fcc-Struktur aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen bei $T = 24 \text{ K}$, für die der Thermostat vor Schwingungsbeginn abgeschaltet wurde.

Eine Fourier-Analyse der Schwingungsverläufe der durchgeführten Simulationen zeigt, dass die gewählte Methode zu einer quasi reinen Anregung der Grundmode führt, d.h. es tritt keine nennenswerte Anregung weiterer Schwingungsmoden auf. Zur weiteren Auswertung werden die Schwingungsverläufe an die Funktion einer exponentiell gedämpften Schwingung,

$$A \exp(-\gamma t) \sin(2\pi f t - \phi) + c \quad (4.1)$$

gefittet, was die Schwingungsfrequenz f und den Dämpfungskoeffizienten γ liefert.

4.1.5 Gesamtsimulation

Insgesamt bestehen die Simulationen also aus folgenden Schritten:

1. Strukturierung mit anschließender Thermalisierung über 100.000 Zeitschritte.
2. Schwingung über beliebig viele Zeitschritte.

Zwischen 1 und 2 kann der Thermostat abgeschaltet werden oder weiter angekoppelt bleiben.

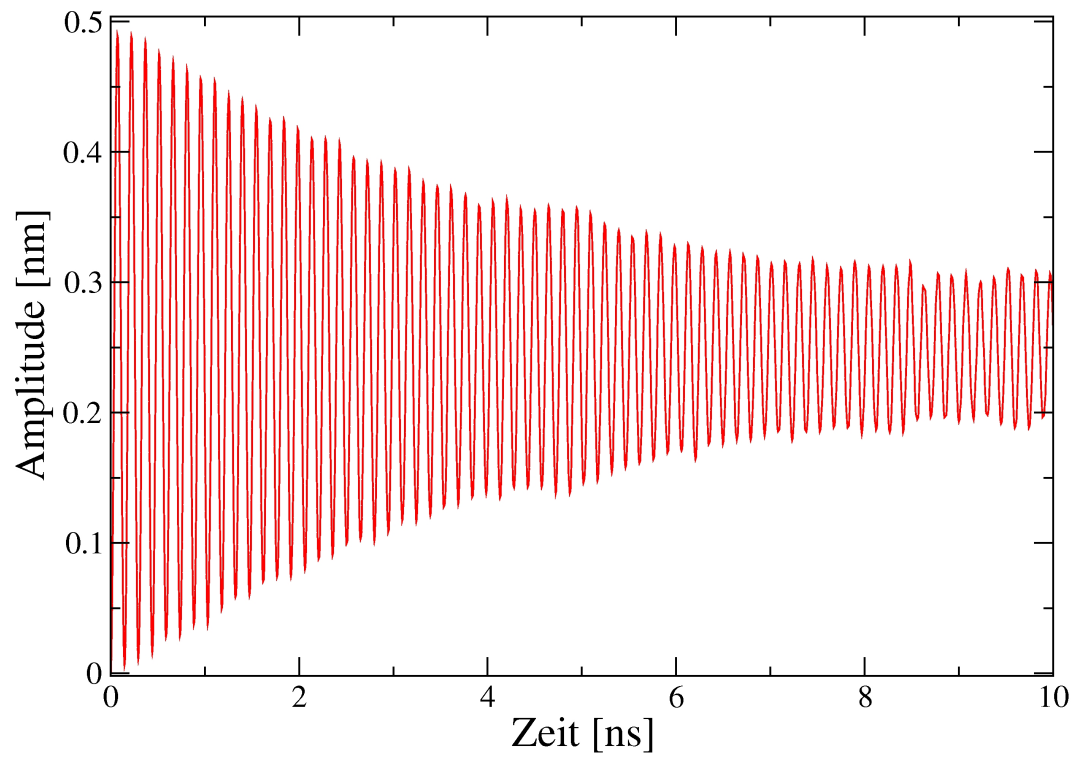


Abbildung 4.3: Schwingungsverlauf einer Argon-Nanobrücke bei 24 K ohne angekoppelten Thermostat. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der x-Komponente der Schwerpunktskoordinate.

4.2 Ergebnisse

Die mit dem Lennard-Jones-Potential durchgeführten Simulationsstudien umfassen Simulationsreihen zur Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz und des Dämpfungskoeffizienten für verschiedene Brückengeometrien mit und ohne angekoppelten Thermostat (vgl. Abschnitt 4.2.1), sowie die Abhängigkeit von der Größe der Brücken bei einer fest vorgegebenen Temperatur (vgl. Abschnitt 4.2.2).

4.2.1 Temperaturabhängigkeit

Zur Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz f und des Dämpfungskoeffizienten γ wurden insgesamt drei Simulationsreihen durchgeführt:

- an quaderförmigen Brücken aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen (vgl. auch Tabelle 4.1) in der fcc-Struktur ohne angekoppelten Thermostat
- an quaderförmigen Brücken aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen in der fcc-Struktur mit angekoppeltem Thermostat
- an Brücken mit hexagonalem Querschnitt der Kantenlänge 6 und 40 Einheitszellen Länge ohne angekoppelten Thermostat

Abbildung 4.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der fcc-Brücke ohne angekoppelten Thermostat. Die Schwingungsfrequenz fällt deutlich mit steigender Temperatur, wobei der Zusammenhang einen linearen Verlauf zeigt.

Abbildung 4.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der fcc-Brücke mit angekoppeltem Thermostat. Während der Verlauf für höhere Temperaturen dem Verlauf ohne Thermostat entspricht, zeigen sich im Bereich tiefer Temperaturen deutliche Abweichungen, auf die in Kapitel 6 eingegangen wird.

In Abbildung 4.6 ist schließlich der analoge Verlauf für die hcp-Struktur ohne angekoppelten Thermostat aufgetragen. Trotz des Unterschieds in der Gitterstruktur und der Querschnittsfläche, zeigt sich qualitativ ein mit der fcc-Brücke ohne angekoppelten Thermostat übereinstimmender Verlauf, wobei die Frequenzen für die fcc-Struktur etwas stärker abfallen.

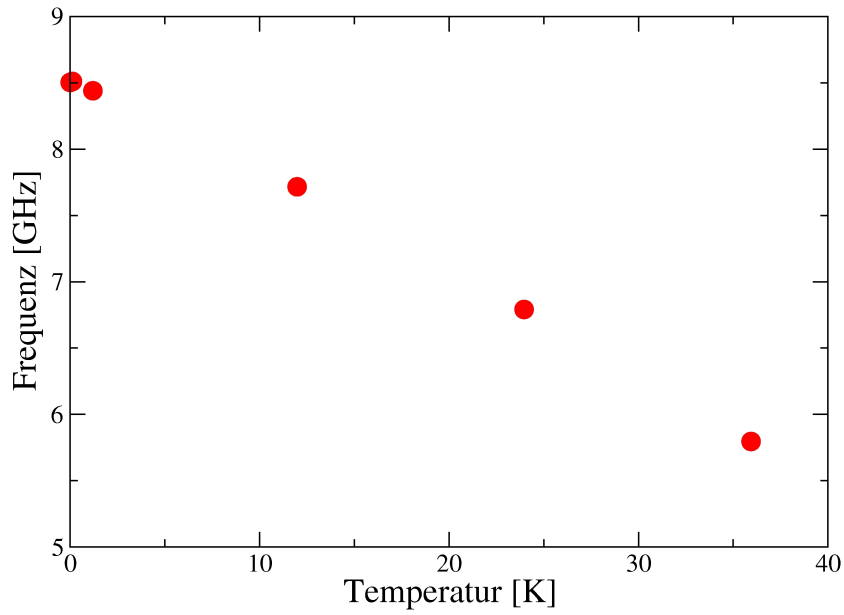


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz für die fcc-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.

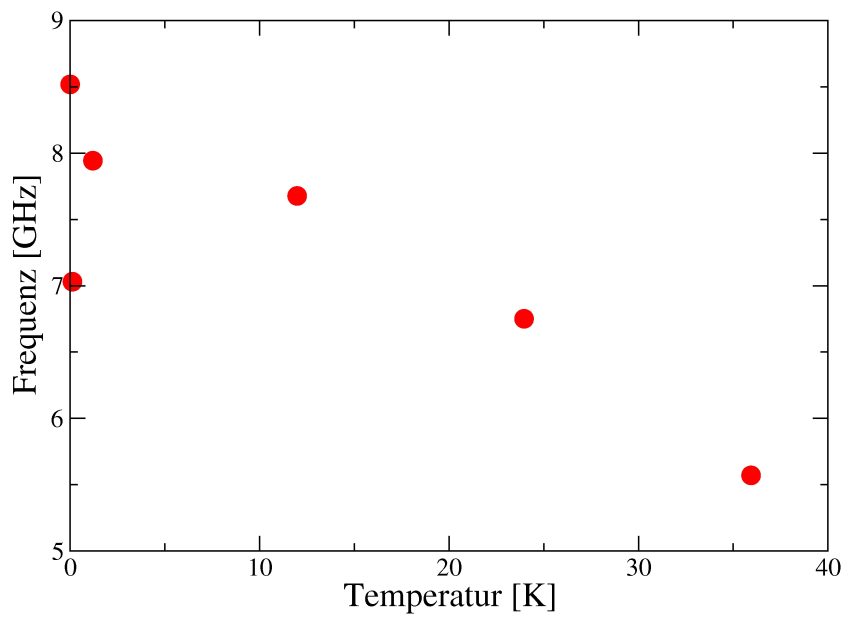


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz für die fcc-Struktur mit angekoppeltem Nosé-Hoover-Thermostat.

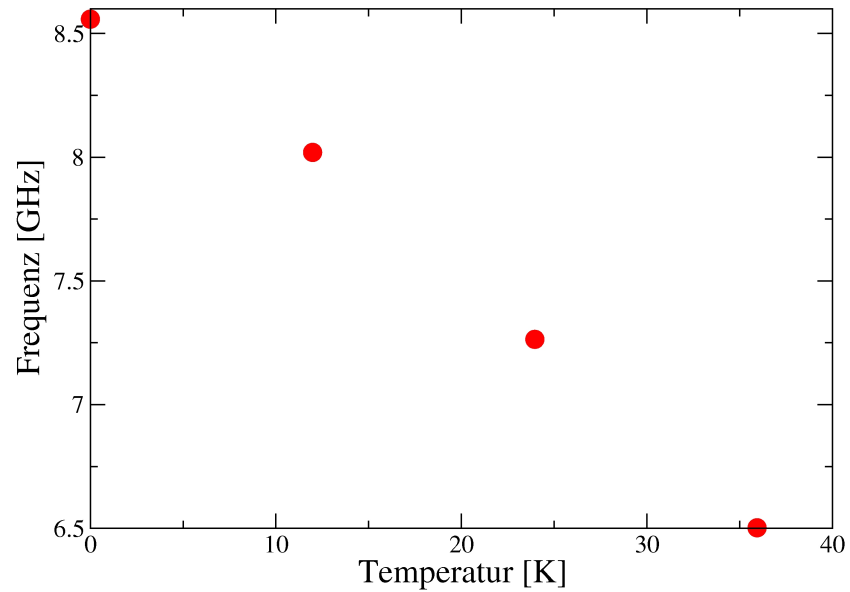


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz für die hcp-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.

Die Abbildungen 4.7, 4.8 und 4.9 zeigen den Verlauf des Dämpfungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei Simulationsreihen. Während die Verläufe für die fcc- und hcp-Struktur ohne angekoppelten Thermostat wieder analog verlaufen, weichen auch hier die Werte der fcc-Struktur mit angekoppeltem Thermostat für niedrige Temperaturen deutlich ab.

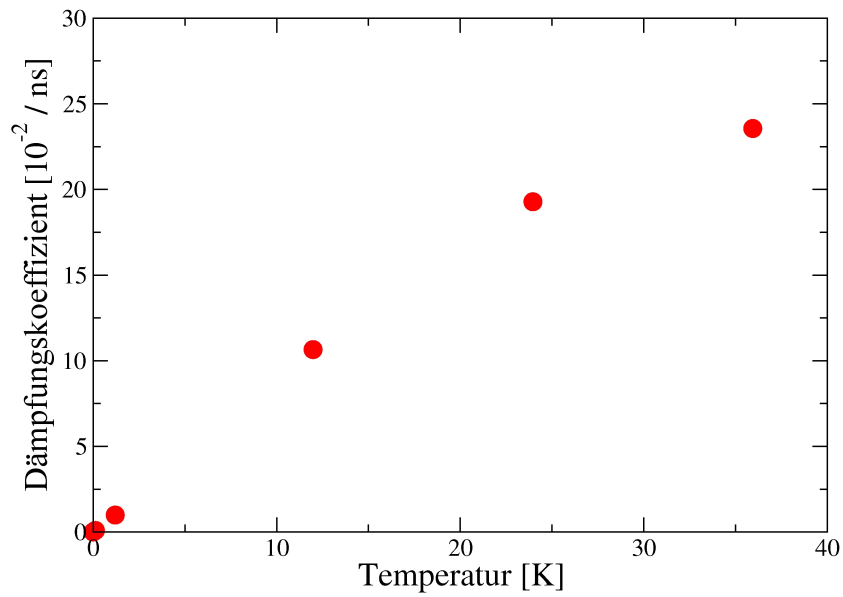


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten für die fcc-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.

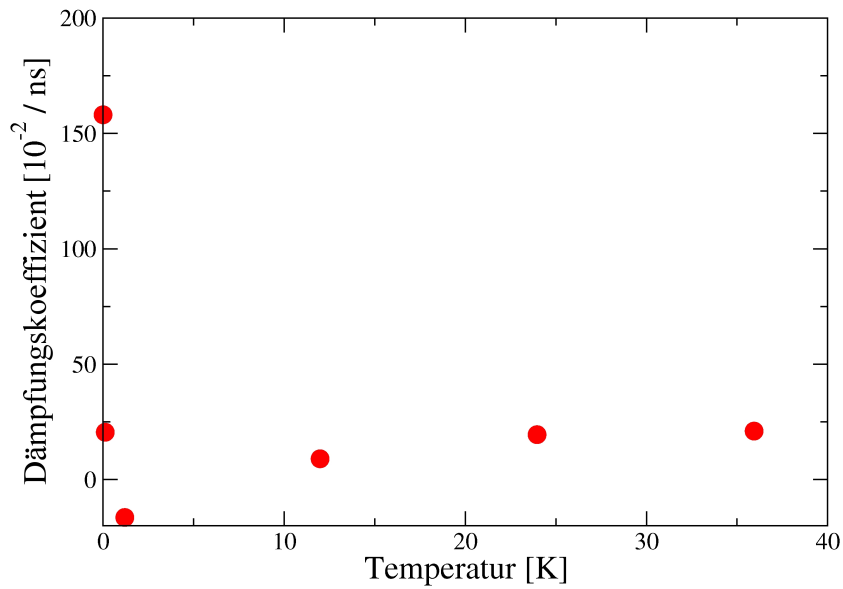


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten für die fcc-Struktur mit angekoppeltem Nosé-Hoover-Thermostat.

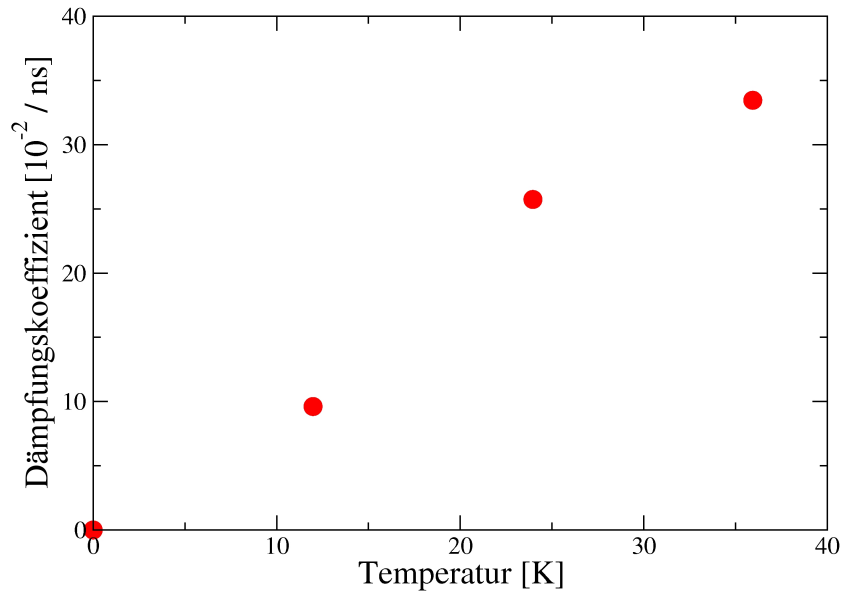


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten für die hcp-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.

4.2.2 Größenstudie

Neben der Untersuchung einer Struktur gegebener Größe bei unterschiedlichen Temperaturen, wurde weiterhin eine Simulationsreihe für unterschiedliche Brückengrößen in der fcc-Struktur, jeweils bei einer Temperatur von 24 K, durchgeführt. Ausgehend von einer Brücke mit $4 \times 4 \times 27$ Einheitszellen wurde die Dicke bis hin zu einer Größe von $10 \times 10 \times 67$ Einheitszellen jeweils um eine Einheitszelle erhöht. Die Länge L wurde entsprechend skaliert, wobei auf volle Einheitszellen gerundet wurde. In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Brückengrößen aufgelistet.

Abbildung 4.10 zeigt, dass die Schwingungsfrequenz mit zunehmender Länge (bzw. Dicke) der Brücke deutlich abnimmt.

Eine sinnvolle Auswertung der Dämpfungskoeffizienten dieser Simulationsreihe war nicht möglich, da sich die Simulationsdauer bei den größeren Brücken lediglich über ca. 10 volle Schwingungsperioden erstreckte. Von einer längeren Simulationsdauer wurde aufgrund des unverhältnismäßig anwachsenden Rechenaufwands abgesehen. Da die größte Brücke aus beinahe fünf mal so vielen Atomen besteht wie die in den vorigen Simulationsreihen verwendete Brücke, und Nachbarschaftslisten zur Senkung des Rechenaufwands zu dem Zeitpunkt noch nicht implementiert waren,

Dicke [Einheitszellen]	Länge [Einheitszellen]	Dicke [nm]	Länge [nm]
4	27	2,10	14,2
5	33	2,63	17,4
6	40	3,16	21,0
7	47	3,68	24,7
8	53	4,21	27,9
9	60	4,73	31,6
10	67	5,26	35,2

Tabelle 4.1: Dimensionen der für die Größenstudie verwendeten fcc-Strukturen in Einheitszellen und nm.

wäre eine 20- bis 25-fache Rechenzeit zu erwarten gewesen.

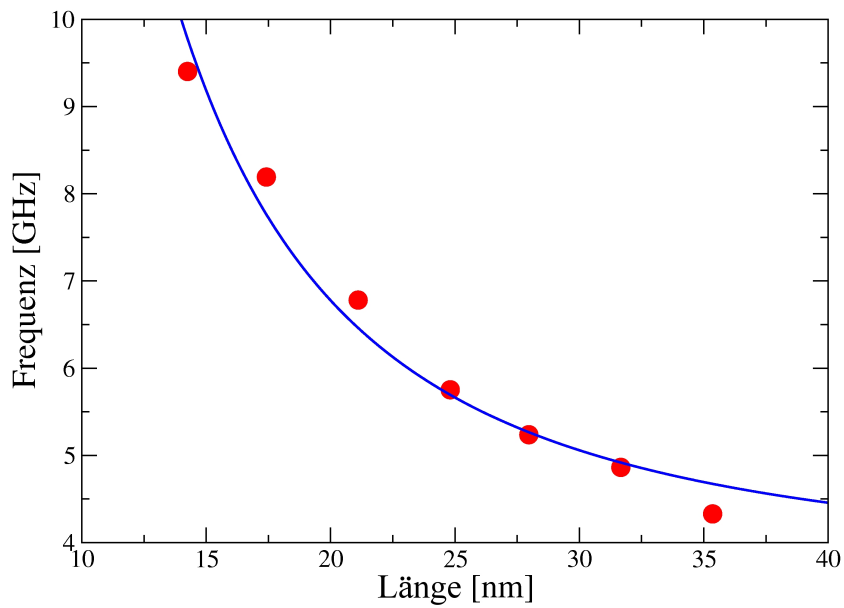


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Brückenlänge für die fcc-Struktur ohne angekoppelten Thermostat.

5 Simulationen mit dem Stillinger-Weber-Potential für Silizium

In diesem Kapitel sollen systematische Simulationsstudien an Silizium-Nanobrücken vorgestellt werden. Nach einer Beschreibung der zugrunde liegenden Methoden (Abschnitt 5.1) werden Ergebnisse verschiedener Simulationsreihen über die Temperaturabhängigkeit (Abschnitt 5.2.1), die Abhängigkeit von der Verlängerung bei Streckung (Abschnitt 5.2.2) und über die Größenabhängigkeit (Abschnitt 5.2.3) präsentiert.

5.1 Methode

5.1.1 Potential und Thermostat

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Simulationen wurden mit dem in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten Stillinger-Weber-Potential unter Verwendung des Parametersatzes für Silizium (vgl. Tabelle 2.1) durchgeführt.

Während Thermalisierungsschritten wurde durchgehend der Andersen-Thermostat (vgl. Abschnitt 2.1.4.1) verwendet. Im Vergleich zum Nosé-Hoover-Thermostat liefert der Andersen-Thermostat zwar keine deterministischen, zeitumkehrbaren Trajektorien, was aber hier nicht von Bedeutung ist, da die genaue Dynamik während der Thermalisierung nicht von Interesse ist. Vor Simulationsschritten, in denen die Dynamik von Interesse ist – d.h. während des Schwingvorgangs – wurde der Thermostat vorher stets abgeschaltet. Der Andersen-Thermostat hat sich hier als geeigneter erwiesen, da bei Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostaten während des weiter unten beschriebenen Heizvorgangs unerwünschte kollektive Schwingungsmoden angeregt wurden, was bei Verwendung des Andersen-Thermostaten in viel geringerem Maße auftrat.

Für die Umrechnung der im Programmcode verwendeten reduzierten Einheiten in reale Einheiten gelten die in Tabelle 3.2 aufgelisteten Umrechnungen.

Für den durchgehend verwendeten Zeitschritt von $\Delta t^* = 0,013049038$ ergibt sich $\Delta t = 1$ fs.

5.1.2 Strukturerzeugung

5.1.2.1 Initialisierung

Analog zum Vorgehen bei Argon, wurden Brückengeometrien wieder durch Aneinandersetzen von Einheitszellen – hier der Diamantstruktur – erzeugt. Im Gegensatz zu den für Argon durchgeführten Simulationen (vgl. Kapitel 4), bei denen als Brückengeometrie einfach ein Ausschnitt aus dem “bulk” verwendet werden konnte, stellte sich heraus, dass eine analoge Vorgehensweise für das hier verwendete Potential nicht möglich ist. Vorstudien an Ausschnitten aus der Diamantstruktur zeigten, dass bei Verwendung des Stillinger-Weber-Potentials Oberflächeneffekte berücksichtigt werden müssen. Bei Verwendung von Ausschnitten aus dem bulk, d.h. ohne Berücksichtigung einer Oberflächenrekonstruktion, wurden die Systeme oberhalb gewisser Temperaturen bzw. während der Schwingung instabil.

Oberflächenatome auf Positionen des bulk befinden sich zwar in lokalen Potentialminima, d.h. die initialisierte bulk-Struktur ist bei 0 K stabil. Höhere Temperaturen bzw. Belastung aufgrund der kollektiven Schwingung des Systems erlauben es aber Oberflächenatomen, die Potentialbarriere zwischen den Positionen in der bulk-Konfiguration und den Positionen der vom zugrundeliegenden Modell korrekt vorhergesagten Oberflächenrekonstruktion zu überwinden und die Position minimaler potentieller Energie einzunehmen. Die dabei frei werdende kinetische Energie ist groß genug, Nachbaratome über ihre Potentialbarriere anzuregen, was in einer Kettenreaktion schließlich zum Aufschmelzen der Struktur führt.

5.1.2.2 Oberflächenrekonstruktion

Um die korrekte Oberflächenrekonstruktion zu erzeugen, wurden die Atome der Atomebenen der Oberflächen auf Positionen einer symmetrischen 2×1 -Dimer-Rekonstruktion initialisiert, was für Silizium die Konfiguration minimaler potentieller Energie darstellt [23]. Da sich die Oberflächenrekonstruktion auch auf die unter der Oberflächenschicht befindlichen Atomebenen auswirkt, wurde in einem ersten Simulationsschritt eine Simulation mit angekoppeltem Thermostat bei 0 K durchgeführt. Die Energie, die frei wird, wenn Atome der oberflächennahen Atomebenen

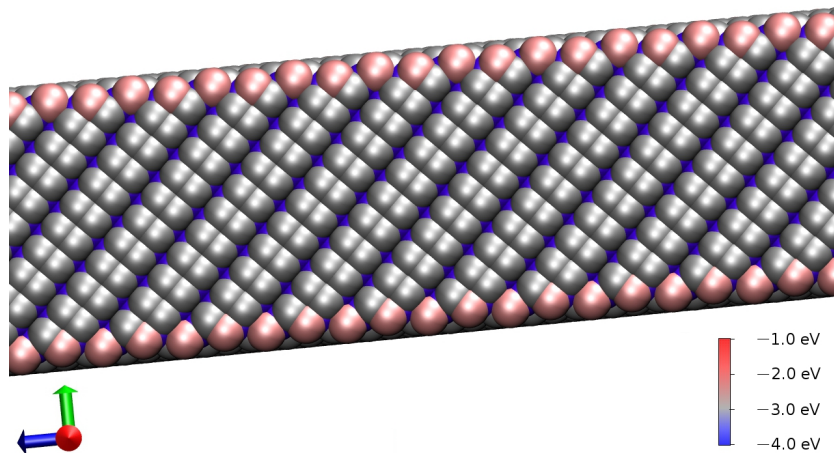


Abbildung 5.1: Oberflächenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (Aufsicht). Farbkodierung nach potentieller Energie.

ihre Gleichgewichtslagen einnehmen, wird vom Thermostat abgeführt, was schließlich zur korrekten Oberflächenrekonstruktion führt. Abbildung 5.1 bzw. 5.2 zeigt exemplarisch die auf diese Weise erhaltene Oberflächenrekonstruktion am Beispiel einer $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen großen Silizium-Nanobrücke.

Die vergleichsweise hohe potentielle Energie der Atome an den Ecken der Brücke liegt im Einspannmechanismus begründet (vgl. Abschnitt 5.1.5).

5.1.2.3 Kantenrekonstruktion

Wie in weiteren Simulationen festgestellt wurde, ist die oberflächenrekonstruierte Struktur, die sich unter Verwendung der bisher geschilderten Methode ausbildet, lediglich bis hinauf zu Temperaturen von ca. 300 K in dieser Form stabil. Bei höheren Temperaturen treten weitere Umordnungsprozesse entlang der Kanten auf, die spätestens bei 600 K vollständig abgeschlossen sind. Analog zur Argumentation zur Oberflächenrekonstruktion nehmen hier Atome entlang der Kanten der Brücke energetisch günstigere Positionen ein, sobald ihre Energie ausreicht, sie über einen gewissen Potentialwall zu heben. Um die Ausbildung dieser “Kantenrekonstruktion” zu ermöglichen, wurden die Brückenstrukturen von der zunächst vorliegenden, oberflächenrekonstruierten Konfiguration bei 0 K linear aufgeheizt, bis alle Umordnungsprozesse entlang der Kanten abgeschlossen waren. Je nach Größe der Struktur, war das bei 400 K bis 600 K der Fall.

Der Aufheizvorgang wurde dadurch realisiert, dass die durch den Thermostat vorgegebene Temperatur in jedem Zeitschritt der Simulation linear erhöht wurde. Die

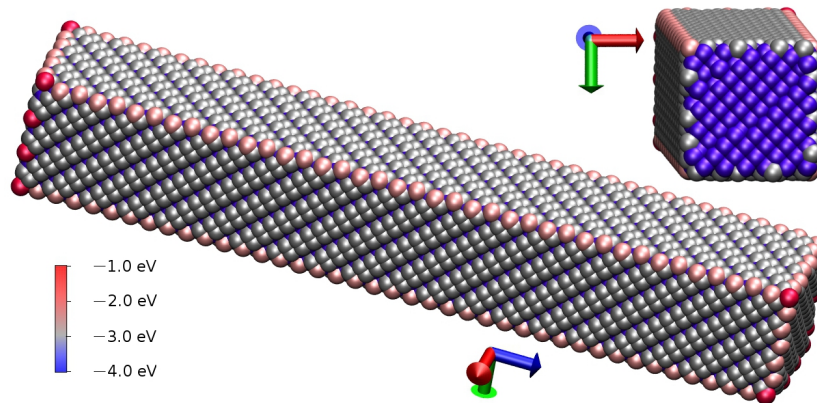


Abbildung 5.2: Oberflächenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (perspektivisch). Farbkodierung nach potentieller Energie.

Temperatur wurde dabei mit einer Rate von 1 K je 1000 Simulationsschritten (d.h. 1 K je Pikosekunde) erhöht, so dass das System genug Zeit hatte zu relaxieren. Für Simulationen, die bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt wurden, wurde in einem dem Heizvorgang analogen Abkühlvorgang wieder auf die gewünschte Temperatur heruntergekühlt.

Abbildung 5.3 bzw. 5.4 zeigt exemplarisch die auf diese Weise erhaltene Kantenrekonstruktion.

5.1.3 Thermalisierung

Ausgehend vom vorigen Simulationsschritt, in dem die Brücken linear geheizt bzw. abgekühlt wurden, wurden bei Erreichen bestimmter Werte der Temperatur Zwischenstände erzeugt, um sie für den nächsten Simulationsschritt wieder ins Programm einlesen zu können. Dieser Simulationsschritt dient der Thermalisierung bzw. Relaxierung der Struktur und entspricht der Vorgehensweise, die bereits für Argon verwendet wurde (vgl. Abschnitt 4.1.3). Ein Unterschied besteht aber darin, dass sich die Strukturen hier bereits ungefähr auf der angestrebten Temperatur befinden, d.h. kein abrupter Temperaturanstieg beim Einschalten des Thermostaten auftritt.

5.1.4 Equilibrierung

Da der zur Thermalisierung verwendete Andersen-Thermostat auf stochastische Methoden zurückgreift, wurde der Simulation der eigentlichen Schwingung stets

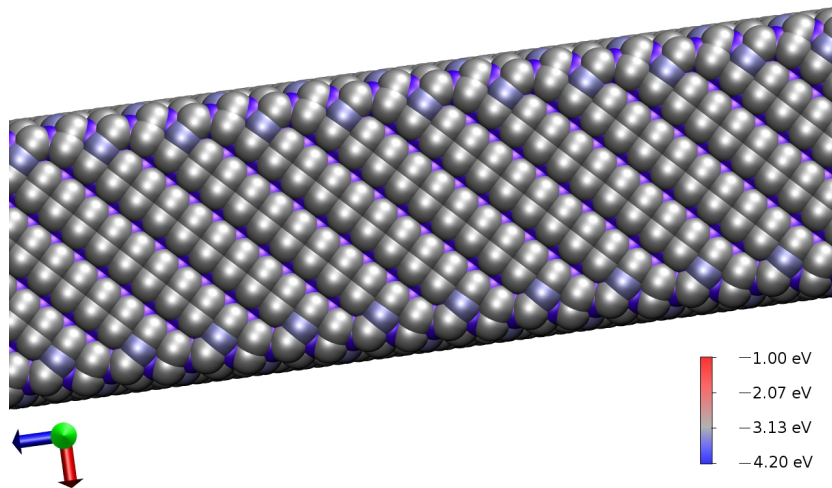


Abbildung 5.3: Kantenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (Aufsicht). Farbkodierung nach potentieller Energie.

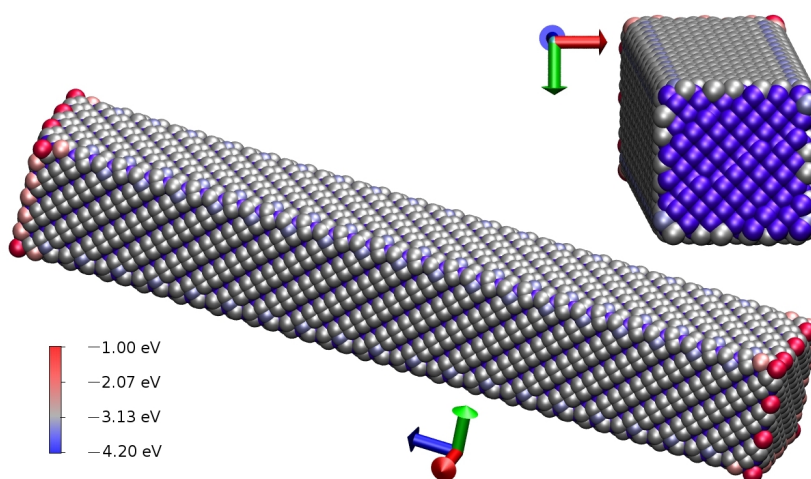


Abbildung 5.4: Kantenrekonstruktion einer Silizium-Nanobrücke (perspektivisch). Farbkodierung nach potentieller Energie.

ein Simulationsschritt vorangestellt, der mögliche unrealistische Geschwindigkeitsverteilungen ausschließen soll. Er besteht darin, das System ohne angekoppelten Thermostat bei der zuvor eingestellten Temperatur relaxieren zu lassen, wobei die Dauer dieses Equilibrierungsschritts groß im Vergleich zur Schwingungsdauer der Atome um ihre Gittergleichgewichtslagen gewählt wurde.

5.1.5 Auslenkung

Bei aktivierter Einspannung der Brücke wurde dem Wechselwirkungspotential der Atome untereinander eine zeitlich konstante, räumlich homogene Kraft in x-Richtung überlagert, was zum Auslenken der Brücken führt. Im Gegensatz zur Vorgehensweise bei Argon-Nanobrücken wurde dieser Simulationsschritt jedoch bei Erreichen der maximalen Auslenkung, d.h. bevor die Brücke wieder zurückschwingt, abgebrochen und ein Zwischenstand bei maximaler Auslenkung erzeugt. Die zur Auslenkung verwendete Kraft wurde diesmal stets so gewählt, dass sich eine Auslenkung um 10% der Dicke ergab. Damit sollte sichergestellt werden, dass eine vermutete Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz bzw. des Dämpfungskoeffizienten vom Betrag der Auslenkung ausgeschlossen wird.

In Abbildung 5.5 ist eine solche, ausgelenkte Brücke dargestellt.

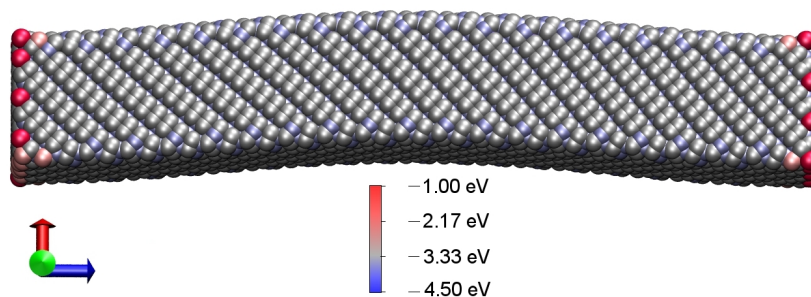


Abbildung 5.5: Ausgelenkte Silizium-Nanobrücke. Farbkodierung nach potentieller Energie.

5.1.6 Streckung

Um Eigenschaften von Nanobrücken unter dem Einfluss äußerer Spannung untersuchen zu können, wurde ein Mechanismus implementiert, der es erlaubt, das Auseinanderziehen einer Nanobrücke zu simulieren. Hierzu wurden die einspannenden Wände mit einer konstanten Geschwindigkeit in negative bzw. positive z -Richtung verschoben, d.h. voneinander entfernt. Diese Geschwindigkeit muss langsam genug gewählt werden, damit das System stets Zeit hat, zu relaxieren. Über den Verlauf der Simulation können in regelmäßigen Abständen (z.B. alle ein Prozent Verlängerung der Brücke) Zwischenstände erzeugt werden, bevor die Brücke schließlich einreißt. Diese Zwischenstände können für einen weiteren Simulationsschritt verwendet werden.

Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch einige Momentaufnahmen einer solchen Simulation. Dass die Brücke in diesem Fall an zwei Stellen einreißt, ist Zufall. Simulationen, bei denen die Brücke an nur einer Stelle einreißt, treten ebenfalls auf. Dabei kann beobachtet werden, dass die Einschnürungen stets nahe der einspannenden Wände auftreten.

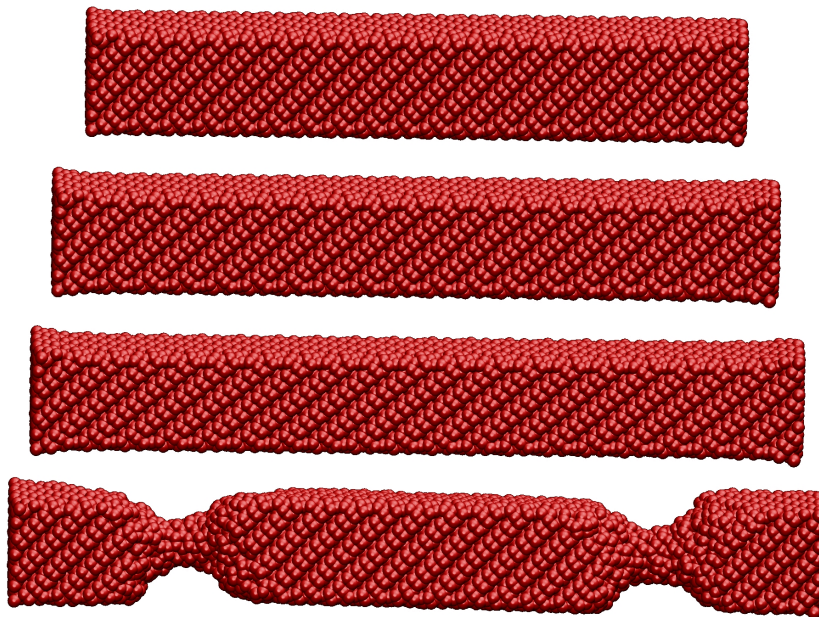


Abbildung 5.6: Momentaufnahmen des Streckvorgangs einer Silizium-Nanobrücke bei 0 K bis zum Einreißen.

Die auf diese Weise erhaltenen, vorgespannten Brücken können ebenfalls, wie im vorangegangenen Unterabschnitt beschrieben wurde, ausgelenkt werden.

5.1.7 Schwingung

Um den eigentlichen Schwingvorgang einer Brücke zu simulieren, wird auf Zwischenstände der ausgelenkten Brücken zurückgegriffen und ein weitere Simulationsschritt durchgeführt. Äußere Einflüsse wie z.B. das Auseinanderziehen der Wände bzw. das zur Auslenkung verwendete Kraftfeld sowie der Thermostat werden abgeschaltet, so dass es sich bei diesem Simulationsschritt um eine freie Schwingung bei mikrokanonischer Simulation handelt. Obwohl der Thermostat während des Schwingungsvorgangs abgeschaltet ist, bleibt die vorher eingestellte Temperatur (bis auf Fluktuationen und den kinetischen Beitrag der kollektiven Schwingung) trotzdem erhalten. Im Gegensatz zum entsprechenden Simulationsschritt für Argon (vgl. Abschnitt 4.1) schwingen die Brücken nicht um eine verschobene Gleichgewichtslage, sondern symmetrisch um die nicht ausgelenkte Konfiguration.

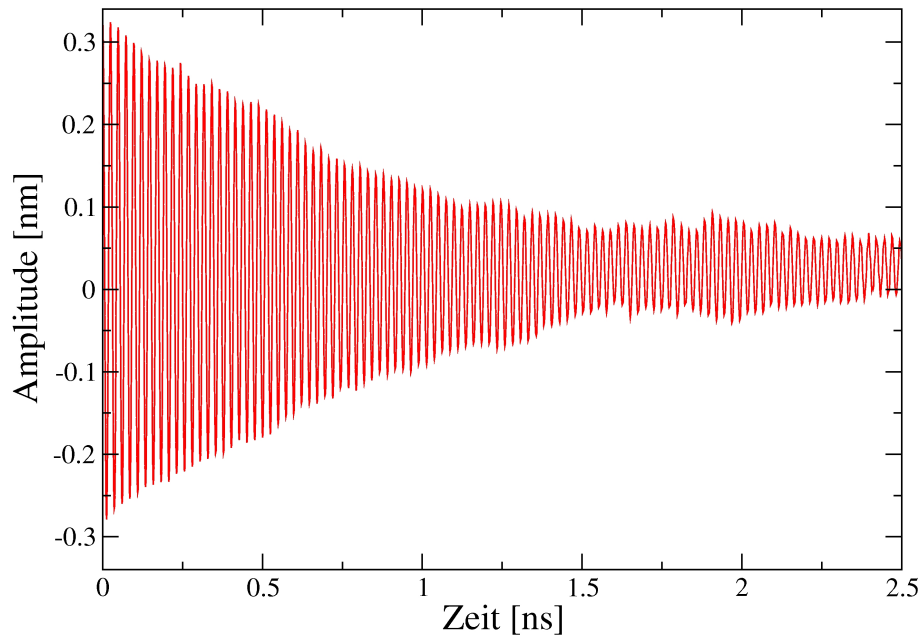


Abbildung 5.7: Schwingungsverlauf einer Silizium-Nanobrücke bei 1000 K. Gezeigt ist der zeitliche Verlauf der x-Komponente der Schwerpunktskoordinate.

Um einen Schwingungsverlauf zu erhalten wird auch hier in jedem Zeitschritt die

Schwerpunktskoordinate der Gesamtstruktur berechnet und in eine Datei ausgegeben.

Abbildung 5.7 zeigt exemplarisch den Schwingungsverlauf für die Simulation einer Silizium-Nanobrücke aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen bei $T = 1000$ K.

Eine Fourier-Analyse der Schwingungsverläufe zeigt erneut eine quasi reine Anregung der Grundmode. Die Schwingungsfrequenz f und der Dämpfungskoeffizient γ werden wieder aus dem Fitting der Schwingungsverläufe an die Funktion einer exponentiell gedämpften Schwingung,

$$A \exp(-\gamma t) \sin(2\pi f t - \phi) + c \quad (5.1)$$

gewonnen.

5.1.8 Gesamtsimulation

Insgesamt bestehen die Simulationen also aus folgenden Schritten:

1. Strukturzeugung und Oberflächenrekonstruktion mit angekoppeltem Thermostat bei 0 K über 100.000 Zeitschritte
2. Heiz- bzw. Abkühlvorgänge zur Ausbildung der Kantenrekonstruktion und Erzeugung von Zwischenständen bei ausgewählten Temperaturen
3. Weiterer Thermalisierungsschritt über mind. 100.000 Zeitschritte
4. Equilibrierungsschritt über mind. 100.000 Zeitschritte
5. Streckvorgang (optional)
6. Auslenkung
7. Schwingung über beliebig viele Zeitschritte

5.2 Ergebnisse

Die mit dem Stillinger-Weber-Potential für Silizium durchgeführten Studien umfassen Simulationsreihen zur Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz und des Dämpfungskoeffizienten für eine ausgewählte Brückengröße (Abschnitt 5.2.1), die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Verlängerung der Brücke durch Streckung bei einer fest vorgegebenen Temperatur (Abschnitt 5.2.2), sowie die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Größe der Brücken bei einer fest vorgegebenen Temperatur (Abschnitt 5.2.3). Der Thermostat wurde nach dem Thermalisierungsschritt stets abgeschaltet, d.h. war insbesondere während der Schwingungssimulationen nicht angekoppelt.

5.2.1 Temperaturabhängigkeit

Zur Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz f und des Dämpfungskoeffizienten γ wurden Simulationen mit einer Brückengeometrie aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen der Diamantstruktur durchgeführt (vgl. auch Tabelle 5.1).

Die zur Auslenkung der Brücke um 10% der Dicke nötige Kraft ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Sie nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab.

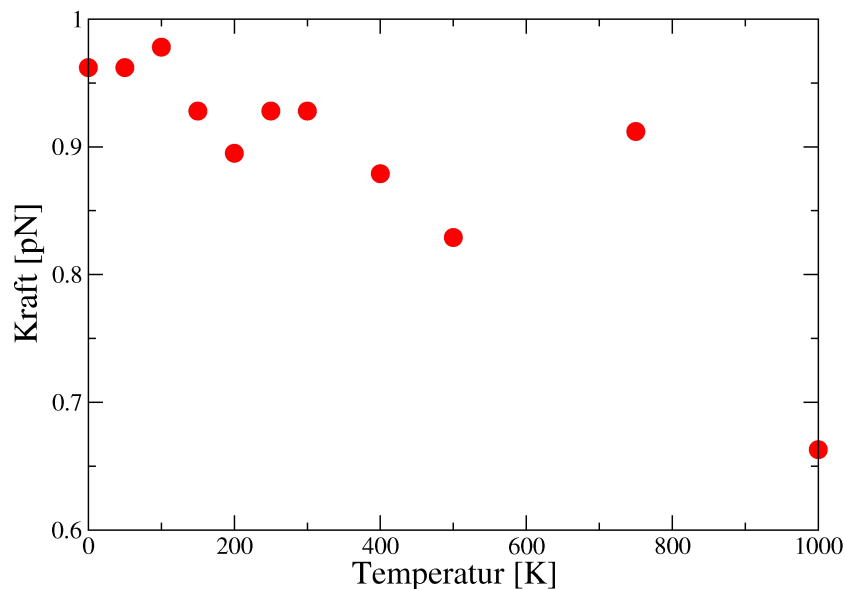


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der zur Auslenkung nötigen Kraft von der Temperatur.

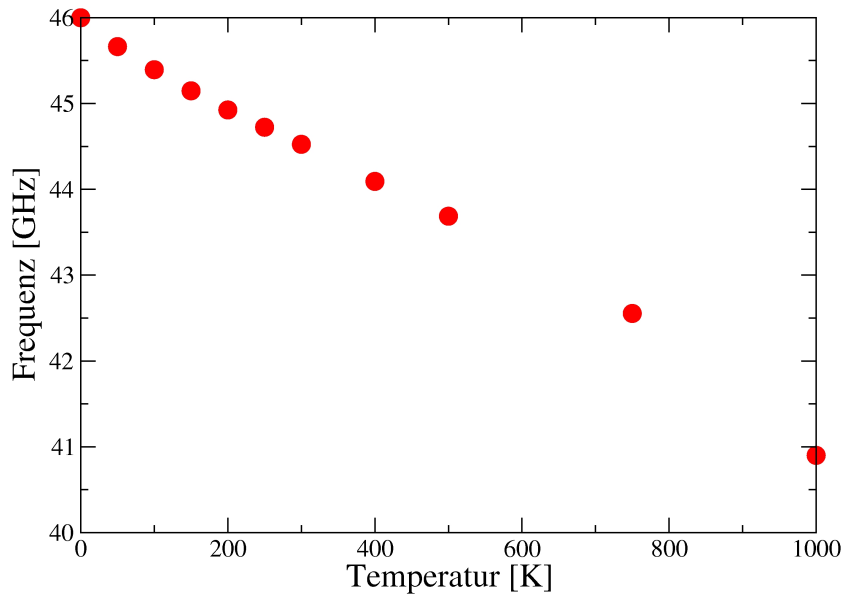


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz.

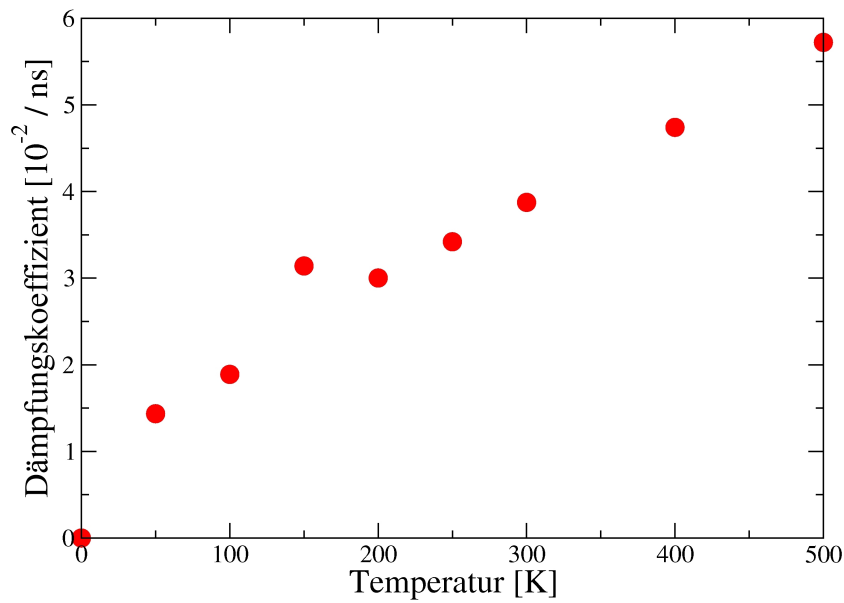


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten.

In Abbildung 5.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenz dargestellt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen für Argon-Nanobrücken (ohne angekoppelten Thermostat) nimmt sie mit der Temperatur ab, wobei der Zusammenhang einen linearen Verlauf zeigt.

Abbildung 5.10 zeigt schließlich die Temperaturabhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten. Er steigt deutlich mit der Temperatur an, in qualitativer Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen für Argon-Nanobrücken. Die zur besseren Darstellung in der Abbildung nicht enthaltenen Werte für 750 K bzw. 1000 K betragen $\gamma_{750\text{ K}} = 15,65 \cdot 10^{-2} / \text{ns}$ bzw. $\gamma_{1000\text{ K}} = 101,3 \cdot 10^{-2} / \text{ns}$ und weichen damit stark vom sonst linearen Verlauf ab.

5.2.2 Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Streckung

Für Untersuchungen mit vorangegangener Streckung wurde erneut die Brücke aus $6 \times 6 \times 40$ Einheitszellen herangezogen. Der Streckvorgang wurde bei den Temperaturen 0 K und 300 K durchgeführt, bis die Struktur einriss. Alle 1% Verlängerung wurde ein Zwischenstand erzeugt, anschließend ausgelenkt und die Schwingungssimulation durchgeführt. Bei 0 K führte eine Verlängerung von über 12% zum Defekt, bei 300 K oberhalb 11%.

In Abbildung 5.11 ist die zur Auslenkung der Brücke um 10% nötige Kraft über der relativen Verlängerung aufgetragen. Sie nimmt deutlich mit der Verlängerung zu, wobei eine Abweichung von einem linearen Verlauf in Richtung kleinerer Kraftzunahme beobachtet werden kann.

In Abbildung 5.12 ist die Schwingungsfrequenz über der relativen Verlängerung aufgetragen. Der Verlauf ist dabei dem der Kraft sehr ähnlich.

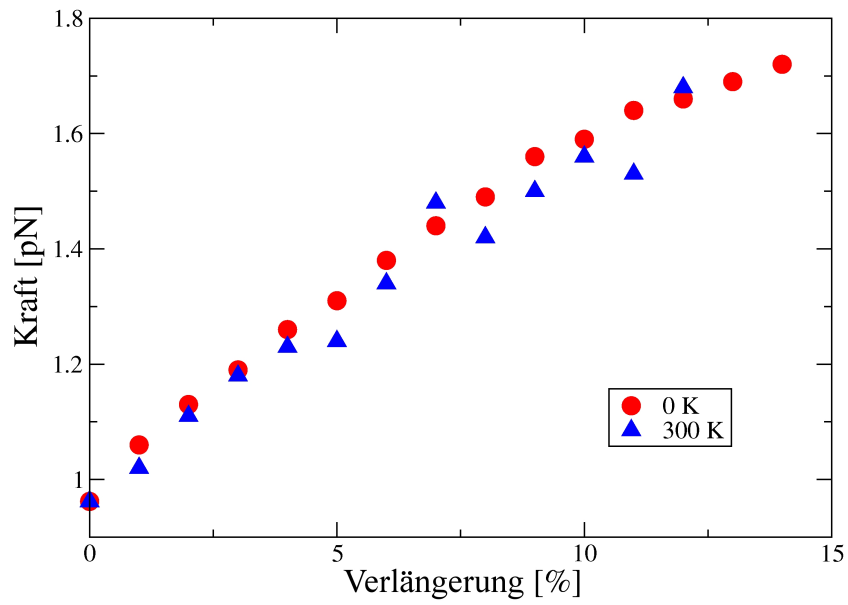


Abbildung 5.11: Abhängigkeit der zur Auslenkung nötigen Kraft von der relativen Verlängerung nach vorangehender Streckung.

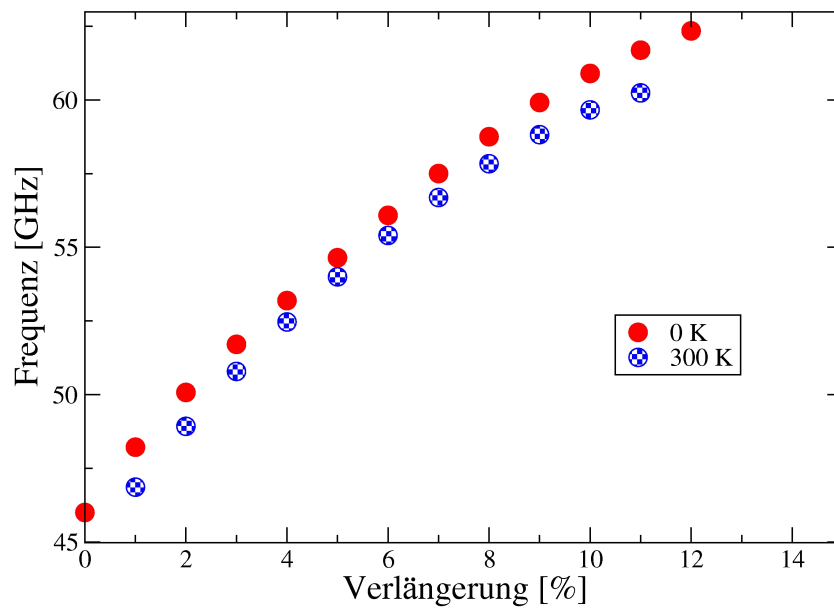


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der relativen Verlängerung nach vorangehender Streckung.

5.2.3 Größenstudie

Wie auch schon für Argon-Nanobrücken wurde auch für Silizium-Brücken eine Größenstudie durchgeführt. Anders als bei Argon wurde jedoch nur die Länge der Brücken variiert, bei einer gleichbleibenden Dicke von 6 Einheitszellen. Dadurch wächst die Teilchenzahl mit zunehmender Größe schwächer an, so dass der benötigte Rechenaufwand eingeschränkt werden konnte.

In Tabelle 5.1 sind die verwendeten Brückengrößen aufgelistet.

Dicke [Einheitszellen]	Länge [Einheitszellen]	Dicke [nm]	Länge [nm]
6	20	3,26	10,9
6	24	3,26	13,0
6	28	3,26	15,2
6	32	3,26	17,4
6	36	3,26	19,6
6	40	3,26	21,7
6	44	3,26	23,9
6	48	3,26	26,1
6	52	3,26	28,2
6	56	3,26	30,4
6	60	3,26	32,6

Tabelle 5.1: Dimensionen der für die Größenstudie verwendeten Silizium-Nanobrücken in Einheitszellen und nm.

Abbildung 5.13 zeigt zunächst die zur Auslenkung benötigte Kraft in Abhängigkeit von der Länge L der Brücken. Sie fällt sehr stark mit zunehmender Länge, insgesamt um annähernd zwei Größenordnungen.

In Abbildung 5.14 ist die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Brückenlänge dargestellt. Wie schon bei Argon-Nanobrücken fällt sie mit zunehmender Länge deutlich ab.

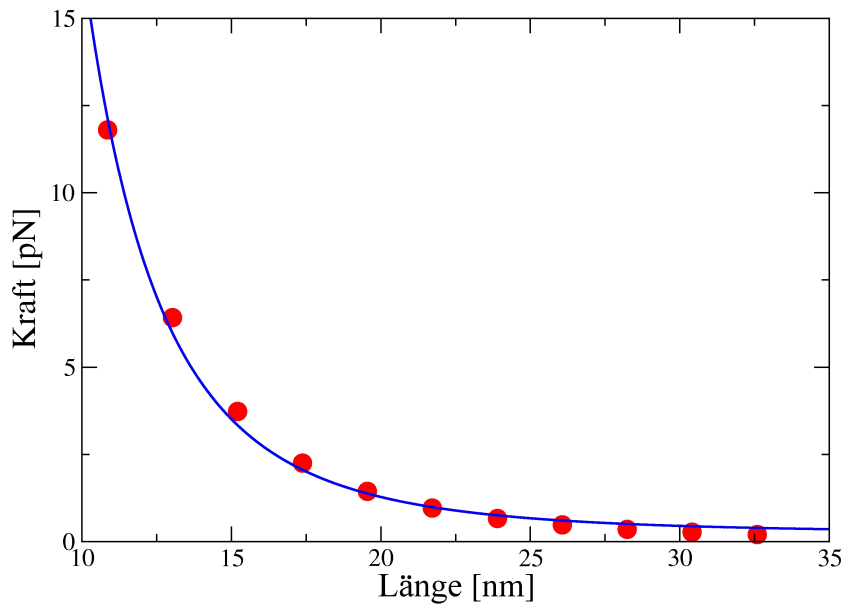


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Kraft von der Brückenlänge.

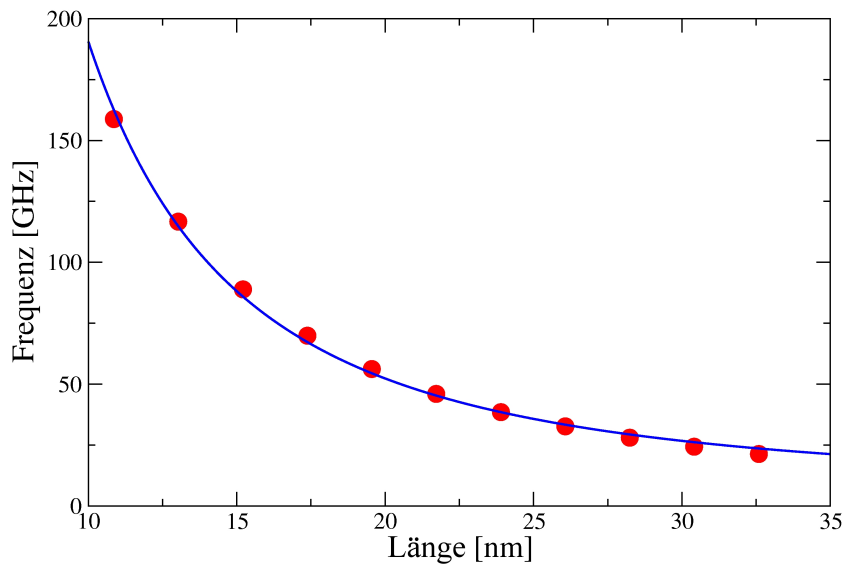


Abbildung 5.14: Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Brückenlänge.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Angekoppelter Thermostat während der Schwingungssimulation

Vergleicht man die Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Argon-Nano-
brücken mit und ohne angekoppelten Thermostat, so fällt auf, dass mit angekop-
pelttem Thermostat bei niedrigen Temperaturen Unregelmäßigkeiten im Verhalten
sowohl der Schwingungsfrequenz als auch des Dämpfungskoeffizienten auftreten.
Als Grund dieser Unregelmäßigkeiten wird die Temperaturberechnung gemäß Gl.
(2.11) in Verbindung mit der Funktionsweise des Thermostaten vermutet. Die
Berechnung der momentanen, molekulardynamischen Temperatur schließt die mo-
mentane kinetische Energie der an der kollektiven Schwingung beteiligten Atome
mit ein, weswegen sie über den Verlauf der Schwingung periodisch schwankt. Die
thermodynamische Temperatur stellt den Langzeitmittelwert dieser molekulardy-
namischen Temperatur dar. Die Vorgabe einer Temperatur für den Thermostaten
beabsichtigt die Thermalisierung des Systems bei der thermodynamischen Tempe-
ratur.

Da der Beitrag der kollektiven Schwingung zur gesamten kinetischen Energie bei
tiefen Temperaturen groß ist gegenüber der Energie, die auf die einzelnen Freiheits-
grade der Atome verteilt ist, führt der Thermostat deshalb auch verstärkt Energie
aus der kollektiven Schwingung ab (bzw. zu), was einen künstlich erhöhten bzw.
verringerten Dämpfungskoeffizienten zur Folge hat. Bei hohen Temperaturen ist
der Effekt dagegen sehr gering, da sich vergleichsweise viel kinetische Energie auf
die Freiheitsgrade der einzelnen Atome verteilt findet.

Es wurde daher von weiteren Simulationen mit angekoppeltem Thermostat wäh-
rend der Schwingung abgesehen.

6.2 Schwingungsfrequenzen und Kräfte

Zur weiteren Interpretation der Ergebnisse wird im Folgenden auf aus der Elastizitätstheorie für kontinuierliche Medien abgeleitete Ausdrücke zurückgegriffen.

Für die Frequenz der Grundmode eines beidseitig in z-Richtung eingespannten Stabes der Länge l , der in x-Richtung schwingt, gilt [24]:

$$\omega = \frac{22.4}{l^2} \sqrt{\frac{EI_y}{\rho S}}. \quad (6.1)$$

Hierin ist E der Elastizitätsmodul, I_y das Flächenträgheitsmoment bezüglich der y-Achse und ρS die Masse pro Längeneinheit auf die z-Achse bezogen. Stellt q eine Kraft pro Längeneinheit auf den Stab dar, gilt für die maximale Verschiebung ζ_{max} (Biegepfeil):

$$\zeta_{max} = \frac{1}{384} \frac{ql^4}{EI} \quad (6.2)$$

d.h.

$$q \propto \frac{\zeta_{max} E}{l^4} \quad (6.3)$$

Die Abnahme der Schwingungsfrequenz mit der Temperatur (vgl. Abbildungen 4.4, 4.5, 4.6 und 5.9) erscheint plausibel, wenn man bedenkt, dass eine höhere Temperatur zu einem Verlust an Steifigkeit führt bzw. die Brücke elastischer wird. Ein kleinerer Elastizitätsmodul bedeutet nach Gl. (6.1) eine kleinere Frequenz, bzw. nach Gl. (6.3) eine kleinere zur Auslenkung benötigte Kraft (vgl. Abbildung 5.8).

Sowohl die $\frac{1}{l^2}$ -Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Brückenlänge l (vgl. die blau eingezeichneten Fits in den Abbildungen 4.10 und 5.14) wie auch die $\frac{1}{l^4}$ Abhängigkeit der zur Auslenkung benötigten Kraft (vgl. den blau eingezeichneten Fit in Abbildung 5.13) werden durch die Ergebnisse in guter Übereinstimmung reproduziert.

Eine Zunahme der Schwingungsfrequenz bzw. Kraft bei Verlängerung durch Dehnung (Abbildungen 5.11 und 5.12) ist unmittelbar einsehbar und vergleichbar mit dem Spannen einer Saite.

6.3 Dämpfungskoeffizienten

Zur Erklärung der Zunahme des Dämpfungskoeffizienten mit der Temperatur (vgl. Abbildungen 4.7, 4.8 und 5.10) wäre eine genauere Kenntnis des zugrundeliegenden Dämpfungsmechanismus nötig. Es kann hier festgestellt werden, dass der Dämpfungsvorgang scheinbar so verläuft, dass Energie aus der kollektiven Schwingungs-mode auf die einzelnen Freiheitsgrade der Atome dissipiert, was eine Zunahme der Entropie bedeutet. Der Vorgang wird so gedeutet, dass die ungeordnete Bewegung der einzelnen Atome um ihre Gleichgewichtspositionen über die Wechselwirkung unter den Atomen sozusagen zu Stößen führt, wobei nach und nach Energie der kollektiven Schwingung auf die einzelnen Freiheitsgrade übergeht. Diese Betrachtungsweise kann auch erklären, warum bei $T = 0\text{ K}$ keine Dämpfung beobachtet werden konnte. Bei 0 K findet lediglich die kollektive Schwingung statt, aber keine ungeordnete Bewegung um die Gleichgewichtspositionen, weswegen auch keine Stöße stattfinden. Die Zunahme des Dämpfungskoeffizienten mit der Temperatur wird zurückgeführt auf die mit der Temperatur wachsende, ungeordnete Bewegung der einzelnen Atomen und damit einer Zunahme der Stöße.

7 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Bestimmung der Abhängigkeiten der Schwingungsfrequenzen und Dämpfungskoeffizienten von Nanobrücken. Zu diesem Zweck wurden mit molekulardynamischen Methoden Simulationsstudien mit Argon- bzw. Silizium-Nanobrücken durchgeführt.

Die Brückengeometrien wurden durch Aneinandersetzen von Einheitszellen des jeweiligen Gittertyps erzeugt (vgl. Abschnitt 4.1 bzw. 5.1). Im Falle von Argon waren dies Brücken in der fcc- und hcp-Struktur, bei Silizium in der Diamantstruktur. Als Unterschied zwischen Argon- und Silizium-Nanobrücken wurde die Ausbildung einer Oberflächen- und Kantenrekonstruktion im Falle von Silizium gefunden.

Zur Temperaturregelung wurden die Brücken unter Verwendung eines Thermostaten (Andersen-Thermostat für Argon bzw. Nosé-Hoover-Thermostat für Silizium) bei unterschiedlichen Temperaturen thermalisiert.

Um eine Schwingungssimulation durchführen zu können wurde ein Einspannmechanismus implementiert um die Brücken anschließend durch Anlegen eines externen homogenen Kraftfeldes in transversaler Richtung auslenken zu können. Dieses Vorgehen hat sich als geeignet herausgestellt, eine quasi reine Anregung der Grundmode zu erhalten.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen und Dämpfungskoeffizienten wurden die Brücken bei verschiedenen Temperaturen thermalisiert. Es konnte festgestellt werden, dass die Schwingungsfrequenz deutlich mit steigender Temperatur abnimmt und dabei einen linearen Verlauf zeigt. Der Dämpfungskoeffizient nimmt dabei annähernd linear mit der Temperatur zu (vgl. Abschnitt 4.2.1 bzw. 5.2.1).

Weiterhin wurden Größenstudien durchgeführt, d.h. die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Brückenlänge bzw. -dicke untersucht. Hierbei konnte eine $1/l^2$ -Abhängigkeit festgestellt werden (vgl. Abschnitt 4.2.2 bzw. 5.2.3). Für Silizium-Brücken wurde außerdem die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Verlängerung durch vorangehende Streckung untersucht, die stark mit steigender Verlängerung ansteigt (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Die Ergebnisse für die Schwingungsfrequenzen konnten mit Vorhersagen der Elastizitätstheorie kontinuierlicher Medien verglichen werden und zeigen in guter Übereinstimmung die erwarteten Abhängigkeiten (vgl. Abschnitt 6.2). Die Ergebnisse für Dämpfungskoeffizienten konnten anhand einer mikroskopischen Betrachtungsweise plausibel gemacht werden. Die wesentliche Erkenntnis dabei ist, dass die Energie der kollektiven Schwingung der Brücke nach und nach auf die einzelnen Freiheitsgrade der Atome dissipiert. Die Analyse des zugrunde liegenden Dämpfungsmechanismus bedarf jedoch noch weitergehenden Studien (vgl. Abschnitt 6.3).

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die gewählten Methoden gut geeignet sind relevante Ergebnisse über die mechanischen Eigenschaften von Nanobrücken zu erzielen. Eine Fortführung bzw. Erweiterung der in dieser Arbeit durchgeführten Studien würde daher Sinn machen. Von Interesse wäre z.B. die Untersuchung weiterer Materialien unter Verwendung entsprechender Potentiale, wie z.B. NiTi-Legierungen [25] und Kohlenstoff [26][27][28], die z.B. aus experimenteller Hinsicht interessant sind. Mit NiTi-Legierungen könnten möglicherweise in der Frequenz schaltbare Nanobrücken erzeugt werden, wenn der Phasenübergang zwischen der Austenit- und Martensit-Phase durch geeignete äußere Kontrollparameter getriggert werden kann.

Im Hinblick auf die Untersuchung des Dämpfungsmechanismus wären weitere mikroskopische Untersuchungen nötig, um zu klären, wie genau die Dissipation der Energie der kollektiven Schwingung auf die einzelnen Atome stattfindet und welchen Einflüssen die Energiedissipation unterliegt. Ein Ansatzpunkt wäre z.B. der gezielte Einbau von Fehlstellen oder Kavitäten um untersuchen zu können, ob dort eine lokalisierte Dissipation der Energie stattfindet.

Schließlich wäre eine Erweiterung der entwickelten Methoden auf Nanomembranen möglich. Die zusätzliche Dimension könnte zu neuen Effekten führen, die analog zu Nanobrücken untersucht werden könnten.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Di Ventra, S. Evoy und J. R. Heflin. *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 2004.
- [2] A. N. Cleland. *Foundations of Nanomechanics – From Solid-State Theory to Device Applications*, Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 2002.
- [3] *Controlled nanosystems: interaction and interfacing to the macroscale. SFB 767 Funding Proposal 2008-2011*, Universität Konstanz (2007).
- [4] *Controlled nanosystems: interaction and interfacing to the macroscale. SFB 767 Funding Proposal 2012-2015*, Universität Konstanz (2011).
- [5] Q. P. Unterreithmeier, T. Faust und J. P. Kotthaus. Damping of Nanomechanical Resonators. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 027205 (2010).
- [6] C. Seoáñez, F. Guinea und A. H. Castro Neto. Surface dissipation in nanoelectromechanical systems: Unified description with the standard tunneling model and effects of metallic electrodes. *Phys. Rev. B* **77**, 125107 (2008).
- [7] A. Gusso. Acoustic electromechanical energy loss mechanism for suspended micro- and nanoelectromechanical resonators. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 193504 (2010).
- [8] P. Vashishta, R. K. Kalia und A. Nakano. *Multimillion Atom Molecular-Dynamics Simulations of Nanostructured Materials and Processes on Parallel Computers in Handbook of Materials Modeling*, Springer (Berlin, Heidelberg, New York), 2005.
- [9] M. Chu, R. E. Rudd und M. P. Blencowe. The Role of Reconstructed Surfaces in the Intrinsic Dissipative Dynamics of Silicon Nanoresonators. arXiv:0705.0015v1, 2007.
- [10] D. Frenkel und B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, 2002.

- [11] M. P. Allen und D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1987.
- [12] H. C. Andersen. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [13] F. H. Stillinger und T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [14] C. Abrams. *Case Study: Stillinger-Weber Silicon aus CHE 800-002: Molecular Simulation*,
Permanentlink: <http://www.webcitation.org/60cMcuYAX>
- [15] N. M. Putintsev und D. N. Putintsev. Method for Determining the Parameters of the Lennard-Jones Potential. *Doklady Phys. Chem.* **399**, 278 (2004).
- [16] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias und M. L. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Phys.* **87** (5), 1117 (1996).
- [17] G. J. Martyna und M. L. Klein. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* **97** (4), 2635 (1992).
- [18] S. J. Chapman. *Fortran 95/2003 for Scientists & Engineers*, McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2007.
- [19] W. Humphrey, A. Dalke und K. Schulten, VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **14**, 33 (1996).
<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- [20] Persistence of Vision Pty. Ltd. (2004). *Persistence of Vision Raytracer*.
<http://www.povray.org/>
- [21] The MathWorks (2011). *MATLAB R2011a*.
<http://www.mathworks.de/products/matlab/>
- [22] Grace Development Team (2008). Grace 5.1.21.
<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>
- [23] N. Roberts und R. J. Needs. Total energy calculations of missing dimer reconstructions on the silicon (001) surface. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 3139 (1989).

- [24] L. D. Landau, E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band VII – Elastizitätstheorie*, Akademie Verlag, 1991.
- [25] M. Vögele. Computersimulation von Nanobrücken aus binären Legierungen. Bachelorarbeit, Universität Konstanz, 2011.
- [26] A. S. Barnard und S. P. Russo. Development of an improved Stillinger-Weber potential for tetrahedral carbon using ab initio (Hartree-Fock and MP2) methods. *Molecular Physics* **100** (10), 1517 (2002).
- [27] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
- [28] D. W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).

Danksagung

- an Prof. Dr. Peter Nielaba für die Betreuung dieser Arbeit und die hilfreichen Diskussionen
- an Dr. Artur Erbe für die Begutachtung dieser Arbeit
- an alle Mitglieder des LS Nielaba für die Hilfsbereitschaft und für die angenehme Atmosphäre
- an Dr. Stefan Gerlach und Manuel Matt für die Hilfe bei technischen Schwierigkeiten
- an meine Familie und besten Freunde dafür, dass sie mich immer unterstützen