

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.05.001



非晶 SiO_2 团簇与单晶硅基底微观接触的分子动力学模拟

陈爱莲¹, 隆界龙¹, 陈 杨²

(1.常州大学 机械工程学院,江苏 常州 213164;2.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:通过分子动力学研究化学机械抛光过程中非晶 SiO_2 团簇与单晶硅的微观接触行为,采用 Tersoff 势函数模拟了 SiO_2/Si 之间的内部和表面交互作用。在考虑存在微观尺度黏着力及抛光垫的弹塑性变形的条件下,着重考察非晶 SiO_2 与单晶硅的微观接触与黏着分离过程。通过分析所得载荷-深度关系曲线,表明 SiO_2 团簇与单晶硅基体之间的微观接触中存在弹塑性变形。采用配位数(CN)和径向分布函数(RDF)分析单晶硅基底的相变过程,解释 $\text{Si-I} \rightarrow \text{Si-III} \rightarrow \text{BCT5} \rightarrow \text{Si-II}$ 的相变路径。进一步发现,微观接触中的相变区域随接触深度的增加而变大,但因非晶 SiO_2 中氧原子的影响使得相变区域的界限不清晰,且相变原子 $\beta\text{-Si}$ 的数量占优。

关键词:分子动力学模拟;非晶氧化硅;单晶硅;相变;化学机械抛光

中图分类号:TH 117.3

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2020)05-0001-07

Molecular Dynamics Simulation on Microscopic Contact of Amorphous SiO_2 Clusters with Single Crystalline Silicon Substrate

CHEN Ailian¹, LONG Jielong¹, CHEN Yang²

(1. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The microscopic contact behavior of amorphous SiO_2 cluster with crystal silicon substrate during in chemical mechanical polishing process was explored in terms of molecular dynamics simulation. The internal action of SiO_2 cluster and Si base and the interaction between SiO_2/Si were simulated by the Tersoff potential function. Considering the existence of micro-scale adhesion and the elastoplastic deformation of polishing pad, the adhesive contact and separation processes of amorphous SiO_2 and single crystalline silicon were dynamically simulated. The analysis results of the obtained force-depth curves suggested that the elastoplastic deformation occurred during the microscopic

收稿日期:2020-04-28。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51405038, 51575058, 51875052)。

作者简介:陈爱莲(1975—),女,安徽舒城人,博士,副教授。E-mail:calcy@cczu.edu.cn

引用本文:陈爱莲,隆界龙,陈杨. 非晶 SiO_2 团簇与单晶硅基底微观接触的分子动力学模拟[J]. 常州大学学报(自然科学版),2020,32(5):1-7.

contact processes between SiO_2 cluster and Si substrate. The coordination number (CN) and radial distribution function (RDF) were also applied in analyzing the phase transition of the single crystalline silicon substrate. In the microscopic contact, the phase change region increased as the contact depth increased. However, the boundary of the phase transformation region was not clear, possibly resulting from the influence of oxygen atoms in SiO_2 clusters. Moreover, the β -Si atom amounts were predominant in phase transformation.

Key words: molecular dynamics simulation; amorphous SiO_2 ; single crystalline silicon; phase transformation; chemical mechanical polishing

超光滑表面加工技术是超精密制造领域的重要组成部分。化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing, CMP)^[1-2]是目前应用最为广泛的超精密抛光技术之一,其实质在于利用(电)化学腐蚀辅助下的机械摩擦磨损过程创成超精加工表面。CMP 加工过程中,纳米尺度磨料与抛光工件界面接触占比大,对接触行为和材料剥离的影响突出^[3],且对微观尺度接触过程中的相变行为具有重要影响^[4-9]。

探索磨料与工件之间的接触行为、界面摩擦磨损与黏着机制,是探索超精密抛光机理的核心任务,主要研究方法有实验测试和仿真模拟^[10-11]。利用各类扫描探针显微镜(原子力显微镜 AFM 和摩擦力显微镜 FFM 等)以及专门的微型实验装置(表面力仪 SFA 等),可获得诸多关于接触过程力学行为的有效信息;亦可通过二次离子质谱法(Tof-SIMS)对 Si—O 键和 Si—Si 键进行定性描述^[12],尚无法完成定量分析。再如,原位拉曼光谱分析可定量估算相变区域内各相的体积分布^[13],却难以完全区分各组成相的成分。测试环境和仪器设备的限制往往导致结果存在不同程度的局限性,而分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)则为揭示外加载荷作用下纳米结构内部原子和晶格结构演变提供了机遇。MD 技术可用于探索磨料与衬底之间的微观接触动态全过程,描述接触界面中新生共价键的产生与消灭随载荷变化的影响规律^[14]。模拟结果指出,单晶硅基片的晶向(面)和残余应力等因素均对接触行为及载荷产生影响^[15]。众多学者模拟了金刚石压头与单晶硅衬底之间的接触压入过程,分析了配位数(CN)、径向分布函数(RDF)和键角分布函数(ADF)的作用,揭示微观接触中单晶硅会产生 Si-I, Si-II, Si-III, Si-XII 和 BCT5 等相变^[7-9]。无定形氧化硅与单晶硅衬底之间界面接触模拟的研究则相对较少。亦有研究者采用 ReaxFF 反应力场^[16-17]描述了 SiO_2 与单晶硅之间的化学反应作用,但模拟中假设 SiO_2 以分子层状覆盖在单晶硅表面,与 AFM 操纵划刻实验中使用球形 SiO_2 颗粒的情况存在较大差异。

非晶态胶体 SiO_2 是 CMP 技术中最为常见的磨料之一^[1-2],广泛应用于单晶体、砷化镓和蓝宝石等硬脆晶体材料的超光滑表面加工。为深入探索接触过程中 SiO_2 磨料与单晶硅衬底之间的微观接触行为,本文建立了球形 SiO_2 团簇与单晶硅基底(100)的三维接触模型,利用分子动力学模拟的手段分析了单晶硅与非晶 SiO_2 之间的微观接触和相结构演变过程。

1 模拟过程

所用软件为 LAMMPS^[18](大规模原子/分子并行模拟器),旨在模拟非晶 SiO_2 团簇与单晶硅片表面之间的微观接触行为及相互作用。为减少模拟运算量、便于计算分析,本工作假设非晶 SiO_2 团簇为刚性体(忽略自身弹性变形的影响)。模拟系统中含球形非晶 SiO_2 团簇和单晶硅基底,两者结构参数(表 1)分别参考 NIKITIN^[19]和 TÖBBENS^[20]的工作。在模拟软件中通过脚本控制晶体质点的坐标,从而在软件中生成相应的非晶三维模型。此外,非晶球形 SiO_2 团簇的直径为 6.0 nm,共包含 9 012 个

原子(Si 和 O 的原子数量分别为 3 004 和 6 008); 单晶硅基底则定义尺寸长×宽×高为 10.86 nm×16.29 nm×10.86 nm 并包含 99 271 个原子的长方体。

如图 1 所示, SiO₂ 团簇与 Si 基底均由其晶胞构成, 模拟中单晶硅基底被分为固定层、恒温层和牛顿层 3 个区域, 并使用不同线型以区分不同区域的硅原子。其中, 固定层在模拟过程中用于保持体系结构稳定; 恒温层的温度设定在 298 K 处波动(波动幅度约为 10 K), 以限制热量消散; 牛顿层亦被称为运动层, 即非晶 SiO₂ 团簇与单晶硅基底发生接触的区域, 假设所有该层运动的原子均遵从牛顿运动学。为了避免模拟中原子丢失及消除边界效应影响, 模拟中的 *X* 和 *Y* 方向采用周期性边界条件, *Z* 方向采用自由边界条件。

整个模拟过程步骤如下: 先在 NVT 系综下通过 Nose-Hoover 恒温器弛豫 12 ps, 时间步长为 0.001 ps, 以降低系统总能量并使系统处于稳定状态; 随后在 NVE 系统下令非晶 SiO₂ 团簇一个沿 *Z* 轴反向的移动速度(0.5 nm/ps), 以完成

与单晶硅衬底的接触压入过程, 待接触压入深度为 3.75 nm 时停止, 同样的在 NVT 系综下通过 Nose-Hoover 恒温器弛豫 5 ps, 时间步长为 0.001 ps, 以降低系统总能量并使系统处于稳定状态; 最后使 SiO₂ 团簇沿 *Z* 轴正向以 0.5 nm/ps 的速度上升 9 ps, 以脱离与单晶硅之间的接触, 上述过程用于模拟微观接触中的加载与卸载过程。利用 Langevin 恒温器保持整个体系在接触分离过程中的温度在 298 K, 并通过 Velocity-Verlet 算法^[21]进行求解(时间步长为 0.001 ps)。模拟所得数据用 Ovito 软件做可视化处理。

原子间相互作用势函数的选取对分子动力学模拟结果具有重要影响。Tersoff 经验势被用于模拟 Si/O 原子间的相互作用^[22], 此外该势函数也适用于描述非晶 SiO₂ 团簇的性质和结构。本文模拟所选取的 Tersoff 势函数借鉴了 MUMETOH 等^[23]的工作。

2 结果与讨论

2.1 接触行为

模拟了球形非晶 SiO₂ 团簇(半径为 3 nm)与单晶硅的之间的接触、压入、黏附和脱离行为, 如图 2 所示, 文中以 SiO₂ 团簇与基底接触面为坐标面, 压入方向为 *Z* 轴负向, 黑色弧线则为 SiO₂ 团簇的轮廓。图 2(a)表明 SiO₂ 团簇压入单晶硅表面至最大设定深度(3.75 nm), 可见在单晶硅基体表面形成一个压痕(凹陷区)。图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)分别表示 SiO₂ 团簇上升至坐标面、高度为 1.25 nm 和 2 nm 时, 接触区域内各个原子与初始位置在 *Z* 轴方向的距离关系。可观察到, 接触微区内单晶硅表面原子发生了明显的黏附、缩颈(图 2(b)、图 2(c)中短划线)和断裂(图 2(d))现象。此外, 待 SiO₂ 团簇上升至坐标面后再经 NVE 系综弛豫 10 ps, 单晶硅基底未恢复至其初始状态, 说明单晶硅基底在接触压入过程中发生了塑性变形。

表 1 模型模拟参数

Table 1 Parameters of simulation model

Material	Amorphous SiO ₂	Monocrystalline silicon base
Lattice/nm	$a = 0.491\ 3$	$a = 0.543, c = 0.543$
Space group	P 32 2 1	F d m S
Dimension/nm	$r = 3.0$	$10.86 \times 16.29 \times 10.86$
Number of atoms	9 012	99 271
Temperature/K	298	298

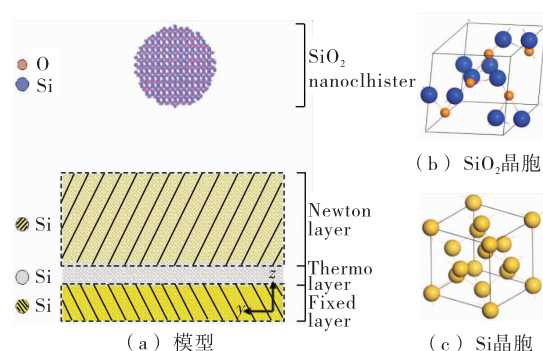
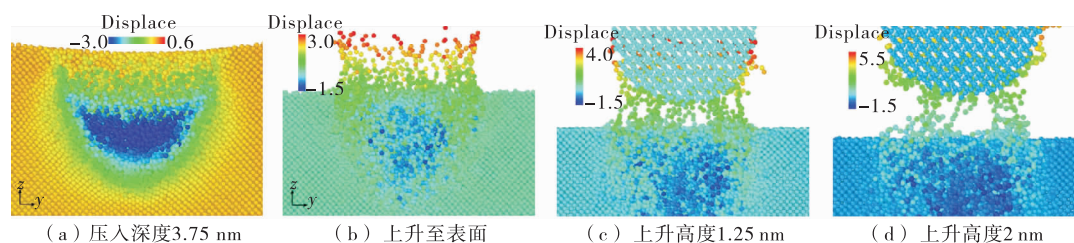


图 1 非晶二氧化硅和单晶硅的分子动力学模拟模型

Fig.1 Molecular dynamics simulation model of single amorphous SiO₂ and crystal silicon

图2 接触过程中 SiO₂团簇与单晶硅基底表面的距离Fig.2 Contact distance between SiO₂ and the surface of silicon base

基于模拟所得数据,进一步得到非晶 SiO₂团簇与单晶硅基体之间的载荷-压入深度(F-D)关系曲线(图3)。将基体平面设定为坐标面,横坐标为压入深度,单位为 nm;纵坐标为载荷大小,单位为 nN。其中,图3(a)的纵坐标轴表示 SiO₂团簇与基底接触后的下压深度,图3(b)的纵坐标则表示 SiO₂团簇与基底脱离接触上升时与坐标面之间的距离。在实际压痕试验中常能发现载荷-深度曲线出现突变(pop-in)现象,而本文所模拟的微观接触压入过程(图3(a))中未观察到类似情况,这可能与模型尺寸选取较小及压入速度相对较大有关。载荷存在波动可能源自于原子半径的影响(顶端先发生接触),亦可能由于存在 SiO₂中 Si、O 原子和单晶硅基底的 Si 原子发生交互作用。值得注意的是,待 SiO₂团簇与基底完全接触后载荷又发生显著波动上升,说明可能存在相变力的影响,亦可能压入深度超过团簇半径时存在基体包埋作用的影响。具体原因仍需深入分析。

如图3(b)所示,在 SiO₂团簇与单晶硅基体的分离过程中受到基底黏附效应的影响,载荷大小迅速降至零点后随即反增。由于 SiO₂团簇的接触压入导致基体产生残余应力^[15],SiO₂团簇上升时存在残余应力的区域出现应变恢复,产生的反向压应力作用于 SiO₂团簇而导致载荷的增大。由于 SiO₂团簇表面非光滑,并伴有黏着力,其峰值稍有滞后(在 1 nm 左右达到极小值)。根据图2所给出的结果,接触微区内单晶硅表面原子发生黏附现象,使得 SiO₂团簇升至坐标面后其底部不断黏着大量 Si 原子。因此在分离过程中,黏着结点附近的原子不断发生拉伸变形、形成颈缩和连接丝等并不断消耗能量^[11],导致分离过程中所产生的力与原子位移之间存在明显滞后。

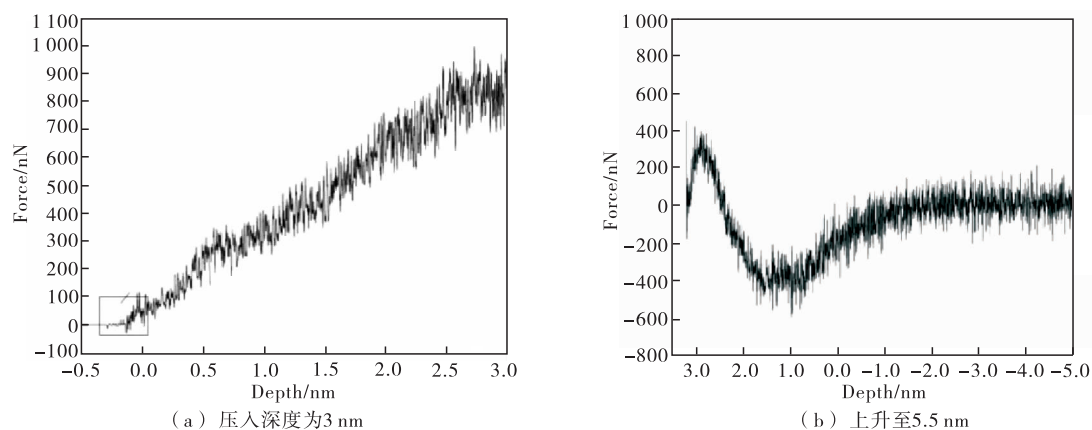


图3 微观接触过程中的载荷-深度关系曲线

Fig.3 Force-depth curve of the micro-contact process

2.2 相变分析

在微观接触模拟过程中,发现单晶硅基体存在Si-I, Si-II, Si-III, Si-VII和BCT5五种相,进一步通过计算原子配位数研究硅基底的相变行为。模拟结果表明: Si-I相在任意载荷下有4个最近邻原子(配位数4),原子间距为0.235 nm; Si-II相共有6个配位数,其中在0.242 nm处有4个最近邻原子,在0.257 nm处存在2个次近邻原子。Si-III/VII相与Si-I相的配位数均为4,因此不能通过最近邻原子间距加以区别,可借助间距为0.284~0.350 nm的额外非键原子进行区分。其中,理论上Si-III相在0.341 nm处存在非键原子, Si-VII相在0.323 nm或0.336 nm处存在非键原子。BCT5相具有5配位数,原子间距小于0.284 nm。在本次模拟过程中,发现单晶硅基体中4配位数的Si原子逐渐转化成5和6配位数,甚至出现7和8配位数,充分表明在接触过程中相变的发生,且5配位数原子产生的数量最多。6配位数与理论上的 β -Si(Si-II)相一致^[5-6]。

图4表示在微观接触过程中压入深度为3.75 nm时,由原子配位数(CN)着色得到的相变分布图。图4(a)是距X方向5.43 nm处的垂直截面图,可直观发现基体原子发生相变,图4(b)为原子模型经过表面网格化处理^[24]后的连续介质模型。同时给出了压入深度为1.75, 2.75, 3.75 nm的沿Z轴正向的水平截面图,且去除了边界和配位数未发生变化的原子。由图4(c)~图4(e)可知, SiO₂团簇与Si基底接触区域的原子配位数变化较大,这就说明接触区域是相变区域的中心。在相变四周沿 $[100]$ 和 $[\bar{1}00]$, $[010]$ 和 $[0\bar{1}0]$ 方向分布着几乎贯穿整个相变区域的5配位数原子相区,这与现有研究结果基本一致^[25]。其中5配位数和6配位数的原子分布并不均匀,并且其相界面也不完整;除了边界是5配位数的原子外,在整个相变区域内是5配位数原子和6配位数及以上原子混合区域。

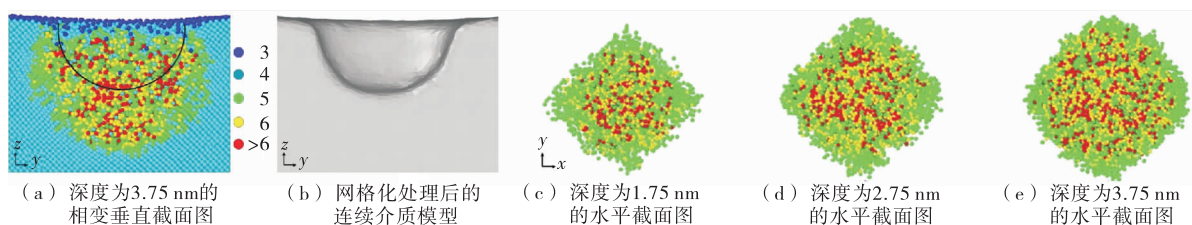


图4 微观接触过程中的相变分布图

Fig.4 Phase distributions of the micro-contact

在整个微观接触过程中, SiO₂团簇与单晶硅基底接触的区域形成无定形区,多数硅原子处于长程无序的状态。随着压入深度的增加, SiO₂团簇压入的尺寸增加,从而导致无定形区增大,磨料的相变原子也随之增多,除了3配位数的边界原子,无定形区内发生相变的原子大部分都转变为5配位数结构,由此猜测BCT5相为过渡相。此外6配位数及6配位数以上的原子分布较分散,这是由于SiO₂团簇中的O原子与基底的Si原子形成了较为稳定的共价键而不发生结构的转变。

基于模拟数据,在微观接触过程中共产生了Si-I, Si-III, BCT5, Si-II 4种结构,图5给出了单晶硅在微观接触过程中的结构演变过程,尝试解释Si-I \rightarrow Si-III \rightarrow BCT5 \rightarrow Si-II的相变路径。在初始结构中(图5(a)),硅原子包含4个最近邻原子,键长约为0.247 nm。当SiO₂团簇开始压入硅基底,键长转变为约0.343 nm,硅原子维持4个最近邻原子,结构转变为Si-III。随着压入深度的增加, Si基底发生微小变形。当原子经历位移相变,5配位和6配位甚至6配位数以上的晶体结构开始出现,此时硅相为BCT5和Si-II。未变形的金刚石结构(DDS)原子转变为6配位数的原子(Si-II),其中4个最近邻原子键长约为0.247 nm, 2个约为0.254 nm。图5(a)、图5(b)显示了Si基体的初始结构和Si-III结构,图5(c)、

图 5(d)则展示了 BCT5(最近邻原子数为 5)和 Si-II(最近邻原子数为 6)结构的硅原子。

为了辨别微观接触过程中的相结构转变,计算了模型中硅原子的键长分布,即径向分布函数(RDF),描述了宏观热力学性质和分子间相互作用之间的主要联系。径向分布函数 g 描述了中心原子在其截断半径之内原子的分布,可以被用来动态的观测在微观接触过程中键长的大小^[5]。计算结果如图 6 所示,横坐标为原子间键长,单位为 nm,纵坐标为径向分布函数,同样选取截断半径为 0.28 nm。图中不同的曲线分别代表 SiO₂ 团簇与单晶硅基底未进行接触、接触深度为 3.75 nm 和团簇上升至基底平面时的径向分布函数。键长为 0.235 nm 时的峰值最高,此时单晶硅原子为金刚石结构,在未进行接触前,金刚石结构的原子成键数量最多,当压入至最深距离时,其成键数量最少,这也可以解释在接触过程中发生了塑性变形。但当 SiO₂ 团簇与单晶硅基底分离时其数量又增加,说明在整个接触过程中部分原子恢复为金刚石结构,即发生部分结构转变,也说明了接触过程中弹性变形与塑性变形并存。在 SiO₂ 团簇与单晶硅基底分离后,单晶硅基底的 Si 相由金刚石结构转化为 β -Si 结构的数量增加,其键长约为 0.243~0.270 nm,部分转化为无定形结构。其中键长约为 0.158 nm 的 Si—O 键数量也减少,这是由于 SiO₂ 团簇与 Si 基底的相互作用,使键的形成更加无序。

3 结 论

随非晶 SiO₂ 团簇与单晶硅之间微观接触深度的增加,硅基底先发生弹性变形,随即发生弹塑性变形,再发生塑性变形。当 SiO₂ 团簇脱离单晶硅基底时,与团簇相连的硅基底材料发生韧性拉伸和颈缩,存在明显的塑性流动和黏附现象,且在分离过程中的作用力相对于黏着过程呈现滞后。单晶硅与 SiO₂ 团簇接触过程中存在 Si-I \rightarrow Si-III \rightarrow BCT5 \rightarrow Si-II 的相结构演变,且随接触深度的增加相变原子增多、相变区域增大,但所发生的相变不均匀、相界面不明显,可能是由于 SiO₂ 团簇中氧原子的影响所致。

参考文献:

- [1]KRISHNAN M, NALASKOWSKI J W, COOK L M. Chemical mechanical planarization: slurry chemistry, materials, and mechanisms[J]. Chemical Reviews, 2010, 110:178-204.
- [2]CHEN R L, LI S X, WANG Z, et al. Mechanical model of single abrasive during chemical mechanical polishing: molecular dynamics simulation[J]. Tribology International, 2019, 133: 40-46.
- [3]CHIEN C H. The nanoindentation responses of nickel surfaces with different crystal orientations[J]. Molecular Simu-

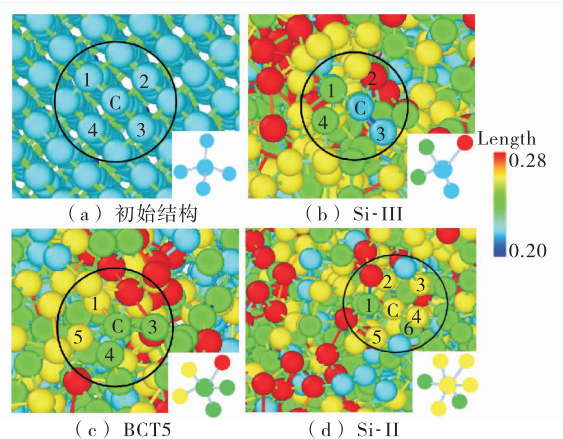


图 5 相结构演变

Fig.5 Phase structure evolution

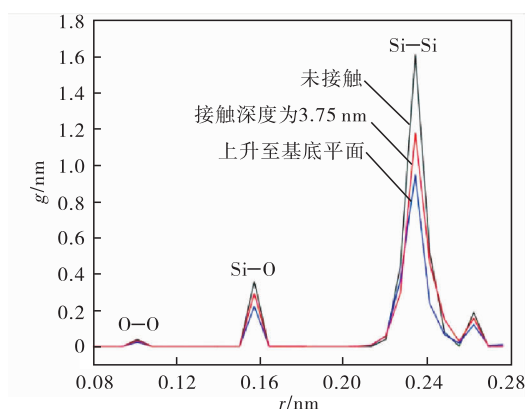


图 6 径向分布函数

Fig.6 Radial distribution functions

- lation, 2007, 33: 905-917.
- [4] YIN M T. Si-III (BC-8) crystal phase of Si and C: structural properties, phase stabilities, and phase transitions[J]. Physical Review B, 1984, 30: 1773-1776.
- [5] 韩静, 孙甲鹏, 方亮. 单晶硅的纳米力学响应及其相变机制[J]. 摩擦学学报, 2016, 36(5): 562-570.
- [6] 黄德明, 王立平, 薛群基. 单晶硅 AFM 加工过程的分子动力学模拟[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(4): 328-334.
- [7] 张银霞, 郜伟, 康仁科, 等. 单晶硅片磨削的表面相变[J]. 光学精密工程, 2008, 16(8): 1440-1445.
- [8] 洪羽. 单向压缩和纳米压痕引起的单晶硅相变研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [9] BHUSHAN B, ISRAELACHVILI J N, LANDMAN U. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale[J]. Nature, 1995, 374: 607-616.
- [10] 段芳莉, 王家序, 雒建斌, 等. 纳米粒子碰撞下的单晶硅表面非晶相变[J]. 物理学报, 2007, 56(11): 6552-6556.
- [11] 温诗铸. 纳米摩擦学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1998.
- [12] DMITRIEVSKII A A, EFREMOVA N Y, GUSEVA D G. Beta-induced decrease in the content of the Si-II, Si-XII, Si-III, and α -Si silicon phases formed under an indenter[J]. Physics of the Solid State, 2017, 59: 2257-2261.
- [13] YU J X, LEI C, QIAN L M, et al. Investigation of humidity-dependent nanotribology behaviors of Si(100)/SiO₂ pair moving from stick to slip[J]. Applied Surface Science, 2013, 265: 192-200.
- [14] KIM D E, OH S I. Deformation pathway to high-pressure phases of silicon during nanoindentation[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104: 13043.
- [15] GERBIG Y B, STRANICK S J, MORRIS D J, et al. Effect of crystallographic orientation on phase transformations during indentation of silicon[J]. Journal of Materials Research, 2009, 24: 1172-1183.
- [16] BROQVIST P, KULLGREN J P, WOLF M J, et al. ReaxFF force-field for ceria bulk, surfaces, and nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119: 13598-13609.
- [17] WEN J, MA T, ZHANG W, et al. Atomic insight into tribochemical wear mechanism of silicon at the Si/SiO₂ interface in aqueous environment: molecular dynamics simulations using ReaxFF reactive force field[J]. Applied Surface Science, 2016, 390: 216-223.
- [18] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117: 1-19.
- [19] NIKITIN A N, MARKOVA G V, BALAGUROV A M, et al. Investigation of the structure and properties of quartz in the α - β transition range by neutron diffraction and mechanical spectroscopy[J]. Crystallography Reports, 2007, 52: 428-435.
- [20] TÖBBENS D M, STÜBER N, KNORR K, et al. The new high-resolution neutron powder diffractometer at the berlin neutron scattering center[J]. Materials Science Forum, 2001, 378/379/380/381: 288-293.
- [21] ALLEN M P, TILDESLEY D J, BANAVAR J R. Computer simulation of liquids[M]. [S.l.]: Clarendon Press, 1987.
- [22] TERSOFF J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems[J]. Physical Review B, 1988, 37: 6991-7000.
- [23] MUNETOH S, MOTOOKA T, MORIGUCHI K, et al. Interatomic potential for Si—O systems using Tersoff parameterization[J]. Computational Materials Science, 2007, 39: 334-339.
- [24] STUKOWSKI A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals[J]. JOM, 2014, 66: 399-407.
- [25] SUN J, FANG L, HAN J, et al. Phase transformations of mono-crystal silicon induced by two-body and three-body abrasion in nanoscale[J]. Computational Materials Science, 2014, 821: 140-150.

(责任编辑: 李艳)