

Monikiteisen piin sähköiset ominaisuudet ja
kasvatuksen simulointi

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2021
LuK Mikael Santonen
Tarkastajat:
Prof. Kalevi Kokko
Dos. Marko Punkkinen

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Santonen, Mikael Monikiteisen piin sähköiset ominaisuudet ja kasvatuksen simulointi

Pro Gradu, 60 s., 3 liites.
Fysiikka
2021

Monikiteinen pii on materiaalina monipuolinen ja laajalti käytössä erinäisissä puolijohdesovelluksissa. Varsinkin mikropiireissä ja aurinkokennoissa monikiteinen pii on tärkeä materiaali. Monikiteistä piitä hyödyntävät sovellukset ovat edelleen vahvasti kehittyvä ala. Tämän johdosta monikiteisen piin ominaisuuksien ymmärtäminen ja ymmärryksen kehittäminen on oleellista.

Monikiteisen piin sähköiset ominaisuudet vaihtelevat laajalti riippuen erinäisistä tekijöistä kuten rakeiden koosta, raerajatyypeistä sekä piristyksestä. Tämän johdosta on oleellista ymmärtää monikiteisen rakenteen sähköisiä ominaisuuksia määrittäviä tekijöitä. Toisaalta kasvuprosessilla ja sen parametreilla on suuri vaikutus saatuun rakenteeseen, joten on oleellista myös ymmärtää kasvuun vaikuttavat tekijät, jolloin voidaan kontrolloida rakennetta ja täten myös monikiteisen piin sähköisiä ominaisuuksia.

Monikiteisen piin sähköisiä ominaisuuksia ja niihin vaikuttavia tekijöitä tarkasteltiin kirjallisuustarkastelulla ja varauksenkuljettajien kulkuun raeraja-alueella esitettiin malli, jonka pohjalta voidaan laskea esimerkiksi raerajan ominaisvastus.

Kasvun parametrien vaikutusta puolestaan tutkittiin semiklassisilla molekyyli-dynaamisilla simulaatioilla käyttäen LAMMPS-ohjelmistoa. Ohjelmistolla luotiin fyysikaalista kasvuprosessia mallintava simulaatio, jolla tarkasteltiin eri parametrien kuten lämpötilan, atomivuon ja sen atomien nopeuden vaikutusta kasvuun.

Simulaatiotuloksista arvioitiin rakeiden ja raerajojen keskimääräisiä paksuuksia. Näiden pohjalta arvioitiin esitetyllä mallilla simuloitujen rakenteiden ominaisvastoja.

Asiasanat: Si, p-Si, monikiteinen pii, monikiteisen piin kasvatus, LAMMPS, molekyyli-dynaaminen simulaatio, sähköjohtavuus

Suuret kiitokset Okmetic Oy:lle apurahasta, joka mahdollisti projektin parissa työskentelyn kesällä 2021.

Simulaatioissa on käytetty FGCI konsortion Titan ja Dione laskentaklustereita

Sisällys

Johdanto	1
1 Monikiteinen pii	3
1.1 Monikiteinen rakenne	3
1.2 Monikiteisen piin valmistus	6
1.3 Monikiteisen piin sovelluskohteista	7
2 Monikiteisen piin sähköiset ominaisuudet	10
2.1 Varauksenkuljettajien loukkuuntuminen	10
2.2 Piristeamien ajautuminen raerajoille	11
2.3 Varauksenkuljettajat ja potentiaalivalli	12
2.4 Raerajan matemaattinen tarkastelu	13
2.4.1 Seton malli	13
2.4.2 Mandurahin malli	14
2.5 Raekoon vaikutus sähköisiin ominaisuuksiin	19
3 Simulaatioiden menetelmistä	20
3.1 LAMMPS	20
3.2 LAMMPS-simulaation toiminta ja toteutus yleisesti	22
3.3 Ovito ja timanttirakenteen tunnistus	24
3.4 AtomsK	27
4 Simulaatiot	28
4.1 Monikiteisen piin kasvatus LAMMPS-simulaatioilla	28
4.2 Simulaatiopotentiaaleista	29
4.2.1 Potentiaalilin valinta	30
4.2.2 Stillinger-Weber	32
4.3 Simulaatioparametreista	34

4.3.1	Atomivuo	35
4.3.2	Lämpötila	36
4.3.3	Atomien nopeus	37
4.4	Monikiteinen pii ei-monikiteiseltä pohjalta	38
4.4.1	Kidevirheet	40
4.4.2	Amorfinen kerros	40
4.4.3	Lämpötilan vaikutus rakeisiin	42
4.4.4	Simulaatiokopin painekontrolli	44
5	Simulaatioiden ja teoreettisen mallin yhdistäminen	46
6	Yhteenveto	53
	Viitteet	55
	Liitteet	58
A	LAMMPS-syötetiedosto monikiteisen piin kasvatuksen simuloin-	
	tiin	58

Johdanto

Monikiteinen pii on laajalti käytössä erinäisissä mikropiiri- sekä aurinkokennosovelluksissa. Sen tuotanto on viimeisen 60 vuoden aikana kasvanut yli satakertaiseksi ja vuonna 2016 se oli yli 400 000 tonnia per vuosi. Monikiteisen piin sovellukset kehittyvät edelleen ja tuotannon odotetaan edelleenkin kasvavan jopa 10-15 % vuosittain [1].

Ominaisuuksiltaan monikiteinen pii sopii hyvin erinäisten puolijohdelaitteiden valmistusprosessiin ja se mahdollistaa monimutkaisten, tiheiden mikropiirien valmistuksen. Sen laajamittainen, kustannustehokas valmistus aurinkokennosovelluksiin on vahvasti kehittyvä ala [1]. Monikiteistä rakennetta voidaan myös hyödyntää esimerkiksi valmistettaessa korkean taajuuden mikropiirejä, joiden häviöt ovat vähäisiä.

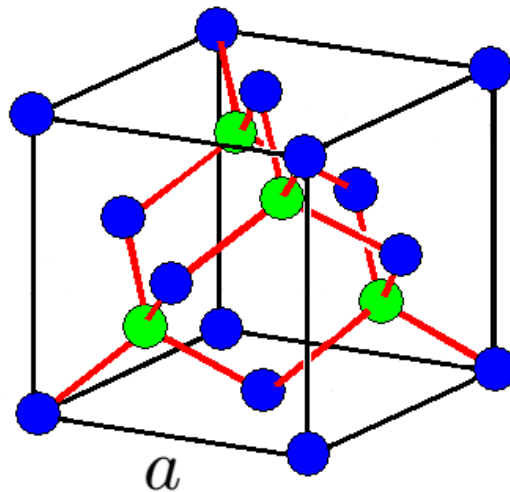
Monikiteisen piin rakenne on vahvasti riippuvainen kasvatusprosessin olosuhteista ja tämä rakenne puolestaan vaikuttaa sen sähköisiin ominaisuuksiin. Tästä syystä on oleellista ymmärtää kasvatuksen parametrien ja niillä saadun monikiteisen rakenteen yhteyksiä sekä myös rakenteen vaikutus materiaalin sähköisiin ominaisuuksiin. Erilaiset simulaatiomenetelmät mahdollistavat tarkastelun tavalla, joka laajuudeltaan ei kokeellisesti olisi välttämättä käytännöllistä tai edes mahdollista. Tässä tutkielmassa keskityttiin monikiteisen piin semiklassiseen atomitason tutkimukseen käyttäen LAMMPS-ohjelmistoa. LAMMPS on molekyyldynaaminen simulaatio-ohjelmisto. Sillä pyrittiin luomaan monikiteisen piin kasvusimulaatio, jolla voidaan tutkia kasvun eri parametrien vaikutusta monikiteiseen rakenteeseen.

Tämä tutkielma voidaan jakaa kolmeen osaan: ensimmäiset kaksi osiota muodostavat teoriaosuuden, jossa käydään läpi monikiteiseen pihin liittyviä perusasioita, tarkastellaan monikiteisen piin sähköisiin ominaisuuksiin vaikuttavia tekijöitä ja mekanismeja sekä esitellään sähköisten ominaisuuksien tarkasteluun kehitettyjä matemaattisia malleja. Osiot 3 ja 4 muodostavat menetelmäosion, jossa käydään läpi

lyhyesti ohjelmistojen toiminta ja tulosten analysoinnissa käytetyt työkalut. Lisäksi käydään läpi kasvusimulaation muodostus ja siihen liittyviä valintoja sekä lopulta esitellään simulaatioista saatuja tuloksia. Lopulta osiossa 5 yhdistetään matemaattinen tarkastelu ja simulaatiot laskemalla simulaatioista saatujen monikiteisten rakenteiden ominaisvastuksia.

1 Monikiteinen pii

Piin esiintymismuodot voidaan pääpiirteittäin jakaa kolmeen luokkaan: amorfinen, kiteinen ja monikiteinen. Amorfisesta piistä poiketen kiteisen piin esiintymismuodot koostuvat toistuvassa kiderakenteessa olevista atomeista. Kiteisen piin kiderakenne on kuutiollinen timantti (kuva 1). Koska kyseessä on kuutiollinen rakenne, kopin kaikki sivut ovat saman mittaiset ja yksikkökopin koon määrittää hilavakio a . Timanttirakenteen voidaan ajatella koostuvan kahdesta pintakeskisestä kuutiollisesta kiteestä, joista toista on siirretty jokaisessa koordinaattisuunnassa neljäsosa yksikkökopin mittaa $a/4$. Kuvan 1 siniset ja vihreät atomit kuvaavat näitä, jossa vihreät vastaavat atomeja joita on siirretty $a/4$. Puhtaassa kiteisessä piissä rakenne koostuu toistuvasta, yhtenäisestä timanttirakenteesta, jonka kidesuunta pysyy samana läpi materiaalin [2].



Kuva 1: Kuutiollinen timanttirakenne, jossa hilavakiona on a [3]

1.1 Monikiteinen rakenne

Monikiteinen pii on myös kiteisessä rakenteessa oleva piin esiintymismuoto. Yhtenäiskiteisestä piistä kuitenkin poiketen monikiteinen pii koostuu useista kiteisistä

raakeista, joilla on keskenään poikkeavia kidesuuntia. Koska monikiteinen pii koostuu useista kiteisistä raakeista, joilla on keskenään eri kidesuunnat, kahden rakeen välissä on rajapinta-alue. Tämä rajapinta, raeraja, on ohut epäjatkuvuusalue, jossa eri suuntaiset kiteet kohtaavat. Rakeen sisällä rakenne vastaa kiteistä piitä, joten monikiteisen rakenteen keskiössä ovat raerajat [4].

Raerajojen luokittelua varten tyypillisesti tarkastellaan rakeiden kiertoa toistensa suhteen. Tällöin ilmoitetaan kiertoakseli ja poikkeamakulma, jolloin toinen raakeista on kidesuunnaltaan kiertynyt akselin suhteen poikkeamakulman verran. Raerajat voidaan jakaa matalan ja korkean kulman raerajoihin. Matalan kulman raerajoiksi luokitellaan tyypillisesti raerajat, joiden poikkeamakulma on alle $10\text{-}15^\circ$. Kiertokulman ollessa puolestaan tästä suurempi puhutaan korkean kulman raerajoista. Korkeat kulmat yleensä lisäävät raerajan epäjärjestyttä [5].

Riippuen siitä miten kiertosuunta suhtautuu raerajaan voidaan myös luokitella raerajaa. Kiertoakselin ollessa kohtisuorassa raerajatasoa on kyseessä vääntöraja (eng. twist grain boundary) ja puolestaan kiertoakselin ollessa raerajatason suuntainen kyseessä on kallistusraja (eng. tilt grain boundary). Rakenne voi myös olla symmetrinen tai epäsymmetrinen peilattuna raerajatason suhteen [5].

Raerajojen luokitteluun käytetään myös yhteensopivien paikkojen hila -mallia (eng. coincident site lattice, CSL), jossa raerajalla kidesuuntien poikkeamat ovat sellaiset, että rakeiden atomipaikoilla on yhteensopivuutta. Mallissa käytetään merkintää ΣN , joka kuvaa kuinka vahvasti raaket sopivat yhteen, pienten N :ien vastassa yhteensopivampia rakenteita. Todellisuudessa raerajat ovat monimutkaisempia rakenteita ja nämä luokitukset pohjautuvat ideaalisiin malleihin raerajoista [5].

Raerajatyypin jakauma on materiaalille ominainen ja monikiteisen piin tapauksessa suurin osa raerajoista ovat akselisuuntien [111], [110] ja [100] poikkeamia ja poikkeamakulmajakaumassa tyypilliset kulmat ovat 36° , 39° , 45° , 51° ja 60° . Yleisin raeraja on [111]-suuntainen 60° vääntöraja (twist boundary). Muilla mainituilla

kulmilla useimmiten raeraja on tyypiltään symmetrinen kallistusraja (tilt boundary) [6].

Monikiteinen pii voidaan myös luokitella karkeasti raekoon mukaan (ja käyttö-tarkoituksen): nanokiteisessä keskimääräinen raekoko 1 nm – 50 nm, mikrokiteisessä 0.01 μm – 1 μm ja polykiteinen 0.5 μm – 1 mm [7].

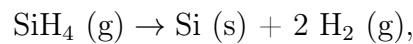
Rakeen sisällä rakenne vastaa kiteistä piitä, joten myös sen ominaisuudet vastaavat pitkälti kiteisen piin ominaisuuksia. Poikkeavuutta aiheuttavat raerajat ja niiden määrä sekä koko suhteessa rakeen yhtenäiseen rakenteeseen. Raerajojen ymmärtäminen on siis merkittävässä osassa monikiteisen piin ominaisuuksien ymmärtämisessä. Raerakenne (raekoot ja täten raerajojen määrä sekä raerajojen sijoittuminen) pitkälti määrää monikiteisen piin sähköiset ominaisuudet. Kontrolloimalla tätä rakennetta saadaan monikiteistä piitä erilaisilla ominaisuuksilla, eri sovelluksiin. Esimerkiksi suurilla raekoilla voidaan lähestyä kiteisen piin ominaisuuksia, kun taas puolestaan pienellä raekoolla voidaan painottaa raerajoja. Tästä johtuen mahdollisuus raerakenteen kontrollointiin valmistuksessa on tärkeää. Monikiteisen piin rakenne on vahvasti riippuvainen valmistusprosessin eri parametreista, joten on oleellista ymmärtää mitkä tekijät vaikuttavat valmistuksessa ja kuinka paljon. Esimerkiksi valmistuslämpötilalla on tyypillisesti vahva yhteys raerakenteen kanssa [7].

Kuvan 1 mukaisesti piin timanttirakenne koostuu toistuvista tetraedrisistä rakenteista, joissa tetraedrin keskellä olevalla keskusatomilla (kuvan vihreä atomi) on sidokset tetraedrin jokaisessa neljässä kulmassa olevaan atomiin. Epäjatkuvuustilanteissa, esimerkiksi raerajan tapauksessa, joltain tetraedrin kulmalta saattaa puuttua atomi, jolloin jäljelle jää sidos jolta puuttuu atomi, ns. roikkuva sidos. Roikkuvat sidokset johtavat loukkutiloihin, jotka puolestaan voivat kaapata esimerkiksi vapaita varauksenkuljettajia (elektroneja/aukkoja). Roikkuvat sidokset sekä niiden synnyttämien loukkutilojen tiheys ovat merkittävässä osassa monikiteisen piin sähköisten ominaisuuksien määräytymisessä [7]. Loukkutilojen vaikutusta on myös mahdollis-

ta kontrolloida vedytyksellä, jolloin loukkutiloja täyttyy vetyatomeilla ja loukkutila passivoituu [8].

1.2 Monikiteisen piin valmistus

Tyypillinen, yleisesti käytössä oleva kasvatusmenetelmä monikiteiselle piille on matalan paineen kemiallinen kaasufaasipinnoitus (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD). Siinä jokin piitä sisältävä kaasu (tyypillisesti silaani) reagoi kasvatuspinnalla (esim. amorfinen piidioksidi) muodostaen piikerroksen. Silaani hajoaa kiinteään piihin ja vetykaasuun



Monikiteisen piin piristäminen voidaan toteuttaa kasvatuksen aikana lisäämällä myös piristeatomikaasu silaanin lisäksi. Kasvun alussa on ydintymisvaihe, jossa piiatomit ajautuvat satunnaisesti pinnalla muodostaen klustereita, joihin ajautuu lisää atomeja ja joista lopulta muodostuu sopivissa olosuhteissa monikiteinen rakenne [9].

Lämpötila kasvatusuunissa on tyypillisesti 600°C ja paine välillä 10-50 Pa. Tällöin saavutetaan 5-20 nm/min kasvunopeuksia. Kasvunopeuden kannalta oleelliset parametrit ovat kasvatuskammion kokonaispaine, eri kaasujen osapaineet (silaani, syntyvä vetykaasu, mahdolliset piristeatomien kaasut ja inertit kaasut) sekä substraatin lämpötila. Prosessissa voidaan käyttää myös muita piitä sisältäviä kaasuja, jotka puolestaan luonnollisesti käyttäytyvät eri tavoin kuin silaani. Painetta laskiessa piiatomien ajautuminen pinnalla helpottuu ja suurempia klustereita pääsee muodostumaan. Tämä laskee monikiteisen rakenteen muodostumiseen vaadittavaa lämpötilaa. Tästä syystä ilmanpaineessa tapahtuvasta kasvattuksesta (atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD) siirryttiin käyttämään tyypillisesti matalan paineen kemiallista kasvattusta (LPCVD). APCVD:ssä kasvatuslämpötila on 800-1300°C alueella [7].

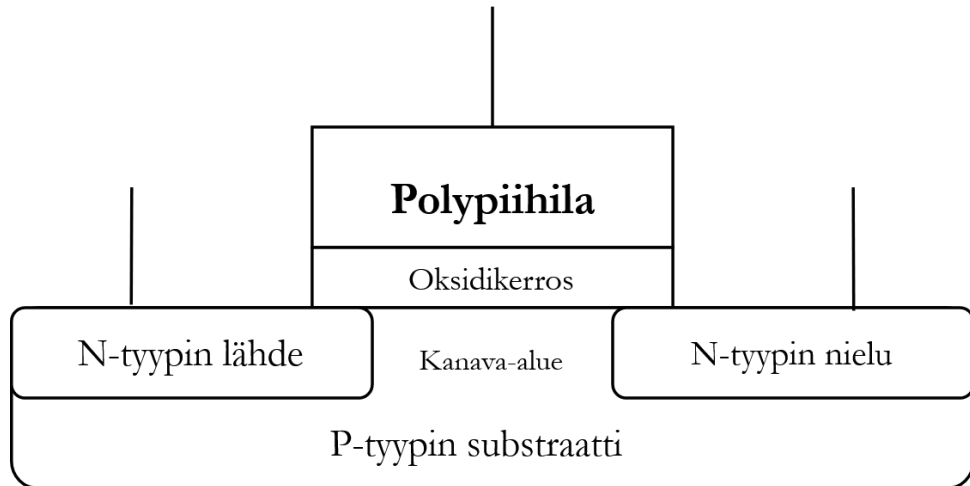
Lämpötilalla on myös merkittävä vaikutus kasvuun. Matalilla lämpötiloilla kasvunopeus kasvaa eksponentiaalisesti lämpötilan kasvaessa. Kasvunopeuden kasvu hidastuu korkeammilla lämpötiloilla. Lämpötilan ollessa alle 600°C kasvunopeudet siis hidastuvat huomattavasti ja kasvuprosessista tulee epäkäytännöllinen. Puolestaan lämpötilojen ollessa yli 650°C kasvunopeudet ovat suurempia mutta se johtaa ei-haluttuun raerakenteeseen [7].

Plasma-avusteisella kasvatuksella (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) päästään vielä LPCVD:stä matalampiin lämpötiloihin. Siinä, esimerkiksi radiotaajuuksilla, muodostetaan plasmaa, jonka korkeaenergiset elektronit hajottavat kaasumolekyylit, jolloin substraatin lämpöenergian ei tarvitse olla yhtä suuri. Tällöin lämpötilat saadaan tyypillisesti välille $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Menetelmän haittana on kuitenkin se, että plasma saattaa kuitenkin vahingoittaa pintaa kasvun kannalta haitallisesti [7].

Monikiteistä piitä voidaan myös kaasufaasi-menetelmien lisäksi valmistaa kiteyttämällä amorfista piitä. Amorfinen pii voidaan kasvattaa pienissä lämpötiloissa esimerkiksi PECVD-menetelmällä, jonka jälkeen erinäisillä matalan lämpötilan kiteytysmenetelmillä voidaan valmistaa siitä monikiteistä piitä. Tällöin koko prosessissa lämpötilat voidaan pitää CVD-menetelmiin verrattuna hyvin alhaalla ja tälläisen valmistusprosessin tarkoituksena onkin tuottaa matalilla kustannuksilla suuria määriä monikiteistä piitä esimerkiksi aurinkokennoihin [7, 9].

1.3 Monikiteisen piin sovelluskohteista

Hyvin yleinen monikiteisen piin sovelluskohde on eristehilatransistoreissa (eng. metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOS-FET). Ennen monikiteistä piitä eristehilatransistorin tyypillinen hilamateriaali oli alumiini. 60-luvulta eteenpäin alettiin siirtyä monikiteiseen piihin, joka piristettynä oli johtavuudeltaan riittävä korvaamaan metalliset hilat ja toi muita parannuksia alumiiniseen hilaan verrat-



Kuva 2: Kaaviokuva MOS-transistorista

tuna. Kaaviokuva eristehilatransistorista, johon on merkittynä sen eri osat, löytyy kuvasta 2. Eristehilatransistorissa ohjataan lähteen ja nielun välistä kanavaa hilan ja lähteen välisellä jännitteellä. Kullakin transistorilla (riippuen valmistuksesta, materiaaleista yms.) on kynnysjännite. Hilan ja lähteen välisen jännitteen ollessa pienempi kuin kynnysjännite, nielun ja lähteen välinen kanava on tyhjentynyt ja ei johda, jolloin transistori on suljetussa tilassa [10]. Monikiteisellä piillä saatiin tehtyä transistoreja, joiden kynnysjännite oli sopivampi esimerkiksi mikropiirisovelluksiin. Alumiinin matala sulamispiste vaikeutti myös valmistusta ja valmistusprosessi oli suunniteltava tämä mielessä. Tyypillinen ongelma oli alumiinihilan ja nielun välillä muodostuva haitallinen kapasitanssi, joka heikensi transistorin toimintaa. Monikiteinen pii mahdollisti siis valmistusprosessin parannuksia, jotka haitallisen kapasitanssin pienentämisen lisäksi johtivat myös eri yksilöiden välisen vaihtelun pienene- miseen [9].

Monikiteistä piitä voidaan myös hyödyntää mikropiireissä kytkemään transis- toreja ja mikropiirin komponentteja toisiinsa. Koska monikiteinen kestää korkean lämpötilan valmistusprosesseja, se mahdollistaa monimutkaisia mikropiirirakenteita. Pitkissä kytkennöissä monikiteisen piin resistanssi alkaa heikentää toimintaa mutta lyhyissä kytkennöissä monikiteinen pii voi olla hyödyllinen valmistettaessa tiheitä

mikropiirejä [9].

Monikiteisellä piillä on mahdollisia sovelluksia myös radio- ja mikrotaajuuksien mikropiireissä. Signaalin heikentymisen kannalta merkittävimmät häviön lähteet tyypillisesti ovat johtavien osien äärellinen johtavuus ja alustan dielektrinen häviö. Taajuuden kasvaessa dielektrisen häviön osuus kasvaa ja alustan vapaat varauksenkuljettajat aiheuttavat häviötä. [11]. Tyypillisissä piialustoissa varauksenkuljettajien määrä on suhteessa suurta ja ne aiheuttavat korkeilla taajuuksilla suuria häviötä ja eivät tämän johdosta sovellu radiotaajuuspiireihin [12]. Näiden häviöiden pienentämiseksi substraatille halutaan korkea ominaisvastus. Korkean ominaisvastuksen piillä ongelmana on kuitenkin haitallinen pinta-johtavuus (eng. parasitic surface conduction). Piin ja oksidin rajapinnalla sijaitsevien varauksien synnyttämät haitalliset sähkökentät aiheuttavat heti oksidikerroksen alle piihin johtavan kerroksen, joka pienentää paikallista ominaisvastusta merkittävästi kumoten täten korkean ominaisvastuksen tuomat parannukset korkean taajuuden häviöihin [12]. Yksi mahdollinen keino passivoida näitä haitallisia johtavuuksia on monikiteisen piin avulla. Pääpiirteittäin ideana on kasvattaa korkean ominaisvastuksen piikerroksen päälle kerros monikiteistä piitä ja puolestaan sen päälle oksidikerros. Monikiteisen piin tarkoituksena on kaapata rajapinnan lähellä olevia vapaita varauksenkuljettajia, jolloin haitallinen johtavuus pienenee ja häviöt korkeiden taajuuksien piireissä täten pienenevät [13].

Monikiteistä piitä voidaan myös hyödyntää aurinkokennoissa. Aurinkokennosovelluksien monikiteinen pii poikkeaa kuitenkin mikropiirisovelluksissa käytettävästä monikiteisestä piistä. Aurinkokennosovelluksissa suosittu monikiteinen pii koostuu tyypillisesti pitkittäissuuntaisista rakeista (eng. columnar grains). Tälläinen rakenne johtaa pidempiin varauksenkuljettajien rekombinaatioaikoihin, joka puolestaan johtaa tehokkaampiin kennoihin. Monikiteisen rakenteen kenties tärkeimpänä hyötynä aurinkokennoissa on tuotannon kustannukset verrattuna yhtenäiskiteistä piitä käyt-

täviin aurinkokennoihin. Monikiteisestä piistä tehdyillä aurinkokennoilla on myös mahdollista päästä lähelle yhtenäiskiteisen aurinkokennon hyötysuhteita [14].

2 Monikiteisen piin sähköiset ominaisuudet

Monikiteisen piin sähkövastus muodostuu sekä raerajan että kiteisten rakeiden vaikutuksista. Johtavuus kiteisessä rakeessa on korkeampi sekä varauksenkuljettajien liikkuvuuden rajoittavana tekijänä pääosin ovat raerajat. Monikiteisen piin sähköisten ominaisuuksien hyvin oleellinen osa on siis raeraja ja miten varauksenkuljettajat, pirsteatomit ja epäpuhtaudet vaikuttavat raerajojen kanssa.

2.1 Varauksenkuljettajien loukkuuntuminen

Monikiteinen pii koostuu rakeista, joilla on säännöllinen kiderakenne ja joiden kidesuunnat saattavat poiketa toisista lähellä olevista rakeista huomattavasti. Rakeiden väliin muodostuu siis muutamien atomikerrosten kokoinen epäjatkuvuusalue. Eri-suuntaisten kiderakenteiden epäjatkuvuusalueelle muodostuu suuri määrä kidevirheitä ja roikkuvia sidoksia (eng. dangling bonds). Nämä poikkeamat muodostavat loukkutiloja raerajoille ja varauksenkuljettajien loukkuuntuminen (eng. carrier trapping) aikaansaa kenties tärkeimmän mekanismin, joka määrittää raerajan sähköisiä ominaisuuksia.

Varauksenkuljettajien ajautuessa raerajoille ne jäävät raerajojen loukkutiloihin vähentäen vapaiden varauksenkuljettajien määrää. Loukkuuntuneet varauksenkuljettajat muodostavat raerajalle potentiaalivallin, joka puolestaan heikentää rakeessa olevien vapaiden varauksenkuljettajien liikkuvuutta [15]. Varauksenkuljettajien konsentraation ollessa pieni loukkutilat pystyvät kaappaamaan suuren osan varauksenkuljettajista. Jäljelle jää siis vain pieni määrä liikkuvuudeltaan rajoittuneita vapaita varauksenkuljettajia. Tällöin monikiteisen piin ominaisvastus suhteessa kiteiseen

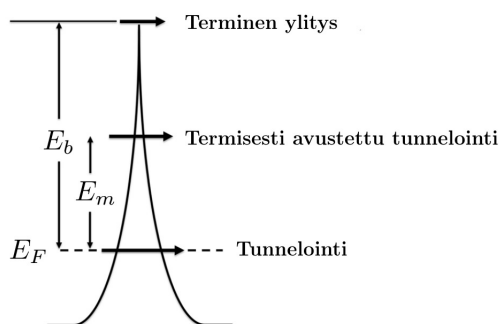
piihin on hyvin suuri. Konsentraation kasvaessa saavutetaan lopulta loukkutilojen saturaatio, jolloin ominaisvastus lähtee jyrkempään laskuun hyvin korkeilla konsentraatioilla lähestyen kiteisen piin ominaisvastusta [16].

2.2 Piristeatomien ajautuminen raerajoille

Raerajojen virheistä johtuen raerajoille muodostuu loukkutiloja, jotka voivat kaapata myös piristeatomeja ja epäpuhtauksia (eng. dopant segregation). Piristeatomin ajautuessa loukkuun kyseisestä atomista tulee sähköisesti passiivinen ja loukkuuntuneet piristeatomit eivät tuo vapaita vapauksenkuljettajia rakeeseen [16].

Alunperin monikiteisen piin johtavuuden ja piristeatomien konsentraation välisen yhteyden tarkasteluun oli kaksi eriävää mallia. Toisessa ajatuksena oli, että johtavuuden rajoittavana tekijänä on varauksenkuljettajien loukkuuntuminen raerajoille. Kun taas toisessa ajatuksena oli, että piristeatomit ajautuvat raerajoille ja passivoituvat siellä. Tällöin vapaiden varauksenkuljettajien määrä on pienempi, joka puolestaan johtaa korkeampaan ominaisvastukseen. Eri piristeatomit kuitenkin käyttäytyvät eri tavoin monikiteisessä piissä, joten puhtaasti piristeatomien loukkuuntumiseen pohjautuvat mallit eivät kykene selittämään raerajan sähköisiä ominaisuuksia. Esimerkiksi fosforilla ja arseenilla on havaittu vahva taipumus ajautua raerajoille kun taas boori ei ajaudu raerajoille käytännössä ollenkaan. Arseenilla piristetyissä tapauksissa myös havaitaan korkeampia ominaisvastuksia kuin vastaavissa fosforilla piristetyissä tapauksissa johtuen arseenin vahvemmassa taipumuksesta ajautua raerajan loukkuihin.

Eri piristeatomityyppien lisäksi myös lämpötila vaikuttaa piristeatomien ajautumisherkkyteen. Lämpökäsittelyn vaikutuksia tutkiessa piristeatomien ajautumisherkkyys kasvoi lämpötilaa laskemalla ja matalamman lämpötilan käsittelyt johtivat korkeampiin ominaisvastuksiin. Piristeatomienn konsentraatiolla on myös vaikutus siihen kuinka vahvasti lämpötila vaikuttaa ja erityisesti matalilla piristekonsentraa-



Kuva 3: Potentiaalivalli ja varauksenkuljettajien energiasta riippuvat mahdolliset vallinläpäisymekanismit: i.) terminen ylitys varauksenkuljettajilla, joiden energia suurempi kuin potentiaalivallin korkeus E_b , ii.) fermienergian E_F ympäristössä tapahtuva tunneloituminen sekä iii.) termisesti avustettu tunnelointi, jolloin varauksenkuljettajien energia E_m on välillä $E_F < E_m < E_b$

tioilla vaikutus on huomattava, sillä 800 celciusasteen lämpökäsittely johti kahden kertaluvun kasvuun ominaisvastuksessa verrattuna alun 1000 asteen lähtötilanteeseen [17].

2.3 Varauksenkuljettajat ja potentiaalivalli

Raeraja-alueen korkeasta ominaisvastuksesta johtuen monikiteisen piin sähköisten ominaisuuksien tarkastelussa olennainen osa on varauksenkuljettajien vuorovaikutus raerajalle muodostuneen potentiaalivallin kanssa ja miten potentiaalivalli vaikuttaa vapaiden varauksenkuljettajien liikkuvuuteen. Varauksenkuljettajalla on pääasiassa kolme mahdollista mekanismia kulkea potentiaalivallin läpi (kuva 3).

Ylimpänä kaavion mekanismeista on lämpöenergiaan perustava ylitys, jossa varauksenkuljettajien energia on riittävän suuri ylittämään potentiaalivalli (jonka korkeus fermienergiasta E_F mitattuna on E_B). Energian ollessa liian pieni potentiaalivallin ylitykseen nousee varauksenkuljettajien tunneloituminen oleelliseksi. Tunneloitumismekanismit voidaan vielä jakaa fermienergian ympäristössä tapahtuvaan

tunneloitumiseen sekä termisesti avustettuun tunneloitumiseen, jolloin varauksenkuljettaja tunneloituu energialla E_m , joka on korkeampi kuin fermienergia muttei kuitenkaan riittävä suoraan termiseen ylitykseen.

Riippuen lämpötilasta ja piristeamien konsentraatiosta joku mekanismeista nousee määräväksi. Matalilla lämpötiloilla tunnelointi on merkittävässä osassa, korkeilla taas suurella määrällä varauksenkuljettajista on suoraan riittävästi energiaa vallin ylittämiseen, jolloin terminen mekanismi on määräävä [18]. Satunnaisten raerajojen potentiaalivallin tyypilliseksi korkeudeksi on mitattu 60—80 meV [19], jonka pohjalta voidaan karkeasti arvioida tunneloinnin olevan merkittävää vielä huoneenlämmön alueella. Lämpötilan ylittäessä n. 500 K alkaa terminen ylitys olla merkittävässä osassa.

2.4 Raerajan matemaattinen tarkastelu

Monikiteisen piin ja raeraja-alueen sähköisten ominaisuuksien matemaattiseen tarkasteluun on kehitetty useita malleja. Näissä malleissa tyypillinen yksinkertaistus on tarkastella raetta ja raeraja-aluetta yksiulotteisesti. Koska varauksenkuljettajien liikuvuutta rajoittavana tekijänä ovat raerajat ja toisaalta, koska johtavuus rakeessa on huomattavasti korkeampaa, tarkastelu voidaan rajoittaa pääosin raeraja-alueeseen. Rakeen ominaisuuksista oleellisia ovat lähinnä rakeen koko ja piristekonsentraatio. Raerajalla puolestaan oleellista on esimerkiksi raerajalle syntynyt potentiaalivalli, sen korkeus, loukkutilojen määrä raerajalla ja loukkuuntumisesta syntyvän tyhjentyneen alueen (eng. depletion region) koko.

2.4.1 Seton malli

John Seton esittämä malli [15] perustuu puhtaasti varauksenkuljettajien loukkuuntumiseen. Lisäksi oletuksena siinä on, että terminen ylitys on aina merkittävämpi kuin tunneloituminen, jonka johdosta tarkastelussa otetaan huomioon vain terminen

ylitys ja tunneoitumiset jätetään huomiotta.

Riippuen piristekonsentraatiosta tarkasteltavana on kaksi aluetta. Piristekonsentraation ollessa pieni loukkutilat riittävät kaappaamaan kaikki varauksenkuljettajat ja raerajan potentiaalivallin korkeus V_b kasvaa lineaarisesti piristekonsentraation (N) funktiona kunnes lopulta raerajan loukkutilat (Q_t) täyttyvät ja potentiaalivallin korkeus saavuttaa maksimin. Tästä piristekonsentraation kasvaessa syntyy tilanne, jossa tyhjentyneen alueen lisäksi jäljelle jää tyhjentyvätön alue. Potentiaalivallin korkeus lähtee pienenemään $1/N$ suhteessa.

Virran ja jännitteen yhteys saadaan termiseen ylitykseen pohjautuvalla virrantiheyden yhtälöllä, joka raerakenteeseen kytketyn jännitteen V_a ollessa riittävän pieni ($qV_a \ll kT$) saadaan muotoon

$$J = q^3 P_a \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{qV_b}{kT} \right) V_a, \quad (1)$$

Jotta virrantiheys rakenteeseen kytketyllä jännitteellä V_a saadaan laskettua, tarvitaan siis potentiaalivallin korkeus V_b sekä keskimääräinen varauksenkuljettajien konsentraatio P_a . Näiden laskemiseen tarvitaan piristekonsentraatio, raekoko ja loukkutilojen määrä sekä energia. Matalamman piristekonsentraation alueella koko rae kuuluu tyhjentyneeseen alueeseen ja P_a voidaan suoraan laskea koko rakeen alalta. Korkeammassa piristekonsentraation alueessa taas on otettava huomioon tyhjentyneen alueen lisäksi tyhjentyvätön alue, jonka varauksenkuljettajien konsentraatio vastaa kiteistä piitä. Lopulta monikiteisen piin (keskimääräinen raekoko L) johtavuudeksi saadaan yhtälön (1) pohjalta

$$\sigma = Lq^2 P_a \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{qV_b}{kT} \right) \quad (2)$$

2.4.2 Mandurahin malli

Kuten osiossa 2.1 mainittiin riippuen piristeamityypistä piristeamien ajautuminen ja loukkuuntuminen raerajoille saattaa vaikuttaa huomattavasti monikiteisen

piin sähköisiin ominaisuuksiin. Tämän johdosta Seton mallin pohjalta tehtiin muokattu malli [16], jossa varauksenkuljettajien loukkuuntumisen lisäksi otettiin myös piristeamien ajautuminen huomioon. Lisäksi aikaisempaan malliin poiketen raerajaa käsitellään äärellisellä leveydellä sekä varauksenkuljettajan vuorovaikutusta raerajan vallin kanssa tarkasteltiin tarkemmin.

Pelkästään termiseen ylitykseen pohjautuva malli antaa varauksenkuljettajien liikkuvuudelle positiivisen lämpötilariippuvuuden. Mittaukset kuitenkin antavat liikkuvuudelle lievästi negatiivisen lämpötilariippuvuuden [20]. Tässä mallissa varauksenkuljettajien liikkuvuuden käsittelyä yleistettiin ottamalla huomioon raerajan termisen ylityksen lisäksi myös tunneloituminen.

Mallin perusideana on lähteä tilanteesta, jossa piristeamityypistä riippuen tietty määrä atomeista on ajautunut raerajoille loukkuun ja rakeeseen jäljelle jäävien piristeamien tuottamat varauksenkuljettajat ja niiden vuorovaikutus raerajan potentiaalivallin kanssa muodostaa tarkastelun mallin.

Raerajan levyisen potentiaalivallin lisäksi molemmille puolille raerajaa muodostuu myös varauksenkuljettajista tyhjentyneet alueet, jotka muodostavat myös omat potentiaalivallinsa. Lopullinen raerajaympäristön potentiaalivalli on siis kuvan 4 mukainen, jossa on esitetty sinisellä raerajan potentiaalivalli (leveys W_{gb}) ja punaisella rakeen tyhjentyneen alueen potentiaalivallit W_{dr} . Potentiaalivallin leveys saadaan raerajan loukkutilojen tiheydestä sekä rakeessa ajautumisen jälkeen jäljellä olevasta keskimääräisestä piristeamien konsentraatiosta

$$W_{dr} = \frac{Q_t}{2N_G} \quad (3)$$

Ajautumattomien piristeamien konsentraatio N_G riippuu piristeamityypistä, piristeamien ajautumispaikkojen (eng. dopant segregation site) tiheydestä sekä lämpötilasta. Näiden pohjalta se voidaan laskea kokonaispiristekonsentraatiosta.

Varauksenkuljettajan energiasta riippuen sen vuorovaikutus potentiaalivallien kanssa on erilainen ja monikiteisen piin johtavuuden matemaattisessa tarkastelussa

täytyy nämä käsitellä paloittain. Mekanismit voidaan jakaa kolmeen alueeseen, jolloin virrantiheys saadaan näiden yhteisvaikutuksesta $J_{tot} = J_i + J_{ii} + J_{iii}$. Kunkin komponentin virrantiheyttä voidaan arvioida tarkastelemalla tunnelointitodennäköisyyttä ja varauksenkuljettajien määrää tarkasteltavalla energia-alueella.

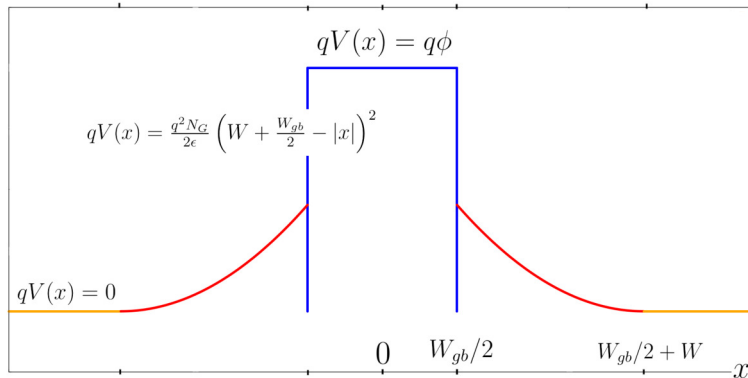
$$N(T, E_C, E_F, E_x) dE_x = \frac{4\pi m^* kT}{h^3} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{-(E_x + E_C - E_F)}{kT} \right) \right) dE_x \quad (4)$$

$$D(E_x) = \exp \left(\frac{-4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m^*(qV(x) - E_x)} dx \right) \quad (5)$$

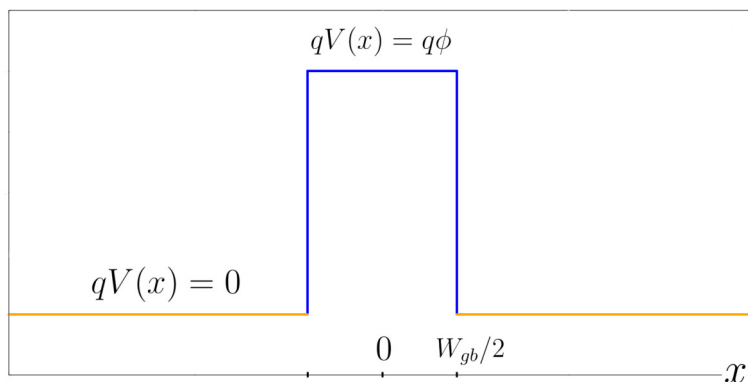
Yhtälöllä (4) saadaan varauksenkuljettajien määrä tietyllä energia-alueella. Tämä on riippuvainen varauksenkuljettajan paikkariippuvaisesta energiasta E_x , johtovyön pohjan ja fermi-tason energioista E_C ja E_F sekä lämpötilasta. Yhtälöstä (5) puolestaan saadaan tunneloitumistodennäköisyys, jossa $qV(x)$ riippuu potentiaalivallista ja täten eri mekanismit täytyy tarkastella erikseen. Energian ollessa pieni varauksenkuljettajan on tunneloiduttava koko potentiaalivallisysteemin läpi, jolloin saadaan kuvan 4 mukainen tilanne. Energian ollessa riittävä ylittämään tyhjentyneen alueen valli on kyseessä kuvan 5 tilanne. Riittävän korkeilla energioilla ylitys tapahtuu suoraan ja tunnelointitodennäköisyys on $D(E_x) = 1$.

Integroimalla $N(T, E_C, E_F, E_x)D(E_x)$ energioiden yli saadaan tunneloituvien varauksenkuljettajien määrä ja tämän pohjalta voidaan laskea lopulta virrantiheys. Puolijohteen ollessa sähkökentässä tunneloituminen oikealta vasemmalle ja päinvastoin tapahtuu kuitenkin eri todennäköisyyksillä, joten tällöin on laskettava vasemmalta oikealle tunneloituvien määrä N_{VO} sekä oikealta vasemmalle N_{OV} , jolloin virrantiheydeksi saadaan $J = q(N_{VO} - N_{OV})$.

Mallia voidaan vielä yksinkertaistaa eri likimääräistyksillä, jolloin malli saadaan käytännöllisempään muotoon. Lämpötilan rajoittaminen tietylle alueelle on oleellis-



Kuva 4: Potentiaalivallin malli tilanteessa, jossa varauksenkuljettajan energia on pieni ja tunnelointi tapahtuu sekä rakeen varauksenkuljettajista tyhjentyneen alueen (punaisella, leveys W) sekä raerajan läpi (sinisellä, leveys W_{gb})



Kuva 5: Potentiaalivallin malli tilanteessa, jossa varauksenkuljettajan energia on riittävän suuri ylittämään rakeen tyhjä alue ja tunnelointi tapahtuu raerajan vallin (sinisellä, leveys W_{gb}) läpi

ta, koska tällöin voidaan yksinkertaistaa tunnelointimekanismit vain yhteen määräävään mekanismiin. Keskialueen lämpötiloilla terminen ylitys on vielä pientä. Energia on kuitenkin riittävä tilanteeseen, jossa riittää tarkastella kuvan 5 mukaista tilannetta ja varauksenkuljettajia siihen sopivalta energiaväliltä (energia suurempi kuin tyhjentyneen alueen vallin korkeus qV_b mutta pienempi kuin raerajan vallin korkeus $q\phi$). Koska virran kulun kannalta oleelliset varauksenkuljettajat ovat energeettisesti pääosin tyhjentyneen alueen vallin korkeuden qV_b ympäristössä voidaan tunnelointidennäköisyyden kaavaa yksinkertaista sarjakehitelmällä $\epsilon_x = qV_b - E_x$ suhteen, josta tyypillisesti on riittävä tarkastella vain muutamaa ensimmäistä termiä.

$$D(E_x) = -(b_1 + c_1\epsilon_x + \dots) \quad (6)$$

$$b_1 = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m^*} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{qV(x) - qV_b} dx$$

$$c_1 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m^*} \int_{x_1}^{x_2} 1/\sqrt{qV(x) - qV_b} dx$$

Tässä approksimaatioiden johdosta $qV(x)$ on pelkästään kuvan 5 mukainen funktio, jolloin kertoimet b_1 ja c_1 voidaan laskea suoraan analyttisesti.

Lopulta virralle ja monikiteiseen piihin kytketylle jännitteelle V_0 saadaan yhteys virrantiheyden yhtälöllä

$$J = q \frac{4\pi m^* k^2 T^2}{h^3} \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right) \frac{\exp(-b_1)}{1 - c_1 kT} \cdot \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right) 2 \sinh\left(\frac{1 + c_1 kT \frac{N_G W_{gb}}{Q_t} qV_0}{1 + \frac{N_G W_{gb}}{Q_t} 2kT}\right) \quad (7)$$

Johtavuudeksi puolestaan raeraja-alueella saadaan

$$\sigma_{gb} = q^2 (2W + W_{gb}) \frac{4\pi m^* kT}{h^3} \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right) \cdot \frac{\exp(-b_1)}{1 - c_1 kT} \exp\left(-\frac{qV_b}{kT}\right) \frac{\left(1 + c_1 kT \frac{N_G W_{gb}}{Q_t}\right)}{\left(1 + \frac{N_G W_{gb}}{Q_t}\right)} \quad (8)$$

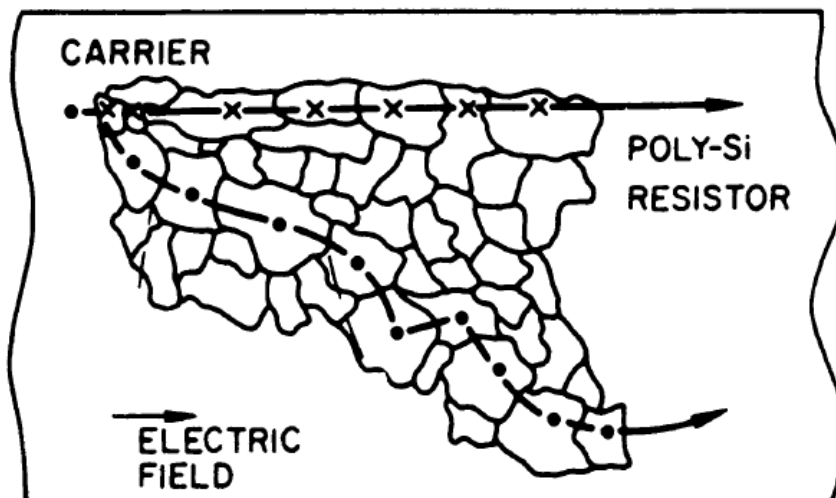
2.5 Raekoon vaikutus sähköisiin ominaisuuksiin

Monikiteisen piin sähköisiin ominaisuuksiin vaikuttaa myös rakeiden koko. Riippuen rakeiden koosta monikiteisen piin ominaisvastuksen määräävä tekijä on eri. Toisaalta piristekonsentraatio vaikuttaa siihen kuinka vahva vaikutus raekoolla on sähköisiin ominaisuuksiin.

Matalilla piristekonsentraatioilla raekoon merkitys vapaiden varauksenkuljettajien konsentraatioon on suuri, sillä raerajan loukkutiloja on vapaana riittävästi kaappaamaan merkittävän osan vapaista varauksenkuljettajista. Korkeammilla piristekonsentraatioilla taas jo pienemmän rakeen varauksenkuljettajat riittävät täyttämään loukkutilat ja raekoon vaikutus on pieni vapaiden varauksenkuljettajien määrään. Piristekonsentraation ollessa riittävän korkea (yli 10^{17} cm^{-3}) sähköiset ominaisuudet ovat lähes riippumattomat raekoosta.

Alle 10^{17} cm^{-3} konsentraatioilla raekoon vaikutukset sähköisiin ominaisuuksiin voidaan jakaa pääpiirteittäin kolmeen luokkaan. Pienillä raekoilla (alle $10 \mu\text{m}$) määrävänä tekijänä pääosin on vapaiden varauksenkuljettajien konsentraatio ja täten raekoon kasvaessa ominaisvastus laskee jyrkästi. Keskikokoisella alueella ($10\text{--}100 \mu\text{m}$) taas raekoon vaikutus ominaisvastukseen on heikompi ja määrävänä tekijänä on varauksenkuljettajien liikkuvuus. Suurilla rakeilla (yli $500 \mu\text{m}$) rakeen sähköiset ominaisuudet määrävät ja ominaisvastus lähestyy yksikiteistä piitä [21].

Todellisessa monikiteisessä piissä saattaa kuitenkin olla suurta vaihtelua raekoossa, joka vaikeuttaa sähköisten ominaisuuksien ennustamista puhtaasti keskimääräisen raekoon pohjalta. Suuret raekoon vaihtelut materiaalin sisällä johtavat paikallisesti huomattaviinkin eroihin ominaisvastuksessa ja virran kulku monimutkaistuu virran suosiessa matalamman vastuksen polkuja (kuva 6) [9, kpl. 5.3].



Kuva 6: Raekoon ja rakeen muodon vaihtelut monimutkaistavat virran kulkua monikiteisessä materiaalissa, joka monimutkaistaa todellisen rakenteen mallintamista[22]

3 Simulaatioiden menetelmistä

Monikiteisen piin kasvua lähdettiin tarkastelemaan semiklassisilla molekyyliidynaamisilla simulaatioilla, joka mahdollistaa atomitason tarkastelun kohtuullisilla simulaatioajoilla. Varsinaisiin simulaatioihin käytettiin LAMMPS-ohjelmistoa. Simulaatioiden analysointi toteutettiin Ovito-ohjelmistolla sekä kasvatuspohjan luomiseen ja erinäisiin atomitiedostojen manipulointiin käytettiin AtomsK-ohjelmistoa. Seuraavat osiot keskittyvät esittelemään mainitut ohjelmistot tämän työn näkökulmasta.

3.1 LAMMPS

Simulaatiot toteutettiin LAMMPS-ohjelmistolla. LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) on klassisten molekyyliidynaamisten simulaatioiden toteuttamiseen tehty ohjelmisto.

Laskennallisesti simulaatiot toteutetaan käsittelemällä kutakin atomia pisteenä. Kullakin atomilla on massa, koordinaatit, nopeus sekä mahdollisesti muita ominaisuuksia. Ohjelma päivittää atomien nopeudet ja paikat integroimalla Newtonin lii-

keyhtälöt numeerisesti. Simulaatioaika jaetaan aika-askeliin. Kullakin aika-askeleella systeemin nopeudet ja atomien koordinaatit päivitetään, jolloin aika-askeleen ollessa sopivasti valittu saadaan simuloitua systeemin dynamiikkaa [23].

Atomeihin kohdistuvat voimat perustuvat atomien välisiin potentiaaleihin. Simulaation tarkkuuden kannalta hyvin oleellisessa osassa on tämä potentiaali ja sen sopeutus kyseessä olevalle ongelmalle. Atomien väliselle potentiaalille on asetettu jokin etäisyys, jota pidemmällä etäisyyksillä atomien vuorovaikutuksia ei oteta huomioon. Atomien välisen potentiaalin pohjalta lasketaan systeemin kokonaispotentiaalienergia, jota käyttäen voidaan puolestaan laskea kuhunkin atomiin kohdistuva voima liikeyhtälöitä varten. Kaikki atomiparit, joiden etäisyys on pienempi kuin vuorovaikutuksen leikkausetäisyys, kerätään naapurilistaan, jota käytetään voimien tehokkaaseen laskemiseen. Naapurilista päivitetään tyypillisesti muutaman aika-askeleen välein [23].

Oleellinen osa tehokasta laskentaa on simulaatioiden rinnakaistaminen (eng. parallelization). Tyypillinen rinnakaistamismenetelmä on simulaation jakaminen pienempiin osa-alueisiin. Osa-alueet muodostetaan siten, että atomien tiheys kussakin osa-alueessa olisi suurin piirtein sama. Kullekin osa-alueelle voidaan sitten määrätä yksi laskeva ydin. Ytimien välisten kommunikaation vuoksi kukin atomi sisältää tiedot myös aivan osa-alueen ulkopuolella olevista atomeista (haamuatomit), joiden avulla hoidetaan osa-alueiden välinen kommunikaatio. Hyvällä rinnakaistuksella käytettävien prosessoriytimien lukumäärällä on suora yhteys simuloinnin tehokkuuteen [23].

Näiden johdosta LAMMPS-simulaatiot ovat laskennallisesti suhteellisen kevyitä ja sillä saadaan simuloitua jopa satojen tuhansien atomien systeemiä jopa mikrosekuntien ajan [23].

3.2 LAMMPS-simulaation toiminta ja toteutus yleisesti

LAMMPS-simulaatio toteutetaan antamalla simulaation tiedot syötekstiedostossa ohjelmalle. Ensimmäisenä syötteessä valitaan yksiköt. LAMMPS sisältää joukon eri yksikkösarjoja, jotka määräävät simulaatiossa käytettävät yksiköt. Potentiaalitiedoston parametrit on annettu jossain tietyissä yksiköissä, joten yksikköjen valinnan kannalta tärkeintä on yhteensopivuus potentiaalitiedoston kanssa.

Seuraavaksi luodaan äärellinen tila, simulaatiokoppi, jonka sisällä simulaatio tapahtuu. Syötteessä määrätään simulaatiokopin mitat ja reunaehdot. Reunaehdoissa simulaatiokoppi valitaan joko jaksolliseksi, jolloin kopista ulos lähtevä atomi tulee vastakkaiselta reunalta takaisin koppiin tai kopin reunat voidaan asettaa ei-jaksollisiksi. Ei-jaksollinen koppi voidaan asettaa joko kiinteäksi tai laajenevaksi, jossa ensimmäisellä vaihtoehdolla kopista poistuva atomi poistetaan simulaatiosta. Laajeneva koppi puolestaan laajenee atomien mukaisesti kun ne ylittävät alkuperäisen kopin mitat. Laajenevaan kopin tapauksessa voidaan asettaa rajat, jota pidemmälle koppi ei laajene. Näiden reunaehtoien lisäksi kopin haluttujen seinien ominaisuuksia voidaan muokata esimerkiksi tekemällä valitusta seinästä kimmoisan, jolloin seinästä pois lähtevä atomi kimpoaakin takaisin.

Seuraavaksi luodaan simuloitava materiaali. Yksinkertaisimmillaan tämä tapahtuu antamalla atomille alkukoordinaatit, atomityypin ja atomityypin massan (sekä simulaatiosta riippuen muita tarpeellisia suureita). Tyypillisesti simulaatiot koostuvat kuitenkin tuhansista atomeista. Tämän takia atomit voidaan myös lukea erillisestä atomisyötetiedostosta, jonka luomiseen on erillisiä ohjelmia kuten esimerkiksi AtomsK (osio 3.4), jolla voidaan esimerkiksi luoda monikiteistä rakennetta. Yhteinen kiderakenne puolestaan voidaan luoda LAMMPS:in sisäisestikin helposti. Syöttämällä hilavakiot ja halutun kiderakenteen LAMMPS luo atomit rakenteen mukaisille paikoille ja monistaa yksikkökoppia haluttuihin mittoihin.

Atomien vuorovaikutuksien laskemista varten on valittava potentiaalitiedosto.

LAMMPS tukee suurta määrää erilaisia potentiaalityyppejä. Potentiaali voi yksinkertaisimmillaan olla parittainen Lennard-Jones-tyyppinen vuorovaikutus. Tyypillisesti potentiaali on kuitenkin monimutkaisempi koostuen parittais- ja kolmiatomi-termeistä, joihin on kullekin parille ja kolmikolle sovitettu parametreja kokeellisen datan, analyttisten laskujen tai esimerkiksi ab initio -simulaatioiden ja koneoppimismallien pohjalta. Esimerkiksi puhtaasti piitä sisältävissä simulaatioissa potentiaalitiedosto sisältäisi Si - Si ja Si - Si - Si vuorovaikutusparametrit. Jos simulaatiossa on myös lisäksi esimerkiksi happea tarvitaan parametrit Si-O, O-O ja Si-Si -pareille sekä kaikille kolmen atomin permutaatioille.

Simulaatioon sopivan potentiaalin valinta on tärkeä osa simulaatioita. Potentiaalitiedostot saattavat olla sovitettuja johonkin tiettyyn tilanteeseen, mikä on huomiotava valittaessa ongelmaan sopivaa potentiaalia. Esimerkiksi jokin tietty potentiaalitiedosto voi mallintaa hyvin kiinteää ainetta mutta sulamispisteen jälkeen tarkkuus heikkenee merkittävästi. Tarkemmat potentiaalitiedostot ovat usein laskennallisesti huomattavasti raskaampia, mikä on myös otettava huomioon potentiaalia valittaessa.

Seuraavaksi on asetettava systeemiin halutut termodynaamiset ehdot kuten tilastollinen yhdelmä (eng. statistical ensemble) sekä lämpötilan ja paineen hallinta. Tyypilliset vaihtoehdot yhdelmälle ovat mikrokanoninen (NVE) ja kanoninen (NVT). Mikrokanoninen vastaa eristettyä systeemiä, jossa oleelliset suureet, joita pidetään vakiona, ovat atomien lukumäärä (N), tilavuus (V) ja energia (E). Kanoninessa oleellinen suure on puolestaan lämpötila (ja atomien lukumäärä sekä tilavuus), joka pysyy vakiona vastaten energian vaihtoa systeemin ulkopuolen kanssa. Lämpötilan ja paineen säätelyyn LAMMPS sisältää useita eri toimintaperiaatteen termostaatteja sekä barostaatteja [24]. Termostaatin tehtävänä molekyyldynaamisissa simulaatioissa on kontrolloida lämpötilaa. Tässä työssä käytettiin LAMMPS:in toteutusta Langevin-termostaatista. Langevin-termostaatti toimii

muokkaamalla liike-yhtälöitä lisäämällä kuhunkin atomiin kohdistuvaan voimaan kaksi lisätermiä. Langevin-termostaatin toiminnan taustalla on ulkoista lämpökylpyä edustavat pienet kuvitteelliset hiukkaset, joiden vuorovaikutus varsinaisten simuloitavien atomien kanssa johtaa kanoniseen yhdelmään. Ensimmäinen lisätermi on atomiin kohdistuva kitka-tyyppinen voima, joka vastaa kuvitteellisten hiukkasten liikkeen vastustusta ja se on täten verrannollinen atomin nopeuteen. Toinen lisätermi edustaa atomien satunnaisia törmäyksiä. Tämä termi on verrannollinen asetettuun lämpötilaan. Halutun lämpötilan lisäksi termostaatille asetetaan myös vaimennuskerroin, joka määrää kuinka nopealla aikavälillä termostaatti korjaa lämpötilaa. Näillä termeillä termostaatti pyrkii approksimoimaan valitussa lämpötilassa olevaa systeemiä. Barostaatti (tässä tapauksessa Berendsen) puolestaan skaalamalla systeemin mittoja ja atomien koordinaatteja pyrkii pitämään systeemin paineet asetuissa arvoissa [25, 26].

Viimeiseksi asetetaan simulaatiolle sopiva aika-askel, mahdollisesti eri suureiden laskuja, joita halutaan LAMMPS:in suorittavan simulaation aikana sekä asetetaan mitä ja missä muodossa halutaan LAMMPS:in tulokset. Simulaatio voidaan ajaa antamalla haluttu määrä aika-askeleita tai esimerkiksi energian minimoinnissa antamalla jokin energiatoleranssi.

Tuloksina lähtökohtaisesti saadaan ainakin kullakin aika-askeella laskettuja termodynaamisia suureita sekä atomien paikat kullakin aika-askeella, jolloin voidaan visuaalisesti tarkastella systeemiä ja sen kehitystä ajan kuluessa.

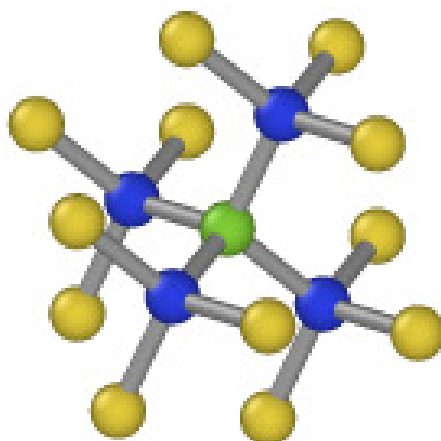
3.3 Ovito ja timanttirakenteen tunnistus

LAMMPS:ista saatujen tulosten analysointiin käytettiin OVITO-ohjelmistoa. OVITO on erilaisten atomi- ja molekyylytason simulaatioista saatujen datatiedostojen visualisointiin ja analysointiin tehty ohjelmisto. LAMMPS:sta voidaan tulostaa simulaation tila valituin aikavälein. Tällöin OVITO:lla voidaan tarkastella systeemin

aikakehitystä [27].

Visuaalisten havaintojen lisäksi tämän työn kannalta olennainen OVITO:n ominaisuus on kiderakenteen tunnistus. OVITO sisältää useita algoritmeja, jotka tarkastelevat kunkin atomin lähiympäristöä ja luokittelevat ne kiderakenteisiin (jos sellainen on tunnistettavissa). Tämän jälkeen systeemin rakenteet voidaan visualisoida esimerkiksi värittämällä atomit rakenteiden mukaan. Tässä työssä piin timanttirakenteen tunnistamiseen käytettiin kahta eri OVITO:n tunnistusalgoritmia: lähimpien naapureiden analyysiin (eng. common neighbor analysis, CNA) pohjautuva timanttirakenteen tunnistusta sekä monitahokasmallin sovitusta (eng. polyhedral template matching, PTM).

Lähimpien naapureiden analyysi on tyypillinen menetelmä FCC-, HCP- ja BCC-rakenteiden tunnistukseen. Menetelmä hakee keskusatomille lähimmät naapurit leikkausetäisyyden avulla. Menetelmä käy tämän jälkeen sidokset läpi (keskusatomilähin naapuri) ja tarkastaa parin yhteisten naapureiden lukumäärän. FCC-, HCP- ja BCC-rakenteilla kullakin on rakenteelle ominainen sormenjälki, jonka pohjalta rakenne voidaan tunnistaa. Timanttirakenteella ongelmana on kuitenkin se, että lähimmillä naapureilla ei ole yhteisiä naapureita. Toiset ja kolmannet lähimmät naapurit puolestaan ovat hyvin samansuuruisten etäisyyksien päässä keskusatomista. Koska menetelmä perustuu naapuruston luokitteluun leikkausetäisyyksien avulla, näiden erottelu on hankalaa jo pienilläkin poikkeamilla (esimerkiksi lämpövarähtelyn pokkeamat). Tämän johdosta timanttirakenteen tunnistuksen lähimpien naapurien analyysi poikkeaa hieman aiemmin mainituista menetelmistä ja on tämän johdosta erillinen algoritmi OVITO:ssa. Lähimpien naapurien sijasta menetelmä hakee kullekin lähinaapurille sen lähinaapurit. Kiderakenteessa kullakin piiatomilla on neljä lähinaapurua (kuva 7 siniset atomit), jolloin kunkin lähinaapurin naapurusto koostuu keskusatomin lisäksi kolmesta atomista, jolloin kokonaisuudessa tarkastellaan keskusatomia (kuva 7 vihreä atomi) ja sen kahtatoista lähinaapurin lähinaapurua



Kuva 7: Keskusatomin (vihreä) lähinaapurusto timanttirakenteen tunnistusta varten [29]

(kuva 7 keltaiset atomit). Jos näistä tunnistetaan FCC-rakenne, keskusatomi voidaan luokitella timanttirakenteeseen [28].

Lähimpien naapureiden tunnistuksessa on kuitenkin ongelma. Varsinkin korkeilla lämpötiloilla lähimpien naapurien tunnistus puhtaasti atomien välisten etäisyyksien pohjalta asetetuilla leikkausetäisyyksillä saattaa olla vaikeaa. Tätä varten PTM-menetelmä muodostaa keskusatomille Voronoi-solun. Voronoi-solu on kolmiulotteisessa avaruudessa monitahokas, jonka keskellä tässä tapauksessa on keskusatomi. Tämä monitahokas muodostuu siten, että se sisältää kaikki ne kolmiulotteisen avaruuden pisteet, jotka ovat lähempänä keskusatomia kuin muita systeemin atomeja. Tällöin keskusatomin ja lähinaapuriatomin puoliväliin muodostuu monitahokkaan yksi tahkoista. Tahkojen pinta-alojen sekä atomien välisten etäisyyksien pohjalta voidaan valita lähinaapurusto luotettavammin tilanteessa jossa lämpövarähtelyt aiheuttavat häiriötä. Lopulta tätä lähinaapurustoa verrataan rakenteita edustaviin monitahokkaisiin ja keskusatomi voidaan luokitella sopivaan rakenteeseen tämän pohjalta.

Tämän lisäksi PTM-menetelmällä tunnistuksessa saadaan myös määritettyä kullekin atomille paikallinen kidesuunta, jota voidaan hyödyntää tunnistamaan monikierteisen rakenteen eri suuntaisia kiteitä. OVITO hyödyntää tätä *Grain Segmentation*

-menetelmässä, joka PTM:n paikallisten kidesuuntien pohjalta tunnistaa monikiteisestä rakenteesta rakeita luokittelemalla lähellä olevat saman suuntaiset atomit samaan rakeeseen. Monikiteinen rakenne voidaan visuaalisoida värittämällä rakeiden atomit eri värein. Tällöin rakeisiin kuulumattomat atomit jäävät värjäämättä ja näin nähdään myös raerajarakenne [30].

3.4 AtomsK

AtomsK on ohjelmisto atomidatatieostojen käsittelyyn, jolla pystytään luomaan atomidatatieostoja molekyyliidynaamisiin (esim. LAMMPS) tai ab initio -simulaatioihin (esim. VASP) sekä muuntamaan tiedostot eri formaattien välillä. Luomisessa on suuri määrä vaihtoehtoja kiteisistä materiaaleista geometrisiin muotoihin ja niin edelleen. AtomsKilla voidaan myös helposti tuottaa erinäisiä kidevirheitä vakansseista dislokaatioihin ja pinousvirheisiin.

Tämän työn kannalta oleellinen AtomsK:n ominaisuus on monikiteisen rakenteen luominen. Monikiteinen rakenne AtomsKissa luodaan syöttämällä haluttu aine, rakenne ja hilavakio. Tätä käytetään siemenenä. Kiderakenteen ominaisuuksien lisäksi AtomsK tarvitsee halutun kokonaisuuden mitat ja rakeiden ominaisuudet. Yksinkertaisimmillaan rakeille riittää antaa haluttu raemäärä, jolloin rakeiden muodostus on satunnaisuuteen perustuva. Toisaalta rakeet voidaan myös määrittää itse antamalla rakeiden sijainnit ja kidesuunnat. Monikiteisen rakenteen muodostaminen perustuu Voronoi-tessellaatioon. Lähtökohtana systeemiin sijoitetaan haluttu yksikkökoppi siemenpisteisiin, joista kustakin muodostuu lopulta yksi rae. Yksikkökoppeja monistetaan siemenpisteestä ulospäin eri suuntiin kunnes monistus kohtaa toisesta suunnasta monistettavan rakenteen. Tähän kohtaan syntyy raeraja, jossa kidesuunnat eroavat toisistaan. Monistusta jatketaan kunnes koko haluttu tilavuus on täytetty [31].

Näin luotu rakenne ei suoraan vastaa realistista monikiteistä rakennetta. Tätä

varten ennen käyttöä varsinaisessa simulaatiossa saadun rakenteen energia minimoidaan LAMMPS:ssa muuttamalla atomien koordinaatteja iteratiivisesti kunnes saavutetaan energialle asetettu lopetusarvo.

4 Simulaatiot

Eri parametrien vaikutusta monikiteisen piin kasvuun ja kiderakenteeseen lähdettiin tarkastelemaan LAMMPS-simulaatioin. Ensin tarkastellaan miten saadaan muodostettua molekyyliidynaaminen simulaatio, jolla voidaan tutkia piin kasvua. Esimerkiksi varsinaisesta syötetiedostosta, jonka pohjalta simulaatiot toteutetaan on käyty yksityiskohtaisemmin läpi liitteessä A. Kasvulla haetaan sopivia parametreja sekä tarkastellaan eri simulaation valintojen vaikutusta kasvatukseen.

4.1 Monikiteisen piin kasvatus LAMMPS-simulaatioilla

Ensimmäiseksi luodaan simulaatiokoppi sekä piipohja, jolle tuodaan lisää piiatomeja. Simulaatiokopin koon valinnassa rajoittavana tekijänä on simulaatioajat. Tämän johdosta tyypilliset simulaatiokopin mitat simulaatioissa olivat välillä 60-100 Å per pohjan sivu ja noin 200 Å korkea. Jaksolliset reunaehdot asetettiin sivuille (x- ja y-koordinaateille) approksimoimaan suurempaa kidettä. Kopin pohja ja katto puolestaan asetettiin kiinteäksi reunaksi. Atomit luotiin joko Atomsilla osiossa 3.4 esitetyllä tavalla tai aikaisempien simulaatioiden tulostiedostoista leikaten.

Koska atomien välinen vuorovaikutus molekyyliidynaamisissa simulaatioissa perustuu atomien väliseen potentiaalitiedostoon, sopivan potentiaalin valinta on oleellinen osa simulaatioiden tarkkuuden kannalta. Tämän takia potentiaalin valintaa varten on tehty joitain testejä sekä kirjallisuustarkastelua, joista on tarkemmin osiossa 4.2.

Varsinaista kasvatusprosessia simuloidaan tuomalla simulaatiokopin yläosasta

piiatomeja valitulla nopeudella kohti pohjalla olevaa piikidettä. Tyypillinen kasvatusprosessi teollisessa tuotannossa on matalan paineen kemiallinen prosessi, jossa silaani (SiH_4) vuorovaikuttaa pohjan kanssa. Tämän toteutus on kuitenkin monimutkainen, koska piin vuorovaikutusten lisäksi on otettava huomioon kemialliset vuorovaikutukset silaanin ja pinnan kanssa. Tämän takia tässä työssä kasvua tarkastellaan tyhjiössä tapahtuvalla fyysisellä kasvatusprosessilla, jossa tietyin aikavälein simulaatiokopin yläosaan luodaan satunnaiseen kohtaan uusi piiatomi, jolle annetaan nopeus pohjaa kohti. Kasvatuksen kannalta oleellista on sopivien parametrien löytäminen tähän prosessiin. Tässä oleellisia parametreja ovat atomivuo pinta-alayksikköä kohti sekä atomien pintaantulonopeus.

Erittäin oleellinen parametri on myös prosessin lämpötila. Tätä varten atomeille on annetaan alkulämpötila sekä lämpötilan aikakehityksen säätelyyn asetaan termostaatti, jonka tarkoituksena on pitää lämpötila haluttuna. Lisäksi tehdään myös valinta siitä miten kiteen paineita hallitaan. Simulaatiokopin mitat voidaan joko pitää kiinteinä tai voidaan asettaa barostaatti, joka puolestaan pitää paineen vakiona, jolloin simulaatiokoppi laajenee tarvittaessa.

Simulaatiota ajetaan jonkin valitun simulaatioajan verran. Simulaatioaika valitaan sen perusteella kuinka monta atomia systeemiin tuodaan ja kuinka usein uusi atomi tuodaan.

Lopuksi valitaan mitä halutaan LAMMPS:in tulostavan. Tässä tapauksessa LAMMPS tulostaa atomitiedoston, jossa on tallennettuna kunkin atomin koordinaatit haluttuin aikavälein. Atomitiedostoa voidaan tämän jälkeen tarkastella Ovitolla, jolla voidaan tunnistaa kiderakenteita ja tarkastella prosessin aikakehitystä.

4.2 Simulaatiopotentialeista

LAMMPS:in mukana tulee suuri määrä eri aineille ja tarkoituksille tehtyjä potentiaalitiedostoja. Piin tapauksessa tarkasteltiin kahdeksaa eri potentiaalitiedostoa:

Stillinger-Weber [32], Tersoff sekä kaksi sen muokattua versiota [33–35], Edip [36], kaksi meam/spline -potentiaalia [37, 38] sekä snap-potentiaali [39]. Kullakin potentiaalitiedostolla on oma painotuksensa, jonka johdosta on oleellista ymmärtää minkä pohjalta, millaisilla rajoitteilla ja millaiseen tarkoitukseen kukin potentiaalitiedosto on parametrisoitu. Toisaalta on myös otettava huomioon tarkemman potentiaalituoma mahdollisesti huomattava laskennallinen raskaus.

Potentiaalien toimintaperiaate molekyylidynaamisissa simulaatioissa on karkeasti seuraavanlainen: simulaatio koostuu joukosta atomeja, joilla kullakin on omat koordinaattinsa. Simulaation potentiaali on jokin sopivasti muodostettu funktio, jolla voidaan laskea tällaisen systeemin potentiaalienergia. Tyypillinen potentiaali (tässä tarkasteltavista kaikki paitsi snap) muodostuu pari- ja kolmitermistä, jossa paritermi kertoo atomiparin vaikutuksen potentiaalienergiaan ja kolmitermi puolestaan kolmen atomin muodostaman vaikutuksen. Systeemin kaikki parit ja kolmikot summataan, jolloin saadaan koko systeemin energia. Potentiaalienergian pohjalta voidaan tämän jälkeen laskea kuhunkin atomiin kohdistuva voima, jota puolestaan voidaan käyttää integroidessa liikeyhtälöt, jolloin saadaan määritettyä systeemin dynaamikka [24].

4.2.1 Potentiaalın valinta

Potentiaalın valintaa varten tehtiin joitain testisimulaatioita LAMMPS:lla sekä kirjallisuustarkastelua.

Potentiaalın toiminnan tarkasteluun suunniteltiin simulaatioita, jotka antavat erilaisia kiteen ominaisuuksia, joita voidaan verrata kokeellisiin tuloksiin. Piikiteen energian minimointisimulaatioilla voidaan esimerkiksi määrittää potentiaalın ennustama hilavakio, jota voidaan vertailla kirjallisuudesta saatavaan kokeelliseen arvoon. Kiteeseen voidaan myös kohdistaa jännitteitä, jolloin voidaan laskea elastisia vakioita, joita voidaan jälleen verrata kokeellisiin arvoihin. Sulamispisteen vertailus-

sa puolestaan vertailtiin kunkin potentiaalin kirjallisuudesta [32–39] saatuja arvoja kokeellisiin. Taulukkoon I on kerätty hilavakiot sekä sulamispisteet. Hilavakion tapauksessa pienimpään virheeseen päästään SW-potentiaalilla. Sulamispisteessä SW ja muokatut Tersoffit toimivat parhaiten.

Piille itsenäisiä elastisia vakioita C_{ij} on kolme kappaletta. Nämä ovat koottuina taulukkoihin II.

Taulukko I: Potentiaalien ennustamat hilavakiot sekä sulamispisteet ja niiden vertailu kirjallisuuden kokeellisiin arvoihin

Potentiaali	Hilavakio [Å]	Virhe [Å]	Sulamispiste [K]	Virhe [K]
sw	5.430949778	-7.0733e-5	1691	4
tersoff	5.431230748	2.10237e-4	2547	860
tersoff/mod	5.429000041	-2.02047e-3	1681	-6
tersoff/modc	5.433560137	2.539626e-3	1687	0
edip	5.430497766	-5.22745e-4	1370	-317
meam/spline	5.430545672	-4.74839e-4	1250	-437
meam/s2	5.431141222	1.20711e-4	?	?
snap	5.474051302	0.043030791	?	?
Kokeellinen	5.431020511 [40]		1687 [40]	

Lisäksi koska tarkoituksena on tarkastella piin kasvua, tehdään myös kasvustesti. Edellisten testien pohjalta valitaan tähän testattavaksi potentiaalit SW, Tersoff/mod, Tersoff/mod/c sekä Edip. Testeissä luodaan $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$ -kokoinen simulaatiokoppi, jonka pohjalle luodaan piikide. Ylhäältä tuodaan lisää piiatomeja kohti pohjan piikidettä. Simulaatiot toteutetaan eri lämpötiloin 50 K askelein välillä 300 K - 1800 K. Ovitolla tunnistetaan kiderakenteessa olevat atomit sekä alussa että lopussa. Kasvun mittariksi verrataan kuinka paljon kiderakenteessa olevien atomien

Taulukko II: Elastiset vakiot ja niiden vertailu kokeellisiin arvoihin

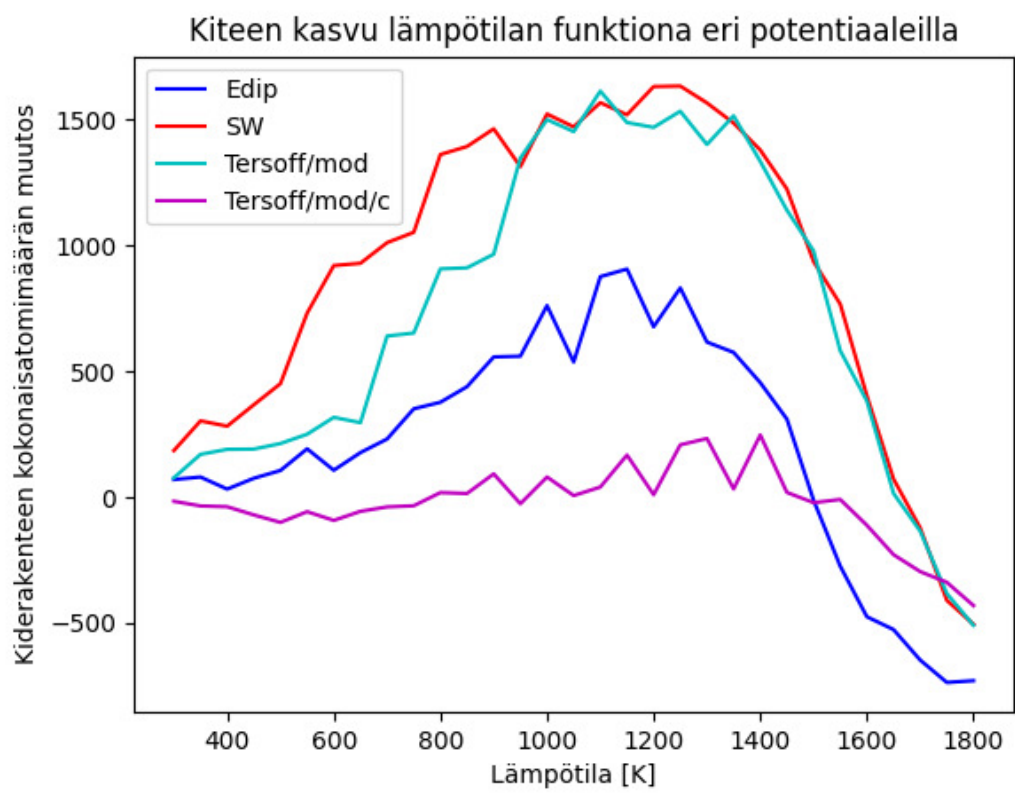
Pot.	C11 [GPa]	C12 [GPa]	C44 [GPa]	Δ C11 [GPa]	Δ C12 [GPa]	Δ C44 [GPa]
sw	151.424	76.422	56.449	-14.276	12.522	-23.151
tersoff	121.705	85.809	10.310	-43.995	21.909	-69.29
ters/mod	166.374	65.302	77.106	0.674	1.402	-2.494
ters/modc	172.574	64.569	81.285	6.874	0.669	1.685
edip	171.991	64.716	72.752	6.291	0.816	-6.848
meam/spline	165.429	82.298	71.744	-0.271	18.398	-7.856
meam/s2	139.365	75.686	58.753	-26.335	11.786	-20.847
snap	128.159	75.377	70.850	-37.541	11.477	-8.75
Kokeellinen	165.7 [40]	63.9 [40]	79.6 [40]	-	-	-

määrä muuttuu. Kuvassa 8 on esitetty tähän valituilla neljällä potentiaalilla kiteisen osan atomimäärien muutos lämpötilan funktiona. SW ja Tersoff/mod toimivat kasvun kannalta hyvin saman kaltaisesti. Tersoff/mod/c-potentiaalilla puolestaan systeemin tuodut uudet atomit asettuivat amorfiseen rakenteeseen pohjan päälle. Edip-potentiaali puolestaan jäi näiden väliin ja kuvassa voidaan huomata kyseisen potentiaalinn ennustama alhaisempi sulamispiste.

Lopulta testien ja kirjallisuustarkastelun pohjalta potentiaaliksi seuraavia testejä varten valittiin Stillinger-Weber. SW on laajalti käytössä oleva potentiaali piille. Potentiaali on kohtuullisen yksinkertainen, joten se ei ole laskennallisesti erityisen raskas mutta sen ennustamat tulokset testin lämpötila-alueella kiteisellä piillä on kohtuullisen hyvä.

4.2.2 Stillinger-Weber

Varsinaisissa kasvatusta tarkastelevissa simulaatioissa käytettiin SW-potentiaalia. SW-potentiaalilla LAMMPS laskee systeemin potentiaalienergian yhtälön (9) mu-



Kuva 8: Kiderakenteen kasvu lämpötilan funktiona neljällä eri potentiaalilla

kaisesti [26, *pair_style sw*].

Yhtälö (10) antaa atomiparin potentiaalienergian atomien välisen etäisyyden r_{ij} funktiona. A, B, p ja q ovat paritermin yksiköttömiä parametrejä. ϵ on energian skaalaustermi (eV), σ puolestaan etäisyyden skaalaustermi (Å) ja a määrittää etäisyyden, jota pidempiä vuorovaikutuksia ei enää oteta huomioon.

Yhtälö (11) puolestaan antaa atomikolmikon potentiaalienergian etäisyyksien ja atomien välisten kulmien pohjalta. $\lambda, \cos \theta_0$ ja γ ovat kolmitermin yksiköttämät parametrit. ϵ ja σ jälleen energia- ja etäisyysparametri sekä a leikkausetäisyys.

Nämä parametrit luetaan potentiaalitiedostosta ja naapurilistan mukaisesti kaikki pari- ja kolmitermit summataan, jolloin saadaan koko systeemin potentiaalienergia [26, 32].

$$E = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (9)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij} \epsilon_{ij} \left(B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) &= \lambda_{ijk} \epsilon_{ijk} (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0,ijk})^2 \\ &\cdot \exp \left(\frac{\gamma_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\gamma_{ik} \sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik} \sigma_{ik}} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

4.3 Simulaatioparametreista

Kasvuun vaikuttavat monet eri kasvun parametrit. Parametrien vaikutusta lähdettiin tarkastelemaan luomalla Atomskilla monikiteinen rakenne pohjalle. Rakenne minimoitiin ensin LAMMPS:in energian minimoinnilla. Liitteen A mukaisella syötetiedostolla suoritettiin kasvatussimulaatioita muuttaen parametreja. Simulaation kannalta tärkeimmät parametri ovat lämpötila, atomien tuontiväli sekä atomeille annettu nopeus. Lisäksi pohjan substraatin pinta-ala vaikuttaa, koska samalla aikavälillä eri kokoisella substraatilla pinta-alayksikköä kohti tuleva atomimäärä on

eri.

4.3.1 Atomivuo

Ensimmäisenä tarkastellaan miten atomivuo pinta-alayksikkö kohti vaikuttaa kasvuun. Pohjan substraatti on Atomskilla luotu monikiteinen piikide mitoilla $N \times N \times 25 \text{ \AA}^3$. Simulaatiot tehdään kuudella eri pohjan pinta-alalla: $N = 50, 60, 70, 80, 100 \text{ \AA}$. Atomeja tuodaan systeemiin niin, että kullakin pinta-alalla piipohjan paksuus tuplantu (25 \AA kaksinkertaistuu 50 \AA :iin). Aika-väli t_d määrää kuinka usein kopin yläosaan luodaan uusi piiatomi ja se määrää täten atomivuon. Kullakin pinta-alalla toistetaan simulaatiot seitsemällä aika-välillä: $t_d = 25, 50, 100, 200, 300, 400, 1000 \text{ fs}$. Kaikki simulaatiot toteutettiin lämpötilassa $T = 900 \text{ K}$.

Kuvassa 9 on esitettyä datapisteet eri vuon aikaväleillä ja pohjan pinta-aloilla. Kasvun tarkastelua varten lopputilanteesta tunnistetaan kiderakenteessa olevat atomit. Kasvun mittarina käytetään timanttirakenteessa olevien atomien osuutta kokonaisatomimäärästä. Osa atomeista sijaitsee raerajoilla (eivät siis kuulu kiteiseen rakenteeseen) sekä pinnalla. Näitä atomeja algoritmi ei tunnista kiderakenteeseen. Hyvin kasvanut monikiteinen rakenne päättyy n. 90 %:n osuuksiin kiderakenteessa olevista atomeista.

Datapisteisiin sovitettiin funktio

$$K(A_p, t_d) = \frac{a}{A_p} + \frac{b}{t_d} + c$$

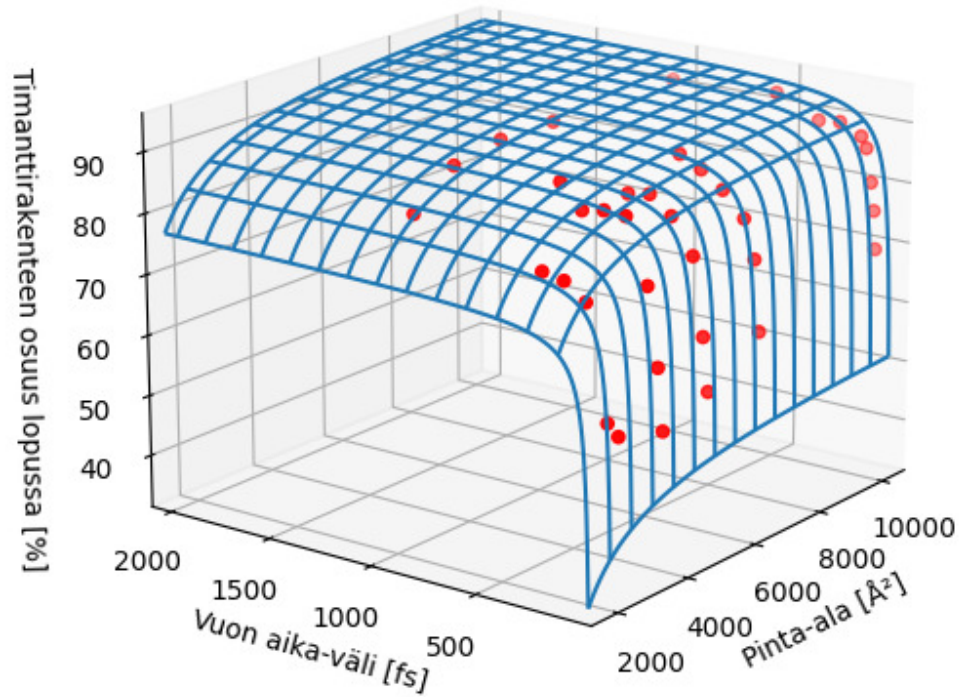
jossa a , b ja c ovat sovituspärametrit, K on kasvun mittari, joka puolestaan on pohjan pinta-alan A_p ja atomien tuontivälin t_d funktio. Sovituksesta saadaan

$$K(A_p, t_d) = -\frac{31531,3 \text{ \AA}^2}{A_p} - \frac{882,6 \text{ fs}}{t_d} + 98,085$$

Tämä pinta on myös kuvassa 9. Näiden pohjalta saadaan seuraaville testeille sopiva vuo valitulle pohjalle ja sen pinta-alalle.

Tarkasteltaessa esimerkiksi suurinta testattua pohjaa ($100 \times 100 \text{ \AA}^2$) 90 prosenttia saavutetaan jo n. 180 fs:n vuon aika-välillä ja pidemmällä aika-väleillä eroa ei

Kiteisen rakenteen kasvu atomivuon ja pinta-alan funktiona



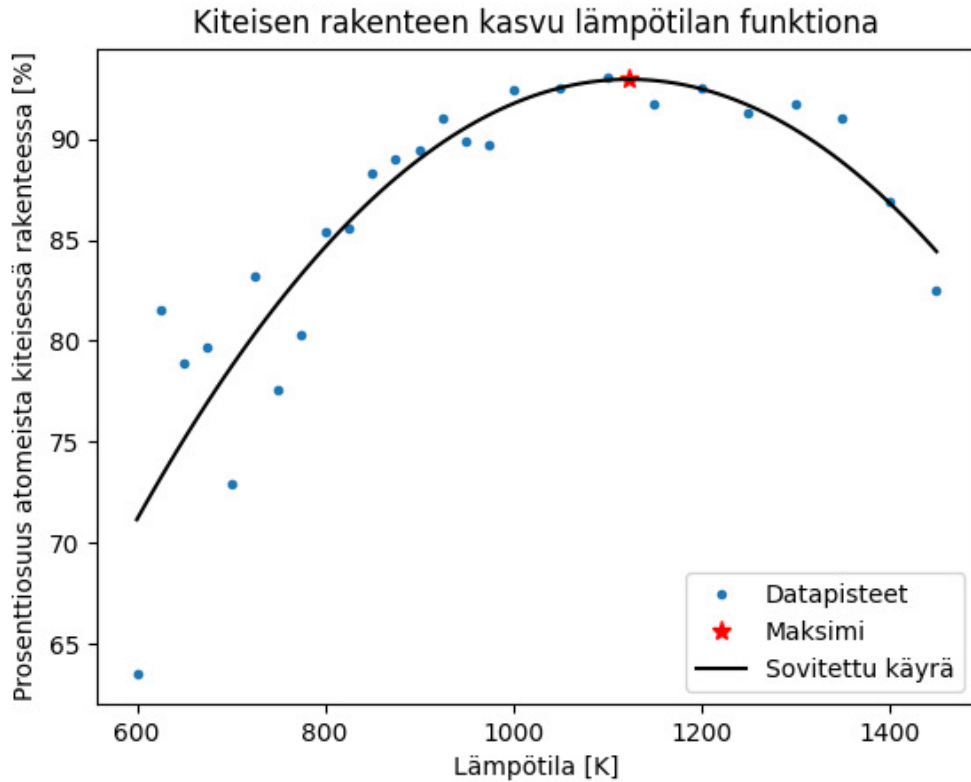
Kuva 9: Prosenttiosuus kiteisessä rakenteessa simulaation lopussa pinta-alan ja atomien tuontivälin funktiona 900 K kasvatuslämpötilassa

juurikaan ole havaittavissa mutta simulaatioiden varsinainen laskenta-aika kasvaa merkittävästi, joten aikavälin valinnassa ainakin simulaation kasvun kannalta on oleellista ottaa tämä huomioon.

4.3.2 Lämpötila

Lämpötilan vaikutuksen testaamiseen käytettiin edellisen osion pohjaa $60 \times 60 \times 25 \text{ \AA}^3$. Tälle pohjan pinta-alalle valittiin sopiva vuon aika-väli edellisen osion testien pohjalta (250 fs). Jälleen atomeja tuotiin riittävästi tuplaamaan paksuus. Simulaatiot toistettiin lämpötilavälillä 600 K - 1450 K 25 K:n askelein.

Datapisteet sekä niihin sovitettu toisen asteen yhtälö löytyy kuvasta 10. Näillä



Kuva 10: Prosenttiosuus atomeista kiteisessä rakenteessa simulaation lopussa eri lämpötiloilla ja niihin sovittettu käyrä

parametreilla ja tällä potentiaalilla hyvän monikiteisen rakenteen kasvun lämpötila-alue on karkeasti välillä 900-1200 K ja maksimi sovitukselta asetuu lämpötilalle 1120 K. Pisteisiin sovitetuksi käyräksi saadaan

$$P_k = -0,0000796187T^2 + 0,178817T - 7,46444,$$

joka antaa kiteisessä rakenteessa olevien atomien prosenttiosuuden P_k lämpötilan T funktiona.

4.3.3 Atomien nopeus

Ylhäältä tulevien atomien nopeudella on myös vaikutus kasvuun. Erityisesti liian suurella nopeudella tulevat atomit vaikuttavat jopa tuhoisasti pohjaan. Tätä varten

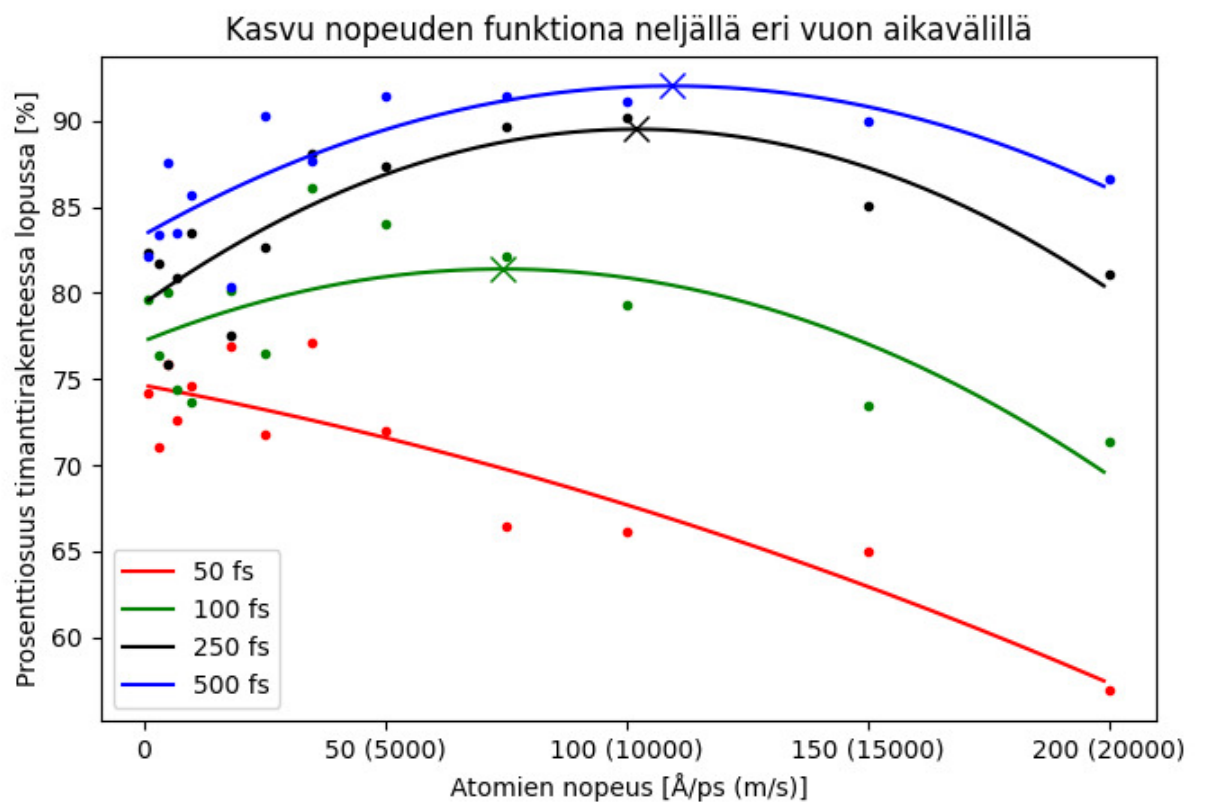
on oleellista hakea sopivaa nopeutta simulaatioon. Jälleen testit suoritetaan käyttäen $60 \times 60 \times 25 \text{ \AA}^3$ -pohjaa. Kullekin atomille annetaan suoraan alaspäin nopeus v_z väliltä $1 \text{ \AA/ps} - 200 \text{ \AA/ps}$. Simulaatiot toistetaan neljällä eri vuon aikavälillä.

Kuvaan 11 on koottu datapisteet neljältä eri aikaväliltä. Lyhyet aikavälit (50 fs punainen ja 100 fs vihreä) osion 4.3.1 testien pohjalta johtavat huonoon kasvuun ja nopeudella ei saada parannusta tähän. Erityisesti lyhimmillä aikavälillä kasvu lähtee suoraan heikkenemään nopeutta kasvattaessa. Pisteisiin on sovitettu toiseen asteen yhtälöt ja niihin on merkattu rastilla kunkin vuon aikavälin maksimit. Tässä voidaan huomata maksimin siirtyvän korkeampiin nopeuksiin atomivuon harventuessa, jonka taustalla on kenties jokin optimaalinen pinta-alayksikköä kohti tuleva energia.

Simulaatioissa käytettyjen nopeuksien vertailua todelliseen fysikaalisen kasvuprosessiin voidaan tehdä esimerkiksi tarkastelemalla piin sulamispisteen lämpötilassa olevan ideaalin piikaasun nopeuksien Maxwell-Boltzmannin jakaumaa. Sen mukaan todennäköisin piiatomin nopeus noin 1000 m/s , joka asettuu kuvassa 11 nopeuksien alkupäähän. Tällöin atomien energia on 0.1 eV :n luokkaa. Todellisessa tilanteessa tämä vastaisi kasvuprosessia, jossa piikaasun lähde on haihtuvat piiatomit. Toisaalta fysikaalisen kasvuprosessin piilähde voi olla myös lähdepinnan pommitus (sputterointi), jolloin pinnasta irtoavat atomit matkustavat kohti kasvualustaa. Tällaisten atomien energia on tyypillisesti korkeampi kuin haihtuvien piiatomien. Energia on karkeasti välillä $1-100 \text{ eV}$ [41], joka liike-energiana vastaisi karkeasti nopeuksia väliltä $2000-20000 \text{ m/s}$. Nämä eri menetelmät johtavat erilaisiin kasvuihin ja molemmilla on omat hyötynsä ja haittansa, joten kuvan 11 mukaiset maksimit eivät välttämättä johda lopulta optimaalisen kasvuun [41].

4.4 Monikiteinen pii ei-monikiteiseltä pohjalta

Aikaisemmissa testeissä tarkasteltava kasvu oli saman kiteisen rakenteen jatkamista. Näissä simulaatioissa ei täten päästä tarkastelemaan monikiteisen rakenteen muo-



Kuva 11: Atomien nopeuden vaikutus kasvuun eri atomien tuontiväleillä (merkattu eri värein).

dostumista. Tätä varten lähdettiin testaamaan miten saataisiin monikiteinen kasvu pohjalta, joka ei jo valmiiksi ole monikiteisessä rakenteessa.

4.4.1 Kidevirheet

Ensimmäisenä yrityksenä lähdettiin tarkastelemaan erilaisten kidevirheiden ja pinnan virheiden vaikutusta. Yhtenäiskiteinen piipohja luotiin ensin Atomskillä ja siihen tuotettiin samalla ohjelmalla kidevirheitä ja jälleen pohja asetettiin LAMMPS:issa kopin alaosaan ja ylhäältä tuotiin piiatomeja sopivaksi todetuilla parametreilla.

Kidevirheet ovat poikkeamia säännölliseen kiderakenteeseen. Pistemäisissä virheissä on yksittäisten atomien poikkeamia rakenteessa. Esimerkiksi voidaan poistaa yksittäinen atomi, jolloin aukko on kiteen pistemäinen virhe. Toisaalta voidaan myös laittaa ylimääräinen atomi paikkaan, johon puhtaassa rakenteessa ei kuulu atomia. Viivamaisista virheistä tyypillisiä esimerkkejä puolestaan ovat ruuvi- ja särmädislokaatiot [2, 1.7].

Testissä tarkasteltiin sekä muutamia kidevirheitä sisältäviä pohjia että suuria määriä pinnan virheitä sisältäviä. Ajatuksena oli, että pinnan virheet mahdollisesti muuttaisivat paikallisesti kidesuuntaa siten, että monikiteistä rakennetta syntyisi. Kuitenkin kaikissa testatuissa tapauksissa lopputuloksena oli yhtenäisen kiteen kasvaminen hyvillä parametreilla.

4.4.2 Amorfinen kerros

Havaintona tehtyjen simulaatiojen pohjalta oli, että hyvät parametrit johtivat yhtenäisen kiteen kasvuun ja puolestaan huonoilla parametreilla uudet atomit eivät asettuneet kiteiseen rakenteeseen. Seuraavana ideana monikiteisen kasvattamiseen ei-monikiteiseltä pohjalta oli amorfisen kerroksen lisääminen pohjaan ja tuoda atomeja hyvillä parametreilla tähän amorfiseen pintaan.

Amorfinen pii on piin esiintymismuoto, jossa ei havaita säännöllistä, toistuvaa

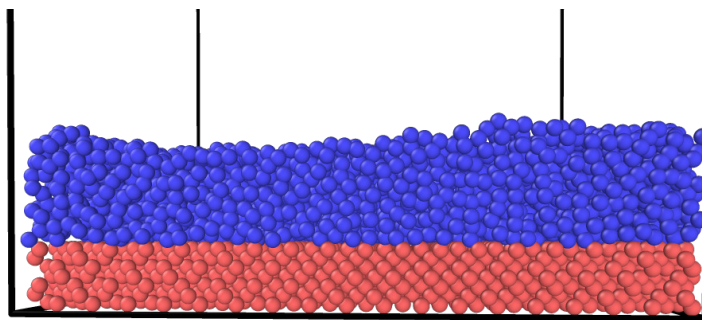
rakennetta. Piiatomin paikat eivät kuitenkaan amorfisessa rakenteessa ole täysin satunnaisia, joten amorfisen rakenteen luominen simulaatioita varten on ei-triviaali ongelma. Sopivien parametrien hakuprosessissa syntyy usein säännöllisestä kiderakenteesta poikkeavaa piitä parametrien ollessa huonot. Tällaisista simulaatiosta voidaan leikata sopivan kokoinen palanen, jota voidaan käyttää pohjan luomiseen.

Pohja muodostettiin seuraavasti: pohjimmaisena on $100 \times 100 \times 10 \text{ \AA}^3$ kokoinen yhtenäiskiteinen piikide, aikaisemmista simulaatioista valitaan ja leikattiin sopiva $n \cdot 100 \times 100 \times 15 \text{ \AA}^3$ kokoinen amorfinen palanen. Palaset yhdistetään ja niille suoritetaan LAMMPS:lla energian minimointi. Kuvassa 12 on esimerkki tällaisesta pohjasta.

Pohjalle asetetaan 900 K lämpötila. Uusi atomi tuodaan systeemin yläosaan satunnaiseen paikkaan 250 fs:n välein. Suurin osa nopeudesta annetaan alaspäin $v_z = -1 \text{ \AA/ps}$ mutta atomille annetaan myös hieman pinnan suuntaista nopeutta (väliltä $-0,05$ ja $0,05 \text{ \AA/ps}$).

Pohjan paksuus siis alussa on $n \cdot 25 \text{ \AA}$ ja siinä on $n \cdot 12500$ piiatomia. Systeemiin tuodaan 87500 uutta atomia, jolloin lopullisen piirakenteen paksuus on $n \cdot 200 \text{ \AA}$. Simulaatioajaksi laitetaan 23000000 aika-askelta, joka vastaa 23 nanosekuntia. Tässä ajassa 250 fs välein tuotavat atomit ehtivät kaikki pohjaan. Simulaatioon kuluva aika tällaisessä simulaatiossa 160 laskentaydintä käyttäen on noin vuorokauden.

Kasvuprosessia voidaan visualisoida Ovitolla. Kuva kasvusimulaation tilanteesta simulaation puolivälistä esitettynä on kuvassa 13 ja rakeiden muodostumisesta on koottuna kuvaan 15 tilanne kuudella eri ajankohdalla. Noin puoleen väliin asti ($n \cdot 100 \text{ \AA}$ paksuuteen) kasvu jatkaa alussa päällimmäisenä ollutta amorfista rakennetta. Tästä eteenpäin voidaan nähdä joitain yksittäisiä pieniä kiteisiä rakeen alkujia (kuva 15 (a,b)). Kasvun jatkuessa rakeen alut kasvavat ja lopulta kohtaavat muita rakeita ja monikiteinen rakenne muodostuu (15 (c,d)). Myös rakeiden alapuolella olevia atomeja yhtyy kiteiseen rakenteeseen ja rakeet kasvavat paikoitellen osittain myös alaspäin. Lopulta 900 K lämpötilassa monikiteisen rakenteen osuus koko pak-

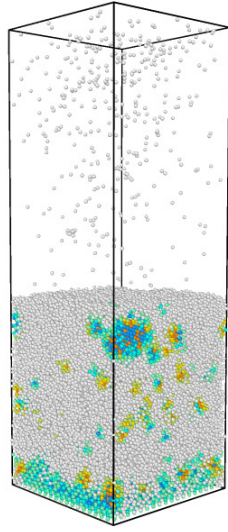


Kuva 12: Esimerkki pohjasta kasvatussimulaatioita varten, punaisella kiteinen osuus ja sinisellä amorfinen

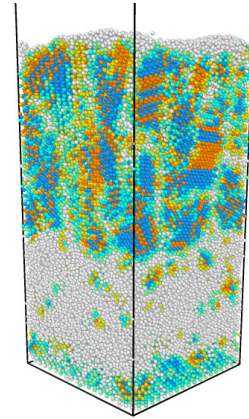
suudesta on reilu 100 \AA (yli puolet) ja loput kaikkein pohjimmaista yhtenäiskidettä sekä amorfista rakennetta. Lopputilanne esitettynä kuvassa 14.

4.4.3 Lämpötilan vaikutus rakeisiin

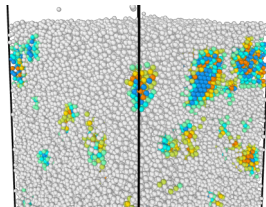
Edellisessä osiossa mainittu simulaatio toistettiin lämpötiloilla 700 K sekä 800 K . Tarkasteltaessa näiden kolmen lämpötilan lopputuloksia havaittiin eroavaisuuksia rakeiden koossa. Tämän johdosta tehtiin useampia simulaatioita. Kustakin simulaatiosta tunnistettiin Ovitolalla monikiteisen osuuden rakeet. Ovito antaa atomien määrän ja kidesuunnan kullekin rakeelle. Kullekin simulaatiolle lasketaan rakeisiin kuuluvien atomien keskiarvo sekä mediaani. Nämä ovat koottuna taulukkoon III sekä kuvaan 16. Visuaalisesti sekä taulukosta voitiin havaita satunnaisuutta rakeisiin liittyen ja lämpötilasta riippumatta saatiin monikiteisiä rakenteita, joissa muutama erityisen suuri rae johtaa korkeaan keskiarvoon mutta samalla löydetään myös suuri määrä pieniä rakeita, jolloin mediaani on pieni. Toisaalta saatiin myös simulaatioita, joissa raekokojen välillä oli pienempää vaihtelua. Karkea yhteys reakoolla ja kasvatuslämpötilalla on havaittavissa (korkeammat lämpötilat johtavat suurempiin raekokoihin).



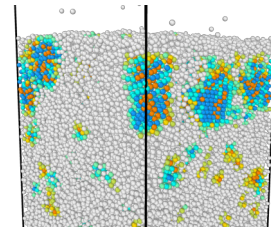
Kuva 13: Kasvatussimulaatio simulaation puolivälissä lämpötilalla 900 K, kiderakenteessa olevat atomit väritettynä



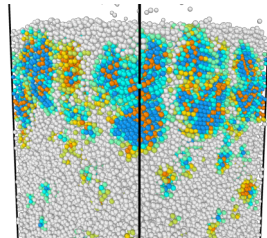
Kuva 14: Kasvatussimulaation lopputilanne, 900 K, kiderakenteessa olevat väritettynä (sininen kuutiollinen timantti, oranssi heksagoninen timantti)



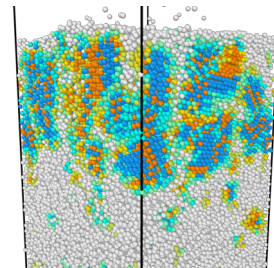
(a) Ensimmäiset kiteiset atomirykelmät muodostuvat



(b) Rakeet kasvavat sekä uusia rakeita syntyy edelleen



(c) Rakeet kohtaavat toisia rakeita ja raerajoja alkaa muodostua



(d) Kiderakenne on muodostunut

Kuva 15: Rakeiden kehittyminen kasvusimulaation aikana

Taulukko III: Monikiteisestä rakenteesta tunnistetut rakeet ja niiden atomimäärien keskiarvot ja mediaanit eri lämpötiloilla

T (K)	Rakeita	Keskiarvo (atomia rakeessa)	Mediaani (atomia rakeessa)
700	28	703	205
800	28	394	170
800	24	704	198
800	12	1972	430
900	51	681	163
900	26	1456	543
900	20	2077	409

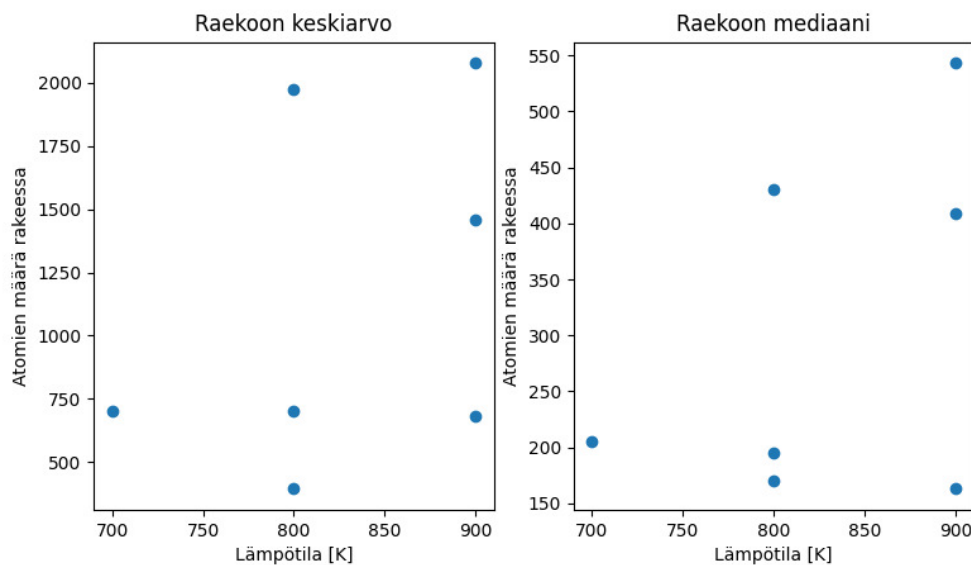
Tarkastelussa on otettava huomioon simulaatiokopin pieni koko. Hyvin pieniki- teisen monikiteisen piin raekoko on lähellä koko simulaatiokopin mittoja. Toisaal- ta simulaatiot kattavat monikiteisen rakenteen kannalta pitkälti vain kasvun alku- vaiheen, joten tarkasteltava raerakenne mahdollisesti poikkeaa kasvun myöhemmän vaiheen raerakenteesta, jossa mahdollisesti havaittaisiin vähemmän vaihtelua.

Näistä korkeammilla lämpötiloilla (1000 K simulaatioilla) havaittiin pohjan (ku- va 12) amorfisten atomien hakeutuvan aivan pohjalla olevaan kiderakenteeseen si- mulaation alkuvaiheessa, jolloin pohja oli pitkälti yhtenäisessä kiderakenteessa kun atomivuo saavuttaa pohjan. Kasvu jatkoi pohjaan muodostunutta kiteistä raken- netta, joten matalampien lämpötilojen kaltaista monikiteistä rakennetta ei pääse syntymään.

4.4.4 Simulaatiokopin painekontrolli

Kasvatuksen aikana piikiteeseen muodostuu jännitteitä. Jännitteitä voidaan kontrol- loida barostaatilla, joka pyrkii pitämään paineen halutussa arvossa, jolloin simulaa- tiokoppi pääsee laajenemaan. Ilman barostaattia puolestaan simulaatiokoppi pysyy kiinteänä.

Simulaatio 900 K lämpötilassa ja aikasemmin käytetyllä $100 \times 100 \times 25 \text{ \AA}^3$ -pohjalla



Kuva 16: Lämpötilan vaikutus raekokoon

toistettiin barostaalilla sekä ilman sitä pitäen satunnaisuuteen hyödyntävien kommentojen (lämpötilojen luonti, uuden atomin tuominen kopin yläosan satunnaiseen paikkaan) siemenluvut simulaatioiden kesken samana pienentämään satunnaisuuden vaikutusta lopputulokseen. Painekontrollin vaikutusta kasvaneeseen monikiteiseen rakenteeseen tarkasteltiin vertailemalla simulaatioita. Barostaatilla simulaatiokoppi lopussa oli laajentunut $0,6 \text{ \AA}$ x-suunnassa sekä $0,4 \text{ \AA}$ y-suunnassa. Visuaalisesti tarkastellessa raerakenteessa havaitaan näiden kahden välillä myös joitain eroja mutta koska monikiteisen rakenteen muodostuminen on monimutkainen prosessi, on vaikeaa tehtyjen simulaatioiden perusteella sanoa kuinka paljon tämä vaikuttaa loppulliseen raerakenteeseen.

5 Simulaatioiden ja teoreettisen mallin yhdistäminen

Osiossa 2.4 esitetyn mallin [16] avulla voidaan arvioida simulaatioiden monikiteisten rakenteiden ominaisvastuksia. Raerajan ominaisvastus saadaan laskettua yhtälöstä (8), joka kuvan 5 mukaisella potentiaalivallilla saadaan muotoon

$$\rho_{gb} = q^2 W_{gb} \frac{4\pi m^* kT}{h^3} \exp\left(\frac{-\xi}{kT}\right) \frac{\exp(-b_1)}{1 - c_1 kT} \frac{\left(1 + c_1 kT \frac{N_G W_{gb}}{Q_t}\right)}{\left(1 + \frac{N_G W_{gb}}{Q_t}\right)} \quad (12)$$

jossa b_1 ja c_1 ovat

$$b_1 = \frac{4\pi W_{gb}}{h} \sqrt{2m^* q\phi}$$

$$c_1 = \frac{2\pi W_{gb}}{h} \sqrt{\frac{2m^*}{q\phi}}$$

Lukuarvot q (varaus), m^* (varauksenkuljettajan efektiivinen massa), k (Boltzmannin vakio), h (Planckin vakio), E_C (johtovyön pohjan energia), E_F (Fermi-tason energia), N_G (ajautumattomien piristeatomien konsentraatio), Q_t (loukkutilojen tiheys), ϕ (raerajan vallin potentiaali) otettiin kirjallisuudesta (katso taulukko 5) [17]. Lämpötilaksi T asetetaan sopiva arvo ja simulaatioiden puolelta saadaan arvio raerajan leveydelle W_{gb} .

Koko monikiteisen rakenteen (malli kuvassa 17) keskimääräiselle ominaisvastukselle saadaan arvio painottamalla yhtälöstä (12) saatua raerajan ominaisvastusta ja kirjallisuudesta saatua rakeen (yhtenäiskiteisen piin) ominaisvastusta simulaatioista arvioidulla rakeen ja raerajan koolla W_g ja W_{gb}

$$\rho = \frac{W_g}{W_G + W_{gb}} \rho_g + \frac{W_{gb}}{W_g + W_{gb}} \rho_{gb} \quad (13)$$

Simulaatioista määritetään keskimääräinen raekoko seuraavasti: Oviton raeanalyysissä saadaan lista tunnistetuista rakeista ja niihin kuuluvien atomien lukumäärä, jos rakeen ajatellaan olevan kuutio voidaan arvioida raekokoa tarkastelemalla

kuinka monta timanttirakenteen yksikkökoppia (kuutiollinen rakenne, jonka hilavakio $a = 5,4301 \text{ \AA}$ ja jossa 8 atomia) tarvitaan raeraja-analyysin antaman rakeen atomimäärään.

Keskimääräisen raerajan paksuuden määrittämiseksi muodostetaan raerakenteen yksikkökoppi, joka koostuu kuvan 18 mukaisista osista seuraavasti: kussakin yksikkökopissa on yksi rae, jonka kolmella tahkolla on täysikokoinen raja A -tyyppinen raeraja, jonka se jakaa suoraan vieressä olevan rakeen kanssa. Jos rajat A sijoituvat esimerkiksi raekuution etu-, sivu- ja pohjatahkolle, tällöin viistossa olevien rajojen atomit katetaan kolmella raja B:llä, jotka täyttävät etu- ja pohjatahkon, sivu- ja pohjatahkon sekä sivu- ja etutahkon nurkissa olevat alueet. Lisäksi vielä tarvitaan yksi raja C, joka kattaa etu-, sivu- ja pohjatahkon nurka-alueen. Oviton raeraja-analyysistä voidaan lisäksi laskea rakeissa olevien atomien osuus kokonaisuatomimäärästä, jolloin voidaan arvioida rakeen tilavuuden osuus raerakenteen yksikkökopista ja täten laskea keskimääräisellä raekoolla yksikkökopin tilavuus, josta puolestaan voidaan määrittää keskimääräinen raerajan paksuus W_{gb} .

Rakeen sekä raerajan paksuudet määritettiin osiossa 4.4.3 esitetyille rakenteille (taulukko III), jolloin voidaan tarkastella kasvatuslämpötilan vaikutusta raerakenteeseen ja täten ominaisvastukseen. Taulukkoon IV on koottu simulaatioista määritetyistä rakeiden ja raerajojen koista lasketut keskiarvot eri kasvatuslämpötiloilla. Loput laskuihin tarvittavat arvot ovat esitettynä taulukossa V, jonka arvot saadaan kaavaan liittyvästä artikkelista [42] paitsi kiteisen piin ominaisvastus tarkesteltavalla piristekonsentraatiolla [43, 44].

Kuvassa 19 on esitettynä vasemmalla simulaatioista määritetyt keskimääräiset raerajojen paksuudet ja niihin sovitettu suora, jolloin saadaan kasvatuslämpötilalle T_K ja raerajan paksuudelle W_{gb} yhteys

$$W_{gb} = -0,00631772 \text{ \AA/K} \cdot T_K + 10,049171 \text{ \AA},$$

Lisäksi oikealla on esitettynä näiden pohjalta laskettu keskimääräinen raeraja-alueen

Taulukko IV: Kolmella eri kasvatuslämpötilla saadut monikiteiset rakenteet ja niistä arvioidut keskimääräiset raekoot sekä raerajan paksuudet

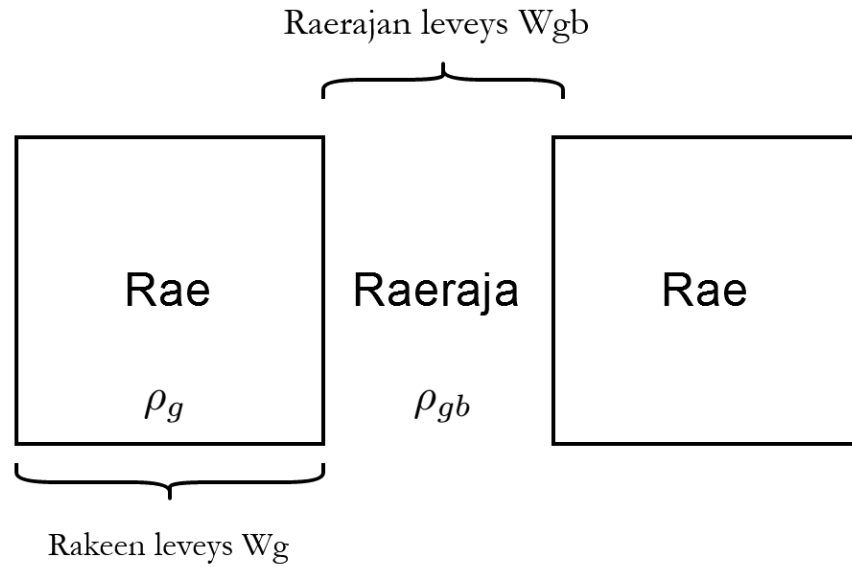
Lämpötila [K]	Raekoko [Å]	Raerajan paksuus [Å]
700	23,1	5,6
800	23,8	5,1
900	30,2	4,3

ominaisvastus. Kuvassa 20 puolestaan on esitettyä samoista simulaatioista määritetyt keskimääräiset raekoot eri kasvatuslämpötiloissa ja niihin sopiva käyrä, jolloin raekoon W_g ja kasvatuslämpötilan T_K välille saadaan yhteys

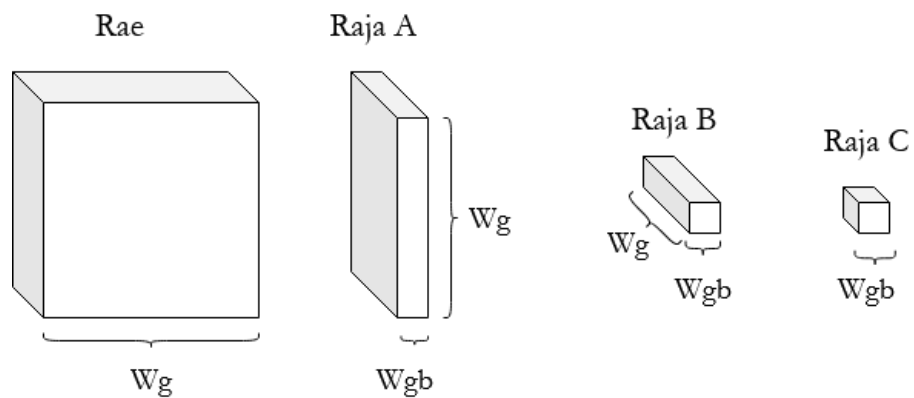
$$W_g = 0,0674978 \text{ Å} \cdot 1,0235827866127534^{T_K - 700 \text{ K}} + 23,0902 \text{ Å},$$

Lopulta kuvaan 21 on laskettu koko raerakennealueen ($W_g + W_{gb}$) ominaisvastus saatujen keskimääräisten raerakennepaksuuksien funktiona.

Simulaatioista saadun raerajan paksuus pienenee kasvatuslämpötilan kasvaessa (tällä lämpötilavälillä) ja raerajan paksuuden kasvaessa puolestaan ominaisvastus kasvaa. Tämän lisäksi lämpötilan kasvaessa havaitaan myös raekoon kasvavan. Matalilla lämpötiloilla siis saadaan suurempia raerajoja sekä pienempiä rakeita, jolloin huomattavasti korkeamman ominaisvastuksen raeraja (rae 10^{-2} - raeraja 10^1) painottuu keskimääräisessä ominaisvastuksessa enemmän (kaava 13) ja päinvaistoin korkeilla lämpötiloilla, joissa suuret rakeet ja pienet raerajat johtavat pienempiin ominaisvastuksiin (kuva 21).



Kuva 17: Malli raerakenteesta koostuu toistuvista rakeista leveydellä W_g sekä raeraja-alueista leveydellä W_{gb} , joille ominaisvastukset ρ_g saadaan kiteisen piin ominaisvastuksesta ja ρ_{gb} Mandurahin mallin kaavasta [16]

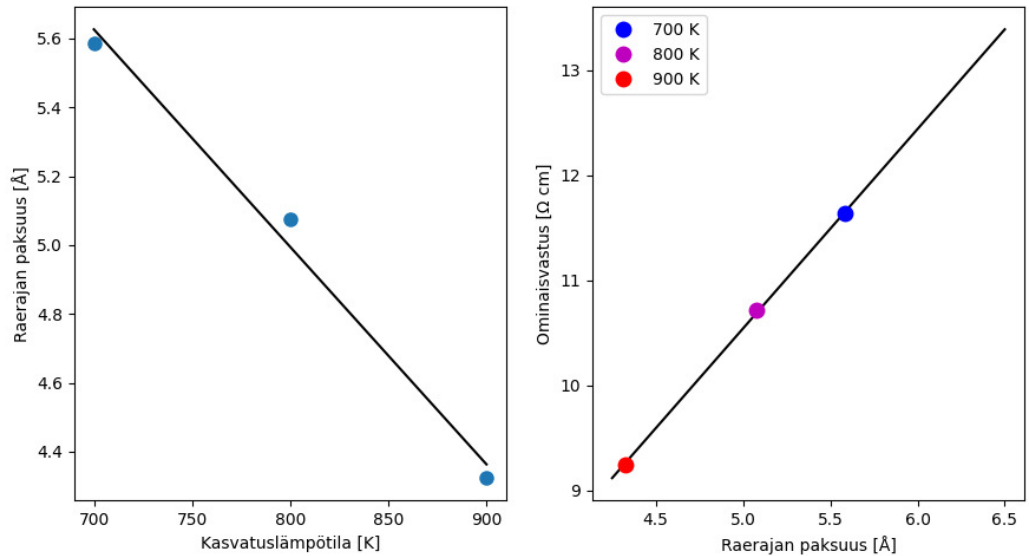


Kuva 18: Raerakenteen yksikkökopin osat

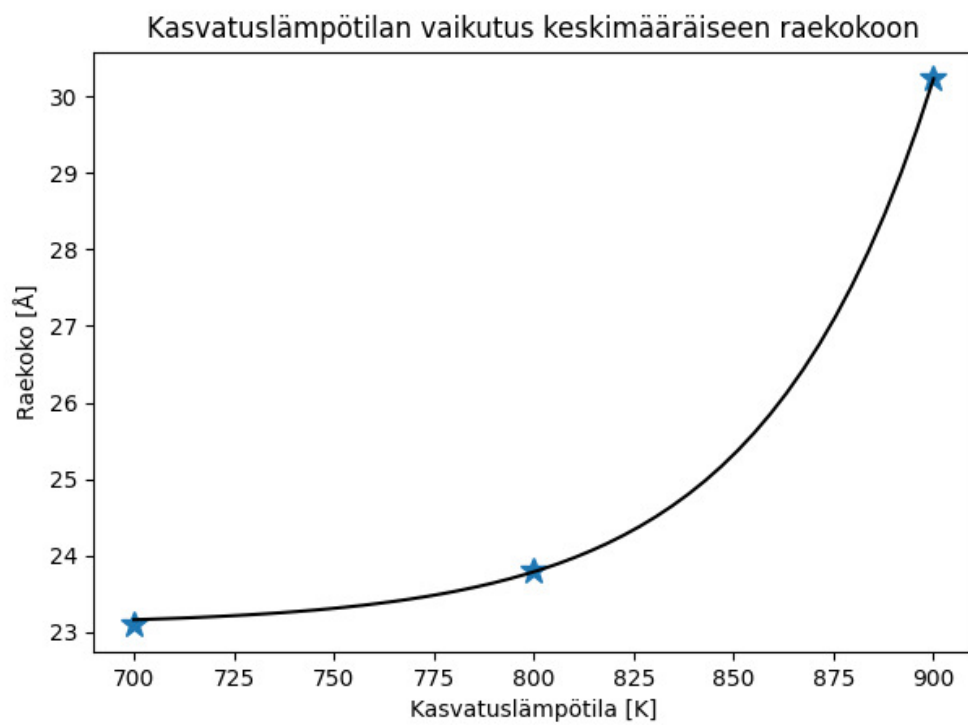
Taulukko V: Laskuihin käytetyt arvot

Varaus	q	$1,602 \cdot 10^{-19}$ C [40]
Effektiivinen massa	m_{ef}	$0,225 \cdot 9,109383 \cdot 10^{-31}$ kg [40, 42]
Boltzmannin vakio	k	$1,3806485 \cdot 10^{-23}$ J/K [40]
Lämpötila	T	300 K
Planckin vakio	h	$6,62607 \cdot 10^{-34}$ Js [40]
Johtavuusvyön reunan energia suhteessa Fermi-tason energiaan	ξ	$0,05 \cdot 1,60217 \cdot 10^{-19}$ J [42]
Vallin potentiaali	ϕ_{gb}	0,66 V [42]
Loukkutilojen tiheys	Q_t	$2,4 \cdot 10^{12}$ cm ⁻² [42]
Piristeatomien konsentraatio	N_G	$5 \cdot 10^{18}$ cm ⁻³ [42]
Rakeen sisäinen ominaisvastus	ρ_g	0,00894363 Ω cm [43, 44]

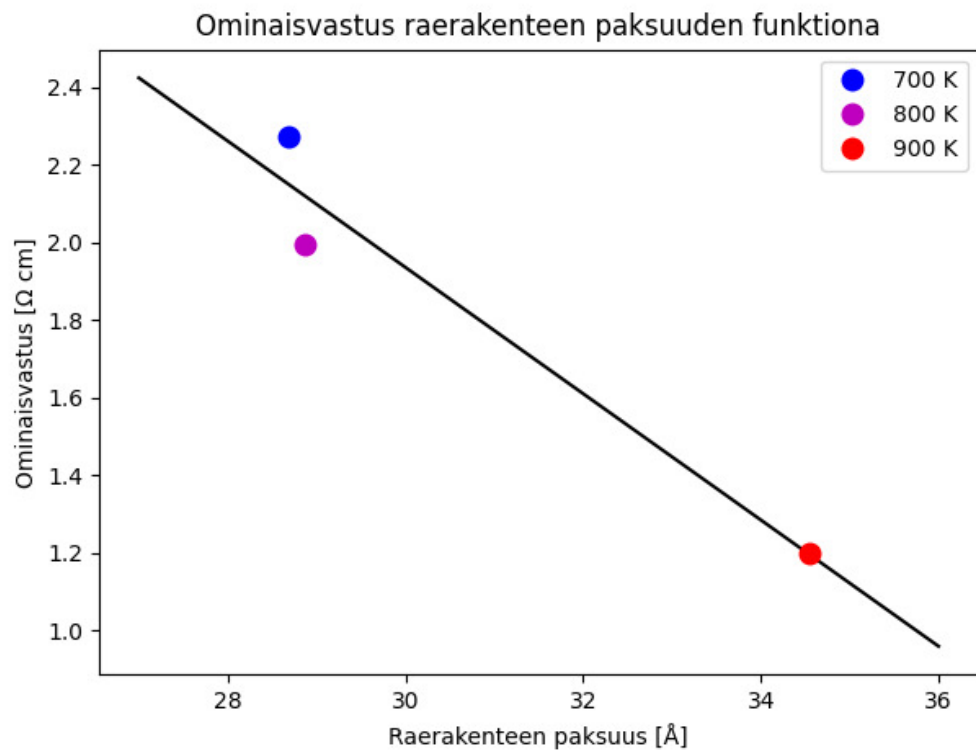
Kasvatuslämpötilan vaikutus raerajan paksuuteen ja raerajan paksuuden vaikutus raeraja-alueen ominaisvastukseen



Kuva 19: Kolmesta kasvatuslämpötilasta määritetyt keskimääräiset raerajan paksuudet ja niiden pohjalta lasketut ominaisvastukset. Pisteisiin on lisäksi sovitettu suora.



Kuva 20: Kolmesta kasvatuslämpötilasta määritetyt keskimääräiset raekoot ja niihin sovitettu käyrä



Kuva 21: Kolmesta kasvatuslämpötilasta määritetyt keskimääräiset raerakenteen (rae+raeraja) paksuudet ja niiden pohjalta lasketut ominaisvastukset sekä pisteisiin sovittettu suora

6 Yhteenveto

Tutkielmassa luotiin molekyyliidynaaminen simulaatio monikiteisen piin kasvun tarkasteluun. Simulaatiolla tarkasteltiin simulaation eri parametrien ja asetusten vaikutusta kasvuprosessissa. Lisäksi tarkasteltiin monikiteisen piin sähköisiä ominaisuuksia ja siihen liittyviä matemaattisia malleja. Simulaatioiden analyysissä muodostettiin yksinkertainen malli raerakenteesta, jolla voitiin arvioida raekokoja sekä raerajojen paksuuksia. Matemaattisen mallin ja simulaatiotulosten pohjalta tarkasteltiin lopulta kasvuparametrien, erityisesti kasvatuslämpötilan, vaikutusta muodostuneeseen rakenteeseen ja sen pohjalta laskettuun ominaisvastukseen. Kasvatuslämpötilan vaikutus raerakenteeseen ja ominaisvastukseen on selvästi nähtävissä.

Koska monikiteisen piin kasvatus on monimutkainen prosessi, tässä simuloitava kasvuprosessi on vielä selvästi yksinkertaistus. Verrattuna esimerkiksi usein käytettyyn kaasufaasipinnoitukseen tässä simuloitu kasvu oli fysikaalinen prosessi, jolloin piitä sisältävän kaasun kemiallista vuorovaikutusta ja sen vaikutusta kasvuun ei ole tarkasteltu. Simulaatiot tapahtuvat tyhjiössä, joka on myös yksinkertaistus. Koska eri kasvatuskammion kaasujen (silaani, silaanista hajoava vety, mahdolliset inertit kaasut yms.) osapaineet vaikuttavat kasvuprosessiin, olisi tämä myös mahdollinen parannus. Lisäksi simulaatiot sisältävät puhtaasti piitä, joten esimerkiksi hapen, piiristeatomien tai erinäisten epäpuhtauksien vaikutus olisi mahdollinen tarkastelun kohde.

Simulaatiokopin suhteellisen pienen koko on myös rajoittavana tekijänä, koska varsinaisen monikiteisen materiaalin tyypillinen raekoko on yksinään usein jo suurempi kuin käytetyn simulaatiokopin mitat. Toistaalta myös saatu monikiteinen rakenne on aivan monikiteisen kasvun alkuvaiheen rakenne ja täten poikkeaa kenties merkittävästikin kasvun myöhemmän vaiheen raerakenteesta. Toisaalta myös raekoon ja raerajojen kokojen arvionnissa on tehty yksinkertaistuksia, joten todellisen raerakenteen tarkempi mallintaminen vaatisi lisäpohdintaa. Koon tarkemman arvioinnin

lisäksi parannuksessa huomioon tulisi ottaa myös huomioon raekokojen jakauma. Tämä puolestaan kolmiulotteisessa monikiteisessä rakenteessa vaikuttaisi siihen miten virta kulkee.

Esitetty johtavuusmalli on myös yksinkertaistus ja siinäkin voidaan tarkentaa monilta osin kuten esimerkiksi piristeatomien ajautumisen vaikutusten muodossa.

Simulaatioista saadaan myös rakeiden kidesuunnat, joiden pohjalta voidaan luokitella raerajatyyppejä. Tämän pohjalta olisi kenties mahdollista saada tarkemmin tietoa raerajan ominaisuuksista kuten loukkutilojen määrästä ja täten muodostuneen potentiaalivallin korkeudesta sekä siitä kuinka paljon näissä on vaihtelua raerajatyypeittäin.

Viitteet

- [1] V. V. Mitin ja A. A. Kokh, *Russian Microelectronics* **47**, (2018).
- [2] S. S. Li, kirjassa *Semiconductor Physical Electronics*, toimittanut S. S. Li (Springer New York, 2006).
- [3] https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_4/illustr/i4_2_1.html.
- [4] P. French, *Sensors and Actuators A: Physical* **99**, (2002).
- [5] H. Vahidi, K. Syed, H. Guo, X. Wang, J. L. Wardini, J. Martinez ja W. J. Bowman, *Crystals* **11**, (2021).
- [6] S. Ratanaphan, Y. Yoon ja G. S. Rohrer, *Journal of Materials Science* **49**, (2014).
- [7] P. Siffert ja E. F. Krimmell, kirjassa *Silicon - Evolution and Future of a Technology*, toimittanut P. Siffert ja E. F. Krimmel (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [8] N. H. Nickel, N. M. Johnson ja W. B. Jackson, *Applied Physics Letters* **62**, (1993).
- [9] T. Kamins, *Polycrystalline Silicon for Integrated Circuits and Displays* (Springer US, 1998).
- [10] B. G. Streetman ja S. Banerjee, kirjassa *Solid state electronic devices*, 5th ed. ed., toimittanut S. Banerjee (Prentice-Hall, 2000).
- [11] K. Singh, *Microwaves and Rf* (2017).
- [12] M. Rack, L. Nyssens ja J.-P. Raskin, kirjassa *Silicon-substrate enhancement technique enabling high quality integrated RF passives* (IEEE, 2019).
- [13] H. Gamble, B. Armstrong, S. Mitchell, Y. Wu, V. Fusco ja J. Stewart, *IEEE Microwave and Guided Wave Letters* **9**, (1999).
- [14] R. C. Neville, *Polycrystalline and amorphous solar cells*, 1995.
- [15] J. Y. W. Seto, *Journal of Applied Physics* **46**, (1975).
- [16] M. Mandurah, K. Saraswat ja T. Kamins, *IEEE Transactions on Electron Devices* **28**, (1981).
- [17] M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, C. R. Helms ja T. I. Kamins, *Journal of Applied Physics* **51**, (1980).
- [18] N. Sommer, J. Hüpkes ja U. Rau, *Physical Review Applied* **5**, (2016).

- [19] S. Tsurekawa, K. Kido ja T. Watanabe, *Philosophical Magazine Letters* **85**, (2005).
- [20] M. Hogyoku, T. Izumida, H. Tanimoto, N. Aoki ja S. Onoue, *Japanese Journal of Applied Physics* **58**, (2019).
- [21] D. Joshi ja K. Sen, *Solar Cells* **9**, (1983).
- [22] N. C.-C. Lu ja C.-Y. Lu, *Solid-State Electronics* **27**, (1984).
- [23] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott ja S. J. Plimpton, *Computer Physics Communications* **271**, (2022).
- [24] D. Frenkel, B. Smit ja M. A. Ratner, *Physics Today* **50**, (1997).
- [25] T. Schneider ja E. Stoll, *Physical Review B* **17**, (1978).
- [26] <https://docs.lammps.org>.
- [27] A. Stukowski, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, (2010).
- [28] E. Maras, O. Trushin, A. Stukowski, T. Ala-Nissila ja H. Jónsson, *Computer Physics Communications* **205**, (2016).
- [29] <https://www.ovito.org/docs/current/>.
- [30] P. M. Larsen, S. Schmidt ja J. Schiøtz, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **24**, (2016).
- [31] P. Hirel, *Computer Physics Communications* **197**, (2015).
- [32] F. H. Stillinger ja T. A. Weber, *Physical Review B* **31**, (1985).
- [33] J. Tersoff, *Physical Review B* **37**, (1988).
- [34] T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara ja S. Sakai, *Computational Materials Science* **39**, (2007).
- [35] G. P. P. Pun ja Y. Mishin, *Physical Review B* **95**, (2017).
- [36] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov ja S. Yip, *Physical Review B* **58**, (1998).
- [37] T. J. Lenosky, B. Sadigh, E. Alonso, V. V. Bulatov, T. D. de la Rubia, J. Kim, A. F. Voter ja J. D. Kress, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **8**, (2000).
- [38] Y. A. Du, T. J. Lenosky, R. G. Hennig, S. Goedecker ja J. W. Wilkins, *physica status solidi (b)* (2011).

- [39] Y. Zuo, C. Chen, X. Li, Z. Deng, Y. Chen, J. Behler, G. Csányi, A. V. Shapeev, A. P. Thompson, M. A. Wood ja S. P. Ong, *The Journal of Physical Chemistry A* **124**, (2020).
- [40] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 2015-2016*, *CRC Handbook of Chemistry & Physics*, 96 ed. (CRC Press, 2015).
- [41] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez ja G. Pinto, *Coatings* **8**, (2018).
- [42] M. Mandurah, K. Saraswat ja T. Kamins, *IEEE Transactions on Electron Devices* **28**, (1981).
- [43] G. Masetti, M. Severi ja S. Solmi, *IEEE Transactions on Electron Devices* **30**, 764 (1983).
- [44] Resistivity & Mobility Calculator/Graph for Various Doping Concentrations in Silicon, <https://cleanroom.byu.edu/resistivitycal>.

Liitteet

A LAMMPS-syötetiedosto monikiteisen piin kasvatuksen simulointiin

```

units          metal
atom_style     atomic

variable       dimxlo equal 0
variable       dimxhi equal 97.8
variable       dimylo equal 0
variable       dimyhi equal 97.8
variable       dimzlo equal -0.05
variable       dimzhi equal 300
variable       dimmoblo equal 5
variable       dimmobhi equal 210
variable       dimdeposit equal 299

boundary       p p f
region         box block ${dimxlo} ${dimxhi} &
               ${dimylo} ${dimyhi} ${dimzlo} ${dimzhi}
create_box     2 box

read_data      ${inputfile} add merge

pair_style     sw
pair_coeff      * * Si.sw Si Si
mass           * 28.09

neigh_modify   delay 0

group          addatoms type 2
region         mobile block ${dimxlo} ${dimxhi} &
               ${dimylo} ${dimyhi} ${dimmoblo} ${dimmobhi}
group         mobile region mobile

compute        add addatoms temp
compute_modify add dynamic/dof yes extra/dof 0

fix            1 addatoms nve
fix            2 mobile langevin ${simtemp} ${simtemp} &
               $(100*dt) ${tempseed}
fix            3 mobile nve

```



```

region          slab block ${dimxlo} ${dimxhi} ${dimylo} &
                ${dimyhi} ${dimdeposit} ${dimzhi}
fix            4 addatoms deposit ${depositedatoms} 2 ${dv} &
                ${depositseed} region slab near 1 &
                vx -${velxy} ${velxy} vy -${velxy} ${velxy} &
                vz ${velz} ${velz}
fix            5 addatoms wall/reflect zhi EDGE

fix            6 all press/berendsen x 0 0 1000 y 0 0 1000

thermo_style   custom step atoms temp epair etotal press
thermo         100
thermo_modify  lost warn temp add
dump           1 all atom 50000 ${outputfile}.atom

run            ${timesteps1}

```

Yllä on esimerkki syötetekstiedosta, jolla voidaan simuloida LAMMPS:ssa piin kasvatusta.

Ensin kerrotaan mitä yksikkökokoelmaa halutaan käyttää. Käyttäessä ulkoista potentiaalityyppistä potentiaalin parametrit on annettu tietyissä yksiköissä, joten yksikköjen valinnassa on otettava tämä huomioon. Tämä lisäksi valitaan mitä tietoa simulaation atomi sisältää. Oletuksena kukin atomi sisältää sen koordinaatit, nopeuden, tunnistenumeron ja atomityypin. Monimutkaisemmat partikkelit LAMMPS:issa voivat lisäksi sisältää muita ominaisuuksia, esimerkiksi varauksia, spinin, magneettisen momentin, sidoksia ja sidoskulmia ynnä muuta.

Seuraavassa lohossa määritetään joitain muuttujia. Muuttujia voidaan myös antaa kun simulaatio aloitetaan komentoriviltä, jolloin voidaan esimerkiksi tehdä sama simulaatio useilla lämpötiloilla kätevästi yhdellä komennolla.

Seuraavana määritetään simulaatiokoppi. Sivut asetetaan jaksollisiksi, jolloin approksimoidaan suurta kidettä. Pohja ja katto puolestaan asetetaan kiinteiksi. Koppi luodaan muuttujissa määritetyin mitoin.

Käskyllä *read_data* luetaan ulkoisesta atomitiedostosta substraatti, jolle tuodaan simulaatiossa lisää piiatomeja.

Tämän jälkeen määritetään atomien väliset vuorovaikutukset. Ensin määritetään potentiaalityyppi, jota tullaan käyttämään. Tämän jälkeen potentiaalin parametrit luetaan potentiaalityyppisestä *Si.sw*. Atomeille määrätään myös massa. Tässä tapauksessa valittu yksikköisesti odottaa massaa yksiköissä grammaa per mooli.

neigh_modify -käskyllä päivitetään vuorovaikutuksien laskuun käytettävä naapurilista joka aika-askeleella.

Ensimmäiset kolme *fix* -komentoa määräävät miten simulaatio toteuttaa systeemin termodynaamiikan. Lämpötilan kontrollointiin käytetään langevin-termostaattia. Puolestaan *fix nve* hoitaa aikaintegroinnin atomien koordinaattien sekä nopeuksien päivittämiseen.

Seuraava osio tuo uudet piiatomit systeemiin. Ensin määritetään simulaatiokopin yläosaan alue, johon luodaan uusia atomeja. Simulaatio luo satunnaiseen paikkaan

valituin aikavälein uuden atomin, jolle annetaan jokin nopeus kohti pohjaa.

Simulaatiokopin jännitteiden kannalta on valittava kahden vaihtoehdon väliltä, joko simulaatiokopin mitat pidetään kiinteinä taikka voimme asettaa barostaatin kontrolloimaan paineita. Jälkimmäisessä tapauksessa simulaatiokoppi pääsee tarpeen mukaan laajenemaan tai supistumaan, jotta paineet pysyvät valituissa arvoissa. Tässä esimerkissä painetta kontrolloi Berendsen-barostaatti.

Lopulta määritetään vielä mitä ja miten LAMMPS tulostaa simulaatiosta. Tässä ajon aikana simulaatio tulostaa termodynaamista dataa valituin tulostusvälein sekä atomien tiedot tallennetaan tietyin aikavälein atomitiedostoon, jota voidaan jälkeinpäin analysoida Ovitolla. Komennolla *run* käynnistetään simulaatio ja sitä ajetaan annettujen aika-askeleiden verran. Aika-askeleiden määrä valitaan systeemiin tuotujen atomien määrän ja niiden tuontivälin perusteella.