

MOLEKULARDYNAMIKSIMULATION DES WÄRMETRANSPORTS AN KORNGRENZEN IN SILIZIUM

Thesis zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science

im Studiengang *Energy Science* der

Fakultät für Physik der
Universität Duisburg-Essen

von

Jan Kai Bohrer

geboren 20. Oktober 1989

Betreuer:

Prof. Dr. rer. nat. Dietrich E. Wolf

eingereicht am 25. September 2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen	3
2.1	Gitterbasierte Wärmeleitung in kristallinen Festkörpern	3
2.2	Wärmeleitung an Korngrenzen	8
2.3	Molekulardynamik mit LAMMPS	10
3	Simulation ohne Korngrenze	15
3.1	Modellierung	15
3.2	Simulationsphasen	17
3.3	Einfluss der Randbedingungen, der Temperatur und endlicher Systemgröße . .	21
4	Simulation mit Korngrenze	25
4.1	Implementierung	25
4.2	Methodik der Auswertung	26
4.3	Diskussion des spezifischen Kapitawiderstands	27
5	Fazit und Ausblick	33
	Literaturverzeichnis	35
Anhang		i
A	Stillinger-Weber-Potential	i
B	Wärmestromdichte und Abmessungen der Heiz- und Kühlschicht	iii
C	Untersuchung der Stationarität	v
D	Bestimmung des linearen Fitbereichs	vi
E	Zum Wärmestrom bei freien Randbedingungen	vi
F	Anfangsgeschwindigkeitsverteilung, Messunsicherheit und Fehlerfortpflanzung	viii
	Danksagungen	x
	Eidesstattliche Erklärung	xi

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Der Klimawandel mit seinen desaströsen Auswirkungen auf die Lebensbedingungen eines Großteils der Menschen dieses Planeten stellt zusammen und vor allem in Verbindung mit dem Verbrauch endlicher, auf unseren Zeitskalen nicht erneuerbarer Ressourcen, eine der größten Herausforderungen der heutigen Zeit dar. Die einzige Möglichkeit, der katastrophalen Entwicklung auf der Erde etwas entgegenzusetzen, ist ein integraler Ansatz, der zielführendes politisches, wirtschaftliches und soziales Handeln mit Kernbereichen der technischen Entwicklung verbindet. Drei dieser Kernpunkte, die von der vorliegenden Arbeit behandelt werden, sind Effizienzsteigerung technischer Geräte, Verringerung der für die Herstellung und den Gebrauch nötigen Menge an seltenen, schwierig produzierbaren Materialien und die Gewinnung nutzbarer Energie aus innovativen, bisher zu selten und ineffektiv beanspruchten Quellen, wie erneuerbaren Energien und insbesondere Abwärme jeglicher thermischer Prozesse (die aus passenden Gründen auch als *Verlustwärme* bezeichnet wird).

Das Gebiet der Thermoelektrik bietet in Verbindung mit moderner Materialforschung großes Potential für die Entwicklung neuartiger Technologien, die einen kleinen Baustein eines Lösungsansatzes für die Energie- und Rohstoffproblematik ausmachen können. Durch den (vermehrten) Einsatz von Thermoelektrik kann zum einen die direkte Umwandlung von Wärme in elektrische Energie und zum anderen eine effektive, vielfältig und äußerst präzise einsetzbare Art elektrisch betriebener Kühlung durch *Peltierelemente* genutzt werden.

Thermoelektrische Bauteile lassen sich durch eine dimensionslose Gütezahl zT charakterisieren, die sich aus der Durchschnittstemperatur T und den Materialkonstanten

- elektrische Leitfähigkeit σ_{el} ,
- Wärmeleitfähigkeit κ ,
- Seebeck-Koeffizient α_{S}

zusammensetzt, welche im Allgemeinen durch interne Transportprozesse miteinander verknüpft sind [1]:

$$zT = \frac{\alpha_{\text{S}}^2 \sigma_{\text{el}}}{\kappa} T. \quad (1.1)$$

Da der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators eine monoton steigende Funktion der Gütezahl der verwendeten Materialien darstellt, ist es lohnenswert, diese im Bezug auf die Transporteigenschaften zu optimieren [1].

Die vorliegende Ausarbeitung beschäftigt sich im weiteren Sinne mit der Wirkungsgradsteigerung thermoelektrischer Generatoren und Geräte und im engeren Sinne mit internen gitterbasierten Wärmetransportprozessen in Siliziumnanostrukturen. Durch Materialdesign auf Nanoebene soll die Wärmeleitfähigkeit von Siliziummaterialien eingeschränkt werden, ohne die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich zu beeinflussen, was zur gewünschten Erhöhung des Wirkungsgrades führt. Eine Entkopplung der Materialgrößen kann gelingen, da sich die Wärmeleitfähigkeit in einen elektronischen Anteil κ_{el} und einen phononischen (d. h. gitterbasierten) Anteil κ_{ph} aufteilen lässt, die zumindest teilweise auf verschiedenen Transportmechanismen beruhen. In Silizium ist die mittlere freie Weglänge der für die Wärmeleitung relevanten Phononen effektiv entscheidend größer als die der Elektronen. Führt man Streuzentren durch Korngrenzen im Nanometerbereich ein, reduziert man die freie Weglänge der Phononen, während die Elektronen wesentlich weniger beeinflusst werden. In kristallinem Silizium wird bei Raumtemperatur immer noch mehr als 40 % der Wärmeleitung durch Phononen mit einer mittleren freien Weglänge von über $1\text{ }\mu\text{m}$ getragen. Der Einbau von Nanostrukturen mit Abmessungen im Bereich zwischen 10 und 100 nm erweist sich als geeignete Methode, die Gütezahl siliziumbasierter Thermoelektrika zu erhöhen (die vorangegangenen Aussagen des Absatzes beruhen auf [1]). Zur genaueren Analyse dieses Ansatzes wurde der Wärmetransport über Korngrenzen, wie sie in polykristallinem und aus Nanopartikeln zusammengesetztem Silizium auftreten, rechnergestützt simuliert.

Kapitel 2 enthält eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der Wärmeleitung in Festkörpern und insbesondere in der Umgebung von Grenzflächen, sowie eine Einführung in die numerische Methode der Molekulardynamik. In Kapitel 3 werden simulierte Systeme ohne Korngrenze eingehend erläutert und im Speziellen auf Randbedingungen und Effekte durch endliche Abmessungen eingegangen. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse der Simulation mit Korngrenze im Hinblick auf die Wärmeleitungseigenschaften analysiert und diskutiert. Das abschließende 5. Kapitel enthält eine Zusammenfassung der Ziele, Erwartungen und Resultate dieser Arbeit und einen Ausblick auf weitere Forschung, die durch die vorliegenden Ergebnisse motiviert wird.

Kapitel 2

Grundlagen

Während Abschnitt 2.1 die Grundlagen des gitterbasierten Wärmetransports in kristallinen Festkörpern behandelt, wird in Abschnitt 2.2 im Besonderen auf die Wärmeleitung im Bereich von Grenzflächen eingegangen. Die numerische Methode der Molekulardynamik und deren Umsetzung im verwendeten Programm „LAMMPS“ wird in Abschnitt 2.3 erläutert.

2.1 Gitterbasierte Wärmeleitung in kristallinen Festkörpern

Gitterbasierter Wärmetransport beruht auf der Verteilung und Weitergabe von kinetischer und potentieller Energie unter den inneren Freiheitsgraden eines Systems. Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und deren Anordnung auf mikroskopischer sowie makroskopischer Ebene bestimmen die Transporteigenschaften. Daher soll zunächst die Struktur kristallinen Siliziums vorgestellt werden.

2.1.1 Kristallstruktur von Silizium

Kristallines Silizium ordnet sich in einer Diamantstruktur an. Die konventionelle Einheitszelle ist ein Würfel mit Kantenlänge a_0 , der sogenannten Gitterkonstante, mit achttatomiger Basis (Abb. 2.1a). Im Folgenden wird die Gitterkonstante als natürliche Längeneinheit gewählt, wenn nicht anders angegeben. Für die Definition eines Bravais-Gitters und die Kennzeichnung von Richtungen und Ebenen im Kristall durch Miller-Indizes werden die üblichen Konventionen verwendet (siehe z. B. [2]). Das zugrundeliegende Bravais-Gitter ist kubisch flächenzentriert (engl. *face-centered-cubic* (fcc)), wobei an jeden Gitterpunkt eine Basis aus zwei Siliziumatomen gesetzt wird, die um den Vektor $\vec{a}_B = \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)^T$ gegeneinander verschoben sind (Abb. 2.1c).

Hierdurch wird die dreifache Rotationssymmetrie des fcc Gitters um die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen erhalten, die vierfache Rotationssymmetrie um die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen jedoch zu einer zweifachen Rotationssymmetrie reduziert (Abb. 2.1d). Die Atome bilden die charakteristische tetragonale Struktur aus, bei der jedes Siliziumatom durch starke, kovalente sp^3 -Hybridbindungen an jeweils 4 andere Atome gebunden ist, die sich auf einer Kugeloberfläche mit Radius r_0 um das zentrale Atom mit größtmöglichem Abstand zueinander verteilen. Die tetragonale Struktur wird im Folgenden bei der Wahl des Wechselwirkungspotentials eine Rolle spielen.

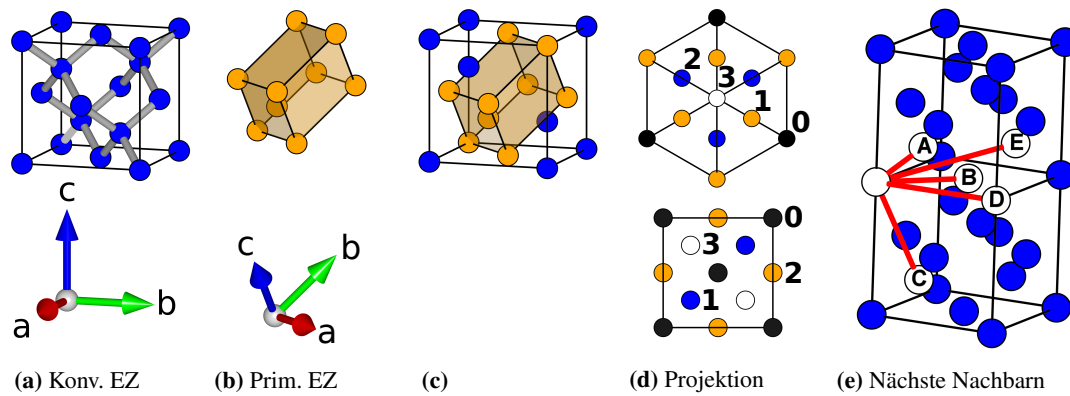


Abbildung 2.1: Symmetrie des Siliziumkristalls. (a) zeigt die konventionelle Diamant-Einheitszelle mit den kovalenten sp^3 -Bindungen. Die tetragonale Struktur ist deutlich zu erkennen. Die Achsen der gezeigten Koordinatensysteme in (a) und (b) weisen in die Richtungen der zugehörigen Basisvektoren der jeweiligen Zellen. (b) zeigt die primitive Einheitszelle mit zweiatomiger Basis. Die Basisvektoren der Einheitszelle stehen nicht senkrecht aufeinander, sondern bilden einen Winkel von 60° . (c) verdeutlicht die Lage der primitiven Einheitszelle in der konventionellen Zelle. (d) zeigt die Projektion der Einheitszelle entlang der $[111]$ -Richtung (oben) und der $[001]$ -Richtung (unten). Atome, die in einer Ebene liegen, sind jeweils in der gleichen Farbe gekennzeichnet. Die Zahlen (jeweils repräsentativ für eine Farbe) geben Auskunft über die Stapelreihenfolge. Aus der gegebenen Perspektive liegt die Ebene, die mit „0“ gekennzeichnet ist am tiefsten. Je größer die Zahl ist, desto höher liegt die Ebene. (e) zeigt die fünf nächsten Nachbarn im Diamantgitter, im Abstand zum Basisatom aufsteigend gekennzeichnet von A bis E.

Die primitive Einheitszelle mit zweiatomiger Basis ist in Abb. 2.1b,c zu sehen. Betrachtet man ein einzelnes Atom des Kristalls, so befinden sich dessen Nachbarn jeweils in bestimmten Abständen. Die Gruppe von Atomen mit dem kleinsten Abstand vom Basisatom bezeichnet man als nächste Nachbarn (NN). Die Atome mit zweitkleinstem Abstand heißen zweitnächste Nachbarn usw. Die Positionen und Abstände der nächsten Nachbarn im Siliziumkristall bis zum Rang 5 werden in Abb. 2.1e und Tab. 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Nächste Nachbarn im Siliziumkristall

Rang	Bezeichnung in Abb. 2.1e	Abstand
1	A	0,43
2	B	0,71
3	C	0,83
4	D	1,00
5	E	1,09

2.1.2 Das Wechselwirkungspotential

Bei der klassischen Beschreibung der Gitterdynamik in Silizium geht man unter Vernachlässigung der Elektronenbewegung von einem mechanischen System von N identischen Atomen aus, deren Positionen \vec{r}_i (im Gegensatz zum quantenmechanischen Ansatz) eindeutig bestimmt sind. Die Wechselwirkung erfolgt über ein geeignetes Vielteilchenpotential, welches die Eigenschaften des Festkörpers möglichst genau widerspiegelt. In jedem Fall muss das Potential dem Kristallgitter entsprechen: Sitzen alle Atome auf ihren Gitterpositionen \vec{r}_i^0 , ergibt sich ein Minimum der gesamten potentiellen Energie Φ . In dieser Arbeit wurde das Stillinger-Weber-Potential verwendet, das die Wechselwirkungen durch einen radialen Zweiteilchenterm $\phi_r(r_{ij})$ und einen winkelabhängigen Dreiteilchenterm

$$\phi_w(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = h(r_{12}, r_{13}, \theta_{213}) + h(r_{21}, r_{23}, \theta_{123}) + h(r_{31}, r_{32}, \theta_{132})$$

beschreibt [3]. Dabei gilt $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ und θ_{jik} bezeichnet den Winkel, der von den Vektoren $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ und $\vec{r}_k - \vec{r}_i$ eingeschlossen wird. Eine genauere Beschreibung der funktionalen Form und der Parameter befindet sich in Anhang A.

Die Terme des Potentials weisen Minima beim Abstand nächster Nachbarn $r_0 = 0,43301 a_0$ und beim idealen Tetraederwinkel $\theta_t = 109,47^\circ$ auf, welche daher die Gleichgewichtspositionen definieren. Der Parameter der Gitterkonstante wird als $a_0 = 5,43095 \text{ \AA}$ gewählt, was einem experimentellen Wert für Silizium bei $T = 0 \text{ K}$ entspricht [3].

Die gesamte potentielle Energie des Systems ergibt sich durch Addition aller Wechselwirkungsterme, wobei jeder nur einmal gezählt werden darf:

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \phi_r(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \phi_w(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k). \quad (2.1)$$

Es wird ein Abschneideradius r_A verwendet, was bedeutet, dass die Wirkung des Potentials für $r_{ij} \geq r_A$ als vernachlässigbar klein angesehen und der Wert beider Terme auf Null gesetzt wird. Dies ist natürlich eine weitere Näherung und vereinfacht die natürlichen (im Allgemeinen langreichweitigen) Wechselwirkungen. Der von Stillinger und Weber verwendete Abschneideradius $r_{A,SW}$ wurde aus Performancegründen um 4,1 % auf $r_A = 0,66562 a_0$ reduziert. Dadurch müssen bei der Integration der Bewegungsgleichungen weniger Wechselwirkungen berechnet werden, was die Rechenzeit entscheidend verkürzt. Warum dies ohne wesentliche Beeinflussung der Simulation möglich ist, wird in Anhang A begründet. Der Abschneideradius liegt zwischen nächstem und zweitnächstem Nachbarabstand. Damit werden die sp^3 -Hybridbindungen hervorgehoben und die tetragonale Struktur aufrechterhalten.

Wie in Anhang A graphisch gezeigt wird, lässt sich das Potential in der Nähe der Gleichgewichtslage harmonisch annähern ($\phi_r(r) \approx \xi (r - r_0)^2$ mit $\xi = \text{konst.}$). Alle Effekte, die nicht durch das harmonisch genäherte Potential erklärt werden können, bezeichnet man als anharmonisch. Es ist zu beachten, dass die Anharmonizität entscheidend für die Wärmetransportprozesse in Festkörpern ist [2]. Das Stillinger-Weber-Potential reproduziert die akustischen Zweige der Dispersionsrelation im Bereich kleiner Frequenzen sehr genau, zeigt jedoch umso größere Abweichungen, je höher die Frequenzen werden (siehe Abb. A.2 in Anhang A). Da die linearen Bereiche für Phononen großer Wellenlänge einen entscheidenden Anteil des Wärmetransports

ausmachen [4], sollte die Schallgeschwindigkeit und die Wärmeleitung in Silizium durch die Simulation gut abgebildet werden.

Atommasse und Isotopenreinheit

Das simulierte Silizium wird als isotopenrein angenommen. Alle Atome besitzen die Masse des am häufigsten auftretenden Isotops Si-28 von $m = 27,976927$ amu [5]. Dies ist eine Vereinfachung und erhöht die Wärmeleitung, da die Periodizität im Gitter zunimmt und weniger Streuzentren für Phononen vorhanden sind [6]. Für die Betrachtung des Einflusses von Grenzflächen auf die Wärmeleitung sind diese Effekte jedoch von geringer Bedeutung und es lassen sich physikalisch relevante Ergebnisse und Einblicke erhalten. Außerdem stellt das Isotop mit 92,2 Atomprozent bei Weitem den größten Anteil in natürlichem Silizium dar [5].

2.1.3 Phononische Wärmeleitung

Bei der folgenden Betrachtung der Wärmeleitung wird der elektronische Anteil vernachlässigt, da er für Silizium im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigbar klein ist und auch in der Simulation nicht berücksichtigt wird [1].

Die Wärmekapazität C gibt an, welche Wärmemenge ΔQ einem System pro Masseneinheit zugeführt werden muss, um dessen Temperatur um ΔT zu erhöhen. Auch wenn die Wärmezufuhr entweder isobar oder isochor geschehen kann, ist der dadurch entstehende Unterschied bei Festkörpern jedoch sehr gering [2]. Daher wird die Bezeichnungen C für die Wärmekapazität und c für die spezifische Wärmekapazität bei Gesamtmasse M_{ges} verwendet:

$$C(T) = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{und} \quad c(T) = \frac{C(T)}{M_{\text{ges}}} . \quad (2.2)$$

Die Wärmeleitfähigkeit κ (WLF) stellt nach dem Fourier'schen Gesetz die lineare Verknüpfung von Wärmestromdichte \vec{j} und Temperaturgradient ∇T dar [2]:

$$\vec{j} = -\kappa \nabla T . \quad (2.3)$$

In der Simulation wird ein eindimensionaler Wärmestrom aufgeprägt. Daher wird die Betrachtung für eine Raumrichtung (z) fortgesetzt.

Für die weitere Diskussion ist es sinnvoll, sich den Wärmestrom im Teilchenbild der Phononen vorzustellen. Dabei beschreibt $n(\omega_f(\vec{q})) = n_f(\vec{q})$ die mittlere Phononenbesetzungszahl des Schwingungszustands mit Wellenvektor \vec{q} im Dispersionszweig f mit Dispersionsrelation $\omega_f(\vec{q})$. Unter der Annahme lokalen thermischen Gleichgewichts lässt sich die Wärmestromdichte in z -Richtung für einen Körper des Volumens V in der Relaxationszeithnäherung schreiben als [2]

$$j_z = -\frac{1}{V} \sum_{f, \vec{q}} \hbar \omega_f(\vec{q}) \tau(\omega_f) v_{f,z}^2(\vec{q}) \frac{\partial n_f(\vec{q})}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} . \quad (2.4)$$

Durch Vergleich mit (2.3) lässt sich die Wärmeleitfähigkeit ablesen. Die Gleichung hilft beim Verständnis der Rolle der Phononen beim Wärmetransport:

Phononen mit Wellenvektor \vec{q} haben die Geschwindigkeitskomponente $v_z = \partial\omega/\partial q_z$ in z -Richtung und tragen die Energie $\hbar\omega$. Die Relaxationszeit $\tau(\omega)$ beschreibt, wie lange ein Phonon sich im Mittel bewegen kann, ohne gestreut zu werden. Unter Berücksichtigung der Summation über alle Moden und der symmetrischen Dispersionsrelation ($\omega(\vec{q}) = \omega(-\vec{q})$) ist es plausibel, dass ein Wärmestrom nur bei einem Temperaturunterschied ($\partial T/\partial z \neq 0$) im Material auftreten kann, was ebenfalls durch (2.4) ausgesagt wird [2].

Führt man für kubische Kristalle $\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} v^2$ ein und definiert die mittlere freie Weglänge $\lambda := v\tau$, erhält man nach Einsetzen der volumennormierten frequenz- und modenspezifischen Wärmekapazität [2, 7]

$$\tilde{c}_{V,f} = \frac{1}{V} \hbar \omega D_f(\omega) \frac{\partial n_f(\omega)}{\partial T} \quad (2.5)$$

mit der Zustandsdichte des Dispersionszweigs f im Frequenzraum $D_f(\omega)$ folgendes Ergebnis für die Wärmeleitfähigkeit [2]:

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_f \int d\omega \tilde{c}_{V,f}(\omega) v_f(\omega) \lambda_f(\omega). \quad (2.6)$$

Die Darstellung in dieser Form zeigt, dass die mittlere freie Weglänge (MFW) frequenzabhängig ist und großen Einfluss auf die Wärmeleitung hat. Vereinfacht man weiter und nutzt eine effektive freie Weglänge λ und eine effektive Schallgeschwindigkeit im Medium v_s , so ergibt sich [2]

$$\kappa = \frac{1}{3V} C v_s \lambda. \quad (2.7)$$

2.1.4 Wärmeleitungsgleichung

Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung der Wärme

$$c \rho_m \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (2.8)$$

erhält man aus (2.3) die (eindimensionale) Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c \rho_m} \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2.9)$$

mit der Massendichte ρ_m . Im Folgenden sollen nur stationäre Zustände von Interesse sein, was bedeutet, dass sich das System jeweils so lange entwickelt, bis sich ein zeitlich konstantes Temperaturprofil einstellt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0. \quad (2.10)$$

Ein stationärer Zustand bedeutet nicht notwendigerweise die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Abschätzungen zur Stationarität während der Simulationen sind in Anhang C zu finden. Mit (2.10) folgt aus (2.9)

$$\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial \kappa}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} = 0. \quad (2.11)$$

Man sieht, dass sich nur ein lineares Temperaturprofil ergibt, wenn κ räumlich konstant ist. Da κ temperaturabhängig ist, ist dies im Allgemeinen nicht der Fall. Wie signifikant diese Abweichungen sind, wird bei der Auswertung der Ergebnisse zu sehen sein (Kapitel 3).

Weiterhin fordert (2.8) mit (2.10) im eindimensionalen Fall, dass der Wärmestrom räumlich konstant ist ($\partial j_z / \partial z = 0$). Fließt ein konstanter Wärmestrom in z -Richtung durch das System, so wird an einem Ende die Wärmemenge $\Delta Q > 0$ pro Zeitintervall Δt hinzugefügt und eine entsprechende Menge am anderen Ende entnommen. Mit (2.3) gilt für ein System mit Querschnittsfläche A im stationären Zustand in Bereichen homogener Wärmeleitfähigkeit dann

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\Delta T}{\Delta z} \quad \text{und} \quad \kappa = \left| j_z \frac{\partial z}{\partial T} \right| = \frac{1}{A} \frac{\Delta Q}{\Delta t} \left| \frac{\Delta z}{\Delta T} \right|. \quad (2.12)$$

2.2 Wärmeleitung an Korngrenzen

Grenzen zwei kristalline Bereiche (Kristallite oder Körner) des gleichen Materials so aneinander, dass die Periodizität des Gitters durch verschiedene räumliche Ausrichtungen gestört wird, bezeichnet man die entstehende Grenzfläche als Korngrenze (KG). Experimentelle Beobachtungen und Computersimulationen zeigen, dass sich beim Wärmetransport über Korngrenzen (KGn) eine Diskontinuität im Temperaturverlauf ΔT ergibt [8,9]. Die Korngrenze hat einen endlichen Wärmeleitwert. Auf die Fläche bezogen wird dieser als *Kapitzaletfähigkeit* σ_K bezeichnet,

$$j_z = \sigma_K \Delta T, \quad (2.13)$$

falls die Grenzfläche senkrecht zur z -Richtung angeordnet ist. Der Kehrwert von σ_K wird als *spezifischer Kapitzaawiderstand* ρ_K definiert:

$$\rho_K = \frac{\Delta T}{j_z}. \quad (2.14)$$

Je größer der spezifische Kapitzaawiderstand, desto höher muss die Temperaturdifferenz sein, um die selbe Menge Wärme pro Zeit über die Grenzfläche zu transportieren. Infolge dessen stellt sich bei konstantem Wärmestrom ein höherer Temperatursprung an der Korngrenze ein.

Als Transmission bezeichnet man die Übertragung von Energie einer einlaufenden Welle über die Grenzschicht, während Reflexion bedeutet, dass ein Teil der Energie nicht über die Grenzschicht transportiert wird, sondern sich rückläufig in den ursprünglichen Bereich fortpflanzt. Den Quotienten aus transmittierter und ursprünglich eintreffender Energie eines Wellenpakets nennt man Energieübertragungskoeffizienten. Eine über den Wellenvektor \vec{q} definierte Welle kann sowohl bei Transmission als auch bei Reflexion zusätzlich gestreut werden. Dabei zerfällt die Welle im Allgemeinen in Anteile verschiedener Frequenzen, Ausbreitungsrichtungen und Polarisierung, was man als Modenkonversion bezeichnet [9].

2.2.1 Koinzidenzgitter

Bestimmte Korngrenzen können durch Koinzidenzgitter (engl. *coincidence site lattice* (CSL)) charakterisiert werden, die entstehen, wenn man ein Kristallgitter einer Symmetrioperation unterwirft (allg. Drehung + Translation) und das modifizierte Gitter dem ursprünglichen überlagert.

Hier sollen nur Drehungen um eine definierte Drehachse um einen Winkel ϑ betrachtet werden. Bei bestimmten Winkeln kommt es zu Koinzidenzen, was bedeutet, dass Punkte des verdrehten und unverdrehten Gitters exakt zusammenfallen. Die entstehende Struktur aller Gitterpunkte ist dann wiederum periodisch und lässt sich durch ein Bravais-Gitter mit veränderter Basis beschreiben. Dabei kennzeichnet man das CSL durch [10]

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen der Koinzidenzeinheitszelle}}{\text{Volumen der ursprünglichen Einheitszelle}}. \quad (2.15)$$

Abb. 2.2 zeigt zwei $\Sigma 5$ -CSL, die in Silizium bei der Drehung um die [001]-Richtung entstehen können, als Projektion auf die x - y -Ebene. Die CSL-Einheitszelle ist fünf mal so groß wie die der einzelnen Gitter. Obwohl das entstehende Bravais-Gitter dasselbe ist, sieht man deutlich, dass sich der Koinzidenzkristall aufgrund der durch zusätzliche Koinzidenzen veränderten Basis unterscheidet. Zur Kennzeichnung einer Korngrenze reicht die Angabe von Drehrichtung und Σ -Wert nicht aus.

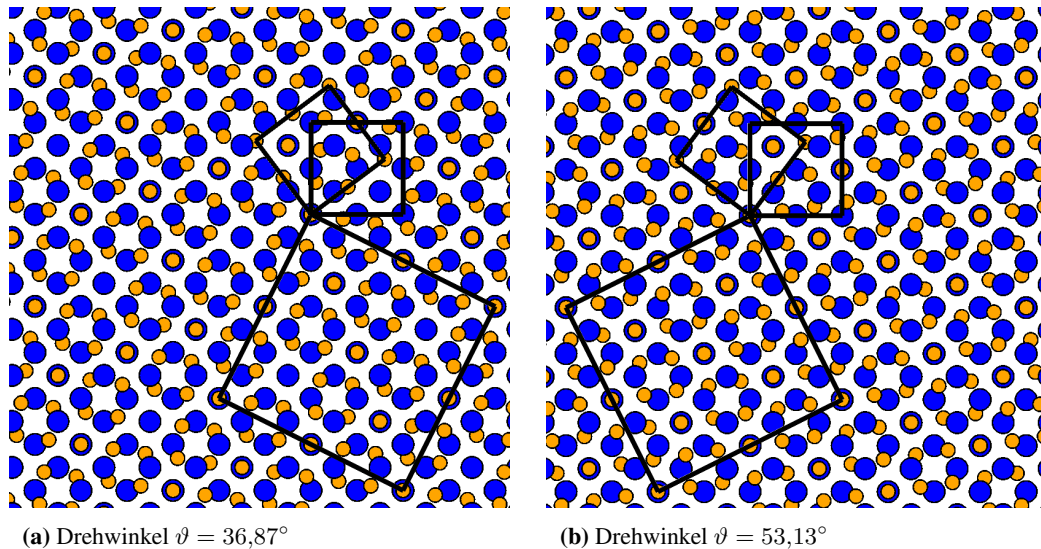


Abbildung 2.2: $\Sigma 5$ -Koinzidenzgitter in Silizium bei Drehung um die [001]-Richtung. Die Atome des ursprünglichen Gitters sind größer dargestellt und in blauer Farbe gekennzeichnet, während die Atome des verdrehten Gitters klein und orange dargestellt werden. Die entstehende CSL-Einheitszelle ist 5 mal so groß wie die ursprüngliche. Beim kleineren Winkel in (a) gibt es ein Atom mehr in der Basis der primitiven Einheitszelle, da in (b) zusätzliche Koinzidenzen auftreten.

Bei einer KG geschieht die Drehung natürlich nur für einen Raumbereich jenseits einer Ebene (hier $z \geq 0$). Aufgrund der besonderen Struktur soll untersucht werden, ob bei CSL-Korngrenzen spezielle Eigenschaften bei der Wärmeleitung im Vergleich zu beliebigen Drehwinkeln auftreten (siehe Kapitel 4). Die acht Koinzidenzkristalle mit Drehachse [001] und $\Sigma \leq 25$ sind unter Angabe der jeweiligen Anzahl der Basisatome in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Koinzidenzgitter bei Drehung um [001] mit Drehwinkel ϑ in Silizium mit $\Sigma \leq 25$. Die Zahl der Atome pro primitiver Einheitszelle (Atome/EZ) ist angegeben.

Σ	ϑ ($^\circ$)	Atome/EZ	ϑ ($^\circ$)	Atome/EZ
25	16.26	99	73.74	98
13	22.62	51	67.38	50
17	28.07	66	61.93	67
5	36.87	19	53.13	18
1	0.00	2	90.0	3

2.2.2 Mikroskopische Betrachtung

Schelling, Phillpot und Keblinski geben in ihrer detaillierten rechnergestützten Untersuchung von Si-KGn hilfreiche Einblicke in das Verhalten auf mikroskopischer Ebene. Die für diese Arbeit relevantesten Punkte sollen kurz zusammengefasst werden [9].

Die Struktur der Korngrenze (auf atomistischer Ebene), der Grad ihrer Unordnung und ihre Energie sind verknüpfte Größen und haben wesentlichen Einfluss auf den Kapitawiderstand. Eine detaillierte Analyse der Streuung von Wellenpaketen definierter Frequenz zeigt, dass der Energieübertragungskoeffizient α und die Modenkonzersion sowohl von der Frequenz als auch vom Grad der Unordnung abhängen. Hohe Frequenzen werden in jedem Fall stärker reflektiert als niedrige. Die Modenkonzersion (und damit die Streuung) tritt bei größerer Unordnung der Korngrenze um einiges stärker auf, was die Wärmeleitfähigkeit über die Korngrenze verringert, da die Ausbreitungsrichtung- und geschwindigkeit beeinflusst wird.

Die üblicherweise zur Untersuchung von Grenzflächen verwendeten Acoustic Mismatch und Diffuse Mismatch Modelle sind auf Korngrenzen in Silizium nicht direkt anwendbar. Die gemessenen Energieübertragungskoeffizienten liegen jedoch (frequenzabhängig) zwischen den beiden (konstanten) hervorgesagten Werten der Modelle (1 für das AMM, bzw 0,5 für das DMM). Weitere Untersuchungen spezieller Eigenschaften der Korngrenzen sind notwendig, um ein Verständnis der thermischen Eigenschaften erhalten zu können.

2.3 Molekulardynamik mit LAMMPS

Aufgrund der Komplexität der Prozesse kann eine Molekulardynamiksimulation (MDS) erster Anhaltspunkt für die Suche nach geeigneten Modellen zur Wärmeleitung an Grenzflächen sein. Zur numerischen Berechnung wird das Programm LAMMPS genutzt [11].

2.3.1 Zeitentwicklung

Bei der Molekulardynamik (MD) geht man von einem System von N punktförmigen Teilchen der Massen m_i an den Positionen \vec{r}_i aus, deren Wechselwirkungen klassisch über die Terme des Potentials Φ beschrieben werden. Im Folgenden werden nur Systeme einer einzigen Atomsorte

betrachtet. Die Änderung der Geschwindigkeiten durch die Kraft \vec{F}_i auf Atom i zum Zeitpunkt t wird nach den Newtonschen Bewegungsgleichungen berechnet [11]:

$$\frac{d}{dt}\vec{v}_i = \frac{1}{m}\vec{F}_i = -\frac{1}{m}\nabla_i\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (2.16)$$

Das System hat zu jedem Zeitpunkt die Gesamtenergie $E = K(\{\vec{v}_i\}) + \Phi(\{\vec{r}_i\})$, wobei $K = \frac{1}{2}m\sum_i\vec{v}_i^2$ die kinetische Energie bezeichnen soll. Die potentielle Energie Φ wurde in Abschnitt 2.1.2 erläutert. Die Zeitentwicklung, d. h. die Dynamik der Teilchen, wird diskret berechnet. Hierfür nutzt LAMMPS den Velocity-Verlet-Integrator.

Velocity-Verlet-Verfahren

Aus den Werten zum Zeitpunkt t werden die neuen Positionen und Geschwindigkeiten zur Zeit $t + h$ wie folgt berechnet [12]:

$$\vec{r}_i(t+h) = \vec{r}_i(t) + h\vec{v}_i(t) + \frac{h^2}{2m}\vec{F}_i + \mathcal{O}(h^3), \quad (2.17)$$

$$\vec{v}_i(t+h) = \vec{v}_i(t) + \frac{h}{2m}(\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t+h)) + \mathcal{O}(h^3). \quad (2.18)$$

Der lokale Fehler ist in 3. Ordnung vom Zeitschritt h abhängig, weshalb sich der globale Fehler (über die gesamte Integrationszeit) zur 2. Ordnung in h kumuliert [12].

2.3.2 Die Simulationsbox in LAMMPS

Für die Simulation in LAMMPS wird eine Simulationsbox festgelegt. Diese ist im Allgemeinen ein Parallelepiped mit trikliner Symmetrie. In den durchgeführten Simulationen wurde hingegen ausschließlich eine quaderförmige Simulationsbox verwendet.

Befindet sich ein Teilchen innerhalb der Box, wird es in die Integrationsmechanismen der MDS einbezogen. Allgemein können Teilchen infolge ihrer Bewegung die Box und damit die Simulation verlassen. Dieser Fall wird durch verschiedene Randbedingungen (RBen) behandelt.

Freie Randbedingungen (S)

Freie Randbedingungen (S von engl. *shrink-wrapped*) kann man als „Vakuumbedingungen“ bezeichnen. Die Teilchen sind nicht (zum Beispiel durch eine Wand) auf ein Volumen beschränkt (Abb. 2.3a). Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen sollte nicht davon abhängen, ob sie sich innerhalb oder außerhalb der ursprünglich definierten Simulationsbox befinden. Die Box muss daher im Laufe der Simulation ihre Geometrie ändern können. So wird in diesem Fall nach jedem Zeitschritt geprüft, welche 6 Koordinaten das quaderförmige Volumen beschreiben, in dem alle Teilchen der Simulation vorhanden sind. Die Maße der Simulationsbox werden auf diesen Quader angepasst. Auf die Box bezogen, werden diese Randbedingungen daher als „eingeschweißt“ bezeichnet.

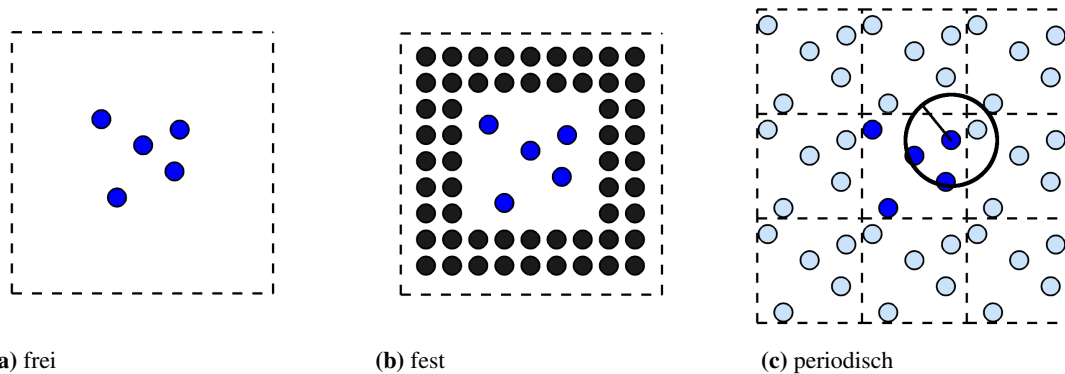


Abbildung 2.3: Randbedingungen in LAMMPS (hier in zwei Dimensionen gezeigt). Die Simulationsbox ist jeweils gestrichelt angedeutet. In (a) sind die Atome unbeschränkt. Bewegt sich ein Atom über die Grenze der Box, werden deren Grenzen nach dem Zeitschritt erweitert. (b) zeigt feste RBen in Form atomistischer Wände. In (c) wird die zentrale Originalbox in beide Raumrichtungen kopiert. Der Kreis des Abschneideradius ist eingezeichnet. Das Atom interagiert mit zwei Urbildern (aus der ursprünglichen Box) und mit einem (periodischen) Abbild.

Feste Randbedingungen (F)

Bei festen Randbedingungen sind die Teilchen auf ein Volumen beschränkt, was durch das Einführen von festen Wänden realisiert wird (Abb. 2.3b). Die Wechselwirkung der Teilchen mit den Wänden kann unterschiedlicher Natur sein. Während der Simulationen wurden atomistische Wände verwendet, die aus denselben Siliziumatomen wie im Inneren bestehen. Die Atome der Wände üben Kräfte entsprechend dem verwendeten Potential auf die beweglichen Teilchen aus, werden jedoch selbst festgehalten. Man könnte sich auch vorstellen, dass ihre träge Masse als unendlich groß angenommen wird. Innerhalb der festen Wände sind die Atome entsprechend der Diamantstruktur mit Nullpunktgitterkonstante (a_0) angeordnet. Die Dicke der Wände muss mindestens so groß wie der Abschneideradius zuzüglich eines Sicherheitsabstands gewählt werden, damit die beweglichen Teilchen selbst beim (leichten) Eindringen in die Wand die volle Wechselwirkung eines Diamantgitters erfahren. Für quaderförmige Symmetrie wurde die Wanddicke als a_0 gewählt. Für hohlzylinderförmige Wände wurde die Dicke auf $1,2 a_0$ erweitert.

Periodische Randbedingungen (P)

Periodische Randbedingungen erweitern den simulierten Raum virtuell. Für Periodizität in zwei Raumrichtungen erfolgt die Berechnung der Kräfte, als wäre die Simulationsbox zu jedem Zeitschritt acht mal kopiert und durch diese Kopien in beide Raumrichtungen periodisch erweitert worden, so dass die ursprüngliche Box vollkommen umschlossen ist (Abb. 2.3c). Die Kopien enthalten virtuelle Abbilder aller Atome mit deren Eigenschaften. Die Atome der Originalbox sollen als Urbilder bezeichnet werden. Verlässt ein Atom diese Box durch eine Seite, tritt eines der Abbilder zur gegenüberliegenden Seite wieder in die Box ein und wird nun zum Urbild. Wechselwirkungen können auch zwischen Atomen der ursprünglichen Box und den Abbildern auftreten. So interagiert ein Atom immer entweder mit dem Urbild oder mit jeweils höchst-

tens einem Abbild der anderen Atome, je nachdem, welches ihm zum gegebenen Zeitpunkt am nächsten ist. Um Dopplungen und Wechselwirkung mit eigenen Abbildern zu vermeiden, muss der Abschneideradius des Potentials kleiner als die halbe Länge der Box sein.

Schließlich können auch gemischte Randbedingungen verwendet werden, bei denen sich die drei Raumrichtungen unterschiedlich verhalten. Die Nomenklatur für feste Wände normal zur z -Richtung und periodische Bedingungen in x und y wäre dann PPF usw.

2.3.3 Temperatur, Thermostate und Wärmezufuhr

Die Temperatur T ist im kanonischen Gleichgewichtsensemble definiert. Nach dem Gleichverteilungssatz (GVS) gilt hier, dass jeder innere Freiheitsgrad, der quadratisch in die Hamiltonfunktion eingeht, im Ensemblemittel eine durchschnittliche Energie von $\frac{1}{2} k_B T$ besitzt [13], wobei k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Angelehnt daran, definiert man in der MD eine instantane Temperatur [14]

$$T := \frac{2}{N_{\text{int}} k_B} K_{\text{int}}, \quad (2.19)$$

die ausschließlich durch die gesamte kinetische Energie K_{int} der N_{int} inneren kinetischen Freiheitsgrade gegeben ist. Im Grunde betrachtet man hier eine kinetische Energiedichte, der eine Temperatur zugeordnet wird. Trotzdem wird im Folgenden von *Temperatur* nach obiger Definition gesprochen werden, wie es in der Molekulardynamik üblich ist [14]. Die ausschließliche Nutzung innerer Freiheitsgrade bedeutet, dass man solche ausschließt, die nichts mit thermischer Bewegung gemein haben. Üblicherweise wird der Gesamtimpuls von den Impulsen aller Teilchen abgezogen, bevor dessen Geschwindigkeiten bestimmt werden, da dieser eine kollektive Bewegung darstellt. Die Anzahl der effektiven Freiheitsgrade wird dann entsprechend um drei reduziert.

Abschätzungen darüber, ob der GVS erfüllt ist, sollen bei der Auswertung der Ergebnisse in Abschnitt 3.2.1 erfolgen. Natürlich ist die Temperatur nach obiger Definition eine statistische Größe und wird selbst im Gleichgewichtszustand eines kanonischen Ensembles zeitlich um den Mittelwert (die wahre Temperatur) fluktuieren und dies umso stärker, je weniger Teilchen im System vorhanden sind [14]. Daher sollte für möglichst viele Teilchen zusätzlich über eine große Anzahl von Zeitschritten gemittelt werden.

In der Simulationsbox lässt sich auch eine ortsabhängige Temperatur messen. Dazu teilt man die Box zum Beispiel in z -Richtung in Abschnitte einer gewissen Dicke Δz ein und bestimmt nach definierten Zeitintervallen die kinetische Energie durch Mittelung der Atome, die sich zu diesem Zeitpunkt im jeweiligen Bereich befinden. Dieses Vorgehen wird im folgenden Kapitel 3 eingehend erläutert werden. Die Messung der Temperatur ist somit möglich. Im nächsten Absatz wird zusätzlich die Regulierung der thermischen Bewegung besprochen.

Vor der Simulation des Wärmestroms soll das System auf eine gewünschte Temperatur T_{ref} gebracht werden. Der Zustand des Systems soll dabei möglichst genau dem eines kanonischen Ensembles dieser Temperatur entsprechen. Dazu werden in der MDS *Thermostate* verwendet. Während dieser Arbeit wurde ausschließlich das Nosé-Hoover-Thermostat genutzt.

Bei der Regulierung der Temperatur wird in Anlehnung an ein Wärmebad ein zusätzlicher Freiheitsgrad eingekoppelt, der über einen zeitabhängigen Reibungsparameter γ mit allen anderen Teilchen wechselwirkt. Dieser Parameter genügt selbst einer Differenzialgleichung erster

Ordnung in der Zeit, die von der momentanen Temperatur T , der gewünschten Temperatur T_{ref} und einer charakteristischen und wählbaren, konstanten Abklingzeit τ_{NH} abhängt. Neben den bereits definierten Newton'schen Kräften \vec{F}_i wird jeder Bewegungsgleichung ein weiterer geschwindigkeitsabhängiger Term angehängt [14]:

$$\frac{d}{dt} \vec{v}_i(t) = \frac{1}{m} \vec{F}_i(t) - \gamma(T(t), T_{\text{ref}}, \tau_{\text{NH}}, t) \vec{v}_i. \quad (2.20)$$

Durch die modifizierten Bewegungsgleichungen wird ein Zustand mit den statistischen Eigenschaften eines kanonischen Ensembles erreicht [14].

Abschließend soll die Methode zur Etablierung eines konstanten Wärmestroms \dot{Q} im System erläutert werden. Um diesen zu erreichen, werden die Geschwindigkeiten von zwei definierten Atomgruppen in den Randbereichen des simulierten Körpers nach jedem Zeitschritt Δt genau so skaliert, dass eine Erhöhung der kinetischen Energie um einen konstanten Wert ΔK auf der einen Seite und eine Verringerung der kinetischen Energie um den selben Wert auf der anderen Seite stattfindet (vgl. Abb. 2.4). Die Skalierung der Geschwindigkeiten geschieht jeweils nach Abzug der Schwerpunktschwindigkeit von allen Atomen der Heizgruppe (am linken Rand in Abb. 2.4) bzw. Kühlgruppe (am rechten Rand in Abb. 2.4).

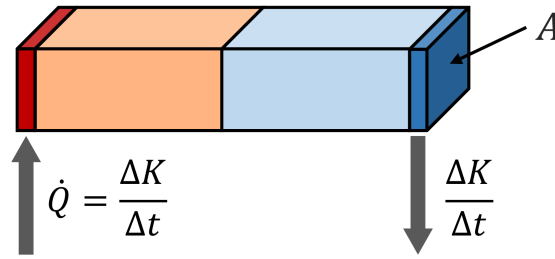


Abbildung 2.4: Steuerung des Wärmestroms \dot{Q} im System. Der Heizgruppe von Atomen (links) und der Kühlgruppe (rechts) werden pro Zeitschritt Δt eine definierte Menge kinetischer Energie ΔK hinzugefügt bzw. abgezogen.

Es ist einsichtig, dass die Gesamtenergie konstant bleiben sollte. Die durch ΔK regelbare Komponente der Wärmestromdichte in z ergibt sich folglich zu

$$j_z = \frac{\Delta K}{A \Delta t}. \quad (2.21)$$

Kapitel 3

Simulation ohne Korngrenze

Um eine Systemkonfiguration für die Untersuchung der Korngrenzen auswählen zu können, die zum einen physikalisch plausible Ergebnisse liefert und zum anderen in angemessener Zeit simuliert werden kann, erfolgen zunächst grundlegende Untersuchungen zur Geometrie, den Abmessungen bzw. der Zahl der Teilchen, den Randbedingungen und den verwendeten Wechselwirkungen.

Nach der Beschreibung des Aufbaus und der Anfangsbedingungen des simulierten Körpers in Abschnitt 3.1, folgt der Ablauf der Simulation und damit die zeitliche Entwicklung in Abschnitt 3.2. Im Anschluss werden die Simulationsergebnisse für verschiedene Systeme ohne Korngrenze in Bezug auf die Wärmeleitungseigenschaften in Abschnitt 3.3 diskutiert.

3.1 Modellierung

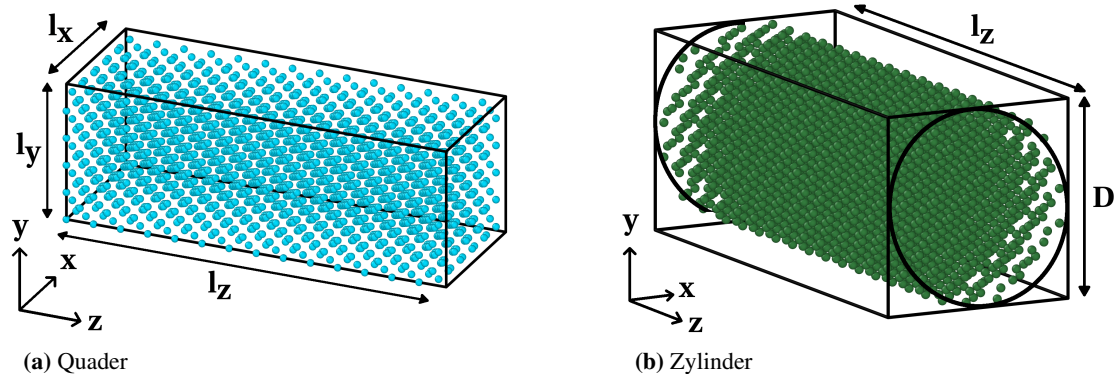


Abbildung 3.1: Initialisierung der Atompositionen in der Simulationsbox für die beiden verwendeten Probenkörper Quader (a) und Zylinder (b). Die Koordinatensysteme zeigen nur die Richtungen der Achsen an. Der Koordinatenursprung liegt jeweils in der räumlichen Mitte der Box. Die Abmessungen l_i und der Durchmesser D sind eingezeichnet.

Das System besteht aus N Teilchen (Si-Atomen), denen vor Beginn der Simulation Anfangsbedingungen (Positionen $\{\vec{r}_{i,0}\}$ und Geschwindigkeiten $\{\vec{v}_{i,0}\}$) zugewiesen werden. Die räumli-

che Verteilung der Atome entspricht dem Siliziumgitter am absoluten Temperaturnullpunkt (vgl. Abschnitt 2.1.1, und Abb. 3.1). Als Probenkörper dienen ein solider Quader und ein solider Zylinder, jeweils mit Länge l_z und Querschnittsfläche A . Die Abmessungen und die Ausrichtung des Koordinatensystems sind in Abb. 3.1 zu sehen.

Abb. 3.2 zeigt einen Schnitt durch die Simulationsbox entlang der y - z -Ebene für ein kleines System der Länge $l_z = 12 a_0$ und Breite $l_{x,y} = 3 a_0$ mit festen Randbedingungen im Anfangszustand. Die Atome der Wand (W) werden als kleinere schwarze Punkte dargestellt und fließen nicht in die Abmessungen ein. Bei freien oder periodischen Randbedingungen sind die Wandatome nicht vorhanden. Die Skizze hat als Schnittbild ebenfalls für den Fall der Zylindergeometrie Gültigkeit. Hier muss lediglich die Länge l_y durch den Durchmesser D ersetzt werden.

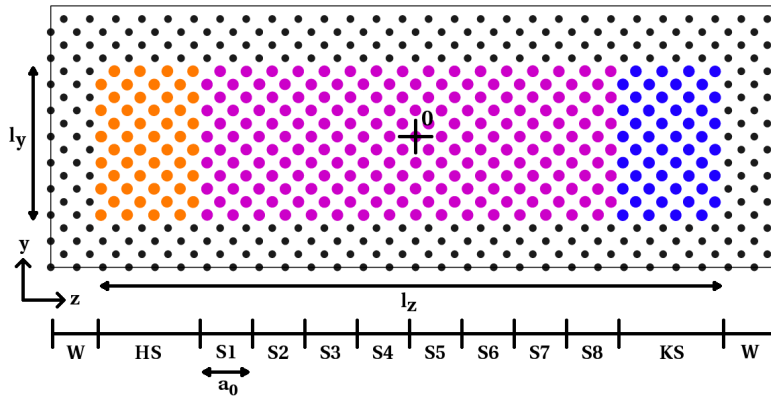


Abbildung 3.2: Schnitt durch die Simulationsbox für feste Randbedingungen entlang der y - z -Ebene. Die Abmessungen des Bereichs, in dem sich die Atome bewegen können (mobiler Bereich) sind eingezeichnet (l_y, l_z). Die festen Atome der Wände (W) sind als kleinere schwarze Punkte dargestellt. Die Heizschicht (HS, orange), die Kühlschicht (KS, blau) und die Schichten zur orts aufgelösten Temperaturmessung ($S(i)$, violett) sind eingezeichnet. Der Nullpunkt des Koordinatensystems liegt in der Mitte der Box.)

Die Atome werden bei jeder Messung anhand ihrer z -Position in Schichten $S(i)$ der Dicke a_0 eingeteilt, wobei die Teilchen in den Wänden nicht einbezogen werden. Die jeweilige Anzahl der Atome in den Schichten kann durch die thermische Bewegung im Simulationsverlauf zeitlich (leicht) variieren. Die Heizschicht (HS) und Kühlschicht (KS) nehmen gesonderte Rollen ein. Der Einfluss ihrer Abmessungen ist messbar, jedoch nicht von herausragender Bedeutung und wird neben einer Untersuchung des Einflusses einer Änderung der Wärmestromdichte in Anhang B dargestellt. Um eine homogene Dichte von Datenpunkten zu erhalten, werden die HS und KS bei der Temperaturmessung wiederum in Unterschichten der Dicke einer Gitterkonstante aufgeteilt (was in Abschnitt 3.2, Abb. 3.3 deutlich wird). Die Nullpunktgitterkonstante a_0 definiert weiterhin die natürliche Längeneinheit.

Die Atome, die sich zu Beginn der Simulation innerhalb der HS bzw. KS befinden, werden zusätzlich in zwei Gruppen (HG bzw. KG) eingeteilt, die sich im Laufe der Simulation nicht mehr ändern. In diesen Gruppen geschieht die Wärmezufuhr und -abfuhr, indem die Geschwindigkeiten der Atome nach jedem Zeitschritt entsprechend skaliert werden (vgl. Abschnitt 2.3.3). Dadurch erhält man den gewünschten Wärmestrom in z -Richtung.

Die Geschwindigkeiten $\{\vec{v}_{i,0}\}$ werden mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators (unter Angabe eines sogenannten „Seeds“) initialisiert. Dabei werden die Geschwindigkeitskomponenten gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung eines kanonischen Ensembles mit definierter Temperatur T_0 generiert (siehe Abschnitt 2.3.3). Da eine endliche Anzahl von Teilchen berücksichtigt wird, entspricht die Verteilung der Geschwindigkeiten nach der statistischen Erzeugung nicht exakt der Temperatur T_0 . Außerdem kann das Atomensemble einen Gesamtimpuls und -drehimpuls besitzen. Daher werden die Geschwindigkeiten in einem internen (von LAMMPS bereitgestellten) Algorithmus anschließend genau so skaliert, dass die gewünschte Temperatur und ein verschwindender Impuls und Drehimpuls erreicht wird.

Wählt man bei zwei identischen Systemen denselben Seed, wird die Initialisierung der Geschwindigkeiten exakt reproduziert. Da das System anschließend rein deterministisch integriert wird, ergeben sich zu jedem Zeitpunkt genau die gleichen Trajektorien. Wird an den Simulationsparametern ausschließlich der Seed geändert, erhält man zu Beginn dieselbe kinetische Energie, wobei die Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Atome jedoch variieren. Das System wird sich zeitlich unterschiedlich entwickeln. Die Auswirkungen auf die statistischen Eigenschaften sollen in Abschnitt 3.2.3 und Abschnitt 4.3.1 untersucht werden.

Eicht man die potentielle Energie E_{pot} durch Addition einer Konstanten, so erhält man in der Anfangskonfiguration $E_{\text{pot},0} = 0$ und eine endliche kinetische Energie $E_{\text{kin},0} = \frac{3}{2} k_B T_0$. Der Zustand des System entspricht nicht dem kanonischen Ensemble mit Temperatur T_0 , da zwar die Geschwindigkeiten, nicht aber die Positionen angepasst wurden. Falls die anfänglichen Positionen ein Minimum der gesamten potentiellen Energie ergeben (was für freie RBen nicht der Fall ist), erwartet man nach dem Gleichverteilungssatz, dass sich das System in der Zeitentwicklung equilibriert und im Mittel die Hälfte der kinetischen Energie in potentielle Energie übergeht (unter den Voraussetzungen gemäß Abschnitt 2.3.3). Dieses Verhalten soll im Folgenden überprüft werden (Abschnitt 3.2.1).

3.2 Simulationsphasen

Die Simulation beginnt mit den beschriebenen Anfangsbedingungen und wird im Weiteren mit dem Velocity-Verlet-Algorithmus integriert, um die Trajektorien im Phasenraum zu erhalten. Dabei gliedert sich die Simulation in 3 Phasen.

1. mikrokanonische Equilibrierung für 200 000 Zeitschritte (ZS) $\hat{=}$ 0,2 ns
2. Thermalisierung
 - (a) Nosé-Hoover-Thermostat für 2 600 000 ZS $\hat{=}$ 2,6 ns (Temperatur $\rightarrow T_{\text{ref}}$)
 - (b) mikrokanonisch für 200 000 ZS $\hat{=}$ 0,2 ns (T_{eq} -Messung)
3. Wärmezufuhr und -abfuhr für 6 000 000 ZS $\hat{=}$ 6 ns (\rightarrow stationärer Zustand)

Die typischen Simulationszeiten für das Standardsystem von $l_z = 88$ und Fläche $A = 100$ (entsprechend der Geometrie) sind angegeben. Für kleinere und größere Systeme weichen die Zeiten teilweise ab, da die benötigte Zeit für Equilibrierung, Thermalisierung und die Einstellung des stationären Zustands je nach Abmessungen variieren können.

3.2.1 Equilibrierung

Das System wird zunächst mikrokanonisch equilibriert. Dabei kann durch Messung der kinetischen und potentiellen Energie überprüft werden, ob der Gleichverteilungssatz erfüllt ist (wie in Abschnitt 3.1 erklärt). Es stellt sich heraus, dass die kinetische Energie für periodische und feste Randbedingungen sehr genau auf die Hälfte des Anfangswertes fällt, während die potentielle Energie genau um diesen Betrag erhöht wird. Hieraus kann man schließen, dass die Anfangskonfiguration tatsächlich dem Minimum der potentiellen Energie entspricht und dass sich die Gesamtenergie im Mittel jeweils zur Hälfte auf kinetische und potentielle Freiheitsgrade aufteilt. Geringe Abweichungen lassen sich durch die Anharmonizität des Potentials erklären.

Bei freien Randbedingungen zeigt sich ein komplett anderes Bild. Die kinetische Energie nimmt in jedem Fall zu, und dies je nach Geometrie mehr oder weniger stark. In der gesamten potentiellen Energie ist eine entsprechende Abnahme zu verzeichnen. Dies ist auf Oberflächeneffekte zurückzuführen, die bei kleinen Systemen (d. h. bei relativ großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) großen Einfluss haben. Die Plätze des Kristallgitters stellen nicht die energetisch günstigste Konfiguration der Atome dar. Daher geschieht eine Umordnung der Atome im Bereich der Oberflächen, die zur Freisetzung und Umwandlung potentieller Energie führt.

Zusätzlich erwartet man bei Erwärmung eine Ausdehnung bzw. Kontraktion des Festkörpers entsprechend dem Ausdehnungskoeffizienten. Auch wenn der lineare Ausdehnungskoeffizient im Bereich kleiner Temperaturen für Silizium negativ ist, sollte die Nullpunktconfiguration eine kleinere Gitterkonstante besitzen als der Kristall bei Raumtemperatur [15]. Im Falle der freien Randbedingungen beobachtet man jedoch, dass sich das System im Zeitverlauf zusammenzieht und die Gitterkonstante auch bei Temperaturen > 300 K effektiv verringert ist. Hierfür sind wiederum Oberflächeneffekte in Form der Oberflächenspannung verantwortlich, die eine Verkleinerung der Oberfläche im Verhältnis zum Volumen attraktiv machen. Die Kontraktion hat durch die Verringerung der mittleren Abstände zwischen den Atomen und der daraus resultierenden Modifikation der wirkenden Kräfte Auswirkungen auf die Wärmeleitfähigkeit. Daher kann man allgemein annehmen, dass Effekte durch endliche Abmessung des Probenkörpers bei freien Randbedingungen stärker ausfallen als in den anderen beiden Fällen. Aus diesem und weiteren (in den folgenden Abschnitten besprochenen) Gründen wurden für die abschließende Analyse der Systeme mit Korngrenze feste Randbedingungen gewählt.

3.2.2 Nosé-Hoover-Thermostat

Das System wird durch das Nosé-Hoover-Thermostat mit einem empirisch (über Probeläufe) ermittelten Kopplungsparameter (der Abklingzeit, siehe Abschnitt 2.3.3) auf die gewünschte Temperatur T_{ref} gebracht. Anschließend wird das Thermostat entkoppelt und die Temperatur während einer zweiten mikrokanonischen Phase gemessen (d. h. über 0,1 ns gemittelt), um festzustellen, welche Temperatur (bezeichnet als T_{eq}) tatsächlich erreicht wurde. Bei einer Referenztemperatur von $T_{\text{ref}} = 300$ K werden Equilibrierungstemperaturen von $T_{\text{eq}} \in (297, 303)$ K gemessen. Die Thermalisierung gelingt auf ± 1 % genau. Im weiteren Verlauf (siehe Abschnitt 3.2.3) sollte die Gesamtenergie konstant bleiben. Es zeigen sich beim zeitlichen Verlauf der Energie jedoch ein ansteigender Trend und Fluktuationen. Der Trend wird durch eine Ausgleichsgerade abgeschätzt, dessen Steigung je nach System im Bereich von 0,0005 % pro 6 Mio. Zeitschritte liegt. Dieser systematische Anstieg beruht auf numerischen Fehlern. Die

verbleibenden Fluktuation liegen alle in einem Bereich von $\pm 0,002\%$ um den Mittelwert und resultieren aus der Einschränkung des Abschneideradius, die den kontinuierlichen Verlauf des Potentials minimal beeinflusst (vgl. Abschnitt 2.1.2).

3.2.3 Wärmestrom

In der abschließenden Phase wird den Atomen der Heizgruppe in jedem Zeitschritt die gleiche Wärmemenge zugeführt, die den Atomen der Kühlgruppe entzogen wird. Die Temperaturen in den Schichten werden beobachtet und man erwartet die Einstellung des stationären Zustands im Temperaturprofil (T vs. z). Ist dieser erreicht, wird die Temperatur für jede Schicht der Dicke a_0 über 3 ns gemittelt (vgl. Abb. 3.2). Kriterien zur Feststellung der Stationarität und eine diesbezügliche Auswertung sind in Anhang C dargestellt. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ (WLF) soll anhand Abb. 3.3 erläutert werden. Dort sieht man Temperaturprofile eines zylinderförmigen Referenzsystems von $l_z = 88 \approx 47,8$ nm und $A = 100$ ($\Leftrightarrow D = 11,28 \approx 6,13$ nm) für drei unterschiedliche Anfangsverteilungen der Geschwindigkeit (charakterisiert durch ihre „Seeds“).

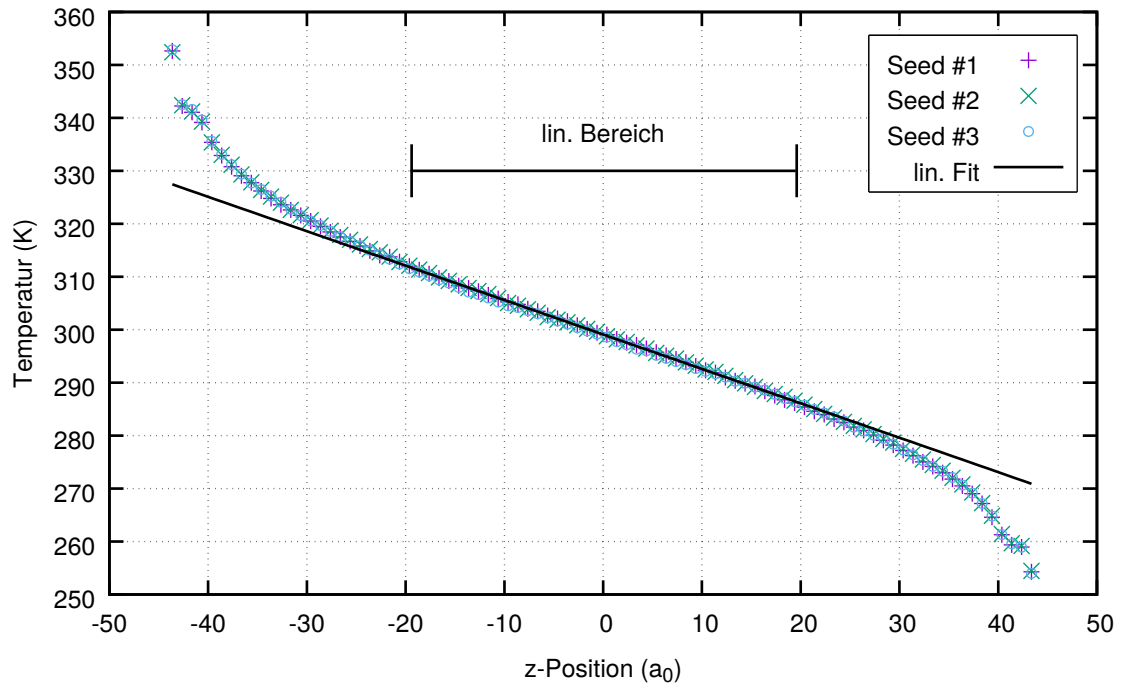


Abbildung 3.3: Temperaturprofil für drei verschiedene Anfangsgeschwindigkeitsverteilungen (Seeds) nach Mittelung über die letzten 3 ns der Simulation in Schichten von jeweils einer Gitterkonstante. Die Ausgleichsgerade (lin. Fit) wurde im linearen Fitbereich angepasst.

In Bereichen lokalen Gleichgewichts (in denen das Fourier'sche Gesetz erfüllt ist) erwartet man wie in Abschnitt 2.1.4 erläutert ein lineares Temperaturprofil, falls κ zusätzlich räumlich konstant ist:

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial z} = j_z = \text{konst.} \quad (3.1)$$

Die Ergebnisse zeigen, dass dies im zentralen Bereich des Systems stets ausreichend gut erfüllt ist. An den beiden Rändern zeigen sich jedoch Diskrepanzen vom linearen Verlauf, was mit der Abweichung aus dem thermischen Gleichgewicht durch Wärmezufuhr und -abfuhr erklärt werden kann. Die thermische Energie in der HS wird laufend erhöht und muss an die angrenzenden Schichten abgegeben werden. Der Wärmezufuss ist permanent und stört das System in jedem Zeitschritt so stark, dass sich kein lokales Gleichgewicht einstellen kann. Entsprechendes gilt für die KS, wo dauerhaft Wärme entzogen wird.

Man erkennt jedoch, dass die Kurve keinen vollkommen symmetrischen Verlauf aufweist. Die Abweichung von der Ausgleichsgeraden ist auf der heißen Seite größer (bis 25 K) als auf der kalten Seite (bis 17 K). Dieser Unterschied ist nicht zufällig, sondern kann durch die Temperaturabhängigkeit der WLF erklärt werden, die mit steigender Temperatur absinkt (vgl. Abb 3.5b). Die betragsmäßig größere Steigung auf der heißen Seite entsteht, da bei kleinerem κ ein größerer negativer Temperaturgradient benötigt wird, um die selbe Wärme zu transportieren (nach Gl. (3.1)). Die extreme Abweichung im allerersten bzw. allerletzten Messpunkt liegt an der besonderen Position der Atome dieser Schicht. Durch die Nähe zur atomistischen Wand der Seitenflächen erfahren die Atome wesentlich steifere Bindungen, da die fixierten Atome einer Annäherung nicht nachgeben können. Dadurch erhöht sich die Schwingungsfrequenz allgemein, was zur Erhöhung des zeitlich mittleren Geschwindigkeitsbetrags und damit zur Messung einer erhöhten Temperatur führt (vgl. hier Frequenz $\omega \propto \sqrt{C_F}$ für die Schwingungsmoden einer einatomigen Kette, wobei C_F die Federkonstante der harmonischen Bindung ist [2]).

Aus dieser Analyse folgt direkt, dass der Bereich der Kurve ausgesucht werden muss, der den linearen Verlauf am besten widerspiegelt, um κ nach Gl. (3.1) bestimmen zu können. Die Auswahl des linearen Bereichs ist nicht eindeutig möglich und hat signifikanten Einfluss auf das Ergebnis. Eine reproduzierbare Methode zur Auswahl des Fitbereichs wird neben einigen weiteren Bemerkungen zum Kurvenverlauf im Bereich der Ränder in Anhang D erläutert.

Neben dem Fehler durch die lineare Anpassung ergibt sich eine andere (sogar dominierende) Unsicherheit in den Ergebnissen durch den Einfluss der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung. Nach einer graphischen Analyse in Abb. 3.3 sind vor allem im linearen Bereich kaum Abweichungen zu beobachten. Bestimmt man jedoch die Steigung im selben Fitbereich, so ergeben sich drei unterschiedliche Werte für κ mit einem Mittelwert von $\bar{\kappa} = 18,352 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ und einer Abweichung von bis zu 1,35 %, während die Fehler durch die lineare Anpassung für jede Messung unter 0,4 % liegen (zur Auswertung wird das Programm GNUPLOT verwendet [16]). Die Unsicherheit durch die Anfangsgeschwindigkeitsverteilung dominiert bei einer geringen Anzahl von Messungen deutlich. Dies wird auch bei der Analyse der Systeme mit Korngrenze eine große Rolle spielen. Eine Erhöhung der Zahl der Messdurchläufe und weitere Mittelung über deren Ergebnisse würde den statistischen Fehler durch das Initialisieren der Geschwindigkeiten reduzieren, bis er in die Größenordnung des Fehlers durch die lineare Anpassung gelangt, was allerdings den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit überschritten hätte. Weitere Abschätzungen zu diesem statistischen Fehler sollen im folgenden Kapitel 4 erfolgen.

3.3 Einfluss der Randbedingungen, der Temperatur und endlicher Systemgröße

Aufgrund der kleinen Systeme (in der Größenordnung $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) und der geringen Anzahl an Teilchen (~ 70.000) haben die Wahl der Randbedingungen, der Systemgeometrie und die Skalierung der Abmessungen großen Einfluss auf die Ergebnisse. Im Folgenden soll dies kurz zusammengefasst und die Bedeutung davon hervorgehoben werden, dass in der vorliegenden Arbeit kein unendlich ausgedehntes Silizium (engl. *Bulk-Si*), sondern vielmehr Nanodrähte sehr kleiner Abmessungen simuliert werden.

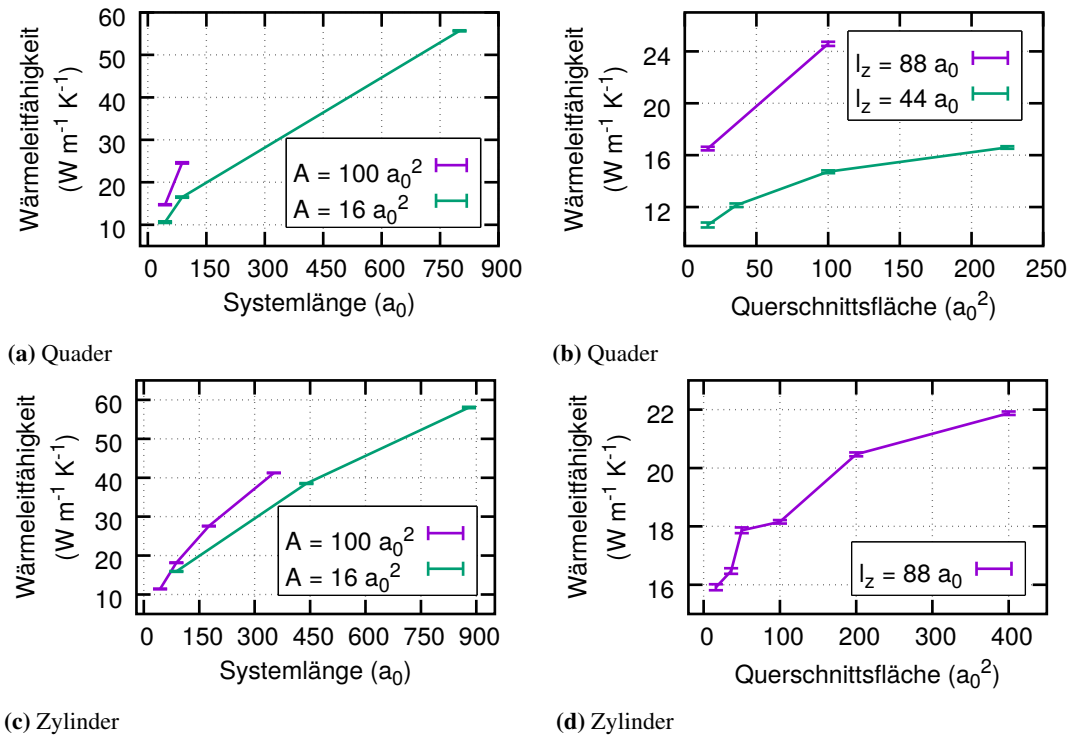


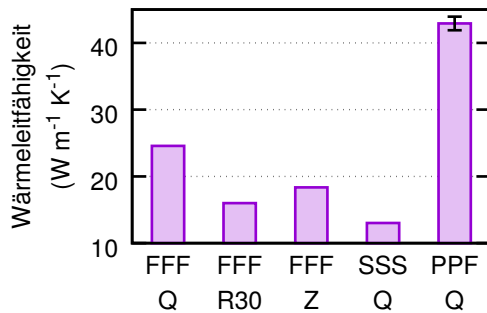
Abbildung 3.4: Einfluss der Abmessungen und der Systemgeometrie bei festen Randbedingungen.

Die Vergrößerung sowohl der Systemlänge l_z als auch der Querschnittsfläche A führt zu einem Anstieg der Wärmeleitfähigkeit für Quadergeometrie (Abb. 3.4a,b) und Zylindergeometrie (Abb. 3.4c,d) bei festen Randbedingungen. Für periodische RBen wurde lediglich eine Verlängerung des Systems untersucht, welche die Wärmeleitung ebenfalls verstärkt (hier nicht abgebildet). Die WLF sollte bei weiterer Vergrößerung asymptotisch gegen den Bulkwert sättigen. Ein dementsprechender Trend ist zu erkennen, der Grenzwert kann mit den gegebenen Abmessungen allerdings lange nicht erreicht werden. Eine weitere Erhöhung der Teilchenzahl liegt auf Grund der steigenden Rechenzeit außerhalb der Möglichkeiten dieser Arbeit. Die Verlängerung des Systems hat weitaus mehr Einfluss als die Vergrößerung der Querschnittsfläche. Eine Verdopplung der Länge von 88 auf 176 resultiert in einer Steigerung von κ um 52 %, während die Verdopplung der Fläche von 100 auf 200 nur eine Steigerung von 13 % zur Folge hat. Die Ergebnisse für Quadergeometrie sind in guter Übereinstimmung mit denen von da Cruz *et al.* [4].

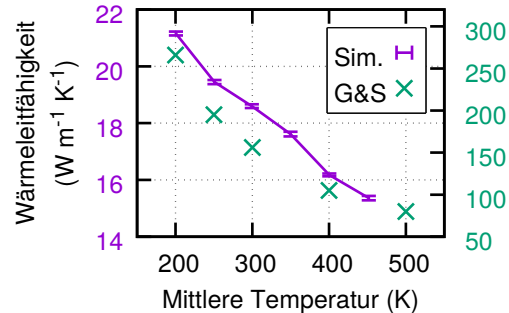
Einen Erklärungsansatz liefert die Modifikation der mittleren freien Weglänge (nach [17]). Für ein unendlich ausgedehntes System betrage die MFW λ_∞ . Eine (in z -Richtung) einlaufende Welle wird sowohl nach dem Eintreffen in die Heiz- bzw. KÜhlschicht als auch an den festen Wänden gestreut. Da sich Phononen im Mittel im Abstand $l_z/2$ von den Seitenflächen befinden, wird die MFW auf die Hälfte der Systemlänge beschränkt. Nach Schelling, Phillpot und Keblinski kann man eine effektive freie Weglänge λ_{eff} durch die Addition der inversen MFW im Bulk und der MFW durch Streuung an den Rändern abschätzen [17]:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{1}{\lambda_\infty} + \frac{2}{l_z}. \quad (3.2)$$

Eine Verlängerung von l_z führt also zu einer größeren effektiven freien Weglänge und damit zu einer Steigerung des Wärmetransports. Auch die Ausmaße der Querschnittsfläche haben Einfluss auf die MFW in Transportrichtung, was durch folgenden Erklärungsansatz beleuchtet werden soll: Die Bindungen im Übergangsbereich vom mobilen zum unbeweglichen Teil bilden Streuzentren durch den abrupten Wechsel der Wechselwirkungen. Dadurch spielen für den Wärmetransport nun auch die Komponenten der Ausbreitungsrichtung in x und y eine Rolle. Trifft eine Welle schräg auf die Wände parallel zu z , wird diese inelastisch gestreut, wodurch sich auch die z -Komponente ändert. Der Transport in z -Richtung wird gehemmt. Dieser Effekt tritt bei Vergrößerung der Fläche im zeitlichen Mittel seltener auf, was zur Steigerung der WLF erhöht wird, die jedoch schwieriger abgeschätzt werden kann.



(a) Vergleich der Randbedingungen. FFF: fest in alle Richtungen. SSS: frei in alle Richtungen. PPF: periodisch in x und y . Q: quaderförmig. R30: Q mit rotiertem Gitter. Z: zylinderförmig.



(b) Simulierte Werte der Leitfähigkeit (Sim., linke Ordinate) im Vergleich mit experimentellen Messungen für natürliches Si (G&S, rechte Ordinate) aus [18].

Abbildung 3.5: Vergleich der Randbedingungen (a) und Temperaturabhängigkeit der WLF (b). In (b) sind die Fehlerbalken durch die Unsicherheit der linearen Anpassung zu sehen. In (a) ist diese lediglich für die PPF-Konfiguration eingetragen. Die anderen Fehler liegen unter 0,7 % und wären nicht sichtbar.

Wie Abb. 3.5a zeigt, haben sowohl die Systemgeometrie als auch die Randbedingungen großen Einfluss auf die Wärmeleitung im System. Verglichen werden feste Randbedingungen in alle Richtungen (FFF) für quaderförmige (Q) und zylinderförmige (Z) Geometrie (für $l_z = 88$ und $A = 100$). Außerdem feste Randbedingungen, bei denen der gesamte Kristall um eine Achse in z -Richtung gedreht wird, bevor die quaderförmige Box mitsamt fester Wände herausgeschnitten wird (vgl. Abb. 3.6). Im Bereich der Wände findet man in der mobilen Gruppe nun keine

abgeschlossenen Einheitszellen mehr, da diese dem Drehwinkel entsprechend von den Wänden durchschnitten werden (R30). Die Simulation wurde für einen Drehwinkel von 30° durchgeführt. Bei gleichbleibender Querschnittsfläche erhöht sich die Zahl der beweglichen Atome hierbei sogar leicht von 800 auf 801 pro Schicht (in z -Richtung, siehe Abb. 3.2), die Wärmeleitfähigkeit sinkt im Vergleich zum unverdrehten Fall jedoch erheblich (um 35 %), was unter anderem durch die veränderten Bindungen zwischen den beweglichen Atomen und den Atomen der Wand zu erklären ist. Im mobilen Bereich finden nun weniger vollständige Einheitszellen Platz, was die Periodizität verringert und die Zahl der besetzbaren Moden senkt. Außerdem bilden die unregelmäßigen Bindungen am Rand zusätzliche Streuzentren, welche die effektive freie Weglänge reduzieren.

Die Ergebnisse schließen quaderförmige Geometrie für die weitere Betrachtung der Systeme mit Korngrenze aus, da die beiden Bereiche links und rechts der Grenzfläche für alle Verdrehungswinkel gleichwertig sein sollen. Ist die Wärmeleitung vom Drehwinkel abhängig, sind die Messungen bezüglich des Kapitawiderstands nicht vergleichbar. Dadurch werden im Allgemeinen auch periodische Randbedingungen für die Untersuchung von beliebigen Verdrehungswinkeln ausgeschlossen, da der Körper im verdrehten Bereich nicht in die selben Richtungen periodisch fortgesetzt werden kann wie im unverdrehten Bereich (siehe Abb. 3.6b).

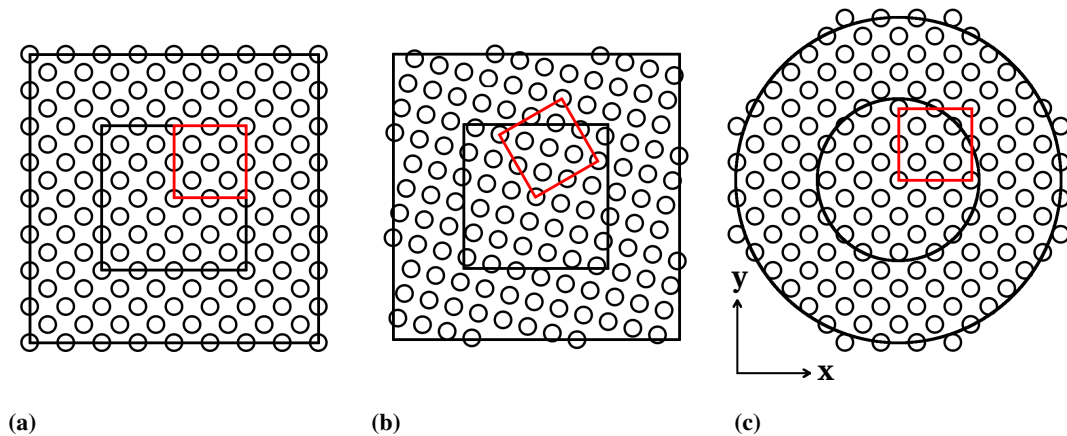


Abbildung 3.6: Die Simulationsbox (äußere Linie) inklusive fester Wände (zwischen innerer und äußerer Linie) wird in unterschiedlicher Weise aus dem perfekten Kristall ausgeschnitten. Dies wird am Beispiel eines kleinen Systems erläutert. Die konventionelle Einheitszelle ist rot gekennzeichnet. In (a) passt der Ausschnitt zur Kristallstruktur. In (b) wurde die Struktur um 30° gedreht, bevor die Box ausgeschnitten wurde. Es passen weniger vollständige Einheitszellen in den mobilen Bereich. Die Bindungen zur Wand sind modifiziert und unregelmäßiger. (c) zeigt den zylinderförmigen Ausschnitt gleicher Querschnittsfläche.

Auch bei Zylindergeometrie gleicher Querschnittsfläche und Systemlänge verringert sich die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Quadergeometrie, was wiederum durch die modifizierten, unregelmäßigen Bindungen an die fixen Wandatome erklärt werden kann. Der Vorteil ist jedoch, dass sich dieses System aufgrund der Symmetrie bei einer Drehung um die z -Achse effektiv nicht verändert. Daher wird die Zylinderform für die Simulation mit Korngrenze ausgewählt und im Folgenden als Referenzsystem betrachtet.

Weiterhin wurde ein System mit vollständig freien RBen für die selben (quaderförmigen) Abmessungen untersucht (SSS). Die Oberflächeneffekte dominieren hier klar und führen zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Bei der Simulation freier Randbedingungen gibt es noch eine zusätzliche Problematik bei der Implementierung des konstanten Wärmestroms zu beachten, deren Lösung in Anhang E erläutert wird.

Zuletzt wird zum Vergleich ein System gleicher Länge mit einer Querschnittsfläche von lediglich 4 mal 4 Einheitszellen, jedoch periodischen RBen in x und y , herangezogen (PPF). Hier zeigt sich die größte Wärmeleitfähigkeit durch die effektiv vergrößerte Querschnittsfläche. Interessant wäre, ob das System fester RBen mit zunehmender Fläche gegen den Wert konvergiert, der von den periodischen RB erreicht wird. Hierüber können leider keine definitiven Aussagen gemacht werden. Die größte simulierte Fläche (für Zylindergeometrie) beläuft sich auf 400 (vgl. Abb. 3.4d), wobei ein Wert von $21,88 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ erreicht wird, was ungefähr der Hälfte des Wertes des FPP-Falls entspricht. Mit periodischen Randbedingungen können nur Systeme untersucht werden, deren Periodizität sich über die gesamte Simulationsbox erstreckt. Im Speziellen wären das die Σ -KGn, da sich hier eine übergeordnete periodische Struktur finden lässt, die sich auf beide Bereiche erstreckt. Da beliebige Winkel betrachtet werden sollen, wählt man wie bereits beschrieben feste Randbedingungen mit Zylindersymmetrie.

Es soll erwähnt werden, dass (angelehnt an Frieling, Wolf und Bracht [19]) für FPP Randbedingungen eine Rechnung mit Systemlänge $l_z = 880 a_0 = 478 \text{ nm}$ durchgeführt wurde, die bei 300 K zu einer Wärmeleitfähigkeit von $225,9 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ führt, was weit über dem Wert von natürlichem (kristallinen) Silizium von ca. $150 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$, jedoch noch unter dem Wert für isotonenreines Si-28 von $250 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ liegt [6, 18]. Es ist durch periodische Randbedingungen also möglich, eine Wärmeleitung im Bereich der experimentellen Werte zu simulieren. Das Unterschreiten des experimentellen Wertes liegt zum einen an der immer noch zu kleinen Abmessung in z . Schelling *et al.* schätzen die Konvergenzlänge, ab der keine Finite-Size-Effekte mehr beobachtbar sind, auf $7300 a_0$ [17]. Zum anderen beruht die Abweichung auf mangelnder Berücksichtigung quantenmechanischer Effekte, der Vernachlässigung elektronischer Wärmeleitung und der Approximation durch das Wechselwirkungspotential, das die Dispersionsrelation von Silizium nicht vollständig korrekt wiedergibt [4].

Die Temperaturabhängigkeit des zylinderförmigen Referenzsystems wurde im relevanten Bereich von 200 bis 450 K untersucht, indem die Thermostattemperatur T_{ref} entsprechend angepasst wurde. Die Phase des Wärmestroms startet also bei der jeweiligen Systemtemperatur (wiederum auf $\pm 1 \%$ genau). Die Wärmeleitfähigkeit sinkt streng monoton mit der Temperatur (vgl. Abb. 3.5b). Dieser Trend deckt sich mit den experimentellen Werten von Glassbrenner und Slack für kristallines (natürliches) Silizium, das in diesem Bereich für κ ein $1/T$ -Verhalten aufweist (vgl. Abb. 3.5b und [18]). Im abgebildeten Graphen ist darauf zu achten, dass sich die Skala der experimentellen Werte auf der rechten Ordinate befindet. Diese Werte sind also 6 bis 13 mal so groß wie die simulierten. Zusätzlich erhält man bei der Simulation eher einen linearen Zusammenhang als die erwartete $1/T$ -Abhängigkeit. Dennoch kann der mit der Temperatur abnehmende Trend der Wärmeleitfähigkeit eindeutig reproduziert werden. Dies wird auch bei der Analyse der Systeme mit Korngrenze eine Rolle spielen, da die Hälfte des Zylinders, welche die Heizschicht enthält, im Mittel auf einer höheren Temperatur sein wird als die Hälfte der Kühleischieht (siehe Abschnitt 4.3).

Kapitel 4

Simulation mit Korngrenze

Nach der detaillierten Analyse der Wärmeleitung in Systemen ohne Korngrenze für verschiedene Geometrien und Randbedingungen werden nun die Ergebnisse der Simulationen mit eingebauter Grenzfläche vorgestellt. Dabei beschreibt Abschnitt 4.1 die Implementierung der Korngrenzen in LAMMPS und Abschnitt 4.2 das Vorgehen bei der Auswertung der Temperaturmessungen. Eine ausführliche Diskussion des Kapitzwiderstands folgt in Abschnitt 4.3.

4.1 Implementierung

Das Ausgangssystem zur Implementierung der Korngrenzen (KGn) ist nach den Kriterien aus Kap. 3 ein zylinderförmiger Nanodraht mit Länge $l_z = 88 a_0 \approx 47,8 \text{ nm}$ und Durchmesser $D \approx 11,28 a_0 \approx 6,13 \text{ nm}$, der vollständig mit Siliziumatomen gefüllt ist, die sich zu Anfang auf den Positionen eines idealen Diamantgitters mit Gitterkonstante $a_0 = 5,43095 \text{ \AA}$ befinden. Durch die Umsetzung fester Randbedingungen ist der Zylinder vollkommen durch atomistische Wände umschlossen, d. h. durch einen Hohlzylinder der Dicke $1,2 a_0$ und zwei runde Platten der Dicke a_0 an den Enden. Der Koordinatenursprung liegt in der räumlichen Mitte des Zylinders. Ein Atom des Gitters befindet sich genau inmitten des Koordinatenursprungs. Der Einbau der Korngrenze geschieht nun, indem alle Atome der Hälfte $z \geq 0$ des Zylinders mitsamt der Wände um einen Winkel ϑ im mathematisch positiven Sinn (aktiv) gedreht werden (vgl. Abb 4.1). Die Drehachse ist parallel zur $[001]$ -Richtung und durchstößt den Koordinatenursprung und damit das zentrale Atom, das folglich nicht bewegt wird. Es entsteht eine Korngrenze, die durch den Verdrehwinkel vollständig charakterisiert ist.

Im ersten Simulationslauf wurde der Winkelbereich $\vartheta \in [0^\circ, 90^\circ]$ in konstanten Abständen von $3,75^\circ$ abgetastet und zusätzlich vier ausgesuchte Sigma-Korngrenzen untersucht, so dass (inklusive 0° -Winkel) 29 Messpunkte vorhanden sind. In einem zweiten Simulationslauf mit verändertem Seed wurden neben den vorigen Winkeln zusätzlich 4 weitere Sigma-Korngrenzen und der Winkel $93,75^\circ$ eingeschlossen, so dass diesmal 34 Messpunkte vorliegen. Bevor die Ergebnisse in Abschnitt 4.3 gezeigt werden, soll die Methodik der Auswertung im nächsten Abschnitt besprochen werden. Das Initialisieren der Geschwindigkeiten und die Simulationsphasen werden weiterhin nach der Beschreibung in den Abschnitten 3.1 und 3.2 durchgeführt.

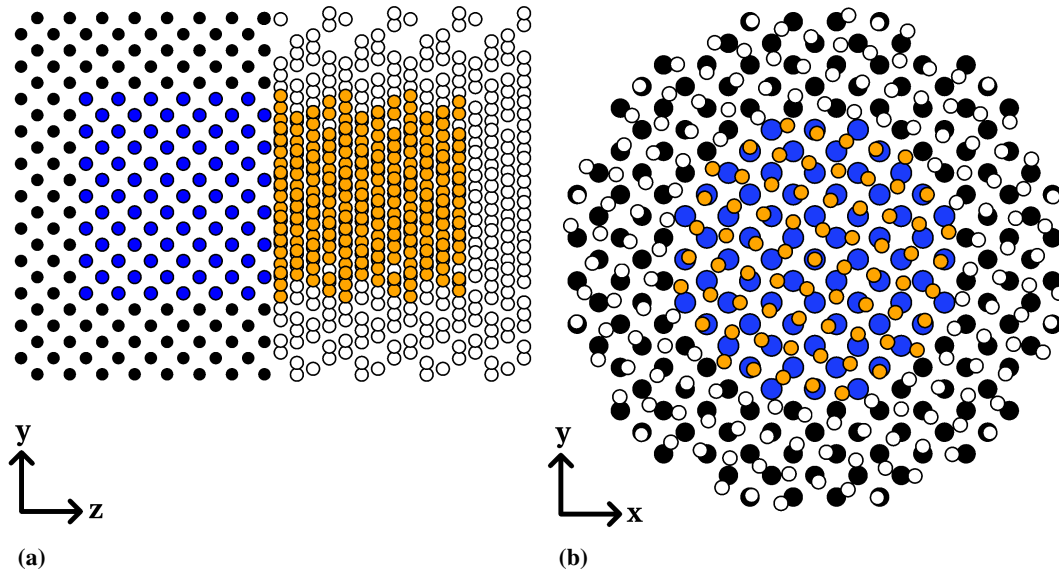


Abbildung 4.1: Ausgangszustand des zylinderförmigen Referenzsystems nach Einbau der Korngrenze. Der Ursprung des Koordinatensystems soll genau in der Mitte des Körpers liegen. (a) zeigt einen Schnitt in Längsrichtung. Der Bereich $z \geq 0$ (weiß und orange) wurde um 30° um die z -Richtung gedreht. Die schwarz und weiß gefärbten Atome gehören zur Wand. In (b) ist ein Schnitt entlang der Querschnittsfläche (auf der Höhe $z = a_0$) zu sehen. Die als kleinere Kreise dargestellten Atome (orange und weiß) liegen aus dieser Perspektive über den „größeren“ Atomen (d. h. $z \geq 0$).

4.2 Methodik der Auswertung

Durch die Ausbildung der amorphen Schicht ergibt sich nicht der theoretisch erwartete abrupte Temperatursprung ΔT , also die Diskontinuität des Temperaturprofils an der Korngrenze (vgl. Abb. 4.2a). Vielmehr beobachtet man einen kontinuierlichen Übergang von einem linearen Bereich in den anderen in Form einer S-Kurve mit großer negativer Steigung (vgl. Beispielmessung in Abb. 4.2b). Das direkte Ablesen des für die Bestimmung des Kapitawiderstands nötigen ΔT ist nicht eindeutig möglich. Zur Definition der Temperaturdifferenz wird wie folgt vorgegangen: Gäbe es keine Grenzfläche im Material, ergäbe sich ein durchgängiger linearer Verlauf im Zentrum. Jegliche signifikante Abweichung des Profils muss aus dem Vorhandensein der Grenzschicht resultieren und wird der Korngrenze zugeschrieben. Daher werden zu beiden Seiten der Grenzfläche lineare Bereiche festgesetzt und in diesen zwei Ausgleichsgeraden bestimmt. Die Geraden werden verlängert, um das lineare Verhalten zu extrapolieren. Der Abstand zwischen den beiden Ausgleichsgeraden im Bereich der Korngrenze liefert die gewünschte Temperaturdifferenz. Da sich die Steigung der Ausgleichsgeraden in den beiden Bereichen unterscheiden kann, entsteht hier eine Quelle der Unsicherheit in den Messergebnissen. Es muss ein Wert z_0 festgelegt werden, bei dem ΔT gebildet wird. Theoretisch ist dies kein Hindernis, da die Korngrenze klar definiert ist und z_0 auf die exakte Position gesetzt werden kann. Praktisch hat die Korngrenze jedoch eine gewisse Ausdehnung (den amorphen Bereich), die nicht symmetrisch um den ursprünglichen Ort verteilt sein muss. Zum einen ist diese Ausdehnung nicht trivial zu bestimmen, zum anderen ist die „Mitte“ der Korngrenze nicht eindeutig definiert. Der

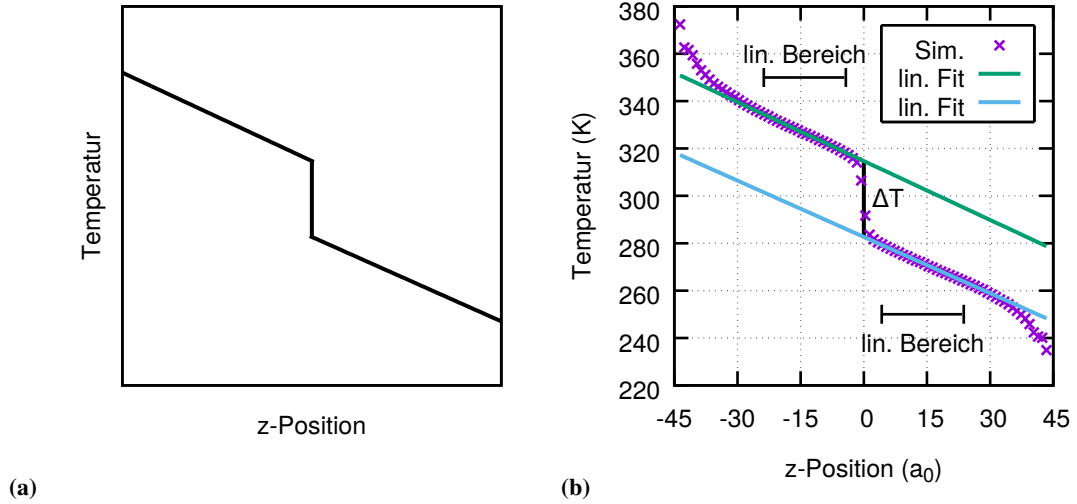


Abbildung 4.2: Theoretisches (a) und simuliertes (b) Temperaturprofil T vs. z . Der Temperatursprung ΔT wurde durch die Differenz der linearen Anpassungen (Fits) am Ort $z = -1/8 a_0$ gebildet.

Praktikabilität wegen sind alle in Zukunft angegebenen oder verwendeten Werte von ΔT am Ort $z = -1/8 a_0$ gebildet. Dies entspricht der z -Position, die genau zwischen der letzten unverdrehten (00 $\bar{4}$)-Ebene und der ersten verdrehten (001)-Ebene der Ausgangskonfiguration liegt (vgl. Abb. 4.1a). Die verwendeten Fehlerbalken werden mit den Fitfehlern der linearen Anpassungen nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet (vgl. Anhang F).

Die Festlegung der linearen Fitbereiche geschieht wie beim Referenzsystem durch graphische Abschätzung und numerische Bestätigung. Zu beiden Seiten der Korngrenze sind je 44 Datenpunkte vorhanden. Im Bereich der Ausläufer werden je 20 Punkte, im Bereich der Korngrenze je 4 Punkte vernachlässigt, so dass je 20 Punkte für die lineare Anpassung bleiben (vgl. Abb. 4.2b). Im Vergleich zum System ohne Korngrenze erhöht sich der Fitfehler durch die geringere Menge an Datenpunkten, bleibt jedoch kontinuierlich unter 1,16 % und liegt im Mittel bei 0,66 %.

Wurde der Temperatursprung ΔT für ein simuliertes System bestimmt, kann der spezifische Kapitawiderstand ρ_K mit Gl. (2.14) bestimmt werden:

$$\rho_K = \frac{\Delta T}{j_z} = \frac{\Delta T A}{\dot{Q}}.$$

4.3 Diskussion des spezifischen Kapitawiderstands

Um die beiden aufgenommenen Messkurven des Kapitawiderstands qualifiziert interpretieren zu können, soll zunächst auf die große Abhängigkeit der Ergebnisse von der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung aufmerksam gemacht werden und eine Abschätzung der Unsicherheit durch die geringe Zahl an Datenpunkten erfolgen. Für die folgende Diskussion soll klargestellt werden, dass es keinen qualitativen Unterschied macht, ob vom „spezifischen Kapitawiderstand“ oder lediglich vom „Kapitawiderstand“ R_K gesprochen wird. Da die Querschnittsfläche bei

der Variation des Rotationswinkels konstant bleibt, haben beide Größen die gleiche Aussage ($\rho_K = A R_K$).

4.3.1 Einfluss der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung

Für zwei spezielle Verdrehungswinkel (15° und $36,87^\circ$) wurden jeweils 7 bzw. 5 Läufe mit unterschiedlichem Seed durchgeführt (siehe Abb. F.1 in Anhang F). Zum einen zeigt sich, dass der größere Winkel einen höheren Kapitawiderstand ergibt. Dies ist bis 45° der generelle Trend, wie in Abschnitt 4.3.2 zu sehen sein wird. Zum anderen ergeben sich Streuungen um den Mittelwert, die nicht im Bereich der Fehlerbalken des linearen Fits liegen. Neben der Methode zur Abschätzung der statistischen Unsicherheiten (Gln. (F.1) und (F.2)) sind detaillierte Ausschnitte der Temperaturprofile in Anhang F zu finden, die verdeutlichen, wie sich die Abweichungen im Temperatursprung ΔT aus den Messkurven ergeben (Abb. F.1b und F.1c). Durch die Abschätzung der statistischen Unsicherheit des Mittelwerts folgt für die spezifischen Kapitawiderstände

$$\rho_{K,15} = 1,109 \pm 1,00 \% \quad \text{und} \quad \rho_{K,36,87} = 1,474 \pm 0,66 \%, \quad (4.1)$$

während die mittleren Unsicherheiten durch die lineare Anpassung (\bar{s}^{fit}) bei

$$\bar{s}_{15}^{\text{fit}} = 0,73 \% \quad \text{und} \quad \bar{s}_{36,87}^{\text{fit}} = 0,53 \% \quad (4.2)$$

liegen (zur Berechnung siehe Anhang F, (F.5)). Hieraus kann man schließen, dass die Zahl der Messungen pro Winkel auf über 7 erhöht werden muss, um die Unsicherheit des Mittelwerts in den Bereich der „Fitfehler“ zu bringen.

Die statistische Unsicherheit der Einzelmessungen s^e wird wie üblich abgeschätzt (siehe Anhang F) und ergibt $s_{15}^e = 0,029 \frac{\text{K m}^2}{\text{GW}} = 2,6 \%$ und $s_{36,87}^e = 0,022 \frac{\text{K m}^2}{\text{GW}} = 1,5 \%$ (in % des jeweiligen Mittelwerts). Diese Ergebnisse sind im Bezug auf den folgenden Abschnitt 4.3.2 wichtig, da dort nur jeweils ein oder zwei Messwerte pro Winkel vorhanden sind. Die hier gezeigte Unsicherheit der Einzelmessungen muss bei der Diskussion der Messkurven berücksichtigt werden.

4.3.2 Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel

Abb. 4.3 zeigt einen streng monotonen Anstieg des spezifischen Kapitawiderstands ρ_K in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel ϑ bis zur $\Sigma 13$ -Korngrenze bei $22,62^\circ$. Nach einem lokalen Minimum setzt sich der Anstieg fort, wird jedoch durch Unregelmäßigkeiten in seiner Monotonie gestört, die im Weiteren besprochen werden sollen. Trendmäßig lässt sich ein Anwachsen von ρ_K bis $\vartheta = 45^\circ$ ablesen, wonach der Verlauf in ein Plateau übergeht, das von Fluktuationen begleitet wird. Bei großen Winkeln ($> 80^\circ$) zeigt sich zunächst ein monotoner Abfall und anschließend ein abrupter Sturz bei der $\Sigma 1$ -Korngrenze (90°).

Das erwartete symmetrische Verhalten um 90° kann durch einen Messpunkt bei $93,75^\circ$ bestätigt werden, der den Kapitawiderstand des Winkels bei $86,25^\circ$ erfreulich genau reproduziert. Für die vier Σ -KGn unter 45° (und die $\Sigma 1$ -KG) sind jeweils zwei Messpunkte vorhanden, während die 4 Gegenstücke über 45° erst bei der zweiten Messreihe berücksichtigt wurden. Aufgrund der Analyse aus Abschnitt 4.3.1 muss die Aussage der Messwerte mit Vorsicht betrachtet werden. Trotzdem kann eine erste Diskussion insbesondere der Koinzidenz-KGn erfolgen.

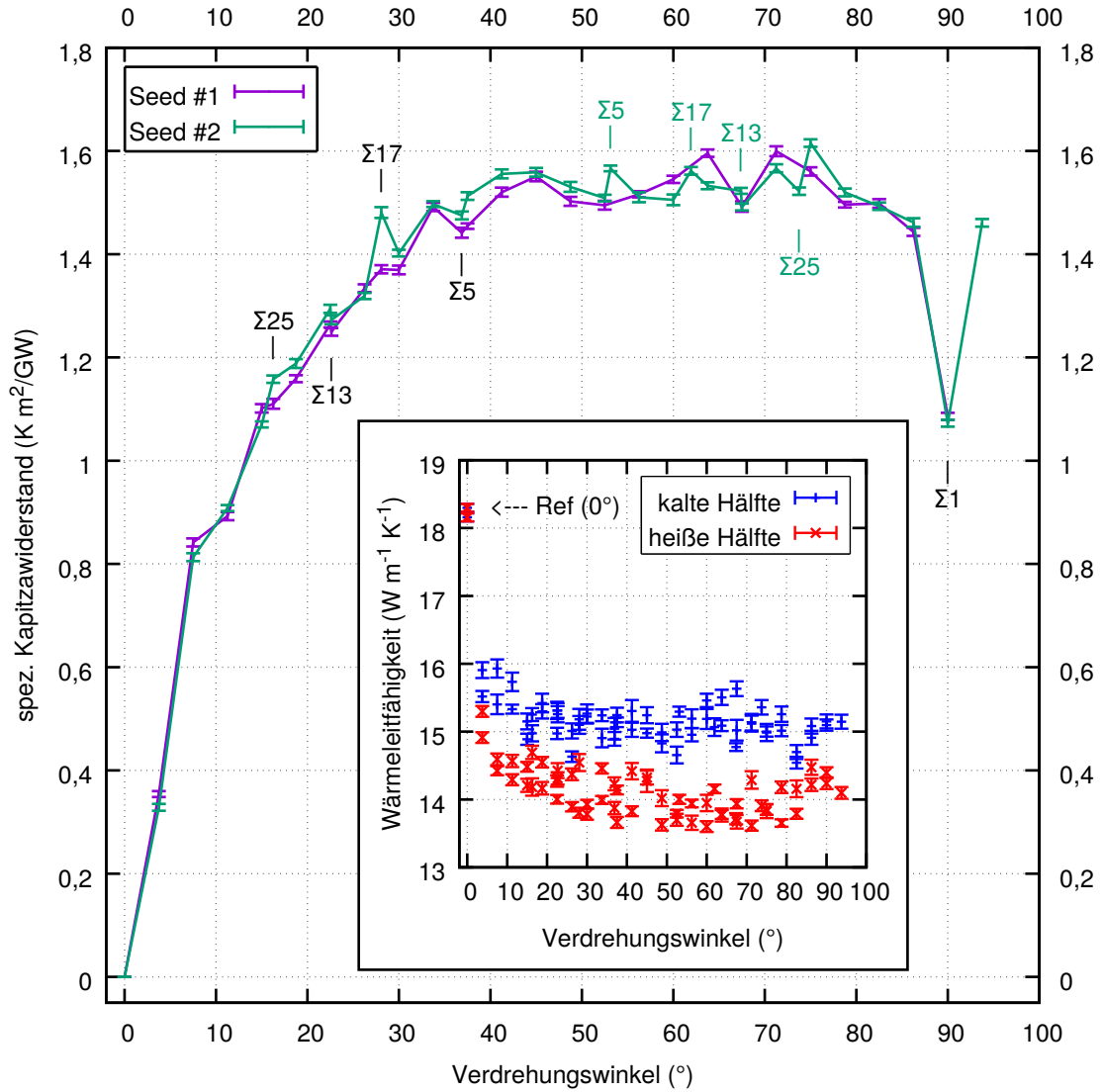


Abbildung 4.3: Ergebnisse des spezifischen Kapitawiderstands und der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Verdrehungswinkels der Korngrenze aus zwei Messreihen mit unterschiedlichen Seeds für die Anfangsgeschwindigkeitsverteilung. Die neun untersuchten Σ -Korngrenzen sind gesondert markiert. Die Markierung ist gezielt oberhalb oder unterhalb angebracht, je nachdem, ob der Wert höher oder niedriger ist als der Wert des am nächsten liegenden Winkels. Für die in grün markierten Winkel liegt nur ein Messpunkt vor. Die Fehlerbalken resultieren aus den Fitfehlern der linearen Anpassung (vgl. Anhang F, Gl. F.5).

Für $\Sigma 5$ und $\Sigma 13$ zeigt sich für $\vartheta < 45^\circ$ und $\vartheta > 45^\circ$ ein gegensätzliches Verhalten des Kapitawiderstands. Für den jeweils kleineren Verdrehungswinkel ist ein lokales Minimum zu erkennen, während für den größeren Winkel ein lokales Maximum entsteht. Minimum bzw. Maximum bedeutet hier, dass der Wert kleiner bzw. größer als die beiden jeweils benachbarten Werte ist. Bei

der $\Sigma 17$ -KG zeigt sich abweichendes Verhalten. Hier sind auf beiden Seiten lokale Maxima zu erkennen, wobei die beiden Messwerte für den kleineren Winkel stark voneinander abweichen und der Messwert beim größeren Winkel nicht über den benachbarten Wert der ersten Messreihe hinauskommt. Für die $\Sigma 25$ -KG kann für den kleineren Winkel keine Aussage getroffen werden. Beim größeren Winkel entsteht bei starken lokalen Fluktuationen ein lokales Minimum des Kapitza-Widerstands. Besondere Eigenschaften der Σ -Korngrenzen im Bezug auf die Wärmeleitung können unter der Berücksichtigung der Messunsicherheit (für $\vartheta \neq 90^\circ$) nicht bestätigt werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich bei den lokalen Maxima und Minima um statistische Fluktuationen handelt (vgl. Abschnitt 4.3.1).

Zusätzlich wurde die WLF in den beiden durch die Grenzfläche getrennten Bereichen des Systems bestimmt. Die durchschnittliche Temperatur liegt in der „heißen“ Hälfte, in der die Wärme zugeführt wird, höher als in der „kalten“ Hälfte, in der sie entnommen wird. Die WLF variiert je nach Korngrenze in einem Bereich von ca. $13,5$ bis $16 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$, liegt im heißen Bereich wie nach Abschnitt 3.3 erwartet jedoch immer unter dem Wert des kalten Bereichs (Abb. 4.3). Der Durchschnitt von ca. $14,5 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ liegt zwischen den Werten der Systeme ohne Korngrenze mit Länge von $44 a_0$ ($11,4 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$) und $88 a_0$ ($18,4 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$). Die beiden Bereiche sind je $44 a_0$ lang, zeigen (nach einer groben, linearen Abschätzung) jedoch die WLF eines Systems von ca. $63 a_0$. Eine Erklärung könnte sein, dass die Korngrenze eintreffende Wellen mit großer Wellenlänge kaum beeinflusst, diejenigen mit kurzer Wellenlänge jedoch stark streut [9]. Damit wird die Frequenzabhängigkeit der mittleren freien Weglänge modifiziert und der Wärmetransport verhält sich effektiv so, als ob das Gesamtsystem kürzer wäre. Die Grenzfläche entspricht in dieser Vorstellung einer für mechanische Wellen frequenzabhängig semipermeablen Wand.

4.3.3 Einfluss der Korngrenzenausdehnung

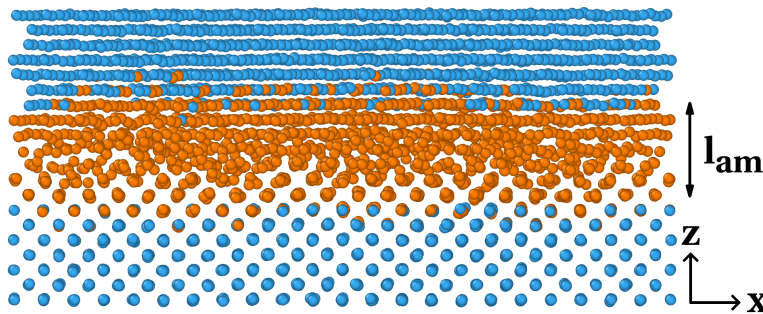


Abbildung 4.4: Ausschnitt der Simulationsbox im Bereich der Korngrenze nach Ausblenden der festen Wände für $\vartheta = 36,87^\circ$. Die orangenen Atome wurden durch die Common Neighbor Analysis als amorph eingestuft. Die blauen Atome besitzen die Nahordnung des Diamantgitters. Die Dicke der amorphen Schicht l_{am} hängt vom Verdrehungswinkel ab.

Im Bereich der Korngrenze besitzen die Atome nicht die Nahordnung des Si-Kristalls. Es bildet sich eine amorphe Schicht, deren Ausdehnung vom Verdrehungswinkel abhängt. Die Dicke dieser Schicht kann als Maß für die Unordnung verwendet werden, die durch die Korngrenze hervorgerufen wird und sollte wesentlichen Einfluss auf die Wärmeleitung über die Grenzfläche

haben. Es ist nicht eindeutig möglich, dem amorphen Bereich eine Ausdehnung zuzuordnen. Um eine Abschätzung zu erhalten wurde eine *Common-Neighbor-Analysis* (engl. für Analyse der gemeinsamen Nachbarn) (CNA) mit dem Programm OVITO durchgeführt [20], wie in [21] beschrieben. Dabei wurde der konventionelle Abschneideradius von $0,921 a_0$ (zwischen 3. und 4. NN-Abstand) gewählt. Die CNA weist jedem Atom einen Ordnungsstatus zu, hier entweder „Diamant“ oder „amorph“.

Die Abschätzung der amorphen Schichtdicke geschieht nach folgender Methode: Zwanzig um die KG zentrierte Kristallebenen werden mit CNA untersucht (siehe Abb. 4.4). Die Anzahl von „amorphen“ Atomen N_{am} wird ermittelt und durch die Gesamtzahl der Atome N_{tot} geteilt, die sich bei $T = 0 \text{ K}$ in den 20 betrachteten Ebenen befinden. Die Länge l_{tot} , die 20 Ebenen umfasst, wird mit diesem Bruchteil multipliziert. Jede Ebene geht also mit ihren Abmessungen nur zu einem Faktor ein, der dem Anteil an „amorphen“ Atomen entspricht:

$$\frac{l_{\text{am}}}{l_{\text{tot}}} = \frac{N_{\text{am}}}{N_{\text{tot}}}. \quad (4.3)$$

Die Auswertung wurde nach der Einstellung der Temperatur mit dem Nosé-Hoover-Thermostat bei mikrokanonischer Integration für 11 Zeitschritte im Abstand von $0,02 \text{ ns}$ durchgeführt und anschließend über die 11 Ergebnisse gemittelt.

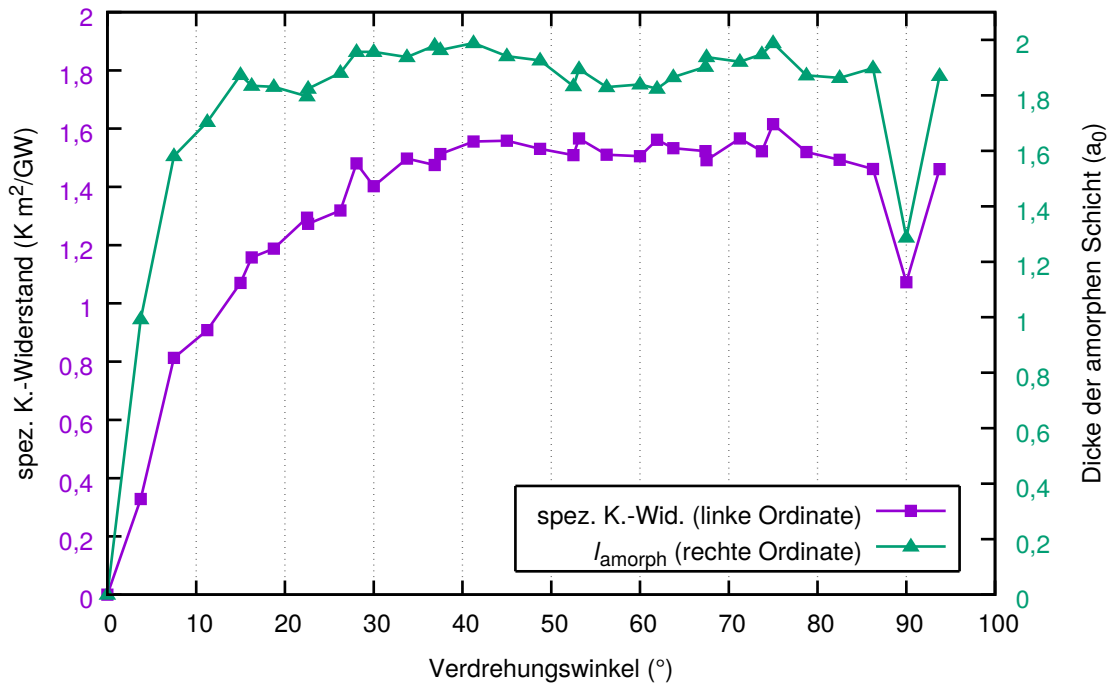


Abbildung 4.5: Spezifischer Kapitawiderstand und Ausdehnung der Korngrenze (Dicke der amorphen Schicht l_{amorph}) in Abhängigkeit des Verdrehungswinkels für eine einzelne Messreihe

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausdehnung der Korngrenze im Kristall im direkten Zusammenhang mit dem Kapitawiderstand stehen könnte (Abb. 4.5). Beide Kurven steigen im Be-

reich kleiner Verdrehungswinkel monoton an und die übergeordneten Trends mit einem Plateau im mittleren Bereich und dem Minimum bei der $\Sigma 1$ -KG zeigen Ähnlichkeiten. Über die genaue Form der Abhängigkeit kann jedoch keine Aussage gemacht werden. Die Dicke der amorphen Schicht scheint bei kleineren Verdrehungswinkeln zu sättigen als der Kapitza-Widerstand. Zusätzlich werden die Abweichungen des Widerstands von einer glatten Kurve nicht an allen Punkten reproduziert.

4.3.4 Effekte durch endliche Abmessung

Zuletzt sollen die Ergebnisse einer Finite-Size-Analyse im Bezug auf Systemlänge und -querschnitt diskutiert werden. Dazu wurde ein System mit $36,87^\circ$ -Korngrenze jeweils in Länge und Fläche halbiert, verdoppelt und vervierfacht.

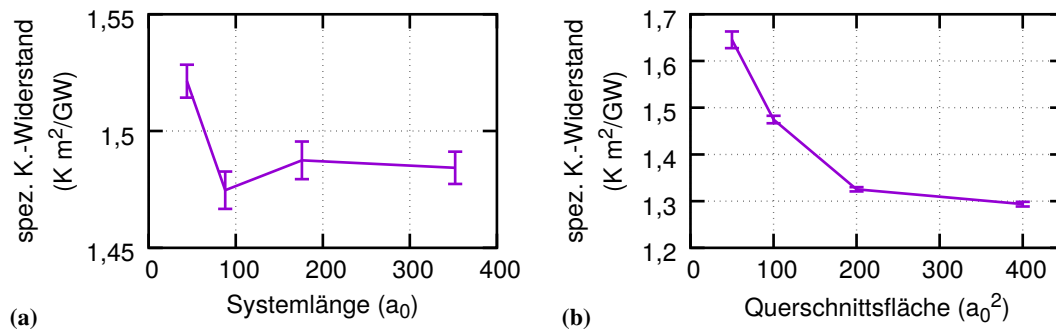


Abbildung 4.6: Einfluss der Abmessungen auf die Wärmeleitung der Korngrenze

Es kann unter Berücksichtigung der erweiterten Unsicherheit durch die Anfangsgeschwindigkeitsverteilung (vgl. Abschnitt 4.3.1) kein signifikanter Einfluss der Systemlänge festgestellt werden (Abb. 4.6a). Hingegen sinkt der spezifische Kapitza-Widerstand eindeutig mit der Querschnittsfläche (Abb. 4.6b). Die Wärmeleitung über die KG wird also bei größerer Fläche erhöht, wobei man annehmen kann, dass ein Sättigungswert bei zunehmender Fläche erreicht wird.

Intuitiv ist es plausibel, dass der Kapitza-Widerstand eine Eigenschaft der Grenzfläche ist, die bei Änderung der Systemlänge in ihrer Form nicht modifiziert wird. Was sich jedoch ändern sollte, sind die Wellenlängen der besetzbaren Eigenmoden des Systems und damit die Eigenschaften der Phononen, die auf die Grenzfläche treffen. Der Grund dafür, dass dies keine Auswirkungen auf den spezifischen Kapitza-Widerstand hat, könnte nur unter weiterer detaillierter Untersuchung der Wellenausbreitung im jeweiligen System ermittelt werden.

Einen Erklärungsansatz für die negative Auswirkung einer größeren Querschnittsfläche bieten die Bindungen der Atome im Bereich der Korngrenze zu den festen Atomen der Wand. Wie beschrieben sind diese steifer als die Bindungen im Bulk und fixieren die Positionen der Atome am Rand. Möglich ist, dass die gesamte Grenzfläche dadurch bei Eintreffen eines Wellenpakets mehr Reflexion erzeugt. Bei Vergrößerung der Fläche reduziert sich die relative Anzahl an steifen Bindungen und die gesamte Korngrenze bietet weniger Widerstand bei der Transmission, wodurch einlaufende Wellen weiter in den verdrehten Bereich eintreten können. Auch dieser Ansatz müsste durch genauere Analyse untersucht werden, um eindeutige Aussagen machen zu können.

Kapitel 5

Fazit und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, den Wärmetransport an Korngrenzen in Silizium mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen zu untersuchen. Insbesondere sollte die Abhängigkeit von der mikroskopischen Struktur festgestellt werden, die sich bei der relativen Verdrehung zweier Körner um definierte Winkel ergibt. Die Erwartung war, dass die Korngrenzen einen Widerstand für die Wärmeleitung darstellen (den spezifischen Kapitawiderstand ρ_K), der durch den Verdrehungswinkel ϑ beeinflusst wird. Die genaue Form der Abhängigkeit sollte im Zuge der Arbeit analysiert werden.

Um einen Überblick über die Wärmeleitungseigenschaften von simulierten Siliziumproben zu erhalten und geeignete Ausgangsbedingungen für die weitere Analyse zu schaffen, wurden zunächst Systeme ohne Korngrenze für verschiedene Abmessungen, Geometrien und Randbedingungen berechnet.

Die Ergebnisse zeigen, dass Effekte endlicher Abmessung (*Finite-Size-Effekte*) bei der verwendeten Anzahl von Atomen entscheidenden Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit κ haben. Die Wärmeleitung nimmt sowohl mit steigender Systemlänge als auch mit steigender Querschnittsfläche zu, wobei die Zunahme bei der Längenänderung deutlich stärker ausfällt.

Weiterhin liefern verschiedene Randbedingungen unterschiedliche Ergebnisse. Wählt man periodische Randbedingungen in der Ebene der Querschnittsfläche (x - y -Ebene) und feste RBen in Längsrichtung (z), erhält man bei sonst gleichen Parametern die größte Wärmeleitung. Feste Randbedingungen in alle Richtungen liefern höhere Leitfähigkeiten als freie Randbedingungen. Für die Analyse der Korngrenzen mit variablem Verdrehungswinkel können nur feste oder freie RBen verwendet werden. Die beiden Bereiche, die durch die Korngrenze getrennt werden, dürfen sich in ihren Wärmeleitungseigenschaften nicht unterscheiden, d. h. die Systemsymmetrie muss der Drehoperation angepasst sein. Daher wurde für die Berechnungen mit Korngrenze ein zylindrischer Probenkörper ausgesucht. Um die Korngrenze zu fixieren, ihre amorphe Ausweitung einzuschränken und ein stabiles System zu erhalten sind feste Randbedingungen am besten geeignet und wurden für die weitere Analyse verwendet.

Die Implementierung der Korngrenzen geschieht durch Rotation aller Atome eines Bereichs $z \geq 0$ um eine Drehachse in $[001]$ -Richtung. Bei der Simulation des Wärmestroms durch das System entsteht ein amorpher Bereich um die Grenzfläche. Der spezifische Kapitawiderstand wurde für 34 verschiedene Verdrehungswinkel gemessen (vgl. Abb. 4.3). Glättet man die Kurve gedanklich, vernachlässigt also Fluktuationen um die Trendlinie, steigt der Kapitawiderstand

mit dem Verdrehungswinkel zunächst monoton an und bleibt ab 45° konstant bis ca. 80° . Die $\Sigma 1$ -Korngrenze bei 90° liefert ein deutliches Minimum. Dieser Trend ist durch fluktuierende Abweichungen gestört, die mit der ermittelten Genauigkeit jedoch durch die Abhängigkeit der Temperaturprofile von der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung (also dem bei der Initialisierung gewählten Seed) verursacht sein könnten. Um die Fluktuationen eindeutig interpretieren zu können, bedarf es hier weiterer Analyse.

Über eine besondere Stellung der Σ -Korngrenzen im Bezug auf die Wärmeleitung können aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten (abgesehen von der 90° -KG) keine Aussagen gemacht werden. Es kann bei den Σ -Winkeln zu lokalen Minima oder Maxima kommen. Diese sind jedoch nicht ausgeprägt genug, um bei Berücksichtigung der Unsicherheit durch die Seeds relevant zu sein.

Die Aufweitung des amorphen Bereichs um die Korngrenze zeigt mit dem Verdrehungswinkel einen ähnlichen Verlauf wie der spezifische Kapitza Widerstand. Die Dicke der amorphen Schicht sättigt jedoch bei kleineren Winkeln (vgl. Abb. 4.5).

Die Finite-Size-Analyse einer Korngrenze mit $\vartheta = 36,87^\circ$ zeigt im Rahmen der Messunsicherheit keine Abhängigkeit der Wärmeleitungseigenschaften von der Systemlänge. Die Vergrößerung der Querschnittsfläche führt jedoch zur Reduktion des spezifischen Kapitza Widerstands.

Um die Aussagekraft der Ergebnisse zu erhöhen und eine Analyse der Σ -Korngrenzen möglich zu machen, müssten für jeden Verdrehungswinkel eine Vielzahl von Messungen gemacht werden. Die statistische Unsicherheit des Mittelwerts dieser Messungen könnte damit in den Bereich des Fehlers durch die lineare Anpassung gesenkt werden. Zudem wäre die Aufnahme weiterer Winkel interessant, um festzustellen, ob der angedeutete Trend der Messkurve Ausreißer bei speziellen Winkeln aufweist, die dann näher untersucht werden müssten.

Watanabe *et al.* und Ju & Liang motivieren die Analyse der Abhängigkeit des Kapitza Widerstands von der Energie der Korngrenze [22, 23], was weitere relevante Einblicke verspricht. Weiterhin stellen genaue Analysen des Streuverhaltens von Wellenpaketen definierter Wellenzahl einen fundierten Ansatz dar, um detaillierte Informationen über die einzelnen Prozesse bei der Wärmeleitung über Korngrenzen zu erhalten (wie in [9, 23] für ausgesuchte KGn simuliert).

Des Weiteren müsste die mikroskopische Struktur im Bereich der Grenzfläche für jeden Winkel genauer untersucht werden, um zusätzliche Charakterisierungsparameter wie die exakte Koordination der einzelnen Atome (2,3 oder 4 nächste Nachbarn) und die Stärke und Art der Bindungen zu erhalten. Interessant wäre hierbei auch die Modifizierung des Potentials, um herauszufinden, ob direkt an der Korngrenze andere Wechselwirkungen das physikalische Verhalten eventuell besser beschreiben.

Durch die Komplexität und Vielzahl der Prozesse, die bei der Wärmeleitung über Korngrenzen auftreten und durch den großen Einfluss der Finite-Size-Effekte lässt sich zusammenfassend sagen, dass eine Voraussage über den Kapitza Widerstand eines Systems eine große Herausforderung darstellt. Die beschriebenen Analysen könnten in Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit helfen, geeignete Modelle zur Beschreibung zu finden.

Literaturverzeichnis

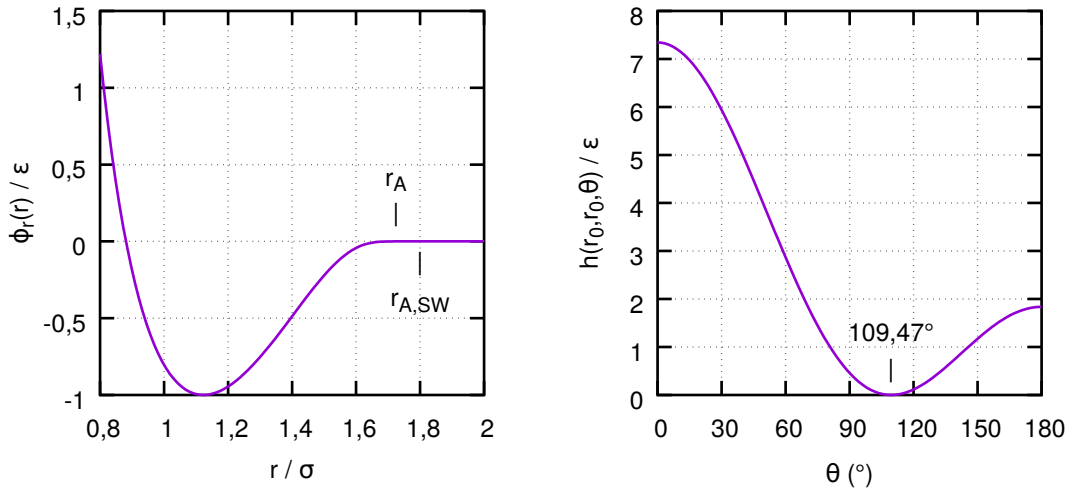
- [1] SCHIERNING, Gabi: Silicon nanostructures for thermoelectric devices: A review of the current state of the art. In: *Physica Status Solidi (a)* 15 (2014), Nr. 6, 1235–1249. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201300408>. – DOI 10.1002/pssa.201300408. – ISSN 18626300
- [2] GROSS, Rudolf ; MARX, Achim: *Festkörperphysik*. München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2012. – ISBN 9783486712940
- [3] STILLINGER, Frank H. ; WEBER, Thomas a.: Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. In: *Physical Review B* 31 (1985), Nr. 8, S. 5262–5271. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5262>. – DOI 10.1103/PhysRevB.31.5262. – ISBN 0163–1829
- [4] CRUZ, Carolina A. ; TERMENTZIDIS, Konstantinos ; CHANTRENNE, Patrice ; KLEBER, Xavier: Molecular dynamics simulations for the prediction of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires: Influence of interatomic potentials and boundary conditions. In: *Journal of Applied Physics* 110 (2011), Nr. 3, 034309. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3615826>. – DOI 10.1063/1.3615826. – ISSN 00218979
- [5] LIDE, David R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Internet Version. Boca Raton, FL : CRC Press, 2005 <http://www.hbcpnetbase.com>
- [6] CAPINSKI, W. S. ; MARIS, H. J. ; BAUSER, E ; SILIER, I. ; ASEN-PALMER, M. ; RUF, T. ; CARDONA, M. ; GMELIN, E.: Thermal conductivity of isotopically enriched Si. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 15, S. 2109
- [7] MINNICH, a J.: Advances in the measurement and computation of thermal phonon transport properties. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27 (2015), Nr. 5, 053202. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/5/053202>. – DOI 10.1088/0953-8984/27/5/053202. – ISSN 0953–8984
- [8] WANG, Zhaojie ; ALANIZ, Joseph E. ; JANG, Wanyoung ; GARAY, Javier E. ; DAMES, Chris: Thermal conductivity of nanocrystalline silicon: Importance of grain size and frequency-dependent mean free paths. In: *Nano Letters* 11 (2011), Nr. 6, S. 2206–2213. <http://dx.doi.org/10.1021/nl1045395>. – DOI 10.1021/nl1045395. – ISBN 1530–6984

- [9] SCHELLING, P. K. ; PHILLPOT, S. R. ; KEBLINSKI, P.: Kapitza conductance and phonon scattering at grain boundaries by simulation. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 11 I, S. 6082–6091. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1702100>. – DOI 10.1063/1.1702100. – ISBN 0021–8979
- [10] FENDRICH, M. J.: *Ein Hybrides Simulationsverfahren für die gegenseitige Orientierung und das anschließende Verschmelzen zweier Nanopartikel*, Universität Duisburg-Essen, Dissertation, 2012
- [11] PLIMPTON, Steve: Fast Parallel Algorithms for Short – Range Molecular Dynamics. In: *Journal of Computational Physics* 117 (1995), Nr. June 1994, 1–19. <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>. – DOI 10.1006/jcph.1995.1039. – ISSN 00219991
- [12] IPPOLITI, Emiliano: *Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, German Research School for Simulation Sciences, Biophysics Application Project, 2011. http://www.grs-sim.de/cms/upload/Carlioni/Tutorials/SiScLab/Preparatory_material.pdf
- [13] WOLF, Dietrich: *Vorlesungsskript zu Statistik II - Irreversible Prozesse*. WS 2014/15. – Universität Duisburg-Essen
- [14] HÜNENBERGER, Philippe H.: Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. In: *Advances in Polymer Science* 173 (2005), S. 105–147. <http://dx.doi.org/10.1007/b99427>. – DOI 10.1007/b99427. – ISBN 9783540220589
- [15] PAVONE, Pasquale ; BARONI, Stefano: Dependence of the crystal lattice constant on isotopic composition: Theory and ab initio calculations for C, Si, and Ge. In: *Solid State Communications* 90 (1994), Nr. 5, S. 295–297. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90154-6](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(94)90154-6). – DOI 10.1016/0038-1098(94)90154-6. – ISSN 00381098
- [16] WILLIAMS, T. ; KELLEY, C. ; ET AL.: *GNU PLOT 5.0.1*. <http://www.gnuplot.info/>. Version: Juli 2015
- [17] SCHELLING, Patrick K. ; PHILLPOT, Simon R. ; KEBLINSKI, Pawel: Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. In: *Physical Review B* 65 (2002), Nr. 14, S. 1–12. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144306>. – DOI 10.1103/PhysRevB.65.144306. – ISBN 1098–0121
- [18] GLASSBRENNER, C. J. ; SLACK, Glen A.: Thermal conductivity of silicon and germanium from 3°K to the melting point. In: *Physical Review* 134 (1964), Nr. 4A, S. A1058. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1058>. – DOI 10.1103/PhysRev.134.A1058. – ISSN 0031899X
- [19] FRIELING, Rafael ; WOLF, Dietrich ; BRACHT, Hartmut: *Molecular dynamics simulations of thermal transport in isotopically modulated semiconductor nanostructures*. – preprint, eingereicht 2015

-
- [20] STUKOWSKI, Alexander: Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18 (2009), Nr. 1, 015012. <http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>. – DOI 10.1088/0965-0393/18/1/015012. – ISBN 0965-0393
- [21] HONEYCUTT, J D. ; ANDEMEN, Hans C.: Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard- Jones Clusters. In: *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987), Nr. 24, S. 4950–4963. <http://dx.doi.org/10.1021/j100303a014>. – DOI 10.1021/j100303a014. – ISBN 0022-3654
- [22] WATANABE, Taku ; NI, Boris ; PHILLPOT, Simon R. ; SCHELLING, Patrick K. ; KEBLINSKI, Pawel: Thermal conductance across grain boundaries in diamond from molecular dynamics simulation. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), Nr. 6, S. 063503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2779289>. – DOI 10.1063/1.2779289. – ISSN 00218979
- [23] JU, Sheng H. ; LIANG, Xin G.: Investigation on interfacial thermal resistance and phonon scattering at twist boundary of silicon. In: *Journal of Applied Physics* 113 (2013), Nr. 5, S. 053513. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4790178>. – DOI 10.1063/1.4790178. – ISSN 00218979
- [24] FLENSBURG, Claus ; STEWART, Robert: Lattice dynamical Debye-Waller factor for silicon. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 1, S. 284–291. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.284>. – DOI 10.1103/PhysRevB.60.284. – ISSN 0163-1829

Anhang

A Stillinger-Weber-Potential



(a) Radiale Abhängigkeit

(b) Winkelabhängigkeit

Abbildung A.1: Radialer (a) und winkelabhängiger (b) Term des Stillinger-Weber-Potentials. In (a) sind der originale und modifizierte Abscheideradius zu erkennen ($r_{A,SW}$ und r_A). Die Einheiten für Energie und Länge ϵ und σ sind im Text erklärt.

Durch das gewählte Stillinger-Weber-Potential werden die Wechselwirkungen zwischen den Atomen durch einen radialen Zweiteilchenterm ϕ_r (mit fünf freien Parametern A, B, p, q, a) und einen winkelabhängigen Dreiteilchenterm ϕ_w (mit zwei freien Parametern λ, γ) beschrieben [3]. Beide Terme gelten nur für Abstände r kleiner dem Abscheideradius r_A und sind in der angegebenen Form dimensionslos mit $\sigma = 2^{-\frac{1}{6}} r_0$ als natürliche Längeneinheit. Für $r \geq r_A$ sind beide Terme identisch 0. Für die Terme gilt

$$\phi_r(r) = A \left(\frac{B}{r^p} - \frac{1}{r^q} \right) \exp \left(\frac{1}{r-a} \right), \quad (\text{A.1})$$

$$\phi_w(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = h(r_{12}, r_{13}, \theta_{213}) + h(r_{21}, r_{23}, \theta_{123}) + h(r_{31}, r_{32}, \theta_{132}), \quad (\text{A.2})$$

mit

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp \left[\gamma \left(\frac{1}{r_{ij} - a} + \frac{1}{r_{ik} - a} \right) \right] \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2. \quad (\text{A.3})$$

Dabei ist θ_{jik} der Winkel, der von den Vektoren $\vec{r}_j - \vec{r}_i$ und $\vec{r}_k - \vec{r}_i$ eingeschlossen wird.

Die Größe $\varepsilon = 2,1683 \text{ eV}$ entspricht der Sublimationsenergie pro Paarbindung nächster Nachbarn, während $\sigma = 2^{-\frac{1}{6}} r_0 = 0,38577 a_0$ eine bei Computersimulationen übliche Längeneinheit darstellt. Die Nullpunktgitterkonstante beträgt $a_0 = 5,43095 \text{ \AA}$. Beide Parameter sind experimentelle Werte für Silizium bei $T = 0 \text{ K}$ [3].

Es ist zu erkennen, dass die Potentiale Minima beim Abstand nächster Nachbarn $r_0 = 1,12245 \sigma$ und beim idealen Tetraederwinkel $\theta_t = 109,47^\circ$ aufweisen, die damit die Gleichgewichtspositionen definieren (vgl. Abb. A.1). Die gesamte potentielle Energie des Systems ergibt sich durch die Addition aller Wechselwirkungsterme nach Skalierung mit den dimensionsbehafteten systemspezifischen Größen für Energie ϵ und Länge σ :

$$\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \epsilon \phi_r(r_{ij}/\sigma) + \sum_{i < j < k} \epsilon \phi_w(\vec{r}_i/\sigma, \vec{r}_j/\sigma, \vec{r}_k/\sigma). \quad (\text{A.4})$$

Die Werte der übrigen 7 Parameter (übernommen aus [3]) sind das Resultat von Optimierungsalgorithmen, die darauf abzielen, die Simulationsergebnisse den natürlichen Eigenschaften von kristallinem Silizium möglichst nah anzupassen. Allein der Abschneideradius r_A wurde aus Performancegründen modifiziert und auf einen geringeren Wert gesetzt. Dadurch müssen bei der Integration der Bewegungsgleichungen weniger Wechselwirkungen berechnet werden, was die Rechenzeit entscheidend verkürzt. Dies ist beim Stillinger-Weber Potential ohne große Abweichungen im Simulationsverhalten möglich, da die Wechselwirkungsenergie bereits bei kleineren Abständen als dem originalen Abschneideradius vernachlässigbar klein wird und entsprechend langsam abfällt (vgl. Abb. A.1a). Daher wurde r_A von ursprünglich $r_{A,SW} = a = 0,69439 a_0$ auf $r_A = 0,66562 a_0$ reduziert. Es gilt

$$\phi_{r,\min} = \phi_r(r_0/\sigma) = -1 \quad (\text{A.5})$$

$$|\phi_r(r_A/\sigma)| < 1 \cdot 10^{-5}. \quad (\text{A.6})$$

Die Größe $\varepsilon = 2,1683 \text{ eV}$ entspricht der Sublimationsenergie pro Paarbindung nächster Nachbarn, während $\sigma = 2^{-\frac{1}{6}} r_0 = 0,38577 a_0$ eine bei Computersimulationen übliche Längeneinheit darstellt. Die Nullpunktgitterkonstante beträgt $a_0 = 5,43095 \text{ \AA}$. Beide Parameter sind experimentelle Werte für Silizium bei $T = 0 \text{ K}$ [3].

Abb. A.2 zeigt die Phononendispersionsrelation der akustischen Zweige für Silizium, wobei experimentelle Messwerte mit Simulationsergebnissen des Stillinger-Weber-Potentials verglichen werden [4]. Es sind signifikante Abweichungen bei hohen Frequenzen zu erkennen. Das Verhalten der linearen Bereiche für Phononen mit großen Wellenlängen, die einen entscheidenden Anteil des Wärmetransports ausmachen [4], wird durch das künstliche Potential jedoch sehr gut reproduziert. Dies verspricht eine gute Abbildung der Schallgeschwindigkeit und Wärmeleitung innerhalb der Simulation.

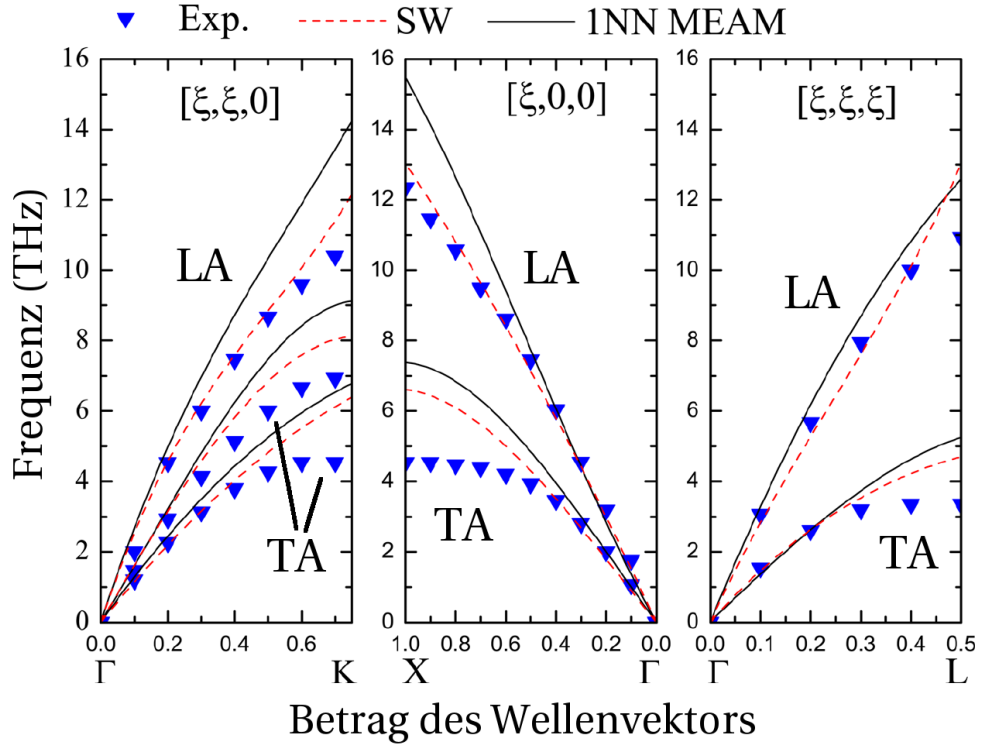


Abbildung A.2: Dispersionsrelationen von Silizium für die drei akustischen Zweige. Dabei werden experimentelle Daten (Exp.) mit Simulationsergebnissen des Stillinger-Weber-Potentials (SW) und eines anderen nicht relevanten Potentials verglichen. TA und LA bezeichnen jeweils die transversalen und longitudinalen akustischen Zweige. Zu beachten ist, dass die Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ aufgetragen ist. Einheiten des Wellenvektors: $2\pi/a_0$ in [100], $\sqrt{8}\pi/a_0$ in [110], $\sqrt{12}\pi/a_0$ in [111] (vgl. [2]). Abb. angepasst aus [4], darin experimentelle Daten aus [24].

B Einfluss der Wärmestromdichte und der Abmessungen der Heiz- und KÜhlschicht

Hält man alle anderen Parameter (insbesondere die Querschnittsfläche) konstant und ändert lediglich den Wärmestrom (und somit die Wärmestromdichte) durch das System, so sind im betrachteten Intervall keine deutlichen Änderungen zu beobachten (vgl. Abb. B.1a). Vor allem ist zu beachten, dass die Messpunkte aus einer einzigen Messreihe bestehen. Die Fehlerbalken entsprechen den Fehlern der linearen Anpassung. Berücksichtigt man zusätzlich die statistischen Fehler durch den Einfluss des Seeds, lässt sich hier keine Aussage über einen Einfluss der Wärmestromdichte machen. Dies ist ein erfreuliches Ergebnis, da es die Stabilität des Systems zeigt, das selbst bei starker Abweichung aus dem Gleichgewicht einen hinreichend großen linearen Bereich aufweist und damit das phänomenologische Modell der Wärmeleitungsgleichung bestätigt.

Interessant ist auch die Auswirkung der Veränderung der Heiz/KÜhlschichtdicke ($l_{H/K}$) auf das Temperaturprofil und die Wärmeleitung (vgl. Abb. B.1b,c). Obwohl die Auswirkungen eben-

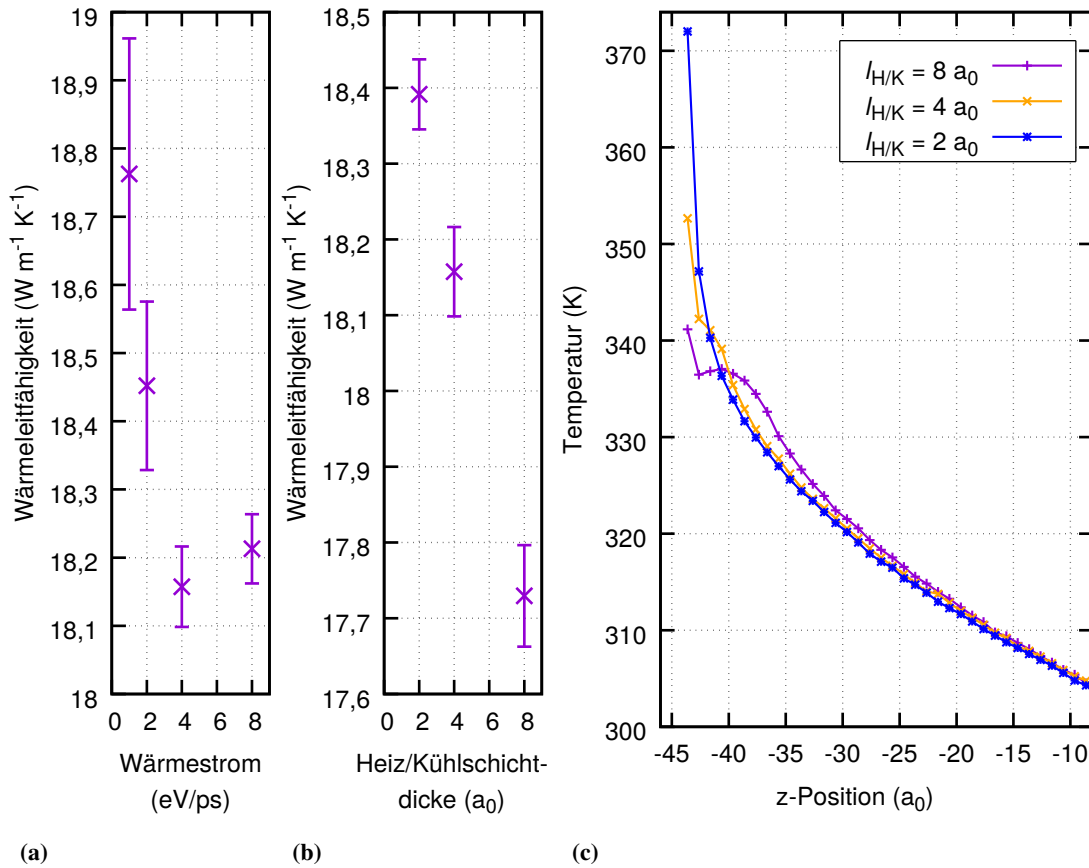


Abbildung B.1: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Wärmestromdichte (a) und der Dicke der Heiz/Kühlschicht (b). (c) zeigt die Auswirkungen der veränderten Heiz- und Kühlschicht auf das Temperaturprofil.

falls nicht groß sind, kann man hier auch unter Berücksichtigung der statistischen Fehler einen Trend ausmachen, nach dem die Wärmeleitfähigkeit mit der Dicke der Heiz/Kühlschicht (bei gleichbleibender Gesamtlänge) abnimmt. Die Antwort hierauf gibt das Temperaturprofil und die Methode der Auswertung, bei der für alle drei Kurven der selbe Bereich von -19 bis +19 für die lineare Anpassung gewählt wurde. Dieser Bereich stellt einen Kompromiss zwischen der Zahl der verfügbaren Messpunkte und dem linearen Verlauf dar und ergibt für alle drei Kurven Fit-Fehler von unter 0,38 %. Die Heiz- und Kühlschicht haben wesentlichen Einfluss auf die Form der Ausläufe des Profils. Eine kleine Heizschicht führt zum monotonen Abfall des Profils und einem raschen Übergang in den linearen Bereich. Die Kurve liegt an der heißen Seite ab einer z -Position von -40 am niedrigsten. Erhöht man die Dicke der Heizschicht, so ändert sich die Form des Profils in diesem Bereich. Der Übergang in den linearen Bereich geschieht langsamer, wodurch die folgenden Kurven leicht über der ersten liegen und ab ca. -35 eine betragsmäßig höhere Steigung aufweisen. Diese größere Steigung trägt sich bis in den für die lineare Anpassung gewählten Bereich und führt zu der als reduziert gemessenen Wärmeleitfähigkeit. Für die größte Schichtdicke würde eine Verkleinerung des Fitbereichs tatsächlich zu einer stetigen

Erhöhung von κ führen, allerdings müsste man den Bereich um ca. 40 % reduzieren (von 38 auf 24), um in den Bereich der anderen beiden Werte zu kommen, was den Fehler durch die Anpassung allerdings von 0,38 % auf 0,66 % erhöhen würde. Die Messwerte liegen dann nicht unbedingt exakter auf einer Ausgleichsgeraden. Daher wurde für alle Systeme mit einer Länge von $l_z = 80$ der Fitbereich einheitlich auf -19 bis 19 gelegt, wie in Anhang D näher begründet werden soll. Zudem wurde das Verhältnis der Dicken der Heizschicht und Kühlschicht zur Gesamtlänge auf $l_{H/K} : l_z = 4 : 88$ festgelegt. Die Überlegung hierzu ist, dass der Übergang in den linearen Bereich bei dieser Konfiguration hinreichend schnell und monoton geschieht, während die Temperatur am äußersten Rand im Vergleich zur dünneren Heizschicht einen kleineren Sprung aufweist (Abb. B.1c).

C Untersuchung der Stationarität

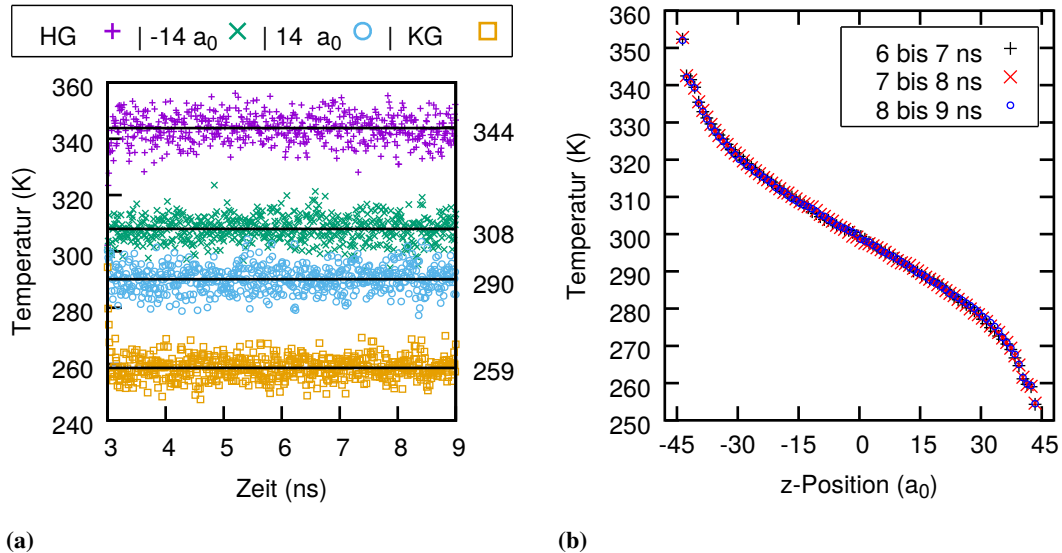


Abbildung C.2: Zeitlicher Temperaturverlauf (a) und zeitlich gemitteltetes Temperaturprofil (b)

Für die Validität der Ergebnisse ist es bedeutend zu wissen, ob tatsächlich ein stationärer Zustand vorliegt. Eine Beurteilung dessen erhält man nach folgenden Kriterien:

Abb. C.2a zeigt den Verlauf der Temperatur mit der Zeit ab dem Einschalten des Wärmestroms (bei 3 ns) für vier repräsentative Atomgruppen, die Atome aus Schichten von jeweils 4 a_0 enthalten (die Heiz-gruppe, eine Gruppe bei einem Drittel der Gesamtlänge, eine Gruppe bei zwei Dritteln der Gesamtlänge und die Kühlgruppe) für eine Beispielmessung am Referenzsystem. Die Temperaturen in den Gruppen entfernen sich rasch von der gemeinsamen Temperatur $T_{eq} \approx 300$ K und fluktuieren um ihren jeweiligen Mittelwert. Eine Drift ist schon ab ca. 4 ns nicht mehr zu erkennen, was eine qualitative Abschätzung gibt, den stationären Zustand erreicht zu haben. Um dies quantitativ bestätigen zu können ist das Temperaturprofil in Abb. C.2b dargestellt, bei dem jeder Messpunkt nun einer Schicht der Dicke a_0 entspricht. Die Temperaturen in den Schichten wurden über 3 Zeitintervalle von jeweils 1 ns gemittelt, und zwar von 6 bis

7 ns, von 7 bis 8 ns und von 8 bis 9 ns. Die drei übereinandergelegten Profile zeigen keinerlei sichtbare Abweichungen voneinander.

Passt man für jedes Zeitintervall eine Gerade im linearen Bereich an, erhält man drei unterschiedliche Werte für κ . Allerdings weichen diese jeweils um weniger als 1 % vom gemeinsamen Mittelwert ab. Zudem ist kein Trend in der Abweichung zu erkennen, die Werte fluktuieren um den Mittelwert. Die Abweichung ist auf statistische Unsicherheit zurückzuführen, da T schließlich eine statistische Größe ist, die über lange Zeiträume gemittelt werden muss, um die Varianz zu reduzieren. Im Rahmen der Genauigkeit von 1 % wird geschlossen, dass der stationäre Zustand mindestens während der letzten 3 ns erreicht wurde.

Daher wird nochmals über diese drei Kurven (also insgesamt über 3 ns) gemittelt und die Steigung bestimmt (vgl. Abb. D.1, Seed #2). Für die gezeigte Messung liegt die Unsicherheit der linearen Anpassung bei 0,71 %, 0,65 % und 0,42 % für die kleineren Zeitintervalle (1 ns). Dieser Fehler kann durch längere Mittelung (3 ns) auf 0,32 % reduziert werden.

D Bestimmung des linearen Fitbereichs

Um eine reproduzierbare Auswertung zu ermöglichen, wurde folgendes Vorgehen gewählt: Für das Referenzsystem der Länge $88 a_0$ erhält man 88 Messpunkte (vgl. Abb. D.1). Ausgehend vom gesamten Bereich werden nach und nach symmetrisch zwei Punkte an den Rändern entfernt und danach jeweils die lineare Anpassung vorgenommen, wobei die Unsicherheit der Steigung als Fitparameter wie üblich bestimmt wird (Summe der quadratischen Abweichungen von der Ausgleichsgeraden geteilt durch die Anzahl der Messpunkte). Die relative Unsicherheit nimmt bei Entfernung weiterer Punkte ab (da der Einfluss der Ränder reduziert wird) bis ein Wert von 0,32 % erreicht ist. Zieht man nun zwei weitere Punkte vom Fitbereich ab, erhöht sich die relative Unsicherheit wieder leicht. Damit wird ein Kriterium für den linearen Bereich und die „genaueste“ Gerade festgelegt. Es verbleiben 40 Messpunkte im z -Bereich -19 bis 19 (vgl. Abb. D.1). Dieser lineare Bereich wird nun festgehalten und für alle Systeme der Länge $l_z = 88$ angewandt. Für Systeme halber Länge wird der Fitbereich (symmetrisch um 0) halbiert, für Systeme doppelter Länge wird er entsprechend verdoppelt. Nur bei den längsten simulierten Systemen ($l_z > 440$) bringt eine Vergrößerung keine Erhöhung der Genauigkeit mehr (die Abweichung der Temperatur vom linearen Verlauf durch die räumlich variierende Temperatur (und dem dadurch variierenden κ) tritt hier deutlicher zu Tage). Hier wird der Bereich auf 200 (zentrierte) Datenpunkte beschränkt.

E Zum Wärmestrom bei freien Randbedingungen

Bei freien Randbedingungen in alle Richtungen (SSS) traten bei der Simulation des Wärmestroms nach der beschriebenen Methode zunächst Probleme bei der Temperaturentwicklung in den einzelnen Schichten auf. Während in der Heizschicht große Temperaturen gemessen wurden, kühlten sich die anderen Schichten leicht ab und fielen nahezu auf den gleichen Wert, den auch die Kühleisung annahm. Es entstand weiterhin ein monoton abfallendes Temperaturprofil, jedoch konnte dieses in keinem Bereich als linear angesehen werden.

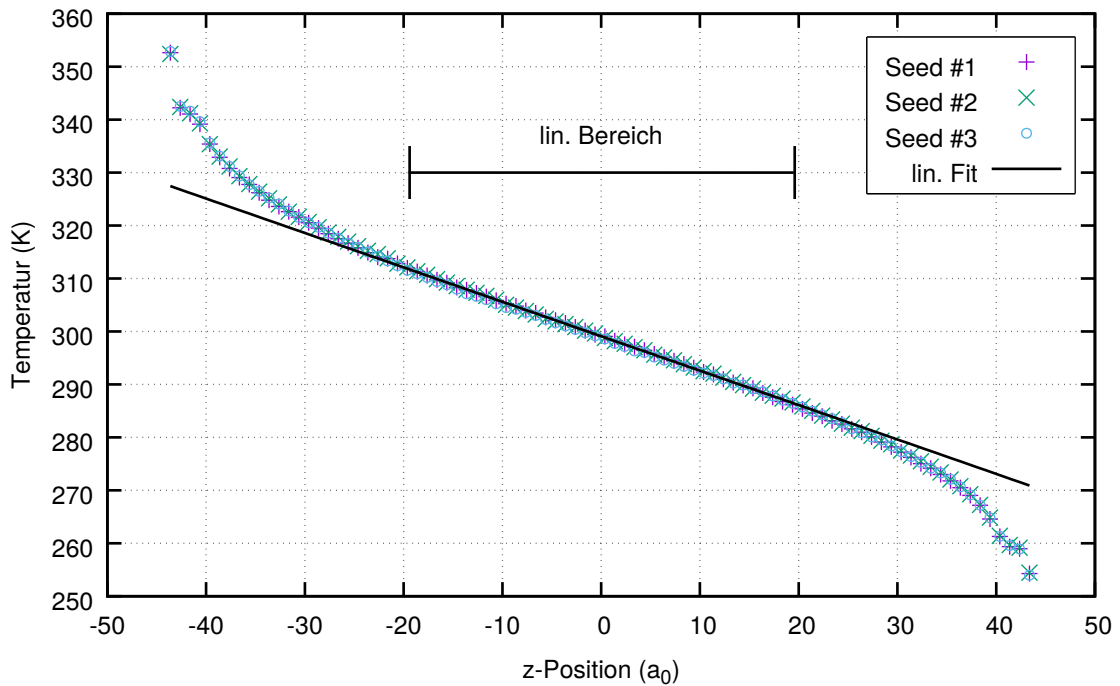


Abbildung D.1: Temperaturprofil für drei verschiedene Anfangsgeschwindigkeitsverteilungen (Seeds) nach Mittelung über die letzten 3 ns der Simulation in Schichten von jeweils einer Gitterkonstante. Die Ausgleichsgerade (lin. Fit) wurde im linearen Fitbereich angepasst.

Maß man die Temperatur in der Heiz- und Kühleischieht alle 100 Zeitschritte und randomisierte die Geschwindigkeiten in diesen Schichten nach Abzug der Schwerpunktschwindigkeit, indem man sie gemäß einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit der entsprechenden Temperatur neu initialisierte, so konnte der gewünschte lineare Verlauf erzeugt werden. Dies weist darauf hin, dass sich bei freien Randbedingungen in der Heizschicht kollektive stehende Oberflächenwellen ohne Gesamtimpuls aufbauen. Bei der Wärmezufuhr durch die Skalierung der Geschwindigkeiten (nach Abzug der Schwerpunktschwindigkeit) werden diese immer weiter verstärkt. In der Kühleischieht kann dieser Effekt nicht auftreten, da die Geschwindigkeiten dort durch die Skalierung verringert werden.

Messungen ergaben im Zeitverlauf der Wärmestromphase eine nahezu konstante Gesamtenergie. Der Wärmestrom durch das System muss daher in jedem Fall aufrechterhalten werden. Anscheinend ist die Wärmeabgabe der angeregten Moden der Heizschicht durch die Oberflächeneffekte jedoch weniger effektiv, was bedeutet, dass sie die Wärmemenge pro Zeitschritt erst bei größeren Temperaturgradienten weitergegeben werden kann. Die Aussagen sind rein spekulativ, da die Problematik durch die Randomisierung beseitigt werden konnte und aus Zeitgründen keine weitere Analyse erfolgte.

F Anfangsgeschwindigkeitsverteilung, Abschätzung der Messunsicherheit und Fehlerfortpflanzung

Betrachtet man Abb. F.1b und F.1c, fallen als erstes vertikale Versetzungen der Profile durch unterschiedliche Durchschnittstemperaturen auf. Darüber hinaus gibt es jedoch auch Kreuzungen der Kurven, die zu verschiedenen ΔT (und damit ρ_K) führen, wie in Abb. F.1a quantitativ belegt wird.

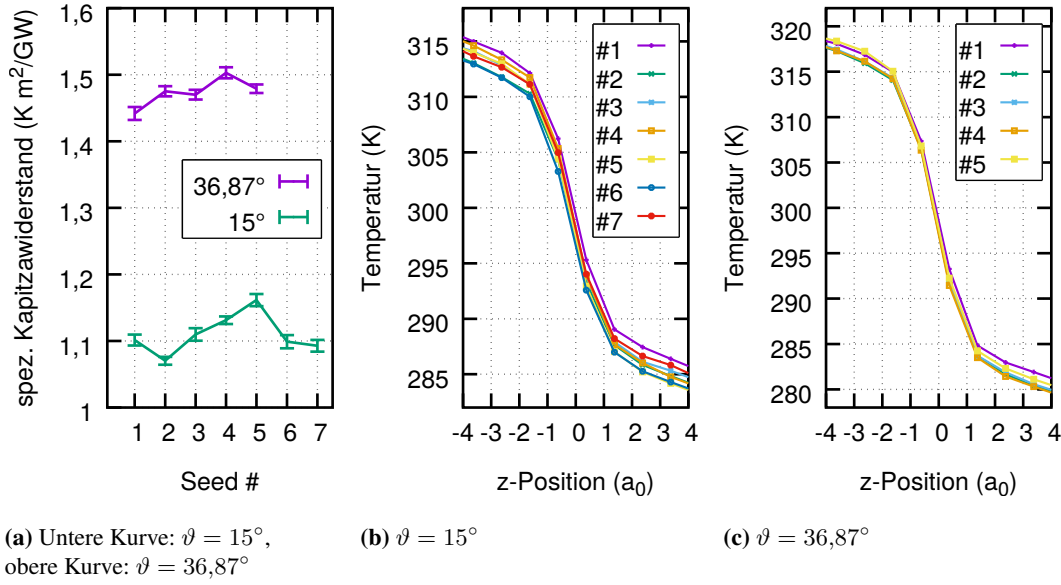


Abbildung F.1: Einfluss der Anfangsgeschwindigkeitsverteilung auf den Kapitza Widerstand (a) und das Temperaturprofil (b,c) für zwei verschiedene Verdrehungswinkel $\vartheta = 15^\circ, 36,87^\circ$. Die Rauten (#) bezeichnen Initialisierungen mit verschiedenen Seeds.

Die statistische Unsicherheit des Mittelwerts $\bar{\rho}_K$ kann bei N Messwerten $\rho_{K,i}$ durch

$$s = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{i=1}^N (\rho_{K,i} - \bar{\rho}_K)^2} \quad (\text{F.1})$$

abgeschätzt werden, während die statistische Unsicherheit der Einzelmessungen s^e durch

$$s^e = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\rho_{K,i} - \bar{\rho}_K)^2} \quad (\text{F.2})$$

berechnet wird.

Die Berechnung der angegebenen Fehlerbalken der spezifischen Kapitza Widerstände erfolgt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Fitfehlern der linearen Anpassung: Seien $f(z) = m_f z + b_f$ und $g(z) = m_g z + b_g$ die Ausgleichsgeraden in den beiden linearen Bereichen. Dann sind alle 4 Fitparameter fehlerbehaftet mit den Fehlern $s(m_f), s(b_f), s(m_g), s(b_g)$, die durch

das Auswertungsprogramm (GNUPLOT [16]) angegeben werden. Der Temperatursprung ΔT ergibt sich am Ort z_0 zu

$$\Delta T = f(z_0) - g(z_0) = z_0(m_f - m_g) + b_f - b_g, \quad (\text{F.3})$$

und ist damit von 4 Parametern abhängig. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz erhält man den Fehler von ΔT durch

$$s(\Delta T) = \left| \frac{\partial \Delta T}{\partial m_f} \right| s(m_f) + \left| \frac{\partial \Delta T}{\partial m_g} \right| s(m_g) + \left| \frac{\partial \Delta T}{\partial b_f} \right| s(b_f) + \left| \frac{\partial \Delta T}{\partial b_g} \right| s(b_g) \quad (\text{F.4})$$

$$= z_0(s(m_f) + s(m_g)) + s(b_f) + s(b_g). \quad (\text{F.5})$$

Dadurch wird ersichtlich, wie der Fehler in ΔT von der Wahl der Position der Korngrenze z_0 abhängt. Für die angegebenen Fehlerbalken wurde diese Position wie beschrieben auf $z_0 = -1/8 a_0$ gesetzt.

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich einer Reihe von Personen danken, die mich während der Studienzeit und des Verfassens dieser Ausarbeitung unterstützt haben. Mein herzlicher Dank gilt

Prof. Dr. Dietrich Wolf für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe an diesem interessanten Thema forschen zu können, für sein fortwährendes Interesse an meiner Arbeit und das Angebot, mich jederzeit mit Fragen aller Art an ihn wenden zu können.

Dr. Lothar Brendel für seine intensive Betreuung während der Anfangsphase der Bachelorarbeit, für seine übergreifende Begeisterung an der Physik und den Einsatz seiner hervorragenden didaktischen Fähigkeiten.

Kevin Schröder für die Betreuung und Unterstützung während der Simulationen, für intensive, fruchtbare Diskussionen der Hürden und Resultate und vor allem für die Anleitung und Hilfsbereitschaft während der Formulierung dieser Ausarbeitung.

denjenigen, die mich im Verlauf der Bachelorarbeit und vor allem während der intensiven, letzten Phase persönlich unterstützt haben, darunter

Luca Jansen für die intensive, aufbauende Unterstützung während der vielen, gemeinsamen Stunden des Arbeitens in unserem Office.

meinen Mitbewohnern Thomas Szyjka und Amran Al-Ashouri dafür, dass sie mich auch in dieser intensiven Zeit ertragen konnten, für die vielen, langen und kurzen Diskussionen und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft in allen kleinen und großen Dingen.

Jonas van Stappen und Luca Jansen für ihre vielfältige Unterstützung während der gemeinsamen Studienzeit, ohne die ich gewiss niemals an diesem Punkt angekommen wäre.

allen, die sich die Zeit genommen haben, diese Ausarbeitung zu lesen und durch Korrekturen zu verbessern, darunter Kevin Schröder, Jonas van Stappen, Amran Al-Ashouri und Elisabeth Bohrer.

meiner Mutter, meinem Vater, Gabriele Blösch und meiner restlichen Familie für fortwährende bedingungslose Unterstützung auf so viele verschiedene Weisen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Jan Kai Bohrer, versichere an Eides statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und alle Stellen, die ich wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen als der angegebenen Literatur, Quellen oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe. Die Arbeit hat in dieser oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Duisburg, 25. September 2015