Bachelorarbeit

Numerische Studien zur Dynamik von Nanobrücken spezieller Siliziumverbindungen

vorgelegt von

Thomas Möller



15. Juli 2013

Fachbereich Physik Universität Konstanz

Gutachter: Herr Professor Dr. P. Nielaba
 Gutachter: Frau Professor Dr. E. Weig

Titelbild: Simulierte Nanobrücke aus Siliziumnitrid bei maximaler Auslenkung

Inhaltsverzeichnis

1.	Einle	eitung		5
2.	Grun 2.1. 2.2.	Moleku 2.1.1. 2.1.2. 2.1.3. 2.1.4. 2.1.5. Potent 2.2.1.	Ilardynamik-Simulation Ilardynamik-Simulation Verlet-Integration Ilangevin-Integration Nosé-Hoover-Integration Ilangevin-Thermostat Langevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Berendsen-Thermostat Ilangevin-Thermostat Berendsen-Barostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Berendsen-Barostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Berendsen-Barostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Berendsen-Barostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermostat Ilangevin-Thermo	7 7 8 8 9 9 9 9
		2.2.2.		10
3.	Sim	ulation		13
	3.1.	Krista	lline Strukturen	13
		3.1.1.	Aufsetzen des Kristalls	13
		3.1.2.	Systemgröße	14
		3.1.3.	Energieminimierung	14
		3.1.4.	Vorspannung	14
		3.1.5.	Einspannen	14
		3.1.0.	Audenlung	15
	<u>ว</u> ฤ	3.1. <i>(</i> .	Austenkung	10
	J.Z.	Amor		10
4.	Aus	wertung	3	17
	4.1.	Tersoff	-Potential	17
		4.1.1.	Brücken	17
	4.0	4.1.2.	Potentialuntersuchung	22
	4.2.	Vashis	hta-Potential	22
		4.2.1.	Potentialuntersuchung	24
		4.2.2.	Brucken	34
5.	Zusa	ammen	fassung und Ausblick	39
Lit	eratı	urverzei	ichnis	41
At	obildu	ingsver	zeichnis	43
Та	belle	nverzei	chnis	45

Α.	Test der Potentiale	47
	A.1. Potential: Tersoff - Fazzio	48
	A.2. Potential: Tersoff - Matsunaga	50
	A.3. Potential: Tersoff - Billeter	52
	A.4. Potential: Vashishta	54
B.	Cutoff des Vashishta-Potentials	57

1. Einleitung

In meiner Bachelorarbeit beschäftige ich mich mit schwingenden Nanobrücken. Meine Berechnungen sind Simulationen zu Brücken, wie sie in ähnlicher Art in der Gruppe von Frau Prof. Dr. Weig im Experiment untersucht werden [20].

Als Siliziumverbindung wird im Experiment und daher auch in meiner Arbeit speziell Siliziumnitrid betrachtet. Dieses kommt normal als graues Pulver vor und kann unter Hitzeeinwirkung zu beliebigen Formen gepresst werden. Siliziumnitrid wird industriell z.B. zur Herstellung von Wälzlagern genutzt. Es ist sehr temperaturbeständig: erst ab 1900°C zersetzt es sich in Stickstoff und Silizium. Außerdem ist es sehr druckbeständig [21].

Dieses Material kann sowohl amorph als auch kristallin hergestellt werden. In kristalliner Struktur ist dabei das stöchiometrische Verhältnis von Silizium zu Stickstoff gerade 3:4. In amorphen Strukturen kann der Stickstoffanteil deutlich kleiner sein.

Kristallin kommt Siliziumnitrid in drei Modifikationen vor. Allerdings entsteht γ -Siliziumnitrid nur unter sehr hohem Druck. α -Siliziumnitrid (Abbildung 1.1) ist metastabil und geht bei höheren Temperaturen in β -Siliziumnitrid (Abbildung 1.2) über. β -Siliziumnitrid ist die energetisch günstigere und damit stabile Modifikation. Deswegen beschäftige ich mich hauptsächlich mit β -Siliziumnitrid.



Abbildung 1.1.: Struktur von α -Siliziumnitrid (gelb=Silizium, blau=Stickstoff)

Für Experimente mit Nanostrukturen wird Siliziumnitrid benutzt, da es industriell möglich ist, gleichmäßig dicke, vorgespannte Siliziumnitrid-Filme auf andere Substrate aufzuwachsen. Aus diesen Filmen kann man Nanobrücken präparieren, die einige Mikrometer lang und wenige hundert Nanometer dick sind.



Abbildung 1.2.: Struktur von β -Siliziumnitrid (gelb=Silizium, blau=Stickstoff)

Die Fragestellung dieser Arbeit zielt darauf ab, die Bewegung der Brücke ausgehend von den einzelnen atomaren Bindungen zu berechnen. Allerdings bestehen typische, im Experiment verwendete Brücken aus ca. 40 bis 70 Millionen Atomen.

Es stellt sich die Frage, mit welchen Methode sich die Nanobrücken geeignet simulieren lassen. In Betracht kommen drei Methoden:

- Finite-Elemente-Simulation
- Ab-Initio-Molekulardynamik-Simulation basierend auf der Dichtefunktionaltheorie
- Molekulardynamik-Simulation

Die Finite-Elemente-Simulation könnte zwar die experimentelle Größenordnung beschreiben, allerdings betrachtet sie nicht die einzelnen Atome, sondern ergibt eine makroskopische Beschreibung der Brücke. Das makroskopische Verhalten ist bereits gut erforscht [19].

Die Ab-Initio-Molekulardynamik-Simulation, die die quantenmechanischen Effekte voll berücksichtigen würde, ist für die Fragestellung ebenfalls nicht geeignet, da sie lediglich eine geringe Anzahl von Atomen mit vertretbarem Rechenaufwand simulieren kann und die Einheitzelle von Siliziumnitrid bereits aus 14 (β) bzw. 28 (α) Atomen besteht.

In dieser Arbeit verwende ich daher eine "normale" Molekulardynamik-Simulation. Auch damit lässt sich die Größe der im Experiment verwendeten Nanobrücken nicht rechnen. Molekulardynamik-Simulationen dieser Größenordnung sind nur auf großen Supercomputern möglich. Im Rahmen meiner Simulation beschränke ich mich daher auf eine Brücke mit einer Länge von ca. 160Å, also 30 Einheitszellen. Daraus ergibt sich eine Brücke aus insgesamt 12300 Atomen. Außerdem lege ich ein Potential mit Dreikörperterm zu Grunde, sodass auch die Winkelverteilung der Bindungen wiedergegeben werden kann.

2. Grundlagen

2.1. Molekulardynamik-Simulation

Um die zeitliche Entwicklung eines Systems aus mehreren tausend Atomen zu simulieren, wird eine Molekulardynamik-Simulation benutzt.

Ausgehend von einer Anfangskonfiguration und einem Potential ermöglicht diese Simulation, die Bewegung der Atome zu berechnen. Aus dem Potential kann man die Kräfte erhalten, die auf die einzelnen Atome wirken. Dazu leitet man das Potential $V(r_1, \ldots, r_n)$ nach dem Ortsvektor des *i*-ten Atoms ab:

$$\vec{F}_i = -\operatorname{grad}_{\vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \tag{2.1}$$

Daraus erhält man die zeitliche Änderung aller Atompositionen, indem man die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} = m \cdot \ddot{\vec{r}} \tag{2.2}$$

bei bekannten Massen für alle Atome löst. Diese Lösung berechnet man numerisch.

2.1.1. Verlet-Integration

Das verwendete Simulationsprogramm LAMMPS [5] nutzt das Velocity-Verlet-Integrationsverfahren. Ausgehend von der Position $\vec{r_n}$ und der Geschwindigkeit $\vec{v_n}$ des Atoms beim *n*-ten Zeitschritt sowie der Kraft $\vec{F_n}$, die im Zeitschritt *n* auf das Atom wirkt, berechnet man mit der Atommasse *m* die "neue" Position $\vec{r_{n+1}}$ folgendermaßen:

$$\vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \vec{v}_n \cdot \Delta t + \frac{\vec{F}_n}{2m} \cdot \Delta t^2$$
(2.3)

Dabei ist Δt der Zeitschritt, der für die Näherung benutzt wird. Je kleiner Δt gewählt wird, desto geringer sind die numerischen Fehler.

Die Gleichung 2.3 erhält man direkt aus der Taylorentwicklung von \vec{r} . Die benutzte Geschwindigkeit, muss getrennt berechnet werden. Dazu nutzt man den Mittelwert der Kraft zwischen der "alten" und "neuen" Position [1]. Dadurch gilt:

$$\vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{\vec{F}_{n+1} + \vec{F}_n}{2} \cdot \frac{\Delta t}{m}$$
(2.4)

Die neuen Geschwindigkeiten können dabei im Gegensatz zu anderen Verfahren erst berechnet werden, nachdem die neue Position ermittelt wurde, da diese zur Berechnung von \vec{F}_{n+1} gebraucht wird.

Dieser Algorithmus ist sehr gut geeignet für eine Molekulardynamik-Simulation, da das

2. Grundlagen

Phasenraumvolumen und damit auch die Energie während der Integration gut erhalten bleibt [2].

Da bei dieser Integration die Energie erhalten bleibt, findet die Entwicklung also im mikrokanonischen Ensemble statt. Für die Simulation der schwingenden Brücke ist dieses Ensemble auch passend. Für die Präparation der Brücke benötigt man, ähnlich wie im Experiment, die Möglichkeit, den Druck bzw. die Temperatur vorzugeben. Die Präparation ist allerdings von der Schwingungssimulation getrennt zu betrachten und ist im mikrokanonischen Ensemble nicht möglich.

2.1.2. Nosé-Hoover-Integration

Die Nosé-Hoover-Integration ermöglicht eine Integration bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur. Dazu wird die normale Hamilton-Funktion erweitert [8]:

$$H_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + V(r_1, \dots, r_n) + gk_B T \ln s + \frac{p_s}{2Q}$$
(2.5)

Die zusätzliche dimensionslose Größe s mit dem konjugierten Impuls p_s ermöglicht dabei, die Bedingungen des isothermen Ensembles zu erfüllen. Dabei ist Q eine effektive Masse, die dem Impuls zugeordnet wird, und g ist ein Parameter, der je nach Anwendung entsprechend gewählt wird, sodass das System im entsprechenden Ensemble bleibt. Im normalen N-Teilchensystem setzt man g = 3N, also gleich der Anzahl der Freiheitsgrade. Bei dieser Rechnung kann s als Skalierung der Zeit angesehen werden, wie es Nosé in [7] vorschlägt.

Daraus kann man die Bewegungsgleichungen herleiten, vgl. [1]. Führt man einen virtuellen Impuls $\vec{p'} = \frac{\vec{p}}{s}$ ein, so erhält die Summe wieder die gewohnte Form der kinetischen Energie. Mit Hilfe dieser Reskalierung des Impulses ist es möglich, die Temperatur während der Integration konstant zu halten.

Man kann analog einen weiteren Term einführen, der ermöglicht auch den Druck zu erhalten. Die entsprechende Skalierung der Distanzen ist dabei $\sqrt[3]{V}$ für den dreidimensionalen Fall [9].

Probleme Die Reskalierung der Impulse zur Temperaturerhöhung bewirkt auch, dass eine kleine makroskopische Bewegung des Kristalls deutlich verstärkt werden kann. Normalerweise würde man erwarten, dass die Erwärmung durch eine unkoordinierte Schwingung der Atome hervorgerufen wird. Die Verstärkung der makroskopischen Bewegung aber entspricht nicht dem gewohnten physikalischen Verhalten.

2.1.3. Langevin-Thermostat

Der Langevin-Thermostat löst dieses Problem. Er basiert auf der Vorstellung großer Partikel, die sich innerhalb eines Mediums aus kleinen Partikeln bewegen, das die passende Temperatur hat. Daraus resultiert eine Dämpfung $(-\alpha \vec{r})$ der Bewegung und eine durch Stöße $(\beta(t))$ hervorgerufene zufällige Impulsänderung.

$$m\ddot{\vec{r}} = f(\vec{r},t) - \alpha \dot{\vec{r}} + \beta(t) \tag{2.6}$$

Die zufälligen Stöße erfolgen mit einem Impuls, dessen Verteilung der gewünschten Temperatur entspricht [10].

Dadurch, dass nur eine zusätzliche Kraft wirkt und nicht wie bei der Nosé-Hoover-Integration alle Impulse direkt reskaliert werden, ermöglicht man dem System, ähnlich wie in der Realität, kurzzeitige Temperaturschwankungen.

Probleme Im Gegensatz zur Nosé-Hoover-Integration ist der Langevin-Thermostat eine Regelung, die die Temperatur nur über lange Zeitskalen konstant hält. Für eine kurzfristige Temperaturanpassung ist sie ungeeignet.

2.1.4. Berendsen-Thermostat

Der Berendsen-Thermostat basiert ähnlich wie die Nosé-Hoover-Integration auf einer Reskalierung der Impulse. Dabei wird allerdings die Endtemperatur nicht sofort eingestellt, sondern der Faktor für die Skalierung wird so gewählt, dass sich die Temperatur des Systems im Laufe der Zeit exponentiell der gewünschten Temperatur nähert. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine kurzzeitige Temperaturfluktuation, ermöglicht aber dennoch die Temperatur langfristig konstant zu halten. Verglichen mit dem Langevin-Thermostat ermöglicht der Berendsen-Thermostat eine schnellere Regelung der Temperatur, allerdings verstärkt er wegen der Skalierung der Impulse makroskopische Bewegungen, wie die Nosé-Hoover-Integration.

2.1.5. Berendsen-Barostat

Zur Regelung des Drucks der simulierten Brücke nutzt man den in LAMMPS integrierten Berendsen-Barostat.

Dieser regelt das Volumen bei periodischen Rändern so, dass der Druck den gewünschten Wert erreicht. Dazu werden die Positionen aller von der Regelung beeinflussten Atome entsprechend skaliert und die periodischen Ränder verschoben.

2.2. Potentiale

Die Potentiale beschreiben die gesamte Wechelwirkung zwischen den Atomen, sie sind daher für die Bewegung der Atome von entscheidender Bedeutung. Daher bewirken kleine Änderungen in den Potentialen deutliche Änderungen der makroskopischen Eigenschaften der Nanobrücken.

2.2.1. Tersoff-Potential mit Werten von Fazzio

De Brito Mota, Justo und Fazzio haben in ihrer Veröffentlichung [15] ein Potential für Siliziumnitrid vorgestellt. Dieses basiert auf einer für mehrere Atomtypen erweiterten Version des von Tersoff veröffentlichten Potentials [14] für Silizium. Das Potential berechnet sich dabei aus dem Abstand r_{ij} zwischen dem *i*-ten und dem *j*-ten Atom und dem Winkel θ_{ijk}

2. Grundlagen

zwischen \vec{r}_{ij} und \vec{r}_{ik} folgendermaßen:

$$V = \sum_{i,j>i}^{n} V_{ij} \tag{2.7}$$

$$V_{ij} = f_c (r_{ij}) \left[f_R (r_{ij} + b_{ij}) f_A (r_{ij}) \right]$$
(2.8)

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\lambda_{ij} r_{ij}\right) \tag{2.9}$$

$$f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp\left(-\mu_{ij} r_{ij}\right) \tag{2.10}$$

$$\int 1 \qquad \text{für} \quad r_{ii} < B_{ii}$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}}\right) & \text{für } R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0 & \text{für } r_{ij} > S_{ij} \end{cases}$$
(2.11)

$$b_{ij} = \chi_{ij} \left(1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i} \right)^{-\frac{1}{2}n_i}$$
(2.12)

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$$
(2.13)

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2}$$
(2.14)

$$A_{ij} = \sqrt{A_i \cdot A_j}$$
(2.15)
$$B_{ij} = \sqrt{B_i \cdot B_j}$$
(2.16)

$$R_{ij} = \sqrt{R_i \cdot R_j} \tag{2.17}$$

$$S_{ij} = \sqrt{S_i \cdot S_j} \tag{2.18}$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2} \tag{2.19}$$

$$\mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2} \tag{2.20}$$

Die veröffentlichten Werte der Parameter sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Daraus ergibt sich der in Abbildung 2.1 dargestellte Potentialverlauf.

2.2.2. Vashishta-Potential

In der Veröffentlichung von Vashishta [16] ist ein anderes Potential beschrieben, das auch für die Anwendung zur Simulation von kristallinem Siliziumnitrid geeignet ist. Die Formeln zur Berechnung sind folgende:

$$V = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)} + \sum_{i < j < k} V_{ijk}^{(3)}$$
(2.21)

$$V_{ij}^{(2)} = \frac{A_{ij} \left(\sigma_i + \sigma_j\right)^{\eta_{ij}}}{r_{ij}^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_{1s}}\right) - \frac{P_{ij}}{r_{ij}^4} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{r_{4s}}\right)$$
(2.22)

$$P_{ij} = \frac{\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2}{2} \tag{2.23}$$

$$V_{ijk}^{(3)} = B_{ijk} \left(\frac{\vec{r}_{ik} \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ik}r_{ij}} - \cos\bar{\theta}_{ijk} \right)^2 \exp\left(\frac{1}{r_{ij} - r_{c3}} + \frac{1}{r_{ik} - r_{c3}} \right)$$
(2.24)

2.2. Potentiale

	N	Si
A(eV)	6368.14	1830.8
B(eV)	511.760	471.18
$\lambda(\text{\AA}^{-1})$	5.43673	2.4799
$\mu(\text{\AA}^{-1})$	2.7	1.7322
eta	$5.2938 \cdot 10^{-3}$	$1.1\cdot10^{-6}$
n	1.33041	0.78734
c	20312	100390
d	25.5103	16.217
h	-0.562390	-0.59825
$R(\text{\AA})$	1.8	2.7
$S(\text{\AA})$	2.1	3.0
$\chi_{Si-?}$	0.65	1
$\chi_{N-?}$	0	0.65

Tabelle 2.1.: Parameter des Tersoff-Potentials [1]	15	
--	----	--

A	(eV)	1.248032	η_{SiSi}		11
$B_{Si-N-Si}$	(eV)	12.48032	η_{SiN}		9
B_{N-Si-N}	(eV)	6.24151	η_{NN}		7
Z_{Si}	(e)	1.472	θ_{Si}		120°
Z_N	(e)	-1.104	θ_N		109.47°
α_{Si}	(\AA^3)	0	r_{1s}	(Å)	2.5
α_N	(\AA^3)	3	r_{4s}	(Å)	2.5
σ_{Si}	(Å)	0.47	r_c	(Å)	5.5
σ_N	(Å)	1.3	$ r_{c3} $	(Å)	2.6

 Tabelle 2.2.:
 Parameter des Vashishta-Potentials [16]

Dabei ist r_{ij} wieder der Abstand zwischen dem *i*-ten und dem *j*-ten Atom. Die Parameter des Potentials sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Der Potentialverlauf des Paar-Potentials ist in Abbildung 2.2 dargestellt.



Abbildung 2.1.: Paarpotential des Tersoff-Potentials für Si_3N_4



Abbildung 2.2.: Paarpotential des Vashishta-Potentials für Si_3N_4

3. Simulation

3.1. Kristalline Strukturen

3.1.1. Aufsetzen des Kristalls

Um die Brücken aus einem β -Silizium
nitrid-Kristall zu fertigen, gehe ich folgendermaßen vor:

Mithilfe eines selbst geschriebenen Programms setze ich einen "zu großen" perfekten Kristall auf. Die räumliche Struktur meiner Brücke beschreibe ich um mit der Geometrie flexibel zu sein mit Constructive Solid Geometry (CSG), also mit Vereinigungs- oder Schnittmengen von beliebig gestreckten, verschobenen und rotierten primitiven Körpern wie Kugeln, Zylinder und Quader.

Konkret nutze ich die Vereinigung dreier Quader, die entlang der z-Achse um jeweils 60° verdreht sind. Das Verhältnis zwischen Breite und Höhe der Quader ist dabei so gewählt($\sqrt{3}$: 1), dass sich die gewünschte hexagonale Struktur bildet.

Die Möglichkeiten des Java-Programms sind dabei bei weitem noch nicht ausgeschöpft. So wäre es z.B. auch problemlos möglich, deutlich kompliziertere Formen, wie gewinkelte Balken, sowie Formen mit Löchern zu erstellen.

Für das hexagonale Prisma prüfe ich nun für alle Atompositionen, ob sie sich innerhalb der Form befinden, und übernehme sie unter dieser Bedingung in die Kristallstruktur.

Insgesamt bekomme ich dadurch einen perfekten Kristall, der die gewünschte Form hat. Die Dicke der Brücke ist dabei sinnvollerweise nicht beliebig gewählt, da man vermeiden sollte, zu viele unabgesättigte Bindungen zu haben. Es gibt daher nur drei verschiedene mögliche Abschneide-Radien innerhalb der Einheitszelle (Abbildung 3.1), bei denen die Ringstruktur auch an den Rändern einigermaßen erhalten bleibt.



Abbildung 3.1.: mögliche Abschneidestellen (gelb=Silizium, blau=Stickstoff)

3.1.2. Systemgröße

In der Ausgangskonfiguration sind die Parameter der Brücken folgende:

- $\bullet\,$ Länge: 157 Å
- $\bullet\,$ Dicke (Inkreisdurchmesser): 17,1 Å
- Temperatur: < 1 K
- Atomzahl: 12300

3.1.3. Energieminimierung

Da die der Simulation zu Grunde liegenden Potentiale die komplexe Struktur der Einheitszelle nicht vollständig korrekt wiedergeben, ist die potentielle Energie im Kristall nicht minimal. Dies ist aber für die Simulation wichtig, da die gespeicherte Energie problemlos ausreicht, um den Kristall auf Temperaturen von mehreren tausend Kelvin zu erhitzen. Dies würde bewirken, dass der Kristall verdampft und die kristalline Struktur zerstört wird.

Um diesem Effekt entgegenzuwirken, lasse ich die Atome sich mit geringer Dämpfung frei bewegen. Die Dämpfung bewirkt, dass dem Kristall Energie entzogen wird. Dies geschieht schnell genug, dass die Kristallstruktur erhalten bleibt.

Allerdings musste ich feststellen, dass das Programm nicht ermöglicht, die Dämpfung so klein zu wählen, dass alle Atome in vertretbarer Rechenzeit in ihre Ruhelage relaxieren. Daher entferne ich die Dämpfung für einige Zeitschritte. Währenddessen relaxieren die Atome sehr schnell in die Nähe der Ruhelage und bringen sehr viel kinetische Energie in den Kristall. Diese wird dann in den darauf folgenden Zeitschritten, die wieder mit Dämpfung gerechnet werden, wieder entzogen.

Diese zwei Abschnitte wiederhole ich so oft, bis die Temperatur im frei bewegten Abschnitt nicht mehr größer wird als 0,1 K. Dadurch ist sichergestellt, dass mein Kristall von sich aus keine weitere nennenswerte Bewegung ausführt.

3.1.4. Vorspannung

Wenn für die Simulation eine Vorspannung der Brücke benötigt wird, führe ich zusätzlich zu Energieminimierung das gleiche Verfahren erneut durch, allerdings mit einer Kraft, die die Atome an beiden Enden nach außen zieht. Dadurch setzte ich die Brücke unter Spannung, und die Minimierung sorgt dafür, dass die durch das Spannen in das System eingebrachte Energie entzogen wird und sich die Brücke ausdehnt.

3.1.5. Einspannen

Damit man die Brücke auslenken und schwingen lassen kann, muss man diese an den Enden fixieren. Dazu werden bereits beim Aufsetzen der Struktur die Atome der vier Randlagen in Gruppen eingeteilt. Mit Hilfe dieser beiden Gruppen (Abbildung 3.2) kann man eine weitere Gruppe bilden, die die restlichen bzw. "inneren" Atome enthält.



Abbildung 3.2.: Definition der Randgruppen (rot unterlegt), die in der Simulation festgehalten werden

Um nun die Brücke an den Rändern festzuhalten, lässt man die Integration der Bewegungsgleichung nur auf die Gruppe der "inneren" Atome wirken. Dadurch schließt man die Bewegung der Ränder aus und hält somit die Brücke an beiden Enden fest.

3.1.6. Einstellen der Temperatur

Aus der mittleren kinetischen Energie der Brücke lässt sich die Temperatur berechnen.

$$\overline{E_{\rm kin}} = \frac{3}{2} k_{\rm B} T \Leftrightarrow T = \frac{2}{3} \frac{\overline{E_{\rm kin}}}{k_{\rm B}}$$
(3.1)

Sofern die Temperatur vorgegeben werden soll, nutze ich eine Kombination aus Berendsenund Langevin-Thermostat, um so die Temperatur über zehn Nanosekunden auf den gewünschten Wert hochzufahren. Bei dieser Temperatur wird die Brücke dann für weitere zehn Nanosekunden gehalten, um Überschwingungen der Temperaturregelung abzufangen.

3.1.7. Auslenkung

Um die Brücke schwingen zu lassen, lenke ich sie vorher aus. Dazu lege ich eine zusätzliche Kraft an, die auf alle Atome außer denen an den Enden wirkt. Diese Kraft wird so gewählt, dass die Auslenkung ausreichend ist, um die Schwingung gut beobachten zu können. Gleichzeitig darf die Kraft aber nicht so groß sein, dass die Brücke abreißt.

3.2. Amorphe Brücken

Um eine amorphe Brücke herzustellen, fange ich mit zufällig positionierten Atomen innerhalb eines Volumens an. Dieses Volumen hat die gewünschten Seitenverhältnisse, ist aber in jeder Richtung um ungefähr einen Faktor zehn zu groß.

Nun erhitzt man die Atome auf ungefähr 10000 K, was bewirkt, dass die Struktur verdampft. Während dieser zwei Nanosekunden dauernden Erhitzungsphase komprimiert man das Volumen so, dass sich ein Druck von etwa 10000 bar einstellt und die Seitenverhältnisse des Volumens erhalten bleiben. Auf diese Weise erhält man die gewünschte Brückenform.

Dann senkt man mit einer Dämpfung der Atome deren Temperatur innerhalb von weiteren zwei Nanosekunden auf unter 1 K. Während dieses Quenchings bildet sich die amorphe Struktur.

Den noch anliegenden Druck fährt man in weiteren zwei Nanosekunden auf 0 bar zurück. Währenddessen kühlt man den Kristall weiter und erhält so eine stabile amorphe Brücke. Diese kann man nun wie die kristalline Brücke auslenken und schwingen lassen.

4. Auswertung

4.1. Tersoff-Potential

4.1.1. Brücken

Zu Beginn meiner Arbeit habe ich mich mit Brücken beschäftigt, die mit dem Tersoff-Potential in [15] beschrieben wurden.

Nachdem ich die Brücken wie in Kapitel 3.1 beschrieben erstellt und gegebenenfalls geheizt oder gespannt hatte, stellte ich sämtliche äußeren Einflüsse ab, also den Thermostat und die Kraft zur Auslenkung. Die Brücke ließ ich dann in diesem isolierten System schwingen. Zur Erfassung der Schwingung ermittelte ich den Schwerpunkt der Brücke in regelmäßigen Abständen. Für kristalline Brücken ist diese Schwingung exemplarisch bei der minimalen Temperatur (< 1 K) in Abbildung 4.1 dargestellt.



Abbildung 4.1.: Schwingung des Schwerpunkts der Brücke bei minimaler Temperatur (< 1 K) mit dem Tersoff-Potential

Um die Schwingung auszuwerten, habe ich die Funktion

$$f(t) = b \cdot \sin(a \cdot t + \varphi) \cdot e^{-c \cdot t} \tag{4.1}$$

4. Auswertung

gefittet. Aus den Fitparametern ergeben sich die Werte für Frequenz und Dämpfung. Diese habe ich abhängig von Auslenkung, Temperatur, Dicke, Länge und Vorspannung der Brücke berechnet. Die entsprechenden Abhängigkeiten sind in Abbildung 4.2 bis 4.6 zu sehen. Die grünen Kurven stellen dabei den Verlauf dar, wie er für den makroskopischen Fall zu erwarten ist, vgl. [19].



Abbildung 4.2.: Längen-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential



Abbildung 4.3.: Dicken-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential

Die Dämpfung wird durch den Parameter c beschrieben. Die dargestellte $\frac{1}{e}$ -Zeit ist dabei der Kehrwert von c und gibt an, nach welcher Zeit die Amplitude der Schwingung auf das $\frac{1}{e}$ -fache der Anfangsamplitude abgefallen ist.



Abbildung 4.4.: Temperatur-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential



Abbildung 4.5.: Auslenkungs-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential



Abbildung 4.6.: Vorspannungs-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential

Aus den Plots (Abbildung 4.2) kann man entnehmen, dass, wie erwartet, bei längeren Brücken die Frequenz der Schwingung abnimmt. Die Dämpfung nimmt dabei überraschenderweise zu. Allerdings sind die Werte für die Dämpfung bei weitem nicht präzise genug, um eine Abhängigkeit zu ermitteln.

Auch bei den unterschiedlichen Dicken der kristallinen Brücke (Abbildung 4.3) kann man gut erkennen, dass die Frequenz mit wachsender Dicke zunimmt. Die Dämpfung bei unterschiedlichen Dicken zeigt allerdings sehr deutlich, dass sie von der Geometrie der jeweiligen Brücke abhängt. Die Anregung von Torsionsschwingungen, die schnell abklingen, führt zu einer starken Dämpfung der Grundschwingung. Hierbei haben wegen der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Probleme die Brücken mit 7,0 Å, 14,7 Å und 22,5 Å, bzw. 9,3 Å, 17,0 Å und 24,8 Å sowie 11,6 Å und 19,4 Å Dicke ähnliche Geometrien. Wegen der höheren Symmetrie der Brücken mit 11,6 Å bzw. 19,4 Å Dicke werden bei diesen keine Torsionsschwingungen angeregt. Diese entziehen der gemessenen Grundschwingung Energie, daher zeigen die höher symmetrischen Strukturen eine geringere Dämpfung.

Bei der Temperatur (Abbildung 4.4) sieht man, dass die Frequenz mit zunehmender Temperatur steigt. Die Dämpfung nimmt dabei erwartungsgemäß zu. Dies ist dadurch zu erklären, dass mit steigender Temperatur die Kristallstruktur kurzzeitig lokal deformiert wird. Die Spannung bzw. der Druck, die dabei auf kleine Bereiche des Kristalls wirken, sorgen dafür, dass diese Störungen weiter verstärkt werden können. Dies erhöht die Temperatur und dissipiert die Energie der Schwingung. Allerdings führte die Simulation bei 325K zu einem Ausreißer, sowohl in der Dämpfung als auch in der Frequenz, den ich auf Grund meiner Simulationen nicht erklären kann.

In den Diagrammen für die Vorspannung (Abbildung 4.6) ist die Abhängigkeit des Verhaltens der Brücke von der Verlängerung aufgetragen. Dies ist für die Interpretation von Vorteil, da die einzelnen Punkte bei gleichmäßiger Zunahme der Spannung berechnet wurden, sodass man an den zunehmenden Entfernungen erkennen kann, dass die Verlängerung der Brücke nicht mehr linear verläuft. Folglich wird durch die Spannung die Struktur verändert.

Gleichzeitig sieht man, dass auch die Frequenz im nicht linearen Bereich deutlich anders verhält als erwartet. Dies legt nahe, dass sich bei geringen Verformungen das Gesamtverhalten der Brücke signifikant ändert. Anhand der Diagramme für die Auslenkung (Abbildung 4.5) kann man erkennen, dass auch geringe Auslenkungen offensichtlich bereits ausreichen, um visuell nicht erkennbare plastische Verformungen zu bewirken. Bei großen Vorspannungen sowie großen Auslenkungen nimmt die Schwingungsfrequenz auf Grund dieser Verformungen wieder deutlich ab.

Die Zunahme der Frequenz auch bei kleinen Auslenkungen zeigt, dass das System auch hier keine vollständig harmonische Schwingung durchführt.

Insgesamt ist bei allen Plots festzustellen, dass die Dämpfung im Vergleich zu Brücken aus anderen Materialien sowie zu Experimenten deutlich zu hoch ist. Dies ist auf die im Kapitel 4.1.2 erläuterten Probleme im Potential zurückzuführen.

Die deutlich zu starke Dämpfung macht sich bei den amorphen Brücken noch stärker bemerkbar, da dort die Struktur selbst bereits ungeordnet ist, sodass die Grundschwingung, ähnlich wie bei hohen Temperaturen, an vielen Stellen Energie in lokale Schwingungen verliert. Da die Dämpfung bereits bei den kristallinen Brücken sehr stark ist, ist nicht weiter verwunderlich, dass die amorphen Brücken eine so starke Dämpfung aufweisen, dass die Amplitude bereits nach zwei Schwingungen auf weniger als 1/e abgefallen ist. (Abbildung 4.7)



Abbildung 4.7.: Schwingung einer amorphen Brücke mit dem Tersoff-Potential

Das Driften des Schwerpunkts während der Simulation beschreibt dabei nicht die Schwingung selbst, sondern resultiert daraus, dass einzelne Stickstoffatome während der Schwingung aus dem Kristall austreten. Dadurch verschiebt sich der Schwerpunkt des Gesamtsystems.

4.1.2. Potentialuntersuchung

Wie man der Kontrollrechnung, deren Ergebnisse im Anhang auf Seite 48 zu finden sind, entnehmen kann, weichen sowohl die Dichte und damit das Volumen, vor allem aber der Kompressionsmodul für β -Siliziumnitrid deutlich vom echten Wert ab. Daher muss man davon ausgehen, dass die Ergebnisse der Simulation mit diesem Potential zwar die prinzipielle Vorgehensweise gut darstellen, aber das Verhalten bei der Schwingung nur in sehr grober Näherung beschreiben.

Der Kompressionsmodul ist ein Maß für die Kraft, die benötigt wird, um die Bindungen der Atome etwas zu "stauchen". Daher ist es naheliegend, die Ableitung der Kraft nach dem Radius zu betrachten. Dies entspricht gerade der zweiten Ableitung des Potentials (Abbildung 4.8). Im Plot sieht man die Sprungstellen der zweiten Ableitung bei R und S, vgl. Kapitel 2.2.1. Diese Sprungstellen liegen teilweise in Bereichen, in denen sich Atompaare befinden (Abbildung 4.9). Daher ist davon auszugehen, dass während der Schwingung manche Bindungen über diese Sprungstellen geschoben werden. Dies führt zu unphysikalischen und teilweise numerisch problematischen Vorgängen, die für die hohe Dämpfung im System verantwortlich sind. Außerdem könnten diese Sprungstellen das deutlich zu große Ergebnis für den Kompressionsmodul erklären.

Insgesamt ist daher das Potential von Fazzio [15] nicht gut für meine Simulation von schwingenden Siliziumnitrid-Brücken geeignet.

4.2. Vashishta-Potential

Da die von Fazzio veröffentlichte Variation [15] des Tersoff-Potentials nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt hat, habe ich die Simulationen mit dem Potential von Vasishta [16] wiederholt. Dieses ist im Gegensatz zum Tersoff-Potential nicht in LAMMPS integriert. Ich musste daher den Quellcode von LAMMPS um die benötigten Funktionen erweitern. Dadurch hatte ich aber auch die Möglichkeit, das Potential an meine Bedürfnisse anzupassen.

Dies ist nötig, da das Paar-Potential beim veröffentlichten Cutoff-Radius $r_c = 5,5$ Å nicht stetig gegen Null geht. Auch die Ableitung ist an dieser Stelle unstetig.

Die Paarverteilungsfunktion (Abbildung 4.9) zeigt bei so großen Radien keine Lücke mehr; man kann also den Cutoff nicht in einen Bereich "schieben", in dem keine Bindungen sind, und auf diese Weise das Problem umgehen. Die Atome, die an der Grenze des Cutoffs sind, können über den Cutoff "rutschen" und tragen dann plötzlich zur Energie bei und erfahren eine plötzliche Beschleunigung. Dies bewirkt, dass die Simulationen numerisch instabil werden und die Energieerhaltung nicht mehr vernünftig erfüllt ist. Dieses Verhalten des Potentials ist unphysikalisch und für die Simulation nicht geeignet.

Für die Anwendung in einer Molekulardynamik-Simulation muss man das Potential ab einem gewissen Radius abschneiden, damit die Anzahl der zu berechnenden Wechselwir-



Abbildung 4.8.: Tersoff-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich der Cutoffs



Abbildung 4.9.: Paarverteilungsfunktion einer β -Siliziumnitrid-Brücke mit 12300 Atomen

kungen nicht zu groß wird. Dies beeinflusst das Ergebnis der Rechnungen normalerweise nicht, da die weit entfernten Atome bei kurzreichweitigen Potentialen ohnehin nur vernachlässigbar kleine Beträge zur Dynamik liefern. Aufgrund der Schwierigkeiten beim einfachen Abschneiden des Potentials habe ich mich mit den Möglichkeiten sowie deren Auswirkungen genauer beschäftigt.

4.2.1. Potentialuntersuchung

Im Folgenden bezeichnet $V_{\text{orig}}(r)$ das von Vashishta veröffentlichte Paar-Potential, wie es in Kapitel 2.2.2 beschrieben ist.

Abschneiden

Durch das Abschneiden erhält das Potential folgende Form:

$$V(r) = \begin{cases} V_{\text{orig}}(r) & \text{für } r < r_c \\ 0 & \text{für } r \ge r_c \end{cases}$$

$$(4.2)$$

Verschieben

Das Problem der Energieerhaltung lässt sich durch eine Verschiebung des Potentials lösen, die so gewählt ist, dass das Potential an der Stelle r_c stetig gegen Null geht.

$$V(r) = \begin{cases} V_{\text{orig}}(r) - V_{\text{orig}}(r_c) & \text{für } r < r_c \\ 0 & \text{für } r \ge r_c \end{cases}$$
(4.3)

Dadurch wird zwar die Aussage über die im System enthaltene potentielle Energie verfälscht, allerdings hängt die Dynamik nur an den aus dem Potential berechneten Kräften und wird nicht durch die Verschiebung beeinflusst.

Diese veränderte Form des Potentials besitzt aber immer noch eine Unstetigkeit in der Ableitung, also in der Kraft. Diese ist zwar physikalisch nicht problematisch, allerdings bewirkt sie eine gewisse numerische Instabilität. Um diese Instabilität zu vermeiden, soll mein Potential bei r_c auch stetig differenzierbar sein.

Cutoff über Cosinus

Erreichen lässt sich die stetige Differenzierbarkeit analog zum Tersoff-Potential mit einem weichen Cutoff:

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & \text{für} \quad r \le r_{\min} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\frac{\pi(r - r_{\min})}{r_{\max} - r_{\min}}\right) & \text{für} \quad r_{\min} < r < r_{\max} \\ 0 & \text{für} \quad r \ge r_{\max} \end{cases}$$
(4.4)

$$V(r) = f_c(r) \cdot V_{\text{orig}}(r) \tag{4.5}$$

Wie man in der Abbildung 4.11 sehen kann, sind Potential und Kraft stetig. Die zweite Ableitung ist hingegen unstetig.

Variiert man nun sowohl r_{max} als auch r_{min} , so erhält man verschiedene Volumina und Kompressionsmoduln (Abbildung 4.12 und 4.13).

rmin = 1.0Å+	rmin = 5.5Å — × —
rmin = 1.5Å — × —	rmin = 6.0Å — * —
rmin = 2.0Å — * —	rmin = 6.5Å 🗕 🗖 🗕 🗖
rmin = 2.5Å 🗕 🗖 🚽 🚽	rmin = 7.0Å — <mark>—</mark> —
rmin = 3.0Å —	rmin = 7.5Å — 0 —
rmin = 3.5Å — O —	rmin = 8.0Å ——
rmin = 4.0Å ——	rmin = 8.5Å — <u>A</u> —
rmin = 4.5Å — <u></u>	rmin = 9.0Å 🗕
rmin = 5.0Å ——	Referenzwert ——

Abbildung 4.10.: Legende zu den Plots der Abhängigkeit von den Cutoff-Radien

Der innere Radius der Cutoffs r_{\min} ist dabei der Legende in Abbildung 4.10 zu entnehmen, während der äußere Radius r_{\max} auf der ersten Achse aufgetragen ist. Teilweise weichen die Daten so deutlich vom realen Wert [13][12] ab, dass die Graphen komplett außerhalb des Plotbereichs liegen.

4. Auswertung



Abbildung 4.11.: Vashishta-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich des Cutoffs mit einem Cosinus



Abbildung 4.12.: Abhängigkeit des Volumens von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Cosinus (Legende in Abbildung 4.10)



Abbildung 4.13.: Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Cosinus (Legende in Abbildung 4.10)

4. Auswertung

Cutoff über Polynom

Um die Stetigkeit in der zweiten Ableitung zu erhalten, habe ich den Übergang statt mit einem Cosinus durch ein Polynom beschrieben. Dabei ist es einfach möglich, den Übergang von Eins nach Null so zu gestalten, dass die Funktion zweimal stetig differenzierbar ist. Aus den Stetigkeitsbedingungen erhält man dann ein Polynom fünften Grades. Insgesamt gilt daher für das Potential:

$$f_{c}(r) = \begin{cases} 1 & \text{für } r \leq r_{\min} \\ -6\left(\frac{r-r_{\min}}{r_{\max}-r_{\min}}\right)^{5} + 15\left(\frac{r-r_{\min}}{r_{\max}-r_{\min}}\right)^{4} - 10\left(\frac{r-r_{\min}}{r_{\max}-r_{\min}}\right)^{3} + 1 & \text{für } r_{\min} < r < r_{\max} \\ 0 & \text{für } r \geq r_{\max} \\ (4.6) \\ V(r) = f_{c}(r) \cdot V_{\text{orig}}(r) & (4.7) \end{cases}$$

In Abbildung 4.14 kann man sehen, dass sowohl das Potential selbst als auch die erste und zweite Ableitung stetig sind. Allerdings erzeugt das Abschneiden Nulldurchgänge der zweiten Ableitung, die im Originalpotential nicht vorhanden sind. Zur Abhängigkeit von den Cutoff-Radien vgl. Abbildung 4.15 und 4.16.



Abbildung 4.14.: Vashishta-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich des Cutoffs mit einem Polynom



Abbildung 4.15.: Abhängigkeit des Volumens von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Polynom (Legende in Abbildung 4.10)



Abbildung 4.16.: Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Polynom (Legende in Abbildung 4.10)

Cutoff über (Integral-)Exponentialfunktion

Da der Cutoff in einem Bereich des Potentials liegt, in dem dieses nur noch abklingt, ist es sinnvoll, dass die zweite Ableitung bei großen Radien keine Nulldurchgänge hat. Daher habe ich einen weiteren Ansatz gewählt, um den Übergang zu beschreiben. Dazu nutze ich die Funktion $\exp(1/x)$ zum Abschneiden der Kraft. Diese hat für negative Werte keine Extremstellen, sodass die zweite Ableitung des Potentials keine Nulldurchgänge hat. Außerdem hat die Funktion selbst in diesem Bereich keine Nullstellen, sodass auch das Integral monoton ist.

Man erhält daher als Potential mit der Integralexponentialfunktion Ei:

$$V(r) = \begin{cases} V_{\text{orig}}(r) + s & \text{für } r < r_{\min} \\ a \left(r_{\max} - r \right) e^{\frac{b}{r - r_{\max}}} + ab \cdot \text{Ei} \left(\frac{b}{r - r_{\max}} \right) & \text{für } r_{\min} \le r < r_{\max} \\ 0 & \text{für } r \ge r_{\max} \end{cases}$$
(4.8)

Dabei sind die Parameter a, b und s so gewählt, dass das Potential sowie die erste und zweite Ableitung stetig sind. Die Berechnung der Parameter und die Dokumentation der Eigenschaften ist im Anhang auf Seite 57 zu finden. In Abbildung 4.17 ist der Verlauf für $r_{\rm min} = 7$ Å und $r_{\rm max} = 9,5$ Å dargestellt. Auch hier habe ich wieder die Abhängigkeit von den beiden Radien berechnet. Die daraus entstandenen Graphen sind in Abbildung 4.18 und 4.19 dargestellt. Aus den Diagrammen habe ich die Werte von $r_{\rm min} = 7$ Å und $r_{\rm max} = 9,5$ Å entnommen, da man damit für die Dichte und der Kompressionsmodul passende Ergebnisse erhält.

Die zweifache stetige Differenzierbarkeit bewirkt, dass die numerischen Fehler so gering bleiben, dass man die Schrittweite in der Molekulardynamik-Simulation um einen Faktor Zehn größer wählen kann als beim Tersoff-Potential. Des Weiteren erfolgt die Berechnung der Kräfte des Paarpotentials wahrscheinlich durch die Vermeidung von trigonometrischen Funktionen so viel effizienter, dass ein einzelner Schritt schneller berechnet werden kann als beim Tersoff-Potential, obwohl der deutlich größere Cutoff-Radius bedingt, dass eine größere Zahl von Atompaaren berücksichtigt werden muss. Daher ist das Vashishta-Potential mit dem Cutoff über die Exponentialfunktion für die Simulationen hervorragend geeignet.

4. Auswertung



Abbildung 4.17.: Vashishta-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich des Cutoffs mit der Exponentialfunktion (Legende in Abbildung 4.10)



Abbildung 4.18.: Abhängigkeit des Volumens von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit der Exponentialfunktion (Legende in Abbildung 4.10)



Abbildung 4.19.: Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit der Exponentialfunktion

4. Auswertung

4.2.2. Brücken

Bei der Untersuchung der Brücken mit dem Vashishta-Potential bin ich genauso vorgegangen wie bei den Brücken mit dem Tersoff-Potential. Allerdings bewirkt die Anpassung des Cutoffs, dass die Dämpfung viel geringer ist. Daher musste ich zur Auswertung der Dämpfung der Schwingung die simulierte Zeit verzehnfachen. Zum Vergleich mit der Schwingung mit dem Tersoff-Potential ist in Abbildung 4.20 auch die Schwingung bei minimaler Temperatur (< 1 K) dargestellt.



Abbildung 4.20.: Schwingung des Schwerpunkts der Brücke bei minimaler Temperatur $(< 1\,{\rm K})$ mit dem Vashishta-Potential

Wie beim Tersoff-Potential kann man auch hier erkennen, dass die Frequenz mit der Länge abnimmt (Abbildung 4.21). Diese Abnahme ist dabei in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf, den man von makroskopischen Untersuchungen von Brücken erhält [19]. Auch die Dämpfung nimmt hier, im Gegensatz zum Verhalten der Brücken mit dem Tersoff-Potential, wie erwartet mit der Länge ab.

Der Plot über die Abhängigkeit von der Dicke (Abbildung 4.22) zeigt, ähnlich wie beim Tersoff-Potential, in der Frequenz die erwartete Zunahme, allerdings sieht man an den großen Sprüngen in der Dämpfung, dass die Symmetrie der Struktur der Brücke entscheidenden Einfluss auf die Dämpfung hat. Dies lässt sich gut dadurch begründen, dass die Symmetriebrechungen eine Anregung von anderen Schwingungsmoden bewirken. Diese werden zum Teil nicht detektiert, und können deutlich schneller ihre Energie dissipieren.



Abbildung 4.21.: Längen-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential

Bei der Temperaturabhänigkeit (Abbildung 4.23) kann man sehen, dass die Frequenz im Gegensatz zur Brücke mit Tersoff-Potential mit steigender Temperatur linear abnimmt. Die Dämpfung nimmt wie zu erwarten zu. Das Verhalten der Abnahme ist dabei sehr gut zu erkennen, deutlich besser als bei den vergleichbaren Rechnungen mit dem Tersoff-Potential. Der Ausreißer bei Raumtemperatur ist bei den Rechnungen mit dem Vashishta-Potential nicht zu finden. Ich gehe daher davon aus, dass es sich um ein Artefakt des Tersoff-Potentials handelt.

Das Verhalten bei verschiedenen Auslenkungen zeigt auf Grund der Zunahme der Frequenz mit steigender Auslenkung, dass die Brücke keine vollständig harmonischen Schwingungen ausführt (Abbildung 4.24). Der Knick ist dabei dadurch zu erklären, dass die Auslenkung bei diesen Punkten so groß ist, dass sich die Brücke während der Schwingung teilweise kurzzeitig von den Rändern löst. Dadurch wird auch die Dämpfung bei diesen großen Amplituden deutlich verstärkt.

Bei den Simulationen mit Vorspannungen (Abbildung 4.25) sieht man nicht nur die erwartete Erhöhung der Frequenz, sondern auch die im Experiment gefundene abnehmende Dämpfung. Im Bereich großer Vorspannungen weicht die Simulation von den erwarteten Werten ab, was wahrscheinlich daran liegt, dass die Spannung so groß ist, dass die Brücken sich beim Schwingen plastisch verformen.

4. Auswertung



Abbildung 4.22.: Dicken-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential



Abbildung 4.23.: Temperatur-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential



Abbildung 4.24.: Auslenkungs-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential



Abbildung 4.25.: Vorspannungs-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential

4. Auswertung

Die Simulationen der amorphen Brücken zeigen wie erwartet eine deutlich höhere Dämpfung als die der kristallinen; im Gegensatz zu den Brücken mit dem Tersoff-Potential schwingen sie allerdings deutlich schwächer gedämpft. In Abbildung 4.26 ist die Schwingung einer amorphen Brücke dargestellt.



Abbildung 4.26.: Schwingung einer amorphen Brücke mit dem Vashishta-Potential

Auch hier kann man die Verschiebung des Schwerpunkts darauf zurückführen, dass einige Stickstoff-Atome die Brücke verlassen. Außerdem kann man beobachten, dass sich die Struktur während der Simulation leicht ändert.

Dadurch, dass die Brücken eine zufällige Struktur haben, zeigen die zehn ermittelten Werte für die Dämpfung der verschiedenen Strukturen eine so starke statistische Schwankung, dass sie nicht auswertbar sind.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit habe ich gezeigt, dass die Simulation von β -Siliziumnitrid-Brücken möglich ist, wenngleich man mit deutlich kleineren als den experimentellen Systemen arbeiten muss.

Die Beschreibung mit dem Tersoff-Potential von Fazzio [15] sowie anderen im Anhang aufgeführten Tersoff-Potentialen führt nicht zu einer Simulation, die dem echten System nahe kommt. Diese Probleme konnte ich mit der Anpassung des Vashishta-Potentials [16] beheben. Die aus den Simulationen gewonnenen Dämpfungen sind plausibel, und die erhaltenen Frequenzen zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Verhalten bei der Variation der Dicke, der Länge und der Vorspannung. Die Abhängigkeit von Temperatur und Auslenkung ist auch physikalisch sinnvoll.

Daher und wegen der hohen Rechengeschwindigkeit scheint das Potential durchaus geeignet, um Simulationen von einem experimentellen Aufbau, wenngleich in kleineren Abmessungen, durchzuführen.

Amorphe Systeme, die in dieser Arbeit nur wenig untersucht wurden, zeigen mit dem Vashishta-Potential ebenfalls ein sinnvolles Verhalten, allerdings war es durch die zufälligen Strukturen nicht möglich, aus den zehn simulierten Systemen eine Aussage über die Dämpfung zu treffen.

Die amorphen Strukturen bieten noch sehr viele Möglichkeiten, die in weiteren Simulationen untersucht werden können. So könnte man die Abhängigkeit von Auslenkung, Geometrie, Temperatur und Vorspannung untersuchen. Dadurch, dass bei amorphen Systemen die Geometrie nicht durch die Kristallstruktur vorgegeben wird, wäre es auch leicht möglich, komplexe Formen herzustellen, z.B. mit Löchern, Einschnürungen oder Verdrehungen. Auch die Herstellung dieser Brücken könnte untersucht werden, da sich eventuell teilkristalline Strukturen bilden können.

Da die genaue Struktur der einzelnen Brücken dabei allerdings zufällig ist, ist davon auszugehen, dass selbst sehr ähnliche Systeme zu deutlich unterschiedlichen Resultaten führen können.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Frenkel, B. Smit, UNDERSTANDING MOLECLAR SIMULATION, Academic Press, Second Edition, 2002
- [2] D.C. Rapaport, THE ART OF MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION, Cambridge University Press, Second Edition, 2004
- [3] W.G. Hoover, LECTURE NOTES IN PHYSICS, MOLECULAR DYNAMICS, Springer Verlag, 1986
- [4] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Msusiol, H. Mühlig, TASCHENBUCH DER MATHEMATIK, Verlag Harri Deutsch, 6. Auflage, 2006
- [5] S. Plimpton, FAST PARALLEL ALGORITHMS FOR SHORT-RANGE MOLECU-LAR DYNAMICS, Journal of Computational Physics, 1995, 117 1–19, http: //lammps.sandia.gov
- [6] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD VISUAL MOLECULAR DY-NAMICS, J. Molec. Graphics, 1996, vol. 14, 33-38, http://www.ks.uiuc.edu/ Research/vmd/
- [7] S. Nosé, A MOLECULAR DYNAMICS METHOD FOR SIMULATIONS IN THE CA-NONICAL ENSEMBLE, Molecular Physics, 1984, vol. 52, no. 2, 255-268
- [8] S. Nosé, A UNIFIED FORMULATION OF THE CONSTANT TEMPERATURE MO-LECULAR DYNAMICS METHODS, The Journal of Chemical Physics, 1984, 81 511
- [9] W.G. Hoover, CANONICAL DYNAMICS: EQUILIBRIUM PHASE-SPACE DISTRI-BUTIONS, Physical Review A, 1985, vol. 31, no. 3 1695-1697
- [10] N. Grønbech-Jensen, N.R. Hayre, O. Faragol, A NEW LANGEVIN THERMOSTAT FOR FAST AND ACCURATE MOLECULAR SIMULATIONS, arXiv:1303.7011v2 [cond-mat.mtrl-sci]
- [11] *H. Toraya*, CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT OF α -SI₃N₄ USING SYNCHTO-TRON RADIATION POWDER DIFFRACTION DATA: UNBIASED REFINEMENT STRATEGY, Journal of Applied Crystallography, 2000, 33 95-102
- [12] *R. Grün*, The Crystal Structure of β -SI₃N₄; Structural an Stabi-LITY Considerations Between α - and β -SI₃N₄, Acta Crystallographica, 1979, B35 800-804

- [13] W.Y. Ching, Y.N. Xu, J.D. Gale, M. Ruhle, AB-INITIO TOTAL ENERGY CAL-CULATION OF α - AND β -SILICON NITRIDE AND THE DERIVATION OF EF-FECTIVE PAIR POTENTIALS WITH APPLICATION TO LATTICE DYNAMICS, Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81 [12] 3189–96
- [14] J. Tersoff, NEW EMPIRICAL MODEL FOR THE STRUCTURAL PROPERTIES OF SILICON, Physical Review Letters, 1986, 56 632–635
- [15] F. de Brito Mota, J.F. Justo and A. Fazzio, STRUCTURAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICON NITRIDE, Physical Review B, 1998, vol. 58, no. 13 8323-8328
- [16] P. Walsh, A. Omeltchenki, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, S. Saini, NA-NOINDENTATION OF SILICON NITRIDE: A MULTIMILLION-ATOM MOLECULAR DYNAMICS STUDY, Applied Physics Letters, 2003, vol. 82, no. 1 118-120
- [17] K. Matsunaga, Y. Iwamoto, MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF ATOMIC STRUCTURE AND DIFFUSION BEHAVIOR IN AMORPHOUS SILICON NITRI-DE CONTAINING BORON, Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 [10] 2213–19
- [18] S.R. Billeter, A.Curioni, D. Fischer, W. Andreoni, AB INITIO DERIVED AUG-MENTED TERSOFF POTENTIAL FOR SILICON OXYNITRIDE COMPOUNDS AND THEIR INTERFACES WITH SILICON, Physical Review B, 2006, 73 155329
- [19] A. Boisen, S. Dohn, S.S. Keller, S. Schmid, M Tenje, CANTILEVER-LIKE MI-CROMECHANICAL SENSORS, Reports on Progress in Physics, 2011, 74 036101
- [20] Q.P. Unterreithmeier, E.M. Weig, J.P. Kotthaus, UNIVERSAL TRANSDUCTION SCHEME FOR NANOMECHANICAL SYSTEMS BASED ON DIELECTRIC FORCES Nature, 2009, 458 1001-1004
- [21] O.A. Neumüller, RÖMPPS CHEMIE-LEXIKON: Siliciumnitrid, Franckh'sche Verlagshandlung, 8. Auflage

Abbildungsverzeichnis

$1.1. \\ 1.2.$	Struktur von α -Siliziumnitrid (gelb=Silizium, blau=Stickstoff) Struktur von β -Siliziumnitrid (gelb=Silizium, blau=Stickstoff)	5 6
2.1. 2.2.	Paarpotential des Tersoff-Potentials für Si_3N_4	$\begin{array}{c} 12\\ 12 \end{array}$
3.1. 3.2.	mögliche Abschneidestellen (gelb=Silizium, blau=Stickstoff) Definition der Randgruppen (rot unterlegt), die in der Simulation festge- balten werden	13
		10
4.1.	Schwingung des Schwerpunkts der Brücke bei minimaler Temperatur (<	
	1 K) mit dem Tersoff-Potential	17
4.2.	Längen-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential	18
4.3.	Dicken-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential	18
4.4.	Temperatur-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential	19
4.5.	Auslenkungs-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential	19
4.6.	Vorspannungs-Abhängigkeit mit Tersoff-Potential	20
4.7.	Schwingung einer amorphen Brücke mit dem Tersoff-Potential	21
4.8.	Tersoff-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich der Cutoffs .	23
4.9.	Paarverteilungsfunktion einer β -Silizium nitrid-Brücke mit 12300 Atomen .	24
4.10.	Legende zu den Plots der Abhängigkeit von den Cutoff-Radien	25
4.11.	Vashishta-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich des Cutoffs mit einem Cosinus	26
4.12.	Abhängigkeit des Volumens von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Cosinus (Legende in Abbildung 4.10)	27
4.13.	Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Cosinus (Legende in Abbildung 4.10)	97
4.14.	Vashishta-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich des Cutoffs	21
4 1 5	mit einem Polynom	29
4.15.	Abhängigkeit des Volumens von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Polynom (Legende in Abbildung 4.10)	30
4.16.	Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von den Cutoff-Radien bei einem Übergang mit einem Polynom (Legende in Abbildung 4.10)	30
4.17.	Vashishta-Potential mit erster und zweiter Ableitung im Bereich des Cutoffs	
/ 18	mit der Exponentialfunktion (Legende in Abbildung 4.10)	32
т .10.	mit der Exponentialfunktion (Legende in Abbildung 4 10)	33
4.19	Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von den Cutoff-Radien bei einem	55
	Übergang mit der Exponentialfunktion	33

4.20. Schwingung des Schwerpunkts der Brücke bei minimaler Temperatur (<	
$1 \mathrm{K}$) mit dem Vashishta-Potential $\ldots \ldots \ldots$	34
4.21. Längen-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential	35
4.22. Dicken-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential	36
4.23. Temperatur-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential	36
4.24. Auslenkungs-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential	37
4.25. Vorspannungs-Abhängigkeit mit Vashishta-Potential	37
4.26. Schwingung einer amorphen Brücke mit dem Vashishta-Potential	38

Tabellenverzeichnis

2.1.	Parameter des Tersoff-Potentials [15]	11
2.2.	Parameter des Vashishta-Potentials [16]	11

A. Test der Potentiale

Zum Testen der Potentials habe ich einen Quader aus 8 (α -Si₃N₄) bzw. 16 (β -Si₃N₄) Einheitszellen aufgesetzt, der so geschnitten ist, dass die Struktur periodisch fortsetzbar ist. Dieser Quader wird dann ähnlich wie die Brücken, allerdings mit periodischen Randbedingungen, energetisch minimiert, und der Druck auf die Wände wird durch eine Verschiebung der Wände mit Hilfe des Berendsen-Barostats auf Null geregelt. Das Volumen, das dafür benötigt wird, kann direkt zur Berechnung der Dichte genutzt werden. Dann erhöht man den Druck langsam und betrachtet die daraus resultierende Verkleinerung des Volumens. Aus der linearen Approximation für "kleine" Drücke kann man dann den Kompressionsmodul bestimmen. Außerdem erhöhe ich langsam die Temperatur bei konstant gehaltenem Druck. Aus der Entwicklung der Gesamtenergie kann man dabei die Phasenübergänge des Systems ermitteln. Diese sind aber für die Schwingungssimulation unerheblich.

A.1. Potential: Tersoff - Fazzio





 α -Si₃N₄-Struktur nach der Optimierung

 β -Si₃N₄-Struktur nach der Optimierung

(gelb = Silizium, blau = Stickstoff)



Potential

Dichte:	Simulation	aus Krista	lldaten
α -Si ₃ N ₄	2.982 g/cm^{3}	3.186 g/	$^{\prime}\mathrm{cm}^{3}$
β -Si ₃ N ₄	3.948 g/cm^{3}	3.213 g/	$^{\prime}\mathrm{cm}^{3}$
Kompres	sionsmodul:	Simulation	Experiment
α -Si ₃ N ₄		238 GPa	229 - 248 GPa
β -Si ₃ N ₄		$1522 \mathrm{~GPa}$	$256-273~\mathrm{GPa}$



Thermodynamisches Verhalten

Quelle des Potentials [15]

A.2. Potential: Tersoff - Matsunaga





 α -Si₃N₄-Struktur nach der Optimierung

 β -Si₃N₄-Struktur nach der Optimierung

(gelb = Silizium, blau = Stickstoff)



Potential

Dichte:	Simulation	aus Krista	lldaten	
α -Si ₃ N ₄	3.039 g/cm^3	³ 3.186 g _/	$^{\prime}\mathrm{cm}^{3}$	
β -Si ₃ N ₄	3.726 g/cm^{3}	³ 3.213 g/	$^{\prime}\mathrm{cm}^{3}$	
Kompressionsmodul: Simulation Experiment				
α -Si ₃ N ₄		395 GPa	229 - 248 GPa	
β -Si ₃ N ₄		1204 GPa	$256-273~\mathrm{GPa}$	



Thermodynamisches Verhalten



A.3. Potential: Tersoff - Billeter





 α -Si₃N₄-Struktur nach der Optimierung

 β -Si₃N₄-Struktur nach der Optimierung

(gelb = Silizium, blau = Stickstoff)



Potential

Dichte:	Simulation	aus Krista	lldaten	
α -Si ₃ N ₄	3.169 g/cm^3	3.186 g/	$^{\prime}\mathrm{cm}^{3}$	
β -Si ₃ N ₄	3.671 g/cm^{3}	3.213 g	$^{\prime}\mathrm{cm}^{3}$	
	ı			
Kompressionsmodul: Simulation Experiment				
α -Si ₃ N ₄		482 GPa	229 - 248 GPa	
β -Si ₃ N ₄		5921 GPa	$256-273~\mathrm{GPa}$	



Thermodynamisches Verhalten



A.4. Potential: Vashishta





 α -Si₃N₄-Struktur nach der Optimierung (gelb = Siliziur





A	(eV)	1.248032
$B_{Si-N-Si}$	(eV)	12.48032
B_{N-Si-N}	(eV)	6.24151
Z_{Si}	(e)	1.472
Z_N	(e)	-1.104
α_{Si}	(\AA^3)	0
α_N	(\AA^3)	3
σ_{Si}	(Å)	0.47
σ_N	(Å)	1.3
η_{SiSi}		11
η_{SiN}		9
η_{NN}		7
θ_{Si}		120°
θ_N		109.47°
r_{1s}	(Å)	2.5
r_{4s}	(Å)	2.5
r_c	(Å)	5.5
r_{c3}	(Å)	2.6

Dichte:	Simulation	aus Kristalldaten
α -Si ₃ N ₄	3.038 g/cm^3	3.186 g/cm^3
β -Si ₃ N ₄	3.199 g/cm^3	3.213 g/cm^3

Kompressionsmodul:	Simulation	Experiment
α -Si ₃ N ₄	212 GPa	229 - 248 GPa
β -Si ₃ N ₄	266 GPa	$256-273~\mathrm{GPa}$



Thermodynamisches Verhalten



B. Cutoff des Vashishta-Potentials

original Vashishta-Potential [16]:

$$V_{\rm orig}(r_{ij}) = \frac{A_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)^{\eta_{ij}}}{r_{ij}^{\eta_{ij}}} + C_{\rm corr} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{1s}}} - C_{\rm corr} \frac{P_{ij}}{r_{4s}^4} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{4s}}}$$

mit den Ableitungen

$$\frac{\partial}{\partial r_{ij}} V_{\text{orig}}(r_{ij}) = -\frac{A_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)^{\eta_{ij}} \cdot \eta_{ij}}{r_{ij}^{\eta_{ij}+1}} - C_{\text{corr}} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}^2} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{1s}}} \left(1 + \frac{r_{ij}}{r_{1s}}\right) + C_{\text{corr}} \frac{P_{ij}}{r_{ij}^5} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{4s}}} \left(4 + \frac{r_{ij}}{r_{4s}}\right) \\ \frac{\partial^2}{\partial r_{ij}^2} V_{\text{orig}}(r_{ij}) = \frac{A_{ij}(\sigma_i + \sigma_j)^{\eta_{ij}} \cdot \eta_{ij}(\eta_{ij} + 1)}{r_{ij}^{\eta_{ij}+2}} + C_{\text{corr}} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}^2 r_{1s}} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{1s}}} \left(\frac{r_{ij}}{r_{1s}} + 2\frac{r_{1s}}{r_{ij}} + 2\right) + C_{\text{corr}} \frac{P_{ij}}{r_{ij}^5 r_{4s}} e^{-\frac{r_{ij}}{r_{4s}}} \left(-8 + \frac{r_{ij}}{r_{4s}} - 20\frac{r_{4s}}{r_{ij}}\right)$$

geändertes Potential:

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} V_{\text{orig}}(r_{ij}) + s & \text{für} \quad r_{ij} < r_{\min} \\ a \left(r_{ij} - r_{\max} \right) e^{\frac{b}{r_{ij} - r_{\max}}} - ab \cdot \text{Ei} \left(\frac{b}{r_{ij} - r_{\max}} \right) & \text{für} \quad r_{\min} \le r_{ij} < r_{\max} \\ 0 & \text{für} \quad r_{\max} \le r_{ij} \end{cases}$$

dabei sind die Parameter folgende:

$$a = e^{\frac{b}{r_{\max} - r_{\min}}} \frac{\partial V_{\text{orig}}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \Big|_{r_{ij} = r_{\min}}$$

$$b = -(r_{\max} - r_{\min})^2 \frac{\frac{\partial^2 V_{\text{orig}}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \Big|_{r_{ij} = r_{\min}}}{\frac{\partial V_{\text{orig}}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \Big|_{r_{ij} = r_{\min}}}$$

$$s = -V_{\text{orig}}(r_{\min}) + a(r_{\min} - r_{\max}) e^{\frac{b}{r_{\min} - r_{\max}}} - ab \cdot \text{Ei}\left(\frac{b}{r_{\min} - r_{\max}}\right)$$

Die geänderte Funktion erfüllt für $r_{ij} < r_{\rm min}$ folgende Eigenschaft:

$$\frac{\partial}{\partial r}V(r_{ij}) = \frac{\partial}{\partial r}V_{\text{orig}}(r_{ij})$$

Des Weiteren sind $V(r_{ij})$, $\frac{\partial}{\partial r}V(r_{ij})$ und $\frac{\partial^2}{\partial r^2}V(r_{ij})$ stetig und $\frac{\partial^2}{\partial r^2}V(r_{ij})$ hat für $r_{\min} < r_{ij} < r_{\max}$ keine Nulldurchgänge.