

FORSCHUNGSZENTRUM
ROSSENDORF e.V.

FZR

Archiv-Ex.

FZR-145

August 1996

Stefan Reiß

Theorie und Computersimulation der
Ostwald-Reifung bei der
Ionenstrahlsynthese

Forschungszentrum Rossendorf e.V.

Postfach 51 01 19 · D-01314 Dresden

Bundesrepublik Deutschland

Telefon (0351) 260 3373

Telefax (0351) 260 3285

E-Mail reiss@fz-rossendorf.de

Theorie und Computersimulation der Ostwald-Reifung bei der Ionenstrahlsynthese

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von
Dipl.-Phys. Stefan Reiß
geboren am 20. 10. 1965 in Jena

Gutachter: Prof. Dr. W. Möller
Prof. Dr. W. Pompe
Prof. Dr. B. Rauschenbach

Vorsitzender der
Promotionskommission: Prof. Dr. H. Freiesleben

Eingereicht am: 19. 03. 1996
Tag der Verteidigung: 12. 07. 1996

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Motivation	5
1.1	Die Methode der Ionenstrahlsynthese	5
1.2	Potentielle Anwendungen der Ionenstrahlsynthese	7
1.3	Probleme der Ionenstrahlsynthese	10
1.4	Motivation einer theoretischen Arbeit	12
2	Formulierung der Aufgabenstellung	15
2.1	Die fünf Stadien der Ionenstrahlsynthese	15
2.1.1	Übersättigungsstadium	16
2.1.2	Keimbildungsstadium	17
2.1.3	Keimwachstumsstadium	18
2.1.4	OSTWALD-Reifungsstadium	19
2.1.5	Koaleszenzstadium	19
2.2	Die Bedeutung des OSTWALD-Reifungsstadiums	20
2.3	Aufgabenstellung	21
3	Theorie der Ostwald-Reifung	22
3.1	OSTWALD-Reifung – ein altes Vielteilchenproblem	22
3.1.1	Ableitung der Grundgleichungen der OSTWALD-Reifung	23
3.1.2	Adiabatische Ein-Präzipitatlösung	25
3.1.3	Analytische Theorie der OSTWALD-Reifung	27
3.1.4	Computersimulation der Reifung	28
3.1.5	Allgemeiner statistischer Zugang	30
3.1.6	Beschreibung der OSTWALD-Reifung in räumlich inhomogenen Ensembles	32
3.2	Modell eines endlichen Präzipitatensembles	33
3.2.1	Vorbemerkung zu den folgenden graphischen Darstellungen	33
3.2.2	Modell	34
3.2.3	Skalierung	36
3.3	Numerische Realisierung	38
3.3.1	Generierung der Anfangspräzipitatverteilung	39
3.3.2	Simulation der Evolution	41
3.3.3	Vergrößerung der Präzipitatanzahl durch zusätzliche Symmetrien	43
3.3.4	Test: Simulation eines geschlossenen Ensembles	44

4	Ergebnisse und Diskussion	48
4.1	Simulation der OSTWALD-Reifung finiter Ensemble	48
4.1.1	Selbstorganisation in Ensembles anfänglich gleichgroßer Präzipitate	48
4.1.2	Physikalisches Schema der Strukturbildung	52
4.1.3	Lineare Stabilitätsanalyse	57
4.2	Simulation der Reifung vergrabener Schichten I	61
4.2.1	Geometrische Abbildung	61
4.2.2	Evolution eines Rechteckprofils	62
4.2.3	GAUSSförmiges Tiefenprofil	63
4.3	Simulation der Reifung vergrabener Schichten II	66
4.3.1	Modellierung	66
4.3.2	Evolution einer GAUSSförmigen Anfangsverteilung	68
4.3.3	Systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Strukturwellenlänge	70
4.4	Herstellung eines vergrabenen „Nanorohrs“	72
4.4.1	Verfahren	72
4.4.2	Computersimulation des Reifungsstadiums	74
4.4.3	Mögliche Anwendungen des Nanorohrs	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	78
5.1	Die Rolle der Ausgangspräzipitatverteilung	78
5.2	Ausblick	79
5.2.1	Weiterführende Fragestellungen	79
5.2.2	Ostwald-Reifung ausgedehnter Defekte	81
A	Ableitung der Evolutionsgleichungen...	83
A.1	Problem	83
A.2	Multipolentwicklung des Feldes	85
A.3	Monopolterm	88
B	Zerlegung der Wechselwirkungsmatrix ...	91
B.1	Allgemeines Problem	91
B.1.1	Einführung einer Symmetrie	91
B.1.2	Bemerkungen zur Symbolik	92
B.1.3	Aufstellung der Wechselwirkungsmatrix	93
B.2	Zyklische Gruppen mit N Elementen	93
B.3	Zerlegung unter einer zyklischen Punktsymmetrie	95
B.3.1	Einfacher Fall: offenes Ensemble	95
B.3.2	Zerlegung des „kompliziertesten Problems“	96
C	Übergang zum Kontinuumsmodell	99
C.1	Problem	99
C.2	Räumliche Skalierung des Ensembles	100
C.3	Das kontinuierliche Modell	101
C.4	Bemerkung zu räumlich inhomogenen Ensembles	102

D Ewald-Summen auf d-dimensionalen Gittern	104
D.1 EWALD-Summen im \mathbb{R}^3	104
D.1.1 Dreidimensionales Gitter	107
D.1.2 Zweidimensionales Gitter	108
D.1.3 Eindimensionales Gitter	109
D.2 EWALD-Summen im \mathbb{R}^2	110
D.2.1 Zweidimensionales Gitter	113
D.2.2 Eindimensionales Gitter	114
E Erzeugung einer Anfangspräzipitatverteilung	116
E.1 Erzeugung eines homogen gefüllten Ensembles	116
E.1.1 Basisalgorithmus	116
E.1.2 Rechenzeit	116
E.1.3 Optimierung des Algorithmus	117
E.2 Erzeugung einer GAUSSförmigen Präzipitatchichte	119
Literaturverzeichnis	120
Danksagung	127
Versicherung	128
Thesen zur Dissertation	i

Kapitel 1

Einführung und Motivation

1.1 Die Methode der Ionenstrahlsynthese

Die Ionenstrahlsynthese ist eine Technologie zur Erzeugung von definierten Gebieten einer bestimmten chemischen Zusammensetzung in einem Substrat. Das Hauptinteresse dieser Arbeit gilt der Synthese im Substrat *vergrabener* Strukturen, wobei die Deckschicht über der Struktur weitgehend die ursprünglichen Eigenschaften behält.

Zur Herstellung einer solchen vergrabenen Struktur werden die für die gewünschte Zusammensetzung zusätzlich benötigten chemischen Elemente als beschleunigte Ionen in hinreichender Dosis in das Substrat eingeschossen (Implantationsschritt). In einem anschließenden thermischen Ausheilsschritt wird die Probe dann bei hohen Temperaturen getempert. Auf diese Weise lassen sich prinzipiell vergrabene Strukturen bestehend aus

- der reinen Phase der implantierten Atome – etwa Si- oder Ge-Cluster in SiO_2 durch Implantation von Si^+ - oder Ge^+ -Ionen in SiO_2 [Zhu95],
- aus einer chemischen Verbindung verschiedener implantierter Spezies – etwa SiGe-Cluster in SiO_2 durch sequentielle Si^+ - und Ge^+ -Implantation in SiO_2 [Zhu95],
- oder einer chemischen Verbindung zwischen implantierten und Substratatomem – etwa eine vergrabene SiO_2 - oder Si_3N_4 -Schicht in Si durch O^+ - bzw. N^+ -Implantation in Si [Hem86a],

herstellen.

Abb. 1.1 zeigt das Schema der Ionenstrahlsynthese für das Beispiel der Herstellung einer vergrabenen SiO_2 -Schicht in Si mittels Hochdosis-Sauerstoffimplantation. Die während des Implantationsschritts in das Si-Substrat eingebrachten O^+ -Ionen werden dort bis auf die thermische Energie der Si-Substratatomem abgebremst. Die bei der Abbremsung im Substrat entstehenden Strahlenschäden heilen bei hohen Targettemperaturen (300°C – 600°C) im Bereich der zukünftigen Si-Deckschicht bereits während der Implantation fast vollständig aus. Dadurch bleibt diese Schicht trotz der hohen Dosis der sie passierenden Ionen kristallin. Der statistische Charakter der Abbremsung führt zum Aufbau eines Konzentrationsfeldes der abgebremsten

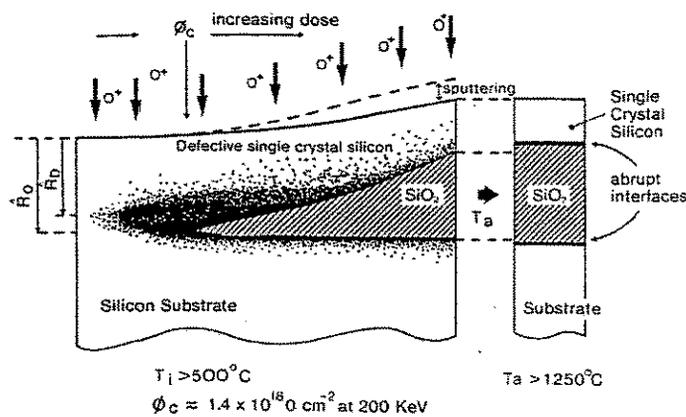


Abbildung 1.1: Schema der Ionenstrahlsynthese einer vergrabenen SiO_2 -Schicht in Si [Hem87]

Sauerstoffatome. Das Maximum der Sauerstoffkonzentration liegt dabei in einer Tiefe, die etwa der projizierten Reichweite der O^+ -Ionen entspricht. Überschreitet die Sauerstoffkonzentration eine kritische Schwelle, so bilden sich erste SiO_2 -Präzipitate. Diese Präzipitate können auf Kosten des implantierten Materials weiter wachsen. Ist die Dosis hoch genug, so kann sich ein Teil der Präzipitate bereits während der Implantation zu einer vergrabenen SiO_2 -Schicht verbinden.

Der Zustand nach der Implantation ist somit durch eine breite Tiefenverteilung der implantierten Sauerstoffatome in einer stark geschädigten Region in der Tiefe des Substrats gekennzeichnet. Die darüberliegende Si-Deckschicht ist bei geeigneten Implantationsbedingungen fast defektfrei. Die implantierten Sauerstoffatome sind zum größten Teil in Präzipitaten und in einer eventuell zu diesem Zeitpunkt bereits vorhandenen durchgehenden vergrabenen Schicht chemisch gebunden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Silizium ist nur noch ein kleiner Anteil der implantierten Sauerstoffatome in „Lösung“.

Während des Temperns lösen sich die Präzipitate am Rande der Verteilung wieder auf. Der in ihnen enthaltene Sauerstoff diffundiert in die Mitte der Verteilung oder an die Substratoberfläche. Dieser Prozeß führt dazu, daß die Sauerstoff-Tiefenverteilung immer schmaler wird („Bergaufdiffusion“). Gleichzeitig nähert sich die Sauerstoffkonzentration im Zentrum der Verteilung immer mehr der stöchiometrischen Konzentration von O in SiO_2 an. Nach einiger Zeit hat sich dann die gewünschte vergrabene SiO_2 -Schicht mit – im Idealfall – atomar glatten Grenzflächen zum ursprünglichen Si-Substratmaterial gebildet.

Abb. 1.2 zeigt die Bedeutung der Temperbehandlung während der Ionenstrahlsynthese anhand eines weiteren Beispiels. Gezeigt sind zwei TEM-Schnitte (Transmission Electron Microscopy) durch ein mit Ni^+ -Ionen (6 MeV , $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) implantiertes Si-Substrat vor (Abb. 1.2a) und nach (Abb. 1.2b) der Temperung [Lin91].

Nach der Implantation (Abb. 1.2a) liegt eine breite Verteilung des implantierten Nickels in vergrabenen NiSi_2 -Präzipitaten (im Bild weiß) vor. Während der Tempe-

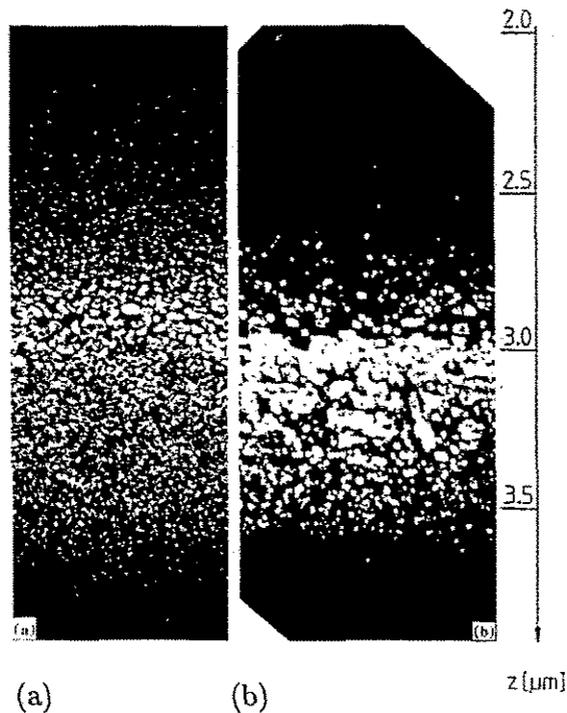


Abbildung 1.2: TEM-Querschnitt durch ein mit Ni^+ -Ionen (6 MeV , $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) implantiertes Si-Substrat vor der Temperung (a) und nach einer Temperung ($5 \text{ h}/800^\circ\text{C}$) (b). Die weißen Flächen stellen NiSi_2 -Präzipitate dar. Die Umverteilung des implantierten Nickels ist deutlich zu sehen: Die anfänglich großen Präzipitate im Zentrum der Verteilung wachsen während der Temperung auf Kosten der kleinen Präzipitate am Rand der Verteilung (aus Ref. [Lin91])

ung wachsen die Präzipitate im Zentrum der Verteilung auf Kosten der Präzipitate am Rande. Dadurch wird die Ni-Tiefenverteilung immer schmäler. Auf diese Weise kann es bei geeigneten Bedingungen letztendlich zur Bildung einer geschlossenen, vergrabenen Silizidschicht kommen.

1.2 Potentielle Anwendungen der Ionenstrahlsynthese

Gegenüber anderen Technologien zur Herstellung definierter Strukturen einer bestimmten chemischen Zusammensetzung auf oder in einem Substrat – wie etwa MBE (Molecular Beam Epitaxie) oder CVD (Chemical Vapour Deposition) – hat die Ionenstrahlsynthese einige Vorteile:

- + Die Ionenstrahlsynthese ermöglicht eine Prozeßführung weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht. So lassen sich z.B. Elemente, die in einem Substrat eine sehr geringe Löslichkeit besitzen, mittels Implantation in hoher Konzentration (und damit Übersättigung) in das Substrat einbringen.

- + Strukturen, die bei hohen Implantations- und Ausheiltemperaturen fern vom thermodynamischen Gleichgewicht entstanden sind, können durch Abkühlung (auf Raumtemperatur) „eingefroren“ werden. Dazu gehören insbesondere synthetisierte, vergrabene Cluster mit einem hohen Anteil der Oberflächenenergie an der Gesamtenergie. Derartige Systeme sind nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, siehe dazu auch Kap. 3.1 .
- + Es sind fast beliebige Kombinationen von Substratmaterial und implantierten Spezies möglich. Durch Massenseparation im Implanter ist es zudem möglich, die implantierte Spezies chemisch sehr *rein* – z.T. sogar isotopenrein – einzubringen.

Demgegenüber sind einige Nachteile zu nennen:

- Die mögliche Dicke der synthetisierten Gebiete ist durch die maximale Eindringtiefe der implantierten Ionen beschränkt. Bei maximalen Ionenenergien von einigen MeV liegt diese Eindringtiefe nur in der Größenordnung einiger Mikrometer.
- Die Ionenstrahlsynthese in Substraten mit stark gekrümmter Oberfläche ist nicht ganz unproblematisch.
- Die Ionenstrahlsynthese ist apparativ aufwendig. Zudem kann die Implantation hoher Dosen (abhängig von der implantierten Spezies und der verfügbaren Ionenquelle) sehr lange Zeiten benötigen.

Diese Kombination von Vor- und Nachteilen machen die Ionenstrahlsynthese insbesondere zur *Entwicklung neuer Materialien* interessant. Ein potentieller industrieller Einsatz der Ionenstrahlsynthese zeichnet sich derzeit in zwei Anwendungsgebieten ab:

- Modifikation von Oberflächeneigenschaften – etwa für Bioimplantate oder für korrosions- und verschleißfeste Werkstoffe,
- Synthese neuer Materialien für mikro- und optoelektronische Anwendungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Ionenstrahlsynthese neuer Materialien für die Mikro- und Optoelektronik behandelt. Eines der ersten Einsatzgebiete war dabei die Produktion von Basismaterial (Wafers) für strahlungsresistente mikroelektronische Schaltkreise für Spezialanwendungen. Einen Überblick über dieses Gebiet findet sich in Ref. [Izu91].

Zur Verbesserung der Strahlungsresistenz muß man verhindern, daß Ladungsträger, die durch hochenergetische, ionisierende Strahlung in der Tiefe des Substrats erzeugt werden, an die Oberfläche wandern und die dort arbeitenden elektronischen Bauelemente beeinflussen. Man erreicht dieses Ziel, indem man die oberste, i.allg. nur wenige hundert Nanometer dicke, elektrisch aktive Si-Schicht gegen den Rest des Substrats dielektrisch isoliert.

Solche sogenannte SOI-(Silicon-On-Insulator) Substrate lassen sich mittels der SIMOX-Technologie (Separation by Implanted Oxygen), die schematisch in Abb. 1.1 gezeigt ist, herstellen.

Typische Ionenenergien bei der SIMOX-Technologie liegen im Bereich von 180–300 keV und resultieren in 200–500 nm tief vergrabenen SiO₂-Schichten. Durch geeignete Wahl der restlichen Prozeßparameter wie Targettemperatur, Implantationsstrom und -dosis kann die Defektdichte der oberen Si-Schicht soweit gesenkt werden, daß die Probe anstelle gewöhnlicher Si-Wafer als Ausgangsmaterial für nun strahlungsfeste Schaltkreise eingesetzt werden kann. Auf diese Art wurden bereits 1982 Speicher und später auch Mikroprozessoren auf SIMOX-Wafern hergestellt [Izu82]. Anstelle einer vergrabenen SiO₂-Schicht kann auch die Ionenstrahlsynthese einer vergrabenen Si₃N₄-Schicht (SIMNI-Technologie (Separation by Implanted Nitrogen)) zur Herstellung von SOI-Wafern verwendet werden [Kil86].

Experimentelle Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, daß die Verwendung von SOI-Substraten anstelle gewöhnlicher Si-Substrate parasitäre Kapazitäten der aufgebrachten elektronischen Schaltungen verringert und somit höhere Betriebsfrequenzen ermöglicht. Durch lokales Entfernen der Si-Deckschicht ist es außerdem problemlos möglich, Teile der Schaltung dielektrisch gegeneinander zu isolieren. Aufgrund dieser Eigenschaften werden SOI-Wafer zunehmend für neue, höchstintegrierte und schnelle Speicher interessant [Hu94, Sta94].

Auch die Erzeugung von Mehrschichtsystemen durch eine Sequenz von Implantations- und Ausheilsschritten mit unterschiedlichen Ionenenergien bei der Implantation ist prinzipiell möglich [Hat95].

Die Ionenstrahlsynthese von Siliziden ist ein weiteres potentielles Anwendungsfeld [Man91]. Metallsilizide weisen eine Reihe von interessanten Eigenschaften auf [Ra-Diss]. Von größtem Interesse ist derzeit CoSi₂, das mit 14 µΩcm einen geringeren spezifischen elektrischen Widerstand als Kupfer besitzt. Es ist deshalb besonders zur Herstellung von Leitbahnen oder Abschirmungen in Schaltkreisen interessant. Neben der Ionenstrahlsynthese einfacher vergrabener CoSi₂-Schichten [Whi87b] gelang es, unter Zuhilfenahme zusätzlicher lateraler Strukturierungstechniken (Maskierung, feinfokussierter Ionenstrahl), auch komplexere Strukturen mittels Ionenstrahlsynthese zu erzeugen. Dazu gehören ein vergrabener CoSi₂-Draht, der anschließend freigeätzt wurde [Zim93], Drähte auf der Substratoberfläche [Bis95] bis hin zu einem „permeable base transistor“ [Sch90, Bis94].

Eisensilizid β-FeSi₂ ist aufgrund seiner Bandstruktur für optoelektronische Anwendungen interessant und kann ebenfalls mittels Ionenstrahlsynthese in vergrabenen Strukturen hergestellt werden [Rad94]. Weitere Beispiele findet man in [Man91].

Ein drittes, aktuelles potentielles Anwendungsfeld der Ionenstrahlsynthese ist die Herstellung von Nanoclustern [Schm95]. Darunter versteht man Ausscheidungen mit Größen im Bereich 1–10 nm in einem Substrat. Die Eigenschaften solcher Cluster werden durch drei Faktoren bestimmt:

1. durch die Eigenschaften des Materials der Ausscheidung,
2. durch quantenmechanische Effekte, die aus der *endlichen* Größe des Clusters resultieren,

3. und durch den relativ hohen Anteil von Atomen an der Grenzfläche von Ausscheidung und Substrat.

Für die Anwendung ist entscheidend, daß man durch gezielte Wahl der Größe der Nanocluster den Einfluß der Effekte 2 und 3 in bestimmten Grenzen steuern kann.

Mittels Ionenstrahlsynthese lassen sich derartige, vergrabene Nanocluster relativ einfach und in hoher räumlicher Dichte erzeugen. Durch Variation der Implantations- und Ausheilparameter lassen sich die räumliche Clusterverteilung, die Clusterdichte und -größe in bestimmten Grenzen steuern.

In der Mikro/Optoelektronik zeichnen sich bisher folgende Anwendungsfelder für Nanocluster ab:

- Metallische Nanocluster in Gläsern führen zu Nichtlinearitäten im Brechungsindex. Damit ist es prinzipiell möglich, nichtlineare opto-optische Bauelemente (beispielsweise opto-optische Schalter) mit extrem hoher Schaltgeschwindigkeit zu realisieren [Mag94].
- Ge- oder Si-Nanocluster in Glas sind bezüglich ihrer Elektrolumineszenz interessant [For96]. Das Ziel der Forschung auf diesem Gebiet ist, in der Zukunft Opto- und Mikroelektronik auf *einem* Chip integrieren zu können.
- Basierend auf Si-Nanoclustern in SiO₂ wurde ein neues Konzept zur Realisierung eines EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory) entwickelt. Die Ionenstrahlsynthese solcher Cluster ist möglich und auch mit dem Herstellungsprozeß von Halbleiterbauelementen gut kombinierbar [Hao93].

Die Entwicklung steht in allen diesen Gebieten erst am Anfang.

1.3 Technologische Probleme bei der Anwendung der Ionenstrahlsynthese

Trotz des im vorigen Abschnitt gezeigten technologischen Potentials wird die „großtechnische“ industrielle Anwendung der Ionenstrahlsynthese in der Mikroelektronik durch drei Hauptprobleme behindert

1. Im Vergleich zur industriell dominierenden Dotierung von Halbleitern durch Ionenimplantation, wo Fremdatomkonzentrationen im Bereich 10^{19} cm^{-3} mit Fluenzen von $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (Beispiel für Bor bei 20 keV BF₂⁺-Implantation in Si) erreicht werden, erfordert die Ionenstrahlsynthese Fremdatomkonzentrationen im Bereich $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Dazu ist für die SIMOX-Technologie bei einer typischen Implantationsenergie von 200 keV eine Fluenz von $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ nötig. Zum Einbringen derartig hoher Fluenzen benötigt man spezielle Hochstromimplanter und lange Implantationszeiten, die hohe Kosten verursachen [Hos94]. Die Implantationskosten sind näherungsweise proportional zur Fluenz.

2. Bei der Ionenstrahlsynthese vergrabener Strukturen wird die zukünftige Deckschicht von den implantierten Ionen durchquert und stark strahlengeschädigt. Durch hohe Substrattemperaturen während der Implantation kann man z.B. für Silizium eine instantane Ausheilung der meisten Strahlenschäden erreichen. Dennoch stellt die Reduzierung der verbleibenden Defekte auf ein für die Mikroelektronik tolerables Maß ein großes Problem dar [Nak83]. Hinzu kommt, daß mit der ständig wachsenden Integrationsdichte von Bauelementen in Schaltkreisen die Anforderungen an die Defektfreiheit des Basismaterials weiter wachsen.
3. Die synthetisierten vergrabenen Strukturen müssen ebenfalls weitgehend frei von Defekten sein. Durchgehende Löcher („pinholes“) oder Si-Einschlüsse in der SiO_2 -Schicht von SIMOX-Scheiben verschlechtern besonders bei dünnen Schichten deren isolierende Eigenschaften [Med94]. Bei der Ionenstrahlsynthese vergrabener CoSi_2 -Schichten in Silizium entstehen während des Temperns teilweise Stufen an der CoSi_2/Si -Grenzfläche, die ebenfalls nicht erwünscht sind [Hul90].

Die Lösung obiger Probleme ist ein wichtiges Ziel bei der Optimierung der Ionenstrahlsynthese. Eine Möglichkeit, die Herstellungskosten zu senken und gleichzeitig die Defektdichte zu verringern, ist die Verringerung der Fluenz. Unterschreitet die Fluenz aber einen kritischen Wert, reicht die Ionenkonzentration im Substrat nicht mehr aus, um bereits während der Implantation eine geschlossene vergrabene Schicht zu synthetisieren (unterstöchiometrische Fluenzen). Dennoch kann es während des anschließenden Tempersschritts auch für derartige Dosen zur Bildung einer geschlossenen vergrabenen Schicht kommen.

Speziell bei der SIMOX-Technologie ist für unterstöchiometrische Fluenzen die Bildung einer vergrabenen Schicht während der Temperung kritisch. Teilweise treten hier physikalisch interessante, technologisch aber störende Phänomene auf. Statt der erwarteten vergrabenen Schicht wird die Bildung von Doppelschichten von SiO_2 -Präzipitaten [Hem86b] oder sogar von Mehrfachschichten von Präzipitaten beobachtet [Nak83, Yan91]. Abb. 1.3 zeigt dafür zwei Beispiele. Teilweise werden auch kompliziertere Strukturen beobachtet, etwa Mehrfachschichten von Si-Präzipitaten in der synthetisierten SiO_2 -Schicht, umgeben von Mehrfachschichten von SiO_2 -Präzipitaten im Si-Substrat [Whi87a].

Anzahl und Abstand der Schichten hängen dabei von der Ionenfluenz, der Implantationsstromdichte sowie von der Implantationstemperatur ab. Diese Effekte treten auch bei der Ionenstrahlsynthese tiefer vergrabener SiO_2 -Schichten (mittels Ionenenergien von einigen MeV) auf [Hat94]. Aus Anwendersicht sind diese Schichtbildungen unerwünscht, da sie die Isolationseigenschaften der SiO_2 -Schicht verschlechtern oder sogar zerstören. Aber auch für überstöchiometrische Fluenzen bilden sich während der Temperung unter bestimmten Bedingungen Strukturen. In den Flanken des Sauerstoff-Tiefenprofils entwickeln sich Maxima („Hump“ bzw. „Spike“) und Minima [Hem84].

Ziel ist es daher, die Ionenstrahlsynthese so zu optimieren, daß bei minimaler Fluenz eine geschlossene vergrabene Schicht hinreichender Qualität unter einer

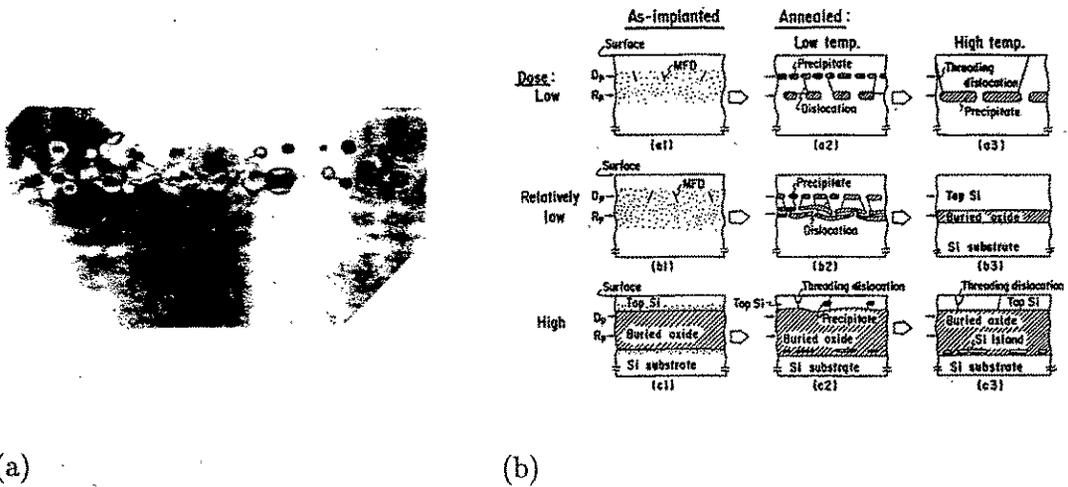


Abbildung 1.3: Beispiele für experimentell nach dem Tempern beobachtete Strukturen von SiO₂-Präzipitaten in Si bei O⁺-Implantation mit unterstöchiometrischer Fluenz

(a) TEM-Aufnahme einer Doppelschicht von SiO₂-Präzipitaten in Si [Hem86b]

(b) Schema der Abhängigkeit der Strukturen der SiO₂-Präzipitate in Si von der Fluenz und der Ausheiltemperatur [Nak83]

möglichst defektarmen, kristallinen Deckschicht synthetisiert wird.

1.4 Motivation einer theoretischen Arbeit

Die Lösung der im vorigen Abschnitt aufgeführten Probleme verlangt ein verbessertes Verständnis der grundlegenden Mechanismen der Ionenstrahlsynthese. Bedingt durch die Komplexität der ablaufenden Prozesse ist die Ionenstrahlsynthese einer vergrabenen Struktur auch nach über 20 Jahren intensiver Forschung noch nicht sehr gut verstanden. Der Trend hin zu dünneren vergrabenen Schichten, kleineren und komplexeren Strukturen verlangt darüber hinaus auch ein immer detaillierteres Verständnis der physikalischen Prozesse und Phänomene.

Speziell der Mechanismus, der zu der oben erwähnten Bildung von Präzipitatschichten führt, ist noch weitgehend unverstanden. Für das Entstehen der Doppelschicht gibt es ein Modell, welches verstärkte Keimbildung und verstärktes Wachstum im Bereich der projizierten Ionenreichweite und im Bereich der maximalen nuklearen Energiedeposition („damage peak“) annimmt. In Übereinstimmung mit diesem Modell ist die Position der Doppelschichten in Ref. [Hem86b, Hat94], die in etwa mit diesen Bereichen zusammenfällt. Andererseits zeigen Untersuchungen an Schrägschliffen kurz getemperter Proben [Rei93b, Web94] keine eindeutigen Gebiete erhöhter Präzipitation oder erhöhter Präzipitatgröße. Die Präzipitate erscheinen über die gesamte Tiefe als relativ gleich groß und (außer an den Rändern)

homogen verteilt. Weiterhin ist die Entstehung der Mehrfachschichten bzw. das Auftreten eines „Hump“ oder „Spike“ im Sauerstofftiefenprofil mit obigem Modell nicht erklärbar. Außerdem erklärt dieses Modell auch nicht, warum in vergrabenen Silizidschichten derartige Strukturen nicht gefunden werden.

Wie schon erwähnt, stellt die Bestrahlung eines Substrats mit Ionen – oder allgemeiner mit Teilchen – einen Prozeß fern vom thermodynamischen Gleichgewicht dar. Daß sich unter solchen Bedingungen Strukturen bilden können, ist schon länger bekannt. Ein Beispiel sind Hohlräume („voids“), die durch starke Neutronen-, Alpha- oder Elektronenbestrahlung in Metallen entstehen [Kri82, Tri86]. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß sich diese Hohlräume unter bestimmten Bedingungen in *Gitterstrukturen* anordnen, die oftmals die Symmetrie des zugrundeliegenden Gitters der Metallatome besitzen [Kri82]. Da solche Hohlräume die Bruchfestigkeit der Metalle herabsetzen, ist dieses Problem besonders in der Kerntechnik von hohem Interesse.

Zur Beschreibung der Evolution der Hohlräume dienen gewöhnlich gekoppelte Reaktions-Diffusionsgleichungen für Punktdefekte (Eigenzwischengitteratome, Vakanzen, evtl. Fremdatome). Die Möglichkeit der Absorption und Emission der Punktdefekte an den Hohlräumen wird mit dem Konzept des „verlustbehafteten“ Materials („lossy medium“ [Bra72]) über Reaktionsraten beschrieben. Die erhaltenen Reaktions-Diffusionsgleichungen sind nichtlinear. Mit einer linearen Stabilitätsanalyse kann man zeigen, daß unter bestimmten Bedingungen Störungen mit einer bestimmten räumlichen Wellenlänge schneller als die übrigen Störungen wachsen [Abr92, Rya92]. Aus diesem Modenselektionskriterium erklärt man die Bildung der beobachteten Gitterstrukturen. Diese Gitterstrukturen bleiben unter bestimmten Bedingungen [Mak80, Rya81] stabil.

Es ergibt sich sofort die Frage, ob die bei der Ionenstrahlsynthese unter bestimmten Bedingungen beobachteten Strukturen nicht das Resultat eines ähnlichen Mechanismus sind. Zur Klärung dieser Frage und zur Lösung der oben aufgeführten Probleme ist vor allem ein Ausbau des *theoretischen* Verständnisses der bei der Ionenstrahlsynthese ablaufenden Prozesse notwendig. Eine neue Methode dazu stellt hierbei die *Computersimulation* dar, deren Möglichkeiten sich durch die rasante Entwicklung der Rechentechnik in der letzten Zeit stark verbessert haben.

In einer Computersimulation definiert man ein künstliches System über Grundgleichungen, die bestimmte physikalische Prozesse in diesem System beschreiben. Diese (i.allg. miteinander gekoppelten) Grundgleichungen werden mit Hilfe des Computers gelöst. Damit ist es möglich, die Evolution des Systems detailliert zu verfolgen. Dieses Vorgehen unterscheidet sich etwas von dem klassischen theoretischen Herangehen, wo man versucht, die gegebenen Grundgleichungen unter möglichst allgemeinen Annahmen *analytisch* zu lösen. Teilweise ähnelt die Methode der Computersimulation auch dem Herangehen eines Experimentators, der ein System präpariert, um ihm dann Fragen zu stellen. Man spricht daher auch von *Computereexperimenten*.

Im Vergleich von computereexperimentellen mit „richtigen“ experimentellen Daten kann man versuchen zu klären, ob und in welchem Umfang ein bestimmter physikalischer Prozeß für ein experimentelles Resultat verantwortlich ist. Anderer-

seits können theoretische Vorhersagen anhand computerexperimenteller Ergebnisse überprüft werden.

Aufgrund der Komplexität der Ionenstrahlsynthese bietet sich die Computersimulation bestimmter Teilprozesse an. Dazu ist es notwendig, die physikalisch dominierenden Prozesse zu erkennen und dann in ein künstliches System im Computer zu übertragen.

Kapitel 2

Formulierung der Aufgabenstellung

Die Ionenstrahlsynthese einer vergrabenen Struktur ist zu komplex, um derzeit als Ganzes im Computer simuliert werden zu können. Ziel dieses Kapitels ist daher die Identifikation derjenigen physikalischen Prozesse, die maßgeblich Bildung und Qualität der vergrabenen Struktur bestimmen. Nur diese sollen dann im Computer modelliert werden.

Als Grundlage dient dabei die im vorigen Kapitel erläuterte übliche Prozeßführung der Ionenstrahlsynthese – Implantation bei moderater Temperatur (einige Hundert °C) und Ausheilung bei deutlich höherer Temperatur.

2.1 Die fünf Stadien der Ionenstrahlsynthese

Physikalisch gesehen besteht die Ionenstrahlsynthese einer vergrabenen Struktur – unabhängig von der verwendeten Kombination aus Ionensorte und Substratmaterial – bei unterstöchiometrischer Fluenz aus einer Sequenz von fünf¹ Stadien:

1. Aufbau einer Übersättigung an implantierten Atomen im Festkörper (Übersättigungsstadium).
2. Bildung von Keimen aus der übersättigten Festkörperlösung (Keimbildungsstadium).
3. Wachstum der gebildeten Keime auf Kosten der weiterhin implantierten Fremdatome (Keimwachstumsstadium),
4. Umverteilung der implantierten Fremdatome zwischen den Präzipitaten (OSTWALD-Reifungsstadium).
5. Verbindung der Präzipitate zur gewünschten vergrabenen Struktur (Koaleszenzstadium).

¹Bei der Ionenstrahlsynthese von Clustern entfällt das letzte Stadium

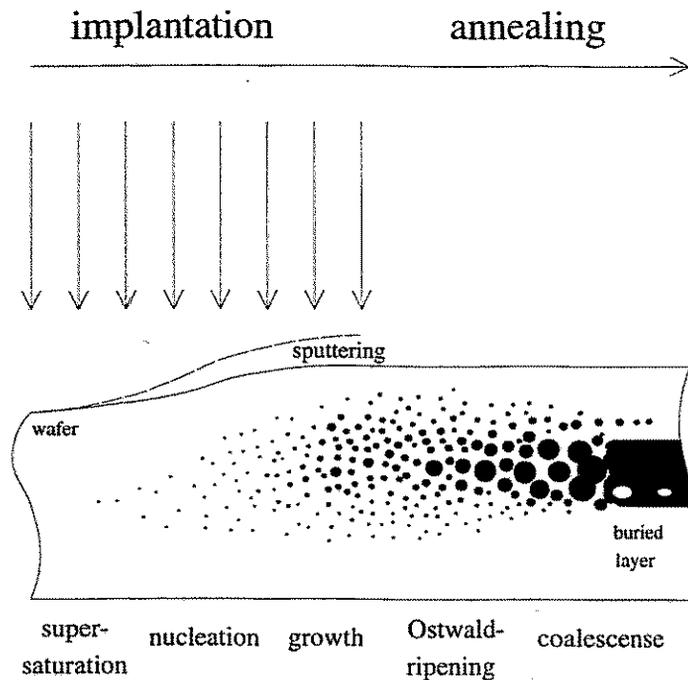


Abbildung 2.1: Die fünf physikalischen Stadien der Ionenstrahlsynthese

Abhängig von den verwendeten Materialien und der Temperatur während der Implantation und der Temperung können diese Stadien mehr oder weniger überlappen. Abb. 2.1 zeigt den Zusammenhang der physikalischen Stadien mit den technologischen Schritten. Der Schwerpunkt der folgenden Diskussion liegt bei der Herstellung von SIMOX-Wafern mit gelegentlichen Hinweisen auf vergrabene Silizid-Strukturen.

2.1.1 Übersättigungsstadium

Ein implantiertes Fremdatom wird während einer Zeit von ca. 10^{-12} s auf die thermische Energie der Substratome abgebremst. Dabei verliert es Energie durch Anregung des Elektronensystems des Substrats (elektronischer Energieverlust) und durch Stöße mit den Substratomen (nuklearer Energieverlust). Je nach Energie und Masse des implantierten Atoms können die angestoßenen Substratome ihrerseits weitere Substratome anstoßen und es kommt zur Bildung einer Stoßkaskade. Dabei entstehen entlang der Bahn des Fremdatoms Punktdefekte, d.h. Eigenzwischengitteratome („self-interstitials“) und Leerstellen („vacancies“). Bei einer hohen Substrattemperatur ($> 100 - 200^\circ\text{C}$) heilen diese Punktdefekte in der oberflächennahen Schicht von Silizium fast völlig wieder aus. Bei tieferen Temperaturen, bei denen dieser Mechanismus nicht effektiv genug ist, kommt es dagegen zur Amorphisierung der oberflächennahen Schicht.

Bedingt durch den statistischen Charakter der Bremskräfte erreichen die einzelnen implantierten Atome verschiedene Tiefen. Zur Beschreibung dieses Verhaltens

benutzt man den Begriff der *Depositionsrate* $q(\vec{r}, t)$ der im Mittel gestoppten Fremdatome pro Volumen- und Zeiteinheit. Zu ihrer Berechnung gibt es verschiedene Modelle [Zie85] und Computerprogramme, wobei auch der Effekt der Kanalisierung von Ionenstrahlen in kristallinen Substraten berücksichtigt werden kann [Po94].

Für den in der Praxis häufigsten Fall der Implantation in ein planares Substrat nähert man für kleine Fluenzen die Depositionsrate $q(\vec{r}, t)$ durch eine GAUSS-Verteilung mit den Parametern projizierte Reichweite R_p und Streuung ΔR_p entlang der Tiefenkoordinate z

$$q(z, t) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left(-\frac{(z + R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right) \quad (2.1)$$

an. Die beiden Parameter R_p und ΔR_p liegen für die Implantation fast aller Elemente in Silizium für verschiedene Energien tabelliert vor [Bu85]. Das Integral über alle Tiefen² liefert die implantierte Fluenz Φ .

Eine etwas genauere Beschreibung von $q(\vec{r}, t)$ gelingt mit einer PEARSON-Verteilung mit vier Momenten (zusätzlich Schiefe (Skewness) und Kurtosis), dieses Modell wird aber seltener benutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird ebenfalls nur Gl. (2.1) verwendet.

Die durch die Hochdosisimplantation bewirkte Änderung der chemischen Zusammensetzung des Substrats führt zu einer Veränderung der Abbremsung der Ionen. Damit verändert sich die Depositionsrate. Das Modell von [Moe84, Eck85] berücksichtigt diesen Effekt. Ist das molare Volumen der synthetisierten Verbindung größer als das des reinen Substratmaterials (etwa bei SiO_2 in Si), kommt es zu einem Anschwellen der Substratoberfläche. Dieses Anschwellen führt zu einer weiteren Modifikation der Depositionsrate hin zu einer Deposition in (in einem festen Koordinatensystem) geringerer Tiefe. Gleichzeitig kommt es bei einer Hochdosisimplantation – abhängig von der Kombination Ion/Substrat – zu einer Zerstäubung („sputtering“) der Substratoberfläche. Diese modifiziert ebenfalls die Depositionsrate, hin zu (in einem festen Koordinatensystem) größeren Tiefen. Die Modelle von [May84, Jae85, Jae92] beschreiben die Evolution der Tiefenverteilung von implantiertem Sauerstoff in Silizium unter Berücksichtigung dieser Effekte. Allerdings wird über die Mikrostruktur der Probe im Bereich unterstöchiometrischer Sauerstoffkonzentration keine Aussage gemacht.

Die Deposition führt zum Aufbau eines Konzentrationsfeldes $c(\vec{r}, t)$ der implantierten Fremdatome. Im weiteren wird angenommen, daß die implantierten Fremdatome eine „Festkörperlösung“ im Substrat bilden. Sind Löslichkeit und Diffusionskoeffizient der Fremdatome im Substrat gering, so kann diese Lösung dabei sehr hoch übersättigt sein.

2.1.2 Keimbildungsstadium

Steigt diese Übersättigung im Verlauf der Implantation immer weiter an, so kommt es zu einem Phasenübergang 1. Art in Bereichen des implantierten Substrats. Da-

²Genaugenommen ist bei der Integration natürlich der Bereich $z > 0$ oberhalb des Substrats auszuschließen.

bei bilden sich *Präzipitate*, bestehend aus den implantierten Atomen oder einer chemischen Verbindung aus implantierten und Substratmaterialen. Die Existenz einer Grenzflächenenergie σ an der Grenzfläche des Präzipitats zum Substratmaterial führt dabei zu einem von der lokalen Übersättigung abhängigen kritischen Keimradius R^* . Oberhalb dieses R^* ist ein gebildetes Präzipitat stabil und kann weiter wachsen. Man unterscheidet zwei Arten der Keimbildung:

1. Durch Dichtefluktuationen der implantierten Atome entsteht an einer zufälligen Stelle ein überkritischer Keim (Homonukleation),
2. Der Keim entsteht an einer ausgezeichneten Stelle im Material, etwa an einem ausgedehnten Defekt (Heteronukleation). Beispielsweise werden die am Ende einer Stoßkaskade entstehenden „thermal spikes“ als bevorzugte Orte und Zeitpunkte für Heteronukleation diskutiert [Cer94] („Eteroprecipitation“).

Theoretische Untersuchungen der Keimbildung sind seit über einhundert Jahren Gegenstand der Forschung. Dennoch ist die quantitativ richtige Beschreibung der Phasentrennung selbst für einfache Systeme auch heute noch ein schwieriges Problem [Kah81]. Die Keimbildung unter dem zusätzlichen Einfluß eines Ionenstrahls wird daher auch qualitativ kaum verstanden. Es kommt hinzu, daß nach der Implantation einer hohen Fremdatomdosis die zahlreichen entstandenen Defekte direkte elektronenmikroskopische Untersuchungen extrem erschweren.

2.1.3 Keimwachstumsstadium

Hat sich ein Keim mit einem Radius $R > R^*$ gebildet, kann er auf Kosten des gelösten Materials, das durch die Implantation ständig nachgeliefert wird, weiter wachsen. Abhängig vom Diffusionskoeffizienten der implantierten Fremdatome im Substrat wirken somit bereits gebildete Keime als zusätzliche Senke für die implantierten Fremdatome. Aufgrund dieses Effekts kommt es in der Umgebung jedes Keims zur Ausbildung einer Zone mit geringerer Übersättigung. Mit geringerer Übersättigung sinkt aber die Keimbildungswahrscheinlichkeit stark ab. Im Abschnitt 3.3.1 wird dieses Problem aufgegriffen. Erste theoretische Ansätze zur Beschreibung dieser Prozesse für die SIMOX- und SIMNI-Technologie finden sich in [Bar91, Bar92], für Keimbildung und Wachstum von CoSi_2 -Präzipitaten in Si in [Tri93, Rei95b].

Abhängig von den Spezies weicht i.allg. das molare Volumen der synthetisierten Phase von dem des Substratmaterials ab. Für SiO_2 ist beispielsweise das molare Volumen ≈ 2.2 -mal so groß wie das des reinen Si-Substratmaterials. Durch diesen Effekt kommt es zur Ausbildung von Spannungsfeldern um ein wachsendes Präzipitat. Durch die Emission von Eigenzwischengitteratomen (Si_i) des Substrats können diese Spannungen abgebaut werden. Für Silizium wird dieser Mechanismus aber erst bei Temperaturen $> 1100^\circ\text{C}$ wirksam [Stoe91].

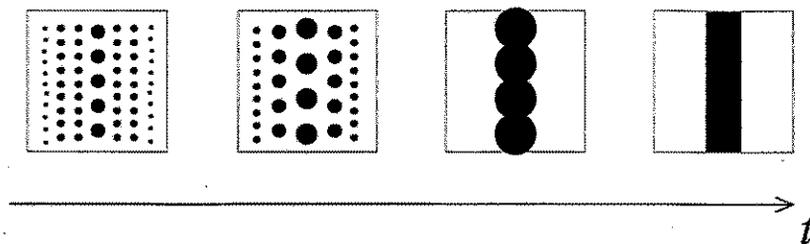


Abbildung 2.2: Schema der Bildung einer vergrabenen Schicht durch OSTWALD-Reifung während des Temperns einer mit unterstöchiometrischer Dosis implantierten Probe (nach [Tri93])

2.1.4 OSTWALD-Reifungsstadium

Unter geeigneten Implantationsbedingungen existiert nach Abschluß der Implantation eine breite Tiefenverteilung von Präzipitaten unter einer fast einkristallinen Oberflächenschicht des Ausgangsmaterials. SiO_2 -Präzipitate in Si sind amorph, Silizidpräzipitate in Si – wie CoSi_2 – i.d.R. kristallin mit ausgeprägten Facetten [Man91]. Die Oberflächenspannung σ an der Grenzfläche der chemischen Verbindung/Substratmaterial gibt einen wesentlichen Beitrag zur Freien Energie des Systems. Das System kann diesen Anteil verringern, indem es kleinere Präzipitate auflöst und die in ihnen enthaltene Masse in die größeren Präzipitate umverteilt. Dieser Prozeß heißt OSTWALD-Reifung und spielt eine große Rolle in allen Systemen, die Phasengrenzen enthalten.

Die Oberflächenenergie führt zu einer radienabhängigen Gleichgewichtskonzentration von gelösten Fremdatomen außerhalb des Präzipitats, wobei ein kleineres Präzipitat eine höhere Gleichgewichtskonzentration als ein größeres hat. Die Diffusion der Fremdatome zwischen den Präzipitaten versucht, diese Unterschiede auszugleichen. Dies führt zu einem Materialtransport von kleinen Präzipitaten, die schrumpfen, hin zu großen Präzipitaten, die weiter wachsen können.

Nimmt man an, daß sich im Zentrum des Implantationsprofils die größten Präzipitate befinden [Tri93] – siehe auch Abb. 2.2 und das experimentelle Ergebnis Abb. 1.2 – so kommt es durch die OSTWALD-Reifung zu einer Materialumverteilung in Richtung Zentrum der Verteilung (sogenannte „Bergaufdiffusion“). Auf diese Weise wird das Implantationsprofil immer schmaler (Abb. 2.2).

2.1.5 Koaleszenzstadium

Bei der Synthese einer vergrabenen Schicht mittels unterstöchiometrischer Dosis müssen nach einer gewissen Temperzeit die Präzipitate im Zentrum der Verteilung durch OSTWALD-Reifung so groß geworden sein, daß sie anfangen sich zu berühren und zu verschmelzen (Koaleszenz). Diese durch Verschmelzung entstandenen Präzipitate weichen in der Regel sehr stark von der Kugelgestalt ab. Dazu trägt auch bei, daß sich bei der Berührung zweier Präzipitate Grenzflächen negativer Krümmung

ausbilden, die eine Gleichgewichtskonzentration unterhalb der Löslichkeit besitzen. Damit diffundieren die gelösten Fremdatome bevorzugt in den Bereich zwischen die sich berührenden Präzipitate. Dies begünstigt die Bildung länglicher Präzipitate.

Durch die ständige Zunahme des Anteils der neuen Phase im Bereich der zukünftigen vergrabenen Struktur wird das ursprünglich zwischen den Präzipitaten vorhandene Substratmaterial zur Minoritätsphase. Abhängig von der Kombination implantierte Ionen/Substrat kann sich die Dynamik des Systems ändern und durch die Diffusion der Substratome in der neuen Phase bestimmt werden. Z.B. ist der Diffusionskoeffizient von Si in SiO_2 sehr niedrig, daher wird im Spätstadium der Ausheilung der Abtransport der durch Oxydation erzeugten Si_i zur Oberfläche oder in das Substrat stark behindert [Stoe91]. Auch eine eventuelle Oberflächenbedeckung beeinflusst das Verhalten der Si_i [Jau91]. Die sich dann bildende Übersättigung an Si_i kann zur Nukleation und zum Wachstum ausgedehnter Defekte (z.B. Versetzungsschleifen) führen. Derartige ausgedehnte Defekte können wiederum den Bildungsprozeß der vergrabenen Struktur stören [Stoe91].

Theoretisch sind alle diese Prozesse noch relativ unverstanden. Das liegt vor allem daran, daß im Koaleszenzstadium vereinfachende Annahmen – etwa Kugelgestalt der Präzipitate oder geringer Volumenanteil der neuen Phase – *nicht* möglich sind.

2.2 Die Bedeutung des OSTWALD-Reifungsstadiums

Ein ganz wesentlicher Prozeß bei der Ionenstrahlsynthese vergrabener Strukturen ist die Umverteilung der implantierten Fremdatome. Während diese nach der Implantation noch mehr oder weniger breit über die Tiefe verteilt sind, sollen sie nach der Temperung in genau definierten Gebieten mit möglichst glatten Grenzflächen zum Substrat vorliegen.

Die treibende Kraft dieser Umverteilung ist die schon diskutierte OSTWALD-Reifung der Präzipitatverteilung, die sich während der Implantation gebildet hat, im Verlauf der Temperung. Speziell für unterstöchiometrische Fluenzen ist das OSTWALD-Reifungsstadium notwendig, damit es überhaupt zur Koaleszenz kommt. Somit bestimmt das OSTWALD-Reifungsstadium ganz wesentlich die Qualität der vergrabenen Strukturen. Dafür spricht auch, daß die im Abschnitt 1.3 beschriebenen, experimentell beobachteten Phänomene teilweise *vor* dem Koaleszenzstadium beobachtet werden.

Auch bei der Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern (siehe Abschnitt 1.2) spielt die OSTWALD-Reifung der Cluster während der Temperung eine wichtige Rolle. Da die Temperung benötigt wird, um Defekte auszuheilen, muß man wissen, wie sich die Clustergrößenverteilung während dieser Zeit durch OSTWALD-Reifung verändert.

Die Optimierung der Ionenstrahlsynthese verlangt somit ein besseres theoretisches Verständnis des OSTWALD-Reifungsstadiums.

2.3 Aufgabenstellung

Im Gegensatz zum Aufbau der Fremdatomkonzentration während der Implantation, der für bestimmte Ionen/Substratkombinationen bereits recht gut quantitativ beschrieben werden kann, liegen über die OSTWALD-Reifung räumlich inhomogener Präzipitatverteilungen noch recht wenige theoretische Arbeiten vor. Ein Überblick wird zu Beginn des nächsten Kapitels gegeben. Um das Verständnis des OSTWALD-Reifungsstadiums während der Ionenstrahlsynthese zu verbessern, sollen daher im Rahmen dieser Arbeit Computersimulationen zu diesem Stadium durchgeführt werden. Dabei sind folgende Teilprobleme zu lösen:

1. Entwicklung eines Modells und eines Computercodes zur Simulation der Reifung einer vergrabenen Schicht von Präzipitaten
2. Simulation der OSTWALD-Reifung vorgegebener Präzipitatverteilungen

Das zu entwickelnde Modell soll dabei in einer ersten Stufe die Anfangsphase der OSTWALD-Reifung (ohne Koaleszenz) bei hoher Ausheiltemperatur beinhalten. Unter diesen Bedingungen können in Silizium Spannungsfelder durch Emission von Si_i abgebaut werden. Diese Si_i diffundieren aber im Vergleich zu Sauerstoff sehr schnell [Mari88]. Die Dynamik des Reifungsstadiums wird (in dieser Näherung) lediglich durch die Oberflächenspannung und die Diffusion der implantierten Spezies bestimmt.

Der Anfangszustand der Simulation soll entsprechend experimentellen Ergebnissen vorgegeben werden. Das ist notwendig, da – wie schon erläutert – hinreichend präzise theoretische Modelle zur Beschreibung des Keimbildungs- und Wachstumsstadiums noch nicht vorliegen.

Kapitel 3

Theorie und Computermodell zur Ostwald-Reifungsphase

3.1 OSTWALD-Reifung – ein altes Vielteilchenproblem

Die OSTWALD-Reifung in einem Zweiphasen-System, in dem eine Phase A Präzipitate in einer Phase B („Matrix“) formt, ist schon lange Gegenstand der Forschung [O00]. Wenn zwischen beiden Phasen eine Grenzflächenspannung σ existiert, und Materialaustausch zwischen den einzelnen Präzipitaten möglich ist, so werden sich kleinere Präzipitate auflösen und größere wachsen, wie qualitativ in Abb. 3.1 gezeigt. Da bei diesem Prozeß die Längenskalen im Ensemble größer werden, spricht man auch von Vergrößerung („coarsening“).

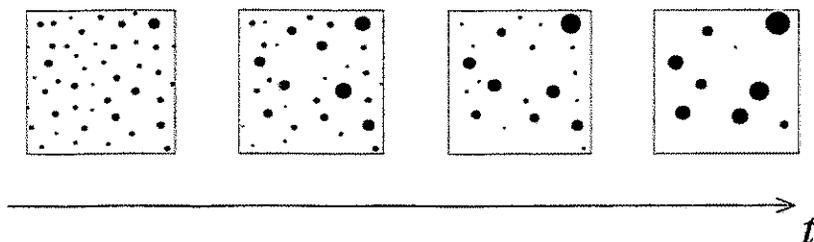


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Evolution eines Ensembles von Präzipitaten durch OSTWALD-Reifung

Die Präzipitate können dabei dreidimensional mit zweidimensionaler Grenzfläche (Tropfen, Kristallite, Gasblasen, ...) aber auch zweidimensional mit eindimensionaler Grenzfläche (Wachstumsinseln auf Oberflächen, Versetzungsschleifen, ...) sein. Entscheidend ist, daß für die Präzipitate das Verhältnis der Grenzflächenenergie zur Volumenenergie größenabhängig ist. Ein abgeschlossenes Ensemble verschieden großer Präzipitate kann somit nicht im Gleichgewicht sein, und es kommt zur OSTWALD-Reifung.

3.1.1 Ableitung der Grundgleichungen der OSTWALD-Reifung

Fast alle Modelle, die zur theoretischen Beschreibung der OSTWALD-Reifung entwickelt wurden, gehen von einem Ensemble kugelförmiger Präzipitate \mathcal{P}_k der Phase A mit Radien R_k aus, die in der Phase B verteilt sind, ohne sich zu überlappen. Die Lage jedes Präzipitats ist durch einen Ortsvektor \vec{r}_k (in einem beliebigen Koordinatensystem) gegeben. Weiterhin wird nur das Verhalten einer einzigen chemischen Spezies, die im weiteren mit X^1 bezeichnet wird, betrachtet. Die Phase B sei eine (ideale) Lösung von X in einem nicht näher betrachteten Grundmaterial, während die Phase A aus einer chemischen Verbindung von X mit diesem Grundmaterial oder auch aus reinem X bestehe.

Die Konzentration von X in A sei für alle Präzipitate gleich der Konstanten $c^A = 1/V_m$, wobei V_m das molare Volumen von X in A ist. Die Stoffmenge N_k (in Mol) im k -ten Präzipitat ist somit durch $N_k = 4\pi R_k^3/(3V_m)$ gegeben. In der Phase B hingegen ist die Konzentration von X i.allg. ortsabhängig und wird durch ein Konzentrationsfeld $c(\vec{r}, t)$ beschrieben. X kann in B diffundieren, außerdem ist ein Übergang von X zwischen den Phasen A und B möglich. Abb. 3.2 zeigt die Anordnung.

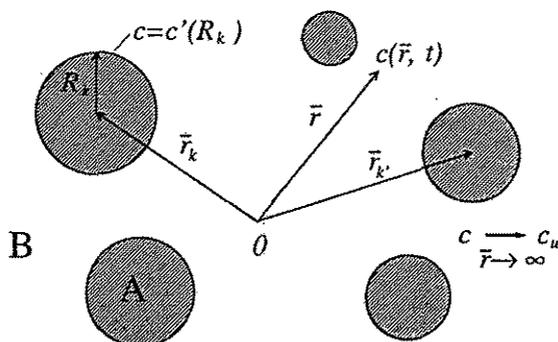


Abbildung 3.2: Veranschaulichung der bei der Ableitung der Grundgleichungen der OSTWALD-Reifung verwendeten Größen

Unter Annahme lokaler Materialerhaltung – d.h. keiner Zuführung von X in das System – ist das Konzentrationsfeld $c(\vec{r}, t)$ durch die Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}c(\vec{r}, t) - D\vec{\nabla}^2c(\vec{r}, t) = 0 \quad \vec{r} \notin \bigcup_k \mathcal{P}_k \quad (3.1)$$

gegeben (D Diffusionskoeffizient von X in B). Da ein Übergang von X zwischen den Phasen möglich ist, definiert jedes Präzipitat eine Randbedingung für $c(\vec{r}, t)$ auf seiner Oberfläche $\partial\mathcal{P}_k$.

Zur Bestimmung dieser Randbedingungen wird zuerst ein abgeschlossenes Zweiphasensystem mit einer ebenen Grenzfläche zwischen den Phasen A und B betrachtet

¹Im Fall der Ionenstrahlsynthese entspricht X den implantierten Fremdatomen.

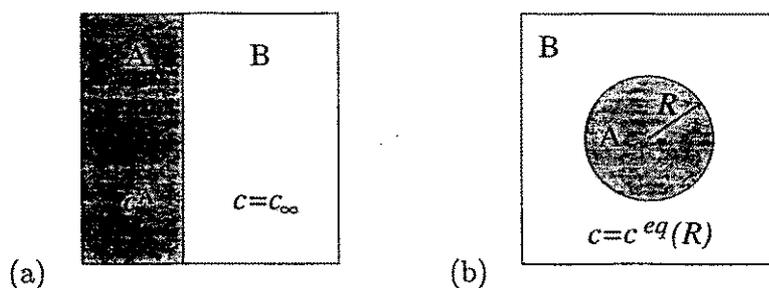


Abbildung 3.3: Schema der Definition der Gleichgewichtskonzentration c von X in B für eine ebene und eine sphärische Grenzfläche.

(Abb. 3.3a). Im thermischen Gleichgewicht stellt sich die Konzentration von X in B zu $c(\vec{r}, t) = c_\infty$ ein. c_∞ ist dabei die *Löslichkeit* von X im Grundmaterial. Sie ist bestimmt durch das Minimum eines dem System angepassten thermodynamischen Potentials Ω . Formt die Phase A aber ein sphärisches Präzipitat mit dem Radius R in der Matrix B (Abb. 3.3b), so wird, bedingt durch die Grenzflächenenergie, das Potential Ω' dieses Systems radienabhängig. Die Änderung von Ω' bei einer Änderung der Grenzfläche do ergibt sich zu $d\Omega' = d\Omega + \sigma do$ [Lan66]. Dieser zusätzliche Term führt bei sphärischen Präzipitaten zu einer Abweichung der Gleichgewichtskonzentration außerhalb des Präzipitats von c_∞ . Bei einem inkompressiblen Präzipitat, umgeben von einer idealen Lösung, erhält man für die Gleichgewichtskonzentration die GIBBS-THOMSON-Gleichung

$$c(\vec{r}, t) = c_\infty \exp\left(\frac{R_c}{R}\right) =: c^{eq}(R) \quad R_c := \frac{(d-1)\sigma V_m}{k_B T} \quad (3.2)$$

(T : Temperatur, k_B : BOLTZMANN-Konstante). R_c ist dabei die Kapillaritätslänge des Präzipitats. Sie hängt von der Dimension d des Präzipitats ab ($d = 3$ für Kugeln, $d = 2$ für ebene Gebilde).

Ändert man durch einen Eingriff die Konzentration außerhalb des Präzipitats, so ist das Präzipitat nicht mehr im Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Das Präzipitat kann Material mit seiner Umgebung austauschen, d.h. die Spezies X kann sich aus der Lösung am Präzipitat abscheiden oder von diesem in Lösung gehen. Bei diesen Prozessen muß – je nach Spezies X – eventuell eine Reaktionsbarriere an der Grenzfläche überwunden werden, bevor sich X durch Diffusion in B bewegen kann. Abb. 3.4 zeigt für einen Schnitt durch ein Präzipitat den Verlauf von $c(\vec{r}, t)$ an der Phasengrenze.

Das Verhältnis der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion an der Grenzfläche im Vergleich zur Diffusion bestimmt dabei wesentlich die Randbedingung des Konzentrationsfeldes auf der Präzipitatoberfläche $c(\vec{r}, t)|_{\vec{r} \in \partial P} = c'(\vec{r}, R, t)$. Im allgemeinen Fall ist daher $c'(\vec{r}, R, t)$ auf der Oberfläche eines Präzipitats auch nicht konstant (in Abb. 3.4 ist die \vec{r} -Abhängigkeit von c' der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Weiterhin muß man beachten, daß sich die Oberfläche des Präzipitats aufgrund seines Materialgewinns/verlusts *bewegt* („moving boundary“- oder STEFAN-Problem). Nur wenn die Diffusionslänge über die Zeit Δt_c , in der sich der Radius signifikant

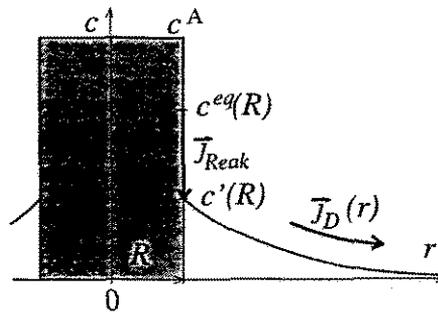


Abbildung 3.4: Schnitt durch das Konzentrationsfeld an einer Phasengrenze bei Nichtgleichgewicht

ändert, groß gegen den Radius ist, d.h. $R \ll \sqrt{D\Delta t_c}$ und $c^A \gg c(\vec{r}, t)$ gilt, kann man diese Bewegung vernachlässigen.

In diesem Fall erhält man $c'(\vec{r}, R, t)$ durch Gleichsetzen der Ströme

$$\vec{J}_{Reak} = \vec{J}_D(\vec{r})|_{\vec{r} \in \partial P} \quad (3.3)$$

Dabei ist der Diffusionsstrom $\vec{J}_D(\vec{r}, t)$ der Spezies X durch das erste FICKSche Gesetz

$$\vec{J}_D(\vec{r}, t) = -D\vec{\nabla}c(\vec{r}, t) \quad (3.4)$$

gegeben.

Im Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zum Diffusionsstrom gibt es zwei Grenzfälle:

- Die Reaktion ist schnell im Vergleich zur Diffusion (diffusionskontrollierter Materialaustausch). Dann gilt

$$c'(\vec{r}, R, t) = c^{eq}(R(t)) \quad (3.5)$$

- Die Diffusion ist schnell im Vergleich zur Reaktion (reaktionskontrollierter Materialaustausch). Die genaue Form von $c'(\vec{r}, R, t)$ hängt dann von den übrigen Randbedingungen des Konzentrationsfeldes ab.

3.1.2 Adiabatische Ein-Präzipitatlösung

Für ein sphärisches Präzipitat in einer unendlich ausgedehnten, isotropen Matrix B kann man unter der schon oben erwähnten Voraussetzung $R \ll \sqrt{D\Delta t_c}$ die Zeitableitung in der Diffusionsgleichung vernachlässigen (adiabatische Näherung). Das Konzentrationsfeld $c(r, t)$ (r Abstand vom Präzipitatzentrum) ist für jeden Zeitpunkt gegeben durch die Lösung der quasistationären Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} c(r, t) \right) = 0 \quad r > R \quad (3.6)$$

unter den Randbedingungen

$$c(r, t)|_{r=R} = c'(R, t) \quad (3.7)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} c(r, t) = \bar{c}(t) \quad (3.8)$$

($\bar{c}(t)$ sei als Randbedingung vorgegeben). Diese Lösung lautet (das Argument t wird unterdrückt)

$$c(r) = \frac{R(c'(R) - \bar{c})}{r} + \bar{c} \quad (3.9)$$

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, bestimmt sich $c'(R)$ aus der Gleichheit der Ströme

$$\vec{j}_{Reak} = \vec{j}(r)|_{r=R} \quad (3.10)$$

Die Radialkomponente des Diffusionsstromes ist gegeben durch

$$j_r(r) = D \frac{R(c'(R) - \bar{c})}{r^2} \quad (3.11)$$

(die beiden anderen Komponenten verschwinden). Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ist stark materialabhängig. Ein gebräuchlicher Ansatz ist [Wag61]

$$j_{Reak} = k(c^{eq}(R) - c'(R)) \quad (3.12)$$

Die Proportionalitätskonstante k hat dabei die Einheit einer Geschwindigkeit.

Daraus ergibt sich die Randbedingung $c'(R)$ zu

$$c'(R, t) = \frac{D\bar{c} + kRc^{eq}(R)}{kR + D} \quad (3.13)$$

Die zeitliche Entwicklung des Präzipitats ist durch die Änderung seiner Stoffmenge N gegeben (Materialbilanz)

$$\frac{d}{dt}N = - \oint_{\partial P} \vec{j}|_{r=R} \cdot d\vec{\sigma} = - \frac{4\pi R^2 k D}{kR + D} (c^{eq}(R) - \bar{c}) \quad (3.14)$$

Das Präzipitat wirkt somit als ausgedehnte Quelle der Quellstärke

$$Q = - \frac{d}{dt}N \quad (3.15)$$

für das Konzentrationsfeld $c(\vec{r}, t)$ außerhalb des Präzipitats.

Im diffusions- bzw. reaktionskontrollierten Grenzfall vereinfachen sich die Gleichungen zu

- reaktionskontrolliertes Wachstum: $kR \ll D$

$$c'(R) = \bar{c} \quad \frac{d}{dt}N = -4\pi R^2 k (c^{eq}(R) - \bar{c}) \quad (3.16)$$

- diffusionskontrolliertes Wachstum: $D \ll kR$

$$c'(R) = c^{eq}(R) \quad \frac{d}{dt}N = -4\pi DR (c^{eq}(R) - \bar{c}) \quad (3.17)$$

Im Fall von SiO_2 -Präzipitaten in Si wird allgemein diffusionskontrolliertes Wachstum der Präzipitate angenommen [Goe82]. Im weiteren wird auch nur dieser Fall behandelt.

3.1.3 Analytische Theorie der OSTWALD-Reifung

Die erste geschlossene Theorie der OSTWALD-Reifung eines in großen Längenskalen homogenen Ensembles dreidimensionaler Präzipitate stammt von Wagner [Wag61], sowie von Lifshitz und Slyozov [Lif61] (LSW-Theorie). Zur Beschreibung des Ensembles dient eine Radienverteilungsfunktion $f(R, t)$, wobei $f(R, t) dR$ die Anzahldichte der Präzipitate im (halboffenen) Größenintervall $[R, R + dR)$ zum Zeitpunkt t mißt. Die Verteilungsfunktion ist auf die Präzipitatanzahldichte

$$n(t) = \int_0^\infty f(R, t) dR \tag{3.18}$$

normiert und kann zur Berechnung statistischer Größen, wie des mittleren Radius $\langle R \rangle (t)$ oder des Volumenanteils $\tilde{v}(t)$ der in den Präzipitaten vorhandenen Spezies X benutzt werden

$$\langle R \rangle (t) = \frac{\int_0^\infty R f(R, t) dR}{n(t)} \quad , \quad \tilde{v}(t) = \int_0^\infty \frac{4\pi}{3V_m} R^3 f(R, t) dR \tag{3.19}$$

Als Verteilungsdichte erfüllt $f(R, t)$ eine Kontinuitätsgleichung im Radienraum. Nimmt man an, daß das Keimbildungsstadium abgeschlossen ist und es nicht zur Koaleszenz von Präzipitaten kommt, lautet die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} f(R, t) + \frac{\partial}{\partial R} (f(R, t) \dot{R}(R, t)) = 0 \tag{3.20}$$

$\dot{R}(R, t)$ ist dabei die *Wachstumsrate* eines Präzipitats der Größe R zur Zeit t . Zur Bestimmung von $\dot{R}(R, t)$ wird in der LSW-Theorie von einem unendlich verdünnten Ensemble von Präzipitaten ausgegangen. Jedes Präzipitat wechselwirkt nur mit einer mittleren Konzentration $\bar{c}(t)$, welche von allen anderen Präzipitaten bestimmt wird. Man erhält die Wachstumsrate in dieser Näherung, indem man $\bar{c}(t)$ mit der Konzentration in großer Entfernung \bar{c} in Gl. (3.14) identifiziert

$$\dot{R}(R, t) = -\frac{kDV_m}{kR + D} (c^{eq}(R) - \bar{c}(t)) \tag{3.21}$$

Mit dieser Wachstumsrate in Gl. (3.20) konnten Lifshitz, Slyozov und Wagner zeigen, daß sich für den normierten Radius

$$\rho := \frac{R}{\langle R \rangle} \tag{3.22}$$

unabhängig vom Anfangszustand des Ensembles nach langer Zeit eine asymptotische, *zeitunabhängige* Verteilungsfunktion einstellt. Im Grenzfall des diffusionskontrollierten Wachstums ist diese asymptotische Verteilung durch

$$f(\rho, t) \sim \begin{cases} \frac{1}{(1+t/\tau_D)^{4/3}} \rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{7/3} \left(\frac{3}{\frac{3}{2}-\rho}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{-\rho}{\frac{3}{2}-\rho}\right) & 0 \leq \rho \leq \frac{3}{2} \\ 0 & \rho > \frac{3}{2} \end{cases} \tag{3.23}$$

gegeben. τ_D ist dabei eine Zeitkonstante, die vom mittleren Anfangsradius abhängt

$$\tau_D = \frac{\langle R \rangle^3(0)}{DV_m c_\infty R_c} \quad (3.24)$$

Der mittlere Radius nimmt dabei gemäß

$$\langle R \rangle(t) = \langle R \rangle(0) \left(1 + \frac{4}{9\tau_D} t\right)^{1/3} \quad (3.25)$$

zu, d.h. das Teilchenvolumen steigt linear mit der Zeit. Gleichzeitig nimmt die Präzipitanzahl-dichte ab, so daß sich das Ensemble während der Reifung selbstähnlich bleibt.

Auch im Grenzfall des reaktionskontrollierten Stoffübergangs [Wag61] und auch für zweidimensionale Präzipitate [Bur86] (Versetzungsschleifen,...) nähert sich die Verteilungsfunktion des geeignet normierten Radius unter obigen Näherungen asymptotisch einer zeitunabhängigen Funktion (Attraktor) an.

Die folgenden theoretischen Arbeiten [Ard72, Marq84, Eno87, Yao92] befaßten sich hauptsächlich mit der Erweiterung der LSW-Theorie auf Systeme mit nichtverschwindendem Volumenanteil von A. Hauptproblem ist dabei die Bestimmung der Wachstumsrate \dot{R} . Im Ergebnis dieser Untersuchung zeigte sich, daß auch im Fall eines nichtverschwindenden Volumenanteils von A ein zeitunabhängiger Attraktor existiert, dessen Form aber von Gl. (3.23) abweicht. Eine Untersuchung über den Verlauf des Übergangs verschiedener Ausgangsverteilungsfunktionen zu dem Attraktor findet sich in [Voo93].

3.1.4 Computersimulation der Reifung

Mit dem Aufkommen leistungsfähiger Rechner ergaben sich mit der Computersimulation neue Möglichkeiten der Untersuchung der OSTWALD-Reifung. Dabei gibt man sich ein Ensemble von K Präzipitaten an Punkten \vec{r}_k vor und verfolgt die individuelle Entwicklung des Radius $R_k(t)$ jedes Teilchens in diskreten Zeitschritten Δt . Die Zahl K ist allerdings durch die verfügbare Computertechnik begrenzt. Um analog zum vorigen Abschnitt unendlich ausgedehnte Präzipitatenensemble behandeln zu können, benötigt man daher einen Trick, um ein solches Ensemble auf ein Ensemble mit einer endlichen Zahl K von Präzipitaten abbilden zu können. Aus der Evolution des modellierten Ensembles können dann Eigenschaften der Radienverteilungsfunktion geschätzt werden.

Dieses Verfahren wurden erstmals von Voorhees und Glicksman zur Simulation der Reifung verwendet [Voo84a]. Die Präzipitate wurden dabei als Punktquellen an Punkten \vec{r}_k mit der Eigenschaft „Radius“ R_k approximiert. Für diesen Fall läßt sich die Diffusionsgleichung für die (dimensionslose) Übersättigung $\Theta(\vec{r}, t) := (c(\vec{r}, t) - c_\infty) / c_\infty$ in der adiabatischen Näherung

$$-\nabla^2 \Theta(\vec{r}) = -4\pi \sum_k B_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) \quad (3.26)$$

(die B_k sind noch zu bestimmende Konstanten) für jeden Zeitpunkt t lösen

$$\Theta(\vec{r}) = B_0 + \sum_{k=1} \frac{B_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \quad (3.27)$$

Die Randbedingungen der Übersättigung an der Präzipitatoberfläche wird durch die bezüglich $1/R_k$ linearisierte GIBBS-THOMSON-Gleichung bestimmt

$$\Theta(\vec{r}_k) \stackrel{!}{=} \Theta^{eq}(R_k) = \frac{1}{R_k} \quad (3.28)$$

(die Kapillaritätslänge R_c ist hier auf 1 normiert). Die Gleichung zur Bestimmung der unbekanntenen Integrationskonstanten B_k erhält man durch Einsetzen von Gl. (3.28) in Gl. (3.27)

$$-\frac{1}{R_k} = B_0 + \frac{B_k}{R_k} + \sum_{k' \neq k} \frac{B_{k'}}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} \quad (3.29)$$

Zur Modellierung eines unendlich ausgedehnten Ensembles setzen Voorhees und Glicksman eine endliche Elementarzelle mit K Präzipitaten in drei Dimensionen periodisch fort. Für eine derartige Konfiguration hat aber die Summe in Gl. (3.29) eine formale Divergenz.

Ein analoges Problem tritt bei der Berechnung der MADELUNG-Konstanten in einem Ionenkristall auf und wird dort mit der als „EWALD-Summe“ bekannten Methode gelöst [Zi74]. Voraussetzung für die Konvergenz der EWALD-Summe ist dabei die Ladungsneutralität im Kristall. Übersetzt auf Gl. (3.29) bedeutet diese Forderung Materialerhaltung in jeder Elementarzelle

$$\sum_{k=1}^K B_k = 0 \quad (3.30)$$

Gl. (3.29) und (3.30) stellen ein großes, gekoppeltes lineares Gleichungssystem von $K+1$ Gleichungen zur Bestimmung der $K+1$ unbekanntenen Integrationskonstanten B_k dar.

Aus den für jeden Simulationszeitschritt berechneten Konstanten $B_k, k = 1 \dots K$, wird über die individuelle Materialbilanz jedes Präzipitats

$$R_k(t)^2 \frac{d}{dt} R_k(t) \sim B_k \quad (3.31)$$

dessen Evolution berechnet.

Mit diesem Modell konnten Glicksman und Voorhees für verschwindenden Volumenanteil der neuen Phase die asymptotische LSW-Verteilung bestätigen. Für einen nichtverschwindenden Volumenanteil hingegen zeigten sich Differenzen zur LSW-Verteilung. Diese resultieren daher, daß im Gegensatz zur LSW-Theorie, wo jedes Präzipitat nur mit einem *globalen* mittleren Konzentrationsfeld wechselwirkt, bei der Computersimulation jedes Präzipitat ein *lokales* Konzentrationsfeld – entsprechend seiner lokalen Umgebung von Präzipitaten – spürt. In [Voo85] findet man einen detaillierten Vergleich der Ergebnisse theoretischer Untersuchungen und von Simulationsexperimenten.

3.1.5 Allgemeiner statistischer Zugang

Über die Randbedingungen des Konzentrationsfeldes an den Präzipitatoroberflächen sind die Wachstumsraten Q_k aller Präzipitate miteinander gekoppelt. Aus diesem Grund ist der Zugang der LSW-Theorie, beginnend bei einer Einteilchengrößenverteilungsfunktion mit einer mittleren Wachstumsrate, zur Beschreibung der OSTWALD-Reifung inkonsequent. Analog der allgemeinen statistischen Behandlung von Vielteilchensystemen muß man von einer Vielteilchengrößenverteilungsfunktion ausgehen. Diesen Zugang findet man bereits in Ref. [Bra76], er wurde kürzlich im Hinblick auf räumlich inhomogene System erneut aufgegriffen [Bor94].

Schreibt man für den Zustand des k -ten Präzipitats abkürzend $\xi_k = (\vec{r}_k, R_k)$ und für den Gesamtzustand des Ensembles $\Xi = (\xi_1, \dots, \xi_K)$, so beschreibt die Vielteilchenverteilungsfunktion $f_K(t; \Xi) V^{-K}$ die auf das Volumen V normierte Wahrscheinlichkeit, zum Zeitpunkt t Präzipitat 1 am Punkt \vec{r}_1 mit dem Radius R_1 , Präzipitat 2 am Punkt \vec{r}_2 mit dem Radius R_2 , usw. vorzufinden. Das Konzentrationsfeld von X außerhalb der Präzipitate hängt von dieser Konfiguration des Ensembles ab, d.h. $c(\vec{r}, t; \Xi)$. In der adiabatischen Näherung ist $c(\vec{r}, t; \Xi)$ in Form einer unendlichen Reihe (A.18) gegeben, und die Multipolmomente durch die Gleichungen (A.24). Diese Multipolmomente – insbesondere die Quellstärken Q_k – hängen ebenfalls von der Konfiguration Ξ des Ensembles ab.

Oftmals ist man aber gar nicht an der vollen Information über das System, die in $f_K(t; \Xi)$ steckt, interessiert. Zur genäherten Beschreibung genügen dann *Mittelwerte* – etwa die (auf das Volumen normierte) Wahrscheinlichkeit $f^k(\xi_k)$, das k -te Präzipitat am Punkt \vec{r}_k mit dem Radius R_k vorzufinden oder seine mittlere Quellstärke $\bar{Q}_k^k(\xi_k)$ – unabhängig vom Zustand aller anderen Präzipitate.

Zur Realisierung dieses Konzepts werden *Momente* definiert, die nur noch vom Zustand eines (oder einiger weniger) Präzipitate abhängen. Man erhält die Momente einer bestimmten Größe, indem man diese Größe mit $f_K(t; \Xi)$ multipliziert und über die nicht interessierenden Zustände integriert (mittelt). Zur Verkürzung der Schreibweise der folgenden Integrale wird ein Symbol für ein Volumenelement des Zustandsraums

$$d\Xi := \prod_{k=1}^K d\xi_k := \prod_{k=1}^K d^3\vec{r}_k dR_k \quad (3.32)$$

sowie für ein Volumenelement eines beliebigen Unterraums

$$d\Xi_{(l_1, \dots, l_p)} := \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq l_1, \dots, l_p}}^K d\xi_k \quad (3.33)$$

(alle Zustände außer denen der Präzipitate l_1, \dots, l_p) definiert.

Die (auf das Volumen normierte) mittlere Wahrscheinlichkeit, Präzipitat l_1 im Zustand ξ_1 , Präzipitat l_2 im Zustand ξ_2, \dots , Präzipitat l_p im Zustand ξ_p vorzufinden (reduzierte Verteilungsfunktion vom Grad p), ist gegeben durch

$$f_p^{(l_1, \dots, l_p)}(t; \xi_{l_1}, \dots, \xi_{l_p}) = V^{p-K} \int f_K(t; \xi_1, \dots, \xi_K) d\Xi_{(l_1, \dots, l_p)} \quad (3.34)$$

Die in der LSW-Theorie benutzte Größenverteilungsfunktion $f(R, t)$ kann durch

$$f(R, t) = \frac{1}{V^2} \sum_k \int f_1^k(t; (\vec{r}, R)) d^3\vec{r} \quad (3.35)$$

aus $f_K(t; \Xi)$ berechnet werden. Die Präzipitatanzahldichte $n(\vec{r}, t)$ erhält man durch

$$n(\vec{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_k \int_0^\infty f_1^k(t; (\vec{r}, R_k)) dR_k \quad (3.36)$$

Die ersten Momente der Quellstärken werden wie folgt definiert

$$\bar{Q}_k^k(t; \xi_k) := V^{1-K} \frac{\int Q_k(t; \Xi) f_K(t; \Xi) d\Xi_k}{f_1^{(k)}(t; \xi_k)} \quad (3.37)$$

$$\bar{Q}_k^{kl}(t; \xi_k, \xi_l) := V^{2-K} \frac{\int Q_k(t; \Xi) f_K(t; \Xi) d\Xi_{kl}}{f_2^{(kl)}(t; \xi_k, \xi_l)} \quad (3.38)$$

...

Der Überstrich soll auf die Mittelungsprozedur hinweisen.

Beginnt man, mit den reduzierten Verteilungsfunktionen die Gleichung für die Bestimmung der Multipolmomente Gl. (A.24) zu mitteln, stellt man fest, daß die Wechselwirkungsterme $\sim 1/|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|^l$ zu einer Verkopplung der Momente verschiedener Ordnung führen. Ein Moment der Ordnung p hängt immer vom nächsthöheren Moment der Ordnung $p + 1$ ab. Man erhält so eine Hierarchie von Gleichungen analog zur BGKYY-Hierarchie in der statistischen Physik [Re88].

Unter bestimmten Voraussetzungen ist es möglich, diese Hierarchie abubrechen. Verschiedene Abbruchkriterien und ihre physikalische Bedeutung werden in [Bor94] diskutiert. In der Monopolnäherung und in der niedrigsten Ordnung lautet die Bestimmungsgleichung der mittleren Quellstärke $Q(\vec{r}, R) := \bar{Q}_k^k(\vec{r}, R)$ bei räumlich konstanter Präzipitadichte n dann

$$Q(\vec{r}, R) + nR \int \frac{Q(\vec{r}', R')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} f_1(\vec{r}', R') d\vec{r}' dR' = 4\pi DR (c^{eq}(R) - c_u) \quad (3.39)$$

Diese Gleichung wird in Abschnitt 4.1.3 zur linearen Stabilitätsanalyse benutzt.

Abschließend ist noch zu bemerken, daß sowohl in [Bra76] als auch in [Bor94] die Ableitung von *Evolutionsgleichungen* der oben definierten reduzierten Verteilungsfunktionen sowie der Momente fehlt. Dabei ist von der Kontinuitätsgleichung der Vielteilchenverteilungsfunktion

$$\frac{\partial}{\partial t} f_K(t; \Xi) + \frac{\partial}{\partial \Xi} \left(f_K(t; \Xi) \frac{d}{dt} \Xi \right) = 0 \quad (3.40)$$

auszugehen, die sich bei unbeweglichen Präzipitaten zu

$$\frac{\partial}{\partial t} f_K(t; \Xi) + \sum_{k=1}^K \frac{\partial}{\partial R_k} \left(f_K(t; \Xi) \frac{d}{dt} R_k \right) = 0 \quad (3.41)$$

reduziert. Eine derartige Ableitung ist ein noch offenes Problem. Ein direkter Vergleich der LSW- und folgender Theorien mit diesem systematischen Zugang ist daher leider (noch) nicht möglich.

3.1.6 Beschreibung der OSTWALD-Reifung in räumlich inhomogenen Ensembles

Die oben erläuterten Ansätze dienen der Modellierung der OSTWALD-Reifung räumlich homogener, abgeschlossener Systeme. Bei der Modellierung des OSTWALD-Reifungsstadiums während der Ionenstrahlsynthese ist aber zu beachten, daß das Präzipitatensemble räumlich inhomogen und offen ist. Außerdem definiert das Substrat an seiner Oberfläche und in der Tiefe Randbedingungen für das Konzentrationsfeld der implantierten Fremdatome.

Zur Beschreibung der OSTWALD-Reifung räumlich inhomogener oder offener Systeme sind die oben erläuterten Ansätze zu erweitern. Die Berücksichtigung einer expliziten Ortsabhängigkeit der physikalischen Größen sowie eventuell vorhandener zusätzlicher Randbedingungen erschwert aber theoretische Untersuchungen wesentlich. Daher liegen für räumlich inhomogene Ensemble noch relativ wenig allgemeingültige Ergebnisse vor.

Untersucht wurden die OSTWALD-Reifung von Präzipitaten in miteinander gekoppelten Zellen [Nak93, Ven85] sowie räumliche Korrelationseffekte zwischen Präzipitaten während der OSTWALD-Reifung [Mard85, Mard87, Kr95]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind aber nicht ohne weiteres auf den speziellen Fall der Reifung einer vergrabenen Schicht von Präzipitaten bei der Ionenstrahlsynthese übertragbar.

Ein erster Ansatz zur Beschreibung von Keimbildung, Keimwachstum und OSTWALD-Reifung von CoSi_2 -Präzipitaten während der Ionenstrahlsynthese findet sich in [Tri93]. Die Evolution der CoSi_2 -Präzipitate während der Reifung wird mit einer tiefenabhängigen Größenverteilungsfunktion über eine Kontinuitätsgleichung analog zu Gl. (3.20) beschrieben. Unter der Annahme, daß zu Beginn der Reifung im Zentrum des Implantationsprofils größere Präzipitate als am Rande vorliegen, konnte in [Tri93] die Verringerung der Breite des Implantationsprofils abgeschätzt werden (siehe auch Abb. 2.2).

Für einen solchen Ansatz, der – wie in der LSW-Theorie – auf der Einpräzipitat-Verteilungsfunktion aufbaut, ist das Hauptproblem die Bestimmung der (dann ebenfalls ortsabhängigen) Wachstumsrate. Einen Ausweg bietet die Verwendung des in Abschnitt 3.1.5 beschriebenen, allgemeinen statistischen Zugangs. Wie aber in diesem Abschnitt bereits erläutert, ist dieses Problem noch ungelöst.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der OSTWALD-Reifung räumlich inhomogener, offener Systeme sind Reaktions-Diffusionsgleichungen für die gelöste Spezies X [Bra76]. Wie in der Einleitung erwähnt, wurde so die Entstehung und auch die Reifung von Hohlräumen unter Teilchenbestrahlung modelliert. Dieser Zugang funktioniert aber nur für räumlich inhomogene Ensemble, deren charakteristische Längenskala L , in der sich Größen signifikant ändern, groß gegen den mittleren Präzipitatradius ist. Zusätzlich müssen die in das Modell der Reaktions-Diffusionsgleichungen als externe Parameter eingehenden Reaktionsraten bestimmt werden.

Um diese Probleme zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die OSTWALD-Reifung während der Ionenstrahlsynthese mittels Computersimulation untersucht. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man im Prinzip beliebige An-

fangsverteilungen von Präzipitaten unter verschiedenen Randbedingungen erzeugen und ihre Evolution verfolgen kann. Die Güte der im Modell benutzten Näherung ist bekannt und kann (prinzipiell beliebig) verbessert werden (Anhang A). Der Anfangszustand der Reifung kann nach experimentellen Befunden eingestellt werden. In diesem Fall stellt die Evolution des Präzipitatensembles im Computer ein direktes Abbild der Evolution der vergrabenen Präzipitate während des Temperns dar. Wie bereits im Abschnitt 2.3 bemerkt, wird lediglich der Einfluß der Grenzflächenenergie betrachtet; Spannungen, Defekte und andere Effekte werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

3.2 Simulationsmodell eines endlichen Präzipitatensembles

Als erster Schritt zur Simulation der OSTWALD-Reifung vergrabener Präzipitatschichten wird in diesem Abschnitt ein Modell zur Simulation eines räumlich beschränkten, aber im Unterschied zu [Voo84a] *offenen* Präzipitatensembles vorgestellt. Die Präzipitate sind dabei in einer Kugel mit dem Radius r_0 verteilt.

3.2.1 Vorbemerkung zu den folgenden graphischen Darstellungen

Bei der graphischen Darstellung der untersuchten Präzipitatensembles werden im weiteren nur *Schnitte* durch das ursprünglich kugelförmige Ensemble gezeigt. Abb. 3.5 zeigt das Verfahren. Die Schnittebenen liegen i.d.R. in einem Abstand von $\pm 0.2 \dots 0.3 r_0$ parallel zur z-Achse

Im Original der Schnittbilder sind die Präzipitate farbig. Die Farbe ist ein weiteres Darstellungsmittel und visualisiert die (im folgenden Abschnitt) definierte Quellstärke der Präzipitate. Blau bedeutet $Q_k < 0$ (Präzipitat wächst), Grün $Q_k \approx 0$ (Präzipitat verändert sich nicht) und Rot $Q_k > 0$ (Präzipitat schrumpft). Auf einigen Bildern befinden sich Farbbalken, die eine Eichung der Farbe in die Quellstärke (Atome/ Δt) ermöglichen. In der Graustufendarstellung geht diese Information leider verloren. Präzipitate, die sich bereits aufgelöst haben, werden durch kleine schwarze Punkte kenntlich gemacht.

In einigen Darstellungen wird auch der Verlauf mittlerer Größen – etwa des Volumenanteils der Phase A – über dem Ensembleradius gezeigt. Zur Gewinnung dieser Größen wurde das Ensemble in M konzentrische Kugelschalen gleicher Dicke unterteilt. Für jede Kugelschale wurde dann die gewünschte Größe berechnet, wobei nur Präzipitate Berücksichtigung fanden, deren Mittelpunkt innerhalb der jeweiligen Kugelschale liegt.

Die Wahl von M ist dabei ein Kompromiß: Je größer M , desto feiner die Auflösung. Allerdings sind bei feinerer Auflösung weniger Präzipitate in jeder Kugelschale, was wiederum die statistische Signifikanz verschlechtert. Gleiches gilt insbesondere für das Zentrum des Ensembles, wo sich in jeder Kugelschale nur sehr wenige Präzipitate befinden.

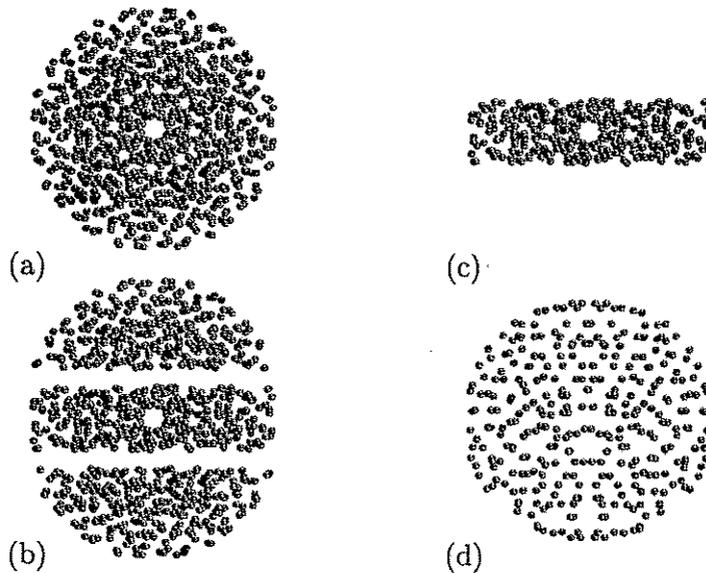


Abbildung 3.5: Erläuterung der zur Darstellung der Ergebnisse benutzten Schnitttechnik

- (a) Blick auf ein Ensemble von 880 Präzipitaten (Das Ensemble besitzt eine S_8 Punktsymmetrie, siehe Abschnitt 3.3.3)
 (b) Herausschneiden einer Schicht von $-0.25r_0 \leq y \leq 0.25r_0$
 (c) Herausgeschnittene Schicht
 (d) Blick auf die herausgeschnittene Schicht

Zur Gewinnung der entsprechenden Größen für vergrabene Schichten (Abschnitt 4.3) fand ein analoges Verfahren (Unterteilung in Schichten senkrecht zur z -Achse) Anwendung.

3.2.2 Modell

Zur Untersuchung der OSTWALD-Reifung eines räumlich beschränkten Ensembles von K Präzipitaten wird jedes Präzipitat analog Ref. [Voo84a] als Punktquelle am Punkt \vec{r}_k ($|\vec{r}_k| \leq r_0$) mit einer Quellstärke Q_k und einer Eigenschaft „Radius“ R_k modelliert. Die stationäre Diffusionsgleichung (adiabatische Näherung)

$$-D\vec{\nabla}^2 c(\vec{r}, t) = \sum Q_k(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) \quad (3.42)$$

hat die Lösung

$$c(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi D} \sum_{k=0}^K \frac{Q_k(t)}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} + c_u(t) \quad , \quad (3.43)$$

wobei die Integrationskonstante $c_u(t)$ jetzt eine physikalische Bedeutung hat und die Konzentration in großer Entfernung vom Ensemble beschreibt

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} c(\vec{r}, t) = c_u(t) \quad . \quad (3.44)$$

Die Gültigkeit der adiabatischen Näherung fordert $\sqrt{D\Delta t_c} > r_0$, wobei Δt_c wie schon im Abschnitt 3.1.1 ein Zeitintervall ist, in dem sich die Präzipitatriadien signifikant ändern. Im Kapitel 4 wird allerdings deutlich werden, daß bereits die Bedingung $\sqrt{D\Delta t_c} > 1/\sqrt{4\pi \langle n \rangle \langle R \rangle}$ hinreichend ist ($\langle n \rangle$ ist die mittlere Präzipitatanzahldichte).

Die Quellstärken Q_k lassen sich im Rahmen einer lokalen Mean-Field-Theorie bestimmen. Dazu wird angenommen, daß jedes Präzipitat mit einer *lokalen* mittleren Konzentration wechselwirkt, die von allen anderen Präzipitaten und der Randbedingung im Unendlichen generiert wird. Das individuelle Wachstumsgesetz jedes Präzipitats ergibt sich, indem man in der Einpräzipitatlösung Gl. (3.17) die Randbedingung \bar{c} in großem Abstand vom Präzipitat k mit der Konzentration identifiziert, die von allen anderen Präzipitaten $P_{k'}, k \neq k'$ erzeugt wird

$$Q_k(t) = 4\pi D R_k(t) \left(c^{eq}(R_k(t)) - \frac{1}{4\pi D} \sum_{k' \neq k} \frac{Q_{k'}(t)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} - c_u(t) \right) \quad (3.45)$$

Die Quellstärke des k -ten Präzipitats ist proportional zur Differenz zwischen eigener Gleichgewichtskonzentration und dem Konzentrationsfeld, welches von allen anderen Quellen an seinem Ort erzeugt wird. Im Anhang A wird gezeigt, daß sich Gl. (3.45) in erster Ordnung der Entwicklung der *exakten* Lösung von Gl. (3.1) nach Potenzen des Verhältnisses mittlerer Präzipitatriadius zu mittlerem Präzipitatabstand ergibt.

Die Gleichung Gl. (3.45) für die Quellstärken ist *linear* und kann nach Definition folgender Größen

$$\underline{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_K \end{pmatrix} \quad \underline{c}^{eq} = \begin{pmatrix} c^{eq}(R_1) \\ \vdots \\ c^{eq}(R_K) \end{pmatrix} \quad \underline{1} = \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

$$\underline{W} := \underline{C} + \underline{R} \quad \underline{C} := (C_{ik}) \quad (3.47)$$

$$C_{ik} := \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \quad i \neq k \quad \underline{R} := \text{diag} \left(\frac{1}{R_1}, \dots, \frac{1}{R_k} \right) \quad (3.48)$$

in Matrixform geschrieben werden

$$\frac{1}{4\pi D} \underline{W} \cdot \underline{Q} = \underline{c}^{eq} - c_u \underline{1} \quad (3.49)$$

Die individuellen Materialbilanzen der Präzipitate Gl. (3.17)

$$\frac{4\pi}{V_m} R_k^2(t) \frac{d}{dt} R_k(t) = -Q_k \quad (3.50)$$

bestimmen die Evolution des Systems.

Durch geeignete Skalierung kann man zeigen, daß diese Gleichungen äquivalent zu den Gleichungen (3.29, 3.31) sind. Im Unterschied zu Gl. (3.29, 3.31) ist aber hier die Massenerhaltung nicht notwendig für die Konvergenz. Damit lassen sich mit diesem Modell zusätzlich *offene* Präzipitatenensemble simulieren, die mit ihrer Umgebung Material austauschen. Dieser Materialaustausch wird dabei über die Randbedingung des Konzentrationsfeldes bestimmt:

- DIRICHLET-Problem

Die Randbedingung $c_u(t)$ ist extern festgelegt und bestimmt den Stoffaustausch des Ensembles mit seiner Umgebung. Mittels der K Gleichungen (3.45) können die K unbekanntenen Quellstärken berechnet werden.

- VON NEUMANN-Problem

Hier wird zusätzlich zu Gl. (3.45) der Materialaustausch mit der Umgebung festgelegt

$$\sum_{k=1}^K Q_k = -Q^{ext} \quad (3.51)$$

Q^{ext} ist dabei eine extern vorgegebene Quellstärke. In der äquivalenten Form

$$4\pi D \lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} r^2 \vec{\nabla} c(\vec{r}, t) = -Q^{ext} \quad (3.52)$$

sieht man, daß es sich um eine Bedingung an den Gradienten des Konzentrationsfeldes in großem Abstand vom Ensemble handelt.

Die Konzentration $c_u(t)$ wird nun ebenfalls eine Unbekannte, die zusammen mit den Q_k aus den nun $K+1$ Gleichungen (3.45) und (3.51) berechnet werden muß. Mit der Blockschreibweise von Matrizen erhält man das Analogon zu Gl. (3.49)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4\pi D} \underline{W} & \underline{1} \\ \underline{1}^T & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \underline{Q} \\ c_u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{c}^{eq} \\ -Q^{ext} \end{pmatrix} \quad (3.53)$$

Es bleibt anzumerken, daß die Koeffizientenmatrix \underline{W} in den Gleichungen (3.49) bzw. (3.53) – im weiteren Wechselwirkungsmatrix genannt – symmetrisch ist. Damit ist es im Prinzip möglich, eine Hauptachsentransformation durchzuführen und das gekoppelte Problem (3.49) bzw. (3.53) in K bzw. $K+1$ unabhängige Gleichungen für K bzw. $K+1$ *Eigenmoden* zu zerlegen. Aufgrund der vollen Besetzung der Wechselwirkungsmatrix war diese Transformation praktisch jedoch unmöglich. Die physikalische Bedeutung der Eigenmoden sowie ihr Verhalten während des Auflörens einzelner Präzipitate ist daher noch völlig unklar. Eine Lösung dieses Problems würde eine grundsätzliche Vereinfachung der Theorie der OSTWALD-Reifung ermöglichen.

Weiterhin ist auffällig, daß die zeitabhängigen Größen nur auf der Hauptdiagonalen stehen. Es ist dem Autor aber kein Algorithmus bekannt, um bei der Lösung des Gleichungssystems (3.49) bzw. (3.53) diese Besonderheit auszunutzen.

3.2.3 Skalierung

In das Modell der Gl. (3.45) und (3.50) gehen als materialspezifische Parameter der Diffusionskoeffizient, die Löslichkeit und die Kapillaritätslänge (in $c^{eq}(R_k)$) ein. Diese Parameter sind zusätzlich temperaturabhängig. Durch Skalierung der physikalischen Größen gelingt es, die Zahl der freien Parameter wesentlich einzuschränken.

Dazu führt man skalierte Größen für den Ortsvektor, den Radius sowie eine dimensionslose Übersättigung ein

$$\vec{r}' := \frac{\vec{r}}{r^0} \quad R'_k := \frac{R_k}{R^0} \quad (3.54)$$

$$\Theta := \frac{c - c_\infty}{c_\infty} \quad \Theta^{eq}(R'_k) := \frac{c^{eq}(R^0 R'_k) - c_\infty}{c_\infty} \quad (3.55)$$

Die Größe r^0 ist dabei eine typische Längeneinheit im Ensemble – etwa die Ensemblegröße r_0 . R^0 ist eine typische Längeneinheit der Präzipitatgröße – etwa ein Anfangsradius, R_c oder ebenfalls r^0 . Aus Gl. (3.49) ergibt sich durch Ausklammern von $1/r^0$ auf der linken Seite die skalierte Gleichung zur Quellstärkenbestimmung

$$\frac{1}{4\pi D c_\infty r^0} \underline{W}' \cdot \underline{Q} = \underline{\Theta}^{eq} - \underline{\Theta}_u \underline{1} \quad (3.56)$$

Mit einer Transformation

$$t' := \frac{V_m D c_\infty r^0}{(R^0)^3} t \quad Q'_k := \frac{Q_k}{D c_\infty r^0} \quad (3.57)$$

in der Materialbilanz Gl. (3.50) kann man den Vorfaktor $1/(D c_\infty r^0)$ in Gl. (3.56) in die Quellstärken transformieren.

Die temperaturabhängigen Materialkonstanten Löslichkeit und Diffusionskoeffizient sowie die Gesamtgröße des Ensembles bestimmen lediglich die Zeitskala der Reifung.

In die skalierte Wechselwirkungsmatrix \underline{W}' geht nur das Verhältnis r^0/R^0 ein

$$\underline{W}' = \underline{C}' + \frac{r^0}{R^0} \underline{R}' \quad (3.58)$$

Das Verhältnis r^0/R^0 bestimmt dabei das Verhältnis der Hauptdiagonalelemente zu den Nebendiagonalelementen und somit ganz wesentlich die Eigenschaften der Wechselwirkungsmatrix. Die Quellstärkenvektoren zweier Ensemble mit gleichem Verhältnis r^0/R^0 , gleicher skaliertes Kapillaritätslänge und gleicher skaliertes Präzipitatverteilungsfunktion werden sich zu einem bestimmten Zeitschritt nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Bei bekannter Präzipitatverteilungsfunktion steht r^0/R^0 in direkter Beziehung zum Volumenanteil \check{v} der Phase A.

Die skalierten Quellstärken Q'_k und damit die verbleibende Dynamik der Reifung hängt (außer an der Gestalt von \underline{W}') noch von der rechten Seite von Gl. (3.56) ab. Diese ist die Differenz zwischen dem Einfluß der GIBBS-THOMSON-Gleichung – also einem aus Sicht des Ensembles „inneren“ Faktor – und der Randbedingung Θ_u – einem „äußeren“ Faktor.

Dabei gibt es einen interessanten Spezialfall, der auch praktisch sehr wichtig ist: $c_u = c_\infty \Rightarrow \Theta_u = 0$. Gilt zusätzlich noch $R_k \gg R_c$, kann die Exponentialfunktion in der GIBBS-THOMSON-Gleichung linearisiert werden, und die Bestimmungsgleichung

der Quellstärken sieht wie folgt aus

$$\frac{1}{4\pi} \underline{W}' \cdot \underline{Q}' = R'_c R'^{-1} \quad R'^{-1} := \begin{pmatrix} \frac{1}{R'_1} \\ \vdots \\ \frac{1}{R'_k} \end{pmatrix} \quad (3.59)$$

In diesem Fall gelingt es mit einer Transformation

$$t'' := R'_c t' \quad Q'' = \frac{Q'}{R'_c} \quad (3.60)$$

auch die (skalierte) Kapillaritätslänge in die Zeit zu skalieren. Für diesen Spezialfall gilt folgender Satz:

Im Fall $c_u = c_\infty$ und bei Benutzung der linearisierten GIBBS-THOMSON-Gleichung hängt der Verlauf der OSTWALD-Reifung nur noch von der Ausgangsgeometrie des Ensembles ab. Alle Materialparameter beeinflussen in diesem Fall nur die Zeitskala. Zwei Ensemble, die zu Beginn ihrer Evolution geometrisch ähnlich sind, entwickeln sich ähnlich, d.h. ihre Zeitskalen unterscheiden sich ebenfalls nur durch den Ähnlichkeitsfaktor.

Damit sind Aussagen, die mit dem oben beschriebenen Modell getroffen werden, für alle Materialien gültig (unter den im Abschnitt 2.3 genannten Einschränkungen).

3.3 Numerische Realisierung

Bei der Computersimulation der OSTWALD-Reifung, die auf obigem Modell basiert, sind folgende Teilprobleme zu lösen:

1. Generierung eines Präzipitatensembles, das eine Realisierung eines gewünschten Anfangszustandes darstellt
2. Berechnung der (zeitlich konstanten) Elemente der Wechselwirkungsmatrix \underline{C}
3. Simulation der Reifung in diskreten Zeitschritten. Für jeden Zeitschritt sind dabei folgende Teilprobleme zu lösen
 - (a) Berechnung der (zeitabhängigen) Wechselwirkungsmatrix \underline{W} sowie der rechten Seite von Gl. (3.49) bzw. (3.53)
 - (b) Berechnung der Quellstärken durch Lösung des Gleichungssystems (3.49) bzw. (3.53)
 - (c) Berechnung der neuen Radien mit einer zeitdiskreten Version von Gl. (3.50)
4. Auswertung

Die Teilaufgaben 1.-4. der äußeren Aufzählung wurden dabei als unabhängige Programme realisiert. Die Informationsübergabe zwischen diesen Programmen erfolgt über ein einheitliches System von Dateien. Der Vorteil dieses Herangehens liegt in der Flexibilität. Z.B. werden verschiedene Anfangskonfigurationen von Präzipitatensembeln durch verschiedene Programme erzeugt, siehe auch den folgenden Abschnitt. Soll die Anfangskonfiguration des Ensembles geändert werden, so wird nur das entsprechende Programm und nicht der ganze Quellcode geändert (Fehlersicherheit!). Nachteilig ist der relativ hohe Speicherbedarf der Dateien auf Massenspeichern.

Der Simulationscode wurde auf UNIX-Workstations (IBM RS 6000/HP 7xx) bzw. auf einer CONVEX C3220 in ANSI C [C] geschrieben. Die Programmiersprache ANSI C wurde wegen ihrer Portabilität, der einfachen und effizienten Verwaltung von dynamischem Speicher während der Laufzeit, sowie der Möglichkeit, an objektorientierte Strukturen angelehnte, typsichere² Module als Bibliotheken zu erzeugen, gewählt. Der unter UNIX verfügbare Linker ld ermöglicht auch das problemlose Anbinden der eigentlich für FORTRAN gedachten numerischen Bibliotheken.

Grundlage des Codes sind selbstgeschriebene Bibliotheken mit eigenen Header-Dateien zur Definition von Datentypen und Funktionen, die den jeweiligen Typ behandeln. Zu diesen Bibliotheken gehören drei allgemeine Bibliotheken zur Verwaltung einer einfach geketteten Liste, einer doppelt geketteten Liste sowie eines Vektordatentyps. Auf diesen drei Basistypen bauen dann die Bibliotheken zur Verwaltung eines Präzipitats, eines Ensembles von Präzipitaten, der diversen EWALD-Summen (diese werden später benötigt) sowie der Steuerung der Ein- und Ausgabe der physikalischen Parameter auf.

Die Programme zur Behandlung der am Anfang dieses Abschnitts definierten Teilprobleme benutzen die in diesen Modulen definierten Funktionen als Bausteine. Der Vorteil dieses hierarchischen Aufbaus liegt in der leichteren Überblickbarkeit des Codes, in der Wahrung der Einheitlichkeit der definierten Datenstrukturen und in der wesentlichen Vereinfachung der Fehlersuche, da die Module vor Verwendung auf jeder Stufe ausgiebig getestet wurden.

Im folgenden wird auf einige Probleme der einzelnen Teilaufgaben detaillierter eingegangen.

3.3.1 Generierung der Anfangspräzipitatverteilung

Der Anfangszustand der Simulation soll die Präzipitatverteilung direkt nach der Implantation – also nach Abschluß des Keimbildungs- und Keimwachstumsstadiums – modellieren. Wie aber bereits in Kap. 2 beschrieben, ist es z.Zt. noch nicht möglich, diese Präzipitatverteilung zu berechnen. Daher ist man gezwungen, die Präzipitatverteilung gemäß experimentellen Ergebnissen aufzubauen. Hier stehen im einfachsten Fall Aussagen über die tiefenabhängige Einpräzipitat-Radienverteilungsfunktion $f(z, R, 0)$ zur Verfügung.

Damit entsteht das Problem, ein Präzipitatensemble zu erzeugen, welches

²Das erfordert den Einsatz des Syntax-Prüfers lint

1. eine möglichst wahrscheinliche Realisierung einer gegebenen (gemessenen) Einpräzipitat-Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, R, 0)$ darstellt, und
2. berücksichtigt, daß sich die Präzipitate im vorangegangenen Keimbildungs- und Wachstumsstadium nicht unabhängig voneinander entwickelt haben. Einmal gebildete Keime stellen Diffusionssenken für das implantierte Material dar, und können so in ihrer Umgebung die Übersättigung verringern. Die Größe dieses Bereiches (im weiteren „Halo“ genannt) hängt vom Verhältnis der Depositionsrates zum Diffusionskoeffizienten, dem Präzipitatradius und der Präzipitatanzahldichte in der Umgebung des jeweiligen Präzipitats ab. Mit geringerer Übersättigung sinkt aber die Keimbildungswahrscheinlichkeit stark ab. Damit ist es sehr unwahrscheinlich, daß zwei Keime sehr eng benachbart sind. Die Präzipitate sind somit räumlich korreliert.

Informationen über die räumliche Korrelation enthält vor allem die Zweipräzipitat-Radienverteilungsfunktion $f_2((\vec{r}_k, R_k), (\vec{r}_{k'}, R_{k'}), 0)$ (siehe auch Gl. (3.34)) – bzw. daraus abgeleitete Paarkorrelationsfunktionen. Diese sind aber experimentell wesentlich schwieriger zu messen.

Daher wurden die Korrelationseffekte näherungsweise simuliert. Vereinfachend wurde angenommen, daß es einen Mindestabstand zwischen den Präzipitaten gibt. Um eine Präzipitatverteilung mit einem solchen Mindestabstand zwischen den Präzipitaten zu erzeugen, wurde jedes Präzipitat als „harte Kugel“ mit einem Radius R_k^H modelliert. R_k^H ist dabei eine Abschätzung der halben Größe der Halo und darf nicht mit dem Präzipitatradius R_k verwechselt werden. Die Forderung „harte Kugel“ bedeutet für alle Präzipitate im Ensemble

$$|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}| > R_k^H + R_{k'}^H \quad \forall \mathcal{P}_k \forall \mathcal{P}_{k'} \quad k \neq k' \quad . \quad (3.61)$$

Diese Forderung begrenzt die maximale Präzipitatanzahldichte im Ensemble. Für ein räumlich homogen gefülltes Ensemble (alle Präzipitate haben eine einheitliche Halogröße $R_k^H := R^H$) gilt die Bedingung

$$n_{max} \frac{4\pi}{3} (R^H)^3 = \omega_0 \quad . \quad (3.62)$$

Die Zahl ω_0 (der Volumenanteil der Halos am Gesamtvolumen) ist eine Zufallsgröße, deren Erwartungswert ein Analogon zur Perkolationschwelle darstellt. Aus den im Anhang E beschriebenen Computereperimenten kann man $0.35 < \omega_0 < 0.4$ abschätzen.

Der auf dieses Modell aufbauende Algorithmus der Erzeugung eines Anfangspräzipitatensembles wird im folgenden am Beispiel des im Abschnitt 3.2.2 definierten sphärischen Präzipitatensembles für den Spezialfall einer konstanten Präzipitatanzahldichte n vorgestellt. Beispiele, wie Eigenschaften der experimentell gemessenen Einpräzipitatverteilungsfunktion auf solche sphärischen Ensemble übertragen werden können, finden sich im nächsten Kapitel.

Nach Vorgabe des Simulationsvolumens durch Festlegung des Ensembleradius r_0 und bei bekannter Präzipitatanzahldichte n ergibt sich die Zahl der im Ensemble

zu plazierenden Präzipitate zu $K = \text{int}(4\pi n r_0^3/3)$. Weiterhin wird eine Konstante ω mit $0 \leq \omega \leq \omega_0$ gewählt. Mit einer modifizierten Version der Gl. (3.62) wird eine Abschätzung des Radius \tilde{R}^H definiert

$$K \left(\frac{\tilde{R}^H}{r_0} \right)^3 = \omega \quad (3.63)$$

Die Erzeugung des Ensembles erfolgt mit einem Zurückweisungsalgorithmus, bei dem die Präzipitate nacheinander in das Ensemble gesetzt werden. Um das k -te Präzipitat in das Ensemble zu setzen, wird zunächst ein Versuchspräzipitat $(\vec{r}_k, R_k, \tilde{R}^H)$ generiert. Dieses wird nur in das Ensemble übernommen, wenn es im Ensemble kein (vorher erzeugtes) Präzipitat \mathcal{P}_l , $l < k$ gibt, für das gilt $|\vec{r}_k - \vec{r}_l| < 2\tilde{R}^H$.

Nach Abschluß des Algorithmus werden die Koordinaten und Radien aller Präzipitate in einer Datei abgelegt.

Diese Näherung spiegelt die Komplexität der Keimbildung allerdings unvollkommen wider. Insbesondere wird nicht berücksichtigt, daß die Größe der Halo um ein Präzipitat mit der Zeit wachsen kann. Es wird aber verhindert, daß zwei Präzipitate zu Beginn der Simulation zu nahe beieinander liegen oder gar überlappen. Die Wahl der Konstanten ω bestimmt die Größe von R^H und so den Grad der Korrelation zwischen den Präzipitaten.

Der Algorithmus läßt sich auch auf den Fall einer räumlich nichtkonstanten Präzipitanzdichte verallgemeinern. Ändert sich $n(\vec{r})$ über Distanzen in der Größenordnung von R^H nur wenig, so gelten die Gleichungen (3.62) und (3.63) lokal und können zur Definition einer lokalen Größe $\tilde{R}^H(\vec{r})$ benutzt werden. Weitere Details dazu finden sich im Anhang E.

3.3.2 Simulation der Evolution

Der zentrale Teil der in dieser Arbeit entwickelten Simulation ist das Programm, welches ein beliebig vorgegebenes Präzipitatenensemble sowie die dazugehörige Wechselwirkungsmatrix \underline{C} einliest und seine Evolution in diskreten, gleichgroßen Zeitschritten Δt berechnet. Dazu ist es in jedem Zeitschritt notwendig, das große lineare Gleichungssystem (3.49) bzw. (3.53) zu lösen. Dies geschieht mit einer Standardroutine aus numerischen Paketen wie etwa LAPACK, NAGLIB [NAG], oder ESSL [ESSL], die i.d.R. ein Eliminationsverfahren nach GAUSS-BANACHIEWICZ [Ker85] mit Pivot benutzen.

Die numerische Stabilität solcher Verfahren gilt für große K als kritisch. Vorteilhaft ist hier jedoch, daß die Hauptdiagonalelemente größer sind als alle Nebendiagonalelemente. Die Matrix ist für große K zwar nicht streng diagonaldominant, kommt dieser Eigenschaft aber doch nahe. Erfahrungen mit dem Programm zeigen allerdings (in float-precision) ab $K > 4000$ beginnende Verletzungen der Materialbilanz für ein geschlossenes Ensemble.

Um diese Probleme zu minimieren, wurde der Algorithmus zuerst in double-precision programmiert. Die Speicheranforderungen sind enorm: Der Grenzfall 4000

Präzipitate führt auf eine Matrix mit $4000 \times 4000 = 16$ Millionen Elementen und einem Speicherbedarf von $16 \times 10^6 \times 8 \text{ byte} \approx 122 \text{ MByte}$. Aus diesem Grunde wurden die Rechnungen nach Stabilitätstests wieder in float-precision durchgeführt, wobei keine signifikante Änderung der Evolution beobachtet wurde. Das gewählte Verfahren kann daher (zusammen mit den im Abschnitt 3.3.4 erhaltenen Ergebnissen) als stabil betrachtet werden. Die Rechenzeit des Eliminationsverfahrens wächst mit der dritten Potenz der der Präzipitatanzahl, d.h. die Verdoppelung der Präzipitatanzahl resultiert in einer Verachtfachung der Maschinenzeit für einen Zeitschritt Δt .

Mit den Quellstärken, die sich als Lösung des Gleichungssystems (3.49) bzw. (3.53) ergeben, wird die Evolution jedes Präzipitats berechnet. Dazu dient im Unterschied zu Ref. [Voo82] die integrale Materialbilanz

$$R_k(t + \Delta t) = \sqrt[3]{R_k^3(t) - \frac{3V_m Q_k}{4\pi} \Delta t} \quad (3.64)$$

Es handelt sich dennoch um einen linearen Vorwärtsalgorithmus, dessen Stabilität ebenfalls zu überprüfen war. Mit den neuen Radien der Präzipitate wird dann die neue Wechselwirkungsmatrix für den nächsten Zeitschritt aufgebaut.

Während der Reifung lösen sich einzelne Präzipitate auf. Damit wird im Laufe der Zeit die Wechselwirkungsmatrix immer kleiner, da die Spalte und Zeile eines verschwundenen Präzipitats entfällt. Während der Simulation erkennt man sich auflösende Präzipitate daran, daß der Radikand in Gl. (3.64) Null oder negativ wird. Nimmt man diese Präzipitate einfach aus dem Ensemble heraus, ergibt sich ein zusätzliches numerisches Problem. Ein negativer Radikand bedeutet, daß $Q_k \Delta t > N_k$ gilt. Derartige Präzipitate geben also im letzten Zeitschritt ihres „Lebens“ mehr Material ab, als sie überhaupt enthalten. Damit verletzen sie die Materialbilanz des gesamten Ensembles empfindlich. Zur Lösung dieses technischen Problems gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Verwendung kleinerer Zeitschritte Δt :

Damit wird das Problem nicht aufgehoben. Die Gesamtrechenzeit steigt stark an.

2. In jedem Zeitschritt werden nach der Berechnung der Quellstärken Q_k die „Todeskandidaten“ \mathcal{P}_f (also die Präzipitate, für die $Q_f \Delta t > N_f$ gilt) herausgesucht. Existieren solche Präzipitate, wird der Zeitschritt für die Evolution des Ensembles dynamisch auf die Zeit bis zur Auflösung des ersten Präzipitats verkürzt $\Delta t_{\text{Dyn}} := \min(N_f/Q_f)$. Diese Methode ist zweifellos die sauberste, führt aber ebenfalls zu einer erheblichen Erhöhung der notwendigen Rechenschritte. Außerdem sind die erhaltenen Daten nicht mehr zeitlich äquidistant.

3. Heraussuchen der „Todeskandidaten“ \mathcal{P}_f und Ersetzung durch *feste Punktquellen* der Stärke $Q_f = N_f/\Delta t$. Dann wird für diesen Zeitschritt ein modifiziertes Gleichungssystem für die Quellstärken der nichtverschwindenden Präzipitate *zusätzlich* gelöst

$$\frac{1}{4\pi D} \underline{W} \cdot \underline{Q} = \underline{c}^{eq} - c_{u1} - \frac{1}{4\pi D} \underline{C}' \cdot \underline{Q}' \quad (3.65)$$

Die Matrix \underline{W} sowie der Vektor \underline{Q} auf der linken Seite enthalten jetzt nur noch die Menge der Präzipitate, die sich nicht auflösen. Die Matrix \underline{C}' bzw. \underline{Q}' enthalten die Informationen über die sich auflösenden Präzipitate, die durch Punktquellen bekannter Stärke ersetzt sind. Im ungünstigsten Fall (jeden Zeitschritt lösen sich Präzipitate auf) verdoppelt sich die Rechenzeit hier nur.

Da das letzte Verfahren die Rechenzeit am wenigsten erhöht, wurde dieses realisiert. Allerdings kann es passieren, daß sich nach dem Ersetzen der verschwindenden Präzipitate durch fixe Quellen (mit geringerer Quellstärke als selbstkonsistent bestimmt) zusätzliche Präzipitate auflösen und damit erneut die Materialbilanz gefährden. In der Praxis tritt das aber sehr selten ein, und es kann auf eine Korrektur der Korrektur verzichtet werden.

Der Zustand des Ensembles, d.h. Radius und Quellstärke jedes Präzipitats, wird jeweils nach einer festen Zahl von Rechenschritten in eine Datei geschrieben. Aufgelöste Präzipitate werden in der Datei durch den Radius $R_k = 0$ kenntlich gemacht.

3.3.3 Vergrößerung der Präzipitatanzahl durch zusätzliche Symmetrien

Unter bestimmten Anfangsbedingungen, speziell bei der in Abschnitt 4.2.1 benutzten Methode der Simulation vergrabener Schichten, wird zur Realisierung einer vorgegebenen Fluenz/Präzipitanzahldichte und eines vorgegebenen Anfangsradius eine sehr große Anzahl ($K > 4000$) von Präzipitaten im Ensemble benötigt. Da es für derartig hohe K sowohl Probleme mit der numerischen Stabilität als auch mit den Computerressourcen gibt, muß man einen zusätzlichen Trick anwenden, um solche hohen Präzipitanzahlen K behandeln zu können. Eine Möglichkeit besteht in der künstlichen Einführung von Punktsymmetrien, die das Ensemble auf sich abbilden. Zusätzlich wird gefordert, daß Präzipitate auf symmetrieäquivalenten Positionen den gleichen Anfangsradius haben. Diese Einschränkung ändert nichts daran, daß immer noch jedes Präzipitat (also auch Präzipitate an symmetrieäquivalenten Punkten) mit jedem anderen wechselwirkt. Dennoch erlaubt diese Methode eine deutliche Reduzierung des numerischen Aufwands durch Zerlegung der Wechselwirkungsmatrix in einzeln behandelbare Blöcke.

Zur Vereinfachung werden in der Simulation nur Symmetriegruppen mit zwei, vier oder acht Elementen betrachtet. Abb. 3.6 zeigt die Diagramme der sechs Punktsymmetriegruppen mit acht Elementen.

Symmetriegruppen mit Spiegelebenen sind aufgrund des verwendeten Algorithmus zur Erzeugung der Anfangspräzipitatverteilung ungeeignet. Direkt an den Spiegelebenen überlappen bei der Abarbeitung des Setzalgorithmus die „harten Kugeln“ um Präzipitate auf symmetrieäquivalenten Positionen, und es entstehen entlang der Spiegelebenen leere Bereiche. Zur Vermeidung dieses Effekts stehen nur Gruppen mit lediglich Dreh- oder Drehspiegelachsen zur Verfügung. Hier ist nur ein Zylinder um die Achsen für Präzipitate verboten. In der Simulation wurden die zyklischen Gruppen S_2 , S_4 , bzw. S_8 realisiert. Sie haben nur einen Generator.

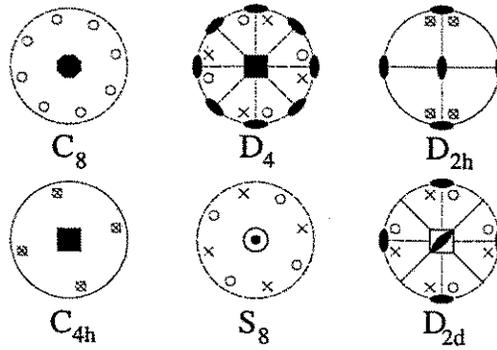


Abbildung 3.6: Diagramme aller Punktsymmetriegruppen mit acht Elementen. Die Notation ist der Kristallographie entlehnt. Die Symbole \times und \circ bezeichnen symmetrieäquivalente Positionen ober- und unterhalb der Zeichenebene

Alle symmetrieäquivalenten Positionen erreicht man demnach durch das sukzessive Hintereinanderausführen einer Operation. Als Drehspiegelachse wurde (wie allgemein üblich) die z -Achse gewählt. Unter der Gruppe S_8 befindet sich in jedem Oktanten des Raumes eine symmetrieäquivalente Position.

Mit der Gruppe S_8 ist es nun möglich, die Anzahl K von maximal 4000 auf 32000 zu erhöhen. Dazu muß aber bemerkt werden, daß diese Erhöhung lediglich die Realisierung höherer Präzipitatanzahldichten ermöglicht, aber *keine* Verbesserung der statistischen Signifikanz von Aussagen, die aus der Simulation gewonnenen wurden, bringt.

Die Details der Zerlegung der Wechselwirkungsmatrix unter zyklischen Symmetrien sowie die Verallgemeinerung auf den Fall von unterschiedlichen Anfangsradien von Präzipitaten auf symmetrieäquivalenten Positionen finden sich im Anhang B.

3.3.4 Test: Simulation eines geschlossenen Ensembles

Als Test der Simulationsroutinen wurde die Reifung abgeschlossener, im Unterschied zu Ref. [Voo84b] räumlich beschränkter Präzipitatensemble simuliert. Die Präzipitate wurden mit dem oben beschriebenen Algorithmus unter einer Symmetriegruppe S_8 in einer Kugel verteilt. Weiterhin wurden wie in Ref. [Voo93] nur zwei Anfangsradien für die Präzipitate (R_0 und $0.9 R_0$) verwendet, die räumlich zufällig verteilt sind. Vereinfachend wurde eine mögliche Korrelation der individuellen Halogröße mit dem Anfangsradius nicht betrachtet³. Als Materialparameter wurden die Daten für SiO_2 -Präzipitate in Si gewählt (siehe Tabelle 4.2 im nächsten Kapitel).

Bild 3.7 zeigt die Evolution des Häufigkeitshistogramms der normierten Präzipitatradien dreier Ensemble mit unterschiedlichen Anfangsradien. zusammen mit der LSW-Verteilungsfunktion. Die Präzipitatradien sind dabei mit dem jeweiligen mitt-

³Im praktischen Ablauf sind Setzen der Präzipitate und Zuweisen der Radien zwei unabhängige Programme.

leren Präzipitatriadius im Ensemble normiert. Ähnlich wie in Ref. [Voo93] entwickelt sich sehr schnell aus der skalierten Anfangsgrößenverteilung (PRD=Particle-Radius-Distribution) eine zeitunabhängige Verteilung. Gegen Ende der Simulation nimmt die Teilchenzahl stark ab, und die statistische Signifikanz wird schlechter. Das ist insbesondere für den kleinsten mittleren Anfangsradius (für den die Evolution am schnellsten verläuft) zu sehen.

Für das Ensemble mit dem größten mittleren Anfangsradius (und damit dem größten Volumenanteil) liegt das Maximum des Histogramms bei einem kleineren normierten Radius als das Maximum der LSW-Verteilung. Dies ist in Übereinstimmung mit den Vergleichen in [Voo85]. Allerdings wurde weder die Hypothese „Das Häufigkeitshistogramm stellt eine Realisierung der LSW-Verteilung dar“, noch die Hypothese der Verschiebung des Maximums statistisch getestet. Augenscheinlich ist die erste Hypothese erfüllt und die gemessene Verteilung ist eine Realisierung der LSW-Verteilung (bzw. ihrer Modifikationen durch den endlichen Volumenanteil der Präzipitate.) Die Simulation zeigt somit, daß für das Einstellen der LSW-Verteilung lediglich die Abgeschlossenheit des Ensembles eine wichtige Voraussetzung ist. Die Details dieses Abschlusses – räumlich beschränktes Ensemble unter der Nebenbedingung der Materialerhaltung oder Verwendung einer periodischen Fortsetzung – scheinen für die Existenz des Attraktors nicht wesentlich zu sein.

Abb. 3.8a zeigt den Verlauf der dritten Potenz ($\langle R \rangle / R_c$)³ des mit der Kapillaritätslänge skalierten mittleren Radius über der Zeit t für das Ensemble mit $R_0 = 9$ nm aus Abb. 3.7. Nach einem Anfangsstadium nimmt ab $t \approx 500$ s die Größe ($\langle R \rangle / R_c$)³ nahezu linear mit der Zeit zu. Dies ist in Übereinstimmung mit Gl. (3.25). Der Zeitpunkt $t \approx 500$ s stimmt recht gut mit dem Zeitpunkt $t = 480$ s in Abb. 3.7 überein, zu dem sich das Häufigkeitshistogramm der LSW-Verteilung angenähert hat. Eine lineare Regression des in Abb. 3.8b dargestellten Teilstücks der Evolution von $t = 500 \dots 2000$ s

$$\frac{\langle R \rangle^3(t) - \langle R \rangle^3(500 \text{ s})}{R_c^3} = \alpha \frac{t}{\tau_D} \quad (3.66)$$

liefert für die „coarsening rate“ $\alpha \approx 0.688$ bei einem anfänglichen Volumenanteil von $\tilde{v} = 0.094$. Dieser Wert ist größer als der in der LSW-Theorie vorhergesagte Wert von $4/9$ und stimmt sehr gut mit dem in Ref. [Yao92] angegebenen Wert von Voorhees und Glicksman für einen Volumenanteil $\tilde{v} = 0.1$ überein.

Weiterführende Untersuchungen geschlossener Systeme wurden nicht durchgeführt. Obige Rechnung sollte lediglich zeigen, daß der Algorithmus bei einer sehr großen Teilchenzahl numerisch stabil arbeitet. Für große Teilchenzahlen werden sowohl die LSW-Verteilung als auch die lineare Zunahme des mittleren Radius bestätigt. In der Materialbilanz tritt über die gesamte Simulationszeit eine Abweichung von < 0.1 % auf.

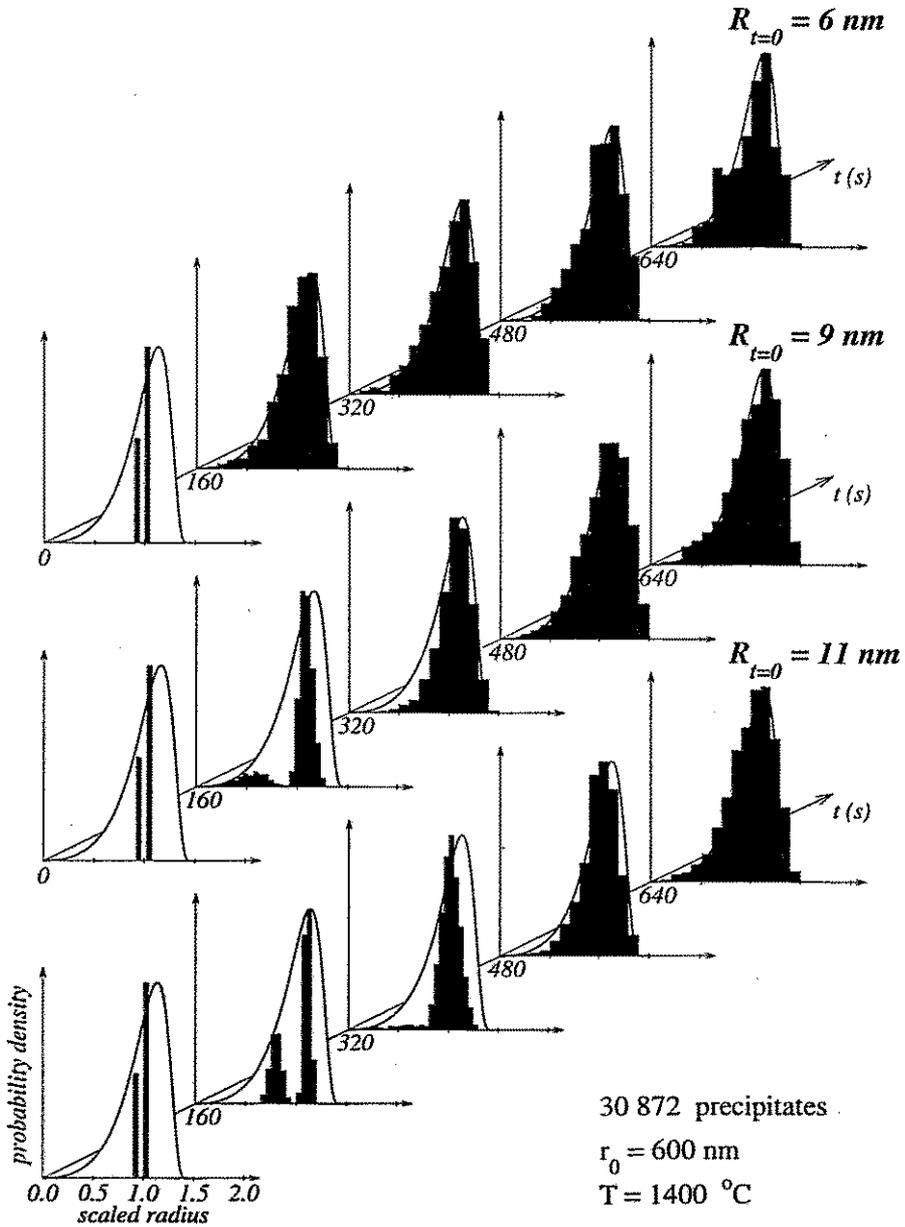


Abbildung 3.7: Evolution der skalierten PRD von drei abgeschlossenen Präzipitaten-ensembeln mit verschiedenen Anfangsradien (durchgezogene Linie: LSW-Verteilung)

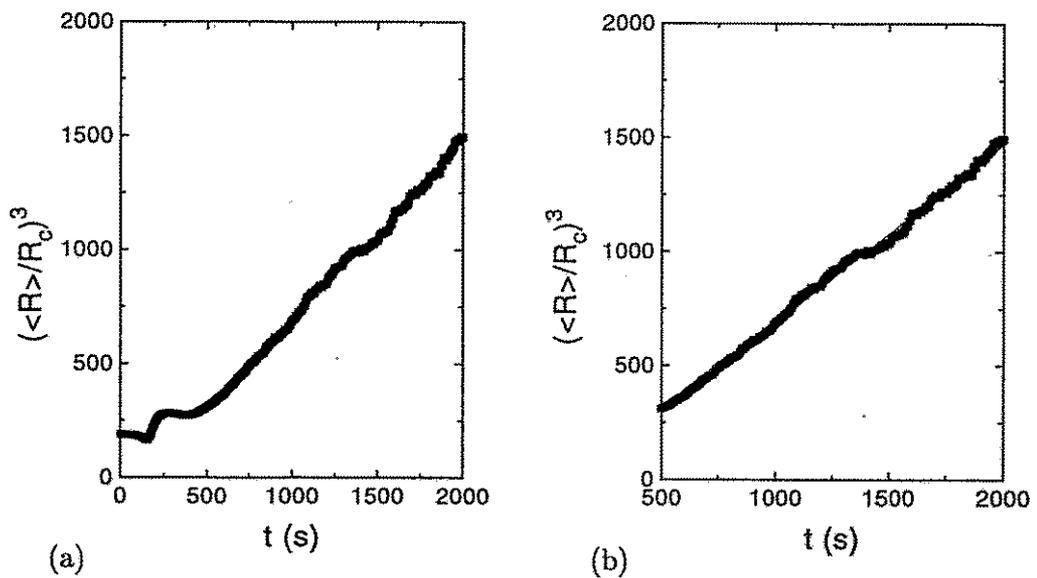


Abbildung 3.8: Wachstum der dritten Potenz des skalierten mittleren Radius über der Zeit für ein abgeschlossenes Ensemble (a) und ein Ausschnitt von $t = 500 \dots 2000$ s (b)

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Simulation der OSTWALD-Reifung finiter Ensembles von SiO_2 -Präzipitaten

4.1.1 Selbstorganisation in Ensembles anfänglich gleichgroßer Präzipitate

SEM- und TEM-Untersuchungen von mit unterstöchiometrischen O^+ -Fluenzen implantierten, kurzgetemperten und anschließend schräggeschliffenen Si-Substraten [Web94] zeigen, daß die SiO_2 -Präzipitate zu Beginn des Ausheilens in etwa gleich groß und relativ homogen über die Tiefe verteilt sind, sieht man von den den Rändern des Implantationsprofils ab. Dieses experimentelle Ergebnis für vergrabene SiO_2 -Präzipitate, die durch Ionenstrahlsynthese erzeugt wurden, unterscheidet sich somit wesentlich von den Annahmen über die tiefenabhängige Präzipitatradienverteilungsfunktion vergrabener Silizidpräzipitate, die in der Arbeit [Tri93] gemacht werden. Die dort erhaltenen Ergebnisse sind daher nicht einfach auf SiO_2 übertragbar. Weiterhin zeigen sich in den Aufnahmen keine Gebiete erhöhter Präzipitation (siehe auch Abschnitt 1.4)

Um eine erste Abschätzung über die Reifung vergrabener SiO_2 -Präzipitate zu erhalten, wurde die Evolution eines anfänglich mit gleichgroßen Präzipitaten homogen gefüllten, sphärischen Ensembles untersucht. Eine vergrabene Schicht von SiO_2 -Präzipitaten kann Sauerstoff durch Diffusion an die Substratoberfläche sowie in die Tiefe des Si-Basismaterials verlieren. Dabei kann man in erster Näherung annehmen, daß sich als Randbedingung für die Konzentration des gelösten Sauerstoffs an der Substratoberfläche wie auch in der Tiefe die Löslichkeit $c = c_\infty$ einstellt. Für die Simulation im Rahmen des bisher entwickelten Modells kann diese Randbedingung durch die Wahl $c_u(t) := c_\infty$ im Simulationsmodell angenähert werden.

Die ersten mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse zur OSTWALD-Reifung von Ensembles anfänglich gleichgroßer Präzipitate wurden in Ref. [Rei93a] veröffentlicht. Die Materialparameter (D, c_∞, σ) wurden Ref. [Man91] entnommen und sind in Tabelle 4.1 angegeben. Allerdings erscheint der dortige Wert der Oberflächenspannung an der CoSi_2/Si -Grenzfläche $\sigma = 2.2 \text{ J m}^{-2}$ als zu groß. Es handelt sich um die

Größe	für CoSi_2
σ (Jm^{-2})	2.2
c_∞ (cm^{-3})	$10^{26} \times \exp(-2.83 \text{ eV}/k_B T)$
D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$0.02 \times \exp(-0.69 \text{ eV}/k_B T)$
V_m (cm^3)	3.86×10^{-23}

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Materialparameter für CoSi_2 -Präzipitate in Si (aus Ref. [Man91]). Die Parameter c_∞ und D beziehen sich auf in Si gelöstes Co.

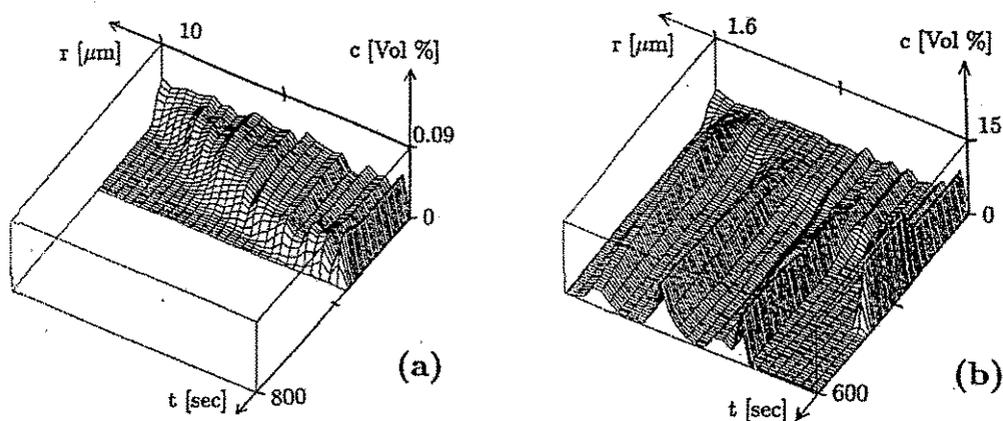


Abbildung 4.1: Dreidimensionale Darstellung der Entwicklung des Volumenanteils der Präzipitate über der Evolutionszeit und dem Abstand zum Zentrum des Ensembles (aus [Rei93a])

(a) $K=3400$, $r_0=10 \mu\text{m}$

(b) $K=1700$, $r_0=1.6 \mu\text{m}$

Grenzflächenspannung von CoSi_2 zu Vakuum [Ish85] und nicht um die Grenzflächenspannung an der CoSi_2/Si -Grenzfläche. Da aber – wie bereits im Abschnitt 3.2.3 erläutert – im Fall von $c_u = c_\infty$ die Materialparameter lediglich die Zeitskala der Reifung beeinflussen, ist eine Übertragung des gefundenen *qualitativen* Verhaltens des Ensembles auf die Reifung vergrabener SiO_2 -Präzipitate in Si möglich.

In der ersten Simulation wurden 3400 Präzipitate mit einem Anfangsradius von 50 nm in ein Ensemble mit einem Radius von $10 \mu\text{m}$ verteilt. Dabei wurde keine zusätzliche Punktsymmetrie verwendet. Abb. 4.1a zeigt das Ergebnis: Dargestellt ist der Volumenanteil $\tilde{v}(r, t)$ der Phase A in den Präzipitaten über der Zeit und den Abstand zum Zentrum des Ensembles. Man sieht, daß der Volumenanteil im Laufe der Zeit von außen beginnend gegen Null geht. Die Ursache dafür ist, daß für alle Präzipitate $c^{eq}(R_k) > c_u$ gilt. Dadurch verlieren sie ständig Material durch Diffusion nach außen und lösen sich auf.

Für einen höheren anfänglichen Volumenanteil der Phase A ändert sich der Verlauf der OSTWALD-Reifung aber signifikant. Abb. 4.1b zeigt die Evolution eines

Größe	für SiO ₂	Ref.
σ (Jm ⁻²)	0.374	[Van87]
c_∞ (cm ⁻³)	$9.3 \times 10^{21} \times \exp(-1.2 \text{ eV}/k_B T)$	[Ito85]
D (cm ² s ⁻¹)	$0.02 \times \exp(-2.42 \text{ eV}/k_B T)$	[Bin83]
V_m (cm ³)	4.43×10^{-23}	

Tabelle 4.2: Übersicht über die verwendeten Materialparameter für SiO₂-Präzipitate in Si. Die Parameter c_∞ und D beziehen sich auf in Si gelöstes O.

Ensembles von 1700 Präzipitaten in einem Ensemble von 1.6 μm Radius bei ansonsten gleichen Bedingungen. Dies entspricht einer Steigerung des anfänglichen Volumenanteils um einen Faktor von 122. Während der Reifung bildet sich eine Schalenstruktur von abwechselnden Maxima und Minima in $\tilde{v}(r, t)$. Die Positionen der sich entwickelnden Maxima entsprechen *nicht* den anfänglichen Fluktuationen in $\tilde{v}(r, 0)$. Zwischen den Maxima sinkt $\tilde{v}(r, t)$ auf Null, d.h. dort befinden sich keine Präzipitate mehr. Die Ausbildung der Maxima in $\tilde{v}(r, t)$ beginnt ebenfalls von außen und setzt sich nach innen fort.

Abb. 4.2 zeigt zu vier aufeinanderfolgenden Zeitpunkten vier Schnitte analog Abb. 3.5 durch das Ensemble von Beispiel Abb. 4.1b. Man sieht deutlich, daß sich im anfänglich homogen mit Präzipitaten gefüllten Ensemble eine Struktur von konzentrischen Kugelschalen von Präzipitaten entwickelt. Diese Kugelschalen korrespondieren eindeutig mit den Maxima in $\tilde{v}(r, t)$ in Abb. 4.1b.

Hier zeigt sich zum ersten Mal, daß ein endliches, offenes Ensemble von anfänglich gleichgroßen Präzipitaten in der Lage ist, in sich während der Reifung Strukturen zu bilden. Dabei stellt sich die Frage, ob diese Strukturen mit den im Abschnitt 1.3 erwähnten experimentell gefundenen Präzipitatstrukturen im Zusammenhang stehen. Um diese Frage zu klären, wird im folgenden der Effekt der zwischenzeitlichen Strukturbildung näher untersucht. In einem zweiten Schritt muß dann das Simulationsmodell so modifiziert werden, daß es eine wesentlich verbesserte Simulation der vergrabenen SiO₂-Präzipitatschicht gestattet. Dies wird in den Abschnitten 4.2 und 4.3 gezeigt.

Zum besseren Verständnis der Strukturbildung wurden der Anfangspräzipitatriadius bzw. der anfängliche Volumenanteil der Phase A systematisch variiert. Da sich unter der Bedingung $c_u(t) = c_\infty$ im Langzeitlimit alle Präzipitate auflösen, handelt es sich bei den Strukturen, die in der Simulation entstehend, um *transiente* Zustände. Aufgrund des $\mathcal{O}(\sqrt[3]{t})$ -Zeitverhaltens der OSTWALD-Reifung (Gl. 3.25) bleiben aber einmal gebildete Strukturen dennoch über einen längeren Zeitraum stabil. Bei den im folgenden gezeigten Schnitten durch das Ensemble wurde dementsprechend immer der Zeitpunkt gewählt, in dem die Strukturen besonders deutlich ausgeprägt sind. Um mehr Präzipitate betrachten zu können, wurde die Symmetriegruppe S_8 benutzt.

Angelehnt an experimentelle Daten und Parameter wurde in den folgenden Simulationen als Ausheiltemperatur $T = 1400^\circ\text{C}$ gewählt. Die Materialparameter sind in Tabelle 4.2 angegeben. Da nach der Implantation das Si-Gitter im Bereich

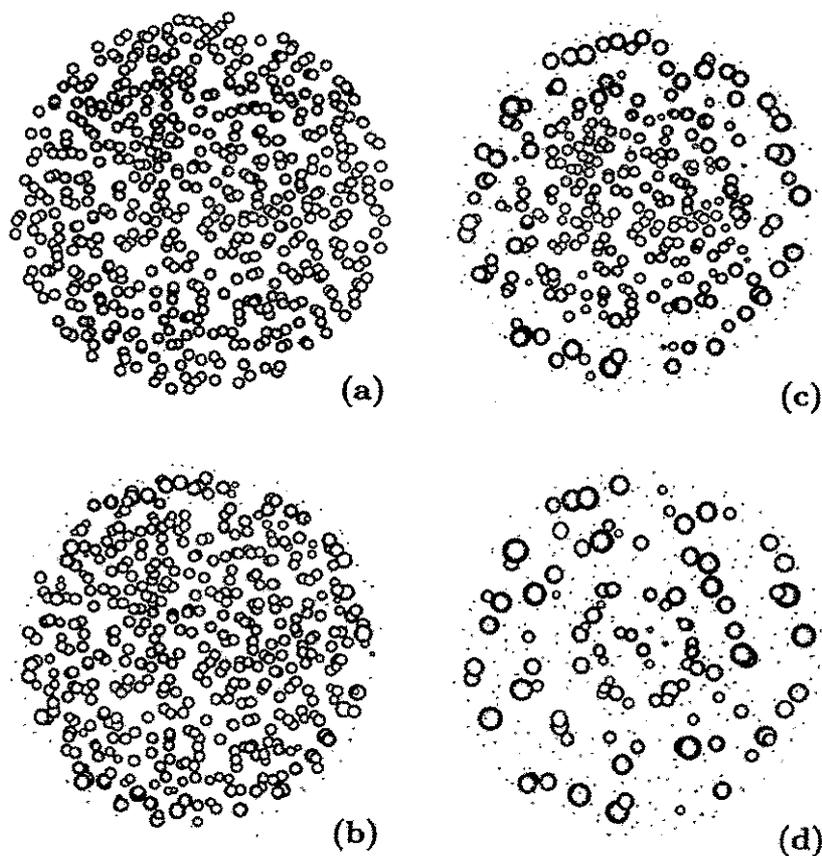


Abbildung 4.2: Schnitte durch das Ensemble von Abb. 4.1b zu vier verschiedenen Zeitpunkten

- (a) Anfangszustand
- (b) Entwicklung einer ersten, äußeren Schale von größeren Präzipitaten
- (c) Entwicklung einer leeren Schale innerhalb der ersten Präzipitatschale
- (d) Voll entwickelte Struktur von drei Präzipitatschalen, korrespondierend zu den drei Maxima in $\check{v}(\tau, t)$ in Abb. 4.1b

der Präzipitate noch stark geschädigt ist, sind diese Werte nur eine Abschätzung. Diese Abschätzung ist insofern unkritisch, da diese Materialparameter, wie bereits erwähnt, zusammen mit der Ausheiltemperatur nur die Zeitskala bestimmen. Die Zeitangaben in den Abbildungen beziehen sich demgemäß auch auf Simulationsschritte. Als Anfangsradien R_0 wurden 7 nm, 8 nm, 9 nm, 10 nm, 11 nm, 15 nm und 20 nm gewählt. Für jeden Anfangsradius wurde der Volumenanteil zwischen 1 % und 10 % (in ganzzahligen Schritten) variiert.

Abb. 4.3 zeigt das Ergebnis der Evolution von vier Ensembles mit gleicher Anfangsdichte, aber unterschiedlichem Anfangsradius. Um die Gesamtzahl der Präzipitate zu begrenzen, war es notwendig, bei kleineren Anfangsradien den Ensemble radius r_0 ebenfalls zu verkleinern. Je kleiner der Präzipitanfangsradius, desto kleiner ist der Abstand zwischen den sich entwickelnden konzentrischen Schalen.

Abb. 4.4 zeigt die sich bildenden Strukturen bei gleichem Anfangsradius, aber unterschiedlicher Anfangspräzipitanzahl dichte. Mit zunehmender Anfangspräzipitanzahl dichte wird der Schalenabstand ebenfalls kleiner.

In allen Bildern zeigt sich, daß der Abstand der sich entwickelnden konzentrischen Schalen über den Bereich des Ensembles konstant ist. Diese Konstante – im weiteren Strukturwellenlänge λ genannt – scheint somit eine charakteristische Größe derartiger Ensemble zu sein. Dies bestätigt sich, wenn man die gemessene Strukturwellenlänge über der sogenannten „diffusiven Abschirmlänge“ $\kappa^{-1} = (4\pi n_0 R_0)^{-1/2}$ aufträgt (Abb. 4.5). Die Bedeutung der Größe κ wird im Abschnitt 4.1.3 deutlich werden.

Das Ergebnis dieser systematischen Untersuchung ist in Abb. 4.5 dargestellt. Es zeigt deutlich eine lineare Abhängigkeit der Strukturwellenlänge λ von κ^{-1} . Eine lineare Regression ergibt für den Proportionalitätsfaktor ≈ 3.1 . Somit ergibt sich als wichtigstes Ergebnis der bisherigen Arbeit:

In einem endlichen, offenen, kugelförmigen Ensemble von anfänglich gleichgroßen Präzipitaten bildet sich während der Reifung ein Muster konzentrischer Kugelschalen von Präzipitaten. Der Abstand dieser Schalen hängt linear von der anfänglichen diffusiven Abschirmlänge κ^{-1} ab

$$\lambda = A\kappa^{-1} \quad \text{und} \quad A \approx 3.1 \quad (4.1)$$

Der Wert $A \approx 3.1$ führte am Anfang zu der Vermutung $A \stackrel{?}{=} \pi$ [Rei95a]. Neuere Untersuchungen [Bor95], die aber noch nicht abgeschlossen sind, legen für die Proportionalitätskonstante eher den Wert $A = 3$ nahe. Das Problem einer analytischen Ableitung der Existenz einer linearen Beziehung zwischen λ und κ^{-1} , wie auch des Proportionalitätsfaktors, wird im Abschnitt 4.1.3 diskutiert.

4.1.2 Physikalisches Schema der Strukturbildung

Die oben beschriebenen Computerexperimente zeigen eine Selbststrukturierung offener Präzipitatenensemble unter bestimmten Bedingungen. Das zugrunde liegende physikalische Schema ist relativ einfach und wird in Abb. 4.6 gezeigt [Rei93a]. Dargestellt ist der mittlere Radius der Präzipitate (dicke Linie) und die nach der GIBBS-THOMSON-Gleichung (3.2) an der Oberfläche der Präzipitate herrschende

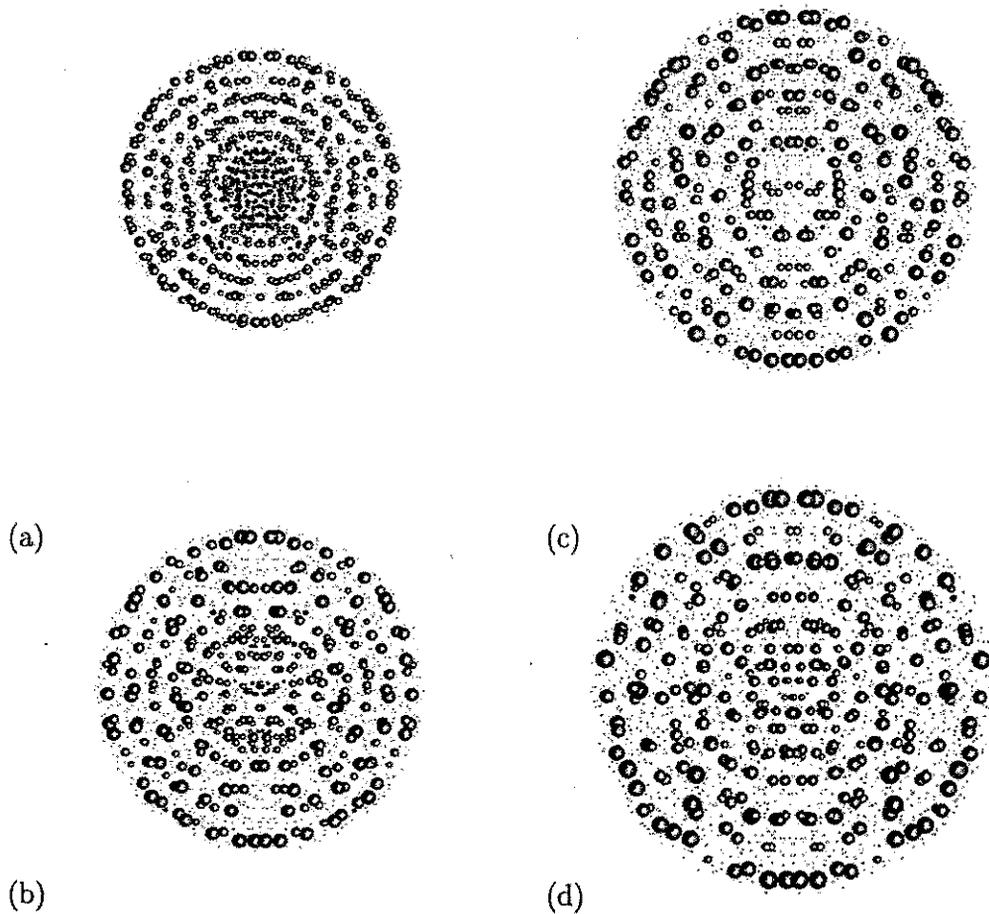


Abbildung 4.3: Durch OSTWALD-Reifung entstandene Schalenstrukturen in einer anfänglich homogen mit Präzipitaten gefüllten Kugel. Der anfänglichen Volumenanteil beträgt $\tilde{v}=5\%$ und der Anfangsradius der Präzipitate $R_0=7$ nm (a), $R_0=8$ nm (b), $R_0=9$ nm (c) und $R_0=10$ nm (d).

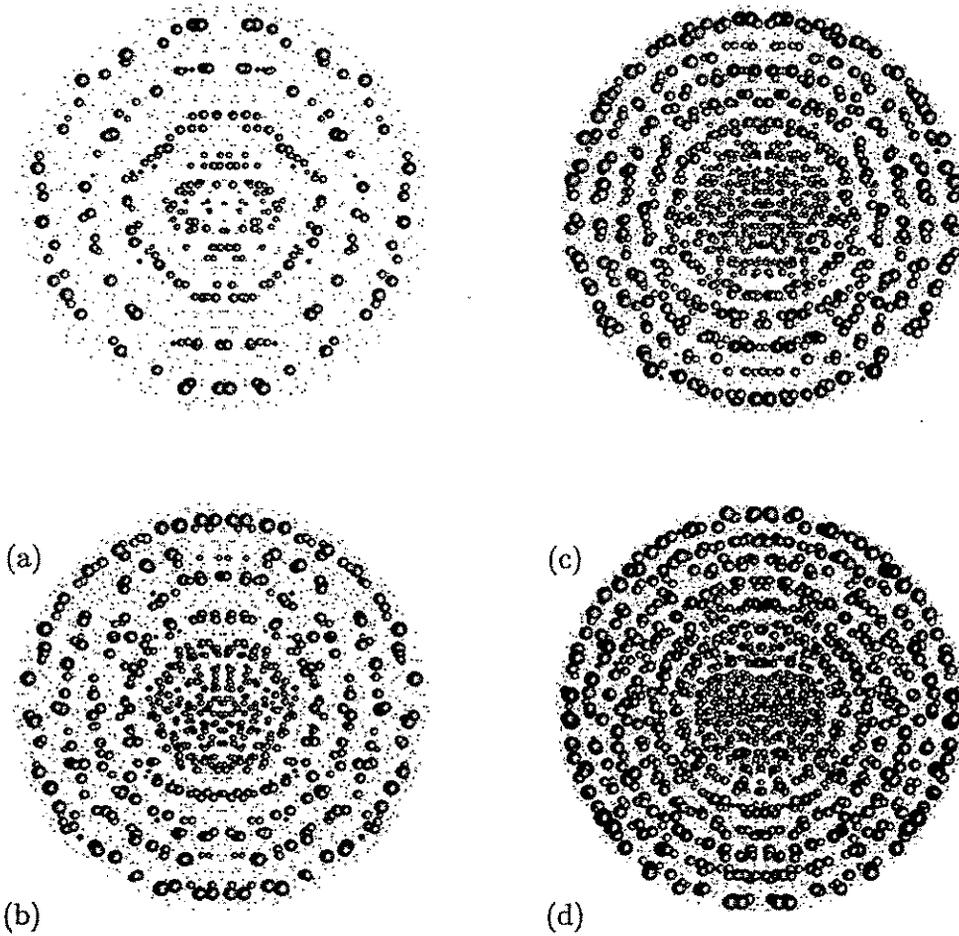


Abbildung 4.4: Durch OSTWALD-Reifung entstandene Schalenstrukturen in einer anfänglich homogen mit Präzipitaten gefüllten Kugel. Der Anfangsradius der Präzipitate beträgt $R_0 = 7$ nm und der Volumenanteil der Phase A $\tilde{v} = 2$ % (a), $\tilde{v} = 4$ % (b), $\tilde{v} = 6$ % (c) und $\tilde{v} = 8$ % (d).

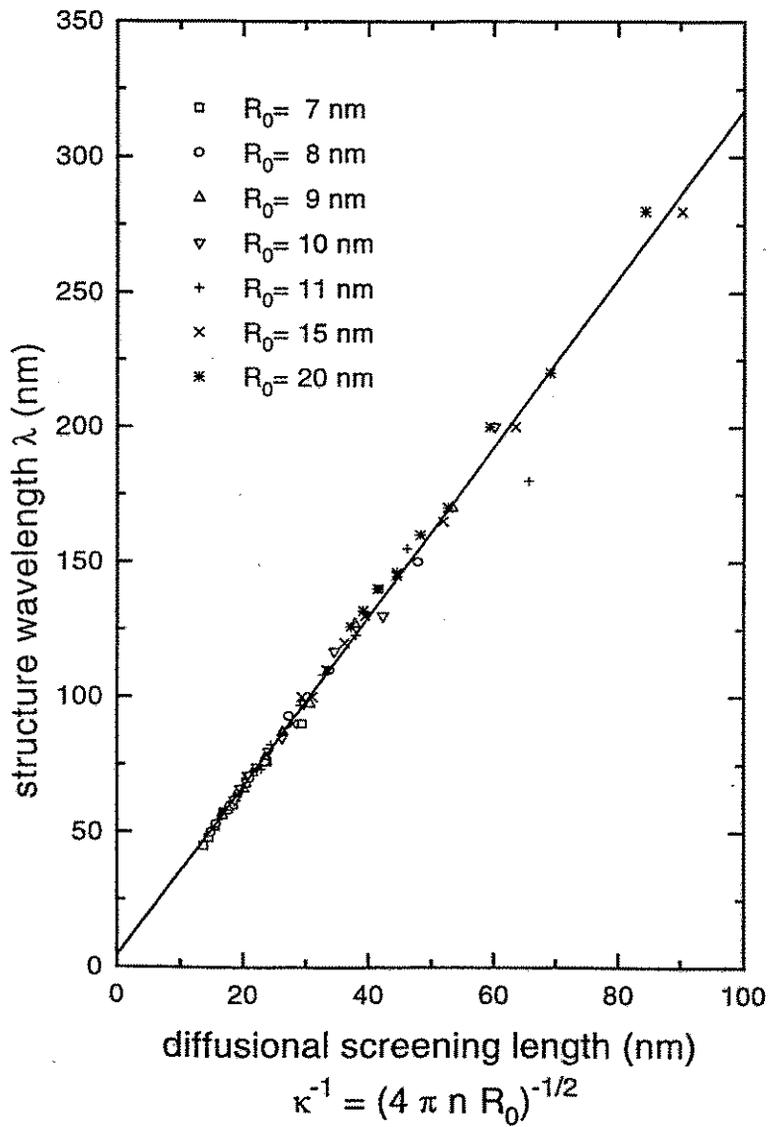


Abbildung 4.5: Computereperimentell gefundene Abhängigkeit der Strukturwellenlänge λ von der diffusiven Abschirmlänge κ^{-1} für kugelförmige, homogen gefüllte Präzipitatensemble

Konzentration von der Spezies X (hier: O-Atome, dünne Linie) über dem Abstand zum Ensemblezentrum r . Oberhalb jeder Graphik befindet sich noch eine schematisierte Darstellung eines Ausschnitts aus dem Ensemble.

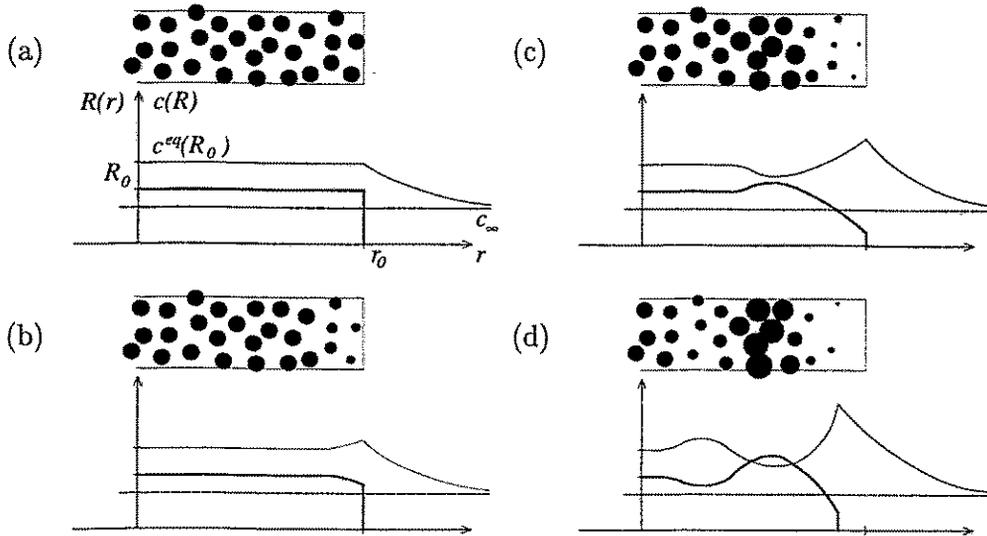


Abbildung 4.6: Schema der Strukturbildung (Erläuterung im Text)

- Zu Beginn (Abb. 4.6a) sind im Modellsystem alle Präzipitate gleich groß und haben daher dieselbe Gleichgewichtskonzentration. Außerhalb des Ensembles fällt im Unendlichen die Konzentration auf c_∞ ab.
- Aufgrund dieses Gradienten beginnt das Ensemble, Material durch Diffusion zu verlieren (Abb. 4.6b). Dieser Verlust betrifft vor allem die äußersten Präzipitate, während die Präzipitate weiter innen durch die äußeren Präzipitate abgeschirmt sind. Der schrumpfende Radius der äußersten Präzipitate führt zu einer steigenden Gleichgewichtslöslichkeit in diesem Bereich. Damit baut sich *im Ensemble* ein Gradient des Konzentrationsfeldes von innen (den noch unveränderten Präzipitaten) nach außen (zu den sich auflösenden Präzipitaten) auf.
- Entsprechend diesem neuen Gradienten diffundiert die Spezies X auch nach innen (Abb. 4.6c). Dort, in einem Bereich mit einer Breite in der Größenordnung der diffusiven Abschirmlänge, können Präzipitate auf Kosten dieses Diffusionsstromes wachsen. Aufgrund ihrer größeren Radien sinkt ihre Gleichgewichtslöslichkeit. Damit entsteht ein weiterer Konzentrationsgradient von diesen wachsenden Präzipitaten nach innen.
- Innerhalb des Bereichs der wachsenden Präzipitate bildet sich somit eine neue Zone von schrumpfenden Präzipitaten – die Strukturbildung bewegt sich auf diese Weise bis ins Zentrum des Ensembles (Abb. 4.6d).

Dieses Schema ist sehr allgemein. Entscheidend für die Strukturbildung ist lediglich die Existenz einer krümmungsabhängigen Gleichgewichtskonzentration der Präzipitate sowie ein anfänglicher Konzentrationsgradient.

Musterbildung bei Phasentrennungen ist ein schon lange bekannter Effekt [Lie07]. Die Bildung derartiger Muster ist aber nur in Ausnahmefällen verstanden. Die theoretische Beschreibung dieser Phänomene erfolgt i.d.R. durch Modelle auf der Basis von Reaktions-Diffusionsgleichungen [Fee83, Ven86a]. Ähnlich dem im Abschnitt 1.3 erwähnten Problem der Gitter von Hohlräumen in bestrahlten Metallen sind diese Gleichungen nichtlinear. Man kann daher versuchen, eine *lineare Stabilitätsanalyse* (LSA) durchzuführen. Im Gegensatz zum Problem der Hohlräume ist aber die LSA der Reaktions-Diffusionsgleichungen *nicht* in der Lage, die Strukturen zu erklären [Fee83, Ven86a]. Eine weiterführende Diskussion findet sich in [Ven86a, Ven86b].

Das der Simulation zugrundeliegende Modell ist mikroskopisch detaillierter als der analytische Zugang über Reaktions-Diffusionsgleichungen. Es zeigt sich in diesem Bild, daß es unter bestimmten Bedingungen durch reine OSTWALD-Reifung zur Musterbildung kommen kann. Die charakteristische Länge des Musters hängt dabei lediglich vom Anfangszustand ab. Daher stellt sich die Frage, ob die Strukturwellenlänge bereits zu Beginn der Reifung festgelegt ist. Um diese Frage zu beantworten, soll eine LSA des hier entwickelten Modells vorgenommen werden.

4.1.3 Lineare Stabilitätsanalyse¹

Die LSA ist eine wichtige Methode zur Untersuchung von Selbstorganisationsprozessen in Systemen [Mah92]. Bei der Anwendung der LSA bringt man das System an einen stationären Punkt und beobachtet seine Reaktion auf eine „kleine“ Störung. Die „Kleinheit“ der Störung ist notwendig, um die i.allg. nichtlinearen Gleichungen, die das System beschreiben, linearisieren zu können. Es wird eine FOURIER-Entwicklung der Störung nach ihren räumlichen Eigenmoden durchgeführt. Unter den linearisierten Systemgleichungen entwickeln sich diese Moden unabhängig voneinander. Ist der stationäre Zustand des Systems instabil, bestimmt die sich am schnellsten verstärkende Mode die weitere Evolution des Systems.

Allerdings hat die LSA Grenzen: Sie beschreibt das System nur in der Nähe eines Fixpunktes hinreichend exakt. Selbst wenn dort klar eine Mode dominiert, so kann die Nichtlinearität des Systems mit wachsender Entfernung des Systemzustandes vom Fixpunkt über Periodenverdopplung oder andere Mechanismen doch zu anderen Zuständen führen, als von der LSA vorhergesagt.

Im weiteren wird angenommen, daß die anfänglichen Präzipitatrien groß gegen die Kapillaritätswellenlänge sind: $R_k \gg R_c$. Man kann daher die Exponentialfunktion in der GIBBS-THOMSON-Gleichung linearisieren. Wird für das oben beschriebene Präzipitatenensemble eine äußere Konzentration $c_u^0 > c_\infty$ gewählt, so hat das Ensem-

¹Dieser Teil der Arbeit entstand zusammen mit Prof. L. A. Maximov und A. I. Ryazanov vom Kurtschatov-Institut, Moskau (Rußland)

ble einen Fixpunkt, wenn alle Präzipitate den kritischen Radius

$$R_k = R^* := R_c \frac{1}{\left(\frac{c_k^0}{c_\infty} - 1\right)} \quad (4.2)$$

besitzen. Zu untersuchen ist die Evolution des Ensembles bei einer anfänglich kleinen Abweichung von diesem Fixpunkt

$$R_k = R^*(1 + \eta_k) \quad \eta_k \ll 1 \quad (4.3)$$

Die zweite Möglichkeit der Störung des Ensembles am Fixpunkt durch Senken von c_u ist (Gl. 4.3) äquivalent.

Für die LSA sind die Gleichungen (3.45, 3.50) sehr ungeeignet. Das liegt daran, daß die Größen Radius und Quellstärke im Raum nur punktweise definiert sind. Die Fourierentwicklung in der LSA erfordert aber Größen, die überall im Raum definiert sind. Daher wird eine kontinuierliche Version der Gleichungen (3.45, 3.50) benötigt.

Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten:

- Die Computerexperimente zeigen, daß die Strukturwellenlänge nur von der anfänglichen diffusiven Abschirmlänge abhängt. Erhöht man die Anfangspräzipitatanzahldichte bei gleichzeitiger Reduktion des Anfangsradius unter der Bedingung $\kappa = \text{const}$, so bleibt λ konstant. Im Grenzfall $n_0 \rightarrow \infty$ kann dann unter bestimmten Voraussetzungen die Menge der Punktquellen durch eine kontinuierlich im Raum definierte Quellstärke $Q(\vec{r}, t)$ sowie eine Radienfunktion $R(\vec{r}, t)$ beschrieben werden. Die Bestimmungsgleichung von $Q(\vec{r}, t)$ lautet dann

$$Q(\vec{r}, t) + R(\vec{r}, t)n_0 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{Q(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = 4\pi D \left(c_\infty \left(1 + \frac{R_c}{R(\vec{r}, t)} \right) - c_u(t) \right) \quad (4.4)$$

$$Q(\vec{r}, t) = -\frac{4\pi}{V_m} R^2(\vec{r}, t) \frac{d}{dt} R^2(\vec{r}, t) \quad (4.5)$$

Die Ableitung dieser Gleichungen sowie die Übersetzungsprozedur der Größen des Ausgangsensembles in die „kontinuierlichen“ Größen ist im Anhang C beschrieben.

- Die im Abschnitt 3.1.5 eingeführten Momente (3.37) der Quellstärken sind ebenfalls im ganzen Raum definiert. Nimmt man an, daß während der Evolution die Einpräzipitat-Größenverteilungsfunktion $f_1(\vec{r}, R, t)$ die Form

$$f_1(\vec{r}, R, t) = \delta(R - R(\vec{r}, t)) \quad (4.6)$$

hat, kann man Gl. (3.39) mit dieser Funktion multiplizieren und über R integrieren. Für die so erhaltene, jetzt nur noch ortsabhängige mittlere Quellstärke

$$Q(\vec{r}) := \int_0^\infty Q(\vec{r}, R) dR \quad (4.7)$$

erhält man die Gleichung

$$Q(\vec{r}, t) + nR(\vec{r}, t) \int_{\mathbf{R}^3} \frac{Q(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = 4\pi DR(\vec{r}, t) \left(c_\infty \left(1 + \frac{R_c}{R(\vec{r}, t)} \right) - c_u \right) \quad (4.8)$$

Wie lange $f_1(\vec{r}, R, t)$ beginnend von $f_1(\vec{r}, R, 0) = \delta(R - R^*)$ während der Evolution durch die Form (4.6) hinreichend gut approximiert wird, ist ein noch offenes Problem. Zumindest für den Anfang der Evolution sollte diese Annahme jedoch gelten.

Die mit beiden Ansätzen erhaltenen Formeln (4.4) und (4.8) für $Q(\vec{r}, t)$ sind äquivalent.

Die Gl. (4.3) geht in der Kontinuumsnäherung in

$$R(\vec{r}, t) = R^*(1 + \eta(\vec{r}, t)) \quad \eta(\vec{r}, t) \ll 1 \quad (4.9)$$

über.

Für kleine Abweichungen $\eta(\vec{r}, t)$ des Radius vom kritischen Radius lassen sich die Gleichungen (4.4, 4.5) linearisieren. Dabei ist zu beachten, daß für kleine η auch Q „klein“ ist und man Produkte von η und Q vernachlässigen kann. Damit ergibt sich

$$Q(\vec{r}, t) + \frac{\kappa^2}{4\pi} \int \frac{Q(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = -4\pi DR_c c_\infty \eta(\vec{r}, t) \quad (4.10)$$

$$\frac{4\pi}{V_m} (R^*)^3 \frac{d}{dt} \eta(\vec{r}, t) = -Q(\vec{r}, t) \quad (4.11)$$

Mit einer Transformation

$$Q' := \frac{Q}{4\pi R_c D c_\infty} \quad t' = \frac{DR_c c_\infty V_m}{(R^*)^3} t \quad (4.12)$$

vereinfachen sich die linearisierten Systemgleichungen zu (der ' wird unterdrückt)

$$Q(\vec{r}, t) + \frac{\kappa^2}{4\pi} \int \frac{Q(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = -\eta \quad (4.13)$$

$$\frac{d}{dt} \eta(\vec{r}, t) = -Q(\vec{r}, t) \quad (4.14)$$

Jetzt werden Quellstärke und Radienabweichung als Fourierintegrale dargestellt

$$Q(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{Q}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{k} \quad \eta(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{\eta}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{k} \quad (4.15)$$

und in die Gl. (4.13) und (4.14) eingesetzt.

$$\tilde{Q}(\vec{k}, t) + \kappa^2 \frac{\tilde{Q}(\vec{k}, t)}{k^2} = -\tilde{\eta}(\vec{k}, t) \quad (4.16)$$

$$\frac{d}{dt} \tilde{\eta}(\vec{k}, t) = -\tilde{Q}(\vec{k}, t) \quad (4.17)$$

Auflösen von Gl. (4.16) nach $\tilde{Q}(\vec{k}, t)$ und Einsetzen in Gl. (4.17) liefert die Evolutionsgleichung der Fouriermode \vec{k} der Abweichung des Radius von R^*

$$\frac{d}{dt} \tilde{\eta}(\vec{k}, t) = \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2} \tilde{\eta}(\vec{k}, t) \quad (4.18)$$

Diese hat die Lösung

$$\tilde{\eta}(\vec{k}, t) = \tilde{\eta}_0(\vec{k}) e^{\gamma(\vec{k})t} \quad \gamma(\vec{k}) = \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2} \quad (4.19)$$

Der Faktor $\gamma(\vec{k})$ bestimmt, wie schnell die jeweilige Mode wächst. Abb. 4.7 zeigt den Verlauf von $\gamma(\vec{k})$ über $|\vec{k}|$.

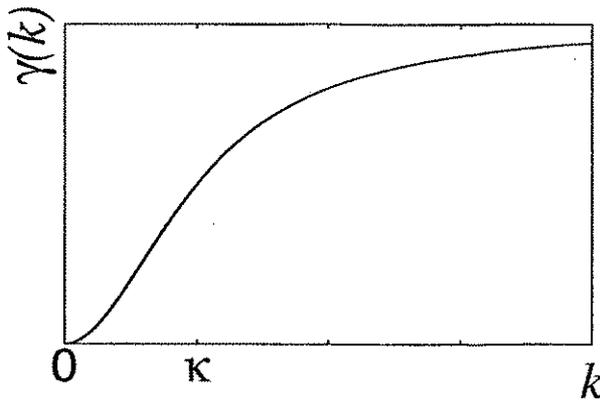


Abbildung 4.7: Dispersionsrelation der Störung η des Konzentrationsfeldes $c(\vec{r}, t)$ in der LSA

Aus diesem Bild kann man zwei wichtige Schlussfolgerungen ziehen:

1. Der Fixpunkt des Systems ist instabil, alle Fouriermoden einer Störung werden sich im Lauf der Zeit verstärken.
2. Je kurzwelliger die Störung, desto schneller wächst sie an. Damit gibt die LSA *keine* Erklärung, warum sich eine (transiente) Struktur der Wellenlänge $\lambda \approx 3/\kappa$ ausbildet.

Das fehlende Modenselektionskriterium zeigt, daß das Ensemble zu Beginn der Evolution noch nicht weiß, welche Struktur sich entwickeln wird. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der bereits erwähnten Arbeiten [Fee83, Ven86a]. Die Auswahl der Strukturwellenlänge erfolgt somit nicht zu Beginn, sondern offenbar erst dynamisch während der Reifung. Dies stimmt auch mit der Beobachtung überein, wonach die Strukturbildung beginnt, wenn sich die ersten Präzipitate auflösen. Numerische Simulationen im Rahmen des kontinuierlichen Modells [Bor95] zeigen weiterhin, daß Strukturbildung nicht auftritt, falls in der

Simulation negative Radien zugelassen werden. Erst die starke Nichtlinearität des Verschwindens von Präzipitaten löst die Strukturbildung aus. Zum Zeitpunkt des Auflösens der ersten Präzipitate ist das Ensemble aber schon so weit vom Fixpunkt entfernt, daß die linearisierten Evolutionsgleichungen nicht mehr gelten.

Somit bleibt die analytische Ableitung der computerexperimentell gefundenen Beziehung zwischen Strukturwellenlänge und diffusiver Abschirmlänge ein offenes Problem.

4.2 Simulation der Reifung vergrabener SiO_2 -Präzipitatschichten mittels geometrischer Abbildung

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts zeigen, daß sich in einem offenen Präzipitatenensemble während der OSTWALD-Reifung Strukturen bilden. Damit ergibt sich sofort die Frage, ob diese Strukturbildung während der Reifung die Ursache der im Abschnitt 1.3 diskutierten, experimentell gefundenen Mehrfachschichtbildung ist. Um diese Frage beantworten zu können, ist eine verbesserte Modellierung einer vergrabenen Schicht unter der Substratoberfläche nötig.

Da die interessierenden Längenskalen klein gegen die Ausmaße des Substrats sind, kann man den Rand des Substrats vernachlässigen und eine in x - und y -Richtung unendlich ausgedehnte Schicht annehmen. Für ein solches Ensemble mit unendlich vielen Präzipitaten hat die Summe in Gl. (3.45) eine formale Divergenz. Mittels Modifikation der bereits erwähnten EWALD-Summenteknik kann man dieses Problem lösen. Das wird im Abschnitt 4.3 geschehen. Man kann das Problem aber auch durch eine geometrische Abbildung einer unendlichen Schicht auf ein endliches Ensemble umgehen.

4.2.1 Geometrische Abbildung

Abb. 4.8 zeigt die verwendete Abbildung einer in zwei Richtungen unendlich ausgedehnten Schicht auf ein räumlich beschränktes, kugelförmiges Ensemble von Präzipitaten.

- Abb. 4.8a zeigt einen Schnitt durch eine in zwei Richtungen unendlich ausgedehnte Schicht von SiO_2 -Präzipitaten unter der Substratoberfläche. Sowohl die oxidbedeckte Oberfläche als auch das Substrat stellen eine Senke für den implantierten Sauerstoff dar. Die entsprechenden Randbedingungen für das Konzentrationsfeld $c(z, t)$ lauten $c(0, t) = c(-\infty, t) \stackrel{!}{=} c_{\infty}$.
- Eine leichte Krümmung des Systems (Abb. 4.8b) sollte den Verlauf der OSTWALD-Reifung nur unwesentlich beeinflussen, solange die Krümmung der Substratoberfläche klein gegen die Krümmung der Präzipitatoberflächen ist.

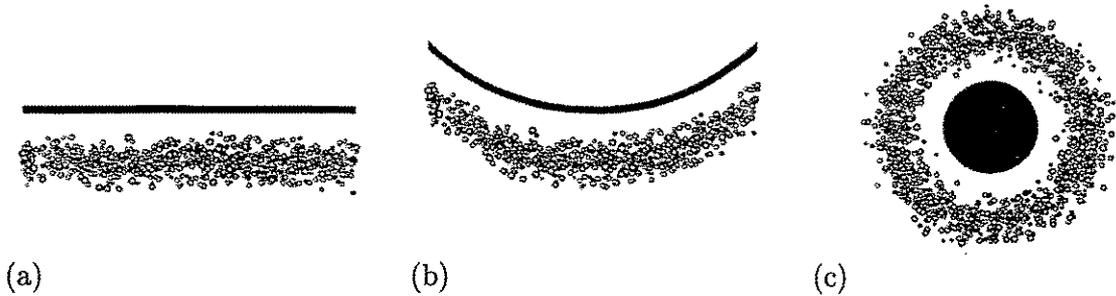


Abbildung 4.8: Abbildung einer unendlich ausgedehnten vergrabenen Schicht auf eine Kugelschale von Präzipitaten

- Bei konstanter Krümmung schließt sich die vergrabene Schicht zu einer Kugelschale, in deren Zentrum sich ein großes, zentrales Präzipitat befindet, dessen Oberfläche das Bild der ehemaligen Substratoberfläche darstellt. Wählt man den Radius $R_{central}$ dieses zentralen Präzipitats hinreichend groß, so gilt $c^{eq}(R_{central}) \approx c_{\infty}$. Damit modelliert dieses Präzipitat den Einfluß einer oxidbedeckten Oberfläche. Die Randbedingung in großer Tiefe wird durch die Wahl $c(r = \infty) = c_u \stackrel{!}{=} c_{\infty}$ realisiert.

Diese geometrische Abbildung hat den Vorteil, daß der in Abschnitt 3.2 entwickelte Simulationscode ohne Änderungen verwendet werden kann. Über die Realisierung geeigneter radialer Anfangspräzipitatverteilungen können realistische Anfangsbedingungen vorgegeben werden.

4.2.2 Evolution eines Rechteckprofils

In einer ersten Näherung wurde der Zustand nach der Implantation durch eine 240 nm dicke, 360 nm tief vergrabene², homogen mit Präzipitaten gefüllte Schicht modelliert. Mit der im vorigen Abschnitt definierten geometrischen Abbildung wird eine solche Schicht auf eine 240 nm dicke, homogen mit Präzipitaten gefüllte Kugelschale abgebildet. Als Radius der zentralen Kugel, die den Einfluß der Oberfläche modelliert, wurde 120 nm gewählt, so daß sich die Gesamtgröße des nun kugelförmigen Ensembles zu $r_0 = 600$ nm ergibt. Die Angabe einer zu dieser Anfangskonfiguration gehörenden Fluenz ist nicht eindeutig möglich, da man dazu die in den Präzipitaten enthaltenen Fremdatome auf eine Fläche beziehen muß. Bedingt durch die Krümmung bei der geometrischen Abbildung kann man eine solche Fläche aber völlig willkürlich definieren. Bezogen auf die Mitte der vergrabenen Schicht ergibt sich eine Fluenz von $\approx 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Abb. 4.9 zeigt die Evolution einer solchen vergrabenen Schicht während der OSTWALD-Reifung [Rei94a]. Um die geometrische Abbildung einer Schicht zu betonen, wird nur eine Hälfte des Schnittes durch das Ensemble gezeigt. Man sieht deutlich, daß die anfänglich homogen gefüllte Präzipitatschale im Verlauf der Reifung in zwei konzentrische, mit Präzipitaten gefüllte Kugelschalen zerfällt. Nach den

²Abstand Oberfläche zur Schichtmitte

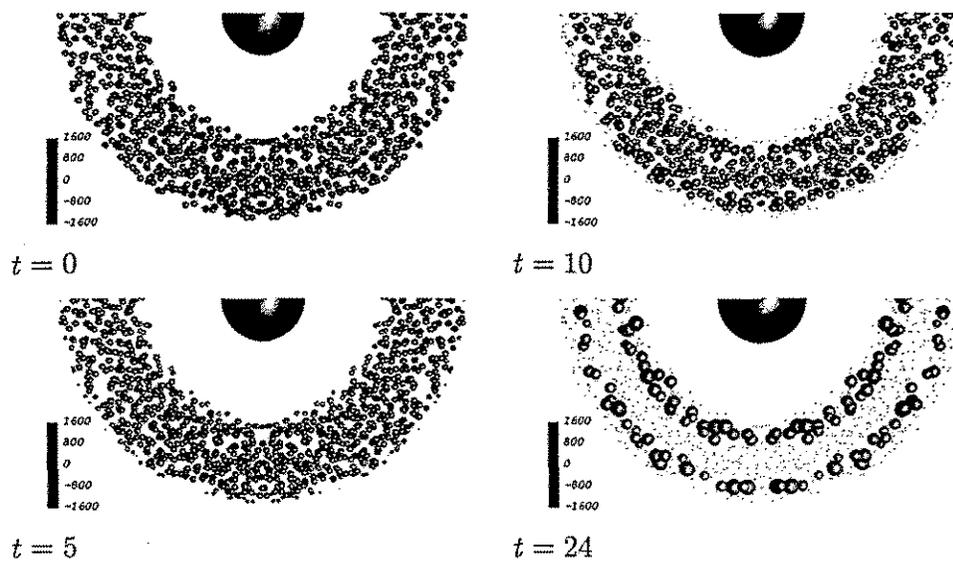


Abbildung 4.9: Evolution einer rechteckförmigen Tiefenverteilung von anfänglich gleichgroßen Präzipitaten. Beginnend von einer homogen gefüllten vergrabenen Schicht entwickelt sich durch OSTWALD-Reifung eine Doppelschicht von Präzipitaten [Rei94a].

Regeln der geometrischen Abbildung entspricht dieses Ergebnis einer Doppelschicht von Präzipitaten. Dieses Ergebnis ist dem experimentellen Ergebnis in Abb. 1.3a sehr ähnlich. Zusammen mit dem experimentellen Befund, daß nach der Implantation die Präzipitate relativ gleichgroß und homogen in der vergrabenen Schicht verteilt sind [Rei93b, Web94], verstärkt sich der Hinweis, daß die experimentell gefundenen Schichtstrukturen ihren Ursprung möglicherweise *nicht* im Nukleations- sondern im Reifungsstadium haben.

4.2.3 GAUSSFÖRMIGES TIEFENPROFIL

Ein Rechteckprofil wie im vorigen Abschnitt ist eine sehr grobe Näherung des Implantationsprofils. Ein Implantationsprofil proportional zur Depositionsrate Gl. (2.1) stellt schon eine weit bessere Näherung dar. Eine solche mit SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) oder anderen über die Größenverteilung der Präzipitate integrierenden Verfahren gemessene Verteilung der implantierten Atome sagt aber nichts über Größe und Anzahldichte der Präzipitate aus, die den Großteil der implantierten Atome beinhalten. Abb. 4.10 zeigt die zwei Grenzfälle eines gemessenen GAUSSFÖRMIGEN Profils des Volumenanteils v der neuen Phase: (Im Mittel) gleichgroße Präzipitate mit einer Anzahldichte, die dem Implantationsprofil folgt (Abb. 4.10a), oder eine rechteckförmige Anzahldichte mit einem mittleren Radius, der über die Tiefe wie die dritte Wurzel aus dem Implantationsprofil verläuft (Abb. 4.10b). Nach den experimentellen Ergebnissen [Rei93b, Web94] scheint für SiO_2 -Präzipitate der Fall von Abb. 4.10a zuzutreffen.

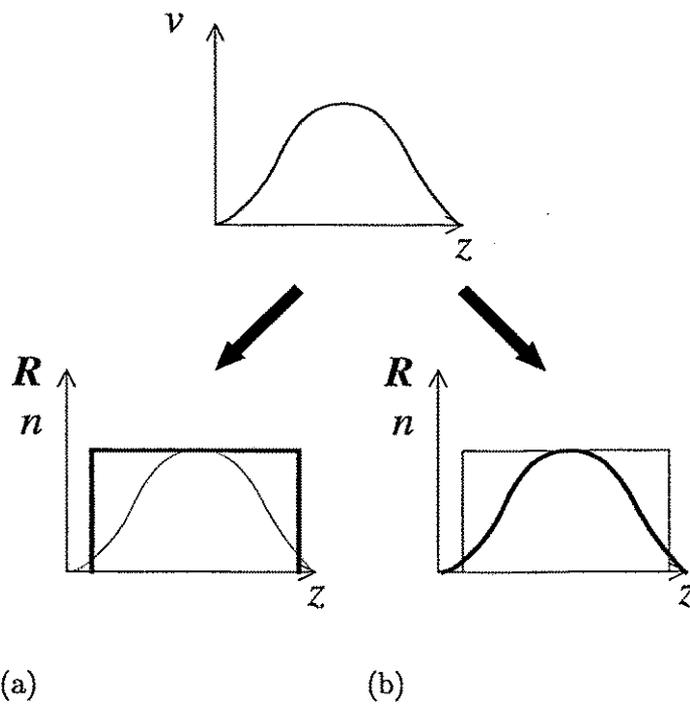


Abbildung 4.10: Grenzfälle für den tiefenabhängigen Verlauf des Radius R (dicke Linie) und der Anzahldichte n (dünne Linie) der Präzipitate bei vorgegebenem Tiefenprofil der implantierten Fremdatome

Abb. 4.11 zeigt den Endzustand der Evolution von drei Ensembles mit einer unterschiedlichen Anzahl von Präzipitaten [Rei95a]. Die Parameter des Profils entsprechen einer 200 keV O^+ Implantation in Si, resultierend in $R_p = 400$ nm, $\Delta R_p = 100$ nm [Bu85]. Die unterschiedliche Anzahl von Präzipitaten entspricht somit einer unterschiedlichen Fluenz.

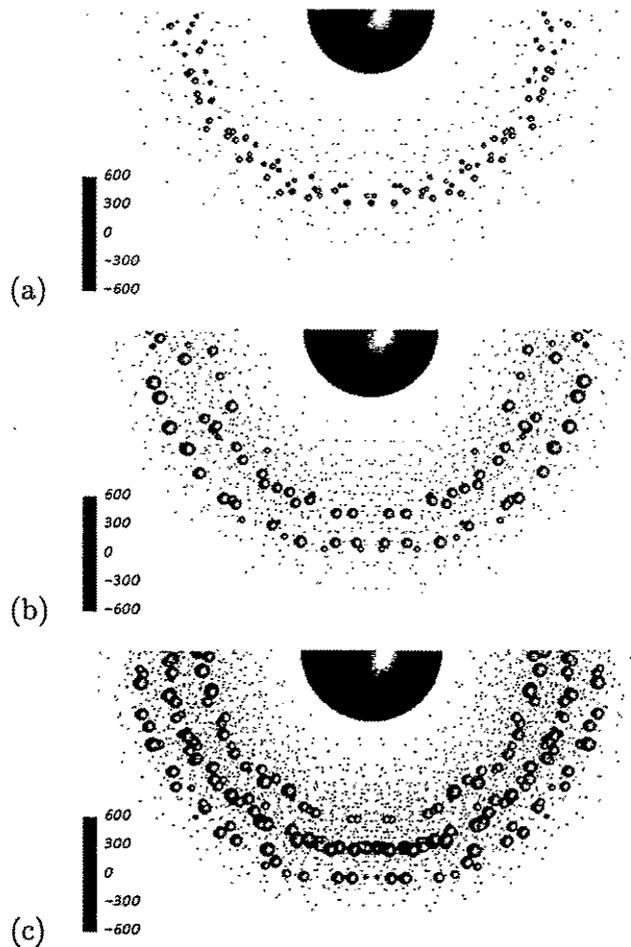


Abbildung 4.11: Strukturen nach der OSTWALD-Reifung für verschiedene Anfangspräzipitanzahldichten ($\hat{=}$ steigender Fluenz): $\Phi = 0.6$ a.u. (a), $\Phi = 2$ a.u. (b) und $\Phi = 4$ a.u. (c) [Rei95a]

In Abb. 4.11 sieht man, daß die sich entwickelnde Präzipitatstruktur stark von der Fluenz abhängt. Während sich für die geringste Fluenz nur eine Präzipitatschicht entwickelt, sind es für höhere Fluenzen zwei bzw. drei Schichten. Mit steigender Fluenz wird die Anzahl der Schichten größer und ihr Abstand geringer. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit den Resultaten systematischer experimenteller Untersuchungen [Nak83], die in Abb. 1.3b zusammengefaßt sind. Auch dort nimmt mit steigender Fluenz die Anzahl der Schichten zu und ihr Abstand ab.

Weiterhin zeigt sich, daß eine räumlich konstante Präzipitatanzahldichte *nicht* notwendig für die Strukturbildung ist. Da aber durch die ortsabhängige Präzipitatanzahldichte die diffusive Abschirmlänge ebenfalls ortsabhängig ist, kann der Schichtabstand nicht einfach mit Gl. (4.1) bzw. Abb. 4.5 aus den Anfangsbedingungen vorhergesagt werden.

4.3 Simulation der Reifung vergrabener SiO_2 - Präzipitatschichten mittels periodischer Fortsetzung

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Modellierung einer vergrabenen Schicht ist aus vier Gründen unbefriedigend

- Der Einfluß der Oberfläche wird gemäß Bild 4.8 durch ein großes zentrales Präzipitat modelliert. Die Randbedingung $c(z = 0, t) \stackrel{!}{=} c_\infty$ wird somit durch

$$c(\vec{r}, t)|_{|\vec{r}|=R_{\text{central}}} = c^{eq}(R_{\text{central}}) \approx c_\infty \quad (4.20)$$

angenähert. Die Simulation beschreibt aber $c(\vec{r}, t)$ nur in Monopolnäherung und obige Gleichung gilt daher nur näherungsweise. Der Einfluß der Oberfläche wird somit nicht korrekt berücksichtigt.

- Der Einfluß der Krümmung auf die Strukturbildung ist nicht klar. Schließlich wechselwirken Präzipitate auch über das zentrale Präzipitat hinweg. Außerdem läßt sich keine eindeutige Fluenz zu einem gegebenen Anfangszustand angeben.
- Der Ensembledurchmesser ist durch die Implantationsbedingungen vorgegeben. Bei sehr kleinen Präzipitatradien und bei vorgegebener Gesamtstoffmenge zu Anfang der Simulation erhält man bei der geometrischen Abbildung numerisch nicht mehr behandelbare Präzipitatanzahlen.
- Der Diffusionsstrom der implantierten Fremdatome in das Substrat – in der geometrischen Abbildung also nach $r \rightarrow \infty$ – hängt von der Krümmung der Präzipitatschicht ab, die bei der geometrischen Abbildung gewählt wurde.

4.3.1 Modellierung

Um obige Probleme zu beseitigen, wird im Folgenden auf die geometrische Abbildung verzichtet. Die in xy -Richtung unendlich ausgedehnte Schicht von Präzipitaten wird nunmehr durch zweidimensionale, periodische Fortsetzung einer Elementarzelle in der Schichtebene erzeugt. Abb. 4.12 zeigt das Prinzip.

Zur Modellierung der Randbedingung $c(z = 0, t) \stackrel{!}{=} c_\infty$ des Konzentrationsfeldes an der Oberfläche wird die aus der Elektrostatik bekannte Technik einer Spiegelquelle benutzt (Abb. 4.13). Jedes Präzipitat am Ort $\vec{r}_k = (x, y, z)^\top$ und

einer Quellstärke Q_k erhält dabei oberhalb der Oberfläche eine Punktquelle am Ort $\vec{S}(\vec{r}_k) = (x, y, -z)^T$ und der Stärke $-Q_k$ zugeordnet. Das von beiden Quellen erzeugte Konzentrationsfeld ist dann in der Ebene der Substratoberfläche Null. Um die ursprüngliche Forderung $c(z=0, t) \stackrel{!}{=} c_\infty$ zu erfüllen, muß daher in Gl. (3.45) $c_u(t) := c_\infty$ gesetzt werden.

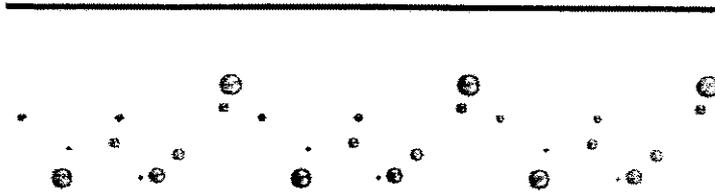


Abbildung 4.12: Querschnitt durch eine vergrabene Schicht, die durch periodische Fortsetzung einer Elementarzelle entsteht. Die Originalzelle ist dick gezeichnet, die Bilder etwas schwächer.

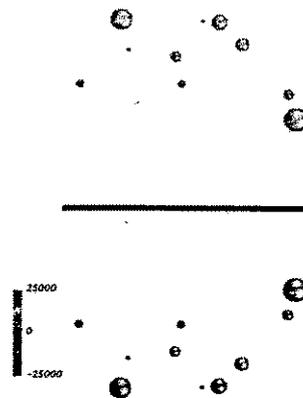


Abbildung 4.13: Darstellung der Spiegelquellen zur Beschreibung des Einflusses der Oberfläche

Wie bereits erwähnt, hat für eine derartige Konfiguration die Summation in Gl. (3.45) eine formale Divergenz. Mit einer Erweiterung der als EWALD-Summation bekannten Methode kann man dieses Problem umgehen. Im Unterschied zur Anwendung der EWALD-Summation bei der Berechnung der MADELUNG-Energie (dreidimensionaler) ionischer Kristalle ist im vorliegenden Fall die Summation über ein zweidimensionales Gitter auszuführen. Die Bestimmungsgleichung für die

Quellstärken hat danach die Form

$$\left(\frac{1}{R_k} + (E'_{32}(\vec{r}_k) - E_{32}(\vec{r}_k - \vec{S}(\vec{r}_k))) \right) Q_k + \sum_{k' \neq k} Q_{k'} \left(E_{32}(\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}) - E_{32}(\vec{r}_k - \vec{S}(\vec{r}_{k'})) \right) = 4\pi D (c^{eq}(R_k) - c_\infty) \quad (4.21)$$

Die Ableitung der Summen $E_{32}(\vec{r})$ bzw. $E'_{32}(\vec{r})$ ist im Anhang D.1.2 beschrieben. Die für die EWALD-Summe notwendige Konvergenzbedingung der verschwindenden Summe aller Quellstärken ist durch die Existenz der Spiegelquellen automatisch gesichert. Diese Bedingung erlaubt überhaupt die freie Wahl von c_u .

Mit dieser Konstruktion ist nun der Einfluß der Oberfläche korrekt beschrieben. Leider entsteht in diesem Modell an der Rückseite der vergrabenen Schicht ein neues Problem. Obwohl das Modell die physikalisch sinnvolle Randbedingung $c(z = -\infty, t) = c_\infty$ erfüllt, hat $c(\vec{r}, t)$ an der Rückseite der vergrabenen Schicht eine verschwindende z -Komponente des Gradienten. Es findet damit keine Diffusion in die Tiefe des Substrats statt. Dieser Effekt ist eine direkte Folge der adiabatischen Näherung der Diffusionsgleichung. In der Praxis ist die Diffusion in das Substrat ein *nichtstationärer* Prozeß. Daher wird er in der adiabatischen Näherung nicht erfaßt. Eine nachträgliche Modellierung dieser Diffusion erfordert die Einführung neuer Parameter, die geeignet fixiert werden müssen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde auf diese Erweiterung verzichtet. Das bedeutet aber, daß die Evolution auf der Unterseite der vergrabenen Schicht nicht korrekt erfaßt wird.

4.3.2 Evolution einer GAUSSförmigen Anfangsverteilung

Um einen direkten Vergleich zum Experiment zu ermöglichen, wurde die OSTWALD-Reifung einer vergrabenen Präzipitatschicht mit anfänglich gleichgroßen Präzipitaten und einer GAUSSförmigen Anzahldichte simuliert. Der anfängliche Präzipitatriadius betrug 10 nm, die Parameter der Anzahldichte wurden gemäß dem Implantationsprofil bei einer 200 keV O^+ -Implantation in Si wiederum zu $R_p = 400$ nm und $\Delta R_p = 100$ nm gewählt.

Abb. 4.14 zeigt den Querschnitt durch das Ensemble zu vier verschiedenen Zeitpunkten. Neben den Schnitten durch das Ensemble ist das Tiefenprofil des in den Präzipitaten vorhandenen Materials aufgetragen. Experimentell würde man eine solche Tiefenverteilung in erster Näherung beispielsweise mittels SIMS aufnehmen.

Beginnend mit der beschriebenen Anfangsverteilung entwickelt sich, wie schon im Fall der geometrischen Näherung gefunden, eine Doppelschicht von Präzipitaten. Das Endergebnis erinnert sehr stark an das experimentelle Ergebnis von Abb. 1.3a. Die in dieser Simulation verwendete Fluenz von $2.6 \times 10^{16} O^+ \text{ cm}^{-2}$ liegt aber nahezu eine Größenordnung unter der Fluenz von Abb. 1.3a. Dazu muß aber bemerkt werden, daß die Simulation von einigen idealisierten Voraussetzungen ausgeht

- Alle Präzipitate sind anfänglich exakt gleich groß. Die Reifung startet damit im obersten Teil der vergrabenen Schicht. Eine anfängliche Größenverteilung

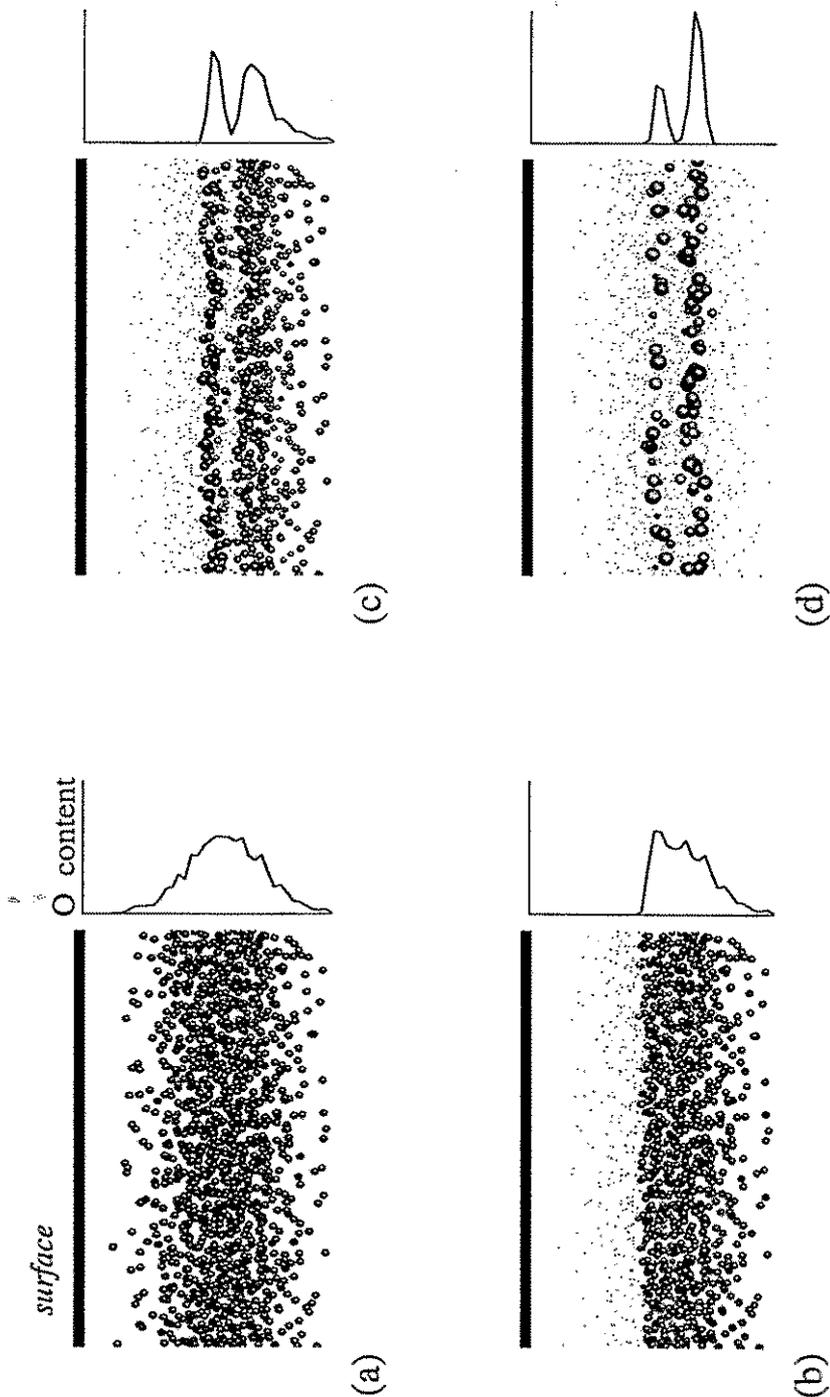


Abbildung 4.14: Strukturbildung in einer vergrabenen Schicht anfänglich gleichgroßer Präzipitate mit GAUSSförmiger Anzahlichte für eine Fluenz von $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

mit einer von Null verschiedenen Breite führt zum sofortigen Einsatz der Reifung an allen Punkten in der Schicht. Damit ändert sich die diffusive Abschirmlänge im Ensemble. Die interne Reifung tritt somit in Konkurrenz zur von außen induzierten Strukturbildung.

- Der mittlere Radius der Präzipitate ist beim Experiment auch nicht über die Tiefe konstant. Abb. 4.10 ist ebenfalls eine Idealisierung. Größere Präzipitate im Zentrum der Verteilung führen aber ebenfalls zur Reifung und damit zu einer Veränderung der diffusiven Abschirmlänge innerhalb der vergrabenen Schicht.
- Wie bereits erwähnt, findet aufgrund der adiabatischen Näherung keine Diffusion in das Substrat statt.

4.3.3 Systematische Untersuchung der Abhängigkeit der Strukturwellenlänge

Der vorige Abschnitt bestätigt das unter Benutzung einer geometrischen Abbildung gefundene Resultat, daß es – gemäß dem allgemeinen Schema Abb. 4.6 – für vergrabene Schichten anfänglich gleichgroßer Präzipitate zu einer Strukturbildung während der Reifung kommt. Da die Elemente der Wechselwirkungsmatrix bei der Verwendung der periodischen Fortsetzung einer Elementarzelle aber eine andere Form als in Abschnitt 3.2 haben, wurde die quantitative Abhängigkeit der Strukturwellenlänge von der anfänglichen diffusiven Abschirmlänge erneut untersucht.

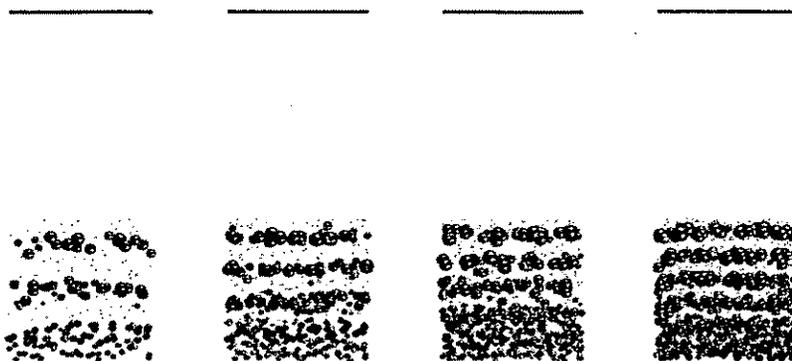


Abbildung 4.15: Mehrschichten für unterschiedliche Anfangspräzipitaddichten entsprechend Fluenzen von $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $5.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $7.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (von links nach rechts)

Analog zu den in Abschnitt 4.1.1 durchgeführten Untersuchungen wurde die Strukturbildung in homogen mit Präzipitaten gefüllten, vergrabenen Schichten untersucht. Als Anfangsradien R_0 wurden 4 nm, 6 nm, 8 nm und 10 nm gewählt und der Volumenanteil wiederum zwischen 1% und 10% variiert. Abb. 4.15 zeigt als

Beispiel die Ergebnisse der Evolution von vier anfänglich homogen mit gleichgroßen Präzipitaten gefüllten Schichten. Der anfängliche Volumenanteil betrug hier 2% , 4%, 6% und 8% . Die Schichten liegen 800 nm tief unter der Oberfläche, um zu verhindern, daß sich durch den Einfluß der Oberfläche im oberen Teil der vergrabenen Schicht *alle* Präzipitate bereits auflösen, während sich im unteren Teil der vergrabenen Schicht die Struktur noch nicht vollständig gebildet hat.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 4.16 gezeigt.

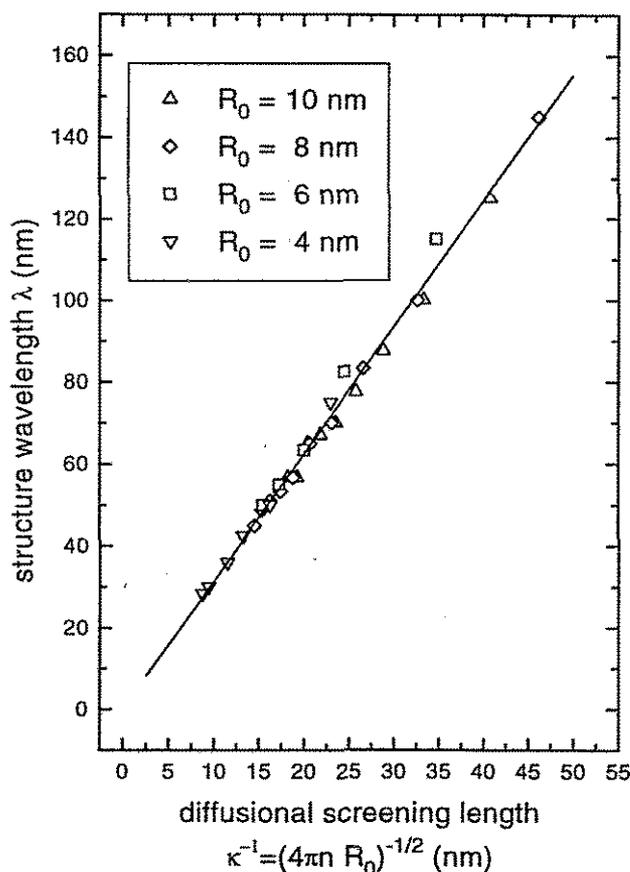


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der gemessenen Strukturwellenlänge von der anfänglichen diffusiven Abschirmlänge

Auch hier zeigt sich die bereits aus Abschnitt 4.1 bekannte lineare Abhängigkeit. Der Anstieg der Geraden von 3.09 stimmt fast genau mit dem Ergebnis für räumlich beschränkte Präzipitatensembles überein.

Man kann dieses Ergebnis durch eine einfache physikalische Überlegung verstehen: Die EWALD-Summe modifiziert das Konzentrationsfeld im Vergleich zu Gl. (3.43) auf Längenskalen in der Größenordnung der Gitterkonstanten. Ein einzelnes Präzipitat wird aber durch seine Nachbarn abgeschirmt. Daher findet eine effektive Wechselwirkung nur mit Präzipitaten in einer Umgebung der Größenordnung κ^{-1} statt. Diese Längenskala ist aber i.d.R. klein gegen die Gitterkonstante, so daß die Strukturbildung vom Verhalten des Wechselwirkungsterms für große Ent-

fernung vom Präzipitat unabhängig ist.

4.4 Herstellung eines vergrabenen „Nanorohrs“ durch Selbstorganisation?

4.4.1 Verfahren

Schon mit den ersten Bildern der Selbststrukturierung während der OSTWALD-Reifung kam in der Arbeitsgruppe die Idee auf, diesen Prozeß zur Herstellung definierter Strukturen auszunutzen. Da die Schnitte in den Abbildungen 4.2, 4.3 und 4.4 Ringstrukturen von Präzipitaten zeigen, entstand die Idee zur Herstellung eines vergrabenen „Nanorohrs“ mittels des in der Simulation entdeckten Strukturbildungsprozesses. Abb. 4.17 zeigt schematisch den zum Patent angemeldeten Ablauf am Beispiel der Ionenstrahlsynthese eines vergrabenen SiO_2 -Nanorohrs in Si [Hei94]:

1. Auf ein Si-Substrat (Abb. 4.17a) wird eine Maske aufgebracht, die einen Schlitz enthält. Abb. 4.17b zeigt einen Schnitt senkrecht zur Ausdehnung des Schlitzes.
2. Die Probe wird nun mit O^+ -Ionen beschossen (Abb. 4.17c). Die Maske bewirkt, daß nur im Bereich des Schlitzes Ionen in das Substrat implantiert werden. Unterhalb des Schlitzes bildet sich im Substrat eine eindimensional ausgedehnte Verteilung der implantierten O^+ -Atome (Abb. 4.17d).

Eine derartige Hochdosisimplantation (allerdings von Co^+ -Ionen) durch eine Maske wurde bereits bei der Herstellung vergrabener CoSi_2 -Drähte in Si durch Ionenstrahlsynthese angewendet [Zim93]. Alternativ läßt sich der Zustand von Abb. 4.17d auch durch Implantation mit einem fokussierten Ionenstrahl erreichen.

3. Für den weiteren Verlauf der Synthese gibt es mehrere Szenarien:
 - Im Idealfall wird nach der Implantation die Maske entfernt und die Probe getempert. Bei geeigneten Anfangsbedingungen kommt es während der OSTWALD-Reifung zur Selbststrukturierung, die zur Bildung *eines* Ringes von wachsenden SiO_2 -Präzipitaten führt (Abb. 4.17e). Ist die Fluenz hoch genug, können diese Präzipitate verschmelzen. Innerhalb des Ringes lösen sich alle Präzipitate auf und es entsteht ein im Si-Substrat vergrabenes Rohr mit einem Mantel aus SiO_2 und einer Seele aus Si.
 - Im ungünstigeren Fall bildet sich während des Temperns nur ein Ring von Präzipitaten (Abb. 4.17g), ohne daß es zur Koaleszenz kommt. Das fehlende Material wird dann in einem zweiten Implantationsschritt eingebracht (Abb. 4.17h). In einem anschließenden, zweiten Tempersschritt wachsen dann die im ersten Tempersschritt gebildeten großen Präzipitate bevorzugt und können sich über Koaleszenz zum vergrabenen Rohr verbinden (Abb. 4.17i).

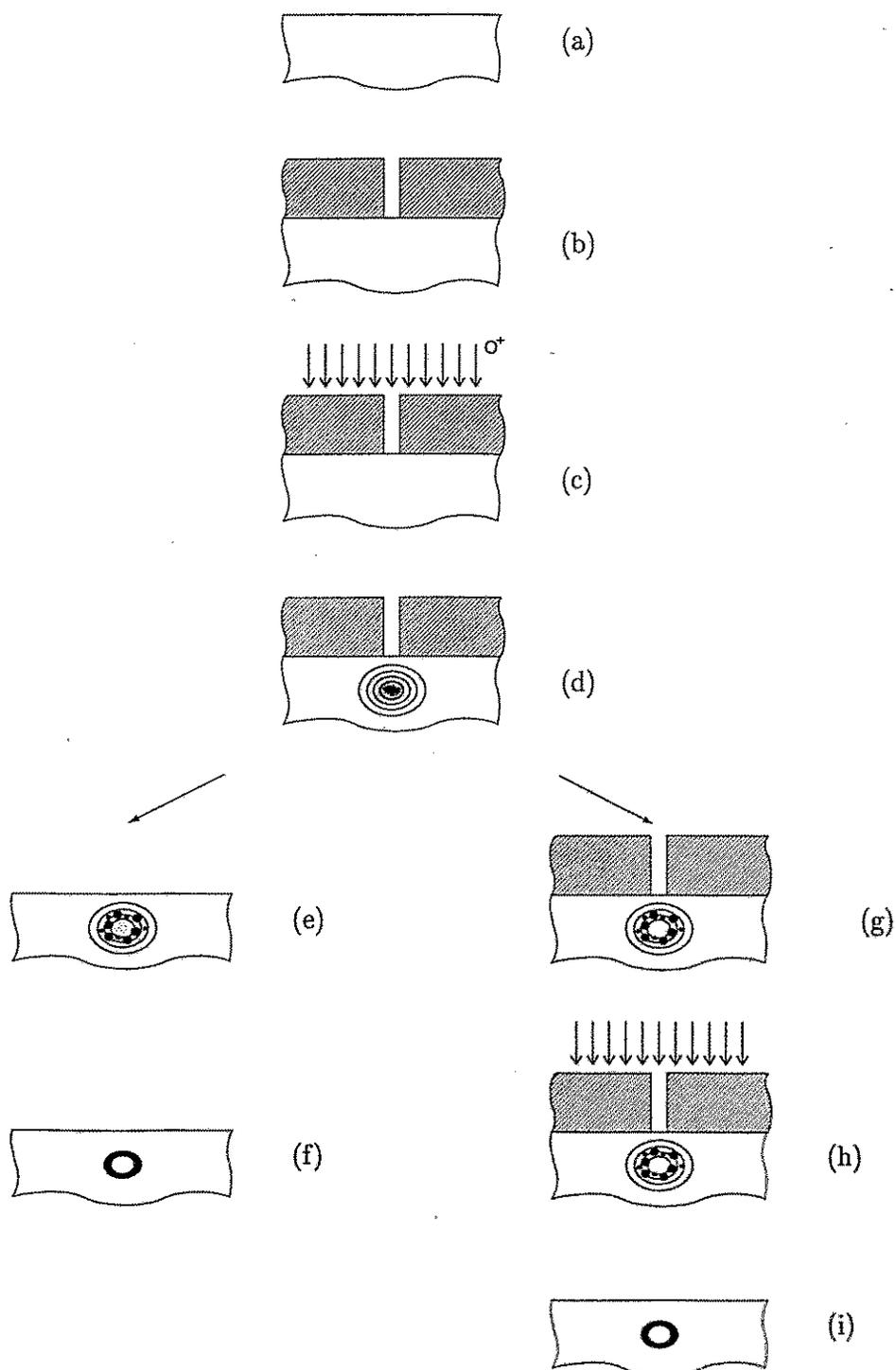


Abbildung 4.17: Schema der Synthese eines vergrabenen SiO_2 -Rohres in Si (Erläuterung im Text)

4.4.2 Computersimulation des Reifungsstadiums

Bei der in Abb. 4.17 beschriebenen Herstellung eines Nanorohrs ist die Selbststrukturierung während der Reifung ein entscheidender Prozeß. Daher wurden Computersimulationen zu diesem Problem durchgeführt. In erster Näherung wurde dabei ein unendlich langes Rohr parallel zur x -Achse betrachtet.

Nach der Implantation durch eine Schlitzmaske entsteht ein entlang der x -Achse eindimensional unendlich ausgedehntes Präzipitatensemble. Für die Simulation dieses Zustandes wird – analog zur Behandlung vergrabener Schichten – eine Elementarzelle entlang der x Achse periodisch fortgesetzt. Aufgrund der formalen Divergenz der Summe in Gl. (3.45) bei der eindimensionalen periodischen Fortsetzung wird eine entsprechende Variante der EWALD-Summe benutzt. Der Einfluß der Oberfläche wird wiederum durch Spiegelquellen oberhalb der Oberfläche und die Forderung $c_u = c_\infty$ modelliert. Die Bestimmungsgleichungen für die Quellstärken Q_k der Präzipitate in der Elementarzelle lauten somit

$$\left(\frac{1}{R_k} + (E'_{31}(\vec{r}_k) - E_{31}(\vec{r}_k - \vec{S}(\vec{r}_k))) \right) Q_k + \sum_{k' \neq k} Q_{k'} \left(E_{31}(\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}) - E_{31}(\vec{r}_k - \vec{S}(\vec{r}_{k'})) \right) = 4\pi D (c^{eq}(R_k) - c_\infty) \quad (4.22)$$

Wie in Abschnitt 4.3.1 bezeichnet das Symbol $S(\vec{r}_k)$ das Spiegelbild eines Punktes \vec{r}_k an der Oberfläche. Die EWALD-Summen $E_{31}(\vec{r})$ bzw. $E'_{31}(\vec{r})$ sind im Anhang D.1.3 abgeleitet. Die Materialbilanz Gl. (3.50) bestimmt wiederum die Präzipitatevolution.

Der Querschnitt des Ensembles ist in erster Näherung elliptisch. Dabei bestimmt das „longitudinale stragging ΔR_{p_z} “ die Dicke (senkrecht zur Oberfläche) der Verteilung, während die Schlitzbreite und das „laterale stragging ΔR_{p_y} “ ihre Breite (parallel zur Oberfläche) bestimmen³. Die gewählten Parameter $R_p = 400$ nm, $\Delta R_{p_y} \approx \Delta R_{p_z} = 100$ nm entsprechen einer Implantation von 200 keV O⁺-Ionen in Si. Als Schlitzbreite wurden 100 nm angenommen.

In einem ersten Versuch wurden 1528 Präzipitate mit einer Anfangsgröße von 10 nm in einem elliptischen Zylinder mit den Hauptachsen 300 und 200 nm homogen verteilt. Abb. 4.18 zeigt vier Zeitpunkte der Evolution dieses Ensembles. Wie gewünscht, beginnt von allen Seiten die Strukturbildung, die zur Ausbildung eines Ringes von größeren Präzipitaten analog Abb. 4.17e führt. In der Seitenansicht (Abb. 4.19) zeigt sich aber, daß die Präzipitatchichte für diese Anfangsparameter zu klein für eine Koaleszenz ist. Um ein vergrabenes Rohr zu formen, wäre hier mindestens ein weiterer Implantations- und Tempersschritt notwendig.

Nähert man die Anfangspräzipitatverteilung mit

$$f_1(x, y, z, R, 0) \sim \frac{1}{2\pi \Delta R_{p_z} \Delta R_{p_y}} \exp \left(-\frac{(z + R_p)^2}{2\Delta R_{p_z}^2} - \frac{y^2}{2\Delta R_{p_y}^2} \right) \delta(R - R_0) \quad (4.23)$$

³Genaugenommen ergibt sich das laterale Profil als Faltung einer GAUSSS-Kurve (Implantationsprofil einer Punktquelle) mit einem Rechteckprofil (Transmissionsfunktion des Schlitzes).

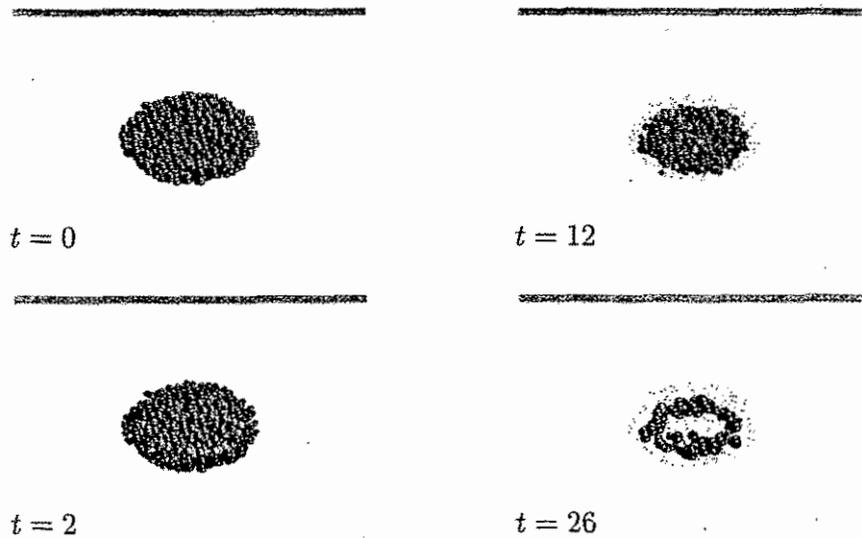


Abbildung 4.18: Bildung eines Hohlzylinders von Präzipitaten während der OSTWALD-Reifung einer eindimensionalen Präzipitatverteilung

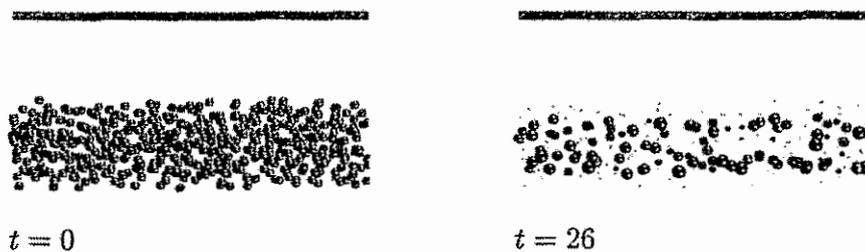


Abbildung 4.19: Seitenansicht des sich bildenden Hohlzylinders von Präzipitaten

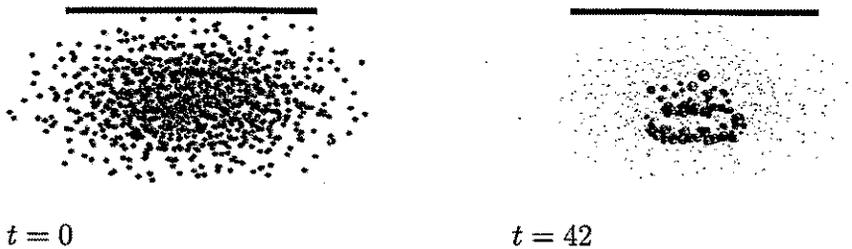


Abbildung 4.20: Simulation der Reifung der Anfangsverteilung Gl. (4.23)

etwas realistischer an, so verläuft die Evolution nicht mehr so ermutigend. Abb. 4.20 zeigt den Querschnitt des Anfangs- und Endzustandes der Evolution eines Ensembles mit 1000 Präzipitaten eines Anfangsradius von 10 nm.

Auch unter diesen Anfangsbedingungen kommt es zur Strukturbildung. Allerdings ist der gebildete Präzipitatring wesentlich unsauberer geformt. Oberhalb des Ringes befinden sich weitere große Präzipitate.

Dennoch kann man aus den Simulationen folgende Schlüsse ziehen

- Die Simulationen zeigen, daß die entdeckte Strukturbildung während der Reifung unter geeigneten Anfangsbedingungen zur Bildung eines Hohlzylinders von Präzipitaten führt.
- Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird zur Herstellung eines Rohres mit durchgehendem Mantel eine Sequenz von mehreren Implantations- und Temperschritten notwendig sein.
- Die Bildung des Rohrs hängt kritisch vom Anfangszustand der Reifung ab.

Letztendlich können nur gezielte Experimente Klarheit darüber geben, ob die Herstellung eines Nanorohrs nach dem Schema in Abb. 4.17 möglich ist.

Am FZR wurden bisher noch keine Versuche zur Herstellung eines solchen Rohres unternommen. Das liegt an den extremen Anforderungen an die Maskenstrukturierung, da der Schlitz möglichst eng sein soll (~ 100 nm). Für die alternative Variante der Implantation mit fokussiertem Ionenstrahl reicht die Ionenenergie der im Institut verfügbaren Ionenfeinstrahlanlage IMSA-100 nicht aus.

4.4.3 Mögliche Anwendungen des Nanorohrs

Wenn es gelingt, ein solches Nanorohr herzustellen, eröffnen sich eine Reihe interessanter Anwendungsmöglichkeiten. In der Ursprungsidee eines in Si vergrabenen Rohres mit einem SiO_2 -Mantel ist die Seele gegen das restliche Substrat elektrisch isoliert. Wurde das Substrat vor Synthese des Rohres dotiert, kann man die Seele als gegen das Substrat isolierte Leitbahn benutzen. Gelingt es, mehrere Rohre nebeneinander zu synthetisieren, erhielte man mehrere *voneinander unabhängige* Leitbahnen

auf kleinem Raum. Mit einer Elektrode auf der Substratoberfläche oberhalb der Rohre läßt sich über den Feldeffekt die Leitfähigkeit der Rohre steuern.

Abb. 4.21 zeigt eine weitere Anwendungsmöglichkeit: einen ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) als ionensensitives Bauelement. Zu seiner Herstellung wird auf einem SOI-Substrat ein vergrabenes Rohr synthetisiert, anschließend in einem Bereich freigeätzt und kontaktiert. Bringt man dieses Bauelement in eine Umgebung, die Ionen enthält, so ändern Ionen, die sich selektiv an der Außenseite des Rohrmantels festsetzen, aufgrund des Feldeffekts die Leitfähigkeit der Seele. Mit einem solchen Bauelement sollte es möglich sein, Ionenkonzentrationen zu messen.

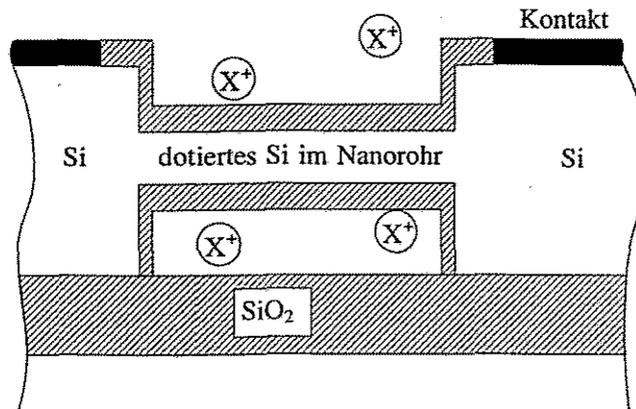


Abbildung 4.21: Schema eines ISFET auf Basis eines Nanorohrs auf einem SOI-Substrat

Auch für die in der Einführung beschriebenen optischen oder elektrooptischen Anwendungen von Nanoclustern verspricht die Herstellung von Ringen von Clustern analog 4.17e interessante Anwendungen.

Allerdings wird sich erst nach Lösung der Probleme der praktischen Herstellung solcher Strukturen zeigen, was von obigen Vorschlägen realisierbar ist.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Die Rolle der Ausgangspräzipitatverteilung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate zur OSTWALD-Reifung offener Präzipitatensembles zeigen erstmals, daß es allein durch OSTWALD-Reifung einer vergrabenen Schicht von Präzipitaten unter bestimmten Bedingungen zu einer Musterbildung in dieser Schicht kommt. Die anfängliche Schicht von Präzipitaten zerfällt während der Reifung in mehrere einzelne Schichten. Diese während der Simulation entstehenden Strukturen sehen den experimentell nach der Temperung gefundenen Doppel- und Mehrfachschichten sehr ähnlich. Entscheidend für den Einsatz der Strukturbildung ist eine sehr schmale Anfangsgrößenverteilung mit einem konstanten mittleren Präzipitatradius über die Tiefe sowie ein anfänglicher Gradient des Konzentrationsfeldes der implantierten Atome hin zu einer Senke.

Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß diese Voraussetzungen für SiO_2 -Präzipitate in Si relativ gut erfüllt sind. Damit gibt der Mechanismus einer Strukturbildung während der OSTWALD-Reifung eine neue, einfache Erklärung für die Entstehung von Doppelschichten von SiO_2 -Präzipitaten und *erstmalig* eine konsistente Erklärung für die Entstehung von Mehrfachschichten von SiO_2 -Präzipitaten. Im Fall von überstöchiometrischen Dosen kann auch die Bildung des „Humps“ und des „Spikes“ an den Flanken des Implantationsprofils durch Strukturbildung während der Reifung erklärt werden. Als Senken für den Sauerstoff wirken in diesem Fall die vergrabene SiO_2 -Schicht wie auch die Oberfläche.

Für vergrabene Silizide zeigen experimentelle Untersuchungen dagegen im Zentrum des Implantationsprofils deutlich größere Präzipitate als am Rande. Unter diesen Bedingungen kommt es nicht zur Strukturbildung. Damit wird auch konsistent das Fehlen von Mehrfachschichten von Silizidpräzipitaten nach dem Tempern erklärt.

Abb. 5.1 gibt eine Zusammenfassung der Rolle des Ausgangszustandes auf den Verlauf der Reifung.

Im Gegensatz zum schon länger bekannten Verhalten abgeschlossener Präzipitatensembles, bei denen im Langzeitlimit die skalierte Einpräzipitat-Größenverteilungsfunktion unabhängig vom Ausgangszustand zeitunabhängig und invariant wird, bestimmt für offene, räumlich inhomogene Präzipitatverteilungen der Ausgangszu-

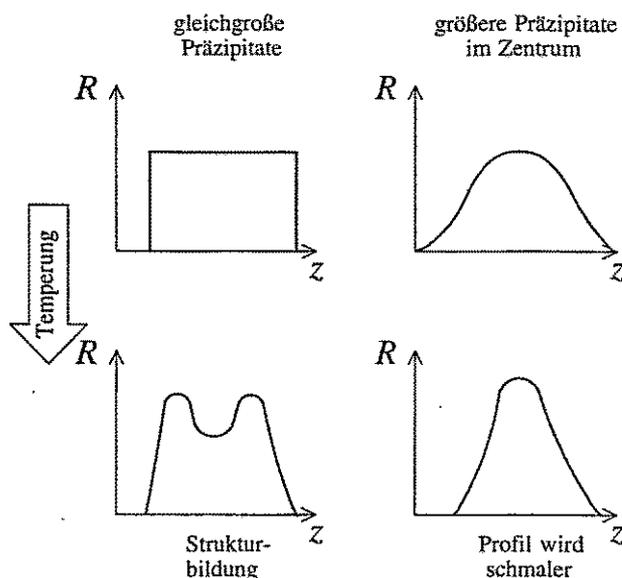


Abbildung 5.1: Einfluß der anfänglichen Einpräzipitat-Größenverteilungsfunktion auf den Verlauf der OSTWALD-Reifung

stand wesentlich den Verlauf der Reifung. Im Fall der Ionenstrahlsynthese ist dieser Anfangszustand der Reifung das Ergebnis des Keimbildungs- und Wachstumsprozesses während der Implantation. Auf diese Weise wirken indirekt die physikalischen Prozesse während der Implantation auf die Entstehung der vergrabenen Schicht ein.

5.2 Ausblick

5.2.1 Weiterführende Fragestellungen

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden ein Modell und ein umfangreicher Programmcode zur Simulation der OSTWALD-Reifung von Präzipitatensembeln während der Ausheilung bei der Ionenstrahlsynthese. Der modulare Aufbau des Codes ermöglicht dabei eine einfache Behandlung von Ensembeln mit unterschiedlichen Geometrien und Randbedingungen. Beginnend von diesem Stand ist eine Weiterführung des Themas in viele Richtungen möglich. Im folgenden sind einige Punkte aufgelistet.

Aus Anwender- bzw. technologischer Sicht interessante Probleme sind:

- Untersuchung der OSTWALD-Reifung „realistischer“ Präzipitatverteilungen
Das Wort „realistisch“ bedeutet dabei, daß die Anfangspräzipitatverteilung in weit stärkerem Maße als bisher experimentellen Daten aus Untersuchungen des Zustandes nach der Implantation angepaßt wird. In diesen Komplex gehört insbesondere die Untersuchung des Einflusses einer endlichen Breite der Anfangsgrößenverteilung auf die Strukturbildung.

- Erweiterung des Modells zur zusätzlichen Beschreibung des Implantations-schritts

Entscheidend dabei ist die durch die Implantation verursachte Deposition zusätzlicher Atome im Material. Das bisher verwendete Modell der OSTWALD-Reifung muß daher um einen kontinuierlichen Quellterm $q(\vec{r}, t)$ (die Depositionsrate) erweitert werden. Die im Anhang A präsentierte Lösung der Diffusionsgleichung der implantierten Fremdatome in adiabatischer Näherung beinhaltet bereits eine solche Quelldichte.

Die Modellerweiterung kann in zwei Stufen geschehen

1. Untersuchung des reinen Keimwachstumsstadiums, d.h. nach Abschluß der Nukleation. Hierbei ist die durch $q(\vec{r}, t)$ bedingte Modifikation der Gleichung (3.45) in den existierenden Computercode einzuarbeiten.
 2. Zusätzliche Modellierung der Keimbildung. Das zentrale Problem ist hierbei die Beantwortung der Frage, *wann* und *an welcher Stelle* ein neues Präzipitat entsteht. Wird ein neues Präzipitat eingefügt, so vergrößert sich auch die Wechselwirkungsmatrix \underline{W} um eine Zeile und Spalte.
- Modellierung der OSTWALD-Reifung von Defekten im Substrat
Dieses technologisch bedeutsame Problem wird im folgenden Abschnitt 5.2.2 näher erläutert.

Aus theoretischer Sicht sind aber auch folgende Probleme interessant

- Weitere theoretische Untersuchungen der Strukturbildung, insbesondere Klärung der linearen Abhängigkeit $\lambda = A\kappa^{-1}$.
- Untersuchung der OSTWALD-Reifung von Wachstumsinseln auf Oberflächen – insbesondere im Hinblick auf Strukturbildung. Einen ersten Hinweis auf ein solches Phänomen geben Resultate von Monte-Carlo Simulationen, die die Entwicklung einer Doppelreihe von Wachstumsinseln auf einer Wachstumsstufe nach Abschluß der Deposition von 0.1 Monolagen mittels MBE zeigen [Lar95].

Auch hier könnte man versuchen, die Deposition von Material auf der Substratoberfläche in das Modell mit einzubeziehen.

- Aufstellung eines allgemeinen „hierarchischen Modells“ der OSTWALD-Reifung.

Der Aufbau eines solchen Modells sollte – nach Meinung des Autors – in drei Stufen geschehen

1. Darstellung der *exakten* Lösung der Diffusionsgleichung eines beliebigen Präzipitatensembles in der adiabatischen Näherung durch eine *unendliche Reihe* in Form der im Anhang A dargestellten Multipolentwicklung.

2. Übergang zur statistischen Beschreibung des Ensembles durch eine Vielteilchen-Verteilungsfunktion analog zu Ref. [Bor94] bzw. wie im Abschnitt 3.1.5 gezeigt. Zu jedem Multipolmoment wird dabei eine Hierarchie statistischer Momente definiert. Diese statistischen Momente sind miteinander gekoppelt.
3. Ableitung von Evolutionsgleichungen der statistischen Momente beginnend mit der Kontinuitätsgleichung der Vielteilchen-Verteilungsfunktion.

In den beiden ersten und mit hoher Wahrscheinlichkeit auch im dritten Schritt erhält man eine *exakte* Lösung des Problems als eine Reihe mit unendlich vielen Gliedern. Die Idee ist jetzt ein Abbruch dieser Reihe nach einer definierten Ordnung.

Die Multipolentwicklung im ersten Schritt ist eine Entwicklung nach dem Verhältnis mittlerer Präzipitarradius zu mittlerem Präzipitatabstand und damit nach dem Volumenanteil der Phase A. Nach einem Abbruch bestimmt somit der Volumenanteil der Phase A die Güte der Näherung.

Interessanterweise zeigt sich, daß ein Abbruch der Multipolreihe auf natürliche Weise ein Abbruchkriterium für die im zweiten Schritt definierte Hierarchie der statistischen Momente liefert [Bor95]. Die Schritte Eins und Zwei sind offenbar nicht unabhängig voneinander.

Der dritte Schritt – die Ableitung von Evolutionsgleichungen – scheint ein noch offenes, kompliziertes Problem zu sein. Mit der Lösung dieses Problems stünde aber ein allgemeiner Zugang zur Beschreibung des Phänomens der OSTWALD-Reifung zur Verfügung.

5.2.2 Ostwald-Reifung ausgedehnter Defekte

Ein generelles Problem bei Ionenprozessen an Festkörpern – also auch bei der Ionenstrahlsynthese – ist das Verhalten der durch die implantierten Ionen erzeugten Defekte. Dabei handelt es sich im einfachsten Fall um freie Vakanzen und Eigenzwischengitteratome (Si_i), die im Substrat diffundieren können. Ein Großteil von ihnen wird sich zwar gegenseitig vernichten, aber man geht über einen großen Bereich von Implantationsparametern davon aus, daß in Silizium pro implantiertem Atom ein freies Si_i erzeugt wird („+1-Modell“) [Gil91, Jae95]). Genau wie für Fremdatome gibt es aber auch für Eigenzwischengitteratome eine Löslichkeit. Überschreitet die Si_i -Konzentration während der Implantation diese Grenze, so kann es zur Keimbildung ausgedehnter und komplexerer Defekte kommen.

Einen wichtigen Vertreter dieser ausgedehnten Defekte stellen sogenannte Versetzungsschleifen („interstitial loops“) dar. Das sind zusätzlich ins Gitter eingeschobene, in erster Näherung kreisförmige Gitterebenen. In einem solchen Defekt haben die Si-Atome am Rande (an der eigentlichen Versetzung) eine höhere Energie als im Inneren des Defektes. Analog dem Energieunterschied von Fremdatomen an der Oberfläche und im Inneren eines Präzipitats führt dieser Energieunterschied

auch bei Versetzungsschleifen zu einer größenabhängigen Gleichgewichtskonzentration von freien Si_i außerhalb. In einem Ensemble von Versetzungsschleifen unterschiedlicher Größe kommt es daher ebenfalls zur OSTWALD-Reifung.

Dieses Verhalten hat zwei Konsequenzen

- Während des „Ausheilens der Defekte“ werden Versetzungsschleifen u.U. nicht gleichmäßig kleiner, sondern einzelne Schleifen können auf Kosten anderer wachsen und so lange Zeit überleben [Sei94, Cla96].
- Die OSTWALD-Reifung von derartigen Schleifen führt zur Ausbildung eines Konzentrationsfeldes von Si_i . Diese Si_i gelten als Hauptverursacher der zwischenzeitlich erhöhten Diffusivität („transient enhanced diffusion“ -TED) von implantiertem Bor [Sto95].

Mit Hilfe des in der vorliegenden Arbeit entwickelten Computercodes ist die Simulation der OSTWALD-Reifung eines Ensembles von Versetzungsschleifen ohne größere Änderungen des bestehenden Codes möglich. Modifiziert werden müssen

- die Materialbilanz der „Präzipitate“. Eine erste Näherung für eine Versetzungsschleife ist eine flache *Scheibe* (im Gegensatz zur bisher verwendeten Kugel).
- die Gleichgewichtskonzentration nach der GIBBS-THOMSON-Gleichung. Ein noch offenes Problem ist die Berücksichtigung von *lokalen* (also nicht miteinander wechselwirkenden) Spannungsfeldern.
- die Anfangstiefen- und Größenverteilung der „Präzipitate“. Auch hier bietet sich wiederum eine Anpassung des Anfangszustandes der Simulation an experimentelle Ergebnisse an.

Anhang A

Ableitung der Evolutionsgleichungen aus der exakten Lösung der quasistatischen Diffusionsgleichung

A.1 Problem

Das Problem der Lösung der Diffusionsgleichung für das Konzentrationsfeld $c(\vec{r}, t)$ für ein gegebenes Ensemble von Präzipitaten \mathcal{P}_k an Punkten \vec{r}_k in adiabatischer Näherung ist folgendem Problem der Potentialtheorie äquivalent: Gesucht ist eine Lösung $c(\vec{r})$ der Potentialgleichung mit der Quelldichte $q(\vec{r})/D$

$$-\nabla^2 c(\vec{r}) = \frac{q(\vec{r})}{D} \quad (\text{A.1})$$

in einem Gebiet \mathcal{G}

$$\mathcal{G} := \mathbb{R}^3 \setminus \bigcup_k \mathcal{P}_k \quad (\text{A.2})$$

(dem ganzen Raum außerhalb der Kugeln \mathcal{P}_k). Die Lösung soll sich in großem Abstand vom Ensemble einem endlichen Wert c_u nähern und auf den Kugeloberflächen die durch die GIBBS-THOMSON-Gleichung definierten Randbedingungen erfüllen

$$c(\vec{r})|_{|\vec{r}_k - \vec{r}|=R_k} \stackrel{!}{=} c^{eq}(R_k) \quad \lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} c(\vec{r}) \stackrel{!}{=} c_u \quad . \quad (\text{A.3})$$

In der Sprache der Elektrodynamik handelt es sich also um *elektrisch leitende* Kugeln, die auf einem bestimmten Potential $c^{eq}(R_k)$ gehalten werden.

Für nur *eine* solche Kugel \mathcal{P}_1 ist für den Fall verschwindender Quellen $q(\vec{r}) = 0$ die Lösung von Gl. (A.1) durch

$$c(\vec{r}) = c_u + \frac{R_1(c^{eq}(R_1) - c_u)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \quad (\text{A.4})$$

gegeben. Die Randbedingung erfordert also die Einführung einer zusätzlichen Quelle

$$\tilde{Q}_k = 4\pi DR_k(c^{eq}(R_k) - c_u) \quad (\text{A.5})$$

(lies hier: $k = 1$) im Mittelpunkt der Kugel.

Existieren weitere Quellen außerhalb von \mathcal{P}_1 , so erfordert die Randbedingung Gl. (A.3) bekanntlich die Einführung von *Spiegelquellen* in \mathcal{P}_1 . Das Spiegelbild eines Punktes \vec{r} an \mathcal{P}_k ist gegeben durch

$$\vec{S}_k(\vec{r}) := \frac{\vec{r} - \vec{r}_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|^2} R_k^2 + \vec{r}_k, \quad (\text{A.6})$$

und die Spiegelquelle zu einer Punktquelle \tilde{Q}_i , die sich am Ort \vec{r}_i befindet, hat die Stärke

$$S_k(\tilde{Q}_i) := -\frac{R_k}{|\vec{r}_i - \vec{r}_k|} \tilde{Q}_i \quad (\text{A.7})$$

(am Punkt $\vec{S}_k(\vec{r}_i)^1$).

Mit der aus der Elektrodynamik bekannten GREEN-Funktion der Potentialgleichung der leitenden Kugel für eine Punktladung der Stärke 1 am Ort \vec{r}'

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{R_1}{|\vec{r}' - \vec{r}_1|} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{S}_1(\vec{r}')|} \right) \quad (\text{A.8})$$

kann man die Ein-Präzipitatlösung wie folgt aufschreiben

$$c(\vec{r}) = c_u + \frac{1}{4\pi D} \left[\int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\tilde{Q}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} - \int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}') R_1}{|\vec{r}' - \vec{r}_1| |\vec{r} - \vec{S}_1(\vec{r}')|} d^3\vec{r}' \right]. \quad (\text{A.9})$$

Mittels einer Transformation

$$\vec{r}'' = \vec{S}_k(\vec{r}') \quad (\text{A.10})$$

kann man das zweite Integral über \mathcal{G} in ein Integral über \mathcal{P}_k umformen. Die Quelledichte $q(\vec{r}')$ transformiert dabei nach folgendem Gesetz

$$q'(\vec{r}'') =: \hat{S}_k[q](\vec{r}'') \quad , \quad \text{so daß} \quad \frac{q'(\vec{r}'') R_k}{|\vec{r}'' - \vec{r}_k|} d^3\vec{r}'' \stackrel{!}{=} -q(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad . \quad (\text{A.11})$$

Damit lautet die Ein-Präzipitatlösung endgültig

$$c(\vec{r}) = c_u + \frac{1}{4\pi D} \left[\int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\tilde{Q}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} + \int_{\mathcal{P}_1} \frac{\hat{S}_1[q](\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right]. \quad (\text{A.12})$$

¹Das Symbol S_k für die Spiegelung an der Kugel \mathcal{P}_k wird hier in verschiedenen Bedeutungen benutzt: $S_k(Q_i)$ für die Stärke einer gespiegelten Punktladung Q_i , $\vec{S}_k(\vec{r})$ für das Spiegelbild eines Ortsvektors \vec{r} , und $\hat{S}_k[q(\vec{r}')](\vec{r})$ für das Spiegelbild einer Ladungsverteilung $q(\vec{r}')$. Eine Verwechslung sollte dennoch kaum möglich sein.

Beginnt man nun, die Lösung für K Präzipitate durch Superposition der GREEN-Funktionen (A.8) aufzubauen, stellt man fest, daß die im Inneren einer beliebigen Kugel \mathcal{P}_k sitzenden Quellen die Randbedingung auf allen anderen Kugeln \mathcal{P}_i , $i \neq k$ stören und daher durch neue Spiegelquellen in den \mathcal{P}_i zu kompensieren sind. Die Lösung der ursprünglichen Gleichung (A.1) unter den Randbedingungen (A.3) ist somit durch die folgende unendliche Reihe gegeben

$$\begin{aligned}
 c(\vec{r}) = & c_u + \frac{1}{4\pi D} \left[\int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right. \\
 & + \sum_{k=1}^K \left(\frac{\bar{Q}_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} + \int_{\mathcal{P}_k} \frac{\hat{S}_k[q](\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right. \\
 & + \sum_{i \neq k} \left(\frac{S_k(\bar{Q}_i)}{|\vec{r} - \vec{S}_k(\vec{r}_i)|} + \int_{\mathcal{P}_k} \frac{\hat{S}_k[\hat{S}_i[q]](\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right. \\
 & \left. \left. \left. + \sum_{j \neq i} \left(\frac{S_k(S_i(\bar{Q}_j))}{|\vec{r} - \vec{S}_k(\vec{S}_i(\vec{r}_j))|} + \int_{\mathcal{P}_k} \frac{\hat{S}_k[\hat{S}_i[\hat{S}_j[q]]](\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \dots \right) \right) \right) \right] . \quad (\text{A.13})
 \end{aligned}$$

Das Konzentrationsfeld außerhalb der Kugeln ist somit durch die Randbedingung im Unendlichen c_u , durch die (extern vorgegebene) Quelldichte $q(\vec{r})$ sowie durch eine unendliche Anzahl von Spiegelquellen *in* den Kugeln bestimmt.

Zur praktischen Berechnung des Konzentrationsfeldes ist Gl. (A.13) allerdings extrem ungeeignet, obwohl sie nur einfache und bekannte Operationen enthält. Warum? Die Antwort motiviert die folgenden Umformungen.

A.2 Multipolentwicklung des Feldes

Die Lösung (A.13) besteht aus der Summation über unendlich viele, teilweise einander aufhebender Spiegelquellen *in* den Kugeln. Man kann sich von der konkreten Lage und Gestalt dieser Spiegelladungen befreien, wenn man alle Spiegelquellen in einer Kugel durch *eine* Punktquelle im Kugelmittelpunkt mit geeigneten Parametern ersetzt. Als Parameter bieten sich die Multipolmomente an, die eine Zerlegung des Feldes nach Ordnungen $|\vec{r} - \vec{r}_k|^{-l-1}$; $l = 0, 1, \dots$ ermöglichen.

Zur Gewinnung der Multipolentwicklung numeriert man mit einem Index ν alle in der k -ten Kugel liegenden Punktquellen und mit μ alle Quelldichten (außer den $\hat{S}_k[q]$) durch. Mit dem so erhaltenen Satz Punktquellen $Q_{k\nu}$ an Punkten $\vec{r}_{k\nu}$ und den Quelldichten $q_{k\mu}$ lautet die Lösung

$$c(\vec{r}) = c_u + \frac{1}{4\pi D} \left[\int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \sum_{k=1}^K \left(\frac{\bar{Q}_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} + \int_{\mathcal{P}_k} \frac{\hat{S}_k[q](\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right) \right]$$

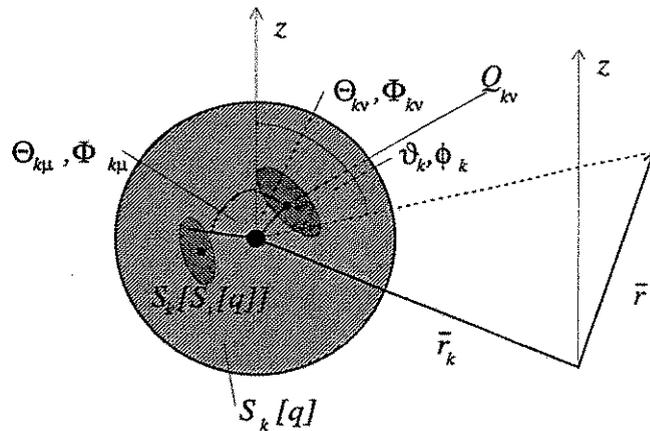


Abbildung A.1: Definition der in der Multipolentwicklung verwendeten Winkel

$$\left. + \sum_{\nu} \frac{Q_{k\nu}}{|\vec{r} - \vec{r}_{k\nu}|} + \sum_{\mu} \int_{P_k} \frac{q_{k\mu}(\vec{r}_{k\mu})}{|\vec{r} - \vec{r}_{k\mu}|} d^3\vec{r}_{k\mu} \right] \quad (\text{A.14})$$

Nun werden für jedes Präzipitat Kugelkoordinaten mit den Winkeln θ_k , ϕ_k und $\Theta_{k\nu}$, $\Phi_{k\nu}$ bzw. $\Theta_{k\mu}$, $\Phi_{k\mu}$ (siehe Bild A.1) eingeführt.

Setzt man die bekannte Formel

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_{k\nu}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{|\vec{r}_{k\nu} - \vec{r}_k|^l}{|\vec{r} - \vec{r}_k|^{l+1}} \sum_{m=-l}^l \bar{Y}_l^m(\Theta_{k\nu}, \Phi_{k\nu}) Y_l^m(\theta_k, \phi_k) \quad (\text{A.15})$$

mit den wie folgt definierten Kugelfunktionen

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} (-1)^m P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{A.16})$$

$$P_l^m(\cos\theta) = \frac{(-1)^{l+m}(l+m)!}{2^l l! (l-m)!} \sin^{-m}\theta \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} \sin^{2l}\theta \quad (\text{A.17})$$

in Gl. (A.14) ein, zieht die Summationen über ν bzw. μ sowie die Integrationen nach ganz innen und \bar{Q}_k mittels Einfügen eines KRONECKER-Symbols δ_{ql} in die l -Summe hinein, so erhält man

$$c(\vec{r}) = c_u + \frac{1}{4\pi D} \left[\int_g \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \sum_{k=1}^K \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_k|^{l+1}} \sum_{m=-l}^l (I_{kl}^m + M_{kl}^m) Y_l^m(\theta_k, \phi_k) \right] \quad (\text{A.18})$$

Dabei sind die

$$I_{kl}^m = \frac{4\pi}{2l+1} \int_{\mathcal{P}_k} \overline{Y_l^m}(\Theta_k, \Phi_k) \hat{S}_k[q](\vec{r}') |\vec{r}_k' - \vec{r}_k|^l d^3\vec{r}_k' \quad (\text{A.19})$$

die durch die externe Quelledichte (in einer einzelnen Kugel) induzierten Multipolmomente, während die

$$M_{kl}^m = \bar{Q}_k \delta_{0l} + \frac{4\pi}{2l+1} \left(\sum_{\nu} \overline{Y_l^m}(\Theta_{k\nu}, \Phi_{k\nu}) Q_{k\nu} |\vec{r}_{k\nu} - \vec{r}_k|^l + \sum_{\mu} \int_{\mathcal{P}_k} \overline{Y_l^m}(\Theta_{k\mu}, \Phi_{k\mu}) q_{k\mu}(\vec{r}_{k\mu}) |\vec{r}_{k\mu} - \vec{r}_k|^l d^3\vec{r}_{k\mu} \right) \quad (\text{A.20})$$

durch die gegenseitige Beeinflussung der Kugeln entstehen.

Damit ist das Ziel erreicht, die unendlich vielen Quellen in den Kugeln sind auf K Punktquellen, in denen dafür alle Multipolmomente vertreten sind, zurückgeführt. Natürlich hat die Lösung (A.18) nur außerhalb der Kugeln Sinn und ist dort mit (A.13) identisch. Genau auf der Oberfläche der k -ten Kugel divergiert jedoch scheinbar die Multipolentwicklung Gl. (A.18). Dies ist aber nicht der Fall, da (aufgrund der Definition der Spiegelladung)

$$\int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \int_{\mathcal{P}_k} \frac{\hat{S}_k[q](\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = 0 \quad \text{für} \quad \vec{r} \in \partial\mathcal{P}_k \quad (\text{A.21})$$

gilt.

Die unbekanntenen Multipolmomente M_{kl}^m kann man aufgrund der Orthogonalität der Kugelfunktionen (A.16) durch Multiplikation von (A.18) mit $\overline{Y_l^m}(\theta_{k'}, \phi_{k'})$ und Integration über die Oberfläche $\partial\mathcal{K}_{k'}$ der k' -ten Kugel unter Beachtung der Randbedingung (A.3) sowie von Gleichung (A.21) bestimmen

$$\frac{4\pi}{\sqrt{4\pi}} R_{k'}^2 (c^{eq}(R_{k'}) - c_u) \delta_{0l} = \frac{1}{4\pi D} R_{k'}^2 \left[\frac{1}{R_{k'}^{l+1}} M_{k'l}^{m'} + \sum_{k \neq k'} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (I_{kl}^m + M_{kl}^m) g_{k'kl}^{m'm} \right] \quad (\text{A.22})$$

Die rein geometrischen Größen

$$g_{k'kl}^{m'm} := \frac{1}{R_{k'}^2} \oint_{\vec{r} \in \partial\mathcal{P}_{k'}} \frac{\overline{Y_l^{m'}}(\theta_{k'}, \phi_{k'}) Y_l^m(\theta_k, \phi_k)}{|\vec{r}' - \vec{r}_k|^{l+1}} d\omega \quad (\text{A.23})$$

vermitteln dabei die Wechselwirkungen der Kugeln untereinander.

Teilt man Gleichung (A.22) durch R_k^2 und tauscht gestrichene und ungestrichene Indizes, so erhält man ein *lineares gekoppeltes System* für die Multipolmomente

$$\sqrt{4\pi} (c^{eq}(R_{k'}) - c_u) \delta_{0l} = \frac{1}{4\pi D} \left[\frac{M_{kl}^m}{R_k^{l+1}} + \sum_{k' \neq k}^K \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l'} g_{kk'l'}^{mm'} (I_{k'l'}^{m'} + M_{k'l'}^{m'}) \right] \quad (\text{A.24})$$

Die Idee der Multipolentwicklung des Konzentrationsfeldes in der Nähe von den Präzipitaten findet man bereits bei [Bra76, Fel76]. Allerdings wird dort weder eine Deposition betrachtet, noch ein Analogon zu Gleichung (A.24) angegeben, sondern die Entwicklung jeweils nach dem Monopol- oder Dipolterm abgebrochen.

A.3 Monopolterm

In dem unendlich großen Gleichungssystem (A.24) sind die Multipolmomente M_{kl}^m verschiedener Ordnungen miteinander gekoppelt. Da $M_{kl}^m = \mathcal{O}(R^l)$ und $g_{kk'l'}^{mm'} = \mathcal{O}(1/|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|^{l+1})$ gilt, ist die Koppelung von der Ordnung $(R/d)^l$ (R ein mittlerer Radius und d ein mittlerer Abstand).

Für die Simulation wird nun die Reihe (A.24) nach dem ersten Glied abgebrochen. Das verbleibende System lautet demnach (der Index m entfällt)

$$\sqrt{4\pi} (c^{eq}(R_k) - c_u) = \frac{1}{4\pi D} \left[\frac{M_{k0}}{R_k} + \sum_{k' \neq k} g_{kk'00} (I_{k'0} + M_{k'0}) \right] \quad (\text{A.25})$$

Abb. A.2 zeigt die zur Berechnung der $g_{kk'00}$ verwendeten geometrischen Beziehungen. Man erhält

$$\begin{aligned} g_{kk'00} &= \frac{1}{R_k^2} \oint_{\partial K_k} \frac{\overline{Y}_0^0(\theta_k, \phi_k) Y_0^0(\theta_{k'}, \phi_{k'})}{|\vec{r} - \vec{r}_{k'}|} d\sigma \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \int_{\theta=0}^{\pi} \frac{\sin \theta d\theta}{\sqrt{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|^2 + R_k^2 - 2R_k |\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}| \cos \theta}} \end{aligned}$$

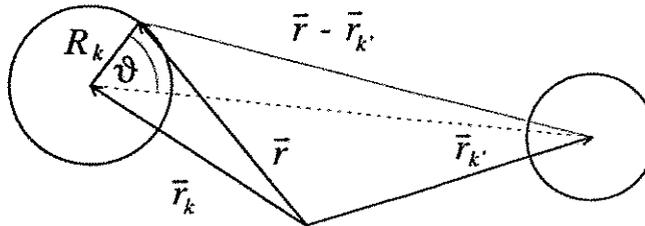


Abbildung A.2: Geometrische Größen zur Berechnung der Wechselwirkungselemente $g_{kk'00}$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \frac{1}{R_k |\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} \sqrt{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|^2 + R_k^2 - 2R_k |\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}| \cos \theta} \Big|_0^\pi \\
&= \frac{1}{2} \frac{1}{R_k |\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} ((|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}| + R_k) - (|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}| - R_k)) \\
&= \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} \quad . \quad (A.26)
\end{aligned}$$

Mit diesem Ergebnis sieht die Bestimmungsgleichung der M_{k0} wie folgt aus

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}^3 D} \left(\frac{M_{k0}}{R_k} + \sum_{k' \neq k}^K \frac{M_{k'0} + I_{k'0}}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} \right) = c^{eq}(R_k) - c_u \quad . \quad (A.27)$$

In dieser Näherung hat das Konzentrationsfeld folgende Gestalt

$$c(\vec{r}) = c_u + \frac{1}{4\pi D} \left[\int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sum_{k=1}^K \frac{M_{k0} + I_{k0}}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \right] \quad . \quad (A.28)$$

Die *physikalischen* Quellstärken Q_k bekommt man durch Integration des linearen Stromansatzes nach dem FICKSchen Gesetz

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} c(\vec{r}) \quad (A.29)$$

über das k -te Präzipitat

$$\begin{aligned}
Q_k &= -D \oint_{\partial\mathcal{K}_k} \vec{j} \cdot d\vec{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}^3} \sum_{k'=1}^K (M_{k'0} + I_{k'0}) \oint_{\partial\mathcal{K}_k} \frac{(\vec{r} - \vec{r}_{k'}) \cdot d\vec{\sigma}}{|\vec{r} - \vec{r}_{k'}|^3} \\
&= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} (M_{k0} + I_{k0}) \quad . \quad (A.30)
\end{aligned}$$

Setzt man dies nun in (A.27) ein und sortiert, so kommt man zu

$$\frac{1}{4\pi D} \left(\frac{Q_k}{R_k} - \sum_{k' \neq k}^K \frac{Q_{k'}}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} \right) = c^{eq}(R_k) - c_u + \frac{I_{k0}}{\sqrt{4\pi}^3 DR_k} \quad . \quad (A.31)$$

Unter Benutzung der Gl. (A.19) und Gl. (A.11) kann man dieses Ergebnis auch wie folgt aufschreiben

$$Q_k = 4\pi DR_k \left(c^{eq}(R_k) - \frac{1}{4\pi D} \left(\sum_{k' \neq k}^K \frac{Q_{k'}}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} + \int_{\mathcal{G}} \frac{q(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}_k|} d^3\vec{r}' \right) - c_u \right) \quad . \quad (A.32)$$

Die Quellstärke des k -ten Präzipitats ist somit proportional der Summe aus der Differenz zwischen der eigenen Gleichgewichtskonzentration und der Konzentration, die durch alle anderen Präzipitate sowie die externe Quelldichte $q(\vec{r})$ an seinem

Mittelpunkt erzeugt wird. Wird von außen kein Material zugeführt, so bleibt die Gl. (3.45) aus Abschnitt 3.2.2

$$Q_k = 4\pi DR_k \left(c^{eq}(R_k) - \frac{1}{4\pi D} \sum_{k \neq k'} \frac{Q_{k'}}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} - c_u(t) \right) \quad (\text{A.33})$$

übrig.

Abschließend sind folgende Bemerkungen zu machen

- Das System zur Bestimmung der Multipolmomente ist *linear*.
- Der verwendete Algorithmus ist problemlos auf höhere Ordnungen von Multipolmomenten erweiterbar. Dabei sind aber alle Multipolterme miteinander gekoppelt, außerdem nimmt die Zahl der Gleichungen rasch zu (für das Dipolmoment bereits die vierfache Anzahl im Vergleich zum Monopolmoment).
- Die physikalische Bedeutung der Multipolmomente muß geklärt werden. Der Monopolterm liefert dabei weiterhin die Materialbilanz.

Alle anderen Multipolterme führen aber zu einer *Anisotropie* des Konzentrationsfeldes um ein Präzipitat. Dadurch ist auch der Stofftransport anisotrop. Es gibt zwei Möglichkeiten, wie das Präzipitat darauf reagiert:

- Aufgrund der thermodynamischen Stabilität eines *kugelförmigen* Präzipitats solange $R_k < 7R^*$ [Mul63] (R^* ist der übersättigungsabhängige kritische Radius der Keimbildung) behält das Teilchen seine Form und *bewegt sich in Richtung der stärksten Stoffzufuhr*.
- Das Präzipitat bleibt an seinem Ort und verliert seine Kugelgestalt. Damit kann es nicht mehr durch einen einfachen Radius R_k beschrieben werden, sondern muß auf geeignete Weise parametrisiert werden. Das Gesamtsystem der Bestimmungsgleichungen (A.24) wird dann ebenfalls komplizierter, da bei der Integration über die Präzipitatoberfläche auf der rechten Seite von Gl. (A.22) *kein* KRONECKER-Symbol $\delta_{0l'}$ mehr auftaucht, sondern Konstanten, die von der aktuellen Form des Präzipitats abhängen.
- Auch eine Reaktionsbarriere für den Materialaustausch an der Präzipitatoberfläche (vergl. Abb. 3.4) ist im Rahmen dieses Algorithmus behandelbar [Str96].

Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch nur der Monopolterm im diffusionskontrollierten Grenzfall benutzt.

Anhang B

Zerlegung der Wechselwirkungsmatrix beim Vorliegen einer Punktsymmetrie im Ensemble

Die Anzahl K der mit dem Modell Gl. (3.45) und (3.50) behandelbaren Präzipitate ist aus Gründen der numerischen Stabilität beschränkt. Diese Stabilitätsgrenze ist durch den Algorithmus bei der Auflösung des linearen Gleichungssystems (3.49) bzw. (3.53) gegeben. Ist jedoch die Menge der Präzipitatzmittelpunkte $\{\vec{r}_k\}$ invariant unter einer Punktsymmetriegruppe, so kann man das lineare Gleichungssystem in mehrere unabhängige Teilprobleme zerlegen und somit die Stabilität erhöhen.

B.1 Allgemeines Problem

Zur Ableitung der gewünschten Gleichungen wird im folgenden aber umgekehrt vorgegangen: Beginnend von einem Ausgangsensemble wird die Anzahl der Präzipitate unter Zuhilfenahme einer Symmetriegruppe künstlich vergrößert. Dabei sieht man, wie sich die Wechselwirkungsmatrix bei dieser Operation verhält. Rückwirkend kann man dann den Algorithmus der Zerlegung der vergrößerten Wechselwirkungsmatrix in Teilprobleme ablesen.

B.1.1 Einführung einer Symmetrie

Gegeben sei ein Ensemble mit K Präzipitaten $\{(\vec{r}_1, R_1), \dots, (\vec{r}_K, R_K)\}$, sowie eine abstrakte Gruppe (\mathcal{G}, \circ) mit N Elementen g_ν , $\nu = 0, \dots, N-1$. Zu dieser existiere eine dreidimensionale orthogonale Darstellung mit Matrizen $\underline{\underline{S}}_\nu$

$$g_\nu \rightarrow \underline{\underline{S}}_\nu(g_\nu) \quad \text{mit} \quad \underline{\underline{S}}_\nu(g_\nu^{-1}) = \underline{\underline{S}}_\nu^{-1}(g_\nu) \stackrel{!}{=} \underline{\underline{S}}_\nu^\top(g_\nu) \quad . \quad (\text{B.1})$$

Per definitionem sei g_0 das Einselement und daher $\underline{\underline{S}}_0$ die 3×3 Einheitsmatrix.

Über eine kartesische Basis im Ortsraum definieren die Matrizen \underline{S}_ν Abbildungen von Ortsvektoren. Das Bild eines Vektors \vec{r} unter dieser Abbildung wird mit

$$\vec{r}_\nu := \underline{S}_\nu \cdot \vec{r} \quad (\text{B.2})$$

notiert. Die Menge aller zu den \underline{S}_ν gehörenden Abbildungen bildet eine orthogonale Punktsymmetriegruppe.

Mit diesen Abbildungen wird jetzt aus dem Ausgangsensemble mit K Präzipitaten ein neues Ensemble mit $N \times K$ Präzipitaten konstruiert

$$\{(\vec{r}_k, R_k)\} \rightarrow \{(\vec{r}_{\nu k}, R_{\nu k}) \mid \vec{r}_{\nu k} := \underline{S}_\nu \cdot \vec{r}_k\} \quad (\text{B.3})$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß keinerlei Präzipitate aufeinander abgebildet werden. Die Radien von Präzipitaten auf symmetrieäquivalenten Positionen können dabei (vorerst) beliebig gewählt werden. Die Menge von Präzipitatzmittelpunkten $\{\vec{r}_{\nu k}\}$ ist jetzt invariant unter den Operationen \underline{S}_ν .

Der umgedrehte Weg, beginnend vom vergrößerten Ensemble hin zu einem Ensemble mit nur K Präzipitaten, ist nicht eindeutig. Hat man ein Ensemble von $N \times K$ Präzipitaten, das unter den Abbildungen einer N -elementigen Punktsymmetriegruppe invariant ist, so suche man sich ein Teilensemble von K Präzipitaten, wobei keine zwei Präzipitate auf einer symmetrieäquivalenten Position sitzen. Nach einer Numerierung der Abbildungen nummeriere man jetzt alle Präzipitate entsprechend Regel (B.3).

B.1.2 Bemerkungen zur Symbolik

Die Mittelpunkte der Präzipitate des durch die Symmetrieeoperationen vergrößerten Ensembles werden durch zwei Indizes ν und k numeriert. Das erlaubt eine hierarchische Trennung der Informationen des Ausgangsensemles von den zusätzlich durch die Symmetrieeoperationen eingebrachten Informationen. Zur Durchführung und Verdeutlichung dieser Trennung wird im weiteren auch eine hierarchische Struktur der Matrizen und Vektoren benutzt. Dazu wird folgende Symbolik definiert: Eine Matrix $\underline{Y}^{(N)}$ mit einem oberen Index (N) ist eine $N \times N$ Matrix

$$\underline{Y}^{(N)} := \left(\underline{Y}_{\nu\mu}^{(K)} \right)_{NN} \quad (\text{B.4})$$

deren Elemente $K \times K$ -große Matrizen

$$\underline{Y}_{\nu\mu}^{(K)} := (y_{kl}(\nu, \mu))_{KK} \quad (\text{B.5})$$

sind. Die Indizes μ und ν laufen über die die Symmetrieeoperationen, die Indizes k und l über die Präzipitate des Ausgangsensemles. Ein analoges Schema (mit nur einem Index) gilt für Vektoren.

B.1.3 Aufstellung der Wechselwirkungsmatrix

Die $(N \times K)^2$ große Wechselwirkungsmatrix des neuen Ensembles sieht in dieser Blockschreibweise als Matrix von Matrizen wie folgt aus

$$\underline{\underline{W}}^{(N)} = \underline{\underline{C}}^{(N)} + \underline{\underline{R}}^{(N)} \quad \underline{\underline{C}}^{(N)} = \left(\underline{\underline{C}}_{\nu\mu}^{(K)} \right) \quad \underline{\underline{R}}^{(N)} = \text{diag} \left(\underline{\underline{R}}_0^{(K)}, \dots, \underline{\underline{R}}_{N-1}^{(K)} \right) \quad (\text{B.6})$$

mit den Teilmatrizen

$$\underline{\underline{C}}_{\nu\mu}^{(K)} = \left(\frac{1}{|\underline{\underline{S}}_\nu \cdot \vec{r}_k - \underline{\underline{S}}_\mu \cdot \vec{r}_l|} \right) \quad \nu = \mu \Rightarrow k \neq l \quad (\text{B.7})$$

$$\underline{\underline{R}}_\nu = \text{diag} \left(\frac{1}{R_{\nu 1}}, \dots, \frac{1}{R_{\nu K}} \right) \quad (\text{B.8})$$

Aufgrund der Orthogonalitätsrelation Gl. (B.1) sind von den N^2 Untermatrizen $\underline{\underline{C}}_{\nu\mu}^{(K)}$ nur höchstens N wirklich verschieden

$$\begin{aligned} |\underline{\underline{S}}_\nu \cdot \vec{r}_k - \underline{\underline{S}}_\mu \cdot \vec{r}_l| &= \left| \underline{\underline{S}}_\nu \cdot \left(\vec{r}_k - \underline{\underline{S}}_\nu^{-1} \cdot \underline{\underline{S}}_\mu \cdot \vec{r}_l \right) \right| \quad \underline{\underline{S}}_\kappa := \underline{\underline{S}}_\nu^{-1} \cdot \underline{\underline{S}}_\mu \\ &= \sqrt{\left(\vec{r}_k - \underline{\underline{S}}_\kappa \cdot \vec{r}_l \right)^\top \cdot \underline{\underline{S}}_\nu^\top \cdot \underline{\underline{S}}_\nu \cdot \left(\vec{r}_k - \underline{\underline{S}}_\kappa \cdot \vec{r}_l \right)} \\ &= \left| \vec{r}_k - \underline{\underline{S}}_\kappa \cdot \vec{r}_l \right| \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Abhängig von der Gruppe (\mathcal{G}, \circ) kann man nun eine Matrix $\underline{\underline{X}}^{(N)}$ so wählen, daß nach einer Ähnlichkeitstransformation

$$\underline{\underline{\tilde{C}}}^{(N)} := \left(\underline{\underline{X}}^{(N)} \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{C}}^{(N)} \cdot \underline{\underline{X}}^{(N)} \quad (\text{B.10})$$

in der transformierten Matrix $\underline{\underline{\tilde{C}}}^{(N)}$ einige Elemente (=Untermatrizen!) zu Null werden. Im günstigsten Fall kann man $\underline{\underline{C}}^{(N)}$ auf sogenannte „Blockdiagonalform“ bringen. Dann zerfällt das ursprünglich $N \times K$ große Problem in mehrere unabhängige Teilprobleme.

B.2 Zyklische Gruppen mit N Elementen

Zyklische Gruppen sind besonders einfach, da sie nur ein *erzeugendes Element* g_1 haben, aus dem alle anderen durch Potenzen hervorgehen:

$$g_\nu = g_1^\nu \quad (\text{B.11})$$

Die Gruppenoperation ist gegeben durch

$$g_\nu \circ g_\mu = g_{(\nu+\mu) \bmod N} \quad (\text{B.12})$$

Mögliche dreidimensionale Darstellungen einer zyklischen Gruppe mit N Elementen sind die N -elementige Drehgruppe C_N oder (nur für gerade N) die N -elementige Drehspiegelgruppe S_N [Bel88].

Bei Verwendung einer zyklischen Punktsymmetriegruppe zur Ensemblevergrößerung gilt aufgrund der Beziehungen Gl. (B.9) und Gl. (B.12) für die Matrizen $\underline{\underline{C}}^{(K)}$

$$\underline{\underline{C}}_{\nu\mu}^{(N)} = \left(\frac{1}{|\underline{\underline{r}}_k - \underline{\underline{S}}_k \cdot \underline{\underline{r}}_l|} \right) =: \underline{\underline{C}}_{\kappa}^{(K)} \quad \kappa := (\mu - \nu) \bmod N \quad . \quad (\text{B.13})$$

Die Matrix $\underline{\underline{C}}^{(N)}$ hat somit die spezielle Gestalt

$$\underline{\underline{C}}^{(N)} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{C}}_0^{(K)} & \underline{\underline{C}}_1^{(K)} & \underline{\underline{C}}_2^{(K)} & \dots & \underline{\underline{C}}_{N-1}^{(K)} \\ \underline{\underline{C}}_{N-1}^{(K)} & \underline{\underline{C}}_0^{(K)} & \underline{\underline{C}}_1^{(K)} & \dots & \underline{\underline{C}}_{N-2}^{(K)} \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \underline{\underline{C}}_1^{(K)} & \underline{\underline{C}}_2^{(K)} & \underline{\underline{C}}_3^{(K)} & \dots & \underline{\underline{C}}_0^{(K)} \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{B.14})$$

Eine Matrix mit einer derartigen Anordnung der Elemente heißt ebenfalls zyklisch. Mit einer Transformationsmatrix $\underline{\underline{X}}^{(N)}$ (und ihrer Inversen) kann man eine zyklische Matrix durch eine Ähnlichkeitstransformation in Blockdiagonalform bringen [Sti79]

$$\underline{\underline{X}}^{(N)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\exp -\frac{2\pi i \nu \mu}{N} \right)_{NN} \otimes \underline{\underline{I}}^{(K)} \quad (\text{B.15})$$

$$\left(\underline{\underline{X}}^{(N)} \right)^{-1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\exp \frac{+2\pi i \nu \mu}{N} \right)_{NN} \otimes \underline{\underline{I}}^{(K)} \quad (\text{B.16})$$

ν und μ sind dabei die Spalten- und Zeilenindizes, $\underline{\underline{I}}^{(K)}$ bezeichnet die $K \times K$ Einheitsmatrix.

Die aus dieser Transformation resultierende Blockdiagonalmatrix $\underline{\underline{\tilde{C}}}^{(N)}$ hat die Gestalt

$$\underline{\underline{\tilde{C}}}^{(N)} = \text{diag} \left(\underline{\underline{\Lambda}}^{(K)}(0), \dots, \underline{\underline{\Lambda}}^{(K)}(N-1) \right) \quad (\text{B.17})$$

mit den (matrixwertigen) Eigenwerten

$$\underline{\underline{\Lambda}}^{(K)}(\nu) = \sum_{\mu=0}^{N-1} \underline{\underline{C}}_{\mu}^{(K)} \lambda_{\nu}^{-\mu} \quad \lambda_{\nu} = e^{2\pi i \frac{\nu}{N}} \quad . \quad (\text{B.18})$$

Eine zyklische Matrix hat ein vollständiges, orthogonales System von Eigenvektoren, was angesichts ihrer komplexen Eigenwerte nicht unbedingt selbstverständlich ist.

B.3 Zerlegung der Wechselwirkungsmatrix bei Vorliegen einer zyklischen Punktsymmetriegruppe

B.3.1 Einfacher Fall: offenes Ensemble

Der aus Sicht der Computersimulation einfachste Fall ist das DIRICHLET-Problem eines sphärischen Ensembles. Transformiert man den Vorfaktor $1/(4\pi D)$ in die Zeitskala, lautet das zu lösende Gleichungssystem bei Vorliegen einer zyklischen Punktsymmetriegruppe

$$\left(\underline{\underline{C}}^{(N)} + \underline{\underline{R}}^{(N)} \right) \cdot \underline{\underline{Q}}^{(N)} = \underline{\underline{c}}^{(N)} \quad (\text{B.19})$$

$\underline{\underline{c}}^{(N)}$ ist durch

$$\underline{\underline{c}}^{(N)} = \begin{pmatrix} c_0^{(K)} \\ \vdots \\ c_{N-1}^{(K)} \end{pmatrix} \quad \underline{\underline{c}}_{\nu}^{(K)} = \begin{pmatrix} c^{eq}(R_{\nu 1}) - c_u \\ \vdots \\ c^{eq}(R_{\nu K}) - c_u \end{pmatrix} \quad (\text{B.20})$$

gegeben und $\underline{\underline{Q}}^{(N)}$ wird entsprechend Abschnitt B.1.2 gebildet.

Zur Ausreduktion von Gleichung (B.19) wird sie von links mit $\left(\underline{\underline{X}}^{(N)} \right)^{-1}$ multipliziert und eine „nahrhafte Eins“ $\underline{\underline{X}}^{(N)} \cdot \left(\underline{\underline{X}}^{(N)} \right)^{-1}$ zwischen Matrix und Vektor eingeschoben

$$\begin{aligned} \left(\underline{\underline{X}}^{(N)} \right)^{-1} \cdot \left(\underline{\underline{C}}^{(N)} + \underline{\underline{R}}^{(N)} \right) \cdot \underline{\underline{X}}^{(N)} \cdot \underbrace{\left(\underline{\underline{X}}^{(N)} \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{Q}}^{(N)}}_{=:\tilde{\underline{\underline{Q}}}^{(N)}} &= \underbrace{\left(\underline{\underline{X}}^{(N)} \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{c}}^{(N)}}_{=:\tilde{\underline{\underline{c}}}^{(N)}} \\ &\Downarrow \\ \left(\tilde{\underline{\underline{C}}}^{(N)} + \tilde{\underline{\underline{R}}}^{(N)} \right) \cdot \tilde{\underline{\underline{Q}}}^{(N)} &= \tilde{\underline{\underline{c}}}^{(N)} \quad (\text{B.21}) \end{aligned}$$

Während die Matrix $\tilde{\underline{\underline{C}}}^{(N)}$ jetzt Blockdiagonalform hat, gilt das für die transformierte Radienmatrix $\tilde{\underline{\underline{R}}}^{(N)}$ bedauerlicherweise nicht mehr. Ihre Elemente lauten

$$\tilde{\underline{\underline{R}}}_{\nu\mu}^{(K)} = \frac{1}{N} \left(\sum_{\xi=0}^{N-1} \exp \left(\frac{2\pi i}{N} (\nu - \mu) \xi \right) \underline{\underline{R}}_{\xi}^{(K)} \right) \quad (\text{B.22})$$

Im Vergleich zur Ausgangsgleichung (B.19) haben sich die Reihen dennoch deutlich gelichtet, da die $\tilde{\underline{\underline{R}}}_{\nu\mu}^{(K)}$ selbst Diagonalmatrizen sind. Damit sollte sich auch die Kondition dieses Systems im Vergleich zum Ausgangssystem von Gl. (B.19) verbessern.

Eine entscheidende Vereinfachung ergibt sich unter der Forderung, daß Präzipitate an symmetrieäquivalenten Positionen auch gleiche Radien haben

$$R_{\nu k} \stackrel{!}{=} R_{0k} \quad . \quad (B.23)$$

Unter dieser Bedingung ist auch $\tilde{R}_0^{(N)}$ eine Diagonalmatrix. Damit zerfällt das originale $(N \times K)^2$ große Problem (B.19) in N Einzelprobleme der Größe K^2 .

Unter der Forderung (B.23) reduziert sich die rechte Seite von Gl. (B.21)

$$\tilde{c}_\nu^{(K)} = \sqrt{N} c_0^{(K)} \delta_{\nu 0} \quad . \quad (B.24)$$

Das erlaubt die triviale Lösung der $N - 1$ Teilprobleme ($\nu = 1, \dots, N - 1$)

$$\tilde{Q}_\nu^{(K)} = \underline{0} \quad \nu = 1, \dots, N - 1 \quad . \quad (B.25)$$

Somit bleibt nur noch ein einziges K^2 großes Gleichungssystem übrig. Ausgeschrieben lautet es

$$\frac{\tilde{Q}_{0k}}{R_{0k}} + \sum_{\nu=0}^{N-1} \sum_{\substack{l=1 \\ \nu=0 \Rightarrow l \neq k}}^K \frac{\tilde{Q}_{0l}}{|\vec{r}_k - \underline{S}_\nu \cdot \vec{r}_l|} = \sqrt{N} (c^{eq}(R_{0k}) - c_u) \quad . \quad (B.26)$$

Bei der Rücktransformation der $\tilde{Q}_0^{(K)}$ in die originalen Quellstärken ergeben sich für symmetrieäquivalente Präzipitate gleiche Quellstärken. Die Forderung Gl. (B.23) bleibt somit im Verlauf der Evolution erhalten.

Den Faktor \sqrt{N} auf der rechten Seite von Gl. (B.26) kann man mit dem entsprechenden Faktor bei der Rücktransformation kürzen. Das so entstandene System hätte man sicher ohne die komplizierte Theorie oben hinschreiben können. Wie aber bereits bemerkt, bringt eine Vergrößerung des Ensembles unter der Forderung Gl. (B.23) *keine* Verbesserung der statistischen Signifikanz. Haben die Präzipitate auf symmetrieäquivalenten Punkten aber *unterschiedliche* Radien, so verbessert sich die statistische Signifikanz von Aussagen. Der obige systematische Zugang zu diesem Problem zeigt, daß auch in diesem Fall eine wesentliche Vereinfachung des Originalproblems möglich ist.

B.3.2 Zerlegung des „kompliziertesten Problems“

Das aus programmtechnischer Sicht komplexeste Problem im Rahmen dieser Simulation ist die Berechnung der Quellstärken eines Ensembles mit einem großen zentralen Präzipitat (Kap. 4.2.1), F zusätzlichen festen Punktquellen und der Forderung der Gesamtmaterialerhaltung.

Bei der Einführung einer Punktsymmetrie muß das zentrale Präzipitat extra behandelt werden, da die Symmetrioperationen es auf sich selbst abbilden. Sein Radius und seine Quellstärke werden in diesem Abschnitt mit den Symbolen R^z bzw. Q^z bezeichnet. Aufgrund der Orthogonalität der Darstellung der Gruppe

haben alle symmetrieäquivalenten Präzipitate den gleichen Abstand zum Zentrum des Ensembles

$$\frac{1}{|\vec{r}_k|} = \frac{1}{|\underline{S}_\nu \cdot \vec{r}_k|} =: a_k \quad (\text{B.27})$$

Zur einfacheren Schreibweise werden noch Vektoren

$$\underline{a}^{(N)} := \begin{pmatrix} \underline{a}^{(K)} \\ \vdots \\ \underline{a}^{(K)} \end{pmatrix} \quad (N \text{ Elemente}) \quad \text{und} \quad \underline{a}^{(K)} := \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_K \end{pmatrix} \quad (\text{B.28})$$

definiert.

Zusätzliche feste Punktquellen werden bei der Behandlung sich auflösender Präzipitate benötigt (Abschnitt 3.3). Damit gehorchen diese Quellen genau wie die Präzipitate den gleichen Symmetrieeoperationen.

Der Korrekturterm von Gl. (3.65) läßt sich ebenfalls in Blockschreibweise darstellen. Dazu werden eine Matrix $\underline{C}'^{(N)}$ (der ' soll auf die festen Quellen hinweisen) und ein Vektor der festen Quellstärken $\underline{Q}'^{(N)}$ analog den Regeln in Abschnitt B.1.2 eingeführt. Allerdings ist zu beachten, daß die Elemente von $\underline{C}'^{(N)}$ $K \times F$ dimensionale Matrizen und die Elemente von $\underline{Q}'^{(N)}$ F -elementige Vektoren sind¹.

Die Gesamtmaterialehaltung hingegen ist von der Symmetriegruppe unabhängig. Da c_u zu einer Variablen wird, ist $\underline{c}^{(N)}$ von Gl. (B.20) zu modifizieren

$$\underline{c}^{(K)} = \begin{pmatrix} c^{eq}(R_{\nu 1}) \\ \vdots \\ c^{eq}(R_{\nu K}) \end{pmatrix} \quad (\text{B.29})$$

Die aus diesen Überlegungen resultierende Bestimmungsgleichung der Quellstärken sowie von c_u mit einer zusätzlichen Zeile und Spalte für das zentrale Präzipitat ergibt analog den Gl. (3.53) und (3.65)

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{R^z} & \underline{a}^{(N)\top} & 1 \\ \underline{a}^{(N)} & \underline{W}^{(N)} & \underline{1} \\ 1 & \underline{1}^\top & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Q^z \\ \underline{Q}^{(N)} \\ c_u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c^{eq}(R^z) \\ \underline{c}^{(N)} \\ -Q^{ext} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \underline{a}'^{(N)\top} \\ \underline{C}'^{(N)} \\ \underline{1}^\top \end{pmatrix} \cdot \underline{Q}'^{(N)} \quad (\text{B.30})$$

Mit einer Transformationsmatrix

$$\underline{X}^{(N+2)} := \begin{pmatrix} 1 & \underline{0}^\top & 0 \\ \underline{0} & \underline{X}^{(N)} & \underline{0} \\ 0 & \underline{0}^\top & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.31})$$

bringt man es auf die Blockform

¹Bei der folgenden Ähnlichkeitstransformation ist hier deshalb die „nahrhafte Eins“ $\underline{X}^{(N)}$ ($\underline{X}^{(N)}$)⁻¹ nach Gl. (B.15) bzw. (B.16) mit der $F \times F$ -dimensionalen Einheitsmatrix zu verwenden.

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{N} \underline{a}^{(K)\top} \underline{0}^\top \dots \underline{0}^\top & 1 \\ \sqrt{N} \underline{a}^{(K)} & & \sqrt{N} \underline{1} \\ \underline{0} & & \underline{0} \\ \vdots & \underline{\underline{W}}^{(N)} & \vdots \\ \underline{0} & & \underline{0} \\ 1 & \sqrt{N} \underline{1}^\top \underbrace{\underline{0}^\top \dots \underline{0}^\top}_{N-1 \text{ mal}} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Q^z \\ \underline{Q}^{(N)} \\ c_u \end{pmatrix} = \quad (\text{B.32})$$

$$\begin{pmatrix} c^{eq}(R^z) \\ \underline{\tilde{c}}^{(N)} \\ -Q^{ext} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \sqrt{N} \underline{a}^{(K)\top} \underline{0}^\top \dots \underline{0}^\top \\ \underline{\tilde{C}}^{(N)} \\ \sqrt{N} \underline{1}^\top \underline{0}^\top \dots \underline{0}^\top \end{pmatrix} \cdot \underline{\tilde{Q}}^{(N)}$$

Die beiden zusätzlichen Zeilen und Spalten für Materialerhaltung und zentrales Präzipitat verhalten sich doch anders als der Rest der Matrix.

Im Spezialfall von gleichen Radien Gl. (B.23) werden wieder $N - 1$ Matrixgleichungen trivial gelöst. Das verbleibende $(K + 2)^2$ große System lautet

$$\begin{aligned} \frac{Q^z}{R^z} + \sqrt{N} \sum_{k=1}^K \frac{\tilde{Q}_{0k}}{|\vec{r}_k|} + c_u &= c^{eq}(R^z) - N \sum_{f=1}^F \frac{Q_{0f}}{|\vec{r}_f|} \\ \frac{\tilde{Q}_{0k}}{R_{0k}} + \sum_{l=1}^K \sum_{\nu=0}^{N-1} \frac{\tilde{Q}_{0l}}{|\vec{r}_k - \underline{S}_\nu \cdot \vec{r}_l|} + \sqrt{N} c_u &= \sqrt{N} c^{eq}(R_{0k}) - \sqrt{N} \sum_{f=1}^F \sum_{\nu=0}^{N-1} \frac{\tilde{Q}_{0f}}{|\vec{r}_k - \underline{S}_\nu \cdot \vec{r}_f|} \\ Q^z + \sqrt{N} \sum_{l=1}^K \tilde{Q}_{0l} &= -Q^{ext} - \sqrt{N} \sum_{f=1}^F \tilde{Q}_{0f} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

aus dem die Quellstärken über

$$Q_{\nu k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \tilde{Q}_{0k} \quad (\text{B.34})$$

berechnet werden.

Anhang C

Übergang zum Kontinuumsmodell

C.1 Problem

Der im Kapitel 3 benutzte Zugang zur Simulation der OSTWALD-Reifung basiert auf der Computersimulation eines endlichen Ensembles sphärischer Präzipitate an Punkten \vec{r}_k und Radien $R_k(t)$. Die Evolution eines solchen Ensembles wird durch die Gleichungen (3.45) und (3.50)

$$\frac{Q_k(t)}{R_k(t)} + \sum_{l \neq k} \frac{Q_l(t)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} = 4\pi D \left(c_\infty \left(1 + \frac{R_c}{R_k(t)} \right) - c_u \right) \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{4\pi}{V_m} R_k^2 \frac{d}{dt} R_k = -Q_k \quad (\text{C.2})$$

beschrieben. Auf der rechten Seite von Gl. (C.1) wurde die Exponentialfunktion in der GIBBS-THOMSON-Gleichung linearisiert. Im weiteren wird von einem Ensemble mit einer konstanten Präzipitatchichte n_0 ausgegangen. Alle Präzipitate haben zu Beginn den gleichen Radius R_0 .

Für die lineare Stabilitätsanalyse im Abschnitt 4.1.3 wird aber eine „kontinuierliche Version“ dieses Modells gebraucht. „Kontinuierlich“ bedeutet dabei die Ersetzung der Menge von Punktquellen $\{Q_k(t)\}$ durch eine stetige Funktion $Q(\vec{r}, t)$ und der Menge der Radien $\{R_k(t)\}$ durch eine Funktion $R(\vec{r}, t)$. Letzteres erfordert, daß im Ensemble überhaupt eine eindeutige Zuordnung vom Ort \vec{r} zum Radius existiert und ist somit äquivalent zu der Forderung Gl. (4.6).

Bei diesem Übergang ist aber das *computerexperimentelle* Ergebnis zu berücksichtigen, daß die anfängliche reziproke diffusive Abschirmlänge $\kappa^2 := 4\pi n_0 R_0$ die Strukturbildung kontrolliert. Daher wird gefordert, daß beim Übergang zum kontinuierlichen Ensemble κ erhalten bleibt.

C.2 Räumliche Skalierung des Ensembles

Die Idee zur Einführung einer Quelledichte besteht in der Verringerung des Präzipitatabstandes. Zur Einführung einer Längenskala \bar{d} beginnt man bei den sogenannten VORONOI-Zellen [Ard72] der Präzipitate

$$\Delta V_k := \{\bar{r} \mid \forall k' \neq k : |\bar{r} - \bar{r}_k| < |\bar{r} - \bar{r}_{k'}|\} , \quad (\text{C.3})$$

also der Menge aller Punkte, die am nächsten zum Punkt \bar{r}_k sind¹.

Schreibt man $|\Delta V_k|$ für das Volumen von ΔV_k , so kann man im thermodynamischen Limit $K \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, n_0 = K/V = \text{const}$ eine Längenskala definieren

$$\bar{d}_0^3 := |\overline{\Delta V}| := \lim_{\substack{K \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} \frac{\sum_k |\Delta V_k|}{K} . \quad (\text{C.4})$$

Da die räumliche Präzipitatverteilung homogen ist, haben alle VORONOI-Zellen ungefähr die selbe Größe

$$\forall k : \frac{|\Delta V_k|}{|\overline{\Delta V}|} \approx 1 . \quad (\text{C.5})$$

Der im Abschnitt E erläuterte Setzalgorithmus garantiert diese Forderung. \bar{d}_0 ist damit ein Maß für den mittleren Abstand eines Präzipitats zu seinen nächsten Nachbarn. Zwischen der anfänglichen Präzipitatanzahldichte n_0 und der dazugehörigen Längenskala \bar{d}_0 besteht die Beziehung

$$n_0 = \frac{1}{\bar{d}_0^3} . \quad (\text{C.6})$$

\bar{d}_0 ist somit die Gitterkonstante, die man erhält, wenn man die vorhandenen Präzipitate auf ein primitiv-kubisches (sc) Gitter setzt.

Der Anfangsradius läßt sich über

$$R_0 = \frac{\bar{d}_0^3 \kappa^2}{4\pi} \quad (\text{C.7})$$

durch κ und \bar{d}_0 ausdrücken.

Das Ziel ist jetzt, den Präzipitatabstand zu verkleinern, wobei aber – wie im vorigen Abschnitt gefordert – κ erhalten bleiben soll. Dazu wird eine neue Längenskala

$$\bar{d}_\xi := \bar{d}_0(1 - \xi) \quad (\text{C.8})$$

definiert. Zu dieser Längenskala gehört eine Präzipitatanzahldichte

$$n_\xi = \frac{1}{\bar{d}_\xi^3} . \quad (\text{C.9})$$

Die Forderung eines konstanten κ verlangt eine Veränderung des Anfangsradius

$$R_\xi = \frac{\bar{d}_\xi^3 \kappa^2}{4\pi} . \quad (\text{C.10})$$

Man sieht, daß der Volumenanteil \check{v} bei Variation von ξ nicht invariant ist.

¹Wenn die Präzipitate auf einem Gitter sitzen, dann sind alle VORONOI-Zellen gleich groß und heißen WIGNER-SEITZ-Zellen.

C.3 Das kontinuierliche Modell

Zur Einführung des kontinuierlichen Modells werden die Radien skaliert

$$\rho_k(t) := \frac{R_k(t)}{R_\xi} \quad \rho_c := \frac{R_c}{R_\xi} \quad (C.11)$$

Die Skalierung der Kapillaritätslänge ist dabei notwendig, damit die rechte Seite von Gl. (C.1) bei der folgenden Variation von ξ invariant bleibt.

Als nächster Schritt werden eine stetige Funktion $Q(\vec{r}, t)$ für die Quellstärke und ein skaliertes Radius $\rho(\vec{r}, t)$ als Interpolation zwischen den Punkten \vec{r}_k

$$Q(\vec{r}_k, t) := \frac{4\pi R_0}{\bar{d}_\xi^3 \kappa^2} Q_k(t) \quad (C.12)$$

$$\rho(\vec{r}_k) := \rho_k(t) \quad (C.13)$$

definiert.

Setzt man das in die Bestimmungsgleichung (C.1) ein, erhält man

$$\frac{Q(\vec{r}_k, t) \bar{d}_\xi^3 \kappa^2}{4\pi R_0 R_\xi \rho_k(t)} + \frac{\kappa^2}{4\pi R_0} \sum_{l \neq k} \frac{Q(\vec{r}_l, t)}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \bar{d}_\xi^3 = 4\pi D \left(c_\infty \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_k(t)} \right) - c_u \right) \quad (C.14)$$

Im Grenzübergang $\xi \rightarrow 1-0$ und unter der Bedingung von Gl. (C.5) approximiert die Summe auf der linken Seite dieser Gleichung ein RIEMANN-Integral. Durch Einsetzen der Gl. (C.10) bekommt man

$$\frac{Q(\vec{r}, t)}{R_0 \rho(\vec{r}, t)} + \frac{\kappa^2}{4\pi R_0} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{Q(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' = 4\pi D \left(c_\infty \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho} \right) - c_u \right) \quad (C.15)$$

Durch Definition einer Radienfunktion $R(\vec{r}, t)$

$$R(\vec{r}, t) := R_0 \rho(\vec{r}, t) \quad (C.16)$$

und Ersetzen von κ erhält man endgültig

$$\frac{Q(\vec{r}, t)}{R(\vec{r}, t)} + n_0 \int_{\mathbf{R}^3} \frac{Q(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' = 4\pi D \left(c_\infty \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho} \right) - c_u \right) \quad (C.17)$$

Zu skalieren sind auch die Materialbilanzen Gl. (C.2)

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{V_m} R_\xi^3 \rho^2(\vec{r}, t) \frac{d}{dt} \rho(\vec{r}, t) &= -Q(\vec{r}, t) \frac{\bar{d}_\xi^3 \kappa^2}{4\pi R_0} \\ \frac{4\pi}{V_m} R^2(\vec{r}, t) \frac{d}{dt} R^2(\vec{r}, t) &= -Q(\vec{r}, t) \left(\frac{4\pi R_0}{\bar{d}_\xi^3 \kappa^2} \right)^2 \end{aligned} \quad (C.18)$$

Den Faktor auf der rechten Seite kann man mit der Skalierung

$$t' := \left(\frac{4\pi R_0}{\bar{d}_\xi^3 \bar{\kappa}^2} \right)^2 t \quad (\text{C.19})$$

der Zeit eliminieren. In den so skalierten Größen sehen die Materialbilanzen dann wie folgt aus (der ' an der Zeit wird wieder weggelassen)

$$\frac{4\pi}{V_m} R^2(\vec{r}, t) \frac{d}{dt} R^2(\vec{r}, t) = -Q(\vec{r}, t) \quad (\text{C.20})$$

C.4 Bemerkung für den Übergang zum kontinuierlichen Modell bei einem räumlich inhomogenes Ensemble

In einem räumlich inhomogenen Ensemble sind sowohl Anfangspräzipitattichte wie auch Anfangsradius und damit auch die reziproke Abschirmlänge ortsabhängig

$$\kappa^2(\vec{r}) = 4\pi n_0(\vec{r}) R_0(\vec{r}) \quad (\text{C.21})$$

Die mittlere Präzipitattichte \bar{n}_0 und der mittlere Radius \bar{R}_0 definieren eine Längenskala \bar{d}_0 und eine mittlere reziproke Abschirmlänge $\bar{\kappa}$

$$\bar{d}_0^3 = \frac{1}{\bar{n}_0} \quad \bar{\kappa}^2 = 4\pi \bar{n}_0 \bar{R}_0 \quad (\text{C.22})$$

Die Forderung der Konstanz von $\bar{\kappa}$ bei Skalierung des Abstands mit Gl. (C.8) führt auf das Transformationsgesetz der mittleren Größen

$$\bar{n}_\xi = \frac{1}{\bar{d}_\xi^3} \quad \bar{R}_\xi = \frac{\bar{d}_\xi^3 \bar{\kappa}^2}{4\pi} \quad (\text{C.23})$$

Die kontinuierlichen Größen werden wie folgt definiert

$$Q(\vec{r}_k, t) := \frac{4\pi R_0}{\bar{d}_\xi^3 \bar{\kappa}^2} Q_k(t) \quad (\text{C.24})$$

$$\rho(\vec{r}_k) := \frac{R_k(t)}{\bar{R}_\xi} \quad (\text{C.25})$$

$$\nu(\vec{r}) := \frac{n_0(\vec{r})}{\bar{n}_\xi} \quad (\text{C.26})$$

Das Analogon zu Gl. (C.5) lautet

$$\frac{|\Delta V_k|}{\bar{d}_\xi^3} \approx \frac{1}{\nu(\vec{r})} \quad (\text{C.27})$$

Damit erhält man als Analogon für Gl. (C.17)

$$\frac{Q(\vec{r}, t)}{R(\vec{r}, t)} + \int_{\mathbf{R}^3} \frac{Q(\vec{r}', t)n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' = 4\pi D \left(c_\infty \left(1 + \frac{R_c}{R(\vec{r}, t)} \right) - c_u \right) \quad (\text{C.28})$$

Im Gegensatz zu Gl. (4.8) steht hier die Anzahldichte mit unter dem Integral. Für anfänglich räumlich konstante Dichten sind jedoch beide Formel äquivalent.

Anhang D

Ewald-Summen auf d -dimensionalen Gittern

In den Abschnitten 4.3 und 4.4 werden unendlich ausgedehnte Präzipitatensembles durch periodische Fortsetzung einer Elementarzelle in einem Gitter modelliert. Für derartige Konfigurationen hat die Summe in Gl. (3.45) eine formale Divergenz. Ein analoges Divergenzproblem tritt bei der Berechnung von Gitterenergien in dreidimensionalen ionischen Kristallen auf (MADELUNG-Konstante [Zi74]). Mit der Methode der EWALD-Summation [Zi74, Ewa21] kann man dieses Problem umgehen.

Die EWALD-Summation wurde ursprünglich für eine periodische Fortsetzung in drei Dimensionen entwickelt. In den Abschnitten 4.3 und 4.4 werden aber auch zwei- und eindimensionale periodische Fortsetzungen von Präzipitatensembles betrachtet. Die auch bei diesen Modellen auftretenden formalen Divergenzen verlangen somit eine generelle Lösung der Summation über ein d -dimensionales Gitter im \mathbb{R}^3 ($d \leq 3$). Da die OSTWALD-Reifung auch in zweidimensionalen Räumen (etwa Wachstumsinseln auf Oberflächen) eine wichtige Rolle spielt, soll auch das Analogon für d -dimensionale Gitter im \mathbb{R}^2 ($d \leq 2$) betrachtet werden.

D.1 EWALD-Summen im \mathbb{R}^3

Für das OSTWALD-Reifen auf ein-, zwei- und dreidimensionalen Gittern im \mathbb{R}^3 werden Summen des Typs

$$E_{3d}(\vec{r}) := \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}|} \quad \vec{r} \in \mathbb{R}^3 \quad (\text{D.1})$$

über ein d -dimensionales Gitter ($d = 1, 2, 3$) mit den Basisvektoren \vec{g}_α und Gittervektoren

$$\vec{g} = \sum_{\alpha=1}^d n^\alpha \vec{g}_\alpha \quad n^\alpha \in \mathbb{Z} \quad (\text{D.2})$$

benötigt. Mit der parametrischen Darstellung [Zi74]

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-z^2 \rho^2} d\rho = \frac{1}{|z|} \quad (\text{D.3})$$

wird (D.1) umgeformt

$$\sum_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \left[\sum_{\{\vec{g}\}} e^{-(\vec{r} - \vec{g})^2 \rho^2} \right] d\rho \quad (\text{D.4})$$

Das Integral wird an einer beliebigen Stelle G aufgespalten. Der zweite Teil wird mit der GAUSSSchen komplementären Fehlerfunktion

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz \quad (\text{D.5})$$

ausgedrückt

$$E_{3d}(\vec{r}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^G \left[\sum_{\{\vec{g}\}} e^{-(\vec{r} - \vec{g})^2 \rho^2} \right] d\rho + \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}|} \operatorname{erfc}(G|\vec{r} - \vec{g}|) \quad (\text{D.6})$$

Da die Funktion $\operatorname{erfc}(x)$ für große x sehr schnell verschwindet, ist die verbleibende Gittersumme schnell konvergent.

Zur Berechnung des verbleibenden Integrals wird der Vektor \vec{r} in einen Anteil \vec{r}_{\parallel} , parallel zu den Gittervektoren und einen Anteil \vec{r}_{\perp} senkrecht zu den Gittervektoren¹

$$\vec{r} = \vec{r}_{\parallel} + \vec{r}_{\perp} \quad \text{mit} \quad \vec{r}_{\perp} \cdot \vec{g}_i = 0 \quad \text{und} \quad \vec{r}_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\perp} = 0 \quad (\text{D.7})$$

aufgespalten. Das Argument der Exponentialfunktion zerfällt dann in zwei Teile

$$(\vec{r} - \vec{g})^2 = r_{\perp}^2 + (\vec{r}_{\parallel} - \vec{g})^2 \quad (\text{D.8})$$

Der Integrand sieht damit so aus

$$\sum_{\{\vec{g}\}} e^{-(\vec{r} - \vec{g})^2 \rho^2} = e^{-r_{\perp}^2 \rho^2} \sum_{\{\vec{g}\}} e^{-(\vec{r}_{\parallel} - \vec{g})^2 \rho^2} \quad (\text{D.9})$$

Die Summe ist gitterperiodisch und kann deshalb in eine d -dimensionale Fourierreihe entwickelt werden

$$\sum_{\{\vec{g}\}} e^{-(\vec{r}_{\parallel} - \vec{g})^2 \rho^2} = \sum_{\{\vec{b}\}} F_{\vec{b}} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \quad (\text{D.10})$$

Die Summe läuft jetzt über die *reziproken* Gittervektoren

$$\vec{b} = \sum_{\alpha=1}^d n_{\alpha} \vec{b}^{\alpha} \quad \vec{b}^{\alpha} \cdot \vec{g}_{\beta} = 2\pi \delta_{\beta}^{\alpha} \quad n_{\alpha} \in \mathbb{Z} \quad (\text{D.11})$$

¹Für $d = 3$ ist $\vec{r}_{\perp} = \vec{0}$.

Die Fourierkoeffizienten $F_{\vec{b}}$ bekommt man in gewohnter Weise

$$F_{\vec{b}} = \frac{1}{V_c} \int_{V_c(\vec{0})} \sum_{\{\vec{g}\}} \exp(-(\vec{r}_{\parallel} - \vec{g})^2 \rho^2) e^{-i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d^d \vec{r}_{\parallel} \quad , \quad (\text{D.12})$$

das Integral läuft dabei über die Elementarzelle am Koordinatenursprung. Mit der Substitution $\vec{r}'_{\parallel} := \vec{r}_{\parallel} - \vec{g}$ und dem anschließenden Zusammensetzen der Summe der Integrale über die einzelnen verschobenen Elementarzellen zu einem Integral über den ganzen Raum kommt man zu

$$\begin{aligned} F_{\vec{b}} &= \frac{1}{V_c} \sum_{\{\vec{g}\}} \int_{V_c(\vec{g})} e^{\vec{r}'_{\parallel}{}^2 \rho^2 - i\vec{b} \cdot \vec{r}'_{\parallel}} \underbrace{e^{-i\vec{b} \cdot \vec{g}}}_{=1} d^d \vec{r}'_{\parallel} \quad , \\ &= \frac{e^{-b^2/4\rho^2}}{V_c} \int_{\mathbb{R}^d} \exp\left(-\left(\rho \vec{r}'_{\parallel} + \frac{i\vec{b}}{2\rho}\right)^2\right) d^d \vec{r}'_{\parallel} \quad , \\ &= \frac{e^{-b^2/4\rho^2} \pi^{d/2}}{V_c \rho^d} \quad . \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

Damit ist die Beziehung

$$\sum_{\{\vec{g}\}} e^{-(\vec{r}-\vec{g})^2 \rho^2} = \frac{\pi^{d/2}}{V_c \rho^d} e^{-r_{\perp}^2 \rho^2} \sum_{\{\vec{b}\}} e^{-b^2/4\rho^2} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \quad (\text{D.14})$$

bewiesen.

Diese wird nun in den Integranden von Integral (D.6) eingesetzt

$$\begin{aligned} E_{3d}(\vec{r}) &= \sum_{\{\vec{b}\}} \underbrace{\left[\frac{2\pi^{d/2}}{\sqrt{\pi} V_c} \int_0^G \frac{e^{-r_{\perp}^2 \rho^2 - b^2/4\rho^2}}{\rho^d} d\rho \right]}_{=: \epsilon_{3d}(b, r_{\perp}; G)} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \\ &\quad + \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}|} \operatorname{erfc}(G|\vec{r} - \vec{g}|) \quad . \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

In die Berechnung der uneigentlichen (da der Integrand für $\rho = 0$ eine wesentliche Singularität hat) Integrale $\epsilon_{3d}(b, r_{\perp}; G)$ – man könnte sie EWALD-Koeffizienten nennen – geht die Gitterdimension d explizit ein.

Die verbleibende Gittersumme über die \vec{g} in (D.15) besitzt weitere Singularitäten an den Stellen \vec{g} , wo die Quellen sitzen. Benötigt wird für die Simulation der OSTWALD-Reifung aber die Summe E'_{3d} an einem Gitterpunkt \vec{g}_0 unter Wegnahme der Quelle an diesem Ort

$$E'_{3d} := \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{g}_0} \left(E_{3d}(\vec{r}) - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}_0|} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\{\vec{b}\}} \epsilon_{3d}(b, 0; G) + \sum_{\{\vec{g} \neq \vec{g}_0\}} \frac{1}{|\vec{g}_0 - \vec{g}|} \operatorname{erfc}(G|\vec{g}_0 - \vec{g}|) \\
&\quad + \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{g}_0} \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}_0|} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{G|\vec{r} - \vec{g}_0|} (1 - z^2 + \dots) dz - 1 \right) \right) \\
&= \sum_{\{\vec{b}\}} \epsilon_{3d}(b, 0; G) + \sum_{\{\vec{g} \neq \vec{0}\}} \frac{1}{|\vec{g}|} \operatorname{erfc}(G|\vec{g}|) - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} . \tag{D.16}
\end{aligned}$$

D.1.1 Dreidimensionales Gitter

Ist das Gitter dreidimensional, so ist $\vec{r}_\perp = \vec{0}$ und man erhält im Fall $b \neq 0$

$$\begin{aligned}
\epsilon_{33}(b \neq 0; G) &= \frac{2\pi}{V_c} \int_0^G \frac{e^{-b^2/4\rho^2}}{\rho^3} d\rho = \frac{2\pi}{V_c} \frac{2}{b^2} \int_0^G \frac{d}{d\rho} \left(e^{-b^2/4\rho^2} \right) d\rho \\
&= \frac{4\pi}{V_c b^2} \left(e^{-b^2/4G^2} - \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} e^{-b^2/4\epsilon^2} \right) \\
&= \frac{4\pi}{V_c b^2} e^{-b^2/4G^2} . \tag{D.17}
\end{aligned}$$

Problematischer ist der Term für $b = 0$

$$\epsilon_{33}(0; G) = \frac{2\pi}{V_c} \int_0^G \frac{d\rho}{\rho^3} = \frac{\pi}{V_c} \left(\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\epsilon^2} - \frac{1}{G^2} \right) . \tag{D.18}$$

Die Nichtkonvergenz der ursprünglichen Summe $E_{33}(\vec{r})$ manifestiert sich hier in dieser Singularität im Fourierraum bei $b = 0$.

Für ein *Ensemble* von Quellen Q_k an Punkten \vec{r}_k hebt sich die Divergenz genau dann weg, wenn gilt $\sum_k Q_k = 0$

$$\sum_k Q_k \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{g}|} = \sum_k Q_k E_{33}(\vec{r}_k) = \dots + \underbrace{\sum_k Q_k \epsilon_{33}(0; G)}_{=0 \Leftrightarrow \sum_k Q_k = 0} . \tag{D.19}$$

Man erhält somit das bekannte Ergebnis der (dreidimensionalen) EWALD-Summe [Zi74]

$$\begin{aligned}
E_{33}(\vec{r}) &= \frac{4\pi}{V_c} \sum'_{\{\vec{b}\}} \frac{e^{-b^2/4G^2}}{b^2} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} \\
&\quad + \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}|} \operatorname{erfc}(G|\vec{r} - \vec{g}|) + \epsilon_{33}(0; G) \tag{D.20}
\end{aligned}$$

$$E'_{33} = \frac{4\pi}{V_c} \sum'_{\{\vec{b}\}} \frac{e^{-b^2/4G^2}}{b^2} + \sum'_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{|\vec{g}|} \operatorname{erfc}(G|\vec{g}|) - \frac{2G}{\sqrt{\pi}} + \epsilon_{33}(0; G) , \tag{D.21}$$

wobei der ' an der Summe auf die Fälle $\vec{b} \neq \vec{0}$ bzw. $\vec{g} \neq \vec{0}$ hinweisen soll.

D.1.2 Zweidimensionales Gitter

Eine Summe Gl. (D.1) über ein zweidimensionales Gitter wird für die Simulation der OSTWALD-Reifung vergrabener Schichten benötigt (Abschnitt 4.3).

Zu berechnen sind lediglich die EWALD-Koeffizienten $\epsilon_{32}(\dots)$

$$\epsilon_{32}(b \neq 0, r_{\perp}; G) = \frac{2\sqrt{\pi}}{V_c} \int_0^G \frac{e^{-r_{\perp}^2 \rho^2 - b^2/4\rho^2}}{\rho^2} d\rho \quad (D.22)$$

Dieses Integral ist geschlossen lösbar²

$$\begin{aligned} \epsilon_{32}(b \neq 0, r_{\perp}; G) &= -\frac{2\sqrt{\pi}}{V_c} \frac{2}{b} \frac{\partial}{\partial b} \int_0^G e^{-r_{\perp}^2 \rho^2 - b^2/4\rho^2} d\rho \\ &= -\frac{\pi}{V_c b} \left[e^{br_{\perp}} \operatorname{erf} \left(r_{\perp} \rho + \frac{b}{2\rho} \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{-br_{\perp}} \operatorname{erf} \left(-r_{\perp} \rho + \frac{b}{2\rho} \right) \right]_{\rho=0}^{\rho=G} \end{aligned} \quad (D.23)$$

Beim Einsetzen der Integrationsgrenzen ist zu beachten

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \operatorname{erf} \left(\pm r_{\perp} \epsilon + \frac{b}{2\epsilon} \right) = 1 \quad , \quad (D.24)$$

außerdem wird zerlegt

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \operatorname{erfc}(x) \quad . \quad (D.25)$$

Im Endeffekt erhält man

$$\begin{aligned} \epsilon_{32}(b \neq 0, r_{\perp}; G) &= -\frac{\pi}{V_c b} \left[\left(e^{br_{\perp}} - e^{br_{\perp}} \operatorname{erfc} \left(r_{\perp} G + \frac{b}{2G} \right) \right) \right. \\ &\quad \left. + e^{-br_{\perp}} - e^{-br_{\perp}} \operatorname{erfc} \left(-r_{\perp} G + \frac{b}{2G} \right) \right) \\ &\quad \left. - (e^{br_{\perp}} + e^{-br_{\perp}}) \right] \\ &= \frac{\pi}{V_c b} (e^{br_{\perp}} \operatorname{erfc}(\eta^+) + e^{-br_{\perp}} \operatorname{erfc}(\eta^-)) \end{aligned} \quad (D.26)$$

$$\eta^{\pm} := \pm r_{\perp} G + \frac{b}{2G} \quad . \quad (D.27)$$

Für $\lim_{b \rightarrow \infty} \epsilon_{32}(b \neq 0, r_{\perp}; G) \rightarrow 0$. Kritisch ist nur der erste Summand

$$\begin{aligned} \lim_{b \rightarrow \infty} e^{br_{\perp}} \operatorname{erfc}(\eta^+) &= \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{\operatorname{erfc}(\eta^+)}{e^{-br_{\perp}}} \\ &\stackrel{\text{L'HOSPITAL}}{=} \frac{2}{2G\sqrt{\pi}} \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{\exp \left(- \left(r_{\perp} G + \frac{b}{2G} \right)^2 \right)}{-r_{\perp} e^{-br_{\perp}}} \\ &= 0 \quad . \end{aligned} \quad (D.28)$$

²Die Integration erfolgte mit dem Formelverarbeitungsprogramm MAPLE [Cha91], die Kontrolle des Ergebnisses durch Differentiation.

Im Fall von $r_{\perp} = 0$ (direkt in der Ebene der Gittervektoren) vereinfacht sich (D.26) zu

$$\epsilon_{32}(b \neq 0, 0; G) = \frac{2\pi}{V_c b} \operatorname{erfc}\left(\frac{b}{2G}\right) \quad (\text{D.29})$$

Der Fall $b = 0$ enthält wieder eine Singularität

$$\begin{aligned} \epsilon_{32}(0, r_{\perp}; G) &= \frac{2\sqrt{\pi}}{V_c} \int_0^G \frac{e^{-r_{\perp}^2 \rho^2}}{\rho^2} d\rho \\ &= \frac{2\sqrt{\pi}}{V_c} \left[-\frac{e^{-r_{\perp}^2 \rho^2}}{\rho} + r_{\perp} \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(r_{\perp} \rho) \right]_{\rho=0}^{\rho=G} \\ &= \frac{2\sqrt{\pi}}{V_c} \left(r_{\perp} \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(r_{\perp} G) - \frac{e^{-r_{\perp}^2 G^2}}{G} \right) \\ &\quad + \frac{2\sqrt{\pi}}{V_c} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{e^{-r_{\perp}^2 \epsilon^2}}{\epsilon} \end{aligned} \quad (\text{D.30})$$

Aufgrund der geringeren Gitterdimension ist sie von der Ordnung $\mathcal{O}(b^{-1})$. Direkt in der Ebene der Gittervektoren bleibt noch übrig

$$\epsilon_{32}(0, 0; G) = \frac{2\sqrt{\pi}}{V_c} \left(\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{G} \right) \quad (\text{D.31})$$

Für ein Ensemble von Quellen Q_k verschwindet die Divergenz von $\epsilon_{32}(0, r_{\perp}; G)$ wiederum, wenn die Summe aller Quellstärken verschwindet

$$\begin{aligned} \sum_k Q_k \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{e^{-r_{k,\perp}^2 \epsilon^2}}{\epsilon} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{\epsilon} \sum_k Q_k - \sum_k Q_k r_{k,\perp}^2 + \mathcal{O}(\epsilon^3) \right) \\ &= 0 \quad \Leftrightarrow \quad \sum_k Q_k = 0 \end{aligned} \quad (\text{D.32})$$

D.1.3 Eindimensionales Gitter

Das eindimensionale Gitter wird bei der Simulation vergrabener Drähte gebraucht (Abschnitt 4.4).

Seine EWALD-Koeffizienten lauten

$$\epsilon_{31}(b \neq 0, r_{\perp}; G) = \frac{2}{V_c} \int_0^G \frac{e^{-r_{\perp}^2 \rho^2 - b^2/4\rho^2}}{\rho} d\rho \quad (\text{D.33})$$

$$\epsilon_{31}(0, r_{\perp}; G) = \frac{2}{V_c} \int_0^G \frac{e^{-r_{\perp}^2 \rho^2}}{\rho} d\rho \quad (\text{D.34})$$

Diese Integrale scheinen analytisch nicht mehr geschlossen lösbar zu sein³. In der Simulation eines vergrabenen Drahtes werden (D.33) und (D.34) mit einem numerischen Verfahren (SIMPSONSche Regel) ausgerechnet.

D.2 EWALD-Summen im \mathbb{R}^2

Für die Simulation der OSTWALD-Reifung zweidimensionaler Systeme – etwa von Clustern auf Oberflächen – werden bei der Verwendung einer periodischen Fortsetzung Summen des Typs

$$E_{2d}(\vec{r}) := \sum_{\{\vec{g}\}} \ln \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}|} \right) \quad \vec{r} \in \mathbb{R}^2 \quad (\text{D.35})$$

über ein d -dimensionales Gitter ($d = 1, 2$) mit den Basisvektoren \vec{g}_α und Gittervektoren

$$\vec{g} = \sum_{\alpha=1}^d n^\alpha \vec{g}_\alpha \quad n^\alpha \in \mathbb{Z} \quad (\text{D.36})$$

benötigt. Ähnlich Gl. (D.1) sind diese Summen in dieser Form divergent. Mit einem der EWALD-Summe im \mathbb{R}^3 entsprechenden Algorithmus kann man diese Divergenz isolieren. Unter der Bedingung der Materialerhaltung im reifenden Ensemble hebt sich diese Divergenz heraus.

Kernpunkt der Ableitung der dreidimensionalen EWALD-Summen im vorigen Abschnitt war die Darstellung der dreidimensionalen Lösung der Potentialgleichung durch ein parametrisches Integral Gl. (D.3)

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-z^2 \rho^2} d\rho = \frac{1}{|z|} \quad (\text{D.37})$$

Zur Lösung des Problems Gl. (D.35) wird daher eine analoge Darstellung des Logarithmus gebraucht.

Woher kommt eigentlich der Ansatz (D.37)? Division durch $4\pi D$ (D eine einfache Konstante) und eine „Rücksubstitution“ $\rho^2 =: 1/(4Dt)$ führt auf die interessante Gleichung

$$\frac{1}{4\pi D|\vec{r}|} = \int_0^\infty \frac{e^{-r^2/(4Dt)}}{\sqrt{4\pi Dt}^3} dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-r^2/(4D\tau)}}{\sqrt{4\pi D\tau}^3} \delta(\vec{r} - \vec{r}') d^3\vec{r}' d\tau \quad (\text{D.38})$$

Das in der Summe (D.1) verwendete COULOMB-Potential wird als Grenzfall für $t \rightarrow \infty$ der Lösung der *Diffusionsgleichung* mit einer zeitlich konstanten Punktquelle dargestellt.

³Genaugenommen sind das die $\epsilon_{32}(\dots)$ auch nicht, da die Fehlerfunktion auch nicht mehr unbedingt zu den Standardfunktionen gehört.

Damit ist der Weg zur zweidimensionalen EWALD-Summe klar: Man probiert die Darstellung

$$\frac{1}{2\pi D} \ln \left(\frac{1}{|z|} \right) \stackrel{?}{=} \int_0^{\infty} \frac{e^{-z^2/(4Dt)}}{4\pi Dt} dt = \infty \quad ??, \quad (\text{D.39})$$

die aber divergiert. Das liegt daran, daß die GREEN-Funktion $1/(2\pi) \ln |\vec{r}|$ der zweidimensionalen Potentialgleichung im Unendlichen ebenfalls unendlich groß wird und *nicht* wie im \mathbb{R}^3 verschwindet. In Standardlehrbüchern [Ma63, Wen58] findet man zu diesem Problem nur den Hinweis auf eine beliebige Integrationskonstante. Diese ist aber offensichtlich unendlich groß.

Mit der Substitution $\rho = 1/(4Dt)$ kann man in dem Integral (D.39) die Divergenz isolieren

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-z^2/(4Dt)}}{4\pi Dt} dt = \frac{1}{4\pi D} \int_0^{\infty} \frac{e^{-z^2\rho}}{\rho} d\rho \quad (\text{D.40})$$

Der Integrand hat bei $\rho = 0$ einen Pol erster Ordnung. Mit einer geeigneten Integrationskonstanten erhält man die gewünschte parametrische Darstellung des natürlichen Logarithmus

$$\ln \left(\frac{1}{|z|} \right) = \frac{1}{2} \int_0^{\rho_0} \frac{e^{-z^2\rho} - 1}{\rho} d\rho + \frac{1}{2} \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{e^{-z^2\rho}}{\rho} d\rho \quad \rho_0 = e^{-\gamma} \quad (\text{D.41})$$

$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} (\sum_{i=1}^n 1/i - \ln(n)) \approx 0.577$ ist dabei die EULERSche Konstante.

Dieser Ausdruck ist nun in die Formel (D.35) einzusetzen. Das Integral wird an einer Stelle $G > \rho_0$ aufgespalten

$$E_{2d}(\vec{r}) = A(\vec{r}, G) + \frac{1}{2} \sum_{\{\vec{g}\}} \text{Ei}(1, G|\vec{r} - \vec{g}|^2) \quad (\text{D.42})$$

Dabei ist

$$\text{Ei}(n, x) := \int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t^n} dt = x^{n-1} \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t^n} dt \quad (\text{D.43})$$

ein EULERSches Exponentialintegral und

$$\begin{aligned} A(\vec{r}, G) &:= \frac{1}{2} \left(\int_0^{\rho_0} \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{e^{-(\vec{r}-\vec{g})^2\rho} - 1}{\rho} d\rho + \int_{\rho_0}^G \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{e^{-(\vec{r}-\vec{g})^2\rho}}{\rho} d\rho \right) \\ &= \frac{1}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{\epsilon}^G \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{e^{-(\vec{r}-\vec{g})^2\rho}}{\rho} d\rho + \int_{\epsilon}^{\rho_0} \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{1}{\rho} d\rho \right) \quad (\text{D.44}) \end{aligned}$$

Auch im Fall $G \leq \rho_0$ erhält man dieses Ergebnis. Beide Summanden sind gitterperiodisch und können dementsprechend durch eine d -dimensionale Fourierreihe

dargestellt werden

$$A(\vec{r}, G) = \sum_{\{\vec{b}\}} \epsilon_{2d}(b, x_{\perp}; G) e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \quad . \quad (\text{D.45})$$

Die Koeffizienten erhält man durch

$$\begin{aligned} \epsilon_{2d}(b, x_{\perp}; G) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2V_c} \int_{V_c} \left(\int_{\epsilon}^G \sum_{\{\vec{g}\}} \frac{e^{-(\vec{r}-\vec{g})^2 \rho - i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}}}{\rho} d\rho + \int_{\epsilon}^{\rho_0} \frac{e^{-i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}}}{\rho} d\rho \right) d^d \vec{r}_{\parallel} \\ &= \frac{1}{2V_c} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\int_{\epsilon}^G \frac{e^{-x_{\perp}^2 \rho}}{\rho} \left(\int_{\mathbb{R}^d} e^{-x_{\parallel}^2 \rho - i\vec{b} \cdot \vec{r}_{\parallel}} d^d \vec{r}_{\parallel} \right) d\rho \right. \\ &\quad \left. + (2\pi)^d \delta(\vec{b}) \int_{\epsilon}^{\rho_0} \frac{1}{\rho} d\rho \right) \\ &= \frac{\pi^{d/2}}{2V_c} \int_0^G \frac{e^{-x_{\perp}^2 \rho - b^2/(4\rho)}}{\rho^{1+d/2}} d\rho - \frac{(2\pi)^d}{2V_c} \delta(\vec{b}) (\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma) \quad . \quad (\text{D.46}) \end{aligned}$$

Zum Weiterrechnen wird jetzt die Gitterdimension benötigt. Man sieht aber, daß der Fourierkoeffizient für $\vec{b} = \vec{0}$ eine von \vec{r} *unabhängige* Divergenz besitzt. Diese tritt in der dreidimensionalen EWALD-Summe nicht auf und ist hier mit Sicherheit auf das Nichtverschwinden der GREEN-Funktion im Unendlichen zurückzuführen. Bei der Überlagerung von Summen des Typs (D.35) hebt sich diese Divergenz genau dann weg, wenn die Summe der zu überlagernden Ladungen verschwindet.

Benötigt wird auch noch der Selbstwechselwirkungsterm, also das Feld am Ort einer Quelle unter Herausnahme dieser Quelle

$$\begin{aligned} E'_{2d} &:= \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{g}_0} \left(E_{2d}(\vec{r}) - \ln \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{g}_0|} \right) \right) \\ &= \sum_{\{\vec{b}\}} \epsilon_{2d}(b, 0; G) + \frac{1}{2} \sum_{\{\vec{g} \neq \vec{g}_0\}} \text{Ei} \left(1, G(\vec{g}_0 - \vec{g})^2 \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{g}_0} \left(\int_{G(\vec{r}-\vec{g}_0)^2}^{\infty} \frac{e^{-\rho}}{\rho} d\rho - \int_0^{\rho_0} \frac{e^{-(\vec{r}-\vec{g}_0)^2 \rho} - 1}{\rho} d\rho \right. \\ &\quad \left. - \int_{\rho_0}^{\infty} \frac{e^{-(\vec{r}-\vec{g}_0)^2 \rho}}{\rho} d\rho \right) \\ &= \sum_{\{\vec{b}\}} \epsilon_{2d}(b, 0; G) + \frac{1}{2} \sum_{\{\vec{g} \neq \vec{0}\}} \text{Ei} \left(1, Gg^2 \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{0}} \left(\int_0^{x^2 \rho_0} \left(\frac{1 - \rho + \rho^2 - + \dots - 1}{\rho} \right) d\rho - \int_{\rho_0}^G \frac{e^{-x^2 \rho}}{\rho} d\rho \right) \end{aligned}$$

$$= \sum_{\{\vec{b}\}} \epsilon_{2d}(b, 0; G) + \frac{1}{2} \sum_{\{\vec{g} \neq \vec{0}\}} \text{Ei}(1, Gg^2) - \frac{1}{2}(\ln G + \gamma) \quad (\text{D.47})$$

D.2.1 Zweidimensionales Gitter

Für ein zweidimensionales Gitter kann man die $\epsilon_{22}(\dots)$ -Koeffizienten geschlossen ausrechnen

$$\begin{aligned} \epsilon_{22}(b \neq 0; G) &= \frac{\pi}{2V_c} \int_0^G \frac{e^{-b^2/(4\rho)}}{\rho^2} d\rho = \frac{2\pi}{V_c b^2} \int_0^G \frac{d}{d\rho} e^{-b^2/(4\rho)} d\rho \\ &= \frac{2\pi}{V_c b^2} \left(e^{-b^2/(4G)} - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} e^{-b^2/(4\epsilon)} \right) \\ &= \frac{2\pi}{V_c} \frac{e^{-b^2/(4G)}}{b^2} \end{aligned} \quad (\text{D.48})$$

Der Term für $b = 0$ enthält Divergenzen

$$\begin{aligned} \epsilon_{22}(0; G) &= \frac{\pi}{2V_c} \int_0^G \frac{1}{\rho^2} d\rho - \frac{(2\pi)^2}{2V_c} \delta(\vec{0}) \left(\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma \right) \\ &= \frac{\pi}{2V_c} \left(\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\eta} - \frac{1}{G} \right) - \frac{(2\pi)^2}{2V_c} \delta(\vec{0}) \left(\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma \right) \end{aligned} \quad (\text{D.49})$$

Die zweidimensionalen EWALD-Summen über ein zweidimensionales Gitter lauten damit

$$\begin{aligned} E_{2d}(\vec{r}) &= \frac{2\pi}{V_c} \sum_{\{\vec{b}\}}' \frac{e^{-b^2/(4G)}}{b^2} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} + \sum_{\{\vec{g}\}}' \text{Ei}(1, G(\vec{r} - \vec{g})^2) + \epsilon_{22}(0; G) \quad (\text{D.50}) \\ E'_{2d} &= \frac{2\pi}{V_c} \sum_{\{\vec{b}\}}' \frac{e^{-b^2/(4G)}}{b^2} e^{i\vec{b} \cdot \vec{r}} + \sum_{\{\vec{g}\}}' \text{Ei}(1, G(\vec{r} - \vec{g})^2) \\ &\quad - \frac{1}{2}(\ln G + \gamma) + \epsilon_{22}(0; G) \end{aligned} \quad (\text{D.51})$$

Dieses Ergebnis ist fast identisch mit [Yao92] Gl. (79) bei der Wahl $G = L^{-2}$. Dort fehlt aber (ohne Angabe von Gründen) die Anwendung zyklischer Randbedingungen im Ortsraumteil der Summe. Das bei [Yao92] auftretende Integral kann man mit der Substitution $r'^2 = \rho$ auf $\text{Ei}(1, x)$ bringen.

Die Divergenz in den Termen $\epsilon_{22}(0; G)$ ist unabhängig vom Ortsvektor \vec{r} . Analog Gl. (D.19) heben sich für ein Ensemble von Quellen diese Divergenzen genau dann weg, wenn die Summe aller Quellstärken verschwindet.

D.2.2. Eindimensionales Gitter

Auch im eindimensionalen Gitter (also einer linienförmigen Verteilung von Ausscheidungen auf einer Oberfläche) kann man die $\epsilon_{21}(\dots)$ -Koeffizienten ausrechnen

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{21}(b \neq 0, x_{\perp}; G) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2V_c} \int_0^G \frac{e^{-x_{\perp}^2 \rho - b^2/(4\rho)}}{\rho^{3/2}} d\rho \\
 &= -\frac{\pi}{2V_c b} \left[e^{x_{\perp} b} \operatorname{erf} \left(\frac{b}{2\sqrt{\rho}} + x_{\perp} \sqrt{\rho} \right) \right. \\
 &\quad \left. - e^{-x_{\perp} b} \operatorname{erf} \left(-\frac{b}{2\sqrt{\rho}} + x_{\perp} \sqrt{\rho} \right) \right]_0^G \\
 &= -\frac{\pi}{2V_c b} \left(e^{x_{\perp} b} \left(1 - \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{2\sqrt{G}} + x_{\perp} \sqrt{G} \right) - 1 \right) \right. \\
 &\quad \left. - e^{-x_{\perp} b} \left(1 - \operatorname{erfc} \left(-\frac{b}{2\sqrt{G}} + x_{\perp} \sqrt{G} \right) + 1 \right) \right) \\
 &= \frac{\pi}{2V_c b} \left(e^{x_{\perp} b} \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{2\sqrt{G}} + x_{\perp} \sqrt{G} \right) \right. \\
 &\quad \left. + e^{-x_{\perp} b} \left(2 - 2 + \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{2\sqrt{G}} - x_{\perp} \sqrt{G} \right) \right) \right) \\
 &= \frac{\pi}{2V_c b} (e^{x_{\perp} b} \operatorname{erfc}(\eta^+) + e^{-x_{\perp} b} \operatorname{erfc}(\eta^-)) \tag{D.52}
 \end{aligned}$$

$$\eta^{\pm} := \frac{b}{2\sqrt{G}} \pm x_{\perp} \sqrt{G} \tag{D.53}$$

Entlang des Gittervektors ($x_{\perp} = 0$) vereinfacht sich das zu

$$\epsilon_{21}(b \neq 0, 0; G) = \frac{\pi}{V_c b} \operatorname{erfc} \left(\frac{b}{2\sqrt{G}} \right) \tag{D.54}$$

Für $b = 0$ ergeben sich die wiederum Divergenzen

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{21}(0, x_{\perp}; G) &= \frac{\sqrt{\pi}}{2V_c} \int_0^G \frac{e^{-x_{\perp}^2 \rho}}{\rho^{3/2}} d\rho - \frac{\pi}{V_c} \delta(b) (\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma) \\
 &= -\frac{2\sqrt{\pi}}{2V_c} \left[\frac{e^{-x_{\perp}^2 \rho}}{\sqrt{\rho}} - 2x_{\perp} \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(x_{\perp} \sqrt{\rho}) \right]_0^G \\
 &\quad - \frac{\pi}{V_c} \delta(b) (\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma) \\
 &= -\frac{\sqrt{\pi}}{V_c} \left(\frac{e^{-x_{\perp}^2 G}}{\sqrt{G}} - \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{e^{-x_{\perp}^2 \eta}}{\sqrt{\eta}} - 2x_{\perp} \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(x_{\perp} G) \right) \\
 &\quad - \frac{\pi}{V_c} \delta(b) (\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\sqrt{\pi}}{V_c} \left(2x_{\perp} \sqrt{\pi} \operatorname{erf}(x_{\perp} G) - \frac{e^{-x_{\perp}^2 G}}{\sqrt{G}} \right) \\
&\quad + \frac{\sqrt{\pi}}{V_c} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{e^{-x_{\perp}^2 \eta}}{\sqrt{\eta}} - \frac{\pi}{V_c} \delta(b) \left(\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma \right) . \quad (\text{D.55})
\end{aligned}$$

Entlang des Gittervektors ergibt sich noch

$$\epsilon_{21}(0, 0; G) = -\frac{\sqrt{\pi}}{V_c} \left(\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\eta}} - \frac{1}{\sqrt{G}} \right) - \frac{\pi}{V_c} \delta(b) \left(\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \ln \epsilon - \gamma \right) . \quad (\text{D.56})$$

Auch hier kann man analog zu Gl. (D.32) zeigen, daß sich die divergenten Anteile der Summen in einem Ensemble von Quellen herausheben, wenn die Summe aller Quellstärken Null ergibt.

Anhang E

Details der Erzeugung der Anfangspräzipitatverteilung

E.1 Erzeugung eines kugelförmigen, homogen gefüllten Ensembles

E.1.1 Basisalgorithmus

Verwendet man den Algorithmus, der im Abschnitt 3.3.1 beschrieben ist, unter der Nebenbedingung $|\vec{r}_k| \leq r_0$, so stellt man fest, daß sich die Präzipitate am Rande des Ensembles häufen. Das ist auch verständlich, da die Präzipitate am Rande nur die Halos der nächstinneren Präzipitate spüren, aber keinerlei Beeinflussung von außen. Zwei Verfahren wurden verwendet, um dieses Problem zu lösen.

- Es wurde ein Ensemble mit dem Radius $r_1 = \xi r_0$ und $K' = \text{int}(K\xi^3)$ Präzipitaten erzeugt, aus welchem dann alle Präzipitate mit $|\vec{r}_k| > r_0$ entfernt wurden. Der neue Ensembleradius r_1 muß so groß sein, daß die Häufung am Rande im Bereich $|\vec{r}_k| \leq r_0$ nicht mehr gespürt wird. Im Simulationscode wurde $\xi = 1.2$ verwendet, daraus folgt $K' = \text{int}(1.728K)$. Diese Methode erlaubt auch das Erzeugen von radial inhomogenen Ensembles.
- $K' = \text{int}(6K/\pi)$ Präzipitate werden in eine Box $[-r_0, r_0] \times [-r_0, r_0] \times [-r_0, r_0]$ mit zyklischen Randbedingungen gesetzt. Unter diesen Randbedingungen sind alle Punkte in der Box gleichberechtigt und es kommt zu keiner Häufung. Nun werden alle Präzipitate mit $|\vec{r}_k| > r_0$ entfernt. Diese Methode ist besonders günstig zur Generierung räumlich homogen gefüllter Ensembles.

E.1.2 Rechenzeit

Wie im Abschnitt 3.3.1 schon erläutert, wird zur Simulation die Anzahl K von Präzipitaten vorgegeben. Über Gl. (3.63) wird den Präzipitaten eine Größe $\tilde{R}^H(\omega)$ zugeordnet. Im Algorithmus zum Verteilen der Präzipitate in das Ensemble werden

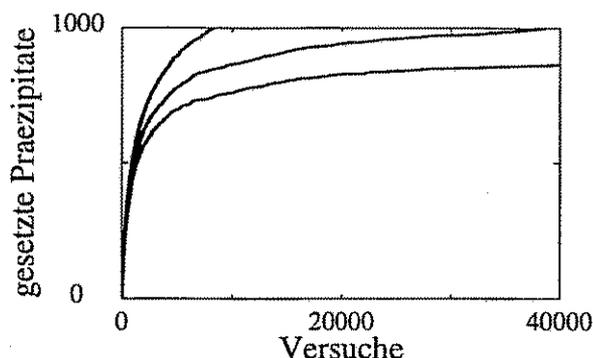


Abbildung E.1: Anzahl der gesetzten Präzipitate über der Anzahl der Versuche für $\omega = 0.25$ (oberste Linie), $\omega = 0.3$ (mittlere Linie) und $\omega = 0.35$ (unterste Linie).

die Präzipitate dann als harte Kugeln mit dem Radius $\tilde{R}^H(\omega)$ behandelt. Der Parameter ω beeinflusst sowohl die Präzipitatverteilung – also eine physikalische Größe – wie auch die benötigte Rechenzeit – ein technisches Problem.

Abb. E.1 zeigt die Anzahl der erfolgreichen Versuche (gesetzte Präzipitate) über der Gesamtanzahl der Setzversuche beim Abarbeiten des Setzalgorithmus aus Abschnitt 3.3.1. Ziel ist die Füllung des Ensembles mit 1 000 Präzipitaten bei unterschiedlichem Parameter ω .

Am Anfang ist der Anstieg der Kurve 1, jeder Versuch wird auch akzeptiert, da die Wahrscheinlichkeit des Überlappens der Halos noch recht klein ist. Die ständige Abnahme des für Präzipitate verfügbaren Volumens ist aber proportional zu diesem Volumen und es kommt schließlich zur Sättigung. Im Programm bricht der Algorithmus ab, wenn die gewünschte Zahl von Präzipitaten erreicht ist. Bei $\omega = 0.25$ (oberste Linie) werden zum Füllen des Ensembles mit 1 000 Präzipitaten nur 8260 Versuche benötigt. Mit steigendem ω steigt die Anzahl der benötigten Versuche (und damit die Rechenzeit) stark an. Bei $\omega = 0.3$ werden schon knapp 39 000 Versuche zum Füllen benötigt (mittlere Linie), bei $\omega = 0.35$ sogar über 500 000 Versuche (untere Linie, Ende im Bild nicht mehr gezeigt). Für noch größere Parameter ω wird die vorgesehene Zahl von Präzipitaten prinzipiell nicht mehr erreicht.

Wählt man ω sehr klein, so werden zwar nur relativ wenige Versuche benötigt, um das Ensemble mit K Präzipitaten zu füllen, allerdings ist diese Füllung dann relativ „zufällig“ (d.h. der Effekt der Halo ist noch nicht so ausgeprägt). Für höhere ω sind die Präzipitate stärker korreliert. Die zur Herstellung einer solchen Verteilung benötigte Rechenzeit steigt aber überexponentiell an. In den Simulationen wurde als Kompromiß ω zwischen 0.3...0.35 gewählt. Die computerexperimentell gefundene Strukturbildung ist aber unabhängig vom Grad der Korrelation zwischen den Präzipitaten.

E.1.3 Optimierung des Algorithmus

Bei der Abschätzung der Maschinenzeit des Setzalgorithmus ist noch zu beachten, daß für jeden Versuch, das k -te Präzipitat in das Ensemble zu setzen, $k-1$ Vergleiche

der Abstände zu den anderen Präzipitaten durchzuführen sind. Über die Annahme oder das Ablehnen des Versuchs entscheiden aber nur sehr wenige Präzipitate in der Nähe von \vec{r}_k . Es werden also sehr viele unnötige Vergleiche durchgeführt. Man kann die Anzahl dieser Vergleiche verringern, indem man das Volumen des Ensembles durch ein Gitter in würfelförmige Boxen der Kantenlänge $L > 2\tilde{R}^H$ teilt. Jede Box verwaltet eine Liste der in ihr enthaltenen Präzipitate. Ein neues Präzipitat muß nun nur mit den Präzipitaten in seiner eigenen Box sowie den Präzipitaten in den 26 Nachbarboxen auf Überlapp der Halos geprüft werden.

Dieses Verfahren läßt sich durch die Verwendung von zwei um $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)L$ verschobenen Rastern weiter beschleunigen. Die in Abb. E.2 gestrichelt gezeichneten Boxen (Typ „B“) verwalten eine Liste der in ihnen enthaltenen Präzipitate, die dick gezeichneten Boxen (Typ „A“) zusätzlich noch eine Liste von Zeigern auf diejenigen „B“-Boxen, die die betreffende „A“-Box überlappen.

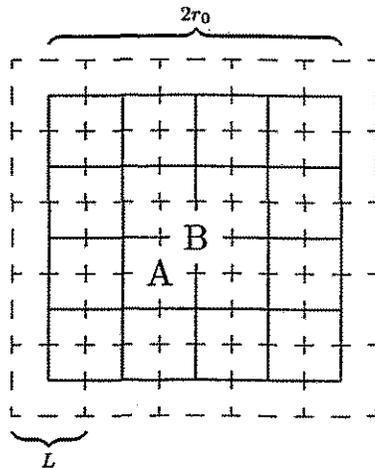


Abbildung E.2: Unterteilung des Ensembles in zwei zueinander verschobene Raster von Boxen

Von jedem neu in die Liste aufzunehmenden Präzipitat wird ermittelt, in welche „A“-Box es gehört. Dann wird es anhand der Liste von Zeigern auf die überlappenden „B“-Boxen mit den Präzipitaten darin auf Überlapp der Halos verglichen. Kommt es zu keinem Überlapp, so wird das Präzipitat in die Listen der entsprechenden „A“- und „B“-Box eingefügt. Dieser Mechanismus läßt sich mit dem Zeigerkonzept von C einfach und übersichtlich programmieren. Die Methode der Liste von Zeigern auf die „B“-Boxen erlaubt auch eine einfache Realisierung zyklischer Randbedingungen in verschiedenen Richtungen¹.

Verwendet man $10 \times 10 \times 10$ Boxen, so wird der Test auf Überlappung der Halos ungefähr um den Faktor 125 beschleunigt. Es muß aber dazu bemerkt werden, daß sich die Geschwindigkeit nur um einen konstanten Faktor erhöht, die qualitative Abhängigkeit der Rechenzeit von der Anzahl K der zu generierenden Präzipitate bleibt erhalten.

¹Diese müssen natürlich auch in die eigentliche Abstandsmessung mit eingebaut werden.

E.2 Erzeugung einer GAUSSförmigen Präzipitanzahldichte

Ziel ist die Erzeugung einer GAUSSförmigen Präzipitanzahldichte

$$n(z) \sim \exp\left(-\frac{(z + R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right) \quad (\text{E.1})$$

mit dem Maximum $z = -R_p$ und der Streuung ΔR_p . Die Erzeugung der Verteilung in Abschnitt 4.2.3 erfolgt auf ähnliche Weise über die Radiuskoordinate r .

Dazu kann man versuchen, aus der Beziehung Gl. (3.63) eine tiefenabhängige Halo zu konstruieren

$$\bar{R}^H(z, \omega) = \tilde{R}_0^H(\omega) \exp\left(\frac{(z + R_p)^2}{6(\Delta R_p)^2}\right) \quad (\text{E.2})$$

und mit dieser Halo den Standardsetzalgorithmus zu verwenden. Leider tritt dabei ein Problem auf, wenn gleich zu Anfang ein Präzipitat sehr weit weg von $z = -R_p$ gesetzt wird. Gemäß Gl. (E.2) hat es dann eine sehr große Halo, die das weitere Setzen näher am Zentrum der Verteilung (E.1) unmöglich machen kann. Dieses Problem trat insbesondere bei sphärischen Ensembles analog Abb. 4.11 auf.

Die Lösung dieses Problems besteht darin, das Setzen von Präzipitaten nur in einem Streifen $[R_p - z_n, R_p + z_n]$ zuzulassen. Die Streifenbreite $2z_n$ steigt dabei mit der Anzahl der Versuche an. Dieses Bild soll widerspiegeln, daß sich während der Implantation die Konzentration der Fremdatome erhöht und damit die Breite des für die Keimbildung verfügbaren Bereiches zunimmt. Im Programm werden die Geschwindigkeit dieser Zunahme wie auch die Halogröße $\tilde{R}_0^H(\omega)$ im Zentrum der Verteilung empirisch vorgegeben. In Abb. 4.14a ist das Ergebnis einer solchen Verteilung dargestellt.

Abschließend sei nochmals bemerkt, daß der erläuterte Algorithmus des Setzens von Präzipitaten mit einer Halo nur eine *grobe Annäherung* an die komplexen Stadien von Keimbildung und Keimwachstum darstellt. Die beobachteten Effekte der Strukturbildung sind aber von der räumlichen Zwei-Präzipitat-Verteilungsfunktion unabhängig.

Literaturverzeichnis

- [Abr92] C. Abromeit and H. Trinkaus, Solid State Phenom. 23/24 (1992) 181
- [Ard72] A.J. Ardell, Acta Metall. 20 (1972) 61
- [Bar91] M.Y. Barabanenkov, A.F. Borun, A.B. Danilin, and V.N. Mordkovich, Nucl. Instr. & Meth. B 58 (1991) 179
- [Bar92] M.Y. Barabanenkov, Mod. Sim. Mater. Sci. Eng. 1 (1993) 613
- [Bel88] Belger and L. Ehrenberg, „Theorie und Anwendungen der Symmetriegruppen“, BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1988, S. 52 ff.
- [Bin83] M.J. Binns, W.P. Brown, J.G. Wilkes, R.C. Neumann, F.M. Livingston, S. Messoloras, and R.J. Stewart, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 525
- [Bis94] L. Bischoff, J. Teichert, E. Hesse, D. Panknin, and W. Skorupa, J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 3523
- [Bis95] L. Bischoff, K.-H. Heinig, J. Teichert, and W. Skorupa, „Submicron CoSi₂ structures fabricated by focused ion beam implantation and local flash lamp melting“ E-MRS 1995, May, 22-26 1995. Strasbourg (France) and Nucl. Instr. & Meth. B to be published
- [Bor94] V.A. Borodin, Physica A 211 (1994) 279
- [Bor95] V.A. Borodin, private Kommunikation
- [Bra76] A.D. Brailsford, J. Nucl. Mat. 60 (1976) 257
- [Bra72] A.D. Brailsford and R. Bullough, J. Nucl. Mat. 44 (1972) 121
- [Bu85] A.F. Burenkov, F.F. Komarov, M.A. Kumakhov, and M.M. Temkin, Prostranstvennye Raspredeleniya Energii, Vydelennoi v Kaskade Atomnykh Stolknovenii v Tverdykh Telakh, Energoatomizdat, Moskva (1985).
- [Bur86] B. Burton and M.V. Speight, Phil. Mag. A 53 (1986) 385

- [C] „Die Programmiersprache C – Ein Nachschlagewerk“, Regionales Rechenzentrum Niedersachsen/Universität Hannover und Zentralinstitut für angewandte Mathematik des Forschungszentrums Jülich, SPR.C1
- [Cla96] A. Clavarie, C. Bonafos, A. Martinez, and D. Alquier, *Solid State Phenom.* 47 (1996) 195
- [Cha91] B.W Char, K.O. Geddes, G.H. Gonnet, B.L. Leong, M.B. Monagan, S.M. Watt, „Maple V Language Reference Manual“, Springer Verlag New York 1991
- [Cer93] G.F. Cerofolini, S. Bertoni, P. Fumagalli, L. Meda, and C. Spaggiari, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 10174
- [Cer94] G.F. Cerofolini, S. Bertoni, and C. Spaggiari, *Nucl. Instr. & Meth. B* 84 (1994) 234
- [Eck85] W. Eckstein and W. Möller *Nucl. Instr. & Meth. B* 7/8 (1985) 727
- [Ewa21] P.P. Ewald, *Ann. Physik*, 64 (1921) 253
- [Eno87] Y. Enomoto, K. Kawasaki, and M. Tokuyama, *Acta Metall.* 35 (1987) 907 and *Acta Metall.* 35 (1987) 915
- [ESSL] „Engineering and Scientific Subroutine Library Version 2 – Guide and Reference“, IBM Corp. 1992
- [Fee83] R. Feeney, S.L. Schmidt, P. Strickholm, J. Chadam, and P. Ortoleva, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1293
- [Fel76] B.U. Felderhof and J.M. Deutch, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 4551
- [For96] E.W. Forsythe, E.A. Whittaker, D. Morton, B.A. Khan, B.S. Sywe, Y. Lu, S. Liang, C. Gorla, and G.S. Tompa, „Electrical Characterization and Temperature Effects of Electroluminescing Si Nanocrystals“, presented at 1995 MRS Fall Meeting, 27.11 – 1.12. 1995, Boston (USA), and *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, to be published
- [Gil91] M.D. Giles, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1160
- [Goe82] U. Gösele and T.Y. Tan, *App. Phys. A* 28 (1982) 79
- [Hao93] M.Y. Hao, H. Hwang and J.C. Lee, *Solid State Electronics* 36 (1993) 1321
- [Hat94] N. Hatzopoulos, D. Panknin, W. Skorupa, D. Siapkas, and H. Hoesack, Research Center Rossendorf, Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Annual report 1994, 64
- [Hat95] N. Hatzopoulos, D. Panknin, W. Fukarek, W. Skorupa, D.I. Siapkas, and P.L.F. Hemment, *Mircoelectronic Eng.* 28 (1995) 415.

- [Hei94] K.-H. Heinig, S. Reiss, B. Schmidt, and W. Skorupa, Euro-patent EP 94106815.7.
- [Hem84] P.L.F. Hemment, SPIE85, Los Angeles, 1984
- [Hem86a] P.L.F. Hemment, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 53 (1986) 207
- [Hem86b] P.L.F. Hemment, K.J. Reason, J.A. Kilner, R.J. Chater, C. Marsh, G.R. Booker, G.K. Celler, and J. Stoemenos, Vacuum 36 (1986) 877
- [Hem87] P.L.F. Hemment, K.J. Reeson, J.A. Kilner, R.J. Chater, C. Marsh, G.R. Booker, J.R. Davis, and G.K. Celler, Nucl. Instr. & Meth. B 21 (1987) 129
- [Hos94] H.H. Hosack, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 316 (1994) 687
- [Hu94] Chenming Hu, J. Appl. Phys. 33 (1994) 365
- [Hul90] R. Hull, A.E. White, K.T. Short, and J.M. Bonar, J. Appl. Phys. 68 (1990) 1629
- [Ish85] K. Ishibashi and S. Furukawa, Jpn. J. of App. Phys. 24 (1985) 912
- [Ito85] Y. Itoh and T. Nozaki, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 279
- [Izu82] K. Izumi, Y. Omura, M. Ishikawa, and E. Sano, Symp. VLSI Technol. Digest 10 (1982)
- [Izu91] K. Izumi, Vacuum 42 (1991) 333
- [Jae85] H.U. Jäger, E. Hensel, U. Kreissig, W. Skorupa, and E. Sobeslavsky, Thin Solid Films 127 (1988) 159
- [Jae92] H.U. Jäger, Nucl. Instr. & Meth. B 65 (1992) 67
- [Jae95] H.U. Jäger, J. Appl. Phys. 78 (1995) 176
- [Jau91] C. Jaussaud, J. Stoemenos, J. Margail, A.M. Papon, and M. Bruel, Vacuum 42, (1991) 341
- [Kah81] M. Kahlweit, „Grundzüge der Physikalischen Chemie“ Bd. VII, „Grenzflächenerscheinungen“, Darmstadt:Steinkopf 1981
- [Ker85] I.O. Kerner, „Numerische Mathematik mit Kleinstrechnern“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 1985 S. 152 ff. (Abschnitt 2.4.2)
- [Kil86] J.A. Kilner, R.J. Chater, P.L.F. Hemment, R.F. Peart, K.J. Reeson, R.P. Arrowsmith, and J.R. Davis, Nucl. Instr. & Meth. B 15 (1986) 214

- [Kr95] O. Krichevsky and J. Stavans, Phys. Rev. E 52 (1995) 1818
- [Kri82] K. Krishan, Rad. Eff. 66 (1982) 121
- [Lan66] L.D. Landau and E.M. Lifschitz, „Lehrbuch der Theoretischen Physik“ Bd. V, „Statistische Physik“, Akademie Verlag Berlin (1966), S. 496 ff.
- [Lar95] M.I. Larsson, W.X. Ni, and G.V. Hansson, „Annealing dynamics of fractional layers of Si on Si(111)“, subm. to Surf. Sci. Lett.
- [Lie07] R.E. Liesegang, Kolloid-Z. 2 (1907) 70
- [Lif61] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19 (1961) 35
- [Lin91] J.K.N. Linder, T. Klassen, and E.H. te Kaat, Nucl. Instr. & Meth. B 59/60 (1991) 655
- [Ma63] W. Macke, „Elektromagnetische Felder“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G. Leipzig (1963), S. 54
- [Mak80] L.A. Maksimov and A.I. Ryazanov, Rad. Eff. 51 (1980) 197
- [Mag94] R.H. Magruder, R.F. Hagelund, Jr. and L. Yang, J.E. Wittig, R.A. Zuhr, J. Appl. Phys. 76 (1994) 708
- [Mah92] R. Mahnke, J. Schmelzer, G. Röpke, „Nichtlineare Phänomene und Selbstorganisation“, B.G. Teubner, Stuttgart 1992
- [Man91] S. Mantl, Mat. Sci. Rep. 8 (1991) 1
- [Mard85] M. Marder, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2953
- [Mard87] M. Marder, Phys. Rev. A. 36 (1987) 858
- [Mari88] B.P.R. Marioton and U. Gösele, J. Appl. Phys. 63 (1988) 4661
- [Marq84] J.A. Marqusee, and J. Ross, J. Chem. Phys. 80 (1984) 536
- [May84] E.A. Maydell-Ondruz and I.H. Wilson, Thin Solid Films 114 (1984) 357
- [Med94] L. Meda, S. Bertoni, and G.F. Cerofolini, Nucl. Instr. & Meth. B 84 (1994) 270
- [Moe84] W. Möller and W. Eckstein, Nucl. Instr. & Meth. B 2 (1984) 814
- [Mul63] W.W. Mullins and R.F. Sekerka, J. App. Phys. 34 (1963) 323
- [NAG] „The NAG Fortran Library Introductory Guide, Mark 16“, The Numerical Algorithms Group Ltd., 1993

- [Nak93] A. Nakahara, T. Kawakatsu, and K. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 9853
- [Nak83] S. Nakashima and K. Izumi, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 523
- [O00] W. Ostwald, *Zeitschr. für physikalische Chemie*, 34 (1900) 495
- [Po94] M. Posselt, *Rad. Eff. and Defects in Solids*, 130/131 (1994) 87
- [Ra-Diss] K. Radermacher, „Strukturelle und elektrische Eigenschaften von epitaktischen, metallischen und halbleitenden Siliziden“, (Dissertationschrift), Berichte des Forschungszentrums Jülich; 2792, ISSN 0944-2952
- [Rad94] K. Radermacher, R. Carius, and S. Mantl, *Nucl. Instr. & Meth. B* 84 (1994) 163
- [Re88] L.E. Reichl, „A Modern Course in Statistical Physics“, Edward Arnold Publishers Ltd 1988, pp. 193
- [Rei93a] S. Reiss and K.-H. Heinig, *Nucl. Instr. & Meth. B* 84 (1994) 229
- [Rei93b] S. Reiss, R. Weber, K.-H. Heinig, and W. Skorupa, *Nucl. Instr. & Meth. B* 89 (1994) 337
- [Rei94a] S. Reiss, K.-H. Heinig, R. Weber, and W. Skorupa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 316* (1994) 819
- [Rei95a] S. Reiss and K.-H. Heinig, *Nucl. Instr. & Meth. B* 102 (1995) 256
- [Rei95b] S. Reiss and K.-H. Heinig, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 354* (1995) 183
- [Rya81] A.I. Ryazanov and L.A. Maksimov, *Rad. Eff.* 55 (1981) 165
- [Rya92] A.I. Ryazanov, *Solid State Phenom.* 23/24 (1992) 237
- [Schm95] B. Schmidt, „Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern“, Studie im Forschungszentrum Rossendorf, FZR-115
- [Sch90] A. Schüppen, S. Mantl, L. Vescan, and H. Lüth, *Proc. of 20-th Eur. Sol. State Device and Research Conf. – ESSDERC 1990*, 45
- [Sei94] M. Seibt, J. Imschweiler, and H.-A. Hefner, in: „Semiconductor Silicon 1994“, edited by H.R. Huff, W. Bergholz, and K. Sumino, *The Electrochem. Soc., Pennington 1994*, pp. 720
- [Sta94] T. D. Stanley, in „SOI Technology and Devices“, edited by S. Cristoloveanu, K. Izumi, P.L.F. Hemment, and H. Hosack, *Proc. of the 6-th. Int. Symp. on SOI Technology and Devices, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, New Jersey, 1994*, pp. 441

- [Sti79] E. Stiefel, A. Fässler, „Gruppentheoretische Methoden und ihre Anwendungen“, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1979, S. 50 (Aufgabe 2.1)
- [Stoe91] J. Stoemenos, K.J. Reeson, A.K. Robinson, and P.L.F. Hemment, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 793
- [Sto95] P.A. Stolck, H.J. Gossmann, D.J. Eaglesham, and J.M. Poate, *Nucl. Instr. & Meth. B* 94 (1995) 187
- [Str96] M. Strobel, und K.H. Heinig, private Kommunikation
- [Tri86] H. Trinkaus, *Rad. Eff.* 101 (1986) 91
- [Tri93] H. Trinkaus and S. Mantl, *Nucl. Instr. & Meth. B* 80/81 (1993) 862
- [Van87] J. Vanhellemont and C. Claeys, *J. App. Phys.* 62 (1987) 3960
- [Ven85] G. Venzl, *Phys. Rev. A* 31 (1985) 3431
- [Ven86a] G. Venzl, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1996
- [Ven86b] G. Venzl, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 2006
- [Voo82] P.W. Voorhees and M.E. Glicksman in: „Rapidly solidified amorphous and crystalline solids“, Elsevier Science Publishers Co. (1982) 33
- [Voo84a] P.W. Voorhees and M.E. Glicksman, *Acta metall* 32 (1984) 2001
- [Voo84b] P.W. Voorhees and M.E. Glicksman, *Acta metall* 32 (1984) 2013
- [Voo85] P.W. Voorhees, *J. of Statistical Phys.*, Vol. 38 (1985) 231
- [Voo93] P.W. Voorhees, *Mod. Sim. Mater. Sci. Eng.* 1 (1993) 591
- [Wag61] C. Wagner, *Zeitschr. für Elektrochemie* 65 (1961) 581
- [Web94] R. Weber, R. Yankov, R. Müller, W. Skorupa, S. Reiss, and K.-H. Heinig, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 316 (1994) 729
- [Wen58] G. Wendt, „Statische Felder und stationäre Ströme, in: S. Flügge „Handbuch der Physik“ Bd. XVI, Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg 1958, S. 1 ff.
- [Whi87a] A.E. White, K.T. Short, J.L. Batstone, D.C. Jacobson, J.M. Poate, K.W. West, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 19
- [Whi87b] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garino, and J.M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987) 95
- [Yao92] J.H. Yao, K.R. Elder, H. Guo, and M. Grant, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8173 and *Phys. Rev. B* 47 (1993) 14110

- [Yan91] H. Yang, R.F. Pinizotto, F. Namavar, and E. Corlesi, Nucl. Instr. & Meth. B 56/57 (1991) 668
- [Zie85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark „The Stopping and Range of Ions in Solids“, Pergamon Press Inc, New York, 1985
- [Zhu95] J.G. Zhu, C.W. White, J.D. Budai, S.P. Withrow, Z. Chen, J. Appl. Phys. 78 (1995) 4386
- [Zi74] J.M. Ziman, „Prinzipien der Festkörpertheorie“, Akademie Verlag Berlin (1974) S. 37 ff.
- [Zim93] N.M. Zimmerman, J.A. Liddle, A.E. White, and K.T. Short, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 387

Danksagung

Zu dieser Arbeit haben viele Personen mit beigetragen. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem direkten Betreuer Dr. Karl-Heinz Heinig, der trotz seiner umfangreichen Projekt- und anderen Arbeit immer Zeit für Diskussionen mit mir hatte. Ohne seinen ständigen Einsatz und sein Verhandlungsgeschick wäre weder die rechentechnische Ausstattung der Arbeitsgruppe, noch die internationale Zusammenarbeit mit anderen Gruppen auf dem Niveau, wo sie jetzt ist. Aber auch zu den anderen Mitgliedern der Theoriegruppe – Dr. Hans-Ulrich Jäger, der geduldig meine Unordnung in seinem Zimmer ertrug, Dr. Matthias Posselt sowie den anderen Doktoranden Karsten Albe, Michael Jentschel, Richard Mathar, Bruno Schmidt und Matthias Strobel – der diese Arbeit fortsetzen wird – konnte man jederzeit mit physikalischen und allen anderen Fragen kommen. Das freundschaftliche Klima in der Arbeitsgruppe werde ich in guter Erinnerung behalten.

Dem zu Beginn meiner Arbeit amtierenden Institutsdirektor Prof. Dr. Eckbert Wieser sowie dem jetzigen Institutsdirektor Prof. Dr. Wolfhard Möller danke ich für die Möglichkeit, trotz knapper Reisekassen als Doktorand zweimal zur E-MRS Konferenz nach Strasbourg (Frankreich), zum „College on Computational Physics“ nach Trieste (Italien) und zur MRS Herbsttagung in Boston (USA) fahren zu können.

Während meiner Promotion kam es zum Aufbau einer Zusammenarbeit mit dem C.N.R.S Orsay und dem Russischen Forschungszentrum „Kurtschatov - Institut“. Die Diskussionen mit den Mitgliedern unserer Partnergruppen – Prof. Dr. Harry Bernas, Dr. Marie-Odile Ruault und Marylene Palard vom C.N.R.S. Orsay sowie Prof. L. A. Maximov, Prof. A. I. Ryazanov, Dr. V. A. Borodin und Dr. A. E. („Sascha“) Volkov vom Kurtschatov-Institut haben mir sehr viele nützliche Anregungen gegeben.

Auch meine Eltern haben mir im Umfeld der Arbeit sehr geholfen. Meinem Vater, Dr. Helmut Reiß, der seit vielen Jahren über Phasentrennung in Gläsern arbeitet, danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Die Programmierung der Simulation wäre ohne die Hilfe unseres Systemmanagers Dr. Matthias Schlett und des Kollektivs – Verzeihung: Teams – des zentralen Rechenzentrums nicht möglich gewesen. Sie erfüllten meine zahlreichen Sonderwünsche, halfen bei der Erstellung der Bilder und stellten versehentlich gelöschte Daten wieder her.

Ganz herzlich bedanke ich mich auch bei meiner Frau Chongorzul. Sie hatte viel Verständnis für meine langen Abende am Computer und sprach mir auch in schwierigen Zeiten immer wieder Mut zu.

Die Geräteausstattung unserer Gruppe wurde teilweise durch den BMBF über das Projekt 211-5291-03-HEROS gefördert. Ein Zuschuß der DFG ermöglichte mir den Besuch der MRS Herbsttagung 1995 in Boston (USA).

Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde im Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Rossendorf e.V. unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Wolfhard Möller angefertigt.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Stef Reiß'. The signature is stylized with a large loop at the end.

(Stefan Reiß)

Rossendorf, den 13.03.1995

Thesen zur Dissertation
**Theorie und Computersimulation
der Ostwald-Reifung bei der Ionenstrahlsynthese**
von Stefan Reiß

1. OSTWALD-Reifung ist ein seit fast 100 Jahren bekannter Vielteilchenprozeß, bei dem sich im Laufe der Zeit ein Zweiphasen-System, bestehend aus einem Ensemble von Ausscheidungen in einer Matrix, über diffusiven Materialaustausch zwischen den Ausscheidungen vergrößert. Die treibende Kraft der OSTWALD-Reifung ist die Minimierung der Grenzflächenenergie an der Phasengrenze.
2. Eine analytische Beschreibung der OSTWALD-Reifung gelang bisher nur für Spezialfälle (auf großen Längenskalen räumlich homogene, geschlossene Systeme, geringer Volumenanteil der Ausscheidungen am Gesamtsystem, asymptotischer Grenzfall für lange Zeiten, ...).
3. Die fehlende Möglichkeit zur theoretischen Beschreibung der OSTWALD-Reifung für Systeme mit hohem Volumenanteil der Ausscheidungen unter beliebigen Randbedingungen behindert in letzter Zeit zunehmend Grundlagenuntersuchungen in der Physik der kondensierten Materie, aber auch anwendungsorientierte Forschungen mit großer technologischer Relevanz.
4. Ein Beispiel ist die Ionenstrahlsynthese definierter Gebiete einer bestimmten chemischen Zusammensetzung in einem Substrat. Bei dieser Technologie werden die für die gewünschte Zusammensetzung zusätzlich benötigten Elemente als beschleunigte Ionen in das Material implantiert. Anschließend wird die Probe bei hoher Temperatur getempert.
5. Für die Halbleiterindustrie bietet die Ionenstrahlsynthese beispielsweise die Möglichkeit, mittels Hochdosissauerstoffimplantation in Silizium vergrabene SiO_2 -Schichten herzustellen (SIMOX-Technologie). Der dünne, einkristalline Siliziumfilm über der vergrabenen SiO_2 -Schicht ist ein hochwertiges Basismaterial für höchstintegrierte und schnelle Schaltkreise.
6. Der breite industrielle Einsatz der Ionenstrahlsynthese wird durch Probleme mit der Qualität der Schichten und durch die Kosten, die hauptsächlich durch die hohe benötigte Ionenfluenz verursacht werden, behindert.
7. Verringert man die Fluenz, so kommt es während der Implantation nicht zur Ausbildung einer durchgehenden vergrabenen Schicht (unterstöchiometrische Fluenz). Durch geeignete Bedingungen während der anschließenden Temperung kann es aber trotzdem zur Ausbildung einer geschlossenen vergrabenen SiO_2 -Schicht kommen.
8. Die Ursache dafür ist die OSTWALD-Reifung von SiO_2 -Präzipitaten, die sich während der Implantation gebildet haben. Größere Präzipitate im Zentrum

der zukünftigen Schicht können auf Kosten kleinerer Präzipitate am Rand der Schicht wachsen, bis sich die großen Präzipitate berühren und zur vergrabenen Schicht verschmelzen.

9. Allerdings hängt für unterstöchiometrische Fluenzen das Ergebnis der Ionenstrahlsynthese empfindlich von den Implantations- und Temperbedingungen ab. Unter bestimmten Bedingung wurde experimentell die Bildung von Mehrschichten von Präzipitaten anstelle einer durchgehenden vergrabenen Schicht beobachtet. Der Mechanismus dieser Mehrschichtbildung ist noch weitgehend unverstanden.

Ein besseres theoretisches Grundlagenverständnis kann helfen, Probleme zu lösen.

10. Um die OSTWALD-Reifung einer vergrabenen Schicht von SiO_2 -Präzipitaten in Silizium zu untersuchen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit Computersimulationen der Reifung im Grenzfall des diffusionskontrollierten Materialaustauschs auf Basis einer lokalen Mean-Field-Approximation durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurden endliche, kugelförmige, offene Ensemble von Präzipitaten betrachtet. Alle Präzipitate besaßen dabei den gleichen Anfangsradius und waren räumlich homogen im Ensemble verteilt.

11. Die in der Simulation gewählten Anfangsbedingungen sind eine erste Näherung, basierend auf Resultaten elektronenmikroskopischer Untersuchungen an kurzgetemperten, schräggeschliffenen Si-Proben, die vorher mit unterstöchiometrischer O^+ -Fluenz implantiert wurden. Diese Untersuchungen zeigen, daß die SiO_2 -Präzipitate nach der Implantation relativ gleichgroß sind und (außer an der Rändern des Implantationsprofils) über die Tiefe homogen verteilt vorliegen.

12. Die Simulation der OSTWALD-Reifung derartiger Ensemble zeigte erstmalig, daß es unter diesen Bedingungen zu einer Strukturbildung im Ensemble kommt. Beginnend von der räumlich homogenen Füllung mit Präzipitaten entwickeln sich mehrere, nahezu äquidistante Kugelschalen von Präzipitaten.

13. Systematische Untersuchungen zeigten weiterhin, daß der Abstand der Kugelschalen – genannt Strukturwellenlänge λ – proportional zur anfänglichen diffusiven Abschirmlänge $\kappa^{-1} = A(4\pi n_0 R_0)^{-1/2}$ (n_0 Anfangspräzipitattendichte, R_0 Anfangsradius) ist: $\lambda = A\kappa^{-1}$, $A \approx 3.1$.

14. Die Strukturbildung im Ensemble konnte qualitativ mittels eines Selbstorganisationsprozesses erklärt werden. Entscheidend für die Strukturbildung ist die Existenz einer radienabhängigen Gleichgewichtskonzentration für den im Silizium gelösten Sauerstoff (beschrieben durch die GIBBS-THOMSON-Gleichung), sowie ein anfänglicher Konzentrationsgradient.

15. Die analytische Ableitung der linearen Beziehung $\lambda = A\kappa$ sowie die Berechnung des Proportionalitätsfaktors A bleibt ein ungelöstes Problem. Eine lineare Stabilitätsanalyse konnte lediglich zeigen, daß die Evolution einer kleinen Störung noch nicht anzeigt, daß sich eine periodische Struktur entwickeln wird – obwohl die bei der Computersimulation gefundene Strukturwellenlänge nur vom Anfangszustand abhängt.
16. Zur Klärung der Frage, ob der computerexperimentell entdeckte Strukturbildungsprozeß während der OSTWALD-Reifung für die bereits erwähnten, experimentell beobachteten Schichtstrukturen verantwortlich ist, wurde weiterhin die Reifung einer in zwei Dimensionen unendlich ausgedehnten vergrabenen Schicht von Präzipitaten simuliert.
17. Zur Behandlung eines derartigen unendlichen Ensembles von Präzipitaten wurde (i) eine spezielle geometrische Abbildung einer Schicht auf ein endliches Ensemble und (ii) die Beschreibung der unendlich ausgedehnten Schicht durch eine zweidimensionale periodische Fortsetzung einer Elementarzelle parallel zur Oberfläche benutzt. Die Methode der periodischen Fortsetzung erforderte eine Erweiterung der bekannten EWALD-Summation auf zwei- und später auch auf eindimensionale Gitter.

In beiden Fällen wurde zusätzlich berücksichtigt, daß die Substratoberfläche eine Senke für den gelösten Sauerstoff darstellt.

18. Als Anfangszustand der Simulation wurden wieder gleichgroße Präzipitate gewählt, die Anfangspräzipitatchichte wurde proportional zum (durch eine Gaußkurve approximierten) Implantationsprofil angenommen.
19. Die Simulationen zeigen, daß es auch unter diesen Bedingungen zur Strukturbildung während der OSTWALD-Reifung kommt. Aus der Ausgangskonfiguration entsteht eine Mehrschichtstruktur von Präzipitaten, die den experimentell gefundenen Mehrschichten sehr ähnlich sieht. Für räumlich homogen gefüllte vergrabene Präzipitatschichten konnte die für endliche Präzipitatenensemble gefundene Beziehung $\lambda = A\kappa^{-1}$, $A \approx 3.1$ bestätigt werden.
20. **Zusammenfassung:** In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die OSTWALD-Reifung räumlich inhomogener, offener Ensemble von Präzipitaten im Rahmen einer lokalen Mean-Field-Approximation am Computer simuliert. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:
 - Im Gegensatz zu räumlich homogenen, geschlossenen Ensembles hängt die Entwicklung der untersuchten Ensemble empfindlich von den Anfangs- und Randbedingungen ab.
 - Unter der Bedingung eines räumlich konstanten Anfangsradius der Präzipitate kommt es zu einer Strukturbildung im Ensemble, die vom Rand des Systems oder anderen Inhomogenitäten ausgelöst wird.

- Die charakteristische Wellenlänge λ der sich bildenden Strukturen ist durch den Anfangszustand des Ensembles bestimmt.

Haben zu Beginn der Simulation die Präzipitate verschiedene Größen, so sinkt die Bedeutung des Randes. Der generelle Mechanismus der Strukturbildung legt aber nahe, daß es auch in diesem Fall zur Selbststrukturierung des Ensembles kommt. Die Klärung dieser Frage bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

21. Unter Ausnutzung der entdeckten Strukturbildung während der OSTWALD-Reifung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur Ionenstrahlsynthese einer neuartigen Mikrostruktur – „eines Nanorohres“ – vorgeschlagen.

Erste Computersimulationen des OSTWALD-Reifungsstadiums während der Synthese eines solchen Rohres zeigen, daß es bei geeigneten Anfangsbedingungen durch Selbstorganisation prinzipiell zur Bildung des gewünschten vergrabenen Nanorohrs kommen kann. Letztlich muß aber das Experiment entscheiden, ob diese Technologie praktisch anwendbar ist.