Beispiele zur Verknüpfung atomistischer Simulationen mit größeren Skalen

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Felix Konrad Ulomek
aus Hagen

Berichter: Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dr.h.c. Günter Gottstein
PD Dr.rer.nat. Volker Mohles
Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Robert Svendsen

Tag der mündlichen Prüfung: 29.07.2015

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Danksagung

Ich danke meinem Doktorvater Günter Gottstein für größtmögliche Freiräume bei meiner Arbeit.

Vielen Dank an Volker Mohles für die gute Zusammenarbeit. Wir haben den Schlüssel ausschließlich an Stellen ohne Licht gesucht. Glücklicherweise lag er dort auch.

Ich danke meinen zwei Bürokolleginnen Sijia Mu und Olga Sukhopar für die gute Arbeitsatmosphäre und die faszinierenden Einblicke in die chinesische, russische und deutsche Kultur.

Vielen Dank auch an den Rest meiner Kollegen für eine schöne und produktive Zeit am IMM.

Vielen Dank an Lasar Shvindlerman für seine Versuche, mir die russische Sprache beizubringen. Zumindest ein Wort kann ich jetzt gut aussprechen.

Mein Dank geht auch an das RWTH IT Center, welches mir ca. 5 Millionen CPU Kernstunden ohne bürokratischen Aufwand für die Simulationen in dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Abstract

The goal of this dissertation is the development and evaluation of scale hopping computational models to supplement or replace experimental research. In this work this is realized for two separate topics. The first model deals with thin silicon carbon layers on silicon wafers and their thermal stability. Modern transistors require a strained channel of the NMOS technology, because of increasingly small transistor size. This tensile strain can be achieved by decreasing the average lattice constant of silicon by alloying with carbon. Experiments indicated a loss in tensile strain during heat treatment, and especially layers doted with phosphorus are thermodynamically unstable. A model is proposed as the reason for relaxation such that substitutional carbon atoms form silicon-carbon dumbbells, creating a vacancy in the process. The acceleration of the process by phosphorus atoms is explained by the formation of phosphorus vacancy pairs, which shift the thermodynamic equilibrium in favor of the silicon carbon dumbbells. The underlying reactions of this model are simulated on three different scales. By molecular dynamics these mechanisms are identified as a possible reason for relaxation. By ab initio methods the formation energies of the foreign atoms are determined, as well as the energies of select atom combinations which were previously found plausible. By a nudged elastic band approach the migration energies of the proposed defect reactions are calculated. On the biggest length scale a statistical model is developed which describes the kinetics of the relaxation process in dependence of temperature and initial defect concentration. The previously calculated formation and migration energies are input parameters of the statistic model. In a comparison to experimental data the statistical model describes the relaxation behavior well and therefore validates the assumptions of the responsible mechanisms. The second topic deals with simulation of grain boundary mobility by molecular dynamics. These mobilities are an important property for mesoscopic recrystallization simulations and can only be determined laboriously by experiments. To get a statistical overview of the mobilities in dependence of the complex grain boundary geometry, a preferably automated method is necessary. In a common procedure to achieve this in molecular dynamics two fcc crystals are created, which form the desired grain boundary on their interface.

In this bicrystal system a potential energy between the crystals is applied, using a defined orientation parameter, which acts as a driving pressure to move the grain boundary. During this dissertation potentially severe problems with this method were recognized. The problems of the until now commonly used orientation parameter were eliminated. Other potential error sources introduced by the approximative nature of molecular dynamics are investigated, because in contrast to the atomic silicon defects ab initio calculations are not possible for grain boundaries. The found strong dependency of the calculated mobilities on the molecular dynamics potential suggest the determined mobility values are unreliable and that molecular dynamics should only be used for qualitative research on grain boundary motion at the current state of the art of MD potentials.

scale hopping, simulation, silicon, grain boundary

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Evaluation von skalenübergreifenden Modellen zur Unterstützung oder als Ersatz von experimentellen Untersuchungen. In der vorliegenden Arbeit wird dies anhand von zwei getrennten Themengebieten durchgeführt.
Das erste Thema behandelt dünne Silizium Kohlenstoff Schichten auf Si-Wafern und ihre thermische Stabilität. Moderne Transistoren verlangen wegen immer kleineren Strukturbreiten eine Zugspannung im Kanal der NMOS Technik. Diese Zugspannung kann durch eine Verringerung der mittleren Gitterkonstante von Silizium durch Einbau von Kohlenstoff erreicht werden. In experimentellen Befunden wurde festgestellt, dass die Verspannung einer Schicht nicht thermisch stabil ist und insbesondere eine Phosphordotierung der Schicht einen Entspannungsprozess beschleunigt. Es wird ein Modell vorgeschlagen, in dem die Entspannung der Schicht auf Platzwechselvorgängen zwischen substitutionellen Kohlenstoffatomen und Silizium-Kohlenstoff-Hanteln unter Bildung einer Leerstelle beruht. Die Beschleunigung des Prozesses durch zunehmende Phosphorkonzentration wird durch die Bildung von Phosphor Leerstellenpaaren erklärt, welche das thermodynamische Gleichgewicht zu Gunsten der Silizium-Kohlenstoff-Hanteln verschieben. Die diesem Modell zugrunde liegenden Reaktionen werden auf drei unterschiedlichen Simulationsskalen untersucht. Durch Molekulardynamik werden in Frage kommende Reaktionen für die Entspannung ermittelt. Durch ab initio Methoden werden sowohl Bildungsenergien der einzelnen Defekte als auch die Energien von Atomkombinationen bestimmt, die zuvor als plausibel festgestellt wurden. Durch die Nudged-Elastic-Band Technik werden die Migrationsenergien der einzelnen vorgeschlagenen Reaktionen bestimmt. Auf der größten Skala wird ein statistisches Modell entwickelt, welches die Kinetik des Entspannungsprozesses in Abhängigkeit von Temperatur und Ausgangskonzentrationen beschreibt. Die zuvor atomistisch berechneten Bildungs- und Migrationsenergien sind hierbei Eingangsparameter des statistischen Modells. Im Vergleich zum Experiment kann das statistische Modell den Entspannungsverlauf gut beschreiben und validiert somit die Annahmen über den zugrunde liegenden Mechanismus.

Das zweite Themengebiet handelt von der Simulation von Korngrenzenmobilität durch Molekulardynamik. Diese Mobilitäten sind für die mesoskopische Simulation von Rekristallisation wichtige Ausgangsgrößen und können nur schwer durch Experimente ermittelt werden. Um einen statistischen Überblick über die Mobilität in Abhängigkeit der komplexen Korngrenzengeometrie zu erhalten, ist ein möglichst automatisiertes Verfahren nötig. In einem gebräuchlichen Verfahren der Molekulardynamik werden dazu zwei Kristalle erzeugt, welche an ihrer Kontaktfläche die gewünschte Korngrenze bilden. In diesem Bikristallsystem wird durch Definition eines Orientierungsparameters eine Energiedifferenz zwischen den zwei Kristallen aufgebracht, welche einen Druck auf die Korngrenze ausübt um sie anzutreiben. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden jedoch potentiell schwerwiegende Mängel dieses Verfahrens festgestellt. Die Probleme des bis dato verwendeten Orientierungsparameters wurden durch eine neue Definition behoben. Da eine direkte Berechnung durch ab initio Methoden für Korngrenzen im Unterschied zu den atomaren Siliziumdefekten nicht möglich ist, werden die Einflüsse von potentiellen Fehlerquellen betrachtet. Eine gefundene starke Abhängigkeit der Mobilität vom MD Potential legt nahe, dass die berechneten Werte sehr unzuverlässig sind und MD bei dem derzeitigen Stand der Technik nur zum qualitativen Verständnis der Korngrenzenbewegung eingesetzt werden sollte.

skalenübergreifend, Simulation, Silizium, Korngrenze

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Simulations Methoden **5**

2.1 Molekulardynamik 5

2.1.1 Molekulardynamik Potentiale 7

2.1.1.1 Embedded Atom Method 7

2.1.1.2 MEAM 8

2.1.1.3 Bond-order Potential 8

2.1.2 Thermo- und Barostate 10

2.2 Ab initio Simulationen 12

2.2.1 Bindungsenergien 12

2.2.2 Nudged Elastic Band 13

3 Mechanisch verspannte Silizium-Kohlenstoff Schichten **17**

3.1 Einleitung 17

3.2 Theorie 18

3.2.1 Mechanische Kräfte 18

3.2.2 Atomare Defekte 20

3.2.3 Diffusion 22

3.2.4 Liniendefekte 28

3.2.5 Elektronische Effekte durch Dotierung 29

3.3 Experimente 30

3.3.1 Messung der Entspannungskinetik 30

3.3.2 Langzeit Messungen 34

3.3.3 Analyse der Zusammensetzung 35

3.4 Simulation 39

3.4.1 Linear elastische Simulationen 39
3.4.2 Molekular Dynamik Simulationen 42
3.4.2.1 Wahl der Randbedingungen 42
3.4.2.2 Überprüfung der Reaktionsmechanismen . . . 44
3.4.2.3 Diffusionssimulationen 45
3.4.2.4 Thermodynamische Stabilität von Reaktionsprodukten 51
3.4.3 Ab-initio Simulationen 58
3.4.3.1 Bildungsenergie 62
3.4.3.2 Wanderungsenergie 69
3.4.4 Statistische Entspannungsmodelle 73
3.4.4.1 Mechanische Triebkraft 73
3.4.4.2 Chemischer Mechanismus 77
3.4.4.3 Reduziertes chemisches Modell I 85
3.4.4.4 Anfangsbedingungen 87
3.4.4.5 Reduziertes chemisches Modell II 89
3.4.4.6 Detailliertes chemisches Modell 91
3.5 Ergebnisse 93
3.5.1 Bester Fit des reduzierten Modells I 94
3.5.2 Bester Fit des detaillierten Modells 101
3.6 Diskussion 107

4 Mobilität von Großwinkelkorngrenzen 111
4.1 Einleitung 111
4.2 Theorie 112
4.2.1 Korngrenzen Klassifikation 112
4.2.2 Bewegungsmechanismen von Korngrenzen 116
4.2.3 Mobilität 117
4.3 Künstliche Kräfte auf Korngrenzen 119
4.3.1 Die Notwendigkeit künstlicher treibender Kräfte 119
4.3.2 Janssens treibende Kraft 120
4.3.3 Symmetrische treibende Kraft: SCODF 123
4.3.4 Energy Conserving Orientational force 126
4.3.5 Alternative künstliche Kräfte 131

4.4 Simulationsbedingungen 132
4.4.1 Energieerhaltung 132
4.4.2 Korngrenzenmobilität 133
4.4.2.1 Acht Referenzkorngrenzen 135
4.4.2.2 Mendelev Korngrenze 137
4.4.2.3 Antithermische Korngrenze 138
4.4.2.4 Thermodynamisch freie Energie 139
4.4.3 Phasenumwandlung 139
4.4.4 Potentialevaluierung 144
4.5 Ergebnisse 149
4.5.1 Energieerhaltung 149
4.5.2 Korngrenzenmobilität 153
4.5.2.1 Acht Referenzkorngrenzen 153
4.5.2.2 Mendelev Korngrenze 159
4.5.2.3 Athermische Korngrenze 160
4.5.3 Phasenumwandlung 162
4.6 Diskussion 167

5 Zusammenfassung **179**

Kapitel 1

Einleitung

Simulation hat mit stetiger Verbesserung der Computertechnologie in vielen Bereichen des Lebens Einzug gefunden. Ein gutes Beispiel für den direkten Nutzen von Computerberechnungen für den Durchschnittsbürger ist der Wetterbericht, welcher ohne die computergestützte zeitliche Extrapolation von Satellitenbildern nicht in der heutigen Genauigkeit möglich wäre. Die Nutzung eines Computers bietet sich generell an sobald ein Sachverhalt mathematisch beschrieben werden kann, jedoch zu komplex für eine analytische Lösung ist. Daher sind Simulationen besonders in Natur- und Ingenieurwissenschaften sehr nützlich. Zum Beispiel können in den Naturwissenschaften experimentell nicht zugängliche Phänomene untersucht und in den Ingenieurwissenschaften vor der Erstellung von Prototypen die Eigenschaften von Bauteilen geprüft werden. Durch schneller verfügbare, reichhaltigere Informationen können bessere Entscheidungen getroffen, Projekte beschleunigt und dadurch Zeit und Geld gespart werden.
Simulation ist jedoch nur so gut wie das zugrunde liegende Modell. Liegen falsche Annahmen oder eine unzureichende Näherung des Modells vor kann eine zutreffende Vorhersage höchstens zufällig getroffen werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft eines mathematischen Modells ist seine Fähigkeit, möglichst viele Informationen im Verhältnis zu den Eingangsparametern zu produzieren. Ein sehr gutes Beispiel für ein solches Modell ist die Schrödingergleichung, bzw. die Dichtefunktionaltheorie welche die Schrödingergleichung für Systeme vieler Elektronen erst numerisch lösbar macht. Als ab initio Methode können mit dieser Theorie ohne jegliche Abhängigkeit von Eingangsparametern zahlreiche

physikalische Eigenschaften berechnet werden. Die berechneten Eigenschaften entstehen aus dem Modell selbst, aus seinen Annahmen über die Struktur der Materie und einer mathematischen Näherung.
Erste Arbeiten zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurden bereits 1964 von Kohn und Hohenberg [42] und 1965 von Kohn und Sham [56] veröffentlicht, lange bevor Rechenkapazitäten zur Lösung einfachster Rechenprobleme zur Verfügung standen. 1998 erhielt Walter Kohn den Nobelpreis für Chemie für diese großartige visionäre Leistung.
Ein Simulationsmodell, welches von sich behaupten kann ohne Parameter auszukommen, da es „von Grund auf“ arbeitet, ist jedoch die Ausnahme. In der Praxis existieren zahlreiche Näherungen, welche in verschiedenen Situationen unterschiedliche Stärken und Schwächen zur Lösung der Schrödingergleichung besitzen, sodass die Wahl dieser Annahmen den Parameterraum der ab initio Methoden bildet. Aufgrund der benötigten Rechenzeit sind ab initio Methoden auf die Berechnung von etwa hundert Atomen beschränkt. Auch bei weiterer Gültigkeit des Mooreschen Gesetzes und dem damit verbundenen Anstieg der Rechenleistung wird diese Grenze in absehbarer Zeit nicht maßgeblich erhöht, sodass diese Beschränkung bestehen bleibt. Um auf eine mehrere Nanometer umfassende Skala zu kommen gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder die ab initio Theorien müssen maßgeblich beschleunigt, oder ein größerer Kompromiss hinsichtlich der Genauigkeit der Simulation muss eingegangen werden. Beide Ansätze werden tatsächlich verfolgt, z.B. in der DFT die Beschleunigung der Rechnungen durch das Training neuronaler Netze [13], oder Optimierung der vorhandenen Simulationslösungen für spezifische Probleme. Hierbei ist das Ziel jedoch meistens nicht der Vorstoß in größere Längen- und Zeitskalen, sondern die bereits beträchtlichen Rechenzeiten herabzusetzen. Für höhere Skalen existiert einerseits die ab initio Molekulardynamik, welche durch die Wahl von Pseudopotentialen die Genauigkeit geringfügig herabsetzt, jedoch noch immer auf einem „first principles“ Ansatz beruht. Eine Größenbeschränkung besteht hier bei etwa 1000 Atomen [13].
Molekulardynamik hingegen ist auf einer Skala von Tausenden bis mehreren Millionen von Atomen möglich. Bei diesem Verfahren wird konzeptionell auf die Simulation von Elektronen verzichtet. Die Interaktion zwischen den Atomen wird durch empirische entwickelte Potentiale beschrieben. In ihrer Komplexität

reichen sie von fest verketteten harmonischen Potentialen für Atome eines Moleküls über Potentiale, die ein einfaches Kugelmodell für Festkörper beschreiben (Lennard-Jones [92]), bis zu sehr komplexen Potentialen. Eine Näherung für die meisten Potentiale ist, dass nur die Interaktion mit Nachbaratomen in einer kleinen Umgebung berechnet wird. In der Simulation von Festkörpern wird dabei teilweise nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbaratomen berücksichtigt. Die Potentiale beruhen neben ihrer mathematischen Form auf einer Anzahl von mühevoll eingestellten Parametern, mit denen eine Reihe von Eigenschaften möglichst gut abgebildet werden. Dies ist ein Kompromiss und limitiert grundsätzlich die Möglichkeiten für die Molekulardynamik, sinnvoll eingesetzt zu werden. Ein Problemlösungsansatz sind die „Analytischen Bond-order Potentiale“ [32]. Hier werden Potentiale aus theoretischen Grundlagen entwickelt, welche nicht von empirischen Parametern abhängen, jedoch bei der steigenden Rechenkapazität in den nächsten Jahren in die Größenordnung der Molekulardynamik vorstoßen könnten.

Auf meso- und makroskopischer Skala variieren die Arten von Simulationen sehr, da sie dem individuellen Problem angepasst werden müssen. Dabei werden statistische Größen betrachtet, da mit Rückblick auf die atomare Skala immer eine Vielzahl von Teilchen betrachtet wird. Diese einzelnen Teilchen sind jedoch auf größeren Skalen irrelevant, nur ihr Verhalten als Gruppe spielt eine Rolle. Genau wie die Molekulardynamik haben alle Simulationsmodelle auf größeren Skalen das Problem der Abhängigkeit von Eingangswerten und deren maßgebliche Auswirkungen auf die Qualität der Vorhersagen der Simulation. Teilweise können diese durch experimentelle Messungen oder durch ein anderes Simulationsmodell bestimmt werden. Dies ist jedoch nur für Modelle möglich, welche eine physikalische Äquivalenz besitzen. Auch mit reinen mathematischen Modellen kann oft ein sehr guter Erfolg erzielt werden, häufig werden dabei frei wählbare Parameter angepasst bis das Modell das beste Ergebnis nach definierten Kriterien erreicht.

Für eine Verknüpfung von Simulation verschiedener Skalen ist es aber unbedingt nötig, physikalisch basierte Modelle zu entwickeln. Nur physikalische Parameter sind Schnittstellen zu Simulationsmodellen auf anderen Skalen oder zu Experimenten. Auch die Aussagekraft eines einzigen Modells wird durch physikalische Parameter stark erhöht, da das Verhältnis der „freien“ Parameter zu

Vorhersagen des Modells verbessert wird. Ein gutes Beispiel dafür ist die im Sonderforschungsbereich 761 - „Stahl ab initio“ gewählte Materialeigenschaft der Stapelfehlerenergie. Diese Größe zeigt auf vielen Skalen eine Auswirkung und eignet sich somit hervorragend für einen Austausch über Skalen- oder Methoden-Änderungen hinweg.
In einem kompletten „bottom up“ Ansatz ist jedoch auch der Austausch von sehr spezifischen physikalischen Größen unerlässlich. In dieser Arbeit sollen daher diese physikalischen Größen identifiziert, und für eine Verknüpfung verschiedener Simulationsmodelle genutzt werden.

Kapitel 2

Simulations Methoden

2.1 Molekulardynamik

In der Molekulardynamik [92] (MD) werden Wechselwirkungen zwischen Molekülen oder Atomen für kleine Zeitintervalle berechnet. Zwischen den Teilchen einer Molekulardynamik-Simulation wirkt ein zuvor definiertes Potential, welches die Wechselwirkung zwischen den Teilchen bestimmt. Die Kräfte auf die Atome ergeben sich als Ableitung dieses Potentials. Es werden die newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst. Nach einem numerischen Zeitintegrationsschema werden aus den Kräften auf jedes Atom ihre Position und Geschwindigkeit in diskreten Zeitschritten aktualisiert. Die Größe der Zeitschritte ist dabei üblicherweise in der Größe einer Femtosekunde. Abhängig von dem genutzten Potential können MD Systeme in der Größe von 100 bis 1000000 Atomen für Zeiträume von einigen Nanosekunden berechnet werden. Die Wahl des Potentials beeinflusst dabei die Größe des Systems, da in der Regel Simulationsparameter so gewählt werden, dass unabhängig vom Stand der Rechenkapazität eine Simulation maximal 100 Stunden dauert. Es besteht die Möglichkeit von ab initio MD, jedoch werden hauptsächlich zahlreiche empirische Potentiale für MD eingesetzt, die sich einerseits durch die mathematische Form und andererseits durch ihre Parametrisierung unterscheiden. Bei der Erstellung eines empirischen Potentials für ein chemisches Element wird für das verwendete mathematische Modell ein Satz von Parametern erstellt, welcher einen Satz von physikalischen Eigenschaften dieses Elements möglichst gut repräsentiert. Dabei können unterschiedliche Gewichtungen auf unterschiedliche Material-

eigenschaften gelegt werden, sodass für das selbe mathematische Modell eines Potentials unterschiedliche Parametrisierungen [69, 73, 125] selbst für das selbe Element vorliegen und besser für unterschiedliche Anwendungsbereiche geeignet sind. Einige in dieser Arbeit verwendeten Potentialtypen werden in Abschnitt 2.1.1 beschrieben.

MD Simulationen liefern als primäres Ergebnis die Position jedes einzelnen Teilchens für jeden Zeitschritt. In den meisten Fällen ist dies nicht das gewünschte Ergebnis, sondern die benötigten Informationen müssen noch durch Nachbearbeitung aus diesen Daten gewonnen werden. Dabei ist die Feststellung der Trajektorie eines einzelnen Fremdatoms für die Untersuchung von Diffusion noch relativ einfach, die Erkennung von Korngrenzen wie in Kapitel 4 benötigt jedoch bereits die Berechnung eines Orientierungsparameters. Atomare Mechanismen bei der Bewegung der Korngrenzen sind dabei besonders schwer zu verfolgen, da thermische Bewegungen die Mechanismen überlagern.

Es existieren zahlreiche verschiedene Implementationen von MD, z.B. LAMMPS [1, 89], KISSMD [2], HOOMD-blue [3], NAMD [4] und viele mehr. Zu Beginn dieser Arbeit wurde ein persönlicher MD Code entwickelt und für einige Simulationen genutzt. Die Grundlagen der MD, die Potentiale und die Lösung der Bewegungsgleichungen sind relativ einfach, jedoch wurden alle weiteren Simulationen dieser Arbeit mit der MD Software LAMMPS durchgeführt. Vorteile dieser Software liegen in der Vielfalt der bereits implementierten Optionen (z.B. Potentiale inklusive von Parametern) und der bereits vorhandenen Parallelisierung.

Ebenso existiert eine Vielzahl von Visualisierungslösungen für Molekulardynamik, jede mit ihren spezifischen Vor- und Nachteilen. *AtomEye* [5, 65] wurde in allen Darstellungen von atomaren Konfigurationen in Kapitel 3 eingesetzt. Speziell wurde hierbei die Fähigkeit von AtomEye genutzt, Von Mises Spannungen [124] anhand der Art und Position der Atome zu berechnen und grafisch darzustellen. *VMD* [6, 46, 102] wurde in Kapitel 3 zur Visualisierung der ab initio Daten genutzt, da es in der Lage ist, Elektronenwolken darzustellen. Sowohl *OVITO* [7, 105] als auch AtomEye wurden zur Darstellung der Korngrenzenstrukturen in Kapitel 4 verwendet.

2.1.1 Molekulardynamik Potentiale

Potentiale beschreiben in der Molekulardynamik die Wechselwirkung von Teilchen miteinander. Im Folgenden werden nur die in dieser Arbeit eingesetzten Potentiale beschrieben.

2.1.1.1 Embedded Atom Method

Die Embedded Atom Method [29] (EAM) ist eine Methode zur Approximation der Gesamtenergie einer beliebigen Anordnung von Atomen in einem Material. Die Energie einer solchen Anordnung wird durch eine Summe von elektrostatischen Paarwechselwirkungen und einer Einbettungsfunktion der Atome in die lokale Elektronenenergiedichte beschrieben.
Äquivalent zur Dichtefunktionaltheorie beschreibt EAM das System als Funktion einer Elektronendichte, nutzt aber die Näherung, dass die lokale Elektronendichte eine einfache Superposition der Elektronendichte der Einzelatome ist. Das EAM Potential wird vielfach in der MD Simulation von Metallen genutzt. Für ein EAM System mit einem einzigen Element werden drei Funktionen genutzt um das System zu beschreiben, die Einbettungsfunktion, die Elektronendichtefunktion und das Paarwechselwirkungspotential. Die Parameter dieser Funktionen werden in der Regel an ausgewählte Materialeigenschaften angepasst, welche experimentell und/oder durch ab initio ermittelt wurden.

Die Gesamtenergie eines EAM Potentials ist gegeben als:

$$E_{total} = \frac{1}{2}\sum_{i<j}^{N}\phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + \sum_{i}^{N}F_{\alpha}(n_i) \tag{2.1}$$

$$n_i = \sum_{j\neq i}^{N}\rho_{\beta}(r_{ij}) \tag{2.2}$$

dabei beschreibt $r_{ij} = |\vec{r_{ij}}|$ den Abstand zwischen den Atomen i und j, $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ den Paarwechselwirkungsterm für die elektostatische Kern-Kern Abstoßung und $F_{\alpha}(n_i)$ den anziehenden Term für den Energiegewinn des Ionenkerns wenn er in die Elektronendichte n_i eingebettet wird, welche eine Superposition der lokalen Elektronendichten $\rho_{\beta}(r_{ij})$ ist [29]. α und β beschreiben die chemischen Elemente der Atome i und j.

2.1.1.2 MEAM

Die Modified Embedded Atom Method [12] (MEAM) ist eine Erweiterung der EAM (Abschnitt 2.1.1.1) um einen zusätzlichen Term, welcher Dreikörperwechselwirkungen beschreibt. Diese Modifikation gegenüber EAM erlaubt eine realistischere Simulation von Elementen mit Atombindungen, die stark richtungsabhängig sind. Indirekt impliziert dies auch eine Potentialreichweite, welche die übernächsten Atomnachbarn berücksichtigt. Dies kann die Genauigkeit des Potentials verbessern, erhöht aber auch die benötigte Rechenzeit um etwa den Faktor 3-5.

Die Gesamtenergie eines MEAM Potentials ist gegeben als:

$$E_{total} = \frac{1}{2}\sum_{i<j}^{N}\phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + \sum_{i}^{N}F_{\alpha}(n_i) \tag{2.3}$$

$$n_i = \sum_{j\neq i}^{N}\rho_{\beta}(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{j,k\neq i}^{N}f_{\alpha\beta}(r_{ij})f_{\alpha\gamma}(r_{ik})g_{\alpha}(\cos\phi_{jik}) \tag{2.4}$$

dabei beschreibt $r_{ij} = |\vec{r_{ij}}|$ den Abstand zwischen den Atomen i und j, $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ den Paarwechselwirkungsterm für die elektostatische Kern-Kern Abstoßung und $F_{\alpha}(n_i)$ den anziehenden Term für den Energiegewinn des Ionenkerns wenn er in die Elektronendichte n_i eingebettet wird, welche eine Superposition der lokalen Elektronendichten $\rho_{\beta}(r_{ij})$ ist. α, β und γ beschreiben die chemischen Elemente der Atome i, j und k. Der zusätzliche Dreikörperterm beeinflusst die Elektronendichte durch die Abhängigkeit von $f_{\alpha\gamma}$ und $g_{\alpha}(\cos\phi_{jik})$. Dabei ist ϕ_{jik} der Winkel zwischen den Atomen i, j und k mit i als zentralem Atom.

2.1.1.3 Bond-order Potential

Bond-order Potentiale sind eine ganze Klasse von empirischen oder analytischen Potentialen. Die Potentiale dieser Klasse verfolgen die gemeinsame Idee, dass die chemische Bindungsstärke von der atomaren Umgebung abhängt, d.h. der Art und Zahl der Bindungen, sowie auch Bindungswinkel und Länge.
Alle Potentiale dieser Klasse haben die Form:

$$V(r_{ij}) \;=\; V^{\underline{R}epulsiv}(r_{ij}) + b(\vec{r}_{ij},\vec{r}_{ik})V^{\underline{A}ttraktiv}(r_{ij}) \tag{2.5}$$

Damit besteht das Potential aus zwei einfachen Paarpotentialen, abhängig von dem Abstand r_{ij} zwischen den Atomen, wird jedoch von einem Dreikörperterm $b(\vec{r}_{ij},\vec{r}_{ik})$ modifiziert. Dabei hängt die Funktion b explizit von der Umgebung des Atoms i ab.

Speziell wurden in dieser Arbeit zwei Parametrisierungen eines Bond-order Potentials nach Tersoff [110, 111] eingesetzt, das Silizium-Kohlenstoff Potential von Erhart und Albe [34] und das Eisen-Potential von Müller et al. [80].

Die Gesamtenergie ist als Summe von individuellen Bindungsenergien definiert:

$$E \;=\; \sum_{i<j} f(r_{ij}) \left[V^R(r_{ij}) - \frac{b_{ij}+b_{ji}}{2} V^A(r_{ij}) \right] \tag{2.6}$$

Das repulsive Potential $V^R(r_{ij})$ und attraktive Potential $V^A(r_{ij})$ sind definiert als:

$$V^R(r_{ij}) \;=\; \frac{D_0}{S-1} \exp\left(-\beta\sqrt{2S}(r_{ij}-r_0)\right) \tag{2.7}$$

$$V^A(r_{ij}) \;=\; \frac{SD_0}{S-1} \exp\left(-\beta\sqrt{2/S}(r_{ij}-r_0)\right) \tag{2.8}$$

Dabei beschreibt S einen frei wählbaren Parameter, D_0 die Dimerbindungsenergie und r_0 die zugehörige Bindungslänge. β ist ein weiterer Parameter mit der Dimension 1/Länge.
Die Wirkungsreichweite ist durch die Cutofffunktion $f^c(r)$ festgelegt:

$$f(r_{ij}) \;=\; \begin{cases} 1, & r_{ij} \le R-D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sin\left(\frac{\pi}{2}(r_{ij}-R)/D\right), & |R-r_{ij}| \le D, \\ 0, & r_{ij} \ge R+D \end{cases} \tag{2.9}$$

Dabei sind R und D frei wählbar. Die Dreikörperwechselwirkungen des Potentials werden durch den Parameter b_{ij} beschrieben:

$$b_{ij} = (1+\chi_{ij})^{-\frac{1}{2}} \tag{2.10}$$

$$\chi_{ij} = \sum_{k\neq i,j} f(r_{ik})g(\theta_{ijk})\exp[2\mu(r_{ij}-r_{ik})] \tag{2.11}$$

Die Funktion $g(\theta_{ijk})$ beschreibt die Winkelabhängigkeit des Potentials:

$$g(\theta_{ijk}) = \gamma\left(1+\frac{c^2}{d^2}-\frac{c^2}{d^2+[h+\cos\theta_{ijk}]^2}\right) \tag{2.12}$$

Dabei ist ϕ_{jik} der Winkel zwischen den Atomen i, j und k mit i als zentralem Atom.
Alle Parameter auf denen dieses Potential beruht $(D_0, S, \beta, r_0, D, \mu, \gamma, c, d, h)$ werden für jede Atomkombination i,j bzw. i,j,k entsprechend der chemischen Elemente der Atome gewählt. Der Übersichtlichkeit halber wurden diese Abhängigkeiten der Konstanten von den jeweiligen Atomsorten in den Formeln nicht berücksichtigt. Die Parameter sind für das Silizium-Kohlenstoff Potential in der Publikation von Erhart und Albe [34] und für das Eisen-Potential in der Publikation von Müller et al. [80] tabellarisch aufgelistet.

2.1.2 Thermo- und Barostate

Allgemein bezeichnet ein *Ensemble* eine Menge von Teilchensystemen im thermodynamischen Gleichgewicht. Das *Mikrokanonische Ensemble* (NVE) beschreibt ein System welches keinerlei Möglichkeit hat Teilchen (N), Volumen (V) oder Energie (E) mit der Außenwelt auszutauschen. Die atomaren Trajektorien in einer MD Simulation ergeben sich nur durch einen Austausch von potentieller und kinetischer Energie der Teilchen untereinander. Für eine Simulation der meisten physikalischen Prozesse ist das mikrokanonische Ensemble ungeeignet. Durch die unrealistisch kleine Systemgröße in MD können diese physikalischen Prozesse leicht erhebliche Temperaturveränderungen bewirken, welche in größeren (realistischen) Systemen nicht auftreten würden.

Eine große Verbesserung ist daher das *Kanonische Ensemble* (NVT) welches Teilchenzahl (N), Volumen (V) und Temperatur (T) konstant hält. Die Steuerung der Temperatur übernimmt dabei ein *Thermostat*, welches dem System

auf verschiedene Arten Energie zu- oder abführen kann, um die Temperatur konstant zu halten. Die momentane Temperatur ist für ein MD System proportional zur kinetischen Energie aller Partikel der Simulation [92].

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{|p_i|^2}{2m_i} = \frac{3Nk_BT}{2} \tag{2.13}$$

So ist die einfachste Möglichkeit, eine konstante Temperatur T_0 herbeizuführen, das *Velocity Scaling*, eine Multiplikation der Geschwindigkeit eines jeden Partikels mit dem Faktor $\lambda = \sqrt{T_0/T(t)}$. Ein Problem dieses Ansatzes ist jedoch, dass keine Temperaturfluktuationen erlaubt werden, welche jedoch im Kanonischen Ensemble vorhanden sein sollten. Velocity Scaling eignet sich somit vor allem für ein schnelles Einstellen einer Temperatur eines Systems, danach sollte zu einem anderen Thermostat gewechselt werden. Dies ist ebenso für das *Berendsen Thermostat* [14] der Fall, welches die Temperatur des Systems ebenfalls skaliert, jedoch mit einem Kopplungsfaktor, welcher die Temperatur exponentiell an die gewünschte Temperatur annähert.

Zwei fortgeschrittene Thermostate, welche ein kanonisches Ensemble erzeugen sind das *Langevin Thermostat* [93] und *Nose-Hoover Thermostat* [84]. Das Langevin Thermostat addiert zu jeder Atomgeschwindigkeit einen Fluktuationsterm, dessen Mittelwert Null ist und der keine Zeitkorrelation aufweist. Das Nose-Hoover Thermostat hingegen modelliert eine Kopplung des Systems mit einem virtuellen Wärmebad und modifiziert die Bewegungsgleichungen des Systems entsprechend. Weitere Details zu Thermostaten sind in Referenz [47] zu finden.

Das *isothermisch-isobarische Ensemble* (NPT), mit konstanter Teilchenzahl (N), Druck (P) und Temperatur (T) realisiert durch ein Barostat zusätzlich zum Kanonischen Ensemble einen konstanten Druck auf das System. In den meisten Fällen wird dieser Druck als Null gewählt. Der Druck in einer MD Simulation lässt sich nach dem Clausiusschen Virialtheorem [24] berechnen:

$$P = \frac{2}{3V}\left(E_{kin} - \frac{1}{2}\sum_{i<j} r_{ij} f(r_{ij})\right) \tag{2.14}$$

Dabei ist P der Druck, V das Volumen und $f(r_{ij})$ die Kraft zwischen den Partikeln i und j bei einer Distanz von r_{ij}. Auch bei den Barostaten gibt es eine Vielzahl von Methoden, z.B. Berendsen- und Nose-Hoover Barostat, welche auf gleiche Weise wie die gleichnamigen Thermostate arbeiten, in diesem Fall jedoch nicht die Atomgeschwindigkeiten sondern die interatomaren Distanzen und die Simulationsboxgröße modifizieren.

Durch ein Barostat können auch anisotrope globale Spannungszustände eingestellt werden, z.B. ein Druck von Null in eine Raumdimension, und ein konstanter Unterdruck in beide übrigen Raumdimensionen.

2.2 Ab initio Simulationen

Ab initio (aus dem lateinischen „von Anfang an“) bezeichnet hier das Lösen der Schrödingergleichung [95] unter alleiniger Verwendung von Naturkonstanten. Im Besonderen wird hierdurch eine Berechnung von Ergebnissen ohne experimentelle Messungen bezeichnet, welche eine genauere Bestimmung der einfliessenden Effekte in physikalische Vorgänge erlaubt.
Die Schrödingergleichung beschreibt die zeitliche Entwicklung von nichtrelativistischen Quantensystemen. In der vorliegenden Arbeit werden damit vor allem Energiezustände von unterschiedlichen atomaren Defekten in Festkörpern durch die *Vienna ab initio Simulation Package* [8] (VASP) berechnet. Diese löst die Mehrkörperschrödingergleichung entweder durch Dichtefunktionaltheorie (DFT), die Hartree-Fock Näherung (HF) oder Mischformen (hybrid).

2.2.1 Bindungsenergien

An dieser Stelle wird nur ein allgemeiner Überblick über das Verfahren zur Bestimmung von Bindungsenergien durch ab initio Methoden gegeben. Eine ausführliche Beschreibung der Feinheiten des Verfahrens wurde bereits hervorragend in [41] beschrieben.
Die Simulation für eine Berechnung der Bindungsenergie besteht aus einem mathematischen Minimierungsproblem der betrachteten atomaren Anordnung. Nach der Born-Oppenheimer Näherung [17] werden dabei die Energieminimie-

rungen von Kristallstruktur und Elektronendichte entkoppelt, denn die Ionenrümpfe bewegen sich aufgrund ihrer deutlich höheren Masse wesentlich langsamer als ihre Elektronen. Daher besteht die Energieminimierung in VASP in einer Iteration stets aus zwei Rechenschritten. Zuerst wird die Elektronendichte an die aktuell vorhandene Kristallstruktur angepasst. Aus der daraus resultierenden stabilen Elektronendichte werden Kraftvektoren auf die Ionen berechnet und proportional zu diesen Kräften ein Stück bewegt. Ebenso kann in diesem Schritt, falls gewünscht, das Volumen der Simulationsbox angepasst werden. Nach dieser Bewegung der Ionen beginnt der Algorithmus von neuem mit einer Optimierung der Elektronendichte. Diese Schritte wechseln sich ab bis bei der Verschiebung der Ionen keine Energieänderung oberhalb eines zuvor festgelegten Toleranzwertes mehr festzustellen ist.
Das Ergebnis einer solchen Simulation ist die Bindungsenergie des Gesamtsystems, die Geometrie der resultierenden Anordnung von Ionen, sowie die elektronische Bandstruktur.
Aus unterschiedlichen minimierten Konfigurationen, welche sich z.B. durch das Entfernen eines einzigen Atoms unterscheiden, können Bildungsenergien atomarer Defekte berechnen werden.

2.2.2 Nudged Elastic Band

Ab initio Methoden sind Aufgrund ihres hohen Rechenaufwands hauptsächlich in der Lage, statische Anordnungen von Atomen zu berechnen. Jedoch sind auch „dynamische Eigenschaften“ wie Übergangszustände (instabile Gleichgewichte) zwischen zwei Zuständen von hohem Interesse. Ein etabliertes Verfahren für die Bestimmung von solchen Sattelpunkten, bzw. den gesamten Reaktionspfaden ist die *Nudged Elastic Band* [70, 51] (NEB) Methode.
Hierbei wird zunächst angenommen, dass Start- und Endzustand der chemischen Reaktion, bzw. atomaren Bewegung bekannt und stabile Zustände sind (Abb. 2.1). Zwischen diesen Positionen werden in gleichem Abstand Zwischenzustände der Reaktion positioniert. Dies geschieht entweder auf einer geraden Linie zwischen Start- und Endzustand wie in Abbildung 2.1 dargestellt, oder entlang eines bereits vermuteten Lösungspfades. Zwischen den benachbarten Zuständen eines solchen Bandes wirkt nun eine zusätzliche elastische Kraft. Wird nun eine Energieminimierung des Systems wie im vorherigen Abschnitt

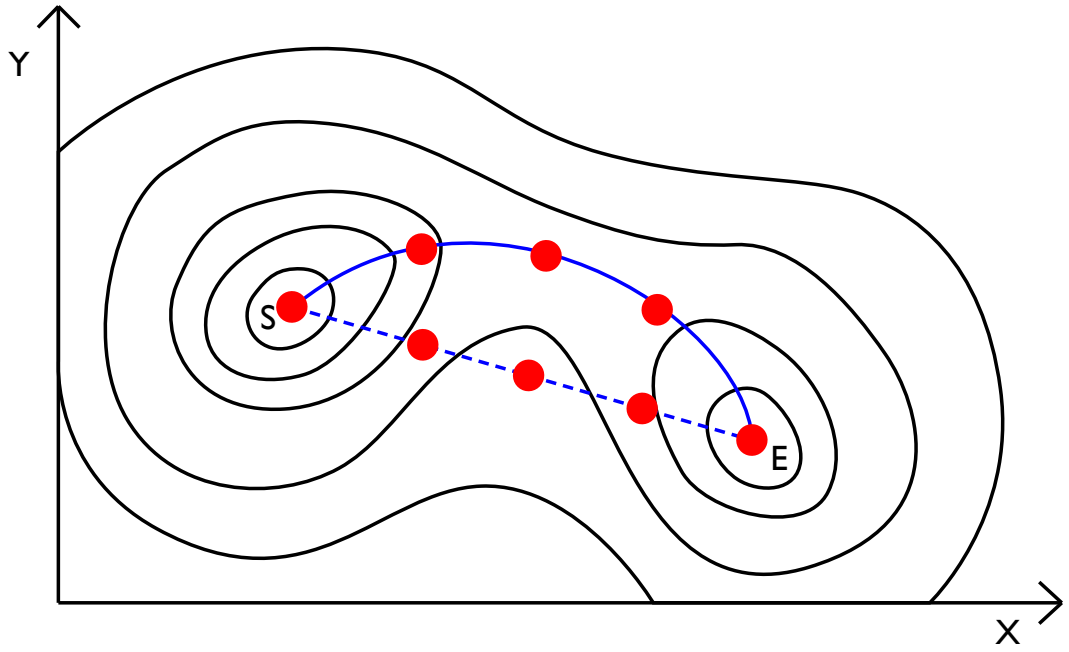


Abbildung 2.1: Schemazeichnung einer Nudged Elastic Band Rechnung: Um den minimalen Energiepfad zwischen Startzustand S und Endzustand E zu bestimmen, wird ein Ausgangsenergiepfad erzeugt, welcher die beiden Zustände räumlich verbindet (gestrichelte Linie). Eine Reihe von Zwischenzuständen wird entlang der Linie positioniert. Die Position der Zwischenzustände wird dann iterativ entlang der Potentialfläche verschoben, bis sie ihr Energieminimum erreicht haben (durchgezogene Linie).

durchgeführt, bewegen sich die Atome auf dem elastischen Band nicht zu den lokalen Energieminima in Punkten S oder E, sondern besitzen durch die zusätzlich wirkenden elastischen Kräfte eigene Energieminima entlang des Reaktionspfades.
So kann der Reaktionspfad geometrisch bestimmt werden, ebenso erhält man die Aktivierungsenergie des chemischen Prozesses als maximale Energiedifferenz entlang des Reaktionspfades gegenüber der Energie im Punkt S (Abb. 2.2).

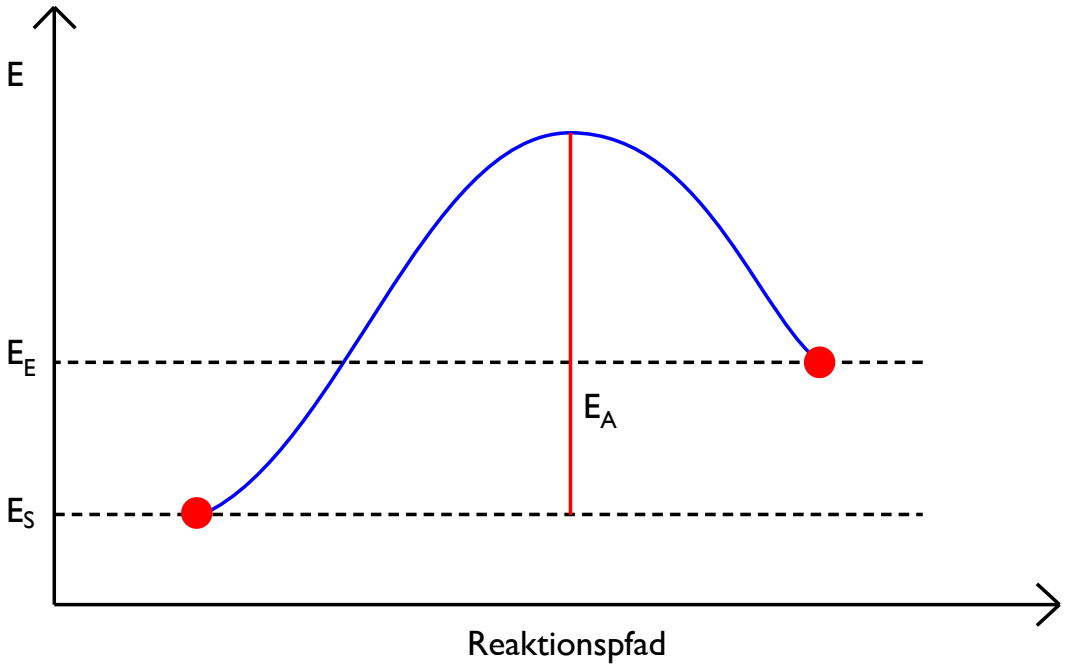


Abbildung 2.2: Eine typische Energievariation zwischen zwei atomaren Zuständen. Die Abbildung beschreibt den Energieverlauf entlang des Nudged Elastic Band in Abbildung 2.1 (durchgezogene Linie). Die eingezeichnete Energie E_A entspricht der Aktivierungsenergie des Prozesses.

Kapitel 3

Mechanisch verspannte Silizium-Kohlenstoff Schichten

3.1 Einleitung

Der erste thematische Bereich, an dem eine Verknüpfung von atomistischen Simulationen mit größeren Skalen durchgeführt wurde, betrifft mechanisch verspannte Silizium-Kohlenstoff Schichten.
Dünne auf Siliziumwafern aufgebrachte Silizium-Kohlenstoff Schichten mit bis zu 2% Kohlenstoff stehen durch ihren leichten Unterschied im mittleren Gitterparameter unter mechanischer Spannung. Die mit dieser Verspannung zusammenhängenden verbesserten elektrischen Eigenschaften des Siliziums sind für die Halbleiterindustrie zum Einsatz in n-Transistoren interessant. Es wurde jedoch beobachtet, dass die Spannung der Schicht durch thermische Prozesse verloren geht.
Zu Beginn dieser Arbeit war der Relaxationsmechanismus von Si-Si:C Grenzflächen noch unbekannt, und es lagen keine Messungen der Relaxationskinetik von Si:C Schichten vor. Deshalb wurde mit der Entwicklung einer thermodynamisch-mechanischen Beschreibung der Relaxation von Grenzflächen begonnen, die keine Annahmen über den Mechanismus vornimmt, sondern in Verbindung mit entsprechenden Messdaten eine Identifizierung oder ein Ausschließen von Mechanismen ermöglicht.
Ziel der Arbeit war es, die treibende Kraft der Entspannung der Schichten zu identifizieren sowie ein physikalisches Modell zu finden, welches in der Lage

ist, die Relaxationskinetik quantitativ zu beschreiben.

3.2 Theorie

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, welche eine Entspannung der Schicht verursachen könnten. Diese wurden nacheinander geprüft, bestätigt oder ausgeschlossen. Dazu zählen:
Mechanische Verspannung als treibende Kraft der Entspannung

- Spannungsabbau durch Versetzungserzeugung
- Spannungsabbau durch zu bestimmende atomare Defekte

Chemische Kräfte als treibende Kraft der Entspannung

- Spannungsabbau durch Bildung atomarer Defekte
- Spannungsabbau durch Bildung von Ausscheidungen anderer Phasen
- Spannungsabbau durch Bildung günstiger atomarer Anordnungen

Die einzelnen Abschnitte von Kapitel 3 dieser Arbeit werden sich jeweils mit einer dieser Möglichkeiten beschäftigen.

3.2.1 Mechanische Kräfte

Siliziumwafer mit einer aufgedampften Si:C Schicht sind an der Grenzfläche dieser Schicht verspannt. Die Kohärenzspannung in der dünnen Schicht lässt sich eindimensional durch die Fehlpassung $\epsilon = \frac{a_{Si:C} - a_{Si}}{a_{Si}}$ der Gitterkonstanten abschätzen. Diese Spannung verursacht eine makroskopisch messbare Krümmung des Wafers. Die dünne Si:C Schicht verformt sich nicht homogen, sondern ihre Dehnung ϵ hängt von ihrem Abstand zur Oberfläche ab. Ebenfalls ergibt sich ein Gradient der mechanischen Spannung σ. Nach der Stoney Formel [103, 48] gilt für die mittlere Spannung σ_f der Schicht:

$$\sigma_f = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{1}{6R} \frac{t_s^2}{t_f} \tag{3.1}$$

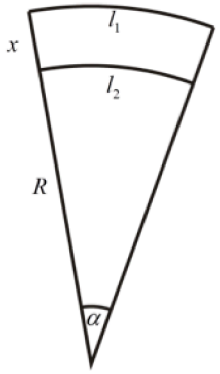


Abbildung 3.1: Schemazeichnung für die Abschätzung eines Spannungsgradienten; R, Krümmungsradius; x, Schichtdicke

Dabei ist t_f die Dicke der Schicht, t_s die Dicke des Substrats, R der Krümmungsradius und E_s, ν_s sind Elastizitätsmodul und Querkontraktionszahl der dünnen Schicht. Die mechanische Spannung kann so aus dem Krümmungsradius berechnet werden. Der Energieunterschied ΔW eines Defekts mit dem Volumen V_{Defekt} an der oberen und unteren Grenzfläche der Schicht kann nach Abbildung 3.1 aus geometrischen Überlegungen abgeschätzt werden:

$$\alpha \approx \frac{l_2}{R} = \frac{l_1}{(R+x)} \tag{3.2}$$

Realistische Werte für die in dieser Arbeit vorliegenden Proben liegen im Bereich $25\,\mathrm{m} < R < 400\,\mathrm{m}$ und $x \approx 600\,\mathrm{nm}$. So kann für die maximale Dehnung ϵ_{max} angenommen werden:

$$1 + \epsilon_{max} = \frac{l_1}{l_2} < \frac{25\,\mathrm{m} + 600\,\mathrm{nm}}{25\,\mathrm{m}} \tag{3.3}$$

$$\Delta W = \frac{\epsilon_{max} \cdot E_s \cdot V_{Defekt}}{x} \cdot \Delta h \tag{3.4}$$

Der Energieunterschied ΔW hängt vom Defektvolumen V_{Defekt} und der Position Δh in der dünnen Schicht ab ($0 < \Delta h < x$). Für sinnvolle Werte dieser Variablen ergibt sich für einen atomaren Sprung ein Energieunterschied von $\Delta W = 4 \times 10^{-10}\,\mathrm{eV}$. Dies ist ein zu vernachlässigender Energiebeitrag, bedenkt man, dass die atomaren Potentialbarrieren für solche Diffusionssprünge in der Größenordnung 1 eV liegen. Somit kann der Spannungsgradient in der

dünnen Schicht nicht die Antriebskraft für eine Entspannung der Schicht innerhalb einiger Sekunden sein. Jedoch ist es nach diesen makroskopischen Überlegungen noch nicht ausgeschlossen, dass auf atomarer Ebene enorme lokale Spannungen existieren können, welche ebenfalls eine Triebkraft für Entspannung sein könnten. Diese Kräfte wurden in Molekularstatiksimulationen näher untersucht (Abschnitt 3.4.1).
Die mittlere Kohärenzspannung der Schicht kann einen geringen Einfluss auf die Vorgänge in der Schicht haben, die mittlere elastische Energie pro Atom beträgt $W = \epsilon_{max} \cdot E_s \cdot V_{Defekt} \approx 0.1\,\mathrm{eV}$ und ist damit etwa eine Größenordnung kleiner als die atomaren Potentialbarrieren. Diese elastische Spannung kann sich einerseits direkt durch verringerte Potentialbarrieren in einer gesteigerten Diffusions-/Reaktions-Geschwindigkeit bemerkbar machen. Andererseits ist eine solche globale Spannung ebenfalls in der Lage, die Gleichgewichtskonzentrationen von Punktdefekten (z.B. Leerstellen) zu beeinflussen [28] und dadurch die Diffusions-/Reaktions-Geschwindigkeit zu verändern.

3.2.2 Atomare Defekte

Leerstellen und *Eigenzwischengitteratome* sind die primären Defekte eines Kristallgitters. In reinem Silizium sind diese in relativ geringem Maße vorhanden, im Besonderen im Vergleich zu Metallen, da sie eine sehr hohe Bildungsenthalpie besitzen. In der Literatur werden Werte von 3.17 eV [91] bis 4.1 eV [16] für die Leerstelle angegeben, mit einer Migrationsenthalpie von 0.4 eV [33] für Leerstellensprünge. Obwohl die Summe der niedrigeren Bildungsenthalpie und der Migrationsenthalpie mit der experimentellen Aktivierungsenthalpie der Leerstellendiffusion von 3.6 eV [99] übereinstimmt scheint ein Wert von 3.96 eV [21] nach neueren Berechnungen und Experimenten realistischer zu sein. Erschwert wird die Bestimmung dieser Energien durch die Eigenschaft der Silizium Leerstelle, das Kristallgitter abhängig von ihrem Ladungszustand [64] auszudehnen (für positive, neutrale Ladung) oder zusammenzuziehen (für negative Ladung). Weiterhin kann unter Zug- oder Druckspannungen eine Jahn-Teller Verzerrung ihrer Struktur auftreten [108]. Diese Effekte beeinflussen ebenfalls die Bildungsenergie.

Eigenzwischengitteratome können im Silizium Gitter unterschiedliche Positio-

nen einnehmen [11]. Für die <1 1 0> Hantel (zwei Silizium Atome entlang dieser Kristallrichtung auf einem Silizium Gitterplatz) ergeben sich je nach ab initio Rechenmethode Bildungsenergien von 3.3 eV [16] bis 5.9 eV [107]. Die weiteren Positionen weisen Bildungsenergien in einem ähnlichen Bereich auf. Unterschiedliche Positionen sind nur durch Simulationen bei 0 K zu bestimmen und können experimentell (Diffusionsexperimente $T >> 0\,\mathrm{K}$) nicht unterschieden werden. Durch einen ungewöhnlich hohen präexponentiellen Faktor der Silizium Diffusion über Zwischengitteratome wird davon ausgegangen, dass Silizium Eigenzwischengitteratome eine Entropie von $S_I \approx 10k_B$ besitzen, d.h ihre Position im Kristallgitter über einen großen Bereich ausgeschmiert wird [98].

Substitutioneller Kohlenstoff hat den größten mechanischen Einfluss auf das Kristallgitter. Er setzt durch seinen im Vergleich zum Silizium kleineren Valenzradius die mittlere Gitterkonstante eines Siliziumkristalls herab. Diese substitutionell gelösten Kohlenstoffatome sind damit für die Verspannung der Schicht verantwortlich. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Kohlenstoffatome zu Beginn einzeln und homogen verteilt in der Si:C Schicht vorliegen. Ist dies der Fall, kann nach der Formel von Kelires [52] die mittlere Gitterkonstante in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes berechnet werden.

$$a = 5.431\,\text{Å} - 2.4239\,\text{Å} \cdot C_{C_s} + 0.5705\,\text{Å} \cdot C_{C_s}^2 \tag{3.5}$$

Dabei ist a die Gitterkonstante in Å und C_{C_s} die Kohlenstoffkonzentration.

Interstitieller Kohlenstoff hat nur einen geringen Einfluss auf die mittlere Gitterkonstante [15]. Er liegt in Silizium so gut wie immer in Form von Silizium-Kohlenstoff-Hanteln vor [112], wobei sich Silizium und Kohlenstoffatom einen Gitterplatz teilen. Die Hantel kann dabei in drei verschiedene Raumrichtungen orientiert sein. Da diese Orientierung mit einer geringen lokalen Ausdehnung des Kristallgitters einher geht, besteht unter Umständen eine bevorzugte Ausrichtung für eine Si-C-Hantel, abhängig vom lokalen oder globalen Spannungszustand des Kristallgitters.

Germaniumatome haben einen leicht höheren Valenzradius als Silizium und werden in der Halbleitertechnik zur Aufweitung eines Siliziumkristallgitters genutzt. Der Größenunterschied zwischen Silizium und Germanium ist jedoch deutlich geringer als zwischen Silizium und Kohlenstoff, sodass nur bei hohen Germaniumkonzentrationen ein Effekt zu beobachten ist. Es werden etwa 12 substitutionelle Germaniumatome benötigt, um den Effekt eines substitutionellen Kohlenstoffatoms auf den Gitterparameter auszugleichen [30]. In dieser Arbeit treten nur geringe Mengen an Germaniumatomen auf und werden daher aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften als Siliziumatome betrachtet.

3.2.3 Diffusion

Im allgemeinen versteht man unter Diffusion den Materietransport durch statistische atomare Bewegungen über makroskopische Entfernungen. Dabei ist der Diffusionsstrom $\vec{j}$ stets so gerichtet, dass er entgegen dem Gradienten des chemischen Potentials μ verläuft ($K = \text{konst.}$).

$$\vec{j} \;=\; -K\left(\vec{\nabla}\mu\right)_{p,T} \tag{3.6}$$

Für einfachere Anwendungsfälle kann das chemische Potential durch die leichter zugängliche Konzentration c ersetzt werden. In diesem Fall sind die Diffusionsströme stets so gerichtet, dass sie zu einem Konzentrationsausgleich führen.
Quantitativ wird dies durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\vec{j} \;=\; -D\vec{\nabla}c \tag{3.7}$$

Dabei ist $\vec{j}$ der Diffusionsstrom, D die Diffusionskonstante und c die Konzentration der diffundierenden Teilchen.
Thermodynamisch ist die Triebkraft für einen Konzentrationsausgleich eine Verringerung der freien Enthalpie durch eine steigende Entropie während des Konzentrationsausgleichs.

$$dU \;=\; TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \tag{3.8}$$

Ist die Zahl der diffundierenden Teilchen konstant, so gilt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \tag{3.9}$$

Durch die Verknüpfung von Gleichungen 3.7 und 3.9 erhält man schliesslich die allgemeine Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left(D \vec{\nabla} c \right) \tag{3.10}$$

Ist des weiteren die Diffusionskonstante ortsunabhängig und das betrachtete Diffusionsmedium isotrop, so ist D ein Skalar, und die allgemeine Diffusionsgleichung kann zum zweiten Fickschen Gesetz vereinfacht werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \tag{3.11}$$

Für diese partielle lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung existieren für viele Anwendungsfälle mit unterschiedlichen Rand- und Anfangsbedingungen häufig analytische Lösungen.

Auf atomarer Ebene finden während der Diffusion viele kleine Vorgänge statt. Bei jedem dieser Platzwechselvorgänge muss eine lokale Energiebarriere überschritten werden und man erhält ein Arrheniusgesetz als Temperaturabhängigkeit dieser thermisch aktivierten Prozesse:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_A}{k_B T} \right) \tag{3.12}$$

Der präexponentielle Faktor D_0 lautet:

$$D_0 = f a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S}{k_B} \right) \tag{3.13}$$

Dabei ist H_A die Aktivierungsenthalpie des thermischen Prozesses, ν_0 eine Anlauffrequenz gegen die Potentialbarriere, T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante, a die Gitterkonstante und S die Entropie. Der Korrelationsfaktor

f hängt von der Kristallstruktur und dem ablaufenden Diffusionsmechanismus ab und lässt sich oft aus einfachen geometrischen Überlegungen bestimmen.
Die Aktivierungsenthalpie $H_A = H_B + H_M$ setzt sich dabei zusammen aus der Bildungsenthalpie H_B und der Migrationsenergie H_M der jeweils relevanten Gitterfehler.
Die Bildungsenthalpie beschreibt die Gleichgewichtskonzentration c^{eq} des Defekts im Kristallgitter im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$c^{eq} = \exp\left(\frac{S_B}{k_B}\right)\exp\left(\frac{H_B}{k_B T}\right) \tag{3.14}$$

Die Migrationsenthalpie ist dabei die Energiebarriere, welche ein einzelner atomarer Defekt während seiner Diffusion überwinden muss.
Generell gibt es in einem Einkristall folgende mögliche atomare Mechanismen für einen Massetransport durch Diffusion:

- Ein Sprung eines Atoms von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz im *direkten Zwischengittermechanismus*
- Eine thermisch aktivierte Leerstellenwanderung von einem Gitterplatz zum nächsten im *(indirekten) Leerstellenmechanismus*
- Eine Beförderung eines Gitteratoms in das Zwischengitter durch ein Zwischengitteratom welches den vorherigen Gitterplatz einnimmt im *indirekten Zwischengittermechanismus*
- Ein *direkter Platzwechsel* zwischen zwei Gitteratomen
- Ein *Ringtausch* von mehreren Atomen des Kristallgitters

In jeglichem Material können prinzipiell alle diese Mechanismen stattfinden, fraglich ist nur, welcher der Mechanismen für das Material dominant ist. Dies ist abhängig von Bildungs- und Migrationsenthalpie sowie der Entropie des jeweiligen Effektes. Ebenso können durch unterschiedliche Verhältnisse dieser Werte, für dasselbe Material, bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Mechanismen vorherrschen. In der Regel sind nur die ersten drei genannten Mechanismen technisch relevant, da ein direkter Tausch von

Atomen sehr unwahrscheinlich ist. Die Chemie eines Stoffes (Legierungselemente/Dotierung) kann das Diffusionsverhalten durch eine Veränderung des thermodynamischen Gleichgewichts oder durch elektronische Effekte maßgeblich beeinflussen.
Im folgenden werden daher die speziell in Silizium auftretenden Effekte während der Eigendiffusion und der Diffusion der vorhandenen Fremdatomarten betrachtet.

Silizium Eigendiffusion findet primär über Leerstellen oder auch über den indirekten Zwischengittermechanismus statt. Wie zuvor beschrieben sind Bildungsenergien sowohl für Leerstellen als auch für Eigenzwischengitteratome im Vergleich zu Metallen sehr hoch. Die Bildungsenergie für Leerstellen ist jedoch etwa 1 eV geringer.
So kann der Diffusionskoeffizient D_{SD} der Silizium Selbstdiffusion als

$$D_{SD} = \sum_k f_{V^k} C_{V^k} D_{V^k} + \sum_l f_{I^l} C_{I^l} D_{I^l} + ... \tag{3.15}$$

geschrieben werden [90]. Dabei ist die Gesamtdiffusität von Silizium die Summe der Einzeldiffusitäten D durch Leerstellen (V) und Eigenzwischengitteratomen (I) gewichtet durch ihre jeweiligen Konzentrationen C und ihren Diffusionskorrelationsfaktor f. Die Indizes k und l beschreiben den Ladungszustand (...,2-,-,0,+,2+,...) der jeweiligen Defekte. So kann in Silizium die Diffusität durch eine Veränderung der Ladungsträgerdichte beeinflusst werden (z.B. durch eine Dotierung), da damit die Konzentration der zweifach geladenen Eigenfehlstellen beeinflusst wird. Ebenso können Leerstellen- und Zwischengitteratompaare, sowie potentiell weitere Defekte einen Einfluss auf die Selbstdiffusion ausüben [90].
In reinem Silizium spielen nur die neutral geladenen Defekte eine Rolle, und bei etwa 1000 °C [26] findet ein Wechsel des dominanten Mechanismus von Leerstellen- zu indirektem Zwischengittermechanismus statt. Die Aktivierungsenergie der Leerstellendiffusion wurde experimentell durch Zinkdiffusion in Silizium zu 4.95 eV, die des Zwischengittermechanismus zu 4.14 eV bestimmt [20]. Theoretische Berechnungen durch Molekulardynamik [50] ergeben Werte

von:

$$C_I^{eq} D_I = 1.16 \exp\left(-\frac{5.17\,\mathrm{eV}}{k_B T}\right) \mathrm{m^2 s^{-1}} \tag{3.16}$$

$$C_V^{eq} D_V = 7.8 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{4.07\,\mathrm{eV}}{k_B T}\right) \mathrm{m^2 s^{-1}} \tag{3.17}$$

Die Korrelationsfaktoren der neutralen Defekte wurden zu $f_I \approx 0.73$ [27] und $f_V = 0.5$ [9] berechnet.

Für Fremdatome spielen auch die interstitiell-substitutionellen Austauschreaktionen eine Rolle, sobald die Löslichkeiten auf substitutionellen Gitterplätzen und im Zwischengitter von ähnlicher Größe sind oder nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stattfinden. Sie ähneln dem indirekten Zwischengittermechanismus der Selbstdiffusion, mit dem Unterschied, dass diesmal eines der Atome vom Kristallgitter unterscheidbar ist.
Diese Austauschreaktionen können auf zwei verschiedene Arten geschehen:

- Durch einen Kick-Out Mechanismus, wobei das substitutionell gelöste Fremdatom durch ein Silizium Zwischengitteratom aus dem Gitterplatz in das Zwischengitter gedrängt wird.
- Durch einen Dissoziationsmechnismus, bei dem das substitutionell gelöste Fremdatom unter Bildung einer Leerstelle spontan in das Zwischengitter wandert.

Die beiden Mechanismen sind schematisch in Abbildungen 3.2 und 3.3 für ein Kohlenstoffatom dargestellt. Welcher dieser zwei grundsätzlich vorstellbaren Mechanismen der Wahrscheinlichere ist, hängt sowohl von der jeweiligen chemischen Zusammensetzung des Kristallgitters als auch der Art des Fremdatoms ab.

Kohlenstoff diffundiert in Silizium primär über die Bildung von Si-C-Hanteln [22]. Ein Kohlenstoffatom einer Hantel kann zu einem benachbarten Gitterplatz diffundieren und bildet dabei eine neue Hantel mit dem benachbarten Silizium Atom. Die neue Hantel besitzt dabei eine andere Ausrichtung gegenüber dem Kristallgitter als die Vorherige. Dies entspricht am besten dem direkten Zwischengittermechanismus.

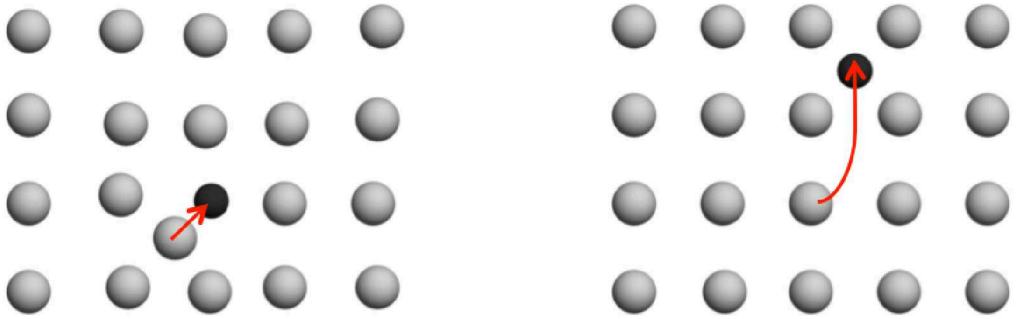


Abbildung 3.2: Schema der Kick-Out Reaktion: Substitutionell gebundener Kohlenstoff (klein, schwarz) wird von einem Eigenzwischengitteratom in das Zwischengitter gedrängt. Im Si-Diamantgitter kann es dort verschiedene Konfigurationen annehmen, die Wahrscheinlichste ist die 100-Hantel (Abbildung 3.15).

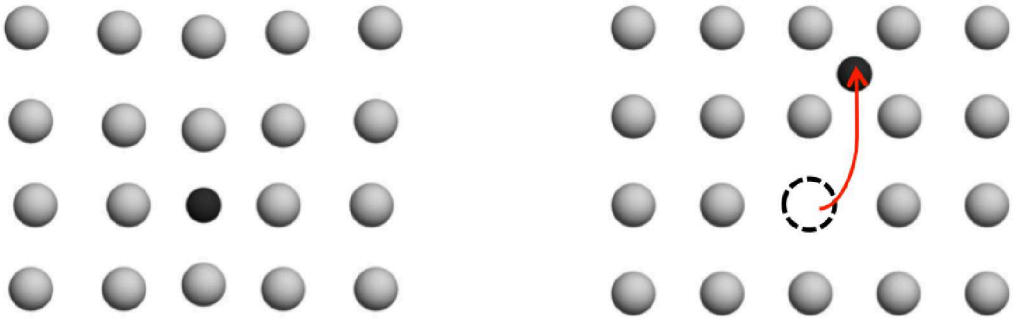


Abbildung 3.3: Schema der Dissoziation oder Frank-Turnbull Reaktion: Substitutionell gebundener Kohlenstoff (klein, schwarz) wandert in das Zwischengitter und erzeugt dabei auf seinem alten Gitterplatz eine Leerstelle. Im Si-Diamantgitter kann das Kohlenstoffatom verschiedene Konfigurationen annehmen, die Wahrscheinlichste ist die 100-Hantel (Abbildung 3.15).

Phosphor diffundiert in Silizium sowohl über Zwischengitteratome als auch über Leerstellen [19]. Eine besondere Eigenschaft des Phosphors ist die Bildung von Phosphor-Leerstellen-Paaren [66], den sogenannten E-Zentren [23], da sie negativ geladen sind. Dies senkt die mittlere Leerstellenbeweglichkeit und erhöht damit indirekt die Eigenzwischengitterkonzentration.

3.2.4 Liniendefekte

Grundsätzlich ist es möglich, dass Kohärenzspannungen durch das Einbringen von Versetzungen abgebaut werden können. Schematisch ist dies in Abbildung 3.4 dargestellt. Sollte dieser Fall vorliegen, weist die Literatur verschiedene Möglichkeiten auf, wie Fehlpassungen an die Grenzschicht gelangen können. Ebenso existieren verschiedene Ansätze, um die kritische Schichtdicke zu beschreiben, ab welcher die Spannung der Schicht durch die Entstehung von Versetzungen verloren geht. Van der Merwe [121] berechnet dazu die kritische Schichtdicke aus einem Energiegleichgewicht zwischen der Grenzflächenenergie und der gespeicherten Energie der aufgewachsenen Schicht. Mathews und Blakeslee [67] bestimmen die kritische Schichtdicke aus einem Gleichgewicht von Kräften zwischen Substrat und Schicht. People und Bean [86] betrachten eine Energiebilanz unter der Annahme, dass Schraubenversetzungen sich von der Oberfläche der dünnen Schicht bis zu der Kontaktfläche mit dem Substrat in die Schicht hineinwölben. Cohen-Solal et al. [25] nehmen ähnliche Vorgänge an, berücksichtigen aber zusätzlich auch noch Oberflächeneigenschaften.
Für Silizium-Germanium Schichten passen einige dieser Theorien gut, für Silizium-Kohlenstoff zeigte sich jedoch in HRXRD Untersuchungen (Abschnitt 3.3) eine globale Anpassung der Gitterkonstante der Schicht an die Gitterkonstante des Substrats, nicht nur an der Grenzfläche, sodass ein gänzlich anderer Mechanismus vorliegen muss.

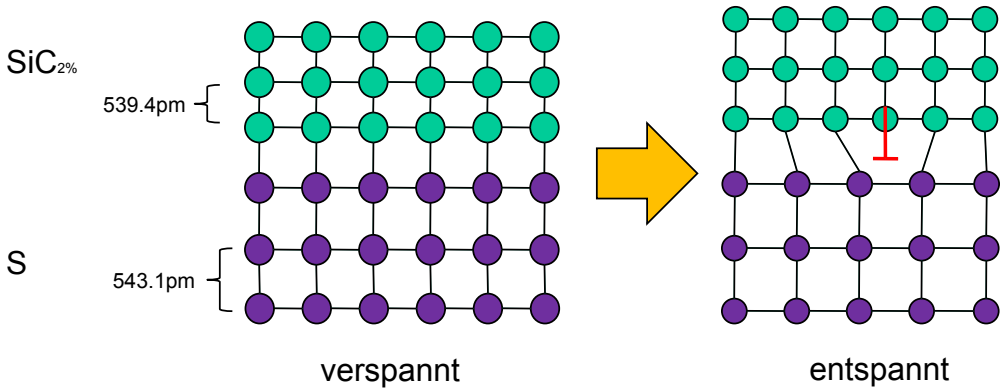


Abbildung 3.4: Theoretische Möglichkeit eines Mechanismus mit dem Spannungen an der Si-Si:C Grenzfläche abgebaut werden könnten. Durch eine Versetzung an der Grenzfläche kann die Grenzflächenspannung durch die leicht verschiedenen Gitterkonstanten lokal ausgeglichen werden. Nach experimentellen Befunden (Abschnitt 3.3) tritt dieser Mechanismus jedoch nicht auf.

3.2.5 Elektronische Effekte durch Dotierung

Da das Probenmaterial in seiner Anwendung in Transistoren als n-Halbleiter eingesetzt werden soll, ist es stark phosphordotiert, sodass ein extrinsischer Halbleiter vorliegt. Es gelten das Massenwirkungsgesetz für die Ladungsträgererhaltung und die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträger [55] für die Elektronendichte n und (Elektronen-) Löcherdichte p.

$$n \cdot p = n_{in}^2 = \kappa \cdot T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \tag{3.18}$$

$$p = n - \sum_i C_i^u \tag{3.19}$$

Dabei ist n_{in} die intrinsische Ladungsträgerdichte, $\kappa = \left(\frac{k_B\sqrt{m_e m_h}}{2\pi\hbar^2}\right)^3$ eine Konstante, mit den Massen m_e und m_h von Elektronen und Löchern und $E_g = E_c - E_v$ die Energielücke zwischen Leitungsband und Valenzband. C_i^u beschreibt die Konzentration eines atomaren Defekts des Elements i (Kohlenstoff, Phosphor,...) im Ladungszustand u (..,2-,-,0,+,2+,..).
Setzt man diese Formeln ineinander ein, erhält man die extrinsische Ladungsträgerdichte n als:

$$n = \frac{1}{2}\left(\sum_i C_i^u\right) + \frac{1}{2}\sqrt{\left(\sum_i C_i^u\right)^2 + 4n_{in}^2} \tag{3.20}$$

Eine hohe Phosphordotierung und die damit einhergehende hohe Dichte an freien Elektronen kann somit die Kinetik der in der Si:C Schicht ablaufenden Prozesse beschleunigen. Durch Einbringen der zusätzlichen Ladungsträger verschiebt sich das Fermi Niveau des Materials. Dies wirkt sich auf die Gleichgewichtskonzentrationen der unterschiedlich geladenen Effekte aus. So ist Phosphor neben seiner Eigenschaft Leerstellen zu binden und die Eigenzwischengitterkonzentration von Silizium zu erhöhen auch auf elektronischem Weg in der Lage, die Gleichgewichtskonzentrationen anderer vorhandener Fehlstellen, bzw. Fremdatomen zu beeinflussen. Die Gleichgewichtskonzentration C^{eq} der geladenen Defekte können in Abhängigkeit von der Fermienergie E_f und dem Energielevel E_l des Defekts l über dem Leitungsband nach

$$C_{i^u}^{eq} = C_{i^0}^{eq} \cdot \exp\left(-\frac{E_f - \sum_l^u E_l}{k_B T}\right)\left(\frac{n_{in}}{n_{eq}}\right)^u \tag{3.21}$$

berechnet werden [18].

3.3 Experimente

3.3.1 Messung der Entspannungskinetik

Zu Beginn dieser Arbeit war die Entspannungskinetik der Silizium-Kohlenstoff-Schichten unbekannt. In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner GlobalFoundries wurde ein Messplan ausgearbeitet, welcher es erlauben sollte durch den gemessenen Entspannungsverlauf für verschiedene Anfangsbedingungen und Temperaturen Rückschlüsse auf den ablaufenden Mechanismus zu ziehen. Dazu wurde der substitutionelle Kohlenstoffgehalt einer epitaktischen Si:C Schicht in Abhängigkeit von Zeit und Glühtemperatur gemessen. Da die Schichten in späteren Anwendungen als n-Halbleiter verwendet werden sollen, enthalten die Si:C Schichten verfahrensbedingt ebenfalls unterschiedliche Mengen an Phosphor, in etwa derselben Größenordnung der Kohlenstoffkonzentration. In drei Proben wurde der Kohlenstoffgehalt möglichst konstant

gehalten während der Phosphorgehalt variiert wurde (Abbildung 3.6), in drei weiteren Proben wurde der Kohlenstoffanteil bei gleichem Phosphorgehalt verändert (Abbildung 3.5). Zusätzlich enthalten alle Proben bedingt durch das Produktionsverfahren eine geringe, unterschiedliche und unbestimmte Menge an Germanium. Die Entspannung der Proben mit abweichender Menge an Phosphor wurde jeweils bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht (Abbildung 3.7), die Proben mit steigendem Kohlenstoffgehalt nur bei einer Temperatur, sodass insgesamt 12 Messreihen vorliegen.
Zur Messung der Entspannung wurden die Proben unter einem Argon-Strom für bis zu 200 s erhitzt und die verbliebene Konzentration an substitutionellem Kohlenstoff über die Formel 3.5 zeitabhängig aus HRXRD Messungen bestimmt.
Jeder Messpunkt wurde an einem anderen Teilstück des Wafers bestimmt. Bei der Herstellung der Siliziumschicht wurde die homogene Verteilung der Dotierstoffe noch nicht optimiert. Es ist daher möglich, dass die Proben unter leicht unterschiedlichen Ausgangsbedingungen gestartet sind.
Diese Messungen entstanden im Rahmen der Doktorarbeit von Ina Ostermay [83]. Experimentelle Details zu diesen Messungen sowie zur Herstellung der verspannten Siliziumschichten sind dort ausführlich beschrieben.

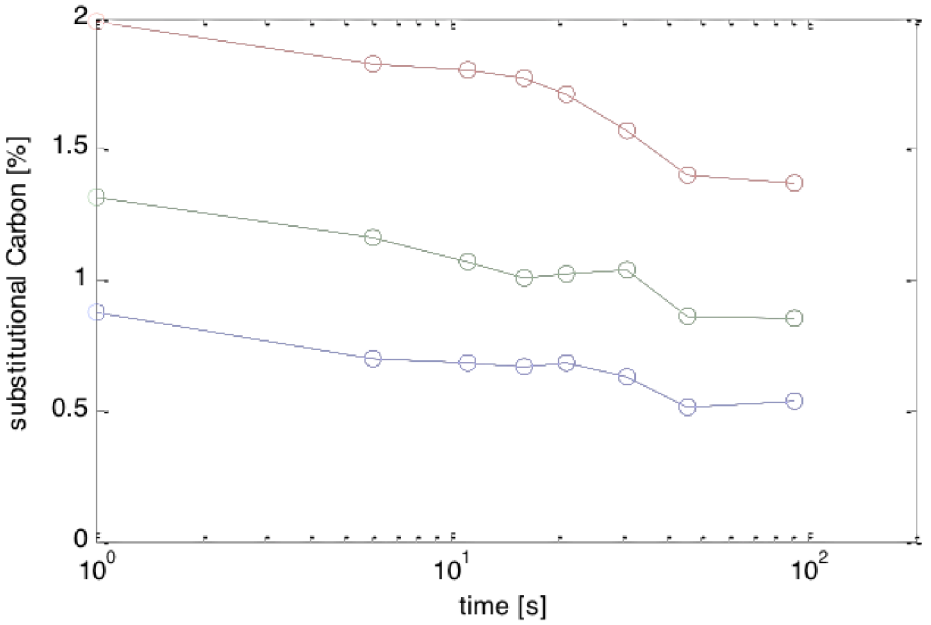


Abbildung 3.5: Messung des substitutionellen Kohlenstoffgehalts mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt bei $T = 825\,\mathrm{C}$

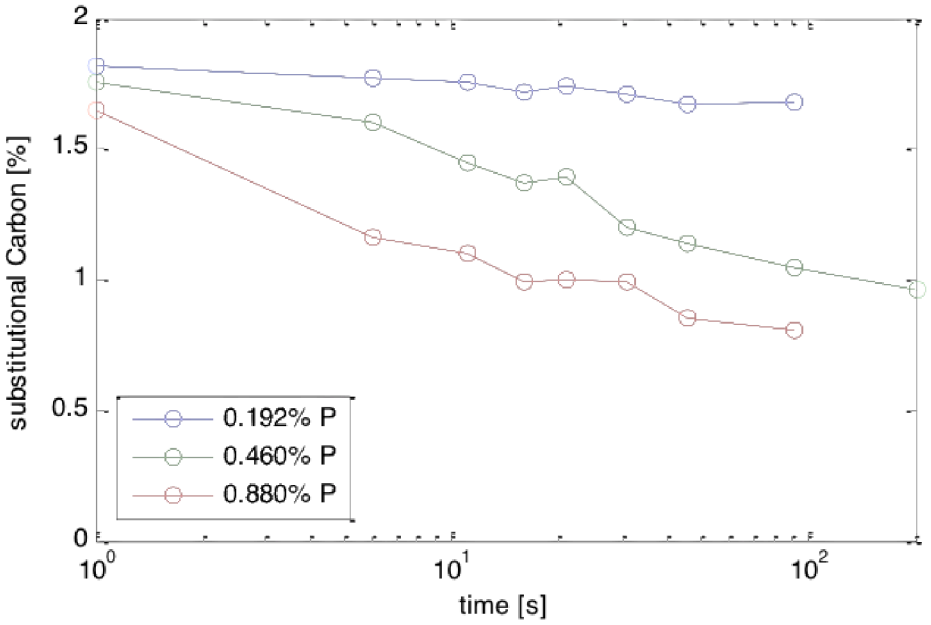


Abbildung 3.6: Messung des substitutionellen Kohlenstoffgehalts mit unterschiedlichem Phosphorgehalt bei $T = 825\,\mathrm{C}$

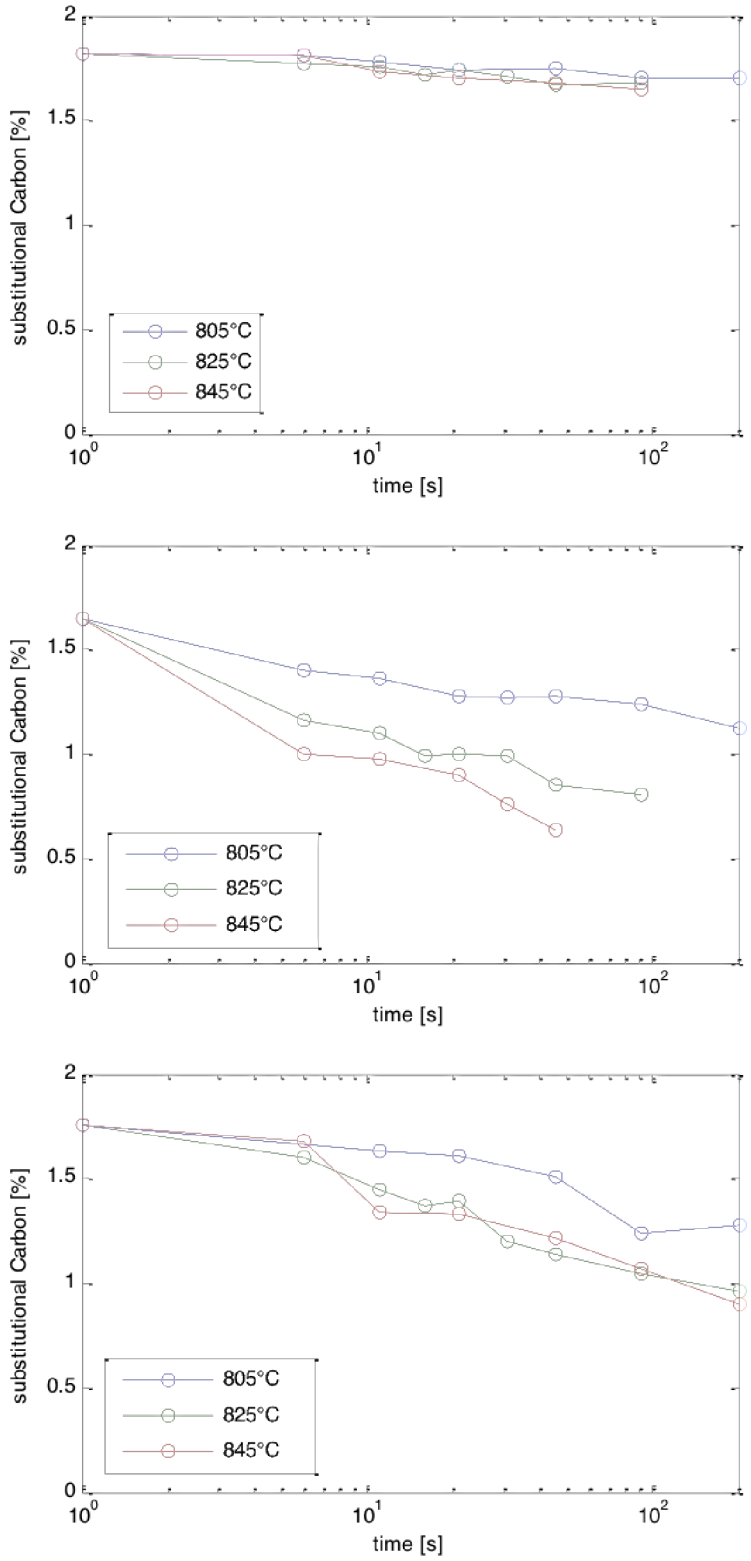


Abbildung 3.7: Messreihen mit unterschiedlichem Phosphorgehalt für jeweils drei Temperaturen. $C_P = 0.192\%$ (oben), $C_P = 0.46\%$ (mitte), $C_P = 0.88\%$ (unten)

3.3.2 Langzeit Messungen

Für eine Untersuchung des Entspannungsmechanismus ist es von Interesse, den Endzustand der Entspannung der dünnen Si:C Schicht herbeizuführen und experimentell zu untersuchen. In diesem Zustand befinden sich die Defekte in der Schicht nahezu im thermodynamischen Gleichgewicht und es sollte ermittelt werden, wie viel Spannung in diesem Gleichgewichtszustand noch in der Schicht vorhanden ist, bzw. ob die Spannung komplett verloren geht. Die Glühzeit der Proben war jedoch durch den eingesetzten Ofen bei GlobalFoundries auf maximal 200 s begrenzt. Nach diesen 200 s ist noch eine elastische Spannung in der dünnen Schicht enthalten. Daher wurden zur weiteren Untersuchung der Proben die technischen Möglichkeiten des Instituts für Metallkunde und Metallphysik zum längeren Glühen über Stunden/Tage genutzt.
Jede der 6 verschiedenen Langzeitproben wurde für eine Stunde bei ca. 850 °C in Argon Atmosphäre geglüht. Technisch bedingt kann keine konstante Temperatur während des Glühens gewährleistet werden, da die Temperatur im Ofen nur langsam gesteigert oder gesenkt werden kann. Die Temperaturkurve während des Glühens ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

In dreien dieser Proben war nach der Glühung kein substitutioneller Kohlenstoff mehr festzustellen, in den drei restlichen Proben wurde noch eine geringe Menge gefunden (Tabelle 3.1). Die Proben, in denen kein substitutioneller Kohlenstoff mehr durch HRXRD nachgewiesen werden konnte, sind die Proben mit dem höchsten Phosphorgehalt. In diesen wurde auch in den zuvor

ProbenNr	Beschreibung	Phosphor /[at%] t=0	Kohlenstoff /[at%] t=0	Kohlenstoff /[at%] t=1h
40MX	mid P, very high C	0.40	2.00	0.17
41MX	mid P, mid C	0.54	1.32	0
42MX	mid P, low C	0.64	0.88	0
43MX	high P, high C	0.88	1.65	0
44MX	low P, high C	0.46	1.76	0.21
45MX	mid P, high C	0.19	1.82	0.59

Tabelle 3.1: Restlicher substitutioneller Kohlenstoffgehalt nach einer Stunde Glühzeit

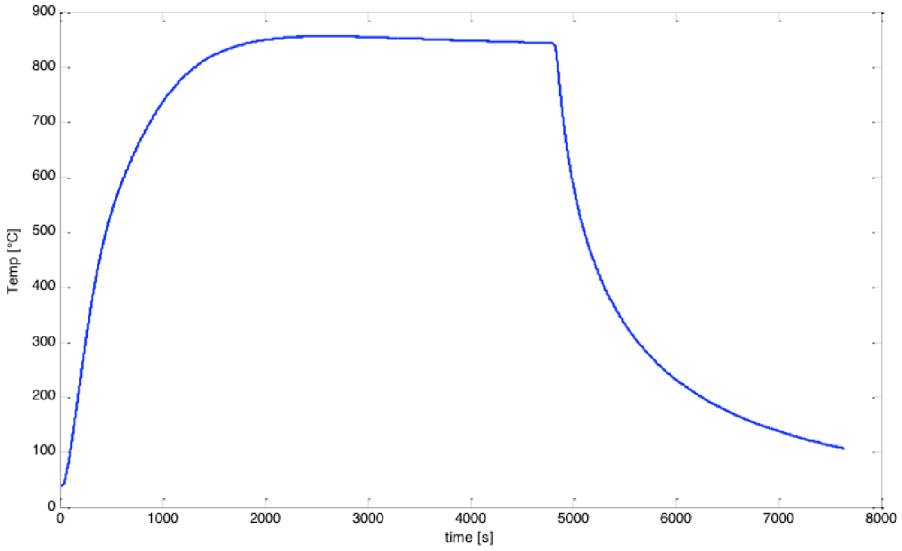


Abbildung 3.8: Verlauf der Temperatur bei der langen Glühung der Proben. Die langsame Aufheiz- und Abkühlrate muss während Simulationen berücksichtigt werden.

durchgeführten Kurzzeitexperimenten festgestellt, dass die Entspannung am schnellsten abläuft. Es ist daher davon auszugehen, dass der substitutionelle Kohlenstoff bei noch längerer Glühzeit in den Proben mit weniger Phosphor ebenfalls verschwunden wäre und erst dann ein Gleichgewichtszustand eintritt, wenn keinerlei substitutionell gelöster Kohlenstoff mehr nachweisbar ist.

3.3.3 Analyse der Zusammensetzung

Die für eine Stunde geglühten Proben wurden auf ihre Zusammensetzung untersucht, speziell darauf, ob Siliziumkarbid-Ausscheidungen entstanden sind. TEM Untersuchungen lieferten keine klaren Ergebnisse (Abbildung 3.9), daher wurde eine Atomsondentomographie durchgeführt. In dem auf diese Weise ermittelten Tiefenprofil der Konzentrationen entlang eines Zylinders senkrecht zur Oberfläche mit ca. 30 nm Durchmesser (Abbildung 3.10), sieht man eine Fluktuation der Kohlenstoff-, Phosphor- und Sauerstoffkonzentrationen. Das Germanium hingegen verteilt sich homogen und diffundiert geringfügig in den Si Kristall hinein.
Durch eine genauere dreidimensionale Analyse der Messdaten wurden kugel-

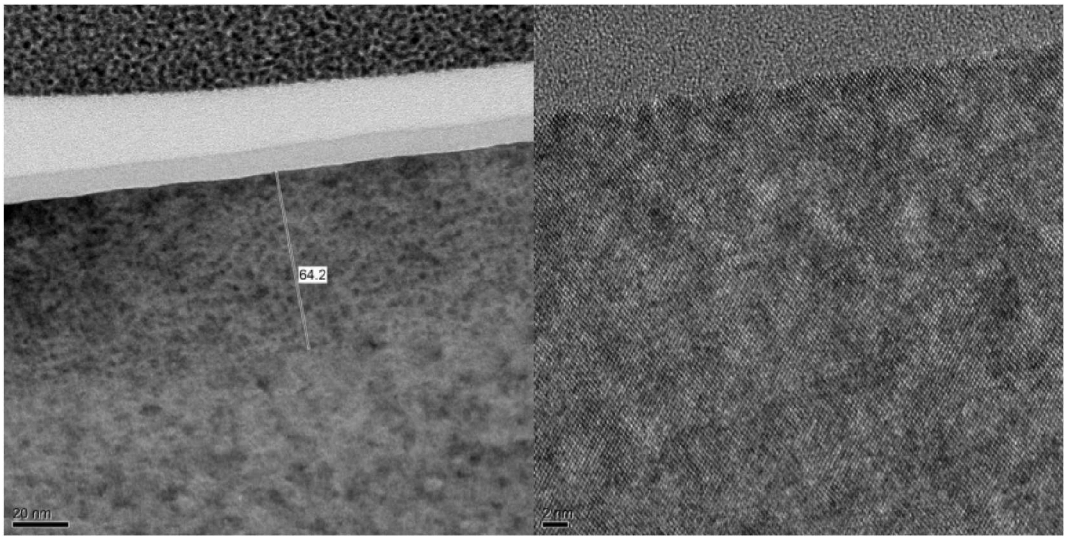


Abbildung 3.9: TEM Bilder einer eine Stunde lang geglühten Probe

förmige Ausscheidungen mit einem mittleren Volumen von $4\,\mathrm{nm}^3$ festgestellt. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung an der Grenzfläche der Ausscheidungen zeigt einen auf 50% ansteigenden Kohlenstoffanteil sowie einen ansteigenden Sauerstoffanteil von bis zu 4 % (Abbildung 3.11).

Es ist ungeklärt, wie der Sauerstoff in die Probe gelangen konnte, da kein Sauerstoff in der Probe enthalten sein sollte. Sauerstoff verringert durch sein größeres Volumen die Spannungen bei der Bildung von Siliziumkarbidausscheidungen. Dies stimmt mit dem beobachteten Anstieg der Sauerstoffkonzentration innerhalb der Ausscheidungen mit einem Maximum an ihren Grenzflächen überein. Damit wird die Bildung von Siliziumkarbid durch den Sauerstoff begünstigt [106] und es ist unklar, ob die Ausscheidungen ohne den Sauerstoff ebenfalls auftreten würden.

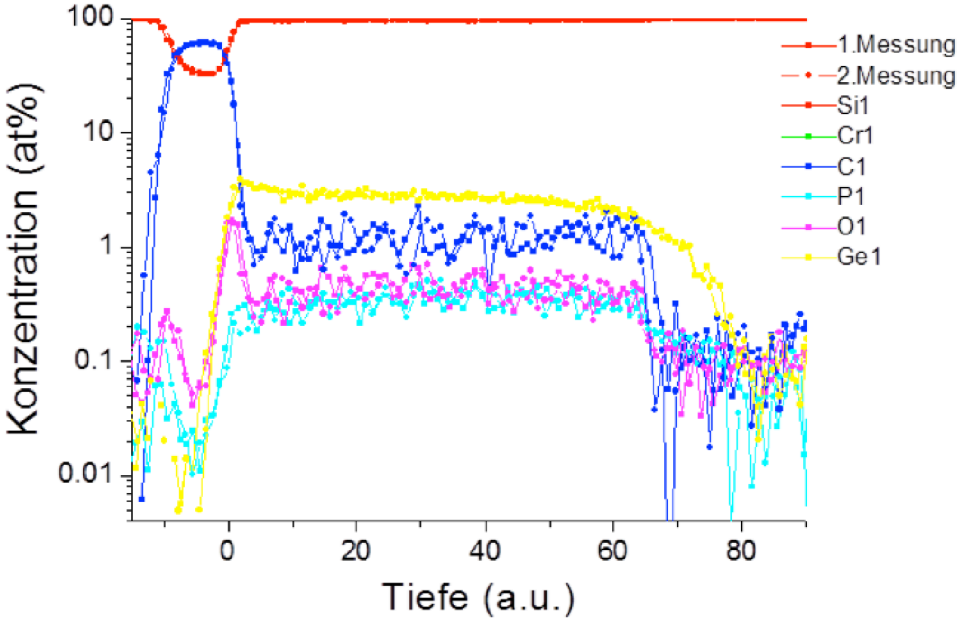


Abbildung 3.10: Durch Atomsondentomographie gemessene atomare Verteilung nach chemischen Elementen in Abhängigkeit der Tiefe der dünnen Schicht in atomaren Einheiten; Bild: Ina Ostermay [83]

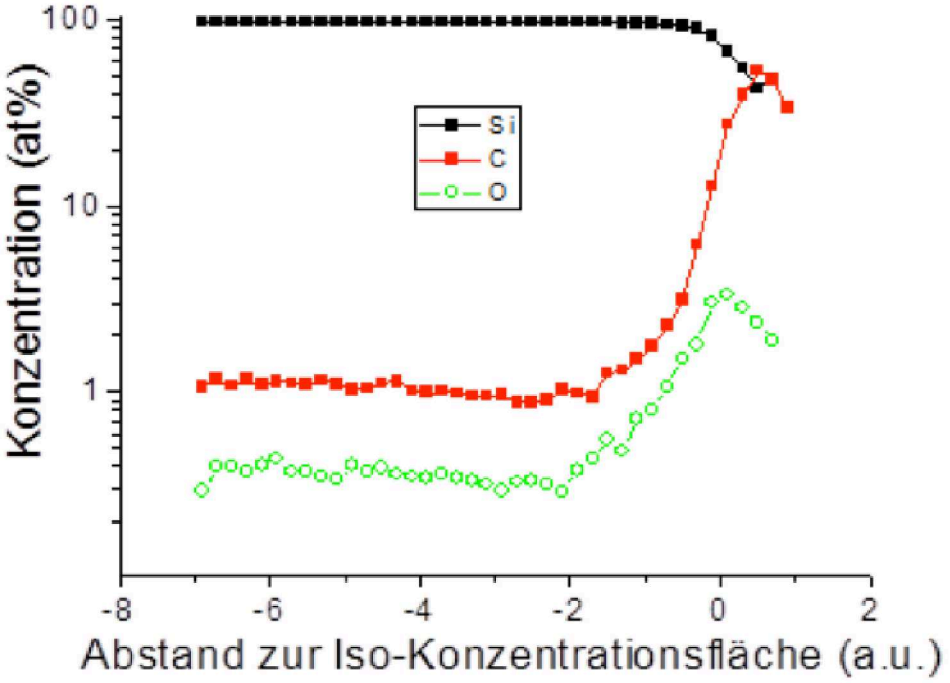


Abbildung 3.11: Atomare Konzentration in Abhängigkeit des Abstands von SiC Ausscheidungen in atomaren Einheiten; Innerhalb der Ausscheidung herrscht eine stöchiometrische Zusammensetzung von Siliziumkarbid, auffällig ist jedoch, dass auch Sauerstoff ausgeschieden wird. Bild: Ina Ostermay [83]

3.4 Simulation

3.4.1 Linear elastische Simulationen

Das Ziel der linear elastischen Simulationen war es, den elastischen Spannungs-Tensor σ_0 für ein Si-Si:C System zu ermitteln. Der Spannungsverlauf innerhalb des Kristalls sollte Aufschluss über die in Frage kommenden Relaxations-Mechanismen geben. Die Stellen mit den größten treibenden Kräften im Kristall sind wahrscheinliche Kandidaten für den Startpunkt einer Entspannung.
Zur Ermittlung des genauen Spannungsverlaufs innerhalb des Si-Si:C Kristalls wurden Molekular Statik Simulationen durchgeführt. Durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten an der Grenzfläche üben die zwei Kristallhälften eine gegenseitige entgegengesetzte Spannung in der Z-Ebene aufeinander aus. In Z-Richtung streckt sich das Kristallgitter, um die Stauchung in der X- und Y-Richtung zu kompensieren, bzw. umgekehrt für die andere Kristallhälfte. Ob dies möglich ist, wird durch die Randbedingungen der Simulation bestimmt. Während der Simulationen wurden unterschiedliche Randbedingungen betrachtet, jedoch schließlich der einfachste Fall, periodische Randbedingungen in X- und Y- und ein freier Rand in der Z-Dimension, als physikalisch für die vorhandene Geometrie als einzig relevant befunden.
Experimentelle Daten zeigen eine makroskopische Krümmung der Si /Si:C Schichten (Waferbowmessung), welche durch diese Krümmung an ihren entgegengesetzten Flächen beachtliche Spannungsunterschiede aufweisen. Im atomaren Bereich kann ein Wafer jedoch in guter Näherung als eben angesehen werden (Formel 3.4). Der Betrag der σ_{xx}- und σ_{yy}- Spannungskomponenten in den beiden Kristallhälften ist durch die Differenz der Gitterkonstanten und die elastischen Konstanten bestimmt. Die Spannung an der Grenzfläche setzt sich konstant in die Höhe fort. Wie sie sich auf die Kristallteile aufspaltet, hängt von ihrem Höhenverhältnis ab. In Abbildung 3.12 ist ein Verhältnis von 1:3 dargestellt. In Abbildung 3.13 ist die Höhe des Siliziums groß gegen die aufgebrachte dünne Schicht angenommen. Sämtliche Spannung befindet sich in der dünnen Schicht, jedoch zeigt diese Betrachtung, dass die Spannung mit steigender Schichtdicke für die gesamte Schicht tendenziell abnimmt. Dies stimmt mit den Aussagen der Stoney Formel (Formel 3.1) überein und bestätigt, dass die Randbedingungen der Molekularstatik Simulation korrekt gewählt sind.

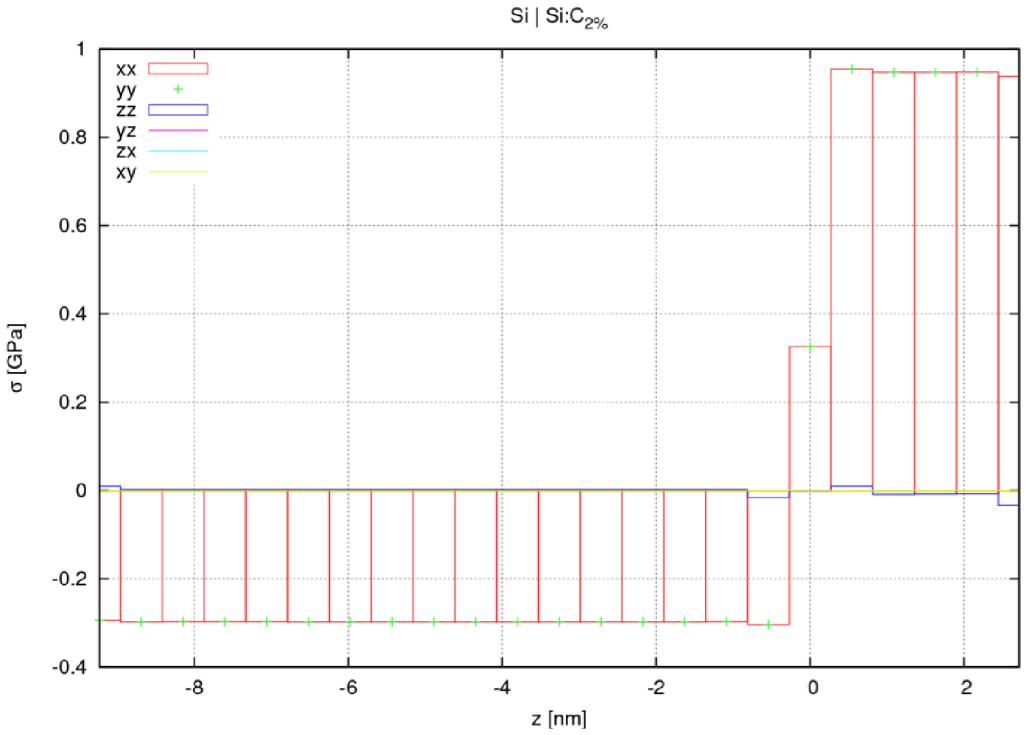


Abbildung 3.12: Die Spannung verteilt sich im Verhältnis 1 : 3 auf die unterschiedlichen Schichten, dies entspricht dem Verhältnis der Atomlagen.

In Z-Richtung hat der Kristall eine freie Oberfläche, sodass er sich linear elastisch verhalten kann, sodass $\sigma_{zz} = 0$. Die geringen in der Grafik zu sehenden Abweichungen entstehen durch numerische Effekte an Grenzflächen. Diese haben mit den an dieser Stelle eingesetzten Potentialen keine physikalische Relevanz und sind zu vernachlässigen.

Aus den linear elastischen Simulationen wurde geschlossen, dass der Relaxationsmechanismus von Si-Si:C Grenzflächen nicht vom globalen Spannungsverlauf abhängt. Die ganze Si:C-Schicht steht unter derselben Spannung, und diese ändert sich nicht über den Verlauf ihrer Schichtdicke.
Im Besonderen kann in Simulationen im Si:C ein identischer Spannungszustand erreicht werden, indem das Volumen der Simulationsbox entsprechend eines Vielfachen der Gitterkonstanten von reinem Silizium gewählt wird. Dies hat den Vorteil, dass nur die Si:C Schicht simuliert werden muss, solange nur Prozesse betrachtet werden, die ausschließlich in dieser Schicht stattfinden.

Alle folgenden Molekulardynamik Simulationen wurden daher unter verein-

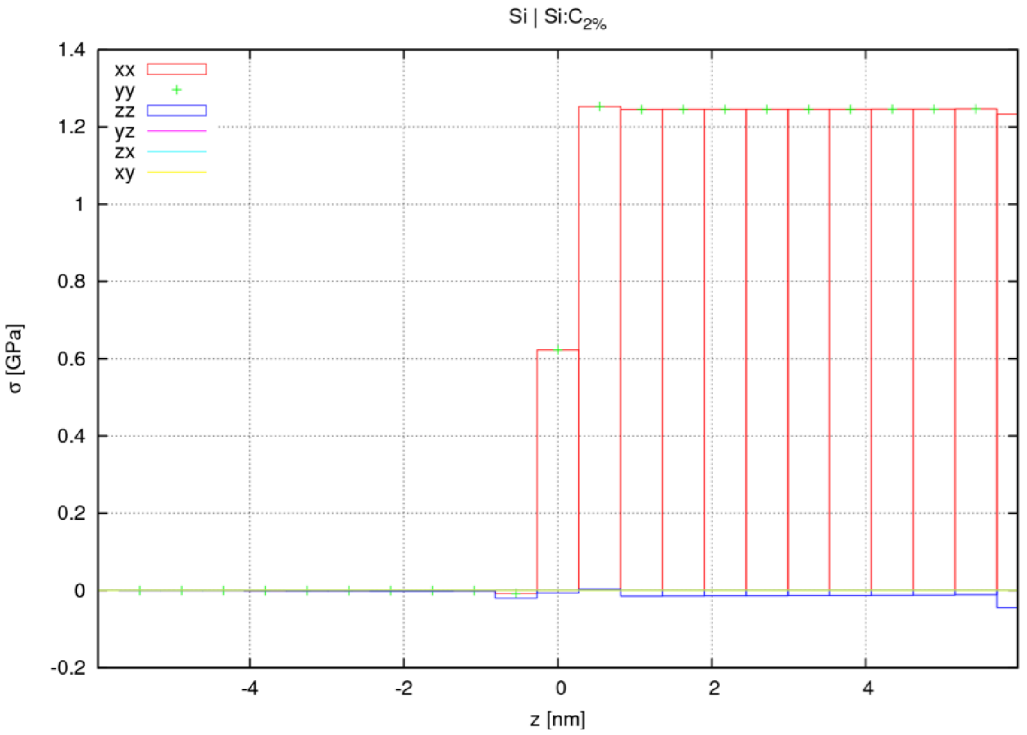


Abbildung 3.13: Die dünne Schicht $z > 0$ steht maximal unter Spannung, keine Spannung für $z < 0$ für ein Schichtdickenverhältnis $\infty : 1$ vorhanden

fachten Bedingungen durchgeführt. Die Siliziumschicht wurde zu Beginn vernachlässigt und nur die Si:C Schicht mit konstanten Längen in X- und Y-Dimension sowie konstantem Druck Null in Z-Dimension betrachtet.

3.4.2 Molekular Dynamik Simulationen

3.4.2.1 Wahl der Randbedingungen

In den ersten MD-Simulationen wurde die Modified Embedded Atom Method [35] (siehe Abschnitt 2.1.1.2) genutzt. Diese stellt realistische Potentiale für Atombindungen zur Verfügung und berücksichtigt insbesondere die Winkelabhängigkeiten der kovalenten Bindungskräfte des Siliziums sowie des Kohlenstoffs. Im Gegensatz zu den linear elastischen Simulationen haben die Bindungskräfte keine unendliche Reichweite, und die Atombindungen sind so in der Lage, zu „brechen“.
Ein weiterer Unterschied ist, dass nun eine statistisch verteilte Menge diskreter Kohlenstoff Atome in der oberen Schicht simuliert wird anstatt eines homogenen Gitters mit kleinerer Gitterkonstante. Damit ergeben sich starke lokale Spannungen in der Nähe der Kohlenstoffatome. Über das Volumen gemittelt sollte sich vor jeglicher Reaktion derselbe Spannungsverlauf ergeben wie in der elastischen Näherung.

Wie in Abbildung 3.14 zu sehen, ist dies in guter Übereinstimmung der Fall. Da der Kristall in der Z Ebene eine freie Oberfläche besitzt, gleicht sich die Spannung in dieser Richtung aus und $\sigma_{zz} \approx 0$. Die Spannungskomponenten in der Schicht-Ebene entsprechen im Mittel ebenfalls dem Wert der elastischen Lösung. Ihre lokalen Abweichungen ergeben sich durch die Menge der Kohlenstoff Atome im entsprechenden Volumenelement, für welches die Spannung berechnet wurde.
Die anderen Komponenten des elastischen Tensors $\overline{\overline{\sigma}}$ wurden der Übersicht halber nicht eingezeichnet.

Diese Molekularstatiksimulationen lieferten keine neuen Erkenntnisse gegenüber der linear elastischen Näherung, waren jedoch eine Bestätigung ihrer Ergebnisse und der Ansatzpunkt für weitere molekulardynamische Rechnungen.

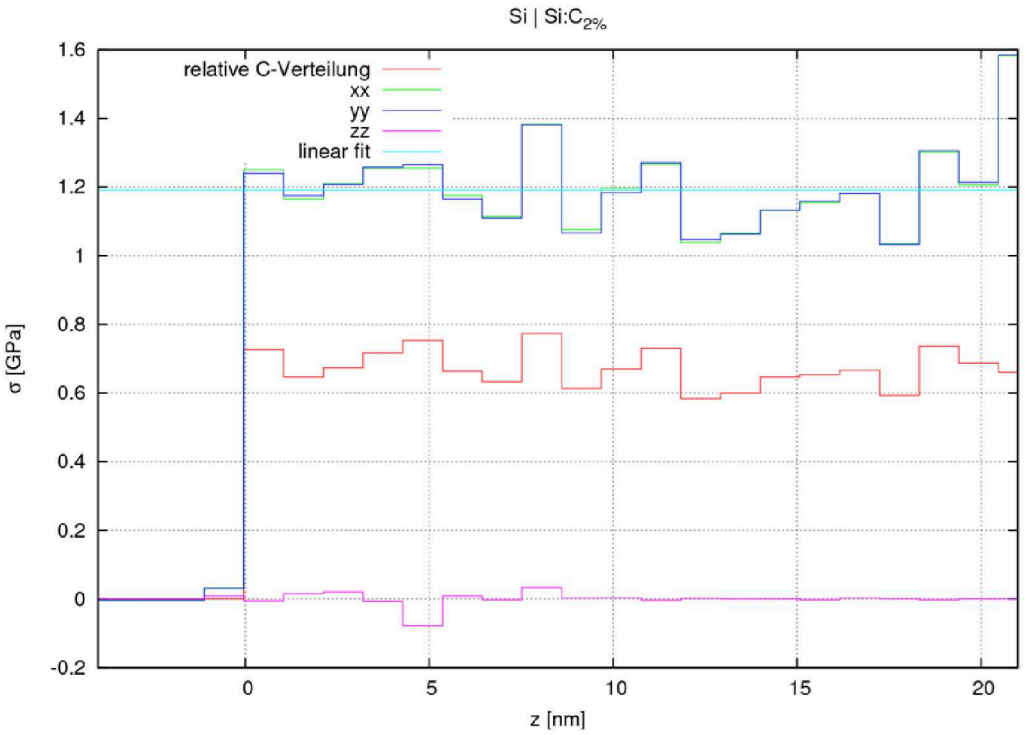


Abbildung 3.14: Spannungsverlauf einzelner Komponenten in Abhängigkeit der Kristallhöhe z. Die Abweichung von σ_{xx},σ_{yy} von ihrem Mittelwert „linear fit“ ergibt sich durch die „relative C-Verteilung“. Größe der Simulationsbox: 25x25x50 Diamantgitterzellen.

3.4.2.2 Überprüfung der Reaktionsmechanismen

In Molekular Dynamik Simulationen wurde versucht, den Entspannungsmechanismus von Si:C Schichten auf den Sprung von substitutionellem Kohlenstoff in das Zwischengitter zurückzuführen. Während substitutioneller Kohlenstoff in Silizium die Gitterkonstante gegenüber reinem Silizium verkleinert [52], hat Kohlenstoff im Zwischengitter keinen Einfluss auf die Gitterkonstante [15]. Die zwei möglichen Mechanismen, wie der Sprung in das Zwischengitter zustande kommen kann, ist schematisch in Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 dargestellt. Bei einer Kick-Out Reaktion wird ein substitutionell gebundenes Kohlenstoffatom C_s durch ein Siliziumeigenzwischengitteratom I in das Zwischengitter gedrängt (Abbildung 3.2). Die zweite Möglichkeit für ein Kohlenstoffatom, in das Zwischengitter zu gelangen, ist in einem Dissoziationsprozess, bei dem eine Leerstelle generiert wird (Abbildung 3.3).
Diese Defektreaktionen, der Kick-Out- und der Dissoziationsmechanismus wurden zunächst durch Molekularstatiksimulationen untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass die energetisch günstigste Position im Zwischengitter des Siliziums die Si-C-Hantel ist [112]. Dabei nehmen Si+C gemeinsam einen Diamantgitterplatz ein. Durch diese Anordnung kann der Kohlenstoff mit einer relativ geringen Migrationsenergie diffundieren. Am leichtesten geschieht dies, indem das Kohlenstoffatom durch Rotation der Hantel zu einem benachbarten Siliziumatom geschleudert wird. Dort bildet es mit dem Siliziumatom erneut eine Hantel auf einem Diamantgitterplatz, senkrecht zu seiner vorherigen Orientierung [22].
Damit Defektreaktionen sowie größere Ansammlungen von Gitterfehlern korrekt beschrieben werden, wird ein Potential für die Simulationen benötigt, welches die Energiewerte an den Hantel-Positionen sowie auf dem Diffusionspfad korrekt beschreibt. Das in vorherigen Simulationen eingesetzte MEAM Potential beschreibt hervorragend die makroskopischen Eigenschaften des Silizium Diamantgitters (Abschnitt 3.4.2.1), jedoch war es in der genutzten Parametrisierung [35] und durch die Beschränkung auf erste Atomnachbarn nicht darauf ausgelegt, Eigenfehlstellen und Si-C Hanteln korrekt zu beschreiben.
Daher wurde ein Silizium-Kohlenstoff bond order Potential für die weiteren Simulationen gewählt, konkret die Parametrisierung von Erhart und Albe [34]. Dieses beschreibt die auftretenden Punktdefekte in Si:C hervorragend, da es

mit Rücksicht auf diese entworfen wurde.

3.4.2.3 Diffusionssimulationen

Es wurden Molekulardynamiksimulationen durchgeführt, um im besten Fall den kompletten Prozess der Entspannung in der Simulation zu beobachten. Als eine Grundvoraussetzung für einen Entspannungsprozess durch Defektreaktionen wurde die Kohlenstoffdiffusion in Silizium angesehen. Ausserdem wird eine Diffusion von Eigenzwischengitteratomen, bzw. Leerstellen benötigt, damit Materie von der freien Oberfläche des Kristalls in die Tiefe sinken oder zur Oberfläche wandern kann.
Um diese Voraussetzungen des Simulationssetups zu überprüfen wurde mit einer Simulation eines Siliziumatomgitters der Größe von $5 \times 5 \times 5$ Siliziumelementarzellen begonnen. In dieses Atomgitter wurden an zufälligen Positionen 10 interstitielle Kohlenstoffatome eingefügt, sodass sich Si-C-Hanteln in zufälliger Orientierung formten. Diese Konfigurationen (Abbildung 3.15) besitzen die geringste Migrationsenergie und können so am schnellsten diffundieren.
Um den aktuellen Zustand des Kristalls zu charakterisieren, wurde die radiale Verteilungsfunktion (RDF) $g(r)$ des Kristalls berechnet. Bestimmte Abstände r lassen sich unterschiedlichen Atombindungen zuordnen. Im Folgenden sind zwei Referenz-RDFs für reines Silizium sowie reines 3C-SiC dargestellt (Abbildungen 3.16, 3.17). Die Peaks besitzen eine endliche Breite entsprechend der thermischen Bewegung (300 K). Neben den Spektren ist in einer Elementarzelle des jeweiligen Gitters dargestellt, welchen Abständen die Peaks zuzuordnen sind.

Bei der Diffusion der Kohlenstoffzwischengitteratome wäre ein Random-Walk der beobachteten Kohlenstoffatome zu erwarten, die sich rein statistisch durch das Kristallgitter bewegen. Der mittlere Abstand $\overline{r}$ der Kohlenstoffatome zu ihrer Ausgangslage sollte sich dabei nach der Gesetzmäßigkeit $\overline{r} = \sqrt{6Dt}$ verhalten. Dabei ist t die verstrichene Zeit und D die Diffusionskonstante.
Für eine der durchgeführten Simulationen ist in Abbildung 3.18 der Abstand vom Ausgangspunkt in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.
Es zeigt sich zunächst nicht das zu erwartende Ergebnis. In einer simulierten Zeit von 0.8 ns legen nur einige wenige Kohlenstoffatome eine geringe Strecke von 2 Å-3 Å zurück. Der dargestellte Mittelwert ändert sich nach den ersten

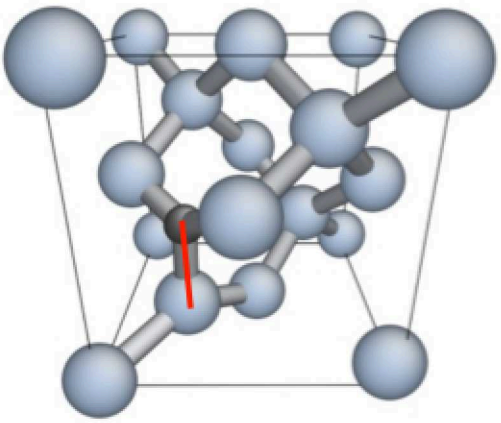


Abbildung 3.15: Si-C 001 Hantel (roter Balken) in einer Si Elementarzelle.

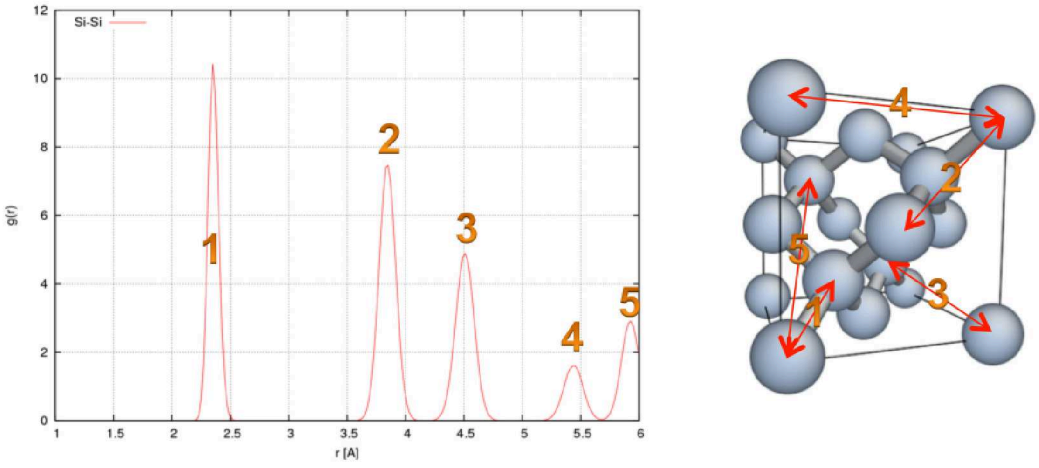


Abbildung 3.16: Radial Distribution Function von reinem Silizium. Jeder Peak kann einem Atomabstand im Si Atomgitter zugeordnet werden.

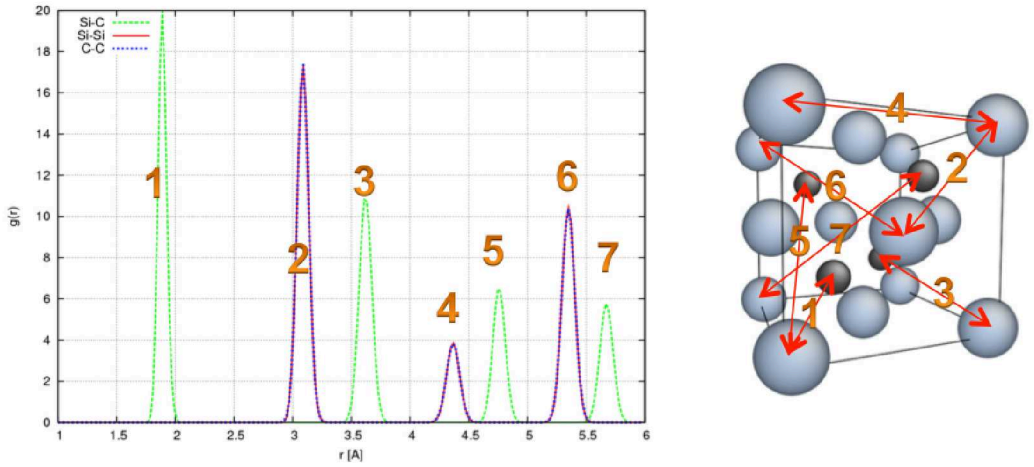


Abbildung 3.17: Radial Distribution Function von reinem 3C-SiC. Jeder Peak kann einem Atomabstand im SiC Atomgitter zugeordnet werden.

0.3 ns nicht mehr. Es bewegen sich nur einige Atome zu einem lokalen Energieminimum (Abbildung 3.19), dann führen sie in der beobachteten Zeit keine Diffusionssprünge mehr durch. Dies ist auf einen Nahordnungseffekt zurückzuführen. Die Si-C-Hanteln wurden mit zufälliger Position in die Simulationszelle eingefügt. Waren sich zwei Hanteln zu Beginn zu nah, stoßen sie sich ab und diffundieren ein Stück. Danach tritt keine Diffusion mehr auf. Eine einzelne Si-C-Hantel zeigt weniger Diffusionssprünge als erwartet (Abbildung 3.20).

Es wurde bereits eine unrealistisch hohe Temperatur eingesetzt, um die statistische Chance eines stattfindenden Entspannungsvorgangs zu erhöhen. Wie Abbildung 3.18 zeigt, bewegt sich der Kohlenstoff jedoch nur geringfügig in der simulierten Zeit. Dies steht im Widerspruch zu einer geringen ermittelten Migrationsenergie (siehe 3.2.2) für die am Diffusionsprozess beteiligten Si-C-Hanteln von 0.88 eV sowie einer erwarteten Sprungrate $\tau \approx 70$ fs für die Diffusion bei einer Temperatur von 1600 K. So hätten theoretisch ca. 4000 Sprünge in der simulierten Zeit beobachtet werden sollen. In der Simulation wurden in etwa 10 Sprünge beobachtet (Abbildung 3.20), damit ist die Sprungrate um Größenordnungen kleiner.
Wie sich zeigte ist ein mathematisches Problem für diesen Effekt verantwortlich. Aus Gründen der Recheneffizienz darf in einer MD Simulation ein Atom nur mit einer geringen Zahl von Nachbarn wechselwirken, daher wird das eingesetzte Potential nur bis zu einem Atomabstand von ca. 3 Å berechnet. Um

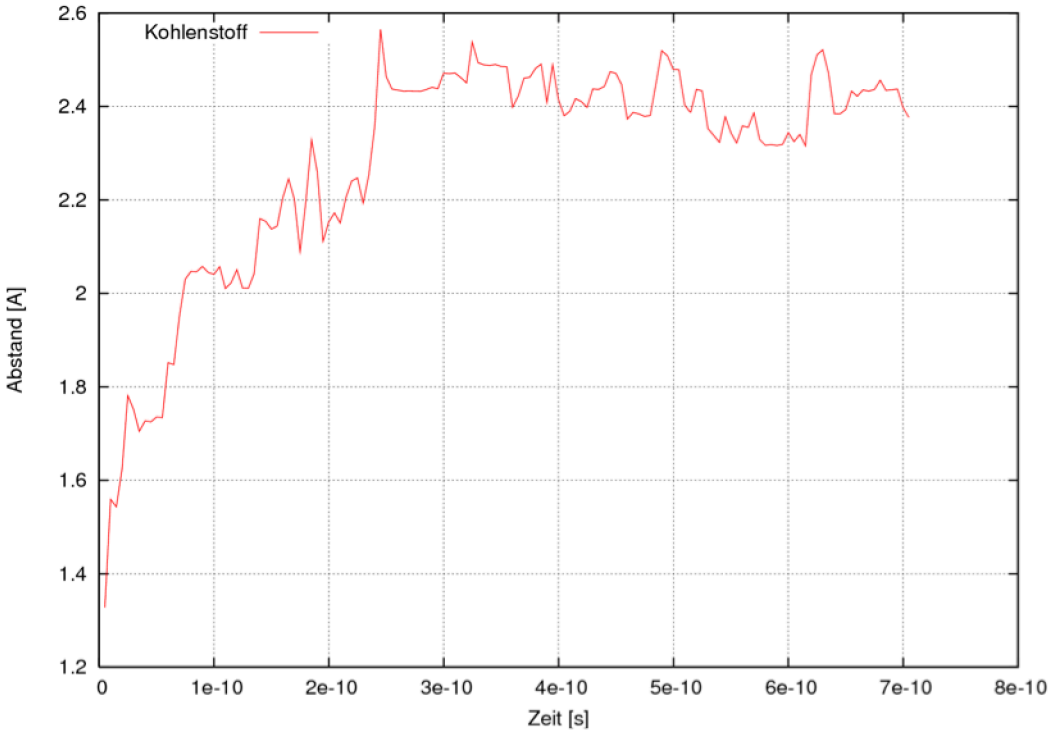


Abbildung 3.18: Mittlerer Abstand der 10 Kohlenstoffatome von ihrem Ausgangspunkt bei $T = 0$.

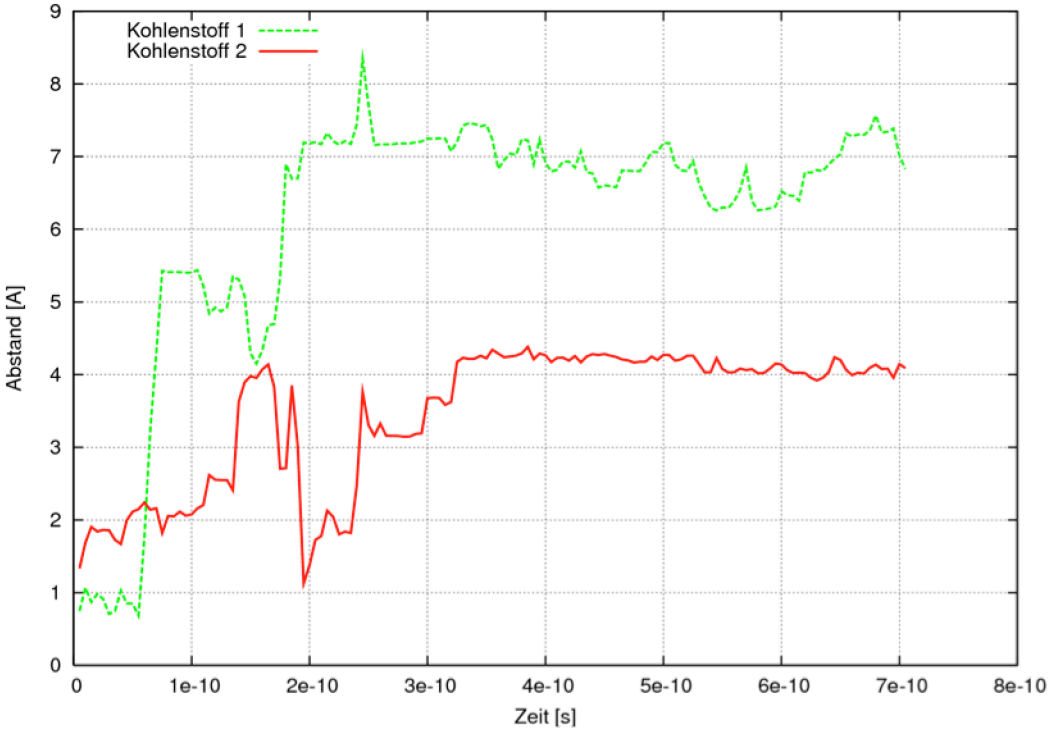


Abbildung 3.19: Diffusionsdistanz von zwei von 10 vorhandenen interstitiellen Kohlenstoffatomen in einer Simulationsbox von $5 \times 5 \times 5$ Silizium Elementarzellen.

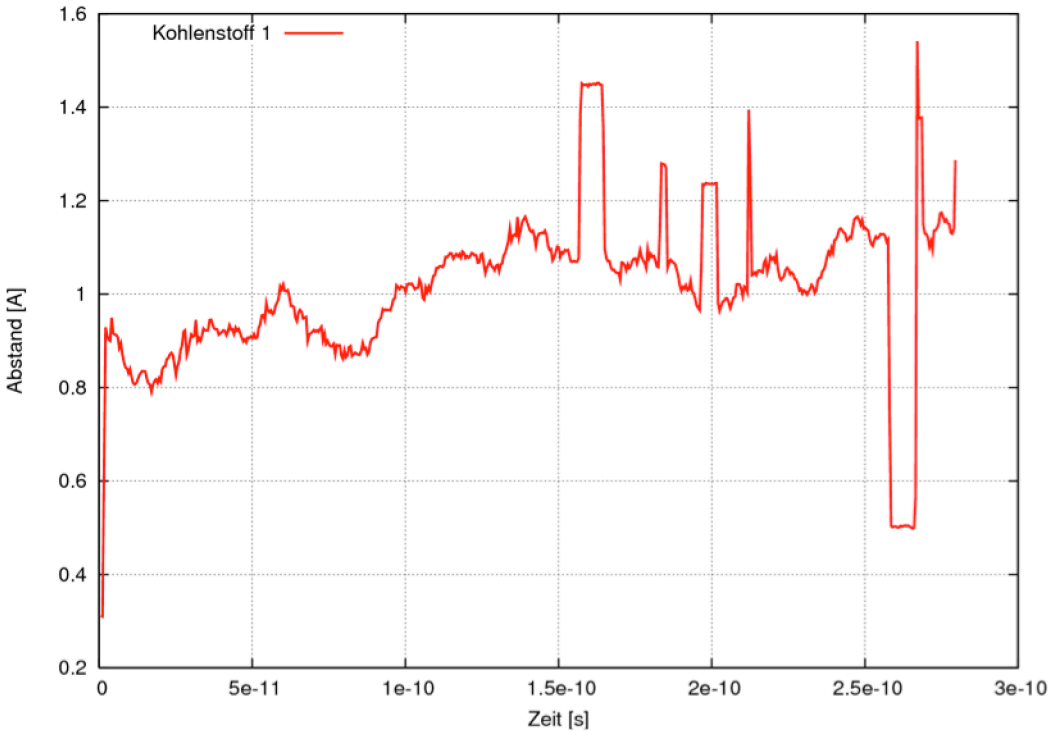


Abbildung 3.20: Diffusion eines einzelnen interstitiellen Kohlenstoffatoms.

die Energieerhaltung des Systems zu gewährleisten, besitzt das eingesetzte Potential eine Abschirmfunktion mit dem Zweck, das Potential am Rand des Wirkungsradius auf Null zu bringen.
Durch diesen aus technischen Gründen gewählten starken unphysikalischen Anstieg der potentiellen Energie im bond order Potential wird die zur Diffusion benötigte Aktivierungsenergie stark überschätzt. Dies wird besonders deutlich an der Unstetigkeit der resultierenden Kraft $F = \frac{d\Phi}{dr}$ in Abbildung 3.21 sichtbar. Die Kraft im Randbereich des Potentials ist unnatürlich hoch.
Leider ist das Entfernen dieser Abschirmfunktion keine Lösung dieses Problems, da einerseits die Simulation nicht mehr ihre Energie erhalten würde und andererseits die Parameter des Potentials unter Berücksichtigung der Abschirmfunktion angepasst wurde. Ein Entfernen der Abschirmfunktion verändert die Materialeigenschaften, die das Potential abbilden soll, massiv. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Reichweite des Potentials nicht auf die übernächsten Nachbarn ausgedehnt werden kann, welches die optimale Lösung wäre. Bei einer solchen Umsetzung müssten sämtliche Parameter des Potentials neu angepasst oder sogar die mathematische Form des Potentials verändert

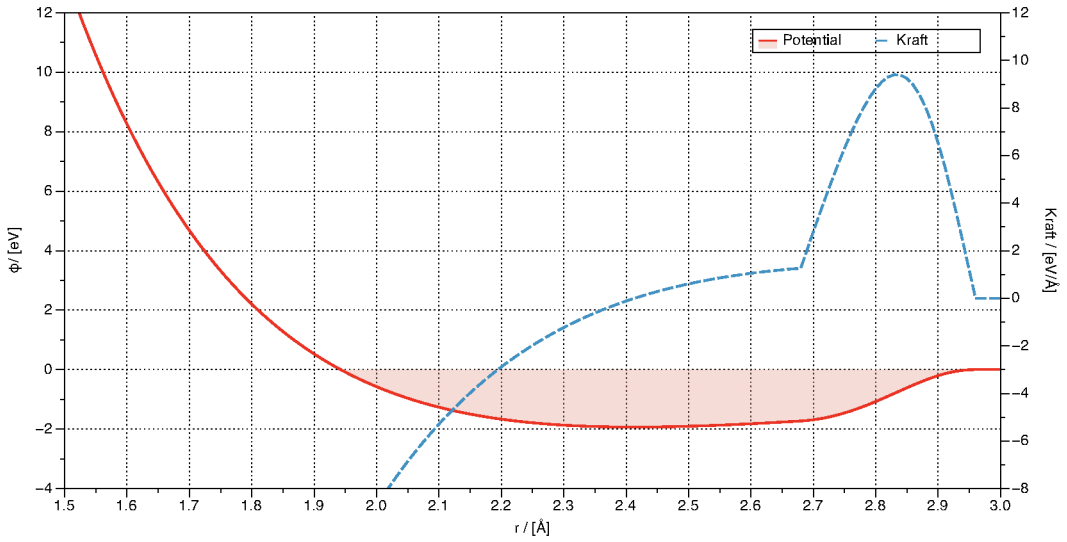


Abbildung 3.21: Am äußeren Rand der Potentialkugel sinkt der Energiewert des Ehrhart-Albe-Potentials zu schnell auf Null ab, was für $2.7\,\text{Å} < r < 3\,\text{Å}$ unphysikalisch hohe Kräfte bewirkt.

werden. Der daraus resultierende Vorteil an Genauigkeit ist im Vergleich zur vielfach steigenden Rechenzeit jedoch gering. Einfacher und genauer ist es, direkt auf eine theoretisch tiefere Ebene (Tight-Binding, ab initio) zu wechseln, dessen benötigte Rechenzeit zwar ebenfalls stark zunimmt, jedoch ebenso ihre Genauigkeit.
Für Molekular Statik Simulationen spielt dieser Effekt keine Rolle. In diesen Fällen müssen die Atome nicht den zusätzlich eingeführten Potentialwall überwinden und befinden sich in der Regel immer im „guten“ Bereich von 1.8 Å bis 2.5 Å. Daher wurden zum Verständnis des Mechanismus der Entspannung von karbonisierten Siliziumschichten Überlegungen zur thermodynamischen Stabilität hauptsächlich mit Hilfe von Molekularstatiksimulationen angestellt.

3.4.2.4 Thermodynamische Stabilität von Reaktionsprodukten

Aus der Literatur sind die Punktdefektstrukturen von Kohlenstoffatomen in Silizium, sowie der Eigenfehlstellen bekannt, außerdem wurde bereits festgestellt, dass das gewählte bond order Potential in der Lage ist, diese Defekte korrekt wiederzugeben. Unter diesen Voraussetzungen wurden in Molekularstatiksimulationen Kombinationen aus diesen bekannten Punktdefekten gesucht, welche

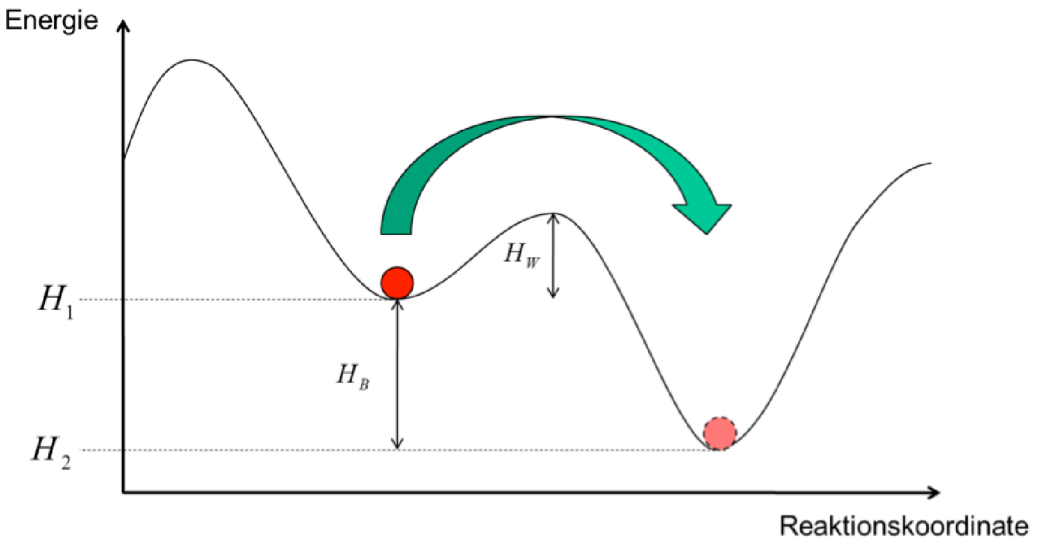


Abbildung 3.22: Die Enthalpien H_1 und H_2 der entsprechenden Zustände können durch Molekularstatik Simulationen berechnet werden. Die Bildungsenthalpie H_B kann so berechnet werden (Formel 3.22).

energetisch besonders günstige Anordnungen darstellen. Z.B. für einen Zusammenschluss einer Si-C-Hantel und einem substitutionellen Kohlenstoffatom ist leicht verständlich, dass eine Kombination dieser Punktdefekte eine geringere Energie aufweist als die Summe der einzelnen Defektenergien. Die Si-C-Hantel weitet das Si-Gitter leicht auf, während das substitutionelle Kohlenstoffatom das Si-Gitter zusammenzieht, sodass sich die entgegengesetzte elastische Spannung der Punktdefekte teilweise kompensieren kann.
Ebenso ist dies für größere Ansammlungen von Fehlstellen der Fall. Bei diesen molekularstatischen Überlegungen wird davon ausgegangen, dass der Zustand des Systems mit der geringsten Enthalpie (pro Atom) als Endzustand der entspannten Si:C Schicht eingenommen werden wird. In Abbildung 3.22 sind schematisch die relevanten Energien bei der Entstehung einer Defektanordnung aufgetragen. Die Enthalpie H_2 kann durch Molekularstatiksimulationen einfach bestimmt werden. Die Enthalpie H_1 entspricht einem System derselben Teilchenzahl und Art, bei dem jedoch die Punktdefekte in unendlichem Abstand voneinander positioniert sind. Sie lässt sich als Summe der Bildungsenthalpien der Punktdefekte berechnen.

$$H_B \quad = \quad H_1 - H_2 = \sum_i^M U_1(i) + p_1 V_1 - \frac{M}{N}\left[\sum_i^N U_2(i) + p_2 V_2\right] \qquad (3.22)$$

Dabei ist $U(i)$ die potentielle innere Energie des Atoms i, p der Druck, welcher gegen die mechanische Spannung wirkt die das Substrat ausübt und V das Volumen der epitaktischen Schicht. Die innere Energie $U(i)$ beinhaltet dabei sowohl chemisches Potential μ als auch den elastischen Energieanteil von Gitterverzerrungen. Es wird über die Zahl der Atome M des Referenzgitters und N des Defekt-Gitters summiert und die Energie im Fall ungleicher Atomzahl umgerechnet. Dies ermöglicht eine Extrapolation der Defektdichte auf die Konzentration Null [91]. Zwei Simulationszellen sind beispielhaft in Abbildung 3.23 dargestellt. Auf der linken Seite ist ein Ausschnitt aus dem Referenzsystem zu sehen, aus dem ein Atom unendlich weit entfernt wird. Eine Leerstelle wurde erzeugt und die umgebenden Atome werden entspannt (Abbildung 3.23, rechts). Für diese Defektkonfiguration gilt nun $N = M - 1$. Die Simulationsbox enthält $9 \times 9 \times 9$ Silizium Elementarzellen und damit 5832 Atome. Damit ist gewährleistet, dass die durch den Defekt hervorgerufene Gitterverformung nicht durch die Größe des Systems beschränkt wird, sondern sich vollständig ausbreiten kann. Zusätzliche Abweichungen vom korrekten Wert in einer unendlich großen Simulationszelle werden durch den Faktor M/N ausgeglichen [91].

Unter der Annahme, dass ein wie in Abbildung 3.2 dargestellter Kick-Out Prozess stattfindet, lässt sich die Enthalpiedifferenz der Reaktion als $H_{KO} \approx -1\,\mathrm{eV}$ aus MS-Simulationen berechnen. Die resultierende Energie ist negativ, d.h. sie wird während der Reaktion frei, und der Prozess wird bevorzugt in dieser Richtung ablaufen.

Äquivalent dazu lässt sich der Enthalpieunterschied für den in Abbildung 3.3 dargestellten Dissoziationsprozess als $H_{Diss} \approx 6.2\,\mathrm{eV}$ berechnen. Dies ist ein sehr hoher Energieunterschied, da er sich aus der Summe der Bildungsenergie von Leerstelle und Si-C-Hantel zusammensetzt. Die Dissoziationsreaktion ist endotherm und wird verstärkt in die Gegenrichtung stattfinden. Jedoch angenommen, dieser Defekt vernichte sich nicht sofort wieder durch eine Rekombination des erzeugten Kohlenstoff Atoms mit der erzeugten Leerstelle, könnte die gebildete Leerstelle den Kristall verlassen oder durch einen anderen

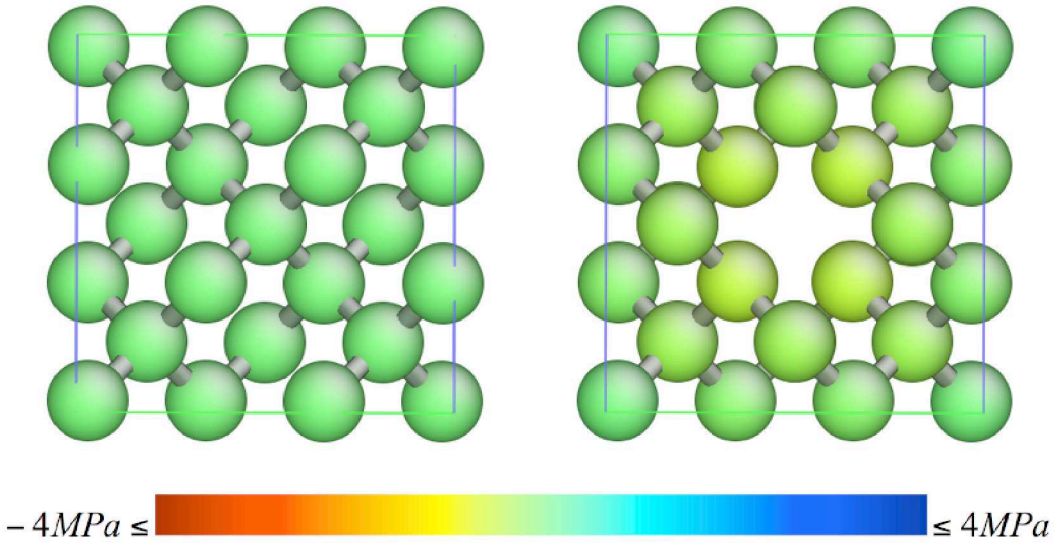


Abbildung 3.23: Ausschnitte aus zwei Simulationszellen. Links ist ein perfektes Si-Gitter, rechts eine Leerstelle im Si-Gitter abgebildet. Beide Atomgitter sind vollständig relaxiert.

Mechanismus gebunden werden und so das Kohlenstoffatom im Zwischengitter gelöst bleiben. Die Gesamtenergie des Systems hat damit zunächst zugenommen. Wird die entstandene Leerstelle jedoch vernichtet, so erhält man auch auf diesem Reaktionspfad eine um ca. 1 eV niedrigere Enthalpie gegenüber dem Ausgangszustand.
Damit besitzt das Kohlenstoffatom zwei Mechanismen, in das Zwischengitter zu gelangen. Dort kann es schnell diffundieren und sich mit anderen Kohlenstoffatomen zu energetisch günstigen Anordnungen zusammenfügen. Wie diese Anordnungen aussehen, wird im Folgenden untersucht.

Alle Abbildungen sind in identischem Maßstab nach lokalem Von Mises Spannungsanteil [124] farbcodiert. Dabei entsprechen ein tiefes Blau 4 MPa, und ein dunkles Rot −4 MPa. Zwischenfarbtöne geben das Spannungsspektrum zwischen diesen zwei Extrema wieder; im Besonderen entspricht ein helles Grün dabei dem entspannten Gitterzustand.

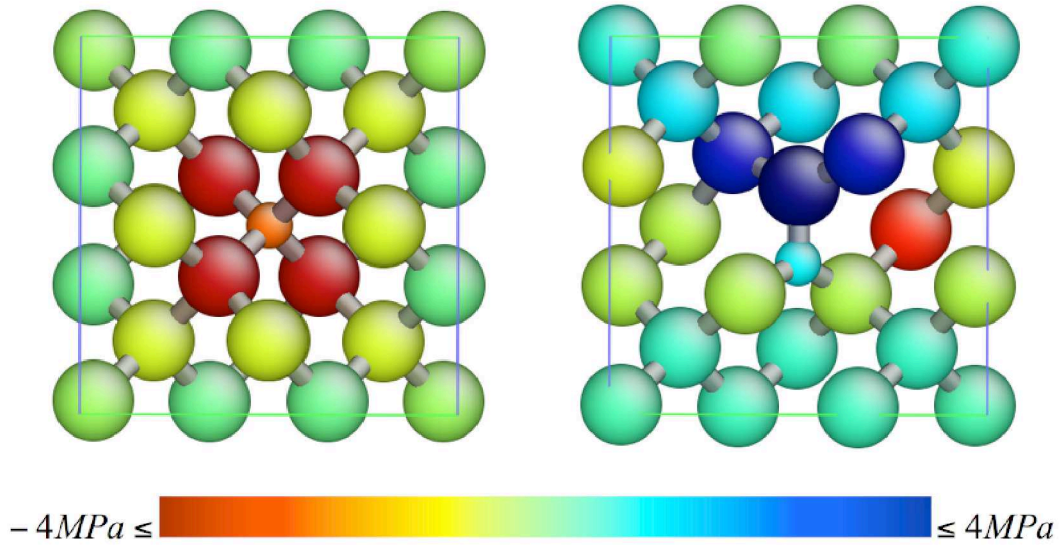


Abbildung 3.24: Ausschnitte aus zwei Simulationszellen. Auf der linken Seite ist ein substitutionelles C-Atom, auf der rechten Seite eine 001 Si-C-Hantel in einer Si Matrix abgebildet.

Es wurden die Enthalpien manuell erzeugter Anordnungen von mehreren substitutionellen und interstitiellen Kohlenstoffatomen durch Molekularstatik berechnet. In Abbildung 3.25 ist auf der linken Seite die einfachste dieser Konfigurationen dargestellt. Die Idee all dieser Anordnungen ist es, den Unterdruck, der durch die zu kleinen substitutionellen C Atome erzeugt wird, durch den Überdruck der Si-C-Hanteln zu kompensieren, um einen energetisch günstigen Zustand zu erreichen. Defekte, welche entgegengesetzte Spannungen auf das Gitter ausüben, ziehen sich an. Die Si-C-Hantel wird in die Nähe eines substitutionell gelösten Kohlenstoff Atoms diffundieren (Abbildung 3.25, links). Dieser Zusammenschluss senkt die elastische Energie beträchtlich, und diese sinkt weiter falls ein weiteres substitutionelles C Atom in die Nähe diffundiert (Abbildung 3.25, rechts). Der Verbund von einem substitutionellen und einem interstitiellen Kohlenstoffatom wurde auch experimentell nachgewiesen [101].

Obwohl weitere elastische Energie durch Hinzufügen eines zweiten substitutionellen Kohlenstoffatoms zu dieser Anordnung frei wird, so sinkt die freiwerdende elastische Energie pro Kohlenstoffatom für diese Anordnung. Diese stellt damit den energetisch günstigsten Zustand für drei Kohlenstoffatome in einer

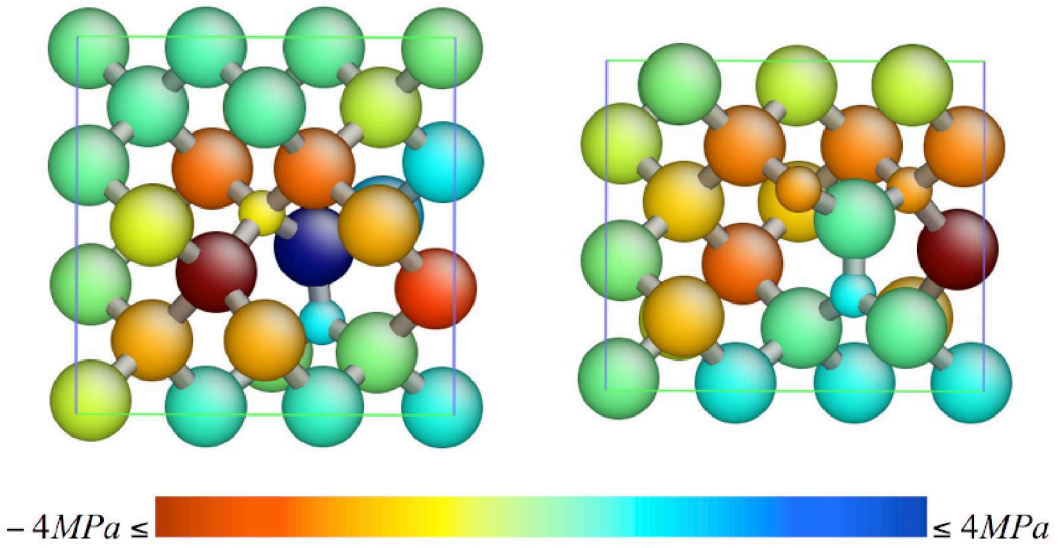


Abbildung 3.25: Ausschnitte aus zwei Simulationszellen. Auf der linken Seite ist eine 001 Si-C-Hantel neben einem substitutionellen C-Atom, auf der rechten Seite dieselbe Anordnung mit einem zusätzlichen substitutionellen C-Atom, abgebildet.

Siliziummatrix dar. Sobald jedoch ein viertes Kohlenstoffatom hinzukommt würden sich zwei Zusammenschlüsse von einem substitutionellen und einem interstitiellen Kohlenstoffatom bilden. Dies ist für sämtliche getesteten größeren Zusammenschlüsse (z.B. Abbildung 3.25, rechts) von Kohlenstoffatomen (bis zu 16) ebenfalls der Fall, bei einer Vergrößerung der Struktur sinkt die frei werdende Energie pro Kohlenstoffatom, sodass kleine Strukturen bevorzugt werden.

Das Silizium-Kohlenstoff Phasendiagramm zeigt, dass die einzige stabile Mischphase Ausscheidungen von Siliziumkarbid sein können. Diese Siliziumkarbidausscheidungen können erst ab einer kritischen Größe stabil sein, da wie zuvor beobachtet der Energiegewinn pro Kohlenstoffatom für größere Ansammlungen von Kohlenstoffatomen zunächst abnimmt. Daher wurden Monte-Carlo-Simulationen zur Stabilität von größeren 3C-SiC Ausscheidungen (Zinkblende Struktur) durchgeführt, es konnte jedoch keine Bildung von größeren SiC Phasen festgestellt werden. Geht man im umgekehrten Fall von größeren 3C-SiC Ausscheidungen als Anfangszustand aus, lösen sich diese während der Simulation auf. Dies ist jedoch nur für kohärente Phasen zu beobachten. Bringt

man Versetzungen ein, sodass die SiC Phase inkohärent/semikohärent ist, so bleibt die Phase stabil.
Dies erklärt, warum größere SiC Ausscheidungen nur in Systemen zu beobachten sind, in denen der Kohlenstoff implantiert wurde. Ist dies der Fall, befindet er sich schon zu Beginn im Zwischengitter und es ist genug Materie vorhanden, um eine zusätzliche Ebene für eine Versetzung an einer Ausscheidung einzubauen. Außerdem ist in diesem Fall die (lokale) Kohlenstoffkonzentration wesentlich höher, sodass die Chance zur Überschreitung einer kritischen Größe wahrscheinlicher ist.
Diese Bedingung von Inkohärenz für die Stabilität großer Ausscheidungen setzt das Einbringen von Materie voraus, damit eine zusätzliche Atomlage in der Ausscheidung gebildet werden kann. Dies gelingt nur durch eine Übersättigung von Siliziumeigenzwischengitteratomen und/oder von Kohlenstoff, was sich in der Formel für den kritischen Radius einer Ausscheidung ausdrückt. Nach der Formel 3.23 [109] hängt die Möglichkeit einer Bildung von SiC Ausscheidungen von der Übersättigung an Eigenzwischengitteratomen ab. Es gilt:

$$r_{crit} = \frac{2\sigma_C \Omega_{SiC}}{k_B T \ln\left(\frac{C_C}{C_C^{eq}} \frac{C_I}{C_I^{eq}}\right)} \tag{3.23}$$

Dabei sind r_{crit} der kritische Radius einer Karbid Ausscheidung, $\sigma_C \approx 8\,\mathrm{J/m^2}$ ihre Grenzflächenenergie, $\Omega_{SiC} = 2 \times 10^{-29}\,\mathrm{m^3}$ das molekulare Volumen von SiC und $\frac{C_C}{C_C^{eq}}$, $\frac{C_I}{C_I^{eq}}$ die Übersättigungen an substitutionellem Kohlenstoff und Silizium Eigenzwischengitteratomen. Bei einer Gleichgewichtskonzentration von Eigenzwischengitteratomen wird der kritische Radius für SiC Ausscheidungen von etwa $0.5\,\mathrm{nm} < r_{crit} < 2.5\,\mathrm{nm}$ [109] bei einer Kohlenstoffkonzentration von maximal 2% nicht erreicht. Diese Formel vernachlässigt außerdem den Einfluss von Gitterverzerrungen auf den kritischen Radius von Ausscheidungen, sodass dieser unterschätzt ist.
Karbidbildung spielt somit nur eine Rolle für die in der Schicht ablaufenden Prozesse, sobald durch einen anderen Mechanismus die interstitielle Siliziumkonzentration stark erhöht wird. Diese zusätzliche Materie wird zur Bildung inkohärenter Phasengrenzen benötigt. Daher wird eine Bildung von Siliziumkarbidausscheidungen im folgenden vernachlässigt und der metastabile Zusammenschluss von substitutionellen und interstitiellen Kohlenstoffatomen als

metastabiles Endprodukt der Reaktionen angesehen.

3.4.3 Ab-initio Simulationen

MD Potentiale stellen prinzipbedingt nur eine Näherung der tatsächlichen Wechselwirkungen zwischen Atomen dar. Ausserdem sind MD Potentiale nur für eine geringe Anzahl von Elementen und Elementkombinationen verfügbar. Für einige Wechselwirkungen von Silizium und Kohlenstoffatomen wurden bereits MD Simulationen von Bildungsenergien und Diffusionspfaden durchgeführt. Es war jedoch unklar, in wie weit diese mit der Realität übereinstimmen, besonders das berechnete Diffusionsverhalten und die damit berechneten Migrationsenergien von Kohlenstoff in Silizium sind Aufgrund der Diskontinuität im Randbereich des Erhart-Albe Potentials zu bezweifeln (Abb. 3.21).
Um diese Werte zu bestätigen bzw. zu genaueren Werten zu gelangen und um Bildungs- und Migrationsenergien von Phosphoratomen in Silizium zu berechnen, wurden ab initio Simulationen durchgeführt. Auch diese Methode ist grundsätzlich eine Näherung, jedoch mit einer deutlich höheren Genauigkeit und einer Verfügbarkeit für sämtliche chemischen Elemente. Außer der verwendeten Näherung um die Schrödingergleichung für das vorliegende Vielelektronensystem zu lösen gehen keine Parameter in die Rechnung ein.
Die zuvor durchgeführten MD Simulationen geben einen Ausgangspunkt für ab initio Simulationen, sodass eine Vorauswahl der durch ab initio zu berechnenden, interessanten atomaren Konfigurationen getroffen werden konnte. Dies schränkt die Zahl der durchzuführenden Simulationen deutlich ein und ist auch notwendig, da die höhere Genauigkeit zu einer deutlichen Steigerung der benötigten Rechenzeit führt.
Für die Simulationen wurde die Software VASP [8, 59, 60, 57, 58] in der Version 4.6.28 verwendet. Für sämtliche Rechnungen wurden Ultra-soft Pseudopotentials [122, 61], sowie die Generalized Gradient Approximation [87, 88] eingesetzt.
Vor Beginn der Berechnung der Bildungs- und Migrationsenergien wurden einige Simulationsparameter und Materialeigenschaften systematisch getestet. Durch die Beschränkung der Methode auf Systeme mit einer Größenordnung von Hunderten von Atomen sollte zuvor der Einfluss der Systemgröße auf die zu berechnende Eigenschaft des Systems getestet werden. Dies wurde zunächst für

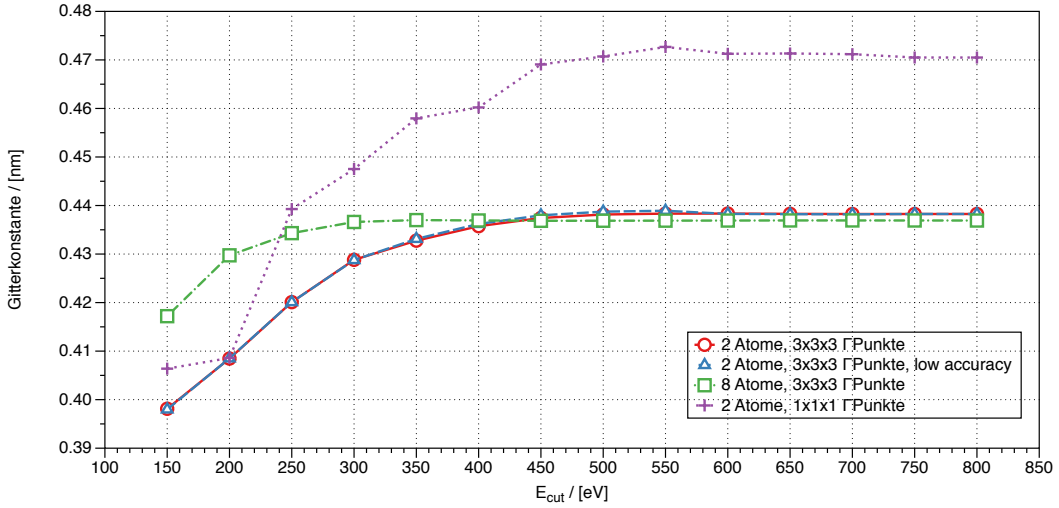


Abbildung 3.26: Gitterkonstante von Silizium als Funktion vom Energielimit E_{cut} für verschiedene Anzahlen von Γ-Punkten (GPoint). E_{cut} kann als 500 eV gewählt werden, höhere Werte beeinflussen das Ergebnis nicht mehr.

eine Berechnung der Silizium Gitterkonstante durchgeführt. Wie in Abbildung 3.26 dargestellt, besteht eine Abhängigkeit des Ergebnisses von der Anzahl von „k-Punkten“ [78] (Punkte eines regelmäßigen Gitters in der Brillouinzone), die während der Simulation genutzt werden. Es wurde stets ein im Γ-Punkt zentriertes k-Punktgitter genutzt, im folgenden als Γ-Punktgitter bezeichnet. Ebenso besteht eine Abhängigkeit der Gitterkonstante von dem Energielimit E_{cut}. Dies ist auch für die Bindungsenergie (Abb. 3.27) der Fall, jedoch sind beide Werte für 3x3x3 Γ-Punkte und $E_{cut} > 500\,\text{eV}$ konstant. Diese Faktoren sind Grundlage zur Ausführung der Simulationen mit der notwendigen Genauigkeit. Es ist zu beachten, dass diese Simulationen mit 2 bzw. 8 Atomen durchgeführt wurden, d.h. einer Größe der Simulationszelle von maximal einer primitiven Silizium Gitterzelle. Durch periodische Randbedingungen und eine Materialeigenschaft, welche sich komplett ohne Gitterverzerrungen berechnen lässt, sind diese Rechnungen komplett äquivalent zueinander und zu größeren Simulationszellen.

Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit zwischen Größe der Simulationszelle und den benötigten Gammapunkten. Für größere Simulationszellen kann in der Regel eine kleinere Anzahl von Gammapunkten gewählt werden. Dar-

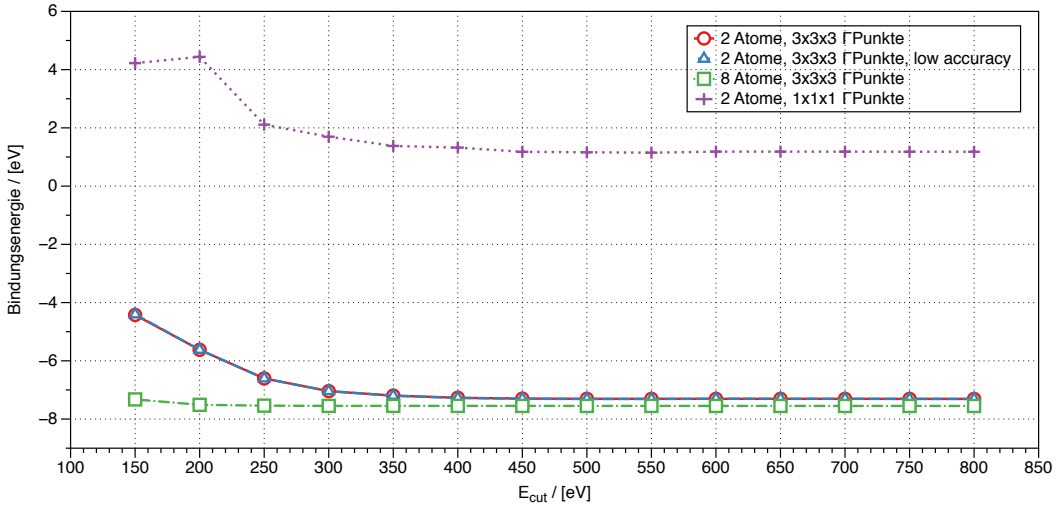


Abbildung 3.27: Simulierte Bindungsenergie von Silizium als Funktion vom Energielimit E_{cut} für eine verschiedene Anzahl von Gammapunkten. E_{cut} kann als 500 eV gewählt werden, höhere Werte beeinflussen das Ergebnis nicht mehr.

gestellt ist dies in Abbildung 3.28, welche die berechnete Bindungsenergie in Abhängigkeit der Superzellengröße für einen Gammapunkt darstellt. Für Superzellen der Größe 3x3x3 entspricht der berechnete Wert dem Wert für eine kleine Superzelle mit einer großen Menge von Gammapunkten.

VASP Parameter	Wert
ISMEAR	0
SIGMA	0.05
NSW	15
NELMIN	4
EDIFF	1E-2
EDIFFG	1E-4
IBRION	3
ISIF	2
POTIM	0.1
PREC	HIGH
LREAL	Auto

Tabelle 3.2: VASP Parameter mit denen Bildungsenergien (Abschnitt 3.4.3.1) und Wanderungsenergien (Abschnitt 3.4.3.2) berechnet wurden. Die Größe der Simulationsbox betrug 2x2x2 Silizium Gitterzellen, d.h. 64 Silizium Atome und den jeweiligen Punktdefekt.

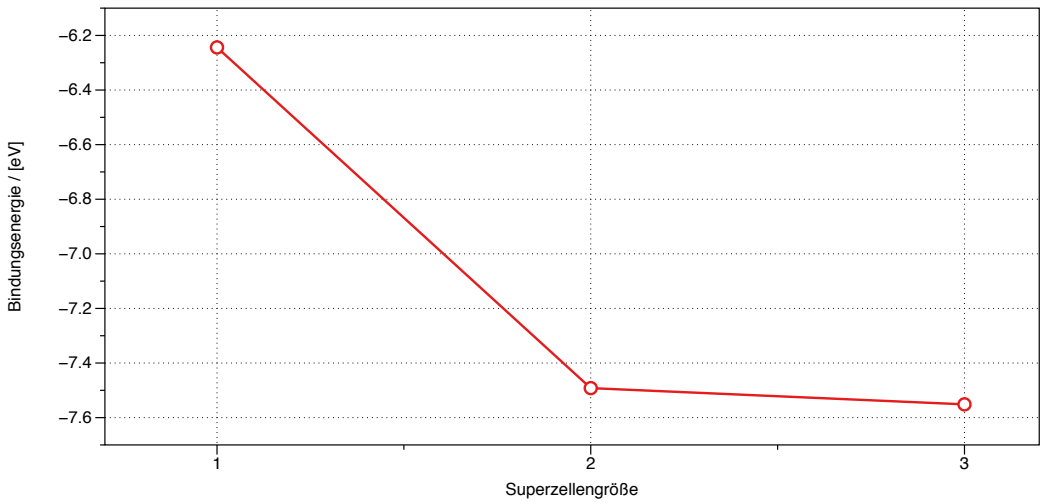


Abbildung 3.28: Simulierte Bindungsenergie von Silizium als Funktion der Seitenlänge einer kubischen Siliziumgitter Superzelle für einen Gammapunkt. Für große Superzellen reicht ein Gammapunkt, um einen korrekten Wert zu erhalten.

3.4.3.1 Bildungsenergie

Nach den anfänglichen Tests, um einige VASP Einstellungen für das Silizium System zu ermitteln wurde VASP eingesetzt, um die Bildungsenergien von Siliziumdefekten zu ermitteln. War zuvor eine Berechnung der Gitterkonstanten und Bindungsenergie von Silizium bereits mit zwei Atomen möglich, benötigen Defektstrukturen eine größere Simulationsbox. Neben dem eigenen Platzbedarf der Defekte verzerren sie die Siliziummatrix, sodass Platz für diese Verzerrungen vorhanden sein muss. Wegen der zugrunde liegenden periodischen Randbedingungen in allen Raumdimensionen muss eine gegenseitige Beeinflussung der Defektatome mit sich selbst ausgeschlossen werden. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde jeder Defekt für kubische Superzellen mit steigender Seitenlänge von Siliziumgitterzellen berechnet. Mit steigender Superzellengröße nähern sich dabei die Werte der Bildungsenergie an den gewünschten Wert für eine unendlich ausgedehnte Simulationszelle mit einem einzigen Defekt an. Wie zu erwarten ist, wird der Einfluss der periodischen Abbilder des Defekts durch die Randbedingungen mit steigender Superzellengröße immer kleiner. Um den Effekt komplett auszuschließen kann aus der Abhängigkeit der Bildungsenergie von der Superzellengröße auf eine unendlich große Superzelle extrapoliert werden. Äquivalent dazu kann die Defektdichte genutzt werden um die Bildungsenergie des Defekts auf die Defektdichte Null zu extrapolieren [91]. Beispielhaft ist in Abbildung 3.40 die Siliziumbindungsenergie gegen die inverse Atomzahl der Simulationen aufgetragen. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, aus deren Achsenabschnitt die Bindungsenergie für unendlich viele Atome abzulesen ist.
Die VASP Parameter für alle Berechnungen sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.
Die Bildungsenergie für einen Defekt X in einem Siliziumkristall lautet:

$$E_X^B = E_X - E_{Si} - \sum_i n_i \mu_i - q\,[E_F + E_\nu + \Delta V] \tag{3.24}$$

Dabei ist E_X^B die Bildungsenergie des Defekts, E_X die Energie der Superzelle welche den Defekt enthält, E_{Si} die Energie der Superzelle gleicher Größe mit einem ungestörten Silizium Atomgitter, n_i Zahl der Atome des Elements i, welche zum Zustand X im Vergleich zum perfekten Kristallgitter entfernt oder hinzugefügt wurden, μ_i chemisches Potential des Elements i, q die Ladung des

Punktdefekts, E_F die Fermi Energie, E_ν die Energie des Valenzbands und ΔV ein Korrekturterm um das Potential der Superzellen auszugleichen.
Da keine geladenen Defekte untersucht wurden ($q = 0$) kann der letzte Term von Gleichung 3.24 vernachlässigt werden.

Abbildung 3.29: Ein substitutionelles Kohlenstoff Atom (grün) in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).

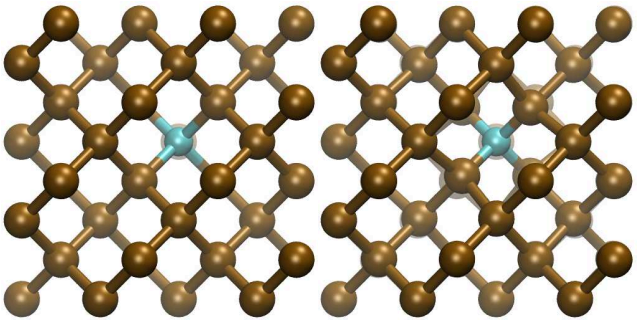


Abbildung 3.30: Eine Leerstelle in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).

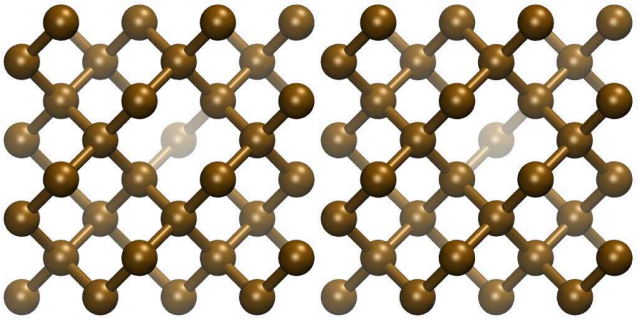


Abbildung 3.31: Eine C_{100Si}-Hantel (C grün) in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).

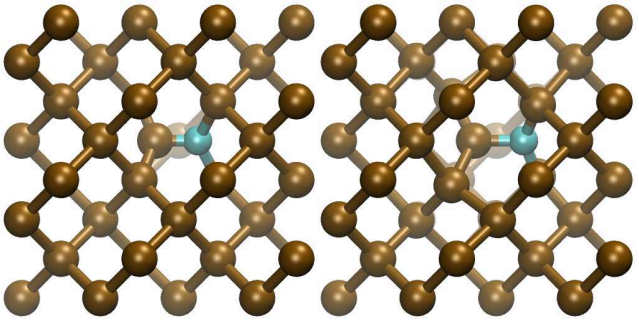
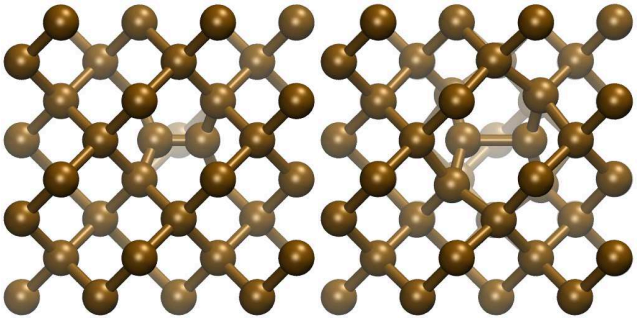


Abbildung 3.32: Eine Si_{100Si}-Hantel in einer Silizium Matrix, in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).



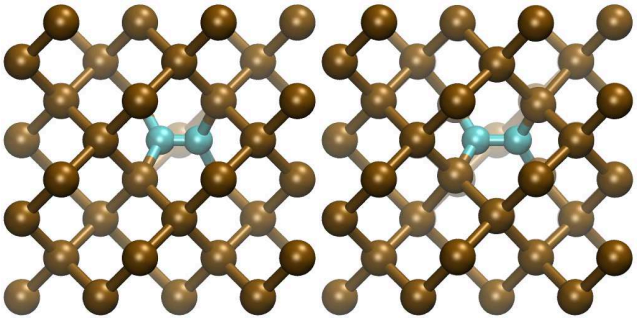


Abbildung 3.33: Eine C_{100C}-Hantel (C grün) in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).

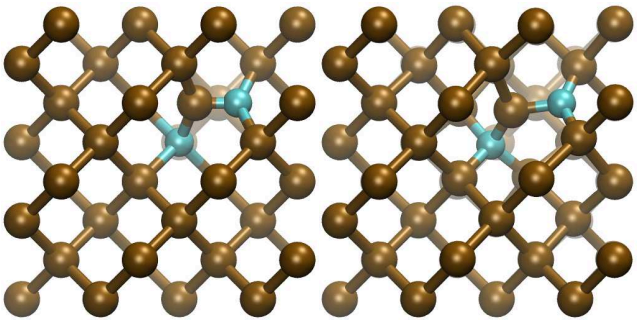


Abbildung 3.34: Eine C_{100Si}-Hantel (C grün) neben einem substitutionellen Kohlenstoffatom (grün) in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).

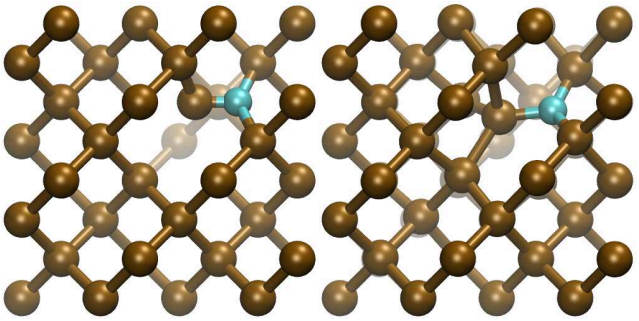


Abbildung 3.35: Eine C_{100Si}-Hantel (C grün) neben einer Leerstelle in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts). Ein drehen der Hantel um 180° in der Anfangskonfiguration führt zu einer Verschiebung des Kohlenstoffatoms in die Leerstelle (Abbildung 3.29, rechts).

Abbildung 3.36: Ein substitutionelles Phosphoratom (gelb) in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).

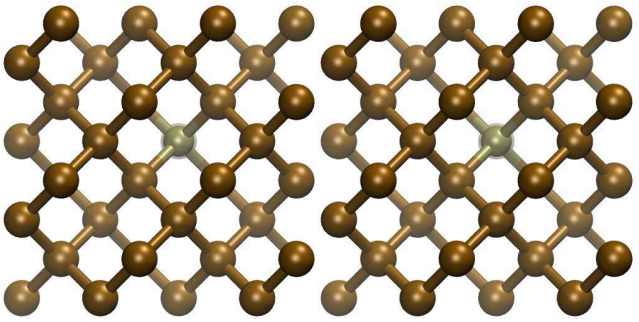


Abbildung 3.37: Ein substitutionelles Phosphoratom (gelb) neben einer Leerstelle in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).

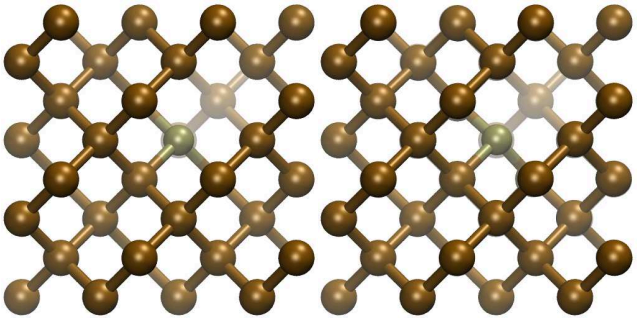
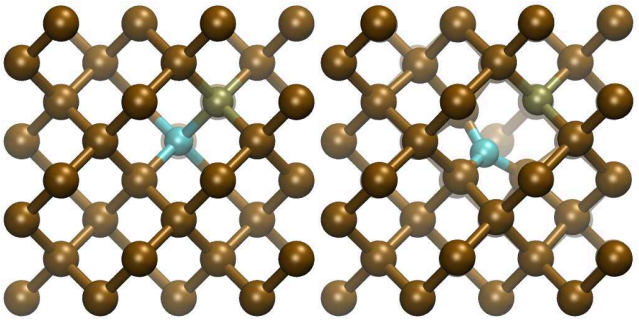


Abbildung 3.38: Ein substitutionelles Phosphoratom (gelb) neben einem substitutionellen Kohlenstoffatom (grün) in einer Silizium Matrix (braun), in der Anfangskonfiguration (links) und energieminimierten Konfiguration (rechts).



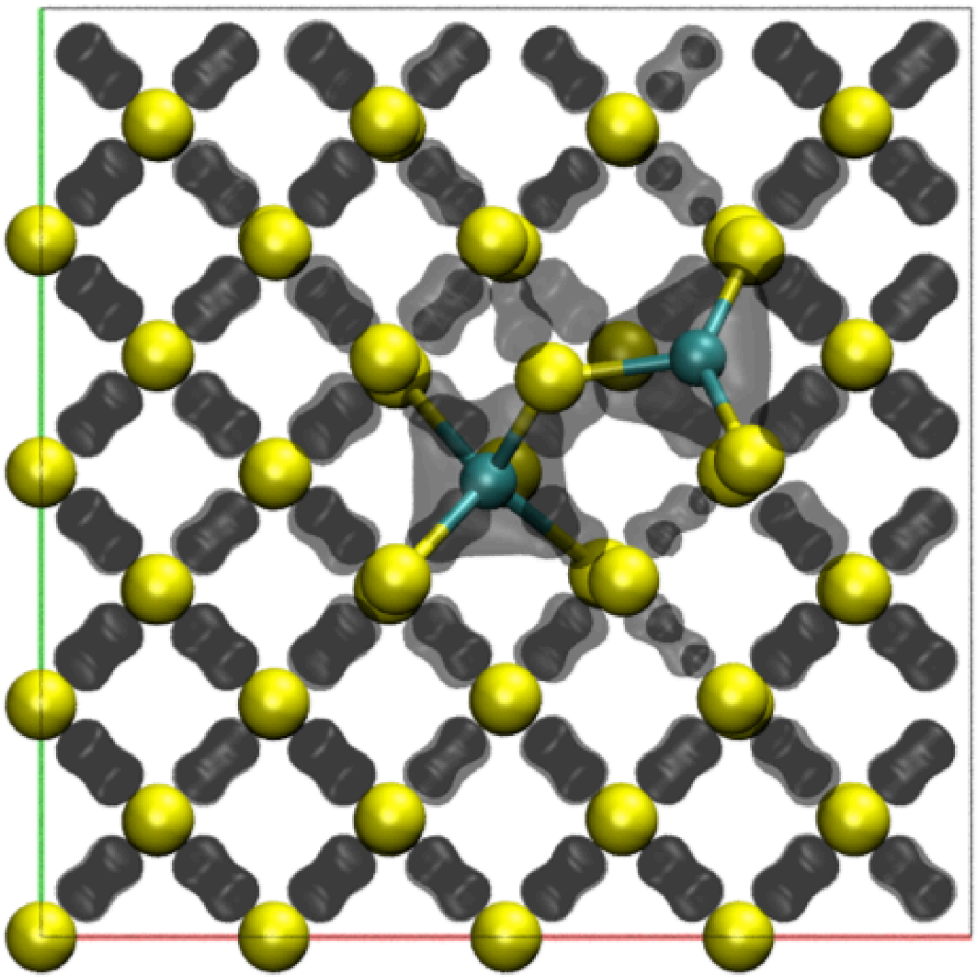


Abbildung 3.39: Darstellung eines substitutionellen Kohlenstoffatoms (mittig) neben einer Silizium-Kohlenstoff-Hantel (rechts, oberhalb) in einer 2x2x2 Silizium Gitterzellen großen Superzelle. Die grauen Bereiche zwischen den Atomen symbolisieren die durch VASP berechneten Bereiche hoher Elektronendichte, die stark gerichtete kovalente Bindung. Gelb: Silizium Atome, Grün: Kohlenstoff Atome

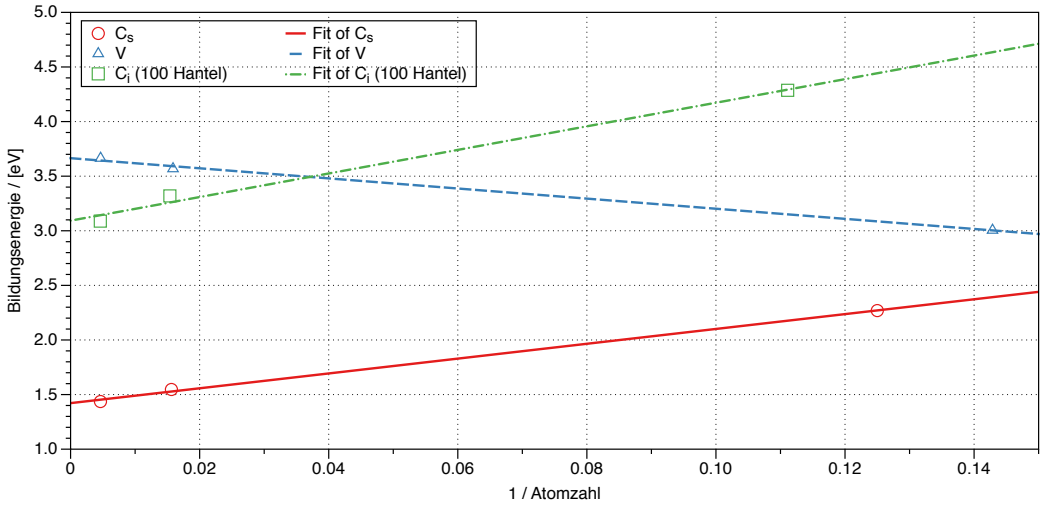


Abbildung 3.40: Bildunsenergie verschiedener Punktdefekte in Abhängigkeit der Kantenlänge einer kubischen Superzelle. Aus einer Extrapolation der Veränderung kann auf die Bildungsenergie eines Punktdefekts in einer unendlich großen Simulationsbox geschlossen werden.

Symbol	Defekt	E_B/[eV]	Abbildung
C_s	substitutioneller Kohlenstoff	1.44	3.29
V	Leerstelle	3.66	3.30
C_{100Si}	[100] Si-C-Hantel	3.08	3.31
Si_{100Si}	[100] Si-Si-Hantel	4.39	3.32
C_{100C}	[100] C-C-Hantel	3.23	3.33
$C_{100Si}C_s$	C_{100Si} neben C_s	3.64	3.34
$C_{100Si}V$	C_{100Si} neben Leerstelle	3.71	3.35
P_s	substitutioneller Phosphor	0.88	3.36
PV	Phosphor neben Leerstelle	3.31	3.37
CP	Kohlenstoff neben Phosphor	2.56	3.38

Tabelle 3.3: Mit VASP berechnete Bildungsenergien von (Kombinationen von) Punktdefekten. Die Bildungsenergien E_B wurden nach Gleichung 3.24 berechnet. Die Ausgangskonfigurationen, sowie die durch VASP energieminimierten Konfigurationen sind in den angegebenen Abbildungen dargestellt.

3.4.3.2 Wanderungsenergie

Durch die Nudged Elastic Band (NEB) Methode (Abschnitt 2.2.2) wurden die Aktivierungsenergien von atomaren Punktdefektreaktionen ermittelt. Da für den Teilbereich *ab-initio* dieser Arbeit nur wenig Rechenzeit zur Verfügung stand, wurden als Kompromiss zwischen Genauigkeit, Realitätsnähe und Effizienz der Berechnung nur eine Superzelle mit 2x2x2 Siliziumgitterzellen gewählt. Wie in Abbildung 3.40 dargestellt, kann der berechnete Wert bei dieser Superzellengröße teilweise beträchtlich vom auf eine Defektkonzentration von Null extrapolierten Wert abweichen, im dargestellten Fall der Si-C-Hantel um etwa 0.3 eV. Dennoch war dies eine nötige Einschränkung, da etwa 10 Schritte entlang des Nudged Elastic Band pro berechneter Wanderungsenthalpie die Rechenzeit stark erhöhen.
Für die NEB Rechnungen wurde zunächst untersucht, ob eine Ausdehnung der Superzelle als Randbedingung zugelassen werden muss oder ob dies durch ein Fixieren der Randatome verhindert werden sollte. Es zeigte sich, dass die Wanderungsenergie von dieser Wahl unabhängig ist, dass jedoch der einfachere Fall fixierter Randatome in etwa gleiche Abstände zwischen den Atomen auf dem NEB liefert (Abbildung 3.41). Für den nicht fixierten Fall verschieben sich einige NEB Atome stark zu einander. Äquidistante Atompositionen entlang des NEB sind zu bevorzugen, da so ein besseres räumliches Verständnis des Reaktionsverlaufs ermöglicht wird.
Durch die NEB Methode wurde im besonderen der Wechsel eines substitutionellen Kohlenstoffatoms in das Zwischengitter untersucht, sowohl zu verschiedenen Zwischengitterpositionen als auch unter verschiedenen Ausgangsbedingungen. Dafür wurden zwei bekannte Strukturen in einem lokalen Energieminimum aus dem vorherigen Abschnitt (3.4.3.1) als Start- und Endkonfiguration genutzt. Die Konfigurationen müssen dieselbe Art und Zahl von Atomen aufweisen. Dann wurde die Position der Atome zwischen diesen Konfigurationen linear interpoliert, sodass 8 Zwischenkonfigurationen entstanden. Abschliessend wurde die Position einiger Atome der Zwischenzustände manuell auf einen Pfad, der als minimaler Energiepfad vermutet wurde, angepasst. Dies beschleunigt die folgende Energieminimierung durch VASP, da alle Atome sich direkt im selben lokalen Energieminimum befinden, beeinflusst jedoch nicht das Ergebnis.

Ergebnisse

Neben den zuvor berechneten Bildungsenergien für Punktdefekte oder Punktdefektkonfigurationen (Tabelle 3.3), wurde die Migrationsenergie für 4 Dissoziationsreaktionen (Gleichungen 3.25 - 3.28) sowie für die Kick-Out-Reaktion (Gleichung 3.29) berechnet.

$$C_s \rightleftharpoons C_i + V \tag{3.25}$$

$$P_s + C_s \rightleftharpoons PV + C_i \tag{3.26}$$

$$C_s + V \rightleftharpoons C_i + V_2 \tag{3.27}$$

$$C_s + C_s \rightleftharpoons C_i C_s + V \tag{3.28}$$

$$C_s + I \rightleftharpoons C_i \tag{3.29}$$

Bei den Dissoziationsreaktionen wurde der Einfluss von verschiedenen Punktdefekten untersucht, welche sich in der Anfangskonfiguration potentiell auf einem Gitterplatz neben dem substitutionellen Kohlenstoffatom befinden können. Es zeigte sich, dass bestimmte Konfigurationen sowohl die Aktivierungssenergie herabsetzen können, als auch in sofern unterstützend auf die Reaktion wirken, dass Energie freigesetzt wird (Abbildung 3.42).
Die Wanderung eines substitutionellen Kohlenstoffatoms zu einer C_{100Si}-Hantel unter Bildung einer Leerstelle (Gleichung 3.25) in einer reinen Silizium Matrix besitzt eine Aktivierungsenthalpie von 5.2 eV und befindet sich nach der Reaktion in einem um 2.6 eV höheren Energiezustand. Befindet sich jedoch z.B. ein Phosphoratom auf einem Gitterplatz neben dem Kohlenstoffatom (Gleichung 3.26), beeinflusst dies den Migrationspfad. Wie in Abbildung 3.38 dargestellt, befindet sich das C-Atom in diesem Fall durch eine schwache P-C Bindung nicht mehr zentral auf einem Silizium Gitterplatz, sondern bevorzugt die drei starken Bindungen zu seinen Silizium Nachbarn. Dies senkt die Aktivierungsenthalpie für eine Wanderung in das Zwischengitter auf 3.9 eV und die benötigte Energie für den Vorgang auf 0.8 eV.
Derselbe Effekt ist für eine Leerstelle (Gleichung 3.27) sowie ein weiteres Kohlenstoffatom (Gleichung 3.28) in unmittelbarer Umgebung zu beobachten (Abbildung 3.42), es bildet sich eine Doppelleerstelle ($V2$). Ein zusätzliches substitutionelles Kohlenstoffatom bewirkt sogar, dass während dieser Dissoziation 0.8 eV an Energie frei werden, da sich direkt ein C_iC_s Kohlenstoffatompaar

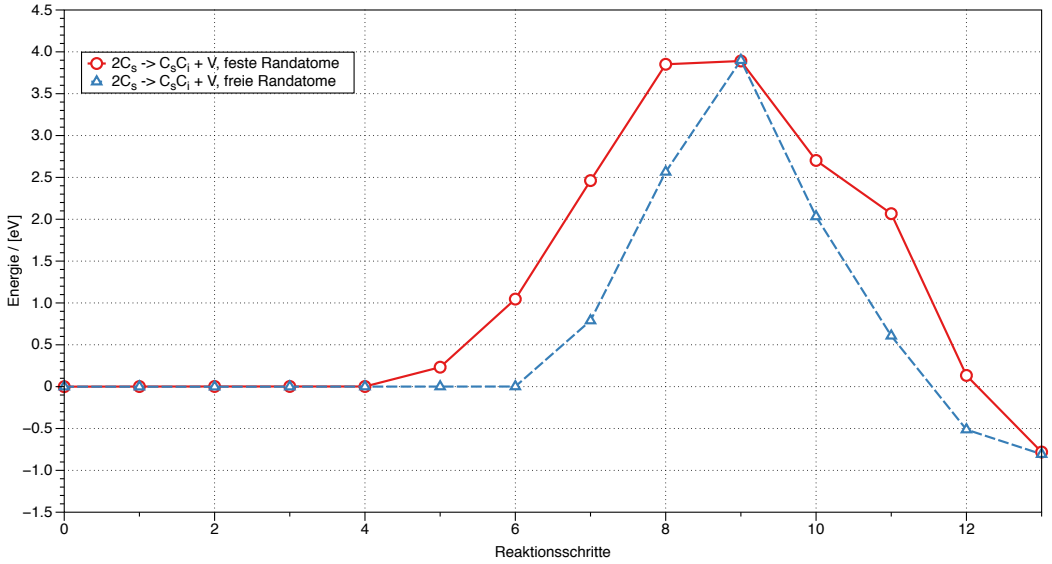


Abbildung 3.41: Schritte auf dem Raktionspfad einer Nudged Elastic Band Rechnung für die Wanderung eines Kohlenstoffatoms von einem substitutionellen Gitterplatz zu einer Silizium-Kohlenstoff-Hantelposition unter Bildung einer Leerstelle. Verschiedene Randbedingungen wurden untersucht.

bilden kann, wie es bereits in den Molekularstatik Simulationen vorhergesagt wurde.
Neben der Dissoziation wurde ebenfalls die Kick-Out Reaktion untersucht. Ein Silizium Zwischengitter-Atom schlägt dabei ein substitutionelles Kohlenstoffatom aus dem Gitter, sodass sich ein Kohlenstoffzwischengitteratom bildet (Gleichung 3.29).
Diese Reaktion besitzt eine vergleichsweise geringe Aktivierungsenthalpie von 0.14 eV, ausserdem erfolgt sie exotherm, es werden 0.56 eV frei (Abbildung 3.43).
Die auf dieser Skala durch ab initio Methoden gewonnenen Informationen waren qualitativ sehr hilfreich zur Entwicklung eines statistischen Modells der Entspannungskinetik der Si:C Schichten. Im besonderen konnten die berechneten Bildungs- und Migrationsenergien direkt als Parameter des finalen statistischen Modells eingesetzt werden.

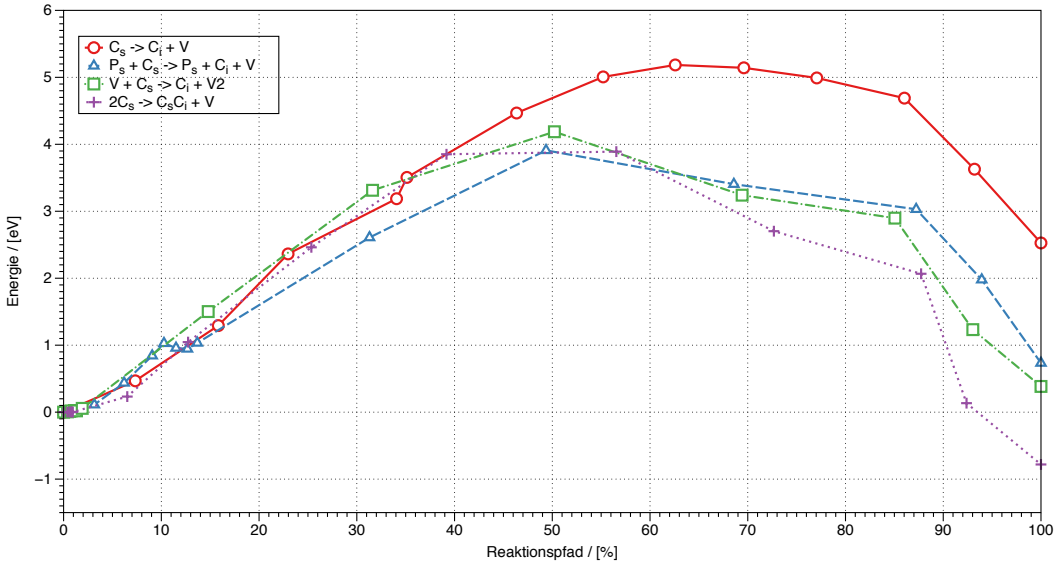


Abbildung 3.42: Energiepfad einer Nudged Elastic Band Rechnung für die Wanderung eines Kohlenstoffatoms von einem substitutionellen Gitterplatz zu einer Silizium-Kohlenstoff-Hantelposition unter Bildung einer Leerstelle. Verschiedene zusätzliche atomare Defekte (P_s, V, C_s) befinden sich in unmittelbarer Umgebung und senken die Migrationsenergie.

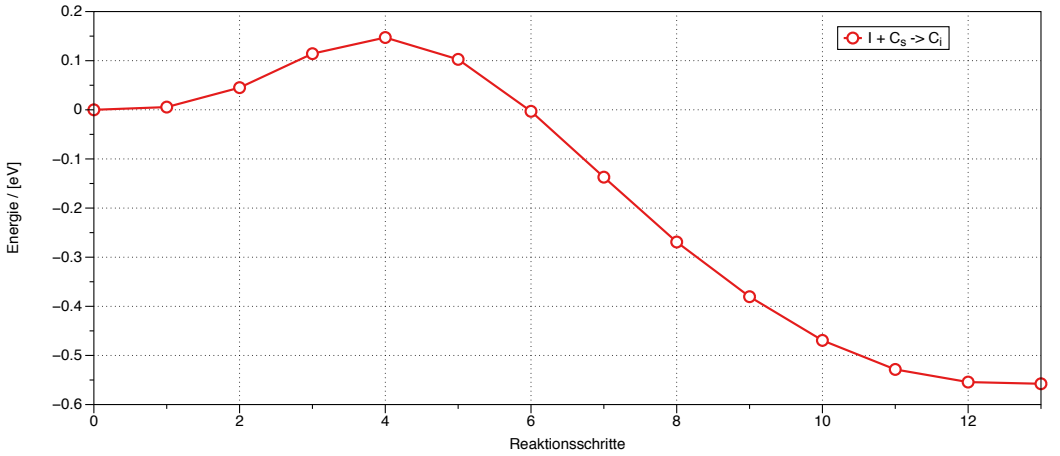


Abbildung 3.43: Energiepfad einer Nudged Elastic Band Rechnung für eine Kick-Out Reaktion. Ein Siliziumeigenzwischengitteratom schlägt ein substitutionelles Kohlenstoffatom aus, und zusammen bilden sie eine Silizium-Kohlenstoff-Hantel. Während der Reaktion wird Energie frei.

3.4.4 Statistische Entspannungsmodelle

Es werden im Folgenden einige physikalische Modelle vorgeschlagen, welche die Vorgänge in der Si:C Schicht durch statistische Prozesse beschreiben. Dies geschieht durch Systeme gekoppelter Differentialgleichungen mit zunehmender Komplexität. Mit den durchgeführten Messungen des substitutionellen Kohlenstoffgehalts $C_{C_s}(t)$ und einem Vergleich mit der Lösung dieser Differentialgleichungssysteme kann bestätigt oder widerlegt werden, ob die durch die Gleichungen beschriebenen Mechanismen für die Relaxation verantwortlich sind.
Um die Messdaten mit den Modellen zu vergleichen, wurde eine Software entwickelt, welche die Differentialgleichungen löst sowie ihre Lösung durch Variation der dem Modell zugrunde liegenden Konstanten so gut wie möglich an die Messdaten anpasst. Die Summe der Abstandsquadrate zwischen den gemessenen substitutionellen Kohlenstoffkonzentrationen und den entsprechenden simulierten Konzentrationen wird iterativ minimiert. Dieser Vorgang wird im Folgenden Fit genannt.
Ein Vorteil der Beschreibung durch Differentialgleichungen besteht darin, dass es möglich ist, eine sich während der Messzeit ändernde Temperatur zu simulieren. Dies ist bei dem Temperaturprofil (Abbildung 3.8) der Messungen über einen längeren Zeitraum erforderlich.

3.4.4.1 Mechanische Triebkraft

Da die Relaxation ihre eigene Kinetik bzw. Zeitabhängigkeit mit sich bringt, muss sie durch thermisch aktivierte Prozesse ausgelöst werden. Zur Verknüpfung dieser statistischen Einzelereignisse der Aktivierung mit der „global“ messbaren Relaxation wurde zunächst folgender Zusammenhang getestet, um eine mechanische Triebkraft zu beschreiben (Abschnitt 3.2.1):

$$\frac{dC_{C_s}(t)}{dt} = C_{C_s}(t)\nu_0 \exp\left(-\frac{G_0 - \epsilon(t)E_Y V_{act}}{k_B T}\right) \tag{3.30}$$

Dabei beschreibt $\nu_0 = 8.44 \times 10^{13}\,\mathrm{Hz}$ die Debyefrequenz von Silizium die als Anlauffrequenz angenommen wird, G_0 die freie Aktivierungsenthalpie bei $\epsilon = 0$, und $E_Y = 150\,\mathrm{GPa}$ das Young'sche Elastizitätsmodul von Silizium. Die Dehnung $\epsilon(t)$ der Si:C Schicht wird anhand der Fehlpassung der Schichten

$C_{C_s}/[\%]$	V_{act}/Ω
0.92	11.75
1.36	7.5
2	4.5

Tabelle 3.4: Fit des Aktivierungsvolumens für die Messreihen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt. Ω entspricht einem Silizium Atomvolumen.

mit Hilfe der Kelires-Formel (Gleichung 3.5) aus der Abhängigkeit der Gitterkonstanten $a(C_{C_s}(t))$ vom gemessenen Anteil des zum Zeitpunkt t substitutionell gelöstem Kohlenstoffs $C_{C_s}(t)$ als $\epsilon(t) = a(C_{C_s}(t))/a(0) - 1$ berechnet:

$$\epsilon(t) = \frac{-2.4239 \cdot C_{C_s}(t) + 0.5705 \cdot C_{C_s}(t)^2}{5.431} \tag{3.31}$$

Auf Basis der durchgeführten Abschätzungen zum Spannungsverlauf innerhalb der Schicht (Abschnitt 3.2.1) beruht der Mechanismus auf einzelnen Atomsprüngen. Damit sind G_0 und V_{act} Konstanten, wobei V_{act} dem Atomquerschnitt mal Sprungweite (also $\approx$ Atomvolumen) entspricht. Mit den durchgeführten Messungen $C_{C_s}(t)$ und Vergleich mit der Lösung von Gleichungen (3.30) und (3.31) kann bestätigt oder widerlegt werden, ob mechanisch unterstützte atomare Sprünge für die Relaxation verantwortlich sind.
Wie in Abbildung 3.44 zu sehen ist, eignet sich die Differentialgleichung zwar mathematisch um die Messwerte zu beschreiben, jedoch musste für jede Kurve ein anderes Aktivierungsvolumen gewählt werden. Diese Aktivierungsvolumen sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

Diese Werte zeigen, dass die globale elastische Spannung nicht die treibende Kraft für den Entspannungsprozess sein kann: Da angenommen wird, dass es sich bei dem Mechanismus in allen Proben um einen identischen atomaren Prozess handelt, müsste auch sein Aktivierungsvolumen für alle Proben eine identische Konstante sein. Dies ist sehr deutlich nicht der Fall, außerdem weicht das Aktivierungsvolumen stark vom Atomvolumen ab. Mechanische Spannungen sind daher nicht, oder nicht allein, für die Entspannung der Si:C Schicht verantwortlich, wie bereits in Abschnitt 3.2.1 abgeschätzt wurde.

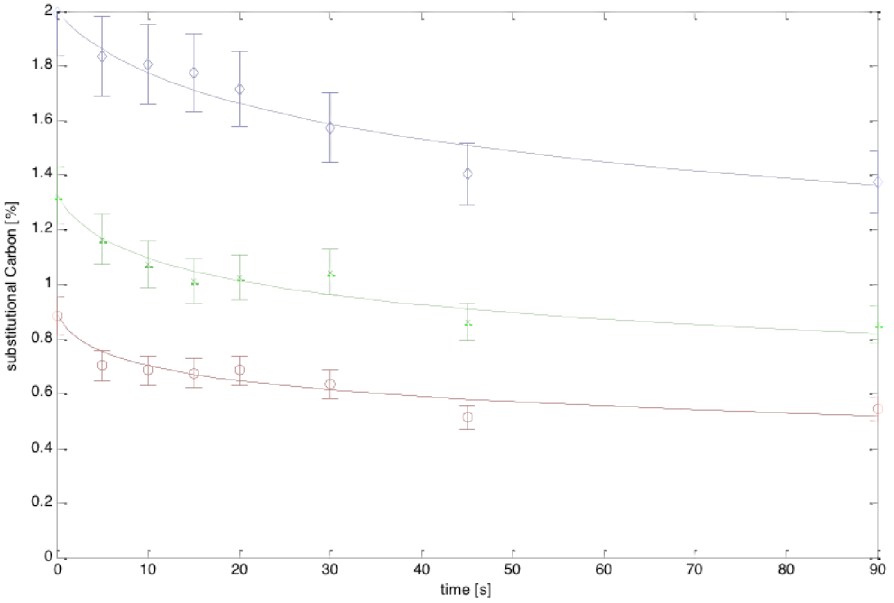


Abbildung 3.44: Fit von Gleichung 3.30 an Messreihen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt. Jede Kurve besitzt ein eigenes angepasstes Aktivierungsvolumen.

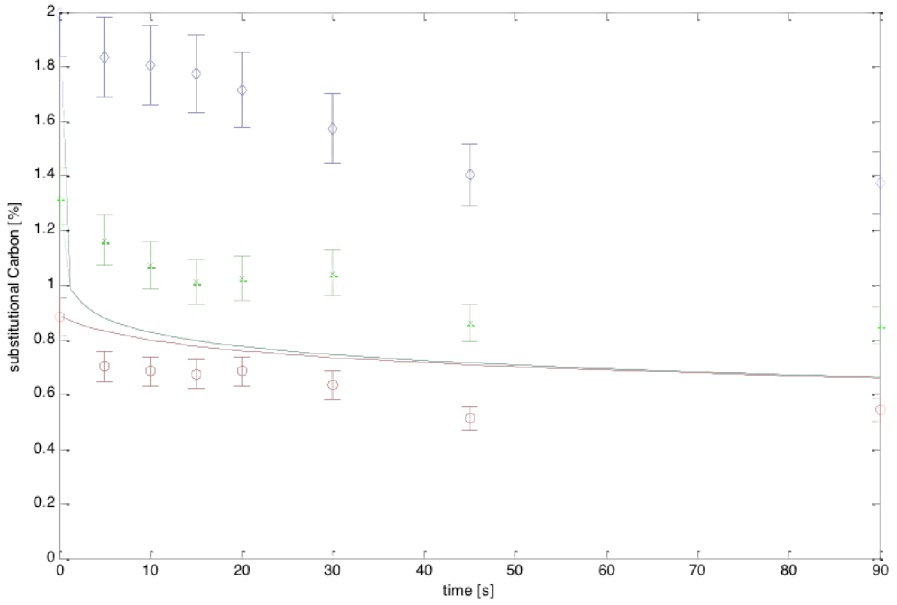


Abbildung 3.45: Fit von Gleichung 3.30 an Messreihen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt. Alle Kurven besitzen ein gemeinsames Aktivierungsvolumen. Der erhöhte Kohlenstoffanteil in der blauen und grünen Kurve resultiert in einer höheren treibenden Kraft. Die Kurven pendeln sich schnell auf ein Niveau an Kohlenstoff ein. Wie zu sehen führen diese Annahmen zu einer schlechten Beschreibung der Messdaten und sind offensichtlich falsch.

3.4.4.2 Chemischer Mechanismus

Die Hypothese einer mechanischen treibenden Kraft war nicht zutreffend, daher wurde ein neues Modell gesucht. Insbesondere sollte dieses Modell eine Phosphorabhängigkeit enthalten und erklären, warum der Entspannungsvorgang bei erhöhter Phosphorkonzentration schneller abläuft. Daher wurde ein auf statistisch gemittelten Reaktionen von Punktdefektsorten basiertes Modell entwickelt. Offensichtlich sind die Startkonzentrationen von Kohlenstoff und Phosphor für den Reaktionsverlauf wichtig, jedoch können auch weitere Defekte eine Rolle spielen. Die Reaktionen finden weitab vom thermischen Gleichgewicht statt, so muss z.B. die aktuelle Leerstellenkonzentration stets berücksichtigt werden.

Aus zweien der aufgenommenen Messreihen, dargestellt in Abbildung 3.46, können zunächst einige wichtige Schlüsse auf die Reaktionskinetik gezogen werden:

- Beide dargestellten Messreihen verlaufen trotz unterschiedlicher Ausgangsbedingungen nach einiger Zeit sehr ähnlich. Da dies der Fall ist, ist wahrscheinlich, dass sämtliche für die Reaktion wichtigen Defektkonzentrationen ab diesem Punkt in der gleichen Menge vorliegen.

- Die Messungen starten bei verschiedenen Phosphor- und Kohlenstoffgehalten. Liegen diese Konzentrationen in beiden Messreihen nach zwei Sekunden in derselben Menge vor, so müssen die Reaktionsprodukte in unterschiedlichen Mengen vorliegen. Da die Reaktion in beiden Fällen gleich verläuft, ist ein Einfluss diese Produkte auf die Kinetik unwahrscheinlich. Daher muss das Produkt stabil sein und mit geringer Chance zerfallen, damit seine Menge das Gleichgewicht nicht beeinflusst. Dies verkleinert die Zahl der denkbaren Reaktionen enorm.

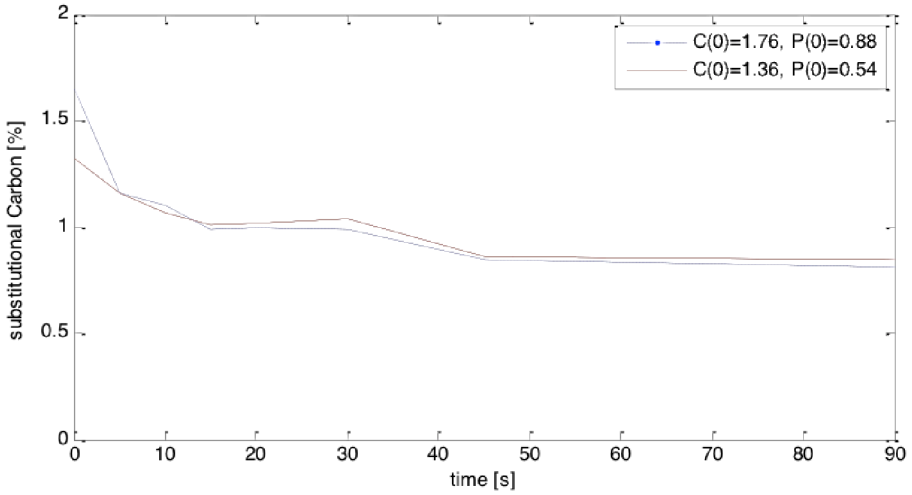


Abbildung 3.46: Dargestellt sind zwei der Messungen zur Relaxationskinetik. Trotz unterschiedlicher Anfangsbedingungen verläuft die Relaxation bereits nach 5 Sekunden für beide Messreihen gleich. Unter der Annahme, dass der Phosphorgehalt zu diesem Zeitpunkt ebenfalls gleich sein muss, kann das Verhältnis von Phosphor- zu Kohlenstoff-„Verlust“ berechnet werden, obwohl uns keine Messwerte für $C_{P_s}(t = 5\,\mathrm{s})$ vorliegen.

- Unter der Annahme, dass der Rückgang von substitutionellem Kohlenstoff in der Probe Phosphor „verbraucht“, kann das Verhältnis k von nicht mehr substitutionell gelöstem Kohlenstoff und der Reaktion nicht mehr zur Verfügung stehenden Phosphors berechnet werden:

$$C_{C_s}(t = 0) - C_{C_s}(t = 5\,\mathrm{s}) = k(C_{P_s}(t = 0) - C_{P_s}(t = 5\,\mathrm{s})) \quad (3.32)$$

$$\frac{C^{(1)}_{C_s}(t = 5\,\mathrm{s}) - C^{(1)}_{C_s}(t = 0)}{k} + C^{(1)}_{P_s}(t = 0) = C^{(1)}_{P_s}(t = 5\,\mathrm{s}) \quad (3.33)$$

$$C^{(1)}_{P_s}(t = 5\,\mathrm{s}) = C^{(2)}_{P_s}(t = 5\,\mathrm{s}) \quad (3.34)$$

$$\frac{C^{(2)}_{C_s}(t = 5\,\mathrm{s}) - C^{(2)}_{C_s}(t = 0)}{k} + C^{(2)}_{P_s}(t = 0) = C^{(2)}_{P_s}(t = 5\,\mathrm{s}) \quad (3.35)$$

$$\frac{(C^{(1)}_{C_s}(t = 5\,\mathrm{s}) - C^{(1)}_{C_s}(t = 0)) - (C^{(2)}_{C_s}(t = 5\,\mathrm{s}) - C^{(2)}_{C_s}(t = 0))}{C^{(2)}_{P_s}(t = 0) - C^{(1)}_{P_s}(t = 0)} = k \quad (3.36)$$

Dabei bezeichnet $C_{C_s}^X(t)$ den Kohlenstoff- und $C_{P_s}^X(t)$ den Phosphorgehalt von Probe X zu den entsprechenden Zeitpunkten. Es ergibt sich ein Verhältnis von $k \approx 1.2$. Damit neutralisiert etwa jedes Phosphoratom die Spannung eines Kohlenstoffatoms auf das Atomgitter.

Durch diese Betrachtung der zwei Messreihen und intensiver Literaturrecherche wurde eine Vorstellung der in der Si:C Schicht ablaufenden Prozesse entwickelt, welche schematisch in Abbildung 3.47 dargestellt und im Folgenden beschrieben ist.

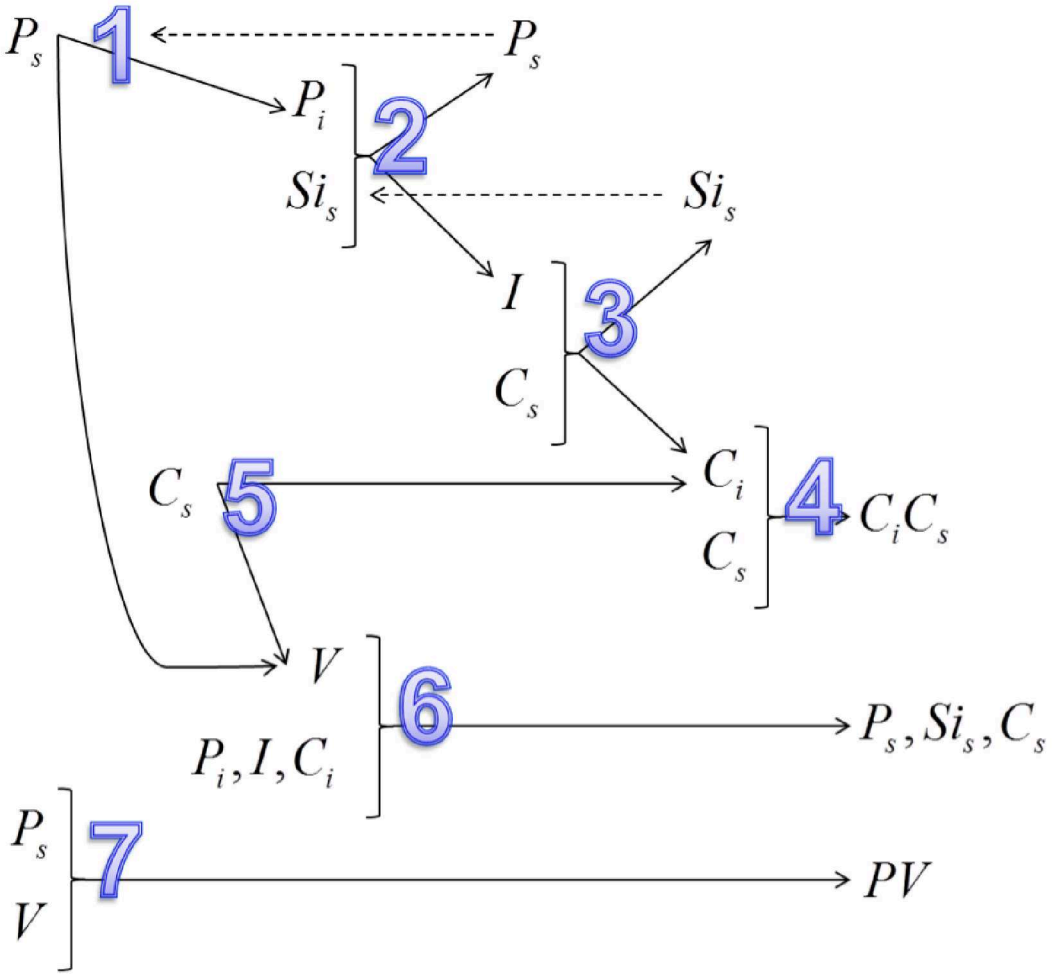


Abbildung 3.47: Vorgeschlagener Mechanismus der Abläufe in einer phosphordotierten Si:C Schicht: 1. Dissoziativer Mechanismus der Phosphordiffusion 2. Kick-Out Mechanismus der Phosphordiffusion 3. Kick-Out von substitutionellem Kohlenstoff, Abbau der Gitterspannung 4. Trapping von interstitiellen Kohlenstoffatomen an substitutionellen Kohlenstoffatomen 5. Dissoziation von Kohlenstoff 6. Rekombination von Zwischengitteratomen mit Leerstellen 7. Bindung einer Leerstelle an ein substitutionelles Phosphoratom. Alle Rückreaktionen sind ebenfalls möglich.

Der Hauptprozess der mechanischen Entspannung ist das Wandern von substitutionellem Kohlenstoff in das Zwischengitter, da die substitutionell gelösten C_s Atome den größten Einfluss auf die Gitterkonstante besitzen (Abschnitt 3.2.2). Dies kann auf zwei verschiedene Arten geschehen. Die erste Möglichkeit ist die spontane Dissoziation des substitutionellen Kohlenstoffs in ein Zwischengitteratom C_i und eine Leerstelle V (Abbildung 3.47 Reaktion 5, Abbildung 3.3). Die zweite Möglichkeit ist ein Kick-Out des C_s durch ein Silizium Eigenzwischengitteratom I (Abbildung 3.47 Reaktion 3, Abbildung 3.2). Befindet sich das Kohlenstoff Atom im Zwischengitter, kann es dort über den Hantel-Mechanismus diffundieren [22]. Es dehnt sein umliegendes Gitter aus und wird somit von den substitutionellen C_s Atomen angezogen, welche das Gitter zusammenziehen. In unmittelbarer Nachbarschaft binden sie sich gegenseitig mit 0.88 eV (Tabelle 3.3) (Abbildung 3.47 Reaktion 4). Ein C_sC_i Zusammenschluss ist die kleinste und damit zunächst wahrscheinlichste Ansammlung von Kohlenstoffatomen, welche durch Molekular Dynamik und ab initio Simulationen festgestellt wurden (Abschnitt 3.4.2.4, 3.4.3.1). Damit sind die C_i Zwischengitteratome in der Lage, weitere Kohlenstoffatome zu binden [112]. Bei den betrachteten Temperaturen von ca 1080 K spielt diese Bindung zunächst keine große Rolle, da die Atome genug thermische Energie besitzen, um diese Bindung zu lösen. Sie trägt jedoch zu der Verlangsamung des Prozesses bei. Mirabella et al. [71] berichten einen „Verlust“ von ungefähr zwei substitutionellen Kohlenstoffatomen pro Silizium Eigenzwischengitteratom. Die Konfiguration aus zwei Kohlenstoffatomen C_iC_s mit der niedrigsten Energie ist in der linken Konfiguration in Abbildung 3.25 dargestellt, ihre Existenz wurde neben einer zweiten ähnlichen Konfiguration experimentell bestätigt [101].

Während Reaktion 5 (Abbildung 3.47) spontan und selten stattfindet, ist die Geschwindigkeit von Reaktion 3 (Abbildung 3.47) hauptsächlich durch die Eigenzwischengitteratomkonzentration bestimmt. Eine erhöhte Eigenzwischengitteratomkonzentration ist jedoch gerade ein Nebenprodukt der Phosphordiffusion in Silizium, wie sie durch Reaktionen 1 und 2 (und ihre entsprechenden Rückreaktionen) dargestellt ist [19]. Geschieht die P-Diffusion in der Nähe eines substitutionellen Kohlenstoffatoms, kann Reaktion 3 ablaufen, bevor die

Rückreaktion 2 stattfindet. Damit wirkt eine Phosphordotierung unterstützend für die Entspannung von Si:C Schichten und erklärt somit den beschleunigten Spannungsabfall in den Messreihen mit erhöhter P-Dotierung. Endprodukte dieser Reaktionskette sind ein C_iC_s Kohlenstoffpaar sowie eine Leerstelle. Eine vorhandene Leerstelle hat bei den betrachteten Temperaturen und einer Migrationsenthalpie von $E_m^V = 0.57\,\mathrm{eV}$ [21] eine Diffusionsreichweite von 1 mm/s, sodass die Leerstelle innerhalb der beobachteten Zeit zur Oberfläche diffundiert und dort verschwinden kann. Die Leerstelle ist jedoch auf ihrem Weg in der Lage, mit sämtlichen Zwischengitteratomen zu re-kombinieren. Daher werden Reaktionen 1 - 5 durch Reaktion 6 gebremst. Die substitutionellen Phosphoratome haben ebenfalls die Möglichkeit, die Leerstellen durch Reaktion 7 an sich zu binden. Es entsteht ein Phosphor-Leerstellenpaar, welches in einem großen Temperaturbereich stabil sein kann [66].
Es wird nicht davon ausgegangen, dass eine relevante Zahl von Eigenzwischengitteratomen von der Oberfläche in den Kristall diffundiert. Während bei der Vernichtung von Leerstellen an der Oberfläche ihre Bildungsenthalpie $E_f^V = 3.96\,\mathrm{eV}$ [21] pro Leerstelle frei wird, muss eine Bildungsenthalpie von $E_f^I \approx 3.7\,\mathrm{eV} - 5\,\mathrm{eV}$ [26] zum Erzeugen eines Eigenzwischengitteratoms aufgebracht werden. Ihre Diffusionsreichweite ist mit $E_m^I = 1.27\,\mathrm{eV}$ [26] etwa um einen Faktor 100 geringer als die der Leerstellen, damit jedoch immer noch recht hoch, sodass sich thermodynamisches Gleichgewicht innerhalb der Messzeit einstellen kann. Die Zahl der auf diese Weise entstehenden Eigenzwischengitteratome ist jedoch gering im Verhältnis zu der lokal erhöhten Eigenzwischengitteratomkonzentration durch Phosphordiffusion. Erst ein schichttiefenabhängiges Diffusionsprofil würde eine solche Betrachtung notwendig machen. Dieses würde sich in einem unsymmetrischen Peak in den gemessenen HRXRD Spektren widerspiegeln, welche aber nicht beobachtet werden [83].
Es sind zusätzlich auch Reaktionen mit den Germanium Atomen der Schicht denkbar. Phosphoratome könnten an den Germanium Atomen immobilisiert werden und so nicht als Katalysator der Kohlenstoffreaktionen zur Verfügung stehen. So besteht z.B. eine anziehende Wechselwirkung zwischen Leerstellen und Germanium der Größenordnung 0.27 eV [23]. Die Wechselwirkung zwischen Germanium und Phosphor liegt in der Größenordnung von 1 eV [23], sodass das Germanium eine vergleichsweise geringe Rolle spielt und für den

Mechanismus ignoriert wurde, um die bereits hohe Komplexität nicht weiter zu steigern.
In der Realität finden diese Reaktionen parallel statt. Da jedoch nur Messwerte zur substitutionellen Kohlenstoffkonzentration verfügbar sind, kann das System an Reaktionsgleichungen etwas vereinfacht werden. Beispielsweise kann ein Massentransport von der Oberfläche in die Schicht hinein durch Ausdiffusion von Leerstellen oder durch Eindiffusion von Siliziumatomen geschehen. Es ist jedoch nicht möglich das Verhältnis dieser zwei Mechanismen (ohne zusätzliche Messungen) zu bestimmen. Daher reicht es, sich auf die Beschreibung eines dieser Mechanismen zu beschränken. Die Mechanismen könnten eine andere Temperaturabhängigkeit besitzen, ansonsten sind sie für eine makroskopische Beschreibung äquivalent. Damit lässt sich die Relaxationskinetik auf zwei Arten simulieren:

- Der Phosphor erhöht die Eigenzwischengitterkonzentration, es findet ein Kick-Out des Kohlenstoffes statt. Der Mechanismus wird dadurch gesättigt, dass der Phosphor die Eigenzwischengitterkonzentration nicht weiter erhöhen kann.

- Es findet eine Dissoziation des Kohlenstoffs statt, die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Rekombinationsrate mit Leerstellen ab. Die Rekombinationsrate wird durch den vorhandenen Phosphor gebremst, da er Leerstellen binden kann. Der Mechanismus wird dadurch gesättigt, dass der Phosphor keine weiteren Leerstellen binden kann.

Da nur die substitutionelle Kohlenstoffkonzentration gemessen wurde, kann keine Aussage gemacht werden, welcher der Mechanismen tatsächlich stattfindet. Im Folgenden wurde die zweite Möglichkeit, die Leerstellenkonzentration, gewählt.

$$C_s \rightleftharpoons C_i + V \tag{3.37}$$

$$P_s + V \rightleftharpoons PV \tag{3.38}$$

$$C_s + C_i \rightleftharpoons C_i C_s \tag{3.39}$$

$$V \rightharpoonup \text{Oberfläche} \tag{3.40}$$

Es wird angenommen, dass der Dissoziationsvorgang (Gleichung 3.37) für sich allein genommen im lokalen Gleichgewicht ist. Damit hängt die Geschwindigkeit, mit der die Zahl der substitutionellen Kohlenstoffatome im Mittel abnimmt und die Kohlenstoff Zwischengitteratome zunehmen, allein von der Leerstellenkonzentration ab. Dadurch, dass Leerstellen aus der Schicht, bzw. dem Kristall diffundieren können (angedeutet durch Gleichung 3.40), nimmt die Leerstellenkonzentration jedoch ab. Somit verschiebt sich ebenfalls das Gleichgewicht dieser Reaktion und die substitutionelle Kohlenstoffkonzentration nimmt ab. Die Kinetik der Reaktion ist folglich durch die Geschwindigkeit der Leerstellenabführung bestimmt.
An den Messwerten ist zu beobachten, dass mit steigendem Phosphorgehalt die Reaktion schneller abläuft (Abbildung 3.6). Ein Phosphoratom bildet mit einer Leerstelle einen PV Komplex (Gleichung 3.38), das sogenannte E-Center. Damit ist die Leerstelle gebunden und steht nicht mehr für eine Reaktion mit einem Kohlenstoff Zwischengitteratom zur Verfügung. Je mehr Phosphor in dem Material ist, desto mehr Phosphor Leerstellen Paare können auch gebildet werden, sodass eine Zunahme an Phosphor die Kohlenstoff Dissoziation beschleunigt.
Zusätzlich wird mit Reaktionsgleichung 3.39 noch ein Mechanismus eingeführt, bei dem sich zwei Kohlenstoffatome gegenseitig binden. Dieser verschiebt ebenfalls das thermodynamische Gleichgewicht und ist aus den Ergebnissen der Simulationen zur Bildungsenergie abgeleitet.
Diese chemischen Reaktionsgleichungen lassen sich wie folgt als ein System von Differentialgleichungen schreiben:

$$\frac{dC_{C_s}}{dt} = -C_{C_s}k_1 + C_{C_i}C_{C_V}k_2 + C_{C_iC_s}k_5 - C_{C_i}C_{C_s}k_6 \tag{3.41}$$

$$\frac{dC_{C_i}}{dt} = C_{C_s}k_1 - C_{C_i}C_V k_2 + C_{C_iC_s}k_5 - C_{C_i}C_{C_s}k_6 \tag{3.42}$$

$$\frac{dC_V}{dt} = C_{C_s}k_1 - C_{C_i}C_V k_2 + C_{PV}k_3 - C_{P_s}C_V k_4 - C_V k_7 \tag{3.43}$$

$$\frac{dC_{P_s}}{dt} = C_{PV}k_3 - C_{P_s}C_V k_4 \tag{3.44}$$

$$\frac{dC_{PV}}{dt} = -C_{PV}k_3 + C_{P_s}C_V k_4 \tag{3.45}$$

$$\frac{dC_{C_iC_s}}{dt} = -C_{C_iC_s}k_5 + C_{C_i}C_{C_s}k_6 \tag{3.46}$$

$$k_i = \nu_i \exp\left(-\frac{G_i}{k_B T}\right) \tag{3.47}$$

Es ergibt sich ein Differentialgleichungssystem mit 14 Parametern $(\nu_1, .., \nu_7, G_1, .., G_7)$, welche es zu durch Fitting oder ab initio Simulationen zu bestimmen gilt.

3.4.4.3 Reduziertes chemisches Modell I

Das Differentialgleichungssystem von Gleichung 3.41 - 3.47 ist aus technischen Gründen schwierig numerisch zu lösen. Die Leerstellenkonzentration ist gering gegenüber den Phosphor- und Kohlenstoffkonzentrationen. Ändert sich z.B. die Kohlenstoffkonzentration um die Hälfte ihres Ausgangswertes, ändert sich die Leerstellenkonzentration um mehrere Zehnerpotenzen. Um numerische Stabilität der Lösung der Differentialgleichung zu gewährleisten darf jede Konzentration pro Zeitschritt nur um einen Bruchteil geändert werden. Außerdem sind die Reaktionen 3.37 und 3.38 (Gleichungen 3.41 - 3.45) über die Leerstellenkonzentration miteinander gekoppelt. Daher ist die Berechnung der Leerstellenkonzentration ausschlaggebend für die Rechengeschwindigkeit.

Daher wurde zunächst eine Näherung eingesetzt um das Gleichungssystem zu lösen, für große Zeiten sind ihre Lösungen gleich. In diesem reduzierten Modell wird der Reaktionsablauf etwas umgestellt um die Berechnung von Leerstellen zu vermeiden. Dabei werden Anfangs und Endprodukte der Reaktion angenommen, und eine Proportionalität zwischen ihnen vorausgesetzt (Gleichung 3.48). Alle Zwischenprodukte werden dabei zunächst ignoriert, diese bilden sich erst durch Rückreaktionen (Gleichungen 3.49-3.51). Die Konstanten des Modells ändern sich damit ebenfalls und sind durch die ausgelassenen Reaktionsschritte nicht mehr direkt mit physikalischen Prozessen in Verbindung zu bringen.

$$P_s + 2C_s \rightleftharpoons C_iC_s + PV \tag{3.48}$$

$$P_s + V \rightleftharpoons PV \tag{3.49}$$

$$C_s + C_i \rightleftharpoons C_iC_s \tag{3.50}$$

$$V \rightharpoonup \text{Oberfläche} \tag{3.51}$$

i	G_i / [eV]	ν_i / [10^{30}/at%/s]
1	9.00	5.3
2	1.05	52.9
3	2.51	428
4	2.17	2618
5	3.33	3403
6	0.84	3700
7	2.33	5524

Tabelle 3.5: Durch Fitting bestimmte Konstanten der Gleichungen 3.48 - 3.51. Durch die eingesetzte Näherung wurden mehrere unwahrscheinliche Prozesse zusammengefasst, so lässt sich die ungewöhnlich hohe Aktivierungsenthalpie G_1 erklären. Sie ergibt sich aus dem Produkt von Einzelwahrscheinlichkeiten.

Diese chemischen Reaktionsgleichungen des reduzierten Modells lassen sich wie folgt als ein System von Differentialgleichungen schreiben:

$$\frac{dC_{C_s}}{dt} = -2C_{P_s}C_{C_s}k_1^{'} + 2C_{C_iC_s}C_{PV}k_2^{'} - C_{C_i}C_{C_s}k_5^{'} + C_{C_iC_s}k_6^{'} \quad (3.52)$$

$$\frac{dC_{C_i}}{dt} = C_{C_iC_s}k_6^{'} - C_{C_i}C_{C_s}k_5^{'} \quad (3.53)$$

$$\frac{dC_V}{dt} = C_{PV}k_4^{'} - C_{P_s}C_Vk_3^{'} - C_Vk_7^{'} \quad (3.54)$$

$$\frac{dC_{P_s}}{dt} = -C_{P_s}C_{C_s}k_1^{'} + C_{C_iC_s}C_{PV}k_2^{'} + C_{PV}k_4^{'} - C_{P_s}C_Vk_3^{'} \quad (3.55)$$

$$\frac{dC_{PV}}{dt} = C_{P_s}C_Vk_3^{'} - C_{PV}k_4^{'} + C_{P_s}C_{C_s}k_1^{'} - C_{C_iC_s}C_{PV}k_2^{'} \quad (3.56)$$

$$\frac{dC_{C_iC_s}}{dt} = C_{C_i}C_{C_s}k_5^{'} - C_{C_iC_s}k_6^{'} + C_{P_s}C_{C_s}k_1^{'} - C_{C_iC_s}C_{PV}k_2^{'} \quad (3.57)$$

Die Konstanten $k^{'}$ wurden nach Gleichung 3.59 berechnet und die Werte G und ν (Tabelle 3.5) durch Anpassung an alle 12 Messreihen bestimmt. Als Anfangsbedingungen wurden die Kohlenstoff HRXRD Werte zum Zeitpunkt Null gewählt, sowie Gleichung 3.58, welche den Startgehalt an Phosphor aus der SIMS Messung der jeweiligen Probe abzüglich einer Fitkonstanten berechnet.

$$C_P^{eff}(0) = \max(0, C_P(0) - C_P^{fit}) \quad (3.58)$$

$$k_i^{'} = \nu_i \exp\left(-\frac{G_i}{k_B T}\right) \tag{3.59}$$

Ein Vergleich zwischen experimentellen Entspannungsverhalten der dünnen Schichten und der Lösung der genäherten numerischen Reaktionsgleichungen ist in Abschnitt 3.5.1 zu finden.

3.4.4.4 Anfangsbedingungen

Um die Fit Software zu testen wurden durch einfache Monte Carlo Simulationen künstliche „Messdaten“ generiert. Dabei wurden zwei Atomsorten zufällig auf ein periodisches Gitter verteilt. Bei jedem Zeitschritt hat jedes Atom eine Chance, auf einen benachbarten Gitterplatz zu springen. Nehmen zwei unterschiedliche Atome denselben Platz ein werden sie aus dem System entfernt. Die Chance eines Atoms seinen Gitterplatz zu wechseln entspricht seiner Diffusionsgeschwindigkeit.
Aus diesen Tests wurde ebenfalls ersichtlich, wie die Anfangsbedingungen der Simulationen gewählt werden sollten. Im Anfangszustand befindet sich ein Teil der reagierenden Atome bereits nebeneinander und reagieren so direkt, ohne zuerst zueinander diffundieren zu müssen. Dies erklärt den geringen Unterschied zwischen durch SIMS gemessener und durch HRXRD bestimmter Kohlenstoffkonzentration. Ein geringer Teil des Kohlenstoffs hat bereits vor dem Zeitpunkt Null der Simulation reagiert, so sollte der Startwert für substitutionellen Kohlenstoff dem Wert der HRXRD Messung entsprechen, seine Differenz zu dem durch SIMS bestimmten Wert ist der Startwert für Kohlenstoffzwischengitteratome. Da das Verhältnis von Phosphor zu Kohlenstoff (Gleichung 3.36) als ca. 1 angenommen wird, wird die Zahl der Kohlenstoffzwischengitteratome vom Phosphor SIMS Wert subtrahiert. Der Fit passt sich so an die simulierten Werte deutlich besser an.
Abbildung 3.48 zeigt den Unterschied, den diese Wahl der Anfangsbedingungen für Simulationen machen kann.

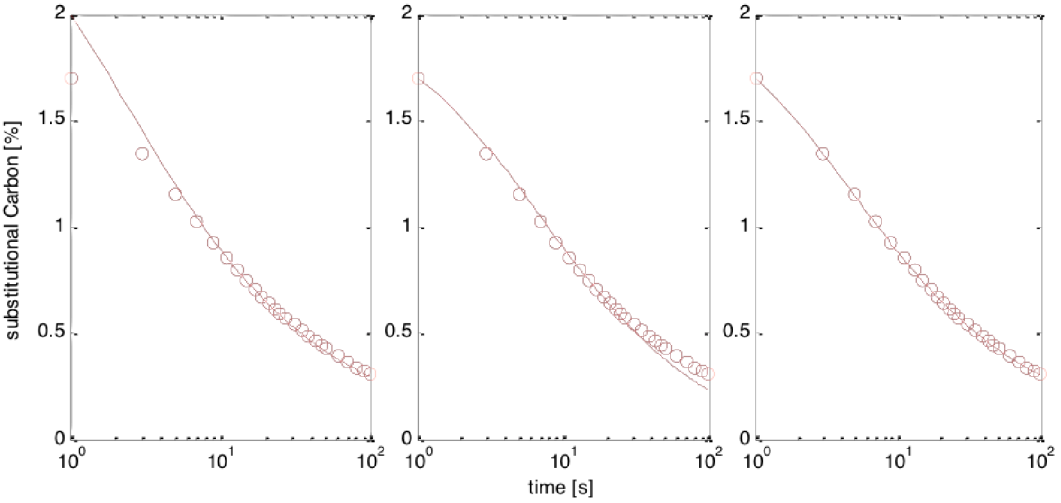


Abbildung 3.48: Substitutionelle Kohlenstoffkonzentration als Funktion der Zeit. Die Punkte sind die Ergebnisse verschiedener Monte Carlo Simulationen einer einfachen Reaktionskinetik von zwei Stoffen (C_s, P_s) mit unterschiedlichen Ausgangswerten. Die Linien sind ein Fit der bekannten Reaktionsgleichungen an die simulierten „Messwerte“. Beginnt man die Berechnung des Fits mit der eingebrachten Konzentration $C_{C_s}^{(0)}$ anstatt der gemessenen Konzentration zur Zeit Null $C_{C_s}(0)$, so erreicht man eine unbefriedigende Übereinstimmung. Die Berechnung des zweiten Fits wurde mit der zum Zeitpunkt Null gemessenen Konzentration begonnen, jedoch ist noch immer eine geringe Abweichung der Kurve mit den idealen „Messwerten“ zu sehen. Die Konzentration des Phosphor $C_{P_s}^{(0)}$ muss ebenfalls angepasst werden und entspricht zur Zeit Null bereits nicht mehr der eingebrachten Konzentration. Im dritten Fit wurde mit der zum Zeitpunkt Null gemessenen Konzentration begonnen und die Differenz $C_{C_s}^{(0)} - C_{C_s}(0)$ wurde von der Konzentration des zweiten Elementes abgezogen $C_{P_s}(0) = C_{P_s}^{(0)} - (C_{C_s}^{(0)} - C_{C_s}(0))$. Es ergibt sich eine perfekte Übereinstimmung der Graphen.

3.4.4.5 Reduziertes chemisches Modell II

Eine weitere Möglichkeit ist es, das komplexe Differentialgleichungssystem von Gleichung 3.41 - 3.47 so weit zu vereinfachen, dass eine analytische Lösung möglich wird.

$$\frac{dC_{C_s}(t)}{dt} = -k_1(C_{P_s}(t) + k_2)C_{C_s}(t)^2 \tag{3.60}$$

$$\frac{dC_{P_s}(t)}{dt} = -k_P C_{P_s}(t)^2 \tag{3.61}$$

Gleichung 3.60 fasst die Reaktionsraten für Kohlenstoff Dissoziation zu $-k_1 k_2 C_{C_s}(t)^2$ und für den Kick-Out zu $-k_1 C_{P_s}(t) C_{C_s}(t)^2$ zusammen. Dabei ist $C_{P_s}(t)$ nun der aktiv zur Reaktion beitragende Phosphorgehalt. Dieser nimmt mit der Zeit ab, da die Leerstellenkonzentration steigt und der Phosphor eine erhöhte Chance hat, mit Leerstellen zu reagieren. Die Abnahme des aktiven Phosphorgehalts wird durch Gleichung 3.61 beschrieben. Man erhält als Lösung dieser Differentialgleichungen die Gleichung 3.62, über deren Variation die Konstanten (Gleichung 3.63) an die Messungen angepasst werden können.

$$C_{C_s}(t) = \frac{1}{\frac{k_1}{k_P}\ln\left(\frac{k_P}{k_1} + \frac{1}{k_1 C_{P_s}(0)}\right) - \frac{k_1}{k_P}\ln\left(\frac{1}{k_1 C_{P_s}(0)}\right) + \frac{1}{C_0} + k_1 k_2 t} \tag{3.62}$$

$$k_i = \nu \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \tag{3.63}$$

Diese Reaktionsgleichungen haben den Vorteil, dass sie analytisch gelöst werden können, welches das Finden der Parameter vereinfacht. Das Modell funktioniert gut bei konstantem Phosphorgehalt, dargestellt in Abbildung 3.49. Unterschiedlichen Phosphorgehalt bilden die Gleichungen jedoch nicht zufriedenstellend ab, zu sehen in Abbildung 3.50. Dieses Problem lässt sich teilweise durch einen zusätzlichen Parameter für den Phosphorgehalt, wie im Abschnitt „Anfangsbedingungen“ (3.4.4.4) beschrieben (Gleichung 3.58), beheben (Abbildung 3.51).

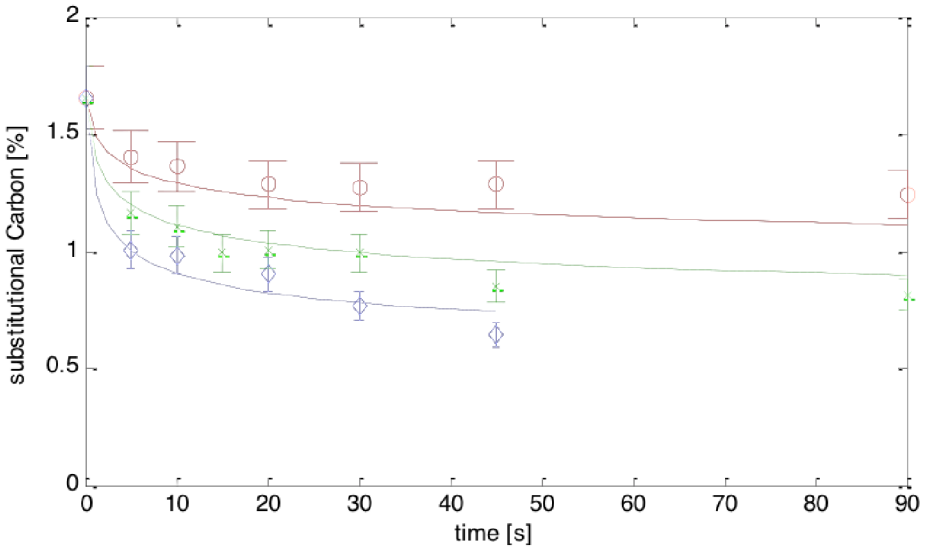


Abbildung 3.49: Fit von Gleichung 3.62 an Messreihen mit 0.46 at% Phosphor, unterschiedlichen Temperaturen.

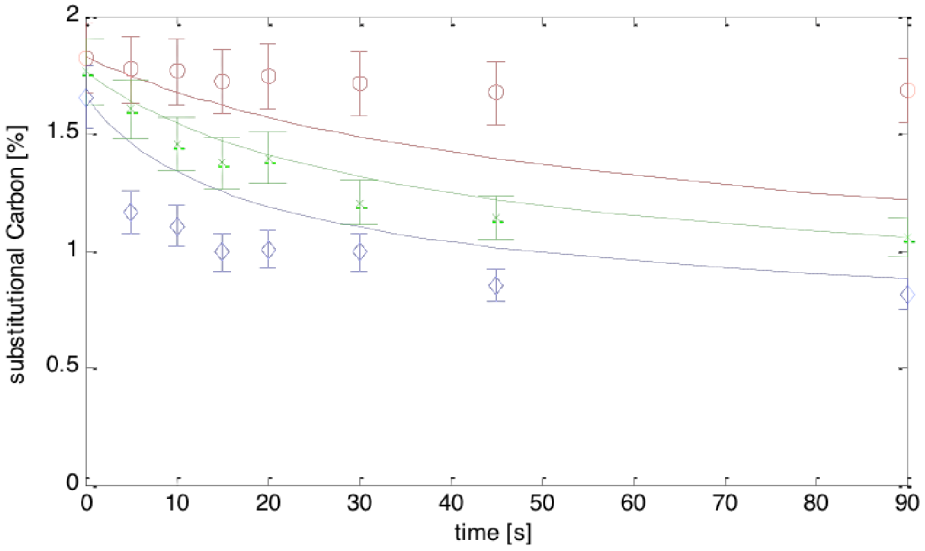


Abbildung 3.50: Fit von Gleichung 3.62 an Messreihen mit unterschiedlichem Phosphorgehalt.

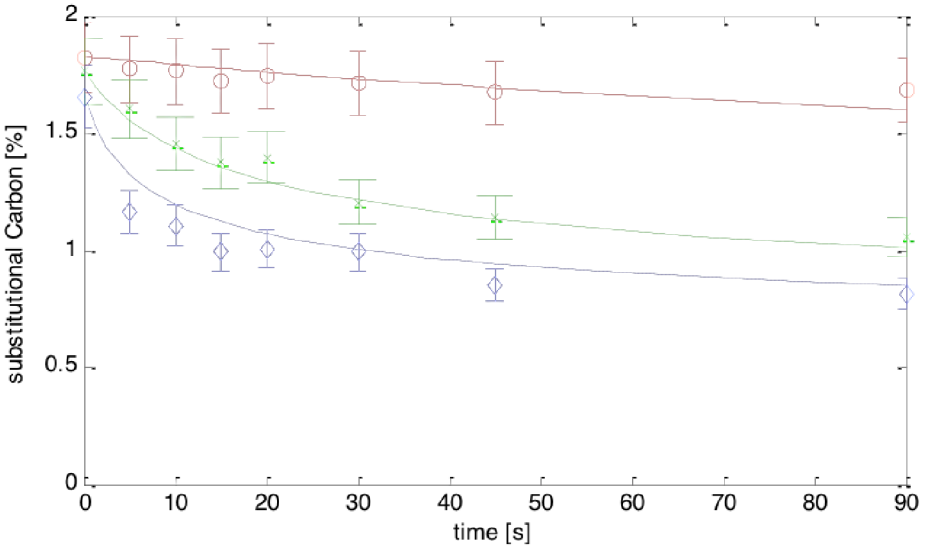


Abbildung 3.51: Fit von Gleichung 3.62 an Messreihen mit unterschiedlichem Phosphorgehalt. Phosphorgehalt nach Gleichung 3.58.

3.4.4.6 Detailliertes chemisches Modell

Zuvor wurden zwei Näherungen des chemischen Reaktionsverlaufs betrachtet, welche Reaktionszwischenschritte ignorieren. Zu einem späteren Zeitpunkt konnte ebenfalls die Lösung des bereits vorgestellten detaillierteren Modells, des Differentialgleichungssystems von Gl. 3.37 - 3.40 berechnet werden. Dies wurde durch Bestimmung der Aktivierungsenergien der einzelnen chemischen Prozesse (Abschnitt 3.4.3) ermöglicht. Damit sinkt die Zahl der unbekannten Parameter von 14 auf 8 und vereinfacht ihre Bestimmung erheblich. Da weniger Parameter durch Anpassung durch einen Fit an die Messdaten ermittelt werden müssen kann in diesem Fall die höhere benötigte Rechenzeit zur Lösung der exakten numerischen Lösung aufgewendet werden. Die Aktivierungsenergien ergeben sich teilweise direkt aus den durch ab initio berechneten Werte. Es wird für die 7 Reaktionskonstanten k_i des Gleichungssystems von Gl. 3.37 - 3.40 wie zuvor angenommen:

$$k_i = \nu_i \exp\left(-\frac{G_i}{k_B T}\right) \tag{3.64}$$

Die Reaktionsgleichung 3.37 beschreibt eine Wanderung des substitutionellen Kohlenstoffatoms zu einer Si-C-Hantel unter Bildung einer Leerstelle

(Abbildung 3.41). Damit ergibt sich die Aktivierungsenergie E_1 als die in Abschnitt 3.4.3.2 durch die Nudged Elastic Band Methode für diese Reaktion ermittelte Aktivierungsenergie E_C^a.

$$k_1 = \nu_1 \exp\left(-\frac{E_C^a}{k_B T}\right) \tag{3.65}$$

Für die Reaktion 3.37 ergibt sich das Verhältnis seiner Reaktionskonstanten k_1 und k_2 aus den Konzentrationen der beteiligten Defekte im thermodynamischen Gleichgewicht zu:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{C_i}^{eq} C_V^{eq}}{C_{C_s}^{eq}} \tag{3.66}$$

Dabei beschreibt C_X^{eq} die Gleichgewichtskonzentration des jeweiligen Punktdefekts X. Damit erhält man für k_2:

$$k_2 = \nu_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) = \frac{C_{C_s}^{eq} k_1}{C_{C_i}^{eq} C_V^{eq}} \tag{3.67}$$

Die Konzentration eines Punktdefekts X im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit seiner Bildungsenergie E_X^f ist, wie zuvor beschrieben (Gleichung 3.14) gegeben als:

$$C_X^{eq} = k_X \exp\left(-\frac{E_X^f}{k_B T}\right) \tag{3.68}$$

Dabei enthält der Vorfaktor k_X die Entropie $\exp\left(\frac{S_X^f}{k_B}\right)$ des Punktdefekts. Man erhält:

$$k_2 = \frac{\nu_1 k_{C_s}}{k_{C_i} k_V} \exp\left(-\frac{E_C^a - E_{C_s}^f - E_{C_i}^f - E_V^f}{k_B T}\right) \tag{3.69}$$

Da die Konstanten k_X nicht näher bestimmt sind bleiben ν_1 und $\nu_2 = \frac{\nu_1 k_{C_s}}{k_{C_i} k_V}$ unabhängige Parameter des Modells, welche separat angepasst werden. Die Temperaturabhängigkeit des Systems ist jedoch bereits eindeutig bestimmt.

Die Aktivierungsenergien E_3 - E_6 ergeben sich äquivalent aus den Aktivierungs- und Bildungsenergien der einzelnen Punktdefektreaktionen, welche durch ab initio in Abschnitt 3.4.3.1 und 3.4.3.2 ermittelt wurden:

$$E_1 = E_C^a = 5.2\,\text{eV} \tag{3.70}$$

$$E_2 = E_C^a - E_{C_s}^f - E_{C_i}^f - E_V^f = -0.11\,\text{eV} \tag{3.71}$$

$$E_3 = E_P^a = 1.2\,\text{eV} \tag{3.72}$$

$$E_4 = E_P^a - E_{PV}^f + E_P^f + E_V^f = 2.43\,\text{eV} \tag{3.73}$$

$$E_5 = E_{C_i}^a = 0.88\,\text{eV} \tag{3.74}$$

$$E_6 = E_{C_i}^a - E_{CC}^f + E_{C_s}^f + E_{C_i}^f = 2.17\,\text{eV} \tag{3.75}$$

Ein Vergleich zwischen experimentellem Entspannungsverhalten der dünnen Schichten und der Lösung der exakten numerischen Reaktionsgleichungen ist in Abschnitt 3.5.2 zu finden.

3.5 Ergebnisse

Es wurden verschiedene statistische Modelle entwickelt, welche den zeitlichen Verlauf der substitutionellen Kohlenstoffkonzentration in Abhängigkeit der Ausgangskonzentrationen von Kohlenstoff und Phosphor und der Temperatur vorhersagen. Die Ergebnisse einiger weniger zutreffender Modelle wurden bereits direkt in ihren entsprechenden Abschnitten präsentiert. Mechanische Kräfte können sowohl aus einfachen theoretischen Überlegungen (Abschnitt 3.2.1), als auch durch einen Vergleich eines mathematischen Modells des mechanischen Entspannungsmechanismus mit den Messdaten (Abschnitt 3.4.4.1) ausgeschlossen werden.
Das vorgeschlagene chemische Modell (Abschnitt 3.4.4.2) beschreibt bereits in einer stark vereinfachten Form (reduziertes Modell II) die Messdaten erheblich besser (Abschnitt 3.4.4.5).
Die Lösungen des reduzierten Modells I und des detaillierten Modells werden in den folgenden Abschnitten präsentiert.

3.5.1 Bester Fit des reduzierten Modells I

Das reduzierte Modell I (Abschnitt 3.4.4.3) des chemischen Mechanismus (Abschnitt 3.4.4.2) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten für die ersten 200 s. Es wurden die bereits in Tabelle 3.5 angegebenen Parameter genutzt, welche an die Messdaten angepasst wurden. Die Lösung der Gleichungen 3.48 - 3.51 für die jeweiligen experimentell ermittelten Anfangsbedingungen sind in Abbildung 3.52 - 3.55 dargestellt.
Es wurde versucht, das Modell durch Einbringen eines Terms für die mechanische Spannung exakter zu modellieren, indem Gleichung 3.76 statt Gleichung 3.59 genutzt wurde.

$$k_i' = \nu_i \exp\left(-\frac{G_i - \epsilon V_i}{k_B T}\right) \tag{3.76}$$

Da für die Konstante V_i vor dem Spannungsterm ebenfalls eine Null zulässig war und in diesem Fall Gleichung 3.76 und Gleichung 3.59 übereinstimmen, hätte das System rein mathematisch eine bessere oder zumindest gleich gute Lösung sein müssen. Aufgrund der gestiegenen Zahl an Freiheitsgraden steigt dabei jedoch auch die Schwierigkeit, ein globales Minimum der Funktion für einen Fit zu finden. Daher wurde das Ergebnis durch Erweiterung der Differentialgleichung um einen Spannungsterm stets verschlechtert. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten. Ebenso wurde versucht, die Abhängigkeit durch elektronische Effekte wie im Abschnitt 3.2.5 beschrieben abzubilden. Dazu wurden Phosphoratome als einfach positiv P^+ geladen angenommen, die Phosphor-Leerstellen-Paare PV^- ausschließlich als negativ. Für Leerstellen wurden die Ladungen V^{2-}, V^-, V^0, V^+ ermöglicht, während für Kohlenstoffatome ausschließlich eine neutrale Ladung ermöglicht wurde. Damit ergeben sich die folgenden zu Defektreaktionen, welche Reaktionen 3.37 und 3.38 um elektronische Eigenschaften erweitern:

$$C_s^0 + k \cdot e^- \rightleftharpoons C_i^0 + V^k \tag{3.77}$$

$$P_s^+ + V^k + (2+k) \cdot e^- \rightleftharpoons PV^- \tag{3.78}$$

Jedoch konnte diese Erweiterung die Leistung des Modells nicht verbessern. Die Kohlenstoffgehalte nach einer Stunde Glühzeit wurden mit denselben Kon-

Probe Nr	Beschreibung	P/[at%] t=0	C/[at%] t=0	C/[at%] t=1h exp	C/[at%] t=1h sim1	C/[at%] t=1h sim2
40MX	mid P, high C	0.40	2.00	0.17	0.17	0.013
41MX	mid P, mid C	0.54	1.32	0	0.04	0.012
42MX	mid P, low C	0.64	0.88	0	0.03	0.009
43MX	high P, high C	0.88	1.65	0	0.08	0.013
44MX	low P, high C	0.46	1.76	0.21	0.31	0.088
45MX	mid P, high C	0.19	1.82	0.59	0.99	0.012

Tabelle 3.6: Restlicher substitutioneller Kohlenstoffgehalt nach einer Stunde Glühzeit, gemessene und berechnete Werte. Parameter wurden anhand anderer Messungen gefittet und an diesen Werten überprüft. Die Übereinstimmung ist bemerkenswert bedenkt man, dass die Parameter auf einer anderen Zeitskala berechnet und weit in die Zukunft extrapoliert wurden.

stanten wie die anderen Messreihen berechnet (Tabelle 3.5). Die Messwerte nach einer Stunde eignen sich nicht für das Fitting, da für einen einzigen Messpunkt die ganze Zeitentwicklung über eine Stunde Simulationszeit hinweg berechnet werden muss, anstatt wie in den anderen Messreihen nur 200 s Simulationszeit für sämtliche Messpunkte. Dies verlangsamt die Berechnung enorm, sodass diese Werte nur zu einer abschließenden Kontrolle herangezogen wurden. In diesem Fall muss diese Berechnung nur einmal durchgeführt werden anstatt Millionen von Malen, wie es für das Anpassen der Konstanten der DGL nötig ist. Obwohl die Konstanten nicht für diese Daten optimiert wurden stimmen simulierte und gemessene Werte in etwa überein (Abbildung 3.56, Tabelle 3.6).

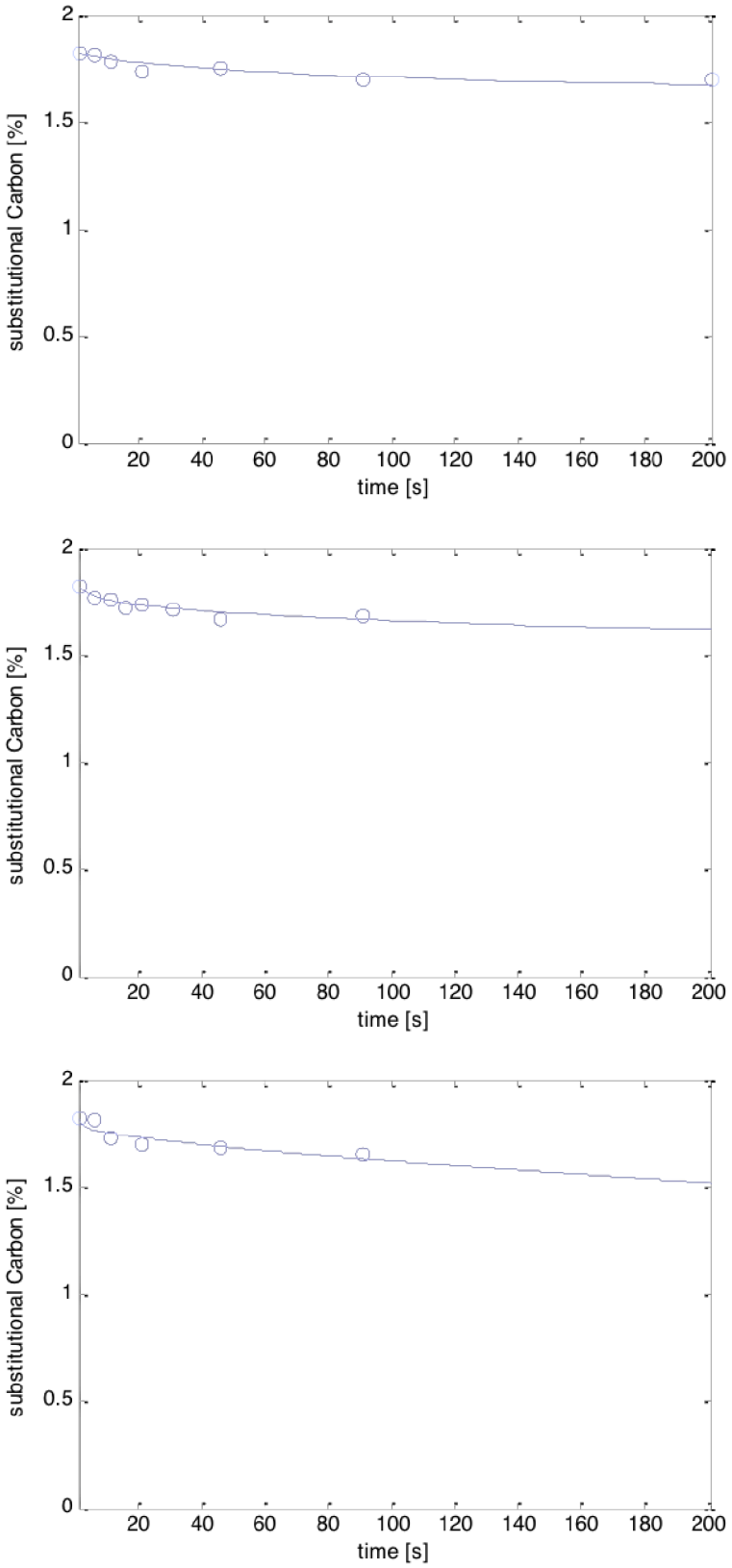


Abbildung 3.52: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für Probe 45TM, 1.8%C, 0.192%P für 805 C (oben), 825 C (mitte), 845 C (unten). Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.48 - 3.51 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

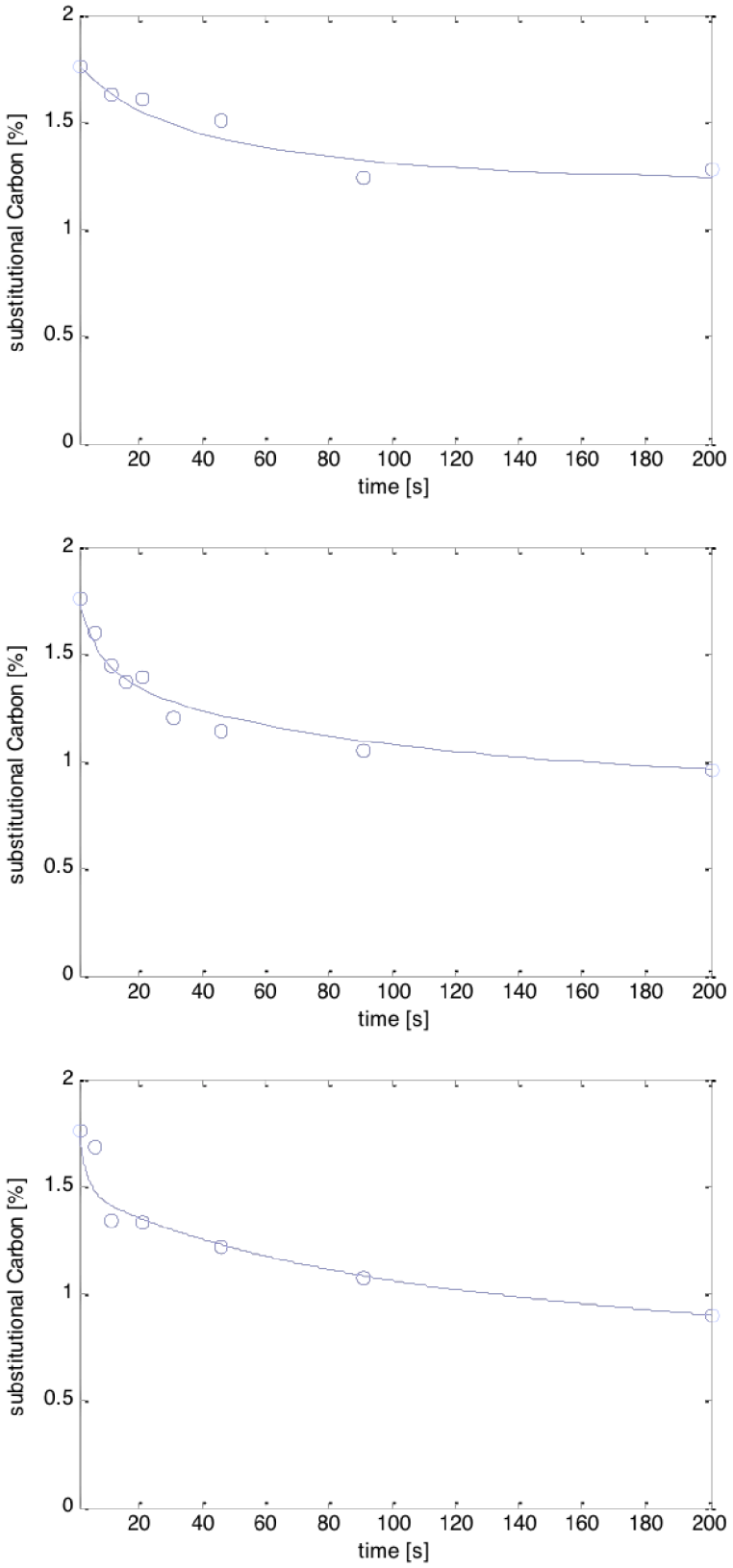


Abbildung 3.53: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für Probe 44TM, 1.84%C, 0.46% P für 805 C (oben), 825 C (mitte), 845 C (unten). Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.48 - 3.51 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

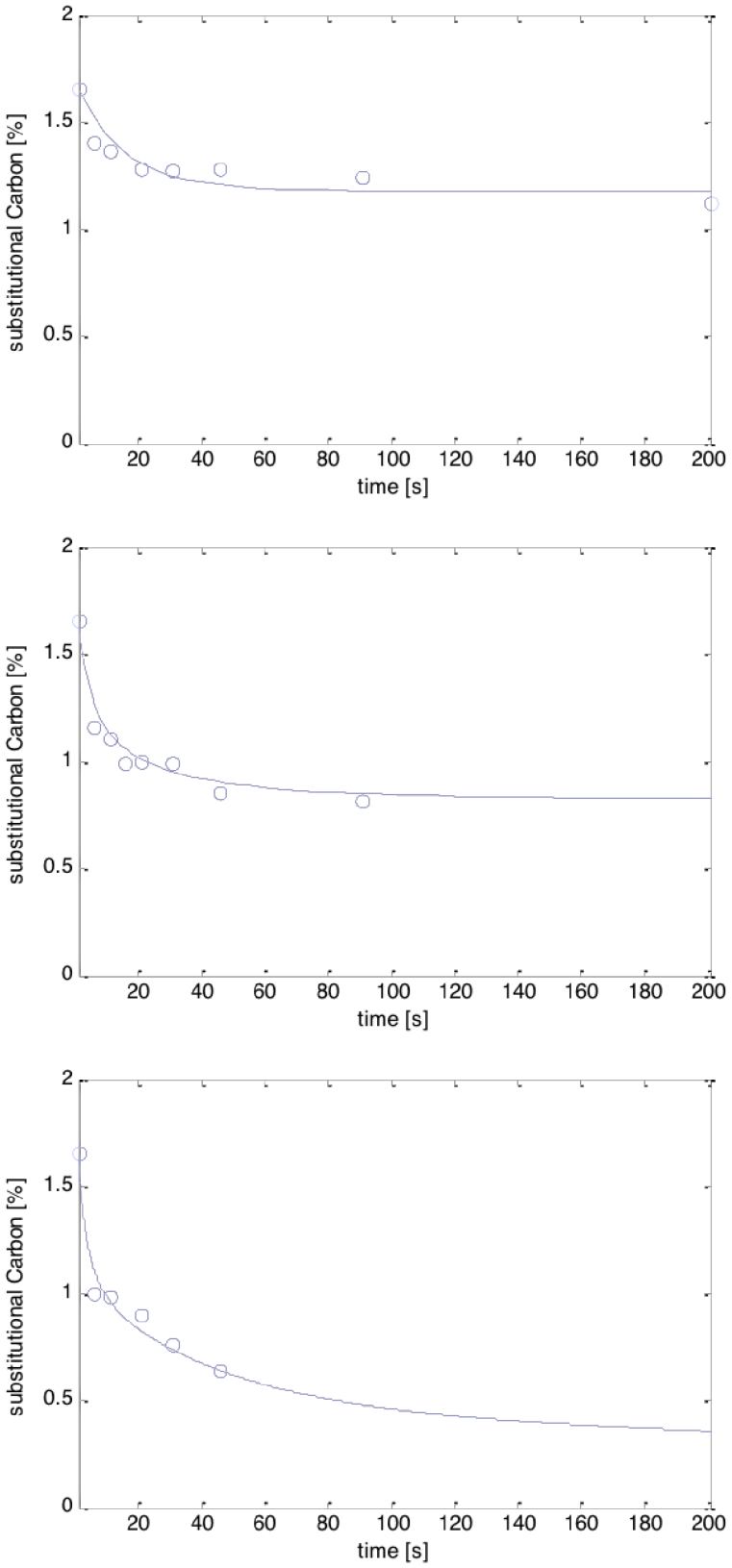


Abbildung 3.54: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für Probe 46TM, 1.76%C, 0.88% P für 805 C (oben), 825 C (mitte), 845 C (unten). Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.48 - 3.51 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

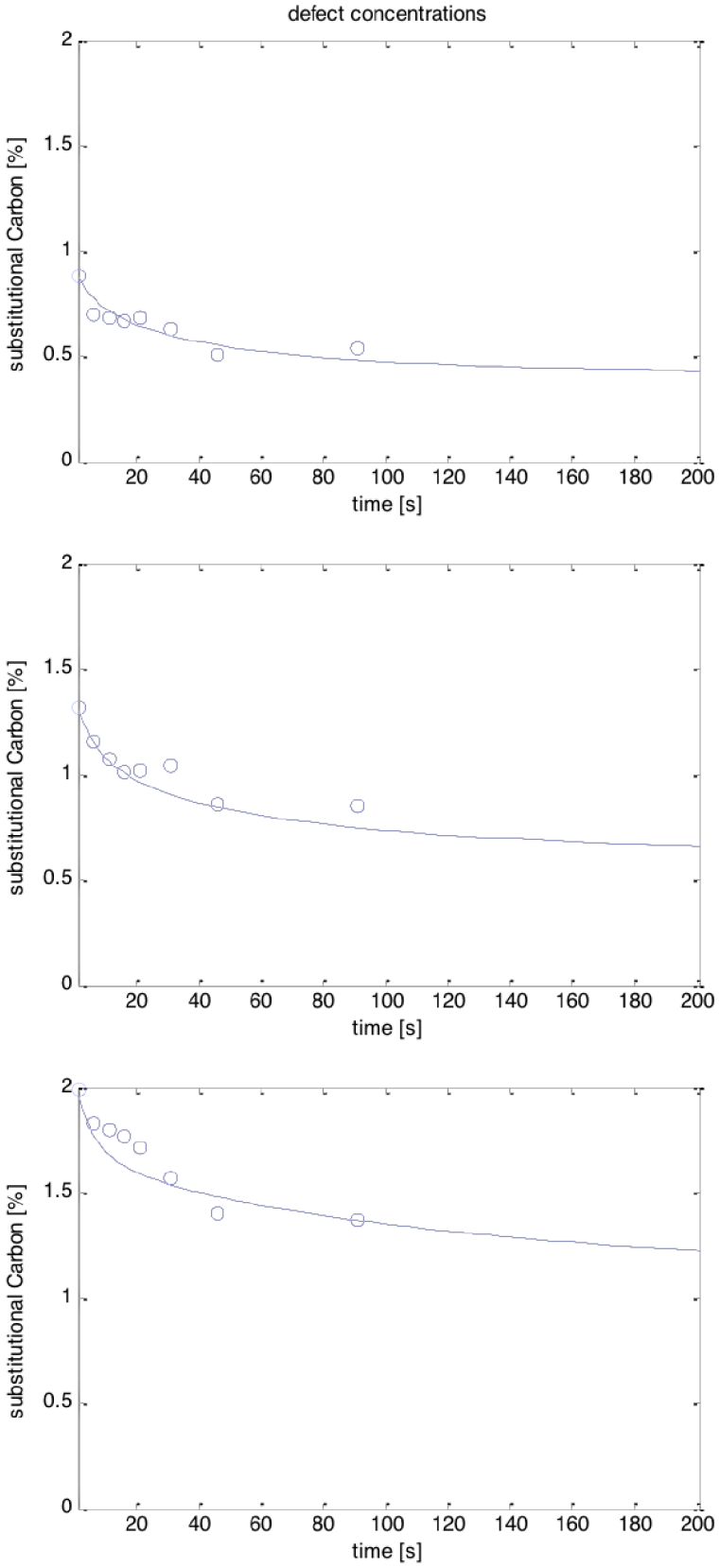


Abbildung 3.55: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für die Proben 47TM, 0.92%C, 0.64%P (oben), 48TM, 1.36%C, 0.54%P (mitte), 49TM, 2%C, 0.4%P (unten). Alle Messungen wurden bei 825 C durchgeführt. Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.48 - 3.51 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

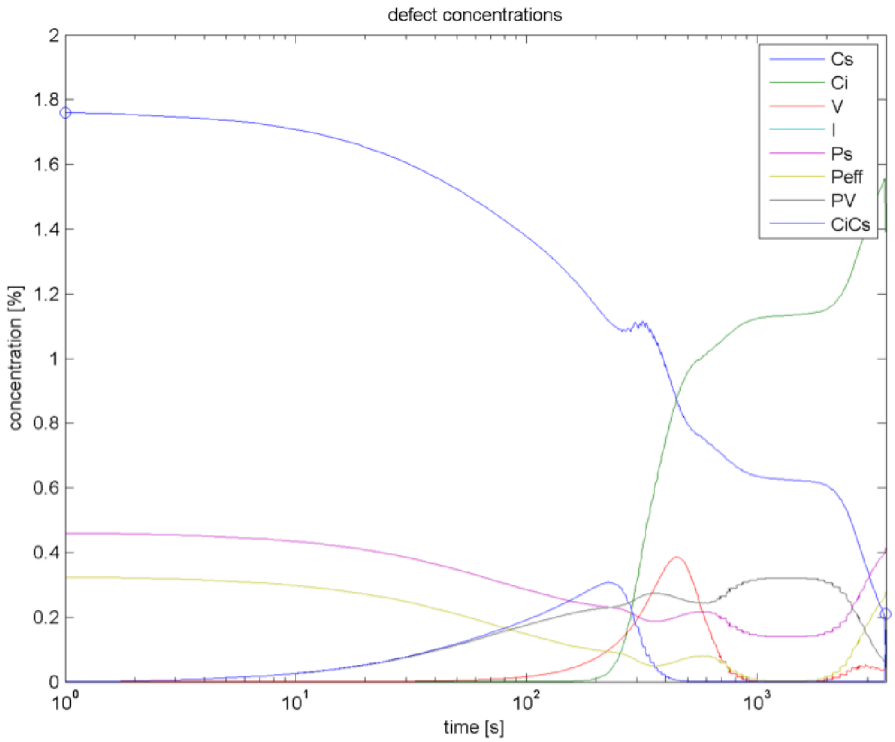


Abbildung 3.56: Berechneter Konzentrationsverlauf aller simulierter Punktdefekte über den Zeitraum einer Stunde mit variabler Temperatur. Dies ist eine extreme Extrapolation, da nur die Anfangskonzentrationen bekannt waren und die Parameter des Modells nur an Messdaten für die ersten 200 s angepasst wurden. Trotzdem trifft die blaue Kurve (C_s) bei 3600 s in diesem Fall exakt den einzigen vorhandenen Messwert (blauer Kreis).

3.5.2 Bester Fit des detaillierten Modells

Die numerische Lösung des detaillierten Modells (Abschnitt 3.4.4.6) des chemischen Mechanismus (Abschnitt 3.4.4.2) zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten für die ersten 200 s. Es wurden die in Tabelle 3.7 angegebenen Parameter genutzt, welche an die Messdaten angepasst wurden. Die Lösung der Gleichungen 3.37 - 3.40 für die jeweiligen experimentell ermittelten Anfangsbedingungen sind in Abbildung 3.57 - 3.60 dargestellt. Die eingezeichneten Fehlerbalken wurden unter Annahme eines experimentellen Fehlers von 8 % der ermittelten Anfangskonzentrationen ermittelt. Dazu wurde das Differentialgleichungssystem mit denselben Parametern, jedoch mit einer um 8 % Abweichenden Anfangskonzentration erneut gelöst. Aus den vier möglichen Kombinationen, Abweichung der Kohlenstoff- und Phosphorkonzentration, nach oben und nach unten, wurden die maximalen Fehler ermittelt. Bis auf zwei Ausnahmen befinden sich alle Messwerte innerhalb der so ermittelten Fehlergrenzen des Simulationsmodells. Dies berücksichtigt nicht die individuellen Messfehler, zeigt jedoch die Sensitivität des Simulationsmodells auf; das System reagiert nicht empfindlich auf eine Änderung der Anfangskonzentration, sondern bleibt zeitlich konstant bei etwa 8 % der aktuellen Konzentration. Abbildung 3.61 zeigt die Extrapolation des Modells auf eine Stunde. Die numerisch exakte Lösung liefert für alle durch die Experimente vorgegebenen Anfangsbedingungen eine substitutionelle Kohlenstoffkonzentration von Null.

i	G_i / [eV]	ν_i / [1/s]
1	5.20	1.1×10^{26}
2	-0.11	6.18×10^{9}
3	1.20	1.43×10^{8}
4	2.43	1.86×10^{20}
5	0.88	5.68×10^{-1}
6	2.17	2.71×10^{12}
7	1.96	1.32×10^{9}

Tabelle 3.7: Durch Fitting bestimmte Konstanten der Gleichungen 3.37 - 3.40.

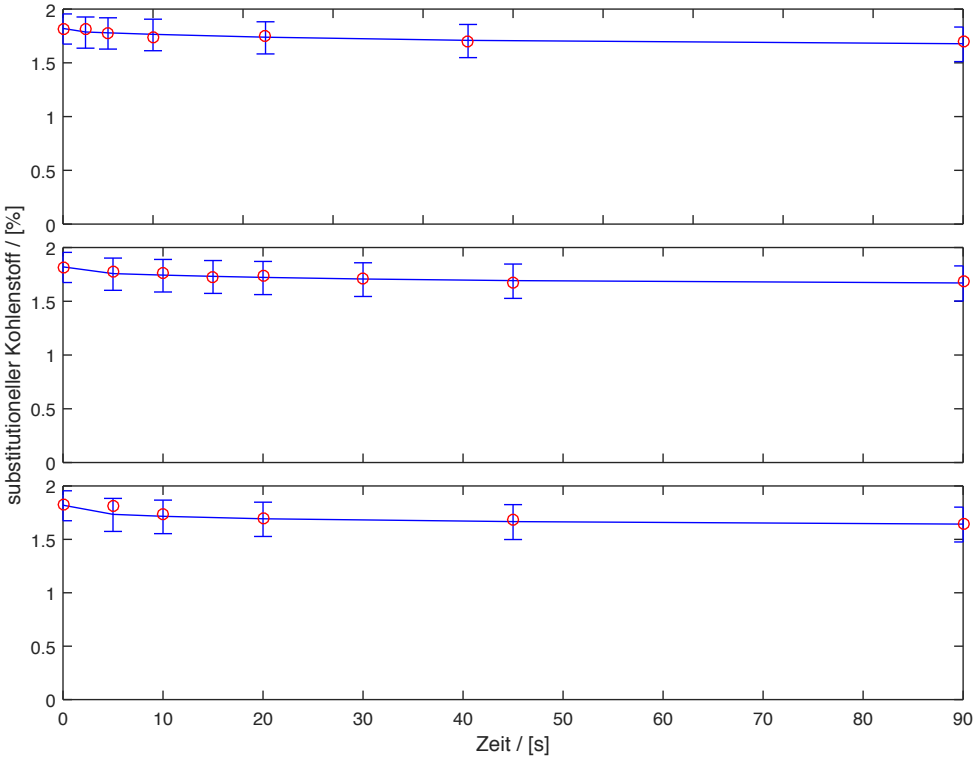


Abbildung 3.57: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für Probe 45TM, 1.8%C, 0.192%P für 805 C (oben), 825 C (mitte), 845 C (unten). Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.37 - 3.40 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

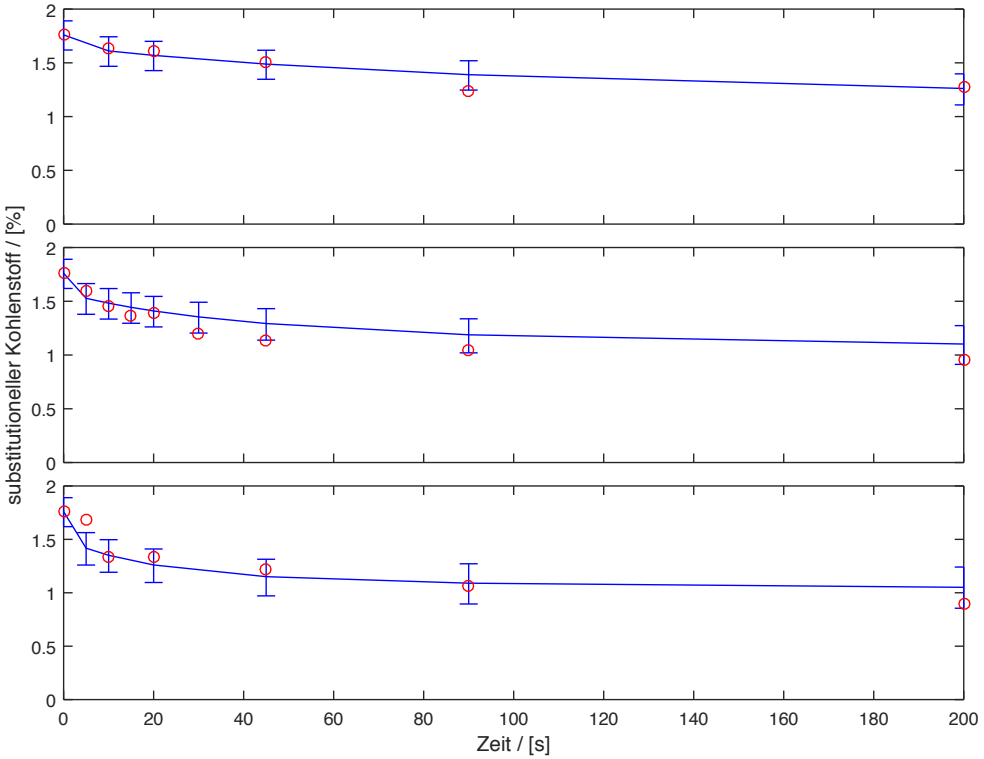


Abbildung 3.58: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für Probe 44TM, 1.84%C, 0.46% P für 805 C (oben), 825 C (mitte), 845 C (unten). Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.37 - 3.40 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

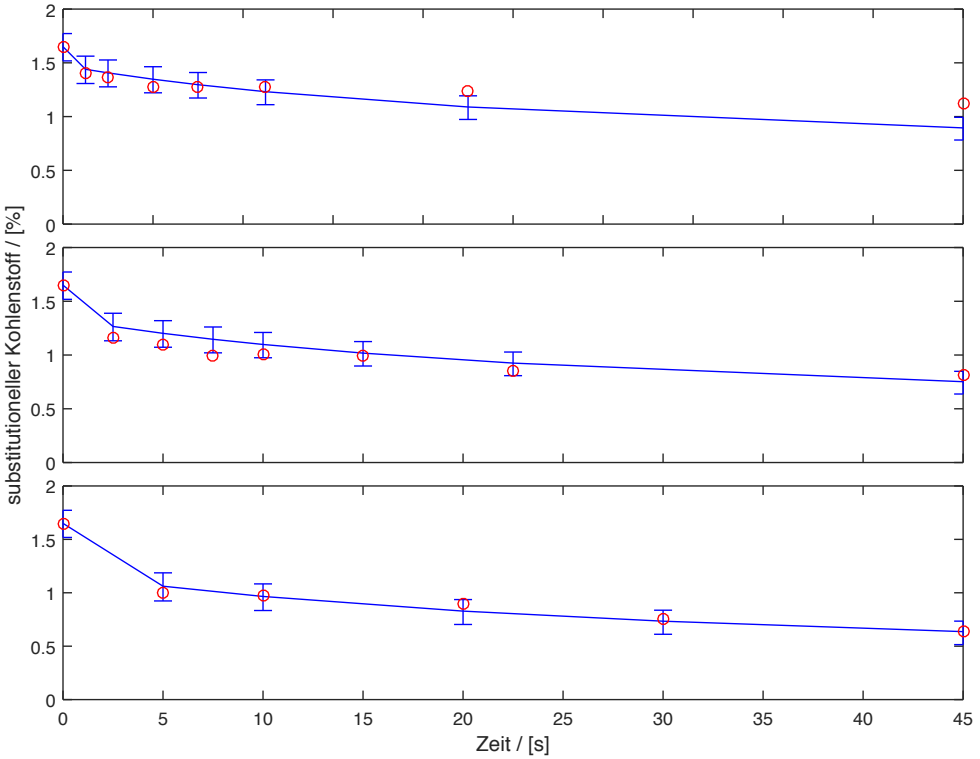


Abbildung 3.59: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für Probe 46TM, 1.76%C, 0.88% P für 805 C (oben), 825 C (mitte), 845 C (unten). Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.37 - 3.40 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

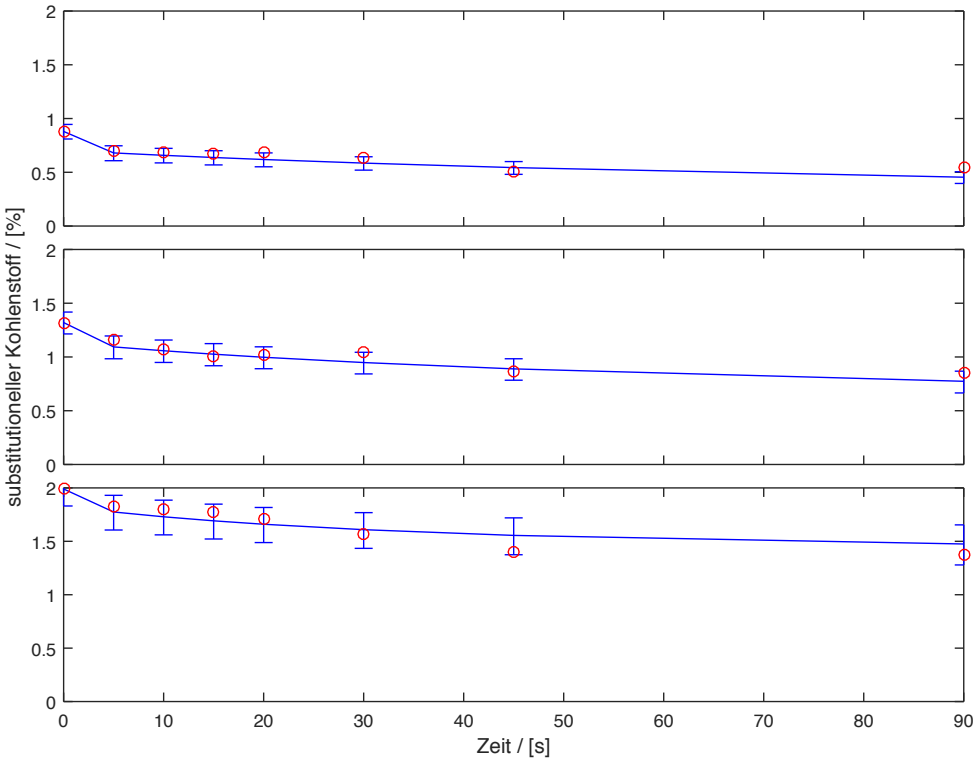


Abbildung 3.60: Dargestellt ist der Relaxationsverlauf für die Proben 47TM, 0.92%C, 0.64%P (oben), 48TM, 1.36%C, 0.54%P (mitte), 49TM, 2%C, 0.4%P (unten). Alle Messungen wurden bei 825 C durchgeführt. Die Kreise stellen die Messwerte dar, während die Linien eine gemeinsame Lösung von Gleichungen 3.37 - 3.40 abbilden. Es zeigt sich gute Übereinstimmung.

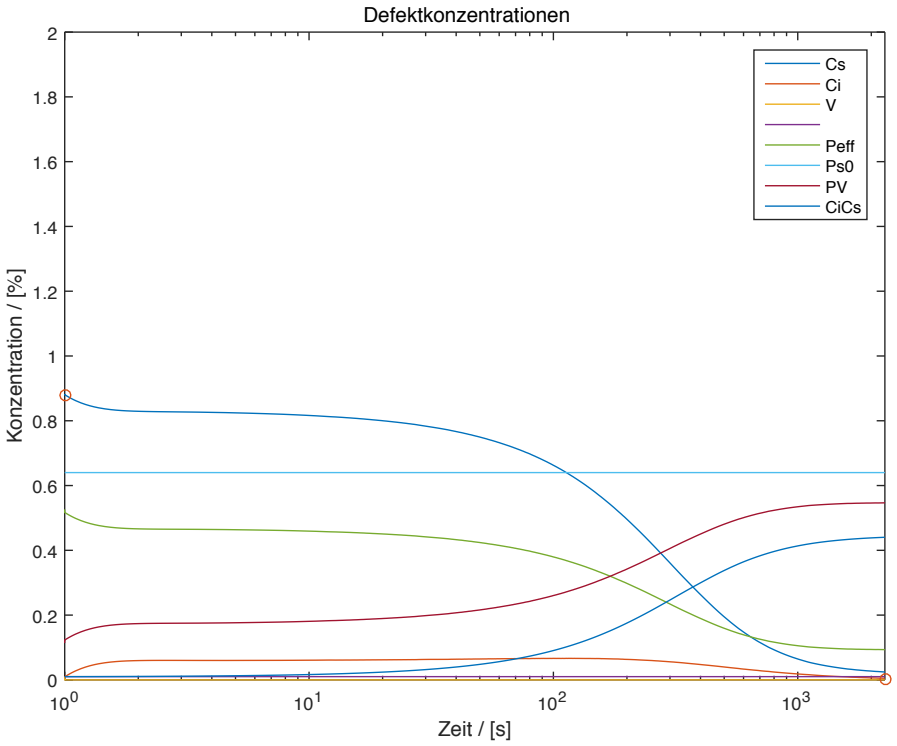


Abbildung 3.61: Berechneter Konzentrationsverlauf aller simulierter Punktdefekte über den Zeitraum einer Stunde mit variabler Temperatur. Dies ist eine extreme Extrapolation, da nur die Anfangskonzentrationen bekannt waren und die Parameter des Modells nur an Messdaten für die ersten 200 s angepasst wurden. Die blaue Kurve (C_s) bei 3600 s verfehlt in diesem Fall den einzigen vorhandenen Messwert (blauer Kreis).

3.6 Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Modells, welches die Relaxationskinetik von dünnen epitaktischen phosphordotierten Si:C Schichten quantitativ beschreibt. Es wurden Molekularstatik und Molekulardynamik Simulationen durchgeführt, um ein qualitatives Verständnis der während der Relaxation ablaufenden Vorgänge zu erlangen. Diese dienten als Basis für die Entwicklung eines statistischen Modells, welches in der Lage ist, durch Vorgabe von Temperaturverlauf, Kohlenstoffgehalt und Phosphorkonzentration den zeitlichen Verlauf der Entspannung der Schichten vorherzusagen. Die Darstellung der globalen elastischen Verspannung der epitaktischen Schicht als Triebkraft der Entspannung wurde widerlegt. Vielmehr basiert die Entspannung auf lokalen chemischen Reaktionen von in der Schicht vorhandenen Fremdatomen und Eigenpunktdefekten. Durch ein Lösen des Kohlenstoffs im Zwischengitter statt auf substitutionellen Gitterplätzen kann ein Großteil der zu Beginn vorhandenen Spannung kompensiert werden. Phosphor unterstützt diesen Vorgang auf zwei verschiedene Arten.
Einerseits kann dies auf die durch das statistische Modell abgebildete Weise geschehen, durch eine indirekte Erhöhung der Silizium Eigenzwischengitterkonzentration durch die Bildung von PV-Paaren als auch durch das Ausschlagen von Siliziumatomen [116]. Andererseits können Phosphoratome auch durch bloße Anwesenheit in der Nähe der Kohlenstoffatome ihr Reaktionsverhalten beeinflussen, wie durch ab initio Simulationen gezeigt wurde (Abbildung 3.27). Dieser zweite unterstützende Effekt wurde in der Reaktionskinetik des statistischen Modells nicht berücksichtigt, ebenso wie der ähnliche Einfluss anderer Elemente. Eine Absenkung der Aktivierungsenergie von 5 eV auf 4 eV spielt in Anbetracht der sehr geringen Aktivierungsenergie der Kick-Out Reaktion von 0.15 eV (Abbildung 3.43) nur eine geringe Rolle. Dies wird dadurch bestätigt, dass auch die Messdaten bereits durch die einfachen Simulationsmodelle gut beschrieben werden. Ebenso ist der Kick-Out Prozess von Kohlenstoff in Silizium experimentell beobachtet [94].
Die Bestimmung der Aktivierungsenergien der während der Entspannung auftretenden Reaktionen durch ab initio Methoden erlaubte die Lösung des detaillierten Modells des chemischen Reaktionsmechanismus. Die so ermittelten

Aktivierungsenergien beschreiben den Prozess in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, sodass die dem Modell zugrunde liegenden Annahmen über die ablaufenden Reaktionen validiert werden. Das statistische Modell erlaubt eine Vorhersage für andere Ausgangskonzentrationen sowie eine zeitliche Extrapolation.
Insgesamt standen jedoch deutlich zu wenig experimentelle Daten zur Verfügung um definitive Aussagen treffen zu können. So können z.B. einige Annahmen des Modells nicht bewiesen werden, da nur der substitutionelle Kohlenstoffgehalt zeitabhängig bestimmt wurde. Mindestens eine weitere Defektkonzentration, z.B. die der PV-Paare, hätte ebenfalls zeitabhängig bestimmt werden müssen um die mathematische Unterbestimmtheit des physikalischen Modells aufzulösen. Bei vielen experimentellen Arbeiten auf die sich der Theorieteil (Abschnitt 3.2) dieses Kapitels stützt, war eine orts- und zeitabhängige Messung von (radioaktivem) Silizium als auch Fremdatomen nötig um z.B. den Diffusionsmechanismus zu bestimmen. Die Unterbestimmtheit des Systems zeigt sich ebenfalls dadurch, dass ein Hinzufügen weiterer Freiheitsgrade (z.B. ein Aktivierungsvolumen welches durch die mechanische Spannung beeinflusst wird, oder ein Hinzufügen von Ladungseffekten) das Ergebnis verschlechtert. In diesen Fällen wird das Auffinden des globalen Minimums während der Parameteroptimierung erschwert und nur ein lokales Minimum eingenommen.
Für höhere Simulationszeiten könnte ebenfalls die Bildung von Siliziumkarbid eine Rolle in der Relaxationskinetik einnehmen. Die Bildung von Siliziumkarbid wurde durch die Atomsondenmessung (Abschnitt 3.3.3) nachgewiesen, wird durch das allgemeine Silizium-Kohlenstoff Phasendiagramm vorhergesagt, und teilweise auch in anderen Experimenten gefunden [104]. Jedoch sind die experimentellen Daten auch für den Beweis dieser Annahme leider unzureichend. Die Probe welche eine Karbidbildung nach langer Glühzeit aufzeigt (Abschnitt 3.3.3) war mit Sauerstoff kontaminiert. Dies begünstigt eine Bildung von Siliziumkarbid und entspricht weder den Ausgangsbedingungen dieser Arbeit, noch den Anforderungen für einen Transistor aus diesem Material. Falls eine Bildung von Siliziumkarbid stattfindet, so hat dies offensichtlich keinerlei Einfluss auf die Übereinstimmung des statistischen Modells mit den experimentellen Daten der ersten 200 s. Eine Karbidbildung nach dieser Zeit ist nicht auszuschliessen, die Übereinstimmung von Modell und Messdaten nach einer

Stunde scheinen, falls vorhanden, eher zufälliger Natur zu sein. Ein weiterer Grund für die Abweichung der Daten nach einer Stunde könnte jedoch auch eine fehlende Genauigkeit der bestimmten Parameter bedeuten. Es wurden die ersten 200 s ($\approx 6\,\%$ von 1 h) zum Anpassen von mindestens 8 Konstanten genutzt. Dabei wurde nur eine der 7 berücksichtigten Konzentrationen gemessen, mit einem Fehler von $\approx 8\,\%$. Damit ist eine Abweichung der auf eine Stunde extrapolierten Daten nicht weiter verwunderlich.
Letztendlich konnte damit nicht geklärt werden, ob eine Siliziumkarbidbildung stattfindet. Sollten mehr Messdaten verfügbar werden, sollte das Modell daher eventuell angepasst werden. Das präsentierte statistische Modell erfüllt seinen Zweck jedoch gut für den zeitlichen Bereich, für den Daten vorhanden sind und ist physikalisch basiert. Das ein einfaches Einsetzen der durch ab initio ermittelten Aktivierungsenergien in das statistische Modell möglich war und dies das Ergebnis nicht verschlechtert, spricht stark für die physikalischen Annahmen des statistischen Modells.

Kapitel 4

Mobilität von Großwinkelkorngrenzen

4.1 Einleitung

In diesem zweiten Projekt wurde die Verknüpfung von atomistischen Simulationen mit größeren Skalen im Kontext des Sonderforschungsbereiches 761 „Stahl ab initio“ durchgeführt. Ziel dieses Sonderforschungsbereiches war die Simulation von Materialeigenschaften aus elementaren Grundlagen, der elektronischen Struktur bis zur Herstellung und Verarbeitung von Eisen Mangan Stählen. Ein Teilaspekt davon bestand aus drei Teilprojekten, welche jeweils unterschiedliche Skalen bearbeiteten. Auf der kleinsten Skala wurden mit ab initio Methoden atomare Eigenschaften des Werkstoffes betrachtet. Auf der zweiten Skala sollten Grenzflächeneigenschaften, speziell die Korngrenzenmobilität durch Molekulardynamiksimulationen vorhergesagt werden. Die dritte Skala beschäftigte sich mit den Phänomenen des Kornwachstums und der Rekristallisation. Schnittstellen zwischen den einzelnen Skalen und Teilprojekten waren hierbei die atomaren Potentiale als Bindeglied zwischen ab initio und Molekulardynamik sowie die Korngrenzenmobilität zwischen den Molekulardynamiksimulationen und den Simulationen zu Kornwachstum und Rekristallisation. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dabei die Simulation von Grenzflächeneigenschaften und Korngrenzenmobilität bearbeitet.
Simulation der Korngrenzenmobilität bietet sich an, da experimentelle Methoden der Bestimmung von Korngrenzeneigenschaften aufwändig und kostenin-

tensiv sind, wie z.B. Herstellung von Bikristallen mit einer bestimmten Mis-Orientierung der Korngrenze. Kristallwachstum und Präparation der Proben in ausreichender Qualität sind dabei sehr aufwändig. Um diese Korngrenzen zu bewegen sind diese entweder gekrümmt [76, 40] oder werden durch eine Ausnutzung des Coupling Effekts angetrieben [37]. Für magnetisch anisotrope Materialien kann die KG auch durch ein magnetisches Feld angetrieben werden [75], jedoch fallen in diesem Fall hohe Energiekosten für die Erzeugung eines Magnetfeldes ausreichender Stärke an. All diese Anforderungen an Zeit, Energie und Ausrüstung machen die experimentelle Bestimmung der Korngrenzenmobilität kostspielig. Die Molekulardynamik ist daher sowohl aus wirtschaftlichen Gründen als auch als einzige Möglichkeit, die Bewegung einzelner Atome zu verfolgen und Aussagen über die atomaren Mechanismen während der Korngrenzenbewegung zu schließen, eine optimale Ergänzung zu experimentellen Methoden.
In Anbetracht der genannten Komplexität bei der Bestimmung der Korngrenzenmobilität wurde im Rahmen der skalenübergreifenden Modellierung geprüft, ob eine verlässliche Vorhersage der Mobilität generell möglich ist.

Teile dieses Kapitels wurden bereits an anderer Stelle [118, 117] veröffentlicht.

4.2 Theorie

4.2.1 Korngrenzen Klassifikation

Die Eigenschaften kristalliner metallischer Werkstoffe sind hauptsächlich von ihren Abweichungen von der perfekten Kristallstruktur beeinflusst. Es gibt unterschiedliche Gitterfehler, welche nach ihrer Dimension klassifiziert werden. Korngrenzen sind zweidimensionale Gitterfehler, eine Grenzfläche zwischen zwei Kristallen derselben Struktur, jedoch unterschiedlicher Orientierung.
Die räumliche Beziehung zwischen den Kristallen besitzt im dreidimensionalen Raum 8 Freiheitsgrade, welche unterschiedlich genutzt werden können um eine Korngrenze mathematisch eindeutig zu definieren. Drei Freiheitsgrade sind nötig, um die Orientierung der Kristalle zueinander zu definieren. Dies kann

durch Angabe eines Triplets von Eulerwinkeln, durch Miller Indices oder durch ein Winkel-Achsen Paar im Rodriguez-Frank Raum geschehen. Zwei weitere Parameter werden für die räumliche Orientierung der Korngrenzenfläche hinsichtlich eines der Kristalle benötigt. Zusätzlich zu diesen fünf makroskopischen Parametern existiert ein Vektor, welcher mikroskopische Verschiebungen in drei Raumrichtungen beschreibt.
Eine gängige Beschreibung ist die Wahl einer Drehachse durch einen <hkl> Vektor und einem Drehwinkel um diese Achse, welche beide Kristalle in Koinzidenz bringt. Ist die Drehachse senkrecht zur Korngrenzenfläche, bezeichnet man die Korngrenze als Drehkorngrenze. Ist die Drehachse parallel zur Korngrenzenfläche, nennt man dies eine Kippkorngrenze. Während bei einer Drehkorngrenze die Korngrenzenfläche exakt definiert und unabhängig vom Drehwinkel ist, entstehen für Kippkorngrenzen je nach Wahl des Drehwinkels unterschiedliche Korngrenzen-Ebenen. Diese werden „symmetrisch“ genannt, falls eine Spiegelsymmetrie der beiden Kristalle an der Korngrenzen-Fläche vorliegt oder „asymmetrisch“ für alle anderen Konfigurationen. Der allgemeine Fall von Korngrenzen, welche sowohl Kipp- als auch Drehkomponenten aufweisen ist ebenfalls möglich.

Liegt eine Kippkorngrenze vor, so kann der Misorientierungswinkel ebenfalls zur Klassifikation genutzt werden. Man unterscheidet zwischen Klein- (KWKG) und Großwinkelkorngrenzen (GWKG). KWKG treten für Misorientierungswinkel zwischen den Kristallen unterhalb von etwa 15° auf und bestehen aus einem Netzwerk von Versetzungen deren Abstand mit zunehmendem Misorientierungswinkel sinkt. Für Winkel größer als 15° ist dies nicht mehr möglich, da die Versetzungen sich zu nahe kommen und ihren individuellen Charakter verlieren. Die Struktur von GWKG lässt sich durch das Koinzidenzpunktgitter (CSL) und Displacement Shift Complete (DSC) Modell beschreiben. Da die Korngrenzenfläche bestrebt ist ihre Energie zu minimieren kann angenommen werden, dass die Atome nahe an ihrer Idealposition verharren werden. Speziell sind geometrische Konstruktionen möglich, bei denen bestimmte Atompositionen in beiden zusammentreffenden Kristallgittern vorhanden sind. Diese Positionen nennen sich Koinzidenzpunkte und spannen ein beiden Kristallen übergeordnetes CSL-Gitter auf. Charakteristisch für das

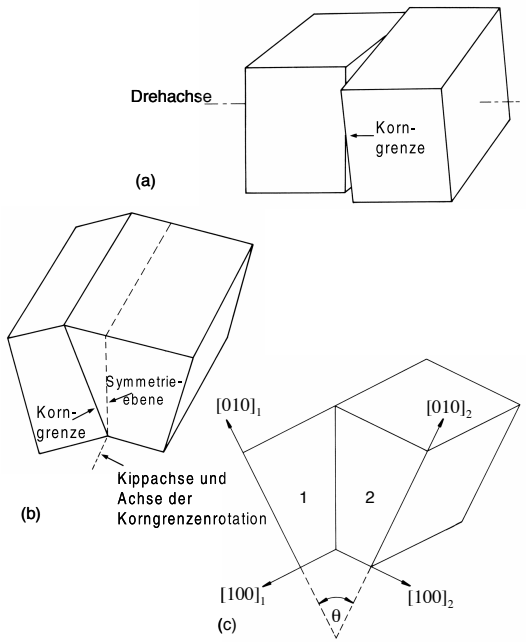


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung von a) einer Drehkorngrenze und b) einer asymmetrischen Kipp- und c) symmetrischen Kippkorngrenze [39]

CSL-Gitter ist seine Koinzidenzpunktdichte welche durch Σ beschrieben wird.

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen der CSL Elementarzelle}}{\text{Volumen der Kristallgitter Elementarzelle}} \tag{4.1}$$

Korngrenzen mit einer hohen Dichte von Koinzidenzpunkten werden CSL KG genannt, dabei erhöht sich die Dichte der Koinzidenzpunkte mit sinkendem Σ, welches immer eine ungerade Zahl ist. CSL KG mit besonders niedrigem Σ zeigen in Experimenten [129] eine besonders niedrige Oberflächenenergie, da viele Korngrenzen-Atome in beiden angrenzenden Kristallgittern einen optimalen Platz erhalten. CSL KG eignen sich hervorragend für die in dieser Arbeit durchgeführten Korngrenzen-Simulationen mit Molekulardynamik. Durch ihre Periodizität können sie relativ einfach so konstruiert werden, dass in der Korngrenzen-Ebene periodische Randbedingungen eingesetzt werden können. Dies approximiert eine unendlich ausgedehnte Korngrenze und verhindert freie Oberflächen, welche in Simulationen problematisch werden können.

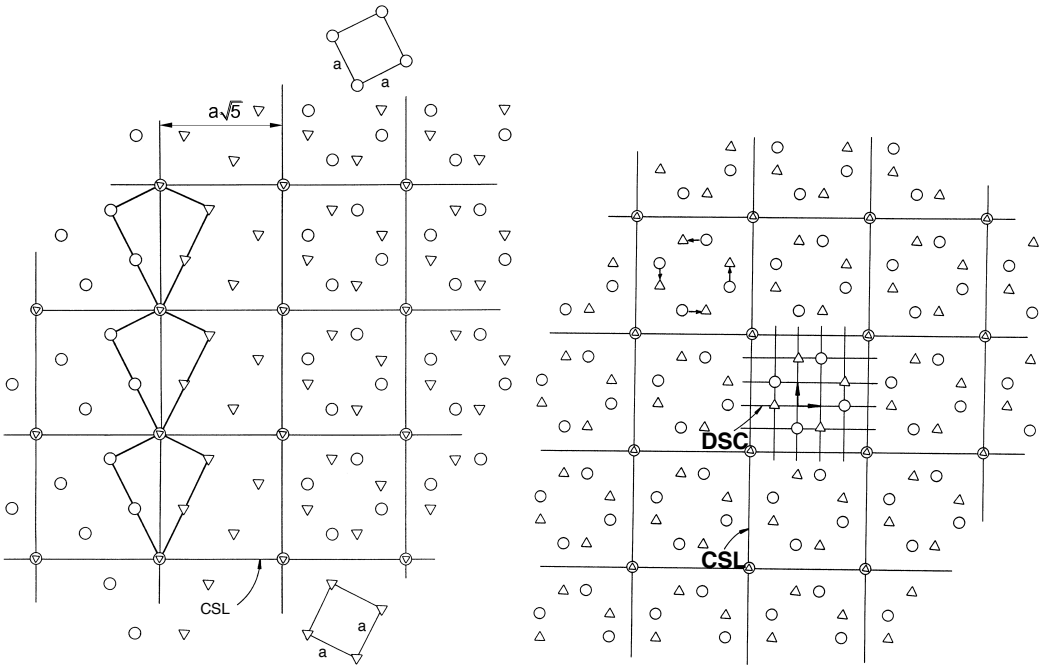


Abbildung 4.2: a) Koinzidenzgitter (CSL) einer 36.87°<1 0 0> Σ5 Korngrenze. b) CSL und Displacement Shift Complete (DSC) Gitter bei einer 36.87°<1 0 0> Drehung in einem kubischen Gitter [39].

4.2.2 Bewegungsmechanismen von Korngrenzen

Es können je nach Temperatur, Korngrenze, Art und Betrag der treibenden Kraft unterschiedliche Bewegungsmechanismen auftreten. Zum jetzigen Zeitpunkt wurden in der Literatur zahlreiche Mechanismen vorgeschlagen, die sich jedoch oft widersprechen oder scheinbar nur für einen Teil des großen Parameterraums gültig sind.
Diffusive Mechanismen beschreiben die Migration von einzelnen Atomen durch die KG. D.h. der Kristall schmilzt punktuell auf der einen Seite der KG, ein Atom passiert die KG und schliesst sich auf der anderen Seite dem Kristallgitter an.
Experimentelle Befunde unterstützen diese Sichtweise, da die Aktivierungsenthalpien der Korngrenzenbewegung in Bikristallexperimenten für KWKG und GWKG vergleichbare Werte zu Aktivierungsenthalpien der atomaren Diffusion über das Kristallgitter liefern [126, 127, 128].
Verdrängungsmechnismen beschreiben korrelierte atomare Bewegungen mit hoher Periodizität mit spezifischen Verschiebungsrichtungen und Beträgen. Shuffling, coupling, kollektive atomare Bewegung und die KG Bewegung durch sekundäre KG Versetzungen sind in diese Klasse einzuordnen.
Viele dieser Mechanismen sind sowohl in Experimenten als auch MD Simulationen beobachtet worden.
Trotzdem besteht im Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Daten stets die Frage, ob in beiden Fällen ein identischer Bewegungsmechanismus aktiv ist. Durch die Beschränkungen von MD Simulationen steht nur eine vollständig andere Zeitskala als in Experimenten zur Verfügung. Auch können in MD Simulationen deutlich höhere treibende Kräfte eingesetzt werden, sodass die normalerweise durchgeführte Näherung, welche eine lineare Mobilitäts-Kraft Abhängigkeit für KG vorhersagt, unter Umständen nicht mehr hält (siehe Abschnitt 4.2.3).
In der Doktorarbeit von Jian Zhou [132] wurde eine Mechanismenkarte für KG Mobilität vorgeschlagen. Dabei werden unterschiedliche Mechanismen auf bestimmte Bereiche von Temperatur und Triebkraft begrenzt. Der diffusive Mechanismus kann demnach nur oberhalb einer kritischen Temperatur und für kleine treibende Kräfte stattfinden. Oberhalb einer kritischen Triebkraft finden für jegliche Temperaturen nur verdrängende oder verformende Mecha-

nismen statt. Deng und Schuh [31] beschreiben ebenfalls verschiedene Bereiche, einen locked (diffusiven) Bereich für niedrige Triebkräfte, einen Übergangsbereich und einen Bereich ballistischer KG Bewegung oberhalb einer kritischen Triebkraft. Dabei wurden sämtliche ihrer Simulationen unterhalb von 70% des Schmelzpunktes durchgeführt. Olmstedt und Foiles beschreiben ebenfalls zwei Bereiche der KG Beweglichkeit, getrennt von einer Übergangszone. Für Temperaturen unterhalb einer kritischen Temperatur, der Aufrauungstemperatur (Roughening) beobachten sie eine sprunghafte Bewegung der KG, oberhalb dieser Temperatur eine gleichmäßige lineare Bewegung der KG. In einem Bereich leicht unterhalb der Aufrauungstemperatur kann durch Erhöhung der treibenden Kraft eine gleichmäßige KG Bewegung erzwungen werden. Diese phenomenologischen Beschreibungen unterschiedlicher Bewegungsmodi stellen einen guten Anhaltspunkt über die zu erwartenden Effekte dar, sind jedoch keinesfalls allgemein gültig oder gar vollständig, da sie nur an einigen KG (Zhou 8 KG, Deng und Schuh 1 KG) geprüft wurden.

4.2.3 Mobilität

Alle Versuche einer theoretischen Beschreibung der KG Mobilität gehen auf die Reaktionsratentheorie von Smoluchowski [100] und Turnbull [115] zurück. Jedoch konnte bis zum heutigen Tag keine einheitliche Theorie aufgestellt werden, welche sämtliche Korngrenzenphänomene, wie die Misorientierungsabhängigkeit der KG Mobilität welche z.B. von Aust und Rutter [10] beobachtet wurde, beschreibt. Es wird angenommen, dass einzelne Atome die KG passieren und dies von einem Energiegewinn für die KG begleitet wird. Dabei wird ein Gitterplatz auf der einen Seite der KG zerstört und ein neuer Gitterplatz für das Atom auf der anderen Seite erzeugt, sodass dieser Mechanismus ohne die Bildung einer Leerstelle ablaufen kann. Für den vereinfachten Fall einer KG mit der Dicke einer Atomlage b lässt sich die KG Geschwindigkeit v als Summe der Reaktionsraten für einen Vorwärtssprung Γ_v und Rückwärtssprung Γ_r ausdrücken:

$$v = b(\Gamma_v - \Gamma_r) \tag{4.2}$$

Im Fall von einem Potentialunterschied von Null zwischen beiden Kristallen

ergibt sich eine Geschwindigkeit von Null. Existiert jedoch ein Unterschied der freien Gibbs Energie G, so ergibt sich eine treibende Kraft p:

$$p = -\frac{dG}{dV} \tag{4.3}$$

mit dem Volumen V. Damit ergibt sich als KG Geschwindigkeit zu

$$v = b\left(\nu_v \exp\left(-\frac{G_m^v}{kT}\right) - \nu_r \exp\left(-\frac{G_m^r + pV}{kT}\right)\right) \tag{4.4}$$

Nehmen wir an, dass die Sprungversuchsfrequenz ν der Debye Frequenz ν_D entsprechen und auch die freien Migrationsenergien G_m gleich groß sind, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$v = b\nu_D \exp\left(-\frac{G_m}{kT}\right)\left(1 - \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right)\right) \tag{4.5}$$

Üblicherweise wird an dieser Stelle eine weitere Vereinfachung durchgeführt, unter der Annahme, dass $pV << kT$ für $T > 0.3T_m$, und man erhält durch die Näherung

$$\exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \approx 1 - \frac{pV}{kT} \tag{4.6}$$

eine lineare Abhängigkeit zwischen Geschwindigkeit v und treibender Kraft p mit der KG Mobilität m:

$$v = \frac{bV\nu_D}{kT} \exp\left(-\frac{G_m}{kT}\right) \cdot p = m \cdot p \tag{4.7}$$

Jedoch ist diese Näherung in der Molekulardynamik nicht immer gültig. Einerseits werden aufgrund der Zeitbeschränkungen in der MD teilweise unphysikalisch hohe Kräfte p eingesetzt, andererseits kann das Aktivierungsvolumen V vom Atomvolumen $\Omega = b^3$ abweichen, da ein anderer Mechanismus aktiviert wurde. Somit ist die für die Näherung notwendige Voraussetzung $pV < 0.1kT$ nicht immer gegeben. In diesem Fall ist die Mobilität als die Ableitung der Geschwindigkeit nach der treibenden Kraft bei Kraft Null definiert:

$$m = \left.\frac{\partial v}{\partial p}\right|_{p\to 0} = \frac{bV\nu_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{H_{GBM}}{k_B T}\right) \tag{4.8}$$

4.3 Künstliche Kräfte auf Korngrenzen

4.3.1 Die Notwendigkeit künstlicher treibender Kräfte

Es gibt eine Reihe von Methoden, um die KG Mobilität durch MD zu bestimmen. Sie unterscheiden sich in ihrer Wahl der treibenden Kraft auf die KG. Wie in Experimenten kann die KG durch ihre Krümmung [120, 131], Scherspannung [97, 130], durch einen Unterschied in Versetzungsdichte [113], oder ähnlich wie durch magnetische Kräfte, durch eine kristallorientierungsabhängige treibende Kraft angetrieben werden [96, 49, 133]. Ein weiterer Ansatz ist die räumliche Fluktuation der KG auszuwerten um ihre Mobilität zu bestimmen, ganz ohne treibende Kraft [36]. Leider unterscheiden sich die Ergebnisse dieser verschiedenen Ansätze oft sehr stark. Dabei ist es schwer herauszufinden, ob diese Unterschiede durch die unterschiedlichen treibenden Kräfte oder andere Einflüsse hervorgerufen werden, wie z.B. MD Potential, Geometrie der Simulationsbox und Periodizität oder Implementationsdetails unterschiedlicher MD Codes. Dies geht sogar so weit, dass noch immer in Frage gestellt wird, ob die Korngrenzenmobilität überhaupt eine Materialeigenschaft ist oder durch Art oder Stärke der treibenden Kraft beeinflusst werden kann [72]. Der Ansatz einer Mechanismenkarte, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, scheint auch aus diesem Grund sinnvoll.

Das Anwenden einer Kraft hat gegenüber kraftlosen Methoden den Vorteil, den Rechenaufwand einer Simulation drastisch zu verringern, da geringere Zeiten für eine KG Bewegung benötigt werden. Speziell die Methode einer kristallorientierungsabhängigen künstlichen Kraft wurde in dieser Arbeit verwendet, da sie einige zusätzliche Vorteile bietet. Die KG können dabei flach sein und haben damit eine wohl definierte Geometrie, welche es erlaubt, sie mit geringem Aufwand zu generieren. Dies ist vor allem notwendig, sobald größere Mengen an KG in automatisierter Weise untersucht werden sollen. Grundsätzlich sind viele unterschiedliche mathematische Beschreibungen einer solchen Kraft denkbar. Zu Beginn dieser Arbeit existierten bereits einige unabhängig entwickelte kristallorientierungsabhängige treibende Kräfte [96, 49, 133]. Zunächst wurde die treibende Kraft von Janssens et al. [49, 1] (Abschnitt 4.3.2) für diese Arbeit eingesetzt, da diese bereits in der verwendeten MD Software LAMMPS implementiert war. Diese Kraft hat jedoch einige systematische Schwächen

[133], denn sie benutzt eine Ein-Parameter Beschreibung der Kristallorientierung. Abhängig von der Temperatur schwingen sämtliche Atome des Systems mit größerer oder kleinerer Amplitude um ihre Gleichgewichtsposition. Mit nur einem Ordnungsparameter können diese thermischen Fluktuationen nicht von abweichender Kristallorientierung unterschieden werden, was in einem asymetrischen Energieprofil resultiert. Dies erschwert das Trennen der Kristalle in einem Bikristallsystem und kann potenziell zu systematischen Ungenauigkeiten der Temperaturabhängigkeit der Korngrenzenmobilität führen. Um diesen Nachteil zu vermeiden, wurde von Zhou und Mohles [133] eine andere treibende Kraft vorgeschlagen, welche auf zwei Orientierungsparametern beruht. Ihre Version übt jedoch systematisch bedingt zufällig unphysikalische Stöße auf Atome in der Korngrenze aus, deren Effekt unbekannt ist [133, 43, 74].
Um diese bekannten Nachteile der existierenden künstlichen treibenden Kräfte zu beheben, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei neue treibende Kräfte entwickelt. Die erste Weiterentwicklung wendet dabei das Prinzip eines zweiten Orientierungsparameters auf die Kraft von Janssens et al. an, um ihr Energieprofil zwischen den Kristallhälften zu symmetrisieren (Abschnitt 4.3.3). Während der Arbeiten an dieser symmetrischen Version fiel jedoch ein weiterer Mangel der Janssens Formulierung der treibenden Kraft auf. Aufgrund ihrer Definition des Orientierungsparameters mit einer festen Anzahl von Nachbaratomen wird während einer Simulation keine Energieerhaltung gewährleistet. Auch die symmetrische Version dieser treibenden Kraft leidet hierunter. Beide Probleme wurden anschließend in der Energy Conserving Orientational Kraft (Abschnitt 4.3.4) behoben. Details zu den drei in dieser Arbeit eingesetzten künstlichen treibenden Kräften sind in den einzelnen Kapiteln zu finden.

4.3.2 Janssens treibende Kraft

Betrachten wir ein Bikristallsystem mit einer KG zwischen den Kristallen mit den Orientierungen I und II. Die treibende Kraft von Janssens et al. [49] basiert auf einem Orientierungsparameter ξ_i^I welcher die Übereinstimmung der Umgebung eines Atoms i mit der Referenz-Kristallorientierung I angibt.

$$\xi_i^I = \sum_{j=1}^{12} |\vec{r}_{ij} - \vec{r}_j^I| \tag{4.9}$$

Dabei beschreibt $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ den Abstandsvektor zwischen den Atomen i und j und $\vec{r}_j^I$ die entsprechenden Vektoren der Kristallorientierung I, mit der sie verglichen werden. Entsprechen Richtung und Abstand aller Nachbaratome j des Atoms i der Kristallorientierung I, so ist $\xi_i^I = 0$. Ebenso lässt sich ein Wert $\xi_{I,II}$ für den Orientierungsparameter berechnen, bei dem die Kristallorientierung maximal, zu Kristallorientierung II abweicht.

$$\xi_{I,II} = \sum_{j=1}^{12} |\vec{r}_j^{II} - \vec{r}_j^I| \tag{4.10}$$

Durch diesen für die gegebenen Kristallorientierungen konstanten Wert wird der Orientierungsparameter ξ_i normiert. Auf Basis dieses Orientierungsparameters wird eine Energie $u_i(r_i)$ für jedes Atom definiert, sodass es eine Energiedifferenz von u_0 bei einem Wechsel der Kristallorientierungen von II zu I durchläuft.

$$u_i(r_i) = \begin{cases} 0 & \xi_i < \xi_l \\ \frac{u_0}{2}\left(1 - cos(\pi\omega_i)\right) & \xi_l < \xi_i < \xi_h \\ u_0 & \xi_h < \xi_i \end{cases} \tag{4.11}$$

mit

$$\omega_i = \frac{\xi_i/\xi_{I,II} - \xi_l}{\xi_h - \xi_l} \tag{4.12}$$

Dabei werden zwei Schwellwerte ξ_l und ξ_h genutzt, um den Einfluss thermischer Fluktuationen auf den Orientierungsparameter zu unterdrücken. Der optimale Wert der Parameter ist von Material, Temperatur und Potential abhängig, und Janssens et al. geben Werte von $\xi_l = f$ und $\xi_h = (1 - f)$, mit $f = 0.25$ an [49]. Abbildung 4.3b) zeigt den Einfluss der Temperatur auf den Orientierungsparameter ξ_i^I für alle Atome i. Es ist zu beachten, dass aufgrund der Asymmetrie des Orientierungsparameters die Wahl der Schwellwerte zu $\xi_l = 0.25$ und $\xi_h = 0.75$ nicht geeignet ist, um Kristall- und Korngrenzenatome sauber zu trennen.
Die Kraft auf jedes Atom der Korngrenze ergibt sich aus der Ortsableitung der Energiedifferenz der zwei Körner.

$$\vec{F}_i(r_i) = -\frac{\partial u_i}{\partial r_i} = -\frac{\pi u_0}{2(\xi_h - \xi_l)\xi_{I,II}} \left\{ \left(\sum_{j=1}^{12} \frac{\vec{r}_{ij} - \vec{r}_j^I}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}_j^I|} \right) \sin(\pi\omega_i) + \sum_{j=1}^{12} \left[-\frac{\vec{r}_{ij} - \vec{r}_j^I}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}_j^I|} \sin(\pi\omega_i) \right] \right\} \text{ für } \xi_l < \xi_i < \xi_h \quad (4.13)$$

Außerhalb des angegebenen Bereichs ist $\vec{F}(r_i)$ ein Vektor der Länge Null. Aus der Janssens Methode resultiert ein Orientierungsparameter mit einem asymmetrischen Verlauf von einem Korn in das andere. Da zunächst unbekannt war, ob diese Asymmetrie einen Einfluss auf die berechnete KG Mobilität oder ihren Bewegungsmechanismus hat, wurde eine zwei Parameter Methode entwickelt welche diese Asymmetrie aufhebt (Abschnitt 4.3.3).
Ein weiterer Nachteil der Janssens Methode ist ihre inkonsistente Beschreibung des Orientierungsparameters, welche schädliche Effekte mit unbekanntem Einfluss haben. Das Hauptproblem ist, dass für jedes Atom i eine feste Anzahl von Nachbaratomen ausgewählt werden muss, um die lokale Kristallorientierung zu definieren. Im Volumen des Kristalls verursacht dies kein Problem, da eine feste Anzahl von Nachbarn vorhanden ist (z.B. 12 nächste Nachbarn für KFZ Kristalle). In der KG jedoch geht die Kristallstruktur verloren, und die Zahl der nächsten Nachbarn weicht in der Regel ab. Daher wird zur Berechnung des Orientierungsparameters immer eine feste Anzahl der nächsten Nachbaratome genutzt. Durch die Bewegung der Atome führt diese Definition der Nachbarschaft dazu, dass unterschiedliche Nachbaratome für aufeinander folgende Zeitschritte gewählt werden, besonders in einer sich bewegenden KG. Wie in Abschnitt 4.4.1 näher beschrieben, führt dies zu einer Verletzung der Energieerhaltung und kann somit potenziell erhebliche Artefakte verursachen. Eine ungewünschte Temperaturveränderung des Systems ist in jeden Fall die Folge dieser Verletzung der Energieerhaltung. In der Literatur wurde diesem Problem durch Anwendung eines Thermostats begegnet. Außerdem wurden die Simulationsdaten durch Korrekturen nachbearbeitet, um die Diskrepanz zwischen aufgebrachtem Potential und geleisteter Arbeit zu berücksichtigen [82]. Eine nähere Beschreibung dieser Korrekturen ist in Kapitel 4.4.2.4 zu finden. Obwohl damit die fehlende Energieerhaltung berücksichtigt wurde, können die Unstetigkeiten in der treibenden Kraft die einzelnen Atome noch immer be-

einflussen und so potenziell den Bewegungsmechanismus der KG verändern. Dies führte zu der Entwicklung der energieerhaltenden ECO Kraft, welche in Abschnitt 4.3.4 beschrieben wird.

4.3.3 Symmetrische treibende Kraft: SCODF

Die Symmetrical Crystal Orientation Dependent Force (SCODF) wurde entwickelt, um die erste potenzielle Fehlerquelle der Janssens Methode auszuräumen. Die Asymmetrie der Janssens Kraft (Abschnitt 4.3.2) wurde dabei aufgehoben, indem zu einer zwei Parameter Beschreibung der Kristallorientierung gewechselt wurde. Wie in der ursprünglichen Formulierung wird der Orientierungsparameter ξ_i für jedes Atom i berechnet,

$$\xi_i^X = \sum_{j=1}^{12} |\vec{r}_{ij} - \vec{r}_{ij}^X| \tag{4.14}$$

wobei X die Kristallorientierung von entweder Korn I oder II der Simulationsbox beschreibt. Die Vektoren $\vec{r}_{ij}^X$ entsprechen der relativen Position der zwölf nächsten Nachbaratome j eines KFZ Kristalls. Der Wert ξ_i^X erreicht ein Maximum in einem der Körner und ein Minimum in dem anderen Korn, resultiert jedoch auch in einem asymmetrischen Übergang im Korngrenzenbereich (Abb. 4.3a). Daher wurde im Weiteren die Differenz von zwei Orientierungsparametern ξ_i^X verwendet, um den Orientierungsparameter χ_i zu definieren

$$\chi_i = \xi_i^I - \xi_i^{II} \tag{4.15}$$

Dieser Orientierungsparameter χ_i ist sowohl für symmetrische (Abb. 4.4a)) als auch asymmetrische (Abschnitt 4.4.2.2) Kippkorngrenzen symmetrisch. Als weiterer Vorteil hebt sich die Temperaturabhängigkeit der zwei individuellen Orientierungsparameter teilweise gegeneinender auf. Basierend auf χ_i wird der Parameter ω eingeführt, welcher $+1$ in Korn I und -1 in Korn II annimmt, und der für die Atome in der KG zwischen diesen Werten interpoliert.

$$\omega_i = \begin{cases} 1 & \chi_i > \eta \\ \frac{\chi_i}{\eta} & -\eta \leq \chi_i \leq \eta \\ -1 & \chi_i < -\eta \end{cases} \tag{4.16}$$

Dabei ist η ein anpassbarer Parameter, um den Einfluss von thermischen Fluktuationen der Atome im Kristallvolumen zu unterdrücken. Dies ist größtenteils äquivalent zur Janssens Formulierung und ist ebenfalls abhängig von Material, Temperatur und Potential zu wählen.
Für die in Abbildung 4.4b) dargestellte KG ist für die symmetrische Formulierung ein Wert von $\eta = 0.15$ angemessen, um den Einfluss der thermischen Fluktuationen der Atome zu unterdrücken. Für die asymmetrische Janssens Kraft sind die Werte von $\xi_h - \xi_l = 0.15$ eine äquivalente Wahl (Abbildung 4.3b)). Jedoch müssen im zweiten Fall beide Parameter individuell gewählt werden. Außerdem ermöglicht die symmetrische Version eine klarere Trennung zwischen den Atomen in den Kristallhälften und der KG bei äquivalenten Parametern, da die Atome in den Kristallmitten deutlich weiter von ihrem entsprechenden Bereich $[-\eta, +\eta]$ oder $[\xi_h, \xi_l]$ entfernt sind. Mit ω_i aus Gleichung 4.16, wird eine künstliche potentielle Energie $u_i = \frac{u_0}{2} \sin\left(\frac{\pi}{2}\omega_i\right)$ für jedes Atom i eingeführt. Dies resultiert in einer synthetischen Kraft $\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i \sum_k u_k$ auf jedes Atom:

$$\vec{F}_i = \frac{\pi u_0}{4\eta} \sum_{j=1}^{12} \left\{ \left(\frac{\vec{r}_{ij} - \vec{r}_{ij}^{\,I}}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}_{ij}^{\,I}|} - \frac{\vec{r}_{ij} - \vec{r}_{ij}^{\,II}}{|\vec{r}_{ij} - \vec{r}_{ij}^{\,II}|} \right) \cdot \left[\cos\left(\frac{\pi}{2}\omega_j\right) - \cos\left(\frac{\pi}{2}\omega_i\right) \right] \right\} \quad (4.17)$$

Die symmetrische Kraftverteilung in der KG hat den zusätzlichen Vorteil, dass im Mittel die Gesamtsumme aller Kräfte auf die Atome verschwindet. Dies ermöglicht Simulationen mit gänzlich freien Randbedingungen, welche mit der Janssens Kraft schwer zu erreichen sind, da diese eine permanente Beschleunigung eines freien Blocks von Atomen verursacht. Diese Beschleunigung wird in der Regel durch periodische Randbedingungen oder durch das Fixieren einer Lage von Atomen an den Kristallenden erzwungen, für die SCODF ist dies jedoch nicht notwendig.

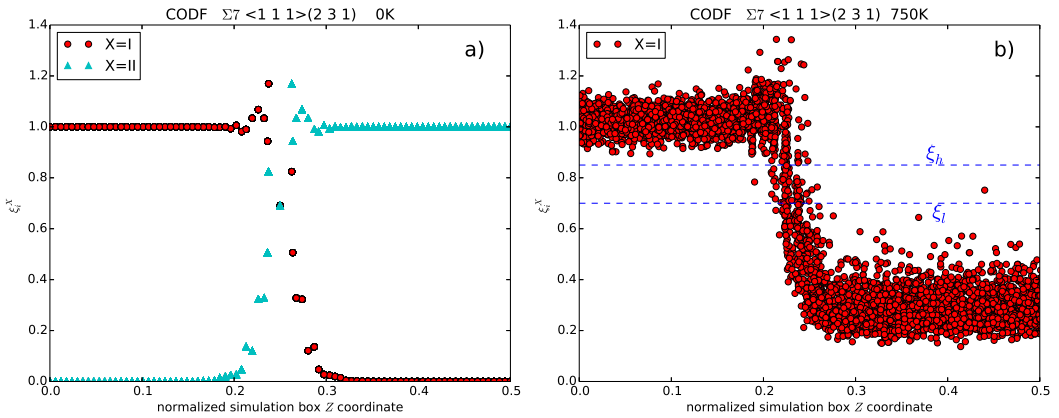


Abbildung 4.3: a) Orientierungsparameter ξ_i^X mit $X = I$, $X = II$ bei 0 K für jedes Atoms i dargestellt entlang der normierten Z Richtung. Die Hälfte der Simmulationsbox ist dargestellt. Die Orientierungsparameter sind nicht symmetrisch bezüglich der KG Mitte bei $Z = 0.25$. b) Orientierungsparameter ξ_i^I bei 750 K.

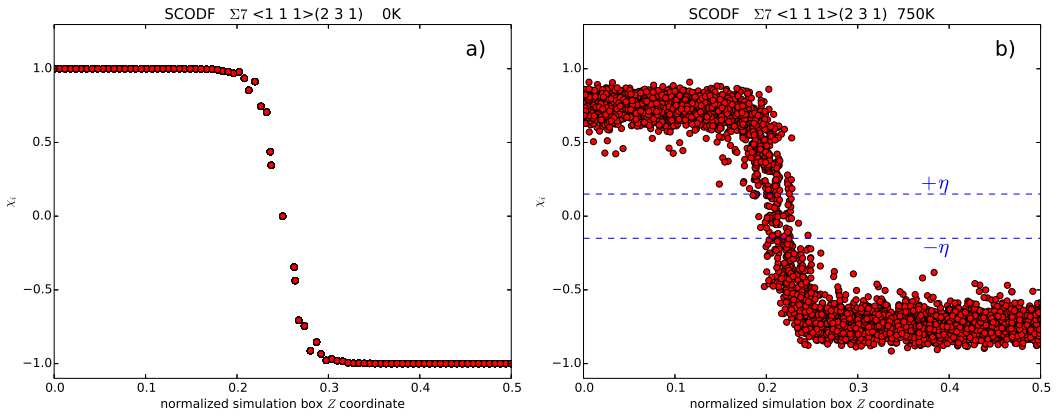


Abbildung 4.4: Orientierungsparameter χ_i für jedes Atom i dargestellt entlang der normalisierten Z Richtung. Die Hälfte der Simmulationsbox ist dargestellt. a) $T = 0$ K; der Orientierungsparameter ist komplett symmetrisch in der KG bei $Z = 0.25$. b) $T = 750$ K; die KG hat sich hier schon leicht bewegt; χ_i ist symmetrisch in der KG nahe $Z = 0.21$.

4.3.4 Energy Conserving Orientational force

Die Energy Conserving Orientational force (ECO Kraft) [117] ist ebenfalls eine synthetische treibende Kraft auf Basis einer lokalen Definition von Kristallorientierung für jedes einzelne Atom j. Der Orientierungsparameter dieser Kraft ist jedoch durch klassische Beugungstheorie inspiriert und behebt das grundlegende Problem des Orientierungsparameters der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten treibenden Kräfte.
Allgemein kann ein Kristallgitter durch einen Satz von Basisvektoren $\vec{R}_{1,2,3}$ einer primitiven Gitterzelle beschrieben werden oder durch die korrespondierenden reziproken Kristallgittervektoren $\vec{Q}_{1,2,3}$. Zusammen verhalten Sie sich nach ihrer Definition $\vec{R}_m \cdot \vec{Q}_n = 2\pi\delta_{mn}$. Für zwei vorgegebene Kristalle in einer Simulation mit den reziproken Gitter Vektoren $\vec{Q}_\alpha$ und $\vec{Q}_\beta$, und den Vektoren $\vec{R}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$ zwischen einem Atom j und seinen Nachbarn k wird χ_j definiert als

$$\chi_j = \frac{1}{N}\left[\sum_\alpha \left|\sum_k w(|\vec{R}_{jk}|)e^{i\vec{Q}_\alpha \vec{R}_{jk}}\right|^2 - \sum_\beta \left|\sum_k w(|\vec{R}_{jk}|)e^{i\vec{Q}_\beta \vec{R}_{jk}}\right|^2\right] \quad (4.18)$$

In dieser Definition werden beide Kristalle als Orientierungsreferenz benutzt, sodass der Orientierungsparameter vollständig symmetrisch im Hinblick auf die Körner ist, welches mehrere Vorteile gegenüber asymmetrischen Formulierungen hat [133, 118]. Die Funktion $w(|\vec{R}_{jk}|)$ ist dabei eine kontinuierliche Umhüllungsfunktion, die bei einem einstellbaren Radius R_{cut} stetig ableitbar auf Null abfällt. Die Umhüllungsfunktion stellt die Energieerhaltung während der Simulation sicher, und die Wahl von R_{cut} ermöglicht, die Reichweite der resultierenden treibenden Kraft zu variieren. Die Funktion

$$w(|\vec{R}_{jk}|) = w_{jk} = \begin{cases} \frac{|\vec{R}_{jk}|^4}{R_{cut}^4} - 2\frac{|\vec{R}_{jk}|^2}{R_{cut}^2} + 1, & |\vec{R}_{jk}| < R_{cut} \\ 0, & |\vec{R}_{jk}| > R_{cut} \end{cases} \quad (4.19)$$

wurde dabei als Umhüllungsfunktion gewählt; ihre Ableitung ist ebenfalls Null an der Stelle R_{cut}. Der Normalisierungsfaktor N in Gleichung 4.18 stellt sicher, dass χ_j bei der Temperatur $T = 0\,\mathrm{K}$ im Intervall $[-1, +1]$ liegt. Dies ist ein konstanter Faktor, welcher von den spezifischen Kristallorientierungen und

der gewählten Umhüllungfunktion abhängt. Der Faktor wird zu Beginn einer jeden Simulation ein einziges mal berechnet. $\vec{Q}_\alpha$ und $\vec{Q}_\beta$ in Gleichung 4.18 wurden für die KFZ Kristallstruktur als die reziproken Vektoren der Vektoren des Ortsraums (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2) und (1/2, 1/2,0) gewählt, in der jeweiligen Orientierung der zwei Referenzkristalle. Gleichung 4.18 zeigt eine bewusste Ähnlichkeit zu der Gleichung, welche das Beugungsmuster von Röntgenstrukturanalysen beschreibt. Für einen unendlichen Radius R_{cut} nimmt Gleichung 4.18 die Form von zwei Delta Funktionen im Ortsraum an, mit einer positiven und einer negativen Spitze für die Kristalle, welche durch $\vec{Q}_\alpha$ und $\vec{Q}_\beta$ beschrieben werden. Gleichung (4.18) kann durch eine vereinfachte Form ohne komplexe Zahlen folgendermaßen geschrieben werden:

$$\chi_j = \frac{1}{N} \sum_{\gamma,k,l} \kappa_\gamma w_{jk} w_{jl} \cos(\vec{Q}_\gamma \vec{R}_{kl}) \tag{4.20}$$

Dabei wurden die sechs reziproken Kristallvektoren $\vec{Q}_\alpha$ und $\vec{Q}_\beta$ für die zwei Kristalle in Q_γ kombiniert, und ihre unterschiedlichen Vorzeichen durch den Faktor κ_γ berücksichtigt, welcher $+1$ oder -1 für die Kristalle annimmt, die durch $\vec{Q}_\alpha$ und $\vec{Q}_\beta$ beschrieben werden. χ_j von Atom j ist dabei bestimmt durch den räumlichen Vektor $\vec{R}_{kl}$ zwischen den Atomen k und l in Relation zu den reziproken Gittervektoren Q_γ. Dies wird durch den Faktor $\cos(\vec{Q}_\gamma \vec{R}_{kl})$ wiedergegeben. Der Beitrag dieses Faktors zu χ_j wird durch beide Umhüllungsfunktionen w_{jk} und w_{jl} gewichtet. Damit wird sichergestellt, dass sich beide Atome (k und l) in Reichweite zu Atom j befinden, für welches der Orientierungsparameter berechnet wird. Durch thermische Fluktuationen der Atompositionen wird der Wert χ_j nicht exakt in das gewünschte Intervall fallen, sondern abhängig vom Kristall um -1 oder $+1$ schwingen. Beispiele für dieses Verhalten sind in Abbildung 4.5 für zwei Cutoff-Radien dargestellt. Um diese Temperaturabhängigkeit der treibenden Kraft zu entfernen, wird ein Skalieren und Abschneiden des Orientierungsparameters durchgeführt. Nur ein Orientierungsparameter in einem Bereich η um Null wird genutzt und durch Skalierung stetig auf das gewünschte Intervall projiziert. Die Energie u_j, die jedem Atom j hinzugefügt wird, wird definiert als:

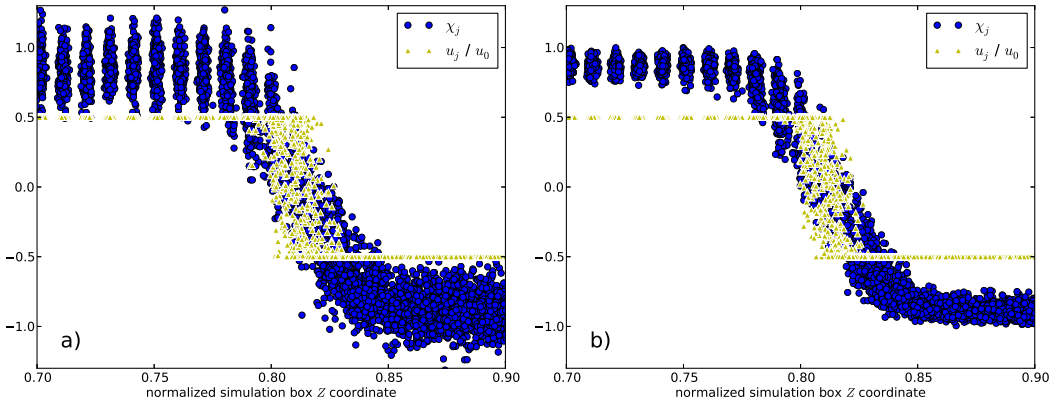


Abbildung 4.5: Orientierungsparameter χ_j und Energie u_j der ECO Kraft sind für jedes Atom j entlang der normierten Z Richtung einer asymmetrischen $\Sigma 5$ KG [68]. $T = 800\,\mathrm{K}$; $\eta = 0.25$ a) $R_{cut} = 0.9a_{Ni}$; b) $R_{cut} = 1.4a_{Ni}$. Durch eine größere Reichweite des Orientierungsparameters ist dieser in b) weniger durch thermische Fluktuationen beeinflusst.

$$u_j(\chi_j) \;=\; \frac{u_0}{2}\begin{cases} 1, & \chi_j > \eta \\ \sin\left(\frac{2\pi}{\eta}\chi_j\right), & -\eta < \chi_j < \eta \\ -1, & \chi_j < -\eta \end{cases} \tag{4.21}$$

Jedes Atom innerhalb der Kristalle nimmt damit den extremen Wert von $-0.5u_0$ oder $0.5u_0$ an, abhängig von der Kristallhälfte (Abb. 4.5). Wenn ein Atom die KG überschreitet, erfährt es einen sanften Übergang zwischen diesen Werten (Abb. 4.5, 4.6), mit der totalen Energiedifferenz u_0. Dies ist bei den zuvor beschriebenen treibenden Kräften (Abschnitt 4.3.2, 4.3.3) nicht der Fall. Wie in Abbildung 4.6 gezeigt wird, durchläuft ein Atom, welches die KG passiert, keinen kontinuierlichen Energiegradienten, sondern einige einzelne Potentialtöpfe mit abnehmendem Minimum. In welchem Potentialtopf sich das Atom befindet, wechselt dabei ständig mit der atomaren Nachbarschaft.

Die resultierende Energieänderung für den gesamten Kristall durch den treibenden Druck ist E_p.

$$E_p \;=\; \sum_j u_j(\chi_j) \tag{4.22}$$

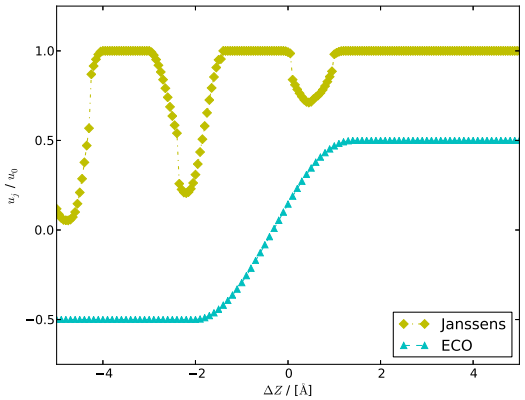


Abbildung 4.6: Die Energie u_j für dasselbe einzelne Atom, normalisiert durch die aufgewendete potentielle Energie u_0, ist dargestellt als Funktion der Verschiebung eines Atoms um den Betrag ΔZ entlang der Z-Achse der Simulationsbox (senkrecht zur KG Oberfläche) in einer anderweitig statischen Umgebung. Für die ECO Kraft ändert sich die Energie stetig von -0.5 zu 0.5. Die Janssens Kraft erkennt nur für bestimmte Positionen die korrekte Kristallorientierung ($u_j = 0$ für negative ΔZ), dies resultiert in einen periodischen An- und Abstieg, während die Kristallorientierung sich ändert. Außerdem ändert sich die Wahl der 12 nächsten Nachbarn von Zeit zu Zeit, sichtbar durch die Diskontinuitäten in der Energiekurve.

Die zusätzliche treibende Kraft auf jedes einzelne Atom ergibt sich als Ableitung von Gleichung 4.22 als $\vec{F}_j = -\nabla_j E_p$.

$$\begin{aligned} \vec{F}_j \quad = \quad & \tfrac{2}{N}\Big[\textstyle\sum_{\gamma,k,l} \kappa_\gamma u'_j \vec{w}'_{jl} w_{jk} \cos(\vec{Q}_\gamma \vec{R}_{lk}) \\ & + \textstyle\sum_{\gamma,k,l} \kappa_\gamma u'_l \vec{w}'_{jl} w_{kl} \cos(\vec{Q}_\gamma \vec{R}_{jk}) \\ & + \textstyle\sum_{\gamma,k,l} \kappa_\gamma u'_l \vec{Q}_\gamma w_{jl} w_{kl} \sin(\vec{Q}_\gamma \vec{R}_{kl})\Big] \end{aligned} \tag{4.23}$$

mit

$$u'_j \quad = \quad \frac{u_0 \pi}{\eta} \begin{cases} 0, & \chi_j > \eta \\ \cos\left(\frac{2\pi}{\eta}\chi_j\right), & -\eta < \chi_j < \eta \\ 0, & \chi_j < -\eta \end{cases} \tag{4.24}$$

und

$$w'_{jk} = \begin{cases} 4\frac{|\vec{R}_{jk}|}{R^2_{cut}}\left(\frac{|\vec{R}_{jk}|^2}{R^2_{cut}} - 1\right), & |\vec{R}_{jk}| < R_{cut} \\ 0, & |\vec{R}_{jk}| > R_{cut} \end{cases} \tag{4.25}$$

Die Formulierung des Orientierungsparameters, speziell die Einführung der Umhüllungsfunktion, löst das Problem von Unstetigkeiten und der damit verbundenen fehlerhaften Energieerhaltung. Simulationen, welche die Energieerhaltung aller drei vorgestellten Kräfte vergleichen, sind in Abschnitt 4.4.1 zu finden.
Ein weiterer Vorteil dieser Formulierung einer künstlichen treibenden Kraft ist die freie Wahl des Reichweite-Parameters. Für hohe Temperaturen und kleine Fehlorientierungen zwischen den zwei Kristallen können thermische Fluktuationen die Trennung der Kristallhälften aufgrund des Ordnungsparameters verhindern. Wird jedoch eine größere Reichweite gewählt, werden mehr Atome für eine Bestimmung der Orientierung genutzt. Dies unterdrückt den Effekt der thermischen Fluktuation, da über mehr Atome gemittelt wird und verbessert das Signal zu Rauschen Verhältnis, wie zu sehen in Abbildungen 4.5a) und b). Dadurch können kleinere Fehlorientierungen aufgelöst werden. Die Reichweite beeinflusst zusätzlich die Länge des Energieübergangs zwischen den zwei Kristallhälften und erlaubt damit, dessen Einfluss auf die KG Mobilität zu untersuchen. Diese Übergangslänge wurde als potenzieller Einfluss

auf die Mobilität vorgeschlagen [132] und könnte ein Grund sein, warum frühere MD Simulationen die KG Mobilität gegenüber experimentellen Werten zu hoch abschätzen.

4.3.5 Alternative künstliche Kräfte

Grundsätzlich ist die Definition einer künstlichen kristallorientierungsabhängigen treibenden Kraft komplett frei wählbar, und damit sind viele Möglichkeiten denkbar. In der Tat wurden während des Verlaufs dieser Arbeit eine Vielzahl von treibenden Kräften entwickelt, implementiert und getestet. Zwei dieser Kräfte basierten jedoch auf demselben Orientierungsparameter (Gleichung 4.9) der Janssens Kraft und besaßen eine fest vorgegebene Zahl nächster Nachbarn. Erst während der Entwicklung stellte sich heraus, dass dies die Ursache für die meisten Probleme der treibenden Kräfte war und wurde schliesslich durch Einführung der Umhüllungfunktion in der ECO Kraft Formulierung gelöst. Trotzdem ist die ECO Kraft nicht die einzige Formulierung, die eine korrekte synthetische Kraft auf eine Korngrenze ausüben kann, sie ist nur die erste.
Aus zwei Gründen kann eine Entwicklung einer weiteren künstlichen treibenden Kraft sinnvoll sein:

- Die ECO Kraft ist durch ihren Dreikörperterm vergleichsweise rechenintensiv. Besonders für hohe Radien R_{cut} steigt die Zahl der Nachbaratome N stark an ($N \propto r^3$). Die Rechenzeit skaliert dabei mit $O(N^2)$. Eine Umhüllungsfunktion ist grundsätzlich nötig, daher wird jede neue Formulierung ebenfalls Dreikörperterme besitzen. Es ist jedoch denkbar, dass eine Beschreibung gefunden werden kann, welche es erlaubt, die Terme geschickt zu gruppieren und so die Rechenzeitabhängigkeit der ECO Kraft von $O(N^2)$ auf $2 \cdot O(N)$ zu senken. Diese Möglichkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

- Eine weitere treibende Kraft könnte weitere Informationen liefern, ob die KG Mobilität eine intrinsische KG Eigenschaft ist, oder durch die Wahl der Art der treibenden Kraft beeinflusst werden kann. Bisherige Vergleiche leiden darunter, dass sie unter unterschiedlichen Randbedingungen

oder mit den fehlerbehafteten alten Formulierungen von künstlichen treibenden Kräften durchgeführt wurden.

4.4 Simulationsbedingungen

4.4.1 Energieerhaltung

Während des Verlaufs dieser Arbeit wurden sowohl unterschiedliche treibende Kräfte, als auch unterschiedliche Potentiale, Materialien und Randbedingungen getestet. Zu Beginn dieser Arbeit stand nur eine treibende Kraft implementiert zur Verfügung (Janssens Kraft, Abschnitt 4.3.2), die anderen beschriebenen Kräfte (SCODF, Abschnitt 4.3.3 und ECO, Abschnitt 4.3.4) wurden erst im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Diese Entwicklung wurde nötig, da vielfach synthetische treibende Kräfte in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Wegen der sich dabei ergebenden Inkonsistenzen wurde ein spezieller Fokus auf die Energieerhaltung dieser synthetischen treibenden Kräfte gelegt. Sämtliche durch die synthetische Kraft in das System eingebrachte Energie sollte in kinetische sowie potentielle Energie der MD Simulation umgewandelt werden. Dies resultiert in einer Erhöhung der Temperatur, wenn kein Thermostat eingesetzt wird um die Temperatur konstant zu halten. Um die Energieerhaltung zu quantifizieren wurde die in das System eingebrachte Arbeit W mit dem Energiezustand des Gesamtsystems E aller Atome j verglichen:

$$W(t) = \sum_j \int_0^t \vec{F}_j(t') \, \vec{v}_j(t') \, dt' \tag{4.26}$$

Dabei beschreibt $W(t)$ die an dem System durch die Kraft F verrichtete Arbeit. Dazu wird für jedes Atom i die Arbeit $W_i = \vec{F}_i \cdot \vec{s}_i$ berechnet. Die Strecke $\vec{s}_i$ ist dabei äquivalent zu dem in Formel 4.26 angegeben $\vec{s}_i = \vec{v}_i(t') \, dt'$. Dabei ist es wichtig, Kraft $\vec{F}_i(t')$ und Geschwindigkeit $\vec{v}_i(t')$ zum selben Zeitpunkt t' zu berechnen. Durch das in LAMMPS verwendete numerische Integrationsschema der MD Simulation (Verlocity Verlet) werden Beschleunigungen und Geschwindigkeiten einen halben Integrationszeitschritt versetzt berechnet. Daher muss zunächst die Geschwindigkeit jedes Atoms unter Berücksichtigung der aktuellen Beschleunigung aktualisiert werden.

Die Energie $E(t)$ beschreibt die durch die treibende Kraft hinzugefügte potentielle Energieänderung ab dem Zeitpunkt t_0.

$$E\left(t\right) \;=\; \sum_j u_j\left(t\right) - \sum_j u_j\left(t_0\right) \tag{4.27}$$

In einer physikalisch realistischen Simulation sollte $W(t) = E(t)$ gelten, im Rahmen der numerischen Genauigkeit.
Um dies für Simulationen der unterschiedlichen treibenden Kräfte zu überprüfen wurden spezielle Simulationen mit NVE Randbedingungen durchgeführt. Dafür wurden Thermo- und Barostat ab dem Zeitpunkt t_0 ausgeschaltet. Bis zu dieser Zeit wurden Temperatur und Druck in der Simulationsbox gleichmäßig eingestellt und der Betrag der treibenden Kraft langsam gesteigert.

4.4.2 Korngrenzenmobilität

Molekulardynamiksimulationen von Korngrenzenmobilitäten wurden in dieser Arbeit stets an Bikristallsystemen durchgeführt. Diese enthalten jeweils eine CSL Großwinkelkorngrenze im Fall von offenen Enden der Simulationsbox. Im Fall periodischer Randbedingungen in allen Raumdimensionen enthalten sie zwei äquivalente KG. Diese werden durch den Einsatz einer der in Abschnitt 4.3 beschriebenen künstlichen treibenden Kräfte angetrieben. Die Stärke der Kraft $p = u_0/\Omega$ ist dabei proportional zu der eingesetzten Potentialdifferenz u_0 pro Atomvolumen Ω (physikalisch ist die „treibende Kraft“ ein Druck). Sämtliche Simulationen wurden mit verschiedenen Beträgen von u_0, bei anderweitig gleichen Randbedingungen durchgeführt. Dies ermöglicht die Bestimmung der Korngrenzengeschwindigkeit $v(p)$ in Abhängigkeit der treibenden Kraft. Dies ist wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben notwendig, um die Mobilität nach Gleichung 4.8 zu bestimmen, da die $v(p)$ Abhängigkeit nicht notwendigerweise linear ist. Die jeweiligen Beträge von u_0 sind für unterschiedliche Elemente und KG verschieden; sie werden so angepasst, dass die KG in der Simulationszeit eine Bewegung zeigt. Außerdem wurde diese Art von Simulationen neben unterschiedlichen Arten und Beträgen von treibenden Kräften für unterschiedliche Elemente, Potentiale, Korngrenzen und anderen Randbedingungen berechnet. Die genauen Randbedingungen sind von Fall zu Fall in den jeweiligen Unterabschnitten beschrieben.

Die MD Simulations-Software LAMMPS [89, 1] wurde für sämtliche Simulationen genutzt. Diese Software erlaubt den direkten Vergleich zwischen der treibenden Kraft Implementation von Janssens. SCODF und ECO Kraft wurden in ähnlicher Weise implementiert. Ausserdem stellt es zahlreiche bereits für vielfache Anwendungen validierte Standard-MD-Werkzeuge sowie MD-Potentiale zur Verfügung.
Zur Auswertung der Simulationen wurden zunächst in allen Fällen die Korngrenzenpositionen in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Dazu wurde der Orientierungsparameter der jeweiligen eingesetzten treibenden Kraft genutzt. Die jeweiligen Schwellwertparameter wurden dazu so gewählt, dass es stets möglich war, KG Atome von Atomen der Kristalle zu trennen. Die aktuelle Korngrenzenposition ergibt sich damit als Mittelwert der Ortskoordinaten der KG Atome. Zusätzlich wurde ein zeitliches Verfolgen der KG Position eingesetzt, in dem die aktuelle Position der KG nicht zu weit von ihrer Position im letzten Zeitschritt abweichen durfte. Dies erhöht die Genauigkeit und ermöglicht ebenfalls das Trennen der KG in den Fällen, bei denen zwei KG in der Simulation enthalten waren.
Es wurden stets mehrere Simulationen für dieselbe Kraft p durchgeführt. Bis auf die zufällige Initialisierung der Anfangsgeschwindigkeiten jedes Atoms wurden dabei die Randbedingungen nicht verändert. Dies erlaubt es, sowohl eine Durchschnittsgeschwindigkeit als auch die Standardabweichung der Geschwindigkeitsbestimmung zu ermitteln. Die Durchschnittsgeschwindigkeit wurde stets als $\overline{v} = \sum_i s_i / \sum t_i$ berechnet. Dabei beschreibt s_i die zurückgelegte Strecke der KG senkrecht zu ihrer Oberfläche in der Zeit t_i.
Das in Gleichung 4.8 angegebene Aktivierungsvolumen V und die Mobilität m wurden durch least-square-fitting von Gleichung 4.5 an die durchschnittlichen simulierten Geschwindigkeiten ermittelt. Fehlergrenzen für Mobilität und Aktivierungsvolumen wurden durch Fitten von Gleichung 4.5 an alle $v(p)$ Paare unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen maximalen Fehler ermittelt. Eine Variation in einer der simulierten Geschwindigkeiten kann einen großen Einfluss auf die berechneten Mobilitäten haben. Sollte beispielsweise die Geschwindigkeit für niedrigere treibende Kräfte nach unten während die Geschwindigkeiten für höhere treibende Kräfte nach oben abweichen, resultiert dies in einer besonders hohen Krümmung der gefitteten Gleichung 4.5, und damit in einer ge-

ringen Mobilität. Um diese Fehlerfortpflanzung zu berücksichtigen, wurde jede simulierte KG Geschwindigkeit um ihre Standardabweichung entweder erhöht oder abgesenkt, und Gleichung 4.5 wurde für alle Geschwindigkeitskombinationen neu gefittet. Die niedrigsten und höchsten gefundenen Mobilitätswerte wurden dann als Fehlergrenzen für m benutzt.

4.4.2.1 Acht Referenzkorngrenzen

Das Simulations-Setup besteht aus Simulationszellen in einer Größe von etwa 10000 Atomen. Sie sind periodisch in jede Richtung und mit zwei KFZ Kristallen gefüllt, beide um einen Winkel $\Theta/2$ zur zentralen Symmetrieebene gedreht. Dies resultiert in zwei KG in der Simulationszelle, einer mit einem Winkel Θ in der Mitte und einer mit dem Winkel $-\Theta$ an der periodischen Grenze. Diese Konfiguration unterdrückt potenzielles shear-coupling während der KG Bewegung. Dies wurde als der technisch relevante Fall für diese Simulationen angesehen, da in Vielkristallen eine auf diesen Mechanismus beruhende Kornbewegung so gut wie immer durch Nachbarkörner unterdrückt wird. Die Winkel wurden so gewählt, dass acht CSL <1 1 1> Großwinkelkorngrenzen (Tabellen 4.3, 4.2) gebildet wurden.
Simulationen an diesen KG wurden ausschliesslich mit der SCODF (Abschnitt 4.3.3) durchgeführt. Nur in einer Ausnahme wurde die Kraft von Janssens für einen Vergleich genutzt.
Die Simulation wurde mit einer quasi-statischen Energieminimierung des Systems begonnen, gefolgt von einer Initialisierung des Systems mit einer zufälligen Geschwindigkeitsverteilung, welche der gewünschten Temperatur entspricht. Darauf folgt ein Equilibrierungszeitraum, in dem die künstlich hinzugefügte Energie u_0 langsam auf den gewünschten Wert gesteigert wird. Würde die künstliche Kraft schlagartig eingeschaltet, entstünde eine Schockwelle, welche durch die Simulationsbox läuft, bis sie später gedämpft wird. Dieser anfängliche Schock kann potenziell unphysikalische Sprünge der KG auslösen. Während der Simulation wurde das isothermisch-isobarische Ensemble (NPT) mit einem Nose-Hoover Thermo- und Barostat genutzt. Ein Zeitschritt von einer Femtosekunde wurde eingesetzt. Die Simulationen wurden für γ-Eisen, Kupfer und Aluminium mit einer KFZ Struktur, aber zu unterschiedlichen chemischen Eigenschaften durchgeführt. Wegen der Nutzung unterschiedlicher chemischer

Elemente wurde die Temperatur der Simulationen als 80% des Schmelzpunktes des jeweiligen Elements gewählt. Dies resultierte in einer Temperatur von 750 K für Aluminium, von 1091 K für Kupfer und 1455 K für Eisen. Eisen befindet sich bei dieser Temperatur im Bereich der stabilen γ-Eisen Phase. Der Anfangswert des Zufallsgenerators zur Erstellung der Geschwindigkeitsverteilung wurde zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Simulationen zwischen einzelnen Simulationen verändert. KG Geschwindigkeiten wurden für etwa fünf Beträge der treibenden Kraft berechnet.
Die Stapelfehlerenergie γ_{sf} ist eine der wichtigsten physikalischen Eigenschaften mit einem potenziellen Einfluss auf die KG Mobilität. Aluminium hat eine sehr hohe Stapelfehlerenergie mit Werten von 160 mJ/m^2 bis 200 mJ/m^2 [79] während Kupfer eine niedrige Stapelfehlerernergie von 40 mJ/m^2 [45] aufweist und Eisen mit 140 ± 40 mJ/m^2 [85] zwischen diesen Werten liegt. Für einen besseren Vergleich ist es sinnvoll, die relative Stapelfehlerenergie zu betrachten, indem die individuellen Stapelfehlerenergien durch Schermodul μ und Burgersvektor b des individuellen Elements geteilt wird. Diese relative Stapelfehlerenergie $\gamma_{rel} = \frac{\gamma_{sf}}{\mu b}$ ist umgekehrt proportional zu der relativen Aufspaltungsweite d/b von Versetzungen $d/b \sim \gamma_{rel}^{-1}$. Die relativen Stapelfehlerenergien sind 24.2×10^{-4}, 6.7×10^{-4} und 3.3×10^{-4} für Al, Fe und Cu.
Zusätzlich wurden verschiedene MD Potentiale für jedes dieser Materialien eingesetzt, um den durch den Einsatz dieser Näherung unausweichlich entstehenden Fehler abzuschätzen. Für jedes der Materialien wurde ein MEAM Potential (Abschnitt 2.1.1.2) mit den Parametern von Lee et al. [62, 63, 53], für Eisen zusätzlich ein Bond-Order Potential [80] (Abschnitt 2.1.1.3), für Kupfer und Aluminium ein EAM Potential (Abschnitt 2.1.1.1) von Zhou et al. [134] zum Vergleich eingesetzt. Parameter-Dateien für das Potential von Zhou et al. sind bereits in der LAMMPS Distribution enthalten. Parameter für die Al, Fe und Cu MEAM Potentiale und das Bond-Order Potential wurden aus ihren entsprechenden Publikationen entnommen und soweit nötig in das LAMMPS Datenformat überführt. Eine Evaluierung der Potentiale auf ihre korrekte Funktionsweise in LAMMPS ist in Abschnitt 4.4.4 zu finden.
Im Fall des Eisen-Potentials sind beide Potentiale gut geeignet, um unterschiedliche Eisenphasen zu beschreiben. Im Fall von Kupfer und Aluminium wurde das EAM Potential hauptsächlich gewählt, da es direkt in LAMMPS

verfügbar war. Diese Potentiale wurden nicht jeweils für das reine Element optimiert, sondern für eine Kompatibilität mit einem größeren Legierungssystem. Daher kann erwartet werden, dass diese EAM Potentiale höhere Abweichungen in allen Materialeigenschaften zulassen als andere Potentiale. Dies kann als eine Möglichkeit genutzt werden, den maximalen Fehler, entstanden durch Wahl eines ungeeigneten Potentials, abzuschätzen.

4.4.2.2 Mendelev Korngrenze

Um die neu eingeführten treibenden Kräfte (SCODF, ECO) zu testen und mit bereits vorhandenen Ansätzen zu vergleichen, wurden sie in Simulationen des von Medelev et al. [68] vorgeschlagenen „Referenzfalls“ eingesetzt. Dieser wurde speziell eingeführt, um treibende Kräfte zur Ermittlung von Korngrenzenmobilität miteinander zu vergleichen. Verschiedene Methoden wurden bereits an diesem Referenzfall getestet und ihre Ergebnisse stimmen bisher im Rahmen ihrer Genauigkeit miteinander überein. Das Zusatzdatenmaterial der Publikation zu diesem Referenzfall [68] wurde genutzt, um absolut gleichwertige Simulationsbedingungen zu erhalten. Das Material besteht aus 4 Dateien mit dem Referenz-Setup, einer $\Sigma 5$ KG, deren Grenzfläche aus den (1 0 7) und (1 0 1) Flächen zweier KFZ Kristallen besteht. Die Randbedingungen der Simulationsbox sind periodisch in den Richtungen der KG Fläche und offen senkrecht zu dieser Oberfläche. Die vier individuellen Dateien enthalten dieselbe Geometrie, aber leicht unterschiedliche atomare Positionen durch Temperaturfluktuationen. Diese vier unterschiedlichen Anfangsbedingungen wurden in aufeinander folgenden Simulationen genutzt, um statistische Variationen in der KG Geschwindigkeit zu ermitteln. Es wurde das kanonische Ensemble (NVT) genutzt und die Temperatur von 800 K wurde für 25 ps abgeglichen, bevor die entsprechende treibende Kraft eingeschaltet wurde. Aufgrund der freien Randbedingungen in einer Raumdimension konnten nur SCODF und ECO Kraft zur Ermittlung der KG Mobilität in diesem System eingesetzt werden. Die Asymmetrie der Janssens Methode würde eine Fixierung der Enden der Simulationsbox erfordern, andernfalls wird die gesamte Simulationsbox durch die eingesetzte Kraft beschleunigt. Dies widerspräche jedoch dem Ansatz eines exakten Vergleichs. Der einzige Unterschied zum ursprünglichen Simulations-Setup von Mendelev et al. war ein verringerter Simulationszeitschritt auf 1 fs.

Diese Änderung verbessert geringfügig die Energieerhaltung der SCODF und ist für den Einsatz der ECO Kraft ebenfalls nötig. Weitere Details zu dem Simulations-Setup für dieses Nickel Referenzsystem kann der Publikation entnommen werden [68].

4.4.2.3 Antithermische Korngrenze

Eine weitere Simulation mit der ECO Kraft wurde an einer Σ7 (12 3 1)(9 8 3) KG durchgeführt, welche zuvor von Homer et al. [44] untersucht wurde. Diese KG kann im Zusatzmaterial der Publikation unter ID 220 gefunden werden. Die KG wurde wegen ihres interessanten thermischen Verhaltens für die Simulation gewählt, eine höhere KG Mobilität für niedrigere Temperaturen. Um dieses Verhalten auch mit einer anderen treibenden Kraft zu überprüfen wurden die Mobilitäten zwischen 600 K und 1400 K sowohl für ECO Kraft als auch Janssens Kraft bestimmt. Es wurden fünf verschiedene Energien pro Atom in gleichmäßigen Schritten zwischen 0.005 eV und 0.025 eV eingesetzt. Um statistische Variationen der KG Geschwindigkeit zu ermitteln, wurden sechs aufeinander folgende Simulationen mit unterschiedlicher Initialisierung der Atomgeschwindigkeiten durchgeführt. Die KG Fläche ist entlang der YZ-Ebene der Simulationsbox orientiert, die Randbedingungen sind periodisch in diesen Richtungen. Die Anfangsposition der KG ist bei etwa 30% der Boxlänge in X-Richtung, um der KG Raum zur Durchquerung der Simulationsbox zu geben. Die Randbedingungen sind offen in dieser Richtung, jedoch wurden die äußersten Atomschichten fixiert. Dies ist notwendig, um eine Beschleunigung des gesamten Kristalls unter Einsatz der Janssens Kraft zu verhindern. Die ECO Kraft übt im Mittel keine Kraft auf den Kristall aus, jedoch wurden dieselben Randbedingungen gewählt, um die Simulationen unter möglichst gleichen Bedingungen durchzuführen. Alle Simulationsbedingungen wurden so genau wie möglich der Untersuchung von Homer et al. angepasst. Das MD Potential ist ein Nickel EAM Potential, entwickelt von Foiles und Hoydt [36]. Die Simulation nutzt das kanonische Ensemble (NVT) mit einem Zeitschritt von 1 fs. Weitere Details über das Simulations-Setup können in der zugehörigen Publikation gefunden werden [44].

4.4.2.4 Thermodynamisch freie Energie

Die treibende Kraft p wurde im Fall der SCODF (Abschnitt 4.4.2.1) als $p = u_0/\Omega$ aus der Energiedifferenz u_0 zwischen den zwei Kristallen und dem Atomvolumen Ω berechnet. Für die restlichen Simulationen wurde berücksichtigt, dass u_0 nicht notwendigerweise die thermodynamisch freie Energie repräsentiert, sondern nur eine Näherung. Als Folge von Gleichung 4.21 kann der Betrag der künstlich zugefügten Energie bei erhöhter Temperatur leicht unterhalb des beabsichtigten Wertes von $u_0/2$ liegen. Dies ist sogar für einen Einkristall mit übereinstimmender Orientierung der Fall, da der Kristall der Kraft leicht nachgibt. Die freie Energie ΔG kann durch einen Lambda Integrationsansatz berechnet werden, wie zuvor von Olmsted et al. [82] durchgeführt.

$$\Delta G = \int_0^{u_0} \frac{1}{u} \langle \phi_u \rangle_{u_0=u} du \tag{4.28}$$

Dabei beschreibt $\langle \cdot \rangle_{u_0=u}$ den Erwartungswert, wenn das eigentliche Potential den Wert $u_0 = u$ hat, u ist die Integrationsvariable und u_0 ist der Wert mit dem der freie Energieunterschied berechnet wird. Werte für den Effizienzfaktor $\phi = \Delta G/u_0$ sind in Tabellen 4.5 und 4.6 für die Janssens und ECO Kraft für zwei KG aufgelistet.
Die Berechnung der thermodynamisch freien Energie ist hauptsächlich für die Standardparameter der Janssens Kraft notwendig. Die Parameter $\xi_l = f$ und $\xi_h = (1 - f)$ mit $f = 0.25$ führen dazu, dass in den meisten Fällen Kristall- und Korngrenzenatome nicht korrekt getrennt werden, sondern Kristallatome ebenfalls eine Kraft erfahren. Dies senkt die mittlere freie Energie und fügt der treibenden Kraft p eine Temperaturabhängigkeit $p(u_0, T)$ hinzu. Dieser Effekt kann jedoch durch eine korrekte Wahl der Schwellwerte größtenteils vermieden werden, wie für die ECO Kraft demonstriert wird (Tabellen 4.5 und 4.6).

4.4.3 Phasenumwandlung

Wie in Kapitel 4.2.2 bereits aufgeführt, wird bei der Simulation von KG Mobilität für einige KG eine kritische Temperatur T_c gefunden, bei der sich der Bewegungsmechanismus verändert. Diese kritische Temperatur kann aus MD Simulationen der KG Mobilität über einen großen Temperaturbereich gewon-

nen werden. Aus der Literatur und eigenen Beobachtungen aus neuen Simulationen ergibt sich folgendes Bild: Unterhalb einer kritischen treibenden Kraft p_c und oberhalb der kritischen Temperatur T_c bewegt sich die KG mit einer konstanten Geschwindigkeit, welche eine lineare Abhängigkeit von der treibenden Kraft zeigt. Die Mobilität ist damit unabhängig von der treibenden Kraft und besitzt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Die resultierende Migrationsenthalpie H_M ist kleiner als experimentell bestimmt, da die betrachtete KG bereits in ihrer mobilen Phase vorliegt. Leicht unterhalb der kritischen Temperatur liegt eine stärkere Temperaturabhängigkeit vor. Die KG benötigt noch die zusätzliche Enthalpie H_F, um den Übergang in ihre bewegliche Phase zu vollführen. So ergibt sich die maximale Aktivierungsenthalpie H_{F+M} der KG für die treibende Kraft $p = 0$. Knapp unterhalb von T_c kann jedoch durch Erhöhen der treibenden Kräfte bis $p < p_c$ dasselbe Verhalten wie oberhalb der kritischen Temperatur erzwungen werden, für $p = p_c$ erhält man so denselben Mechanismus, sowie dessen Temperaturabhängigkeit. Schematisch ist dies in Abbildung 4.7 dargestellt.

Dies lässt sich durch zwei unterschiedliche Zustände der KG erklären. In ihrem niederenergetischen Ausgangszustand ist die KG flach und unbeweglich. Für eine Bewegung der KG muss sie mindestens temporär in einen angeregten mobilen Zustand überführt werden. Oberhalb der kritischen Temperatur befindet sich die KG permanent im angeregten Zustand, während bei niedrigeren Temperaturen die KG stets nur kurz angeregt wird. Dies bewirkt den in MD beobachteten Wechsel von einer Sprunghaften zu einer kontinuierlichen Bewegung der KG bei steigender Temperatur. Dieser Phasenübergang der KG wird als erster Art angenommen [38].
Die Berechnung von KG Mobilitäten über einen großen Temperaturbereich ist jedoch relativ aufwändig. Da H_M klein gegenüber H_F zu sein scheint, ist der ganze Prozess der KG Migration hauptsächlich durch H_F bestimmt. Daher wäre es sehr Nützlich diese Energie aus einer Strukturänderung der KG bei der kritischen Temperatur bestimmen zu können.
Dazu wurde ein Bikristallsystem mit periodischen Randbedingungen in allen drei Raumdimensionen erzeugt. Die zwei entstehenden KG Flächen befanden sich zu Beginn der Simulation bei 1/4 und 3/4 der Z-Dimension der Simulationsbox und waren beide komplett flache CSL KG. Während der Simulation

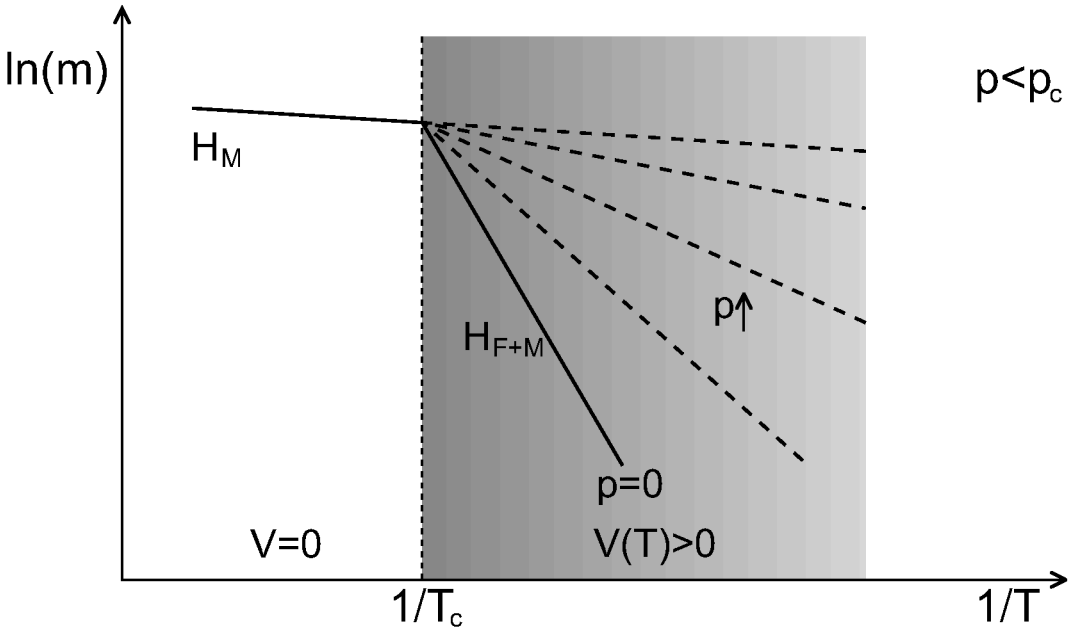


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Temperatur- und Triebkraftabhängigkeit der KG Mobilität. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_c, der Aufrauungstemperatur, befindet sich die KG in einem mobilen Zustand. Unterhalb dieser Temperatur muss zunächst eine Phasenumwandlung der KG erfolgen; dies ist in der Literatur als dynamisches Aufrauen beschrieben. Für treibende Kräfte von $p \approx p_c$ kann so oberhalb und unterhalb von T_c dieselbe Temperaturabhängigkeit beobachtet werden.

wurde das System auf eine zuvor festgelegte Temperatur aufgeheizt, eine geringe Zeit gehalten und anschließend sehr schnell abgekühlt. Dies geschah im isothermisch isobaren Ensemble mit einem äußeren Druck von Null. Dies wurde für Temperaturen von 1000 K bis 2000 K in 50 K Schritten durchgeführt. Ziel war es, die von der KG bei dieser Temperatur gewünschte, bzw. statistisch wahrscheinliche Form auszubilden und durch ein schnelles Abschrecken des Systems zu erhalten. Bei 0 K können die Grenzflächenenergien der KG einfach miteinander verglichen werden. Da dieser Vorgang eine statistische Komponente besitzt - es wird sich nicht immer dieselbe Form der KG ausbilden - wurde das Aufheizen und Abschrecken der KG für jede Temperatur zehnfach durchgeführt und ein Mittelwert aus den ermittelten Grenzflächenenergien bei 0 K für jede der Glühtemperaturen berechnet. Ebenfalls wurden diese Rechnungen für drei Größen der Simulationsbox durchgeführt, da zuvor eine Abhängigkeit der Aufrauungstemperatur von der Simulationsboxgröße festgestellt wurde. Die drei Größen wurden mit „klein“ (sma), „mittel“ (med) und „groß“ (big) bezeichnet, wobei die Seitenlängen der Simulationsbox in X- und Y- Raumdimension bei der mittleren Größe der doppelten Länge und bei der Größten der dreifachen Länge der kleinen Box entspricht.

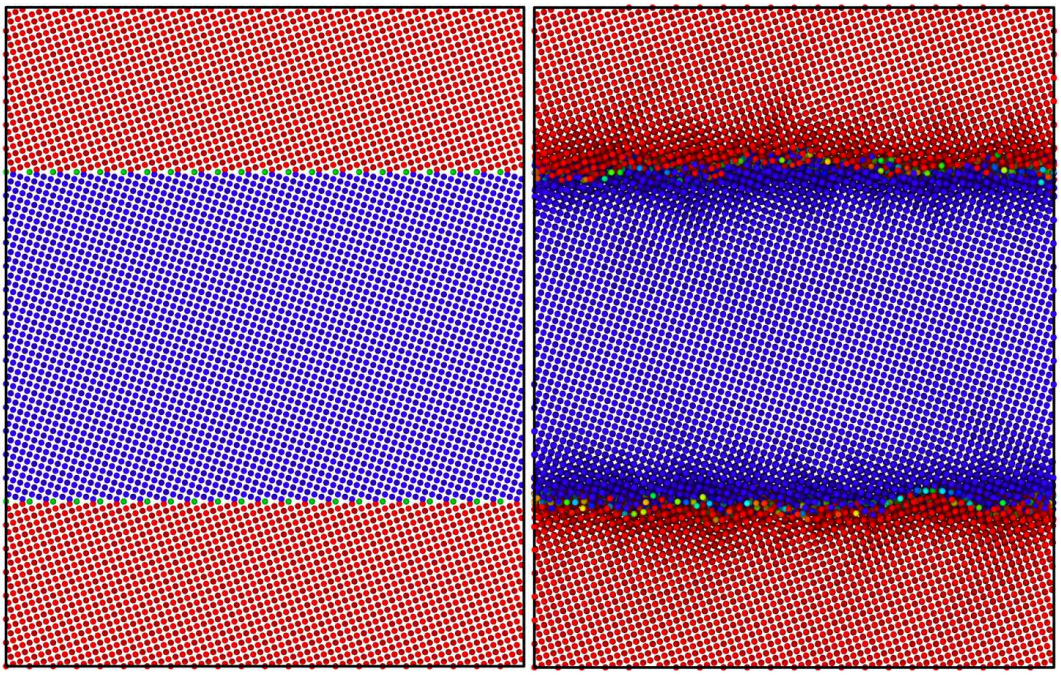


Abbildung 4.8: Funktionsweise der Simulationen: Dargestellt ist die Simulationsbox mit zwei Kristallen und zwei Korngrenzen, vor der Simulation (links) und nach der Simulation (rechts). Während der Simulation wurde die KG auf 1500 K aufgeheizt, dann wieder abgekühlt. Beide Bilder zeigen das System bei 0 K, der Zustand der KG bei hoher Temperatur wurde eingefroren. Dies wird für unterschiedliche Temperaturen und Systemgrößen wiederholt durchgeführt.

4.4.4 Potentialevaluierung

Um die Belastbarkeit der verwendeten MD Potentiale zu ermitteln, wurde die Implementation der Potentiale in LAMMPS überprüft, als auch eine γ-Fläche mit ab initio Daten verglichen.
Um die korrekte Funktionsweise sowie die Übereinstimmung der Potentiale in LAMMPS mit der entsprechenden Publikation sicherzustellen, wurden einige Basiseigenschaften der Potentiale überprüft. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Werte dieser Basiseigenschaften weichen nur geringfügig von den publizierten Werten ab, sodass die Kompatibilität der unterschiedlichen Implementationen der Potentiale angenommen wurde.
Die γ-Flächen der Potentiale wurden ebenfalls mit LAMMPS berechnet. Diese beschreiben eine Energieänderung pro Fläche bei einer Verschiebung von zwei Kristallen zueinander. Dazu wurde ein KFZ Kristallgitter erzeugt, dessen $[1\ \overline{1}\ 0]$ und $[1\ 1\ \overline{2}]$ Richtungen mit den X-,Y-Achsen der MD Simulationsbox übereinstimmen. An einer Fläche in der XY-Ebene werden nun zwei Kristallhälften gegeneinender verschoben und anschliessend die Energie des Systems minimiert. Die Atome dürfen sich dabei individuell bewegen, jedoch sind nur Bewegungen in Z-Richtung zugelassen. Auf diese Weise lässt sich eine Energieänderung für jede Verschiebung in der XY-Ebene bestimmen und diese Ebene wird in periodischen Abständen abgetastet.
Aufgrund des periodischen Aufbaus des KFZ Kristalls reicht es dabei, einen kleinen Bereich von Verschiebungen auf diese Weise zu berechnen: $l_1 = a/4 * \sqrt{(}2)$ in $[1\ \overline{1}\ 0]$ und $l_2 = a/2 * \sqrt{(}6)$ in $[1\ 1\ \overline{2}]$ Richtung, mit der Gitterkonstanten a. Die Größe des verwendeten Kristalls spielt bei dieser Berechnung keine Rolle, da die Energiedifferenz pro Fläche der XY-Ebene der Simulationsbox berechnet wird.
Für die in Abschnitt 4.4.2.1 verwendeten Potentiale sind die berechneten γ-Flächen in Abbildung 4.9 dargestellt. Bei einem Querschnitt entlang der $[1\ 1\ \overline{2}]$ Achse ohne Verschiebung entlang der $[1\ \overline{1}\ 0]$ Achse (Abbildung 4.10) entsprechen die Extremstellen dieses Querschnitts der Stapelfehlerenergie und der instabilen Stapelfehlerenergie. Der Stapelfehlerenergie entspricht der Wert des lokalen Minimums bei etwa $\frac{1}{3}l_2$, der instabilen Stapelfehlerenergie der Wert bei etwa $\frac{1}{6}l_2$. Die wahre Position der Extremstellen kann je nach Potential geringfügig abweichen.

Die durch LAMMPS berechneten Basiseigenschaften der sechs geprüften Potentiale stimmen im Rahmen der Rechengenauigkeit mit den Angaben der jeweiligen Publikationen überein. In Tabelle 4.1 sind diese Werte aufgeführt.
Die berechneten Γ-Flächen (Abbildung 4.9) wurden hauptsächlich zur Bestimmung der Stapelfehlerenergien der Potentiale genutzt (Tabelle 4.1), jedoch können aus ihnen auch einige qualitative Informationen gewonnen werden. Wie erwartet ist die Form der Γ-Fläche für beide EAM-Potentiale sehr ähnlich, nur der Betrag der Potentiale variiert. Dies liegt vermutlich daran, dass beide Parametersätze für dasselbe Multielementsystem optimiert wurden.
Der MEAM Formalismus zeigt eine hohe Flexibilität in seiner Parametrisierung, die Γ-Flächen für die unterschiedlichen Elemente zeigen eine komplett andere Struktur.
Das Bond-order Potential zeigt etwa die selben Extremwerte des MEAM-Eisen Potentials, im Gegensatz dazu jedoch auch steilere Anstiege zu diesen Extrema, sowie stark abgeflachte globale Maxima.
Dieselben Beobachtungen gelten ebenfalls für die zweidimensionalen Schnitte entlang der [1 1 $\overline{2}$] Richtung (Abbildung 4.10).

	Aluminium		Eisen		Kupfer	
	MEAM [63]	EAM [134]	MEAM [53]	bond-or. [80]	MEAM [63]	EAM [134]
$\Delta E_{fcc\rightarrow bcc}$	0.118	0.061	-0.048	-0.030	0.081	0.052
$\Delta E_{fcc\rightarrow hcp}$	0.033	0.014	-0.018	-0.003	0.008	0.015
$\Delta E_{bcc\rightarrow sc}$	-	-	0.984	1.149	-	-
$\Delta E_{fcc\rightarrow sc}$	0.125	0.199	-	-	0.412	0.382
$\Delta E_{bcc\rightarrow dia}$	-	-	1.740	2.125	-	-
$\Delta E_{fcc\rightarrow dia}$	0.946	0.575	-	-	0.899	0.941
Ω_{bcc}	16.80	17.11	11.74	11.70	11.59	11.31
Ω_{fcc}	16.54	17.00	11.77	11.77	11.79	11.81
Ω_{hcp}	16.66	17.16	11.76	11.77	11.81	11.72
Ω_{sc}	17.60	19.94	13.73	14.13	13.03	13.81
Ω_{dia}	31.24	23.34	17.57	21.45	18.58	17.83
C_{11}	114.35	127.10	242.17	225.01	176.16	180.42
C_{12}	61.92	81.35	138.42	141.82	124.92	117.11
C_{44}	31.57	36.43	121.48	128.43	81.78	70.66
E_{vac}	0.68	0.72	1.70	1.56	1.11	1.32
γ_{usf}	240	120	100	220	290	190
γ_{sf}	140	70	-100	-20	40	90

Tabelle 4.1: Berechnung einiger Basiseigenschaften von MD Potentialen berechnet durch LAMMPS. ΔE, Differenz der Bindungsenergie für verschiedene Phasen in eV; Ω, atomares Volumen für verschiedene Phasen in Å^3; C, elastische Konstanten in GPa; E_{vac}, Bildungsenergie einer Leerstelle in eV; γ_{sf}, γ_{usf}, Stapelfehlerenergie und instabile Stapelfehlerenergie in mJ/m^2 berechnet bei $T = 0\,\text{K}$

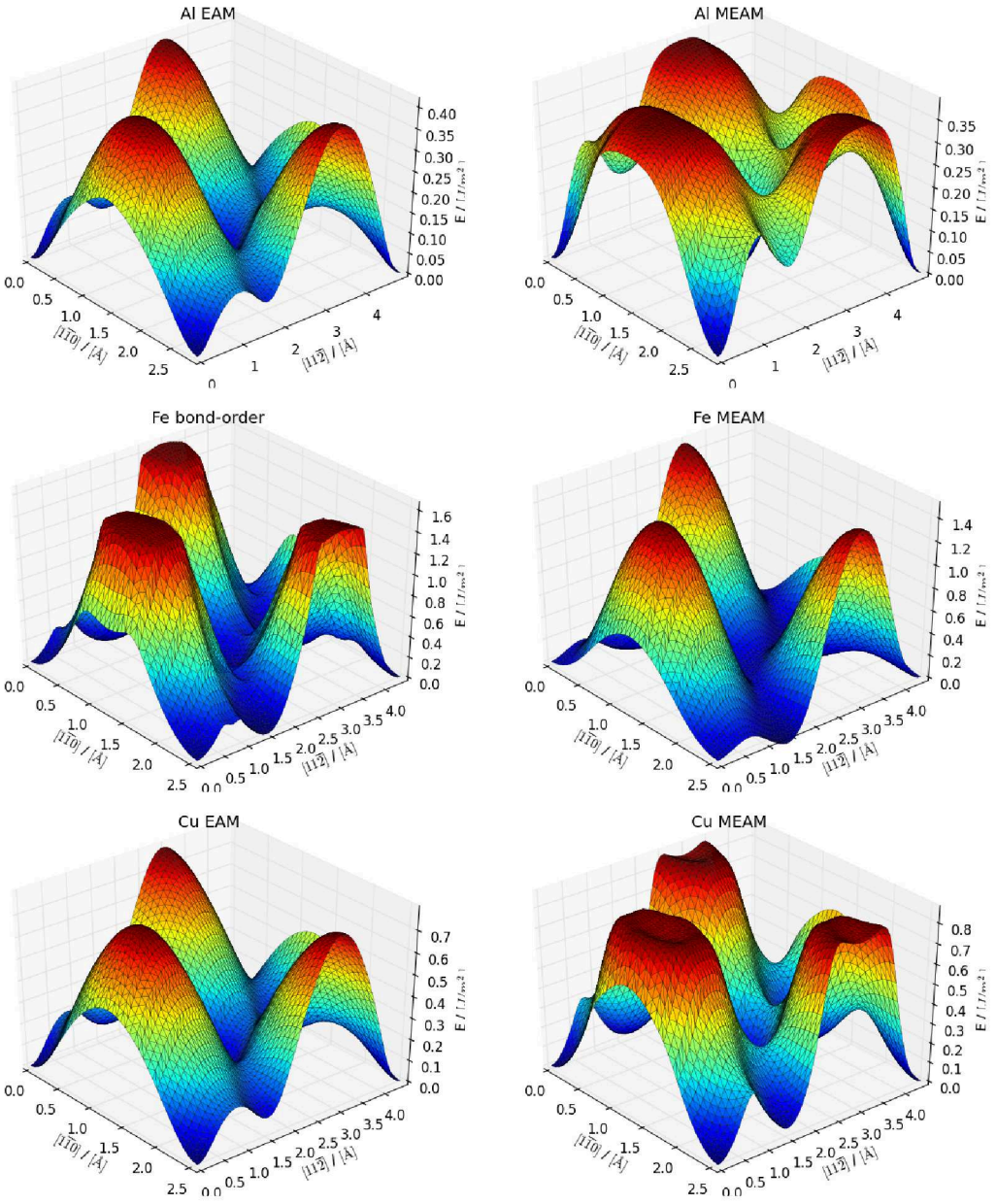


Abbildung 4.9: Berechnete Γ-Flächen für die 6 verglichenen Potentiale mit denen in Abschnitt 4.4.2.1 die KG Mobilität bestimmt wurde.

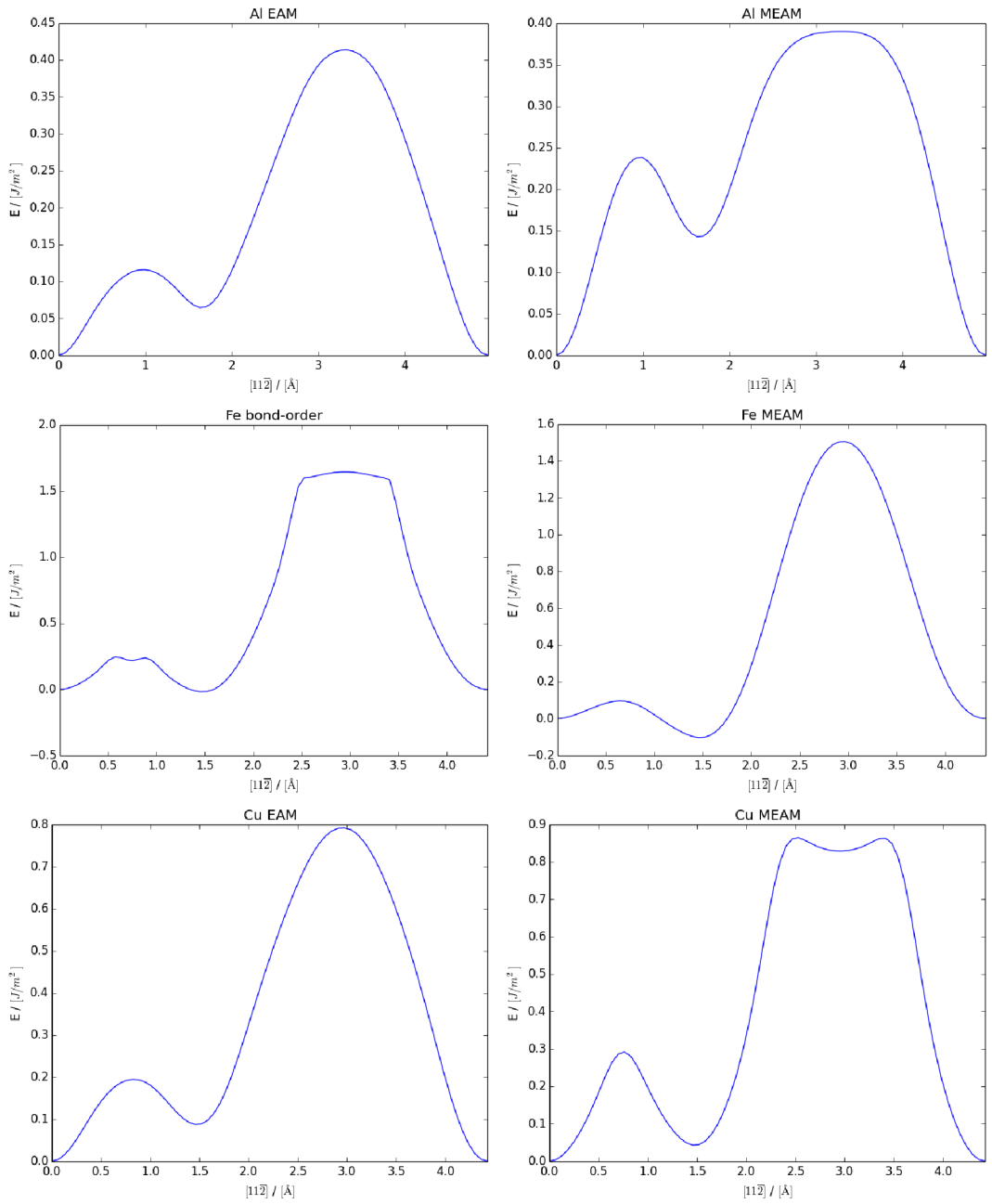


Abbildung 4.10: Querschnitt durch die Γ-Flächen (Abbildung 4.9) entlang der [1 1 $\bar{2}$] Achse bei einem Wert von Null entlang der [1 $\bar{1}$ 0] Achse; das kleinere der zwei Maxima entspricht der instabilen Stapelfehlerenergie, das lokale Minimum zwischen den zwei Maxima der Stapelfehlerenergie.

4.5 Ergebnisse

4.5.1 Energieerhaltung

Eine Energieerhaltung innerhalb des zu erwartenden numerischen Fehlers ist für die Janssens Kraft und die SCODF nicht gegeben. Das Verhältnis E/W weicht oft von eins ab (Abb. 4.13) und hängt von den gewählten Parametern ξ_h, ξ_l, der Stärke der treibenden Kraft und der KG selbst ab. Ebenfalls wurde eine Temperaturabhängigkeit festgestellt (Abbildung 4.12). Die mangelnde Energieerhaltung liegt vermutlich an der wechselnden Atomnachbarschaft für Atome innerhalb der KG. Nur die zwölf nächsten Nachbarn jedes Atoms werden benutzt, um den Orientierungsparameter ξ_i (Gl. 4.9) zu berechnen, und diese nächsten Nachbar-Atome ändern sich permanent in der ungeordneten Struktur einer KG. Wenn die atomare Nachbarschaft sich auf diese diskontinuierliche Weise verändert, ändert sich der Wert ω_i eines individuellen Atoms i in einigen Fällen drastisch, dies kann oft und regelmäßig passieren.

In Abbildung 4.11, sind drei Beispiele dieser Unstetigkeit von ω_i für zufällig ausgewählte Atome dargestellt. In einem dieser Beispiele ist die Unstetigkeitsstelle sehr nah an der Gleichgewichtsposition dieses Atoms ($\Delta Z = 0.1\,\text{Å}$), sodass es zahlreiche Nachbarwechsel durchführen wird, sobald thermische Fluktuationen vorhanden sind. Die auf das Atom i wirkende künstliche Kraft $\vec{F}_i$ ist äquivalent zu der Steigung $\frac{\partial u_i}{\partial z}$ auf der linken oder rechten Seite der Unstetigkeitsstelle von u_i (vor und nach dem Nachbarschaftswechsel). Jedoch ist die Unstetigkeitsstelle in u_i selbst *nicht* durch die Kraft $\vec{F}_i$ wiedergegeben (dies würde das Aufbringen einer Kraft in Form einer Deltafunktion benötigen), daher weichen $W(t)$ (Gl. 4.26) und $E(t)$ (Gl. 4.27) voneinander ab. Normalerweise verbessert sich mit kleineren Zeitschritten einer Simulation die Energieerhaltung. Im Fall der Janssens und SCODF treibenden Kraft ist dies jedoch nicht der Fall, die Energieerhaltung wird mit kleineren Zeitschritten sogar schlechter. Dies liegt daran, dass häufiger ein Nachbarschaftswechsel stattfindet wenn die Zeitschrittweite der Simulation verringert wird und legt nahe, dass tatsächlich diese Unstetigkeiten den Grund für die schlechte Energieerhaltung darstellen. Sowohl Janssens Kraft als auch SCODF sind von diesem Effekt betroffen, da sie auf einem identischen Orientierungsparameter basieren.

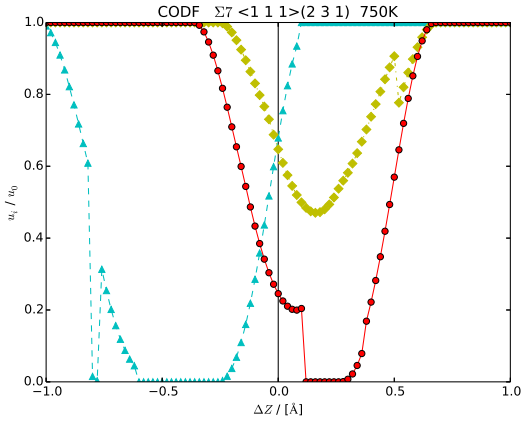


Abbildung 4.11: Künstlich hinzugefügte Energie u_i/u_0 der Janssens Kraft (Gleichung 4.11) als Funktion der Atomposition für drei zufällig gewählte Atome in der KG. Die Atome wurden leicht um den Wert ΔZ in Richtung der Z-Achse, senkrecht zur KG Oberfläche verschoben, während der Rest der Atome statisch gehalten wurde. Wie in allen die Janssens Kraft benutzenden MD Simulationen wurden nur die 12 nächsten Nachbarn berücksichtigt. Dies erzeugt Stufen in der Orientierungsfunktion, manchmal sogar Störungen in dem Bereich von $\Delta Z = \pm 0.1$ Å um die Gleichgewichtslage.

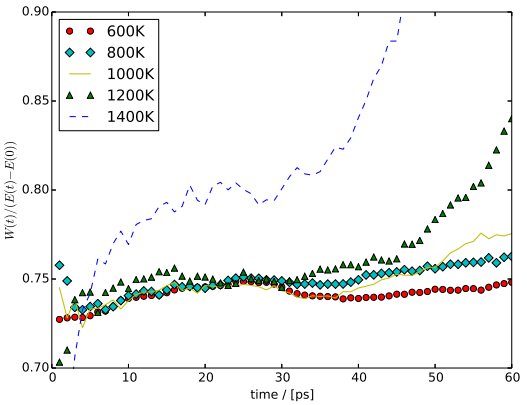


Abbildung 4.12: NVE Simulationen mit Janssens Kraft (Abschnitt 4.3.2) bei verschiedenen Ausgangstemperaturen. Die Temperatur steigt während der Simulationen da kein Thermostat eingesetzt wird. Das dargestellte Verhältnis der Energien (Gleichungen 4.22 und 4.26) zeigt eine Tendenz mit der Temperatur anzusteigen.

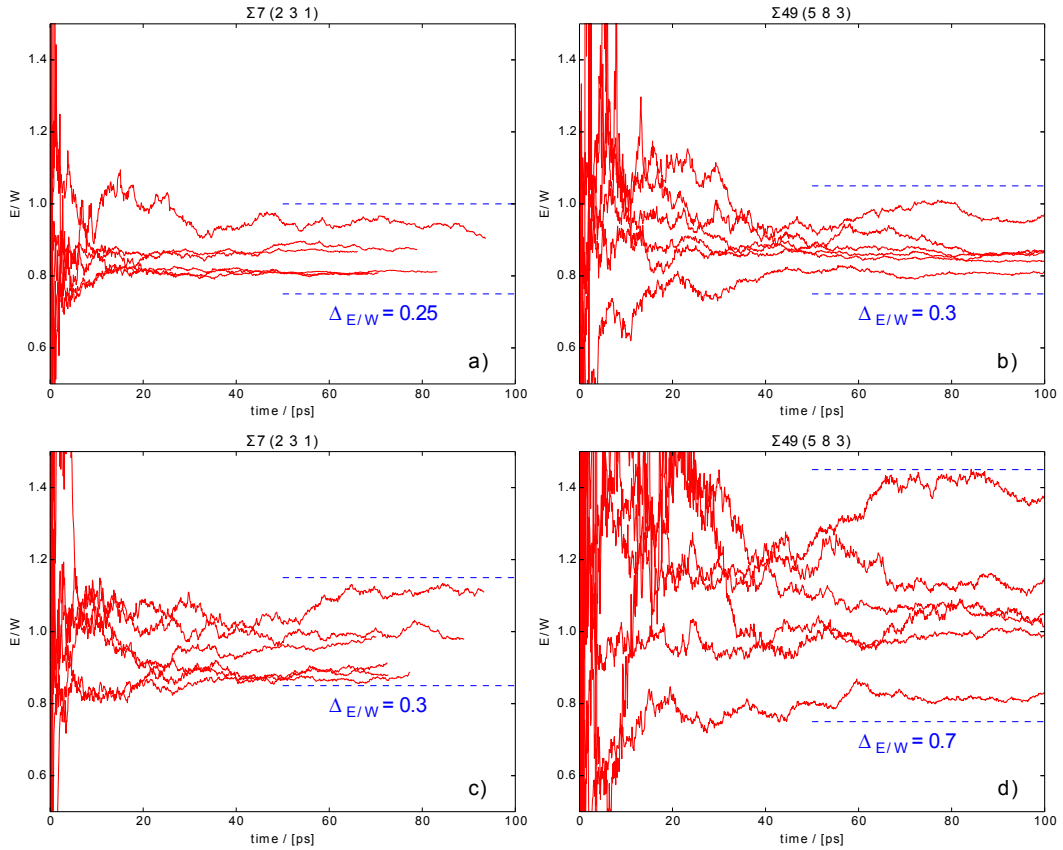


Abbildung 4.13: Energieerhaltung dargestellt als E/W gegen die Simulationszeit für zwei KG und zwei treibende Kräfte. a), b) SCODF; c), d) Janssens. In beiden Fällen sind sechs verschiedene Schwellwerte η (SCODF) und ξ_l, ξ_h (Janssens) genutzt worden, um einen Überblick ihres Einflusses auf die Energieerhaltung zu gewinnen. Die SCODF verhält sich insgesamt leicht besser als die Janssens Kraft, da die abgeschätzten Bereiche von E/W nach 50 ps etwas kleiner ausfallen. Energieerhaltung ist jedoch ein Problem in beiden Formulierungen.

Für zwei KG, eine Σ7 (2 3 1) und eine Σ49 (5 8 3) Kippkorngrenze und das Al-MEAM Potential wurde eine systematische Parameter-Studie für Janssens Kraft und SCODF bei 750 K durchgeführt. Für diese Studie wurden Werte im Bereich $0.5 < \xi_l < 0.7$ und $0.8 < \xi_h < 0.85$ für Janssens Kraft gewählt. Zur guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden die korrespondierenden Werte für die SCODF als $\eta = \xi_h - \xi_l$ gewählt. Ein Ausschnitt aus dieser Studie ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Für keine der getesteten Fälle wurde die Energie komplett erhalten, wie aus den bereits angegebenen Gründen zu vermuten war. Für den ganzen Parameterbereich zeigen Janssens Kraft und SCODF etwa dieselbe Qualität (oder Mangel daran) an Energieerhaltung, solange einzelne Simulationen betrachtet werden (Abb. 4.13a) - d)). Für beide Formulierungen kann ein relativ konstantes Verhältnis $E(t)/W(t)$ gefunden werden, welches nah an Eins liegt. Jedoch scheinen die Ergebnisse der SCODF Formulierung weniger abhängig von der Wahl des Parameters zu sein, wie die abgeschätzten Grenzen von $\Delta_{E/W}$ in Abbildungen 4.13a) - d) aufzeigen. Dies liegt vermutlich an der Definition von χ_i, (Gl. 4.15), in der sich Unstetigkeiten in ξ_i^I und ξ_i^{II} gegenseitig aufheben können.
Im Hinblick auf andere Einflüsse (siehe Abschnitt 4.6) sind diese Inkonsistenzen in der Energieerhaltung jedoch vermutlich in einer zu vernachlässigenden Größenordnung. Für die folgenden Simulationen wurden die Schwellwerte $\eta = 0.15$ für die SCODF und $\xi_l = 0.7$ und $\xi_h = 0.85$ für Janssens Kraft genutzt (Gl. 4.11). Diese Schwellwerte wie in Abbildung 4.3b) und 4.4b) gezeigt, stellen die besten Werte, um für alle betrachteten Korngrenzen simultan eine befriedigende Energierhaltung zu erhalten. Im Allgemeinen kann die mangelnde Energieerhaltung die Mobilität etwa um einen Faktor zwei beeinflussen (Abschnitt 4.5.1). Durch eine komplette Neuformulierung der treibenden Kraft wurde das Problem der Energieerhaltung in der ECO Kraft behoben. Wie in Abbildung 4.14 dargestellt bleibt die Energiedifferenz zwischen E und W für Zeitschritte kleiner als 1 fs stets unter einigen meV. Dies gilt unabhängig von den genutzten Parametern oder der gewählten Korngrenze.
Ausserdem weist der Orientierungsparameter der ECO Kraft für ein einzelnes Atom, welches die Korngrenze passiert, wie gewünscht einen kontinuierlichen Verlauf zwischen den zwei angegebenen Kristallorientierungen auf, dargestellt in Abbildung 4.6. Dies ist ebenfalls eine starke Verbesserung gegenüber dem

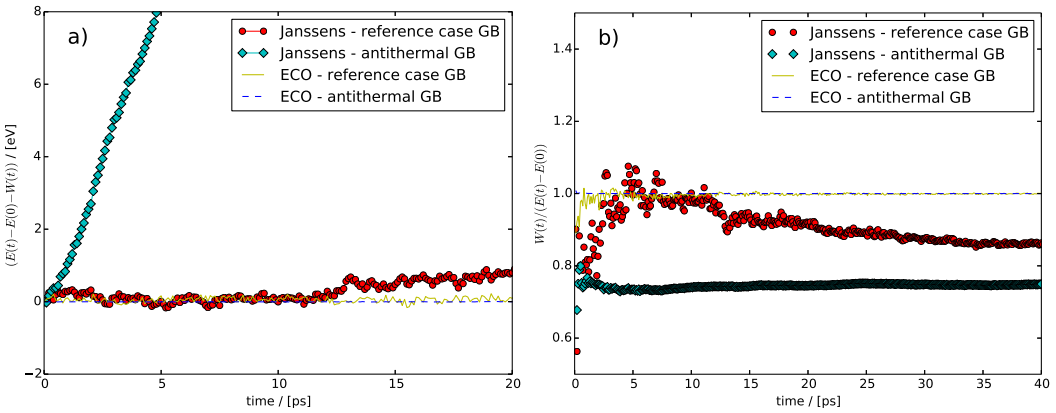


Abbildung 4.14: Der Energieunterschied der Gleichungen 4.22 und 4.26 ist für die ersten Picosekunden einer Simulation dargestellt (Anfangstemperatur 800 K). Während die Energie für die ECO Kraft erhalten bleibt und die Energiedifferenz nahe Null ist, weichen die Energien für die Janssens Kraft voneinander ab. Dieser Effekt ist je nach KG, benutzten Schwellwerten und ob sich die KG bewegt oder nicht, mehr oder weniger ausgeprägt. Normalerweise wird die Aufhäufung dieses Effekts durch den Einsatz eines Thermostats unterdrückt, welches speziell für diese Simulationen nicht genutzt wurde.

Potentialverlauf für ein einzelnes Atom der Janssens Kraft, welcher mehrere unterschiedlich tiefe Potentialtöpfe samt Unstetigkeitsstellen für den selben Atompfad aufweist.

Da diese Inkonsistenzen zu Beginn dieser Arbeit nicht bekannt waren wurden leider zahlreiche Simulationen mit Methoden durchgeführt, die sich im Nachhinein als möglicherweise fehlerbehaftet herausgestellt haben, wie alle Simulationen dieser Art.

4.5.2 Korngrenzenmobilität

4.5.2.1 Acht Referenzkorngrenzen

Da die KG Bewegung ein statistischer Prozess ist, können während einer MD Simulation die Anfangsbedingungen ein komplett anderes Bewegungsverhalten auslösen, nur durch eine Änderung des Initialisierungswertes des Zufallsgenerators zur Erzeugung der anfänglichen Geschwindigkeitsverteilung. Während der KG Bewegung können drei deutlich unterschiedliche Verhalten beobachtet

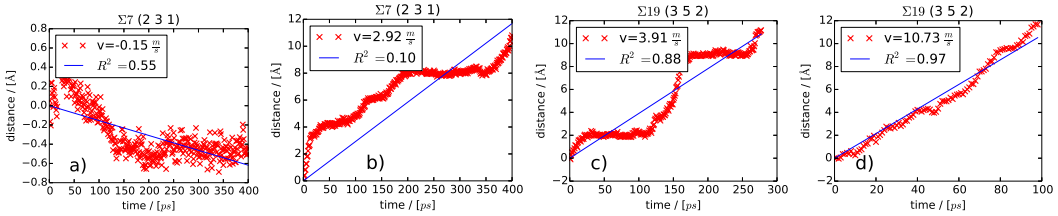


Abbildung 4.15: Distanz-Zeit-Diagramme der simulierten KG Bewegung mit linearen Fits, um die durchschnittliche Geschwindigkeit zu ermitteln. a) Die KG bewegt sich kaum während der Simulationszeit, damit wird diese Simulation von der Berechnung der KG Mobilität ausgeschlossen, da sie sich weniger als 1 nm bewegt; b) die KG bewegt sich sprunghaft; ihre Geschwindigkeit wurde nicht für die Mobilitätsberechnung genutzt, da der R^2 Wert zu niedrig ist; c), d) beide Fälle zeigen lineare Bewegung nach den beschriebenen Kriterien.

werden, entweder bewegen sich die KG gleichförmig linear, sprunghaft oder überhaupt nicht. Nur die lineare Bewegung zeigenden KG wurden in der Berechnung der KG Mobilität berücksichtigt. Um die Ergebnisse der linearen Bewegung zu filtern wurden folgende zwei Kriterien genutzt: Erstens muss eine KG mindestens eine Distanz von 1 nm zurückgelegt haben. Mit einer Simulationszeit von etwa 500 ps pro Simulation muss die KG damit eine Geschwindigkeit von mindestens 2 m/s aufweisen, um als beweglich zu gelten. Zweitens muss der R^2 Wert eines linearen Fits auf die Distanz-gegen-Zeit Abhängigkeit der KG größer als ein Wert von 0.7 sein, damit eine lineare Bewegung der KG sichergestellt ist.

Diese zwei Kriterien nicht erfüllende KG werden unter den bestehenden Zeit- und Temperaturbedingungen als unbeweglich angesehen. Für die Simulationen mit identischen Parametern (bis auf den Wert des Zufallsgenerators), welche eine Bewegung der KG zeigten, wurden die zurückgelegten Distanzen und benötigten Zeiten addiert, um eine durchschnittliche Geschwindigkeit zu erhalten. Ebenfalls wurde für eine Fehlerabschätzung die Standardabweichung für die individuellen KG Geschwindigkeiten berechnet.

Es wurden Mobilitäten für drei Elemente (Al, γ-Fe, Cu) und zwei MD Potentiale verschiedenen Typs für jedes Element berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.17 und Tabellen 4.2 bis 4.4 zusammengestellt. Insgesamt zeigen die Mobilitäten eine starke Variation. Dies ist sowohl für den Vergleich

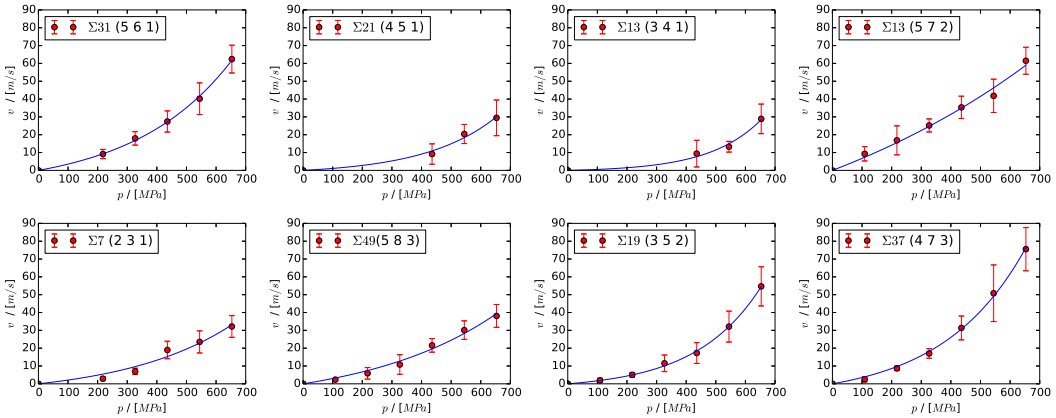


Abbildung 4.16: Geschwindigkeits-Kraft-Diagramme für alle acht verschiedenen KG Misorientierungen für das Fe-MEAM Potential. Jeder dargestellte Wert ist ein harmonischer Mittelwert aus bis zu zehn verschiedenen Simulationen, die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen. Einige Werte fehlen, da sie durch die in Abschnitt 4.5.2.1 beschriebenen Kriterien gefallen sind.

zwischen verschiedenen Elementen als auch für den Vergleich von verschiedenen MD Potentialen des selben Elements zutreffend. Im Fall von Aluminium sind für das EAM Potential fast alle KG beweglich, während nur die Σ7, Σ49 und Σ19 KG für das MEAM Potential beweglich sind. In zwei der drei Fälle sind die Mobilitäten sogar ähnlich. Jedoch besteht für die anderen fünf von acht KG keinerlei Übereinstimmung, die Mobilitäten für das MEAM Potential lagen unterhalb des Mobilitätslimits der Simulationen. Für Eisen zeigen die zwei unterschiedlichen Potentiale bessere Übereinstimmung. Fünf der acht Eisen KG stimmen gut überein, jedoch zeigen die anderen drei große Abweichungen. Die größten Unterschiede zwischen den MD Potentialen wurden in den Simulationen mit Kupfer gefunden. Während das MEAM Potential keine Mobilität vorhersagt mit Ausnahme der Σ13 32.2° GB, bei der die Mobilität sehr klein ist, haben alle KG eine hohe Mobilität für das EAM Potential. Für die Abhängigkeit der Mobilität vom Misorientierungswinkel kann keine klare Tendenz für Elemente oder Potential beobachtet werden.
Eine erhöhte Größe der Simulationsbox parallel zur KG und die Wahl von entweder Janssens oder SCODF Kraft scheint die resultierende Mobilität nicht signifikant zu beeinflussen, wie in Abbildung 4.18 dargestellt ist.

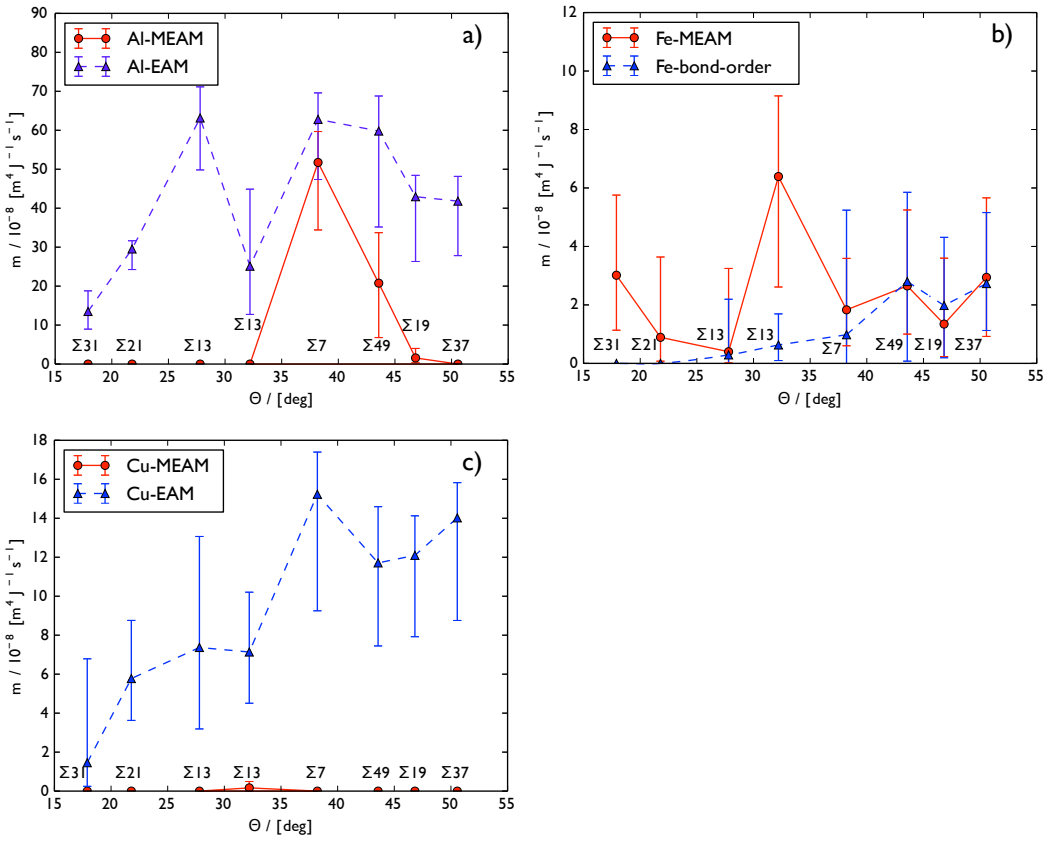


Abbildung 4.17: Korngrenzenmobilität von <1 1 1> Großwinkelkorngrenzen in Abhängigkeit des KG Misorientierungswinkels, berechnet für verschiedene Materialien und Potentiale. Die Diagramme haben unterschiedliche Mobilitätsachsen. a) Aluminium: Für MEAM und EAM Potentiale sind nur die Werte von Σ7 und Σ49 KG in derselben Größenordnung, die meisten MEAM Werte waren unterhalb der Mindestmobilität; b) Eisen: Für die meisten Fälle stimmen die durch MEAM und Bond-order Potential berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenzen überein. c) Kupfer: Fast keine Mobilität wurde für das MEAM Potential gefunden, hingegen zeigt das EAM Potential eine hohe Mobilität für alle Misorientierungswinkel.

Aluminium							MEAM [63]		EAM [134]	
Σ	Ebene	$\theta\,(^\circ)$	n	L_x	L_y	L_z	m_{Al}	V_{Al}	m_{Al}	V_{Al}
31	(5 6 1)	17.9	15624	49.1	55.2	95.7	< 1	-	13.49	13.3
21	(4 5 1)	21.8	10080	45.5	35.1	105.0	< 1	-	29.54	0.0
13	(3 4 1)	27.8	7800	32.7	38.4	103.3	< 1	-	63.18	0.0
13	(5 7 2)	32.2	9365	35.1	41.3	107.3	< 1	-	25.12	9.8
7	(2 3 1)	38.2	9408	37.1	39.7	106.1	51.75	1.0	62.82	0.0
49	(5 8 3)	43.6	8232	28.4	40.1	120.3	20.77	8.3	59.81	0.8
19	(3 5 2)	46.8	7296	28.1	43.2	99.9	1.57	21.1	42.96	0.0
37	(4 7 3)	50.6	10656	28.1	60.3	104.5	< 1	-	41.82	1.1

Tabelle 4.2: Θ, Misorientierungswinkel; Σ, die reziproke Koinzidenzdichte; n, Zahl der Atome in der Simulationszelle; L_x, L_y, L_z, Dimensionen der Simulationszelle in Å; m, simulierte KG Mobilität in $1 \times 10^{-8}\,\mathrm{m^4 J^{-1} s^{-1}}$; V, durchschnittliches Aktivierungsvolumen in Atomvolumen, Ω_{Al} =$16.66 \times 10^{-30}\,\mathrm{m^3}$

γ-Eisen							MEAM [53]		bond-or. [80]	
Σ	Ebene	$\theta\,(^\circ)$	n	L_x	L_y	L_z	m_{Fe}	V_{Fe}	m_{Fe}	V_{Fe}
31	(5 6 1)	17.9	15624	43.8	49.2	85.3	3.01	5.2	< 1	-
21	(4 5 1)	21.8	10080	40.5	31.3	93.6	0.89	7.1	< 1	-
13	(3 4 1)	27.8	7800	29.1	34.2	92.0	0.40	9.7	0.29	10.5
13	(5 7 2)	32.2	9365	31.3	36.8	95.6	6.39	1.7	0.63	8.8
7	(2 3 1)	38.2	9408	33.1	35.4	94.6	1.83	4.7	0.98	6.1
49	(5 8 3)	43.6	8232	25.3	35.7	107.2	2.65	3.8	2.80	3.3
19	(3 5 2)	46.8	7296	25.0	38.5	89.0	1.34	7.7	1.98	5.0
37	(4 7 3)	50.6	10656	25.0	53.8	93.2	2.94	6.1	2.73	4.5

Tabelle 4.3: Wie in Tabelle 4.2, $\Omega_{Fe} = 11.77 \times 10^{-30}\,\mathrm{m^3}$

Kupfer							MEAM [63]		EAM [134]	
Σ	Ebene	$\theta\,(^\circ)$	n	L_x	L_y	L_z	m_{Cu}	V_{Cu}	m_{Cu}	V_{Cu}
31	(5 6 1)	17.9	15624	43.8	49.2	85.3	< 1	-	2.48	13.9
21	(4 5 1)	21.8	10080	40.5	31.3	93.6	< 1	-	5.79	7.4
13	(3 4 1)	27.8	7800	29.1	34.2	92.0	< 1	-	12.57	2.6
13	(5 7 2)	32.2	9365	31.3	36.8	95.6	1.21	1.1	8.97	3.8
7	(2 3 1)	38.2	9408	33.1	35.4	94.6	< 1	-	16.94	0.03
49	(5 8 3)	43.6	8232	25.3	35.7	107.2	< 1	-	15.32	0.01
19	(3 5 2)	46.8	7296	25.0	38.5	89.0	< 1	-	14.71	0.4
37	(4 7 3)	50.6	10656	25.0	53.8	93.2	< 1	-	14.90	0.35

Tabelle 4.4: Wie in Tabelle 4.2, $\Omega_{Cu} = 11.81 \times 10^{-30}\,\mathrm{m}^3$

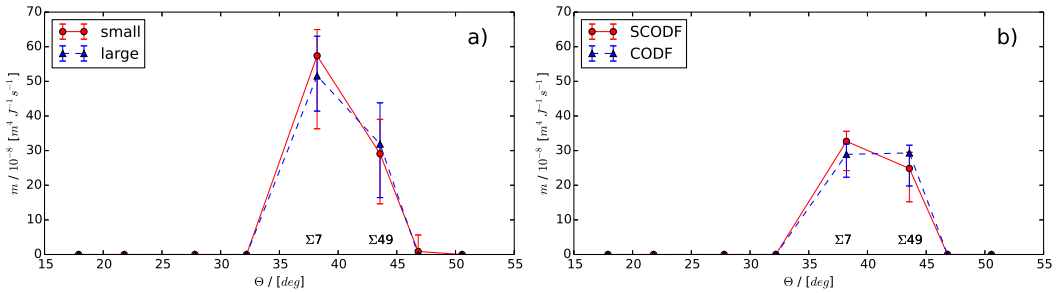


Abbildung 4.18: Mobilitäten simuliert mit dem Al-MEAM Potential [63] für verschiedene Koinzidenzpunktgitter KG in Abhängigkeit des Misorientierungswinkels gezeigt für: a) verschiedene Simulationsboxgrößen mit SCODF, b) SCODF und Janssens Kräfte für kleine Simulationsboxgröße. In a) steht *small* für die Boxgröße die in Tabelle 4.2 angegeben ist, *large* für eine Box dessen KG Fläche in beide Dimensionen verdoppelt wurde. Innerhalb der Genauigkeit beeinflusst weder die Größe der Simulationsbox noch der Typ der treibenden Kraft die Mobilität. Die Kreise in a) und b) entsprechen denselben Bedingungen (small, SCODF), aber es wurden neue Simulationen mit anderen Startwerten für den Zufallsgenerator durchgeführt. Daher stimmen die Mobilitäten nur innerhalb ihrer Genauigkeit überein.

4.5.2.2 Mendelev Korngrenze

Sowohl SCODF als auch ECO Kraft wurden am Mendelev Referenzfall getestet. Für die SCODF wurden lineare glatte Distanz-Zeit Abhängigkeiten festgestellt. Dies ist vermutlich auf eine Aufrautemperatur deutlich unterhalb der Simulationstemperatur zurückzuführen. Die Simulation ergab einen Mobilitätswert von $20.0 \pm 3.0\,\mathrm{ms^{-1}GPa^{-1}}$ für diese Nickel KG. Dieses Ergebnis stimmt innerhalb der berechneten Genauigkeit mit beiden durch Medelev et al. berechneten Werten überein.
Für die ECO Kraft wurde die Simulation unter Variation der Parameter R_{cut} und η durchgeführt. Es wurde eine Mobilität von $m = 20.54\,\mathrm{m/s/GPa}$ für einen Cutoff-Radius von $R_{cut} = 0.9 \times a_{Ni}$ (wobei a_{Ni} die Nickel Gitterkonstante ist) und einen Schwellwert $\eta = 0.5$ berechnet. Die Geschwindigkeits-Kraft Diagramme sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Dieselbe Simulation wurde ebenfalls für einen kleineren Schwellwert $\eta = 0.25$ und einmal für einen größeren Cutoff-Radius $R_{cut} = 1.4 \times a_{Ni}$ durchgeführt, mit etwa denselben Ergebnissen $m = 20.5\,\mathrm{m/s/GPa}$ und $m = 20.8\,\mathrm{m/s/GPa}$. Die individuellen Geschwindigkeiten für diese Parametervariationen sind ebenfalls in Abbildung 4.19 dargestellt, da nur ein geringer statistischer Unterschied festzustellen war. Wie in Tabelle 4.5 zu sehen, ist die Effizienz $\phi_{u_0} = \Delta G/u_0$ der ECO Kraft stets ungefähr Eins. Dies ist zu erwarten, da die ECO Kraft nach Definition Energie erhaltend ist und keine Volumenänderung während der Simulation erlaubt ist (NVT). Ausserdem wurde der Schwellwert η so gewählt, dass nur wenige Atome in einem Einkristall der zugehörigen Orientierung jemals eine Kraft $\vec{F}_j$ erfahren. Mit einem kleineren Wert η, erfahren noch weniger Atome eine solche Kraft, daher nähert sich die Effizienz noch näher an Eins an (siehe Tab. 4.5). Ebenso wird mit einem größeren Cutoff-Radius R_{cut}, die Zahl der Atome, die eine Kraft erfahren drastisch reduziert, wie in einem Vergleich der Abbildungen 4.5a) und 4.5b) zu sehen ist. Auch dies nähert die Effizienz an Eins an. Daher wurde stets u_0 direkt als treibende Kraft genutzt sobald die ECO Kraft genutzt wurde.

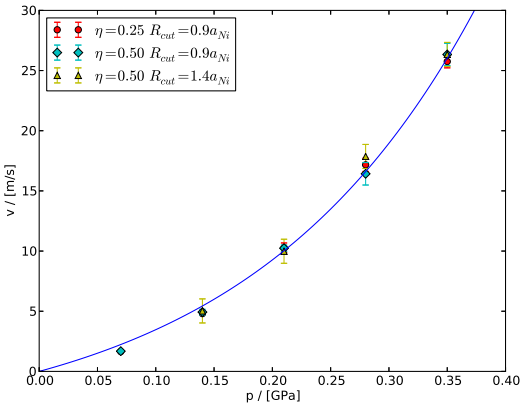


Abbildung 4.19: Simulierte Geschwindigkeitswerte für verschiedene Parameter R_{cut} und η, angepasst an Gleichung 4.5. Weder η noch R_{cut} beinflussen die Mobilität innerhalb der Fehlertoleranzen der Simulationen. Exakte Werte für Mobilitäten und Aktivierungsvolumen jeder Simulation sind in Tabelle 4.5 angegeben.

4.5.2.3 Athermische Korngrenze

Die für verschiedene Temperaturen simulierten Mobilitäten für die betrachtete $\Sigma 7$ (12 3 1)(9 8 3) KG sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Ebenso sind die berechneten Effizienzen ϕ_{u_0} für die Janssens Kraft angegeben. Diese starke Abweichung von Eins dieser Werte hängt mit der Wahl der Parameter ξ_l und ξ_h zusammen. Mit einer individuellen Anpassung an jede Temperatur und Misorientierung wären Werte von ϕ_{u_0} näher an Eins prinzipiell möglich. Jedoch wurden stattdessen die vorgegebenen Werte $\xi_l = 0.25$ und $\xi_h = 0.75$ genutzt um größtmögliche Konsistenz mit der entsprechenden Publikation [82] zu erhalten. Um dies zu kompensieren wurden die Effizienzen genutzt, welche in Tabelle 4.6 angegeben sind, sodass effektiv die treibenden Kräfte der thermodynamischen Integration nach Gleichung 4.28 genutzt wurden. Für die durch die ECO Kraft berechneten Mobilitäten ist dieser Schritt nicht notwendig (siehe Abschnitt 4.5.2.2). Alle berechneten Mobilitäten sind in Abbildung 4.20 in doppelt logarithmischer Darstellung, wie in der original Publikation abgebildet. Für sämtliche Simulationen ist die durch Janssens Kraft ermittelte Mobilität etwa einen Faktor 0.75 kleiner als eine durch ECO Kraft ermittelte Mobilität. Damit liegt dieser Unterschied weit ausserhalb der berechneten Standardabweichungen der Mobilitätswerte. Bis auf die Art der treibenden

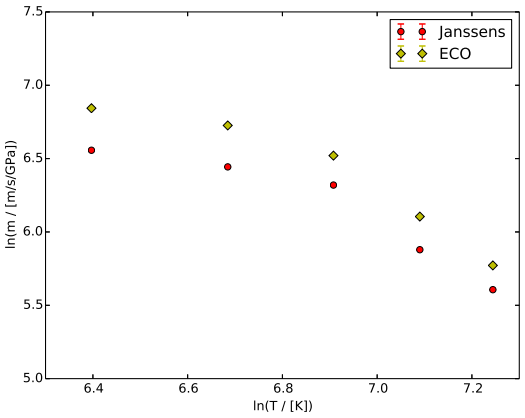


Abbildung 4.20: Doppelt logarithmisches Diagramm der berechneten Mobilitäten für verschiedene Temperaturen einer Σ7 [12 3 1]<9 8 3> KG. Die qualitative Temperaturabhängigkeit ist für beide treibende Kräfte ähnlich, jedoch ist die Mobilität mit der ECO Kraft über den gesamten Temperaturbereich höher.

Kraft sind sämtliche Randbedingungen identisch. In allen Simulationen ist die Geschwindigkeits-Zeit Abhängigkeit linear. Das Hauptmerkmal der KG, die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit (steigende Mobilität mit abnehmender Temperatur) ist jedoch für beide eingesetzte treibende Kräfte qualitativ gleich.

η	R_{cut}	$\phi_{0.005}$	$\phi_{0.01}$	$\phi_{0.015}$	$\phi_{0.02}$	$\phi_{0.025}$	m	V
0.50	0.9	0.994	0.994	0.994	0.994	0.994	20.5	6.7
0.25	0.9	0.997	0.997	0.997	0.997	0.997	20.5	6.5
0.50	1.4	0.997	0.997	0.997	0.997	0.997	20.8	6.5

Tabelle 4.5: Verwendete Parameter für die KG Mobilität für den Medelev Referenzfall (Abschnitt 4.4.2.2) mit der ECO Kraft: η ist der Schwellwert, R_{cut} der Cutoff-Radius in Vielfachen der Nickel Gitterkonstante, $\phi_{u_0} = \Delta G/u_0$ ist die Effizienz der treibenden Kraft (siehe 4.4.2.4), m ist die Mobilität in m/s/GPa und V das Aktivierungsvolumen in Atomvolumen $\Omega = 10.9 \times 10^{-30}\,\mathrm{m}^3$.

$T/[K]$	$\phi_{0.005}$	$\phi_{0.01}$	$\phi_{0.015}$	$\phi_{0.02}$	$\phi_{0.025}$	$m_{Janssens}$	m_{ECO}
600	0.831	0.877	0.893	0.902	0.907	344 ± 2	938 ± 4
800	0.794	0.839	0.855	0.863	0.869	310 ± 1	833 ± 2
1000	0.739	0.782	0.797	0.806	0.812	279 ± 1	677 ± 3
1200	0.734	0.776	0.791	0.799	0.805	172 ± 1	447 ± 1
1400	0.589	0.626	0.640	0.650	0.657	137 ± 1	313 ± 1

Tabelle 4.6: Parameter mit denen die KG Mobilität mit der Janssens Kraft für die Antithermische KG (Abschnitt 4.4.2.3 berechnet wurde. $\phi_{u_0} = \Delta G/u_0$ ist die Effizienz der Janssens Kraft (siehe 4.4.2.4) (Effizienzen der ECO Kraft wurden als 1 gewählt), und $m_{Janssens}$ und m_{ECO} sind die Mobilitäten in m/s/GPa der jeweiligen Kräfte.

4.5.3 Phasenumwandlung

Mit dem in Abschnitt 4.4.3 beschriebenen Verfahren wurde die Grenzflächenenergie der KG in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Der Verlauf des Energieunterschieds E pro Fläche A ist in Abbildung 4.21 für alle drei Simulationsboxgrößen dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass der Energieunterschied in Referenz zum perfekten Bikristallsystem bei 0 K von dem die jeweiligen Simulationen starten, berechnet wurde. E/A bezeichnet damit nicht die Energie der Grenzfläche in Bezug auf das perfekte Kristallgitter. Es zeigt sich ein starker Anstieg von E/A bei 1600 K. Dies ist auf ein komplettes Schmelzen des Systems bei dieser Temperatur zurückzuführen. Unterhalb dieser Temperatur weicht die Temperaturabhängigkeit der drei Systemgrößen von einander ab. Für das kleinste System „sma“ bleibt E/A für den gesamten Temperaturbereich bis zur Schmelztemperatur konstant. Für die beiden größeren Systeme sinkt E/A mit steigender Temperatur. Für das größte System „big“ nimmt E/A im Bereich von 1000 K bis 1500 K kontinuierlich ab. Die mittlere Systemgröße „med“ zeigt hingegen bei einer Temperatur zwischen 1250 K und 1300 K einen diskreten Sprung von E/A, bevor sie den Verlauf des „big“ Systems annimmt.

Der diskrete Sprung der Energie bei der mittleren Systemgröße lässt sich auf Strukturänderungen in der KG zurückführen. Abbildung 4.22 zeigt zwei Histogramme des Abstands der Atome vor dem und nach dem Aufheizen und

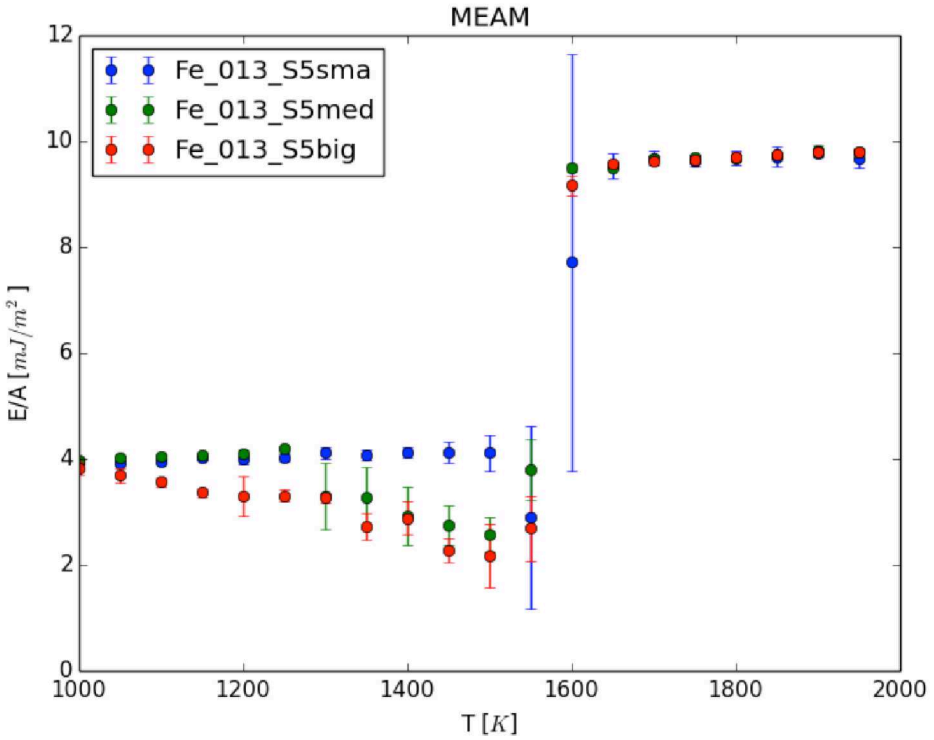


Abbildung 4.21: Dargestellt ist der Energieunterschied pro Fläche zum selben System bei 0 K in Abhängigkeit der Temperatur. „sma“ bezeichnet die kleinste Simulationsbox, „med“ entspricht der doppelten, „big“ der dreifachen Seitenlänge parallel zur KG. Eine Ansicht der KG Fläche ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Zwischen 1250 K und 1300 K zeigt E/A für die „med“ Kurve einen Sprung.

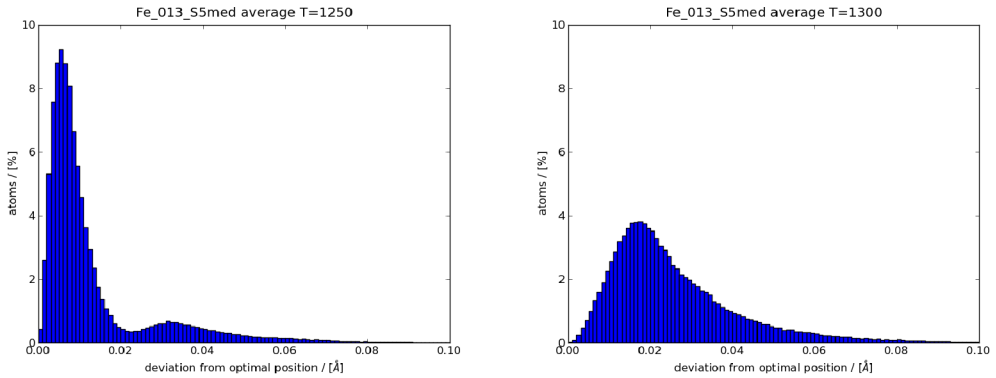


Abbildung 4.22: Histogramme des Abstands der Atome von ihrer Anfangsposition der „med“ Kurve aus Abbildung 4.21; links $T = 1250\,\mathrm{K}$, rechts $T = 1300\,\mathrm{K}$; Es ist eine deutlich ausgeprägtere Verschiebung der Atome bei $T = 1300\,\mathrm{K}$ sichtbar.

Abkühlen. Eines der Histogramme zeigt dabei den Durchschnitt der Systeme welche auf 1250 K aufgeheizt wurden, das zweite den Durchschnitt der Systeme mit 1300 K. Es ist eine klare strukturelle Änderung der KG ersichtlich, welche als Ursache für die Energieminimierung anzusehen ist.

Um diese näher zu charakterisieren wurde der euklidische Abstand eines jeden Atoms gegenüber seiner Ursprungsposition in einer atomaren Darstellung des Systems farbcodiert (Abbildung 4.23). Es zeigt sich, dass die Korngrenzen bestrebt sind, Auswölbungen für eine Energieminimierung zu bilden. Dies ist scheinbar für kleinere Systeme nicht oder nur bei höherer Temperatur möglich.

Eine Wiederholung der Rechnung unter identischen Bedingungen, jedoch unter Einsatz des Eisen-Bond-Order Potentials zeigt einen gänzlich anderen Verlauf (Abbildung 4.24). Der Energieunterschied pro Fläche steigt über den gesamten berechneten Bereich von 1000 K bis 2000 K kontinuierlich an. Im Gegensatz zum MEAM Potential schmelzen die Kristalle nicht.

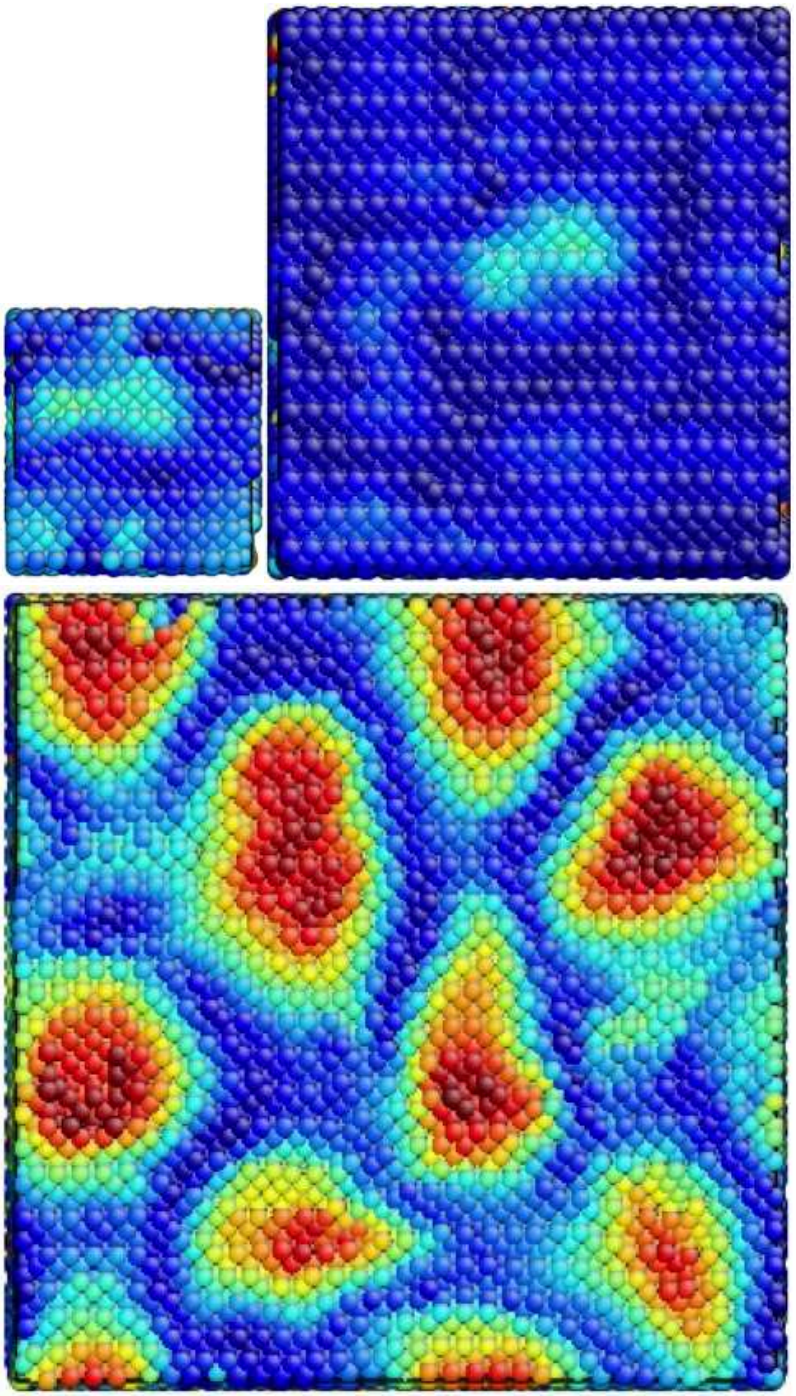


Abbildung 4.23: Blick auf die KG Flächen der drei Simulationsboxgrößen „sma“, „med“, „big“; Die Atome sind nach ihrem euklidischen Abstand von ihrer Position zu Beginn der Simulation farbcodiert. Rot symbolisiert eine große, Blau eine sehr kleine Verschiebung. Nur in der größten Simulationsbox bilden sich gut sichtbare „Flecken“ aus. Es scheint eine minimale Systemgröße zur Ausbildung der Flecken notwendig zu sein.

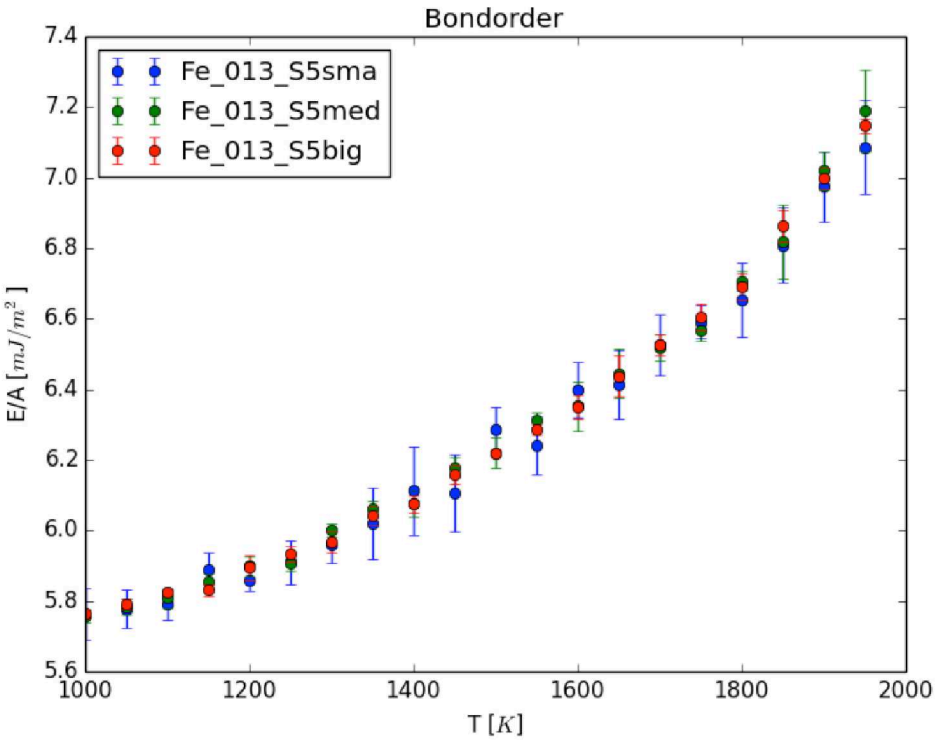


Abbildung 4.24: Wie Abbildung 4.21, aber mit einem Bond-order Potential [80]

4.6 Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war eine Berechnung der KG Mobilität von Mangan Stählen als Bindeglied zwischen atomaren ab initio Simulationen und Simulationen zu Kornwachstum und Rekristallisation. Diesem Ziel stellten sich mehrere Probleme entgegen. Nach aktuellem Wissensstand ist bereits für einfache Systeme (ein chemisches Element) die Mobilität von Großwinkelkorngrenzen größtenteils unbekannt. So wurden die Untersuchungen an Systemen mit drei verschiedenen reinen Elementen begonnen, welche unterschiedliche relative Stapelfehlerenergien besitzen (Abschnitt 4.4.2.1). Der Vorteil liegt in der Homogenität des Kristallgitters, da die unterschiedlichen Stapelfehlerenergien nicht durch ein ternäres Gemisch wie im Fall von Fe-Mn-C erreicht wurden.
An diesen Systemen wurde zunächst ermittelt, welche Ungenauigkeiten bei der Simulation der KG Mobilität auftreten können. (Abschnitt 4.5.2.1)
Das genutzte interatomare Potential hat den größten Einfluss auf die berechnete KG Mobilität. Dies wird am auffälligsten, wenn die Ergebnisse verschiedener Potentiale für dasselbe chemische Element verglichen werden, wie in Abbildungen 4.17a), b), c). Verschiedene Potentiale zeigen nicht nur Unterschiede im Absolutwert der Mobilität sondern auch in ihrer qualitativen Abhängigkeit vom Misorientierungswinkel. Auch existiert keine qualitative Ähnlichkeit in Potentialen desselben mathematischen Typs. Z.B. enthalten die MEAM Potentiale einen Term für Dreikörperwechselwirkungen, die in EAM Potentialen nicht enthalten sind. Die Dreikörperwechselwirkungen könnten einen wesentlichen Unterschied in der Korrelation der Bewegungen von Nachbaratomen bewirken. Daher könnte eine bestimmte Wechselwirkungsart einen bestimmten Korngrenzenbewegungsmechanismus bevorzugen, auch unabhängig von dem durch das Potential beschriebene Element. Jedoch zeigen sich keine solchen Ähnlichkeiten zwischen den Misorientierungswinkelabhängigkeiten der EAM Potentiale (Dreiecke in Abbildungen 4.17a), c)) oder der MEAM Simulationen (Kreise in Abbildungen 4.17a), b), c)). Der einzige globale Unterschied liegt in einer deutlich höheren Mobilität in Simulationen durch das EAM Potential für alle Elemente und Misorientierungswinkel.
Im Vergleich zu den Unterschieden der Basiseigenschaften der Potentiale (Tabelle 4.1) sind die Unterschiede in den Mobilitäten deutlich größer. Dies lässt

eine starke Abhängigkeit der KG Mobilität von kleinsten Simulationsdetails vermuten. Jedoch sind nicht alle Basiseigenschaften für alle Potentiale ähnlich. Besonders Stapelfehlerenergie γ_{sf} und instabile Stapelfehlerenergie γ_{usf} zeigen große Unterschiede zwischen den Potentialen (Tabelle 4.1). Es wurde versucht, eine Korrelation zwischen diesen Energiewerten bei $T = 0\,\mathrm{K}$ und den simulierten Mobilitäten dieser Potentiale zu finden. Für die Stapelfehlerenergie γ_{sf} wurde keine Korrelation entdeckt, jedoch ist eine klare Tendenz für die instabile Stapelfehlerenergie γ_{usf} sichtbar: für alle KG in Al und Cu, und für die meisten KG in Fe, zeigen die Potentiale mit niedrigerem γ_{usf} eine höhere KG Mobilität. Dies ist plausibel, da die Übergangsfrequenz zwischen zwei Zuständen eines thermisch aktivierten Ereignisses sich mit einem erhöhten Energiewert des Zwischenzustandes verringert. Dies könnte die Korrelation zwischen instabiler Stapelfehlerenergie und KG Mobilität erklären.
Vermutlich ist im Besonderen die Fähigkeit eines interatomaren Potentials, die flüssige Phase eines Elements zu beschreiben für eine korrekte Wiedergabe von KG Eigenschaften wichtig. Zur Optimierung eines Potentials speziell für die Simulation von KG sollte zukünftig bei der Anpassung eines simulierten Strukturparameters der Schmelze des entsprechenden Elementes eine hohe Priorität eingeräumt werden.
Es ist daher für Potentiale derselben Elemente ein Unterschied zu erwarten. Dieser kann sehr groß sein, wie für Aluminium und Kupfer sichtbar wird. Wie bereits zuvor (4.4) erwähnt wurde das genutzte EAM Potential für ein großes Legierungssystem optimiert und kann daher prinzipbedingt ein einzelnes Element nicht so gut wiedergeben wie ein Potential, das nur den Eigenschaften eines einzigen Elementes gerecht werden muss. Daher eignet es sich gut für eine Abschätzung des maximal involvierten Fehlers. Im Gegensatz dazu wurden die Eisenpotentiale speziell für dieses Element optimiert und sind beide aktueller Stand der Technik. Die Mobilitätswerte dieser zwei Potentiale liegen deutlich näher aneinander als in den anderen Fällen. Dies lässt auf weitere Potentialoptimierungen hoffen, welche die physikalische Realität exakter abbilden können. Jedoch könnten die beobachteten Übereinstimmungen auch nur ein Zufall sein. In Abbildung 4.17b) sind die größten Unterschiede zwischen MEAM und Bond-order Potential in der Größenordnung von 10. Abbildung 4.26 zeigt die zugehörige simulierte $v(p)$ Abhängigkeit für diesen Fall, die $\Sigma 13$ (5 7 2) 32° KG.

Der starke Unterschied in der Krümmung der $v(p)$ Abhängigkeit und im Aktivierungsvolumen V legt einen anderen aktivierten Bewegungsmechanismus für jedes Potential nahe. Die Simulationsbedingungen sind bis auf das Potential identisch, jedoch könnte die Aufrauungstemperatur für beide Potentiale unterschiedlich sein. Der unterschiedliche Mechanismus würde sich erklären, wenn in einem Fall die Simulationstemperatur über und im anderen Fall unter der kritischen Temperatur für diese spezielle KG liegt. Leider lässt sich nicht feststellen, welcher der beiden Fälle der physikalisch realistische ist.
Auch experimentelle Daten sind bei dieser Entscheidung nicht hilfreich. Es liegen nur für einige wenige KG Messwerte vor, so existieren z.B. vielfältige Messwerte zu der in dieser Arbeit berechneten Σ7 38.2°<1 1 1> KG, jedoch ist ein Vergleich mit Experimenten bei den anderen KG aus Abschnitt 4.4.2.1 nicht möglich. Simulierte sowie gemessene Mobilitäten zu dieser KG sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Molodov et al.[76] berichten eine Mobilität in einem Bereich von 5 bis 100 m/s/GPa in fast komplett reinem Aluminium mit nur 0.4 ppm Verunreinigungen (hauptsächlich Mg) und eine Aktivierungsenergie von 1.3 eV. Unter der Annahme, die Arrheniusabbhängigkeit der Mobilität setzt sich bei höheren Temperaturen fort, so können diese Messdaten zu der in dieser Arbeit verwendeten Simulationstemperatur von 750 K extrapoliert werden (gestrichelte Linie Abb. 4.25). In diesem Fall ergibt sich, vermutlich eher zufällig, eine gute Übereinstimmung. Diese Annahme ist nicht gültig sollte die Mobilität so wie in Abbildung 4.7 vermutet von der Temperatur abhängen. Als ein allgemein gültiger Trend sind die durch Simulationen bestimmten Mobilitätswerte von KG in der Regel höher als experimentell ermittelte Werte. Dies bestätigt sich, bis auf den bereits angesprochenen Fall guter Übereinstimmung, für den Rest der in Abbildung 4.25 eingezeichneten experimentellen Daten (auch nach einer Extrapolation zu 750 K). Dies kann teilweise durch die Anwesenheit von Verunreinigungen und die dadurch auftretenden Drag-Effekte im Experiment erklärt werden. Ein weit wichtigerer Grund besteht jedoch in den anderen experimentellen Bedingungen gegenüber den Simulationen: im Experiment[76] wurde eine kapillare treibende Kraft eingesetzt, daher war die KG im Gegensatz zur Simulation gekrümmt. Experimente mit flachen Σ7 KG in Aluminium wurden ebenfalls veröffentlicht[77]. In diesem Fall wurde die Mobilität von drei Σ7 KG, 38.2° <1 1 1>, 73.4°<2 0 1>, und 135.6°<1 1 2>,

angetrieben von einer mechanischen treibenden Kraft, gemessen (kleine Abweichungen der wahren Orientierung wurden hier ignoriert). Diese drei KG sind kristallografisch äquivalent (zu einander und zu der in dieser Arbeit simulierten KG), aber die Richtung der angreifenden Kraft unterschied sich. Die Messungen belegen, dass die Bewegungsgeschwindigkeit der KG stark von der Richtung abhängt, mit der die treibende Kraft auf die KG Fläche wirkt. Somit ist der Bewegungsmechanismus von KG nicht eindeutig. Diese Messdaten sind unter der Annahme, dass die gemessene Kraft auch die treibende Kraft darstellt, ebenfalls in Abbildung 4.25 enthalten. Die Mobilitätswerte der flachen KG sind je nach betrachteter KG um drei bis fünf Größenordnungen niedriger als die Mobilität der gekrümmten KG bei gleicher Temperatur. Die experimentellen Daten von Trautt et al.[114] und Gottstein und Shvindlerman[38] (Abb. 4.25) liegen ebenfalls bei gleicher Temperatur vor und unterscheiden sich um etwa zwei Größenordnungen. Ein Vergleich mit Simulationsdaten, welche in anderen Maßstäben, Zeitskalen und mit anderen Kräften berechnet werden ist somit grundsätzlich schwierig.
Leider erst nach dem Einreichungstermin dieser Arbeit wurde eine Beschreibung der KG Mobilität auf der Basis von zwei sequenziell ablaufenden Mechanismen entwickelt [119]. Unter dieser Annahme lassen sich die Bereiche ober- und unterhalb einer kritischen Temperatur erklären. Außerdem ergibt sich zumindest für die ermittelte Aktivierungsenergie eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten. Die Absolutwerte der Mobilität unterscheiden sich aus den bereits angesprochenen Gründen, z.B. der Genauigkeit des MD Potentials, weiterhin.

Noch deutlicher zeigt sich der Effekt des eingesetzten Potentials bei den durchgeführten Simulationen zur Ermittlung einer Phasenumwandlung der KG (Abschnitt 4.5.3). Während das Gesamtsystem im Fall des MEAM-Potentials bei der erwarteten Glühtemperatur schmilzt und zuvor einige Energieminima aufweist (Abbildung 4.21), steigt die Gesamtenergie für das Bond-order Potential stetig an (Abbildung 4.24).
In diesem Fall ist der starke qualitative Unterschied zwischen den Potentialen besonders schwerwiegend. Der Energiesprung der KG Energie für das MEAM Potential könnte einen realen Effekt eines Phasenübergangs der KG darstellen oder aber auch eine unrealistische Eigenart des Potentials.

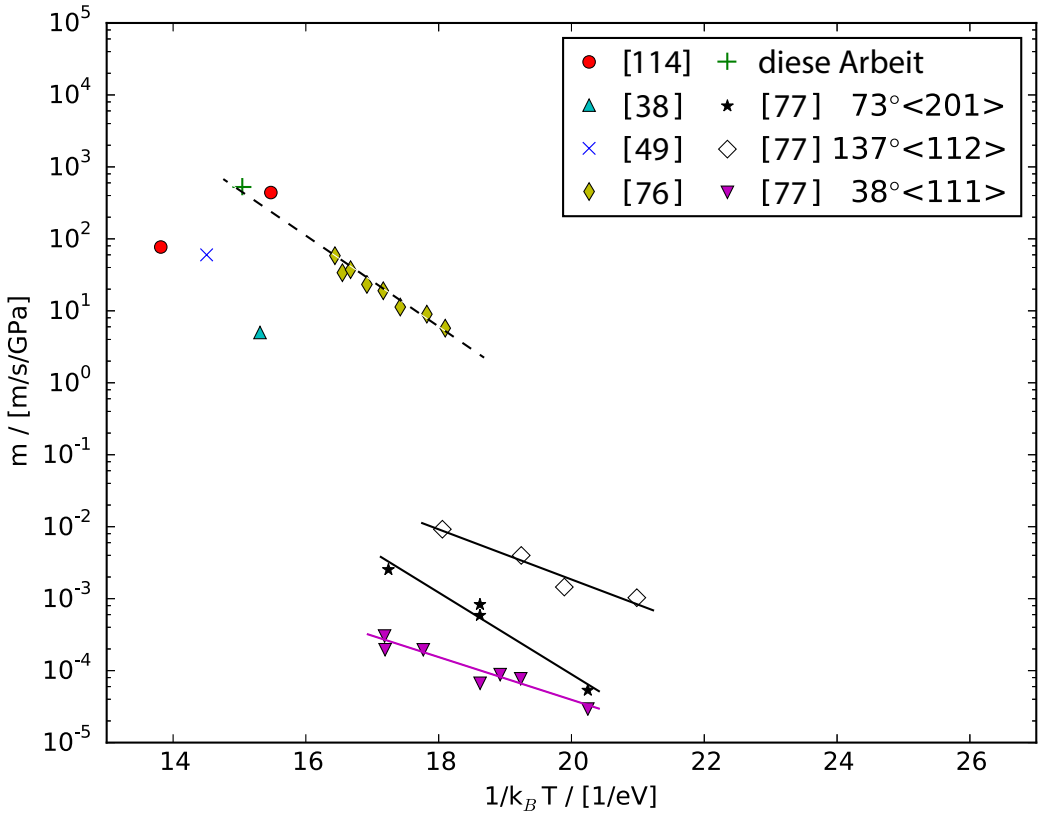


Abbildung 4.25: Experimentelle und simulierte Werte zu der Mobilität einer $\Sigma 7$ 38.2°<1 1 1> KG in Aluminium.

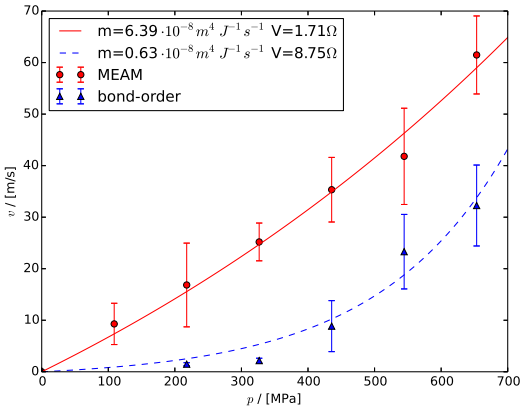


Abbildung 4.26: Beispiel Fits der Gleichung 4.5 an die Kraft-Geschwindigkeitsdaten von Simulationen mit zwei verschiedenen MD Potentialen für eine γ-iron <1 1 1>(5 7 2) KG. Das Fe-MEAM Potential [53] zeigt eine fast lineare Abhängigkeit $v(p)$, das Bond-order Potential [80] zeigt eine nichtlineare Abhängigkeit. Der Vergleich des ermittelten Aktivierungsvolumens lässt einen anderen Bewegungsmechanismus für jedes Potential vermuten.

Weitere Inkonsistenten und Schwierigkeiten in der Interpretation der Daten zur KG Bewegung entstehen durch die statistische Natur der thermisch aktivierten Bewegungsprozesse. Wie bereits zuvor beschrieben (4.5.2.1) kann zwischen sprunghafter und linearer Bewegung in Distanz-Zeit Diagrammen unterschieden werden. Falls keine Bewegung stattfindet gilt dies als sprunghafte Bewegung mit einer Wartezeit zwischen zwei Sprüngen, welche größer als die Simulationszeit ist. Unterhalb der kritischen Temperatur wird eine sprunghafte und darüber eine lineare Bewegung beobachtet. In einer Zwischenzone um diese kritische Temperatur kann die Bewegungsart jedoch auch durch stärkere treibende Kräfte zu einer linearen Bewegung gezwungen werden. Ebenfalls kommt es in dieser Zwischenzone je nach zufälliger Initialisierung der Simulation zu beiden Verhalten. Abbildungen 4.15c) und d) sind gute Beispiele für unterschiedliches Verhalten bei identischen Randbedingungen in der Übergangszone. Der Wechsel der Bewegungsform wird einem Phasenübergang der KG, dem Aufrauen zugeordnet [81]. Die kritische Temperatur für diesen Übergang ist KG abhängig, kann jedoch auch von hohen treibenden Kräften herbeigeführt werden und wird dann als dynamisches Aufrauen bezeichnet [81].

In den Simulationen, in denen acht KG verschiedener Materialien und Potentiale verglichen wurden, war das Ziel mit 80% der Schmelztemperatur des Materials stets über der Aufrautemperatur zu liegen. Jedoch ist diese kritische Temperatur weder scharf definiert, noch unabhängig von Potential, KG oder sogar der Simulationsboxgröße. Dies ist vermutlich der Grund für die zahlreichen Simulationen, bei denen keine KG Beweglichkeit festgestellt wurde, besonders für die Al- und Cu-MEAM Potentiale. Bei der Optimierung eines MD Potentials für die Berechnung von KG Mobilitäten sollte daher besonders die korrekte Wiedergabe dieser kritischen Temperatur exakt eingestellt und für einige KG experimentell validiert werden.
Keine KG Beweglichkeit aufzeigende Simulationen wurden von der Auswertung ausgeschlossen, sodass nur die lineare Bewegung analysiert wurde, wie es auch in den meisten anderen Simulationen in der Literatur gehandhabt wird. Daher beschreiben die angegebenen Mobilitäten und Fehler (Abb. 4.17) nur den Bereich der linearen KG Bewegung. Neben der genutzten Mindestgeschwindigkeit beeinflusst auch der Filterwert R^2 die resultierenden Mobilitäten. Ein Wert für R^2 von 0.9 statt 0.7 (der eine glattere Bewegung benötigt) beeinflusste die Mobilitäten nur geringfügig. Nur einige Mobilitäten wurden verändert und nur innerhalb der angegebenen Fehlertoleranz.
Andererseits sollten die häufigen Fälle ohne Bewegung nicht ignoriert werden. Besonders für den Anwendungsfall, mit kleinen treibenden Kräften und potenziell hohen Wartezeiten könnten die Letzteren den entscheidenden Einfluss auf die durchschnittliche Geschwindigkeit der KG darstellen. Jedoch sind lange Wartezeiten in MD Simulationen nicht zugänglich. Im Gegensatz zu der im linearen Bereich ermittelten Mobilität zeigte sich im sprunghaften Bereich eine starke Abhängigkeit von der Auswahl der berücksichtigten Simulationen. Wurden zufällig die Hälfte der unter identischen Bedingungen bis auf die zufällige Initialisierung durchgeführten Simulationen gewählt und aus den Trajektorien der KG Bewegung eine mittlere Geschwindigkeit gebildet, weicht diese in den meisten Fällen entscheidend vom Mittelwert der anderen Hälfte der Simulationen ab. Dies legt einerseits eine zu geringe Menge von Simulationen oder eine zu geringe Simulationszeit nahe. Durch die Natur eines zufälligen, thermisch aktivierten Bewegungsprozesses kann eine KG während des Simulationszeitraums mehrere Sprünge aufweisen, eine andere jedoch, unter identischen Bedingun-

gen bis auf die zufällige Initialisierung keinen einzigen Sprung vollführen.
Die Auswertungen der KG Mobilität basieren auf der Annahme, dass die KG Mobilität eine Materialeigenschaft ist. Jedoch wurde bereits zuvor beobachtet [132, 31], dass mit dem Absolutwert der treibenden Kraft der Bewegungsmechanismus von KG beeinflusst werden kann. Dies bedeutet, die hohen unnatürlichen Kräfte, welche während der MD Simulationen eingesetzt wurden, können potenziell durch einen Wechsel des Bewegungsmechanismus für die teilweise starke Krümmung in einigen der $v(p)$ Diagramme verantwortlich sein (Abbildung 4.16). Für die Beträge der Kräfte, die in dieser Arbeit genutzt wurden, scheint dies kein Problem zu sein, da selbst für die höchsten Werte keine Beschleunigung der KG Bewegungen beobachtet wurde[31]. Ausserdem lieferten sowohl SCODF als auch ECO Kraft für den Mendelev Referenzfall (Abschnitt 4.5.2.2) beide einen vergleichbaren Wert zu der im Referenzfall genutzten Fluktuationsmethode. Die Fluktuationsmethode benutzt keine Kräfte, sondern wertet die statistischen temperaturgetriebenen Sprünge der KG um ihren Ursprungspunkt aus, um die KG Mobilität zu ermitteln. Da die Werte aller Methoden in ihren Fehlergrenzen übereinstimmen, scheint derselbe Bewegungsmechnismus für niedrige als auch hohe Kräfte aktiviert zu werden. Die Wahl des treibenden Kraft Typs scheint keinen Einfluss auf den Bewegungsmechanismus zu besitzen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Argumentation [49], dass die Mobilität im Grenzwert von kleinen Kräften für alle Typen treibender Kräfte gleich sei. Es ergeben sich einige quantitative Unterschiede in den ermittelten Mobilitätswerten durch verschiedene Methoden, jedoch lassen diese sich auf die Diskontinuitäten (Abschnitt 4.5.1) in Janssens Kraft und der SCODF zurückführen.
Künstliche treibende Kräfte auf KG sind in der Vergangenheit als eine praktische Art, die KG Mobilität durch MD Simulationen zu ermitteln, eingeführt worden. Jedoch stellte sich während dieser Arbeit heraus, dass alle bisherigen Formulierungen von treibenden Kräften Inkonsistenzen enthalten, welche schwerwiegend die Energieerhaltung verletzen. Diese werden alle mit diesen Formulierungen durchgeführten Simulationen quantitativ mit unterschiedlicher Stärke beeinflusst haben. Abhängig von den restlichen Simulationsbedingungen wird die Energieerhaltung mehr oder weniger stark verletzt. Auch wenn es in den zwei durchgeführten Tests mit der ECO Kraft nicht der Fall zu

sein scheint, ist grundsätzlich nicht auszuschliessen, dass die Diskontinuitäten der lokalen Kräfte $\vec{F}_j$ in allen vorherigen Formulierungen auch den kompletten Bewegungsmechanismus verändern könnten. Auf jeden Fall werden die berechneten Mobilitätswerte im Fall fehlender Energieerhaltung verfälscht. Um dies zu vermeiden wurden in der Literatur teilweise Simulationen mit der Hilfe von thermodynamischer Integration ausgewertet [82] um die real auftretende Kraft zu berechnen, wie auch teilweise in dieser Arbeit durchgeführt. Die Simulationen in dieser Arbeit zeigen jedoch, dass mit dieser Methode eine ungünstige Wahl der Schwellwertparameter der treibenden Kräfte ausgeglichen werden kann, die fehlende Energieerhaltung jedoch nicht kompensiert wird. Damit ist die für diese Arbeit entwickelte ECO Kraft ein wesentlicher Beitrag für das Feld der MD Simulation von KG Mobilität und ein weiterer Schritt in die richtige Richtung. Sie ist nach Definition Energie erhaltend und zeigt keine Diskontinuitäten (Abb. 4.6), damit kann ausgeschlossen werden, dass der aktive Bewegungsmechnismus durch Diskontinuitäten aktiviert oder beeinflusst wird.

Die Janssens Kraft besitzt zwei Schwellwertparameter ξ_l und ξ_h. Durch die Symmetrisierung dieser Kraftvariante wie in der SCODF, werden diese auf einen Parameter η reduziert. Dieser Parameter der SCODF ist vollständig äquivalent zu dem der ECO Kraft in Gleichung 4.21. Durch ihn erhalten nur Atome in der KG eine individuelle Kraft $\vec{F}_j$. Für die Simulationen des Mendelev Referenzfalls wurde der Einfluss von zwei verschiedenen Parametern η untersucht. Für beide Werte wurde innerhalb der Fehlertoleranz die gleiche KG Mobilität berechnet. Sogar die Geschwindigkeiten der KG waren für die individuellen Kräfte gleich, sodass dieselbe nichtlineare Abhängigkeit $v(p)$ gefunden wurde (Abb. 4.19). Der Schwellwertparameter scheint damit keinen Einfluss auf den Bewegungsmechanismus zu haben.

Die ECO Kraft hat einen weiteren Parameter, die Wirkungsreichweite R_{cut}. Auch die anderen treibenden Kräfte enthalten implizit einen solchen Parameter, nämlich die maximale Zahl an Nachbaratomen. Diese war auf den Wert 12 für KFZ Kristalle festgelegt. Im Gegensatz dazu kann mit der ECO Kraft die Wirkungsreichweite kontinuierlich verändert werden. Zwei Wirkungsreichweiten wurden geprüft: Eine enthält die nächsten Nachbarn ($R_{cut} = 0.9 \times a_{Ni}$), die andere bis zu drittnächste Nachbarn. Für den Mendelev Referenzfall hat

diese Wirkungsreichweite ebenfalls keinen Einfluss auf die simulierte Mobilität oder die (nicht-)Linearität der $v(p)$ Abhängigkeit. Somit hängt die Mobilität von keinem der Parameter ab. Jedoch ist aus der Beugungstheorie, welche die ECO Kraft inspiriert hat, bekannt, dass eine größere Menge von Atomen die Winkelauflösung erhöhen kann. In Abbildung 4.5 ist zu sehen wie bei einer höheren Temperatur die Werte des Orientierungsparameters χ_j für alle Atome j eine kleinere Streuung mit erhöhtem R_{cut} zeigen. Dies könnte sich bei zukünftigen Untersuchungen von Kleinwinkelkorngrenzen bei hohen Temperaturen als nützlich erweisen. In den meisten Fällen ist ein kleinerer Wert von R_{cut} jedoch zu bevorzugen, da die Rechenzeit der Simulationen mit steigendem R_{cut} ebenfalls stark zunimmt.
Ein weiterer Vorteil der ECO Kraft ist, dass die Notwendigkeit der thermodynamischen Integration zur Ermittlung der Mobilität drastisch reduziert wird. Die Ursache hierfür ist hauptsächlich die Symmetrie, welche mit einem hinreichend kleinen Schwellwert η für sämtliche KG und Temperaturen gut geeignet ist, Kräfte auf den Hauptteil des Kristalls zu unterdrücken. Dies könnte mit einer individuellen Anpassung der zwei Parameter der Janssens Kraft ebenfalls erreicht werden, jedoch verlangt dies im Extremfall für jede KG und Temperatur eine manuelle Anpassung der Parameter. Um dies zu vermeiden und das Verfahren automatisch durchführen zu können wurden stets dieselben Parameter gewählt und machten somit die thermodynamische Integration notwendig. Diese benötigt jedoch pro Korngrenze zwei Simulationen von Einkristallen der jeweiligen Orientierungen [82] und ist damit ebenfalls zeitaufwändig und eine potenzielle Fehlerquelle. Wie in Tabelle 4.5 zu sehen, ist die Effizienz $\phi_{u_0} = \Delta G/u_0$ der ECO Kraft nahe an Eins und die leichten Abweichungen sind leicht verständlich (siehe Abschnitt 4.5.2.2). Daher kann u_0 direkt als freie Energiedifferenz ΔG angesehen werden und vereinfacht das Verfahren erheblich.
Für den Mendelev Referenzfall ergeben alle Simulationen mit der ECO Kraft einen schmalen Bereich an Mobilitäten: $20.6 \pm 0.2\,\mathrm{m/s/GPa}$. Dies stimmt mit dem in der Publikation angegebenen Wert des Fluktuationsmodells von $21.2 \pm 2\,\mathrm{m/s/GPa}$ gut überein. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass derselbe Bewegungsmechanismus durch die ECO Kraft angeregt wurde, welcher auch ohne einwirkende Kraft zufällig stattfinden würde.

Die Untersuchungen der antithermischen KG erlauben einen direkten Vergleich zwischen Janssens und ECO Kraft. Wie in Abbildung 4.20 zu sehen, weist diese KG ihre ungewöhnliche Abhängigkeit der Mobilität von der Temperatur für beide Kräfte auf. Jedoch ist die Mobilität ermittelt durch die Janssens Kraft stets etwa einen Faktor von 0.75 kleiner. Dies ist der Fall, obwohl bei der Auswertung der Mobilität bereits thermodynamische Integration verwendet wurde. Die kleinere Mobilität ist vermutlich auf die fehlende Energieerhaltung zurückzuführen. Wie in Abbildung 4.14 dargestellt weichen die potentielle Energie E und die verrichtete Arbeit W für diese spezielle KG stark voneinander ab. Das Verhältnis dieser Energien entspricht genau dem Faktor von 0.75, sodass sich die durch die Janssens Kraft berechneten Mobilitäten nach einer Korrektur auf die wirklich verrichtete Arbeit genau den Mobilitäten der ECO Kraft angleichen würden. Außerdem ist in Abbildung 4.20 eine leichte Annäherung der Mobilitätswerte der unterschiedlichen Methoden für höhere Temperaturen zu beobachten. Dies unterstützt das Argument, dass die Energieerhaltung der Grund für die Abweichung darstellt, da für den Quotienten W/E ein Anstieg für höhere Temperaturen zu beobachten ist. Dies ist in Abbildung 4.14 dargestellt, dort kann jedoch nur die generelle Tendenz eines Anstiegs des Quotienten mit der Temperatur beobachtet werden, da die Temperatur während der Simulation nicht konstant gehalten werden kann und schnell ansteigt. Bis auf technische Probleme der Implementation und der damit verbundenen fehlenden Energieerhaltung scheinen damit jedoch beide treibende Kräfte dasselbe Ergebnis zu liefern. Dies ist nicht selbstverständlich; ob die KG Mobilität eine Materialeigenschaft ist oder nicht ist eine weiterhin ungeklärte Frage [72]. Auch hebt die neue und bessere treibende Kraft das athermische Verhalten der KG nicht auf. Trotzdem ist es weiterhin nicht ausgeschlossen, dass sich die Bewegungsmechanismen für andere KG unterscheiden und allein für eine substanzielle Korrektur der Mobilitätswerte sollten Berechnungen, welche mit der Janssens Kraft durchgeführt wurden, mit der ECO Kraft wiederholt werden.
Mit dieser Neuentwicklung einer treibenden Kraft in dieser Arbeit, sind somit viele ältere Simulationen, welche mit den vorherigen synthetischen Kräften durchgeführt wurden in Zweifel zu ziehen. Sowohl Ergebnisse der KG Mobilität aus der Literatur als auch die Mehrzahl der Simulationen dieser Arbeit, welche durchgeführt wurden bevor die Probleme der Energieerhaltung bekannt

wurden.
Dies ist ein fundamentaler Beitrag dieser Arbeit zum Feld der Simulation der KG Mobilität durch MD. Es ist zu hoffen, dass neuere, genauere Simulationsergebnisse unter Einsatz der ECO Kraft verständlichere Ergebnisse liefern.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde an zwei Themenbereichen eine Verknüpfung von atomistischen Simulationen mit Simulationen auf größeren Skalen durchgeführt. In beiden Fällen wurden experimentelle Erkenntnisse bzw. bereits vorhandene Erkenntnisse aus der Literatur durch Molekulardynamik Simulationen abgebildet und verfeinert.
In Kapitel 3 wurden MD Simulationen eingesetzt um Bindungsenergien von Punktdefekten zu untersuchen. Bindungsenergien der einzelnen Defekte sind zwar experimentell bestimmbar und bekannt, jedoch erlaubt die Simulation dieser Effekte durch MD eine dem Experiment unzugängliche Vielfalt an kombinatorischen Anordnungen.
In Kapitel 4 wurde durch Molekulardynamik Korngrenzenbewegung simuliert und durch die atomare Auflösung der Simulation eine Beobachtung der elementaren Bewegungsmechanismen ermöglicht, welche in Experimenten niemals zugänglich sein wird.

Molekulardynamiksimulationen werfen jedoch ihre eigenen Probleme auf. In Abschnitt 3.4.2.3 wurde versucht die Diffusion von Kohlenstoff in einem Siliziumkristall zu simulieren. Diese Simulationen zeigen vor allem auf, dass das verwendete Potential von Erhart und Albe schlecht geeignet ist eine dynamische Bewegung des Kohlenstoffatoms durch den Kristall zu beschreiben. Aus der Literatur ist bekannt, dass z.B. Potentiale der Stillinger-Weber Art [123] besser geeignet wären, dieses Potential steht jedoch nicht in der verwendeten MD Software LAMMPS zur Verfügung.

Das in Abschnitt 3.4.2 verwendete MEAM Potential von Gullet zeigte sich in der Lage, die makroskopischen Eigenschaften, wie den globalen Spannungszustand von Si:C korrekt abzubilden, ist jedoch nicht in der Lage, die energetisch niedrigste Position des Kohlenstoffatoms im Zwischengitter, die Silizium-Kohlenstoff-Hantel, abzubilden. Das bereits erwähnte Potential von Erhart und Albe bildet hingegen in Molekularstatik Simulationen diese Hanteln sehr gut ab, beschreibt jedoch ihre Bewegung unzureichend.

Für die Punktdefekte in Kapitel 3 ist dies in sofern weniger problematisch, da einige Eigenschaften aus der Literatur bekannt sind und so die Plausibilität der einzelnen Potentiale für verschiedene Szenarien geprüft werden kann. In Kapitel 4 wurde jedoch die KG Mobilität mit verschiedenen Potentialen berechnet. Dabei ergeben sich größtenteils komplett andere Werte, je nach eingesetztem Potential (Abschnitt 4.5.2.1). Dies ist in diesem Fall besonders problematisch, da kein Anhaltspunkt aus Experimenten besteht, welches dieser Potentiale für die Berechnung dieser Eigenschaft eher der Realität entspricht. Ein weiteres Ziel des Themenbereichs Korngrenzenmobilität, war der Einfluss von Kohlenstoff- und Manganatomen. Diese Untersuchungen waren Aufgrund unzureichender Potentiale nicht möglich. Es existieren zwar in der Literatur ein Eisen-Kohlenstoff [62], sowie ein Eisen-Mangan [54] Potential, diese sind jedoch in LAMMPS fehlerhaft implementiert. Die MD Software KissMD [2] welche diese Potentiale korrekt implementiert, hat allerdings andere Mängel, hauptsächlich ist diese sehr langsam und auf die Berechnung auf nur einem Prozessor beschränkt. Dies verhindert effektiv Simulationen in der benötigten Größenordnungen für die KG Mobilität.
Dies zeigt, wenn durch Simulation verlässliche Vorhersagen für Experimente geliefert werden sollen, die Notwendigkeit auf, dass dies auf Basis von „first-principles“ geschehen muss. Grundsätzlich ist dies die Idee des Skalenübergreifenden Ansatzes: Die ab-initio Simulationen liefern physikalische Basiseigenschaften (wie z.B. in Tab. 4.1), mit diesen Basiseigenschaften wird ein vereinfachtes mathematisches Modell generiert, das MD Potential, welches es erlaubt, aufgrund niedrigerer Genauigkeit in höhere Größenordnungen vorzudringen. Langfristig kann der strikte Fluss von Information in diese Richtung eventuell über exaktere MD Potentiale gewährleistet werden, wie z.B. über die

bereits in der Einleitung erwähnte Methodik der Analytischen Bond-order Potentiale [32]. Beim aktuellem Stand der Technik kann die Molekulardynamik nur für qualitative Ergebnisse genutzt werden. Diese Ergebnisse eignen sich für eine Modellbildung, welche Einsichten für die Entwicklung von Modellen auf größeren Skalen liefert, bzw. auf ab initio Simulationen zurückgeführt werden können.

In Kapitel 3 wurden zunächst durch MD auf einer Skala, welche nicht für ab initio zugänglich ist, die Randbedingungen des Systems analysiert und ein Entspannungsmodell entwickelt. Da dieses Modell auf einer Interaktion von Punktdefekten beruht, wurde eine Vielzahl von Punktdefektanordnungen durch MD analysiert, vielversprechende Kombinationen konnten somit später durch exaktere Simulationen mit VASP berechnet werden. Dieser Schritt stellte eine sehr wirkungsvolle Kombination von Stärken und Schwächen der unterschiedlichen Methoden dar. Ebenfalls lieferten die MD Simulationen ein qualitatives Verständnis der ablaufenden Prozesse, sodass ein statistisches Entspannungsmodell entwickelt werden konnte. Einige Parameter dieses Modells, die Bildungs- und Migrationsenergien, konnten letztendlich exakt durch ab initio bestimmt und validiert werden. Eine detailliertere Diskussion der Ergebnisse kann der Diskussion in Abschnitt 3.6 entnommen werden.
Somit war ein skalenübergreifender Ansatz für diesen thematischen Bereich sehr erfolgreich.

Im zweiten Themenbereich, Korngrenzeneigenschaften, war ebenfalls ein skalenübergreifender Ansatz vorgesehen. Im Gegensatz zu den Punkdefekten des ersten Themenbereichs sind Korngrenzen jedoch Flächendefekte mit einem großen Konfigurationsraum. Dies erhöht auf jeder Skala den Aufwand der durchzuführenden Simulationen erheblich, sodass die einzelnen Skalen in separaten Projekten im Sonderforschungsbereichs 761 - „Stahl ab initio“ behandelt wurden. Die eigentlichen makroskopischen technischen Prozesse sind dabei Rekristallisation und Kornwachstum. Für diese Prozesse existieren bereits diverse makroskopische Modelle, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Jedoch benötigen all diese Modelle eine funktionelle Abhängigkeit der Korngrenzenmobilität von den spezifischen KG Eigenschaften, welche es in dieser

Arbeit zu ermitteln galt.
Schon auf der bearbeiteten mesoskopischen Skala existieren große Schwierigkeiten. Zunächst bestehen einige technische Probleme, wie die bereits erwähnten ungenauen MD Potentiale, die fehlerhaft implementierten MD Potentiale sowie die fehlende Energieerhaltung der eingesetzten treibenden Kraft für die KG Mobilität. Das letztere dieser Probleme konnte durch die Entwicklung einer grundlegend verbesserten treibenden Kraft vollständig gelöst werden. Jedoch machen die verschiedenen Ergebnisse prinzipiell gleich plausibler MD-Potentiale eine Entscheidung, welches Ergebnis qualitativ korrekt ist, unmöglich.
Zukünftige MD Simulationen sollten sich der Funktionsweise von KG Bewegungsmechanismen widmen. Diese sollten in möglichst kleine elementare Stücke zerlegt werden, sodass diese durch ab initio berechenbar werden und Ungenauigkeiten der MD Potentiale vermieden werden können.
Als erster Ansatz in diese Richtung wurde in dieser Arbeit eine Vorgehensweise zur Bestimmung der kritischen Temperatur für einen Phasenübergang der KG vorgeschlagen.

Literaturverzeichnis

[1] http://lammps.sandia.gov

[2] https://cmse.postech.ac.kr/home_2nnmeam

[3] http://codeblue.umich.edu/hoomd-blue

[4] http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/

[5] http://li.mit.edu/Archive/Graphics/A/

[6] http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/

[7] http://ovito.org

[8] http://www.vasp.at

[9] Front matter. In: *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956), S. P001–P002. http://dx.doi.org/10.1039/TF95652FP001. – DOI 10.1039/TF95652FP001

[10] Aust, K. ; Rutter, J.W.: In: *Acta Metall.* 12 (1965), 181 S.

[11] Bar-Yam, Y. ; Joannopoulos, J. D.: Silicon self-interstitial migration: Multiple paths and charge states. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), Aug, S. 2216–2218. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.30.2216. – DOI 10.1103/PhysRevB.30.2216

[12] Baskes, M. I.: Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), Aug, S. 2727–2742. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2727. – DOI 10.1103/PhysRevB.46.2727

[13] Behler, J: Representing potential energy surfaces by high-dimensional neural network potentials. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (2014), Nr. 18, 183001. http://stacks.iop.org/0953-8984/26/i=18/a=183001

[14] Berendsen, H. J. C. ; Postma, J. P. M. ; Gunsteren, W. F. ; DiNola, A. ; Haak, J. R.: Molecular dynamics with coupling to an external bath. In: *The Journal of Chemical Physics* 81 (1984), Nr. 8, S. 3684–3690. http://dx.doi.org/10.1063/1.448118. – DOI 10.1063/1.448118

[15] Berti, M. ; De Salvador, D. ; Drigo, A. V. ; Romanato, F. ; Stangl, J. ; Zerlauth, S. ; Schäffler, F. ; Bauer, G.: Lattice parameter in $Si_{1-y}C_y$ epilayers: Deviation from Vegard's rule. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 13, S. 1602–1604. http://dx.doi.org/10.1063/1.121127. – DOI 10.1063/1.121127

[16] Blöchl, Peter E. ; Smargiassi, Enrico ; Car, R. ; Laks, D. B. ; Andreoni, W. ; Pantelides, S. T.: First-principles calculations of self-diffusion constants in silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), Apr, S. 2435–2438. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.2435. – DOI 10.1103/PhysRevLett.70.2435

[17] Born, M. ; Oppenheimer, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Annalen der Physik* 389 (1927), S. 457–484. http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002. – DOI 10.1002/andp.19273892002

[18] Bracht, H.: Self- and foreign-atom diffusion in semiconductor isotope heterostructures. I. Continuum theoretical calculations. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Jan, S. 035210. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035210. – DOI 10.1103/PhysRevB.75.035210

[19] Bracht, H. ; Silvestri, H. H. ; Sharp, I. D. ; Haller, E. E.: Self- and foreign-atom diffusion in semiconductor isotope heterostructures. II. Experimental results for silicon. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Jan, S. 035211. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035211. – DOI 10.1103/PhysRevB.75.035211

[20] Bracht, H. ; Stolwijk, N. A. ; Mehrer, H.: Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), Dec, S. 16542–16560. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.16542. – DOI 10.1103/PhysRevB.52.16542

[21] Bracht, Hartmut ; Chroneos, Alexander: The vacancy in silicon: A critical evaluation of experimental and theoretical results. In: *Journal of Applied Physics* 104 (2008), Nr. 7, S. –. http://dx.doi.org/10.1063/1.2996284. – DOI 10.1063/1.2996284

[22] Capaz, R. B. ; Dal Pino, A. ; Joannopoulos, J. D.: Identification of the migration path of interstitial carbon in silicon. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Sep, S. 7439–7442. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.7439. – DOI 10.1103/PhysRevB.50.7439

[23] Chroneos, A. ; Bracht, H. ; Jiang, C. ; Uberuaga, B. P. ; Grimes, R. W.: Nonlinear stability of E centers in $Si_{1-x}Ge_x$: Electronic structure calculations. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Nov, S. 195201. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.195201. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.195201

[24] Clausius, Rudolf: Ueber einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz. In: *Annalen der Physik* 217 (1870), Nr. 9, 124-130. http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k152258/f138.image

[25] Cohen-Solal, G. ; Bailly, F. ; Barbé, M.: Critical thickness in heteroepitaxial growth of zinc-blende semiconductor compounds. In: *Journal of Crystal Growth* 138 (1994), Nr. 1–4, S. 68 – 74. http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(94)90782-X. – DOI 10.1016/0022–0248(94)90782–X. – ISSN 0022–0248

[26] Colombo, Luciano: TIGHT-BINDING THEORY OF NATIVE POINT DEFECTS IN SILICON. In: *Annual Review of Materials Research* 32 (2002), Nr. 1, S. 271–295. http://dx.doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.111601.103036. – DOI 10.1146/annurev.matsci.32.111601.103036

[27] Compaan, K. ; Haven, Y.: Correlation factors for diffusion in solids. Part 2.-Indirect interstitial mechanism. In: *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958), S. 1498–1508. http://dx.doi.org/10.1039/TF9585401498. – DOI 10.1039/TF9585401498

[28] Cowern, N. E. B.: Diffusion in a Single Crystal within a Stressed Environment. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), Oct, S. 155903. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.155903. – DOI 10.1103/PhysRevLett.99.155903

[29] Daw, Murray S. ; Baskes, M. I.: Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), Jun, S. 6443–6453. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443. – DOI 10.1103/PhysRevB.29.6443

[30] De Salvador, D. ; Petrovich, M. ; Berti, M. ; Romanato, F. ; Napolitani, E. ; Drigo, A. ; Stangl, J. ; Zerlauth, S. ; Mühlberger, M. ; Schäffler, F. ; Bauer, G. ; Kelires, P. C.: Lattice parameter of $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ alloys. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), May, S. 13005–13013. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.13005. – DOI 10.1103/PhysRevB.61.13005

[31] Deng, Chuang ; Schuh, Christopher a.: Diffusive-to-ballistic transition in grain boundary motion studied by atomistic simulations. In: *Physical Review B* 84 (2011), Dezember, Nr. 21, S. 214102. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.214102. – DOI 10.1103/PhysRevB.84.214102. – ISSN 1098–0121

[32] Drautz, Ralf ; Pettifor, DG: Valence-dependent analytic bond-order potential for transition metals. In: *Physical Review B* 74 (2006), November, Nr. 17, S. 174117. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.174117. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.174117. – ISSN 1098–0121

[33] El-Mellouhi, Fedwa ; Mousseau, Normand ; Ordejón, Pablo: Sampling the diffusion paths of a neutral vacancy in silicon with quantum mechanical calculations. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), Nov, S. 205202. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205202. – DOI 10.1103/PhysRevB.70.205202

[34] Erhart, Paul ; Albe, Karsten: Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Jan, S. 035211. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035211. – DOI 10.1103/PhysRevB.71.035211

[35] Fang, H ; Gullett, Philip M. ; Slepoy, Alexander ; Horstemeyer, Mark F. ; Baskes, Michael I. ; Wagner, Gregory J. ; Li, Mo: Numerical tools for atomistic simulations. / Sandia National Laboratories. 2004. – Forschungsbericht

[36] Foiles, Stephen M. ; Hoyt, J. J.: Computation of grain boundary stiffness and mobility from boundary fluctuations. In: *Acta Materialia* 54 (2006), Juli, Nr. 12, S. 3351–3357. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.037. – DOI 10.1016/j.actamat.2006.03.037. – ISSN 1359–6454

[37] Gorkaya, Tatiana ; Molodov, Dmitri A. ; Gottstein, Günter: Stress-driven migration of symmetrical <1 0 0> tilt grain boundaries in Al bicrystals. In: *Acta Materialia* 57 (2009), Nr. 18, S. 5396 – 5405. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.036. – DOI 10.1016/j.actamat.2009.07.036. – ISSN 1359–6454

[38] Gottstein, G. ; Shvindlerman, L.S.: The Compensation Effect in Thermally Activated Interface Processes. In: *Interface Science* 6 (1998), Nr. 4, S. 267–278. http://dx.doi.org/10.1023/A:1008649619917. – DOI 10.1023/A:1008649619917. – ISSN 0927–7056

[39] Gottstein, Günter: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Berlin Heidelberg, 2007 (Springer-Lehrbuch). http://books.google.de/books?id=FBL755jfy40C. – ISBN 9783540711056

[40] Günster, Christoph ; Molodov, DA ; Gottstein, Günter: Migration of grain boundaries in Zn. In: *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 7, S. 2363–2375. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.007. – DOI 10.1016/j.actamat.2013.01.007. – ISSN 1359–6454

[41] Hafner, J. ; Kresse, G.: The Vienna AB-Initio Simulation Program VASP: An Efficient and Versatile Tool for Studying the Structural, Dy-

namic, and Electronic Properties of Materials. Version: 1997. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-5943-6_10. In: Gonis, Antonios (Hrsg.) ; Meike, Annemarie (Hrsg.) ; Turchi, PatriceE.A. (Hrsg.): *Properties of Complex Inorganic Solids*. Springer US, 1997. – DOI 10.1007/978–1–4615–5943–6_10. – ISBN 978–1–4613–7723–8, S. 69–82

[42] Hohenberg, P. ; Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nov, S. B864–B871. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864. – DOI 10.1103/PhysRev.136.B864

[43] Holm, Elizabeth a. ; Foiles, Stephen M. ; Homer, Eric R. ; Olmsted, David L.: Comment on Toward realistic molecular dynamics simulations of grain boundary mobility by Zhou and Mohles. In: *Scripta Materialia* 66 (2012), Nr. 9, S. 714–716. http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.11.046. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2011.11.046. – ISSN 1359–6462

[44] Homer, Eric R. ; Holm, Elizabeth A. ; Foiles, Stephen M. ; Olmsted, David L.: Trends in Grain Boundary Mobility: Survey of Motion Mechanisms. In: *JOM* 66 (2014), nov, Nr. 1, S. 114–120. http://dx.doi.org/10.1007/s11837-013-0801-2. – DOI 10.1007/s11837–013–0801–2. – ISSN 1047–4838

[45] Howie, a. ; Swann, P. R.: Direct measurements of stacking-fault energies from observations of dislocation nodes. In: *Philosophical Magazine* 6 (1961), Oktober, Nr. 70, S. 1215–1226. http://dx.doi.org/10.1080/14786436108243372. – DOI 10.1080/14786436108243372. – ISSN 0031–8086

[46] Humphrey, William ; Dalke, Andrew ; Schulten, Klaus: VMD – Visual Molecular Dynamics. In: *Journal of Molecular Graphics* 14 (1996), S. 33–38

[47] Hünenberger, Philippe H.: Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. Version: 2005. http://dx.doi.org/10.1007/b99427. In: Dr. Holm, Christian (Hrsg.) ; Prof. Dr. Kremer, Kurt

(Hrsg.): *Advanced Computer Simulation* Bd. 173. Springer Berlin Heidelberg, 2005. – DOI 10.1007/b99427. – ISBN 978–3–540–22058–9, S. 105–149

[48] Janssen, G.C.A.M. ; Abdalla, M.M. ; Keulen, F. van ; Pujada, B.R. ; Venrooy, B. van: Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), Nr. 6, S. 1858 – 1867. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.07.014. – DOI 10.1016/j.tsf.2008.07.014. – ISSN 0040–6090

[49] Janssens, Koenraad G F. ; Olmsted, David ; Holm, Elizabeth a. ; Foiles, Stephen M. ; Plimpton, Steven J. ; Derlet, Peter M.: Computing the mobility of grain boundaries. In: *Nat Mater* 5 (2006), Februar, Nr. 2, S. 124–127. http://dx.doi.org/10.1038/nmat1559. – DOI 10.1038/nmat1559. – ISSN 1476–1122

[50] Jääskeläinen, Anna 1 ; Colombo, Luciano 2 ; Nieminen1, Risto: Silicon self-diffusion constants by tight-binding molecular dynamics. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), Nov, S. 233203. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.233203. – DOI 10.1103/PhysRevB.64.233203

[51] Jónsson, Hannes ; Mills, Gregory ; Jacobsen, K. W.: Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. In: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (1998), S. 385

[52] Kelires, P. C.: Short-range order, bulk moduli, and physical trends in c-$Si_{1-x}C_x$ alloys. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Apr, S. 8784–8787. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.8784. – DOI 10.1103/PhysRevB.55.8784

[53] Kim, Young-Min ; Shin, Young-Han ; Lee, Byeong-Joo: Modified embedded-atom method interatomic potentials for pure Mn and the Fe–Mn system. In: *Acta Materialia* 57 (2009), Januar, Nr. 2, S. 474–482. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.09.031. – DOI 10.1016/j.actamat.2008.09.031

[54] Kim, Young-Min ; Shin, Young-Han ; Lee, Byeong-Joo: Modified embedded-atom method interatomic potentials for pure Mn and the Fe–Mn system. In: *Acta Materialia* 57 (2009), Nr. 2, S. 474 – 482. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.09.031. – DOI 10.1016/j.actamat.2008.09.031. – ISSN 1359–6454

[55] Kittel, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2013

[56] Kohn, W. ; Sham, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nov, S. A1133–A1138. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133. – DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133

[57] Kresse, G. ; Furthmüller, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Computational Materials Science* 6 (1996), Nr. 1, S. 15 – 50. http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0. – DOI 10.1016/0927–0256(96)00008–0. – ISSN 0927–0256

[58] Kresse, G. ; Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Oct, S. 11169–11186. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.11169

[59] Kresse, G. ; Hafner, J.: Ab initio molecular dynamics for liquid metals. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), Jan, S. 558–561. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558. – DOI 10.1103/PhysRevB.47.558

[60] Kresse, G. ; Hafner, J.: Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), May, S. 14251–14269. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251. – DOI 10.1103/PhysRevB.49.14251

[61] Kresse, G ; Hafner, J: Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994), Nr. 40, 8245. http://stacks.iop.org/0953-8984/6/i=40/a=015

[62] Lee, BJ: A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe–C system. In: *Acta materialia* 54 (2006), Nr. 3, S. 701–711. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.09.034. – DOI 10.1016/j.actamat.2005.09.034. – ISSN 1359–6454

[63] Lee, BJ ; Shim, JH ; Baskes, MI: Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method. In: *Physical Review B* 68 (2003), Nr. 14, S. 144112. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.144112. – DOI 10.1103/PhysRevB.68.144112

[64] Lento, J ; Nieminen, R M.: Non-local screened-exchange calculations for defects in semiconductors: vacancy in silicon. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), Nr. 25, 4387. http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=25/a=309

[65] Li, Ju: AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 11 (2003), Nr. 2, 173. http://stacks.iop.org/0965-0393/11/i=2/a=305

[66] Mascher, P. ; Kerr, D. ; Dannefaer, S.: Detrapping of positrons and thermal stability of phosphorus-vacancy pairs in silicon. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), Feb, S. 3043–3046. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.35.3043. – DOI 10.1103/PhysRevB.35.3043

[67] Matthews, J.W. ; Blakeslee, A.E.: Defects in epitaxial multilayers: I. Misfit dislocations. In: *Journal of Crystal Growth* 27 (1974), Nr. 0, S. 118 – 125. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(74)80055-2. – DOI 10.1016/S0022–0248(74)80055–2. – ISSN 0022–0248

[68] Mendelev, M I. ; Deng, C ; Schuh, C ; Srolovitz, D J.: Comparison of molecular dynamics simulation methods for the study of grain boundary migration. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 21 (2013), Juni, Nr. 4, S. 45017. http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/21/4/045017. – DOI 10.1088/0965–0393/21/4/045017. – ISSN 0965–0393

[69] Mendelev, M.I. ; Kramer, M.J. ; Becker, C.A. ; Asta, M.: Analysis of semi-empirical interatomic potentials appropriate for simulation of crystalline and liquid Al and Cu. In: *Philosophical Magazine* 88 (2008), Nr. 12, S. 1723–1750. http://dx.doi.org/10.1080/14786430802206482. – DOI 10.1080/14786430802206482

[70] Mills, Gregory ; Jónsson, Hannes ; Schenter, Gregory K.: Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. In: *Surface Science* 324 (1995), Nr. 2–3, S. 305 – 337. http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(94)00731-4. – DOI 10.1016/0039–6028(94)00731–4. – ISSN 0039–6028

[71] Mirabella, S. ; Coati, A. ; Salvador, D. D. ; Napolitani, E. ; Mattoni, A. ; Bisognin, G. ; Berti, M. ; Carnera, A. ; Drigo, A. V. ; Scalese, S. ; Pulvirenti, S. ; Terrasi, A. ; Priolo, F.: Interaction between self-interstitials and substitutional C in silicon: Interstitial trapping and C clustering mechanism. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), Jan, S. 045209. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045209. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.045209

[72] Mishin, Y. ; Asta, M. ; Li, Ju: Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. In: *Acta Materialia* 58 (2010), feb, Nr. 4, S. 1117–1151. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.049. – DOI 10.1016/j.actamat.2009.10.049. – ISSN 13596454

[73] Mishin, Y. ; Farkas, D. ; Mehl, M. J. ; Papaconstantopoulos, D. A.: Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Feb, S. 3393–3407. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.3393. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.3393

[74] Mohles, Volker ; Zhou, Jian: Response to the comment by Holm, Foiles, Homer and Olmsted on "Towards realistic molecular dynamics simulations of grain boundary mobility" by Zhou and Mohles. In: *Scripta Materialia* 66 (2012), Nr. 9, S. 717–719. http://dx.doi.org/10.1016/

j.scriptamat.2012.01.032. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2012.01.032. – ISSN 1359–6462

[75] Molodov, DA ; Gottstein, G: True absolute grain boundary mobility: motion of specific planar boundaries inBi-bicrystals under magnetic driving forces. In: *Acta materialia* 46 (1998), Nr. 16, S. 5627–5632. http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00258-4. – DOI 10.1016/S1359–6454(98)00258–4. – ISSN 1359–6454

[76] Molodov, DA A. ; Czubayko, U ; Gottstein, G ; Shvindlerman, L S.: On the effect of purity and orientation on grain boundary motion. In: *Acta materialia* 46 (1998), Nr. 2, S. 553–564. http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00277-2. – DOI 10.1016/S1359–6454(97)00277–2. – ISSN 1359–6454

[77] Molodov, Dmitri A. ; Gorkaya, Tatiana ; Gottstein, Günter: Migration of the Σ7 tilt grain boundary in Al under an applied external stress. In: *Scripta Materialia* 65 (2011), Nr. 11, S. 990 – 993. http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.08.030. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2011.08.030. – ISSN 1359–6462

[78] Monkhorst, Hendrik J. ; Pack, James D.: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), Jun, S. 5188–5192. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188. – DOI 10.1103/PhysRevB.13.5188

[79] Murr, LE: *Interfacial phenomena in metals and alloys*. Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program, Reading, Mass. :, 1975. – xiv, 376 p. : S. http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=4146281. – ISBN 0201048841 020104885

[80] Müller, Michael ; Erhart, Paul ; Albe, Karsten: Analytic bond-order potential for bcc and fcc iron—comparison with established embedded-atom method potentials. In: *Journal of Physics: Condensed …* 19 (2007), August, Nr. 32, S. 326220. http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/32/326220. – DOI 10.1088/0953–8984/19/32/326220. – ISSN 0953–8984

[81] Olmsted, David L. ; Foiles, Stephen M. ; Holm, Elizabeth a.: Grain boundary interface roughening transition and its effect on grain boundary mobility for non-faceting boundaries. In: *Scripta Materialia* 57 (2007), Nr. 12, S. 1161–1164. http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.07.045. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2007.07.045. – ISSN 1359–6462

[82] Olmsted, David L. ; Holm, Elizabeth a. ; Foiles, Stephen M.: Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals—II: Grain boundary mobility. In: *Acta Materialia* 57 (2009), aug, Nr. 13, S. 3704–3713. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.015. – DOI 10.1016/j.actamat.2009.04.015. – ISSN 1359–6454

[83] Ostermay, Ina: *Selektive $Si_{1-x}C_x$-Epitaxie für den Einsatz in der CMOS-Technologie*, Diss., 2012. http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:14-qucosa-114059

[84] Parrinello, M. ; Rahman, A.: Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. In: *Journal of Applied Physics* 52 (1981), Nr. 12, S. 7182–7190. http://dx.doi.org/10.1063/1.328693. – DOI 10.1063/1.328693

[85] Pawlow, W. A. ; Noseowa, N. I. ; Kusnezow, R. I.: In: *Fizika metallow i metallowedenie* 24 (1967), 947 S.

[86] People, R. ; Bean, J. C.: Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge_xSi_{1-x}/Si strained-layer heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 47 (1985), Nr. 3, S. 322–324. http://dx.doi.org/10.1063/1.96206. – DOI 10.1063/1.96206

[87] Perdew, John P. ; Burke, Kieron ; Ernzerhof, Matthias: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oct, S. 3865–3868. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865. – DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865

[88] Perdew, John P. ; Burke, Kieron ; Ernzerhof, Matthias: Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), Feb, S. 1396–1396. http:

//dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396. – DOI 10.1103/PhysRevLett.78.1396

[89] Plimpton, Steve: Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. In: *Journal of Computational Physics* 117 (1995), Nr. 1, S. 1–19. http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039. – DOI 10.1006/jcph.1995.1039. – ISSN 0021–9991

[90] Posselt, M. ; Gao, F. ; Bracht, H.: Correlation between self-diffusion in Si and the migration mechanisms of vacancies and self-interstitials: An atomistic study. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), Jul, S. 035208. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.035208. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.035208

[91] Probert, M. I. J. ; Payne, M. C.: Improving the convergence of defect calculations in supercells: An ab initio study of the neutral silicon vacancy. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), Feb, S. 075204. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.075204. – DOI 10.1103/PhysRevB.67.075204

[92] Rapaport, D. C.: *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. New York, NY, USA : Cambridge University Press, 1996. – ISBN 0521445612

[93] Schneider, T. ; Stoll, E.: Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. In: *Phys. Rev. B* 17 (1978), Feb, S. 1302–1322. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.17.1302. – DOI 10.1103/PhysRevB.17.1302

[94] Scholz, R. ; Gösele, U. ; Huh, J.-Y. ; Tan, T. Y.: Carbon-induced undersaturation of silicon self-interstitials. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 2, S. 200–202. http://dx.doi.org/10.1063/1.120684. – DOI 10.1063/1.120684

[95] Schrödinger, Erwin: Quantisierung als Eigenwertproblem. In: *Annalen der Physik* 79 (1926), 361,489,734. http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k153811/f373.image

[96] Schönfelder, B: *Atomistic Simulations of Grain Boundary Migration in Face-Centered Cubic Metals*, RWTH, Diss., 2003

[97] Schönfelder, B ; Wolf, D ; Phillpot, SR ; Furtkamp, M: Molecular-Dynamics Method for the Simulation of Grain-Boundary Migration. In: *Interface science* 5 (1997), 245–262. http://link.springer.com/article/10.1023/A:1008663804495

[98] Seeger, A. ; Chik, K. P.: Diffusion Mechanisms and Point Defects in Silicon and Germanium. In: *physica status solidi (b)* 29 (1968), Nr. 2, S. 455–542. http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19680290202. – DOI 10.1002/pssb.19680290202. – ISSN 1521–3951

[99] Shimizu, Yasuo ; Uematsu, Masashi ; Itoh, Kohei M.: Experimental Evidence of the Vacancy-Mediated Silicon Self-Diffusion in Single-Crystalline Silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), Mar, S. 095901. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.095901. – DOI 10.1103/PhysRevLett.98.095901

[100] Smoluchowski, R.: Theory of Grain Boundary Motion. In: *Phys. Rev.* 83 (1951), Jul, S. 69–70. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.83.69. – DOI 10.1103/PhysRev.83.69

[101] Song, L. W. ; Zhan, X. D. ; Benson, B. W. ; Watkins, G. D.: Bistable defect in silicon: The interstitial-carbon substitutional-carbon pair. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), Feb, S. 460–463. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.460. – DOI 10.1103/PhysRevLett.60.460

[102] Stone, John: An Efficient Library for Parallel Ray Tracing and Animation, Computer Science Department, University of Missouri-Rolla, Diplomarbeit, April 1998

[103] Stoney, G. G.: The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 82 (1909), Nr. 553, S. 172–175. http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1909.0021. – DOI 10.1098/rspa.1909.0021

[104] Strane, J. W. ; Stein, H. J. ; Lee, S. R. ; Picraux, S. T. ; Watanabe, J. K. ; Mayer, J. W.: Precipitation and relaxation in strained $Si_{1-y}C_y/Si$ heterostructures. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994),

Nr. 6, S. 3656–3668. http://dx.doi.org/10.1063/1.357429. – DOI 10.1063/1.357429

[105] Stukowski, Alexander: Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18 (2010), Nr. 1, 015012. http://stacks.iop.org/0965-0393/18/i=1/a=015012

[106] Sun, Q. ; Yao, K. H. ; Lagowski, J. ; Gatos, H. C.: Effect of carbon on oxygen precipitation in silicon. In: *Journal of Applied Physics* 67 (1990), Nr. 9, S. 4313–4319. http://dx.doi.org/10.1063/1.344947. – DOI 10.1063/1.344947

[107] Tang, Meijie ; Colombo, L. ; Zhu, Jing ; Rubia, T. Diaz de l.: Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studiesof self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Jun, S. 14279–14289. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14279. – DOI 10.1103/PhysRevB.55.14279

[108] Tarnow, E.: The Si vacancy: an example of a pressure-sensitive Jahn-Teller system. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (1993), Nr. 12, 1863. http://stacks.iop.org/0953-8984/5/i=12/a=013

[109] Taylor, W. J. ; Tan, T. Y. ; Gösele, U.: Carbon precipitation in silicon: Why is it so difficult? In: *Applied Physics Letters* 62 (1993), Nr. 25, S. 3336–3338. http://dx.doi.org/10.1063/1.109063. – DOI 10.1063/1.109063

[110] Tersoff, J.: New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Apr, S. 6991–7000. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991. – DOI 10.1103/PhysRevB.37.6991

[111] Tersoff, J.: Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), Mar, S. 5566–5568. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.5566. – DOI 10.1103/PhysRevB.39.5566

[112] Tersoff, J.: Carbon defects and defect reactions in silicon. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), Apr, S. 1757–1760. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1757. – DOI 10.1103/PhysRevLett.64.1757

[113] Trautt, Z. ; Upmanyu, M.: Atomic-Scale Simulation of Grain Boundary Kinetics during Recrystallization. In: *Symposia N/P – Interfacial Engineering for Optimized Properties III* Bd. 819, 2004 (MRS Proceedings)

[114] Trautt, Zachary T. ; Upmanyu, Moneesh ; Karma, Alain: Interface Mobility from Interface Random Walk. In: *Science* 314 (2006), Nr. 5799, S. 632–635. http://dx.doi.org/10.1126/science.1131988. – DOI 10.1126/science.1131988

[115] Turnbull, D.: In: *J. Metals* 3 (1951), 661 S.

[116] Uematsu, Masashi: Implantation species dependence of transient enhanced diffusion in silicon. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 1, S. 120–125. http://dx.doi.org/10.1063/1.366708. – DOI 10.1063/1.366708

[117] Ulomek, F ; O'Brien, C J. ; Foiles, S M. ; Mohles, V: Energy conserving orientational force for determining grain boundary mobility. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 23 (2015), Nr. 2, S. 025007. http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/23/2/025007. – DOI 10.1088/0965–0393/23/2/025007

[118] Ulomek, Felix ; Mohles, Volker: Molecular dynamics simulations of grain boundary mobility in Al, Cu and γ-Fe using a symmetrical driving force. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 22 (2014), Nr. 5, 055011. http://stacks.iop.org/0965-0393/22/i=5/a=055011

[119] Ulomek, Felix ; Mohles, Volker: Separating grain boundary migration mechanisms in molecular dynamics simulations. In: *Acta Materialia* 103 (2016), S. 424 – 432. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.021. – DOI 10.1016/j.actamat.2015.10.021. – ISSN 1359–6454

[120] Upmanyu, M ; Srolovitz, DJ: Misorientation dependence of intrinsic grain boundary mobility: Simulation and experiment. In: *Acta materialia* 47 (1999), Nr. 14, S. 3901–3914. http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00240-2. – DOI 10.1016/S1359–6454(99)00240–2. – ISSN 1359–6454

[121] Van Der Merwe, J. H.: Crystal Interfaces. Part I. Semi-Infinite Crystals. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 1, S. 117–122. http://dx.doi.org/10.1063/1.1729050. – DOI 10.1063/1.1729050

[122] Vanderbilt, David: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), Apr, S. 7892–7895. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892. – DOI 10.1103/PhysRevB.41.7892

[123] Vashishta, Priya ; Kalia, Rajiv K. ; Nakano, Aiichiro ; Rino, José P.: Interaction potential for silicon carbide: A molecular dynamics study of elastic constants and vibrational density of states for crystalline and amorphous silicon carbide. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), Nr. 10, S. –. http://dx.doi.org/10.1063/1.2724570. – DOI 10.1063/1.2724570

[124] Von Mises, Richard: Mechanik der Festen Körper im Plastisch Deformablen Zustand. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1913), S. 582

[125] Winey, J M. ; Kubota, Alison ; Gupta, Y M.: Thermodynamic approach to determine accurate potentials for molecular dynamics simulations: thermoelastic response of aluminum. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18 (2010), Nr. 2, 029801. http://stacks.iop.org/0965-0393/18/i=2/a=029801

[126] Winning, M. ; Gottstein, G. ; Shvindlerman, L.S.: Stress induced grain boundary motion. In: *Acta Materialia* 49 (2001), Nr. 2, S. 211 – 219. http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00321-9. – DOI 10.1016/S1359–6454(00)00321–9. – ISSN 1359–6454

[127] Winning, M. ; Gottstein, G. ; Shvindlerman, L.S.: On the mechanisms of grain boundary migration. In: *Acta Materialia* 50 (2002), Nr. 2, S. 353 – 363. http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00343-3. – DOI 10.1016/S1359–6454(01)00343–3. – ISSN 1359–6454

[128] Winning, Myrjam ; Rollett, Anthony D.: Transition between low and high angle grain boundaries. In: *Acta Materialia* 53 (2005), Nr. 10, S. 2901 – 2907. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.005. – DOI 10.1016/j.actamat.2005.03.005. – ISSN 1359–6454

[129] Wolf, D.: Correlation between the energy and structure of grain boundaries in b.c.c. metals. II. Symmetrical tilt boundaries. In: *Philosophical Magazine A* 62 (1990), Nr. 4, S. 447–464. http://dx.doi.org/10.1080/01418619008244790. – DOI 10.1080/01418619008244790

[130] Zhang, H ; Mendelev, MI ; Srolovitz, DJ: Computer simulation of the elastically driven migration of a flat grain boundary. In: *Acta materialia* 52 (2004), 2569–2576. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645404000825

[131] Zhang, H ; Upmanyu, M ; Srolovitz, DJ: Curvature driven grain boundary migration in aluminum: molecular dynamics simulations. In: *Acta materialia* 53 (2005), Nr. 1, S. 79–86. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.004. – DOI 10.1016/j.actamat.2004.09.004. – ISSN 1359–6454

[132] Zhou, J.: *Molecular dynamics simulation of grain boundary migration*, RWTH, Diss., 2011

[133] Zhou, J. ; Mohles, V.: Towards realistic molecular dynamics simulations of grain boundary mobility. In: *Acta Materialia* 59 (2011), Nr. 15, S. 5997–6006. http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.008. – DOI 10.1016/j.actamat.2011.06.008. – ISSN 1359–6454

[134] Zhou, XW ; Wadley, HNG ; Johnson, RA: Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. In: *Acta materialia* 49 (2001), Nr. 19, S. 4005–4015. http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00287-7. – DOI 10.1016/S1359–6454(01)00287–7. – ISSN 1359–6454