

Finansējuma saņēmēja nosaukums  
**Latvijas Universitāte**

Īstenotā projekta nosaukums

## **„Jaunas matemātiskās modelēšanas instrumentu sistēmas izstrāde funkcionālo nano- un mikroelektronikas pusvadītāju materiālu ražošanas tehnoloģijām”**

Īstenotā projekta Nr.  
**2011/0002/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/085**

Projekta LU reģistrācijas Nr.  
**ESS2011/121**

Projekta zinātniskais vadītājs  
**Dr.-Phys., asoc. prof. Andris Muižnieks**

**Atskaite par paveikto laika posmā no 1. janvāra 2012. līdz 30. jūnijam 2012. sekojošās projekta aktivitātēs:**

**Nr.2. Nanomērogu procesu modeļiem atbilstošo skaitlisko metožu izstrāde (1. janvāris 2012 – 31. marts 2013).**

**Nr.3. Nanomērogu procesu modelēšanas rezultātu vidējošanas metodikas izstrāde, sagatavojot lokālas parametrizētus nepārtrauktas vides sakarības makroskopiskajiem modeļiem; atbilstošo skaitlisko metožu izstrāde (1. aprīlis 2012 – 30. jūnijs 2013).**

**Nr.4. Nanomērogu modeļu un makroskopisko modeļu sasaiste, izmantojot hierarhisko daudzņēmrogu modelēšanas pieeju. Makroskopisko modeļu modifikācija, lai tie spētu integrēt nanomērogu modeļu rezultātus kā parametrizētas nepārtrauktās vides sakarības; atbilstošo skaitlisko metožu izstrāde. Aprēķinu piemēri (1. aprīlis 2012 – 30. septembris 2013).**

Aktivitātēs paveiktais ir atspoguļots sekojošā tekstā atsevišķi katrai aktivitātei. Tekstā tiek izmantotas ilustrācijas no projekta ietvaros izstrādātā stenda referāta „*Faceting of silicon crystal-vapour and crystal-melt interfaces: a molecular dynamics study*”. G. Barinovs, A. Sabanskis, A. Muiznieks, kas tika prezentēts konferencē *European Conference on Crystal Growth. 17th - 20th June 2012, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, UK.*

## Aktivitāte Nr. 2. „Nanomērogu procesu modeļiem atbilstošo skaitlisko metožu izstrāde”.

Atskaite par laika intervālu 01.01.2012.-30.06.2012.

Atomāro mērogu procesi ietekmē industriālos kristālu audzēšanas procesus, tai skaitā, tie nosaka kristālu augšanas šķautņu formu veidošanos, skat. 1. att. Noteiktos gadījumos šķautņu veidošanās var iegūt makroskopiski nestabila procesa raksturu, tādējādi, lai to novērstu, ir jāizstrādā šādu procesu matemātiskie modeļi, kas apvieno modelēšanu no atomārā līmeņa līdz makroskopiskajam līmenim, skat. 2. att.

### Motivation

Industrial silicon crystal growth from a melt is largely determined by macroscopic properties of the crystal-melt system such as temperature distribution or capillary effects. However, the growth mechanisms at atomic scale can significantly affect the crystal growth even at macroscale. This is well pronounced by external faceting of conical crystal surface or formation of ridges and constrictions on cylindrical external crystal surface due to the presence of atomically smooth internal facets in the vicinity of triple point.

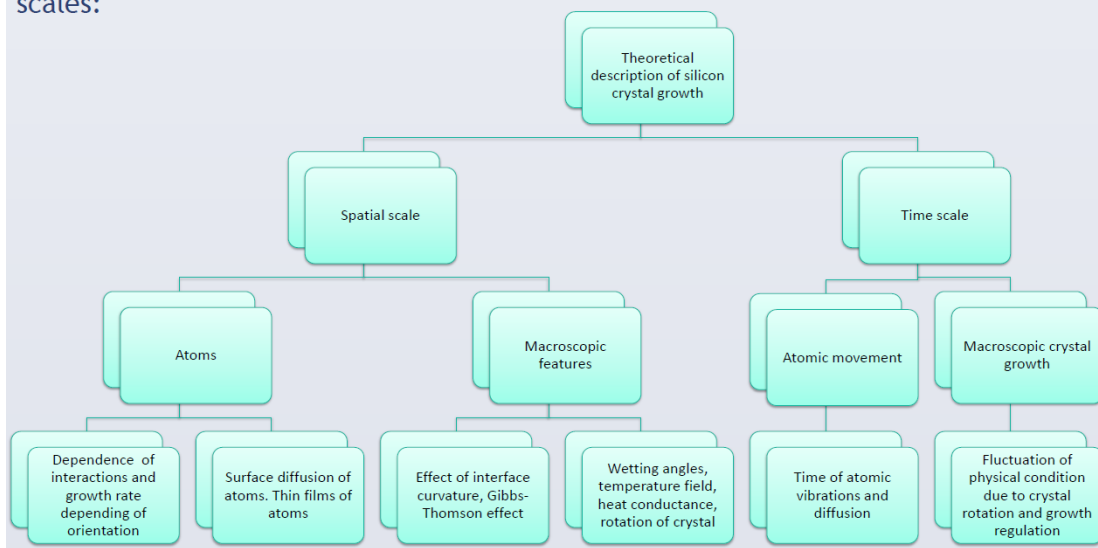


The figure shows atomically flat {111} facets on the conical crystal surface. The crystal growth direction is  $\langle 100 \rangle$ . The ridges can also be seen on the conical part of the crystal.

1. att. Kristāla augšanas šķautņu formas piemērs lielam silīcija monokristālam.

### Time and spatial scales

Any physical model that includes simultaneous description of atomic and macroscopic processes has to account for physical phenomena on enormously vast time and spatial scales:



2. att. Blokskāme modelēšanai no atomārā līmeņa līdz makroskopiskajam līmenim.

Atomārā mēroga procesu modeļiem atbilstošo skaitlisko metožu izstrādē tika izmantota molekulārās dinamikas aprēķinu programmu pakete LAMMPS, skat. 3. att.

## Molecular dynamics simulation

Molecular dynamics simulations are done using LAMMPS, a parallel classical molecular dynamics simulation code, <http://lammps.sandia.gov/>, S. J. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J Comp Phys, 117, 1-19 (1995). Tens of thousands of atoms are used in a typical simulation, propagating the system for several nanoseconds with a femtosecond time step. The temperature is either kept constant or intelligently changed using Langevin thermostat around melting point of the nanoparticles to facilitate convergence of results. The melting temperature of macroscopic silicon is 1687K, but it is closer to 1600K for nanoparticles simulated in our calculation.

## Shapes of silicon nanoparticles from molecular dynamics

Snapshots of simulated nanocavities and nanoparticles were obtained from molecular dynamics calculations for various physical conditions. Visual dominance of  $\{111\}$  facets at crystal-melt and crystal-vapour interfaces is very well pronounced.

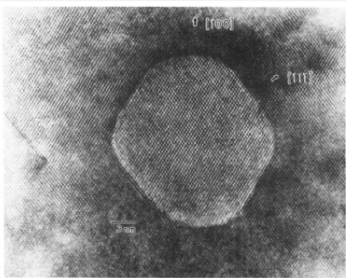
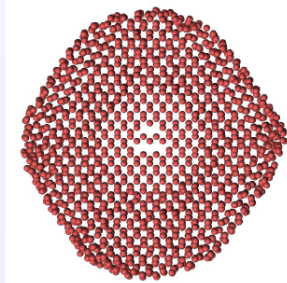
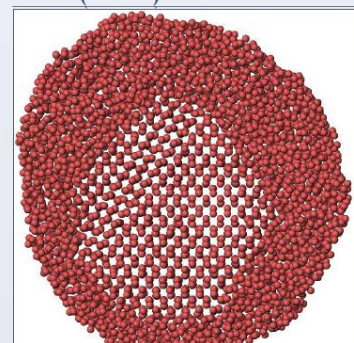


FIG. 1. The equilibrium shape of Si. Typical annealed void shape imaged in high resolution down  $\langle 110 \rangle$  axis. Void is small enough to be completely enclosed in transmission electron microscopy cross section. Note flat  $\{111\}$  facets and rounded  $\{100\}$  facets, and curved facet intersections at  $\{100\}$  and near  $\{111\}$ .



Silicon nanoparticle after 50 ns simulation shown on Figure above (in red) has reached a shape close to the equilibrium shape. The diameter of calculated nanoparticle is about 8 nm. On the right side is an experimental figure of cavity in silicon crystal that must have the same shape equilibrium as nanoparticle. The photo taken from D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, and D. C. Jacobson, Equilibrium shape of Si, Phys. Rev. Lett. 70, 1643 (1993).

On the right hand side a silicon nanoparticle surrounded by its melt at 1603 K temperature. Nanoparticle shows well pronounced  $\{111\}$  internal facets. The observed figure is in good correspondence with results obtained by P. A. Apte and X. C. Zeng, "Anisotropy of crystal-melt interfacial free energy of silicon by simulation", Appl. Phys. Lett., 92, 221903 (2008). These results are combined to obtain equilibrium shape of solid silicon nanoparticle surrounded by its melt.



3. att. Molekulārās dinamikas aprēķinu programmu pakete LAMMPS un silīcija nanodaļiņu aprēķinu piemēri.

**Aktivitāte „Nanomērogu procesu modelēšanas rezultātu vidējošanas metodikas izstrāde, sagatavojot lokālas parametrizētus nepārtrauktas vides sakarības makroskopiskajiem modeļiem; atbilstošo skaitlisko metožu izstrāde”.**

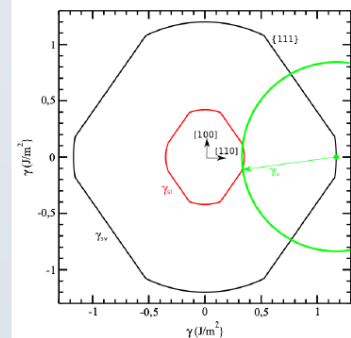
**Atskaite par laika intervālu 01.03.2012.-30.06.2012.**

Aktivitātes ietvaros tika izstrādāta metodika, kas ļauj no ar molekulārās dinamikas aprēķiniem iegūtām nanoizmēru daļiņu termodinamiskā līdzsvara formām, izmantojot Vulfa konstrukcijas, iegūt Voronkova leņķiskās diagrammas, kurām ir jau makroskopisks raksturs, skat. 4. att. un 5. att.

## Wulff construction

Theoretically the shape of an interface is determined by anisotropy of interface energy. In order to find the equilibrium shape, so called Wulff construction has to be made. We find from our simulations that to find equilibrium shape is much easier than to find the dependence of interface energies on crystallographic orientation.

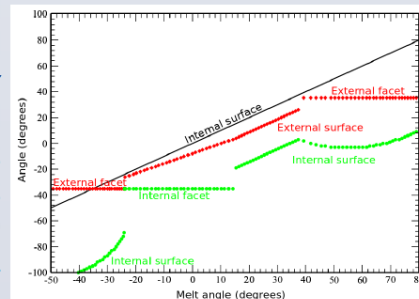
On the right hand side equilibrium shapes obtained by molecular dynamics are combined with a known value for silicon melt surface tension to obtain the Wulff construction. Black is used for solid-vapour interface, red for solid-liquid and green for melt-vapour interface. The Wulff construction allows us to find equilibrium orientations of the interfaces and to construct Voronkov's angular diagram that is very important tool for description of silicon crystal growth.



4. att. Vulfa konstrukcijas piemērs.

## Voronkov's angular diagram

Voronkov's angular diagram on the right is constructed from Wulff plots for crystal-melt, crystal-vapour and melt-vapour interfaces above. It shows molecular dynamics predictions for the faceting of internal and external crystal surfaces at certain melt angles at triple phase line, growth angle dependence from melt angle, etc. The discontinuities seen in the diagram are due the interface faceting. Curving of external crystal surface due to the undercooling of melt near internal {111} facets further increases discontinuity.



5. att. Ar Vulfa konstrukciju palīdzību iegūtā makroskopiskā Voronkova leņķiskā diagramma silīcija monokristāla augšanai.

**Aktivitāte „Nanomērogu modeļu un makroskopisko modeļu sasaiste, izmantojot hierarhisko daudzvērtīgu modelēšanas pieeju. Makroskopisko modeļu modifikācija, lai tie spētu integrēt nanomērogu modeļu rezultātus kā parametrizētas nepārtrauktās vides sakarības; atbilstošo skaitlisko metožu izstrāde. Aprēķinu piemēri”.**

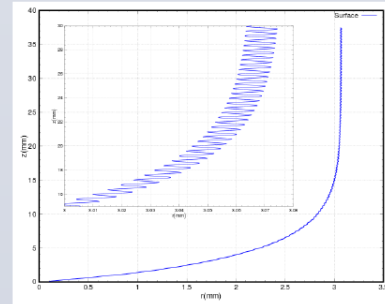
**Atskaite par laika intervālu 01.03.2012.-30.06.2012.**

Aktivitātes ietvaros tika iegūtā Voronkova leņķiskā diagramma izmantota, lai veidotu makroskopisku kristāla šķautnes augšanas modeli, tādējādi nanomērogu modeļu rezultāti tika izmantoti kā parametrizētas nepārtrauktas vides sakarības. Makroskopiskais modelis sastāv no vairākiem diferenciālvienādojumiem, kas apraksta trīskāršā punkta koordinātu, temperatūras un kausējuma brīvās virsmas leņķa atkarību no laika. Izmantojot izstrādāto modeli tika veikti aprēķini, kas ļāva iegūt pie dažādiem kristāla audzēšanas parametriem dažādas kristāla šķautņu formas, skat. 6. att.

## Description of macroscopic features of silicon crystal

The Voronkov's diagram is used by continuum models in order to predict the shape of a growing silicon crystal. In order to describe the effect of internal facets to the crystal growth 2D model has been constructed. The following system of equations was solved

$$\begin{aligned} \dot{z} &= v_{gr}(\Delta T, \phi_m) - v_p \\ \dot{r} &= \tan[\alpha(z, r, \Delta T)] v_{gr}(\Delta T, \phi_m) \end{aligned}$$



where it is assumed that a crystal is pulled down in the vertical direction  $z$  with speed  $v_p$ . The TPL line raises due to crystallization of crystal with speed  $v_{gr}$  which depends on undercooling  $\Delta T$  and meniscus angle  $\phi_m$ . The TPL displacement in radial direction is denoted by  $\delta r$  and deviation of growth direction from the vertical direction is denoted by  $\alpha(z, r, \Delta T)$ .

The dependence of meniscus orientation and temperature field on position of interface tri-junction is linearized and parameterized for the best correspondence to experimental systems. Result of such 2D calculation for a crystal grown by pulling downwards from a melt is shown on the figure. Thus using information from molecular dynamics calculations we can make quantitative predictions for the macroscopic features of a crystal.

6. att. Makroskopiska kristāla šķautnes augšanas modeļa pamata sakarības un aprēķina piemērs.

### Aktivitāšu rezultātu publicēšana un prezentēšana.

Aktivitāšu ietvaros tika izstrādāts un 2012.g. jūnijā aizstāvēts sekojošs bakalaura darbs.

„Silīcija piliena uz cieta silīcija virsmas modelēšana, izmantojot molekulāro dinamiku”. Vadims Suškovs. Bakalaura darbā ir dots ieskats šķidrās un cietās fāzes modelēšanas procesos, pētot šķidrā silīcija slapināšanas leņķi uz cietās nekustīgās silīcija virsmas. Modelēšana ir veikta trijos soļos. Pirmajā solī ir modelēts silīcija piliens ar mazu sākotnējo slapināšanas leņķi, kuram ir tieksme palielināties laika gaitā līdz īstai slapināšanas leņķa vērtībai. Otrajā solī ir modelēts piliens ar lielo sākotnējo slapināšanas leņķi, kuram ir tieksme samazināties, aprēķina beigās sasniedzot "īsto" leņķa vērtību. Trešajā solī ir izdarīts kontroles aprēķins ar to pašu pilienu slapināšanas leņķa vērtības precizēšanai. Visi trīs aprēķini ir veikti gan ar termostatu, gan arī bez termostata klātbūtnes. Darba gaitā arī tiek izpētīta silīcija piliena izmēru ietekme uz fluktuācijas procesiem šķidrā fāzē. Slapināšanas leņķa vērtība, iegūtā modelēšanas procesā, salīdzināt ar literatūrā atrastajām vērtībām.

Aktivitātēs iegūtie rezultāti prezentēti sekojošās konferencēs kā stenda referāti.

### Deutsche Kristallzuechtungstagung. 7th – 9th March 2012, Freiberg, Germany.

1. Modeling of argon flow heat transfer influence in FZ silicon single crystal growth. Andrejs Sabanskis, Andris Muiznieks, Armands Krauze.

2. Further development of 3D modeling of silicon single crystal growth process. Karlis Janisels, Andris Muiznieks, Armands Krauze, Andrejs Sabanskis, Kaspars Lacis.
3. Modelling of Silicon Melt Purifying Process with Electron Beam Technology. Kristaps Bergfelds, Andris Muiznieks, Armands Krauze.

## **FMNT2012 konference, LU Cietvielu Fizikas Institūts, Rīga, 17.-20. aprīlis 2012.**

1. Multiscale Modeling of Silicon Crystal Growth: From Molecular Dynamics to Macroscopic Features. Girts Barinovs, Andrejs Sabanskis, Armands Krauze, Andris Muiznieks.
2. Modelling of Turbulent Silicon Melt Flow in Purifying Process with Electron Beam. K. Bergfelds, G. Chikvaidze, A. Muiznieks, A. Krauze.
3. Phase shapes and melt motion 3D modeling for FZ silicon single crystal growth process. Karlis Janisels, Andris Muiznieks, Armands Krauze, Andrejs Sabanskis, Kaspars Lacis.

## **European Conference on Crystal Growth. 17th - 20th June 2012, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, UK.**

1. Faceting of silicon crystal-vapour and crystal-melt interfaces: a molecular dynamics study. G. Barinovs, A. Sabanskis, A. Muiznieks.
2. Actual state of modeling of FZ silicon single crystal growth process considering 3D molten zone shape. A. Sabanskis, A. Muiznieks, A. Krauze, K. Janisels.