

# Risse und Grenzflächen im Computer

Ab-initio-Simulationen von Eigenschaften kristalliner Werkstoffe

Christian Elsässer und Peter Gumbsch

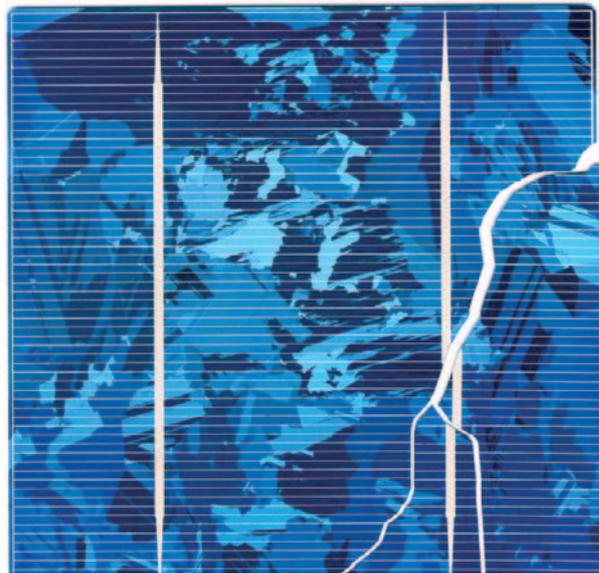
Mit immer leistungsfähigeren Computern lassen sich die Eigenschaften von Werkstoffen immer besser simulieren. Dies gelingt im Nanomaßstab sogar „ab initio“, d. h. man kann die Werkstoffeigenschaften ohne freie Parameter und ohne Anpassung an Experimente auf quantenmechanischer Basis berechnen. Die Leistungsfähigkeit der ab-initio-Simulationen lässt sich sehr gut am Beispiel von Bruchphänomenen und Grenzflächen in kristallinen Werkstoffen illustrieren.

Auf Werkstoffe möchte man sich verlassen können. Je nach Anwendung sollen sie möglichst unzerbrechlich sein, oder elastisch, hitzebeständig, säurefest, transparent etc. Ein wichtiges Beispiel sind hier Hochleistungskeramiken, die herkömmliche Materialien in vielen technischen Bereichen ersetzen sollen. Man denke dabei z. B. an die Ventile im Automotor, die ebenso hitzebeständig wie verschleißfest sein müssen, um den starken Belastungen beim Motorbetrieb gewachsen zu sein.

Angesichts der wachsenden Materialanforderungen in vielen technischen Bereichen steigt das Interesse der Industrie an neuartigen Werkstoffen. Doch der Weg von der Werkstoffidee bis zum fertigen Bauteil ist lang und mühevoll. Vielfach ist es zu aufwändig und langwierig, jedes eventuell geeignete Material experimentell auf Herz und Nieren zu prüfen. Und was ist, wenn man idealisierte Werkstoffe untersuchen möchte, die noch gar nicht existieren? Hier kommt die Computational Physics zu Hilfe, also die Untersuchung physikalischer Phänomene mit Hilfe von Computersimulationen, die sich neben den „klassischen Disziplinen“ Theoretische Physik und Experimentalphysik in den letzten dreißig Jahren fest etabliert hat.<sup>1)</sup> Die dabei entwickelten Methoden haben sich auch in der bislang experimentell geprägten Werkstoffwissenschaft als äußerst nützlich erwiesen und brachten dort zunehmend theoretische Ansätze ein. Damit ließen sich respektable Erfolge erzielen und so entwickelte sich eine durchaus eigenständige „Computational Materials Science“, die inzwischen auch große Teile der Festkörperphysik, -chemie und -mechanik beinhaltet.

## KOMPAKT

- ▶ Mit Computersimulationen lassen sich Werkstoffeigenschaften auf der Nanoskala ohne freie Parameter (ab initio) berechnen.
- ▶ Ausgangspunkt ist die Dichtefunktionaltheorie, bei der es genügt, statt der hochdimensionalen Vielelektronen-Wellenfunktion die skalare Elektronendichte im Ortsraum zu betrachten.
- ▶ Ziel ist es, ab-initio-Simulationen an Methoden für größere Skalen anzubinden (Multiskalen-Simulation), um so auch komplexere Systeme bis hin zu ganzen Bauteilen besser berechnen zu können.



Eine Solarzelle aus polykristallinem Silizium ist aufgrund thermischer Spannungen bei der Fertigung gebrochen. Die Gebiete verschiedener Blaufärbung entsprechen Bereichen unterschiedlicher Kristallorientierung, die waagerechten und senkrechten Streifen sind aufgedruckte Elektroden. Erst mit Hilfe von Computersimulationen lässt sich das Bruchverhalten von Silizium im Detail verstehen.

Dank immer leistungsfähigerer Computersimulationen lassen sich heute für Werkstoffklassen unterschiedlichster Art eine Vielzahl von Werkstoffeigenschaften, Bauteilverhalten und Herstellungsprozessen jeweils für sich sehr erfolgreich simulieren. Ein beachtlicher Vorteil ist dabei die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften (elektrisch, magnetisch, optisch, mechanisch, thermisch usw.) technischer Werkstoffe „ab initio“, also ohne freie Parameter und ohne Anpassung an Experimente, auf quantenmechanischer Basis zu berechnen. Damit ergeben sich hervorragende neue Perspektiven für die Untersuchung von Werkstoffen unter großen Belastungen (Rissentstehung und -ausbreitung), für Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Werkstoffen (Komposite), für die Simulation chemischer Prozesse (Oxidation, Korrosion) und die Entwicklung von nanostrukturierten Werkstoffen.

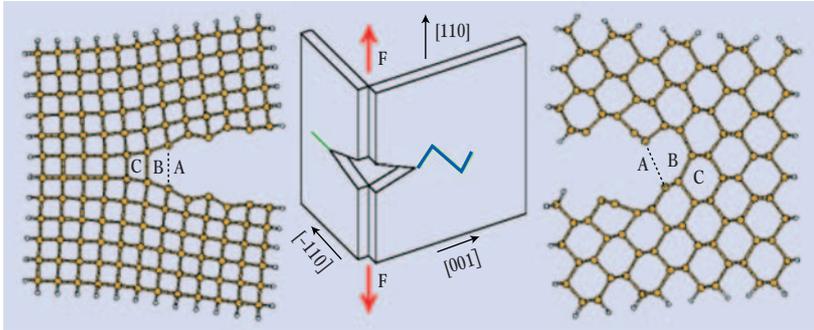
## Elektronentheorie ab initio

Kristalline Werkstoffe quantenmechanisch zu beschreiben ist ein klassisches Thema der theoretischen Festkörperphysik. Um das Vielteilchensystem aller Atomkerne und Elektronen zu berechnen, geht man in drei Schritten vor:

1) vgl. dazu den Schwerpunkt „Computational Physics“, Physik-Journal, Mai 2004, S. 25ff.

Prof. Dr. Christian Elsässer und Prof. Dr. Peter Gumbsch, Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM, Wöhlerstraße 11, 79108 Freiburg und Heideallee 19, 06120 Halle; Institut für Zuverlässigkeit von Bauteilen und Systemen (IZBS), Universität Karlsruhe, Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe

► Mit der *Born-Oppenheimer-Näherung* lässt sich die Kernbewegung von der Elektronenbewegung trennen (adiabatisch entkoppeln). Da die Masse der Kerne viel größer als die der Elektronen ist, passt sich das Quantengas der Elektronen – in guter Näherung – allen Bewegungen der Atomkerne instantan an und bleibt im Grundzustand, bezogen auf die jeweilige Anordnung der Atomkerne.



**Abb. 1:**

► **Mitte:** In Silizium breiten sich Risse anisotrop aus, wie hier anhand der Rissausbreitung in einer (110)-Ebene schematisch gezeigt: In der [-110]-Richtung verläuft der Riss auf der (110)-Ebene „glatt“ (grün), in der [001]-Richtung weicht er dagegen auf die (111)- und weitere Ebenen aus (blau), sodass sich ein gezackter Verlauf ergibt.

► Die experimentell beobachtete Spaltbruch-Anisotropie in Silizium [3] lässt sich mit Hilfe von ab-initio-Simulatio-

nen erklären. Gezeigt sind die relaxierten Atomkonfigurationen der Risspitzen für den „glatten“ (links) und den „gezackten“ (rechts) Rissverlauf auf der (110)-Ebene, wie sie für eine Last  $K = 1,2 K_G$  berechnet wurden ( $K$ : Spannungsintensitätsfaktor,  $K_G$ : Wert, ab dem sich nach dem „Griffith-Kriterium“ ein Riss ausbreiten kann). A, B, C markiert dabei die Reihenfolge, in der die Bindungen zwischen den Atomen bei der Ausbreitung des Risses reißen. [4]<sup>2)</sup>

► Zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustands des inhomogenen Elektronengases betrachtet man die Wechselwirkung der Atomkerne mit dem Elektronengas, vermittelt durch die Kernladungen an den instantanen Kernpositionen, nun als ein externes elektrostatisches Potential. Bei der praktischen Berechnung baut man den quantenmechanischen Vielteilchenzustand der wechselwirkenden Elektronen üblicherweise aus Einteilchenzuständen nicht wechselwirkender Elektronen in einem effektiven Potential auf (*mean field-Näherung*). Diese Einteilchenzustände (Molekül- oder Kristallorbitale) sind selbstkonsistente, iterativ zu bestimmende, numerische Lösungen eines gekoppelten

Systems von Einteilchengleichungen. Die beiden erfolgreichsten Ansätze hierzu sind die *Hartree-Fock-Theorie* und die *Dichtefunktionaltheorie*. Erstere ist besonders in der Molekülchemie fest etabliert, letztere hat sich von der Festkörperphysik aus entwickelt.

► Im dritten Schritt kommen wieder die Bewegungen der Atomkerne ins Spiel. Die Grundzustandsenergie des Elektronengases stellt für die Atomkerne in ihrem Konfigurationsraum nun eine potentielle Energie dar, das „adiabatische Potential“, in dem die Bewegung der Atome simuliert werden kann. Im adiabatischen Potential markieren lokale Minima statisch stabile Festkörperstrukturen und Sattelpunkte statische Barrieren für Strukturumwandlungen. Damit lassen sich dynamische, kinetische oder statistische Eigenschaften (z. B. Gitterschwingungen, Transportvorgänge, Phasengleichgewichte) entweder klassisch durch numerische Lösung der Newton-Gleichungen der Atome oder für spezielle Fälle (z. B. Nullpunktschwingungen bei leichten Elementen) auch quantentheoretisch durch Lösung der Schrödinger-Gleichung simulieren.

Die Hauptaufgabe der Elektronentheorie besteht im zweiten Schritt, nämlich den Elektronengas-Grundzustand zu berechnen. Hierfür ist es meist unumgänglich, Computer-gestützte numerische Lösungsmethoden einzusetzen. Zwar war die Hartree-Fock-Theorie, wie auch andere effektive Eielektronentheorien, bereits seit den 1930er-Jahren bekannt, doch erst mit der Entwicklung von Computern in den Sechzigerjahren begann sich der Einsatz der Elektronentheorie in der Physik und Chemie zu verbreiten. Ein entscheidender Fortschritt war die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [1] (siehe Infokasten), die es erlaubt, den Grundzustand des Elektronengases in einem Werkstoff mit Hilfe der Kohn-Sham-Gleichungen komplett zu bestimmen.

Da diese Theorie keine anpassbaren Modellparameter enthält und daher „ab initio“ oder „from first principles“ bezeichnet wird, weisen ihre Resultate eine hohe Vorhersagekraft auf. Als Zielgrößen liefern die „Kohn-Sham-Gleichungen“ primär Elektronendichten und Gesamtenergien sowie Wellenfunktionen und Energieeigenwerte der Einteilchenzustände. Daraus ergibt sich im Weiteren eine Vielzahl von Werkstoffeigenschaften, wie z. B. Bandstrukturen, Zustandsdichten und Anregungsspektren der Elektronen; atomare

2) Die Berechnungen wurden mit dem von M. C. Payne et al. in Cambridge entwickelten Pseudopotential-Plane-Wave-Programm CAS-TEP durchgeführt.

### Dichtefunktionaltheorie

Hohenberg, Kohn und Sham entwickelten in den Jahren 1964 und 1965 die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) [1]. Mit dieser bahnbrechenden Leistung konnten sie zeigen, dass alle Eigenschaften eines Elektronengases im Grundzustand bereits durch dessen Elektronendichte  $n(r)$ , also ein skalares Feld einer Ortsvariablen, komplett festgelegt sind und sich als Funktionale der Elektronendichte berechnen lassen. Damit war es nicht mehr notwendig, die hochdimensionale quantenmechanische Vielelektronen-Wellenfunktion ausdrücklich zu kennen. Insbesondere ist die Gesamtenergie ein Funktional der Elektronendichte:

$E[n]$ . Bestimmt man das Minimum dieses Funktionals – in Bezug auf Variation der Elektronendichte –, erhält man den Grundzustand des Elektronengases. Mit Hilfe dieses Variationsprinzips lässt sich dann ein Satz von Einteilchen-Gleichungen (*Kohn-Sham-Gleichungen*) ableiten, mit denen sich die individuellen quantenmechanischen Vielteilcheneffekte des realen Systems wechselwirkender Elektronen näherungsweise berücksichtigen lassen. Das geschieht durch das selbstkonsistente effektive Potential, welches die fiktiven, unabhängigen Einteilchenzustände spüren.

In unzähligen Anwendungen hat sich dabei die so genannte *Lokale-Dichtefunktionaltheorie* (local density approximation, LDA) als sehr erfolgreich erwiesen. Sie nimmt an, dass die Vielteilcheneffekte im inhomogenen Elektronengas an einer beliebigen Stelle  $r$  nur von der lokalen Dichte  $n(r)$  an diesem Ort abhängen. Für homogene Elektronengase unterschiedlicher Dichten, wie sie für Werkstoffe typisch sind, lassen sich die Vielteilchenbeiträge mittels Quanten-Monte-Carlo-Simulationen im effektiven Potential der Kohn-Sham-Gleichungen mit hoher numerischer Genauigkeit berechnen. Basierend

auf diesen Daten sind analytische Interpolationsformeln für inhomogene Elektronengase verfügbar.

Um die Kohn-Sham-Gleichungen für ein Werkstoffsystem numerisch lösen zu können, sind noch strukturelle Randbedingungen zu wählen. Für ideale Einkristalle etwa sind Einheitszellen mit dreidimensional periodischen Randbedingungen am besten angepasst. Setzt man diese periodisch zu ausreichend großen „Supercellen“ fort, lassen sich Übergitter- und Multilagenseukturen, aber auch Ober- und Grenzflächen sowie isolierte Strukturdefekte gut beschreiben.

Kräfte, Kraftkonstanten und Gitterschwingungen; elastische Spannungen und elastische Materialkonstanten; elektrische Polarisierungen und magnetische Momente. Dabei lassen sich nicht nur die Eigenschaften bekannter Werkstoffe untersuchen, sondern auch die von idealisierten oder neuartigen Strukturen und Zusammensetzungen, die experimentell aufwändig oder noch nicht realisierbar sind, im Detail und mit hoher Genauigkeit studieren.

### Grenzflächen in Werkstoffen

Die Dichtefunktionaltheorie hat sich in der ab-initio-Werkstoffsimulation als äußerst leistungsfähig erwiesen.<sup>3)</sup> Das möchten wir im Folgenden durch drei unserer eigenen Forschungsarbeiten zu Bruch- und Grenzflächen in Werkstoffen illustrieren.

#### Spaltbruch-Anisotropie in Silizium

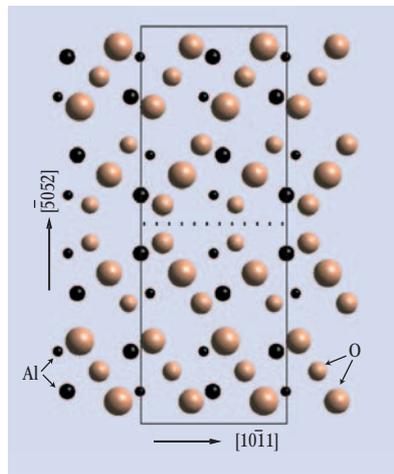
Silizium ist der wichtigste Grundwerkstoff der Mikroelektronik. Für die industrielle Produktion von integrierten elektronischen Schaltungen sind – nicht zuletzt aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung – Siliziumoberflächen mit hoher kristallographischer Perfektion notwendig. Dabei erschwert allerdings die hohe Sprödigkeit von Silizium seine Handhabung. Auch zeigt Silizium experimentell beim Spaltbruch ein deutlich anisotropes Verhalten [3], das allein durch die kontinuumsmechanischen Konzepte der Bruchmechanik und einen Risswiderstand, der nur durch die (richtungsunabhängige) Erzeugung einer Oberfläche gegeben ist, nicht beschrieben wird. Erst mit ab-initio-Simulationen lassen sich die atomistischen Spaltbruchprozesse berechnen und zufrieden stellend erklären [4]. Damit gelang es zu zeigen, dass sich Risse abhängig von Kristallebene und Richtung unterschiedlich ausbreiten (Abb. 1):

In (111)- und (110)-Kristallebenen schreiten demnach Risse leicht fort, wenn sie sich entlang einer [-110]-Richtung ausbreiten (Abb. 1, links). Dabei lösen sich die interatomaren Bindungen kontinuierlich. Breitet sich der Riss in einer (110)-Ebene dagegen entlang einer [001]-Richtung aus, führt dies zu einer signifikanten Lastüberhöhung; die Bindungen an der Risspitze brechen abrupt und es kommt zu deutlichen Atomrelaxationen in der Rissumgebung (Abb. 1, rechts).

Diese diskontinuierliche Rissausbreitung ist zum Teil eine Folge davon, dass die externe Last, durch die der Riss vorangetrieben wird, auf mehrere Bindungen verteilt ist. Die ab-initio-Berechnungen ergeben unterschiedliche Schweleneenergien zum Brechen von Bindungen für verschiedene Rissausbreitungsrichtungen, womit sich die experimentell beobachtete Spaltbruch-Anisotropie überzeugend erklären lässt.

#### Korngrenzen in keramischen Werkstoffen

Moderne keramische Werkstoffe haben mit der Gebrauchskeramik, wie man sie aus dem Alltag kennt, nicht mehr viel zu tun. Mittlerweile eignen sich moderne Hochleistungskeramiken für ein immer breiteres



**Abb. 2:** Zwillingskorngrenze in Korund [5, 6]: Gezeigt ist das Modell des rhomboedrischen Zwillings mit Korngrenzentermiierung durch freie Kationenplätze (V, „voids“); die Zwillingsgrenze ist durch die gestrichelte waagrechte Linie markiert.

Spektrum an Anwendungen, die maßgeschneiderte Materialeigenschaften erfordern. So wird etwa Aluminiumoxid als Hochleistungswerkstoff für Starkstrom-, Hochtemperatur- und weitere extrem belastbare Bauteile eingesetzt.

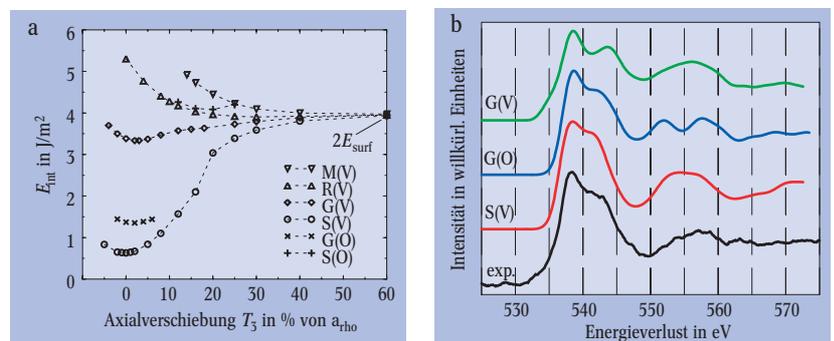
Innere Grenzflächen bestimmen häufig die Eigenschaften von Werkstoffen. Hier bietet die Computational Physics eine große Hilfe, denn um das Verhalten solcher Grenzflächen physikalisch zu verstehen, muss man diese auf sehr kleinen Längenskalen untersuchen, die jedoch experimentell oft nur schwer zugänglich sind. So wird die Bruchstabilität keramischer Bauteile wesentlich durch die Kohäsion und Struktur von Korngrenzen in ihrem polykristallinen Gefüge bestimmt. Ab-initio-Berechnungen in Kombination mit experimenteller Mikroskopie und Spektroskopie für eine

3) Das wurde insbesondere auch durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreis an Walter Kohn im Jahre 1998 gewürdigt [2].

spezielle Korngrenze, eine sog. rhomboedrische Zwillingskorngrenze in Korund ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Abb. 2) zeigen, wie detailliert und genau sich Korngrenzen mittlerweile quantitativ charakterisieren lassen [5].

Die statische Strukturoptimierung bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Grenzflächen (Grenzflächentermiierung), der geometrischen Korntranslationen und aller Atompositionen nahe der Grenzfläche ergab drei relevante Strukturvarianten. Alle drei sind stabil gegenüber spontanem, sprödem Bruch der Grenzfläche, da ihre Grenzflächenenergien kleiner sind als die doppelte Oberflächenenergie, die zur Bildung der resultierenden Oberflächen notwendig wäre (Abb. 3a).

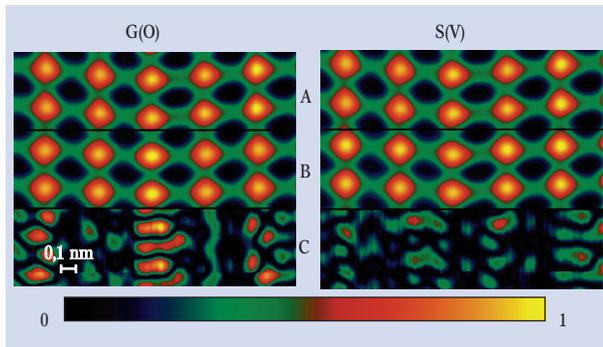
Zum quantitativen Vergleich wurde experimentell durch Diffusionsverschweißung ein Zweikristall hergestellt, der dieselbe Zwillingskorngrenze enthielt. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ließen sich die lokalen Atom- und Elektronenstrukturen an der Grenzfläche bestimmen [6]. Die ab-initio berechneten Atomkoordinaten der drei metastabilen Strukturvarianten wurden für eine quantitative Analyse der experimentellen Hochofungs-TEM-Abbildung



**Abb. 3:** ▶ a) Grenzflächenenergien von drei metastabilen und drei instabilen Strukturvarianten von Korund; Korngrenzentermiierungen durch freie Kationenplätze (V) (s. Abb. 3) bzw. Sauerstoffatome (O); Translationen mit Symmetriebeziehung zwischen den beiden Zwillingshälften durch Schraubenrotation (S), Gleitspiegelung (G), Rotation (R)

oder Spiegelung (M) ( $a_{\text{rho}}=0,51$  nm ist ein Gitterparameter der rhomboedrischen Kristallstruktur von Korund). ▶ b) Vergleich des experimentellen Elektronenenergieverlustspektrums einer O-K-Ionisationskante mit berechneten O-p-Zustandsdichten der drei metastabilen Strukturvarianten. [5, 6]<sup>4)</sup>

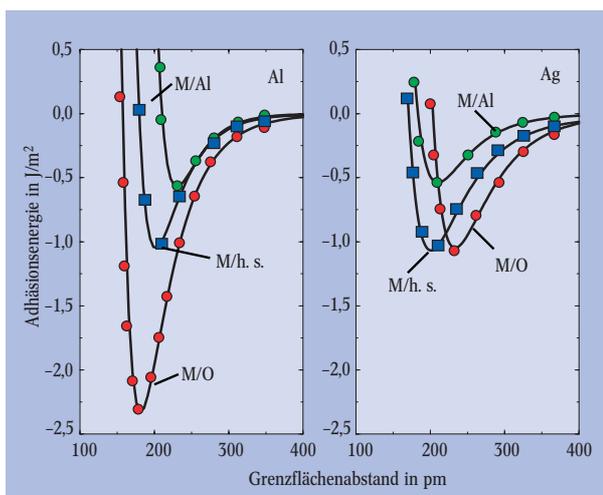
der Korngrenze verwendet (Abb. 4). Berechnete Orts- und Drehimpuls-projizierte elektronische Leitungsband-Zustandsdichten der drei Varianten ließen sich mit Nahkantenfeinstrukturen in Elektronenenergieverlustspektren (ELNES: „energy-loss near-edge structure“) quantitativ vergleichen, die mit einem Raster-TEM ortsaufgelöst gemessen wurden (Abb. 3b).



**Abb. 4:** Quantitative Hochauflösungs-TEM-Bildanalyse (A: experimentelle Abbildung, B: simulierte Abbildungen zu den beiden stabilsten Strukturvarianten, C: Differenzen der Bilder A und B): Die Korngrenze verläuft vertikal jeweils in der Mitte; zwischen dem HRTEM-Bildkontrast und den Atompositionen besteht kein direkter Zusammenhang. [5, 6]<sup>4)</sup>

Für die laut Theorie stabilste Variante „S(V)“ mit der niedrigsten Korngrenzenenergie stimmen Theorie und Experiment sowohl bei der TEM-Abbildung als auch beim TEM-Spektrum am besten überein. Die in dieser Weise durch Experimente für die rhomboedrische und einige weitere Zwillingkorngrenzen im reinen Werkstoff Korund quantitativ validierte Theorie hat darüber hinaus ein großes Potenzial, auch Einflüsse von Fremdatomen auf die Struktur und Stabilität der Grenzflächen in Details zu untersuchen [7], die experimentell nur eingeschränkt zugänglich sind [8]. Solche systematischen Studien an individuellen Korngrenzen bieten wichtige grundlegende Informationen zur lokalen Gefügestruktur und Bruchstabilität von technischen Aluminiumoxid-Keramikbauteilen.

4) Für die Berechnungen wurde das von B. Meyer, C. Elsässer, F. Lechermann und M. Fähnle in Stuttgart entwickelte Pseudopotential-Mixed-Basis-Programm verwendet.

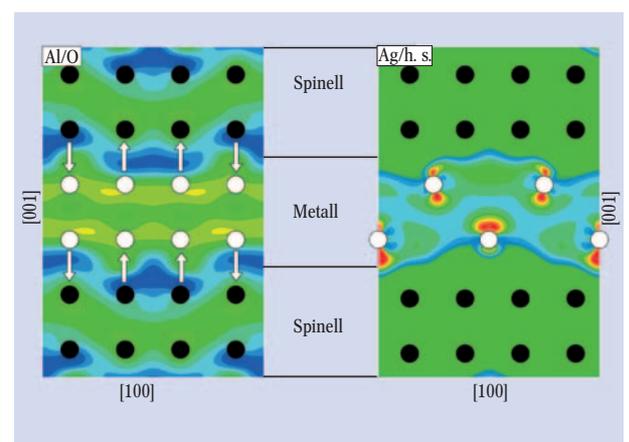


**Abb. 5:** Adhäsionsenergien für verschiedene Adsorptionsgeometrien des Al-Films (links) und des Ag-Films (rechts) auf dem Spinell-(001)-Substrat; M/Al und M/O bezeichnen Adsorptionen der Oberflächenatome des Metallfilms (M: Al bzw. Ag) senkrecht über Al- bzw. O-Atomen der Spinell-Oberfläche; M/h.s. bezeichnet die Adsorption über Lochplätzen („hollow sites“). [9]<sup>5)</sup>

**Adhäsion von Spinell/Metall-Kontakten**

Metall-Oxid-Grenzflächen haben eine große technische und wirtschaftliche Bedeutung, z. B. als Metallkontaktierungen in mikroelektronischen Schaltungen ebenso wie als Oxidschutzschichten von Metallbauteilen für hohe thermische und chemische Belastungen. Von besonderem Interesse ist es, die Mechanismen der Adhäsion, Struktur und Bindung an Grenzflächen in Metall-Oxid-Verbund im Detail aufzuklären. Dies haben wir für Grenzflächen zwischen Spinell und Metallen erreicht. Genauer gesagt, haben wir die atomar scharfen, kohärenten (001)-Grenzflächen zwischen kubischem Spinell,  $MgAl_2O_4$ , und kubischem Al bzw. Ag verglichen [9]. Die Metallfilme auf den Spinellsubstraten wurden experimentell durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Die Ag-Filme wiesen eine so schwache Adhäsion auf dem Spinell auf, dass eine detaillierte Analyse der inneren Grenzfläche nicht möglich war. Die Adhäsion der Al-Filme dagegen war stark genug, um die innere Grenzfläche mit hochauflösender TEM charakterisieren zu können. Parallel zu den Experimenten führten wir ab-initio-Berechnungen zur Adhäsionsenergie und -geometrie derselben Kontakte durch (Abb. 5). Die theoretisch stabilste Kontaktkonfiguration für Spinell/Al, mit großer Adhäsionsenergie und Positionierung der Al-Atome an der Grenzfläche direkt auf den O-Atomen der Spinell-Oberfläche, stimmte sehr gut mit dem Resultat der quantitativen TEM-Bildanalyse überein.

Für Spinell/Ag ergaben sich theoretisch eine deutlich kleinere Adhäsionsenergie und keine ausgezeichnete Bindungsgeometrie, entsprechend dem experimentellen Befund der nur sehr schwachen Adhäsion des Ag-Filmes. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Metallfilme ließ sich mittels „Bindungsanalyse“ theoretisch begründen (Abb. 6): Zwischen Al und O bilden sich starke gerichtete chemische Bindungen mit Ladungstransfer über den Kontakt hinweg. Der Ag-Metallfilm dagegen erfährt durch den Spinell-Ionenkristall nur eine physikalische Elektronendichtepolarisation mit einer resultierenden, schwachen elektrostatischen Anziehungskraft. Eine weitergehende theoretische Studie zu diesem Kontakt führte zur Vorhersage, dass durch Substitution von Ag-Atomen durch Ti-Atome direkt



**Abb. 6:** Bindungselektronendichten, d. h. Differenzdichten zwischen innerer Grenzfläche und freien Oberflächen, zeigen eine starke Ladungsumverteilung zwischen Al und Spinell (links), dagegen nur eine Polarisation des Ag-Films (rechts; grün: Differenz ist nahezu Null). Die weißen Punkte markieren die projizierten Al- bzw. Ag-Atompositionen im Metallfilm, die schwarzen Punkte die O-Atompositionen im Spinell. Die weißen Pfeile markieren den Elektronentransfer über die Grenzfläche. [9]<sup>5)</sup>

am Kontakt, z. B. bei einem verdünnten Ag(Ti)-Legierungsfilm durch Ti-Segregation an die Grenzfläche, die Adhäsionsstärke des Ag-Films etwa gleich groß wie die des Al-Films werden kann [10]. Um diese Vorhersage zu überprüfen, diente ein weiteres Experiment, bei dem auf das Spinell-Substrat zuerst nominell weniger als eine Ti-Monolage und dann der Ag-Film aufgebracht wurde [11]. Die resultierende Haftung dieses Ag(Ti)-Films auf Spinell erwies sich als etwa gleich stark wie die des reinen Al-Films. Damit gelang es, die bei Beschichtungen oft empirisch festgestellte Haftungsverbesserung durch Zugabe reaktiver Elemente auf eine physikalische Ursache zurückzuführen.

### Von der Mikrostruktur zum Bauteil

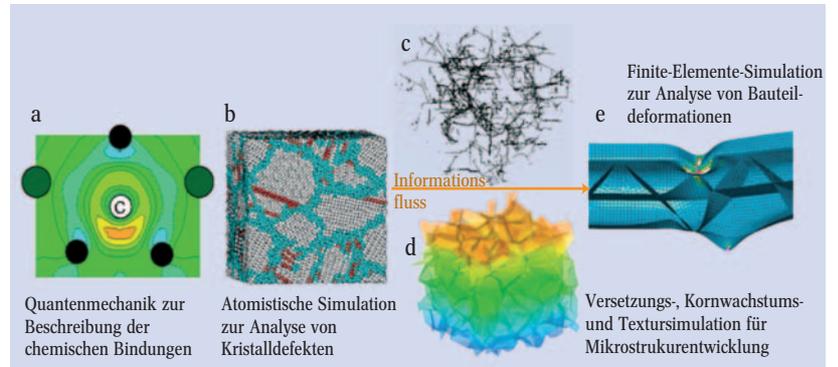
Die ab-initio-Methoden lassen sich leider nur auf der Nanoskala, also auf Systeme von bis zu einigen hundert Atomen anwenden, begrenzt durch den immensen Aufwand für die numerischen Berechnungen. Um auch zur Simulation komplexerer Systeme beitragen zu können, ist folglich eine Ankopplung an Methoden für größere Skalen notwendig. Derzeit verfolgt man dafür drei verschiedene Strategien:

► Zur Entwicklung von vereinfachten interatomaren Wechselwirkungspotentialen für atomistische „large-scale“ Molekulardynamik- oder Monte-Carlo-Simulationen stellen ab-initio berechnete adiabatische Energiehyperflächen eine detailreiche Datenbasis zur Parametrisierung und Validierung der Potentiale dar. Als neue Entwicklungen dieser Art erwähnt seien analytische Bond-Order-Potentiale für kovalente Werkstoffe (Bsp. Silizium), ionische Potentiale für Keramik-Werkstoffe (Bsp. Aluminiumoxid; Rigid-Ion- oder Shell-Model-Potentiale, teilweise auch mit Multipol-Polarisation und Ladungs-Variation) oder numerische Bond-Order-Potentiale für Übergangsmetalle. Bond-Order-Potentiale sind interatomare Mehrkörperpotentiale, die mit wenigen empirischen Annahmen aus quantenmechanischen Tight-Binding-Elektronenstrukturmodellen abgeleitet sind (vgl. Infokasten). Die Entwicklung mathematisch einfacher und physikalisch sensitiver Potentiale für Wechselwirkungen an Grenzen zwischen sehr verschiedenen Bindungstypen, zum Beispiel an Metall/Keramik-Kontakten, ist Gegenstand vieler aktueller Forschungsprojekte (Bsp. Spinell/Metall-Kontakte). Der Nutzen von ab-initio-Simulationen hierfür ist offensichtlich.

► Ab-initio berechnete kleine Werkstofffragmente lassen sich in große Werkstoffumgebungen einbetten. Zwei aktuelle Entwicklungsmöglichkeiten hierzu sind Quantenmechanik-Molekülmechanik-Kopplungen, mit Bindungsabsättigung durch Wasserstoffatome an den Schnittstellenatomen, oder „force-matching“-Methoden, bei denen die Parameter einfacher Potentiale im Verlauf von dynamischen Simulationen in regelmäßigen Zeitintervallen durch Anpassung an ab-initio berechnete Kräfte readjustiert werden („learn on the fly“). Diesen Methoden kommt eine herausragende Rolle zu, wenn in Zukunft chemische Reaktionen, die Bildung und das Brechen von interatomaren Bindungen, unter dem Einfluss inhomogener mechanischer Spannungen durch Inhomogenitäten und andere Kristalldefekte systematisch untersucht werden sollen.

► Als Werkstoffdaten nützlich für makroskopische Kontinuumssimulationen (Finite-Elemente-Methoden) sind ab-initio berechnete Stoffgesetze, wie Spannungs-Dehnungs-Kurven für ideale Kristalle unter Zug/Druck- oder Scherbelastungen, oder ab-initio

berechnete Bildungs- und Wanderungsenergien von Strukturdefekten, generalisierte Stapelfehlerenergien für mesoskopische Simulationen von Versetzungen, sowie noch komplexere adiabatische Energiehyperflächen für Kinetik- und Thermodynamik-Simulationen. Damit lassen sich einerseits mikroskopische Informationen in die makroskopische Simulation einbringen, andererseits auch theoretische Belastbarkeitsgrenzen von Werkstoffen ausloten.



**Abb. 7:**

Um einen Werkstoff ausreichend zu charakterisieren, bedarf es einer Multiskalenbetrachtung, angefangen bei der quantenmechanisch berechneten Elektronendichteverteilung um ein Fremdatom an einer Metall-Korngrenze (z. B. Kohlenstoff in Molybdän) (a) [15], über ein atomistisch simuliertes nanokristallines Metall-Gefüge (z. B. Kupfer) (b) [16],

mesoskopisch simulierte Netzwerke von Gitterversetzungen in einem Einkristall (c) und von Korngrenzen in einem Polykristall (d) (IZBS, Universität Karlsruhe), bis hin zu einer kontinuumstheoretisch simulierten makroskopischen Verformung eines Metallbauteils (e) (Fraunhofer IWM Freiburg).

Die Werkstoffsimulation ist zurzeit von einer stürmischen Entwicklung von Multiskalen-Simulationsstrategien geprägt. Werkstoffeigenschaften zu simulieren und Werkstoffmodelle zu entwickeln erfordert oft den Zugriff auf höchst unterschiedliche Zeit- und Längenskalen. Bei der Behandlung der plastischen Verformung eines Metallbauteils (Abb. 7) ist bei zunehmend detaillierter Betrachtung zunächst die Kornstruktur des polykristallinen Metallgefüges zu betrachten. Mit dieser wechselwirken die Kristalldefekte in den einzelnen Körnern, die Gitterversetzungen, durch deren Bewegungen die Gestalt der Körner verändert wird. Typische Korngrößen liegen im Bereich von Millimetern und darunter. Je nach Art und Grad der Verformung bilden

5) Die Berechnungen wurden auch mit dem Stuttgarter Pseudopotential-Mixed-Basis-Programm gemacht.

### Ab-initio-DFT-Rechenmethoden

Inzwischen werden für Werkstoffanwendungen eine ganze Reihe leistungsfähiger DFT-Programmpakete als „Open Source“ bzw. kommerzielle Produkte angeboten (siehe z. B. <http://psik.dl.ac.uk>). Dabei unterscheidet man zwischen *all-electron*-Methoden, bei denen alle Rumpf- und Valenzelektronenzustände explizit berechnet werden, und *Pseudopotential*-Methoden, bei denen die Elektronen in abgeschlossenen inneren Schalen mit dem Atomkern ein externes Pseudopotential darstellen, das auf die Valenzelektronen wirkt. Die Rumpfstände werden dabei meistens auf einem diskreten Ortsraumgitter numerisch berechnet, während man die Valenzelektronenzustände durch einen Basissatz von endlich vielen, problemangepassten Funktionen darstellt, mit denen sich die Werkstoffeigenschaften

„ab initio“ mit möglichst hoher numerischer Genauigkeit berechnen lassen.

Darüber hinaus lässt sich die Basisdarstellung der Valenzelektronenzustände nutzen, um aus der ab-initio-Theorie vereinfachte elektronentheoretische Modelle abzuleiten. Dafür muss man die Basis nach physikalischen Kriterien wählen. So bieten z. B. Minimalbasissätze aus atomaren Valenzorbitalen mit kurzen Reichweiten die Möglichkeit, sog. Tight-Binding-Modelle für Elektronenzustände und Gesamtenergien zu konstruieren. Solche Modelle erfordern erheblich weniger Rechenaufwand als die ab-initio-Theorie und sind ein wichtiges Bindeglied zur Entwicklung von interatomaren Potentialen (wie etwa die im Artikel erwähnten Bond-Order-Potentiale) für atomistische Simulationen.

die Versetzungen innerhalb jedes einzelnen Korn eine Substruktur aus, die im Bereich von Mikrometern liegt. Die Ausprägung dieser Substruktur wird wesentlich von Prozessen des Schneidens verschiedener Versetzungen bestimmt, die selbst auf der atomistischen Skala, also im Bereich von Nanometern, ablaufen.

Solche verschiedenartige Vorgänge lassen sich nicht mit einem einheitlichen Simulationsinstrument beschreiben. Folglich haben sich auf den verschiedenen Ebenen unterschiedliche Simulationsmethoden etabliert. Im genannten Beispiel der Metallverformung sind dies Vielkristallplastizitätstheorie, diskrete Versetzungssimulation, atomistische Simulation und Elektronentheorie. Jede der Methoden kann die ihr eigene Längen- und Zeitskala gut abdecken. Bis vor wenigen Jahren jedoch waren die Methoden durch den numerischen Aufwand so eingeschränkt, dass an einen Überlapp zwischen ihnen noch kaum zu denken war.

Mit der enormen Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Computern und mit der gezielten Entwicklung skalenerübergreifender und hybrider Simulationsinstrumente (z. B. [12]), die mehrere Methoden miteinander koppeln, sind diese Lücken in jüngster Zeit jedoch an einigen Stellen bereits geschlossen worden. So wurden die ersten atomistischen Simulationen von Prozessen, wenn sich Versetzungen kreuzen, erst 1998 präsentiert [13], entsprechende Simulationen der Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Korngrenzen erst vorletztes Jahr [14].

Diese Schritte mögen noch wenig spektakulär wirken, und es sind sicher noch beträchtliche Anstrengungen nötig, um zur Beschreibung technischer Produkte zu gelangen. Dennoch sind diese Schritte wichtig auf dem Weg zu einer physikalisch fundierten Multiskalen-Werkstoffmodellierung, bei der je nach Bedarf auf Informationen über zunehmend kleinere Längenskalen zugegriffen werden kann.

Die Herausforderungen der Multiskalen-Simulation bestehen nicht nur darin, oft schon bewährte Methoden für verschiedene Skalen zu beherrschen, sondern auch darin, sie zu einer konsistenten Simulationskette zu verknüpfen. Dies ist ein hochaktuelles interdisziplinäres Arbeitsgebiet für Physiker, Chemiker, Werkstoffwissenschaftler und Ingenieure.

### Ausblick

Neue Produkte vollständig mit Computersimulationen zu entwickeln ist sicher noch sehr futuristisch, in Einzelfällen jedoch schon durchaus erreichbar, wenn es gelingt, die bisher deutlich getrennten Disziplinen Werkstoff-, Prozess- und Bauteilsimulation zusammen zu führen. Die ab-initio-Elektronentheorie ist dabei ein wichtiges Bindeglied, etwa zwischen der Festkörperphysik von Grenzflächen und der Werkstoffmechanik von Gefügebestandteilen.

Die Fraunhofer-Gesellschaft hat sich die Vision der integralen Produktsimulation zur Aufgabe gestellt. Im Rahmen des Fraunhofer-Verbundes Werkstoffe, Bauteile läuft hierzu ein interdisziplinäres Projekt „Entwicklung von durchgängigen Multiskalen Material Modellierungen (MMM-Tools)“, an dem unser Institut zusammen mit acht Partnern beteiligt ist.<sup>6)</sup> Der Schwerpunkt ist die Entwicklung von numerischen Werkzeugen, den „MMM-Tools“, welche die Multiskalensimulation, vom atomaren Werkstoffaufbau und chemischen Prozessreaktionen (Quantenmechanik) über lokale Verformungs- und Bruchphänomene (Mikrostruktursimulation) bis

zum makroskopischen Werkstoffverhalten im kompletten Bauteil (Kontinuumstheorie) ermöglichen soll. Die Durchführbarkeit der konsistenten Multiskalenstrategie soll in diesem Projekt für Grenzschichtphänomene bei Hartstoffbeschichtungen, Polymer-Klebeschichten sowie Sinterwerkstoff-Gefügen demonstriert werden.

### Danksagung

Die genannten Bruch- und Grenzflächenstudien wurden hauptsächlich am MPI für Metallforschung, in den Abteilungen von Eduard Arzt und Manfred Rühle, durchgeführt. Wir bedanken uns bei unseren ehemaligen Kolleginnen und Kollegen für die konstruktive Wechselwirkung von Theorie und Experiment.

### Literatur

- [1] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964); W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)
- [2] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999)
- [3] T. Cramer, A. Wanner und P. Gumbsch, Z. Metallkd. **90**, 675 (1999)
- [4] R. Perez und P. Gumbsch, Phys. Rev. Lett. **84**, 5347 (2000)
- [5] A. G. Marinopoulos und C. Elsässer, Acta Mater. **48**, 4375 (2000)
- [6] S. Nufer et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 5066 (2001)
- [7] S. Fabris und C. Elsässer, Acta Mater. **51**, 71 (2003)
- [8] T. Gemming et al., J. Am. Ceram. Soc. **86**, 581, 590 (2003)
- [9] R. Schweinfest et al., Phil. Mag. **A 81**, 927 (2001)
- [10] S. Köstlmeier und C. Elsässer, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1209 (2000)
- [11] R. Schweinfest, C. Scheu und T. Wagner, unveröffentlicht, MPI für Metallforschung Stuttgart (2002)
- [12] S. Kohlhoff, P. Gumbsch und H. F. Fischmeister, Phil. Mag. **A 64**, 851 (1991)
- [13] S. J. Zhou et al., Science **279**, 1525 (1998); P. Gumbsch, Science **279**, 1489 (1998)
- [14] J. Schiotz und K. W. Jacobsen, Science **301**, 1357 (2003)
- [15] R. Janisch und C. Elsässer, Phys. Rev. **B 67**, 224101 (2003)
- [16] J. Schiotz, F. D. Di Tolla und K. W. Jacobsen, Nature **39**, 561 (1998)

### Die Autoren

**Christian Elsässer** studierte Physik an der Universität Stuttgart, wo er 1990 auch promovierte. Nach Auslandsaufenthalt an der Iowa State University in Ames und an der University of California in Berkeley war er ab 1992 Mitarbeiter und dann ab 1996 Gruppenleiter am MPI für Metallforschung Stuttgart. Christian Elsässer habilitierte sich 1995 und wurde 2003 zum apl. Prof. in Stuttgart ernannt. Seit 2002



ist er Gruppenleiter am Fraunhofer IWM in Freiburg. **Peter**

**Gumbsch** studierte Physik in Stuttgart und Wirtschaftswissenschaften in Hagen. Mit einer Arbeit aus dem Bereich der Werkstoffwissenschaft promovierte er 1991. Auslandsaufenthalte führten ihn an das Sandia National Laboratory, das Imperial College und die University of Oxford. Anschließend baute er als Leiter eine Arbeitsgruppe zur Modellierung und Simulation in der Festkörpermechanik (Schwerpunkt Dünnschichtphänomene) am MPI für Metallforschung in Stuttgart auf. Seit 2001 hat Peter Gumbsch den Lehrstuhl für Werkstoffmechanik an der Universität Karlsruhe inne und ist Leiter des Fraunhofer IWM.



6) www.mmm-tools.de