

---

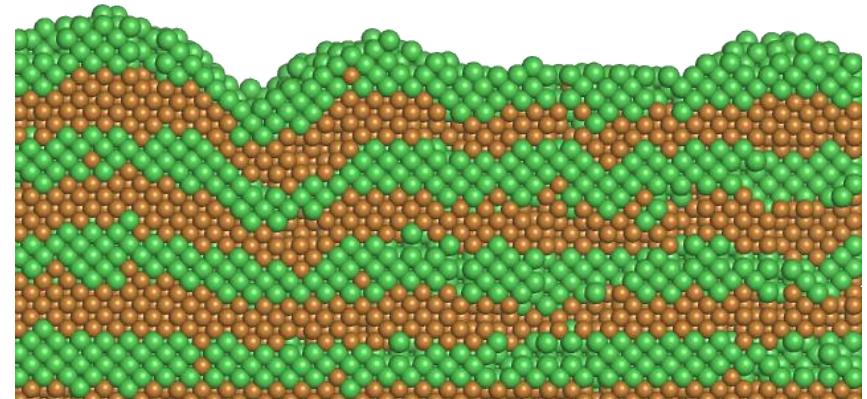
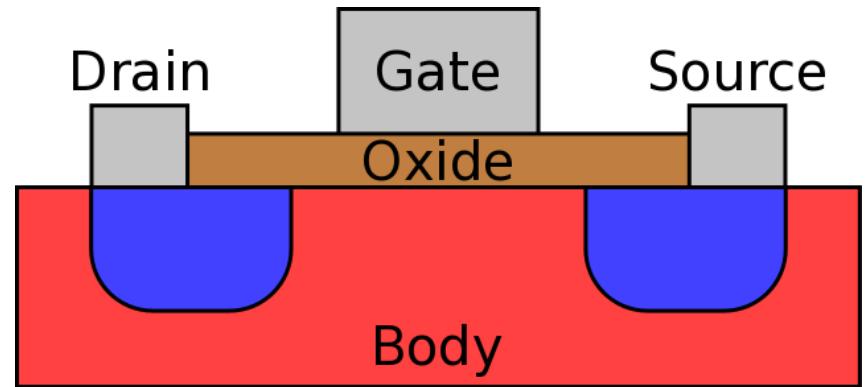
# **Atomistische Modellierung und Simulation des Filmwachstums bei Gasphasenabscheidungen**

---

**Präsentation der Masterarbeit**  
Erik E. Lorenz  
14.11.2014

# Motivation I: Anwendungen von Gasphasenabscheidungen

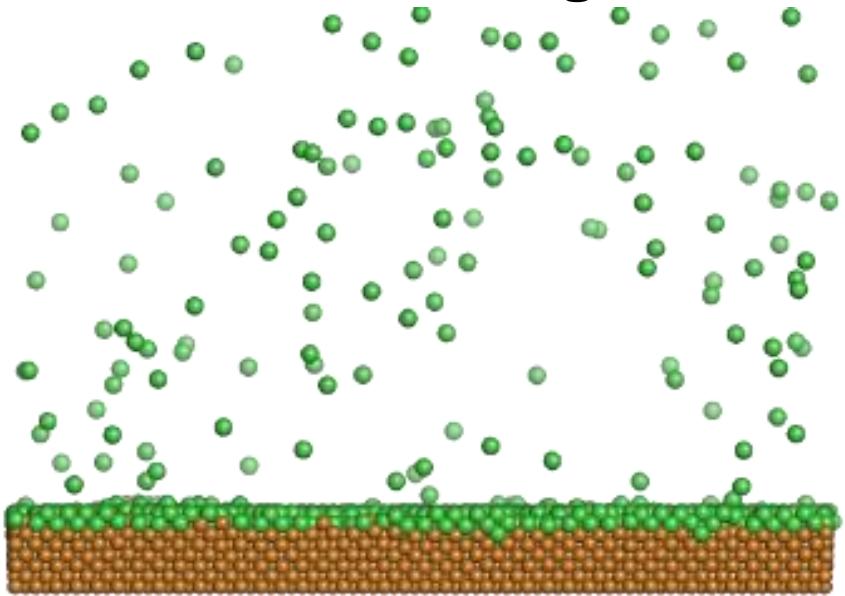
- Anwendungen für:
  - Dünne Schichten in der Mikroelektronik
    - z.B. Gate-Dielektrika
  - Protektive Schichten
  - Mehrlagige Systeme
    - Röntgenspiegel
    - Riesenmagnetowiderstände



# Motivation II:

## Ziele der Simulation von Gasphasenabscheidungen

- Beschreibung der Schichteigenschaften
    - Wachstumsrate
    - Struktur der Schicht
    - Rauheit der Oberfläche
    - Einfluss von Substrat, Temperatur, Druck, ...
  - Prozessvielfalt:
    - Verschiedene Methoden
    - Vielzahl von Prozessgasen
- ⇒ Allgemeines Modell notwendig →



### Parsivald

*Parallel Atomistic Reaction Simulator for Vapor and Atomic Layer Depositions*

Neues Modell zur atomistischen Simulation von Gasphasenabscheidungen

# Inhaltsübersicht

- **Grundlagen**
  - Gasphasenabscheidungen
  - Simulationsmethoden
- **Parsivald-Modell**
- **Simulationen mit Parsivald**
- **Zusammenfassung und Ausblick**

# Grundlagen I: Gasphasenabscheidungen

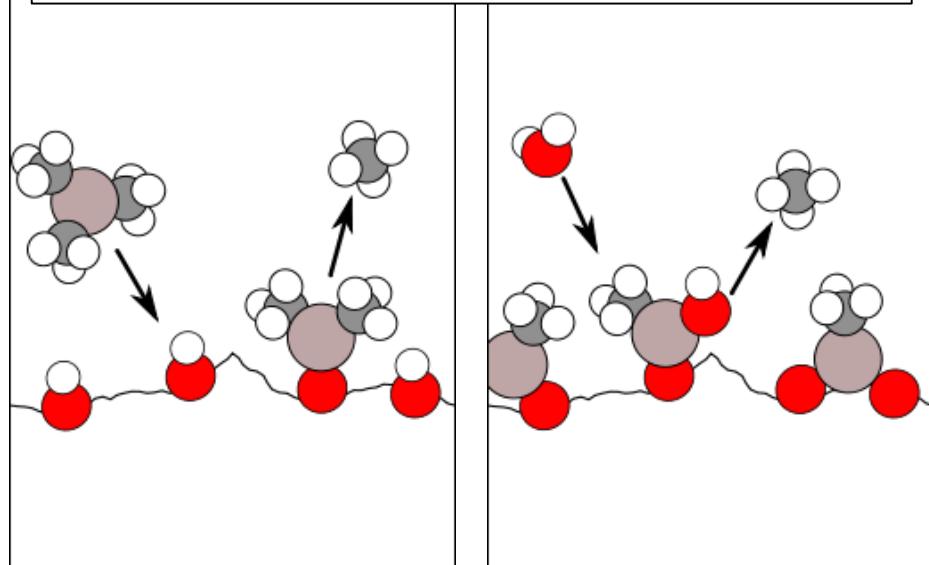
## Physikalische Gasphasenabscheidungen (PVD)

- Physikalische Adsorption
  - Sputtern
  - Evaporation

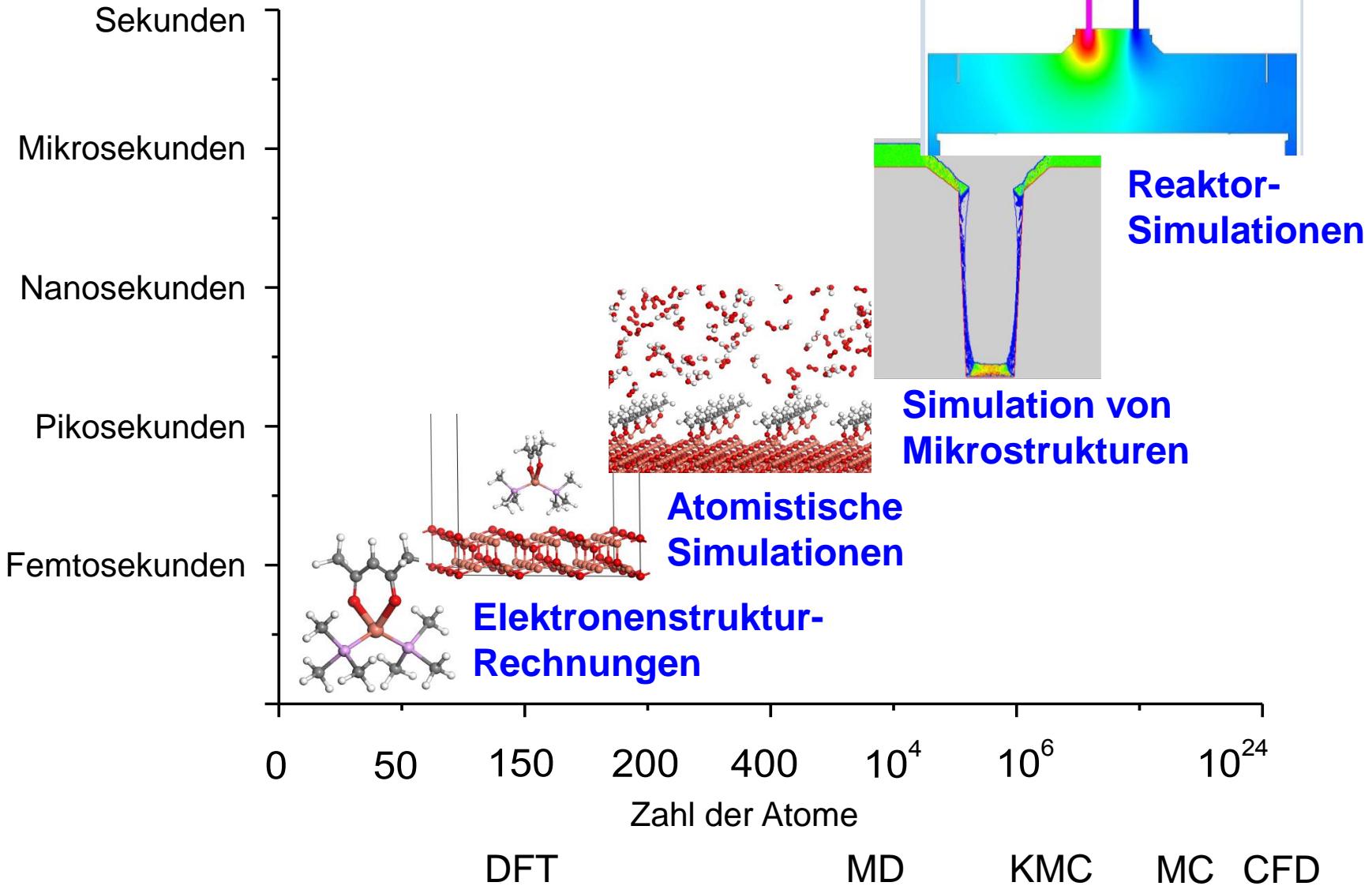
## Chemische Gasphasenabscheidungen (CVD)

- Chemische Adsorption
  - Konforme Schichten auf strukturierten Substraten

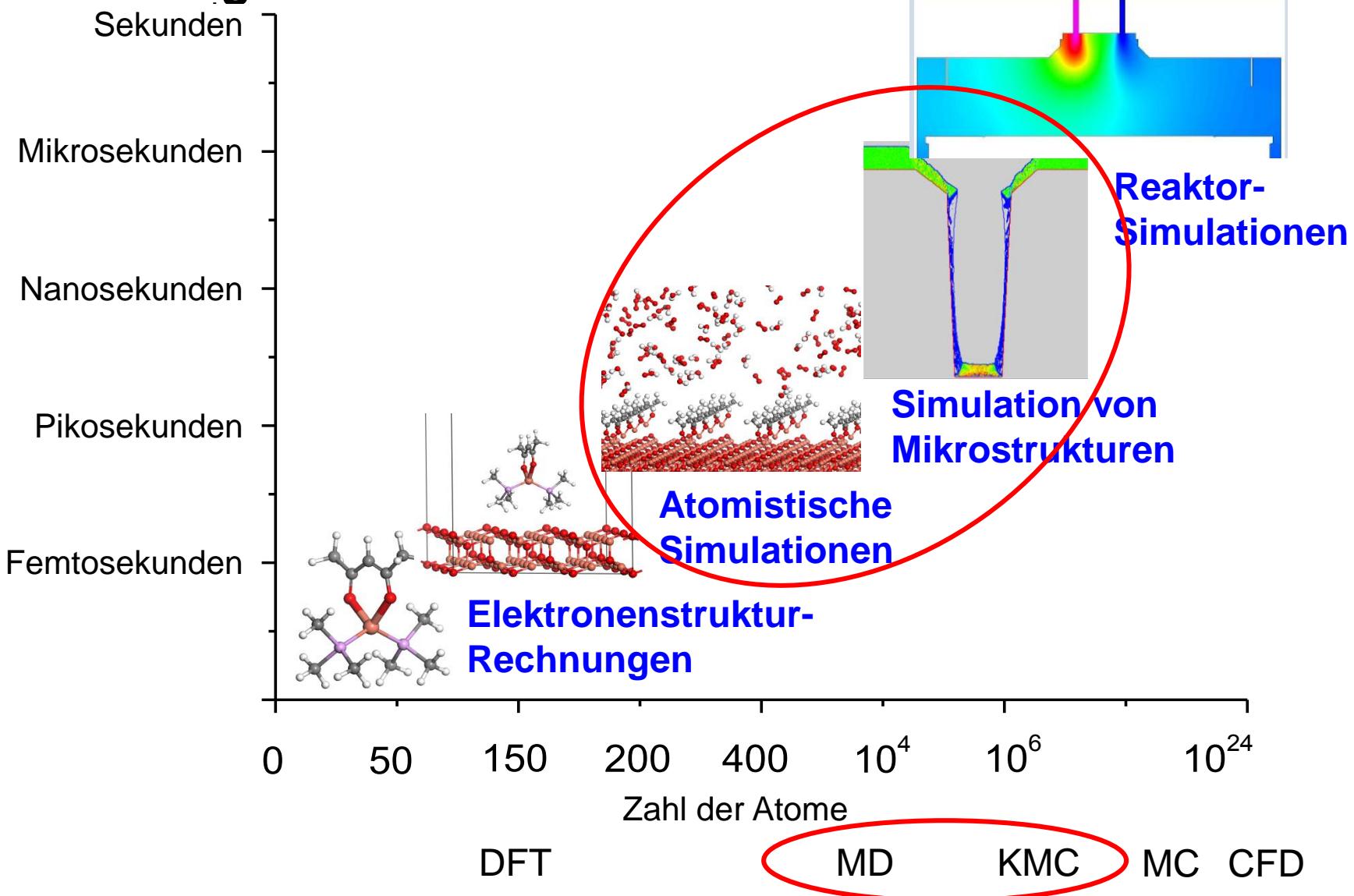
- Auftreffen von Gas-Teilchen (Atome / Precursor-Moleküle)
- chemische/physikalische Adsorption
- Evtl. gasförmige Nebenprodukte



# Grundlagen II: Simulationsmethoden

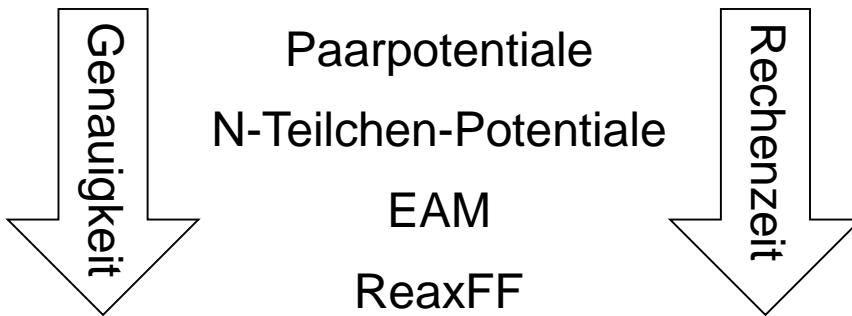


# Grundlagen II: Simulationsmethoden



# Grundlagen III: Molekulardynamik

- Atomistische Vielteilchen-Simulationen
  - Fluide und Festkörper
  - < 100.000 Atome
- Numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen
  - Zeitliche Integration, z.B. durch Velocity Verlet, Runge Kutta, ...
  - Modellierung Elektronischer Wechselwirkungen durch Kraftfelder:



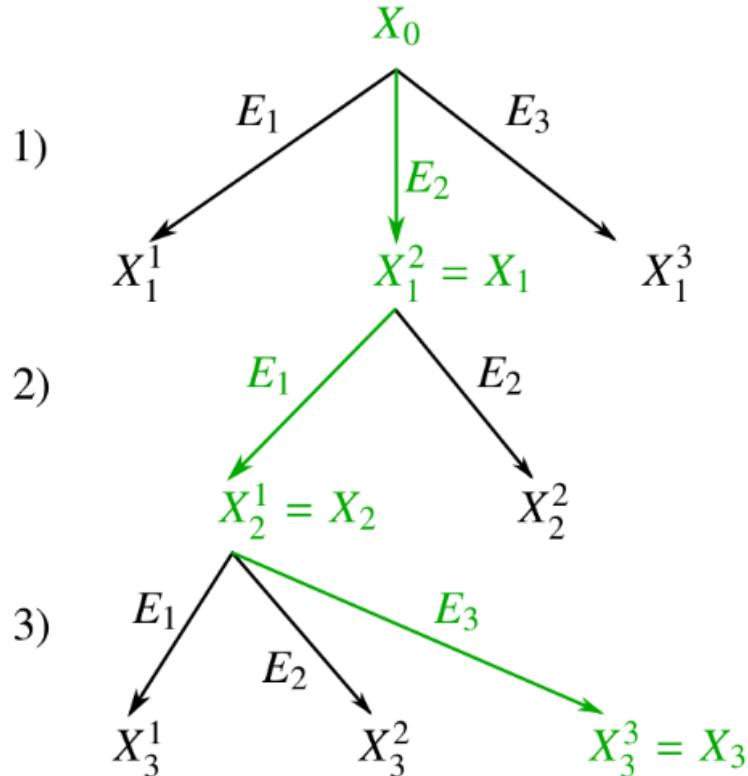
# Grundlagen IV: Kinetic Monte Carlo-Methoden

- Numerische Lösung der Mastergleichung für Markov-Prozesse

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

- Beschreibung stochastischer Prozesse
  - Diffusionen
  - Reaktionskinetik
  - Oberflächenwachstum
- Möglichkeit der effizienten Simulation großer atomistischer Systeme
  - Mehrere Mikrometer (Milliarden von Teilchen)
  - Hauptsächlich gitterbasierte Atompositionen

# Grundlagen IV: Kinetic Monte Carlo-Algorithmus



- Folge von Zuständen  $X_n \in \mathbb{X}$  durch Übergänge (Ereignisse)  
 $E_i : X_{n-1} \rightarrow X_n^i \in \mathbb{X}$  ,  $i \in [1, N]$
- Zufallsauswahl von Ereignissen  $E_i$  gewichtet über ihre Raten  $r_i$
- Anschließender Zeitschritt, entsprechend Poisson-Verteilung

$$t_n = t_{n-1} + \frac{-\ln(u')}{R_N}$$

$$R_N = \sum r_i$$

# Inhaltsübersicht

- **Grundlagen**
- **Parsivald-Modell**
- **Simulationen mit Parsivald**
- **Zusammenfassung und Ausblick**

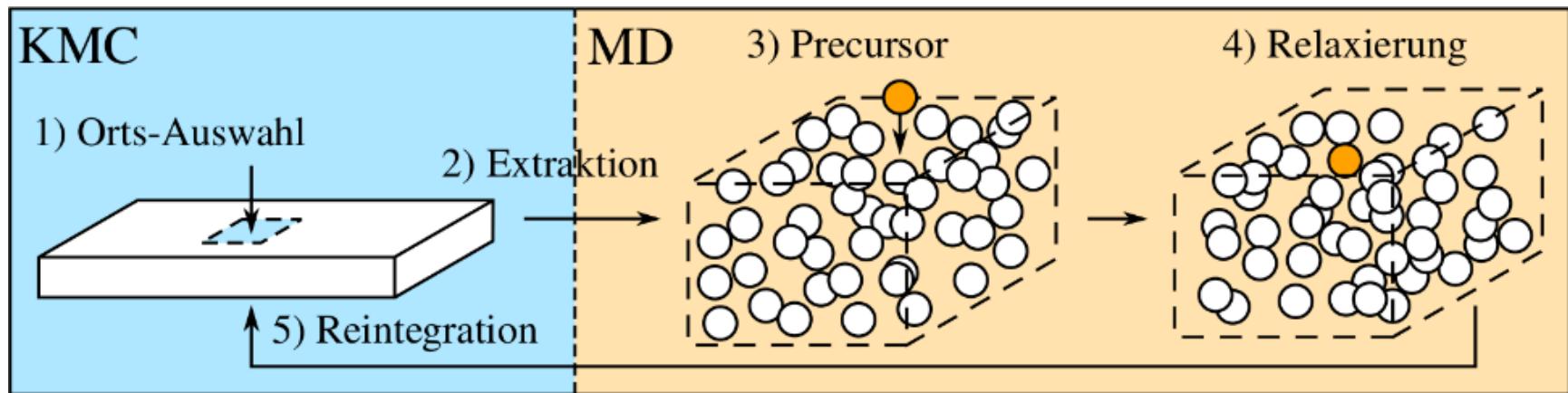
# Parsivald: Kombiniertes KMC/MD-Modell zur Simulation von Gasphasenabscheidungen

## Kinetic Monte Carlo

- Adsorptions-Ereignisse
  - Raten aus ab initio-Daten
- Off-Lattice-Atompositionen
- Auswahl des Adsorptionsortes

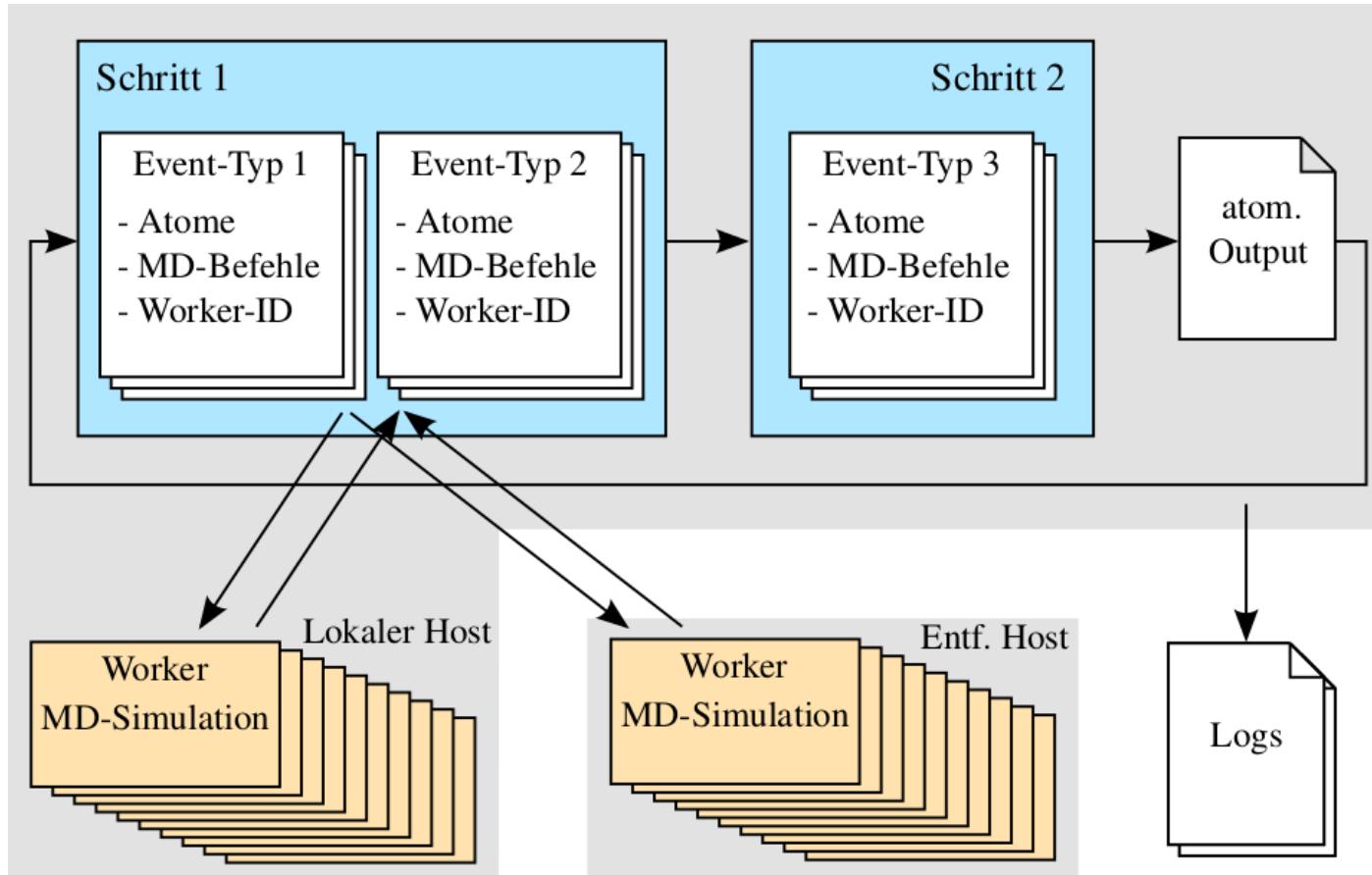
## Molekulardynamik

- Simulation des Ereignisortes
  - Kanonisches Ensemble
  - $\Rightarrow t_{\text{relax}}, T, E_{\text{kin}}$
- feste Ränder
- $\approx 1800$  Atome je Ereignis



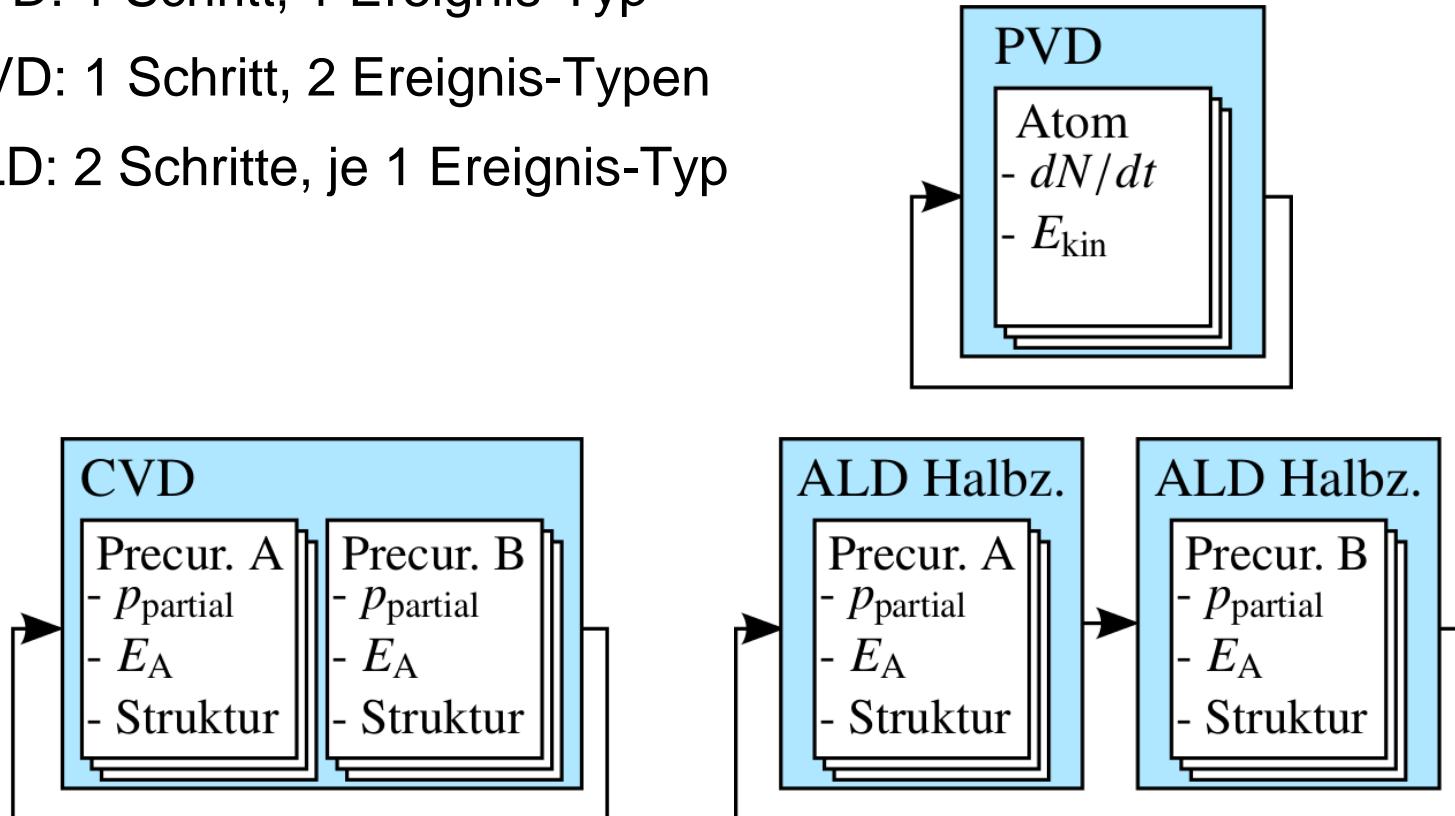
# Parsivald: Prozesszyklus & Parallelisierung

- Hauptzyklus: Sequenzielle KMC-Simulationen
- MD-Simulationen in separaten, parallelen Prozessen



# Parsivald: Beschreibung verschiedener Gasphasenabscheidungen

- Beschreibung durch unterschiedliche Formen des Parsivald-Zyklus'
- PVD: 1 Schritt, 1 Ereignis-Typ
- CVD: 1 Schritt, 2 Ereignis-Typen
- ALD: 2 Schritte, je 1 Ereignis-Typ



# Parsivald: Vergleich von Datenstrukturen zur Verwaltung von Atompositionen

- 7 KMC-Operationen
  - Such-Operationen dominieren
- 6 Datenstrukturen

$n$  – Zahl der Atome

$k$  – Zahl der Nachbarn

$c$  – Zahl der Zellen

$s$  – Raumgröße

$r_s$  – Suchradius

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

optimal    vertretbar    ineffizient

# Parsivald: Vergleich von Datenstrukturen zur Verwaltung von Atompositionen

- 7 KMC-Operationen
  - Such-Operationen dominieren
- 6 Datenstrukturen
  - Vergleich von asymptotischer Laufzeit & Speicherverbrauch  
⇒ Favoriten: Octrees und Delaunay-Triangulationen

$n$  – Zahl der Atome

$k$  – Zahl der Nachbarn

$c$  – Zahl der Zellen

$s$  – Raumgröße

$r_s$  – Suchradius

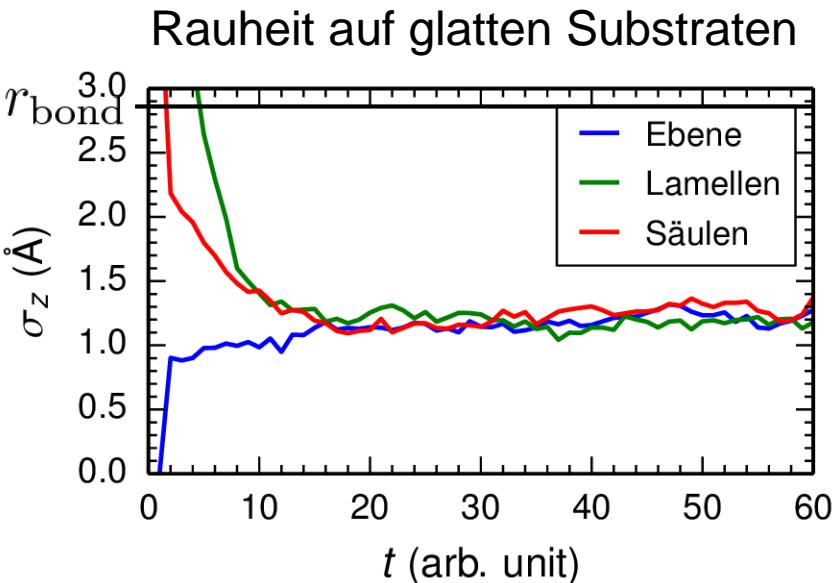
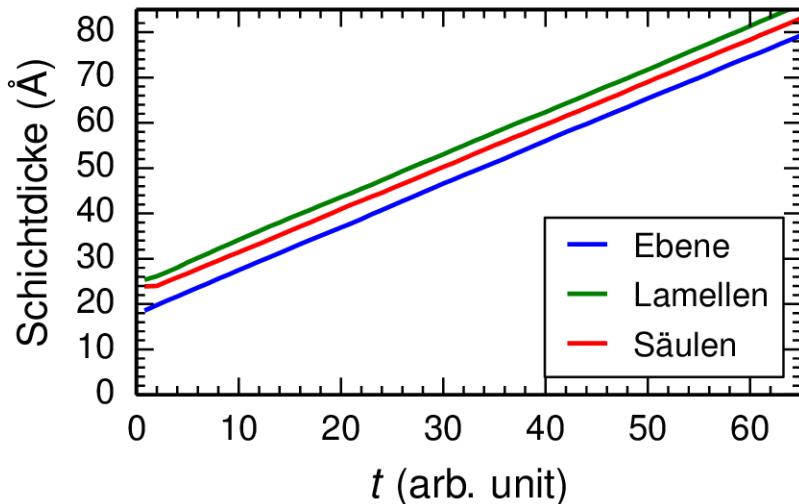
Datenstr.	Konstr.	Einfüg.	Modif.	Entf.	Ortss.	NB-Su.	Oberfl.	RAM
Atomlisten	$n$	1	1	1	$n$	$n$	$n$	$n$
NB-Listen	$n \log n$	$n$	$n$	$n$	$n$	1	$n$	$\frac{r_c^3}{s^3} n^2$
Binning	$n$	1	1	1	$r_s^3$	$r_s^3$	$c$	$n + c$
Octree	$n \log c$	$\log c$	$\log c$	1	$r_s^3 \log c$	$r_s^3 \log c$	$\log c$	$n + c^{\frac{2}{3}}$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

optimal    vertretbar    ineffizient

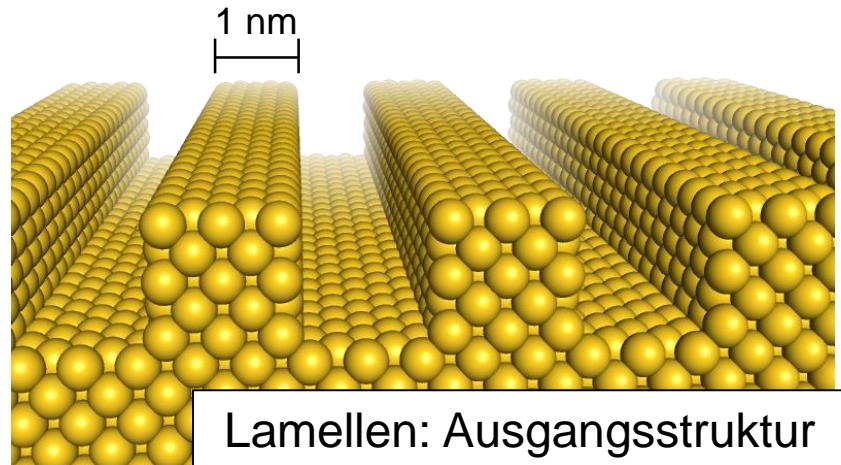
# Inhaltsübersicht

- **Grundlagen**
- **Parsivald-Modell**
- **Simulationen mit Parsivald**
  - Physikalische Gasphasenabscheidungen
    - Struktur der Schicht & Einfluss des Substrates
    - Multilagen-Systeme
  - Skalierbarkeit von Parsivald
- **Zusammenfassung und Ausblick**

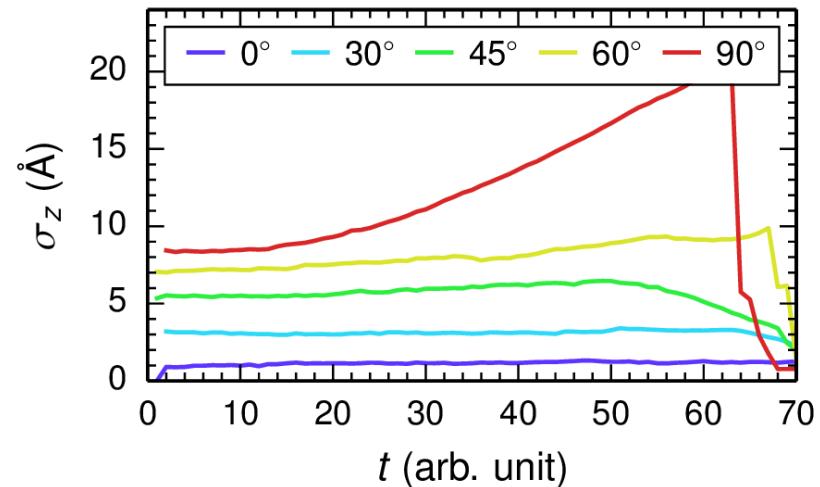
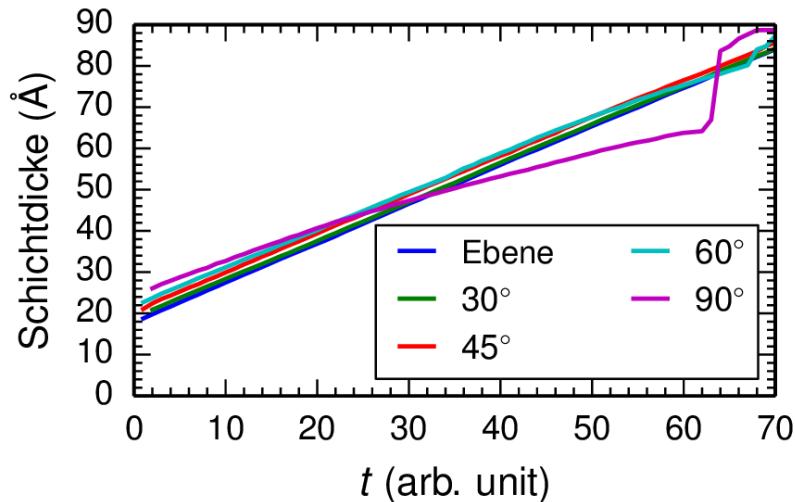
# Gold-PVD: Strukturelle Eigenschaften der Schichten



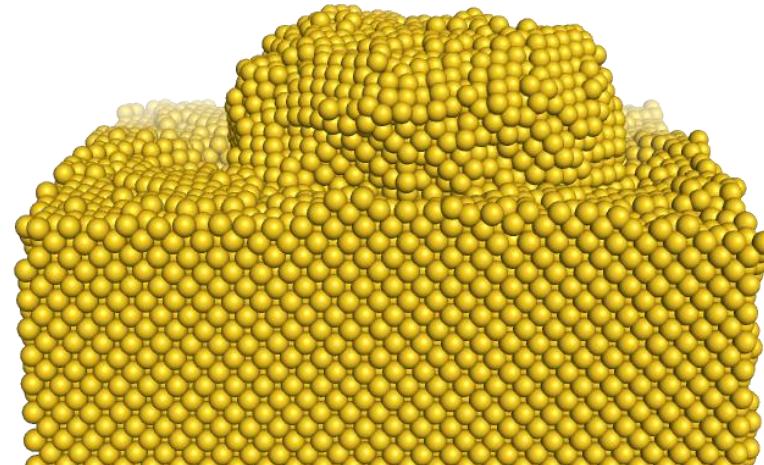
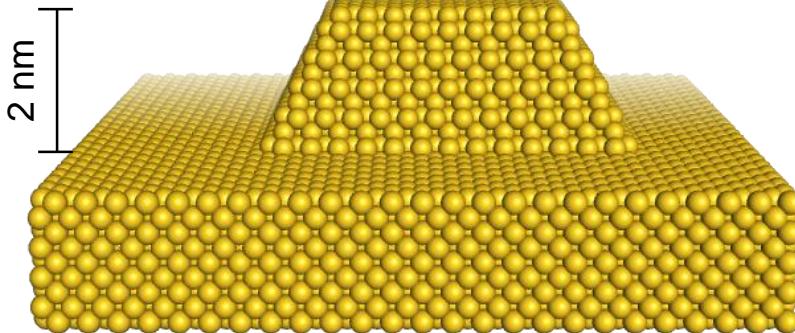
- Glattes, epitaktisches Wachstum
- RMS-Rauheit < Bindungslänge
  - Korrektur nanoskopischer Oberflächenunebenheiten (z.B. Lamellen, Säulen)
- EAM, T=500 K,  $t_{\text{relax}}=1.4$  ps



# Gold-PVD: Strukturierte Substrate

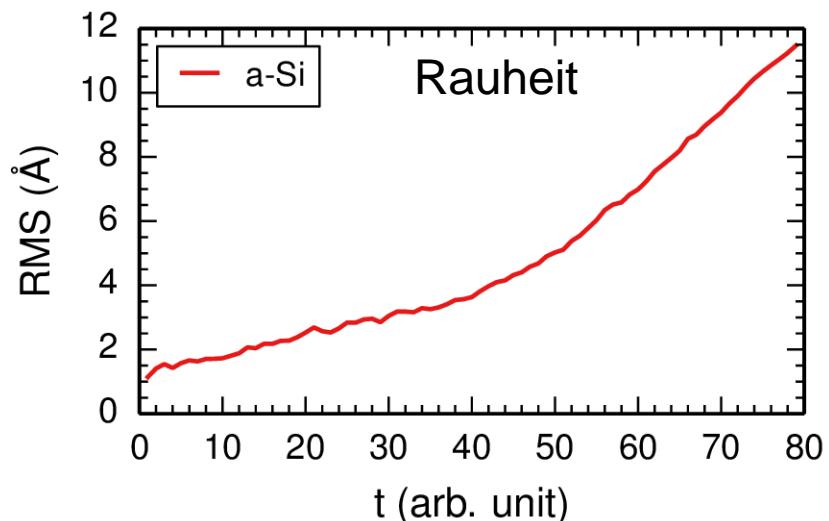
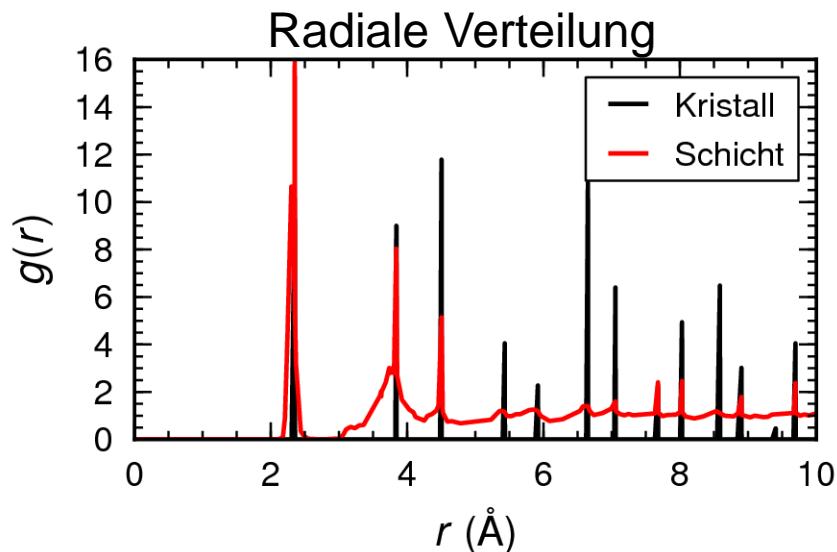
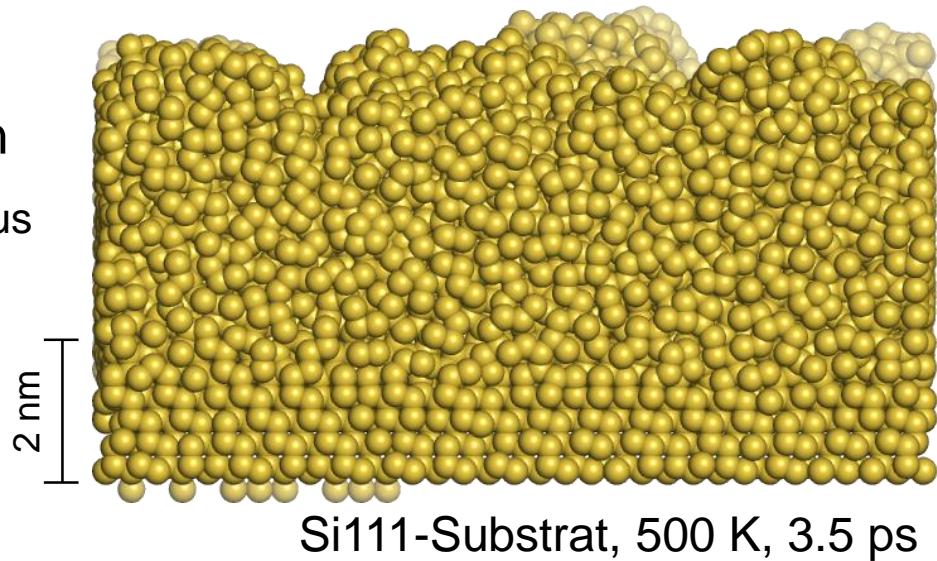


Hohe Rauheit: Artefakt von Parsivald bei extremen Substraten



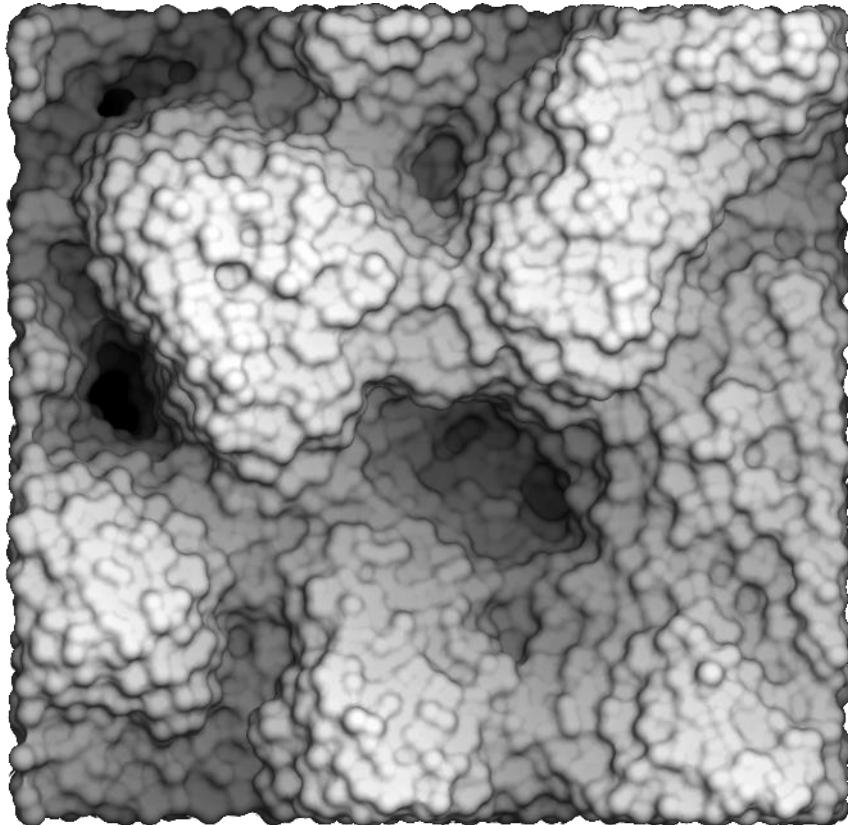
# Silizium-PVD: Struktur amorpher Schichten

- Silizium: gerichtete Bindungen  
⇒ beste ReaxFF-Parametrisierung aus 10 Kandidaten
- Amorphe Struktur trotz kristallinem Substrat
- Zunahme der Rauheit



# Silizium-PVD: Oberflächenprofile amorpher Schichten

$T = 1300 \text{ K}$ ,  $t_{\text{relax}} = 3.5 \text{ ps}$



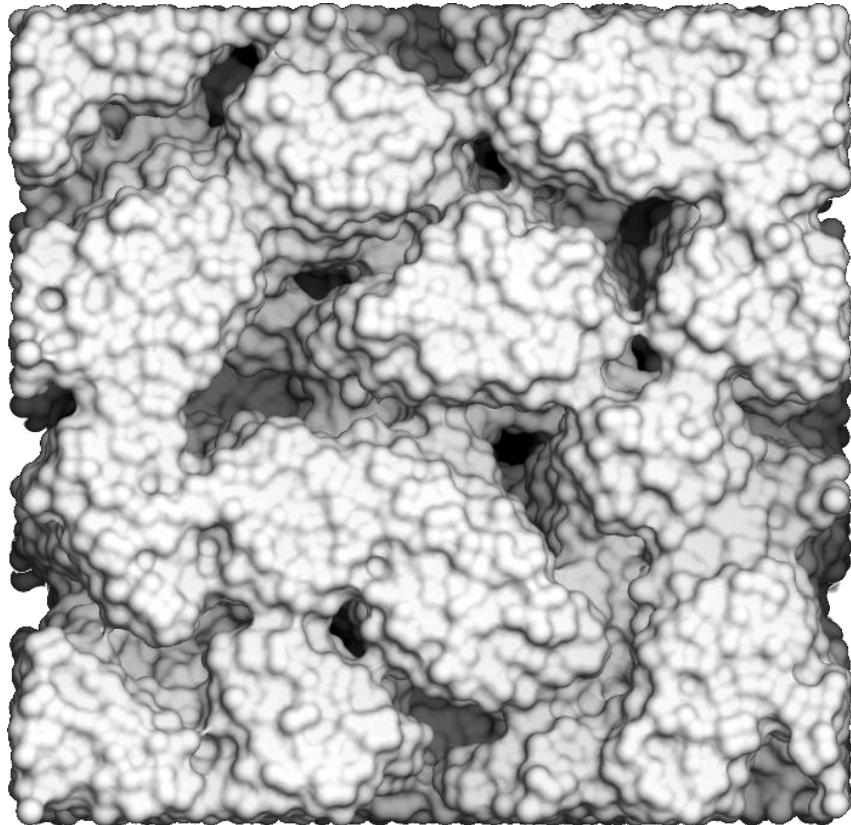
0 Å



30 Å

1 nm

$T = 500 \text{ K}$ ,  $t_{\text{relax}} = 3.5 \text{ ps}$



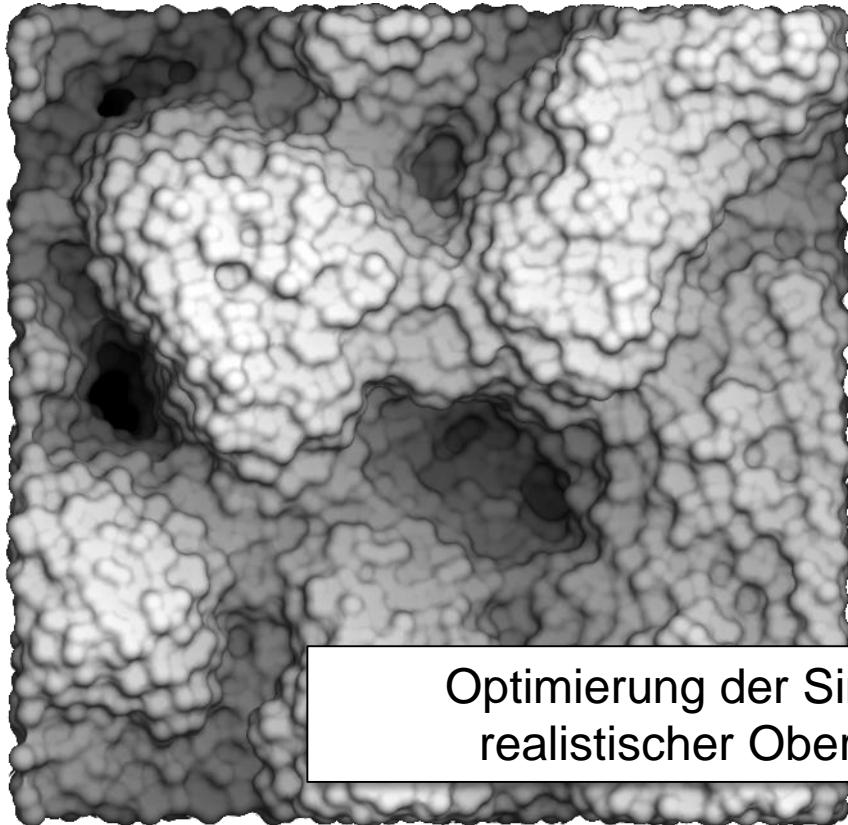
0 Å



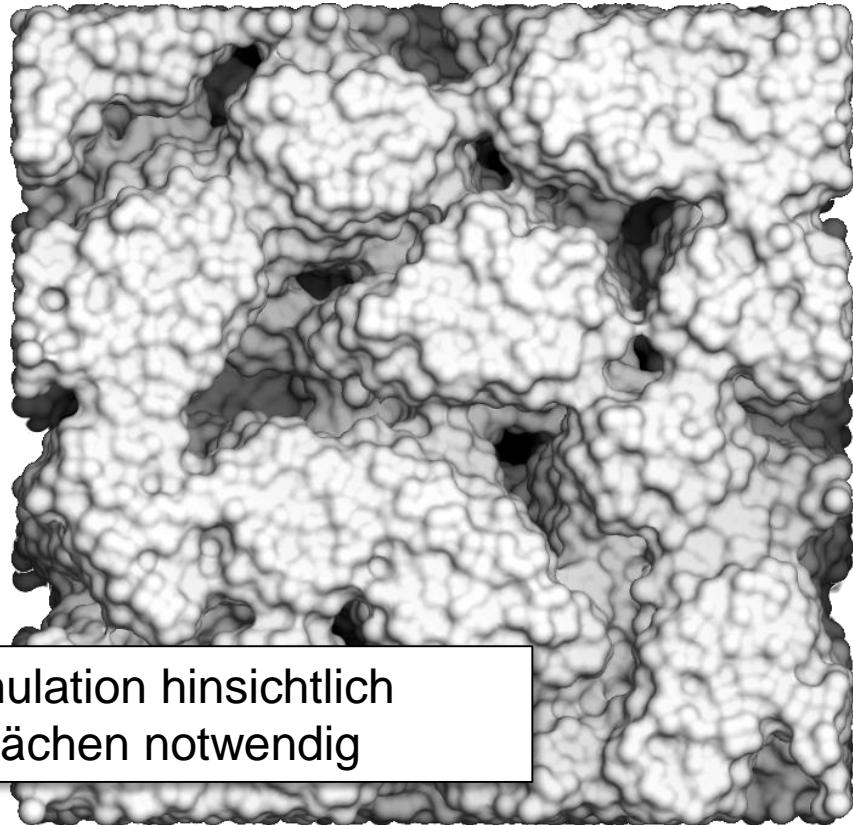
60 Å

# Silizium-PVD: Oberflächenprofile amorpher Schichten

$T = 1300 \text{ K}$ ,  $t_{\text{relax}} = 3.5 \text{ ps}$



$T = 500 \text{ K}$ ,  $t_{\text{relax}} = 3.5 \text{ ps}$

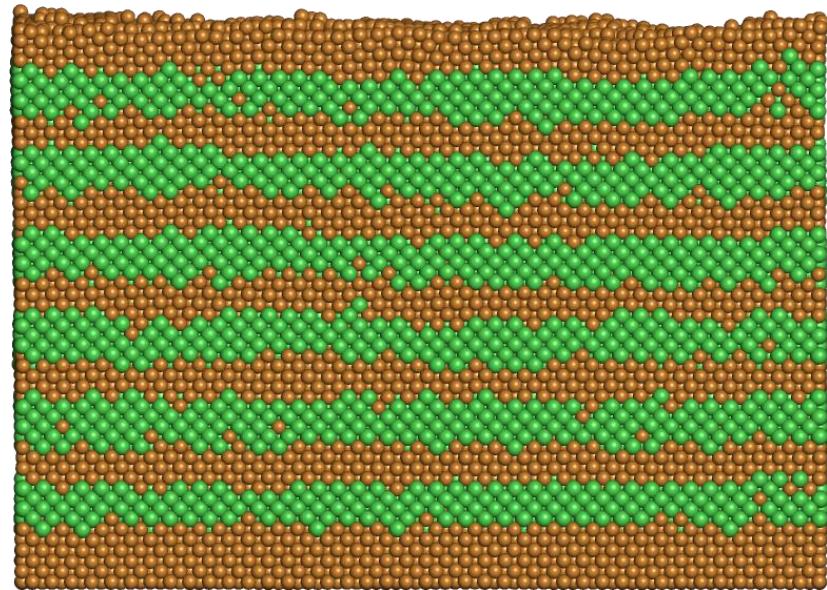


Optimierung der Simulation hinsichtlich  
realistischer Oberflächen notwendig

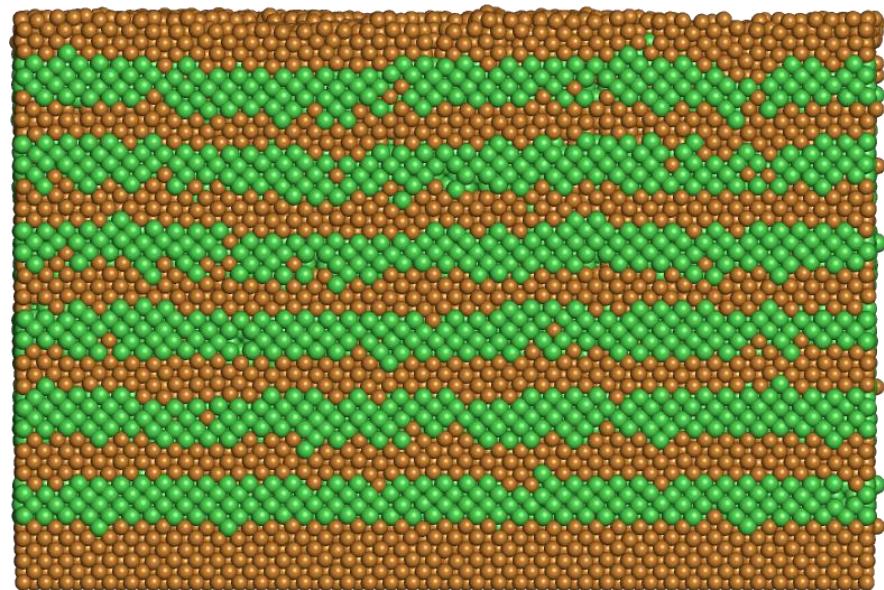


# Multilagen-PVD: Struktur von Kupfer-Nickel-Schichten

- Wechselweise Abscheidung von Kupfer und Nickel
- Bildung getrennter Schichten
- Gute Übereinstimmung mit molekulardynamischen Simulationen

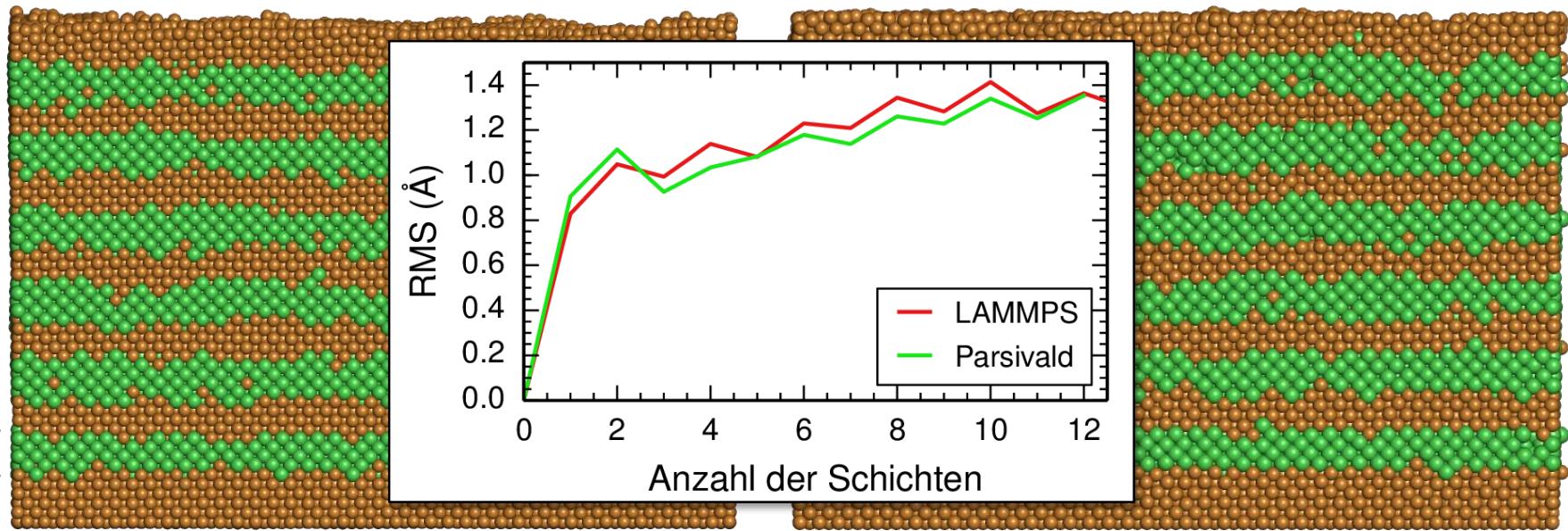


Parsivald (500K, 1 ps, 55 ms total)



LAMMPS (MD) (500K, 4 ns total)

# Multilagen-PVD: Struktur von Kupfer-Nickel-Schichten



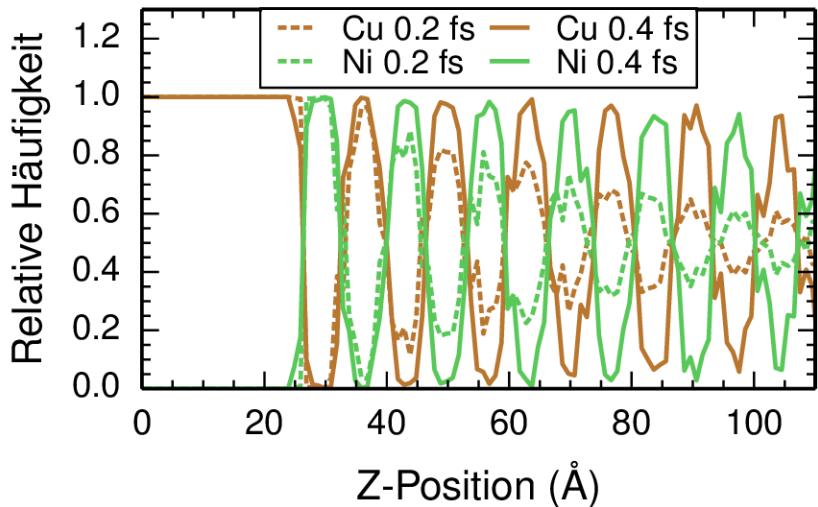
Parsivald (500K, 1 ps, 55 ms total)

LAMMPS (MD) (500K, 4 ns total)

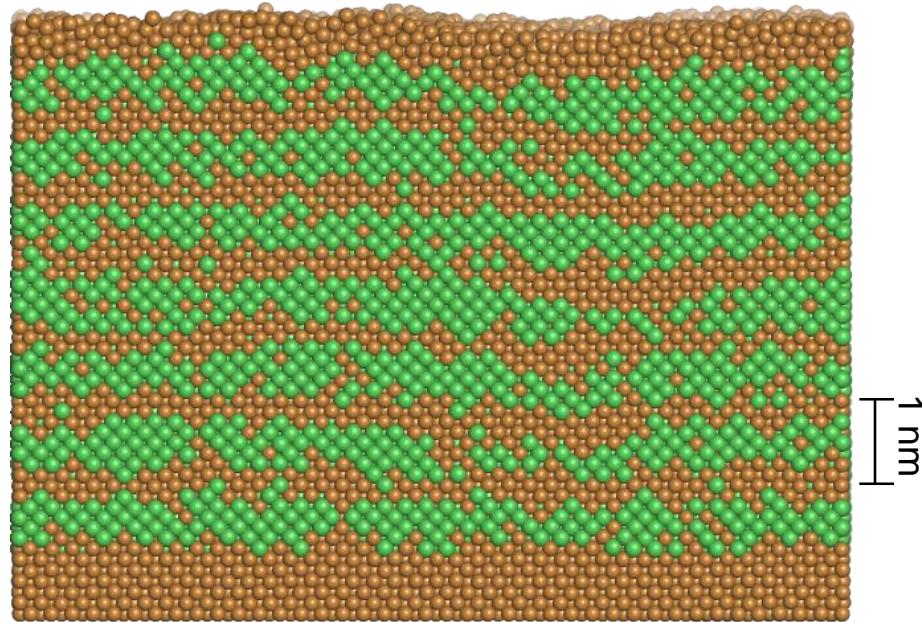
- 15x15 nm, 210k Atome, 3.5 Tage Laufzeit in beiden Simulationen
  - 5.2 Prozesse (8 max)
  - Isolierte Adsorptionen
- 48 Prozesse
- Extreme PVD-Raten

# Multilagen-PVD: Einfluss der Relaxationszeit

- Verminderung der Lagenqualität bei geringer Relaxationszeit  
    ⇒ Simulationsartefakte
- Ähnliche Effekte für Temperatur und Teilchengeschwindigkeit  
    ⇒ Notwendigkeit der Simulationsoptimierung anhand dieser Parameter



Schichtqualität in Abh. von  $t_{\text{relax}}$



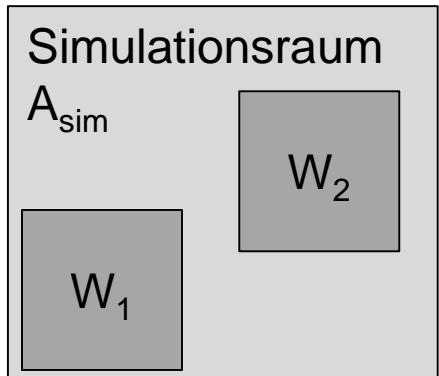
$t_{\text{relax}} = 0.2 \text{ fs}, T = 1300 \text{ K}$

# Inhaltsübersicht

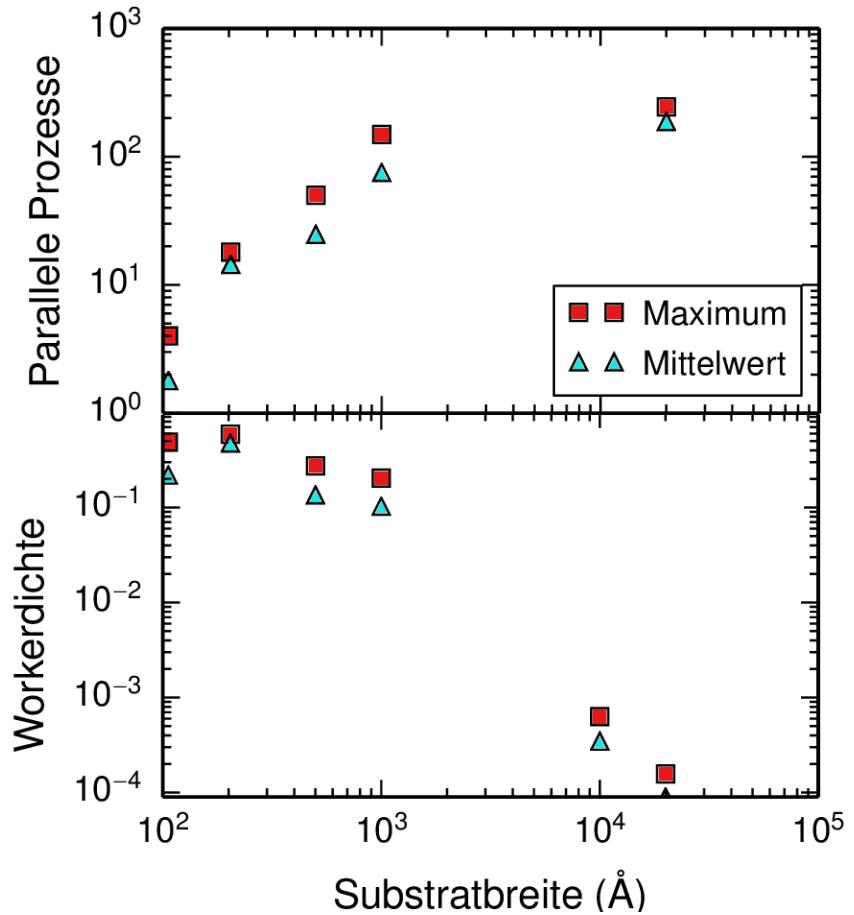
- **Grundlagen**
- **Parsivald-Modell**
- **Simulationen mit Parsivald**
  - Physikalische Gasphasenabscheidungen
  - Skalierbarkeit von Parsivald
- **Zusammenfassung und Ausblick**

# Gold-PVD: Skalierbarkeit von Parsivald

- Effizient bis  $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$   
⇒ konst. Laufzeit (viele Worker)
- $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  möglich
  - ( $\approx 1$  Milliarde Atome)
- RAM: 253 MiB + 94 B / Atom



$$\rho_{\text{worker}} = \frac{\sum A_{W_i}}{A_{\text{sim}}}$$



# Zusammenfassung

- Erweiterung eines KMC/MD-Modells für Off-Lattice-Simulation allgemeiner Gasphasenabscheidungen („Parsivald“)
- Untersuchung physikalischer Gasphasenabscheidungen mit Parsivald
  - Simulation amorph und kristallin abgeschiedener Schichten
  - Simulation der Abscheidung von Multilagen-Systemen
- Untersuchung der Skalierbarkeit von Parsivald
  - $0.1\mu\text{m} \times 0.1\mu\text{m}$  effizient
  - $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  möglich

# Ausblick

- Erforschung weiterer Abscheidungen
  - Chemische Gasphasenabscheidungen
  - amorphe/polykristalline Substrate
  - Vergleiche mit experimentellen Daten
- Ausführliche Untersuchung der Skalierbarkeit (u.a. ReaxFF)
- Erweiterung von Parsivald
  - Optimierung des Host-Worker-Protokolls
    - Höherer Ereignisdurchsatz
  - Globale Delaunay-Triangulation
    - Implizite Oberflächenbeschreibung, z.B. für CVD
    - Host-Parallelisierung

# **Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit**

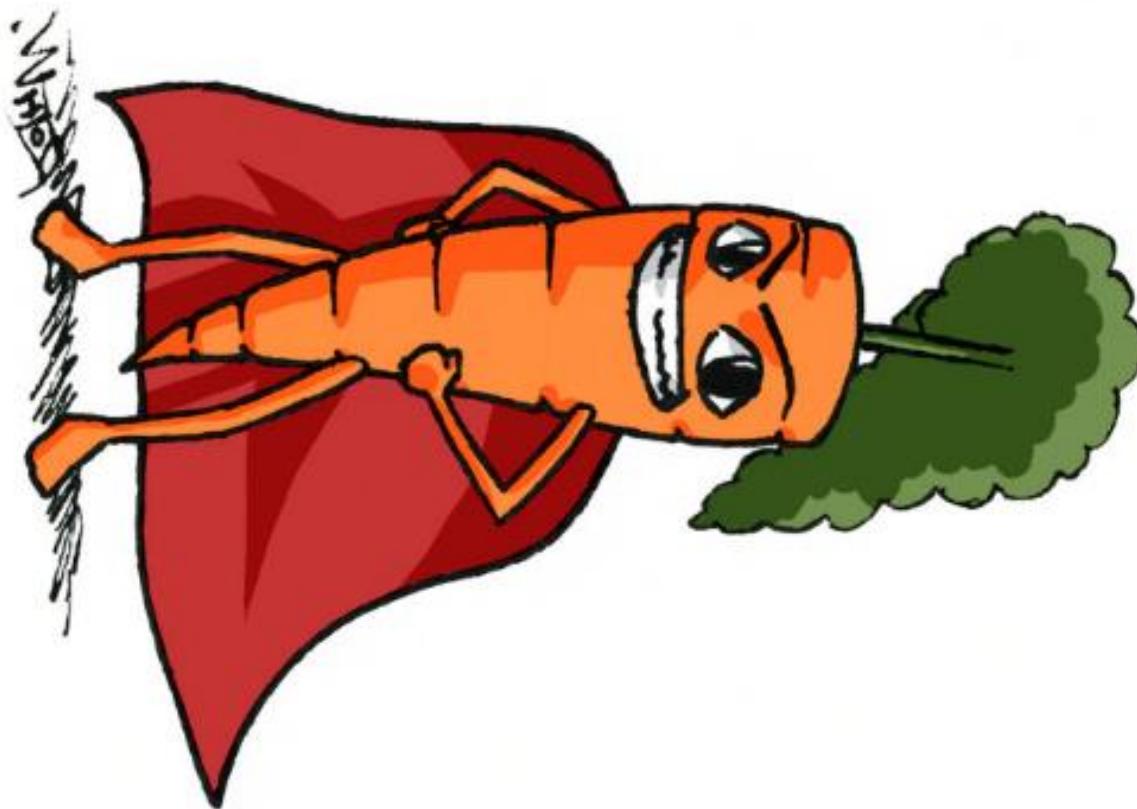
Besonderen Dank an:

Prof. Stefan E. Schulz

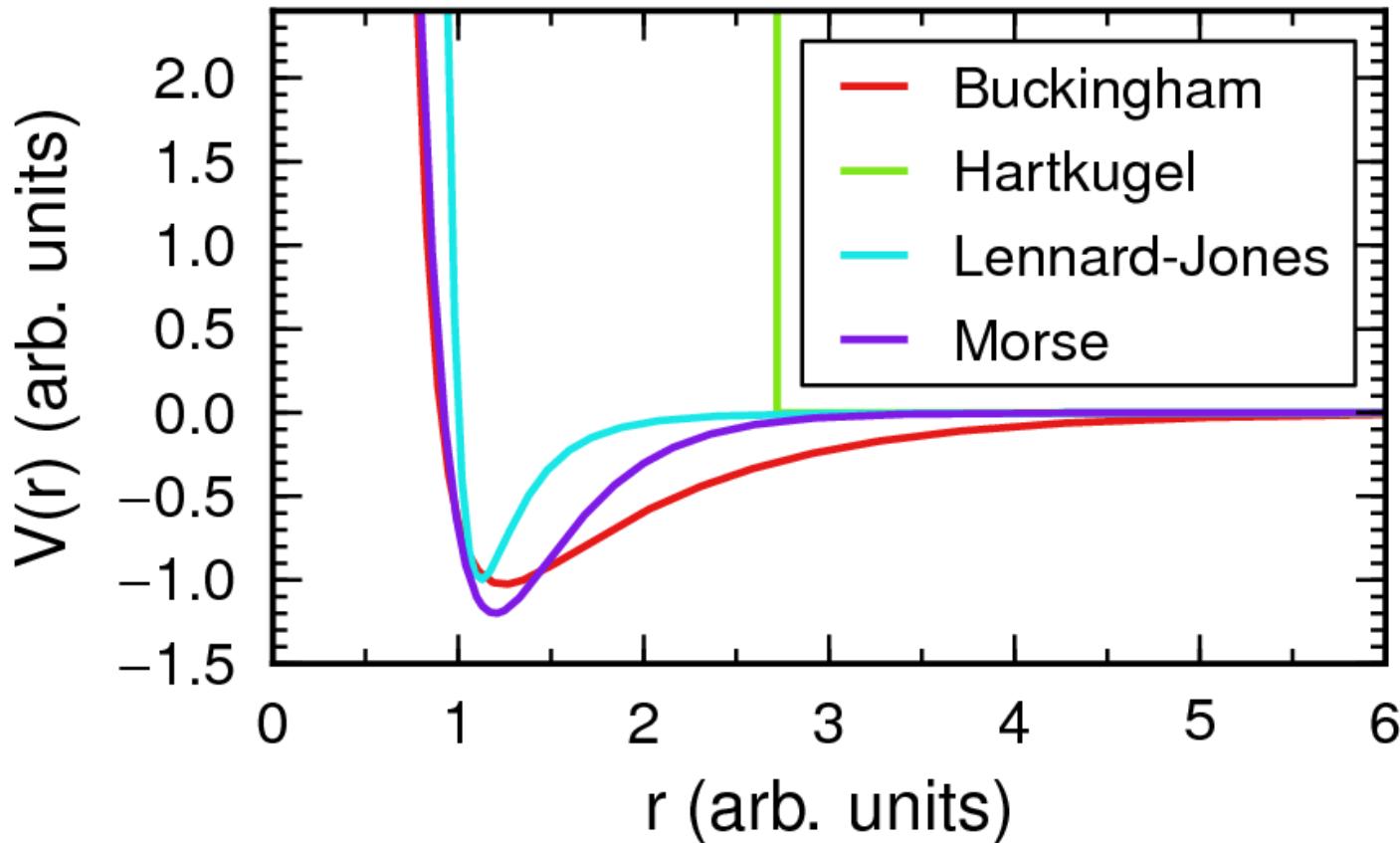
Prof. Karl Heinz Hoffmann

Dr. Jörg Schuster

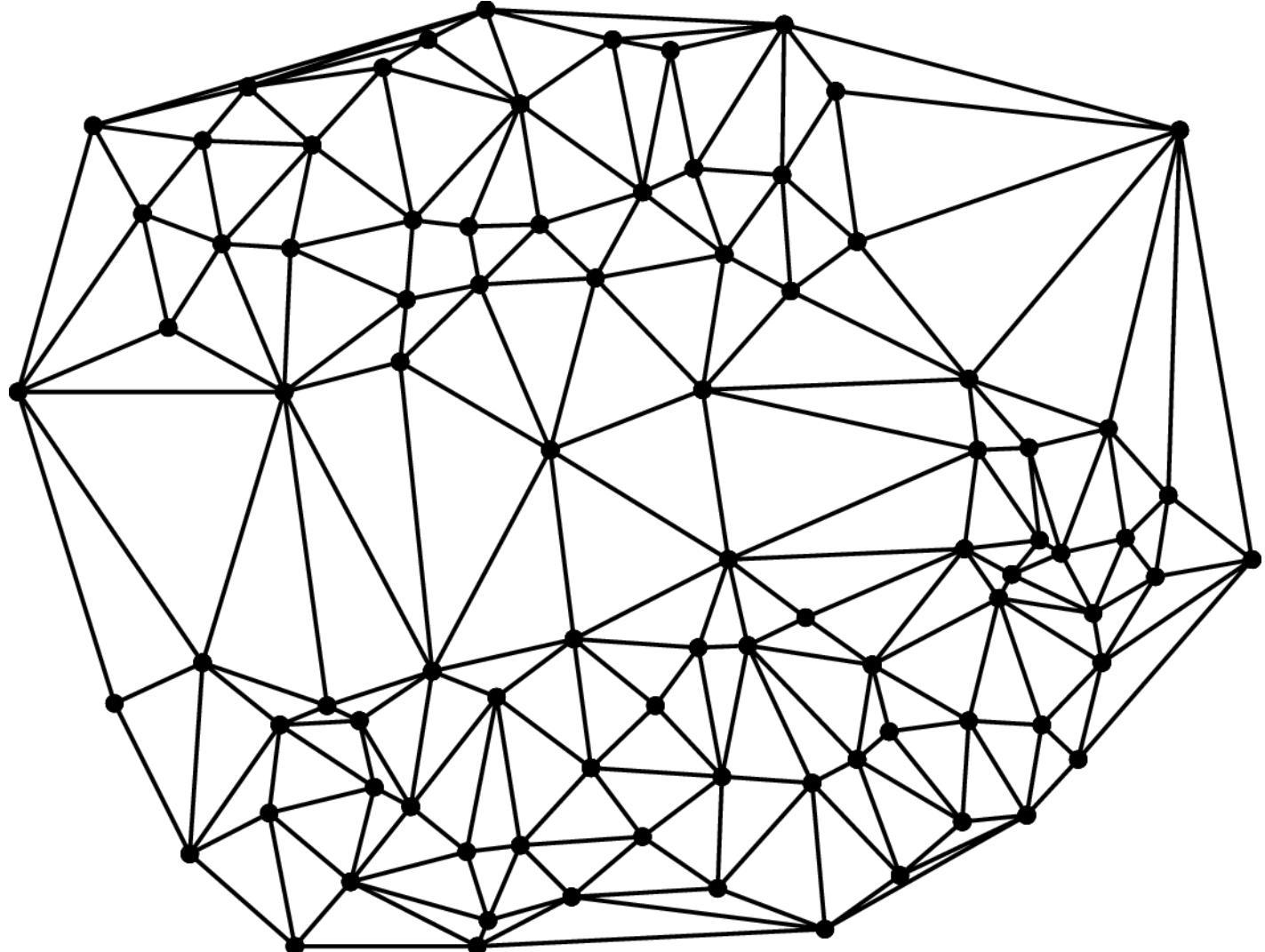
You shouldn't be here  
go away



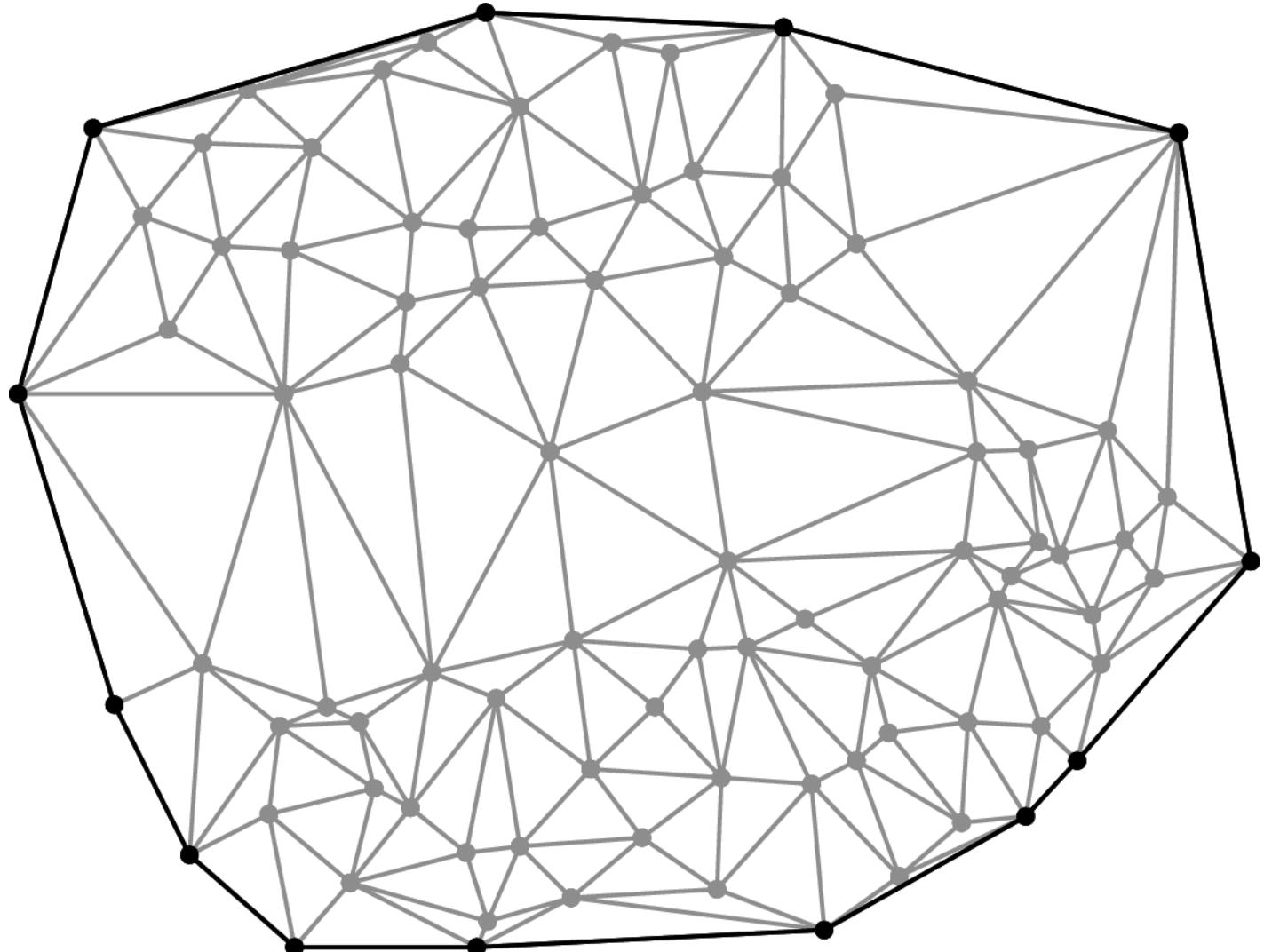
# MD-Paarpotentiale



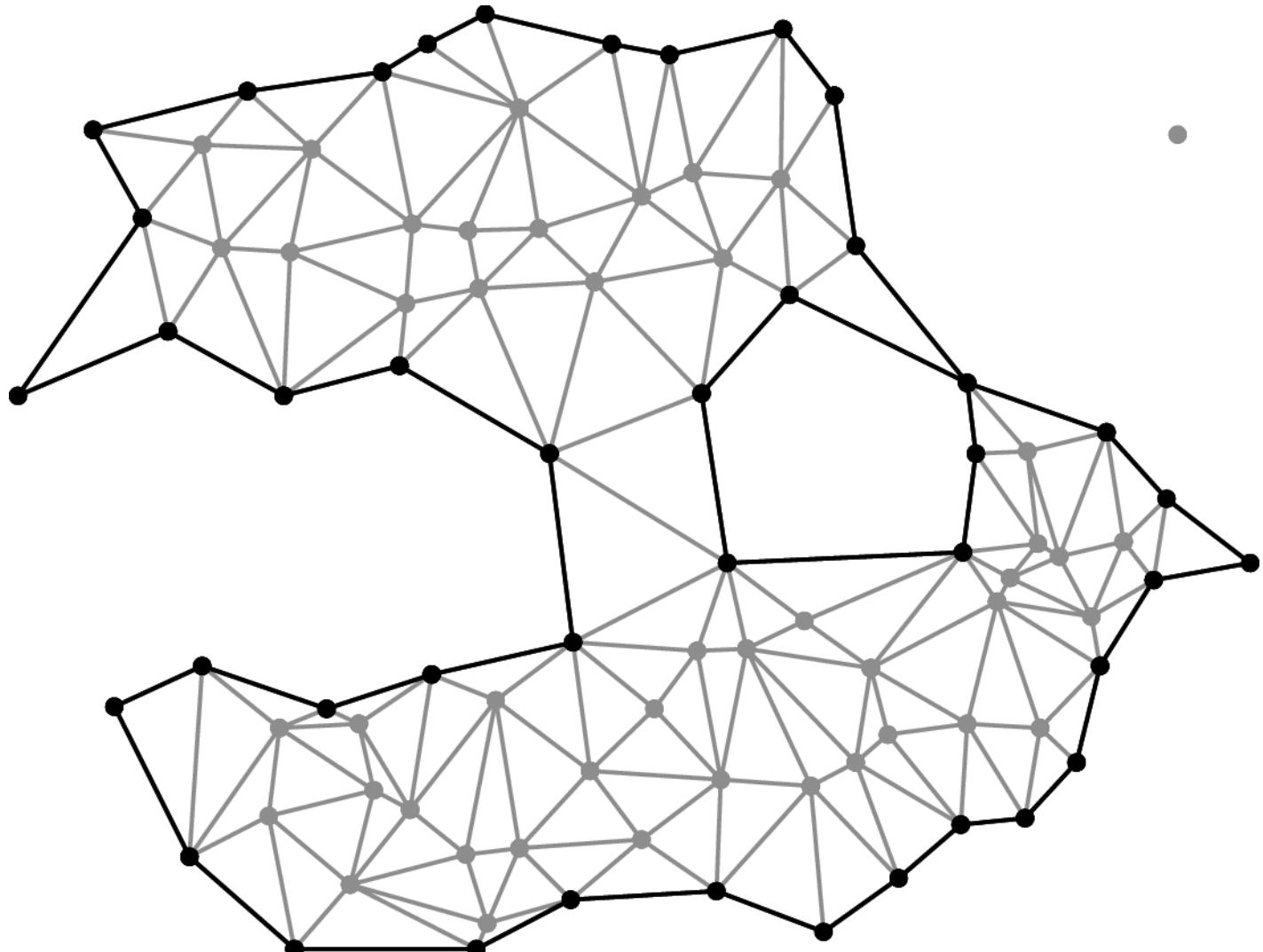
# Delaunay-Triangulation



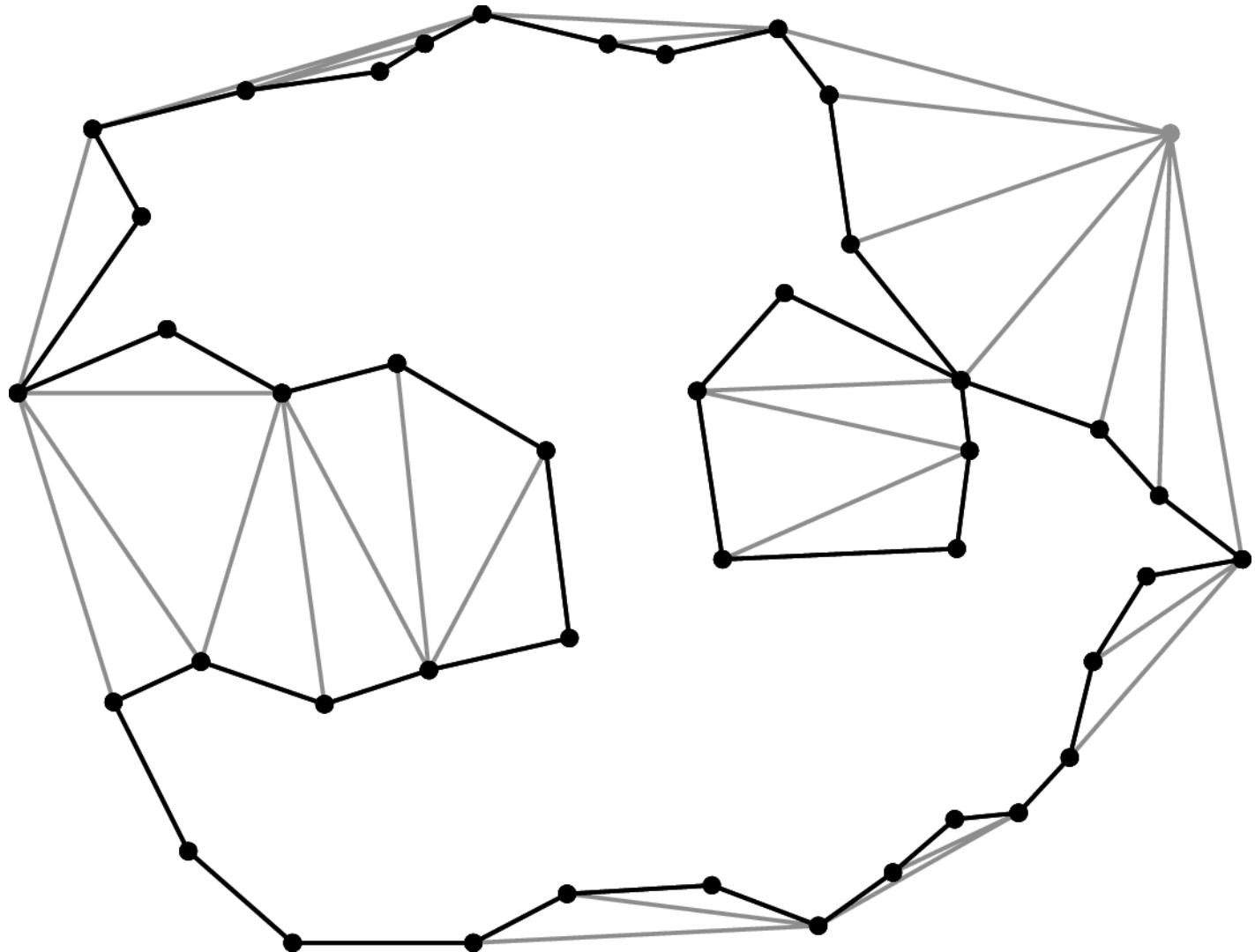
# Delaunay-Triangulation: Konvexe Hülle



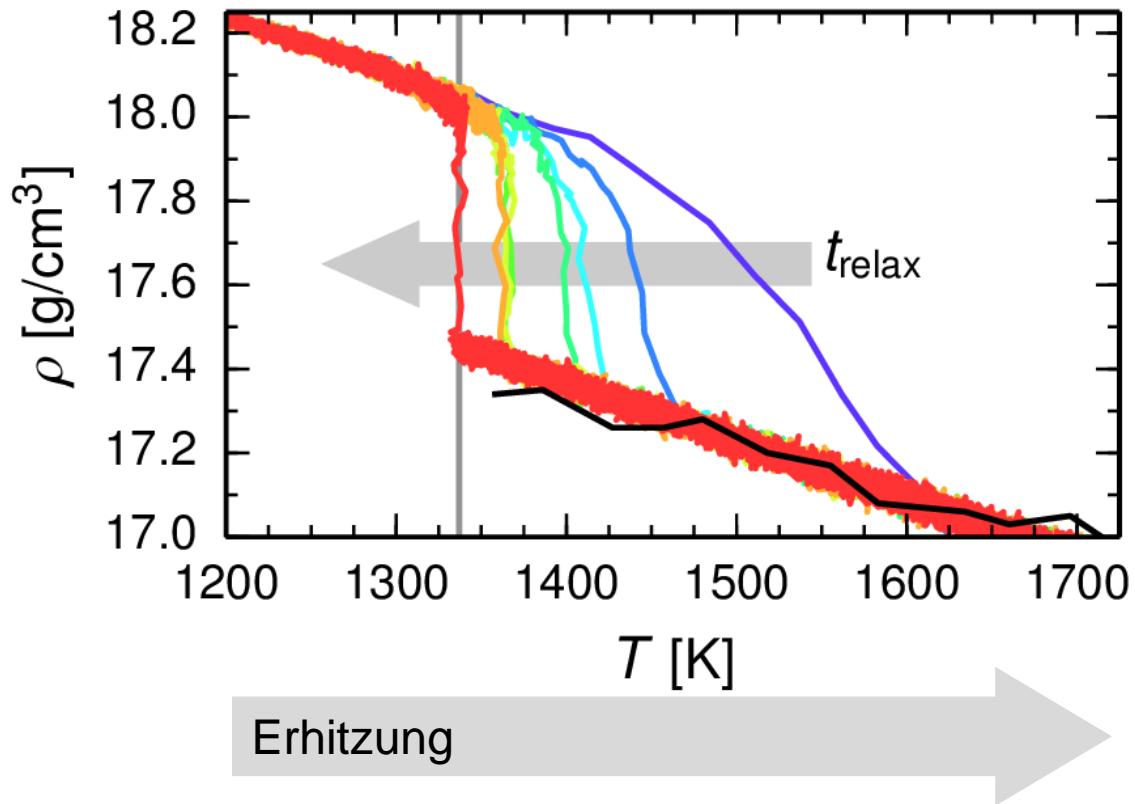
# Delaunay-Triangulation: Alpha-Form, $r < \alpha$



# Delaunay-Triangulation: Alpha-Form, $r > \alpha$

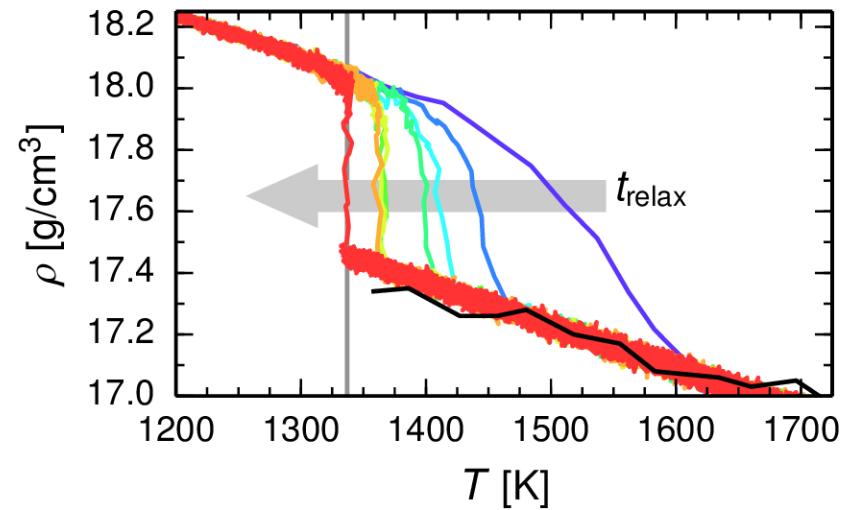
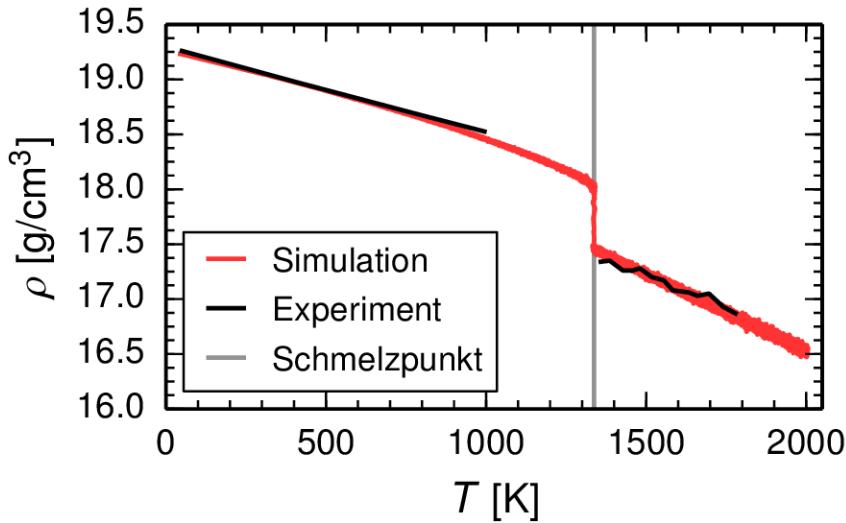


# Gold-PVD: Thermodynamische Eigenschaften von Gold



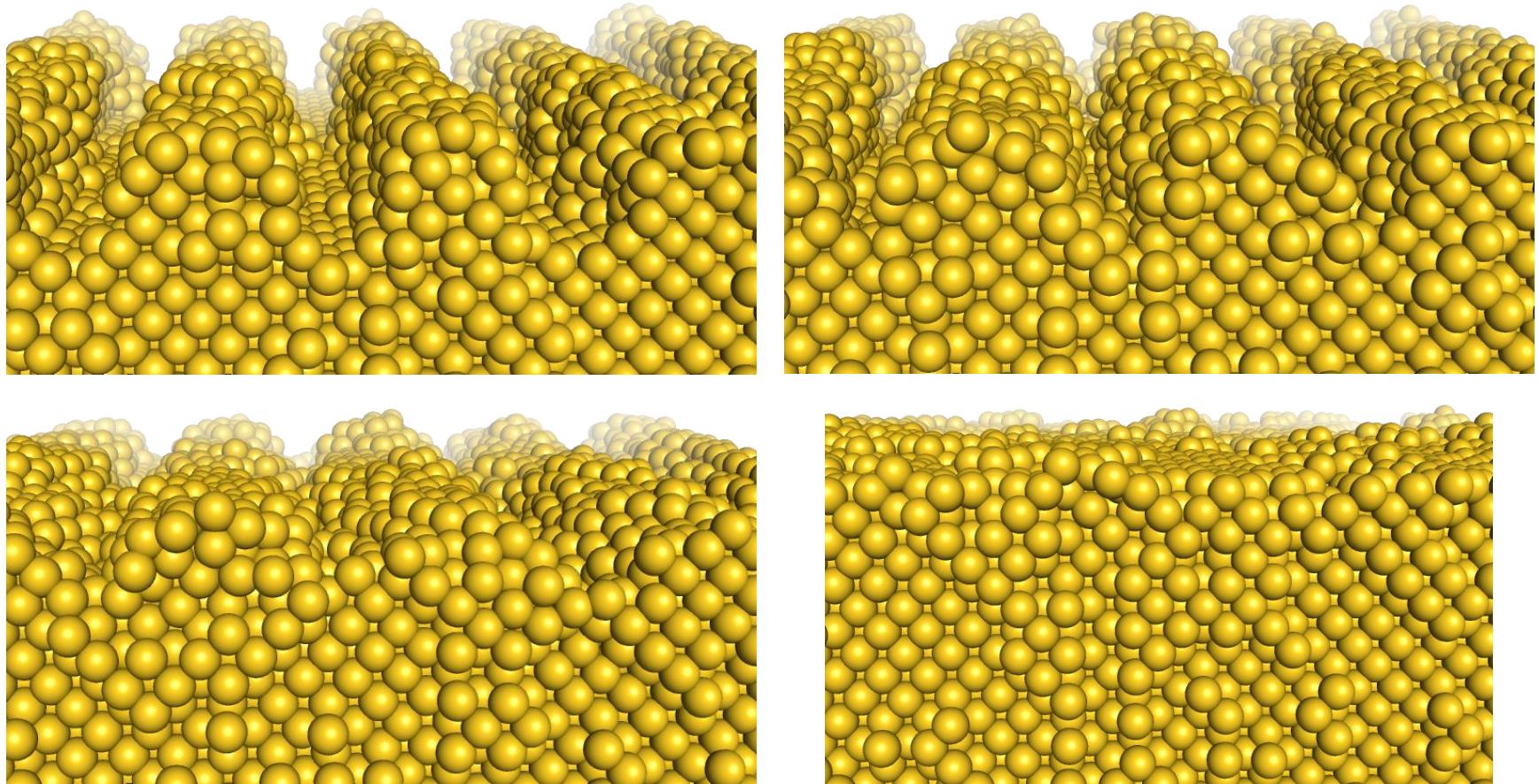
- Notwendigkeit langer Relaxationen und kurzer Zeitschritte

# Gold-PVD: Thermodynamische Eigenschaften von Gold

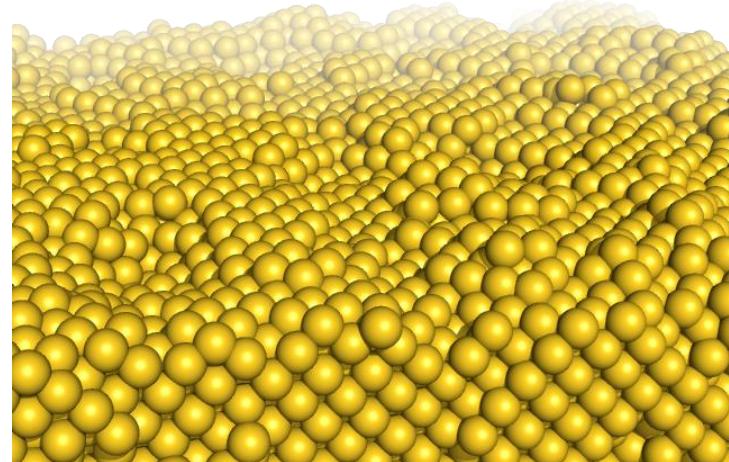
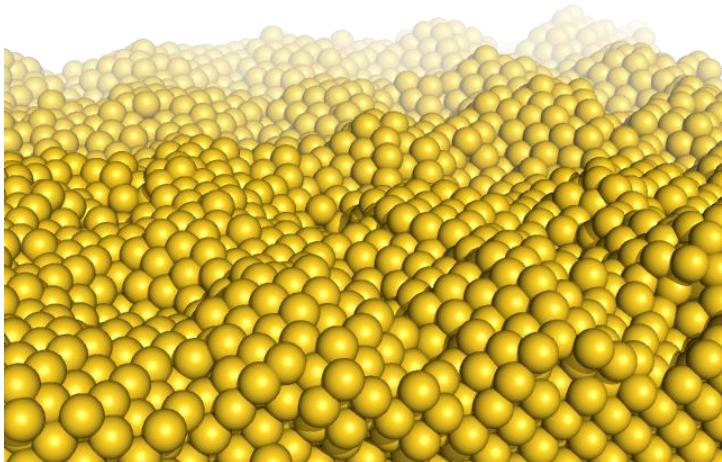
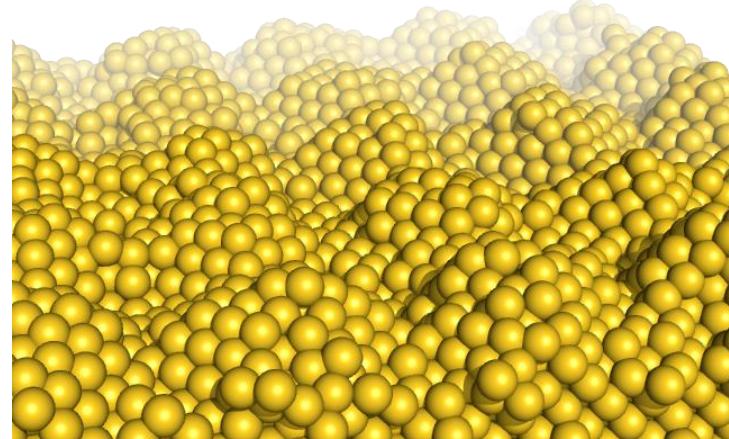
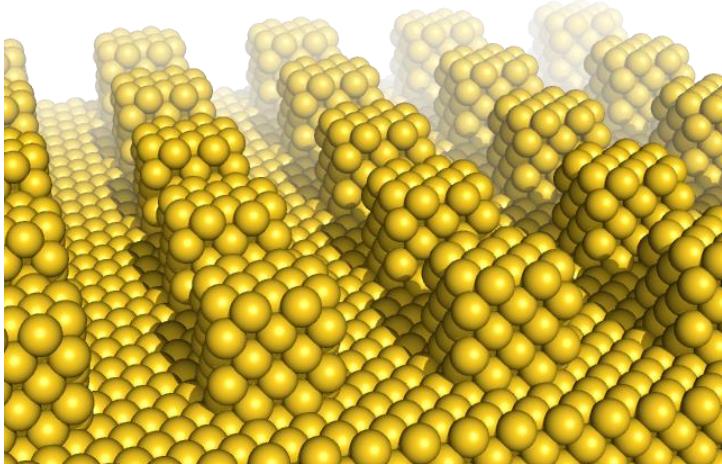


- Gute Übereinstimmung der Dichte und Schmelztemperatur mit experimentellen Werten
- Notwendigkeit langer Relaxationen und kurzer Zeitschritte

# Gold-PVD: Korrektur Nanoskopischer Unebenheiten



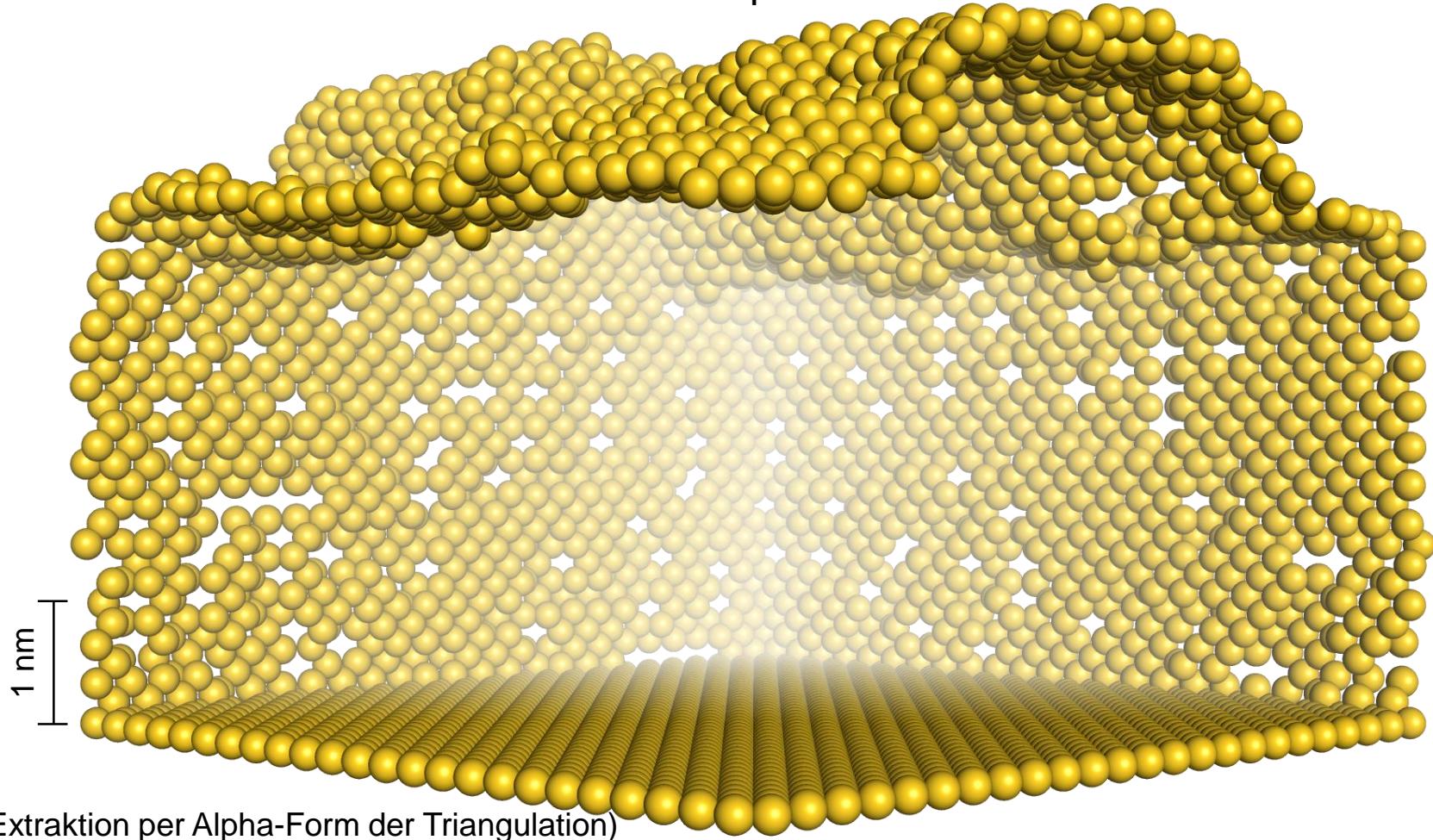
# Gold-PVD: Korrektur Nanoskopischer Unebenheiten 2



# Gold-PVD: Kristalline Schicht

Extrahierte<sup>1</sup> Rand- und Oberflächen der 90°-Spitze:

Tiefe Poren an der Basis der Spitze

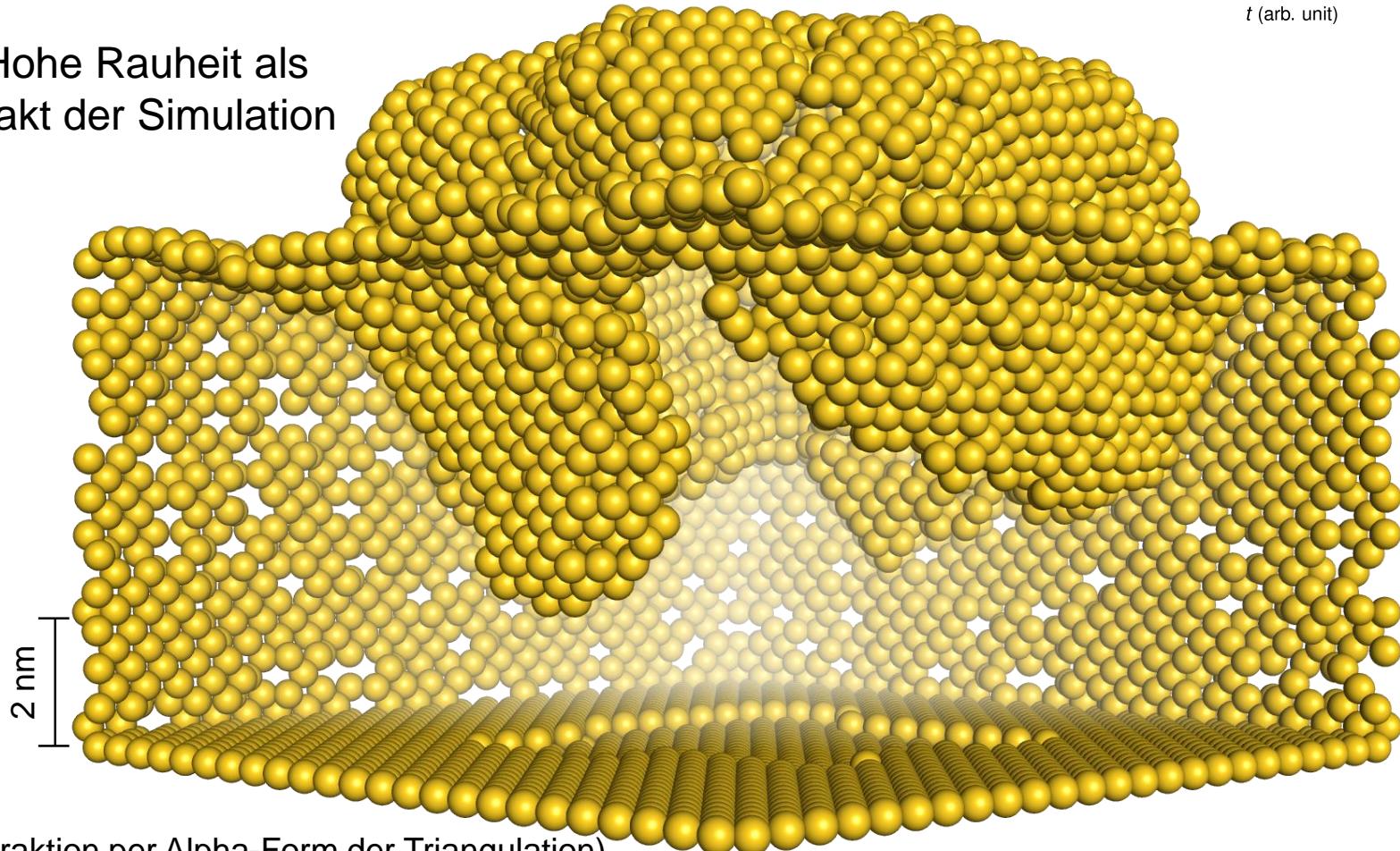


# Gold-PVD: Bildung von Nanoporen

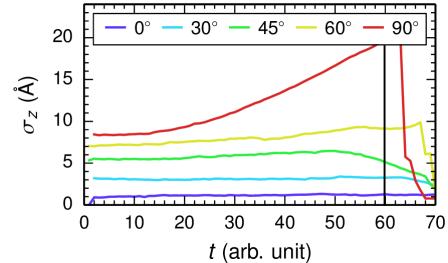
Extrahierte<sup>1</sup> Rand- und Oberflächen der 90°-Spitze:

Tiefe Poren an der Basis der Spitze

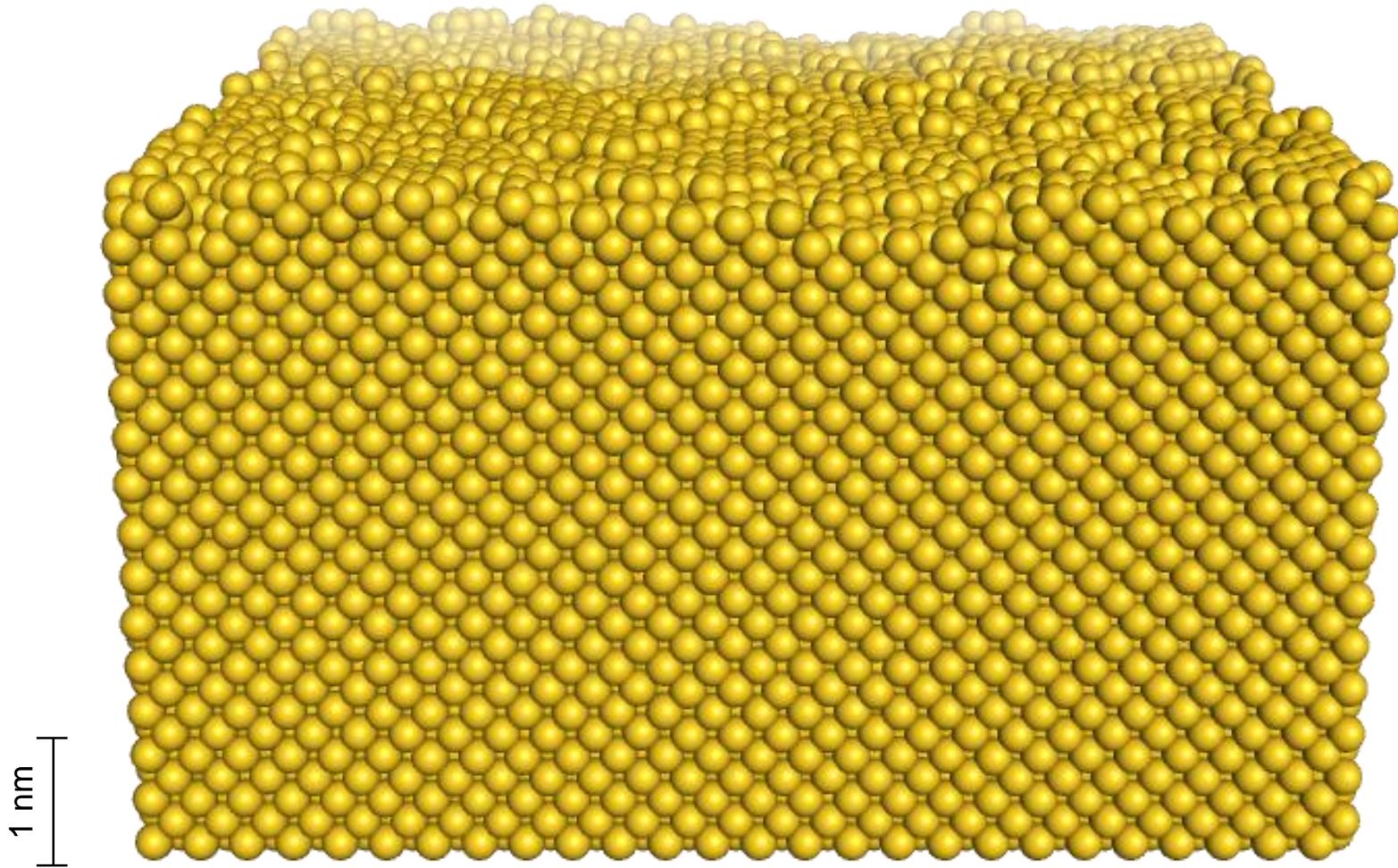
→ Hohe Rauheit als Artefakt der Simulation



(Extraktion per Alpha-Form der Triangulation)



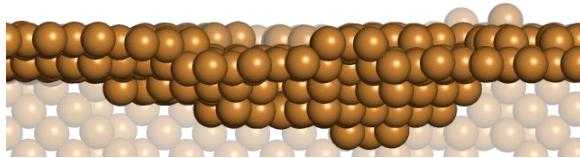
# Gold-PVD: Glatte Schichten



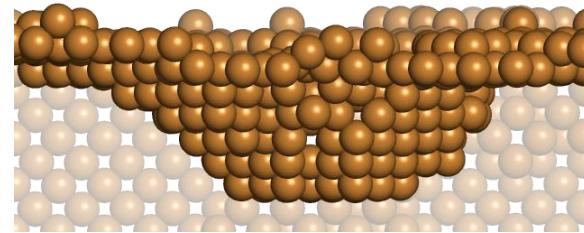
# Kupfer-PVD: Oberflächendefekte

- Ebenfalls epitaktisches Wachstum
- Spontane Bildung von Oberflächendefekten
- Selbstständiger Abschluss zu nanoskopischen Hohlräumen
- Kein Einfluss auf die Wachstumsrate oder Struktur

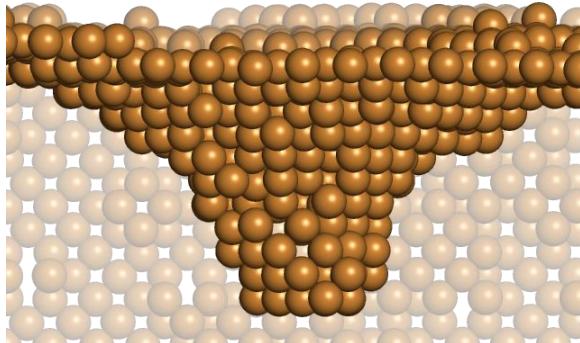
t=7



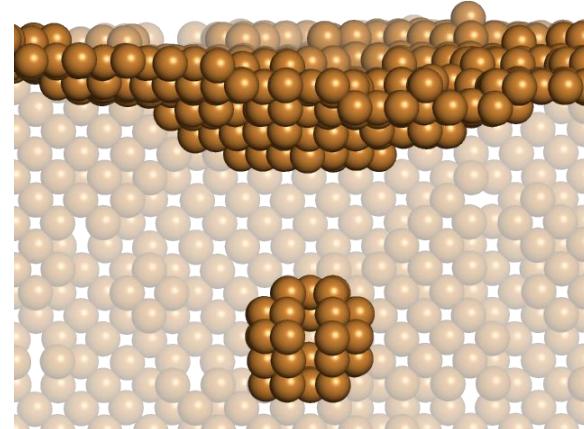
t=22



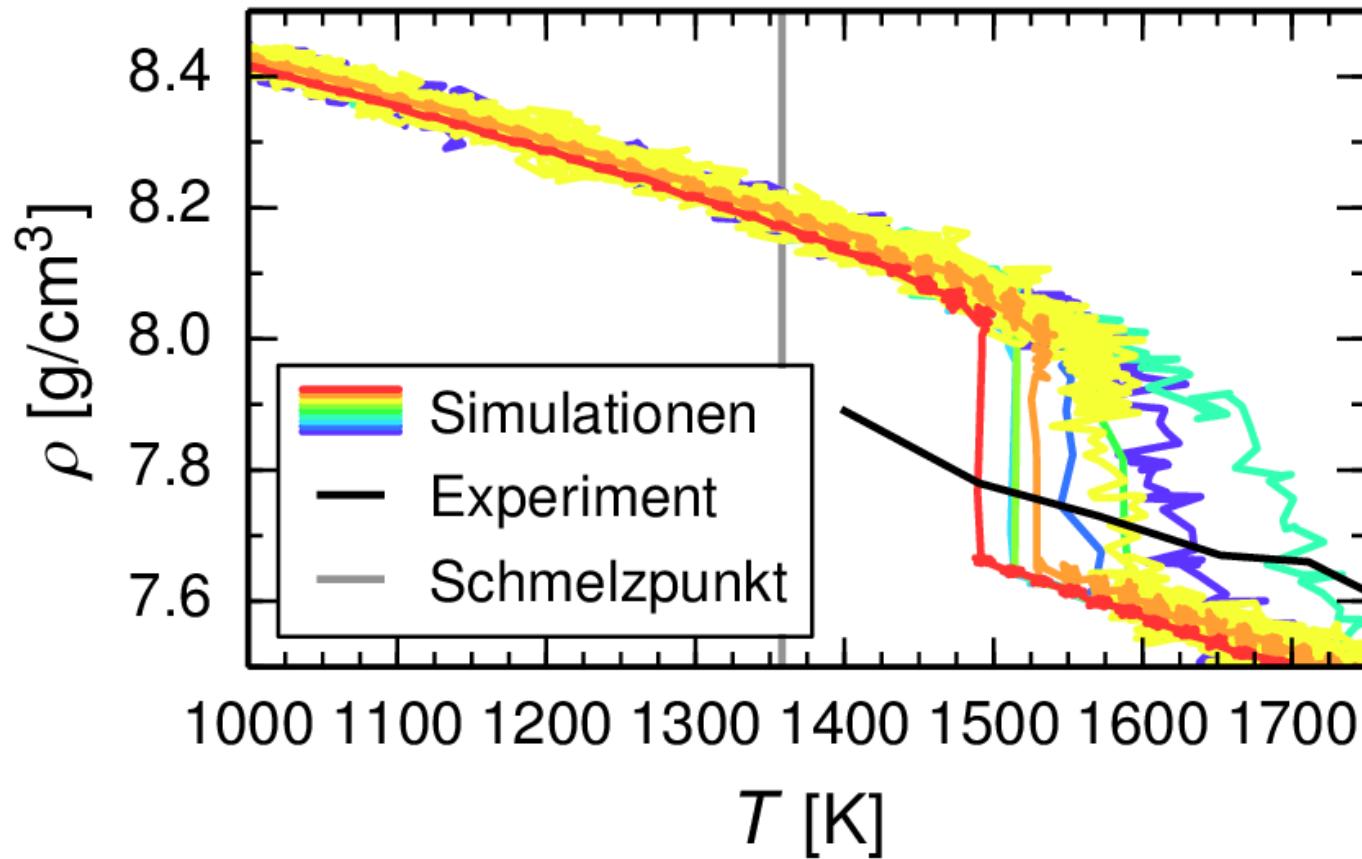
t=32



t=42

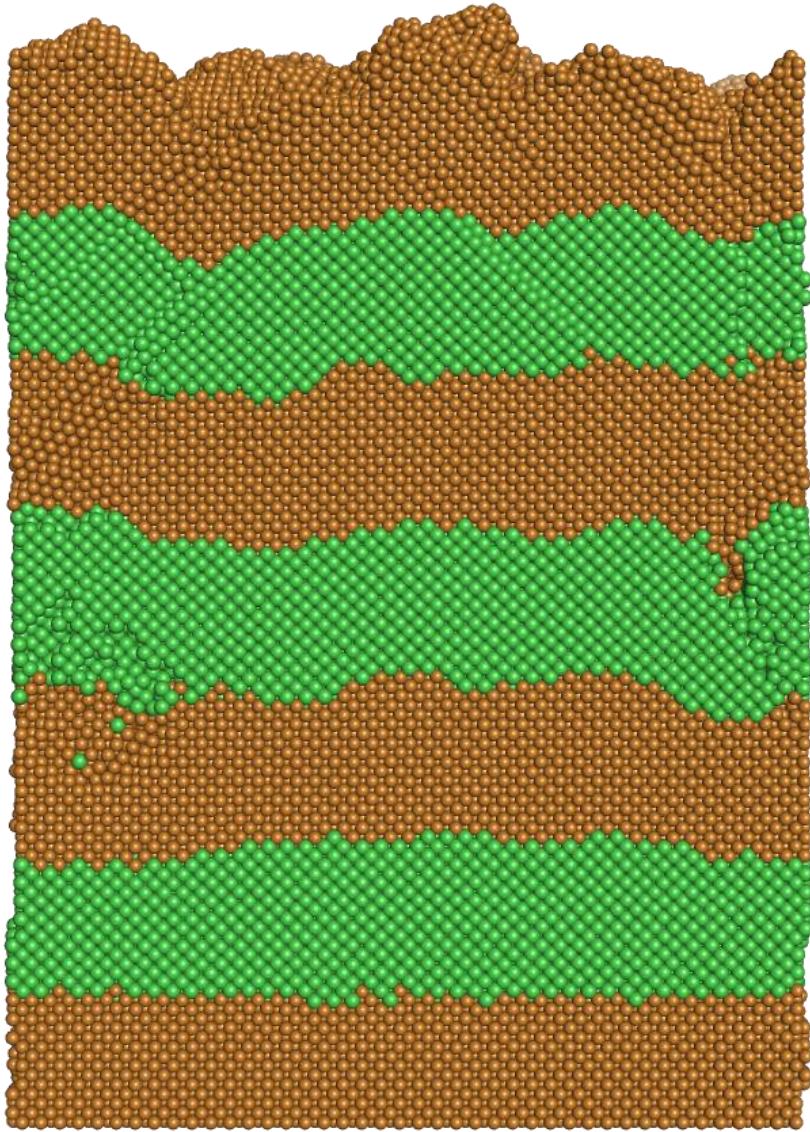


# Kupfer: Thermodynamische Eigenschaften

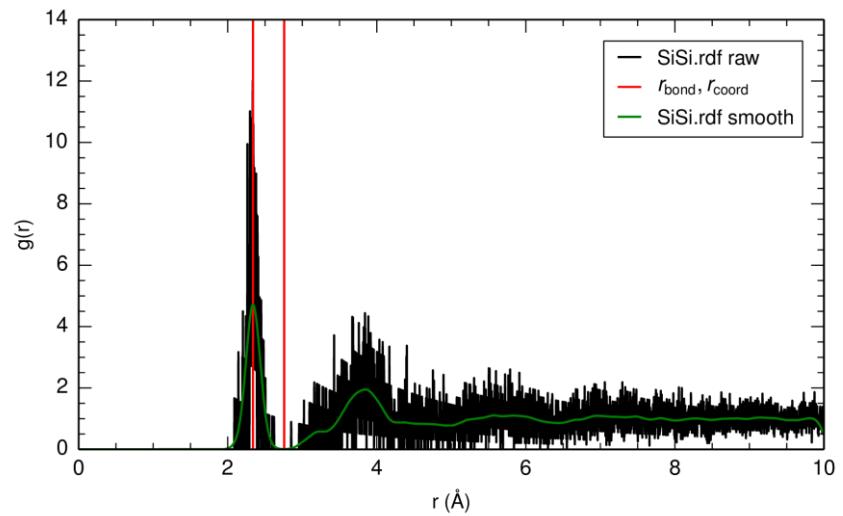
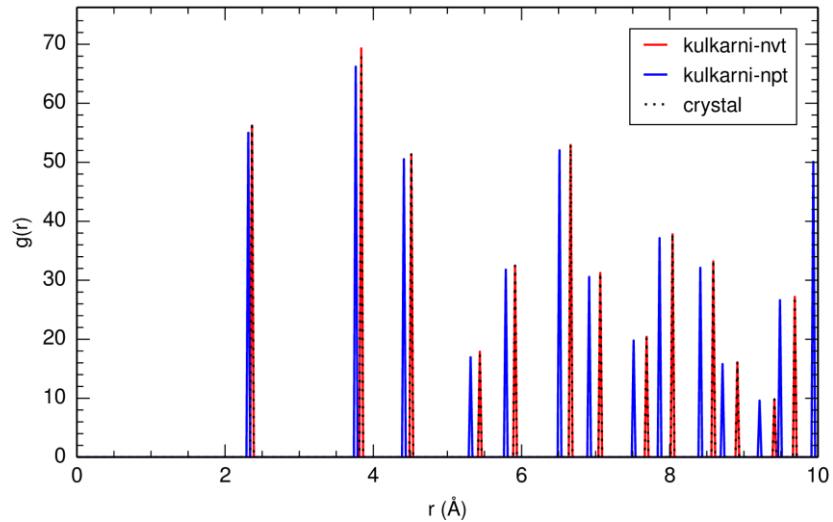


# Multilagen: 5 nm Lagendicke (nicht optimiert)

- 5 nm dicke Schichten möglich
- Artefakte durch Unter-  
Relaxation

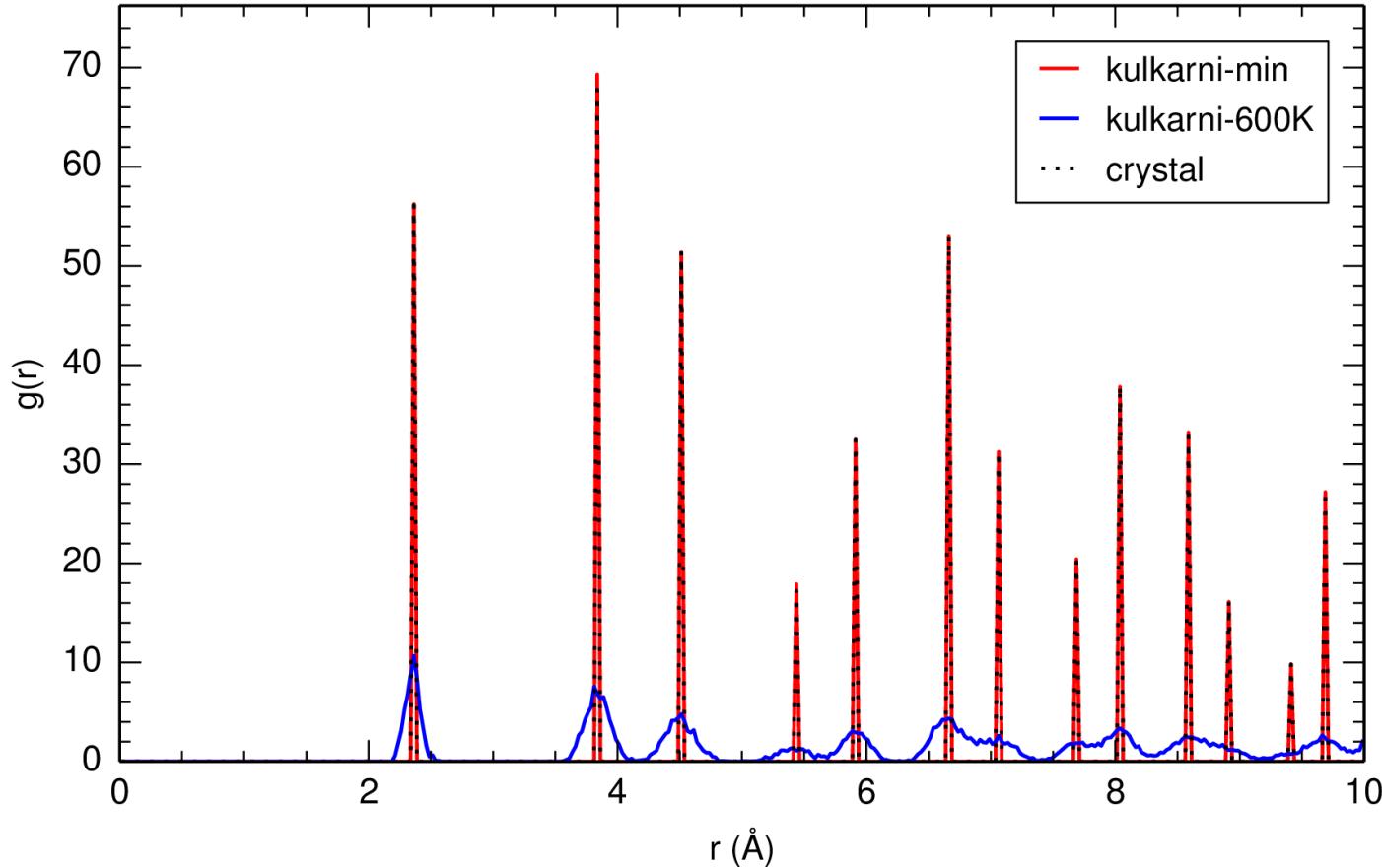


# Si: Kulkarni-RDF



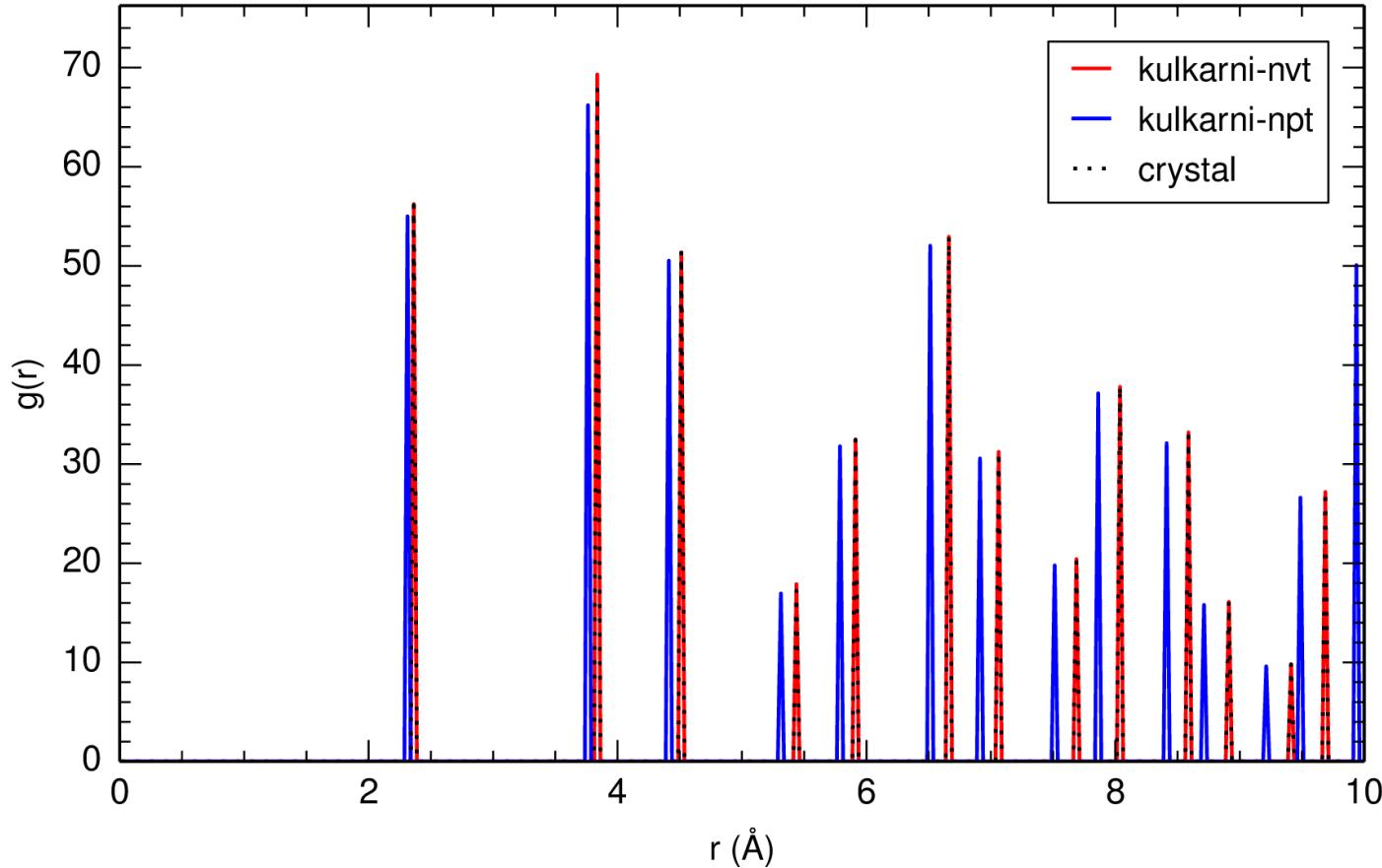
# FF Tests: c-Si RDF

## 600K nvt relax

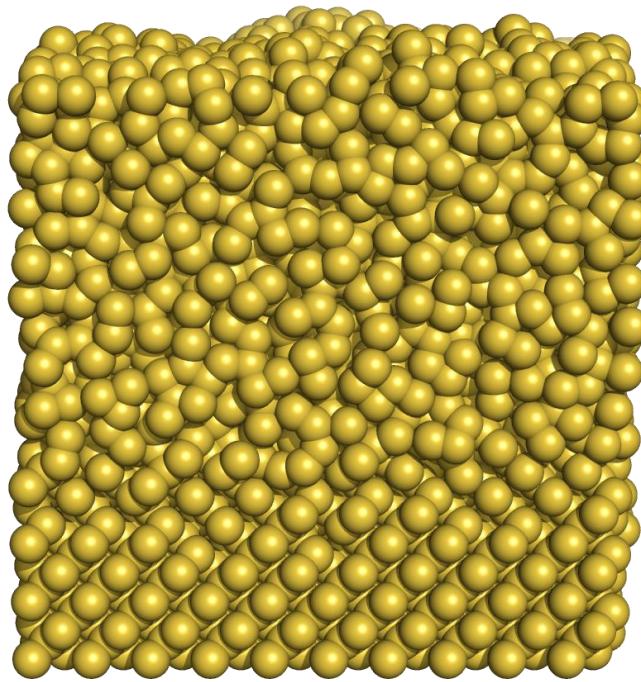
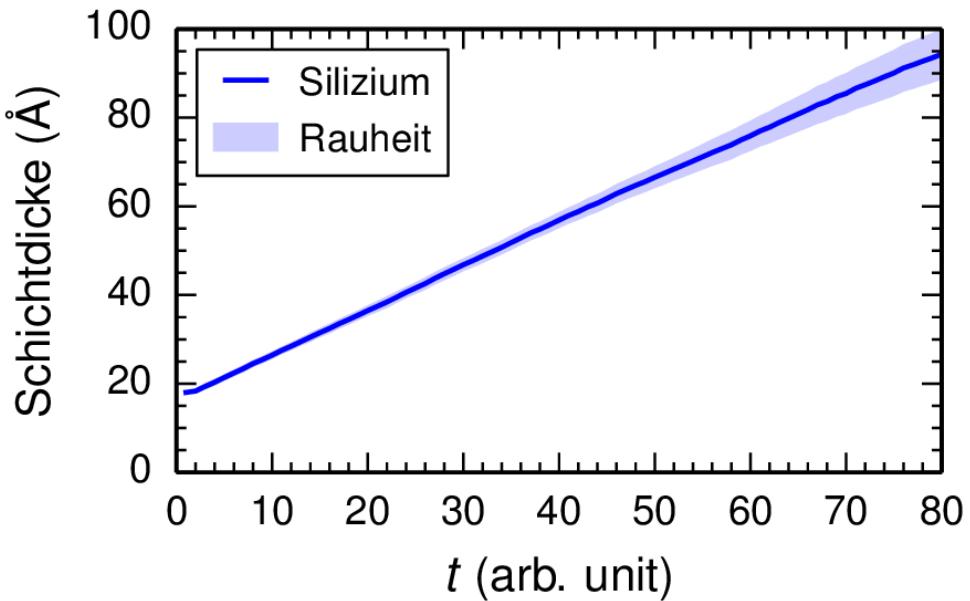


# FF Tests: c-Si RDF

## 600K npt relax

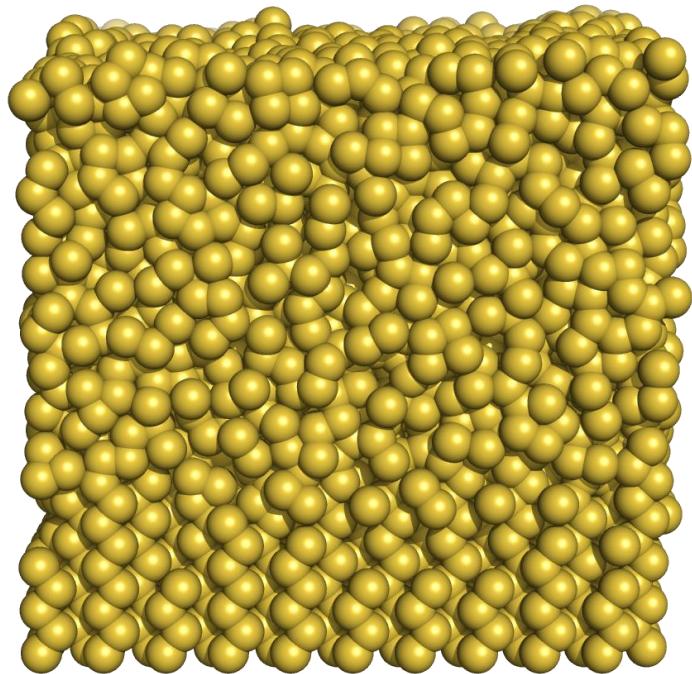


# Si-PVD MIT Parsivald

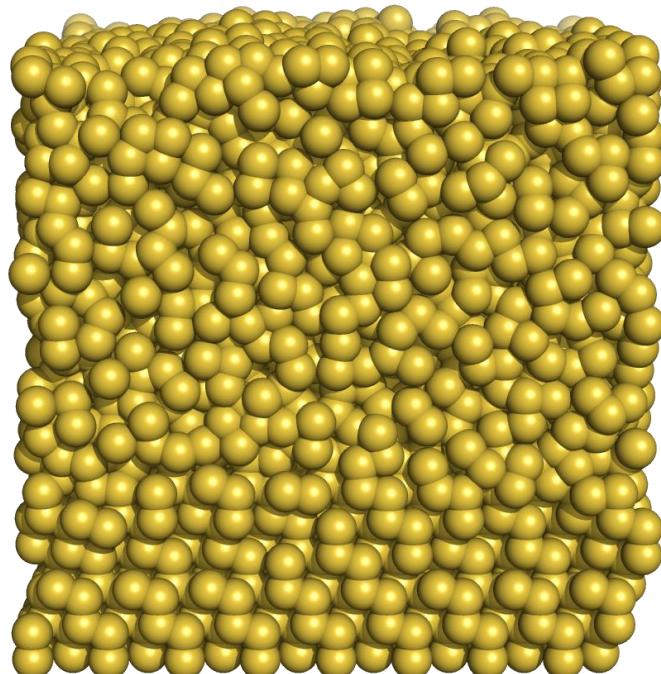


Kulkarni on Si(001), 600K  
54x54 Å<sup>2</sup> surface

# FF Tests: Si PVD with Parsivald



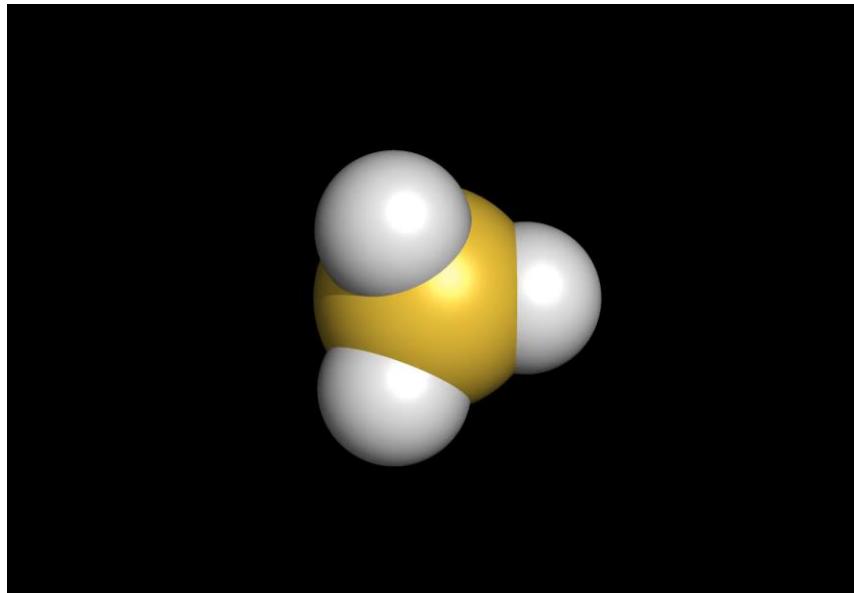
Kulkarni on Si(011), 600K



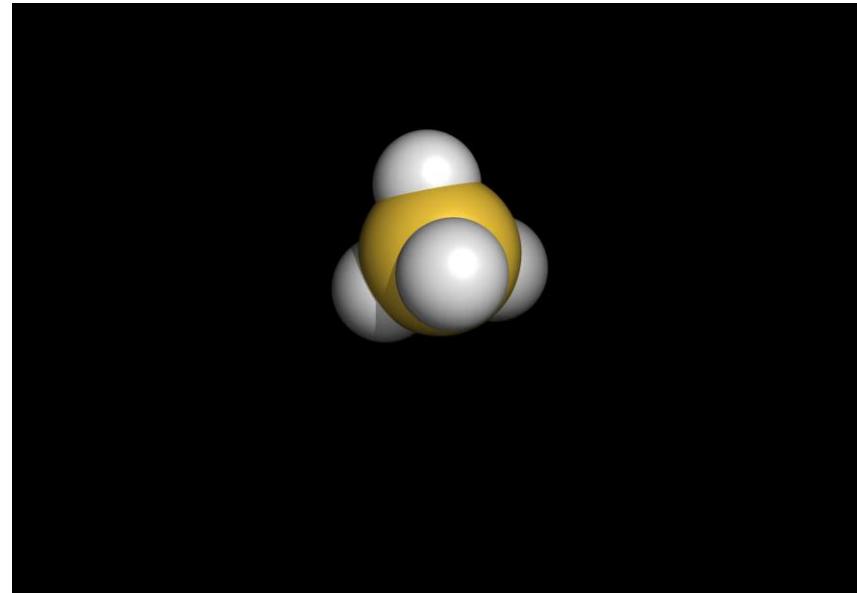
Kulkarni on Si(111), 600K

- Film properties independent from substrate

# FF Tests: Silane Stability

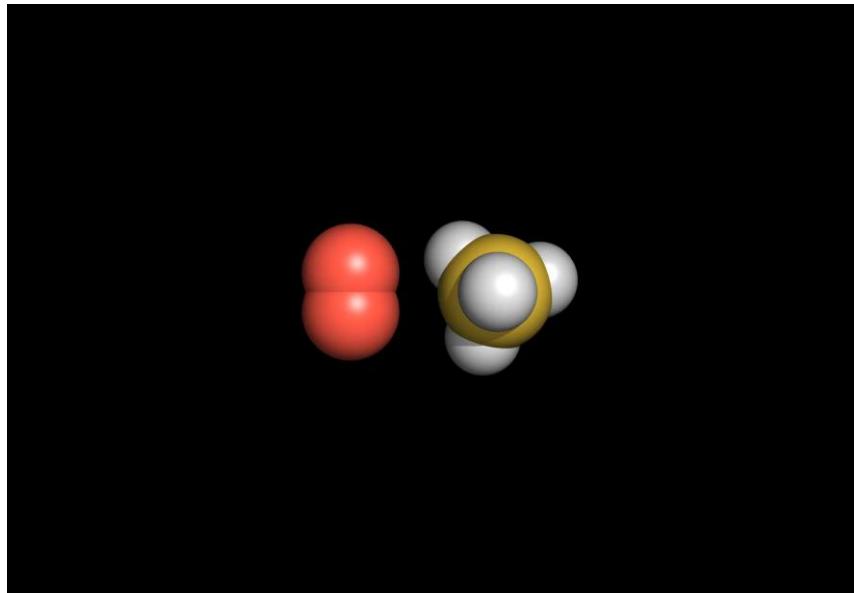


kulkarni, 600K

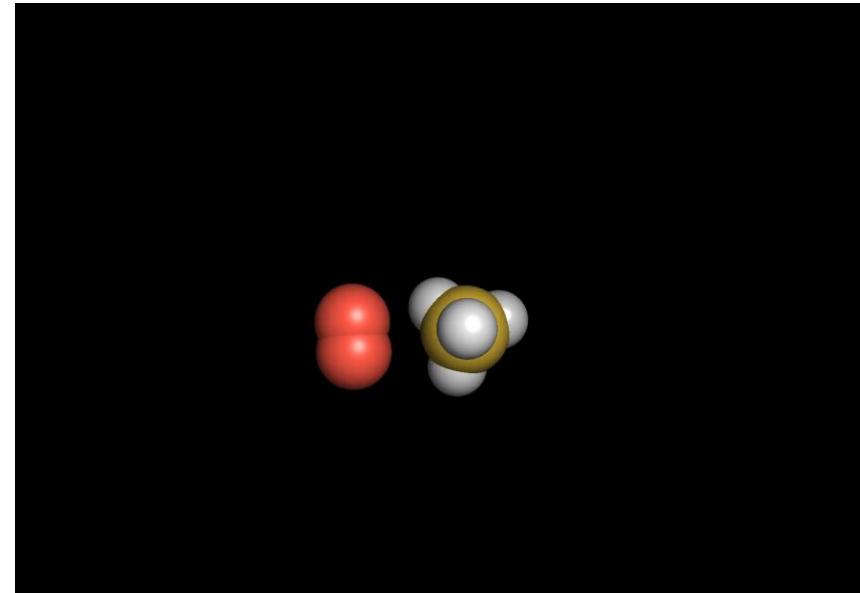


liu\_ettringite, 600K

# FF Tests: Silane-Oxygen Reaction

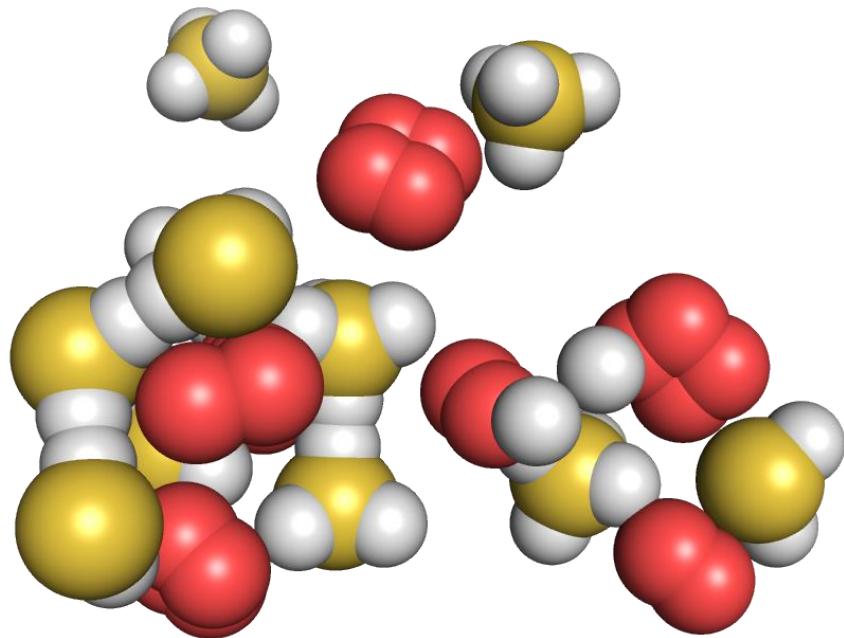


**zhang, 600K, 0.10 Å/fs**

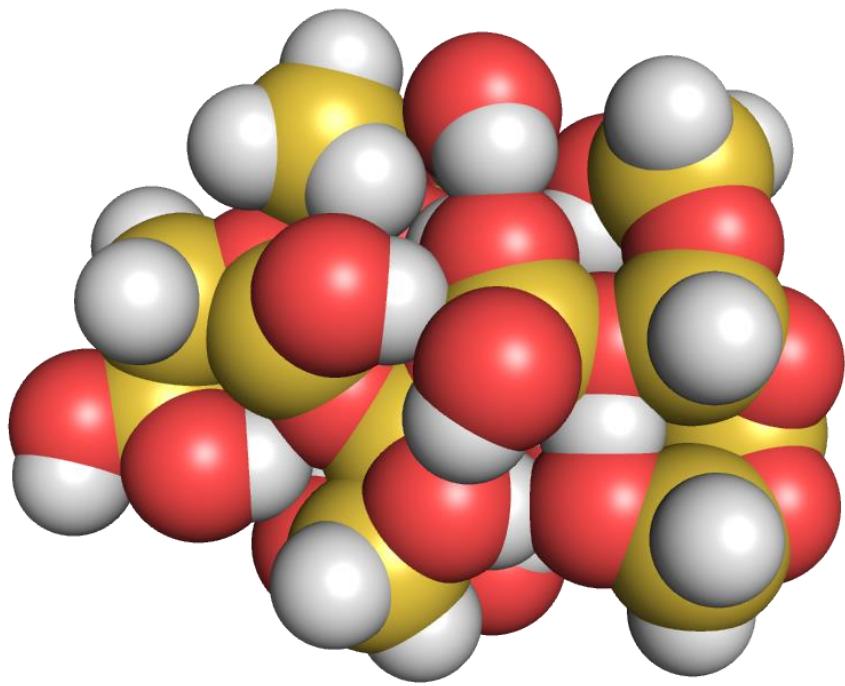


**newsome, 600K, 0.10 Å/fs**

# SiH<sub>4</sub> – O<sub>2</sub> : Precursor-Cluster

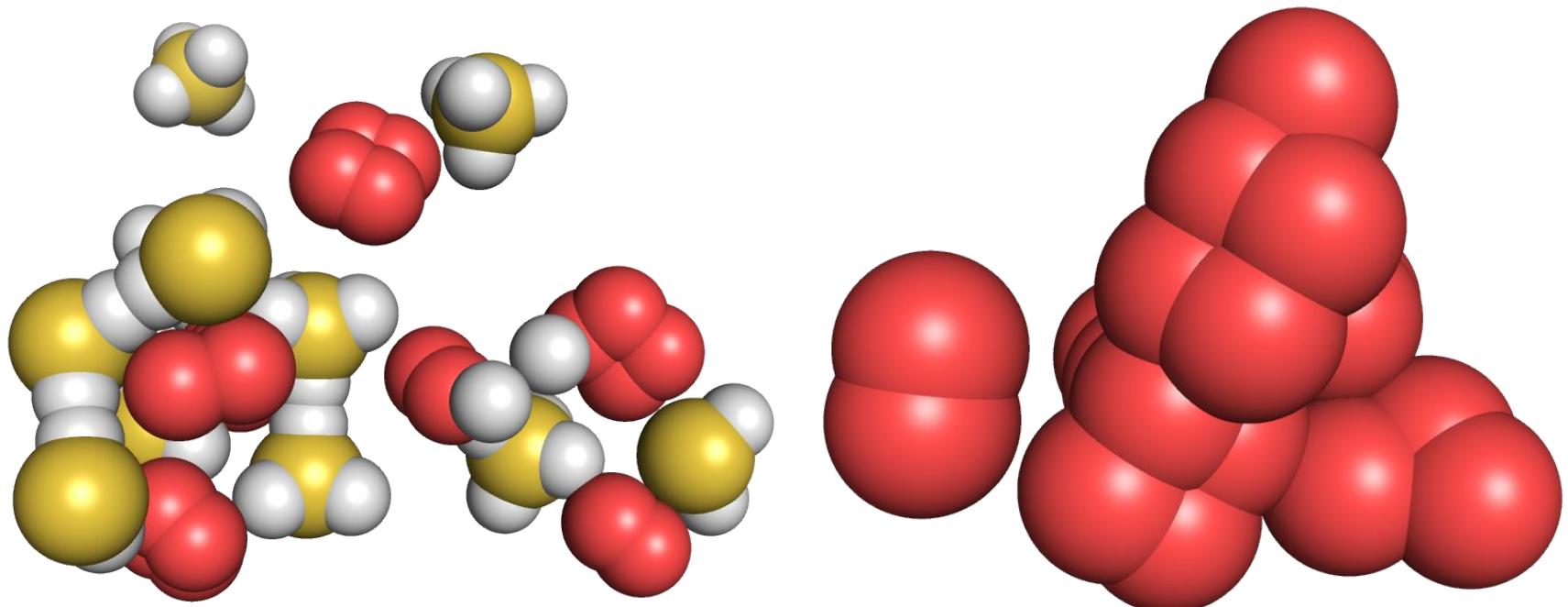


kulkarni



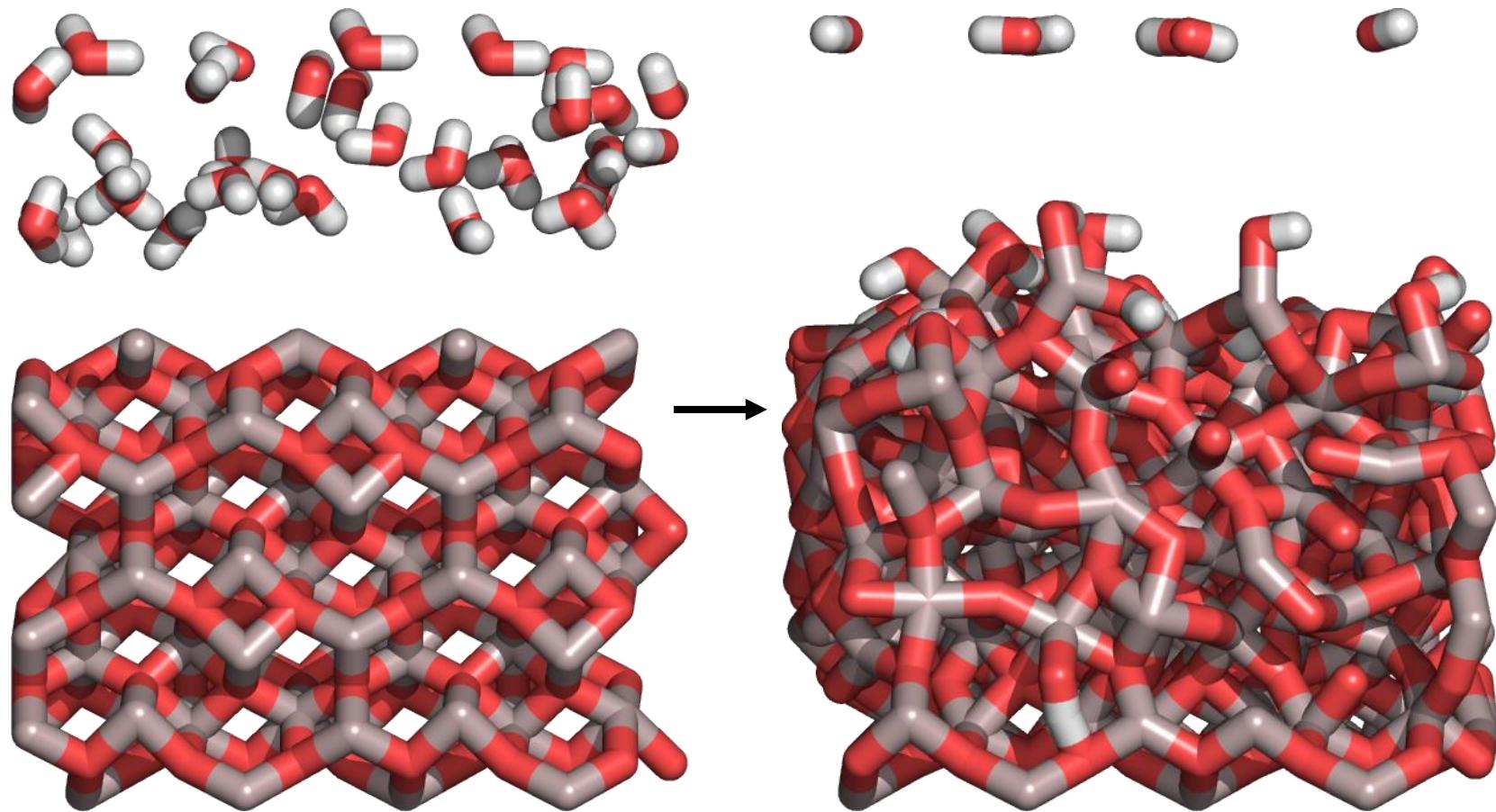
zhang

# SiH<sub>4</sub> – O<sub>2</sub> : Precursor-Cluster



kulkarni

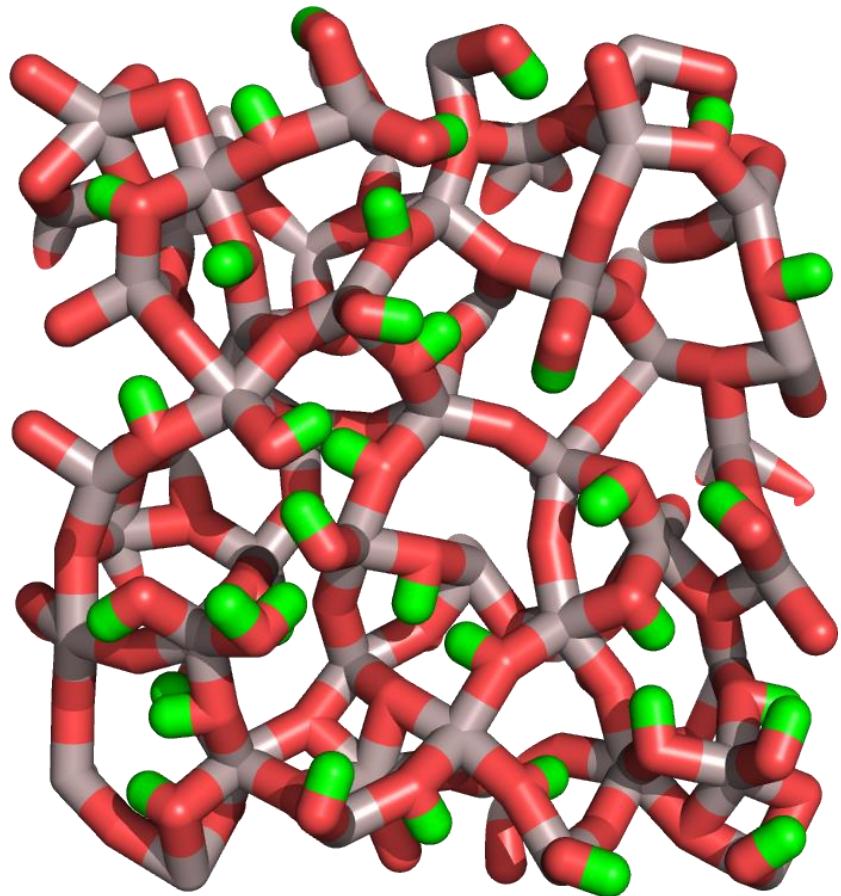
# CVD-Reaktionen: Wasser + Aluminiumoxid



- Bedeckung mit OH-Gruppen:  $9.5 \text{ nm}^{-2}$  (Literatur:  $9.2 \text{ nm}^{-2}$ )  
[Kim et al., Appl. Surf. Sci. 258 (2011), S. 225-229]

# CVD-Reaktionen: Oberflächenbedeckung

- Bedeckung mit OH-Gruppen:  
 $9.5 \text{ nm}^{-2}$
- Experimenteller Wert:  
 $9.2 \text{ nm}^{-2}$



Draufsicht nach der Reaktion,  
Hydroxyl-Gruppen grün hervorgehoben

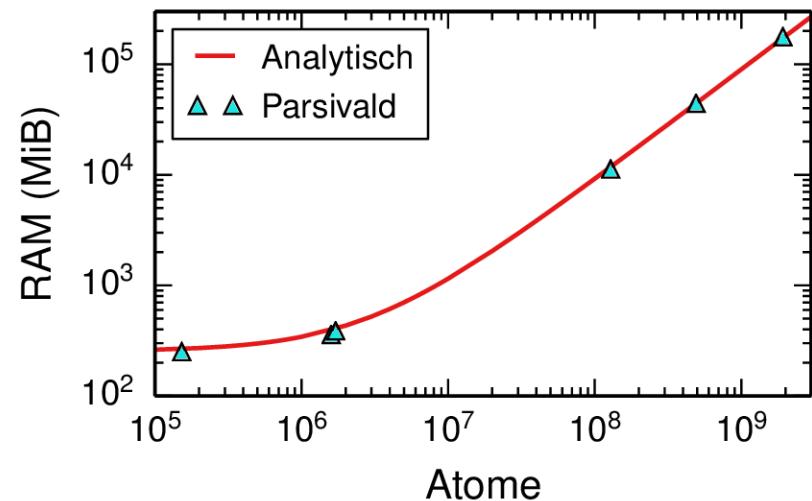
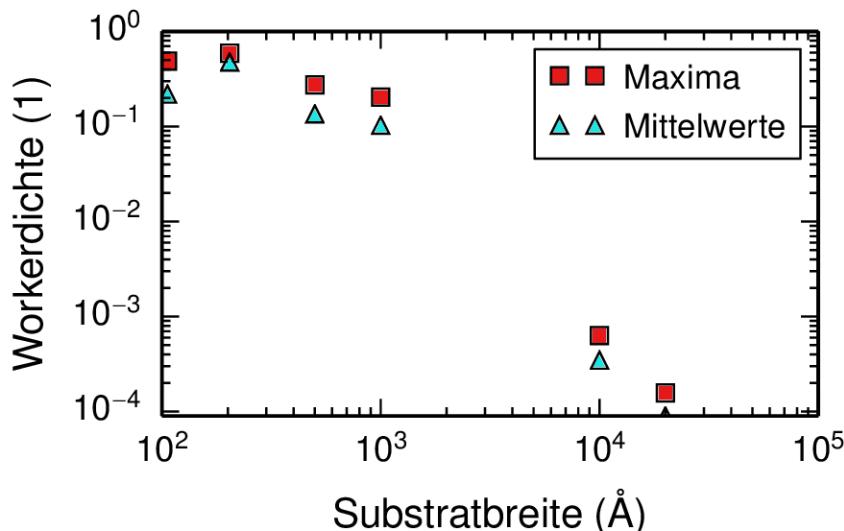
# Gold-PVD: Skalierbarkeit von Parsivald

## Effizienz

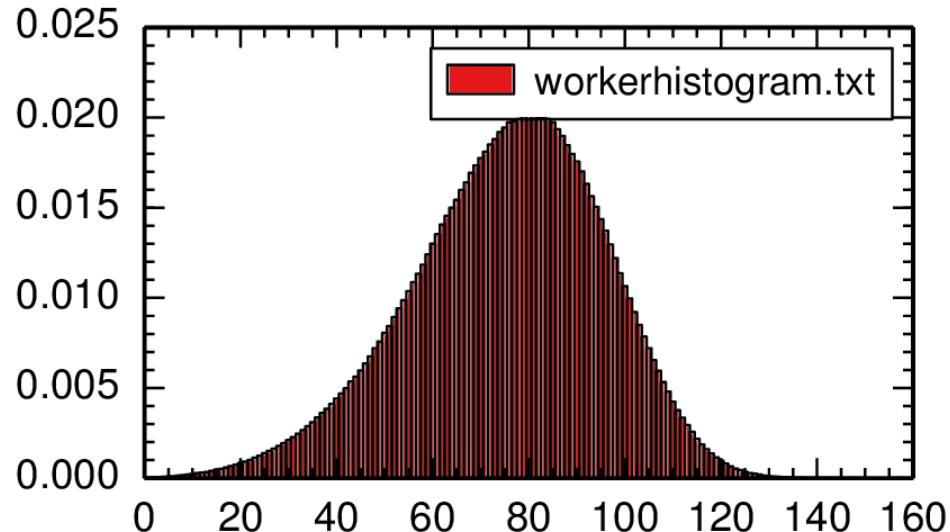
- Effizient bis  $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ 
  - 10% der maximalen Workerdichte
- $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  möglich
  - ( $\approx 1$  Milliarde Atome)

## Speicherverbrauch

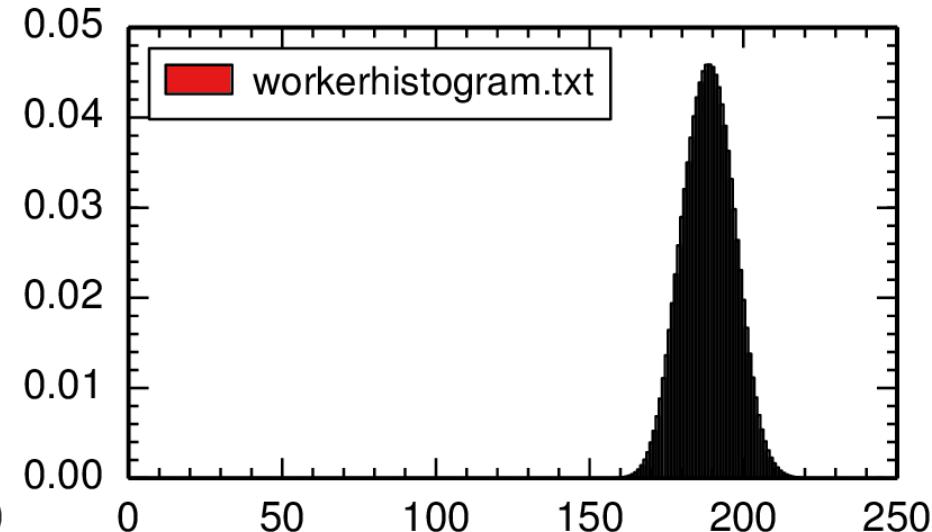
- 253 MiB konstanter Programmspeicher
- 94 B / Atom  
 $\Rightarrow 186 \text{ GiB}$  für  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$



# Worker-Histogramme



1000x1000



10000x10000

# Vapor Deposition Methods

## Physical Vapor Deposition (PVD)

- Non-reactive
- Single atoms
- Continuous
- Metals
- Alloys
- ...

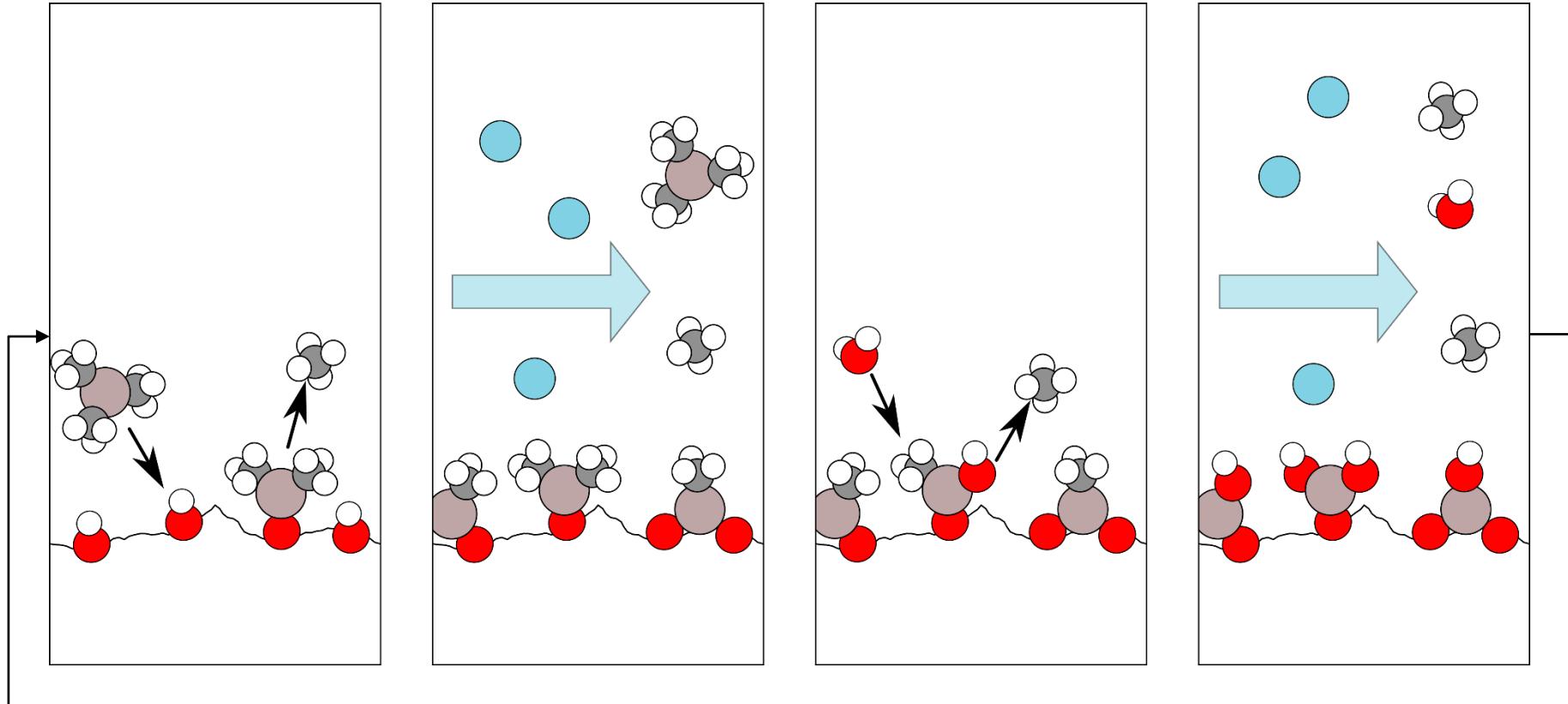
## Chemical Vapor Deposition (CVD)

- Reactive
- Multiple precursors
- Continuous
- Metals
- Oxides
- Nitrides
- ...

## Atomic Layer Deposition (ALD)

- Reactive
- Multiple precursors
- Cyclic
- Oxides
- Nitrides
- ...

# Atomic Layer Deposition Cycle



# Parsivald: Input Parameters

Space Size, Cell Size	→ Defined by user
Elements	→ Defined by user
Substrate, Precursors	→ Atomistic modeling software, crystal structures
Process Mode	→ PVD, CVD, ALD
Event Rates	→ Arrival rate (PVD), reaction kinetics (CVD/ALD)
Precursor Velocity	→ Process characteristics (usually thermodynamics)
Reaction Box	→ Depends on diffusion and interaction range
Steric Hindrance Radius	→ Depends on precursor ligands
MD Sequence	→ Same as with pure LAMMPS
MD Potentials	→ Fitting, <b>Literature</b>

# Molecular Dynamics Force Fields

## N-Body Potentials

- $E = \sum_{i,j,\dots} V(r_i, r_j, \dots)$
- Non-transferable
- Surfaces, bulks OR molecules

## Embedded Atom Method (EAM)

- $E_{\text{tot}}$  models embedding energy of each atom individually
- Single species metal surfaces and bulks

## Modified Embedded Atom Method (MEAM)

- Similar to EAM
- Metal oxides and alloys
- Surfaces, bulks

## Reactive Force Fields (ReaxFF)

- Models charges, valences and over-/undercoordination
- Enables reactions with MD
- Surfaces, bulks AND molecules

# ReaxFF Parametrizations for SiO<sub>2</sub> CVD

Filename	Target Applications	Reference
AI_AI0_ALN	Al, AlO, AlN	<a href="http://lammps.sandia.gov/">http://lammps.sandia.gov/</a> (removed)
chenoweth	Polydimethylsiloxanes	J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 7192-7202
kulkarni	<b>Reactions of OH-terminated Silica with Oxygen</b>	<b>J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 258-269</b>
lg	Nitramines	J. Phys. Chem. A, 2011, 115, 11016-11022
liu_ettr.	Water/Ca/Si/Al/S	J. Phys. Chem. A, 2012, 116, 3918-3925
liu_nitr.	Nitramines	J. Phys. Chem. A, 2011, 115, 11016-11022
narayanan	Lithium-Aluminum Silicates > 7GPa	Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2012, 20, 015002
newsome	SiC oxidation by O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 16111-16121
nielson	Carbon Nanotube Growth	J. Phys. Chem. A, 2005, 109, 493-499
zhang	Nitramine Explosions	J. Phys. Chem. A, 2009, 113, 10619-10640
GULP	Mix of non-transferable ReaxFF potentials, likely for convenience	

Note: *lg* and *liu\_nitramines* are almost similar, but *lg* simulations segfault

# Force Field Test Cases

## File Validation

Does LAMMPS accept the *ffield.reax* file?

## Silane, nvt

$\text{SiH}_4$  simulation

## Silane + Oxygen, nvt

$\text{SiH}_4$  and  $\text{O}_2$  reaction

## c-Si, nvt + cg

Relaxation and structural optimization of silicon crystal

## c- $\text{SiO}_2$ , nvt + cg

Relaxation and structural optimization of  $\alpha$ -quartz

## a-Si PVD, parsivald

Process simulation of silicon sputtering

## c-Si, npt + cg

Relaxation and structural optimization, density comparison

## c- $\text{SiO}_2$ , npt + cg

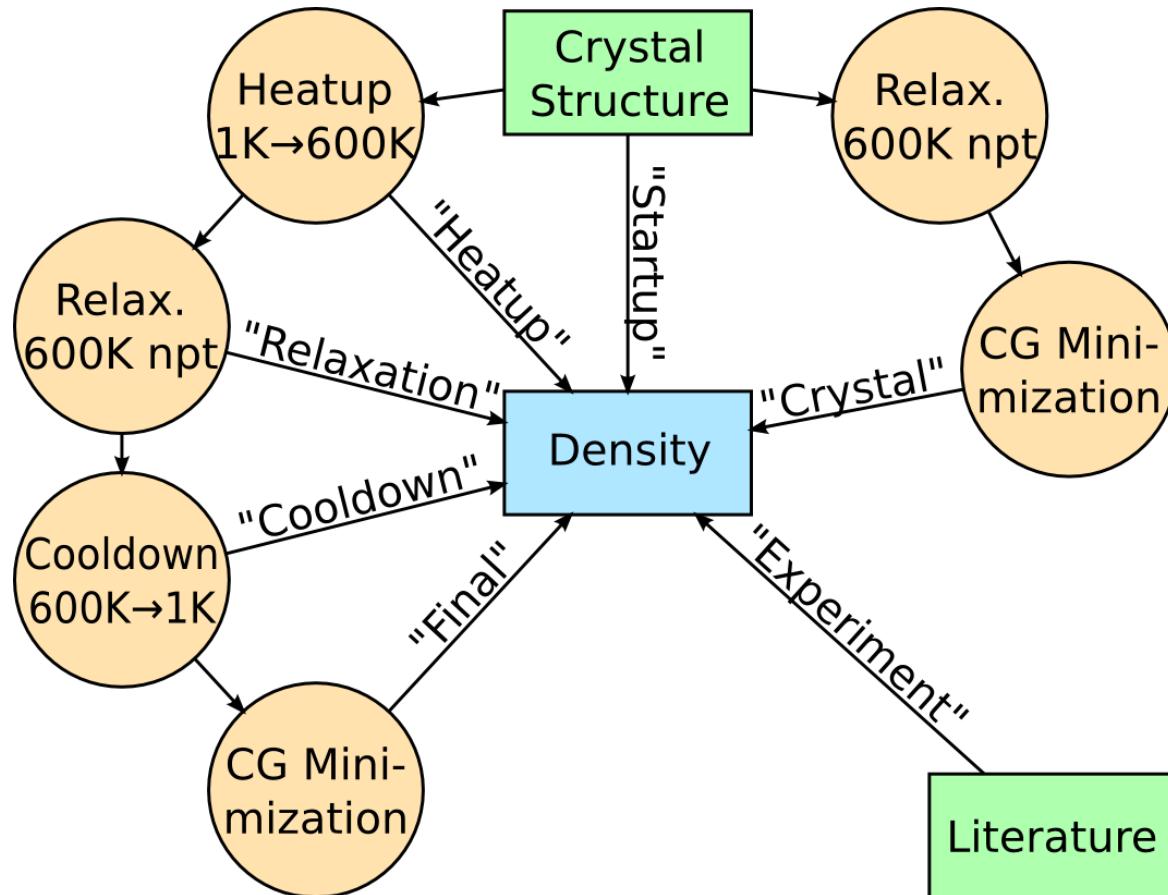
Relaxation and structural optimization, density comparison

## a- $\text{SiO}_2$ CVD, parsiv.

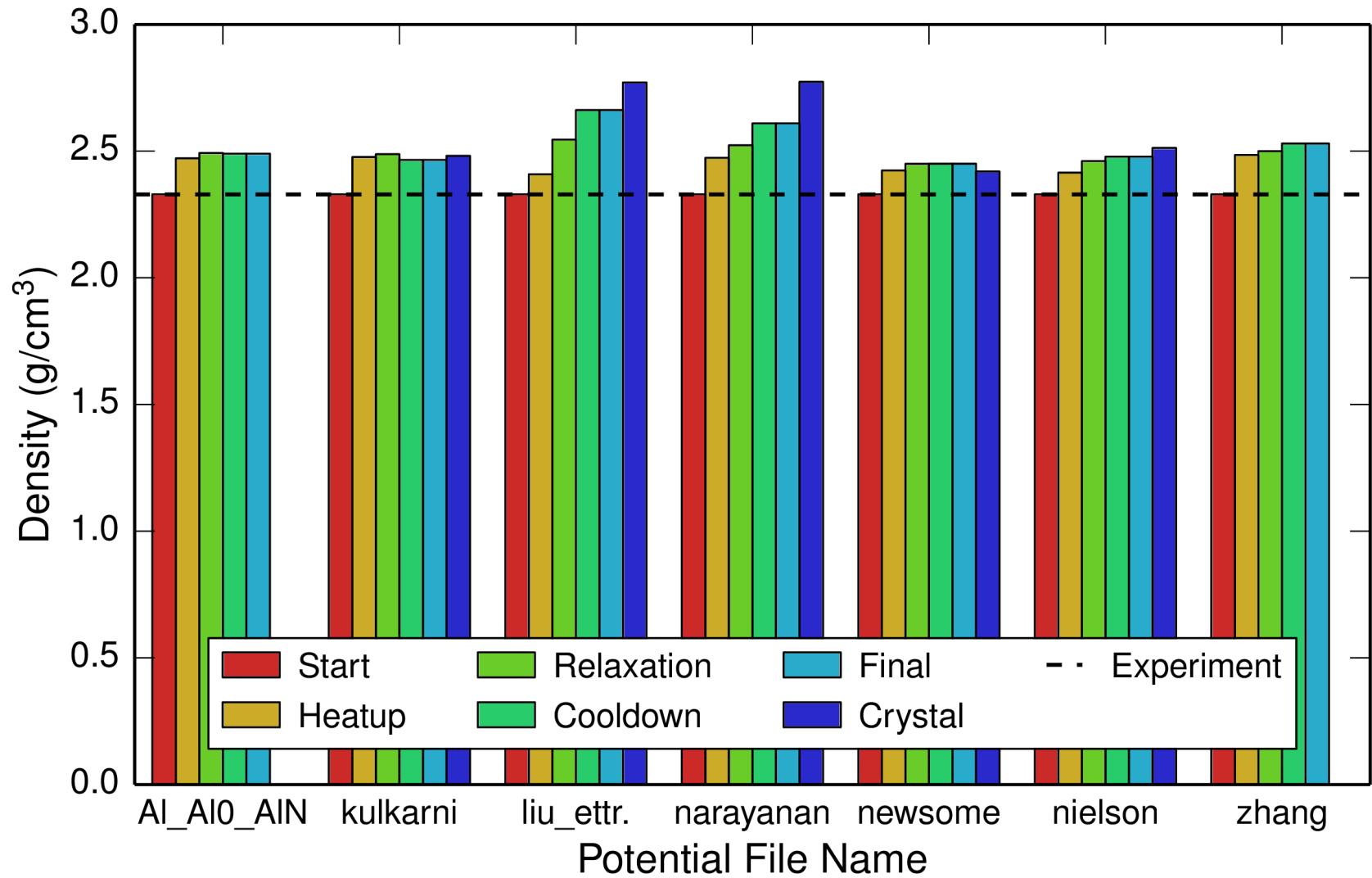
Process simulation of silane-oxygen precursor system

# FF Tests: Density Temperature-Dependence

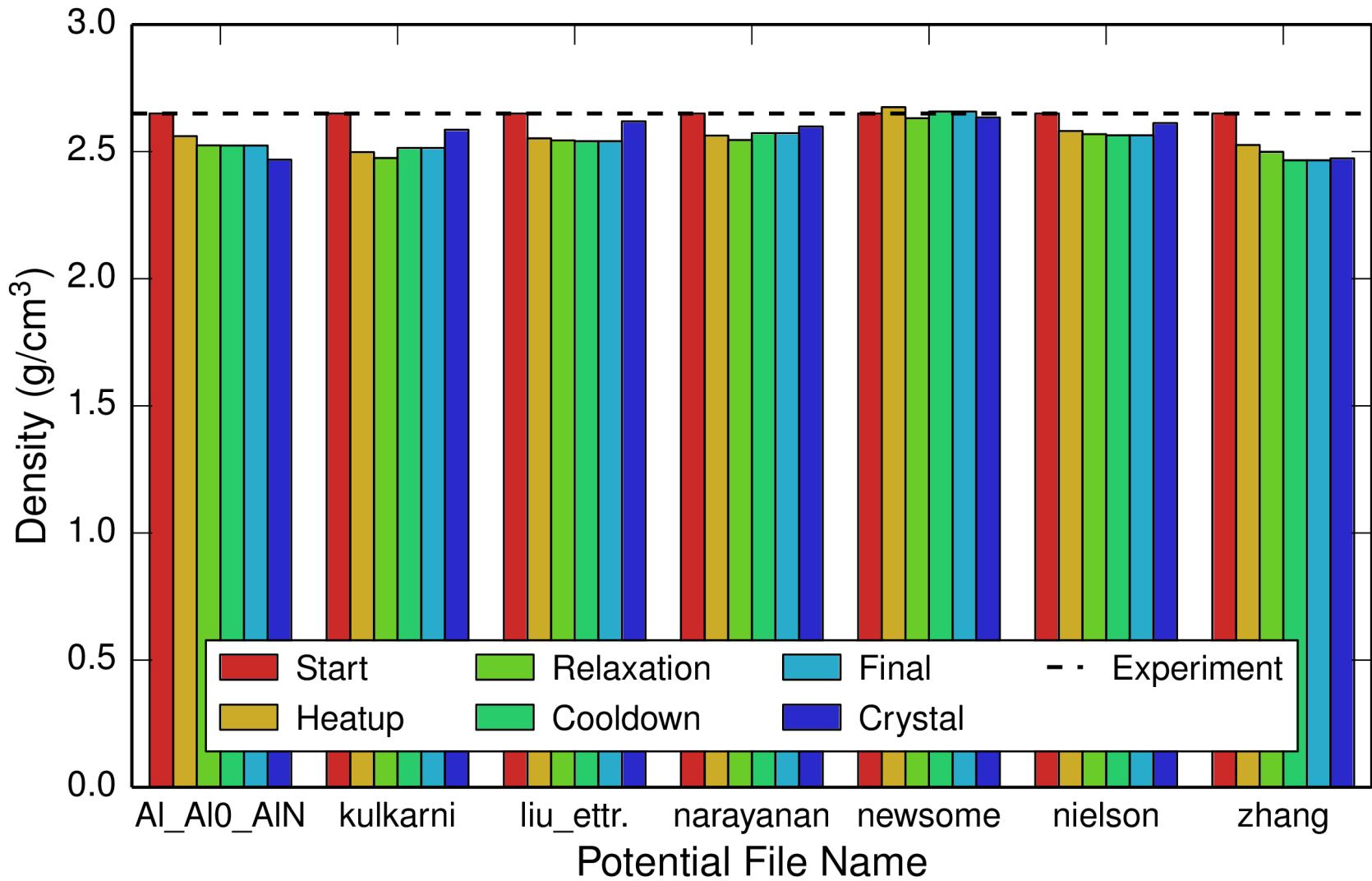
Obtaining 7 Densities for Comparison



# FF Tests: c-Si Densities



# FF Tests: c-SiO<sub>2</sub> Densities



# FF Test Summary

Filename	ok	Silane	SiH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	c-Si	c-SiO <sub>2</sub>	a-Si PVD
AI_Al0_AIN	X	X			(X)	X
chenoweth						
kulkarni	X	X	(X)	X	X	X
lg						
liu_ettringite	X				X	X
liu_nitramines						
narayanan	X				X	X
newsome	X		(X)		X	X
nielson	X	X		X	X	X
zhang	X	X	(X)			X