УДК 539.2

РОЗРАХУНОК ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ З КАРБІДУ КРЕМНІЮ (SiC) МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

М. В. Кондрахін[1,а], А. В. Гільчук[1,б]

[1] Навчально-науковий Фізико-технічний інститут

Анотація

У даній роботі було зроблено літературний огляд застосування методу молекулярної динаміки (МД) для визначення теплових та електричних властивостей матеріалів з карбіду кремнію (SiC).

Розглянуто моделі потенціалів взаємодії в SiC та області їх використання. Також була розглянуто питання моделювання методом МД процесу осадження SiC на кремнієву підкладку з метою покращення передбачення параметрів росту тонких плівок.

Розглянуті аспекти можуть мати великий вплив на якість напівпровідникових приладів, тому дана тема є досить актуальною в напівпровідниковій індустрії.

Ключові слова: Карбід кремнію, Молекулярна динаміка, Моделювання, Теплові та електричні властивості

Вступ

Карбід кремнію (SiC) є дуже перспективним матеріалом для потужних, високочастотних і високотемпературних електронних пристроїв завдяки своїм унікальним властивостям, таким як велика заборонена зона, висока теплопровідність, хороша стійкість до корозії тощо. [1]

Молекулярна динаміка (МД) є основною методологією молекулярного моделювання та обчислювального дизайну для вивчення динаміки та часової еволюції молекулярних систем. Симуляції за допомогою МД особливо виграли від швидкого зростання обчислювальної потужності, яка характерна для останніх десятиліть обчислювання хімічних досліджень, будучи першим методом, який успішно перенесено на GPU. [2]

У методі МД отримання SiC в основному вивчалися іонна імплантація, полірування, напилення, осадження, ріст кристалів, аморфізація тощо. Про хімічне осадження з парової фази (ХОГФ) і методи спікання, які зазвичай застосовуються при виготовленні ядерних матеріалів SiC, повідомлялося рідко, і потребували подальшого вивчення. Було надано майбутню перспективу досліджень розрахунків за допомогою МД SiC матеріалів, а також узагальнено пропозиції щодо розвитку. Цей документ корисний для розуміння та засвоєння загального методу обчислювального матеріалознавства, спрямованого на багаторівневий аналіз. Він також має хорошу довідкову цінність у галузі вивчення матеріалів SiC та дослідження методу МД. Для розрахунку МД використовується програмний пакет з відкритим кодом LAMMPS. [3]

[а] myhkon-ipt24@lll.kpi.ua
[б] a.v.gilchuk@gmail.com

1. Принцип молекулярної динаміки

Перед початком моделювання методом МД будується молекулярна система, що складається з усіх компонентів які взаємодіють (наприклад, атомів і молекул) як реалістичне представлення системи на основі досліджуваної експериментальної структури. Результат цього представлення забезпечує траєкторії всіх n атомів як функцію часу, на основі яких термодинамічні властивості системи, кореляційні функції, транспортні властивості тощо можуть бути визначені.

Динаміка будь-якої молекулярної системи регулюється рівнянням руху Ньютона з силами, що діють на атоми:

$$\overline{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\bar{i}\frac{\partial}{\partial x_i} + \bar{j}\frac{\partial}{\partial y_i} + \bar{k}\frac{\partial}{\partial z_i}\right) U, \quad (1)$$

$$\overline{a}_i = \frac{\overline{F}_i}{m_i}, \quad (2)$$

де U – потенціальна енергія, що залежить від координат атомів у системі. $\overline{F}_i$, $\overline{a}_i$ та m_i – сила, прискорення та маса i-го атома. Сила $\overline{F}_i$ обчислюється за похідною першого порядку потенціальної енергії U. Положення та швидкості атомів у системі в момент часу t розв'язуються шляхом інтегрування за часом:

$$\frac{d^2}{dt^2}\overline{r}_i = \frac{d}{dt}\overline{v}_i = \overline{a}_i, \quad (3)$$

$$\overline{v}_i = \overline{v}_i^0 + \overline{a}_i t, \quad (4)$$

$$\overline{r}_i = \overline{r}_i^0 + \overline{v}_i^0 t + \frac{1}{2}\overline{a}_i t^2, \quad (5)$$

де $\overline{r}_i$ та $\overline{v}_i$ – положення та швидкість i-го атома. Верхній індекс «0» представляє початкове значення.

Для системи з N атомів існує набір із $3N$ звичайних диференціальних рівнянь другого порядку, які неможливо розв'язати аналітично, тому в методах МД використовується числовий інтегратор. [4]

2. Вибір потенціалу взаємодії

Вибір потенціалу взаємодії є найважливішим у МД. Різноманітні моделі потенціалів взаємодії використовуються для знаходження різних властивостей матеріалів SiC. У цьому розділі надано вичерпний перелік потенціалів взаємодії для розрахунків з використанням МД, що використовуються для SiC. Області застосування різних потенціалів показано в табл. 1. Конкретна форма кожного потенціалу пояснена далі. [3]

2.1. Потенціал Терсоффа

Потенціал Терсоффа базується на концепції порядку зв'язку в квантовій механіці та взаємозв'язку між порядком зв'язку та навколишнім середовищем. Основна форма потенціалу Терсоффа представлена таким чином:

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}\sum_{j\neq 1} V^{Tersoff}(r_{ij}) =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i=1}\sum_{j\neq 1}\{f_C(r_{ij})\left[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij}\right]\}, \quad (6)$$

$$f_R(r_{ij}) = \mathrm{A}\exp(-\lambda_1 r_{ij}), \quad (7)$$

$$f_A(r_{ij}) = \mathrm{B}\exp(-\lambda_2 r_{ij}), \quad (8)$$

де E – повна енергія системи. Це сума всіх енергій міжатомних зв'язків, розрахована за потенціалом Терсоффа $V^{Tersoff}$. f_R — потенціал двох тіл, що представляє відштовхування та включає енергію ортогоналізації, коли атомні хвильові функції перекриваються. f_A — потенціал, пов'язаний з притяганням зв'язаних атомів. b_{ij} — порядок зв'язку, що з'єднує атоми i і j, що представляє локальний зв'язок і визначає залежність потенціалу від кута зв'язку. Добуток f_A і b_{ij} є потенціалом трьох тіл. f_C — це функція відсікання, яка використовується для обмеження діапазону потенціалу, тому взаємодія між двома атомами плавно наближається до нуля з відстанню. r_{ij} — відстань між атомами i та j. A, B, λ_1 і λ_2 є відповідними константами.

Потенціал Терсоффа - це простий потенціал порядку зв'язку, який забезпечує достатньо точний опис взаємодії між атомами з ковалентним зв'язком і забезпечує чудовий баланс між точністю обчислень і швидкістю. Серія версій потенціалу Терсоффа була розроблена для матеріалів SiC. Таким чином, потенціал Терсоффа широко застосовується у знаходженні властивостей SiC матеріалів і показав чудові результати моделювання. Це найпопулярніший потенціал у розрахунках за допомогою МД властивостей матеріалів SiC. [3]

2.2. Потенціал Вашішта

Потенціал Вашішти враховує силу Кулона, Вандер-Ваальса, заряд-дипольну взаємодію, стеричне відштовхування та взаємодію трьох тіл. Основна форма потенціалу Вашішта має наступний вигляд:

$$E = \sum_i\sum_{j>1} V_2^{Vash}(r_{ij}) +$$

$$+\sum_i\sum_{j\neq 1}\sum_{k>j,k\neq i} V_3^{Vash}(r_{ij}, r_{ik}), \quad (9)$$

$$V_2^{Vash}(r_{ij}) = \frac{H}{r_{ij}^{\eta}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}\exp(-r_{ij}/\tau_1) -$$

$$-\frac{D}{r_{ij}^4}\exp(-r_{ij}/\tau_4) - \frac{W}{r_{ij}^6}, \quad (10)$$

$$V_3^{Vash}(r_{ij}, r_{ik}) = R_3^{Vash}(r_{ij}, r_{ik})P_3^{Vash}(\theta_{jik}), \quad (11)$$

де V_2^{Vash} – потенціал двох тіл, V_3^{Vash} – потенціал трьох тіл. У потенціалі двох тіл перший член є стеричним членом відштовхування, що враховує ефект стеричного розміру іонів. Другий член — це кулонівський член, що враховує ефект перенесення заряду, що призводить до кулонівської взаємодії. Третій член — це зарядово-дипольний член,тобто визначає зарядово-дипольну взаємодію внаслідок електронної поляризованості іонів. Четвертий — член Ван-дер-Ваальса, що враховує його індуковану взаємодію. H, η, D, τ_1, τ_4 і W є відповідними константами. У потенціалі трьох тіл перший член, R_3^{Vash}, є радіальною функцією, що представляє просторову залежність. Другий член, P_3^{Vash}, є кутовою функцією, що представляє кутову залежність. θ_{jik} — кут зв'язку, утворений атомами $i-j$ та $i-k$.

Потенціал Вашішти враховує характеристики іонного зв'язку на основі характеристик ковалентного зв'язку SiC, тому кулонівське, стеричне відштовхування та інші взаємодії включені до його частини потенціалу двох тіл. Його потенціал трьох походив від потенціала Стіллінгера-Вебера, враховуючи просторову та кутову залежність. Вигин і розтяг ковалентних та іонних зв'язків SiC можна точно описати потенціалом Вашішта; таким чином можна точно розрахувати енергію структури та енергію дефекту упаковки матеріалів SiC. У дослідженні SiC методом МД потенціал Вашішта вперше був застосований для моделювання кристалізації та аморфної поведінки. Пізніше це також було застосовано для моделювання механічних властивостей, електричних властивостей, полірування, осадження, тощо. [3]

2.3. Потенціал MMBA

Потенціал методу вбудованого атома (MBA) заснований на теорії функціоналу густини та додає енергетичний функціонал локальної густини електронів на основі взаємодії парного потенціалу. Потенціал MMBA покращує електронну густину як функцію кутової залежності на основі потенціалу MBA. Основна

Таблиця 1. Загальні потенціали взаємодії для розрахунків методом МД матеріалів з карбіду кремнію. [3]

Потенціал взаємодії	Ключові параметри	Складність	Застосування
Терсоффа	Функція відсікання, потенціал двох тіл, потенціал трьох тіл	Проста	Теплові властивості, механічні властивості, електричні властивості, полірування, осадження, ріст кристалів, аморфізація
Вашішта	Потенціал двох тіл, потенціал трьох тіл	Проста	Механічні властивості, електричні властивості, полірування, осадження
Модифікований метод вбудованого атома (ММВА)	Парна потенціальна взаємодія, "енергія вбудови" (Embedding Energy)	Складна	Теплові властивості, ріст кристалів

форма потенціалу ММВА наведена нижче:

$$E = \sum_i \{F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \phi(r_{ij})\}, \quad (12)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}), \quad (13)$$

де ϕ – парний потенціал взаємодії між атомами, F — енергія вбудування атома i, вбудованого в електронну хмару. Це енергетичний функціонал атомів, вбудованих в однорідний електронний газ із густиною $\bar{\rho}_i$. $\bar{\rho}_i$ — оцінка локальної електронної густини в положенні атома i. Це можна наближено визначити як суму електронної густини ρ_j, внесеної сусідніми атомами i-го атома.

Потенціал ММВА зберігає переваги потенціалу МВА, оскільки енергію розподілених електронів і зміну асиметричного локального зв'язку можна точно описати. Також усувається недолік, пов'язаний із тим, що потенціал МВА не відображає спрямованість і кут електронної густини для точного опису матеріалів ковалентного зв'язку, таких як SiC. У дослідженні SiC з використанням МД потенціал ММВА є точним для опису дефектів і успішно застосований для моделювання теплових властивостей, росту кристалів тощо. [3]

3. Властивості SiC

3.1. Теплові властивості

Дослідження теплових властивостей SiC моделюванням методом МД в основному зосереджено на розрахунку теплопровідності. Існує три види методів розрахунку теплопровідності, які називаються РМД (рівноважна молекулярна динаміка), НРМД (нерівноважна молекулярна динаміка) і ЗНРМД (зворотна нерівноважна молекулярна динаміка). У даній статті розглянуто тільки НРМД. [3]

Схему цього методу можна побачити на рис. 1 та полягає в наступному. Області джерела теплоти та тепловідводу розташовані на кінцях та середній зоні відповідно. Індукований тепловий потік генерує фіксований температурний градієнт у стабільному стані, який використовується для розрахунку теплопровідності за законом Фур'є:

$$\lambda = \frac{QL}{S\Delta T}, \quad (14)$$

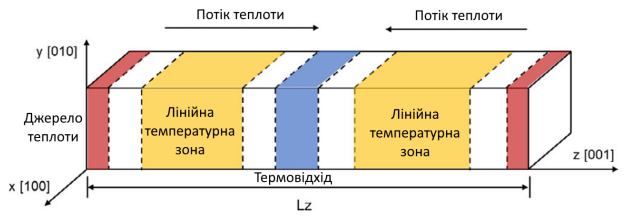

Рис. 1. Схема методу НРМД. [5]

де L – довжина, S – площа, Q – тепловий потік, ΔT – зміна температури. Враховуючи, що градієнт температури різко змінюється поблизу джерела теплоти та області тепловідведення, градієнт температури отримується з лінійної температурної зони. [5]

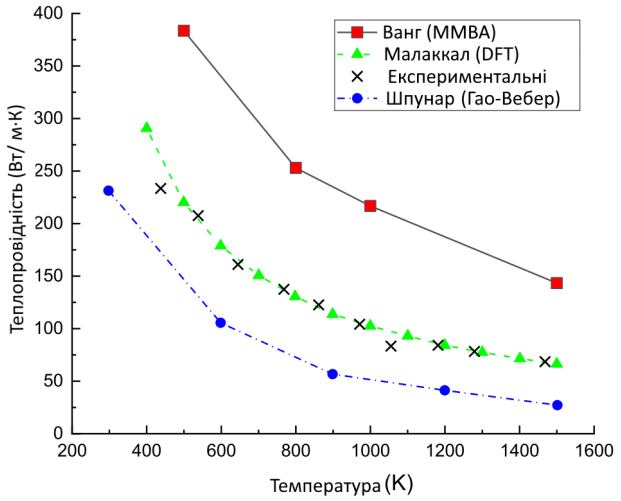

Рис. 2. Теплопровідність 3C-SiC при різних температурах з міжатомним потенціалом ММВА, порівняна з результатами Малаккала (Теорія функціоналу густини), Шпунара (Потенціал Гао-Вебера, МД) та експериментальними даними. [5]

При застосуванні методу НРМД велику увагу приділено впливу структури матеріалу, температури та опромінення на теплопровідність SiC. Дослідник Ванг виявив вплив температури на теплопровідність 3C-SiC (рис. 2). [3]

3.2. Електричні властивості

Електричні властивості SiC можна розрахувати методом МД. Карбід кремнію має переваги високого критичного електричного поля пробою та високої рухливості електронів. Це чудовий напівпровідниковий матеріал для виготовлення високовольтних, високотемпературних і радіаційно стійких силових напівпровідникових приладів. [3]

Модель діелектричної функції Лоренца часто використовується для відтворення експериментальних інфрачервоних спектрів випромінювання гетерополярного матеріалу у формі плити з оптично полірованими паралельними гранями в далекому інфрачервоному спектральному діапазоні. Коли розглядаються широкі смуги відбивної здатності, зручно використовувати форму діелектричної функції, відому як модель з чотирьох параметрів:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2 - 2j\omega\Gamma_{LO}}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - 2j\omega\Gamma_{TO}}, \qquad (15)$$

де ε_∞ – внесок високочастотної поляризації, ω_{TO}, ω_{LO} — поперечна (TO) і поздовжня (LO) оптичні частоти, Γ_{TO} — коефіцієнт демпфування, а Γ_{LO} — четвертий регульований параметр, введений для врахування послаблень фононів на частотах TO і LO. Розрахунок цієї діелектричної функції $\varepsilon_{\alpha\beta}$ в молекулярній динаміці походить із застосування теорії лінійного відгуку:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{\xi^s_{\alpha\beta}(\omega)}{\varepsilon_0 V} \qquad (16)$$

де ε_0 – діелектрична проникність вакууму, V – об'єм системи, $\xi^s_{\alpha\beta}$ – магнітна сприйнятливість. На рис. 3 показані знайдені Домінгуесом залежності діелектричних проникностей від частоти за Лоренцом та МД. [6]

Загалом, є небагато робіт про розрахунки за допомогою МД електричних властивостей SiC. Оскільки існує кілька універсальних моделей для кореляції між мікроскопічною інформацією та макроскопічними електричними характеристиками методом МД, це заслуговує на подальше вивчення. Хоча існують значні роботи з чисельного моделювання, які широко проводилися для дослідження діелектричних властивостей SiC, ці дослідження обмежуються розрахунками "з першооснов"(ab initio), отриманими методом молекулярної динаміки глибокого потенціалу (МДГП), заснованим на потенціалі багатьох тіл і міжатомних силах, створюваних ретельно розробленою глибокою нейронною мережею. [3, 7, 8]

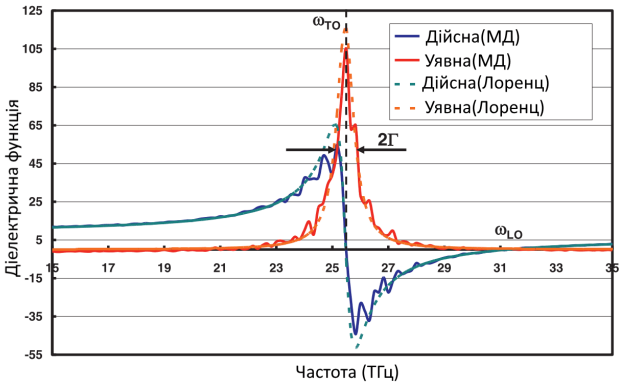

Рис. 3. Реконструкція діелектричної функції за допомогою моделі Лоренца: $a = 4.3705$ Å, $T = 900$ К, $p = 2$ ГПа, $\omega_{TO} = 25.46$ ТГц, $\omega_{LO} = 31.29$ ТГц, $\Gamma = 0.36$ ТГц. [6]

4. Моделювання осадження SiC

Осадження тонкої плівки є одним із необхідних етапів у виробництві напівпровідникових матеріалів, таких як SiC. На рис. 4 показано модель моделювання осадження SiC. Область, на яку осаджуються атоми, називається підкладкою. Декілька атомів Si та C випадковим чином генеруються в області над підкладкою. Вони падають і покривають підкладку, утворюючи нанесений шар SiC. Вплив енергії атомів, що падають на поверхню, морфології та температури підкладки на якість тонких плівок SiC можна вивчати за допомогою методу МД.

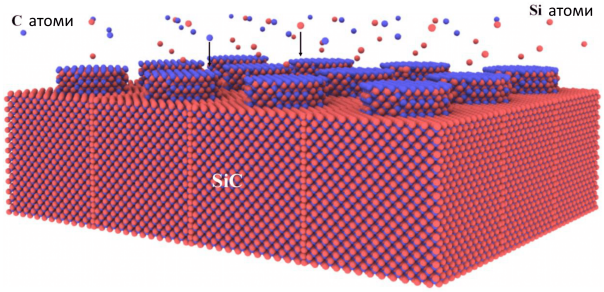

Рис. 4. Типова модель осадження SiC. [3]

Команда вчених на чолі з Сюе досліджувала вплив структури підкладки на плівки SiC, нанесені на підкладки 4H-SiC. Кім та його команда досліджували вплив температури підкладки та кінетичної енергії атомів на осадження плівок аморфного SiC на кристалічні кремнієві підкладки. Дослідження показали, що ступінь впорядкованості атомів у нанесених плівках можна контролювати, регулюючи кінетичну енергію атомів, морфологію та температуру підкладки для отримання високоякісних плівок SiC із щільною структурою без дефектів. [3]

На рис. 5(а) показано щільність охолодженої та неохолодженої плівок як функцію температури підкладки. Щільність плівки, охолодженої від температури підкладки 2500 К, становила 2.73 г/см^3, а охолодженої від температури підкладки 500 К – 2.63 г/см^3. Щоб забезпечити більш чітке розуміння зміни

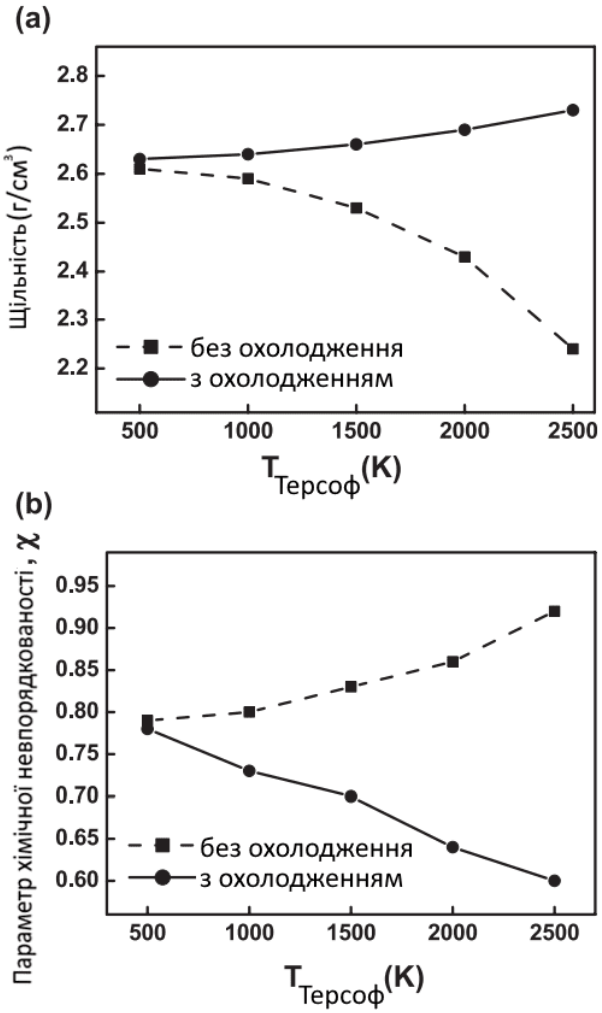

Рис. 5. (a) Щільність і (b) Параметр хімічної невпорядкованості, χ, охолоджених та неохолоджених плівок як функція температури підкладки. [9]

щільності з температурою підкладки, на рис. 5(b) показано зміну хімічної невпорядкованості χ в плівках:

$$\chi = \frac{n_{\mathrm{C-C}}}{n_{\mathrm{C-Si}}}, \tag{17}$$

де $n_{\mathrm{C-C}}$ – середня кількість C-сусідів, $n_{\mathrm{C-Si}}$ – середня кількість Si-сусідів для C атомів. Значення χ для неохолодженої плівки зростало зі збільшенням температури підкладки. Однак під час охолодження відбулася зміна цієї поведінки: значення χ для охолодженої плівки зменшувалося зі збільшенням температури підкладки. Значення χ при температурі підкладки 2500 K становило 0.92, що відповідає майже випадковому перемішуванню, тоді як для охолодженої плівки було 0.60. В a-SiC хімічна впорядкованість, яка сталася під час охолодження, зумовлена ефектом відпалу. З підвищенням температури підкладки збільшується і ефект відпалу: збільшується загальний час охолодження та середня температура відпалу. Таким чином, процес хімічної впорядкованості, який стався під час охолодження, може збільшитися, коли температура підкладки під час осадження вища. Чим вище хімічна впорядкованість a-SiC, тим щільнішим він стає, оскільки вона еквівалентна ступеню рівномірного змішування двох атомів з різними атомними розмірами. [9]

5. Висновки

У даній роботі було досліджено літературу про ключові аспекти розрахунку за методом молекулярної динаміки матеріалів на основі карбіду кремнію (SiC), зокрема сам принцип методу МД, вибір потенціалу взаємодії, властивості самого матеріалу та особливості моделювання процесу осадження.

Були зазначені 3 потенціали взаємодії для визначення властивостей матеріалів SiC: Терсоффа, Вашішта та модифікованого вбудованого атома. Розписані формули для їх знаходження, сфери застосування та їх особливості.

Був описаний спосіб дослідження теплових властивостей SiC за допомогою методу НРМД (нерівноважна молекулярна динаміка), а також наголошено, що досліджень електричних властивостей, використовуючи МД, є небагато, що спонукає до продовження досліджень в цій галузі, проте було зазначено про діелектричну функцію та наведено формули для її знаходження.

Також коротко було описано про моделювання осадження за допомогою методу МД та згадано про роботи Сюе та Кіма, що досліджували, як утворюються плівки аморфного SiC на кремнієвій підкладці. Більш детально розписано про роботу Кіма та його дослідження зміни щільності та параметра хімічної невпорядкованості від температури. МД може дозволити покращити точність та рівномірність отримуваних плівок і розробляти ще більш якісні напівпровідникові прилади.

Перелік використаних джерел

1. *Danielsson Ö., Henry A., Janzén E.* Growth rate predictions of chemical vapor deposited silicon carbide epitaxial layers // Journal of Crystal Growth. — 2002. — Vol. 243, no. 1. — P. 170–184. — DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01486-0. — URL: https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01486-0.
2. Molecular Dynamics Simulations and Diversity Selection by Extended Continuous Similarity Indices / A. Rácz, L. Mihalovits, D. Bajusz, K. Héberger, R. Alain Miranda-Quintana // Energies. — 2022. — Vol. 62, no. 14. — DOI: 10.1021/acs.jcim.2c00433. — URL: https://doi.org/10.1021/acs.jcim.2c00433.
3. Molecular Dynamics Simulation Studies of Properties, Preparation, and Performance of Silicon Carbide Materials: A Review / Y. Zefan, L. Rongzheng, L. Bing, S. Youlin, L. Malin // Energies. — 2023. — Vol. 16. — P. 100–103. — DOI: 10.3390/en16031176. — URL: https://doi.org/10.3390/en16031176.
4. Classical and reactive molecular dynamics: Principles and applications in combustion and energy systems / Q. Mao, M. Feng, X. Jiang, Y. Ren, K.

Luo, A. van Duin // Progress in Energy and Combustion Science. — 2023. — Vol. 97. — DOI: 10.1016/j.pecs.2023.101084. — URL: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101084.

5. The effect of temperature and cascade collision on thermal conductivity of 3C-SiC: A molecular dynamics study / Q. Wang, N. Gui, X. Huang, X. Yang, J. Tu // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2021. — Vol. 180. — DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121822. — URL: https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121822.
6. Study by molecular dynamics of the influence of temperature and pressure on the optical properties of undoped 3C-SiC structures / G. Domingues, A. Monthe, S. Guévelou, B. Rousseau // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. — 2018. — Vol. 205. — P. 220–229. — DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.10.018. — URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2017.10.018.
7. *Chen W.*, *Li L.* The study of the optical phonon frequency of 3C-SiC by molecular dynamics simulations with deep neural network potential // Journal of Applied Physics. — 2021. — Vol. 129, no. 24. — DOI: 10.1063/5.0049464. — URL: https://doi.org/10.1063/5.0049464.
8. Deep Potential Molecular Dynamics: A Scalable Model with the Accuracy of Quantum Mechanics / L. Zhang, J. Han, H. Wang, R. Car, W. E // Physical Review Journals. — 2018. — Vol. 120. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.143001. — URL: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.143001.
9. Effect of substrate temperature on structure and intrinsic stress in vapor-deposited amorphous silicon carbide film / J. Kim, B. Lee, H. Nam, D. Kwon // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 467. — P. 294–299. — DOI: 10.1016/j.tsf.2004.04.030. — URL: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.04.030.