



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

---

Fakultät für Naturwissenschaften  
Institut für Physik



---

Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme  
Abteilung Back-End of Line

## MASTERARBEIT

# Atomistische Modellierung und Simulation des Filmwachstums bei Gasphasenabscheidungen

B.Sc. Erik E. Lorenz

Chemnitz, den 26. November 2014

Gutachter: Prof. Dr. Stefan E. Schulz  
Technologien der Nanoelektronik  
Prof. Dr. Karl Heinz Hoffmann  
Theoretische Physik, insbesondere Computerphysik

Betreuer: Dr. Jörg Schuster  
Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme

**Lorenz, Erik E.**

*Atomistische Modellierung und Simulation des Filmwachstums bei Gasphasenabscheidungen*  
Masterarbeit

Technische Universität Chemnitz, November 2014

Stichworte: Dünne Schichten, chemische Gasphasenabscheidung (CVD), physikalische Gasphasenabscheidung (PVD), Atomlagenabscheidung (ALD), Multiskalenmodellierung, Kinetic Monte Carlo (KMC), Molekulardynamik (MD), ReaxFF

## Zusammenfassung

Gasphasenabscheidungen werden zur Produktion dünner Schichten in der Mikro- und Nanoelektronik benutzt, um eine präzise Kontrolle der Schichtdicke im Sub-Nanometer-Bereich zu erreichen. Elektronische Eigenschaften der Schichten werden dabei von strukturellen Eigenschaften determiniert, deren Bestimmung mit hohem experimentellem Aufwand verbunden ist.

Die vorliegende Arbeit erweitert ein hochparalleles Modell zur atomistischen Simulation des Wachstums und der Struktur von Dünnschichten, welches Molekulardynamik (MD) und Kinetic Monte Carlo-Methoden (KMC) kombiniert, um die Beschreibung beliebiger Gasphasenabscheidungen. KMC-Methoden erlauben dabei die effiziente Betrachtung der Größenordnung ganzer Nano-Bauelemente, während MD für atomistische Genauigkeit sorgt.

Erste Ergebnisse zeigen, dass das *Parsivald* genannte Modell Abscheidungen in Simulationsräumen mit einer Breite von  $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$  effizient berechnet, aber auch bis zu  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  große Räume mit  $1 \times 10^9$  Atomen beschreiben kann. Somit lassen sich innerhalb weniger Tage Schichtabscheidungen mit einer Dicke von  $100 \text{ \AA}$  simulieren. Die kristallinen und amorphen Schichten zeigen glatte Oberflächen, wobei auch mehrlagige Systeme auf die jeweilige Lagenrauheit untersucht werden. Die Struktur der Schicht wird hauptsächlich durch die verwendeten molekulardynamischen Kraftfelder bestimmt, wie Untersuchungen der physikalischen Gasphasenabscheidung von Gold, Kupfer, Silizium und einem Kupfer-Nickel-Multilagensystem zeigen. Stark strukturierte Substrate führen hingegen zu Artefakten in Form von Nanoporen und Hohlräumen aufgrund der verwendeten KMC-Methode. Zur Simulation von chemischen Gasphasenabscheidungen werden die Precursor-Reaktionen von Silan mit Sauerstoff sowie die Hydroxylierung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Wasser mit reaktiven Kraftfeldern (ReaxFF) berechnet, allerdings ist weitere Arbeit notwendig, um komplettete Abscheidungen auf diese Weise zu simulieren.

Mit *Parsivald* wird somit die Erweiterung einer Software präsentiert, die Gasphasenabscheidungen auf großen Substraten effizient simulieren kann, dabei aber auf passende molekulardynamische Kraftfelder angewiesen ist.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>iv</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>vi</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Gasphasenabscheidungen . . . . .	3
2.1.1. Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .	5
2.1.2. Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	5
2.1.3. Atomlagenabscheidung . . . . .	6
2.1.4. Methoden zur Simulation von Gasphasenabscheidungen . . . . .	7
2.2. Molekulardynamik . . . . .	8
2.2.1. Formulierung der Molekulardynamik . . . . .	8
2.2.2. Molekulardynamische Kraftfelder . . . . .	11
2.2.3. Auswahl verfügbarer Molekulardynamik-Software . . . . .	14
2.3. Kinetic Monte Carlo-Methoden . . . . .	15
2.4. Datenstrukturen . . . . .	18
2.4.1. Numerische Voraussetzungen an Gasphasenabscheidungen . . . . .	18
2.4.2. Vergleich der Laufzeiten für verschiedene Datenstrukturen . . . . .	18
2.4.3. Effiziente Datenstrukturen . . . . .	19
2.4.4. Alpha-Form . . . . .	21
<b>3. Methoden und Modelle</b>	<b>23</b>
3.1. Stand der Forschung . . . . .	23
3.1.1. Anwendungen von KMC-Simulationen für die Gasphasenabscheidung .	23
3.1.2. Anwendung von MD-Simulationen für die Gasphasenabscheidung .	25
3.2. Parsivald-Modell . . . . .	27
3.2.1. Zielsetzung für Parsivald . . . . .	27
3.2.2. Beschreibung des Parsivald-Modells . . . . .	27
3.2.3. Annahmen und Einschränkungen . . . . .	30
3.2.4. Erweiterungen im Rahmen der Masterarbeit . . . . .	30
3.2.5. Behandlung von fehlerhaften Ereignissen . . . . .	31

3.3.	Laufzeitanalyse von Parsivald-Simulationen . . . . .	32
3.3.1.	Ereignis-Laufzeit $T_E$ . . . . .	32
3.3.2.	Ereignis-Durchsatz $R_E$ . . . . .	32
3.3.3.	MD-Laufzeit $T_{MD}$ . . . . .	32
3.3.4.	Worker-Laufzeit $T_{worker}$ . . . . .	33
3.3.5.	Serielle Laufzeit $T_1$ . . . . .	33
3.3.6.	Anzahl der parallelen Prozesse $p$ . . . . .	33
3.3.7.	Workerdichte $\rho_{worker}$ . . . . .	33
3.3.8.	Parallele Laufzeit $T_p$ . . . . .	34
3.3.9.	Speedup $S_p$ . . . . .	34
3.3.10.	Parallele Effizienz $E_p$ . . . . .	34
3.3.11.	Auswertung der Laufzeitparameter . . . . .	34
3.3.12.	Fazit . . . . .	35
3.4.	MD-Simulationen: Methoden und Auswertungen . . . . .	37
3.4.1.	Zeitskalen in MD-Simulationen . . . . .	37
3.4.2.	Relaxierungen . . . . .	37
3.4.3.	Strukturanalysen . . . . .	37
3.4.4.	Bestimmung der Dichte und Temperatur . . . . .	37
3.4.5.	Radiale Verteilungsfunktionen, Bindungslänge und Koordinationszahl . . . . .	38
3.4.6.	Oberfläche, Schichtdicke, Rauheit und Porösität . . . . .	38
3.4.7.	Reaktionen und Stabilität von Molekülen . . . . .	38
<b>4.</b>	<b>Simulationen von Gasphasenabscheidungen</b>	<b>39</b>
4.1.	Gold-PVD . . . . .	39
4.1.1.	Voruntersuchungen . . . . .	39
4.1.2.	Thermodynamische Eigenschaften . . . . .	40
4.1.3.	Simulation von Gold-PVD . . . . .	41
4.1.4.	Skalierbarkeit mit der Simulationsgröße . . . . .	43
4.1.5.	Fazit . . . . .	46
4.2.	Kupfer-PVD . . . . .	47
4.2.1.	Voruntersuchungen . . . . .	47
4.2.2.	Thermodynamische Eigenschaften . . . . .	48
4.2.3.	Simulation von Kupfer-PVD . . . . .	49
4.2.4.	Untersuchung der maximalen Workerdichte . . . . .	51
4.2.5.	Fazit . . . . .	51
4.3.	Multilagen-PVD . . . . .	52
4.3.1.	Multilagen-Simulationen mit Parsivald . . . . .	52
4.3.2.	Vergleich mit Ergebnissen reiner MD-Simulationen . . . . .	53
4.3.3.	Vergleich der Parallelisierbarkeit . . . . .	54
4.3.4.	Fazit . . . . .	54
4.4.	Silizium-PVD . . . . .	55
4.4.1.	Voruntersuchungen . . . . .	55
4.4.2.	Simulationen von Silizium-PVD . . . . .	59

## INHALTSVERZEICHNIS

4.4.3. Fazit . . . . .	60
4.5. Aluminiumoxid-ALD . . . . .	62
4.5.1. ReaxFF-Parametersätze . . . . .	62
4.5.2. Voruntersuchungen . . . . .	63
4.5.3. Fazit . . . . .	66
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>
5.1. Zusammenfassung . . . . .	67
5.2. Ausblick . . . . .	68
<b>A. Physikalische Konstanten und Stoffeigenschaften</b>	<b>71</b>
<b>B. Datenstrukturen</b>	<b>74</b>
B.1. Übersicht über KMC-Operationen . . . . .	74
B.2. Beschreibung grundlegender Datenstrukturen . . . . .	75
B.3. Delaunay-Triangulationen . . . . .	76
B.3.1. Ausgewählte Eigenschaften einer Delaunay-Triangulation . . . . .	76
B.3.2. Algorithmen zur Konstruktion einer Delaunay-Triangulation . . . . .	76
<b>C. Ergänzungen zur Laufzeitanalyse von Parsivald</b>	<b>78</b>
C.1. Einfluss der Ereignis-Laufzeit auf die effiziente Raumgröße $w_{\text{eff}}$ . . . . .	78
C.2. Zusätzliche Einflüsse auf das Maximum der Prozesse $p_{\max}$ . . . . .	78
C.3. Abschätzung der maximalen Workerdichte per Random Sequential Adsorption	80
<b>D. Ergänzungen zur Simulation von Gold-PVD</b>	<b>81</b>
<b>E. Multilagen-PVD</b>	<b>83</b>
E.1. Porenbildung bei Unterrelaxation . . . . .	83
E.2. Simulationen mit Lagendicken von jeweils 5 nm . . . . .	84
<b>F. Simulation der CVD-Precursormoleküle SiH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub></b>	<b>85</b>
F.1. Stabilität der Precursormoleküle . . . . .	85
F.2. Reaktion der Precursormoleküle . . . . .	86
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1.	Arten von Abscheidungskammern für PVD, CVD und ALD . . . . .	4
2.2.	Schema eines vollständigen ALD-Zyklus' . . . . .	6
2.3.	Sterische Hinderung auf einem Gitter . . . . .	7
2.4.	Ausgewählte Paarpotentiale für MD-Simulationen . . . . .	11
2.5.	Schematische Darstellung der KMC-Methode . . . . .	16
2.6.	Schema der Funktionsweise eines Octrees . . . . .	20
2.7.	Konstruktion eines k-d-Baumes . . . . .	20
2.8.	Schema des Delaunay-Kriteriums . . . . .	21
2.9.	Delaunay-Triangulation: Konvexe Hülle und Alpha-Form . . . . .	22
3.1.	Schema einer Adsorption in Parsivald . . . . .	27
3.2.	Schema der Funktionsweise des Parsivald-Programmes . . . . .	28
3.3.	Parsivald-Zyklen für ALD, CVD und PVD . . . . .	29
3.4.	$\rho_{\text{worker}}$ und $w_{\text{eff}}$ in Abhängigkeit von $T_{\text{MD}}$ . . . . .	36
3.5.	$p_{\max}$ in Abhängigkeit von $T_{\text{E}}$ und $T_{\text{MD}}$ . . . . .	36
3.6.	$T_{\infty}$ in Abhängigkeit von $T_{\text{E}}$ und $T_{\text{MD}}$ . . . . .	36
4.1.	Vergleich thermodynamischer Daten von Gold . . . . .	40
4.2.	Schichteigenschaften von Gold auf glatten Substraten . . . . .	42
4.3.	Schichteigenschaften von Gold auf strukturierten Substraten . . . . .	43
4.4.	Gold-PVD auf strukturierten Substraten . . . . .	44
4.5.	Porenbildung bei Gold-Strukturen . . . . .	44
4.6.	Vergleich der Parallelisierbarkeit zwischen dem Modell und PVD-Simulationen	46
4.7.	Vergleich der Schmelztemperatur von Kupfer für Cu_u6.eam . . . . .	48
4.8.	Vergleich der Schmelztemperatur von Kupfer für alle Parametrisierungen . . . . .	48
4.9.	Schichteigenschaften während Cu-PVD für verschiedene Parametrisierungen . . . . .	49
4.10.	Entwicklung von Kupfer-Kratern in epitaktischen PVD-Simulationen . . . . .	50
4.11.	Abbruchraten und Workerhistogramm für Cu-PVD-Simulationen . . . . .	51
4.12.	Rauheit und Qualität von simulierten Kupfer-Nickel-Multilagen . . . . .	53
4.13.	Vergleich von Multilagen-Profilen mit LAMMPS und Parsivald . . . . .	54
4.14.	RDF-Diagramme von c-Si-Strukturen nach der MD-Relaxierung . . . . .	57
4.15.	RDF-Diagramme von relaxiertem a-Si . . . . .	58
4.16.	Dicke, Rauheit und RDF einer Si-Schicht aus Parsivald . . . . .	60
4.17.	Oberflächenprofil einer Si-Schicht aus Parsivald . . . . .	61
4.18.	Oberflächenprofil einer unterrelaxierten Si-Schicht . . . . .	61
4.19.	Stabilität der TMA-Moleküle für verschiedene ReaxFF-Parametersätze . . . . .	64
4.20.	Simulation einer <i>alpha</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Hydroxylierung mit H <sub>2</sub> O . . . . .	66

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

B.1. Übersicht über Partitionsmethoden des Simulationsraumes . . . . .	75
B.2. Flip-Algorithmus für Delaunay-Triangulationen . . . . .	77
C.1. Einfluss der Ereignis-Laufzeit $T_E$ auf die effiziente Simulationsgröße $w_{\text{eff}}$ . . . . .	79
C.2. Einfluss von $\rho_{\text{worker}}$ und $w_{\text{MD}}$ auf das Maximum von Prozessen $p_{\max}$ . . . . .	79
C.3. Einfluss von $\rho_{\text{worker}}$ und $w_{\text{MD}}$ auf die Laufzeit $T_p$ . . . . .	79
C.4. Abschätzung der maximalen Workerdichte per RSA-Simulation . . . . .	80
D.1. Gold-Nanostrukturen zur Überprüfung der Stabilität von Parsivald . . . . .	81
D.2. Gold-Nanostrukturen nach zwei Parsivald-Zyklen . . . . .	82
D.3. Gold-Nanostrukturen nach acht Parsivald-Zyklen . . . . .	82
E.1. Oberflächenprofil einer unterrelaxierten Cu–Ni-Multilage . . . . .	83
E.2. Cu–Ni: Bildung von Nanoporen und 5 nm dicken Lagen . . . . .	84
F.1. Stabilitätsuntersuchungen von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) bei 600 K . . . . .	85
F.2. ReaxFF-Simulationen der Reaktion von $\text{SiH}_4$ mit $\text{O}_2$ . . . . .	87
F.3. $\text{SiH}_4$ mit $\text{O}_2$ : Clusterbildung und partielle Reaktionen . . . . .	87

# Tabellenverzeichnis

2.1. Eigenschaften von PVD-, CVD- und ALD-Prozessen . . . . .	3
2.2. Auswahl möglicher Produkte von PVD, CVD und ALD . . . . .	4
2.3. Auswahl numerischer Methoden zur Simulation von Gasphasenabscheidungen . . . . .	7
2.4. Summanden der ReaxFF-Gesamtenergie . . . . .	13
2.5. Auswahl verfügbarer Molekulardynamik-Software . . . . .	14
2.6. Abschätzung der Komplexität für verschiedene Datenstrukturen und Operationen . . . . .	19
2.7. Symbole für Laufzeit- und Speicherabschätzungen . . . . .	19
4.1. Vergleich der strukturellen Eigenschaften von Gold mit Literaturdaten . . . . .	40
4.2. Laufzeitgrößen von Parsivald für Gold-PVD . . . . .	45
4.3. Untersuchte EAM-Parametrisierungen für Kupfersysteme . . . . .	47
4.4. Vergleich struktureller Eigenschaften von Kupfer mit Literaturdaten . . . . .	47
4.5. Untersuchte ReaxFF-Parametrisierungen für Silizium- und Siliziumoxidsysteme . . . . .	55
4.6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Silizium-Voruntersuchungen . . . . .	56
4.7. Vergleich der strukturellen Eigenschaften von relaxiertem c-Si . . . . .	56
4.8. Vergleich der strukturellen Eigenschaften von amorphem Silizium . . . . .	58
4.9. Vergleich der strukturellen Eigenschaften von relaxiertem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	63
A.1. Physikalische Konstanten . . . . .	71
A.2. Eigenschaften von Gold . . . . .	71
A.3. Eigenschaften von Kupfer . . . . .	72
A.4. Eigenschaften von Nickel . . . . .	72
A.5. Eigenschaften von Silizium . . . . .	72
A.6. Struktur der Silizium-CVD-Precursormoleküle . . . . .	73
A.7. Eigenschaften von Aluminiumoxid . . . . .	73
A.8. Struktur der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD-Precursormoleküle . . . . .	73

## Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomic Layer Deposition	Atomlagenabscheidung
CFD	Computational Fluid Dynamics	Numerische Strömungsmechanik
CVD	Chemical Vapor Deposition	Chemische Gasphasenabscheidung
DFT	Density Functional Theory	Dichtefunktionaltheorie
EAM	Embedded Atom Model	Embedded-Atom-Methode
GPC	Growth per Cycle	Schichtwachstum pro ALD-Zyklus
KMC	Kinetic Monte Carlo	Kinetische Monte Carlo-Methoden
MD	Molecular Dynamics	Molekulardynamik
MEAM	Modified Embedded Atom Model	Modifizierte Embedded-Atom-Methode
MMC	Metropolis Monte Carlo	Metropolis Monte Carlo-Methoden
NPT	Bezeichnung für das Isotherm-Isobare Ensemble	
NVE	Bezeichnung für das Mikrokanonische Ensemble	
NVT	Bezeichnung für das Kanonische Ensemble	
Parsivald	Parallel Atomistic Reaction Simulator for Vapor and Atomic Layer Depositions	
PVD	Physical Vapor Deposition	Physikalische Gasphasenabscheidung
RAM	Random-Access Memory	Arbeitsspeicher
RDF	Radial Distribution Function	Radiale Verteilungsfunktion
ReaxFF	Reactive Force Fields	Reaktive Kraftfelder
RMS	Root Mean Square	Standardabweichung, z.B. für Rauheiten
RSA	Random Sequential Adsorption	Zufällige sequenzielle Adsorption
TMA	Trimethylaluminum ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )	Trimethylaluminium ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )

# Symboverzeichnis

$\alpha$	Parameter der Alpha-Form
$\Delta t$	Zeitschrittweite
$E$	Energie
$E_i$	Ein KMC-Ereignis
$\vec{F}_i(X)$	Kraft auf ein Teilchen $i$
$g_{\alpha\beta}(r)$	Radiale Verteilungsfunktion der Atomsorten $\alpha$ und $\beta$
$\kappa$	Dielektrizitätskonstante eines Materials
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$m$	Masse eines Teilchens
$M$	Virtuelle Masse von Thermostaten
$\vec{\nabla}$	Nabla-Operator
$p$	Druck
$p$	Anzahl paralleler Prozesse
$p_{\max,1}$	Obere Schranke für $p$ in kleinen Simulationsräumen
$p_{\max,2}$	Obere Schranke für $p$ in großen Simulationsräumen
$\vec{p}$	Impulsvektor
$r_c$	Cutoff-Radius eines MD-Kraftfeldes
$r_d$	Umkugel-Radius eines Delaunay-Simplexes
$\rho_{\text{worker}}$	Relative Workerdichte auf der Oberfläche des Simulationsraumes
$R_i$	Summe der Ereignisraten von $E_1$ bis $E_i$
$r_{ij}$	Radialer Abstand zwischen Teilchen $i$ und Teilchen $j$
$r_i$	Ereignisrate von $E_i$
$\vec{r}_i$	Position des Teilchens $i$
$R_N$	Summe aller Ereignisraten

## SYMBOLVERZEICHNIS

$r_s$	Radius für Suchoperationen
$r_{\text{bond}}$	Bindungslänge
$\sigma_z$	RMS-Rauheit einer Oberfläche
$\tau$	Dämpfungszeit von Thermostaten
$\tau_p$	Dämpfungszeit von Barostaten
$T_1$	Serielle Laufzeit einer Rechnung
$T_p$	Parallele Laufzeit einer Rechnung für $p$ Prozesse
$T_\infty$	Minimale Laufzeit einer parallelen Rechnung
$T$	Temperatur
$T_E$	Laufzeit zur Auswahl eines KMC-Ereignisses
$T_{\text{MD}}$	Laufzeit der MD-Simulation eines Ereignisses
$t_{\text{relax}}$	Relaxationszeit in einer MD-Simulation
$u, u'$	[0, 1]-gleichverteilte Zufallszahlen
$V$	Volumen
$V(X)$	Potentielle Energie eines Teilchens
$\vec{v}$	Geschwindigkeitsvektor
$w_{\text{eff}}$	Maximale Breite eines Simulationsraumes für effiziente Simulationen
$w_{\text{MD}}$	Breite der MD-Box
$w_{\text{sim}}$	Breite des Simulationsraumes
$X$	Zustand eines Systemes
$\mathbb{X}$	Zustandsraum für ein System

# 1. Einleitung

Gasphasenabscheidungen werden zur Herstellung konformer, dünner Schichten auf strukturierten und glatten Substraten genutzt, wobei besonders die Erzeugung ultradünner, hoch reiner, homogener Schichten eine Schlüsselstellung bei der Fertigung von Bauelementen in der Nanoelektronik einnimmt [1]. Sie sind beispielsweise für die Produktion dünner Dielektrika [2], Interconnects [3] und Diffusionsbarrieren [1, 4] interessant, für die besonders präzise Abscheidungsmethoden notwendig sind. Gasphasenabscheidungen werden auch für eine Vielzahl anderer Anwendungen verwendet, wie beispielsweise für die Produktion von passivierenden und protektiven Beschichtungen [5–7]. Weiterhin erlauben sie die Herstellung mehrlagiger Materialien mit besonderen mechanischen (erhöhte Festigkeit [8]), magnetischen (Riesenmagnetowiderstand [9–11], magnetischer Tunnelwiderstand [12]) und optischen Eigenschaften (Röntgenspiegel [13]). Doch auch größere Oberflächen werden per Gasphasenabscheidung mit Dünnschichten versehen, etwa zur Erhöhung der Witterungs- und Wärmebeständigkeit von Oberflächen [14].

Bei Gasphasenabscheidungen adsorbieren einzelne Atome oder Moleküle aus der Gasphase auf der Oberfläche und bilden so eine dünne Schicht, deren Dicke präzise im Sub-Nanometer-Bereich kontrolliert werden kann [15, 16]. Mit der Physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, Physical Vapor Deposition), der Chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition) und der Atomlagenabscheidung (ALD, Atomic Layer Deposition) stehen Methoden zur Verfügung, welche das Wachstum verschiedener Materialien mit unterschiedlichen Graden der Prozesskontrolle erlauben.

Atomistische Simulationen können helfen, unter verschiedenen Bedingungen die strukturellen Eigenschaften der abgeschiedenen Schicht zu beschreiben, anhand derer auch Rückschlüsse auf elektronische [17, 18] oder mechanische Eigenschaften [8, 19] gezogen werden können. Dafür ist eine Modellierung chemischer Reaktionen und amorpher Strukturen ebenso notwendig wie die Beschreibung von Simulationsräumen auf der Größenordnung kompletter Nano-Bauelemente, um ebenfalls Aussagen über das Wachstum auf strukturierten, polykristallinen oder heterogenen Substraten treffen zu können. Zur Simulation von Abscheidungen auf kompletten Nano-Bauelementen sind große Simulationsräume im Bereich von  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$  mit  $1 \times 10^8$  Atomen notwendig, die mit rein atomistischen Simulationen bisher aufgrund des hohen Rechenaufwandes nicht möglich sind [20].

Ansatzpunkte für die Simulation von Gasphasenabscheidungen bestehen in Kinetischen Monte Carlo-Methoden (KMC) [21] einerseits und in der Molekulardynamik (MD) [22] andererseits. KMC kann die Reaktionskinetik komplizierter Prozesse in großen Simulationsräumen zufriedenstellend beschreiben, ermöglicht allerdings keine detaillierte strukturelle Beschreibung der simulierten Materialien. MD hingegen simuliert effizient atomistische Strukturen, lässt sich aber nur unzureichend zur Beschreibung von großen Simulationsräumen nutzen. Mit der Einführung reaktiver Kraftfelder haben molekulardynamische Simulationen zudem die Möglichkeit gewonnen, chemische Reaktionen effizient zu simulieren, doch sind diese rechenaufwendiger

## 1. EINLEITUNG

als herkömmliche Kraftfelder und erlauben nur die Simulation weniger tausend Atome [23]. Eine mögliche Lösung dieser Probleme stellt eine Kombination der beiden Methoden dar, durch die atomistische Simulationen von vollständigen Beschichtungen kompletter Nano-Bauelemente ermöglicht werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, ein bestehendes Multiskalen-Modell zur Simulation von Atomlagenabscheidungen per KMC und MD auf allgemeine Gasphasenabscheidungen zu erweitern und die Simulation von Gasphasenabscheidungen, insbesondere der physikalischen Gasphasenabscheidung, damit zu realisieren. Dabei soll auch die Präparation neuer Abscheidungsprozesse sowie die Möglichkeit untersucht werden, die Oberflächen-Reaktionen bei chemischen Gasphasenabscheidungen durch reaktive Kraftfelder molekulardynamisch zu beschreiben. Außerdem soll die vorliegende Implementierung dieses Modells zugunsten der schnellen Prozesspräparation um Konfigurationsdateien, zentrale Datenbanken der Substrate und Prozesskonfigurationen sowie um eine einfachere Kontrolle der Prozessparallelisierung ergänzt werden.

### Struktur der Arbeit

Im Anschluss an diese Einleitung wird zuerst in Kapitel 2 ein Überblick über die Arten und Funktionsweisen von Gasphasenabscheidungen sowie über die Simulationsmethoden der Molekulardynamik und Kinetischen Monte Carlo-Methoden gegeben.

Danach stellt Kapitel 3 den aktuellen Stand der Simulationen von Gasphasenabscheidungen mit KMC und MD vor, präsentiert die Erweiterungen des kombinierten KMC/MD-Modells sowie eine Laufzeitanalyse dieses Modells und gibt einen Überblick über allgemeine molekulardynamische Methoden zur Präparation von Prozessen und Substraten sowie über die Analyse von Ergebnissen.

Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich in Kapitel 4 mit den Ergebnissen der Simulation von Gasphasenabscheidungen und den notwendigen Voruntersuchungen der molekulardynamischen Potentialparametrisierungen. Dafür wird zuerst eine Gold-PVD-Simulation als Beispielprozess für nichtreaktive Abscheidungen präpariert und damit das Wachstumsverhalten auf strukturierten Substraten sowie die Skalierbarkeit des kombinierten Modells überprüft. Anhand von Kupfer-PVD werden danach Unterschiede zwischen verschiedenen Parametersätzen des selben Kraftfeldes untersucht und die Bildung und Schließung von Oberflächendefekten beobachtet. Die Simulation gemischter Systeme wird anhand der Multilagen-Abscheidung durch Kupfer-Nickel-PVD untersucht und die entstandenen Strukturen mit den Ergebnissen einer reinen MD-Simulation verglichen. Anschließend wird die Präparation und Abscheidung amorpher Strukturen am Silizium-PVD-System untersucht. Zuletzt wird die Hydroxylierung einer Aluminiumoxid-Oberfläche mit Wassermolekülen mit reaktiven Kraftfeldern simuliert.

Zum Abschluss wird die Arbeit mit Kapitel 5 zusammen gefasst, bevor zukünftige Fragestellungen und Anknüpfungspunkte für weitere Untersuchungen gegeben werden.

Im Anhang der Arbeit sind experimentelle Referenzwerte, weitergehende Informationen zu den verwendeten Datenstrukturen und dem Laufzeitverhalten von Parsivald sowie ergänzende Ergebnisse der simulierten Gasphasenabscheidungen zu finden.

## 2. Grundlagen

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die zu simulierenden Prozesse und benutzten Simulationsmethoden geben. Dazu stellt Abschnitt 2.1 das Prinzip von Gasphasenabscheidungen vor und Abschnitte 2.2 und 2.3 behandeln jeweils die Simulationsmethoden der Molekulardynamik und Kinetischen Monte-Carlo-Simulationen. Zuletzt geht Abschnitt 2.4 auf die verschiedenen Datenstrukturen ein, die genutzt werden, um effiziente Simulationen großer Simulationsräume zu ermöglichen.

### 2.1. Gasphasenabscheidungen

Gasphasenabscheidungen sind Herstellungsverfahren, bei denen durch physikalische oder chemische Prozesse aus einer Gasphase eine dünne Schicht auf einer Oberfläche aufgewachsen wird. Bei den hier untersuchten Arten von Gasphasenabscheidungen handelt es sich um **Physikalische Gasphasenabscheidung** [15] (PVD, Physical Vapor Deposition), **Chemische Gasphasenabscheidung** [16] (CVD, Chemical Vapor Deposition) und **Atomlagenabscheidung** (ALD, Atomic Layer Deposition, eine Sonderform der CVD) [24], die im Folgenden vorgestellt werden.

Diesen Verfahren ist gemein, dass einzelne Atome oder Moleküle aus der Gasphase auf der Oberfläche auftreffen, dort physikalisch oder chemisch adsorbieren und so mit vorhersehbarer Rate eine dünne Schicht eines gewünschten Materials bilden. Die Abscheidungsmethoden ermöglichen dabei über ihre Adsorptionsbedingungen und die Wahl der Prozessgase die Bildung unterschiedlicher Materialien mit verschiedener Kontrolle der Qualität und Dicke der abgeschiedenen Schicht. Tabellen 2.1 und 2.2 geben einen kurzen Überblick über die vorgestellten Abscheidungsmethoden und ihre möglichen Materialien. Alle Prozesse finden in speziellen Abscheidungskammern oder Reaktoren statt, die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind.

Tabelle 2.1.: Eigenschaften von PVD-, CVD- und ALD-Prozessen

Eigenschaften	PVD	CVD	ALD
reakтив		✓	✓
kontinuierlich	✓	✓	zyklisch
Gas-Edukte	Atome, Moleküle	Precursor-Moleküle	Precursor-Moleküle
# Edukte	1	1+	2+
Nebenprodukte		✓	✓
Wachstumsrate	$\sim t$	$\sim t$	$\sim n_{\text{cyc.}}$

## 2. GRUNDLAGEN

Tabelle 2.2.: Auswahl möglicher Produkte der verschiedenen Abscheidungsmethoden. Details zu den Produkten und Prozessgasen finden sich in den Referenzen für PVD [15, 25], CVD [16] und ALD [26–28].

Produkt	PVD	CVD	ALD
Metalle	✓	✓	(✓) <sup>a</sup>
Legierungen	✓	✓	
Metalloxide		✓	✓
Nitride		✓	✓
Chloride		✓	✓
Silizium	✓	✓	✓
Siliziumoxid		✓	✓
Diamant		✓	✓

<sup>a</sup> Effiziente ALD-Prozesse und Precursorpaare existieren nur für wenige Metalle [28]

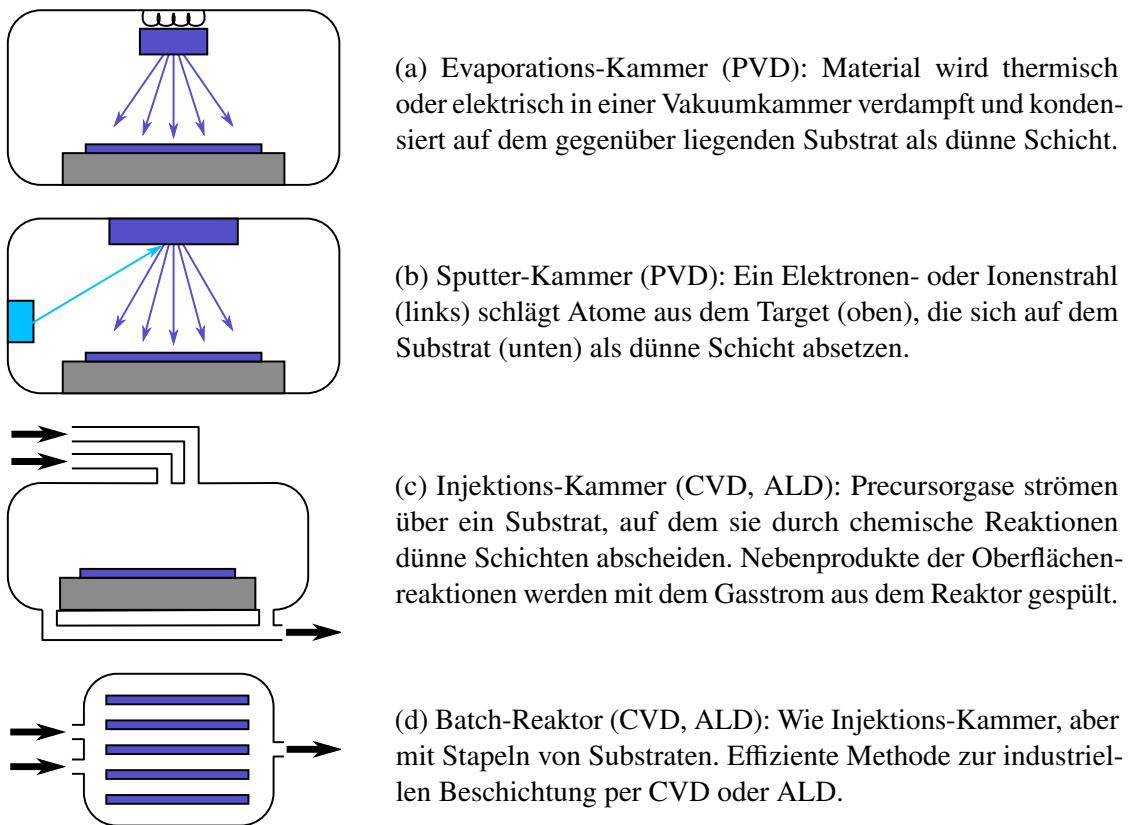


Abbildung 2.1.: Arten von Abscheidungskammern für PVD, CVD und ALD [29].

### 2.1.1. Physikalische Gasphasenabscheidung

Physikalische Gasphasenabscheidungen (PVD, Physical Vapor Deposition) sind eine grundlegende Art von Abscheidungsprozessen, bei denen einzelne Atome nichtreakтив auf einer Oberfläche adsorbieren. Zu ihnen zählt neben der thermischen oder elektrischen Evaporation auch das Sputtern, bei dem aus einem Block des gewünschten Materials (Target) per Elektronen- oder Ionenstrahl kontinuierlich Atome herausgeschlagen werden, die sich dann auf dem Substrat absetzen und dort zu einer dünnen Schicht verbinden [15, 25]. Anhand der Energien der herausschlagenden Partikel, dem Teilchenstrom und der Substrattemperatur lässt sich dabei die Wachstumsrate und Qualität des abgeschiedenen Dünnschichtes beeinflussen. Durch die geradlinige Ausbreitung der aus dem Target evaporierten oder geschlagenen Partikel lassen sich zwar dünne, konforme Schichten auf glatten Substraten erzeugen [30], doch wird dadurch eine ebenmäßige Beschichtung komplizierter Geometrien verhindert. Die Abscheidung gemischter Systeme wie Legierungen und mehrlagigen Schichten wird bei der PVD durch Nutzung mehrerer Targets ermöglicht [8].

### 2.1.2. Chemische Gasphasenabscheidung

Während einer Chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition) adsorbieren sogenannte Precursormoleküle physikalisch auf dem Substrat und reagieren im Anschluss mit an der Oberfläche befindlichen Atomen. Dabei werden entweder Teile des Precursors auf der Oberfläche hinterlassen oder von vorherigen Reaktionen verbliebene Precursorliganden von der Oberfläche entfernt, wodurch bei entsprechender Prozessgestaltung gewünschte Stöchiometrien und Bindungen bevorzugt gebildet werden [16]. Abbildung 2.2 stellt diese Vorgehensweise für ALD-Prozesse dar, die eine Spezialisierung von CVD-Prozessen sind und im nächsten Abschnitt vorgestellt werden. Da es sich um einen kontinuierlichen Prozess handelt, befinden sich meist zwei Precursorgase gleichzeitig im Reaktor, wo sie idealerweise erst auf der Oberfläche miteinander reagieren, da Reaktionen zwischen ihnen in der Gasphase neben einem erhöhtem Gasverbrauch zu Verunreinigungen und Partikelbildung führen können.

Für erfolgreiche Abscheidungsprozesse ist es wichtig, neben passenden Umgebungsbedingungen auch Precursormoleküle zu wählen, die einerseits eine hohe Qualität des Filmes gewährleisten, andererseits kompakt genug sind, um hohe Wachstumsraten zu ermöglichen. Zudem sollten die gasförmigen Nebenprodukte inert sein, um nicht mit der Oberfläche oder der Reaktorwand zu reagieren, während sie mit dem kontinuierlichen Gasfluss aus dem Reaktor gespült werden. Auch eine physikalische Adsorption der Nebenprodukte auf der Oberfläche kann den Dünnschicht verunreinigen. Dabei sind stets die Prozesstemperaturen, -drücke, Reaktionsbarrieren und die Stabilität aller involvierten Moleküle zu beachten. Die Schichtdicke lässt sich bei der CVD auf mehrere Nanometer genau kontrollieren, was hinsichtlich einer gegenüber der ALD vergleichsweise hohen Wachstumsrate ( $> 1 \mu\text{m h}^{-1}$  im Kontrast zu 0.1 nm pro Zyklus je 1 s bis 10 s [16, 26]) für viele Anwendungen ausreichend ist. PVD ermöglicht zwar vergleichbare Wachstumsraten, bildet aber aufgrund senkrechter Auftreffwinkel der Atome keine konformen Schichten auf strukturierten Oberflächen.

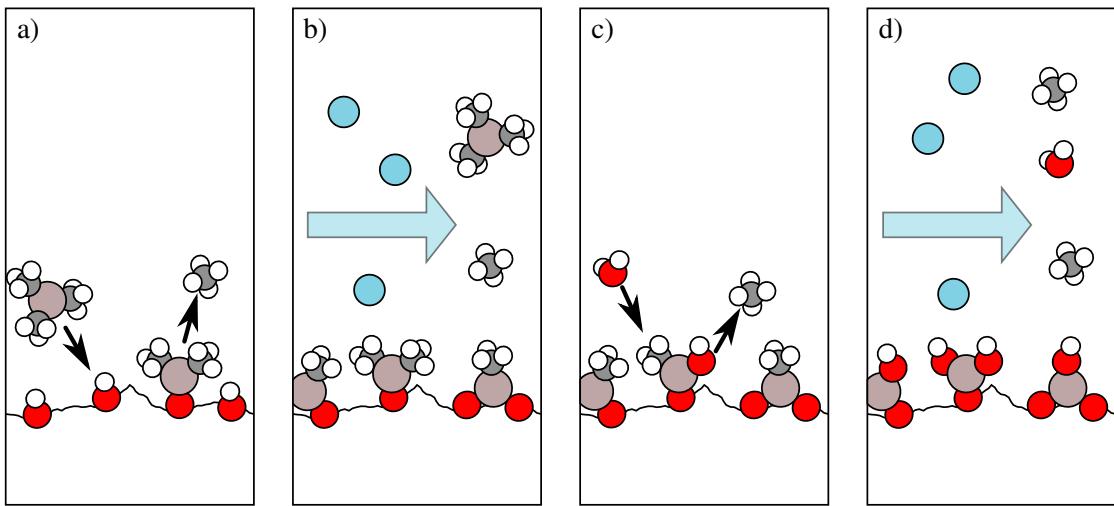


Abbildung 2.2.: Schema eines vollständigen ALD-Zyklus': Pulse von reaktiven Precursorgasen A (a) und B (c) zwischen Spül-Schritten mit inertem Gas (b) und (d).

### 2.1.3. Atomlagenabscheidung

Als Variation einer Chemischen Gasphasenabscheidung entstanden Atomlagenabscheidungen (ALD, Atomic Layer Deposition) mit dem Ziel, konforme dünne Schichten kontrolliert in einzelnen Atomlagen mit Sub-Nanometer-Genauigkeit der Schichtdicke aufwachsen zu lassen [24, 26, 27]. Dazu werden zwei Precursorgase wechselweise in separaten Schritten (Halbzyklen) in den Reaktor geleitet, in denen sie wie bei CVD-Prozessen mit der Oberfläche reagieren und so langsam eine Schicht bilden (Abbildung 2.2). Zwischen den Precursorschritten entfernen Spülsschritte mit inertem Gas verbleibende Precursormoleküle und Nebenprodukte aus dem Reaktor und verhindern so gleichzeitige Reaktionen beider Precursorgase. So werden einerseits Gasphasenreaktionen vermieden, andererseits limitiert die Sättigung der Oberfläche mit Precursorliganden in jedem Precursorschritt die Zunahme der Dicke pro Zyklus. Die Wachstumsrate aus den kontinuierlichen Prozessen wird daher von dem Growth-per-Cycle-Wert (GPC) abgelöst, der angibt, wie viel eine Schicht im Schnitt pro Zyklus wächst. Über die Zahl der Zyklen lässt sich somit die Dicke der gewachsenen Schicht genauer als mit kontinuierlichen Abscheidungen steuern, was sich aber in langsameren Abscheidungsprozessen äußert.

Anders als der Name des Prozesses vermuten lässt, werden aufgrund sterischer Hinderung (Abbildung 2.3) der Precursorliganden keine kompletten Atomlagen in jedem Zyklus aufgebracht. Üblicherweise erreichen ALD-Prozesse maximal 35 % einer Monolage pro Zyklus [31], doch sinkt dieser Wert mit der Größe der Precursormoleküle aufgrund der erweiterten sterischen Hinderung. Die Suche nach möglichen Precursorpaaren und Prozessparametern unterliegt ansonsten gleichen Anforderungen wie bei CVD. Eine ausführlichere Übersicht zu Atomlagenabscheidungen und zu möglichen Precursorpaaren für verschiedene Materialien findet sich in Referenz [26].

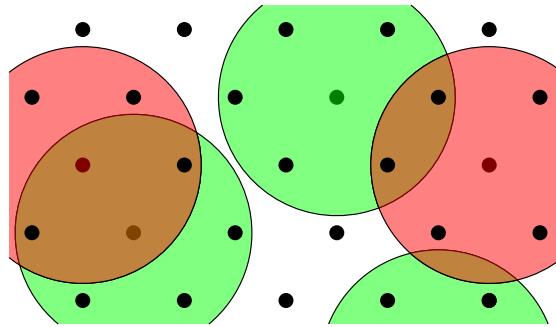


Abbildung 2.3.: Sterische Hinderung auf einem Gitter: Adsorbierte Liganden schirmen benachbarte Gitterpunkte von weiteren Precursormolekülen ab.

#### 2.1.4. Methoden zur Simulation von Gasphasenabscheidungen

Für die Simulation von Gasphasenabscheidungen stehen verschiedene numerische Methoden zur Verfügung, welche die Darstellung auf unterschiedlichen Zeit- und Größenordnungen ermöglichen (Tabelle 2.3). Jede dieser Methoden basiert auf anderen Annahmen und Formulierungen, sodass sich ihre Anwendungsbereiche zwar nur marginal überschneiden, aber der Transfer von Ergebnissen zwischen den Methoden zu präziseren Vorhersagen führen kann. So können CFD-Reaktorsimulationen (Computational Fluid Dynamics) den Gasverbrauch an charakteristischen Punkten der Oberfläche durch KMC-Simulationen ermitteln, welche wiederum auf DFT-Daten (Dichtefunktionaltheorie) für Reaktionsraten und -energien zurück greifen. Bisherige Simulationen verzichten aus Gründen der notwendigen Laufzeit meist auf eine strukturelle Betrachtungen der abgeschiedenen Schicht, wie sie etwa mit molekulardynamischen Rechnungen möglich werden. Gerade für Anwendungen in der Mikro- und Nanoelektronik sind die strukturellen Eigenschaften der Schichten eng mit ihrer Funktion (mechanische [8, 19] und elektronische Eigenschaften [17, 18]) verknüpft, sodass eine strukturelle Beschreibung für eine umfassende Betrachtung des Prozesses unerlässlich ist.

Tabelle 2.3.: Auswahl numerischer Methoden zur Simulation von Gasphasenabscheidungen

Methode	Anwendungsfeld	Größenordnung	Grundlagen
Computational Fluid Dynamics (CFD)	Gasfluss in Reaktoren	makroskopisch	Navier-Stokes-Gl., Reaktionskinetik
Kinetic Monte Carlo (KMC)	Reaktionskinetik	mikroskopisch	Reaktionsraten, Simulationsgitter
Molekulardynamik (MD)	thermische und strukturelle Eigenschaften	< 1 000 000 Atome	klassische Interaktionspotentiale
Dichtefunktionaltheorie (DFT)	atomistische Struktur, Reaktionspfade	< 1000 Atome	Elektronendichten

## 2.2. Molekulardynamik

Ursprünglich mit dem Ziel der klassischen Simulation von Gasen und anderen Fluiden entwickelt, wurde die Molekulardynamik (MD) [22] seither um die Fähigkeit zur Simulation von Festkörpern, organischen Molekülen und Reaktionen erweitert. Dadurch findet sie Anwendung in Simulationen von Materialeigenschaften und Molekülen bei beliebigen Temperaturen und Drücken, um deren Verhalten vorhersagen und auf reale Prozesse zurückführen zu können.

Nachfolgend möchte ich einen kurzen Überblick über die Formulierung molekulardynamischer Methoden geben (Abschnitt 2.2.1) und im Anschluss auf die Unterschiede und Möglichkeiten der Kraftfelder eingehen (Abschnitt 2.2.2).

### 2.2.1. Formulierung der Molekulardynamik

Molekulardynamik ist eine klassische Vielteilchenmethode, die jedem Teilchen des Systems im Zustand  $X$  eine Masse  $m$ , eine Position  $\vec{r}$ , einen Impuls  $\vec{p}$  und Kräfte entsprechend eines lokalen Kraftfeldes  $\vec{F}(X)$  unter eventuellen Zwangsbedingungen zuweist. Entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung, nach der die Elektronen eines chemischen Systemes an ihre Atomkerne gebunden sind und schnell genug auf Änderungen des Systemes reagieren, genügt es, die Atome als Punktmassen an der Position ihres Atomkernes zu betrachten. Elektronische und sonstige Interaktionen werden dann durch die verwendeten Kraftfelder beschrieben, welche an Daten aus Experimenten oder ab-initio-Rechnungen gefittet wurden.

Der Systemzustand  $X$  wird dann entweder entsprechend des gewählten Ensembles zeitlich integriert, oder hinsichtlich der Energie des Gesamt- oder eines Teilsystems optimiert. Dazu stehen Integratoren für das Mikrokanonischen Ensemble (NVE), das Kanonischen Ensemble (NVT) und das Isotherm-Isobare Ensemble (NPT) ebenso zur Verfügung wie verschiedene Optimierungsmethoden, die an dieser Stelle nur kurz genannt werden sollen.

#### Mikrokanonisches Ensemble (NVE)

Diese grundlegende Ensembleformulierung betrachtet die drei Größen Teilchenzahl  $N$ , Volumen  $V$  und Systemenergie  $E$  als zeitinvariant, um so vollkommen geschlossene Systeme zu untersuchen.

$$N = \text{const.} \quad V = \text{const.} \quad E = \text{const.} \quad (2.1)$$

Daraus ergibt ergeben sich die Bewegungsgleichungen für jedes Teilchen  $i$ , welche anschließend durch eine numerische Integrationsmethode, etwa dem Velocity-Verlet-Algorithmus, zeitlich integriert werden.

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2.2)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = m\vec{a}_i = \vec{F}_i(X) \quad (2.3)$$

### Kanonisches Ensemble (NVT)

Aufbauend auf dem mikrokanonischen Ensemble tauscht das kanonische Ensemble zusätzlich Energie mit einem Wärmebad aus, sodass nicht mehr die Energie des Systems, sondern seine mittlere Temperatur  $T$  konstant bleibt.

$$N = \text{const.} \quad V = \text{const.} \quad T = \text{const.} \quad (2.4)$$

Numerisch wird diese zusätzliche Randbedingung durch ein Thermostat ermöglicht, das die Teilchenenergien beeinflusst und so für eine Korrektur der mittleren Systemtemperatur in Richtung der Temperatur des Wärmebades sorgt.

Das **Berendsen-Thermostat** [32] etwa skaliert die Teilchengeschwindigkeiten in Richtung des Mittelwertes der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für die Zieltemperatur  $T_{\text{Ziel}}$ .

$$\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{d}{2} k_B T_{\text{Ziel}} \quad (2.5)$$

Anstatt einer harten Reskalierung wird für eine exponentielle Annäherung der Temperatur an  $T_{\text{Ziel}}$  gesorgt, indem in jedem Zeitschritt nur ein Teil der Differenz in Abhängigkeit der Dämpfungszeit  $\tau$  angeglichen wird.

$$\vec{v}'_i = \vec{v}_i \cdot \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_{\text{Ziel}}}{T} - 1 \right)} \quad (2.6)$$

Dabei werden Fluktuationen in der Systemtemperatur unterdrückt und somit die Ergodizität verletzt, doch zeigt sich für große Systeme eine gute Annäherung an das kanonische Ensemble bei vertretbarer Rechenzeit.

Die Alternative für kleine Systeme ist das **Nosé-Hoover-Thermostat** [33,34], das dem System einen zusätzlichen Freiheitsgrad  $s$  hinzufügt, über den die Temperatur des Systems beeinflusst werden kann. Durch die Bewahrung der Eigenschaften des kanonischen Ensembles hat sich das Nosé-Hoover-Thermostat als Standard-Thermostat in der Molekulardynamik durchgesetzt. Der Einfluss auf die Teilchenenergien äußert sich in der Einführung einer zusätzlichen Reibungskraft entlang des Impulses jedes Teilchens:

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - s \vec{p}_i \quad (2.7)$$

Der Reibungskoeffizient  $s$  ändert sich in Abhängigkeit der Systemtemperatur, wobei er auch negative Werte annehmen und so Teilchen entlang ihrer Bewegungsrichtung beschleunigen kann. Auch bei diesem Thermostat bestimmt der Faktor  $\tau$ , welcher mit der frei wählbaren Konstante  $M$  multipliziert wird, das Zeitverhalten des Thermostates, also die mittlere Dauer zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes.  $M$  enthält neben Einheitenfaktoren auch die virtuelle Masse des Wärmebades und wird üblicherweise so gewählt, dass  $\tau$  unabhängig von der Masse und Größe des Systems ist.

$$\dot{s} = \frac{1}{\tau M} \left( \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - N dk_B T \right) \quad (2.8)$$

## 2. GRUNDLAGEN

### Isotherm-Isobares Ensemble (NPT)

Wird zusätzlich noch Verformungsarbeit vom oder am System verrichtet, ergibt sich das isotherm-isobare Ensemble, für das statt des Volumens der mittlere Druck des Systems konstant bleibt.

$$N = \text{const.} \quad p = \text{const.} \quad T = \text{const.} \quad (2.9)$$

Dies wird durch ein Barostat realisiert, das durch Skalierung des Simulationsraumes den mittleren Druck ähnlich zu den oben vorgestellten Thermostaten beeinflusst, sodass sich als Standard Nosé-Hoover-Barostate [33] etabliert haben, gelegentlich aber auch Berendsen-Barostate verwendet werden. Der Druck innerhalb des Systems wird dabei über die Virialgleichung ermittelt, die eigentlich für Gase gilt, aber auch für Flüssigkeiten und Feststoffe gute Ergebnisse liefert.

$$pV = Nk_B T + \frac{1}{d} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \quad (2.10)$$

### Optimierungs-Methoden

Zusätzlich zu den Ensemble-Simulationen lassen sich in der Molekulardynamik vor allem Optimierungen anhand der Energie des Systemes durchführen, wofür verschiedene Methoden zur Verfügung stehen. Sie werden in dieser Arbeit nicht direkt benutzt, sollen aber der Vollständigkeit sowie der Erläuterung der zitierten Arbeiten dienen.

Implementierungen der **Methode der konjugierten Gradienten** (CG, Conjugate Gradients) [35], einer Methode zur Lösung linearer Gleichungen, schreiten beispielsweise von einem Ausgangspunkt die Energiedlandschaft entlang ihres Gradienten ab, wobei in jedem Schritt das Residuum zur Korrektur der Richtung des nachfolgenden Schrittes genutzt wird. CG-Methoden terminieren nach spätestens  $n$  Schritten, wobei  $n$  die Zahl der Freiheitsgrade ist, wobei für Systeme mit vielen Freiheitsgraden oft die Größe des Residuums als Abbruchkriterium genutzt wird. Sie sind in der Molekulardynamik aufgrund der schnellen Konvergenz und der Möglichkeit zur effizienten Minimierung von Systemen mit vielen Freiheitsgraden weit verbreitet.

Eine weitere Methode, die zwar nicht direkt zu den MD-Methoden gehört, diese aber im Hintergrund für Energieberechnungen nutzen kann, besteht im **Simulated Annealing** (simulierte Abkühlung) [35]. Sie bezeichnet einen Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus (MMC), der eine Folge zufälliger Schritte im Zustandsraum ausführt, dabei aber jedem Schritt eine Akzeptanzwahrscheinlichkeit  $P$  entsprechend der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den Zuständen vor und nach diesem Schritt zuweist.

$$P(\Delta E) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

Die Temperatur  $T$  des Systemes wird bei der simulierten Abkühlung ausgehend von einer hohen Temperatur langsam abgesenkt, bis das Minimum mit großer Wahrscheinlichkeit erreicht wird, wobei durch ihre Position im Nenner des negativen Exponenten die Wahrscheinlichkeit der Akzeptanz positiver Energiedifferenzen ebenfalls reduziert wird.

## 2.2.2. Molekulardynamische Kraftfelder

Das zentrale Element molekulardynamischer Methoden sind Kraftfelder  $\vec{F}(X)$ , auch Potentiale  $V(X)$  genannt, welche die Interaktionen der simulierten Teilchen beschreiben [22]. Für verschiedene Materialien existieren spezielle Potentialformulierungen, die für unterschiedliche Elemente eigene Potentialparametrisierungen in Form von Potentialdateien benötigen. Im Folgenden wird eine Auswahl dieser Potentialformulierungen kurz in ihrer Funktionsweise vorgestellt.

### Paar-Potentiale

Das einfachste MD-Potential ist das Paarpotential, welches Interaktionen zwischen jeweils zwei benachbarten Atomen modelliert. Damit vereinfacht sich die Energie des Gesamtsystems auf Summen des Potentiales  $V$  über alle Paare von Atomen in Abhängigkeit ihres Abstandes  $r_{ij}$ :

$$\vec{F}_{ij}(r_{ij}) = \vec{\nabla}V(r_{ij}) \quad (2.12)$$

$$E = \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) \quad (2.13)$$

Stellvertretend steht das Lennard-Jones-Potential zur Darstellung von allgemeinen Fluiden:

$$V_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.14)$$

Weitere Paarpotentiale wie etwa das mit dem Lennard-Jones-Potential verwandte Buckingham-Potential nehmen aufgrund unterschiedlicher Anwendungsgebiete andere Formen an (Abbildung 2.4). Allen Paar-Potentialen ist gemein, eine rein radiale Abhängigkeit  $V(r_{ij})$  zu besitzen, die oftmals einen charakteristischen Bindungsabstand in Abhängigkeit der Parameter bildet, welcher sich als Minimum in den Potentialen äußert. Unterhalb dieses Radius' dominiert ein repulsiver Term, wo hingegen das Potential oberhalb davon leicht attraktiv ist und sich für große Radien Null annähert, weshalb es oft mit einem Cutoff-Radius  $r_{\text{cut}}$  versehen ist.

Zwar zeigen Paarpotentiale gute thermodynamische Eigenschaften bei geringem Rechenaufwand, doch können sie aufgrund ihrer einfachen Formulierung keine komplizierteren Strukturen wie etwa Moleküle beschreiben, weshalb kompliziertere Formulierungen entwickelt wurden.

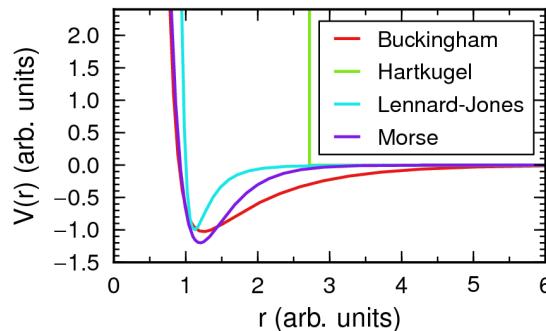


Abbildung 2.4.: Ausgewählte Paarpotentiale für MD-Simulationen

### N-Teilchen-Potentiale

N-Teilchen-Potentiale erweitern Paarpotentiale um weitere Terme, die von der Position einer festen Anzahl von Teilchen abhängen. Damit können beispielsweise Winkel- und Torsionsabhängigkeiten wiedergegeben werden, die für die Beschreibung von Molekülen notwendig sind.

$$E = \sum_i \sum_{j \neq i} V_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) + \dots \quad (2.15)$$

Obwohl sich mit N-Teilchen-Potentialen komplexere Systeme betrachten lassen, zeigen sie die gleichen Schwachstellen wie Paarpotentiale, benötigen aber eine größere Anzahl an Parametern. Es gibt zwar erfolgreiche Anwendungen für Biomoleküle [36–40], die allerdings aufgrund ihrer Spezialisierung für kovalente und Wasserstoffbrücken-Bindungen in Biomolekülen nicht auf allgemeine Stoffsysteme wie Festkörper oder Oberflächen übertragbar sind.

### Embedded Atom Model

Das Embedded Atom Model (EAM) besteht aus einem Paarpotential  $V_{\alpha\beta}(r_{ij})$  für jedes Atom  $i$  sowie einer Einbettungsfunktion  $F_\alpha$ , welche die Energie des Atomes in Abhängigkeit der ange nähernten lokalen Elektronendichte  $\rho_\beta(r_{ij})$  modelliert [41].

$$E = \sum_i \left[ F_\alpha \left( \sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{\alpha\beta}(r_{ij}) \right] \quad (2.16)$$

So lassen sich metallische Bulksysteme und Oberflächen simulieren, für die  $\alpha$  und  $\beta$  verschiedene Spezies darstellen, doch führt die Formulierung für andere Systeme zwangsläufig zur Bildung von Clustern, wie sie bereits für vorherige Versionen des in dieser Arbeit erweiterten Parsivald-Modelles beobachtet wurden [42]. Für eine Vielzahl von Metallen und Legierungen finden sich in Potentialdatenbanken fertige Parametrisierungen [43], von denen viele zusätzlich zu den strukturellen auch thermodynamische Eigenschaften recht gut modellieren (Abschnitt 4.1.2).

Für Metalloxide und weitere Mischsysteme existiert eine Erweiterung in Form des Modified Embedded Atom Models [44], dem eine umfangreichere Formulierung der lokalen Elektronendichten zugrunde liegt.

### Reactive Force Fields

Reaktive Kraftfelder (Reactive Force Fields, ReaxFF) wurden von VAN DUIN ET AL. [23] mit dem Ziel entwickelt, Reaktionen zwischen Molekülen mit molekulardynamischen Methoden beschreiben zu können. Durch die Beschreibung der Über- und Unterkoordination der Atome innerhalb ihrer Nachbarschaft, zusätzlich zum Ladungsausgleich zwischen den Atomen, Van-der-Waals-Wechselwirkungen und Coulomb-Kräften, lassen sich mit der ReaxFF-Formulierung chemische Bindungen während der Simulation dynamisch formen und lösen, wodurch die Simulation von Reaktionen ermöglicht wird. Die Gesamtenergie  $E_{\text{system}}$  des Systems setzt sich aus

den folgenden Summanden zusammen, über die Tabelle 2.4 einen kurzen Überblick gibt.

$$\begin{aligned} E_{\text{system}} = & E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C}_2} \\ & + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die meisten Terme greifen auf die Bindungsordnung  $BO'_{ij}$  zurück, welche sich wiederum aus Beiträgen für  $\sigma$ -,  $\pi$ - und Doppel- $\pi$ -Bindungen aus dem Bindungsabstand zusammen setzt und über die Parameter  $p_{\text{bo},1..6}$  für unterschiedliche Atomsorten eingestellt werden kann.

$$BO'_{ij} = \exp \left( p_{\text{bo},1} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_0} \right)^{P_{\text{bo},2}} \right) + \exp \left( p_{\text{bo},3} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_{0,\pi}} \right)^{P_{\text{bo},4}} \right) + \exp \left( p_{\text{bo},5} \cdot \left( \frac{r_{ij}}{r_{0,\pi\pi}} \right)^{P_{\text{bo},6}} \right) \quad (2.18)$$

Darüber hinaus werden einige Terme der Energiesumme in der Nähe des Cutoff-Abstands sowie an Koordinations-Übergängen auf Null gesenkt, um Diskontinuitäten zu vermeiden und einen fließenden Übergang zwischen Bindungszuständen zu ermöglichen.

Das ReaxFF-Potential wurde ursprünglich für Reaktionen von organischen Molekülen entwickelt [23], doch hat es sich als vielseitig genug herausgestellt, auch eine Vielzahl anderer Materialien wie Kristalle und nichtorganische Verbindungen simulieren zu können [45–47]. Die einzige Abhängigkeit besteht zum Trainingssatz, also den Strukturen, an deren Werte die Parametrisierung des Reax-Kraftfeldes angepasst wird. So kann die Parametrisierung in der Regel nur die Strukturen und Materialien zuverlässig wiedergeben, für die sie ursprünglich erstellt wurde. Für erweiterte Anwendungen ist in der Regel eine aufwendige Anpassung der Parametersätze mittels geeigneter Trainingsstrukturen erforderlich.

Tabelle 2.4.: Erläuterung der Summanden der ReaxFF-Gesamtenergie aus Gleichung 2.17 [23]

Term	Beitrag	Kommentar
$E_{\text{bond}}$	Bindungsenergien	Berechnung über Bindungsordnung
$E_{\text{lp}}$	freie Elektronenpaare	über Bindungsordnungssumme am Atomzentrum
$E_{\text{over}}$	Überkoordinationen	unter Ausschluss freier Elektronenpaare
$E_{\text{under}}$	Unterkoordinationen	nur bei unterkoordinierten $\pi$ -Bindungen
$E_{\text{val}}$	Bindungswinkel	Optimum abhängig von Elektronenkonfiguration
$E_{\text{pen}}$	Strafenergien	Fehlerkorrektur bei Winkeln mit Doppelbindung
$E_{\text{coa}}$	Drei-Teilchen-Konjugationen	Stabilisierung von $\text{NO}_2$ -Gruppen
$E_{\text{C}_2}$	Dreifachbindungskorrektur	Stabilisierung der Dreifachbindung von $\text{C}_2$
$E_{\text{tors}}$	Torsionsbarrieren	
$E_{\text{conj}}$	Vier-Teilchen-Konjugationen	Konjugation bei Kohlenwasserstoffen
$E_{\text{H-bond}}$	Wasserstoffbrücken	
$E_{\text{vdWaals}}$	Van-der-Waals-Kräfte	
$E_{\text{Coulomb}}$	Coulomb-Kräfte	

## 2. GRUNDLAGEN

In den letzten fünf Jahren haben reaktive Kraftfelder jedoch an Aufmerksamkeit gewonnen, sodass die Zahl der verfügbaren Parametrisierungen stetig zunimmt. Es gibt auch Bestrebungen, sich ergänzende ReaxFF-Parametrisierungen zu kombinieren und somit mit einer Parametrisierung eine große Zahl von Zielsystemen betrachten zu können. Besonders in kommerzieller MD-Software [48] wird so versucht, dem Nutzer ein umfassendes Paket für die Simulation beliebiger Strukturen zu präsentieren, ohne ihm aber die Grenzen der Vorhersagekraft des Parametersatzes erkenntlich zu machen.

### 2.2.3. Auswahl verfügbarer Molekulardynamik-Software

Für molekulardynamische Simulationen stehen sowohl kommerzielle als auch freie Software-pakete zur Verfügung, die jeweils eigene Parametersätze mitbringen. In LAMMPS lassen sich zudem auch externe Parametersätze einbinden, wodurch die Betrachtung neuer Problemstellungen erleichtert wird. Weiterhin unterscheiden sich die Programme in ihrer Nutzerfreundlichkeit (Kommandozeile oder grafische Oberfläche) und der Möglichkeit, sie als Bibliothek in eigene Programme einzubinden. Tabelle 2.5 stellt ausgewählte Vertreter moderner Molekulardyna-miksoftware dar. Die MD-Simulationen im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich mit LAMMPS durchgeführt.

Tabelle 2.5.: Auswahl verfügbarer Molekulardynamik-Software

Paket	Rechteinhaber	Beschränkungen & Kommentare
LAMMPS [49, 50]	Sandia	quelloffen, Kommandozeile, Bibliothek, eigene Potentiale möglich
Materials Studio [48]	BIOVIA	Grafische Oberfläche, lizenzpflchtig
AMBER [36, 51]	University of California	Biomoleküle, lizenzpflchtig
CHARMM [37, 38, 52]	BIOVIA	Proteine, lizenzpflchtig
GROMACS [39, 40, 53]	Uppsala University	Biomoleküle, quelloffen

## 2.3. Kinetic Monte Carlo-Methoden

Kinetische Monte Carlo-Methoden (KMC) [21] wurden ursprünglich zur Simulation von Diffusionsprozessen entwickelt, finden aber inzwischen in verschiedenen Gebieten der Naturwissenschaften Anwendung [54–56]. Sie beschreiben den Zeitverlauf eines Systemes als eine Abfolge von diskreten Übergängen (Ereignissen) zwischen Systemzuständen  $X_n$  und  $X_m$ , die mit ihrer charakteristischen Rate  $r_{nm}$  gewichtet werden. Damit stellen sie eine numerische Lösung der Mastergleichung für Markov-Prozesse dar.

$$\frac{d\rho(X_m, t)}{dt} = \sum_n r_{nm}\rho(X_n, t) - \sum_n r_{mn}\rho(X_m, t) \quad (2.19)$$

KMC-Methoden bieten sich somit hauptsächlich zur Simulation stochastischer Prozesse an, wobei sie durch die Möglichkeit zur Darstellung von Nichtgleichgewichtssystemen unter anderem zur Simulation von Oberflächenreaktionen und Schichtabscheidungen geeignet sind [57].

Eine Simulation findet nach dem folgenden Algorithmus statt, bei dem ausgehend von einem Startzustand  $X_0$  aus dem Zustandsraum  $\mathbb{X}$  zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  eine zeitliche Abfolge von Zuständen  $X_n \in \mathbb{X}$  erzeugt wird:

Zuerst werden alle Ereignisse  $E_i$ , die einen Übergang vom vorherigen Zustand  $X_{n-1}$  zu einem beliebigen anderen Zustand  $X_n^i$  ermöglichen, ermittelt und gesammelt:

$$E_i : X_{n-1} \rightarrow X_n^i \in \mathbb{X}, \quad i \in [1, N] \quad (2.20)$$

Jedem Ereignis  $E_i$  wird nun eine individuelle Rate  $r_i$  zugeordnet, die zugleich als Gewicht seiner Auswahl-Wahrscheinlichkeit dient. Dafür wird seine akkumulierte Rate  $R_i$  gebildet, welche für die Auswahl eines Ereignisses genutzt wird. Die Summe aller Raten ist somit  $R_N$ .

$$R_i = \sum_{j \leq i} r_j \quad (2.21)$$

Anschließend wird anhand einer gleichverteilten Zufallszahl  $u$  ein Ereignis  $E_i$  ausgewählt und angewendet, indem sein Zielzustand  $X_n^i$  als neuer Zustand  $X_n$  akzeptiert wird.

$$X_n = X_n^i : R_{i-1} \leq uR_N < R_i, \quad u \in [0, 1) \text{ gleichverteilt} \quad (2.22)$$

Zum Abschluss des KMC-Schrittes wird die Simulationszeit gemäß einer Poisson-Verteilung in Abhängigkeit der akkumulierten Rate  $R_N$  aller Ereignisse erhöht, wodurch die Zeitskala unabhängig von der Systemgröße ist:

$$t_n = t_{n-1} + \frac{-\ln(u')}{R_N}, \quad u' \in [0, 1) \text{ gleichverteilt} \quad (2.23)$$

Nun kann der nächste Systemzustand  $X_{n+1}$  in einem neuen KMC-Schritt nach dem gleichen Algorithmus bestimmt werden. Die Simulation terminiert, sobald keine weiteren Ereignisse mehr vorhanden sind ( $N = 0$  oder  $R_N = 0$ ) oder eine Schranke der Simulationszeit überschritten wurde ( $t_n > t_{\max}$ ). Abbildung 2.5 zeigt zur Veranschaulichung ein generisches Beispiel einer KMC-Simulation.

## 2. GRUNDLAGEN

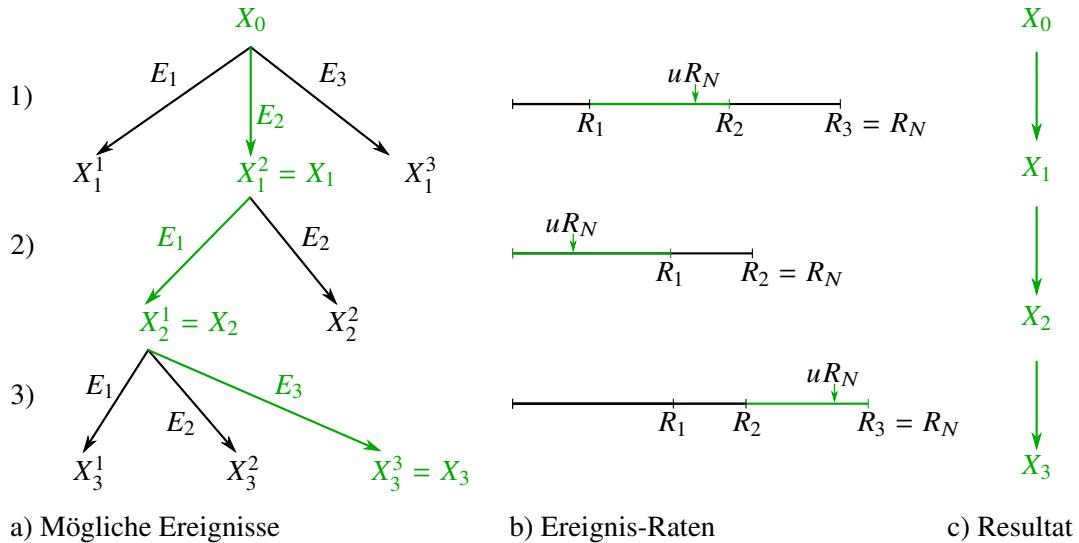


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der KMC-Methode: Ereignisse  $E_i$  werden in jedem Schritt  $n$  zufällig ausgewählt, um eine Folge von Zuständen  $X_n$  zu erhalten.

Eine mögliche Anwendung von KMC-Simulationen besteht in der Beschreibung der Kinetik chemischer Reaktionen, beispielsweise beim Ätzen von Kristallen [56] oder bei katalytischen Reaktionen [58]. Die Ereignisse entsprechen dann einzelnen chemischen oder physikalischen Vorgängen wie der Desorption eines Atomes von der Kristalloberfläche, der Adsorption eines Moleküls auf der Oberfläche oder der Reaktion zwischen zwei Molekülen, wobei die Reaktionsraten direkt als Ereignisraten genutzt werden.

Darin zeigt sich ein Problem der KMC-Formulierung: Die Ereignisraten sind Eingabewerte und müssen vor der Auswahl der Ereignisse bekannt sein. Zwar lassen sich unbekannte Raten auch während der Simulation durch exaktere Methoden wie Elektronenstrukturrechnungen ermitteln [58], allerdings verursachen diese Methoden bei einer Vielzahl verschiedenartiger Ereignisse einen enormen Rechenaufwand. Deshalb wird oft auf ein Simulationsgitter zurück gegriffen, um die Zahl der verschiedenenartigen Ereignisse gering zu halten.

Vor allem bei kristallinen Strukturen lassen sich viele Ereignisse durch das Verschieben, Entfernen oder Hinzufügen von einzelnen Atomen auf den Gitterplätzen beschreiben, wobei die Ereignisraten jeweils von den benachbarten Gitterplätzen abhängig sind. Dadurch lässt sich eine Liste von potentiellen Ereignissen, die anschließend zur Auswahl eines Ereignisses genutzt werden kann, effizient durch eine Suche über alle betroffenen Gitterplätze aufbauen. Atompositionen in amorphen Strukturen sind hingegen kontinuierlich im Raum verteilt und lassen sich keinen Gitterplätzen zuordnen (Off-Lattice), wodurch der Zustandsraum durch kontinuierliche Freiheitsgrade überabzählbar unendlich viele Zustände enthält und nicht mehr vollständig betrachtet werden kann.

Um diese Beschränkungen zu umgehen, werden in Parsivald (Abschnitt 3.2) alle gleichartigen Ereignisse, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft eines bestimmten Oberflächenatoms befinden, zu einem einzigen Ereignis mit fester Rate zusammen gefasst. Anschließend bestimmt

### 2.3. KINETIC MONTE CARLO-METHODEN

eine Molekulardynamik-Simulation den Ausgang der Oberflächenreaktion mit atomistischer Genauigkeit. Trotz Ergodizität der MD-Simulationen, durch welche verschiedenen Ergebnissen des Ereignisses eine Wahrscheinlichkeit nach ihrer relativen Reaktionsrate zugewiesen werden sollte, führt diese Formulierung zu einer Verletzung der KMC-Formulierung durch eine Verzerrung der Simulationszeit bei inkorrekten Ereignisraten. Hier kann eine Anpassung der Ereignisraten notwendig sein, auf die bei rein strukturellen Untersuchungen gegebenenfalls verzichtet werden kann, sofern sich die Raten nur durch einen festen Vorfaktor unterscheiden.

Im Gegenzug sorgt die Kombination von MD- mit KMC-Methoden zu einer enormen Beschleunigung gegenüber reinen MD-Rechnungen einerseits und zur Möglichkeit der Off-Lattice-Simulationen mit KMC-Methoden andererseits, wobei für gesteigerte Effizienz der Algorithmen auf spezialisierte Datenstrukturen zurück gegriffen werden muss. Somit können auch große Simulationsräume effektiv betrachtet werden.

## 2.4. Datenstrukturen

Zur Beschleunigung von atomistischen Simulationen mit Parsivald finden effiziente Algorithmen zur Suche und Manipulation von Atomen auf Basis verschiedener Datenstrukturen Anwendung, welche im Folgenden zwecks der Beschreibung von Atompositionen in teilperiodischen Simulationsräumen für Off-Lattice-KMC-Simulationen untersucht werden sollen. Gegenüber optimalen Algorithmen für allgemeine Probleme, wie sie in verfügbarer Software genutzt werden, ermöglicht die genaue Modell- und Systemkenntnis die Abwägung der Häufigkeit von Operationen gegen deren Laufzeiten, wodurch die Wahl der optimalen Datenstruktur zur Maximierung von Größe, Genauigkeit und Geschwindigkeit von Off-Lattice-KMC-Simulationen von Gasphasenabscheidungen ermöglicht wird.

### 2.4.1. Numerische Voraussetzungen an Gasphasenabscheidungen

Für eine effiziente KMC-Simulation werden an zu untersuchende Gasphasenabscheidungen folgende Voraussetzungen getroffen: Zuerst sollten die KMC-Ereignisse **lokal**, also auf eine geringe Reichweite begrenzt sein. Das bedeutet auch, dass die Atome über **niedrige Diffusionskoeffizienten** verfügen, was sich aus der Notwendigkeit ergibt, im statischen Gleichgewicht befindliche Bereiche des Simulationsraumes von atomistischen Simulationen auszuschließen. Weiterhin werden **scharfe Phasengrenzen** vorausgesetzt, also zweidimensionale Grenzflächen, die sich durch eine vergleichsweise geringe Menge von Atomen darstellen lassen. Zuletzt finden die Simulationen aus praktischen Gründen in **teilperiodischen Räumen** statt, also Räumen, die in der xy-Ebene periodisch, aber in z-Richtung beliebig ausgedehnt sein können.

### 2.4.2. Vergleich der Laufzeiten für verschiedene Datenstrukturen

Als Datenstrukturen stehen **Atomlisten**, **Nachbarschaftslisten** (NB-Listen), lineares **Binning**, Binning in **Octrees**, **k-d-Bäume** und **Delaunay-Triangulationen** zur Auswahl [35, 59]. Sie werden in Anhang B.2 knapp vorgestellt, wobei auf die drei zuletzt genannten in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird.

Atomistische KMC-Simulationen beschränken sich auf die Manipulations-Operationen zur **Einfügung**, **Modifikation** und **Entfernung** von Atomen, **Konstruktion** der Datenstruktur sowie auf die Suchoperationen der **Nachbarschaftssuche**, **Bereichssuche** und **Oberflächensuche**, die jeweils in Anhang B.1 kurz beschrieben werden. Die Effizienz dieser Operationen geht dabei aus deren asymptotischer Laufzeit hervor, welche üblicherweise in asymptotischer Notation ( $\mathcal{O}()$ ) angegeben wird.

Bei KMC-Simulationen überwiegen die drei Suchoperationen, da sie für jedes Ereignis beim Aufbau der KMC-Ereignislisten durchgeführt werden müssen, wo hingegen die Manipulations nur für das tatsächlich durchgeführte Ereignis ausgeführt werden müssen. Somit liegt das Auswahlkriterium der Datenstruktur bei der Effizienz ihrer Suchoperationen, mit Ausnahme der Nachbarschaftslisten und k-d-Bäume, deren Manipulationsoperationen für große Simulationsräume mit der Zahl der Atome skalieren und damit nicht für häufige Manipulationen großer Strukturen geeignet sind. Die Ergebnisse der Laufzeit-Analysen der sieben Operationen auf den

vorgestellten Datenstrukturen werden in Tabelle 2.6 zusammen gefasst, wofür Tabelle 2.7 die verwendeten Symbole erklärt.

Tabelle 2.6.: Abschätzung der Komplexität für verschiedene Datenstrukturen und Operationen

Datenstr.	Konstr.	Einfüg.	Modif.	Entf.	Ortss.	NB-Su.	Oberfl.	RAM
Atomlisten	$n$	1	1	1	$n$	$n$	$n$	$n$
NB-Listen	$n \log n$	$n$	$n$	$n$	$n$	1	$n$	$\frac{r_c^3}{s^3} n^2$
Binning	$n$	1	1	1	$r_s^3$	$r_s^3$	$c$	$n + c$
Octree	$n \log c$	$\log c$	$\log c$	1	$r_s^3 \log c$	$r_s^3 \log c$	$\log c$	$n + c^{\frac{2}{3}}$
k-d-Baum	$n \log n$	$\log n$	$\log n$	$\log n$	$r_s^3 \log n$	$r_s^3 \log n$	$\log n$	$n$
Delaunay	$n \log n$	$k \log k$	$k \log k$	$k \log k$	$r_s^3 + n^{\frac{1}{3}}$	$r_s^3$	1	$nk$
optimal			vertretbar			ineffizient		

Tabelle 2.7.: Symbole für Laufzeit- und Speicherabschätzungen

Symbol	Bedeutung	Symbol	Bedeutung
$\mathcal{O}()$	Worst-Case-Komplexität	$n$	Zahl der Atome
$k$	Zahl von Nächstnachbarn	$b$	Zahl der Bins
$k_r$	Zahl von Nachbarn mit $d \leq r_c$	$r_c$	Cutoff-Radius
$r_s$	Suchradius	$s$	lineare Raumgröße

### 2.4.3. Effiziente Datenstrukturen

Beim Vergleich der Datenstrukturen in Tabelle 2.6 stellen sich Octrees, k-d-Bäume und Delaunay-Triangulationen als Favoriten für Off-Lattice KMC-Simulationen heraus, die in den folgenden Abschnitten kurz eingehender vorgestellt und diskutiert werden sollen. Der Speicherverbrauch der untersuchten Datenstrukturen ist praktisch linear und bildet deshalb kein Auswahlkriterium. Wie Untersuchungen an Simulationsräumen verschiedener Größe zeigen, wird erst für  $1.9 \times 10^9$  Atome die Grenze des Hauptspeichers erreicht (Abschnitt 4.1.4).

#### Octrees

Octrees sind eine Optimierung raumfüllender orthogonaler Partitionierungen, wie sie üblicherweise für Binning-Methoden genutzt werden, bei der statt linearer Adressierung auf einen mehrdimensionalen Binärbaum zurück gegriffen wird, woher auch der Name stammt (1D: Binary Tree, 2D: Quadtree, 3D: Octree, etc.). Der Simulationsraum wird rekursiv in jeweils 8 disjunkte geometrisch ähnliche Unterzellen halber Breite aufgeteilt, wodurch die eigentlichen Bins in der festen Tiefe  $\frac{\log_2 c}{d}$  liegen.

Damit steigt die Adressierungszeit für einzelne Zellen auf  $\mathcal{O}(\log c)$ , doch werden nur die Bins allokiert, die tatsächlich gefüllt sind (Abbildung 2.6), wodurch leere Superzellen bei Suchopera-

## 2. GRUNDLAGEN

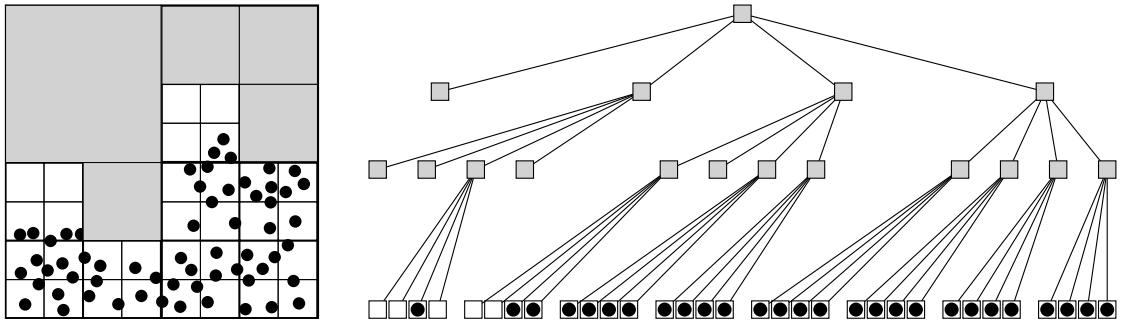


Abbildung 2.6.: Quadtree zur Veranschaulichung der Funktionsweise eines Octrees: Räumliche Unterteilung eines Raumes (l) mit zugehörigem Baum von Zellen (r).

tionen automatisch übergangen werden. Als Resultat sind für Oberflächensysteme der Speicherbedarf und die Laufzeit von Suchoperationen eines dreidimensionalen Simulationsraumes auf die eines zweidimensionalen Systems reduziert. Theoretisch sind mit Access Caching, Bitweiser Adressierung, Surface Flagging oder Height Mapping noch weitere Anpassungen möglich, allerdings verbessert sich dabei nur der Laufzeitfaktor, nicht die asymptotische Laufzeit, weshalb sie nur am Rand genannt sein sollen.

### k-d-Bäume

Für Nachbarschafts- und Bereichssuchen wird wegen ihrer hervorragenden Sucheffizienz oft auf k-d-Bäume zurückgegriffen, die einen kartesischen Raum in orthogonale Zellen mit jeweils einem Atom unterteilen, wodurch sich ein balancierter Binärbaum ergibt, an dessen Knoten die Atome liegen (Abbildung 2.7). Durch implizite Betrachtung von Abstandsrelationen bei der Konstruktion lassen sich Abstands- oder Bereichssuchen in  $O(\log n)$  durchführen, während Nachbarschaftssuchen von  $N$  Atomen in Kombination mit einem Heap in  $O(\log n \log N)$  möglich sind.

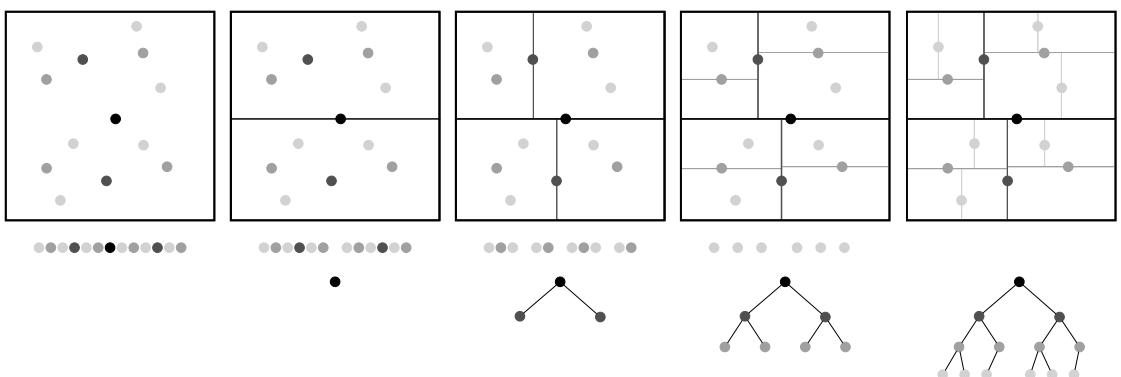


Abbildung 2.7.: Konstruktion eines k-d-Baumes: Der Median der sortierten Punkte wird zur Wurzel des Baumes; die beiden Teilmengen rekursiv zu k-d-Bäumen

Nachteile ergeben sich bei Modifikationen von Atomen, die durch Baumrotation in  $O(\log n)$  aufgelöst werden müssen und gelegentlich den gesamten Baum neu strukturieren. Durch die einseitige, dichte und gleichverteilte Hinzufügung von Atomen während einer Oberflächenabscheidung ist dieser Fall allerdings gegeben, da sich der Median der Atompositionen in z-Richtung stetig verschiebt. Deshalb bieten sich k-d-Bäume zwar für allgemeine Suchoperationen in statischen Off-Lattice-Strukturen an, sind aber nicht für effiziente KMC-Simulationen geeignet.

### Delaunay-Triangulation

Eine dritte Partitionsmethode findet sich in der Delaunay-Triangulation [60], welche jedoch asymmetrisch und nicht-orthogonal arbeitet, indem die konvexe Hülle der Punktwolke raumfüllend in disjunkte k-dimensionale Simplexe<sup>1</sup> entsprechend des Delaunay-Kriteriums, nach dem sich im Umkreis eines Simplexes keine anderen Punkte der Punktwolke befinden dürfen, zerlegt wird. Damit ergibt sich ein Graph, der ein Supergraph des Nächstnachbargraphen<sup>2</sup>, der Alpha-Form (Abschnitt 2.4.4) sowie der konvexen Hülle<sup>3</sup> der Punktwolke ist und in  $O(n \log n)$  effizient konstruiert werden kann. Die Konstruktion lässt sich im Gegensatz zu den anderen Datenstrukturen für große Simulationsräume mit entsprechenden Divide-and-Conquer-Algorithmen parallelisieren, oder vor einer etwaigen periodischen Erweiterung einer Einheitszelle zum Simulationsraum durchführen. Eine Liste von Eigenschaften der Simplexe sowie einer Übersicht über die verschiedenen Konstruktionsmethoden ist in Anhang B.3 zu finden.

Delaunay-Triangulationen werden noch nicht direkt im KMC-Algorithmus für Off-Lattice-Systeme genutzt, doch sind sie aufgrund ihrer Beziehung zu Alpha-Formen für die Analyse von Oberflächen unentbehrlich (Abschnitt 3.4).

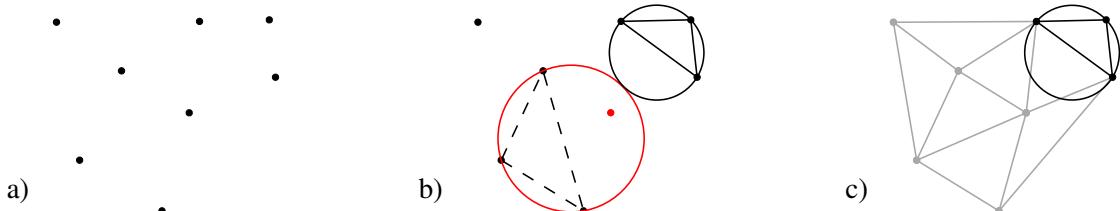


Abbildung 2.8.: In der Delaunay-Triangulation (c) einer Punktwolke (a) dürfen sich keine weiteren Punkte im Umkreis jedes Simplexes (b) befinden

#### 2.4.4. Alpha-Form

Delaunay-Triangulationen werden für Betrachtungen von Oberflächen interessant, da sie die konkave Oberfläche von Punktwolken über die Alpha-Form bestimmen können. Sie werden durch Vereinigung genau der Simplexe konstruiert, deren Umkreisradius  $r_d$  unterhalb einer frei

<sup>1</sup>Ein  $k$ -Simplex ist ein Objekt in  $k$  Dimensionen mit  $k + 1$  Eckpunkten, die untereinander mit geraden Kanten verbunden sind. Somit ist ein 1-Simplex eine Linie, ein 2-Simplex ein Dreieck, ein 3-Simplex ein Tetraeder, etc.

<sup>2</sup>Der Nächstnachbargraph verbindet alle Punkte des Graphen mit ihrem nächsten Nachbarn

<sup>3</sup>Die konvexe Hülle ist ein Körper aus Dreiecken, der alle Punkte der Punktwolke einschließt. Sie ergibt sich als Vereinigung einer vollständigen Triangulation. Siehe Abbildung 2.9

## 2. GRUNDLAGEN

wählbaren Grenze  $\alpha$  liegt, oder durch komplementäre Algorithmen, wie sie in Abbildung 2.9 veranschaulicht sind. Als Resultat ergibt sich eine Menge von Punkten und Dreiecken, welche die scheinbare Oberfläche der Punktfolke bilden und für weitere Untersuchungen wie die Bestimmung von Oberflächenrauheiten genutzt werden kann. Für Grenzwerte von  $\alpha$  ergibt sich für  $\alpha \rightarrow \infty$  die konvexe Hülle und für  $\alpha \rightarrow 0$  die Gesamtheit der Atome.

Alpha-Formen beschreiben ebenfalls Hohlräume und Poren innerhalb der Struktur und können für  $\alpha \approx r_{\text{bond}}$  sogar Kristalldefekte lokalisieren, die zuvor per Konnektivitätsprüfung der Alpha-Form von der Oberfläche isoliert werden müssen. Dabei sind Anwendungen auf auch periodische und teilperiodische Räume möglich.

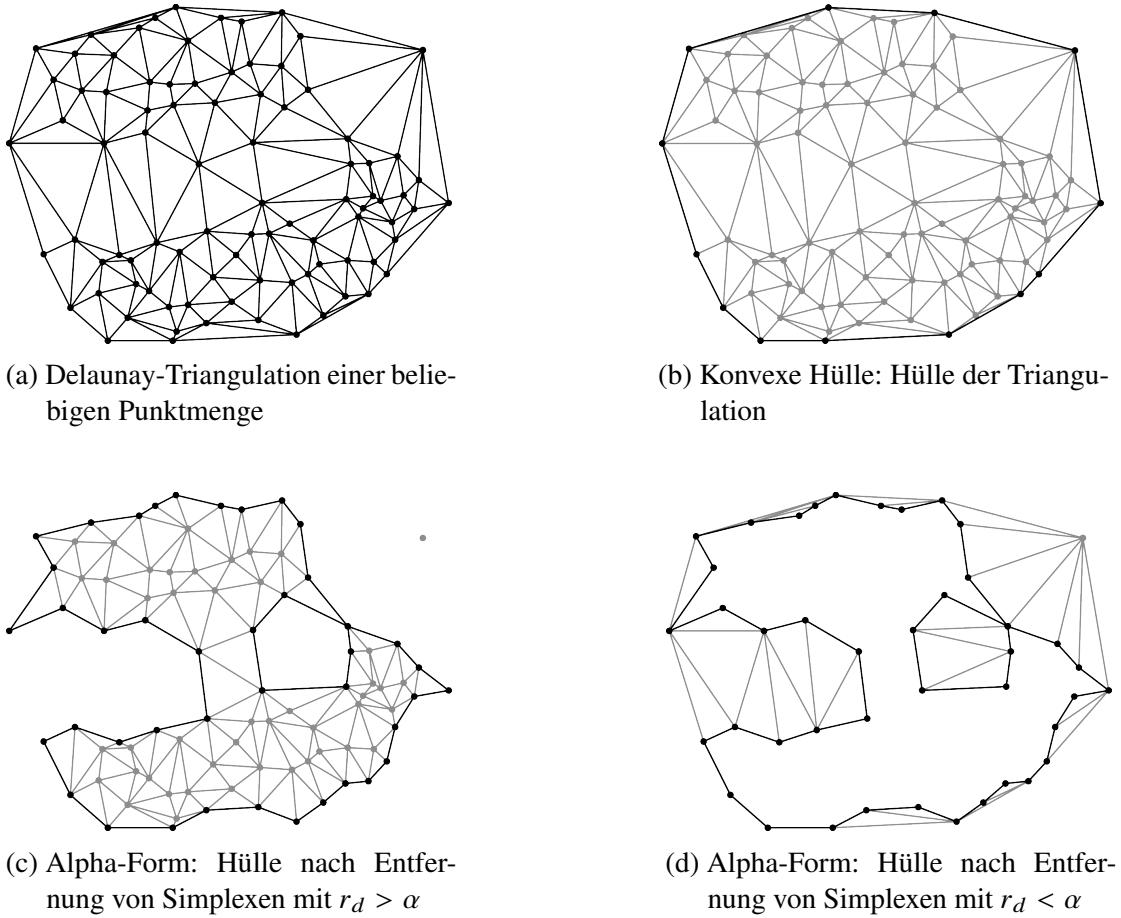


Abbildung 2.9.: Bestimmung der Oberfläche per Delaunay-Triangulation. Die Alpha-Form in (d) trianguliert auch Ausreißer-Punkte, zählt sie aber ebenfalls nicht zur Hülle

## 3. Methoden und Modelle

In diesem Kapitel wird zuerst auf den aktuellen Stand der Forschung eingegangen, bevor das Parsivald-Modell in Abschnitt 3.2 vorgestellt wird. Im Anschluss wird in Abschnitt 3.3 eine Laufzeitanalyse von Parsivald durchgeführt und die Einschränkungen im Parallelisierungsverhalten betrachtet. Zuletzt gibt Abschnitt 3.4 einen Überblick über die MD-Methoden und Vorgehensweisen bei den in Kapitel 4 durchgeführten molekulardynamischen Simulationen.

### 3.1. Stand der Forschung

Molekulardynamische und kinetische Monte Carlo-Methoden wurden wiederholt zur Simulation von verschiedenen Aspekten von Gasphasenabscheidungen zu Rate gezogen. Im Folgenden soll ein Überblick über die bisherigen Untersuchungen gegeben werden. Referenz [61] gibt einen Überblick über weitere Multiskalen-Modelle für Gasphasenabscheidungen, welche sich meist auf die Reaktor-Skala beschränken und keine strukturellen Eigenschaften modellieren.

#### 3.1.1. Anwendungen von KMC-Simulationen für die Gasphasenabscheidung

##### Dwivedi: gitterbasierte 2D-ALD

V. DWIVEDI und A. ADOMAITIS haben ein zweidimensionales KMC-Modell für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD entwickelt [62–64], um den Gasverbrauch und den GPC-Wert in Abhängigkeit der Partialdrücke der Precursorgase zu ermitteln und in eine Gasflusssimulation zur Kontrolle des Durchmessers von Mikroporen einzubinden. Dazu werden die Plätze eines hexagonalen Gitters auf die Spezies Sauerstoff, Hydroxyl und Aluminium aufgeteilt, Zustandsübergänge in Abhängigkeit der Besetzung der 6 Nachbarzellen definiert und Übergangsraten ausgehend von den Energiebarrieren der entsprechenden chemischen Reaktionen ermittelt. Aussagen über die Schichthöhe ergeben sich über die Festlegung des vertikalen Gitterabstandes anhand der Einheitszelle eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalles mit anschließender vertikaler Oberflächensuche.

Damit lassen sich zwar GPC-Werte und Precursorverbrauch in Annäherung bestimmen, doch ist durch das zweidimensionale Simulationsgitter keine strukturelle Aussage möglich, obwohl passend gewählte Ereignisse die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stöchiometrie erzwingen. Eigene Untersuchungen des Dwivedi-Modells resultierten in der Bildung von vertikalen, isolierten Al–O-Ketten sowie in der Verstärkung von Kratern und konnten die präsentierten GPC-Werte nicht reproduzieren.

##### Mazaleyrat: gitterbasierte 3D-ALD

Ähnlich zum Dwivedi-Modell nutzt auch das Modell von MAZALEYRAT ET AL. [65] zur Abscheidungssimulation von Dielektrika auf Silizium-Substraten ein Simulationsgitter, das allerdings in drei Dimensionen definiert ist, auf dem  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Spinell-basiert und als Annäherung der

### 3. METHODEN UND MODELLE

eigentlichen Atompositionen verstanden wird. Durch geschickte Indizierung der Gitterpunkte sind effiziente Wachstumssimulationen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit KMC-Methoden möglich, deren strikt kristalline Repräsentation die eigentlich amorphe Struktur nicht darstellen kann. Von den Autoren wurde keine Betrachtung der Rauheit, des Besetzungsgrades der Gitterplätze oder des Wachstumsverhaltens jenseits des dritten Schrittes veröffentlicht.

#### **Stamatakis: Oberflächen-Reaktionen mit Zacros**

Zwar handelt es sich beim gitterbasierten Zacros-Modell von der Forschergruppe um M. STAMATAKIS [55, 66, 67] um eine zweidimensionale Oberflächenbeschreibung für katalytische Reaktionen, doch liegt nahe, seinen effizienten graph-basierten Suchansatz für Ereignisse auch für Gasphasenabscheidungen nutzen zu wollen. Die Besonderheit von Zacros liegt in einer vereinheitlichten Formulierung der lokalen Zustände und Zustandsübergänge als Teilgraphen des Simulationsgitters, welche effizient durch Algorithmen zum Teilgraphen-Vergleich überprüft werden können. Ergänzt durch quantenmechanische Simulationen für die Bestimmung der Reaktionsraten ergibt sich ein Werkzeug zur stochastischen Simulation der Reaktionskinetik von Oberflächenprozessen. Die Kombination der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ansätze mit denen von Zacros ist Gegenstand des derzeit in Beantragung befindlichen EU-Projektes ACCELERATE, einem Konsortium zur ALD-Simulation bestehend aus dem Fraunhofer ENAS, der Gruppe um Stamatakis und weiteren Partnern.

#### **Clark: Off-Lattice-Simulationen von chemischen Gasphasenabscheidungen**

CLARK ET AL. [68] haben eine Off-Lattice-Methode zur Simulation von Diamantwachstum per CVD entwickelt, die auf der Kombination von KMC- mit Simulated Annealing per Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen (MMC) basiert, deren Energiewerte mit MD-Berechnungen gewonnen werden. Dafür wird die lokale Nachbarschaft jedes Adsorptions-Ereignisses unter den Zwangsbedingungen der chemischen Bindungen in MMC-Simulationen relaxiert, während hochfrequente Bewegungen von Wasserstoffatomen durch deren stochastische Verschiebung auf der Oberfläche beschrieben werden. Somit reduziert sich die Simulationszeit, doch müssen mögliche Ereignisse in Vorarbeit festgelegt werden, statt vom Modell dynamisch erkannt zu werden.

Dieses Modell ist dem im folgenden Abschnitt 3.2 vorgestellten Parsivald-Modell in seiner Funktionsweise ähnlich, welches eine thermische Relaxation der Ereignisorte per Molekulardynamik durchführt, um so freie Atombewegungen an der Oberfläche zu ermöglichen.

#### **Biehl: Off-Lattice-KMC von verspannten Kristallen**

In den Veröffentlichungen von BIEHL ET AL. [69] wird ein KMC-MD-Hybrid zur zweidimensionalen Off-Lattice-Simulation von Verspannungen in heteroepitaxial gewachsenen Kristallen vorgestellt, der neben Adsorptionsereignissen auch Oberflächendiffusionen betrachtet. Die Relaxation von Ereignisorten wird bei diesem Modell durch eine nicht näher benannte Energie minimierung der Position einzelner Atome durchgeführt. Zusätzlich findet in großen zeitlichen Intervallen eine kostspielige globale Energieminimierung statt, die laut der Autoren zur Stabilisierung notwendig ist, obwohl nur kleine Änderungen der Struktur durchgeführt werden. Da

die Anwendung in der Simulation von Kristallen liegt, wurden Lennard-Jones-Potentiale zur Darstellung von Kristallstrukturen gewählt, wodurch sich sehr stabile Strukturen aufgrund der glatten Energielandschaften ergeben. Damit ist nicht ersichtlich, ob sich diese Methode auch für komplizierte dreidimensionale Strukturen und Kraftfelder eignet.

### **Wolf: Transport-Simulationen in der Gasphase**

WOLF ET AL. [70,71] haben am Zentrum für Mikrotechnologien in Chemnitz in den vergangenen Jahren mit der KMC-Transportsoftware Kalypso [72] die physikalische Gasphasenabscheidung auf der Reaktor-Skala simuliert, um Aussagen über das Schichtwachstum in komplizierten makroskopischen Geometrien zu gewinnen. Beim Auftreffen eines Atomes an der Oberfläche wird es mit einer Wahrscheinlichkeit, die von der Teilchenenergie und dem Auftreffwinkel abhängt, adsorbiert oder reflektiert. Dafür wurde eine Liste zur Interpolation von Wahrscheinlichkeiten vorbereitet, indem das Auftreffen von Atomen an verschiedenen Punkten einer Gitter-Einheitszelle per MD simuliert und anhand der Ergebnisse vieler Simulationen die Wahrscheinlichkeiten bestimmt wurden. Damit ist diese Methode zur Simulation von epitaktischem Wachstum glatter Schichten geeignet, beschreibt aber weder rauhe Oberflächen noch amorphe Schichten. Der Aufwand für die Vorausberechnung steigt für kompliziertere Oberflächen stark an und ist mit der heutigen Rechenleistung nicht realisierbar.

### **Fazit**

KMC-Simulationen werden zur atomistischen Simulation von Gasphasenabscheidungen genutzt, doch sind die Atompositionen häufig auf die Punkte eines Simulationsgitters begrenzt. Damit können zwar große Simulationsräume effektiv betrachtet werden, doch werden realistische Beschreibungen der oftmals amorphen Materialien verhindert.

Vereinzelt existieren auch atomistische Off-Lattice-Ansätze für KMC-Simulationen, die für die Durchführung von Ereignissen häufig auf molekulardynamische Simulationen zurück greifen. Diese nutzen meist N-Teilchen-Potentiale in vergleichsweise kleinen Simulationsräumen, wodurch sich amorphe Strukturen oder Oxide nur unzuverlässig beschreiben lassen, doch beschränken sich die untersuchten Arbeiten ohnehin auf kristallines Wachstum oder Verspannungen in Kristallen.

### **3.1.2. Anwendung von MD-Simulationen für die Gasphasenabscheidung**

Molekulardynamische Simulationen werden seit vielen Jahrzehnten zur Bestimmung struktureller und thermodynamischer Eigenschaften verschiedener Materialien eingesetzt, aber nur selten zur Simulation von Gasphasenabscheidungen. Sie lassen sich aber zur Beschreibung von Teilspekten nutzen, wofür meist durch die Simulation periodischer Strukturen Rückschlüsse auf bestimmte Eigenschaften gezogen werden.

### **Gold**

CHAMATI ET AL. [73] haben das thermische Verhalten von Gold-Bulksystemen untersucht, wo hingegen CHUI ET AL. [74], LIU ET AL. [75] und SHIM ET AL. [76] strukturelle und

### 3. METHODEN UND MODELLE

thermodynamische Eigenschaften von Gold-Nanoclustern betrachtet haben. Veröffentlichungen zu MD-Simulationen von Aspekten der Gold-PVD finden sich ebenfalls vereinzelt, doch simulieren die meisten den Einschlag von Edelgas-Ionen auf dem Target mit Energien von 1 keV bis 400 keV [77, 78] oder tragen komplette Cluster statt einzelner Atome auf [79].

#### Kupfer und Nickel

Kupfer-Nickel-Multilagensysteme wurden unter anderem von FOILES ET AL. [80] simuliert, wobei der Einfluss der Sputterenergie der Atome auf die Rauheit der abgeschiedenen Oberflächen und Schichten hauptsächlich von ZHOU ET AL. [81] untersucht wurde. Der durch unterschiedliche Bindungslängen entstehende Versatz zwischen den Kupfer- und Nickel-Kristallen wurde von RAO ET AL. [82] simuliert.

#### Silizium

Für Silizium finden sich thermodynamische Expansions-Simulationen von BUDA ET AL. [83] sowie Untersuchungen von INSEPOV ET AL. [77] zur Auswirkung von gerichteten Cluster-Einschlägen in Abhängigkeit der Einschlagsenergie. DALLA TORRE ET AL. [84] haben außerdem die Oxidierung von Silizium-Nanopartikeln mit Drei-Teilchen-Potentialen simuliert.

#### Aluminiumoxid

Für amorphe und kristalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bulksysteme finden sich Simulationsergebnisse von ALVAREZ ET AL. [85, 86] und von GUTIERREZ ET AL. [87] sowie für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen von ADIGA ET AL. [88]. Sowohl Schmelzen als auch amorphes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden unter anderem von GUTIERREZ ET AL. [89] und VASHISHTA ET AL. [90] simuliert. RUSSO ET AL. [91] haben erfolgreich Oberflächen-Reaktionen zwischen einem Aluminium-Cluster und Wassermolekülen unter Nutzung der ReaxFF-Formulierung simuliert, während PURI ET AL. [92] das Schmelz- und Diffusionsverhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ummantelten Al-Nanopartikeln untersuchten. Diese Vielfalt an Simulationen zeigt sich jedoch nicht in der Zahl der veröffentlichten Potentialparametrisierungen, von denen nur eine kleine Zahl für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Simulationen zur Verfügung stehen.

#### Fazit

Die Untersuchungen von Gasphasenabscheidungsprozessen mittels Molekulardynamik beschränken sich aufgrund der langen Relaxationszeiten und des Rechenaufwandes unter Nutzung reaktiver Kraftfelder. Wenige Untersuchungen simulieren deshalb mehr als 50 000 Atome, weshalb sich besonders bei der Bestimmung struktureller Eigenschaften Finite Size-Effekte bemerkbar machen können. Darüber hinaus werden einige der genutzten Potentialparametrisierungen nicht veröffentlicht, wodurch die entsprechenden Ergebnisse nicht reproduzierbar oder auf andere Probleme übertragbar sind. Dem steht die Vielzahl von verschiedenen Parametrisierungen gegenüber, von denen jede einzelne nur auf ein spezielles Problem anwendbar ist. Eine Suche nach EAM-Kraftfeldern für Kupferatome in der Potentialdatenbank des NIST [43] ergibt beispielsweise eine zweistellige Zahl an Kupfer-Parametrisierungen, die einzeln hinsichtlich eigener Problemstellungen überprüft werden müssen (Abschnitt 4.2).

## 3.2. Parsivald-Modell

Parsivald (Parallel Atomistic Reaction Simulator for Vapor and Atomic Layer Depositions) entstand 2012 als namenloses Resultat meiner Bachelorarbeit [42] am Fraunhofer ENAS mit dem Ziel der Simulation von Atomlagenabscheidungs-Prozessen. Das Programm war beschränkt auf die atomistische Simulation von Metalloxid-ALD mittels MEAM-Potentialen, die in dieser Arbeit auf PVD und CVD mit beliebigen Potentialen erweitert wurde.

### 3.2.1. Zielsetzung für Parsivald

Das vorgestellte Parsivald-Modell vereint die Stärken von MD- und KMC-Methoden, um so Gasphasenabscheidungen in großen Simulationsräumen mit atomistischer Genauigkeit zu simulieren. Ein wesentliches Ziel ist, die strukturellen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten auch für große Oberflächen in effizienten Rechnungen gut wiederzugeben. Dabei soll nicht nur die Untersuchung flächiger Abscheidungen sondern auch die Untersuchung des Wachstums an beziehungsweise in dreidimensionalen Nanostrukturen, wie etwa Stufen, Gräben und Poren ermöglicht werden. Dazu müssen relativ große Strukturen von  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$  bis  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  und Schichtdicken bis zu 20 nm (200 ALD-Zyklen) in akzeptabler Rechenzeit (einige Tage bis wenige Wochen) simuliert werden können. Die Simulationsräume enthalten dann bis zu  $1 \times 10^9$  Atome, liegen also bis zu 5 Größenordnungen über den Möglichkeiten reiner MD-Simulationen. Durch die Nutzung massiver Parallelisierung werden zudem atomistische Simulationen über eine Simulationszeit von mehreren Minuten ermöglicht.

### 3.2.2. Beschreibung des Parsivald-Modells

Der Grundgedanke von Parsivald besteht in der Aufteilung der Simulation in mehrere Skalen. So ergeben sich zwei zeitliche Skalen durch die hohe Geschwindigkeit der Adsorptionen im Kontrast zu der niedrigen Frequenz, in der diese in direkter Nachbarschaft auftreten. Einzelne Adsorptionen werden durch KMC-Ereignisse dargestellt, in welchen die Nachbarschaft des Adsorptionsortes (MD-Box) aus der globalen Struktur extrahiert, einem MD-Prozess zur Berechnung übergeben und anschließend wieder in die globale Struktur zurückgeführt wird (Abbildung 3.1). Die MD-Simulation führt in der Regel eine Relaxierung der Oberfläche im kanonischen Ensemble durch, doch sind auch Strukturoptimierungen möglich.

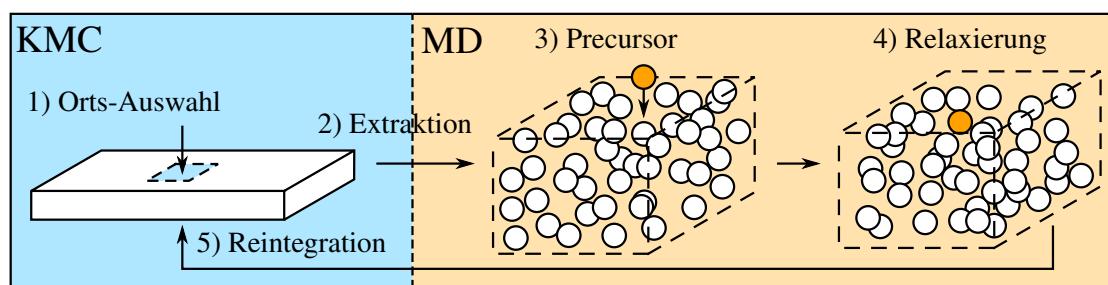


Abbildung 3.1.: Schema einer Adsorption in Parsivald, verteilt auf KMC und MD

### 3. METHODEN UND MODELLE

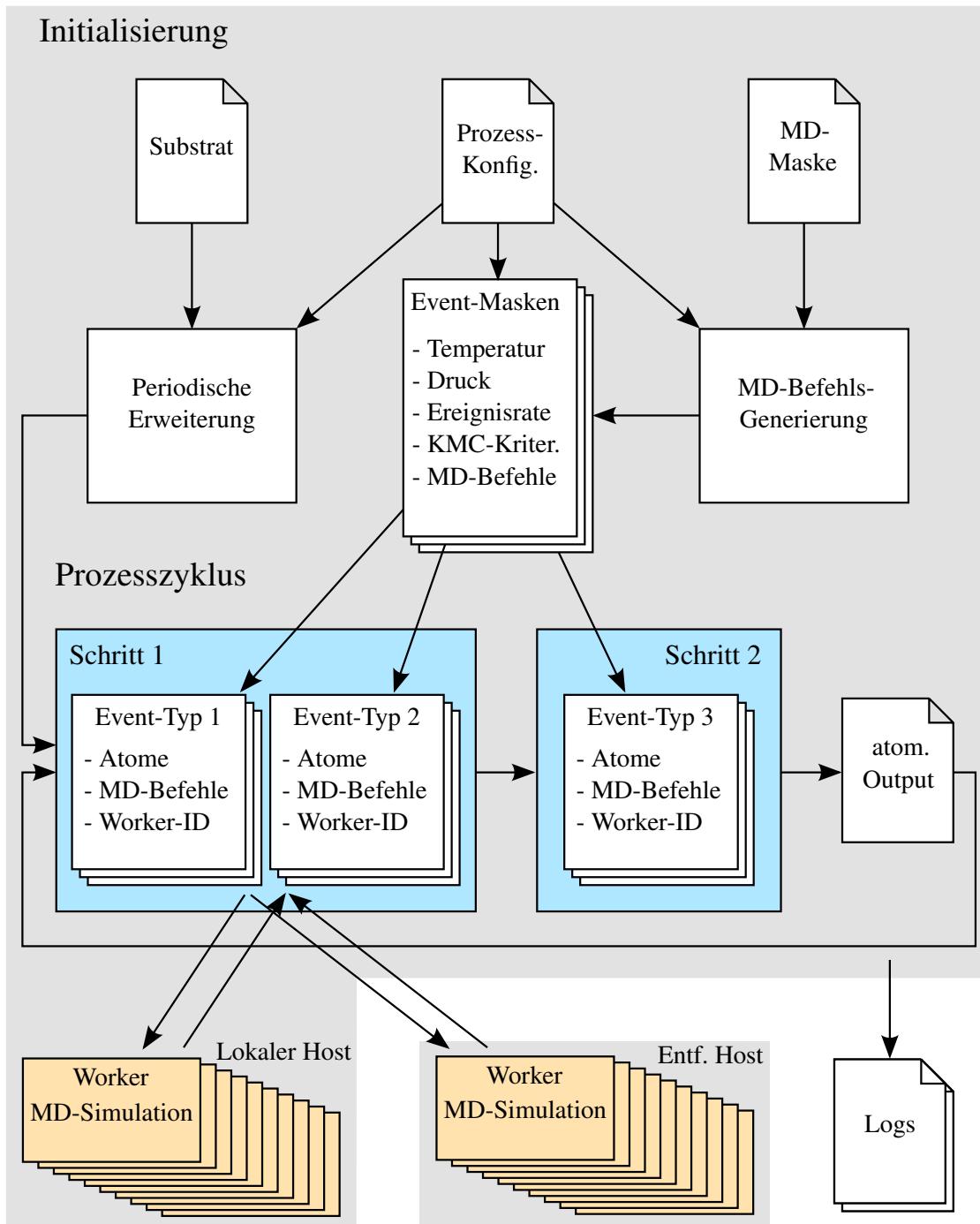


Abbildung 3.2.: Funktionsweise des Parsivald-Programmes. Event-Typen unterscheiden sich durch die MD-Simulation (Relaxation, Reaktion) oder das Precursorgas. Siehe auch Abbildung 3.3.

### 3.2. PARSIVALD-MODELL

Abbildung 3.2 stellt die Funktionsweise einer gesamten Parsivald-Simulation vor, die im Wesentlichen aus Vor- und Nachbereitung sowie einer Prozessschleife besteht, in der nacheinander komplett KMC-Simulationen (Parsivald-Schritte) durchgeführt werden. Innerhalb der Parsivald-Schritte werden mögliche Adsorptionen, Ligandenaustausch-Reaktionen oder Relaxationen als KMC-Ereignisse verwaltet, welche auf eine dünne Oberflächenschicht begrenzt sind. Nach jedem Ereignis wird eine rechenaufwendige Konnektivitätsprüfung an den Ereignisorten durchgeführt, um desorbierte Atome zu erkennen und von der Oberfläche auszuschließen. Damit werden Diffusionen in das Material oder auf seiner Oberfläche unterbunden, dafür jedoch eine effiziente Host-Worker-Parallelisierung ermöglicht.

Als Eingaben der Simulation dienen das Substrat, eine Sammlung verschiedener Prozessparameter wie Prozesstemperaturen, Expositionszeiten und Abscheidungsmodi (Abbildung 3.3), MD-Befehlslisten mit Platzhaltern (MD-Masken) sowie die Potentialparametrisierung. In die MD-Masken werden im Verlauf der Simulation die Eigenschaften der Ereignisse eingetragen, bevor sie als Steuerbefehle an die MD-Simulationen übergeben werden. Die Ausgabe erfolgt kontinuierlich in Ereignis-Logs sowie nach jedem Parsivald-Schritt in einem atomistischen Dateiformat, über das strukturelle Eigenschaften bestimmt werden können.

Eine typische Abscheidungs-Simulation verläuft nach folgendem Schema: Zuerst wird das Substrat aus einer Datei gelesen und periodisch auf die Größe des Simulationsraums erweitert. Das Substrat muss xy-periodische Anschlussbedingungen und eine Mindesthöhe entsprechend der Größe der MD-Box erfüllen und stabil gegenüber den genutzten MD-Potentialen sein. Es lassen sich ansonsten beliebige heterogene und strukturierte Substrate verwenden. Pro Precursorart und Schritt (Halbzyklus für ALD) wird eine Ereignismaske vorbereitet, welche die physikalischen und numerischen Parameter inklusive der MD-Masken beinhaltet. Anschließend beginnt die Hauptschleife mit dem ersten Parsivald-Schritt, in dem mögliche Ereignisse auf der Oberfläche gesucht werden, die vom KMC-Algorithmus nacheinander ausgewählt und von MD-Workern möglichst parallel simuliert werden. Bei Erreichen der vorgegebenen Simulationszeit startet der nächste Schritt im Zyklus. Die Abscheidungssimulation endet nach einer vorgegebenen Anzahl von Zyklen oder bei vollständiger Füllung des Simulationsraumes mit Atomen.

Mit diesem Schema lassen sich auch CVD- und PVD-Prozesse simulieren, indem der Zyklus dem zu simulierenden Prozesse angepasst wird (Abbildung 3.3). Die Ereignisraten ergeben sich für PVD-Prozesse aus der Adsorptionsrate der Atome auf der Oberfläche, für CVD und ALD hingegen aus der Arrhenius-Gleichung.

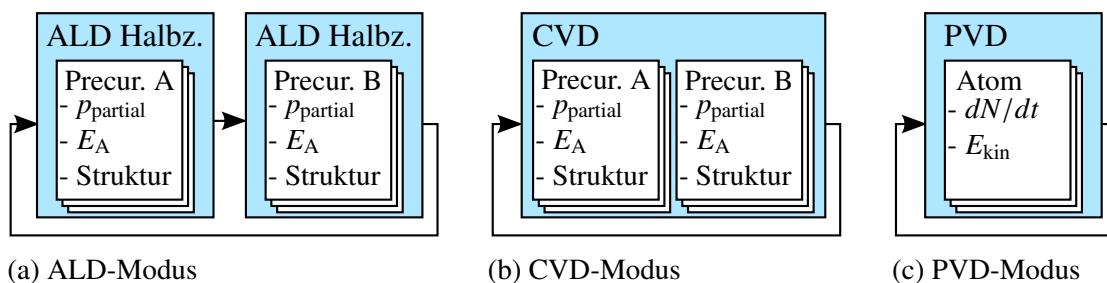


Abbildung 3.3.: Parsivald-Zyklen für ALD, CVD und PVD. Atomistische und statistische Ausgaben erfolgen nach jedem Schritt. ALD (a) nutzt einen Schritt pro Halbzyklus.

### 3. METHODEN UND MODELLE

#### 3.2.3. Annahmen und Einschränkungen

Die folgenden Annahmen werden getroffen, um stabile Prozesse mit guter Skalierbarkeit auf großen Zeit- und Raumskalen beschreiben zu können:

1. Alle Ereignisse finden auf der Oberfläche statt
2. Ereignisse sind zeitlich und räumlich getrennt
3. Oberflächendiffusion ist vernachlässigbar
4. Bulkdiffusion ist vernachlässigbar

Die Beschränkung des Modelles auf diffusionsarme Oberflächenabscheidungen ergibt sich aus der Notwendigkeit, Bereiche des Simulationsraumes im statischen Gleichgewicht, in dem keine Ereignisse statt finden, zugunsten der Rechenzeit bei der MD-Simulation zu vernachlässigen. Das betrifft die Gasphase und den größten Teil des Bulkmaterials ebenso wie abgeschirmte Bereiche der Oberfläche. Für Prozesse, welche die oben aufgelisteten Annahmen nicht unterstützen, degeneriert Parsivald zu einer reinen MD-Simulation mit enormem Overhead. Ein beschränktes Maß an Oberflächendiffusion lässt sich zwar mit längeren Relaxationszeiten und separaten Relaxations-Ereignissen behandeln, allerdings kann aufgrund der begrenzten Größe der MD-Boxen nur die Diffusion weniger Atome behandelt werden kann.

Weiterhin ist Parsivald auf die zugrunde liegende Molekulardynamik beschränkt. So lassen sich nur Systeme simulieren, für die Potentialparametrisierungen existieren, die sowohl Bulksysteme als auch Oberflächen darstellen können, wie es bei EAM- und vielen ReaxFF-Potentialen der Fall ist. ReaxFF-Potentiale sind um mehrere Größenordnungen rechenaufwendiger als EAM-Potentiale, welche in gleichem Maße rechenaufwendiger als Paarpotentiale sind, weshalb große Systeme nicht mehr mit reiner Molekulardynamik berechenbar sind [20] und sich die Effizienz von Parsivald bemerkbar macht.

Werden zusätzlich Moleküle und deren Reaktionen mit Oberflächenliganden dargestellt, lassen sich Precursor-Oberflächen-Reaktionen direkt in Parsivald simulieren. Andernfalls muss der Precursor über sein abzuscheidendes Zentralatom und zusätzliche Mechanismen wie explizite sterische Hinderung angenähert werden. Die Suche nach Ereignisorten würde dann über exponierte Oberflächenatome und Revisionslisten statt über Oberflächenliganden angenähert. Eine tatsächliche Anwendbarkeit beider Methoden muss für jeden Prozess einzeln abgeschätzt werden, da die nun fehlenden Precursorliganden strukturell entscheidend für den Aufbau der abgeschiedenen Schicht sein können.

#### 3.2.4. Erweiterungen im Rahmen der Masterarbeit

Mit der vorliegenden Arbeit wurde das Parsivald-Modell und seine Implementierung um PVD- und CVD-Modi (Abbildung 3.3), eventgebundene sterische Hinderung zum Zweck der CVD-Simulation, ein allgemeines Konfigurationsformat und allgemeine MD-Masken erweitert. Intern kam die Unterstützung verschiedener atomistischer Dateiformate, die Einbettung der LAMMPS-Umgebungsvariablen zur Potentialsuche, globale und lokale Suchpfade für alle Eingabedateien und ein interner sowie beliebig viele externe Workerpools dazu. Ein standardisiertes Buildsystem sorgt für schnelle und sichere Kompilierung der Software, und eine Vielzahl externer Werkzeuge

zur Vorbereitung und Analyse von Prozessen ermöglicht schnelle Zyklen der Parameteroptimierung und Auswertung. Die entwickelten Werkzeuge beinhalten Programme zur Konvertierung zwischen atomistischen Dateiformaten, zur Korrektur von Konvertierungsfehlern, zur Bestimmung von Alpha-Formen und radialen Verteilungsfunktionen und deren Auswertung, sowie zur allgemeinen Manipulation und Auswertung von atomistischen Dateien.

Diese Änderungen ermöglichen eine einfache Vorbereitung, Simulation und Untersuchung verschiedener Prozesse und eine aussagekräftigere Analyse der Ergebnisse. Auch eine automatisierte Optimierung der Simulation durch selbstständige Anpassung der Prozessparameter wie Temperatur, Druck und Expositionszeit oder MD-spezifischer Parameter wie Thermostatt-dämpfung, Relaxationsdauer oder Zeitschrittweite ist mittels des Konfigurationsmechanismus' denkbar.

### 3.2.5. Behandlung von fehlerhaften Ereignissen

Parsivald-Simulationsläufe geben neben der atomistischen Struktur verschiedene Statistiken und Werte in Form von Daten- und Logdateien aus. Das beinhaltet die Zahl der versuchten, erfolgreichen und fehlgeschlagenen Ereignisse, laufende Worker, überlagerte und deshalb zurückgestellte Ereignisse und die Anzahl aller Atome. Optional lässt sich eine Verteilung der Häufigkeit eines Zugriffes auf Positionen in der xy-Ebene angeben, um bei reaktiven Prozessen die Auswahlkriterien von Ereignisorten zu prüfen. Anhand der atomistischen Struktur lassen sich Oberflächenrauheiten, Porenverteilungen, Dichten, Schichtdicken und Eigenschaften eventueller Kristalle bestimmen (Abschnitt 3.4).

Die Auswertung der Abbruchrate, also des Verhältnisses von fehlgeschlagenen Ereignissen zu versuchten Ereignissen, ist besonders bei der Optimierung von Prozessparametern wichtig, da sich über sie Fehler in der Prozesskonfiguration oder in der gebildeten Struktur frühzeitig erkennen lassen. Ein Abbruch ist dabei eine MD-Simulation, die abstürzt, ihre Zeitbegrenzung erreicht oder zur Desorption von Atomen und Molekülen führt. Da die LAMMPS-Bibliothek mit einer geringen Wahrscheinlichkeit unvorhergesehen und ohne Fehlernachrichten abstürzen kann, obwohl die Simulation selbst erfolgreich verlaufen wäre, werden fehlgeschlagene MD-Boxen einem zweiten Prozess zur Simulation übergeben. Schlägt auch diese fehl, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit ein struktureller oder methodischer Fehler vor. In der aktuellen Implementierung gilt das Herausschlagen von Atomen aus der Oberfläche, wie es bei Sputter-Prozessen statt finden kann [81], als Abbruch, weshalb in der vorliegenden Arbeit geringe Teilchenenergien oder schnelle Thermostatt-dämpfungen eingesetzt werden.

Da bei Abbrüchen bereits ausgewählte Ereignisse verworfen und somit die Abscheidungsraten leicht unterschätzt werden, müssen die Ereignisraten dynamisch entsprechend der mittleren oder erwarteten Abbruchrate angepasst werden. Für CVD-Simulationen ist eine Anpassung der Ereignisraten in der Regel nicht notwendig, da fehlerhafte MD-Ereignisse auf eine versehentliche Auswahl eines Ereignisortes zurück zu führen sind. Die Auswahlkriterien der Ereignisorte sollten alle potentiellen Ereignisse beinhalten, wobei einige weitere Orte versehentlich ausgewählt werden können, die keine Adsorptionen zulassen. Eine präzisere Beschreibung der Nachbarschaft und des Bindungszustandes eines Atomes könnte helfen, die Auswahlkriterien zu präzisieren. Bisherige Parsivald-Simulationen zeigen Abbruchraten von < 1 % für stabile Prozesse, wo hingegen fehlerhaft eingestellte Simulationen Werte > 10 % aufweisen.

### 3.3. Laufzeitanalyse von Parsivald-Simulationen

Für Parsivald-Simulationen ergeben sich verschiedene Einschränkungen, etwa in der Größe des Simulationsraumes oder der Laufzeit von MD-Simulationen, welche die Zahl der Parallelen Worker beschränken und die parallele Laufzeit erhöhen. Nachfolgend wird deshalb eine Laufzeitanalyse von Parsivald unter Berücksichtigung diverser Größen durchgeführt.

Wie bei Laufzeitanalysen üblich, werden Laufzeiten mit  $T$  bezeichnet und sollten nicht mit Temperaturen verwechselt werden. Weiterhin bezeichnet die *Größe* des Simulationsraumes oder der MD-Box nachfolgend die Fläche des Raumes anstatt des Volumens, da die Laufzeit im Parsivald-Modell unabhängig von der Höhe der Schicht ist.

#### 3.3.1. Ereignis-Laufzeit $T_E$

Die Auswahl eines Ereignisses in KMC-Algorithmen ist mit einer Laufzeit  $T_E$  verbunden, die sich aus der Laufzeit von Suchoperationen  $T_{KMC}$ , der Laufzeit von Serialisierungen und Deserialisierungen zur Datenübertragung zwischen Host und Worker  $T_{Ser.}$  und  $T_{Des.}$  sowie der Laufzeit für die Konnektivitätsprüfung  $T_{Konn.}$  zusammen setzt. Damit bezeichnet sie die Zeit, die der Host-Prozess in parallelen Parsivald-Simulationen für ein Ereignis aufbringt.

$$T_E = T_{KMC} + T_{Ser.} + T_{Des.} + T_{Konn.} \quad (3.1)$$

Aufgrund des Buffer-Verhaltens der C-Bibliothek sind  $T_{Ser.}$  und  $T_{Des.}$  bereits minimal, sodass Ansatzpunkte für Optimierungen nur bei den KMC-Suchoperationen (Abschnitt 2.4) sowie bei der Konnektivitätsprüfung, welche mit  $O(N^2)$  zur Zahl der Atome in der MD-Box  $N$  am stärksten skaliert, bestehen.

#### 3.3.2. Ereignis-Durchsatz $R_E$

Als Ereignis-Durchsatz  $R_E$  wird nachfolgend die Zahl der vom Host zur MD-Berechnung maximal bereit gestellten Ereignisse pro Zeiteinheit bezeichnet. Damit handelt es sich eigentlich um eine Rate von Ereignissen, die jedoch nicht mit der Ereignisrate aus dem KMC-Formalismus (Abschnitt 2.3) verwechselt werden sollte. In der aktuellen Implementierung führt ein einziger serieller Host-Prozess alle Vor- und Nachbereitungen von Ereignissen durch, weshalb gilt:

$$R_E = \frac{1}{T_E} \quad (3.2)$$

#### 3.3.3. MD-Laufzeit $T_{MD}$

Die Zeit, die ein Worker zur MD-Simulation eines Ereignisses aufbringt, wird im Folgenden als MD-Laufzeit  $T_{MD}$  bezeichnet. Sie ist hauptsächlich von den benutzten Kraftfeldern abhängig, wird jedoch auch durch die durchgeführten MD-Operationen, die Relaxationszeit, sowie die Größe der MD-Box und die damit verbundene Zahl der Atome beeinflusst. Vom KMC-Algorithmus ist sie hingegen unabhängig.

### 3.3.4. Worker-Laufzeit $T_{\text{worker}}$

Die Worker-Laufzeit ergibt sich aus der MD-Laufzeit und der Zeit zur Deserialisierung der Anfangsbedingungen und zur Serialisierung der Ergebnisse. Da hier die MD-Laufzeit dominiert, wird diese zur Berechnung abgeleiteter Größen genutzt.

$$T_{\text{worker}} = T_{\text{Ser.}} + T_{\text{Des.}} + T_{\text{MD}} \approx T_{\text{MD}} \quad (3.3)$$

### 3.3.5. Serielle Laufzeit $T_1$

Die serielle Laufzeit  $T_1$  bezeichnet die Laufzeit eines Programmes unter Nutzung eines einzigen Prozesses. Damit ist sie von der vernachlässigbaren Laufzeit zur einmaligen Vorbereitung  $T_{\text{start}}$  und den Ereignis- und MD-Laufzeiten  $T_E$  und  $T_{\text{MD}}$  sowie der Zahl der Ereignisse  $N_E$  abhängig.

$$T_1 = T_{\text{start}} + N_E \cdot (T_E + T_{\text{MD}}) \quad (3.4)$$

$$\approx N_E T_E + N_E T_{\text{MD}} \quad (3.5)$$

### 3.3.6. Anzahl der parallelen Prozesse $p$

Parsivald-Simulationen werden in einen Host-Prozess und  $p - 1$  Workerprozesse eingeteilt, woraus sich insgesamt  $p$  parallele Prozesse ergeben. Die oberen Schranken  $p_{\max}$  liegen dabei in Abhängigkeit der Größe des Simulationsraumes in der maximalen Abdeckung der Oberfläche mit MD-Boxen sowie im Ereignis-Durchsatz des Host-Prozesses. Für kleine Simulationsräume lässt sich die maximale Anzahl von Ereignissen  $p_{\max,1} - 1$  aus der dichtesten Packung von nicht-überlappenden, meist quadratischen MD-Boxen der Breite  $w_{\text{MD}}$ , Tiefe  $d_{\text{MD}}$  und Fläche  $A_{\text{MD}} = w_{\text{MD}} \cdot d_{\text{MD}}$  im Simulationsraum ( $w_{\text{sim}}$ ,  $d_{\text{sim}}$ ,  $A_{\text{sim}}$ ) abschätzen:

$$p_{\max,1} = \left\lfloor \frac{w_{\text{sim}}}{w_{\text{MD}}} \right\rfloor \cdot \left\lfloor \frac{d_{\text{sim}}}{d_{\text{MD}}} \right\rfloor + 1 \approx \left\lfloor \frac{A_{\text{sim}}}{A_{\text{MD}}} \right\rfloor + 1 \quad (3.6)$$

Bei großen Simulationsräumen ergibt sich die obere Schranke aus dem Ereignis-Durchsatz des Hauptprozesses in Verbindung mit der Laufzeit der MD-Simulationen:

$$p_{\max,2} = R_E \cdot T_{\text{MD}} + 1 = \frac{T_{\text{MD}}}{T_E} + 1 \quad (3.7)$$

Somit bestimmt sich  $p_{\max}$  als Minimum der beiden oberen Schranken  $p_{\max,1/2}$ .

$$p_{\max} = \min \left( \left\lfloor \frac{A_{\text{sim}}}{A_{\text{MD}}} \right\rfloor, \frac{T_{\text{MD}}}{T_E} \right) + 1 \quad (3.8)$$

### 3.3.7. Workerdichte $\rho_{\text{worker}}$

Ein Parsivald-spezifisches Leistungsmaß ergibt sich mit der Workerdichte, welche das Verhältnis der mittleren Anzahl der aktiven Worker  $p - 1$  zur maximalen Zahl gleichzeitiger Ereignisse im Simulationsraum  $p_{\max,1} - 1$  beschreibt und somit auch für verschiedene Kraftfelder und

### 3. METHODEN UND MODELLE

Substratgrößen vergleichbar ist. Aufgrund der stochastischen Verteilung der Ereignisorte werden in Simulationsläufen nur zwischen 10 % und 40 % für  $\rho_{\text{worker}}$  erreicht (siehe Anhang C.3).

$$\rho_{\text{worker}} = \frac{p - 1}{p_{\max,1} - 1} \quad (3.9)$$

#### 3.3.8. Parallele Laufzeit $T_p$

Die parallele Laufzeit  $T_p$  bezeichnet die Laufzeit eines Programmes unter Nutzung von  $p$  parallelen Prozessen. Neben den MD-Workern muss dabei auch der Hauptprozess beachtet werden, der die KMC-Operationen verwaltet, sodass die MD-Simulationen auf nur  $p - 1$  Prozesse aufgeteilt werden. Durch Synchronisation von Hauptprozess und Workerpools bildet sich die parallele Laufzeit aus dem Maximum der Host- und Worker-Laufzeiten.

$$T_p = T_{\text{start}} + \max \left( N_E T_E, \frac{N_E T_{\text{MD}}}{p - 1} \right) \approx \frac{N_E T_{\text{MD}}}{p - 1} \quad (3.10)$$

#### 3.3.9. Speedup $S_p$

Beim Speedup handelt es sich um ein für Laufzeitanalysen übliches Maß, welches sich aus dem Verhältnis der linearen Laufzeit zur parallelen Laufzeit bildet.

$$S_p = \frac{T_1}{T_p} = (p - 1) \frac{(T_E + T_{\text{MD}})}{T_{\text{MD}}} \quad (3.11)$$

$$= p - \frac{p_{\max,2} - p}{p_{\max,2}} \quad (3.12)$$

Bei Parsivald-Läufen mit wenigen Workern ist der Speedup somit sublinear, nimmt aber für große Simulationsräume mit  $p = p_{\max,2}$  theoretisch einen idealen Speedup von  $S_{\max} = p_{\max,2} = p$  an.

#### 3.3.10. Parallele Effizienz $E_p$

Die parallele Effizienz  $E_p$  ist als Verhältnis aus dem Speedup  $S_p$  zur Zahl der Prozesse  $p$  definiert:

$$E_p = \frac{S_p}{p} = 1 - \frac{p_{\max,2} - p}{p(p_{\max,2} - 1)} \quad (3.13)$$

Somit ergibt sich für  $p = p_{\max,2}$  mit  $E_{\max} = 1$  eine ideale Effizienz, die auf volle Auslastung für  $p_{\max}$  Prozesse bei vernachlässigbarem Overhead hinweist.

#### 3.3.11. Auswertung der Laufzeitparameter

Die Parallelisierung von Parsivald-Simulationen lässt sich über die Größe der als quadratisch angenommen Simulationsräume  $w_{\text{sim}}$ , die Ereignis-Laufzeit  $T_E$  und die MD-Laufzeit  $T_{\text{MD}}$  beeinflussen. Einen geringeren Einfluss haben die Größe der MD-Box  $w_{\text{MD}}$  und die mittlere Workerdichte  $\rho_{\text{worker}}$  des Prozesses, welche ergänzend in Anhang C.3 untersucht werden. Im allgemeinen Fall muss ein Gleichgewicht zwischen  $T_E$ ,  $T_{\text{MD}}$ ,  $w_{\text{sim}}$  und  $p$  gefunden werden.

Das Skalierungsverhalten von Parsivald teilt sich anhand der Raumgröße  $w_{\text{sim}}$  in zwei Bereiche ein. Für *kleine Räume* mit  $w_{\text{sim}} \leq w_{\text{eff}}$  determiniert  $p_{\max,1}$  das Skalierungsverhalten, wohingegen für *große Räume* ( $w_{\text{sim}} \geq w_{\text{eff}}$ )  $p_{\max,2}$  dominiert. Die effiziente Raumgröße  $w_{\text{eff}}$  entspricht dabei einer kritischen Raumgröße, an der ein Knick in den Abbildungen 3.4, 3.5 und 3.6 erkennbar ist.

Die effiziente Größe  $w_{\text{eff}}$  lässt sich anhand der maximalen Workerdichte  $\rho_{\text{worker,max}}$  bestimmen. Liegt diese oberhalb einer aus Erfahrungen gewonnenen Grenze von 10 %, wird von einem effizienten Prozess im Sinne der parallelen Effizienz ausgegangen. Es gilt dann aufgrund der Beziehungen aus Gleichungen 3.8 und 3.9:

$$w_{\text{eff}} \sim T_{\text{MD}} \quad (3.14)$$

$$w_{\text{eff}} \sim T_{\text{E}}^{-1} \quad (3.15)$$

Für die aktuelle Implementierung ergibt sich für EAM-Potentiale mit  $T_{\text{MD}} = 5$  s die effiziente Größe als  $w_{\text{eff}} = 150$  nm und für ReaxFF-Potentiale mit  $T_{\text{MD}} = 50$  s als  $w_{\text{eff}} = 400$  nm. Unter Optimierung des Hostprozesses zu  $T_{\text{E}} = 3$  ms sind theoretisch  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  große Räume effizient berechenbar, doch ist hierbei die Zahl der notwendigen Prozessoren zu beachten.

Dieser Einfluss ist auch in Abbildung 3.5 zu erkennen, bei der eine Verschiebung von  $w_{\text{eff}}$  mit einer Verschiebung des Knicks einher geht und somit mehr Prozesse für große Räume zulässt. Durch Extrapolierung sind Werte von mehr als 10 000 Prozessen zur effizienten Simulation von  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  großen Räumen ersichtlich, welche die technischen Grenzen aktueller Rechencluster übersteigen. Die maximale Zahl der Prozesse in kleinen Räumen wird hingegen ausschließlich über die Größe der MD-Box  $w_{\text{MD}}$  bestimmt, welche zur Reduktion der Gesamt-Laufzeit nach Möglichkeit minimal gewählt wird.

Für die Gesamt-Laufzeit ergibt sich ein konstantes Skalierungsverhalten für kleine Räume, während große Räume lineares Verhalten mit der Größe der Oberfläche zeigen. Die Laufzeit  $T_p$  ist also unabhängig von  $w_{\text{sim}}$ , solange  $w_{\text{sim}} \leq w_{\text{eff}}$  gilt. Für große Räume mit  $w_{\text{sim}} > w_{\text{eff}}$  ist die Gesamt-Laufzeit  $T_p$  außerdem von der MD-Laufzeit unabhängig, was sich durch die gegenseitige Aufhebung von  $T_p \sim T_{\text{MD}}$  und  $p_{\max} \sim T_{\text{MD}}$  über die Beziehung  $T_p \sim p^{-1}$  ergibt. Mit der MD-Zeit steigt also die maximale Zahl der Worker linear, wodurch mehr Ereignisse gleichzeitig bearbeitet werden und so alle zu simulierenden Ereignisse des Parsivald-Zyklus' theoretisch in der selben Zeit  $T_p$  abgearbeitet werden können, sofern eine ausreichende Zahl von Prozessen zur Verfügung steht.

### 3.3.12. Fazit

Eine theoretische Analyse Laufzeit und Skalierbarkeit von Parsivald zeigt, dass für kleine Simulationsräume konstante parallele Laufzeiten  $T_p$  unabhängig von der Größe der Oberfläche ermöglicht werden, wohingegen für große Simulationsräume eine ideale parallele Effizienz  $E_{\max} = 1$  für bis zu  $p_{\max}$  parallele Prozesse möglich ist. Die Grenze zwischen diesen Bereichen lässt sich als effiziente Raumgröße  $w_{\text{eff}}$  ermitteln, welche den größten Simulationsraum beschreibt, der in minimaler Laufzeit simuliert werden kann. Damit eignet sich Parsivald für effiziente atomistische Simulationen von Abscheidungsprozessen.

### 3. METHODEN UND MODELLE

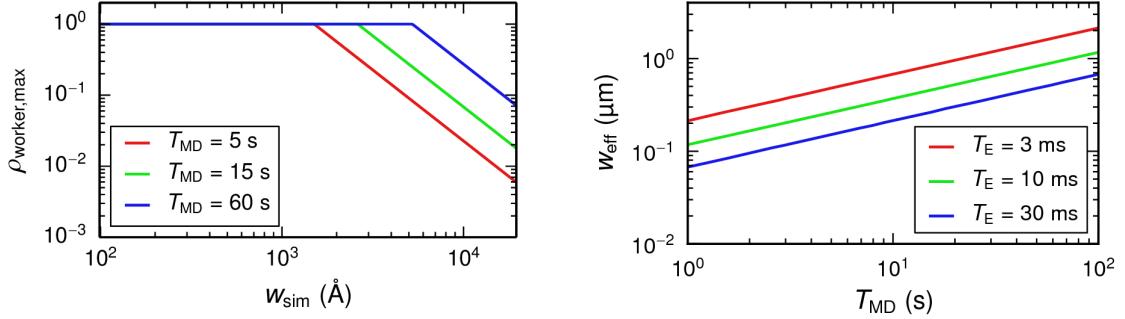


Abbildung 3.4.: Einfluss der MD-Laufzeit auf die maximale Workerdichte und das Maximum der Simulationsgröße für effiziente Rechnungen ( $\rho_{\text{worker}} > 10\%$ )

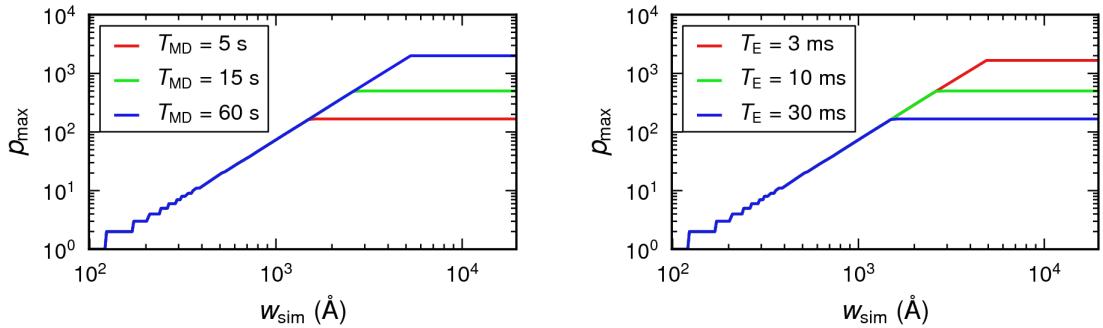


Abbildung 3.5.: Einfluss der Ereignis-Laufzeit  $T_E$  und der MD-Laufzeit  $T_{\text{MD}}$  auf die maximale Zahl paralleler Prozesse  $p_{\text{max}}$

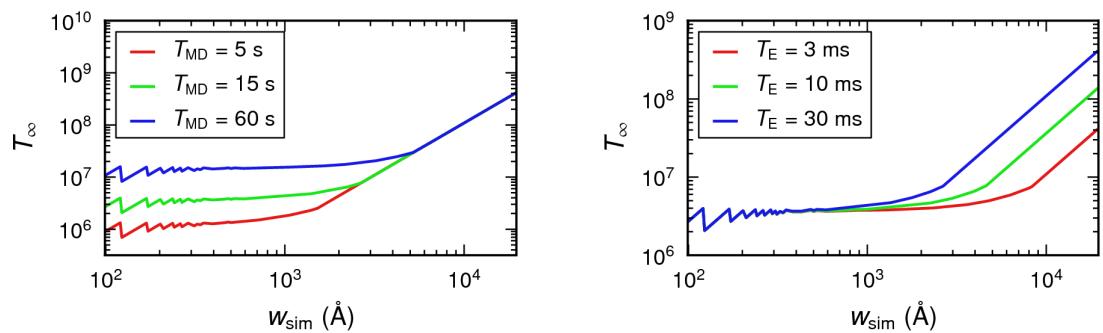


Abbildung 3.6.: Einfluss der Ereignis-Laufzeit  $T_E$  und der MD-Laufzeit  $T_{\text{MD}}$  auf die minimale Laufzeit  $T_\infty$  einer Parsivald-Simulation

## 3.4. MD-Simulationen: Methoden und Auswertungen

Dieser Abschnitt soll eine Übersicht über die molekulardynamischen Vorgehensweisen geben, welche im folgenden Kapitel 4 zur Anwendung kommen. Diese Methoden werden für die Präparation von Strukturen, deren thermische und strukturelle Untersuchung sowie innerhalb der Parsivald-Simulationen selbst eingesetzt.

### 3.4.1. Zeitskalen in MD-Simulationen

MD-Simulationen werden maßgeblich durch den Zeitschritt  $\Delta t$ , die Thermostatkoeffizienten  $\tau$ , die Barostatkoeffizienten  $\tau_p$  und die Relaxationszeit  $t_{\text{relax}}$  bestimmt, welche systemabhängige Maximalwerte nicht überschreiten dürfen.  $\Delta t$  ist so zu wählen, dass schnelle Bewegungen nur geringe numerische Fehler verursachen, wofür je nach Art des numerischen Integrators mindestens 20 % der Periodendauer der schnellsten Schwingung als Richtwert angenommen wurde.

$\tau$  und  $\tau_p$  sollten groß genug gewählt werden, um zwischen den Zeitschritten nur geringe Änderungen vorzunehmen, da sonst die Dynamik des Systems gestört wird. Typische Werte sind  $\tau = 100\Delta t$  und  $\tau_p = 1000\Delta t$ . Die Relaxationszeit  $t_{\text{relax}}$  muss zuletzt oberhalb der vom Thermostat und von Barostat erzeugten Oszillationen der Temperatur und der Dichte liegen.

### 3.4.2. Relaxierungen

Ausgehend von einer präparierten Struktur wird das System auf die Relaxationstemperatur erwärmt, dort im kanonischen Ensemble für die Relaxationsdauer simuliert und bei Bedarf wieder auf eine Zieltemperatur abgekühlt. Erwärmung und Abkühlung sind zwar optional, allerdings bei einigen Strukturen zur Reduktion numerischer Fehler notwendig, wie etwa zur Wahrung der Anschlussbedingungen der MD-Simulationen innerhalb von Parsivald. Vergleiche zwischen Parsivald und reinen MD-Simulationen sollen die Ähnlichkeit der abgeschiedenen Strukturen prüfen, um Fehler aufgrund der gewählten Temperaturen zu vermeiden.

### 3.4.3. Strukturanalysen

Zur Auswertung einer Struktur bietet sich zuerst eine visuelle Beurteilung an, die mit entsprechenden Visualisierungsprogrammen vorgenommen werden kann. Im Anschluss können die Dichte, Radiale Verteilungsfunktion, Bindungslänge und Koordinationszahl bestimmt werden, um die Struktur weiter zu charakterisieren und Aussagen über Kristallbildung treffen zu können. Bei Kristallen kann eine Alpha-Form (Abschnitt 2.4.4) mit einem  $\alpha$ -Wert knapp oberhalb der Bindungslänge genutzt werden, um Fehlstellen im Gitter oder Gitterversetzungen zu identifizieren.

### 3.4.4. Bestimmung der Dichte und Temperatur

Zur Bestimmung der Dichte des Blocks eines amorphen Materials stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung, die letztendlich alle auf Zählung der Atome innerhalb eines begrenzten Volumens zurückgeführt werden können. Da das Volumen des Simulationsraumes im isotherm-isobaren Ensemble durch das Barostat oszilliert, muss sie zeitlich über einen größeren Zeitraum

### 3. METHODEN UND MODELLE

als die Dämpfungskonstante  $\tau_p$  gemittelt werden, da sie sonst nicht über die gesamte Periode der Oszillation betrachtet wird.

Ebenso muss zur Bestimmung der Temperatur auf das Konvergenzverhalten des Thermostates geachtet werden. Die Temperatur wird aus dem Mittelwert der kinetischen Energie aller Teilchen bestimmt, welche jedoch schwanken kann, weshalb wiederum die Bildung eines Zeitmittelwertes notwendig wird.

#### 3.4.5. Radiale Verteilungsfunktionen, Bindungslänge und Koordinationszahl

Die Radiale Verteilungsfunktion (RDF)  $g_{\alpha\beta}(r)$  zweier Atomsorten  $\alpha$  und  $\beta$  ergibt sich als Histogramm der Zahl der Atome  $n_{\alpha\beta}(r)$  in Abhängigkeit des Abstandes  $r$ , gewichtet über das Volumen der Bins, welche durch die radiale Beschreibung die Form von Kugelschalen annehmen.

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{\rho_\alpha} \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr}, \quad \rho_\alpha = \frac{N_\alpha}{V} \quad (3.16)$$

Ihr erstes Maximum bildet die Bindungslänge, während das Integral bis zur Koordinationslänge (erstes Minimum nach der Bindungslänge) die erste Koordinationszahl ergibt. An der RDF-Darstellung lässt sich außerdem die strukturelle Ordnung erkennen: RDF von perfekten Kristallen bestehen ausschließlich aus Spitzen an den Gitterpunkten, die auch für große Abstände noch klar erkennbar sind. Bei amorphen Materialien hingegen konvergiert die Funktion schnell gegen den Grenzwert von 1, der anzeigt, dass keine langreichweite Ordnung mehr vorhanden ist.

Beispiele radialer Verteilungsfunktionen finden sich in Abbildungen 4.14, 4.15 und 4.16b.

#### 3.4.6. Oberfläche, Schichtdicke, Rauheit und Porösität

Zur Bestimmung der Schichtdicke, Oberflächenrauheit oder Porösität muss zuerst die Oberfläche einer Schicht aus der Alpha-Form mittels Delaunay-Triangulation in Form einer Punktwolke bestimmt werden (Abschnitt 2.4.3). Im Anschluss lässt sich aus der entstandenen Punktwolke der tiefste und höchste Punkt der Oberfläche sowie die Spannweite in z-Richtung bestimmen und durch Bildung des Mittelwertes die mittlere Schichtdicke ermitteln. Durch Zählung der chemischen Elemente in der Punktwolke lässt sich zudem die Bedeckung der Oberfläche mit chemischen Gruppen bestimmen. Durch Begutachtung der Oberflächen können außerdem Rückschlüsse auf die Porösität gezogen werden, indem neben der eigentlichen Oberfläche auch sämtliche Poren und Hohlräume innerhalb der Struktur aus der Alpha-Form gelesen werden.

#### 3.4.7. Reaktionen und Stabilität von Molekülen

Einzelne oder mehrere Precursormoleküle werden mit externer Software (Materials Studio [48] und Packmol [93]) präpariert, mit Geschwindigkeiten im Rahmen der Zieltemperatur versehen und im mikrokanonischen Ensemble im Vakuum simuliert, um Aussagen über ihre Stabilität zu erhalten. Diese wird bei einzelnen Datensätzen manuell durch Begutachtung der dynamischen Eigenschaften und der entstandenen Moleküle ermittelt, bei vielen Datensätzen wird eine automatische Auswertung der Konnektivität der Moleküle durchgeführt, wodurch Aussagen über die entstandenen Moleküle getroffen werden können. Die gleichen Untersuchungen geben Aufschluss über den Erfolg einer Reaktion.

## 4. Simulationen von Gasphasenabscheidungen

Unter Nutzung der in Kapitel 2 und Kapitel 3 vorgestellten Methoden werden im folgenden Kapitel Abscheidungen mit dem Ziel simuliert, die Präparation und Durchführung von unterschiedlichen Abscheidungsprozessen mit Parsivald zu untersuchen und Einschränkungen des Parsivald-Modells für PVD und CVD zu prüfen.

Dazu werden verschiedene Systeme auf unterschiedliche Aspekte von Gasphasenabscheidungs-Simulationen mit dem Parsivald-Modell untersucht: Abschnitt 4.1 zeigt anhand von Gold-PVD allgemeine Voruntersuchungen eines Parametersatzes, strukturelle Unterschiede zwischen realen und simulierten per PVD abgeschiedenen Schichten, die Simulation von Schichtabscheidungen auf strukturierten Substraten sowie einen Vergleich der Laufzeitgrößen mit theoretischen Werten. Im anschließenden Abschnitt 4.2 werden Voruntersuchungen unterschiedlicher Parametersätze, die Bildung von Unebenheiten an der Oberfläche und deren automatische Schließung in der Parsivald-Simulation anhand von Kupfer-PVD vorgestellt. Danach werden Kupfer-Nickel-Multilagensysteme in Abschnitt 4.3 mit Parsivald simuliert und die Ergebnisse mit denen reiner MD-Simulationen verglichen. In Abschnitt 4.4 werden dann Silizium-PVD-Systeme mit dem Ziel der Abscheidung nichtmetallischer Schichten auf Porösität und Wachstum amorpher Strukturen untersucht. Zuletzt kehrt Abschnitt 4.5 kurz zum Thema der Bachelorarbeit zurück und untersucht mit MD-Methoden die Stabilität von TMA und Wasser als Precursoren der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD sowie die Hydroxylierung einer Aluminiumoxid-Oberfläche durch Wassermoleküle.

### 4.1. Gold-PVD

Als Testsystem für PVD-Prozesse bietet sich Gold-PVD an, mit der Goldschichten epitaktisch auf monokristallinen Substraten aufgewachsen werden können [94], für amorphe oder polykristalline Substrate aber durch Bildung von Nanopartikeln polykristalline Schichten erzeugt werden [30]. Die Zielsetzung für die Untersuchungen der Gold-PVD bestehen in der Voruntersuchung des MD-Potentiales, der Simulation epitaktischer Abscheidungen auf dünnen und nanostrukturierten Gold-Substraten und der Simulation von Abscheidungen auf größeren Strukturen. Die genutzte EAM-Potentialparametrisierung wird mit dem LAMMPS-Paket [49] verbreitet, basiert aber auf Parametern von FOILES ET AL. [95], die für die Einbettung einzelner Atome in Bulk- und Oberflächensysteme optimiert wurden und somit den Abscheidungsprozess auf atomistischer Ebene ideal darstellen sollten.

#### 4.1.1. Voruntersuchungen

Zur Validierung grundlegender Materialeigenschaften von kristallinem Gold wurden Bindungslängen, Dichten und Koordinationszahlen aus einer relaxierten kristallinen Phase untersucht und

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

Tabelle 4.1.: Vergleich der strukturellen Eigenschaften von Gold mit Literaturdaten [96]

unters. Größe	Temperatur	Simulation	Referenz <sup>a</sup>	Abweichung
Bindungslänge	300 K	2.885 Å	2.884 Å	0.05 %
Koordination	300 K	12.00	12.00	0 %
Dichte	300 K	18.99 g cm <sup>-3</sup>	19.30 g cm <sup>-3</sup>	-1.6 %
Dichte	500 K	18.89 g cm <sup>-3</sup>	19.13 g cm <sup>-3</sup>	-1.2 %

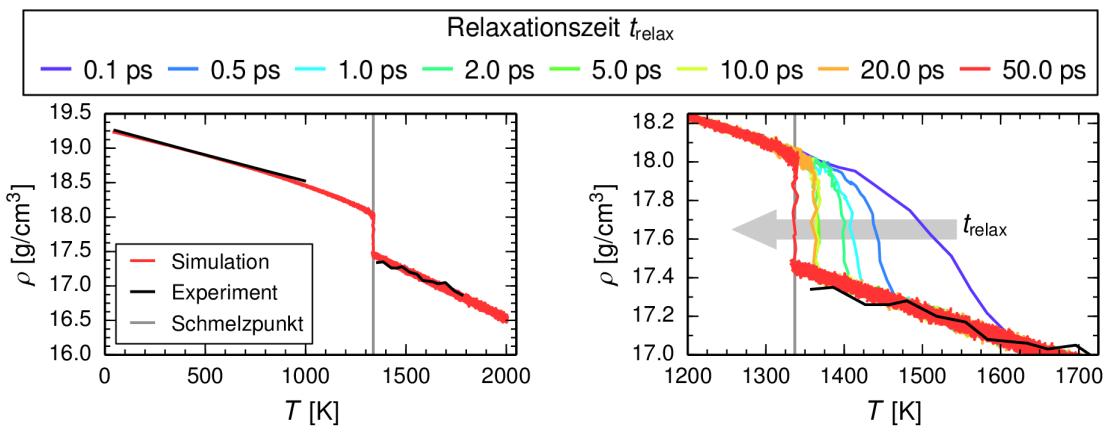
<sup>a</sup> Referenzwerte stammen aus Referenz [96] oder sind daraus berechnet. Siehe Anhang A

mit experimentellen Werten [96] verglichen (Tabelle 4.1). Eine gesammelte Übersicht der experimentellen Werte ist in Anhang A zu finden. In der MD-Simulation wurde ein Goldkristall mit einer Größe von 40 Å × 40 Å × 40 Å auf 1000 K aufgeheizt (Schmelzpunkt: 1337 K), im kanonischen Ensemble relaxiert und anschließend langsam abgekühlt, wobei die Dichte und die radiale Verteilungsfunktion bestimmt wurde. Aus der radialen Verteilungsfunktion wurde anschließend die Bindungslänge und die Koordination bestimmt.

Bei diesem Prozess bleibt die Kristallstruktur erhalten und steht in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Somit unterstützt die genutzte EAM-Parametrisierung das Zielsystem hinsichtlich der Dichte und Struktur monokristalliner Bulkmaterialien.

##### 4.1.2. Thermodynamische Eigenschaften

Neben strukturellen Eigenschaften bilden EAM-Potentiale auch einige thermodynamische Eigenschaften von Metallen ab, von denen aufgrund der potentiell hohen Substrattemperaturen bei PVD-Prozessen [94] anhand der Dichte der Phasenübergang an der Schmelztemperatur untersucht werden soll. Dafür wurde in MD-Simulationen ein Gold-Kristall mit einer Größe von



(a) Dichte bei  $t_{\text{relax}} = 50 \text{ ps}$  und  $\tau = 0.02 \text{ fs}$

(b) Phasenübergang in Abh. von  $t_{\text{relax}}$

Abbildung 4.1.: Vergleich thermodynamischer Daten von Gold für unterschiedliche Relaxationszeiten. Experimentelle Werte stammen aus Referenzen [96, 97].

$40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$  schrittweise von 50 K auf 2000 K im isotherm-isobaren Ensemble erwärmt, wobei der Schmelzpunkt bei 1337 K [96] überschritten wurde. Die Relaxationszeit  $t_{\text{relax}}$  nach jedem Temperaturschritt von 50 K und die Thermostat-Dämpfung  $\tau$  wurden dabei variiert, um ihren Einfluss auf die Aussagekraft der Simulation zu untersuchen.

Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten [96, 97] (Abbildung 4.1), wofür Relaxationszeiten  $t_{\text{relax}} > 20 \text{ ps}$  und Thermostat-Dämpfungsparameter  $\tau = 20 \text{ fs}$  bei einer Zeitschrittweite von  $\Delta t = 1 \text{ fs}$  für die Relaxation im isotherm-isobaren Ensemble als notwendig ermittelt wurden. Bei geringeren  $t_{\text{relax}}$  oder  $\tau$  relaxiert das System innerhalb eines Temperaturschrittes nicht vollständig, wodurch der Schmelzpunkt überschätzt wird (Abbildung 4.1b). Darin zeigt sich auch eine Änderung in der Art des Phasenüberganges, der durch erhöhte Relaxationszeiten aufgrund von zeitlichen Effekten verzögert eintritt. Das ergibt sich aus der Ähnlichkeit der Relaxationszeit zur Barostat-Dämpfung ( $t_{\text{relax}} \approx \tau_p$ ), welche um Größenordnungen unter dem notwendigen Wert liegen (Abschnitt 3.4), sodass sich das thermische Gleichgewicht nicht im Zeitrahmen der Simulation einstellen kann.

Somit lässt sich Gold mit der verwendeten EAM-Parametrisierung bei verschiedenen Temperaturen zuverlässig beschreiben, sofern die Relaxationszeit ausreichend groß eingestellt ist. Für Parsivald-Rechnungen sind durch Nutzung der nur teilperiodischen Räume keine Barostate notwendig, wodurch die Relaxationszeit lediglich die kürzeren Perioden der Temperatur-Oszillationen, die vom Thermostat verursacht werden, abdecken muss. In den nachfolgenden Simulationen mit EAM-Potentialen wird deshalb  $t_{\text{relax}} = 5\tau$  gewählt.

#### 4.1.3. Simulation von Gold-PVD

In einer Parsivald-Simulation wurde auf einem kristallinen Substrat mit einer Oberfläche von  $106 \text{ \AA} \times 106 \text{ \AA}$  an der (001)-Kristallebene im PVD-Modus über 100 Parsivald-Zyklen ein Goldfilm abgeschieden. Es wurden dafür MD-Boxen mit einer Größe von  $37 \text{ \AA} \times 37 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$  mit jeweils ca. 1800 Atomen, Relaxationszeiten von 1.4 ps in 1400 Simulationsschritten und Auftreffgeschwindigkeiten von  $4 \text{ \AA}/\text{ps}$  genutzt. Letztere liegen mit 16.7 eV leicht oberhalb der üblichen Teilchenenergien von 1 eV bis 10 eV [98], werden aber vor dem eigentlichen Auftreffen durch das Thermostat, welches unvermeidlich auch das auftreffende Atom betrifft, reduziert. Zur Korrektur dieses systematischen Fehlers wäre eine Aufteilung des Zeit-Integrators der MD-Simulation in einen kanonischen und einen mikrokanonischen Teil notwendig, was mit einem erhöhten Rechenaufwand für jeden Zeitschritt verbunden ist. Wie im vorherigen Abschnitt untersucht, hat die Temperatur in der MD-Simulation keinen Einfluss auf die grundlegende Struktur, weshalb eine leichte Überschätzung der Teilchenenergie und der damit einhergehenden Temperatur nach Auftreffen des Teilchens toleriert wird. Ein mögliches Problem besteht hier in dem Herausschlagen von Teilchen aus der Oberfläche, allerdings sind die Energien dafür unterhalb typischer Sputter-Energien im Bereich mehrerer keV [15], mit denen Teilchen auf dem Target auftreffen und die in dieser Simulation betrachteten Atome heraus schlagen.

Die Simulationen zeigen epitaktisches Wachstum von Gold-Schichten (Abbildungen 4.2a und 4.4d) mit einer RMS-Rauheit (Root Mean Square, Standardabweichung) von  $1.2 \text{ \AA}$ , die somit unterhalb der Bindungslänge von  $2.884 \text{ \AA}$  liegt und über den Simulationszeitraum konstant bleibt (Abbildung 4.2b). Experimentelle Werte zur Rauheit von epitaktisch abgeschiedenen Gold-Filmen wurden nicht gefunden werden, doch liegen die simulierten Werte unterhalb der

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

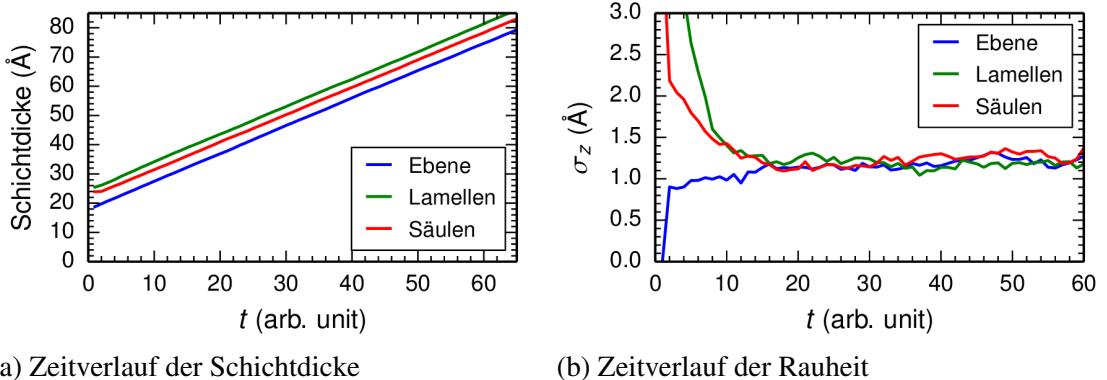


Abbildung 4.2.: Entwicklung der Schichteigenschaften von Gold auf glatten Substraten

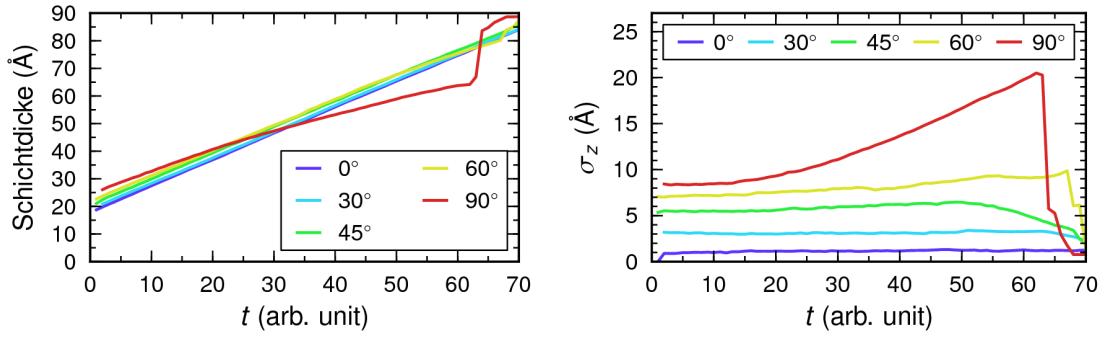
Rauheit von 11 nm bis 18 nm für polykristalline Schichten, die per PVD auf Glas-Substraten abgeschieden wurden [30]. Diese sind allerdings durch die Bildung von Goldpartikeln dominiert, wohingegen die simulierten Atome bereits auf perfekten monokristallinen Strukturen auftreffen. Da Gold auch auf anderen Kristallstrukturen und ungeordneten Substraten eine Affinität zu kristallinem Wachstum zeigt [94, 99], wirken die Ergebnisse der Parsivald-Simulation plausibel. Eine Untersuchung amorpher und polykristalliner Substrate wäre für bessere Vergleichbarkeit mit Experimenten [100] interessant, übersteigt jedoch den Rahmen der Arbeit. Poren und Hohlräume wurden bei Untersuchungen per Alpha-Form (Abschnitt 3.4.6) nicht gefunden, sodass die Gold-Atome in einem perfekten fcc-Gitter arrangiert sind.

Ergänzend wurde zur Prüfung der Robustheit des Parsivald-Prozesses nanostrukturierte Substrate in Form von 1 nm breiten Lamellen und Säulen vorbereitet (Anhang D), auf welchen sich nach kurzer Simulationszeit glatte Schichten gebildet haben, die keine Unterschiede zu den Schichten auf dem glatten Substrat zeigen.

#### Simulation von Abscheidungen auf strukturierten Substraten

Neben der Abscheidung auf glatten Substraten wurden am Beispiel der Gold-PVD auch Abscheidungen auf strukturierten Substraten mit identischen Prozessbedingungen simuliert (Abbildung 4.4). Dafür wurden Substrate präpariert, welche die Form von Schwänen oder Spitzen mit einer Höhe von 20 Å, einer Breite von 50 Å und Neigungen von 15°, 20°, 30°, 45°, 60° und 90° annehmen (Abbildungen 4.4b und 4.4c). Auf vorherige Relaxierung der Substrate wurde aufgrund der Stabilität sowie der relaxierenden Eigenschaften der MD-Ereignisse verzichtet. Dadurch können sich an den Wänden der Schwänen und Spitzen auch ungünstige Kristallebenen ergeben, die in den weiteren Untersuchungen aber nicht maßgeblich für die Struktur der abgeschiedenen Schichten sind.

Die Schichtdicken aus den Abscheidungssimulationen auf strukturierten Substraten unterscheiden sich nicht signifikant von den für glatte Substrate gewonnenen Werten, mit Ausnahme der 90°-Strukturen. Die abgeschiedenen Schichten wachsen ebenfalls epitaktisch auf, bilden aber Hohlräume und Nanoporen, wodurch sich kein perfekter Kristall ergibt. Es bestehen Unterschie-



(a) Zeitverlauf der Schichtdicke

(b) Zeitverlauf der Rauheit

Abbildung 4.3.: Entwicklung der Schichteigenschaften von Gold auf strukturierten Substraten

de zur Simulation von Abscheidungen auf glatten Substraten ( $0^\circ$ ) in einer generell erhöhten Rauheit, die für geringe Neigungswinkel allerdings konstant bleibt.

Für extreme Neigungswinkel von  $90^\circ$  ist eine Zunahme der Rauheit zu beobachten, welche durch die Bildung von Nanoporen an der Basis der Spitzen und Schwellen in der Simulation verursacht wird (Abbildung 4.5). Dabei handelt es sich um ein Artefakt der Oberflächensuche der Parsivald-Simulation, die von oben eine senkrechte Suche nach dem höchsten Punkt in der xy-Ebene durchführt. Somit werden an geneigten Flächen höher gelegene Abscheidungsorte mit größeren Neigungen bevorzugt, wobei oberhalb von  $90^\circ$  von einer vollständigen Abschirmung eines Teils der Oberfläche auszugehen ist. Dadurch bilden sich Nanoporen an der Basis von Spitzen und Schwellen, die sich im weiteren Verlauf der Simulationen verengen, bis sie schließlich zu Hohlräumen abgeschlossen werden. In der Auswertung macht sich der Abschluss durch einen rapiden Abfall der Rauheit bemerkbar, die sich aus der Eigenschaft der Alpha-Form ergibt, die gesamte Nanopore als Teil der Oberfläche anzusehen, sodass nach ihrer Schließung die mittlere Höhe der Oberfläche schlagartig zunimmt.

#### 4.1.4. Skalierbarkeit mit der Simulationsgröße

Ein Vergleich mit den in Abschnitt 3.3 vorgestellten Laufzeitwerten wird im Folgenden anhand von Gold-PVD durchgeführt, für welche Abscheidungen auf unterschiedlich großen quadratischen Substraten mit Parsivald simuliert wurde. Die Rechnungen wurden auf dem *esssim*-Cluster des Fraunhofer ENAS und des Zentrums für Mikrotechnologien an der TU Chemnitz durchgeführt, bei welchem es sich um ein heterogenes System mit 912 Opteron- und 60 Xeon-Kernen handelt. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Hauptprozesse auf den schnellen Xeon-Kerne ausgeführt und ihnen ausreichend viele Worker zur Verfügung gestellt ( $p > p_{\max}$ ).

Aus Messungen ergeben sich die elementaren Laufzeiten als  $T_E = 26$  ms und  $T_{MD} = 4.7$  s, während  $w_{MD} = 37$  Å fest gewählt und  $w_{sim}$  von 106 Å bis 4 µm variiert wurde, wobei auch der für die Beschichtung von Nanoelektronik interessante Bereich von 100 nm bis 1000 nm untersucht wurde. Dabei wurde, durch verschiedene Störeinflüsse bedingt, eine unterschiedliche Anzahl an Parsivald-Zyklen durchlaufen, sodass die Laufzeiten keinen direkten Vergleich zulassen.

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

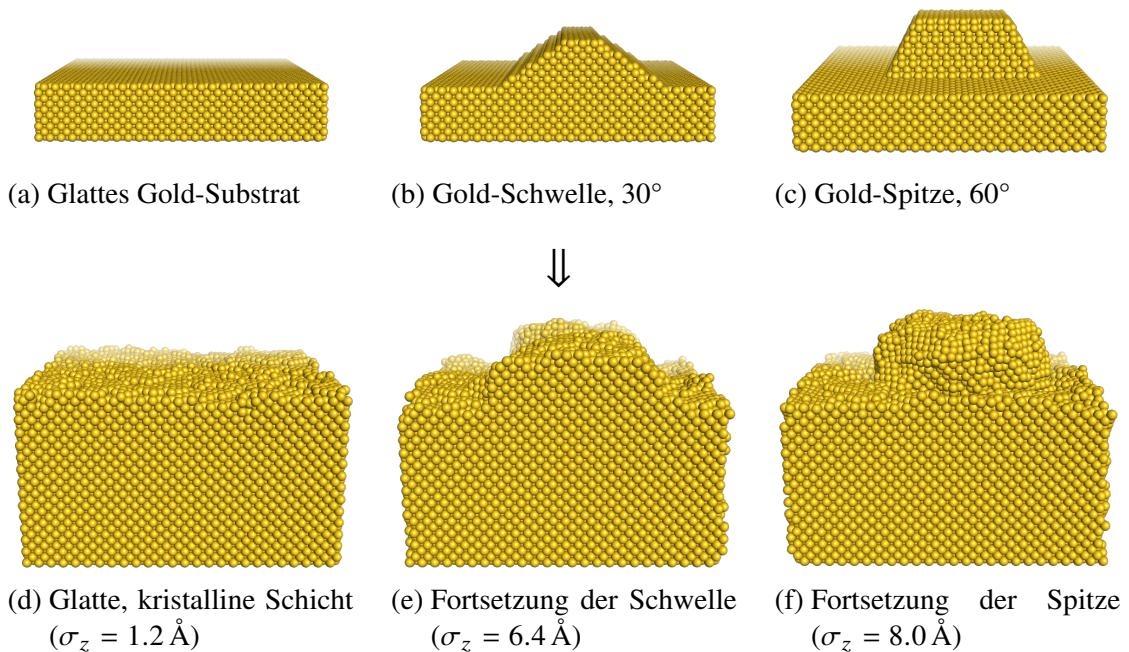


Abbildung 4.4.: Goldschicht nach 50 Abscheidungsschritten ( $47 \text{ \AA}$ ) auf strukturierten Substraten

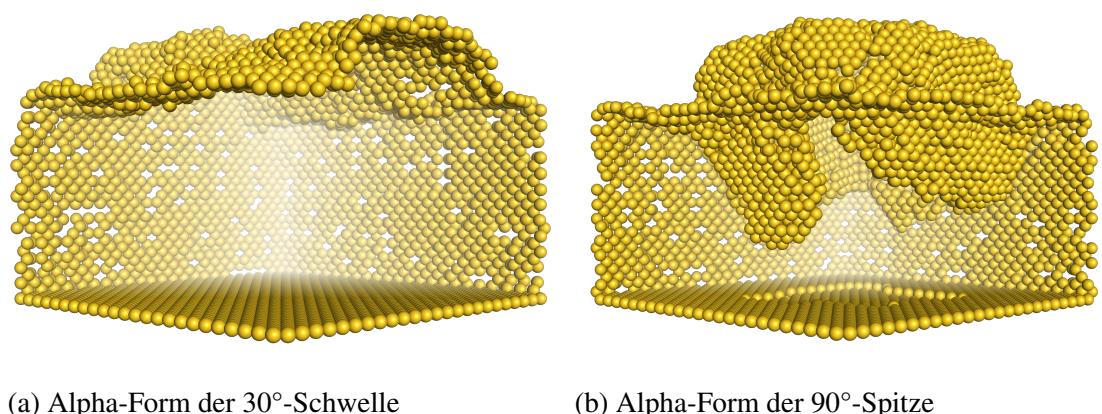


Abbildung 4.5.: Porenbildung bei Gold-Strukturen über 40 Schritte (22 000 Ereignisse  $\hat{=} 38 \text{ \AA}$ ).

Tabelle 4.2.: Laufzeitgrößen von Parsivald für Gold-PVD bei unterschiedlichen  $w_{\text{sim}}$ 

$w_{\text{sim}}$	Wachst.	Atome	$N_E$	Worker <sup>a</sup> $p$	$\rho_{\text{work.}}$	$T_p$	RAM <sup>b</sup>
106 Å	70 Å	59 549	46 030	1.8 <sup>c</sup> (4)	21.9 %	32.2 h	254 MiB
204 Å	94 Å	278 702	228 702	5.33 <sup>c</sup> (12)	17.5 %	55.1 h	259 MiB
500 Å	93 Å	1 708 600	1 401 081	24.8 <sup>c</sup> (50)	13.6 %	73.6 h	397 MiB
1000 Å	92 Å	6 733 948	5 539 942	75.4 <sup>c</sup> (149)	10.3 %	97.5 h	
1 μm	1.3 Å	$1.3 \times 10^8$	8 186 990	25.4 <sup>d</sup> (46)	0.03 %	117.5 h	11.5 GiB
2 μm	1.0 Å	$5.1 \times 10^8$	25 855 695	189 <sup>e</sup> (245)	0.06 %	186.8 h	45.4 GiB
4 μm		$1.9 \times 10^9$					182 GiB

<sup>a</sup> Mittelwert  $p$  und beobachtetes Maximum der Zahl paralleler Worker

<sup>b</sup> Vom Hostprozess verbrauchter Arbeitsspeicher.

<sup>c</sup>  $p = p_{\text{max},1}$ : Maximale Workerdichte erreicht

<sup>d</sup> Inzwischen behobener Fehler in Parsivald hat Workerneustart verhindert

<sup>e</sup>  $p = p_{\text{max},2}$ : Ereignis-Durchsatz des Hostprozesses erreicht

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Laufzeitgrößen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und stimmen gut mit den in Abschnitt 3.3.11 modellierten Werten überein (Abbildung 4.6). Die Zahl der möglichen Prozesse (Abbildung 4.6b) steht für  $\rho_{\text{worker}} = 20\%$  in guter Übereinstimmung mit  $p_{\text{max}}$ , wobei die maximale effiziente Substratbreite als  $w_{\text{eff}} \approx 100 \text{ nm}$  ermittelt wurde. Für die mit  $p_{\text{max}}$  verwandten Workerdichten  $\rho_{\text{worker}}$  ist eine leichte Abnahme von 21.9 % für  $w_{\text{sim}} = 106 \text{ Å}$  zu 10.3 % für  $w_{\text{sim}} = 1000 \text{ Å}$  erkennbar, die danach jedoch quadratisch mit der Substratbreite abnimmt. Es existiert ein Ausreißer bei  $w_{\text{sim}} = 1 \mu\text{m}$ , für den nur 46 Worker gestartet wurden ( $46 < p_{\text{max}} \approx 190$ ), die zudem durch einen inzwischen behobenen Fehler im Host-Worker-Code auf einen Wert von 25.4 unterschätzt wurden.

Ein Vergleich der Laufzeiten mit Werten für  $T_p$  aus Gleichung 3.10 zeigt ebenfalls gute Übereinstimmungen, wobei erneut der Ausreißer bei  $w_{\text{sim}} = 1 \mu\text{m}$  erkennbar ist (Abbildung 4.6c). Aufgrund der unterschiedlichen Auslastung der Rechenknoten durch Drittprozesse, der damit verbundenen variablen MD-Laufzeiten und der unterschiedlichen Schichtdicke lässt sich keine ideale Kurve in das Laufzeit-Diagramm eintragen, sodass nur einzelne Werte mit ihrer Vorhersage aus dem Modell (Abschnitt 3.3) verglichen wurden. Die Übereinstimmung mit den Modell-Werten bestätigt jedoch die gute Skalierbarkeit von Parsivald mit der Substratbreite.

Zuletzt zeigt die Auswertung der vom Hostprozess verbrauchten Ressourcen einen Speicherverbrauch von  $\text{RAM} = 253 \text{ MiB} + 94 \text{ B} \cdot N_{\text{Atome}}$ , womit auch große Simulationen mit  $1.9 \times 10^9$  Atomen mit nur 186 GiB Arbeitsspeicher durchgeführt werden können (Abbildung 4.6d). Somit stellt der verfügbare Arbeitsspeicher aktuell nur ein untergeordnetes Kriterium dar, jedoch spiegelt sich diese Größe auch in den von Parsivald geschriebenen atomistischen Dateien wider. Mit bis zu 75 GiB können diese nicht mehr effizient ausgewertet werden, wodurch eine Auswertung zur Zeit der Simulation unter Nutzung der effizienten Datenstrukturen notwendig wäre.

Somit bestätigen sich einige Vorhersagen aus Abschnitt 3.3, jedoch sind weitere systematische Untersuchungen, etwa hinsichtlich der Ereignis-Laufzeit  $T_E$ , für einen umfassenden Vergleich notwendig.

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

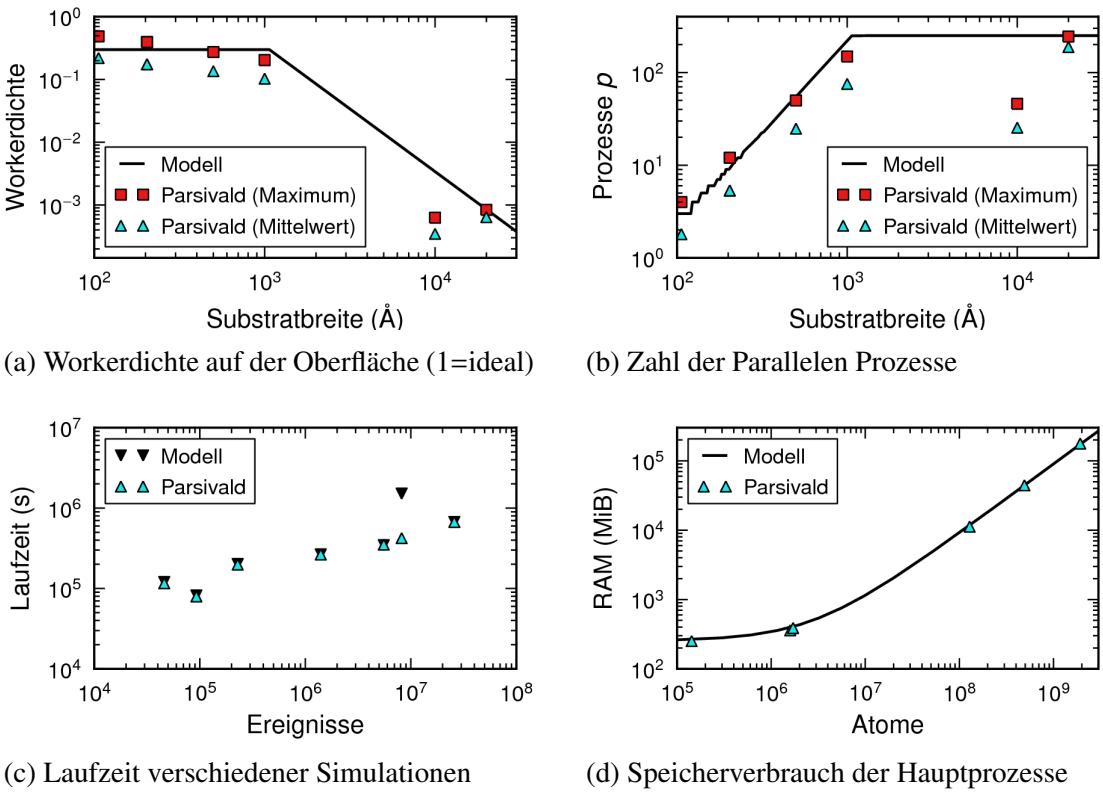


Abbildung 4.6.: Parallelisierungseigenschaften von Parsivald im Vergleich zu dem Modell der Laufzeiteigenschaften (Abschnitt 3.3)

##### 4.1.5. Fazit

Mit Parsivald lässt sich Gold-PVD auf glatten und leicht strukturierten Substraten effizient simulieren, wobei sich durch epitaktisches Wachstum defektfreie kristalline Schichten auf glatten Substraten bilden. Strukturierte Substrate sorgen in Parsivald-Simulationen hingegen für die Bildung von Nanoporen und Hohlräumen, die durch die aktuelle Implementierung des Parsivald-Modells verursacht werden. Eine mögliche Lösung wäre die implizite Betrachtung der Oberfläche mit Delaunay-Triangulationen, wie sie bereits für die Bestimmung der Alpha-Formen genutzt werden. Damit würden auch schiefe Auftreffwinkel sowie eine bessere Betrachtung von CVD-Prozessen ermöglicht, die dafür bekannt sind, auch auf strukturierten Oberflächen konforme Schichten abzuscheiden [1].

## 4.2. Kupfer-PVD

Anhand von Kupfer-PVD wurde die Abscheidung eines weiteren fcc-Metalls mit Parsivald simuliert, wofür zuvor verschiedene EAM-Parametersätze untersucht wurden (Tabelle 4.3). Für diese Parametersätze wird eine kurze Voruntersuchung durchgeführt, bevor mit einer kleinen Auswahl von ihnen Abscheidungsprozesse mit Parsivald simuliert werden.

Tabelle 4.3.: Untersuchte EAM-Parametrisierungen für Kupfersysteme

Bezeichnung	Anwendung & Kommentare	Ref.
CuAg.eam.alloy	struktur. und thermodyn. Eigenschaften von Cu–Ag	[101]
cu_ag_ymwu.eam.alloy	Mono-, Di-, Trimere und Inseln von Cu auf Ag	[102]
Cu_smf7.eam (smf7)	Oberflächen von Ni–Cu-Legierungen bei 800 K	[80]
Cu_u3.eam (u3)	fcc-Metalle und Legierungen	[95]
Cu_u6.eam (u6)	Aktivierungsenergie für Eigendiffusionen	[103]
Cu-Zr_2.eam.fs	Flüssige und amorphe Cu–Zr-Legierungen	[104]
Cu-Zr.eam.fs	Flüssige und amorphe Cu–Zr-Legierungen	[105]
Mendelev_Cu2.eam.fs	Unterkühlte Al–Cu-Schmelzen. Basiert auf [106]	[43]

### 4.2.1. Voruntersuchungen

Die untersuchten Parametersätze unterscheiden sich in ihren beabsichtigten Anwendungszwecken, die von der Darstellung von kristallinem Kupfer über Legierungen bis zu Metallschmelzen reichen. Wie bei den Voruntersuchungen für Gold-PVD zuvor (Abschnitt 4.1.1) wurde eine Bestimmung der Koordinationszahl, Bindungslänge und Dichte von kristallinem Kupfer durchgeführt und die erhaltenen Werte mit Literaturwerten [96] verglichen (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4.: Vergleich struktureller Eigenschaften von Kupfer mit Literaturdaten [96]

Parametersatz	Koord.	Bindungslänge	Dichte
Referenz	12.00	2.556 Å	8.96 g cm <sup>-3</sup>
CuAg.eam.alloy	12.09	2.559 Å (-0.12 %)	8.893 g cm <sup>-3</sup> (-0.75 %)
cu_ag_ymwu.eam.alloy	12.03	2.473 Å (-3.25 %)	9.846 g cm <sup>-3</sup> (+9.89 %)
Cu_smf7.eam	12.03	2.558 Å (+0.08 %)	8.908 g cm <sup>-3</sup> (-0.58 %)
Cu_u3.eam	12.00	2.558 Å (+0.08 %)	8.915 g cm <sup>-3</sup> (-0.50 %)
Cu_u6.eam	12.00	2.558 Å (+0.08 %)	8.910 g cm <sup>-3</sup> (-0.56 %)
CuNi.eam.alloy	12.10	2.559 Å (-0.12 %)	8.895 g cm <sup>-3</sup> (-0.73 %)
Cu-Zr_2.eam.fs	12.05	2.575 Å (-0.74 %)	8.738 g cm <sup>-3</sup> (-2.48 %)
Cu-Zr.eam.fs	12.09	2.575 Å (-0.74 %)	8.738 g cm <sup>-3</sup> (-2.48 %)
Mendelev_Cu2.eam.fs	12.07	2.575 Å (-0.74 %)	8.747 g cm <sup>-3</sup> (-2.38 %)

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

Die Ergebnisse stimmen gut mit Literaturwerten überein, zeigen aber eine größere Abweichung für cu\_ag\_ymwu.eam.alloy, die sich wahrscheinlich aus der beabsichtigten Anwendung für nanoskopische Kupfer-Partikel anstelle von Bulkmaterialien resultiert. Die anderen Parametersätze zeigen für die Dichte und die Bindungslänge eine Abweichung unterhalb von 1 %, wobei die mit LAMMPS verbreiteten Dateien smf7, u3 und u6 ideale strukturelle Eigenschaften beschreiben. Da diese drei Parametersätze, welche von der Arbeitsgruppe um S. M. FOILES [80,95,103] stammen, auf die Beschreibung von fcc-Metallen, ihren Oberflächen und Legierungen ausgelegt sind, werden sie in den nachfolgenden Parsivald-Simulationen genutzt.

##### 4.2.2. Thermodynamische Eigenschaften

Wie für Gold zuvor (Abschnitt 4.1.2) wurde auch für die Kupfer-Parametersätze eine Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften durchgeführt. Dabei zeigt sich für die meisten Parametersätze mit Ausnahme von cu\_ag\_ymwu.eam.alloy eine Überschätzung der Schmelztemperatur um ca. 200 K (Abbildung 4.7).

Daran ist die Eigenschaft von MD-Potentialen erkennbar, nach der Parametrisierungen für die Beschreibung struktureller Eigenschaften in der Regel keine thermodynamischen Eigenschaf-

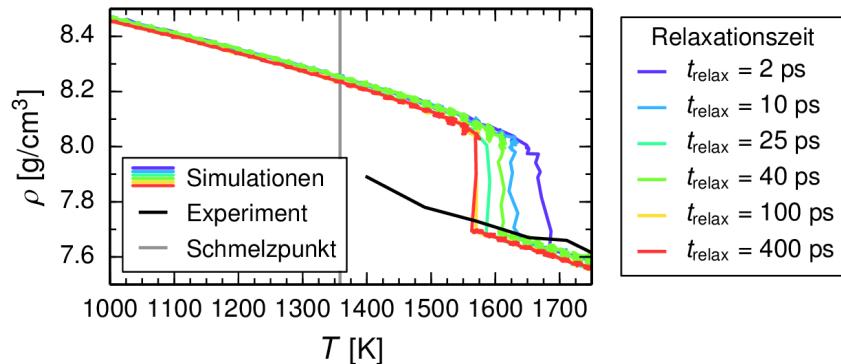


Abbildung 4.7.: Vergleich der Schmelztemperatur von Kupfer für Cu\_u6.eam

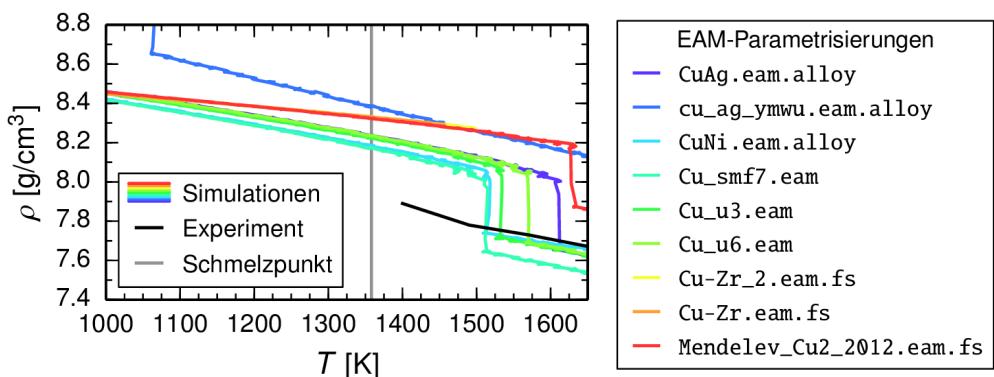


Abbildung 4.8.: Vergleich der Schmelztemperatur von Kupfer für alle Parametrisierungen

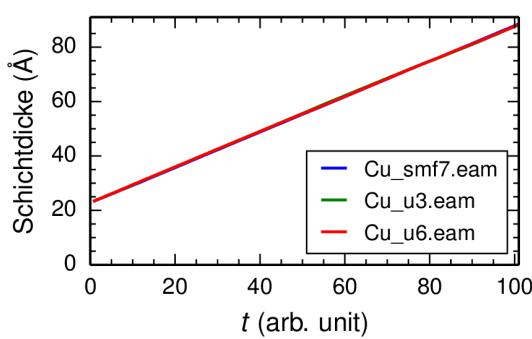
ten darstellen. Unterhalb von 1000 K stimmen die meisten Dichten mit Referenzwerten überein, die über den linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha = 16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [96] berechnet wurden, weshalb die geringen Abscheidungstemperaturen von 500 K die Schichteigenschaften nicht verfälschen sollten. Die Referenzwerte stammen aus den Referenzen [96, 97] (Siehe Anhang A).

### 4.2.3. Simulation von Kupfer-PVD

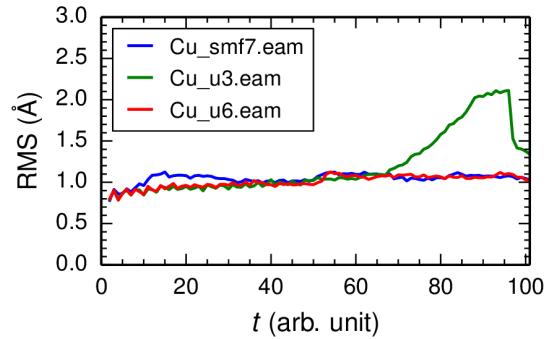
In einer PVD-Simulation soll zunächst überprüft werden, ob Kupfer im PVD-Modus von Parsivald mit den gleichen Eigenschaften wie für den Gold-Prozess abgeschieden werden kann. Weiterhin werden die abgeschiedenen Schichten auf Unebenheiten, Fehlstellen und Hohlräume untersucht, um Aussagen über deren Qualität zu gewinnen. Durch die Ähnlichkeiten zwischen Kupfer und Gold wurden die Prozess-Parameter der Gold-PVD für den Kupfer-Prozess adaptiert. Unterschiede liegen in den Auftreffenergien von 5.4 eV, die ebenfalls vom Thermostat vor dem eigentlichen Auftreffen der Atome auf der Oberfläche noch weiter abgeschwächt werden.

Auch bei Kupfer-PVD zeigt die Simulation epitaktisches Wachstum glatter Schichten (Abbildungen 4.9a und 4.9b), die bei genauer Prüfung zwar keine Gitter-Fehlstellen, aber gelegentlich einzelne Hohlräume mit einem Durchmesser von ca. 1 nm beinhalten. Sie bilden sich im Verlauf der Simulation als kraterförmige Vertiefungen auf der Oberfläche, die sich verjüngen, bevor sie von der aufwachsenden Schicht zu Hohlräumen abgeschlossen werden (Abbildung 4.10).

Betrachtungen der MD-Simulationen für die mit der Kraterbildung verbundenen Ereignisse zeigen, dass bei Ankunft des Gasatoms seine kinetische Energie fast vollständig an ein anderes Teilchen übertragen wird, das dadurch aus der Oberfläche geschlagen wird. An den betroffenen Abscheidungsorten liegen glatte, perfekt kristalline Oberflächen vor, die sich auch im späteren Simulationsverlauf mit einer geringen Wahrscheinlichkeit bilden können. Untersuchungen des Einflusses der Teilchenenergie auf den Sputter-Prozess [81] haben für glatte Oberflächen eine geringere Wahrscheinlichkeit des Energieaustausches gezeigt als für unebene Oberflächen, doch wurden bei diesen Simulationen Energieminimierungen durchgeführt. Die Kraterbildung sollte so eigentlich von einer atomaren Stufe ausgehen, doch wird die Energie in Parsivald-Simulationen bei unebenen Oberflächen scheinbar besser auf die Oberflächenatome aufgeteilt.



(a) Zeitliche Entwicklung der Schichtdicke



(b) Zeitliche Entwicklung der Rauheit

Abbildung 4.9.: Schichteigenschaften während Cu-PVD für verschiedene Parametrisierungen

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

Parsivald kann mit herausgeschlagenen Atomen in der aktuellen Version nicht umgehen, weshalb die Ereignisse als fehlgeschlagen markiert werden und in den Abbruchraten (Abbildung 4.11a) erkennbar sind, die das Verhältnis von fehlgeschlagenen zu ausgewählten Ereignissen beschreiben. Die Kraterbildung ist auch in den Rauheiten (Abbildung 4.9b) als leichte Zunahme erkennbar, doch liegt die RMS-Rauheit mit ca.  $1.5 \text{ \AA}$  ebenfalls unterhalb der Bindungslänge von  $2.556 \text{ \AA}$ .

Dadurch werden auch die hohen Abbruchraten von 25 % zu Beginn der Simulation auf dem kristallinen Substrat erklärt, da die Abbruchrate das Verhältnis der fehlgeschlagenen zu den ausgewählten Ereignissen bezeichnet. Bereits nach wenigen Ereignissen sinkt die Abbruchrate auf 3 %, was auf eine Reduktion des Effektes durch thermische Relaxation und Bedeckung der Oberfläche mit temporären Off-Lattice-Atomen hinweist. Die kritische Bedeckung dafür liegt zwischen  $0.034 \text{ nm}^{-2}$  und  $0.074 \text{ nm}^{-2}$  und deckt sich somit mit der maximalen MD-Ereignisdichte dieses Prozesses von  $0.073 \text{ nm}^{-2}$ , die sich aus der kompaktesten Anordnung von MD-Boxen auf der Oberfläche ergibt.

Im Experiment zeigt sich für Kupfer ebenfalls ein epitaktisches Wachstum monokristalliner Schichten auf kristallinen Substraten, das jedoch stärker als bei Gold von der Abscheidungstemperatur und der Schichtdicke abhängig ist [94]. Dies weist auf eine thermische Relaxierung der Schicht hin, die von Parsivald aktuell nicht effizient beschrieben werden kann. Im Gegenzug können sich aufgrund der kleinen MD-Boxen in Parsivald-Simulationen keine Nanopartikeln auf der Oberfläche bilden, wie sie etwa das polykristalline Gold-Schichtwachstum dominieren, wodurch Störungen der kristallinen Phase von vornherein methodisch unterbunden werden. Deshalb sind Abscheidungssimulationen auf polykristallinen und amorphen Substraten notwendig, die jedoch ebenfalls den Rahmen der Arbeit gesprengt hätten.

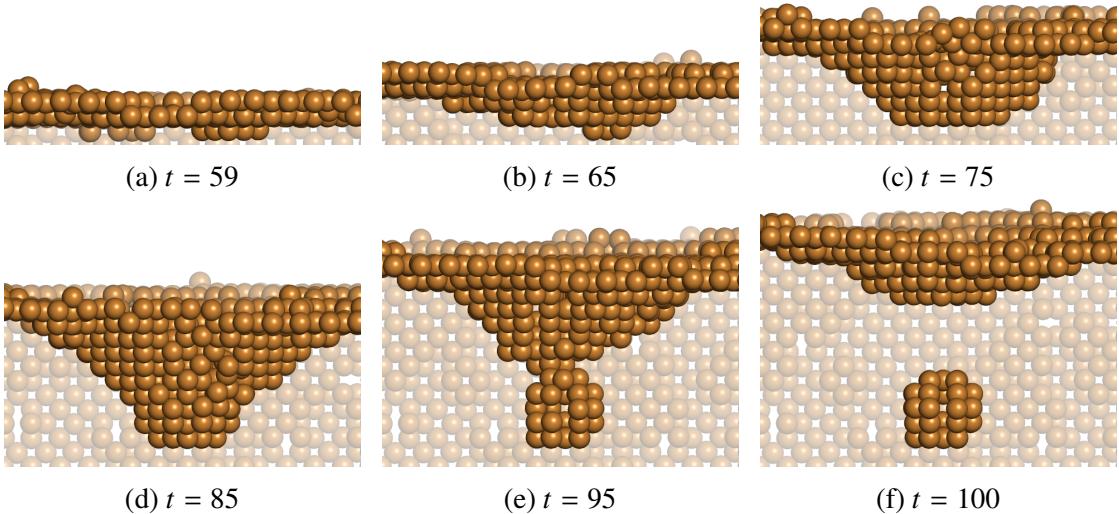


Abbildung 4.10.: Bildung und Abschluss eines Kupfer-Kraters. Seitenansicht der per Alpha-Form extrahierten Oberflächenatome

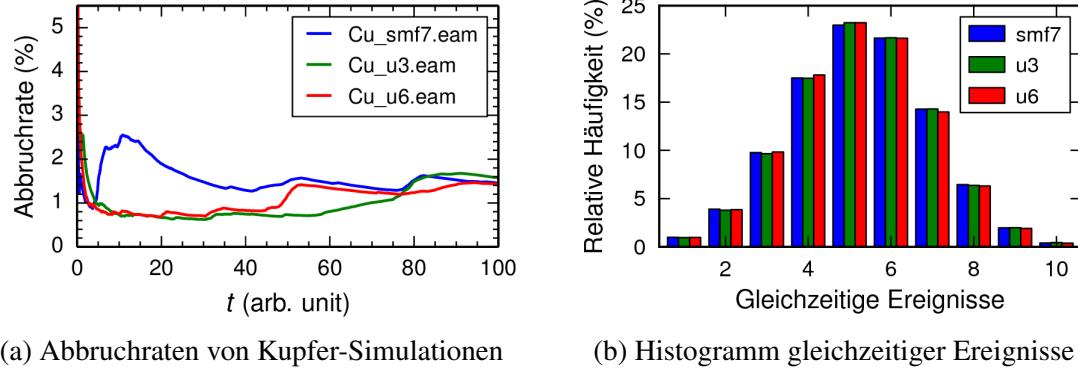


Abbildung 4.11.: Abbruchraten und Workerhistogramm für Cu-PVD-Simulationen

#### 4.2.4. Untersuchung der maximalen Workerdichte

Ergänzend ist in Abbildung 4.11b ein Histogramm der Zahl paralleler Ereignisse dargestellt, aus der auf die Workerdichte geschlossen werden kann. Für die Simulationen wurde eine ausreichende Zahl von Workern zur Verfügung gestellt. Die Verteilung hat ihren Mittelwert bei  $p = 6.3$  mit dem Maximum von aktiven Prozessen bei  $p_{\text{peak}} = 13$ , wobei der Hauptprozess bereits zu  $p$  gezählt wurde. Dem steht eine analytisch ermittelte maximale Zahl von Prozessen mit  $p_{\text{max}} = 30$  gegenüber, die allerdings eine dichte Packung von MD-Boxen auf der Oberfläche voraus setzt. Durch die zufällige Auswahl der Ereignisorte und der Bewahrung der Reihenfolge der Ereignisse ergeben sich in Parsivald-Simulationen vergleichsweise effiziente Workerdichten von  $\rho_{\text{worker}} = 18.5 \%$ .

#### 4.2.5. Fazit

Mit Parsivald lässt sich auch die physikalische Gasphasenabscheidung von Kupfer effizient auf glatten Substraten simulieren, wofür eine Vielzahl von ähnlichen EAM-Parametrisierungen zur Verfügung steht. Durch epitaktisches Wachstum bilden sich dabei nahezu defektfreie Schichten, an deren Oberfläche gelegentlich kraterförmige Vertiefungen entstehen, welche zu nanoskopischen Hohlräumen abgeschlossen werden. Diese Defekte werden durch die aktuelle Implementierung des Parsivald-Modells verursacht, haben aber aufgrund ihrer geringen Größe keine weitere Auswirkung auf das Wachstum der Schicht.

### 4.3. Multilagen-PVD

Zur Herstellung von mehrlagigen Schichten wie röntgenoptischen oder magnetischen Systemen (Riesenmagnetowiderstand GMR, Tunnelmagnetowiderstand TMR) werden Elektrodepositio-nen [107] und Sputter-Prozesse [8,108] genutzt, die beide zur Klasse der PVD-Methoden gehören. Mit Parsivald werden deshalb Abscheidungssimulation von Kupfer-Nickel-Multilagen durchge-führt, bevor die Ergebnisse mit den Ergebnissen von rein molekulardynamischen Rechnungen verglichen werden.

Die Wahl fiel auf das Kupfer-Nickel-System aufgrund der gleichen fcc-Struktur und der ähnli-chen Gitterkonstanten von 3.615 Å für Kupfer und 3.5238 Å für Nickel [96], wodurch Gitterde-fekte vermieden werden und epitaktisches Wachstum möglich ist [81]. In MD-Simulationen von ZHOU ET AL. [81] wurden bereits Gitterdefekte und -versetzungen für Lagen von je 20 Å Dicke untersucht, doch wurden während dieser Simulationen keine amorphen Schichten beobachtet. In dieser und weiteren Untersuchungen [109] wurden erfolgreich EAM-Potentiale benutzt, um dünne Multilagen-Systeme zu simulieren. Dabei bildeten sich in der Simulation klar abgetrennte Lagen aus, die nur bei hoher Energie des auftreffenden Teilchens zu einer Durchmischung des Systems führen [81].

In experimentellen Untersuchungen von Cu–Ni-Multilagen wurden für Sputter-Prozesse Dop-pellagen-Dicken von 1.6 nm bis 12 nm [8] und 160 nm für Elektrodepositions-Prozesse [107] ver-wendet. Eine Untersuchung der Oberfläche für gesputterte Schichten mit einer Dicke von 1.5 µm bei Doppellagen-Dicken von 51 Å bis 117 Å ergab Unebenheiten an der Oberfläche mit einer Tiefe von 30 nm bis 40 nm [108]. Damit sind die experimentellen Lagen häufig dicker als die mit Parsivald simulierten Doppellagen-Dicken von 2 nm, allerdings beschränken sich die Un-tersuchungen auf mechanische, magnetische oder elektronische Eigenschaften, sodass ohnehin kein direkter Vergleich mit strukturellen Daten möglich ist. Da dickere Lagen zudem mit einer Rechenzeit von mehreren Wochen verbunden sind, waren sie aufgrund der Notwendigkeit meh-rerer Anpassungszyklen der Abscheidungssimulation im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar. Stattdessen werden die Ergebnisse mit denen anderer MD-Rechnungen dünner Lagen verglichen [81, 109]. Sofern die MD-Rechnungen mit dem benutzten EAM-Parametersatz das Zielsystem hinreichend beschreiben und eine Übereinstimmung mit der Parsivald-Simulation vorliegt, sollten auch größere Parsivald-Simulationen mit Experimenten überein stimmen.

#### 4.3.1. Multilagen-Simulationen mit Parsivald

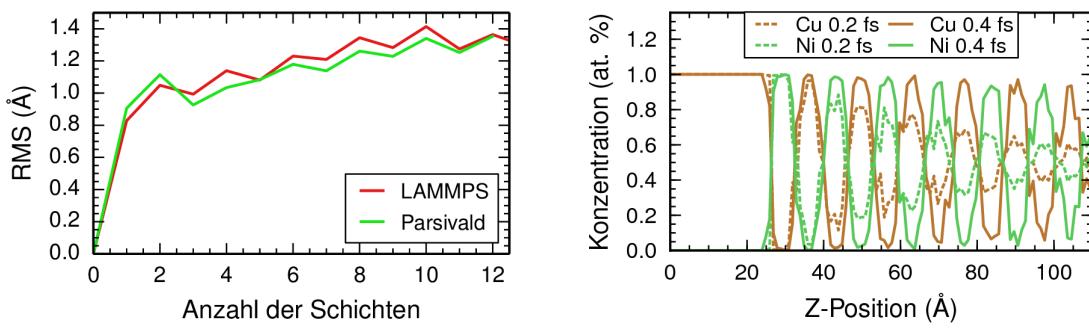
Für die Parsivald-Simulation wurde auf einen neuen EAM-Parametersatz für Kupfer-Nickel-Legierungen zurück gegriffen [110], der dem LAMMPS-Paket erst seit Kurzem beigelegt ist und deshalb noch nicht bei den Untersuchungen von Kupfer-Parametrisierungen in Abschnitt 4.2 betrachtet wurde. Die weiteren Simulationsparameter wurden direkt von der Kupfer-PVD-Sim-u-lation übernommen, wobei die Relaxationszeiten für die MD-Rechnungen variiert wurden, um ihren Einfluss auf die Durchmischung der Schichten zu untersuchen. Die Auftreffenergien der Atome wurden mit 4.2 eV im unteren Bereich der Werte aus Referenz [81] gewählt, um das Herausschlagen von Oberflächenatomen zu vermeiden. Die PVD-Raten wurden so gewählt, dass einzelne Lagen mit einer Dicke von 1 nm erzeugt werden. Abscheidungen von Lagen mit einer Dicke von 5 nm wurden ebenfalls mit Parsivald simuliert, doch mangels verfügbarer Rechenzeit

nicht eingehender untersucht. Anhang E enthält neben diesen Systemen auch Darstellungen von strukturellen Fehlern, die bei der Fehleinstellung der Simulationsparameter von der Simulation verursacht werden können.

Eine Untersuchung der Ergebnisse der Parsivald-Simulationen zeigt nach korrekter Parametereinstellung klar abgegrenzte epitaktische Atomlagen (Abbildung 4.13), die eine geringe Rauheit von 1.2 Å zeigen (Abbildung 4.12a), welche unterhalb der Bindungslängen liegt. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen anderer Simulationen [81, 109]. Bei Untersuchungen der Alpha-Form konnten weder Poren noch Hohlräume gefunden werden. Die Lagen zeigen jedoch bei geringeren Relaxationszeiten eine stärkere Durchmischung, wie in Abbildung 4.12b anhand der nach Schichthöhe aufgelösten Atomkonzentration ersichtlich ist. In der Simulation wird die Durchmischung durch eine Unterrelaxation verursacht, bei der sich das auftreffende Atom nicht weit genug auf der Oberfläche bewegen kann, um einen günstigen Ablagerungsplatz zu erreichen. Stattdessen verbleibt es in direkter Nähe zum möglicherweise ungünstigen Adsorptionsort, wodurch sich Unebenheiten verstärken können und somit die Durchmischung erhöht wird. Ähnliche Effekte wurden von ZHOU ET AL. [81] bereits für niedrige Auftreffenergien beobachtet. Für Systeme, die zu einer stärkeren Durchmischung neigen, sollten längere Relaxationszeiten diese hingegen zusätzlich befördern.

#### 4.3.2. Vergleich mit Ergebnissen reiner MD-Simulationen

Zur Erzeugung von Vergleichsstrukturen wurden reine MD-Simulationen mit LAMMPS durchgeführt, welches auch von Parsivald für MD-Rechnungen als Laufzeit-Bibliothek eingebunden wird. Dabei wurde die Größe des Substrates beibehalten und während der Simulation Atome vom oberen Rand des Simulationsraumes auf die Oberfläche aufgebracht, wofür die PVD-Raten zugunsten der Rechenzeit um mehrere Größenordnungen höher als bei Parsivald-Rechnungen gewählt werden mussten. Dadurch sind gegenseitige Einflüsse zwischen benachbarten Abscheidungsorten nicht ausgeschlossen und können die Filmqualität durch Bildung von Nanopartikeln potentiell verringern. Im Gegensatz zu Parsivald wird bei den reinen LAMMPS-Rechnungen der komplette Simulationsraum simultan berechnet, wodurch auch langreichweite Effekte berücksichtigt werden.



(a) Vergleich der Lagen-Rauheit (Abb. 4.13)

(b) Einfluss von  $t_{\text{relax}}$  auf die Lagen-Qualität

Abbildung 4.12.: Rauheit und Qualität von simulierten Kupfer-Nickel-Multilagen

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

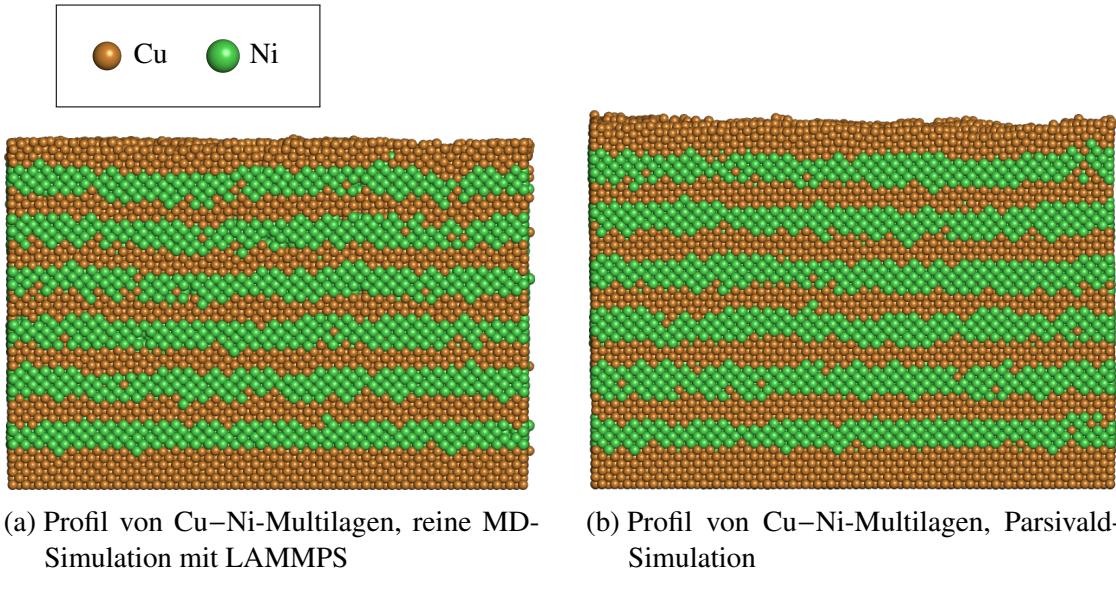


Abbildung 4.13.: Vergleich von Multilagen-Profilen mit LAMMPS und Parsivald

Beim Vergleich der Ergebnisse von Parsivald und LAMMPS zeigt sich jedoch eine gute Übereinstimmung der Schichten (Abbildung 4.13), die auch in den Rauheiten erkennbar ist (Abbildung 4.12a). Sowohl die Ergebnisse der Abscheidungssimulationen mit Parsivald als auch die der LAMMPS-Rechnungen weisen Rauheiten unterhalb der Bindungslängen auf und zeigen weder Hohlräume noch Gitterdefekte. Bei den LAMMPS-Simulationen wurde versehentlich eine leicht geringere Zahl von Atomen pro Lage adsorbiert, woraus sich ca. 6 % dünnere Schichten ergeben.

#### 4.3.3. Vergleich der Parallelisierbarkeit

Mit beiden Programmen konnte eine Laufzeit von 3.5 d für 14 Lagen auf Substraten mit einer Fläche von  $106 \text{ Å} \times 106 \text{ Å}$  erzielt werden, wobei der Unterschied in der Zahl der parallelen Prozesse lag. Während LAMMPS einen kompletten Knoten mit 48 Prozessen ausgelastet hat, liefen die Parsivald-Simulationen mit  $p = 4.18$  Prozessen, von denen der Hauptprozess zu weniger als 2 % ausgelastet war. Damit erreicht Parsivald für das untersuchte System eine Leistungssteigerung gegenüber reinen LAMMPS-Simulationen um einen Faktor von 14, der für  $w_{\text{sim}} < w_{\text{eff}}$  sogar quadratisch mit der Breite  $w_{\text{sim}}$  des quadratischen Simulationsraumes zunimmt.

#### 4.3.4. Fazit

Parsivald ermöglicht die effiziente Simulation komplizierter Abscheidungsprozesse wie Multilagen-Abscheidungen mit der gleichen Aussagekraft wie reine MD-Simulationen, benötigt dafür aber weniger als 10 % der Rechenkapazitäten. Die Ergebnisse für das epitaktische Wachstum von Kupfer-Nickel-Multilagen mit einer Dicke von je 1 nm stimmen dabei für beide Methoden in Schichtqualität und Rauheit gut überein.

## 4.4. Silizium-PVD

Mit Silizium soll ein weiteres PVD-Material untersucht werden, das im Gegensatz zu den bisher untersuchten Metallen, welche ungerichtete Bindungen aufbauen und damit die kristalline Strukturen bevorzugen, auf gerichteten Bindungen beruht. Deshalb werden reaktive Kraftfelder genutzt, welche Bindungen explizit über Bindungsordnungen benachbarter Atome beschreiben.

Da die ReaxFF-Formulierung erst innerhalb des letzten Jahrzehntes an Popularität gewonnen hat, sind die verfügbaren Parametersätze auf sehr spezielle Probleme angepasst und unterstützen zumeist entweder Bulkmaterialien oder Reaktionen zwischen Molekülen. Tabelle 4.5 listet die im Rahmen der Arbeit untersuchten ReaxFF-Parametrisierungen auf.

Tabelle 4.5.: Untersuchte ReaxFF-Parametrisierungen für Silizium- und Siliziumoxidsysteme

Parametrisierung	Anwendung & Kommentare	Ref.
Al_AlO_AlN	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN. Basiert auf einer Si-Parametrisierung	[49]
chenoweth	Zersetzung von Polydimethylsiloxane bei hohen Drücken und Temperaturen. Ergänzung von C–Si-Bindungen	[111]
kulkarni	Reaktion von Sauerstoff mit OH-terminiertem Siliziumoxid	[45]
lg	“low gradients”. Siehe liu_nitramines. Fehlerhafte Version aus LAMMPS [49]	[112]
liu_ettringite	Verspannung von Ettringit (Ca <sub>6</sub> [Al(OH) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·26 H <sub>2</sub> O). Basiert auf Si-Parametrisierung	[113]
liu_nitramines	Dichtebestimmung von Nitramin-Molekülen bei hohen Drücken. Dichte erhöht durch Van-der-Waals-Korrekturen	[112]
narayanan	Präparation mit Li-Al-Silikaten. Für Phasenübergänge von Eukryptit-Kristallen (LiAl[SiO <sub>4</sub> ])	[46]
newsome	Oxidation von SiC-Oberflächen bei 500 K bis 5000 K	[114]
nielson	Reaktionskinetik an Metallkatalysatoren bei 1500 K	[115]
zhang	Zersetzung energiereicher Moleküle (Nitramin-Explosionen)	[47]

### 4.4.1. Voruntersuchungen

Zur Abschätzung der Anwendbarkeit der Parametersätze auf die Simulation von Silizium-PVD wurden die amorphe und kristalline Phase auf Stabilität und strukturelle Eigenschaften geprüft (Tabelle 4.6). Zusätzlich wurden in Hinblick auf Siliziumoxid-CVD auch die Precursormoleküle Silan und Sauerstoff untersucht, welche nur in Anhang F betrachtet werden, da bisher kein vollständiger Abscheidungsprozess simuliert wurde. Referenzwerte stammen aus den Referenzen [96, 116] und sind in Anhang A zusammen gefasst.

#### Kompatibilität mit der Molekulardynamiksoftware LAMMPS (LMP)

Einige Potentialdateien sind nicht mit der aktuellen Version der LAMMPS-Bibliothek kompatibel, was sich in harten Abbrüchen des Programmes äußert und sie von weiteren Untersuchungen

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

Tabelle 4.6.: Zusammenfassung der Ergebnisse der Silizium-Voruntersuchungen

Parametrisierung	LMP <sup>a</sup>	c-Si	a-Si	PVD <sup>b</sup>	SiH <sub>4</sub> <sup>c</sup>	+ O <sub>2</sub> <sup>c</sup>
Al_AlO_AlN	✓		✓	✓	✓	
chenoweth						
kulkarni	✓	✓	✓	✓	✓	(✓)
lg						
liu_ettringite	✓		✓	✓		
liu_nitramines						
narayanan	✓		✓	✓		
newsome	✓			✓		(✓)
nielson	✓	✓	✓	✓	✓	
zhang	✓		✓		✓	✓

<sup>a</sup> LMP: Kompatibilität mit LAMMPS    <sup>b</sup> PVD: a-Si-PVD mit Parsivald

<sup>c</sup> Ergebnisse der Precursor-Simulationen befinden sich in Anhang F

ausschließt. Die Parametersätze chenoweth, lg und liu\_nitramines konnten aus diesem Grund nicht für MD-Simulationen genutzt werden.

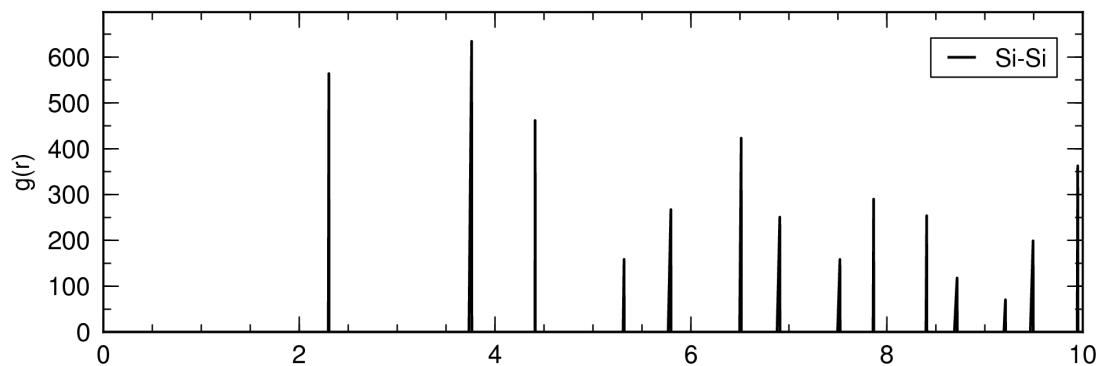
#### Kristalleigenschaften (c-Si)

Eine Parametrisierung gilt als erfolgreich bei der Beschreibung von kristallinem Silizium, wenn bei einer Relaxierung des Kristalles bei 600 K (Schmelztemperatur: 1687 K [96]) über 100 000 Zeitschritte mit anschließender Abkühlung auf 50 K die Gittereigenschaften bewahrt werden. Dafür werden die Dichten und die aus der radialen Verteilungsfunktion gewonnenen Koordinationszahlen und Bindungslängen mit Referenzwerten [96] verglichen (Tabelle 4.7). Die RDF wird außerdem hinsichtlich der Struktur des Materials untersucht (Abbildung 4.14).

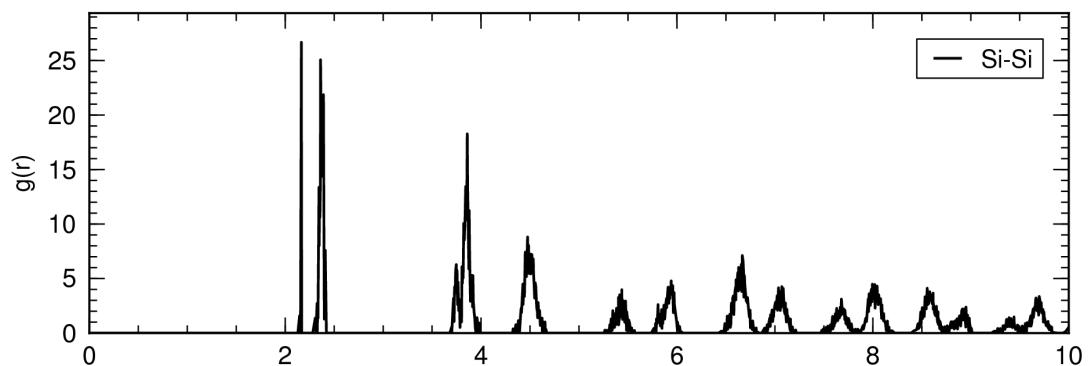
Lediglich kulkarni und nielson sind dabei erfolgreich, wohingegen sich mit narayanan und liu\_ettringite amorphe Strukturen bilden, was sich auch in der stark überschätzten Dichte zeigt. newsome zeigt zudem in allen Berechnungen eine Aufspaltung der Hauptbindungslänge (Abbildung 4.14b), welche dadurch in einigen Auswertungen unterschätzt wird.

Tabelle 4.7.: Vergleich der strukturellen Eigenschaften von relaxiertem c-Si

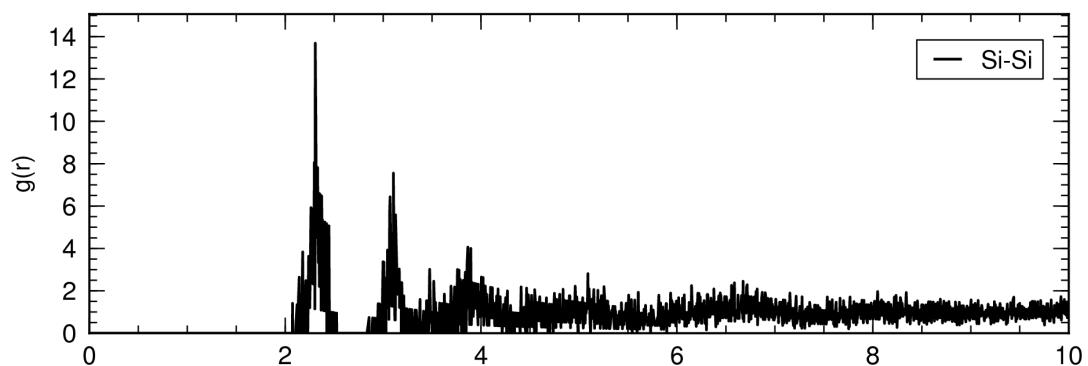
Parametrisierung	Bindungslänge	Struktur	Dichte		
kristallin	2.352 Å	kristallin	2.3296 g cm <sup>-3</sup>		
kulkarni	2.303 Å	-2.08 %	2.481 g cm <sup>-3</sup>	+6.50 %	
liu_ettringite	2.325 Å	-1.15 %	2.830 g cm <sup>-3</sup>	+21.48 %	
narayanan	2.325 Å	-1.15 %	2.825 g cm <sup>-3</sup>	+21.27 %	
newsome	2.359 Å	+0.30 %	(kristallin)	2.427 g cm <sup>-3</sup>	+4.18 %
nielson	2.293 Å	-2.51 %	kristallin	2.512 g cm <sup>-3</sup>	+7.83 %



(a) *kulkarni*: Kristallstruktur mit schmalen, hohen Spitzen in der RDF



(b) *newsome*: Aufspaltung der Hauptbindungslänge, Kristallstruktur ist noch erkennbar



(c) *liu\_ettringite*: Verformung zu einer amorphen Struktur ohne langreichweitige Ordnung

Abbildung 4.14.: RDF-Diagramme von c-Si-Strukturen nach der MD-Relaxierung

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

##### Amorphes Silizium (a-Si)

Zur Untersuchung amorpher Siliziumstrukturen wurden diese durch Relaxierung zufälliger Siliziumstrukturen mit einer Dichte von  $2.11 \text{ g cm}^{-3}$  im kanonischen Ensemble bei 1500 K erzeugt und auf 50 K abgekühlt, bevor sie mit den oben beschriebenen Methoden analysiert wurden. Aufgrund der Spannweite möglicher amorpher Strukturen gilt eine Parametrisierung hier allgemein als erfolgreich, wenn sie in einer stabilen Relaxation eine amorphe Struktur erzeugen kann, weshalb beinahe alle Parametrisierungen einen Erfolg vorweisen.

Tabelle 4.8.: Vergleich der strukturellen Eigenschaften von amorphem Silizium

Parametrisierung	Bindungslänge	Koord.	Dichte		
(kristallin)	2.352 Å	4.00			
amorph			2.29 g cm <sup>-3</sup> [116]		
Al_Al0_AlN	2.379 Å	+1.15 %	4.59	2.373 g cm <sup>-3</sup>	+3.62 %
kulkarni	2.339 Å	-0.55 %	4.05	2.361 g cm <sup>-3</sup>	+3.10 %
liu_ettr.	2.401 Å	+2.08 %	4.10	2.314 g cm <sup>-3</sup>	+1.05 %
narayanan	2.383 Å	+1.32 %	4.05	2.365 g cm <sup>-3</sup>	+3.28 %
newsome	2.153 Å	-8.46 %	1.17	2.398 g cm <sup>-3</sup>	+4.72 %
nielson	2.411 Å	+2.51 %	4.82	2.358 g cm <sup>-3</sup>	+2.97 %
zhang	2.357 Å	+0.21 %	4.39	2.329 g cm <sup>-3</sup>	+1.70 %

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führen zu ähnlichen Ergebnissen für alle Parametersätze (Tabelle 4.8), wobei newsome erneut zur Unterschätzung der Bindungslänge neigt. Die Bindungslängen sind mit < 3 % Abweichung in Übereinstimmung mit der Bindungslänge von kristallinem Silizium. Simulationen mit kulkarni, liu\_ettringite und narayanan zeigen auch eine Koordination von  $\approx 4$ , die sich aus der Anzahl von Bindungen für Siliziumatome ergibt, doch konnten nicht alle Parametrisierungen diesen Wert reproduzieren. Somit zeigt sich die ReaxFF-Formulierung bei korrekter Parametrisierung erfolgreich in der Vermeidung von Überkoordinationen. Bei Untersuchungen der Dichte zeigen alle Parametrisierungen eine systematische

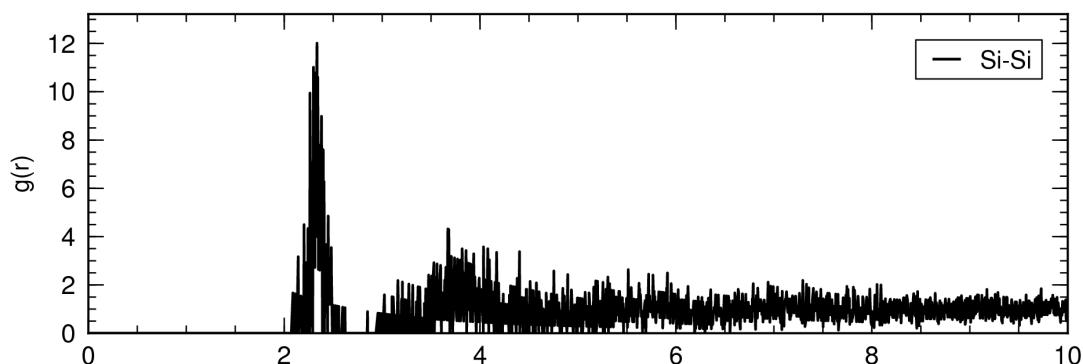


Abbildung 4.15.: RDF von a-Si mit kulkarni-Parametrisierung: keine Kristallisation erkennbar

Überschätzung des Referenzwertes von  $2.29 \text{ g cm}^{-3}$  [116] um wenige Prozent, die bereits bei der Untersuchung kristalliner Strukturen beobachtet werden konnte (Tabelle 4.7). Untersuchungen der RDF-Diagramme zeigt keine langreichweitige Ordnung nach  $4 \text{ \AA}$  und somit die Bildung von amorphen Strukturen (exemplarisch Abbildung 4.15 für *kulkarni*).

### Abscheidungssimulationen (PVD)

Die Simulationen von Silizium-PVD selbst verlaufen wie in Kapitel 3.2 vorgestellt und unterscheiden sich kaum von den Parsivald-Simulationen der vorherigen Abschnitte. Durch den Aufbau von gerichteten Bindungen zwischen den Silizium-Atomen wird die Bildung amorpher Schichten erwartet, die sich auch durch verringerte Mobilität der Atome auf der Oberfläche ergibt. Eine Simulation gilt als erfolgreich, wenn die Parsivald-Simulation erfolgreich terminiert und einen dichten Silizium-Film gebildet hat. Bis auf die zhang-Parametrisierung, bei der sämtliche MD-Simulationen ohne Fehlerausgabe abgestürzt sind, konnten alle Parametrisierungen einen dünnen Film erzeugen. Aufgrund der insgesamt guten Ergebnisse wurden alle weitergehenden PVD-Simulationen mit dem *kulkarni*-Parametersatz durchgeführt.

### Vorbereitungen chemischer Gasphasenabscheidungen

Tabelle 4.6 zeigt auch Ergebnisse zu Voruntersuchungen der chemischen Gasphasenabscheidungen, die in Anhang F kurz vorgestellt werden. Als Favorit stellt sich hier der *kulkarni*-Parametersatz heraus, der sowohl amorphe und kristalline Strukturen und Oberflächen als auch Moleküle und einige Reaktionen zufriedenstellend beschreiben kann.

#### 4.4.2. Simulationen von Silizium-PVD

Unter Nutzung der *kulkarni*-ReaxFF-Parametrisierung wurden physikalische Abscheidungen dünner Schichten aus amorphem Silizium simuliert. Als Parameter für die Simulationen wurden  $A_{\text{sim}} = 106 \text{ \AA} \times 104 \text{ \AA}$ ,  $A_{\text{MD}} = 37 \text{ \AA} \times 37 \text{ \AA}$ ,  $T = 1300 \text{ K}$ ,  $\Delta t = 10 \text{ fs}$ ,  $\tau = 50 \text{ fs}$ ,  $t_{\text{relax}} = 3.5 \text{ ps}$  und  $E_{\text{kin}} = 6.2 \text{ eV}$  genutzt, woraus sich in Messungen  $T_{\text{MD}} = 60.71 \text{ s}$  und  $p = 1.68$  ergeben haben. Die Temperatur wurde als Kompromiss mit  $1300 \text{ K}$  bewusst sehr hoch gewählt, um die Relaxierungen zu beschleunigen, da die gesamte Laufzeit bereits  $22.5 \text{ d}$  beträgt und linear mit der MD-Laufzeit steigt. Die langen Laufzeiten ergeben sich als Resultat der ReaxFF-Kraftfelder, welche im Vergleich mit anderen Kraftfeldern um ein Vielfaches rechenaufwendiger sind und auch für die mittlere Zahl von 1511 Atomen pro Ereignis lange Laufzeiten verursachen. Deshalb sind mit ihnen aber auch reine MD-Simulationen auf der hier vorgestellten Größenordnung praktisch nicht realisierbar, wobei für Parsivald eine effiziente Größe von  $w_{\text{eff}} = 539 \text{ nm}$  mit  $p_{\text{max}} = 2335$  bei  $\rho_{\text{worker}} = 11 \%$  berechnet wurde.

Das Ergebnis der Abscheidungssimulation ist eine amorphe Siliziumschicht, die mit konstanter Rate wächst (Abbildung 4.16). Aufgrund von sich verstärkenden Oberflächenunebenheiten steigt die Rauheit der Schicht abschnittsweise linear. Die Simulationen wurden für die Abscheidungen auf den Kristallebenen (001), (011)- und (111) wiederholt, zeigten aber keine Veränderung der Ergebnisse. In der RDF der Schicht (Abbildung 4.16b) ist das kristalline Substrat in Form von Spitzen erkennbar, doch zeigen sich ansonsten Charakteristika einer amorphen Struktur.

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

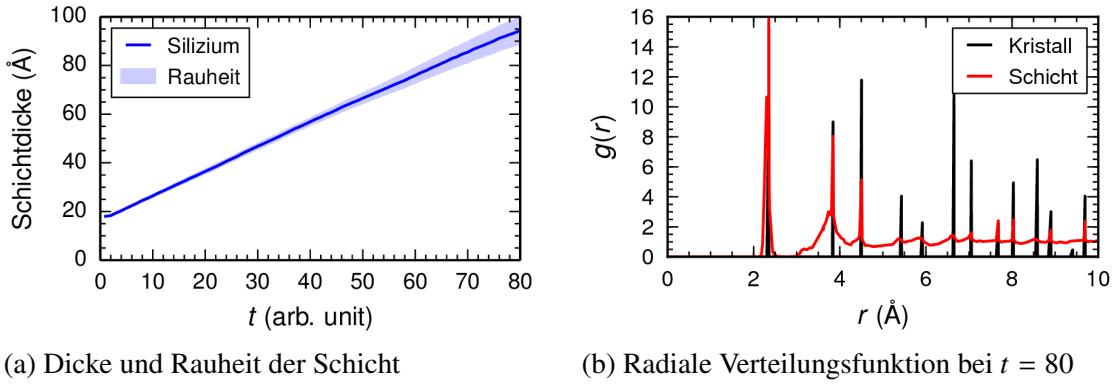


Abbildung 4.16.: Struktur einer Silizium-PVD-Schicht aus Parsivald ( $10\text{ nm} \times 10\text{ nm} \times 8\text{ nm}$ )

Die Unebenheiten der Oberfläche, welche Tiefen von  $30\text{ \AA}$  erreichen können, liegen hauptsächlich in der Form vieler Nanoporen vor, welche eine maximale Breite von wenigen Nanometern haben (Abbildung 4.17). Im Gegensatz zu den Vertiefungen während der Kupfer-PVD (Abschnitt 4.2) werden diese nicht vollständig mit dem weiteren Wachstum der Schicht geschlossen, sodass die Ausbildung über längere Zeiträume ermöglicht wird. Die Rauheit der Oberfläche erreicht gegen Ende der Simulation einen RMS-Wert von  $1.15\text{ nm}$ , welcher nur um einen Faktor von 10 oberhalb der Rauheiten der zuvor betrachteten kristallinen Schichten liegt. Durch die begrenzte Simulationszeit ist keine Aussage über den weiteren Verlauf der Rauheit möglich, die womöglich in einen sublinearen Verlauf durch Schließung der Unebenheiten übergehen kann. Es ist ein schwacher Einfluss der Poren auf die Schichtdicke (Abbildung 4.16a) erkennbar, welche gegen Ende der Simulation trotz konstanter PVD-Rate sublinear steigt. Somit wird die Schichtdicke unterschätzt, was sich auch in der höheren Dichte der Struktur von  $2.597\text{ g cm}^{-3}$  (Referenzen [116, 117]:  $2.20\text{ g cm}^{-3}$  bis  $2.30\text{ g cm}^{-3}$ ) zeigt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Unterrelaxierung wurde eine Abscheidung bei  $500\text{ K}$  simuliert (Abbildung 4.18), die realistischen Prozessbedingungen entspricht, aufgrund der kurzen Relaxationszeit aber nicht zur vollständigen Relaxation am Adsorptionsort führt. Es zeigen sich höhere Rauheiten, feinere Nanoporen und steilere Hänge, die zu einer hohen Porösität der Schicht führen, weshalb zu erwarten ist, dass mit höheren Relaxierungszeiten eine verringerte Porenbildung beobachtet werden kann.

#### 4.4.3. Fazit

Nach der Auswahl einer passenden ReaxFF-Parametrisierung aus 10 Kandidaten wurde mit ihr die Silizium-PVD auf kristallinen Silizium-Substraten unterschiedlicher Orientierungen simuliert, wobei sich amorphe Schichten mit einer Dicke von  $80\text{ \AA}$  gebildet haben. Die abschnittsweise linear ansteigende Oberflächenrauheit der aufwachsenden Schicht wird dabei durch die Bildung von Nanoporen mit einer Tiefe von  $30\text{ \AA}$  dominiert, die zumindest teilweise durch eine Unterrelaxation der MD-Boxen verursacht werden, weshalb eine weitergehende Optimierung der Simulationsparameter notwendig ist.

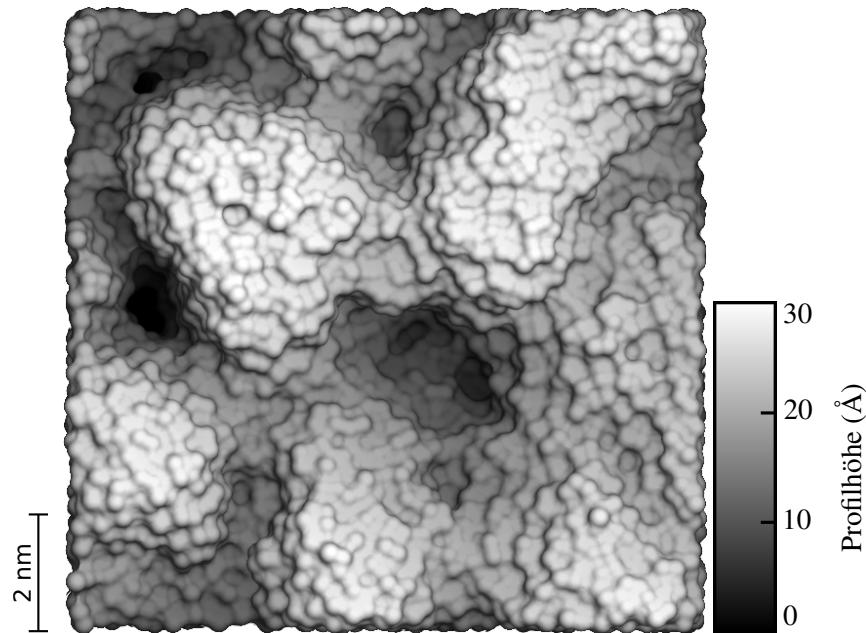


Abbildung 4.17.: Oberflächenprofil einer per PVD-Simulation erzeugten Schicht

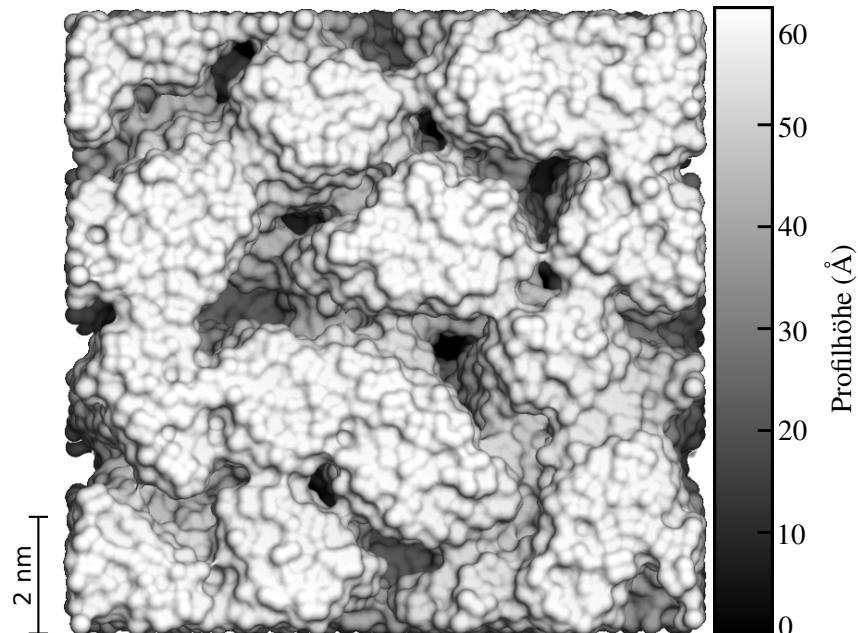


Abbildung 4.18.: Oberflächenprofil einer unterrelaxierten Si-Schicht, PVD-Simulation

## 4.5. Aluminiumoxid-ALD

Einen Vorzeige-Prozess für Atomlagenabscheidungen bildet die Abscheidung von Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , für die häufig das Precursorpaar Trimethylaluminium (TMA,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ) und Wasser genutzt wird [26]. Aufgrund seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstanten von  $k \approx 8$  ersetzt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  langsam gemeinsam mit Materialien wie  $\text{HfO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  [118] das gebräuchliche Siliziumdioxid ( $k = 3.9$ ) als Dielektrikum in der Halbleiterindustrie, wird aber auch häufig zur Herstellung passivierender Schichten eingesetzt [5, 6]. Deshalb soll der TMA- $\text{H}_2\text{O}$ -Prozess im Folgenden besonders hinsichtlich der Reaktion der Precursormoleküle mit der Oberfläche untersucht werden.

Dazu wurden verschiedene Parametersätze hinsichtlich der Anwendbarkeit auf reaktive Oberflächenabscheidungen untersucht, und schließlich erste Oberflächenreaktionen mit ihnen simuliert. Dabei ist bisher lediglich die Simulation der reaktiven Hydroxylierung der Oberfläche gelungen, was auf die mangelhafte Beschreibung der Al–C-Bindungen mit den benutzten Potentialen zurück zu führen ist.

### 4.5.1. ReaxFF-Parametersätze

Für die MD-Simulation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stehen drei Parametrisierungen zur Verfügung, die bereits aus den Untersuchungen der Silizium-Potentiale bekannt sind (Abschnitt 4.4):

`Al_AlO_AlN` aus LAMMPS [49], `liu_ettringite` [113], welches nachfolgend nur als `liu` geführt werden soll, und `narayanan` [46]. Ihnen ist gemein, dass sie ausgehend von Silizium-Parametrisierungen um Parameter für Aluminium-Verbindungen erweitert wurden, weshalb sie auch im vorherigen Kapitel untersucht wurden. Auf eine Bewahrung der Konsistenz der Siliziumparameter wurde dabei scheinbar verzichtet, sodass etwa mit der `liu`-Parametrisierung eine verlässliche Simulation von Silizium-Verbindungen verhindert, im Gegenzug aber die Simulation von Aluminium-Verbindungen ermöglicht wird. Eine Kombination verschiedener Parametrisierungen ist zwar denkbar und wird bereits kommerzieller Software durchgeführt [48], würde aber für die vorliegenden Potentiale höchstens zweifelhafte Verbesserungen bringen.

Die `Al_AlO_AlN`-Datei stammt direkt aus der offiziellen LAMMPS-Distribution [49], wurde jedoch am 17. Mai 2013 während der Ergänzung von Referenzen auf wissenschaftliche Publikationen in anderen Parameterdateien kommentarlos aus dem Paket entfernt [119]. Bei den Recherchen konnte kein Hinweis auf das ursprüngliche Anwendungsbereich gefunden werden, weshalb mit diesen Parametern berechnete Eigenschaften mit Vorsicht überprüft werden.

Das `liu`-Potentialdatei wurde für die Simulation von Ettringit ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ ) erstellt, welches Al–O-Bindungen und OH-Gruppen enthält, sodass zumindest die Simulation des Bulkmaterials und einer hydroxylierten Oberfläche aussichtsreich erscheint. Sie beschreibt die Oberflächenhydroxylierung und stellt sich daher als Favorit für Parsivald-Simulationen heraus, obwohl ihr eigentliches Anwendungsbereich auf der Simulation von Kristallen liegt.

Zuletzt steht die `narayanan`-Parametrisierung für Li–Al-Silikate, insbesondere zur Simulation von Eukryptit ( $\text{LiAl}[\text{SiO}_4]$ ), zur Verfügung, lässt aber keine endgültige Aussage über die Qualität der Al–O-Bindungen und OH-Gruppen zu. Zwar besteht ihr Trainingssatz aus verschiedenen Lithium-Aluminium-Kristallen, aber nur  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  beinhaltet direkte Al–O-Bindungen,

wo hingegen keine der Strukturen Hydroxylgruppen beinhaltet. Es ist daher unwahrscheinlich, dass die narayanan-Potentialdatei komplizierte Systeme verlässlich darstellt.

### 4.5.2. Voruntersuchungen

Wie in den vorherigen Abschnitten werden hier separate Voruntersuchungen durchgeführt, zu denen die Reaktion von Precursormolekülen mit der Oberfläche ergänzt wurde. Die Referenzwerte sind in Anhang A zusammen gefasst.

#### Vergleich der strukturellen Eigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Zum Vergleich der strukturellen Eigenschaften des Bulkmaterials wurde in MD-Simulationen ein  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristall bei 1500 K für 100 000 Zeitschritte isotherm-isobar relaxiert und vor den abschließenden Messungen auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Die Abkühlung wurden vernehentlich um einen Faktor 10 zu schnell durchgeführt, weshalb die beobachteten Dichten vermutlich leicht unterschätzt sind. Eine erneute Berechnung der Werte steht noch aus, doch zeigen sich anhand der Dichten der amorpher Strukturen genügend Hinweise auf die Anwendbarkeit der Parametrisierungen. Referenzwerte der Dichten für unterschiedliche Temperaturen liegen bei  $3.99 \text{ g cm}^{-3}$  bei Raumtemperatur und  $3.80 \text{ g cm}^{-3}$  bei 1500 K [120]. Bindungslängen und Koordinationszahlen wurden direkt aus der RDF der kristallinen Strukturen nach der Relaxation bestimmt. Ihre Referenzwerte wurden auf die gleiche Weise durch die Untersuchung der idealen Kristallstruktur bestimmt, welche mittels Materials Studio [48] auf Basis eines  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalles präpariert wurde, wobei die Kristallstruktur und Gitterkonstante nach experimentellen Werten gewählt wurden [96].

Für die Bestimmung der Dichte der amorphen Struktur wurde das Bulkmaterial über den Schmelzpunkt von 2317 K auf 2555 K erhitzt, bei dieser Temperatur relaxiert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Aufgrund der strukturellen Vielfalt bei amorphen Aluminiumoxiden liegt der Referenzbereich der Dichte von abgeschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten zwischen  $3.2 \text{ g cm}^{-3}$  und  $3.9 \text{ g cm}^{-3}$  [121].

Die Verteilung der Koordinationszahlen amorpher Schichten wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht, da einerseits nur Vergleiche mit anderen MD-Rechnungen zur Verfügung stehen [87], andererseits ein weiteres eigenes Werkzeug hätte geschrieben und getestet werden müssen. Die

Tabelle 4.9.: Vergleich struktureller Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für verfügbare ReaxFF-Parametrisierungen. Referenzwerte stammen von einer relaxierten Kristallstruktur.

Eigenschaft	Referenz	<b>Al_AL0_ALN</b>	<b>liu</b>	<b>narayanan</b>
Dichte, $\alpha$ -kristallin	$3.98 \text{ g cm}^{-3}$	$4.31 \text{ g cm}^{-3}$	$3.88 \text{ g cm}^{-3}$	$3.76 \text{ g cm}^{-3}$
Dichte, amorph	$> 3.2 \text{ g cm}^{-3}$		$3.66 \text{ g cm}^{-3}$	$2.93 \text{ g cm}^{-3}$
Al–O-Bindungslänge, kristallin	$1.90 \text{ \AA}$	$1.94 \text{ \AA}$	$1.88 \text{ \AA}$	$1.85 \text{ \AA}$
Al–O-Koordination, kristallin	4.00	5.40	4.55	4.05
Al–Al-Koordination, kristallin	4.00	6.66	5.98	5.10
O–O-Koordination, kristallin	12.0	12.4	11.0	12.2

#### 4. SIMULATIONEN VON GASPHASENABSCHIEDUNGEN

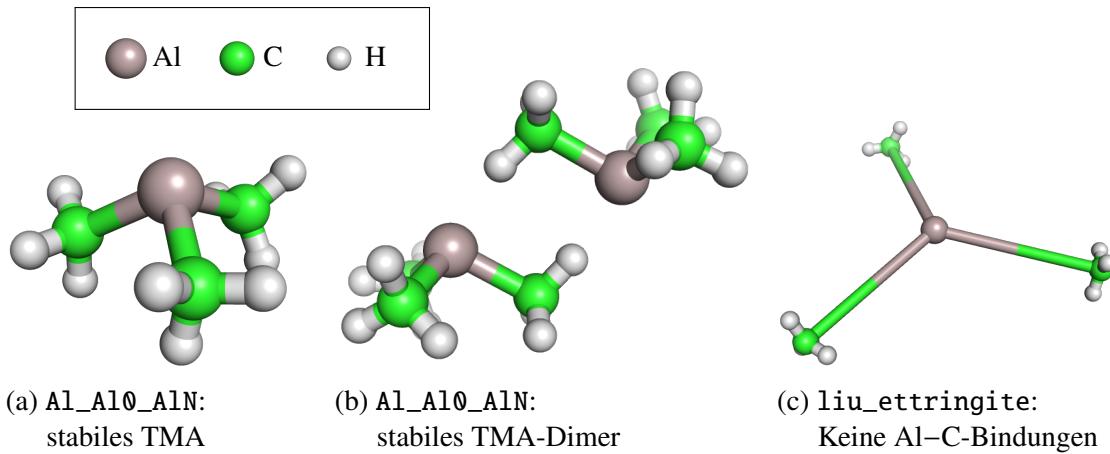


Abbildung 4.19.: Stabilität der TMA-Moleküle für verschiedene ReaxFF-Parametersätze

Integration eines solchen Werkzeuges zur Bestimmung der Verteilung der Koordinationen in Parsivald könnte allerdings helfen, die Struktur der Schicht während der laufenden Simulation zu untersuchen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen (Tabelle 4.9) zeichnen ein vielseitiges Bild. Einerseits stimmt die kristalline Bindungslänge für alle Parametrisierungen bis auf 3 % überein, andererseits ergeben sich große Unterschiede in der Dichte der Kristalle, die durch die Verformung der Kristallstrukturen verursacht wird. Im Fall von Al\_Al0\_AlN weicht die kristalline Dichte um +8.3 % ab und übersteigt die Dichte der dichtesten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle bei Normaldruck, wie sich auch an den erhöhten Koordinationszahlen zeigt. Die beiden verbleibenden Parametersätze liu und narayanan zeigen geringere Dichten von  $3.88 \text{ g cm}^{-3}$  und  $3.76 \text{ g cm}^{-3}$ , doch zeigen Abweichungen der Koordinationszahlen erste Verformungen der Kristallstrukturen an.

Eine Bestimmung der amorphen Dichten für die liu- und narayanan-Parametersätze zeigt für liu mit  $3.66 \text{ g cm}^{-3}$  eine amorphe Dichte im erwarteten Bereich, während narayanan bei allen Simulationen eine Dichte von  $2.93 \text{ g cm}^{-3}$  erreicht und damit unterhalb der beobachteten Werte liegt, obwohl es die beste Koordination für kristalline Strukturen zeigt.

Damit ist die liu-Parametrisierung erfolgreich bei der Darstellung von Kristallen und amorphen Bulkstrukturen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### Simulationen der Stabilität von Precursormolekülen

Die Stabilität für Trimethylaluminium (TMA) wurde nach dessen manueller Präparation für die drei Parametersätze Al\_Al0\_AlN, liu und narayanan untersucht (Abbildung 4.19). Die Strukturdaten von TMA [96] sind in Anhang A zusammen gefasst.

Mit den Al\_Al0\_AlN-Parametern konnte TMA stabil simuliert werden (Abbildung 4.19a), jedoch nehmen die simulierten Moleküle nicht die erwartete planare Struktur ein, sondern weisen eine trigonal-pyramidal Struktur mit leicht reduzierten C–Al–C-Bindungswinkeln von durchschnittlich  $103^\circ$  auf. Die Bindungslängen stimmen hingegen mit durchschnittlich  $2.020 \text{ \AA}$  (Referenz:  $1.957 \text{ \AA}$  [96]) für Al–C und  $1.106 \text{ \AA}$  (Referenz:  $1.113 \text{ \AA}$  [96]) für C–H bis auf 3 %

mit Referenzwerten überein. Mit dieser Parametrisierung konnte ebenfalls das TMA-Dimer bei niedrigen Temperaturen simuliert werden (Abbildung 4.19b).

TMA-Simulationen mit dem **liu**-Parametersatz zeigen hingegen keinen Erfolg, da er keine Al–C-Bindungen beschreibt. Somit lösen sich in den Simulationen ungebundene Methylgruppen vom zentralen Aluminium-Atom (Abbildung 4.19c). Die **narayanan**-Parametrisierung verfügt über keine Kohlenstoff-Parameter und kann deshalb nicht für TMA-Simulationen genutzt werden.

Simulationen von Wassermolekülen waren hingegen mit allen Parametrisierungen erfolgreich. Anhand des **Al\_Al0\_AlN**-Parametersatzes wurden auch Simulationen der Reaktionen zwischen TMA und Wasser in der Gasphase versucht, wie sie beispielsweise bei Vermischung der Precursorgase im ALD-Reaktor auftreten können. Diese zeigten keinen Erfolg, da die Al–C-Bindungen in der **Al\_Al0\_AlN**-Parametrisierung entweder zu stark sind oder in zu großem Maß von den Methylgruppen abgeschirmt werden.

TMA lässt sich also mit dem **liu**-Parametersatz und der **narayanan**-Parametrisierung nicht simulieren. Der **Al\_Al0\_AlN**-Parametersatz kann hingegen weder das Bulkmaterial noch die spontane Reaktion zwischen beiden Precursorgasen beschreiben. Somit ist keine der untersuchten Parametrisierungen zu einer vollständigen Beschreibung der TMA-Wasser-ALD in der Lage.

### **Simulation der Hydroxylierung einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche**

Abschließend soll als Teilaspekt des betrachteten ALD-Prozesses die reaktive Hydroxylierung einer Kristall-Oberfläche durch Wassermoleküle mit dem **liu**-Parametersatz simuliert werden. Dazu wurde eine Kristalloberfläche mit einer variablen Menge von Wassermolekülen in einem vertikalen Abstand, welcher mit 10 Å größer als die ReaxFF-Interaktionsreichweite von 6 Å war, präpariert (Abbildung 4.20a) und in einer reinen MD-Simulation mit LAMMPS simuliert. Die Wassermoleküle wurden mit einer der entsprechend Maxwell-Distribution bei 500 K entsprechenden Geschwindigkeit versehen, die Atome an der Unterseite des Substrates wurden fest gehalten. Das aus Notwendigkeit verwendete Berendsen-Thermostat wirkte nur auf den mittleren Teil des Substrates, um seinen Einfluss auf die Reaktionen zu verringern. Dabei wird eine chemische Adsorption der Wassermoleküle erwartet [122], die zu einer Sättigung der Oberfläche mit Hydroxyl-Gruppen bei einer Bedeckung von  $9.2 \text{ nm}^{-2}$  [123] führen sollte. Bei vollständiger chemischer Adsorption aller Wassermoleküle ergäben für die drei präparierten Systeme Hydroxyl-Bedeckungen von jeweils  $5.8 \text{ nm}^{-2}$ ,  $19.0 \text{ nm}^{-2}$  und  $57.6 \text{ nm}^{-2}$ .

Mit den **narayanan**-Parametern konnten keine Adsorptionen beobachtet werden, da sie in den Simulationen durch eine repulsive Kraft zwischen den Wassermolekülen und der Oberfläche verhindert werden. Das deutet darauf hin, dass Hydroxylgruppen auf einer Aluminiumoxid-Oberfläche von dem Parametersatz energetisch nicht bevorzugt werden oder die Adsorptionen mit übermäßig hohen Reaktionsbarrieren verbunden sind.

Das Ergebnis der Simulationen für die **liu**-Parameter (Abbildungen 4.20b und 4.20c) zeigt jedoch die gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit Hydroxylgruppen neben gelegentlich adsorbierten Wassermolekülen, die keine Oberflächenreaktion eingegangen sind. Letztere sollten sich aber auf längere Sicht durch die Einflüsse der Überkoordinationsterme des ReaxFF-Potentiales von der Oberfläche lösen oder eine Reaktion mit benachbarten Sauerstoff-Atomen

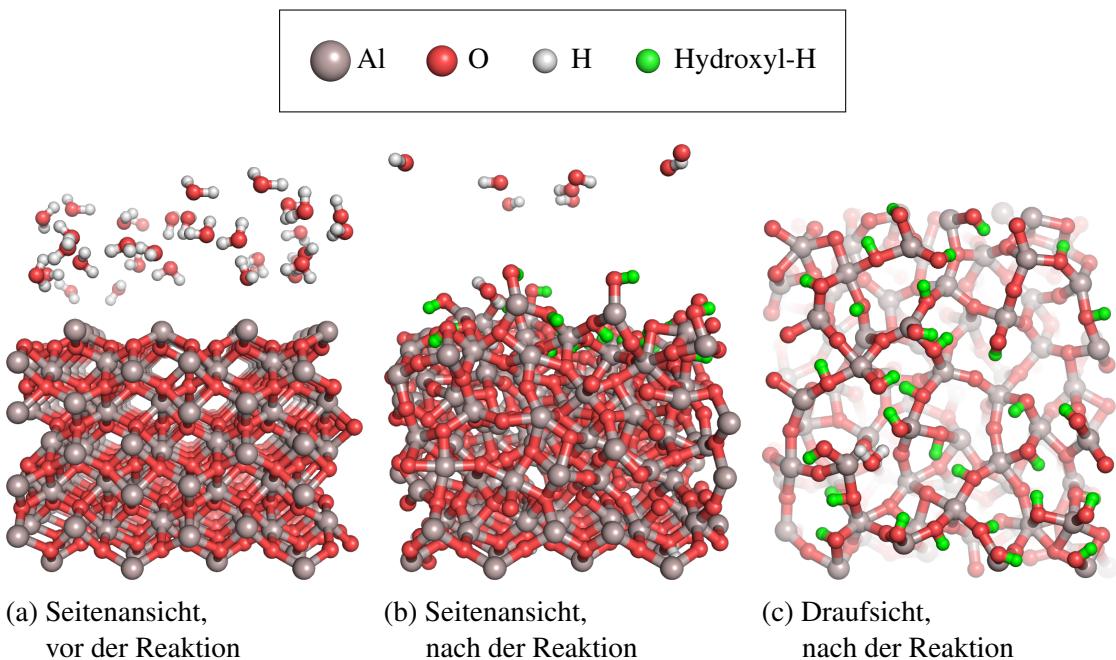


Abbildung 4.20.: Simulation einer Hydroxylierung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Wasser. Die Oberfläche wird mit Hydroxylgruppen (grün hervorgehoben) abgesättigt.

eingehen. Die Hydroxyl-Bedeckung der Oberfläche stimmt dabei mit  $9.5 \text{ nm}^{-2}$  mit den Referenzwerten von  $9.2 \text{ nm}^{-2}$  überein, wodurch die Sättigung der Oberfläche mit Hydroxylgruppen bestätigt wird. Einige der Atome in Abbildung 4.20 sind scheinbar stark überkoordiniert, doch werden die Bindungen für die Visualisierung aus den Nachbarschaftsbeziehungen der Atome generiert und sind nicht repräsentativ für die Beschreibung der Bindungen durch ReaxFF. Die überschüssigen Wassermoleküle sind in der Gasphase verblieben, wie in Abbildung 4.20b am oberen Rand des periodischen Simulationsraumes erkennbar ist, bei denen sie durch periodische Randbedingungen zerteilt erscheinen. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Begrenzung der Reaktion von Wasser durch die sterische Hinderung der Wassermoleküle in der Simulation wiedergegeben wird.

#### 4.5.3. Fazit

Mit dem liu-Parametersatz konnte neben Eigenschaften der Bulkmaterialien auch die selbstsättigende Hydroxylierung einer  $\alpha$ -kristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche durch die chemische Adsorption von Wassermolekülen simuliert werden. Eine vollständige Beschreibung des TMA- $\text{H}_2\text{O}$ -ALD-Prozesses ist jedoch mit keiner der untersuchten Parametrisierungen möglich.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bestehendes Hybrid-Modell zur atomistischen Simulation von Atomlagenabscheidungen mit Methoden der Molekulardynamik und der Kinetischen Monte Carlo-Simulationen um die Beschreibung allgemeiner Gasphasenabscheidungen sowie um die Möglichkeit der Nutzung reaktiver Kraftfelder erweitert. Als Resultat entstand eine Software namens *Parsivald*, mit der die atomistische Simulation von Gasphasenabscheidungen mit Substratgrößen bis zu  $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$  ermöglicht wird, was bis zu  $1 \times 10^8$  Atomen entspricht. Dies wird durch Nutzung effizienter Datenstrukturen und einem Host-Worker-Schema der Parallelisierung ermöglicht.

Anhand der Simulation eines Gold-PVD-Prozesses wurde das Skalierungsverhalten von *Parsivald* untersucht, wobei gezeigt werden konnte, dass Oberflächen bis zu  $0.1 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$  effizient parallelisiert werden können. Für diese Raumgrößen ergibt sich ein linearer Speedup bis zu einer substrat- und potentialabhängigen kritischen Workerdichte, bei der auf bis zu 40 % der Oberfläche gleichzeitig Ereignisse berechnet werden. Bei Abscheidungssimulationen mit Schichtdicken von  $92 \text{ \AA}$  ergibt das ohne spezielle Optimierungen eine Laufzeit von vier Tagen unter Nutzung von durchschnittlich 76 parallelen Prozessen. Für größere Simulationsräume begrenzt der maximale Ereignisdurchsatz des seriellen Hauptprozesses die Zahl der gleichzeitigen Ereignisse, sodass die Parallelisierbarkeit zwar bei 99.5 % liegt, allerdings nur in 0.06 % des Simulationsraumes gleichzeitig Ereignisse berechnet werden. Derart große Simulationsräume stellen ohnehin einen Ausnahmefall dar, für den mehrere tausend Prozessorkerne für eine effiziente Simulation notwendig sind. Als längster realistischer Anwendungsfall wurde eine Simulation von Silizium-PVD mit reaktiven Kraftfeldern, die ohne weitere Optimierungen drei Wochen Rechenzeit für eine Schicht der Größe  $200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$  beanspruchte, demonstriert. Somit wurde gezeigt, dass *Parsivald* auch unter Nutzung rechenaufwendiger Kraftfelder ein wertvolles Werkzeug zur effizienten Simulation von großflächigen Gasphasenabscheidungen ist.

Die Funktion des *Parsivald*-Modells wurde weiterhin anhand von Simulationen physikalischer Gasphasenabscheidungen von Gold, Kupfer, Silizium und einem Kupfer-Nickel-Multilagensystem demonstriert. Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen wurden mit denen anderer Simulationsmethoden sowie experimentellen Daten verglichen.

Für Gold-PVD zeigt sich dabei epitaktisches Wachstum auf monokristallinen Substraten, das auch bei Simulationen von Gold-PVD auf strukturierten Substraten beobachtet wurde. Für Strukturen mit extremen Auftreffwinkel bis zu  $90^\circ$  formten sich zudem Nanoporen an groben Unebenheiten der Struktur, welche die Oberflächenrauheit dominierten, sich jedoch im Laufe der Simulation langsam schlossen und so Hohlräume innerhalb der Schicht bildeten. Darin zeigt sich eine Schwäche des *Parsivald*-Programmes in der Bestimmung der Oberfläche und der damit verbundenen Ereignisorte, die für eine künstliche Abschirmung von Bereichen an steilen Hän-

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

gen sorgen kann. Somit sind weitere Anpassungen für die Darstellung beliebiger Auftreffwinkel notwendig, wie sie etwa bei CVD- und ALD-Prozessen vorkommen.

Anhand der Simulation von Kupfer-PVD, welche ebenfalls epitaktisches Wachstum zeigte, konnte demonstriert werden, wie sich nanoskopische Unebenheiten im Laufe des Schichtwachstums zu Hohlräumen abschließen, wodurch die Bildung größerer Unebenheiten verhindert wird.

In Abscheidungssimulationen von mehrlagigen Schichten per Kupfer-Nickel-PVD sind perfekte Übereinstimmungen mit molekulardynamischen Simulationen in Rauheit und Struktur bei stark verringertem Rechenaufwand zu beobachten. Im direkten Vergleich konnte dabei gezeigt werden, dass der Parsivald-Ansatz bei gleichen Bedingungen und gleicher Laufzeit weniger als 10 % der Rechenleistung benötigt. Auch für dünne Lagen mit einer Dicke von nur 1 nm sind dabei klare Lagengrenzen vorhanden, deren Ausprägung mit der Relaxationszeit zunimmt, was ähnlichen Untersuchungen entspricht [81].

Schließlich wurde die Abscheidung amorpher Schichten anhand von Silizium-PVD mit reaktiven Kraftfeldern simuliert, wobei sich dichte, aber vergleichsweise rauhe Schichten ergaben. Reaktive Kraftfelder wurden genutzt, da EAM-Formulierungen und N-Teilchen-Potentiale eher die Bildung von Kristallen beschreiben, die zu untersuchenden amorphen Strukturen hingegen auf Valenzbindungen und damit verbundenen Koordinationen basieren, welche für Feststoffe und Oberflächen von reaktiven Kraftfeldern modelliert werden. Die Oberfläche der Schicht zeigt eine RMS-Rauheit von 11.5 Å, welche sich mit experimentellen Werten deckt, allerdings im untersuchten Zeitraum linear ansteigt. Anhand der Oberflächenprofile ist Porenbildung als Ursache der Rauheit erkennbar, die sich mit erhöhter Relaxationszeit und -temperatur jedoch reduzieren lässt.

Bei der Simulation von Oberflächen-Reaktionen von Wasser mit Aluminiumoxid mit reaktiven Kraftfeldern kann eine Hydroxylierung beobachtet werden, die Übereinstimmung mit der Hydroxyl-Bedeckung aus ab initio-Methoden zeigt. Allerdings können die benutzten ReaxFF-Parametersätze den zweiten Precursor der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD, Trimethylaluminium, mangels passender Parameter für Al–C-Bindungen nicht beschreiben, weshalb eine reaktive Abscheidungssimulation dieses ALD-Prozesses mit den vorgestellten Methoden bisher nicht möglich ist.

### 5.2. Ausblick

Anknüpfungspunkte an die Arbeit bestehen in der Erweiterung von Parsivald um effizientere Algorithmen und Methoden zur weiteren Senkung der Laufzeiten von Abscheidungssimulationen sowie in der Anwendung von Parsivald zur Simulation verschiedener Gasphasenabscheidungen.

Der Ereignisdurchsatz des Hauptprozesses ließe sich erhöhen, indem das Host-Worker-Protokoll optimiert wird, wodurch die obere Grenze der Zahl paralleler Worker und somit die maximale Größe des Simulationsraumes für effiziente Simulationen weiter gesteigert wird. Zusätzlich ermöglicht die Nutzung einer Delaunay-Triangulation des gesamten Raumes neben einer einfacheren Parallelisierbarkeit des Hauptprozesses auch eine implizite Beschreibung der Oberflächenatome per Alpha-Form, womit die Suche bei der Erstellung von Ereignissen massiv beschleunigt würde. Durch diesen Graph-basierten Ansatz ist außerdem die Vorausberechnung ähnlicher Ereignisse möglich, die zu einer weiteren Beschleunigung des Prozesses und zur Verkürzung der Reichweiten von Adsorptionsereignissen führt. Ebenso würde die Ereignisauswahl

## 5.2. AUSBLICK

vereinfacht, da die unmittelbare Nachbarschaft in der Delaunay-Triangulation direkt referenziert ist, sodass umfangreichere Ereignis-Bedingungen, wie sie bei reaktiven CVD-Simulationen notwendig werden, beschrieben werden können. Die anschließende Einbindung von Parsivald in das ACCELERATE-Projekt führt zu einer Sammlung von numerischen Werkzeugen für die Multiskalen-Simulation von Gasphasenabscheidungen, wobei Parsivald von effizienteren Methoden zur Bestimmung und Durchführung von Ereignissen profitieren kann. Seine Off-Lattice-Datenstrukturen können hingegen anderer Software wie Zacros [67] zur effizienten Beschreibung amorpher dreidimensionaler Strukturen verhelfen.

Wie in der Arbeit demonstriert wurde, lässt sich Parsivald bereits jetzt zur effizienten Simulation von physikalischen Gasphasenabscheidungen nutzen, wobei PVD-Simulationen auf polykristallinen und amorphen Substraten bessere Vergleichbarkeit mit Experimenten ermöglicht [100]. Es lassen sich auch gemischte Systeme wie beispielsweise Legierungen und verschiedene Multilagen-Systeme in Simulationen physikalischer Gasphasenabscheidungen untersuchen.

Die reaktive Simulation von chemischen Gasphasenabscheidungen ist mit dem Parsivald-Modell theoretisch möglich, konnte aber noch nicht demonstriert werden, weshalb die Untersuchung passender ReaxFF-Parametersätze notwendig ist. Damit wäre auch die Simulation von mehrstufigen Abscheidungen, wie sie etwa in der Mikroelektronik genutzt werden [1], denkbar, bei denen viele verschiedene Materialien auf atomarer Ebene per MD beschrieben werden müssten.

Unter Nutzung verschiedener Schichtarten ist auch die Simulation des anfänglichen Schichtwachstums auf verschiedenartigen Substraten möglich. Zwar wurde mit Kupfer-Nickel-Multilagen-PVD bereits eine solche Untersuchung durchgeführt, doch zeigen diese Materialien gute Hafteigenschaften im Vergleich mit anderen mehrlagigen Systemen. Interessant wäre besonders das Wachstum von High- $\kappa$ -Dielektrika auf Silizium und Siliziumdioxid, wie es bei der Produktion moderner Feldeffekt-Transistoren auftritt. Hierbei ist die Diffusion der Atome auf der Oberfläche und in sie hinein zu beachten, die mit Parsivald nur bedingt darstellbar ist.



## Anhang A.

### Physikalische Konstanten und Stoffeigenschaften

Tabelle A.1.: Physikalische Konstanten

Größe	Wert	Referenz
Avogadro-Konstante $N_A$	$6.022\,141\,79 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	[96] S.1-1
Boltzmann-Konstante $k_B$	$1.380\,650\,4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	[96] S.1-2
Molare Gaskonstante $R$	$8.314\,472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	[96] S.1-2
Atomare Masseneinheit $u$	$1.660\,538\,782 \times 10^{-27} \text{ kg}$	[96] S.1-2

Tabelle A.2.: Eigenschaften von Gold

Größe	Wert	Referenz
Dichte $\rho$ , 300 K	$19.3 \text{ g cm}^{-3}$	[96] S.4-65
Dichte $\rho$ , 500 K	$19.13 \text{ g cm}^{-3}$	berechnet <sup>2</sup>
Dichte $\rho_m$ , flüssig	$17.31 \text{ g cm}^{-3}$	[96] S.4-128
Linearer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$	$14.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[96] S.12-206
Schmelztemperatur $T_m$	$1064.18^\circ\text{C}$ ( $1337.33 \text{ K}$ )	[96] S.4-65
Atomgewicht $u$	$196.967 \text{ g mol}^{-1}$	[96] S.1-12
Kristallstruktur	fcc	[96] S.4-147
Gitterkonstante $a$	$4.0786 \text{ \AA}$	[96] S.4-147
Bindungslänge $r_{\text{bond}}$	$2.8840 \text{ \AA}$	berechnet <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Die Kristall-Bindungslängen wurden über die Kristallstrukturen aus den Gitterkonstanten berechnet

<sup>2</sup>Die Dichte bei höheren Temperaturen weit unterhalb des Schmelzpunktes wurde über die Dichte bei Raumtemperatur und den linearen Ausdehnungskoeffizienten berechnet

ANHANG A. PHYSIKALISCHE KONSTANTEN UND STOFFEIGENSCHAFTEN

Tabelle A.3.: Eigenschaften von Kupfer

Größe	Wert	Referenz
Dichte $\rho$ , fest	8.96 g cm <sup>-3</sup>	[96] S.4-61
Dichte $\rho_m$ , flüssig	7.997 g cm <sup>-3</sup>	[96] S.4-128
Schmelztemperatur $T_m$	1084.62 °C (1357.77 K)	[96] S.4-61
Atomgewicht $u$	63.546 g mol <sup>-1</sup>	[96] S.1-12
Kristallstruktur	fcc	[96] S.4-146
Gitterkonstante $a$	3.6150 Å	[96] S.4-146
Bindungslänge $r_{\text{bond}}$	2.5562 Å	berechnet <sup>1</sup>
Linearer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$	$16.5 \times 10^{-6}$ K <sup>-1</sup>	[96] S.12-206

Tabelle A.4.: Eigenschaften von Nickel

Größe	Wert	Referenz
Kristallstruktur	fcc	[96] S.4-150
Gitterkonstante $a$	3.5238 Å	[96] S.4-150
Bindungslänge $r_{\text{bond}}$	2.4917 Å	berechnet <sup>1</sup>

Tabelle A.5.: Eigenschaften von Silizium

Größe	Wert	Referenz
Dichte $\rho$ , kristallin	2.3296 g cm <sup>-3</sup>	[96] S.4-87
Dichte $\rho$ , amorpher Film	2.29 g cm <sup>-3</sup> (2.2 g cm <sup>-3</sup> - 2.24 g cm <sup>-3</sup> )	[116] [117]
Schmelztemperatur $T_m$	1414 °C (1687 K)	[96] S.4-87
Atomgewicht $u$	28.086 g mol <sup>-1</sup>	[96] S.4-13
Kristallstruktur	diamant	[96] S.4-151
Gitterkonstante $a$	5.4305 Å	[96] S.4-151
Bindungslänge $r_{\text{bond}}$	2.3515 Å	berechnet <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Die Kristall-Bindungslängen wurden über die Kristallstrukturen aus den Gitterkonstanten berechnet

Tabelle A.6.: Struktur der Silizium-CVD-Precursormoleküle

Größe	Wert	Referenz
Struktur von Silan ( $\text{SiH}_4$ )	tetraedrisch	[96] S.9-29
Bindungslänge in $\text{SiH}_4$	1.4798 Å	[96] S.9-29
Bindungslänge von Sauerstoff ( $\text{O}_2$ )	1.2074 Å	[96] S.9-26

Tabelle A.7.: Eigenschaften von Aluminiumoxid

Größe	Wert	Referenz
Dichte $\rho$ , $\alpha$ -kristallin, 300 K	3.99 g cm <sup>-3</sup>	[96] S.4-45
	3.98 g cm <sup>-3</sup>	[120]
Dichte $\rho$ , $\alpha$ -kristallin, 1500 K	3.80 g cm <sup>-3</sup>	[120]
Dichte $\rho$ , $\gamma$ -kristallin, 300 K	3.67 g cm <sup>-3</sup>	[124]
Dichte $\rho$ , amorph, 300 K	3.2 g cm <sup>-3</sup> - 3.9 g cm <sup>-3</sup>	[121]
Schmelztemperatur $T_m$ , $\alpha$ -kristallin	2054 °C (2327 K)	[96] S.4-87
Atomgewicht $u$ , Al	26.982 g mol <sup>-1</sup>	[96] S.1-12
Atomgewicht $u$ , O	15.999 g mol <sup>-1</sup>	[96] S.1-13
Kristallstruktur	corundum	[96] S.4-146
Gitterkonstante $a$	4.7591 Å	[96] S.4-146
Gitterkonstante $c$	12.9894 Å	[96] S.4-146
Bindungslänge $r_{\text{bond}}$	1.90 Å	berechnet <sup>1</sup>

Tabelle A.8.: Struktur der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ALD-Precursormoleküle

Größe	Wert	Referenz
Bindungswinkel von Wasser	104.51°	[96] S.9-24
O–H-Bindungslänge in Wasser	0.9575 Å	[96] S.9-24
Struktur von TMA ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ )	trigonal-planar	[96] S.9-46
Al–C-Bindungslänge in TMA	1.957 Å	[96] S.9-46
C–H-Bindungslänge in TMA	1.113 Å	[96] S.9-46

<sup>1</sup>Die Kristall-Bindungslängen wurden über die Kristallstrukturen aus den Gitterkonstanten berechnet

## Anhang B.

### Datenstrukturen

#### B.1. Übersicht über KMC-Operationen

##### Konstruktion

Der einmalige Aufbau aus einer Punktewolke. Entspricht oftmals einer einzelnen Einfügung aller Punkte. Die Laufzeit ist zweitrangig gegenüber den anderen Operationen

##### Einfügung

Ergänzung eines Punktes zu einer bestehenden Struktur. Wird nach erfolgten KMC-Ereignissen durchgeführt. Laufzeiten:  $O(1)$  (Listen) bis  $O(n)$  (Nachbarschaftslisten)

##### Modifikation

Aktualisierung der Position eines Punktes. Entspricht gelegentlich einer Entfernung mit anschließender Einfügung. Laufzeiten:  $O(1)$  (Listen) bis  $O(n)$  (Nachbarschaftslisten)

##### Entfernung

Entfernung eines Punktes aus der Struktur, entspricht also oft einer inversen Einfügung. Wird zur Entfernung von Oberflächen-Liganden aufgerufen. Laufzeiten: wie bei der Einfügungs-Operation

##### Nachbarschaftssuche

Extraktion einer Menge von Punkten in der Nähe anderer Punkte, z.B. für die Präparation von Ereignissen. Geschieht für jeden Reaktionsversuch. Laufzeiten:  $O(1)$  (Nachbarschaftslisten) bis  $O(n)$  (Listen)

##### Bereichssuche

Extraktion einer Menge von Punkten in der Nähe eines beliebigen Punktes, z.B. zur Prüfung möglicher Reaktionen. Wird für jede mögliche Reaktion durchgeführt und ist damit häufigste Operation. Laufzeiten:  $O(r_s^3)$  (Binning) bis  $O(n)$  (Listen)

##### Oberflächensuche

Die Bestimmung der globalen Oberfläche oder eines Punktes auf der Oberfläche entlang einer Geraden, je nach Prozess und verfügbaren Algorithmen. Ist oft der limitierende Faktor der Simulation. Delaunay-Triangulationen bilden per Alpha-Form implizit die globale Oberfläche ab, die so direkt in die KMC-Formulierung einfließen kann.

## B.2. Beschreibung grundlegender Datenstrukturen

### Atomlisten

Die Atome des Simulationsraumes werden in einer unsortierten Liste gespeichert, ohne weitere Beziehungen zwischen den Atomen zu speichern. Damit sind Manipulationsoperationen in konstanter Zeit  $O(1)$  möglich, doch müssen Suchoperationen die gesamte Liste der Größe  $n$  durchlaufen, wodurch sie für große Systeme durch Laufzeiten von  $O(n)$  ungeeignet sind.

### Nachbarschaftslisten

Nachbarschaftslisten speichern für jedes Atom eine Referenz auf die Atome in ihrer Nachbarschaft, wodurch Nachbarschaftssuchen effizienter werden, aber jede Manipulation eine Aktualisierung der Nachbarschafts-Referenzen jedes Atomes verursachen. Die anderen Suchoperationen haben von den Referenzen keine Vorteile und behalten deshalb die Laufzeit von  $O(n)$  gegenüber den Atomlisten. Für MD-Simulationen lohnen sich Nachbarschaftslisten jedoch, da sich die Nachbarschaft nur langsam ändert, aber die meisten Kraftfelder auf eine feste Reichweite begrenzt sind, wodurch mit NB-Listen nur die Kräfte über relevante Atome untersucht werden.

### Binning-Methoden

Beim Binning werden Punkte in meist quaderförmige Raumbereiche (Bins) eingeteilt, wodurch bei Suchoperationen vom Zustand der Bins Rückschlüsse auf das Suchergebnis gezogen werden können. Die Koordinaten des Bins ergibt sich aus der globalen Position der Atome durch lineare Beziehungen. Innerhalb der Bins liegen wiederum Atomlisten vor, doch werden die Maße der Bins oberhalb der Manipulations-Reichweiten gewählt, sodass die Nachteile der Atomlisten unterdrückt werden. Bins selbst können in einer übergeordneten Datenstruktur verwaltet werden, beispielsweise die in Abschnitt 2.4.3 verwendeten Octrees.

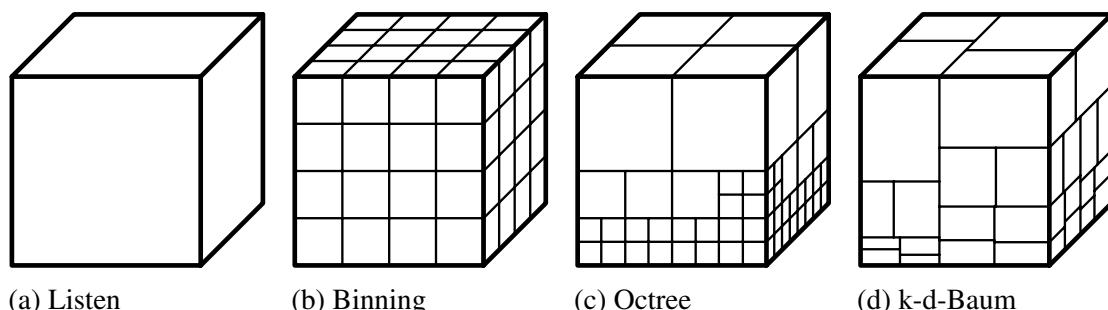


Abbildung B.1.: Übersicht über Partitionen des Simulationsraumes für einige Datenstrukturen.  
k-d-Baum-Partitionen sind dynamisch und ändern sich mit jeder Manipulation.

## Suchbäume

In Suchbäumen wird jedes Atom entsprechend seiner Position als Knoten eines balancierten Binär-Baumes verwaltet, sodass Suchoperationen in  $\mathcal{O}(\log n)$  terminieren. Durch seine Formulierung müssen die Beziehungen zwischen den Knoten rekursiv aktualisiert werden, wofür gelegentlich der gesamte Baum aufwendig umstrukturiert werden muss. Eine mögliche Form wird mit dem k-d-Baum in Abschnitt 2.4.3 vorgestellt.

## Triangulationen

Triangulationen zerlegen den Simulationsraum raumfüllend in  $k$ -Simplexe<sup>1</sup>, an deren Eckpunkten sich die Atome befinden. Je nach Konstruktionskriterium werden dadurch implizit einige Eigenschaften der Punktwolke dargestellt. Abschnitt 2.4.3 stellt Delaunay-Triangulationen vor, welche durch Beschreibung der Oberfläche der Punktwolke und der Nächstnachbarbeziehungen der Atome schnelle Oberflächen- und Nachbarschaftssuchen auf Kosten der Konstruktion ermöglichen, im Gegensatz zu Suchbäumen aber partitionierbar sind.

## B.3. Delaunay-Triangulationen

### B.3.1. Ausgewählte Eigenschaften einer Delaunay-Triangulation

- Jeder Punkt ist Eckpunkt eines oder mehrerer Simplexe
- Simplexe überschneiden sich nicht
- Im Umkreis eines Simplexes befinden sich keine weiteren Punkte
- Die Vereinigung aller Simplexe ergibt die konvexe Hülle
- Alpha-Form  $\subset$  Delaunay-Triangulation
- Nächstnachbargraph  $\subset$  Delaunay-Triangulation

### B.3.2. Algorithmen zur Konstruktion einer Delaunay-Triangulation

Zur Delaunay-Triangulierung aus einer Punktmenge stehen verschiedene Algorithmen zur Verfügung, die auf unterschiedlichen Methoden aufbauen.

#### Flip-basierte Algorithmen (Local Improvement)

Der Algorithmus startet mit einer beliebigen Triangulation, prüft den Umkreis aller Simplexe auf enthaltene Punkte und korrigiert gegebenenfalls per Flip-Algorithmus, der in Abbildung B.2 dargestellt ist. Diese Algorithmen konvergieren typischerweise in  $\mathcal{O}(n^2)$  und sind damit vergleichsweise langsam.

---

<sup>1</sup>Ein  $k$ -Simplex ist ein Objekt in  $k$  Dimensionen mit  $k + 1$  Eckpunkten, die untereinander mit geraden Kanten verbunden sind. Somit ist ein 1-Simplex eine Linie, ein 2-Simplex ein Dreieck, ein 3-Simplex ein Tetraeder, usw.

### Scan-Algorithmus (Incremental Construction)

Der Algorithmus konstruiert schrittweise Simplexe, die das Delaunay-Kriterium erfüllen und keine nachträgliche Änderung benötigen. Durch viele Vergleiche und Sortierungen variieren typische asymptotische Laufzeiten zwischen  $O(n \log n)$  und  $O(n^2)$ .

### Einfügungs-Algorithmen (Incremental Insertion)

Der Algorithmus erstellt einen beliebig großen Simplex, der die gesamte Punktmenge beinhaltet, und fügt schrittweise einzelne Punkte in die Triangulation ein. Der den eingefügten Punkt umfassende Simplex wird an diesem Punkt in mehrere Unter-Simplexe geteilt, auf die und deren unmittelbare Nachbarn ein Flip-basierter Algorithmus ausgeführt wird. Laufzeiten sind typischerweise gering mit  $O(n \log n + n^{\lceil d/2 \rceil})$ .

### Divide-and-Conquer-Algorithmen

Der Algorithmus teilt die Punktmenge in Untermengen, die rekursiv trianguliert und anschließend an ihren Grenzen miteinander kostspielig zur Zieltriangulation vereinigt werden, wodurch er aber parallelisierbar ist. Mit dem DeWall-Algorithmus [125] ist eine Laufzeit von  $O(n^{\lceil d/2 \rceil + 1})$  möglich, wobei der Vereinigungs-Algorithmus auch für die Einfügung von Blöcken in bestehende Strukturen sowie für teilperiodische Räume interessant ist.

### Höherdimensionale Einbettung

Hier wird die Punktmenge in eine höhere Dimension transformiert, in der deren konvexe Hülle berechnet wird, die dann in den ursprünglichen Raum herunter projiziert wird und darin eine gültige Delaunay-Triangulation ergibt. Dieser Algorithmus ist von rein akademischem Interesse, wird aber ebenfalls bei Hinzufügung und Aktualisierung von Punkten interessant.

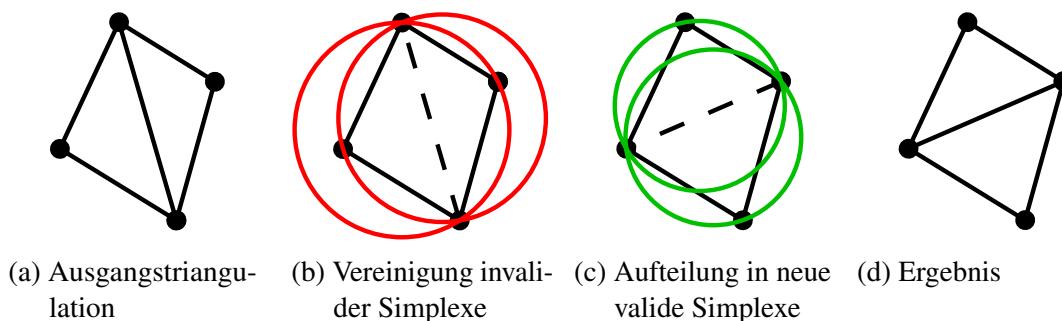


Abbildung B.2.: Flip-Algorithmus: invalide Simplexe werden aufgelöst und entlang einer neuen Kontaktfläche in valide Simplexe überführt. Anschließend müssen die Nachbarn auf das Delaunay-Kriterium geprüft und gegebenenfalls geflippt werden.

## Anhang C.

### Ergänzungen zur Laufzeitanalyse von Parsivald

#### C.1. Einfluss der Ereignis-Laufzeit auf die effiziente Raumgröße

$w_{\text{eff}}$

Die Ereignis-Laufzeit  $T_E$  hat einen ähnlichen Einfluss auf  $w_{\text{eff}}$  wie die MD-Laufzeit  $T_{\text{MD}}$ , doch ergibt sich eine inverse Proportionalität  $w_{\text{eff}} \sim T_E^{-1}$ , wie in Abbildung C.1 zu erkennen ist. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus dem höheren Ereignisdurchsatz  $R_E$  des Hauptprozesses, mit dem  $p_{\max,2}$  steigt. Somit verschiebt sich die Grenze  $w_{\text{eff}}$ , für die  $p_{\max,1} = p_{\max,2}$  gilt, weiter nach oben, wodurch größere Räume effizient betrachtet werden können.

#### C.2. Zusätzliche Einflüsse auf das Maximum der Prozesse $p_{\max}$

Zusätzlich zur Ereignis- und MD-Laufzeit wird  $p_{\max}$  über die Größe der MD-Boxen  $w_{\text{MD}}$  und die maximale Workerdichte  $\rho_{\text{worker,max}}$  während der Simulation beeinflusst (Abbildung C.2).  $\rho_{\text{worker}}$  ist dabei von der Verteilung der Adsorptionsorte auf der Oberfläche abhängig und hat für gleichverteilte Simulationen von Gold-PVD Werte zwischen 10 % und 20 % angenommen. Für stärker lokalisierte Adsorptionen sind aufgrund der überlappenden MD-Boxen und der daraus resultierenden Abhängigkeit der Ereignisse geringere Werte für  $\rho_{\text{worker}}$  zu erwarten. Es gilt  $w_{\text{eff}} \sim \rho_{\text{worker,max}}^{-1}$ .

Die Erhöhung von  $w_{\text{MD}}$  hat umfangreichere Einflüsse und verursacht eine Verringerung von  $p_{\max}$  aufgrund der Größe der Box, sowie eine Erhöhung von  $T_{\text{MD}}$  und  $T_E$  aufgrund der größeren Zahl an Atomen in der Box, was insgesamt zu einer Erhöhung von  $w_{\text{eff}}$  führt. Somit wird  $p_{\max}$  für  $w_{\text{sim}} < w_{\text{eff}}$  verringert und für  $w_{\text{sim}} > w_{\text{eff}}$  erhöht. Da mit der Vergrößerung der MD-Boxen auch die gesamte Laufzeit nahezu proportional skaliert (Abbildung C.3), wird  $w_{\text{MD}}$  meistens minimal gewählt.

## C.2. ZUSÄTZLICHE EINFLÜSSE AUF DAS MAXIMUM DER PROZESSE $p_{\text{MAX}}$

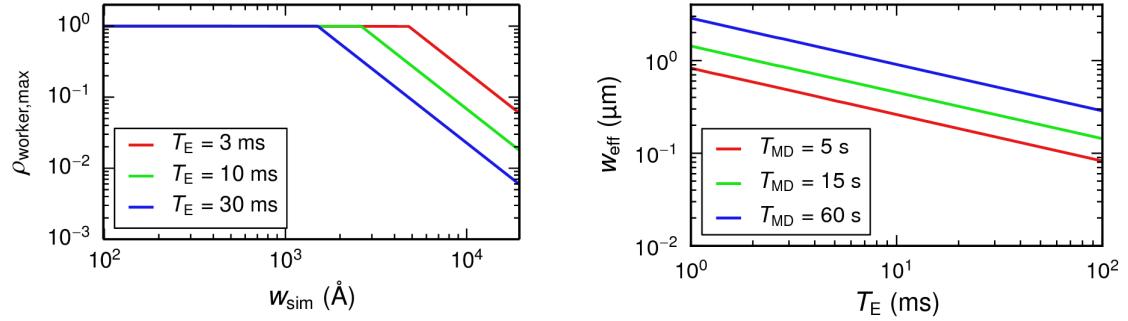


Abbildung C.1.: Einfluss der Ereignis-Laufzeit  $T_E$  auf die effiziente Simulationsgröße  $w_{\text{eff}}$

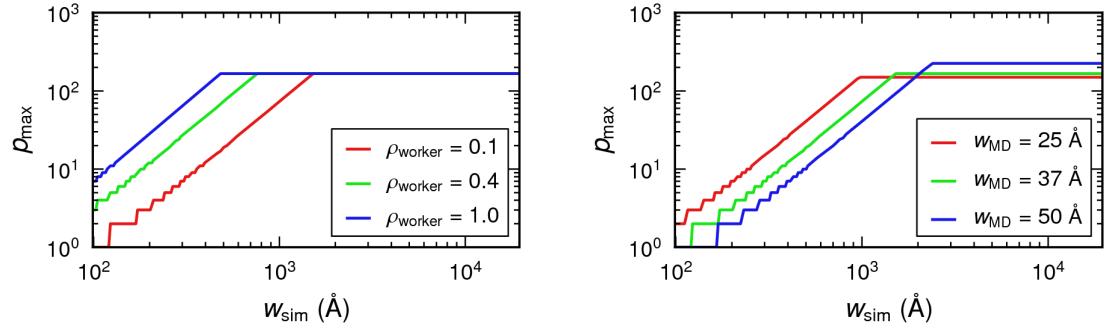


Abbildung C.2.: Einfluss von  $\rho_{\text{worker}}$  und  $w_{\text{MD}}$  auf das Maximum von Prozessen  $p_{\text{max}}$

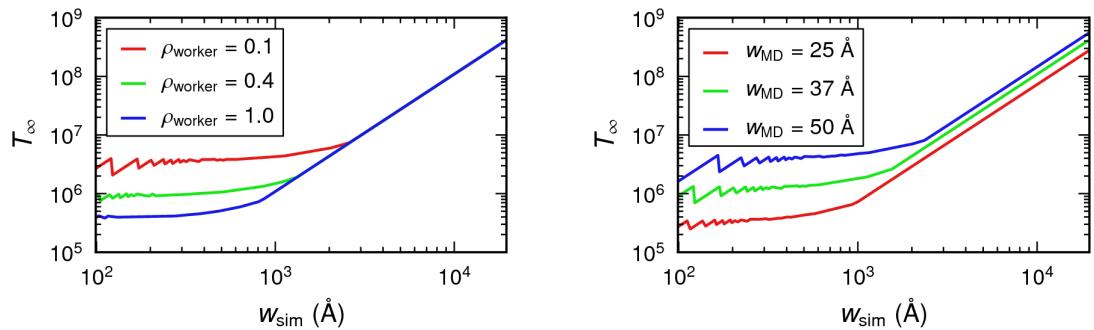


Abbildung C.3.: Einfluss von  $\rho_{\text{worker}}$  und  $w_{\text{MD}}$  auf die Laufzeit  $T_p$

### C.3. Abschätzung der maximalen Workerdichte per Random Sequential Adsorption

Bei Random Sequential Adsorption (RSA) werden geometrische Objekte nichtüberlappend an zufälligen Positionen in einem Raum verteilt, bis kein weiteres Objekt platziert werden kann. Die Verteilung der quadratischen Worker auf der Oberfläche geschieht auf eine ähnliche Weise, sodass als Grenzwert der Workerdichte 56.2 % [126] angegeben werden kann.

Da Parsivald die Ereignisorte mit KMC-Methoden wählt, muss die zeitliche Reihenfolge der Ereignisse eingehalten werden, weshalb die überdeckenden Ereignisse nicht verworfen, sondern bis zum Abschluss des überdeckten Ereignisses zurück gestellt werden und sich so ein kompletter Abhängigkeitsbaum aufbaut, wie er in meiner Bachelorarbeit wird [42]. Dadurch kollidieren die MD-Boxen zurückgestellter Ereignisse mit nachfolgenden Ereignissen, welche wiederum zurückgestellt werden müssen. Somit reduziert sich das Maximum der Workerdichte für große Simulationsräume auf den Grenzwert von 25.95 % (Abbildung C.4). Dieser Wert wurde über eine modifizierte RSA-Simulation ermittelt, die auf diese Parsivald-Methode der Ereignisauswahl und -durchführung angepasst wurde.

KMC-Ereignisse werden in Parsivald für geringe Zeiträume durch einen trivialen Warteschlangen-Algorithmus vorausberechnet, um eine hohe Parallelisierbarkeit zu ermöglichen. Um häufige Revisionen der Ereignisse und damit verbundene Leistungseinbußen zu vermeiden, wird die Tiefe der Abhängigkeitsbäume der Ereignisse beschränkt, was sich in einer verminderten Zahl von Versuchen zur Erzeugung eines neuen KMC-Ereignisses äußert. Im Gegenzug sinkt damit die Workerdichte auf die für Gold-PVD und Kupfer-PVD in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beobachteten Werte von 10 % bis 20 %.

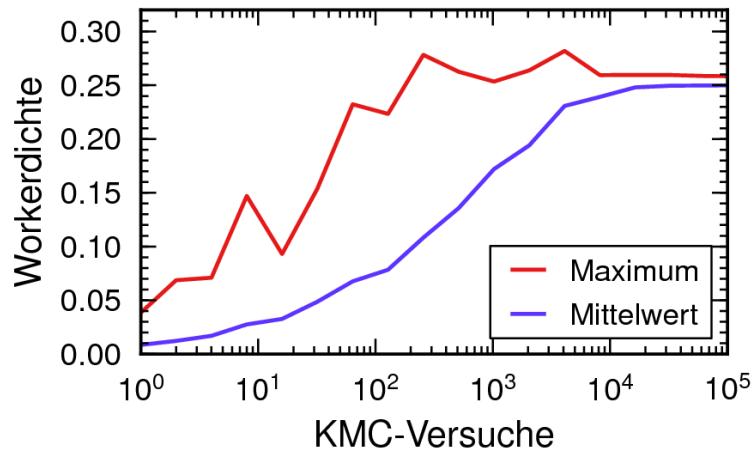


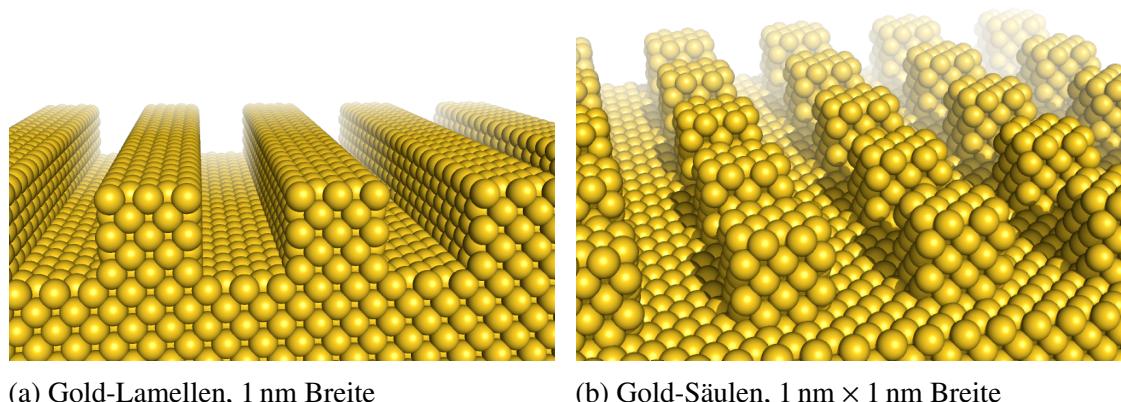
Abbildung C.4.: Abschätzung der maximalen Workerdichte durch eine modifizierte RSA-Simulation. Als Grenzwert für viele KMC-Versuche ergibt sich 25.95 %

## Anhang D.

### Ergänzungen zur Simulation von Gold-PVD

Im Folgenden sollen ergänzend die in Abschnitt 4.1 vorgestellten Simulationen auf nanostrukturierten Substraten dargestellt werden. Die beiden Substrate wurden mit 1 nm breiten Lamellen sowie  $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$  breiten Säulen, die in beiden Fällen eine Höhe von 1 nm haben, präpariert (Abbildung D.1), um die Stabilität von Parsivald bei der Relaxierung solcher Substrate zu prüfen. Es wird aufgrund der hohen Mobilität von Gold-Atomen auf der Oberfläche eine Relaxierung hinsichtlich einer geringeren Oberfläche erwartet, die nach kurzer Zeit nicht unterscheidbar von einer glatten Oberfläche sein sollte.

Diese Glättung der Oberfläche ist in Abbildungen D.2 und D.3 klar zu erkennen. Wie besonders an der Relaxierung der Säulen zu erkennen ist, findet die Glättung nicht ausschließlich durch eine Beschichtung der Oberfläche statt, sondern wird durch Relaxierung der Säulen zu einer glatteren Oberfläche erreicht. Zum Zeitpunkt der vollständigen Relaxierung liegt die Dicke der abgeschiedenen Gold-Schicht mit ungefähr 0.7 nm unterhalb der ursprünglichen Höhe des Oberflächenprofiles.

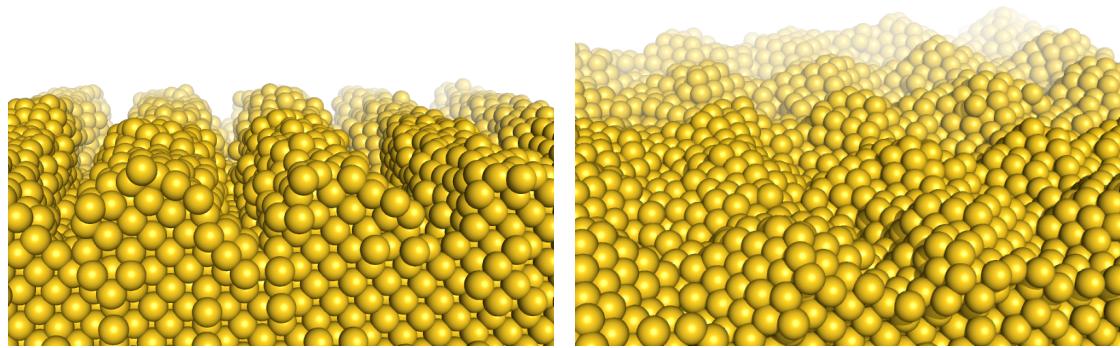


(a) Gold-Lamellen, 1 nm Breite

(b) Gold-Säulen,  $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$  Breite

Abbildung D.1.: Gold-Nanostrukturen zur Überprüfung der Stabilität von Parsivald

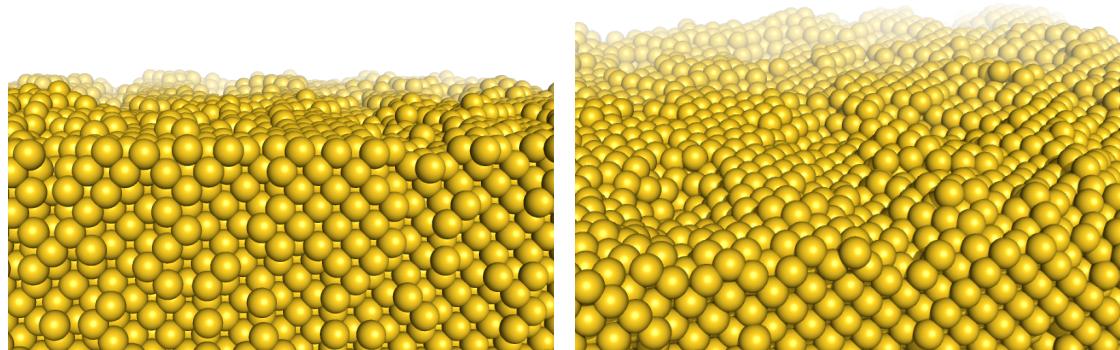
ANHANG D. ERGÄNZUNGEN ZUR SIMULATION VON GOLD-PVD



(a) Substrat mit Gold-Lamellen

(b) Substrat mit Gold-Säulen

Abbildung D.2.: Oberfläche nach zwei Parsivald-Zyklen ( $\approx 2 \text{ \AA}$  Schichtwachstum)



(a) Substrat mit Gold-Lamellen

(b) Substrat mit Gold-Säulen

Abbildung D.3.: Oberfläche nach acht Parsivald-Zyklen ( $\approx 7 \text{ \AA}$  Schichtwachstum)

## Anhang E.

### Multilagen-PVD

#### E.1. Porenbildung bei Unterrelaxation

Während der Präparation von Kupfer-Nickel-Multilagen-Simulationen haben sich verschiedene defektbehaftete Strukturen gebildet. Typischerweise deuten Wachstumsdefekte auf geringe Relaxationszeiten, geringe Auftreffenergien oder geringe Temperaturen hin. Das folgende System wurde bei 500 K mit 5.4 eV Auftreffenergie pro Teilchen für 1.2 ns relaxiert. Die Teilchenenergie liegt mit 5.4 eV vergleichsweise hoch [81], wird allerdings vom Thermostat abgedämpft, weshalb die Mobilität des Adatoms verringert und das System unterrelaxiert ist. Als Resultat bilden sich Poren (Abbildung E.1), die sich vergleichbar zu den Kupferkratern in Abbildung 4.10 entwickeln, sich aber erst spät wieder schließen.

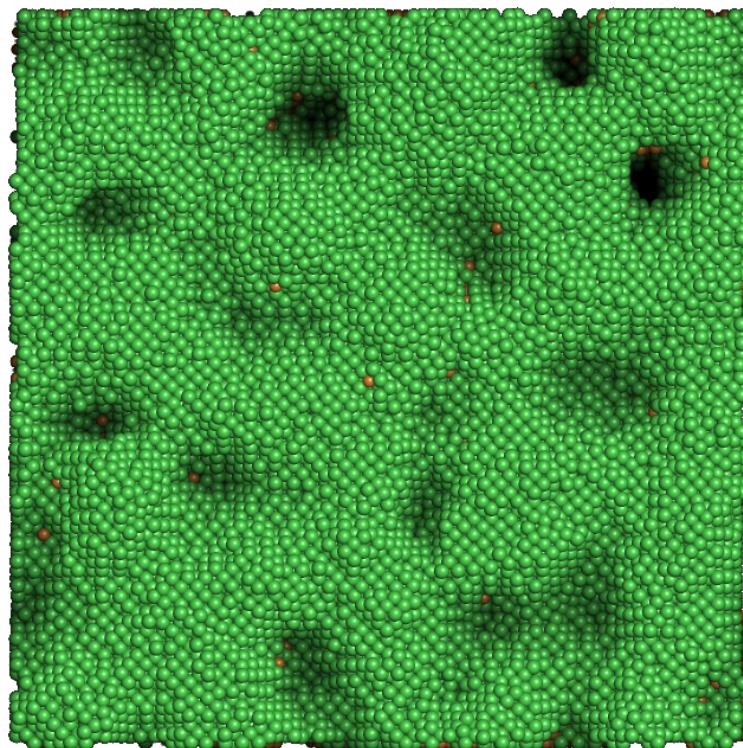


Abbildung E.1.: Oberflächenprofil einer unterrelaxierten Cu–Ni-Schicht mit 4 Lagen je 15 Å

## ANHANG E. MULTILAGEN-PVD

Abbildung E.2a zeigt ein gleichartiges Resultat, das mit denselben Parametern erzeugt wurde. Hier ist erkennbar, wie sich die gebildeten Poren nach vielen Schichten wieder schließen, wobei zur besseren Veranschaulichung nur ein wenige Nanometer dünnes Profil abgebildet wurde. Untersuchungen experimentell abgeschiedener Schichten zeigen keine derartigen Fehlstellen [107], allerdings ist ihre Dicke um einen Faktor von 100 höher. Auch molekulardynamische Untersuchungen [109] fanden keine Bildung von Hohlräumen. Das Verschwinden der Hohlräume in eigenen Experimenten deutet auf ein Artefakt der Unterrelaxierung hin.

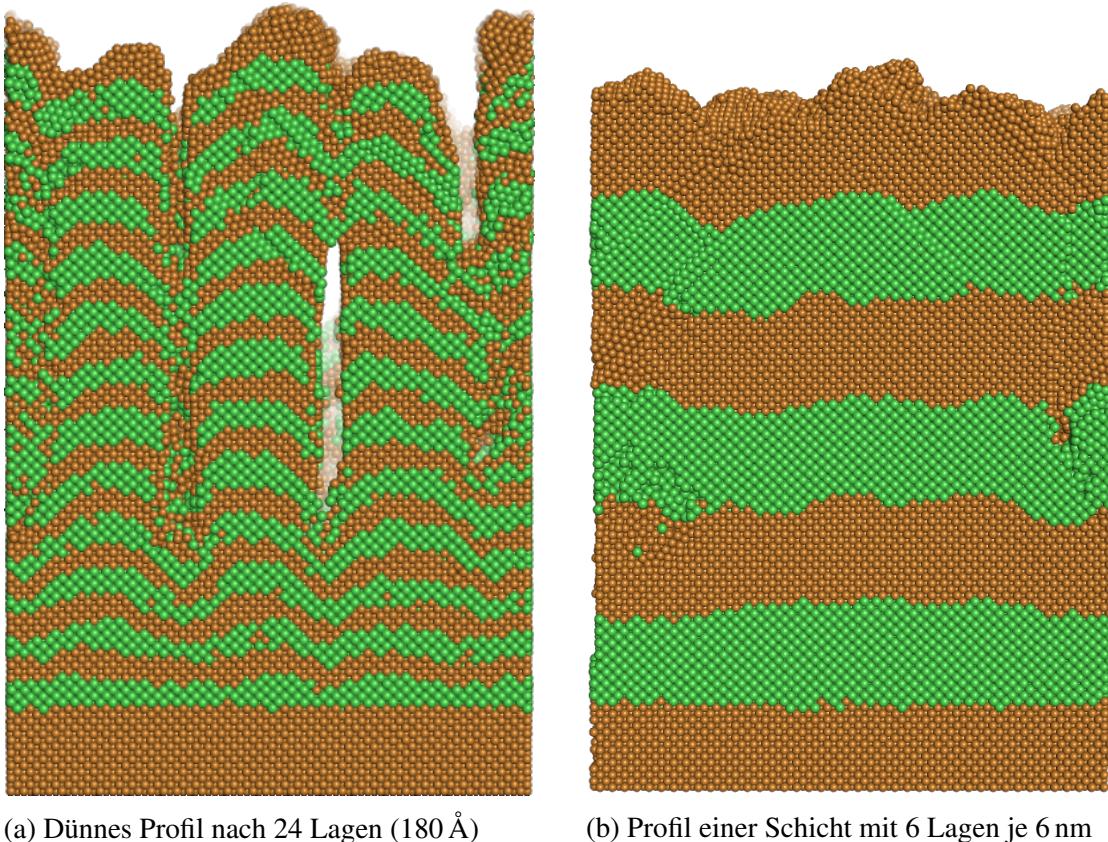


Abbildung E.2.: Fehlgeschlagene Cu–Ni-Abscheidungen während der Parameter-Optimierung

### E.2. Simulationen mit Lagendicken von jeweils 5 nm

Ergänzend wurden auch Untersuchungen an Schichten mit Lagendicken begonnen, die sich an technologisch relevanten Werten von mehreren Nanometern orientieren. Abbildung E.2b stellt ein solches System dar, das aber aus Mangel an Rechenzeit für weitere Optimierungszyklen der Simulationsparameter nicht weiter untersucht wurde, weshalb in der Darstellung noch Krater- und Porenbildungen zu beobachten ist, die vermutlich unter Nutzung der optimalen Werte (siehe Kapitel 4.3) eliminiert werden.

## Anhang F.

### Simulation der CVD-Precursormoleküle $\text{SiH}_4$ und $\text{O}_2$

ReaxFF-Potentiale versprechen die Simulation von Molekülen und deren Reaktion miteinander, die mit den folgenden Simulationen für Silan und molekularen Sauerstoff überprüft werden sollen. Das endgültige Ziel ist die vollständige Simulation reaktiver Gasphasenabscheidungen mit molekulardynamischen Methoden.

#### F.1. Stabilität der Precursormoleküle

Simulationen einzelner und mehrerer Precursormoleküle ( $\text{SiH}_4$  und  $\text{O}_2$ ) hinsichtlich ihrer Stabilität wurden im mikrokanonischen sowie im kanonischen Ensemble bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abbildung F.1 zeigt eine Auswahl der Ergebnisse der Silan-Simulationen, an denen sich erkennen lässt, wie instabile Simulationen zur Ablösung der Wasserstoffatome vom Silanmolekül führen. Bei den Sauerstoff-Atomen wurden keine Auffälligkeiten gefunden.

Die Moleküle wurden mit Materials Studio [48] präpariert und anschließend mit einer anfänglichen Temperatur von 300 K bis 700 K relaxiert, wobei auf Strukturdaten aus der Literatur zurückgegriffen wurde [96]. Eine Übersicht über die Strukturdaten der in dieser Arbeit dargestellten Moleküle findet sich in Anhang A. Bei Al\_A10\_AlN, kulkarni, nielson und zhang behalten die Silan-Moleküle ihre Struktur, während bei den anderen Parametrisierungen einige der Si–H-Bindungen temperaturunabhängig brechen und so einzelne Wasserstoff-Atome freigeben (Abbildung F.1).

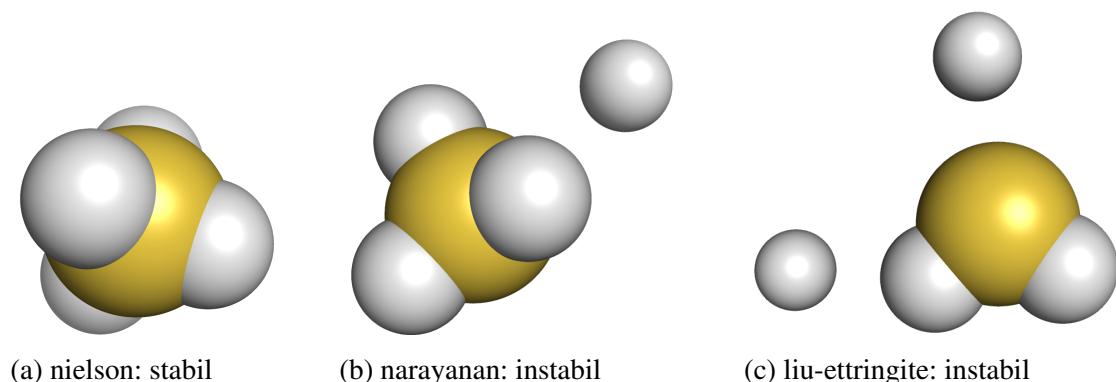


Abbildung F.1.: Stabilitätsuntersuchungen von Silan ( $\text{SiH}_4$ ) bei 600 K

## F.2. Reaktion der Precursormoleküle

Reaktionen von einzelnen Precursormolekülen wurden stichprobenartig in verschiedenen Orientierungen, Energien und Temperaturen vorgenommen, um einen Überblick über die Verlässlichkeit der Reaktionsmechanismen zu bekommen (Abbildung F.2). Einige Parametrisierungen zeigen vielversprechende Teilreaktionen, die korrekte Doppelbindungen und Bildung von Wasserstoffmolekülen beinhalten (Abbildung F.2b). Zusätzlich wurden durchmischte Precursorgase mit 6000 Atomen bei unterschiedlichen Dichten über eine außerordentlich lange Simulationszeiten von 0.5 ns mit dem Ziel eventueller Reaktionen simuliert, was jedoch mit keiner der Parametrisierungen zur Bildung physikalisch korrekter Strukturen führte (Abbildung F.3). Vor allem bei größeren Simulationsräumen bilden sich aber Cluster aus Precursormolekülen, die von attraktiven Termen in den Kraftfeldern erzwungen werden, aber nicht durch chemische Wechselwirkungen zu erklären sind (Abbildung F.3).

Für die Reaktion von Silan mit Wasser wurden beide Moleküle außerhalb der Cutoff-Reichweite der ReaxFF-Potentiale (in der Regel 6 Å) mit zufälligen Orientierungen platziert und zusätzlich zu einer geringen Anfangsgeschwindigkeit zueinander beschleunigt. Die relativen kinetischen Energien decken mit 0.1 eV bis 10 eV einen breiten Bereich ab.

Die meisten Parametrisierungen zeigen keine Änderung des Bindungszustandes der Moleküle, allerdings treten bei zhang, newsome und kulkarni Reaktionen auf. Einige der zhang-Simulationen zeigen eine Überzahl an stabilen Bindungen (Abbildung F.2a), bei denen die O–O-Bindungen gelegentlich gelöst werden, doch verringert sich die Wahrscheinlichkeit stabiler Überkoordinationen mit höheren Teilchenenergien und Temperaturen. Die beiden anderen Potentiale zeigen meist die korrekte Zahl an Bindungen für das Silizium-Atom, doch bildet sich häufig atomarer Sauer- und Wasserstoff, der allerdings bei Kontakt mit einem anderen Atom Bindungen aufbauen müsste. Dieses Verhalten konnte allerdings bisher nicht simuliert werden.

Bei der gleichzeitigen Reaktion vieler Precursor-Moleküle zeigen sich gravierendere Unterschiede (Abbildung F.3). Kulkarni-Simulationen bilden etwa Sauerstoff-Cluster sowie Bindungen zwischen den Wasserstoff-Atomen verschiedener Silan-Moleküle. Einzig der zhang-Parametersatz stellt teilweise korrekte Bindungen dar, was vermutlich durch seine Anwendung zur Beschreibung der Reaktionen zwischen großen Moleküle verursacht wird. Es zeigen sich jedoch auch hier Überkoordinationen, wie sie bereits in Abbildung F.2 beobachtet werden konnten.

## F.2. REAKTION DER PRECURSORMOLEKÜLE

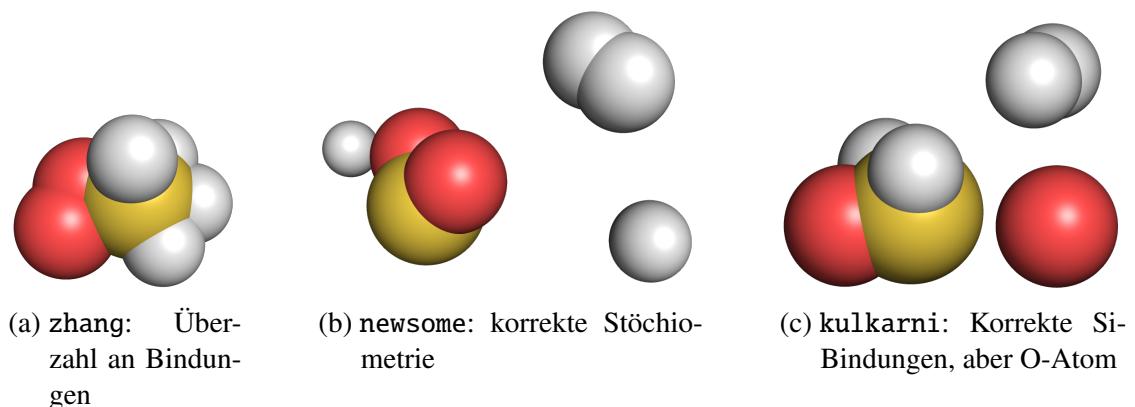


Abbildung F.2.: ReaxFF-Simulationen der Reaktion von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{O}_2$

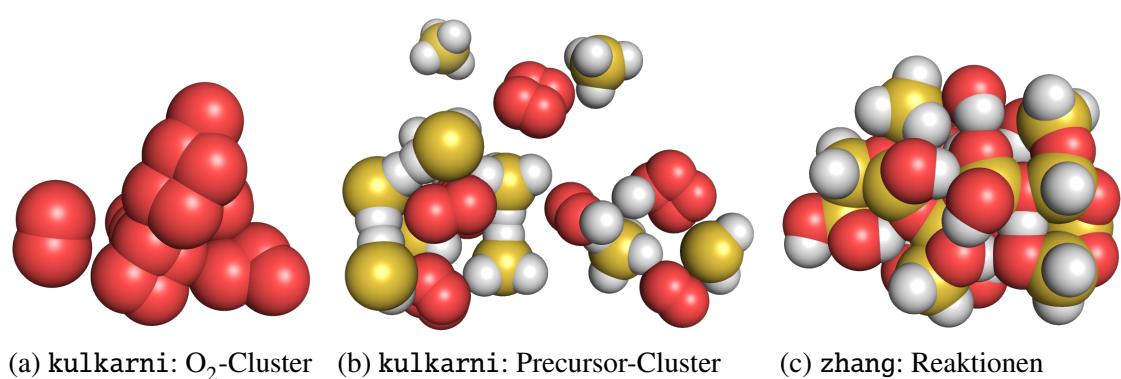


Abbildung F.3.: Simulation von Clusterbildung und partiellen Reaktionen von Precursormolekülen bei 500K



## Literaturverzeichnis

- [1] E. H. A. GRANNEMAN: *Thin films in the integrated circuit industry: requirements and deposition methods*, Thin Solid Films 228 (1993), S. 1–11, doi: 10.1016/0040-6090(93)90552-Z.
- [2] R. G. GORDON, J. BECKER, D. HAUSMANN und S. SUH: *Vapor Deposition of Metal Oxides and Silicates: Possible Gate Insulators for Future Microelectronics*, Chemistry of Materials 13 (2001), S. 2463–2464, doi: 10.1021/cm010145k.
- [3] T. WAECHTLER ET AL.: *Copper Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition from Bis(*tri-n*-butylphosphane)copper(I)acetylacetone on Ta, TaN, Ru, and SiO<sub>2</sub>*, Journal of The Electrochemical Society 156 (2009), S. H453–H459, doi: 10.1149/1.3110842.
- [4] I. J. RAAIJMAKERS: *Low temperature metal-organic chemical vapor deposition of advanced barrier layers for the microelectronics industry*, Thin Solid Films 247 (1994), S. 85–93, doi: 10.1016/0040-6090(94)90479-0.
- [5] S. J. YUN, Y.-W. Ko und J. W. LIM: *Passivation of organic light-emitting diodes with aluminum oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition*, Applied Physics Letters 85 (2004), S. 4896–4898, doi: 10.1063/1.1826238.
- [6] P. POODT, A. LANKHORST, F. ROOZEBOOM, K. SPEE, D. MAAS und A. VERMEER: *High-Speed Spatial Atomic-Layer Deposition of Aluminum Oxide Layers for Solar Cell Passivation*, Advanced Materials 22 (2010), S. 3564–3567, doi: 10.1002/adma.201000766.
- [7] M. HIGASHIWAKI, T. MATSUI und M. MIMURA: *AlGaN/GaN MIS-HFETs with fT of 163 GHz using cat-CVD SiN gate-insulating and passivation Layers*, IEEE Electron Device Letters 27 (2006), S. 16–18, doi: 10.1109/LED.2005.860884.
- [8] R. C. CAMMARATA, T. E. SCHLESINGER, C. KIM, S. B. QADRI und A. S. EDELSTEIN: *Nanoindentation study of the mechanical properties of copper-nickel multilayered thin films*, Applied Physics Letters 56 (1990), S. 1862–1864, doi: 10.1063/1.103070.
- [9] L. PÉTER, V. WEIHNACHT, J. TÓTH, J. PÁDÁR, L. POGÁNY, C. M. SCHNEIDER und I. BAKONYI: *Influence of superparamagnetic regions on the giant magnetoresistance of electrodeposited Co–Cu/Cu multilayers*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 312 (2007), S. 258–265, doi: 10.1016/j.jmmm.2006.10.924.
- [10] Y. SEYAMA, A. TANAKA und M. OSHIKI: *Giant magnetoresistance properties of CoFe/Cu multilayer in the CPP (Current Perpendicular to the Plane) geometry*, IEEE Transactions on Magnetics 35 (1999), S. 2838–2840, doi: 10.1109/20.800997.

- [11] K. D. BIRD und M. SCHLESINGER: *Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Ni/Cu and Co/Cu Multilayers*, Journal of The Electrochemical Society 142 (1995), S. L65–L66, doi: 10.1149/1.2044185.
- [12] J. SUN, R. W. DAVE, J. M. SLAUGHTER und J. AKERMAN: *Magnetic tunnel junction element structures and methods for fabricating the same*, Patent US7098495 B2 (2006).
- [13] A. F. JANKOWSKI, D. M. MAKOWIECKI, M. A. WALL und M. A. MCKERNAN: *Subnanometer multilayers for x-ray mirrors: Amorphous crystals*, Journal of Applied Physics 65 (1989), S. 4450–4451, doi: 10.1063/1.343288.
- [14] R. J. McCURDY: *Successful implementation methods of atmospheric CVD on a glass manufacturing line*, Thin Solid Films 351 (1999), S. 66–72, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00199-6.
- [15] D. M. MATTOX: *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* (2010), 2. Ausg., William Andrew, Oxford, UK, ISBN: 978-0-8155-2038-2.
- [16] H. O. PIERSON: *Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition: Principles, Technology and Applications* (1999), 2. Ausg., William Andrew, New York, NY, USA, ISBN: 978-0-8155-1743-6.
- [17] D. E. ASPNES: *Optical properties of thin films*, Thin Solid Films 89 (1982), S. 249–262, doi: 10.1016/0040-6090(82)90590-9.
- [18] S. STEUDEL, S. DE VUSSER, S. DE JONGE, D. JANSSEN, S. VERLAAK, J. GENOE und P. HEREMANS: *Influence of the dielectric roughness on the performance of pentacene transistors*, Applied Physics Letters 85 (2004), S. 4400–4402, doi: 10.1063/1.1815042.
- [19] I. CHASIOTIS und W. G. KNAUSS: *The mechanical strength of polysilicon films: Part 1. The influence of fabrication governed surface conditions*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 51 (2003), S. 1533–1550, doi: 10.1016/S0022-5096(03)00051-6.
- [20] S. PLIMPTON: *Computational limits of classical molecular dynamics simulations*, Computational Materials Science 4 (1995), S. 361–364, doi: 10.1016/0927-0256(95)00037-1.
- [21] A. F. VOTER: *Introduction to the Monte Carlo Method in Radiation Effects in Solids*, NATO Science Series (2007), S. 1–23, Springer Netherlands, Dordrecht, NE.
- [22] W. G. HOOVER: *Molecular Dynamics* (1986), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, ISBN: 978-3-540-16789-1.
- [23] A. C. T. VAN DUIN, S. DASGUPTA, F. LORANT und W. A. GODDARD: *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*, The Journal of Physical Chemistry A 105 (2001), S. 9396–9409, doi: 10.1021/jp004368u.
- [24] T. SUNTOLA und J. ANTSON: *Method for producing compound thin films*, Patent US4058430 (1977).

- [25] U. HELMERSSON, M. LATTEMANN, J. BOHLMARK, A. P. EHIASARIAN und J. T. GUDMUNDSSON: *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*, Thin Solid Films 513 (2006), S. 1–24, doi: 10.1016/j.tsf.2006.03.033.
- [26] R. L. PUURUNEN: *Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process*, Journal of Applied Physics 97 (2005), Artikel 121301 , doi: 10.1063/1.1940727.
- [27] S. D. ELLIOTT: *Atomic-scale simulation of ALD chemistry*, Semiconductor Science and Technology 27 (2012), Artikel 074008 , doi: 10.1088/0268-1242/27/7/074008.
- [28] M. RITALA und J. NIINISTÖ: *Chemical Vapour Deposition, Chapter 4: Atomic Layer Deposition in Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, (2009), S. 158–206, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- [29] E. GRANNEMAN, P. FISCHER, D. PIERREUX, H. TERHORST und P. ZAGWIJN: *Batch ALD: Characteristics, comparison with single wafer ALD, and examples*, Surface and Coatings Technology 201 (2007), S. 8899–8907, doi: 16/j.surfcoat.2007.05.009.
- [30] V. ŠVORČÍK, O. KVÍTEK, O. LYUTAKOV, J. SIEGEL und Z. KOLSKÁ: *Annealing of sputtered gold nano-structures*, Applied Physics A 102 (2011), S. 747–751, doi: 10.1007/s00339-010-5977-5.
- [31] M. YLILAMMI: *Monolayer thickness in atomic layer deposition*, Thin Solid Films 279 (1996), S. 124–130, doi: 10.1016/0040-6090(95)08159-3.
- [32] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN, A. DiNOLA und J. R. HAAK: *Molecular dynamics with coupling to an external bath*, The Journal of Chemical Physics 81 (1984), S. 3684–3690, doi: 10.1063/1.448118.
- [33] S. NOSÉ: *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*, The Journal of Chemical Physics 81 (1984), S. 511–519, doi: 10.1063/1.447334.
- [34] W. G. HOOVER: *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Physical Review A 31 (1985), S. 1695–1697, doi: 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [35] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY: *Numerical Recipes* (2007), 3. Ausg., Cambridge University Press, New York, NY, USA, ISBN: 978-0-521-88068-8.
- [36] D. A. CASE ET AL.: *The Amber biomolecular simulation programs*, Journal of Computational Chemistry 26 (2005), S. 1668–1688, doi: 10.1002/jcc.20290.
- [37] B. R. BROOKS, R. E. BRUCCOLERI, B. D. OLAFSON, D. J. STATES, S. SWAMINATHAN und M. KARPLUS: *CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations*, Journal of Computational Chemistry 4 (1983), S. 187–217, doi: 10.1002/jcc.540040211.

- [38] B. R. BROOKS ET AL.: *CHARMM: The biomolecular simulation program*, Journal of Computational Chemistry 30 (2009), S. 1545–1614, doi: 10.1002/jcc.21287.
- [39] H. J. C. BERENDSEN, D. VAN DER SPOEL und R. VAN DRUNEN: *GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation*, Computer Physics Communications 91 (1995), S. 43–56, doi: 10.1016/0010-4655(95)00042-E.
- [40] B. HESS, C. KUTZNER, D. VAN DER SPOEL und E. LINDAHL: *GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation*, Journal of Chemical Theory and Computation 4 (2008), S. 435–447, doi: 10.1021/ct700301q.
- [41] M. S. DAW und M. I. BASKES: *Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*, Physical Review B 29 (1984), S. 6443–6453, doi: 10.1103/PhysRevB.29.6443.
- [42] E. E. LORENZ: *Entwicklung und Verifikation eines kombinierten Kinetic Monte Carlo / Molekulardynamik Modells zur Simulation von Schichtabscheidungen*, Bachelorarbeit, TU Chemnitz (2012), <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa-106314>.
- [43] C. BECKER und Z. TRAUTT: *Interatomic Potentials Repository Project - Cu*, <http://www.ctcms.nist.gov/potentials/Cu.html> (2014).
- [44] M. I. BASKES: *Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities*, Physical Review B 46 (1992), S. 2727–2742, doi: 10.1103/PhysRevB.46.2727.
- [45] A. D. KULKARNI, D. G. TRUHLAR, S. GOVERAPET SRINIVASAN, A. C. T. VAN DUIN, P. NORMAN und T. E. SCHWARTZENTRUBER: *Oxygen Interactions with Silica Surfaces: Coupled Cluster and Density Functional Investigation and the Development of a New ReaxFF Potential*, The Journal of Physical Chemistry C 117 (2013), S. 258–269, doi: 10.1021/jp3086649.
- [46] B. NARAYANAN, A. C. T. VAN DUIN, B. B. KAPPES, I. E. REIMANIS und C. V. CIOBANU: *A reactive force field for lithium–aluminum silicates with applications to eucryptite phases*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 20 (2012), Artikel 015002 , doi: 10.1088/0965-0393/20/1/015002.
- [47] L. ZHANG, S. V. ZYBIN, A. C. T. VAN DUIN, S. DASGUPTA, W. A. GODDARD und E. M. KOBER: *Carbon Cluster Formation during Thermal Decomposition of Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine and 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene High Explosives from ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulations*, The Journal of Physical Chemistry A 113 (2009), S. 10619–10640, doi: 10.1021/jp901353a.
- [48] BIOVIA: *Materials Studio Web Page*, <http://accelrys.com/products/materials-studio/index.html> (2014).
- [49] S. PLIMPTON: *LAMMPS Web Page*, <http://lammps.sandia.gov/> (2014).

- [50] S. PLIMPTON: *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, Journal of Computational Physics 117 (1995), S. 1–19, doi: 10.1006/jcph.1995.1039.
- [51] D. CASE, T. CHEATHAM, K. MERZ, A. ROITBERG, C. SIMMERLING, R. LUO, J. WANG und R. WALKER: *AMBER Web Page*, <http://ambermd.org/> (2014).
- [52] B. R. BROOKS: *CHARMM Web Page*, <http://www.charmm.org/> (2014).
- [53] E. LINDAHL, D. VAN DER SPOEL und B. HESS: *Gromacs Web Page*, <http://www.gromacs.org/> (2014).
- [54] J. YANG, M. I. MONINE, J. R. FAEDER und W. S. HLAVACEK: *Kinetic Monte Carlo method for rule-based modeling of biochemical networks*, Physical Review E 78 (2008), Artikel 031910 , doi: 10.1103/PhysRevE.78.031910.
- [55] J. NIELSEN, M. d'AVEZAC, J. HETHERINGTON und M. STAMATAKIS: *Parallel kinetic Monte Carlo simulation framework incorporating accurate models of adsorbate lateral interactions*, The Journal of Chemical Physics 139 (2013), Artikel 224706 , doi: 10.1063/1.4840395.
- [56] M. A. GOSÁLVEZ, Y. XING, K. SATO und R. M. NIEMINEN: *Atomistic methods for the simulation of evolving surfaces*, Journal of Micromechanics and Microengineering 18 (2008), Artikel 055029 , doi: 10.1088/0960-1317/18/5/055029.
- [57] C. C. BATTAILLE: *The Kinetic Monte Carlo method: Foundation, implementation, and application*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 197 (2008), S. 3386–3398, doi: 10.1016/j.cma.2008.03.010.
- [58] M. STAMATAKIS und D. G. VLACHOS: *Unraveling the Complexity of Catalytic Reactions via Kinetic Monte Carlo Simulation: Current Status and Frontiers*, ACS Catalysis 2 (2012), S. 2648–2663, doi: 10.1021/cs3005709.
- [59] S. S. SKIENA: *The Algorithm Design Manual* (2010), 2. Ausg., Springer, London, UK, ISBN: 978-1-84996-720-4.
- [60] P. SU und R. L. S. DRYSDALE: *A Comparison of Sequential Delaunay Triangulation Algorithms*, doi: 10.1145/220279.220286 (1995).
- [61] A. DOLLET: *Multiscale modeling of CVD film growth—a review of recent works*, Surface and Coatings Technology 177–178 (2004), S. 245–251, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.040.
- [62] V. H. DWIVEDI und R. A. ADOMAITIS: *Multiscale Simulation and Optimization of an Atomic Layer Deposition Process in a Nanoporous Material*, doi: 10.1149/1.3207582 (2009).
- [63] V. H. DWIVEDI und R. A. ADOMAITIS: *Multiscale modeling of atomic layer deposition processes*, doi: 10.1109/ACC.2009.5160582 (2009).

- [64] V. H. DWIVEDI: *A multiscale Model for an atomic layer deposition process*, Dissertation, University of Maryland (2010), <http://hdl.handle.net/1903/10354>.
- [65] G. MAZALEYRAT, A. ESTÈVE, L. JELOAICA und M. DJAFARI-ROUHANI: *A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumina atomic layer deposition onto silicon*, Computational Materials Science 33 (2005), S. 74–82, doi: 10.1016/j.commatsci.2004.12.069.
- [66] M. STAMATAKIS und D. G. VLACHOS: *A graph-theoretical kinetic Monte Carlo framework for on-lattice chemical kinetics*, The Journal of Chemical Physics 134 (2011), Artikel 214115, doi: 10.1063/1.3596751.
- [67] M. STAMATAKIS: *Zacros Project Page*, <http://www.homepages.ucl.ac.uk/~ucecmst/software.html> (2014).
- [68] M. M. CLARK, L. M. RAFF und H. L. SCOTT: *Hybrid Monte Carlo method for off-lattice simulation of processes involving steps with widely varying rates*, Computers in Physics 10 (1996), S. 584–590, doi: 10.1063/1.1685853.
- [69] M. BIEHL und F. MUCH: *Off-Lattice KMC Simulations of Stranski-Krastanov-Like Growth in Quantum Dots: Fundamentals, Applications, and Frontiers*, NATO Science Series 190 (2005), S. 89–102, Springer Netherlands, Amsterdam, NE.
- [70] H. WOLF, R. STREITER, W. TIRSCHLER, H. GIEGENGACK, N. URBANSKY und T. GESSNER: *Investigation of long throw PVD of titanium films from polycrystalline targets with texture*, Microelectronic Engineering 63 (2002), S. 329–345, doi: 10.1016/S0167-9317(02)00548-8.
- [71] H. WOLF, R. STREITER, M. FRIEDEMANN, P. BELSKY, O. BAKAEVA, T. LETZ und T. GESSNER: *Simulation of TaNx deposition by Reactive PVD*, Microelectronic Engineering 87 (2010), S. 1907–1913, doi: 10.1016/j.mee.2009.11.044.
- [72] M. A. KAROLEWSKI: *Kalypso: a software package for molecular dynamics simulation of atomic collisions at surfaces*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 230 (2005), S. 402–405, doi: 10.1016/j.nimb.2004.12.074.
- [73] H. CHAMATI und N. I. PAPANICOLAOU: *Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations*, Journal of Physics: Condensed Matter 16 (2004), S. 8399–8407, doi: 10.1088/0953-8984/16/46/025.
- [74] Y. H. CHUI, G. GROCHOLA, I. K. SNOOK und S. P. RUSSO: *Molecular dynamics investigation of the structural and thermodynamic properties of gold nanoclusters of different morphologies*, Physical Review B 75 (2007), Artikel 033404, doi: 10.1103/PhysRevB.75.033404.

- [75] H. B. LIU, J. A. ASCENCIO, M. PEREZ-ALVAREZ und M. J. YACAMAN: *Melting behavior of nanometer sized gold isomers*, Surface Science 491 (2001), S. 88–98, doi: 10.1016/S0039-6028(01)01351-6.
- [76] J.-H. SHIM, S.-C. LEE, B.-J. LEE, J.-Y. SUH und Y. WHAN CHO: *Molecular dynamics simulation of the crystallization of a liquid gold nanoparticle*, Journal of Crystal Growth 250 (2003), S. 558–564, doi: 10.1016/S0022-0248(02)02490-9.
- [77] Z. INSEPOV und I. YAMADA: *Molecular dynamics simulation of cluster ion bombardment of solid surfaces*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 99 (1995), S. 248–252, doi: 10.1016/0168-583X(95)00322-3.
- [78] M. H. SHAPIRO und T. A. TOMBRELLO: *Simulation of sputtering induced by high energy gold clusters*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 152 (1999), S. 221–231, doi: 10.1016/S0168-583X(99)00141-X.
- [79] S. INOUE und Y. MATSUMURA: *Molecular dynamics simulation of physical vapor deposition of metals onto a vertically aligned single-walled carbon nanotube surface*, Carbon 46 (2008), S. 2046–2052, doi: 10.1016/j.carbon.2008.08.017.
- [80] S. M. FOILES: *Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method*, Physical Review B 32 (1985), S. 7685–7693, doi: 10.1103/PhysRevB.32.7685.
- [81] X. W. ZHOU und H. N. G. WADLEY: *Atomistic simulations of the vapor deposition of Ni/Cu/Ni multilayers: The effects of adatom incident energy*, Journal of Applied Physics 84 (1998), S. 2301–2315, doi: 10.1063/1.368297.
- [82] S. I. RAO und P. M. HAZZLEDINE: *Atomistic simulations of dislocation-interface interactions in the Cu-Ni multilayer system*, Philosophical Magazine A 80 (2000), S. 2011–2040, doi: 10.1080/01418610008212148.
- [83] F. BUDA, R. CAR und M. PARRINELLO: *Thermal expansion of c-Si via ab initio molecular dynamics*, Physical Review B 41 (1990), S. 1680–1683, doi: 10.1103/PhysRevB.41.1680.
- [84] J. DALLA TORRE ET AL.: *Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations*, Journal of Applied Physics 92 (2002), S. 1084–1094, doi: 10.1063/1.1489094.
- [85] L. J. ALVAREZ, L. E. LEON, J. F. SANZ, M. J. CAPITAN und J. A. ODRIozOLA: *Computer Simulation of gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microcrystal*, J. Phys. Chem. 99 (1995), S. 17872–17876, doi: 10.1021/j100051a011.

- [86] L. J. ALVAREZ, J. F. SANZ, M. J. CAPITÁN und J. A. ODRIozola: *Molecular dynamics studies of the structure of gamma-alumina*, Chemical Physics Letters 192 (1992), S. 463–468, doi: 10.1016/0009-2614(92)85499-Z.
- [87] G. GUTIÉRREZ und B. JOHANSSON: *Molecular dynamics study of structural properties of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Physical Review B 65 (2002), Artikel 104202 , doi: 10.1103/PhysRevB.65.104202.
- [88] S. P. ADIGA, P. ZAPOL und L. A. CURTISS: *Atomistic simulations of amorphous alumina surfaces*, Physical Review B 74 (2006), Artikel 064204 , doi: 10.1103/PhysRevB.74.064204.
- [89] G. GUTIÉRREZ, A. B. BELONOSHKO, R. AHUJA und B. JOHANSSON: *Structural properties of liquid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A molecular dynamics study*, Physical Review E 61 (2000), S. 2723–2729, doi: 10.1103/PhysRevE.61.2723.
- [90] P. VASHISHTA, R. K. KALIA, A. NAKANO und J. P. RINO: *Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina*, Journal of Applied Physics 103 (2008), Artikel 083504 , doi: 10.1063/1.2901171.
- [91] M. F. RUSSO, R. LI, M. MENCH und A. C. T. VAN DUIN: *Molecular dynamic simulation of aluminum–water reactions using the ReaxFF reactive force field*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011), S. 5828–5835, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.035.
- [92] P. PURI und V. YANG: *Thermo-mechanical behavior of nano aluminum particles with oxide layers during melting*, Journal of Nanoparticle Research 12 (2010), S. 2989–3002, doi: 10.1007/s11051-010-9889-2.
- [93] L. MARTÍNEZ, R. ANDRADE, E. G. BIRGIN und J. M. MARTÍNEZ: *PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations*, Journal of Computational Chemistry 30 (2009), S. 2157–2164, doi: 10.1002/jcc.21224.
- [94] H. GÖTTSCHE: *Über die Orientierung dünner Aufdampfschichten von Metallen*, Zeitschrift für Naturforschung A 11 (1956), S. 55–68, <http://www.znaturforsch.com/aa/v11a/c11a.htm>.
- [95] S. M. FOILES, M. I. BASKES und M. S. DAW: *Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys*, Physical Review B 33 (1986), S. 7983–7991, doi: 10.1103/PhysRevB.33.7983.
- [96] W. M. HAYNES: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (2011), 92. Ausg., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, ISBN: 978-1-4398-5511-9.
- [97] J. BRILLO, I. EGRY und I. HO: *Density and Thermal Expansion of Liquid Ag–Cu and Ag–Au Alloys*, International Journal of Thermophysics 27 (2006), S. 494–506, doi: 10.1007/s10765-005-0011-4.

- [98] M. W. THOMPSON: *II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold*, Philosophical Magazine 18 (1968), S. 377–414, doi: 10.1080/14786436808227358.
- [99] D. L. EVERITT, W. J. W. MILLER, N. L. ABBOTT und X. D. ZHU: *Evolution of a preferred orientation of polycrystalline grains in obliquely deposited gold films on an amorphous substrate*, Physical Review B 62 (2000), S. R4833–R4836, doi: 10.1103/PhysRevB.62.R4833.
- [100] M. ADAMOV, B. PEROVIĆ und T. NENADOVIĆ: *Electrical and structural properties of thin gold films obtained by vacuum evaporation and sputtering*, Thin Solid Films 24 (1974), S. 89–100, doi: 10.1016/0040-6090(74)90254-5.
- [101] P. L. WILLIAMS, Y. MISHIN und J. C. HAMILTON: *An embedded-atom potential for the Cu–Ag system*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 14 (2006), S. 817–833, doi: 10.1088/0965-0393/14/5/002.
- [102] H. H. WU und D. R. TRINKLE: *Cu/Ag EAM potential optimized for heteroepitaxial diffusion from ab initio data*, Computational Materials Science 47 (2009), S. 577–583, doi: 10.1016/j.commatsci.2009.09.026.
- [103] J. B. ADAMS, S. M. FOILES und W. G. WOLFER: *Self-diffusion and impurity diffusion of free metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method*, Journal of Materials Research 4 (1989), S. 102–112, doi: 10.1557/JMR.1989.0102.
- [104] M. I. MENDELEV, M. J. KRAMER, R. OTT, D. SORDELET, D. YAGODIN und P. POPEL: *Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous Cu–Zr alloys*, Philosophical Magazine 89 (2009), S. 967–987, doi: 10.1080/14786430902832773.
- [105] M. I. MENDELEV, D. J. SORDELET und M. J. KRAMER: *Using atomistic computer simulations to analyze x-ray diffraction data from metallic glasses*, Journal of Applied Physics 102 (2007), Artikel 043501, doi: 10.1063/1.2769157.
- [106] M. MENDELEV, M. KRAMER, C. BECKER und M. ASTA: *Analysis of semi-empirical interatomic potentials appropriate for simulation of crystalline and liquid Al and Cu*, Philosophical Magazine 88 (2008), S. 1723–1750, doi: 10.1080/14786430802206482.
- [107] C.-C. YANG und H. Y. CHEH: *Pulsed Electrodeposition of Copper/Nickel Multilayers on a Rotating Disk Electrode I. Galvanostatic Deposition*, Journal of The Electrochemical Society 142 (1995), S. 3034–3040, doi: 10.1149/1.2048681.
- [108] H. C. BARSHILIA und K. S. RAJAM: *Characterization of Cu/Ni multilayer coatings by nanoindentation and atomic force microscopy*, Surface and Coatings Technology 155 (2002), S. 195–202, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00008-7.
- [109] X. W. ZHOU ET AL.: *Atomic scale structure of sputtered metal multilayers*, Acta Materialia 49 (2001), S. 4005–4015, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00287-7.

- [110] B. ONAT und S. DURUKANOĞLU: *An optimized interatomic potential for Cu–Ni alloys with the embedded-atom method*, Journal of Physics: Condensed Matter 26 (2014), Artikel 035404 , doi: 10.1088/0953-8984/26/3/035404.
- [111] K. CHENOWETH, S. CHEUNG, A. C. T. VAN DUIN, W. A. GODDARD und E. M. KOBER: *Simulations on the Thermal Decomposition of a Poly(dimethylsiloxane) Polymer Using the ReaxFF Reactive Force Field*, Journal of the American Chemical Society 127 (2005), S. 7192–7202, doi: 10.1021/ja050980t.
- [112] L. LIU, Y. LIU, S. V. ZYBIN, H. SUN und W. A. GODDARD: *ReaxFF-lg: Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials*, The Journal of Physical Chemistry A 115 (2011), S. 11016–11022, doi: 10.1021/jp201599t.
- [113] L. LIU, A. JARAMILLO-BOTERO, W. A. GODDARD und H. SUN: *Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Ettringite and Study of its Mechanical Failure Modes from Reactive Dynamics Simulations*, The Journal of Physical Chemistry A 116 (2012), S. 3918–3925, doi: 10.1021/jp210135j.
- [114] D. A. NEWSOME, D. SENGUPTA, H. FOROUTAN, M. F. RUSSO und A. C. T. VAN DUIN: *Oxidation of Silicon Carbide by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O: A ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Study, Part I*, The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012), S. 16111–16121, doi: 10.1021/jp306391p.
- [115] K. D. NIELSON, A. C. T. VAN DUIN, J. OXGAARD, W.-Q. DENG und W. A. GODDARD: *Development of the ReaxFF Reactive Force Field for Describing Transition Metal Catalyzed Reactions, with Application to the Initial Stages of the Catalytic Formation of Carbon Nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry A 109 (2005), S. 493–499, doi: 10.1021/jp046244d.
- [116] Z. REMEŠ, M. VANĚČEK, P. TORRES, U. KROLL, A. H. MAHAN und R. S. CRANDALL: *Optical determination of the mass density of amorphous and microcrystalline silicon layers with different hydrogen contents*, Journal of Non-Crystalline Solids 227–230, Part 2 (1998), S. 876–879, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00207-5.
- [117] O. RENNER und J. ZEMEK: *Density of amorphous silicon films*, Czechoslovak Journal of Physics B 23 (1973), S. 1273–1276, doi: 10.1007/BF01591210.
- [118] R. C. SMITH ET AL.: *Chemical vapour deposition of the oxides of titanium, zirconium and hafnium for use as high-k materials in microelectronic devices. A carbon-free precursor for the synthesis of hafnium dioxide*, Advanced Materials for Optics and Electronics 10 (2000), S. 105–114, doi: 10.1002/1099-0712(200005/10)10:3/5<105::AID-AMO402>3.0.CO;2-J.
- [119] A. THOMPSON: *LAMMPS Source Repository: Removal of Al\_AlO\_AlN ReaxFF file*, <https://github.com/lammps/lammps/commit/471694a7e7be1a5d9b88fecc8ad027ee8d5b9c6d> (2013).

- [120] G. FIQUET, P. RICHET und G. MONTAGNAC: *High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel*, Physics and Chemistry of Minerals 27 (1999), S. 103–111, doi: 10.1007/s002690050246.
- [121] H. L. WANG, C. H. LIN und M. H. HON: *The dependence of hardness on the density of amorphous alumina thin films by PECVD*, Thin Solid Films 310 (1997), S. 260–264, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00404-5.
- [122] V. SHAPOVALOV und T. N. TRUONG: *Ab Initio Study of Water Adsorption on alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Crystal Surface*, The Journal of Physical Chemistry B 104 (2000), S. 9859–9863, doi: 10.1021/jp001399g.
- [123] D.-H. KIM, S.-B. BAEK und Y.-C. KIM: *Energy barriers for trimethylaluminum reaction with varying surface hydroxyl density*, Applied Surface Science 258 (2011), S. 225–229, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.08.035.
- [124] F. W. DYNYS und J. W. HALLORAN: *Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina*, Journal of the American Ceramic Society 65 (1982), S. 442–448, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10511.x.
- [125] P. CIGNONI, C. MONTANI und R. SCOPIGNO: *DeWall: A fast divide and conquer Delaunay triangulation algorithm in Ed*, Computer-Aided Design 30 (1998), S. 333–341, doi: 10.1016/S0010-4485(97)00082-1.
- [126] B. J. BROSILOW, R. M. ZIFF und R. D. VIGIL: *Random sequential adsorption of parallel squares*, Physical Review A 43 (1991), S. 631–638, doi: 10.1103/PhysRevA.43.631.



Zentrales Prüfungsamt  
(Anschrift: TU Chemnitz, 09107 Chemnitz)

### Selbstständigkeitserklärung\*

Name: Lorenz	<u>Bitte Ausfüllhinweise beachten:</u> 1. Nur Block- oder Maschinenschrift verwenden.
Vorname: Erik	
geb. am: 18.01.1990	
Matr.-Nr.: 235763	

Ich erkläre gegenüber der Technischen Universität Chemnitz, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Die vorliegende Arbeit ist frei von Plagiaten. Alle Ausführungen, die wörtlich oder inhaltlich aus anderen Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keinem anderen Prüfer als Prüfungsleistung eingereicht und ist auch noch nicht veröffentlicht.

Datum: ..... Unterschrift: .....  
Erik E. Lorenz