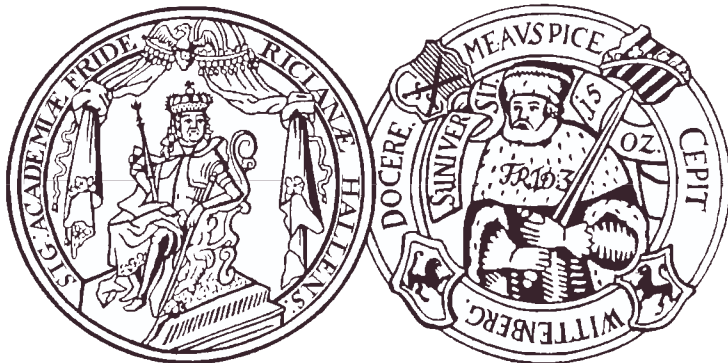


2. Workshop Angewandte Simulation in der Kristallzüchtung  
Memmelsdorf 2002

# Generation, Dynamik und Konfiguration von Versetzungsstrukturen

Hartmut S. Leipner



Interdisziplinäres Zentrum  
für Materialwissenschaften  
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg

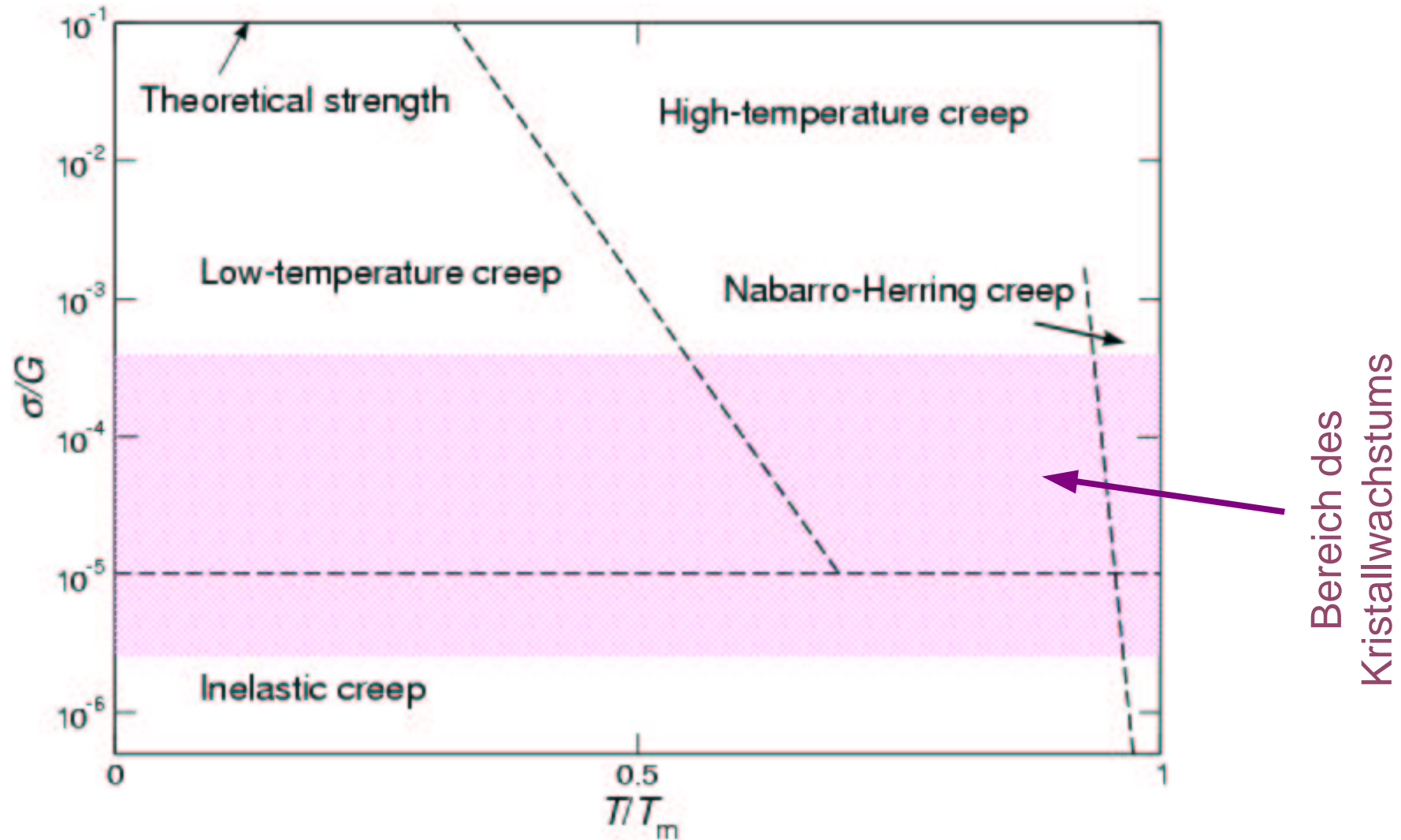
<http://www.cmat.uni-halle.de>

# Übersicht

---

- ◆ CRSS
- ◆ Skalen: Makro, Meso, Mikro
- ◆ Simulation der Versetzungsbewegung
- ◆ Musterbildung
- ◆ Versetzungskernstruktur

# Weertmandiagramm

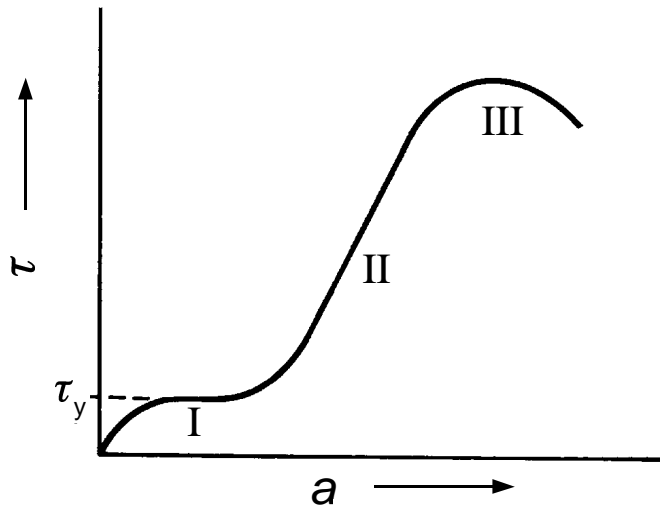


Dominierende Kriechmechanismen als Funktion der Temperatur und Spannung

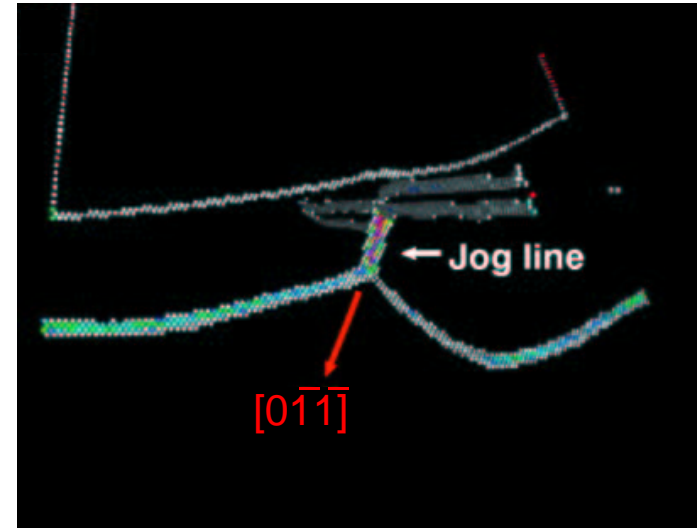
# Kritische Schubspannung

- ◆ Einsetzen plastischer Prozesse bei CRSS (*critical resolved shear stress*)  $\tau_c$
- ◆ existiert keine eindeutige Definition
- ◆ vorhandene Versetzungsstruktur im Kristall spiegelt komplette thermo–mechanische Historie wider, die sich nicht an einzelner Spannung festmachen lässt
- ◆ Versetzungsbewegung als thermisch aktivierter Prozess der Kinkenbildung und -migration ohne Schwellwert  $\tau_c$
- ◆ praktikabel für Kristallwachstum: CRSS als ein bestimmter Übergangsbereich; bei geringeren Spannungen keine Deformation innerhalb endlicher Beobachtungszeit messbar

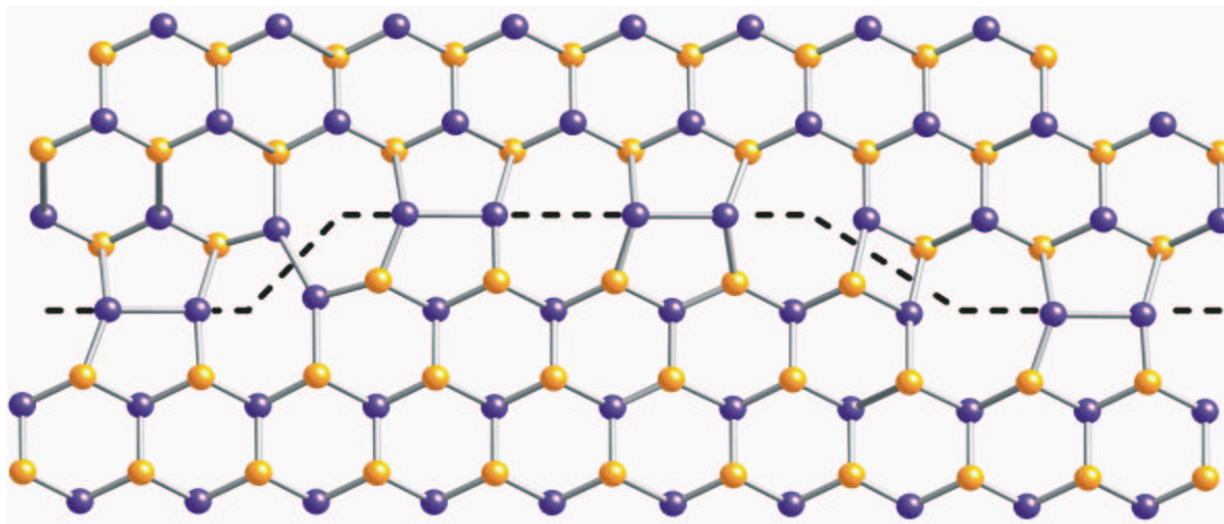
# Modelle der plastischen Deformation



phänomenologisch



mesoskopisch



atomistisch

# Alexander–Haasen-Modell

- ◆ Grundlage *Orowangleichung*:  
 $v = v(T, \tau, \rho), \rho = \rho(T, \tau)$

$$\dot{\varepsilon} = f b \rho v$$

- ◆ *Versetzungs-multiplikation*

$$d\rho = K \tau_{\text{eff}} \rho dx$$

- ◆ *effektive Spannung*

$$\tau_{\text{eff}} = \tau - A \sqrt{\rho}$$

- ◆ *Versetzungsgeschwindigkeit*

$$v = B \tau_{\text{eff}}^m \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right)$$

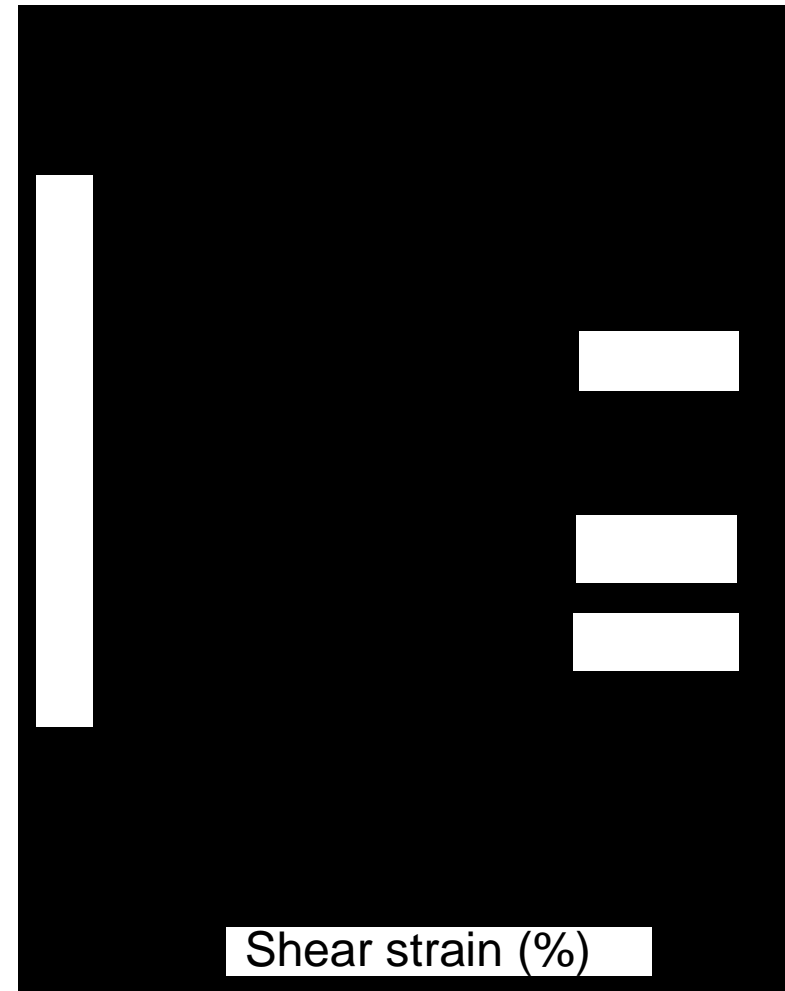
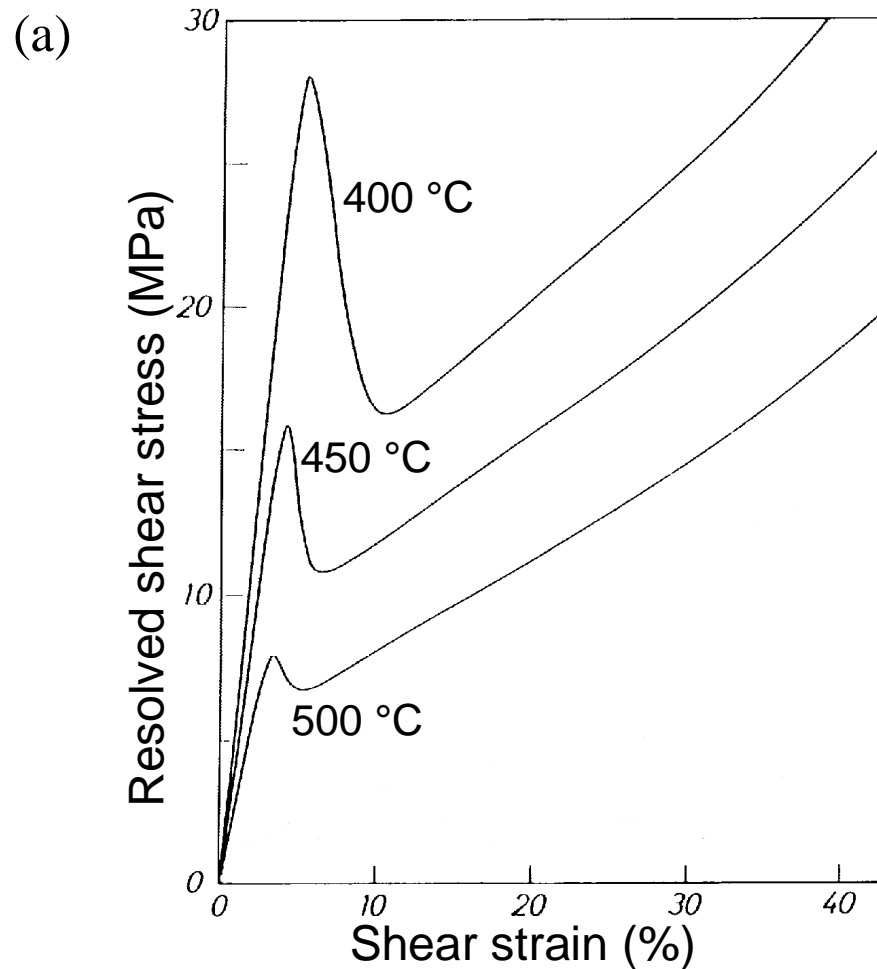
# Zustandsgleichungen

- ◆ phänomenologische Zustandsgleichungen der plastischen Deformation

$$\frac{d \varepsilon}{d t} = f b \rho B \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) (\tau - A \sqrt{\rho})^m$$
$$\frac{d \rho}{d t} = K \rho B \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) (\tau - A \sqrt{\rho})^{m+1}$$

- ◆ geeignete Beschreibung für eine Reihe von Element- und Verbindungshalbleitermaterialien
- ◆ Problem bei Verbindungshalbleitern:  
verschiedene polare Versetzungstypen ( $\alpha$ ,  $\beta$ )

# Simulation von Verformungskurven



Spannungs–Dehnungs-Kurven von GaAs. (a) Kompressionsexperimente in [213]-Richtung bei verschiedenen Temperaturen mit einer Dehnungsrate von  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , (b) berechnete Kurven.

[Sumino 1994]



# Parameter der Versetzungsgeschwindigkeit

Material	Versetzungstyp	$B$ (m/s MPa <sup>-m</sup> )	$m$	$Q$ (eV)	$T/T_m$ (K/K)
Si	60°	$1,0 \cdot 10^4$	1,0	2,20	0,52—0,63
	Schraube	$3,5 \cdot 10^4$	1,0	2,35	
GaAs	$\alpha$	$1,9 \cdot 10^3$	1,7	1,00	0,38—0,61
	$\beta$	$5,9 \cdot 10^1$	1,6	1,30	
	Schraube	$1,2 \cdot 10^2$	1,8	1,40	
InP	$\alpha$	$4,0 \cdot 10^4$	1,4	1,60	0,51—0,78
	$\beta$	$5,0 \cdot 10^5$	1,8	1,70	
	Schraube	$4,0 \cdot 10^4$	1,7	1,70	

[Sumino, Yonenaga 1993; Alexander, Gottschalk 1989]

# Hirth–Lothe-Modell

- ◆ physikalische Interpretation der empirischen Formel für die Versetzungsgeschwindigkeit: Bildung und Migration von Doppelkinken

- ◆ Hirth–Lothe-Modell

$$v = hLJ \quad \text{für } L < 2\lambda \quad (\text{a})$$

$$v = h\lambda J \quad \text{für } L > 2\lambda \quad (\text{b})$$

- ◆ mittlere freie Weglänge der Kinken

$$\lambda = 2 \sqrt{\frac{v_k}{J}}$$

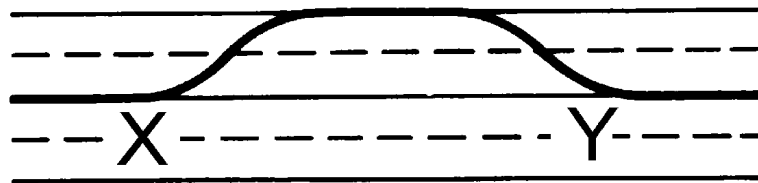
- ◆ Einsteinbeziehung für Kinkengeschwindigkeit

$$v_k = \frac{b h \tau_{\text{eff}}}{k_B T} D_k$$

- ◆ mit den entsprechenden Beziehungen für  $J$ ,  $D_k$  ergibt sich im Fall (b)

$$v = \frac{b h^2 h_2 v_D}{k_B T} \tau_{\text{eff}} \exp\left(\frac{S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{W_m + U_k}{k_B T}\right)$$

# Versetzungsgeschwindigkeit



Doppelkinke

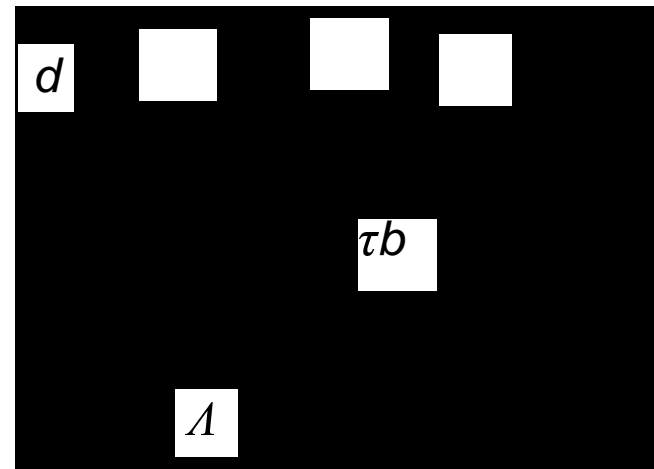
- ◆ Aktivierungsenergie der Versetzungsgeschwindigkeit  $Q = W_m + U_k$
- ◆ keine theoretische Begründung für Spannungsexponenten  $m$
- ◆ Problem des Geltungsbereichs des HL-Modells  
(Spannungen, Temperaturen; Wechselwirkungen mit Fremdatomen)
- ◆ Welche Energie ist größer: Kinkenbildungs- oder Kinkenmigrationsenergie?  
Silicium:  $W_m = 1.2 \text{ eV}$ ,  $F_k = U_k - TS = 0.7 \text{ eV}$  für  $90^\circ$ -Partialversetzung

# Schoeckformalismus

- ◆ plastische Verformungsrate als Funktion der Gibbschen Energie, die notwendig ist, um Gleithindernis zu überwinden

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \left[ - \frac{\Delta G(\tau_{\text{eff}}, T)}{k_B T} \right]$$

- ◆ Aktivierungsenergie abhängig von Schubspannung  $\Delta G = \Delta G_0 - V\tau_{\text{eff}}$
- ◆ Aktivierungsvolumen  $V = bdA$



# Modellvergleich

- ◆ empirische Beschreibung von AH repräsentiert experimentelle Befunde in hochreinen Halbleitern besser als das thermodynamische Schoeckmodell
- ◆ Schoeckmodell adäquat bei sehr hoher Spannung (bzw. in Materialien mit kleiner Peierlsbarriere)
- ◆ keine physikalische Bedeutung der Parameter  $B$ ,  $m$
- ◆ Spannungsrelaxationsexperimente:

$$V = k_B T \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \tau} \right)_T$$

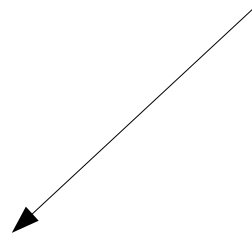
$$2 + m = \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \tau} \right)_T$$

Spannungsexponent keine Konstante, sondern steht in Beziehung zum Multiplikationsmechanismus der Versetzungen

# Versetzungsgeneration während des Kristallwachstums

- ◆ Kombination der Berechnung thermischer Spannungen mit der plastischen Relaxation während des Wachstums
- ◆ Zustandsgleichungen des AH-Modells + Modellierung von Spannung und Verzerrung im sich abkühlenden Kristall
- ◆ Gesamtverzerrung eines Volumenelements:

$$\varepsilon_t(t) = \varepsilon_{\text{elast,res}}(t) + \varepsilon_{\text{pl}}(t)$$

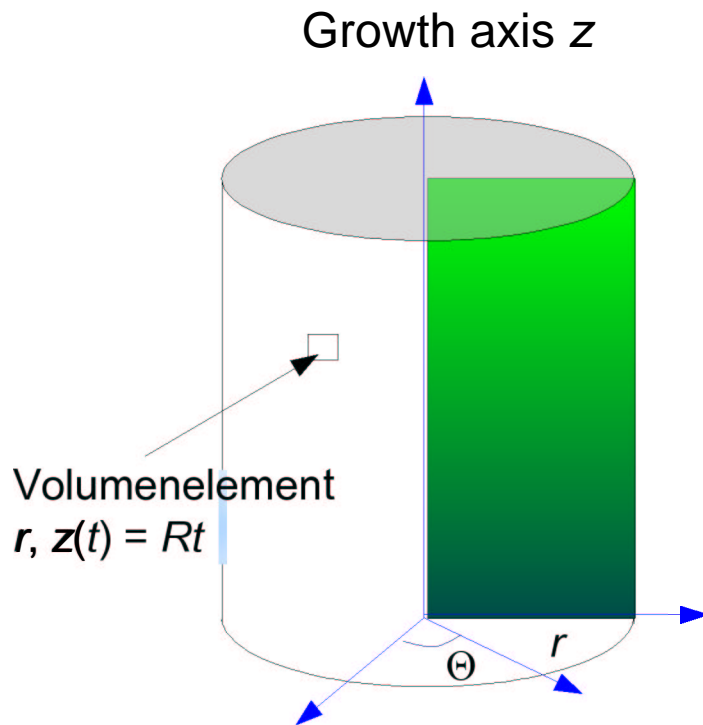


treibende Kraft der Versetzungsbewegung

- ◆ Verformungsrate

$$d\varepsilon_t(t)/dt = d\varepsilon_{\text{elast,res}}(t)/dt + d\varepsilon_{\text{pl}}(t)/dt$$

# Thermoelastisches Modell



Stationäres  $T(r, z)$ -Feld

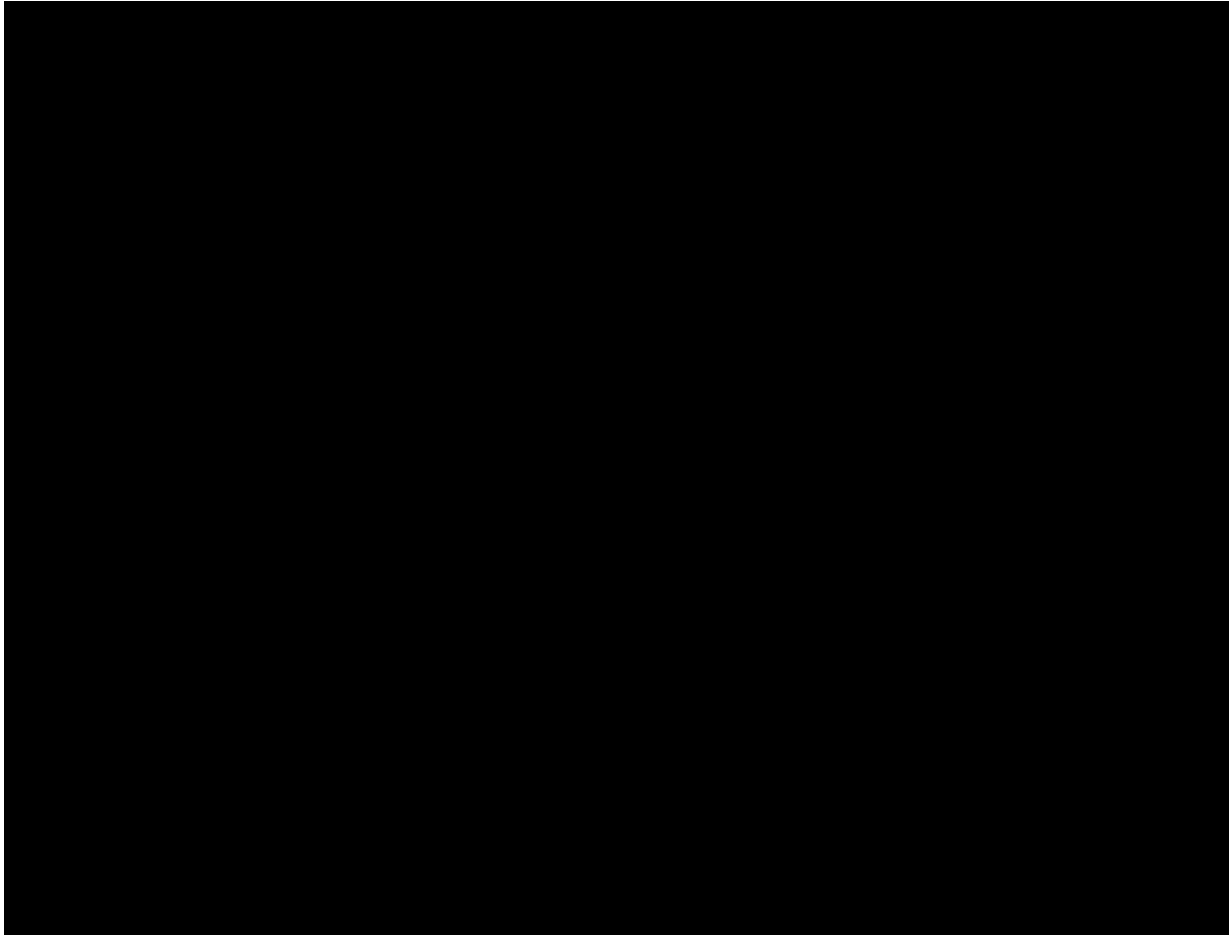
- ◆ Berechnung thermischer Spannungen in Zylinderkoordinaten
- ◆ Annahme:  
isotropes Material, axialsymmetrischer Kristall
- ◆ zweidimensionales thermoelastisches Modell
- ◆ Thermische elastische Spannungskomponenten  $\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}, \sigma_{rz}$  → Transformation auf jedes Gleitsystem, um Versetzungsbewegung zu simulieren

# Thermoelastische Spannung

- ◆ Inhomogene Temperaturverteilung ist gekoppelt mit lokal unterschiedlicher Kontraktion/Expansion
- ◆ Spannung und Verzerrung über Hookebeziehung verknüpft
- ◆ Annahme: völlig elastisches Verhalten im gesamten Temperaturbereich !
- ◆ Theorie der Thermoelastizität,  
z. B. Timoshenko: Theory of elasticity (1951)
- ◆ Einfache Regeln:
  1. ein Temperaturfeld, welches linear in allen Koordinaten ist, ergibt einen spannungsfreien Zustand (freie Temperaturbiegung)
  2. Skaleninvarianz von Längen und Temperaturdifferenzen
  3. Inkompatibilitäten des Temperaturfeldes sind Quellen von Spannungen



# Visualisierung des Spannungszustandes



Konturplots der von Mises-Spannung (in MPa) für zwei InP-Kristalle.

[Völkl 1994]

$$\sigma_{vM} = \sqrt{\frac{(\sigma_{rr} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{\theta\theta})^2 + (\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr})^2 + 6\sigma_{rz}^2}{2}}$$

# Berechnung der Versetzungsdichte

- ◆ System gekoppelter Differentialgleichungen für die fortschreitende plastische Deformation in einem Volumenelement des wachsenden Kristalls

$$\frac{d \varepsilon_{\text{elast res}}(t)}{d t} + \frac{G}{f} \frac{d \varepsilon_{\text{pl}}(t)}{d t} = \frac{d \varepsilon_{\text{t}}^{\text{slip}}(t)}{d t}$$

$$\frac{d \varepsilon_{\text{pl}}(t)}{d t} = f b \rho(t) B \exp\left(-\frac{Q}{k_{\text{B}} T}\right) (\varepsilon_{\text{elast res}} - A \sqrt{\rho})^m$$

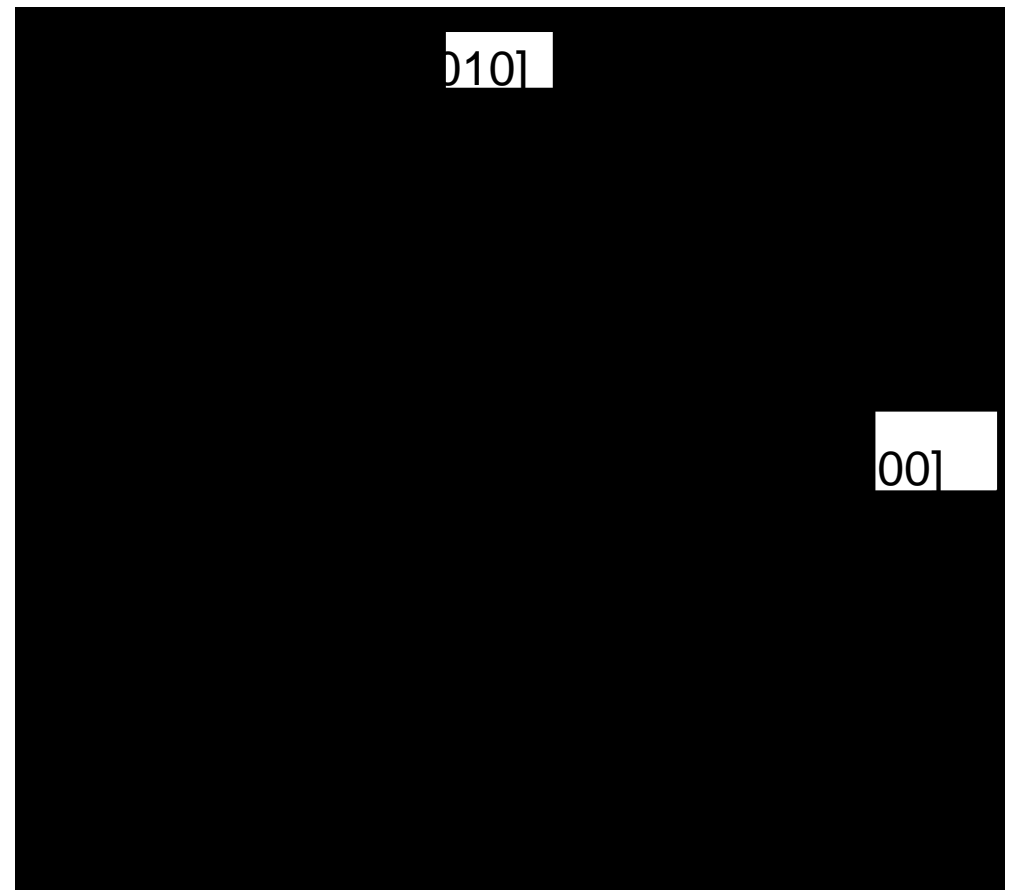
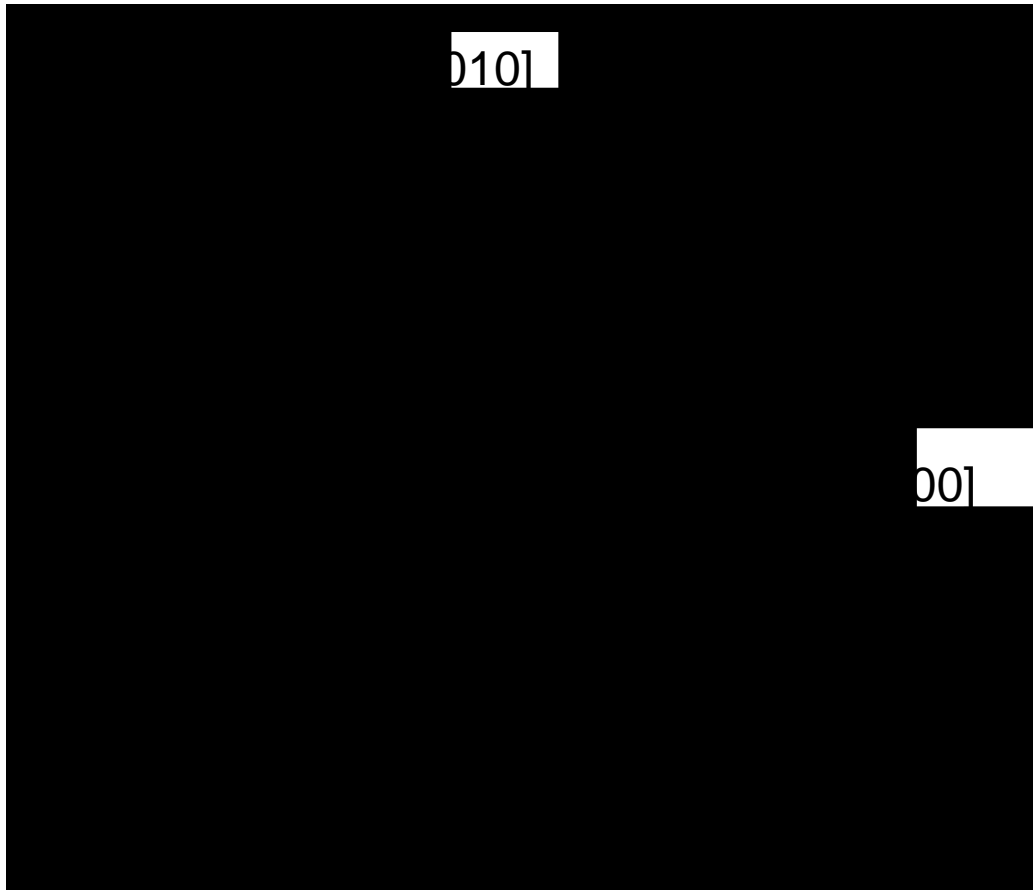
$$\frac{d \rho(t)}{d t} = K \rho(t) B \exp\left(-\frac{Q}{k_{\text{B}} T}\right) (\varepsilon_{\text{elast res}} - A \sqrt{\rho})^{m+1}$$

- ◆ Berechnung für bestimmtes Gleitsystem
- ◆ Versetzungsdichte im Volumenelement durch Integration der Gleichungen über die gesamte Zeit des Wachstums
- ◆ numerische Lösung

# Versetzungsverteilung

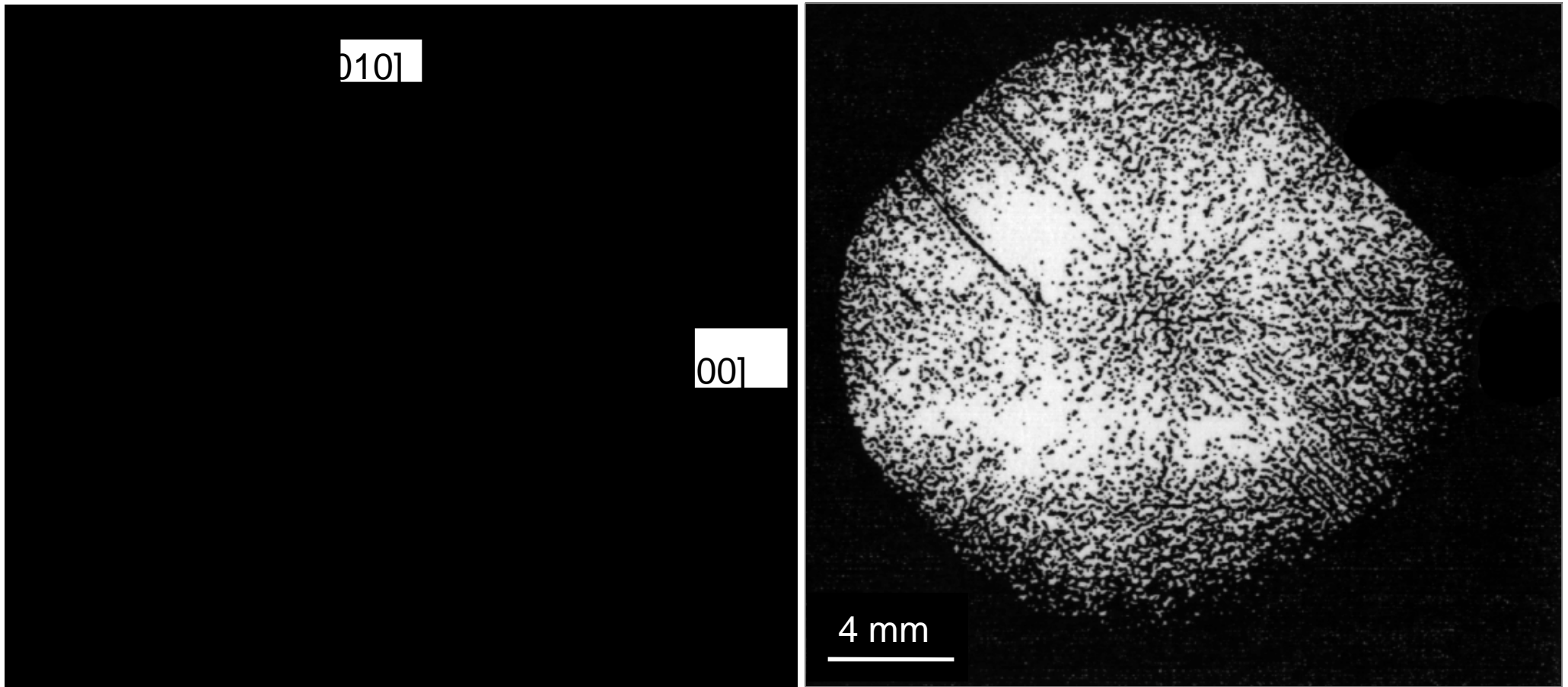
$$\begin{aligned} &[\bar{1}10]\{\bar{1}\bar{1}1\}, [110]\{\bar{1}1\bar{1}\} \\ &[110]\{1\bar{1}\bar{1}\}, [1\bar{1}0]\{111\} \end{aligned}$$

$$[011]\{\bar{1}1\bar{1}\}, [0\bar{1}1]\{1\bar{1}\bar{1}\}$$



Versetzungsdichteverteilung (in  $\text{cm}^{-2}$ ) in einem (001) GaAs-Wafer  
[Tsai *et al.* 1993]

# Versetzungsmuster auf einem (001) GaAs-wafer



Gesamte Versetzungsdichtevertelung (in  $\text{cm}^{-2}$ ) in einem (001) GaAs-Wafer für alle 12 Gleitsysteme. Das Photo zeigt zum Vergleich einen KOH-geätzten Wafer.

[Tsai *et al.* 1993/Jordan *et al.* 1980]

# Empirische Modelle

- ◆ Beschreibung der Versetzungsdynamik, praktikable Prozedur zum Verständnis der Prozesse beim Wachstum
- ◆ theoretische Fundamentierung ungenügend: empirische Parameter  $m$ ,  $K$ ,  $B$
- ◆ Prozesse der Versetzungsgeneration nicht verstanden (Wo kommt die erste Versetzung her?)
- ◆ Probleme der thermoelastischen Materialeigenschaften bei hohen Temperaturen
- ◆ erhöhte Genauigkeit in Berechnung von Spannung/Strain im Kristall erfordert ein dreidimensionales thermo-*plastisches* Modell unter Einbeziehung der Dynamik des Wachstums und der Deformation

# Mesoskopische Beschreibung

- ◆ Wie kontrollieren elementare Versetzungsmechanismen die Bildung von Versetzungsstrukturen?
- ◆ Multiplikation, Annihilation, Immobilisierung von Versetzungen
- ◆ kooperativer Charakter der plastischen Deformation (Selbstorganisation) → Gleitbänder, Versetzungszellen, *persistent slip bands*
- ◆ Evolution räumlich modulierter Strukturen eine Eigenschaft von Ensembles mit nichtlinearen Wechselwirkungen
- ◆ synergetische Beschreibung der Musterbildung, Nichtgleichgewichtsthermodynamik
- ◆ Evolutionsgleichung für Versetzungen [Malygin 1995]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = \Phi_i(\rho_i, \rho_k) \quad \text{mit} \quad \mathbf{j}_i = \mathbf{v}_i - \hat{\mathbf{D}}_i \nabla \rho_i$$

# Plastizität und Versetzungen

- ◆ Selbstenergie pro Linielänge  $E \approx Gb^3$ , in der Größenordnung 1 eV, größer als thermische Energie für Generation topologischer Defekte
- ◆ Versetzungen können im Gegensatz zu Punktdefekten nicht im thermischen Gleichgewicht existieren.
- ◆ Versetzungen können aufgrund mikroskopischer Instabilitäten (Fluktuationen in den Reibungskräften, Frank–Read-Quellen, Defekte im Versetzungskern, ...) nicht von außen beeinflusst werden.
- ◆ Es gibt keine reversiblen, quasistatischen Deformationsprozesse.
- ◆ Versetzungsdynamik hoch instabil, dissipativ, weit weg vom Gleichgewicht

# Versetzungszellen



TEM der Versetzungsstruktur in plastisch deformiertem Molybdän,  $\varepsilon = 12\%$ .  
[Luft *et al.* 1970]



# Prinzipien molekulardynamischer Simulation

- ◆ molekulardynamische 3D-Simulation mit Versetzungen als lineare Diskontinuitäten im isotropen elastischen Medium [Kubin *et al.* 1998]
- ◆ Gleitversetzungen modelliert als diskrete Schrauben- und Stufensegmente
- ◆ Versetzungsbewegung als Abfolge der Verschiebung jedes Linienelements im molekulardynamischen Schema unter Wirkung der lokalen effektiven Spannung und der Linienspannung
- ◆  $\tau_{\text{eff}}$ :  $\sigma_{\text{int}}$  (Spannungsfelder der Versetzungen),  $\sigma_{\text{ext}}$  (externer Spannungstensor),  $\sigma_{\text{im}}$  (Bildkrafttensor zur Berücksichtigung von freien Oberflächen),  $\tau_{\text{Peierls}}$  (Reibungskraft als bestimmter Schwellwert)
- ◆ Linienspannung:  $\tau_{\text{lt}} = Gb/R$
- ◆ Versetzungskern: Einführung von lokalen Regeln zur Beschreibung des Quergleitens von Schrauben, der Annihilation, der Immobilisierung

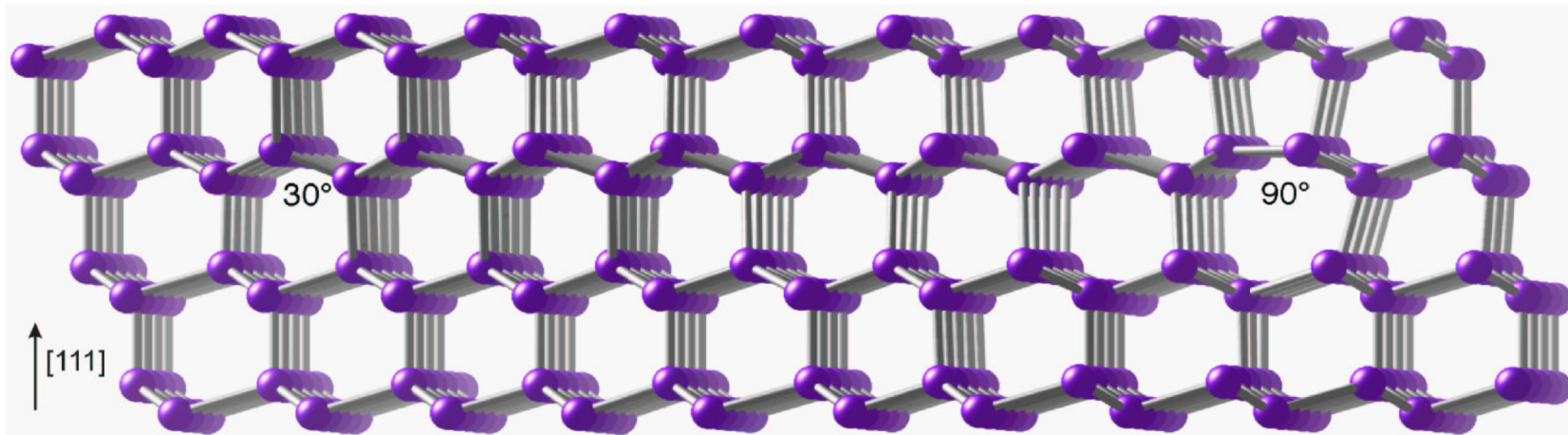
# Fortschritte in der Simulation

---

- ◆ Gegenwärtige mesoskopische Methoden kombinieren Molekulardynamik und Zellautomatentechniken.
- ◆ Zugänglich sind Kristallgrößen bis zu einigen 10  $\mu\text{m}$  im Nanosekundenbereich und Verzerrungen bis zu einigen Zehntel Prozent.
- ◆ Überprüfung existierender Modelle, Untersuchung der Selbstorganisation von Versetzungsstrukturen im zugänglichen Maßstab
- ◆ Einbau kristallographischer Daten und aller grundlegenden Versetzungseigenschaften

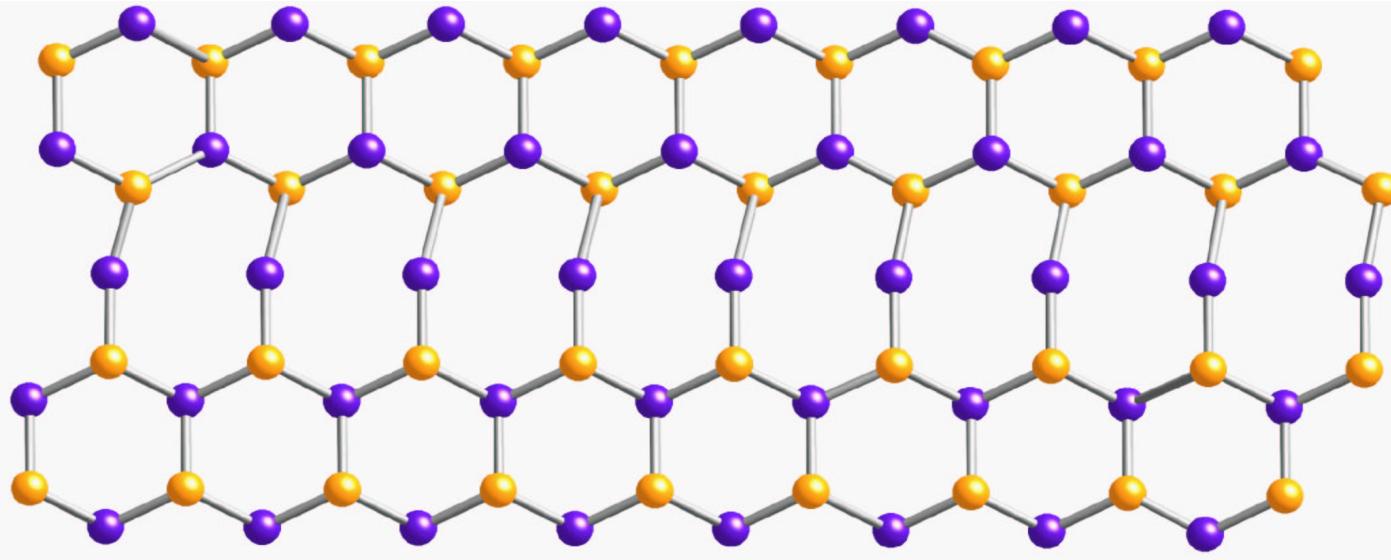
# Versetzungstopologie

- ◆ Verständnis der Versetzungsdynamik erfordert genaue Kenntnis der Kernstruktur
  - ☹ je genauer man hinschaut, umso komplizierter scheint es zu werden
- ◆ Struktur und Dynamik von Kinken, Wechselwirkung mit Defekten im Versetzungskern

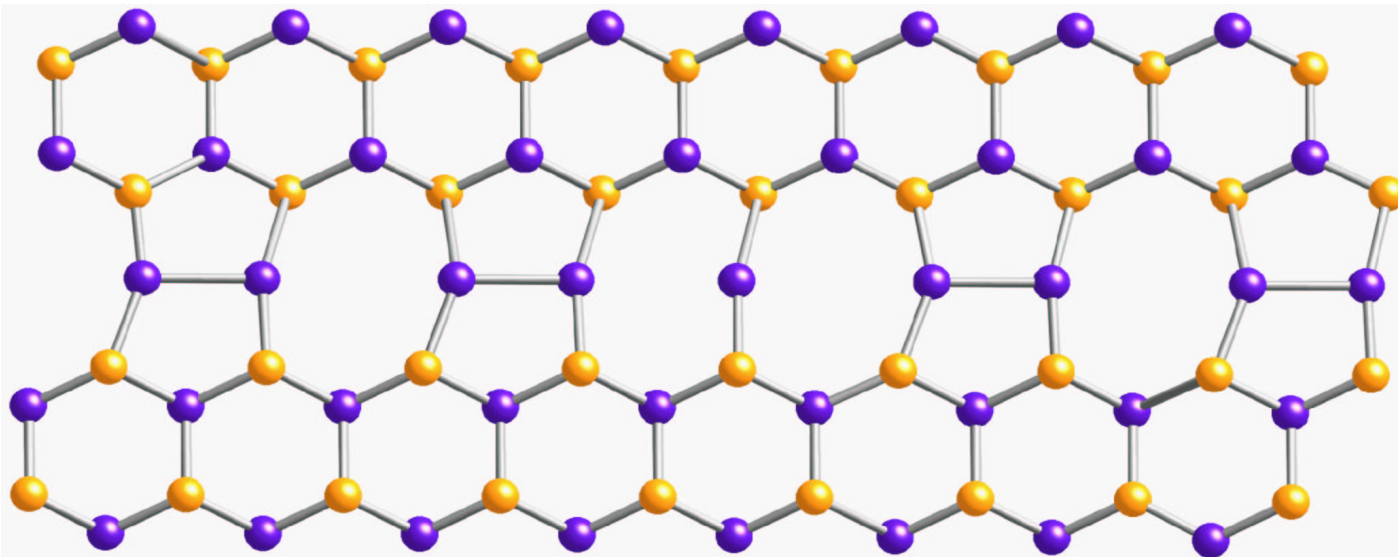


Aufgespaltene 60°-Versetzung in der Diamantstruktur

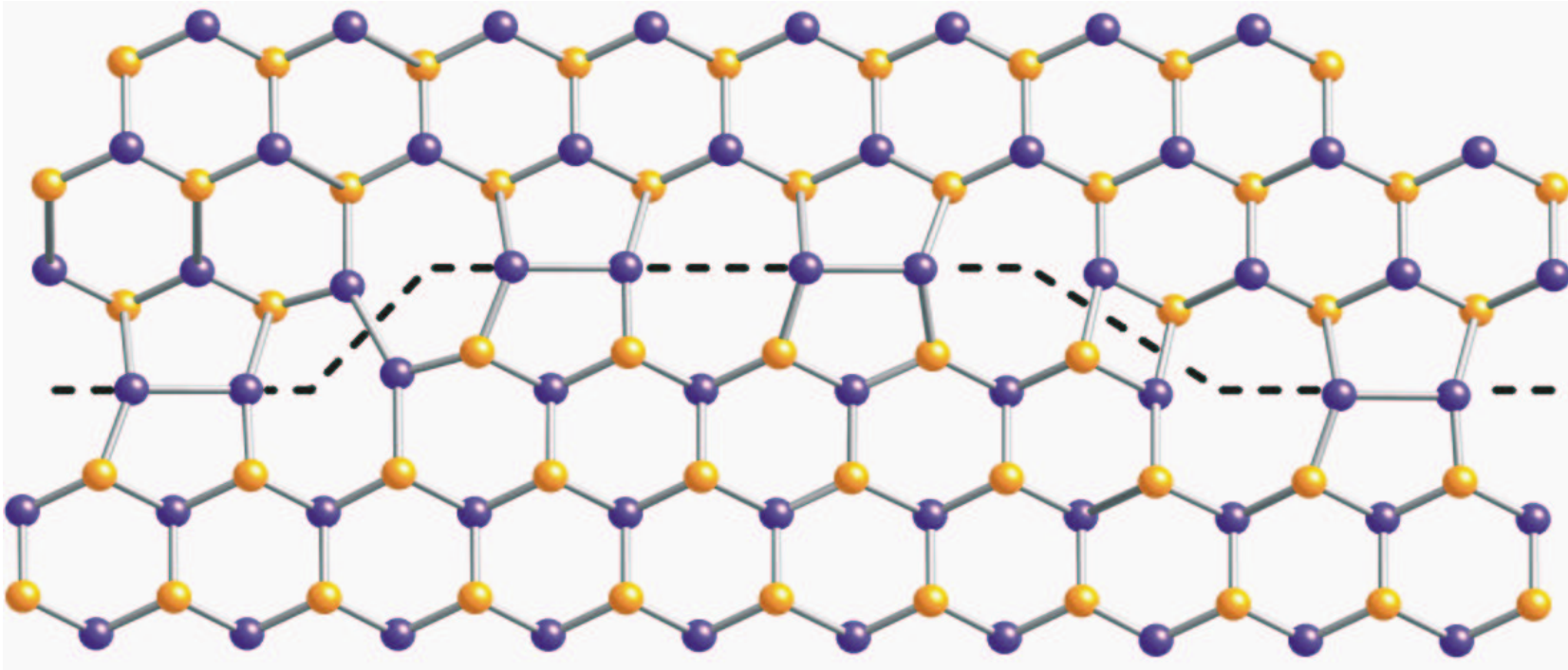
# Rekonstruktion



Kernstruktur einer  $30^\circ$ -  
Partialversetzung in Si in der  
(111)-Gleitebene. *Oben:*  
Unrekonstruiert, *unten:*  
rekonstruiert mit Defekt.



# Kinkenstruktur



Kinkenpaar (LK und RK) auf der  $30^\circ$ -Partialversetzung

# Kinkendynamik

- ◆ Struktur und Dynamik von Kinken entscheidend für Geschwindigkeit des Versetzungsgleitens
- ◆ Vielzahl möglicher Kinkenstrukturen mit/ohne gebrochene Bindungen
- ◆ Reaktionen mit Rekonstruktionsdefekten,  
z. B.  $LK + RD \rightleftharpoons LC$ ,  $RK + RD \rightleftharpoons RC$
- ◆ *ab initio*-Rechnungen ergeben verschiedene Bildungs- und Migrationsenergien der verschiedenen Kinkenstrukturen
- ◆ weitere Komplikationen: Wechselwirkungen mit versetzungsgebundenen Leerstellen, Fremdatome, Ladungseffekte

# Fazit

- ◆ Quantitative Beschreibung der plastischen Deformation erfordert präzises Wissen darüber, wie sich ein Versetzungsensemble unter Spannung verhält.
- ◆ verschiedene Skalen der Beschreibung, die alle ihre Berechtigung haben und in denen weitere Fortschritte erwartet werden
- ◆ größtes Entwicklungspotential: Verbindung atomistischer und mesoskopischer Modelle
- ◆ erste Molekulardynamiksimulationen mit mehreren  $10^8$  Atomen bereits vorgestellt
- ◆ fundamentale Einsichten in elementare Eigenschaften der Versetzungen, in Prozesse der Musterbildung, Rissbildung, etc.