

Ecole Technologique des Plasmas Froids

17èmes journées du réseau

13-16 octobre 2024 - Carry-le-Rouet

cnrs



Réseau  
Plasmas  
Froids



LABORATOIRE DES TECHNOLOGIES  
DE LA MICROÉLECTRONIQUE



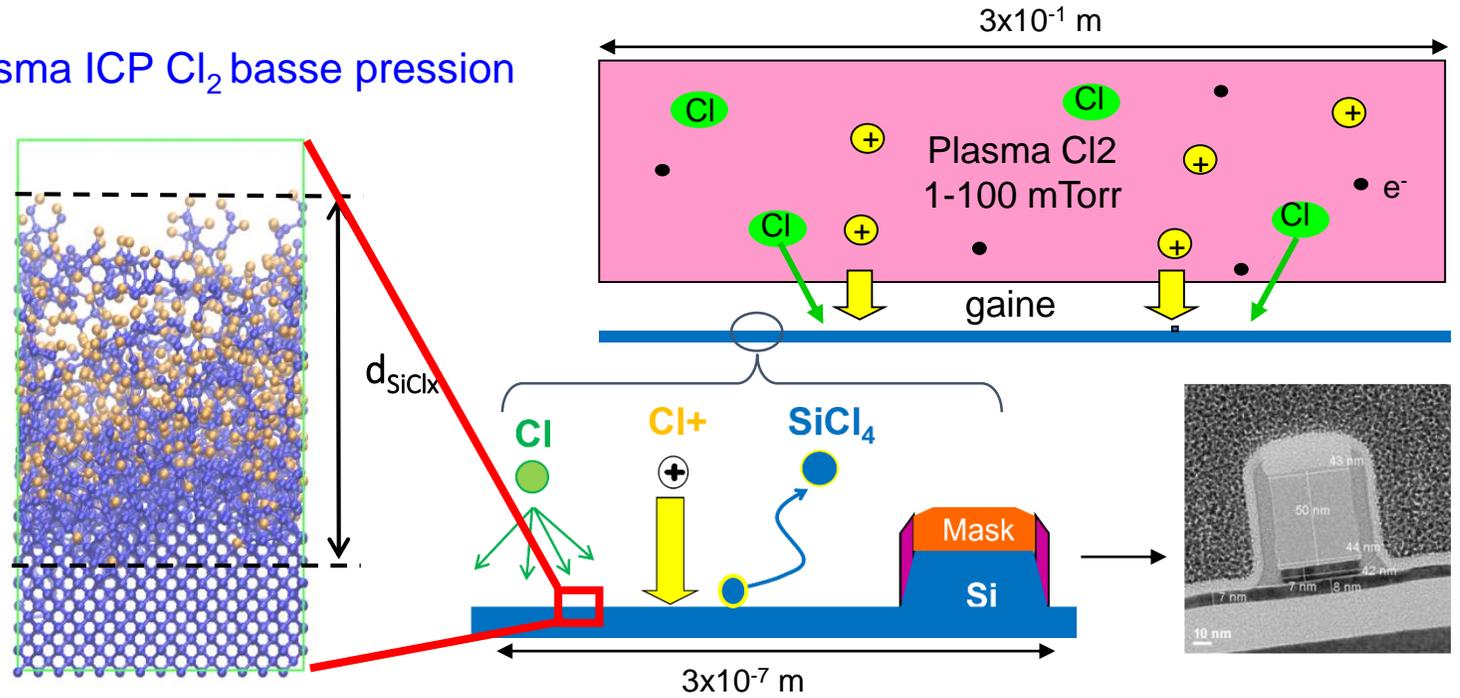
## Modélisation et simulation de l'interaction plasma-surface

Emilie Despiau-Pujo

Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM)  
Université Grenoble Alpes/CNRS, Grenoble, France

## Exemple : Gravure du Silicium en plasma ICP Cl<sub>2</sub> basse pression

Gravure Ionique Reactive (GIR)  
=  
Bombardement ionique  
énergétique  
+  
Attaque chimique par les  
radicaux réactifs  
+  
[formation couches de  
passivation]

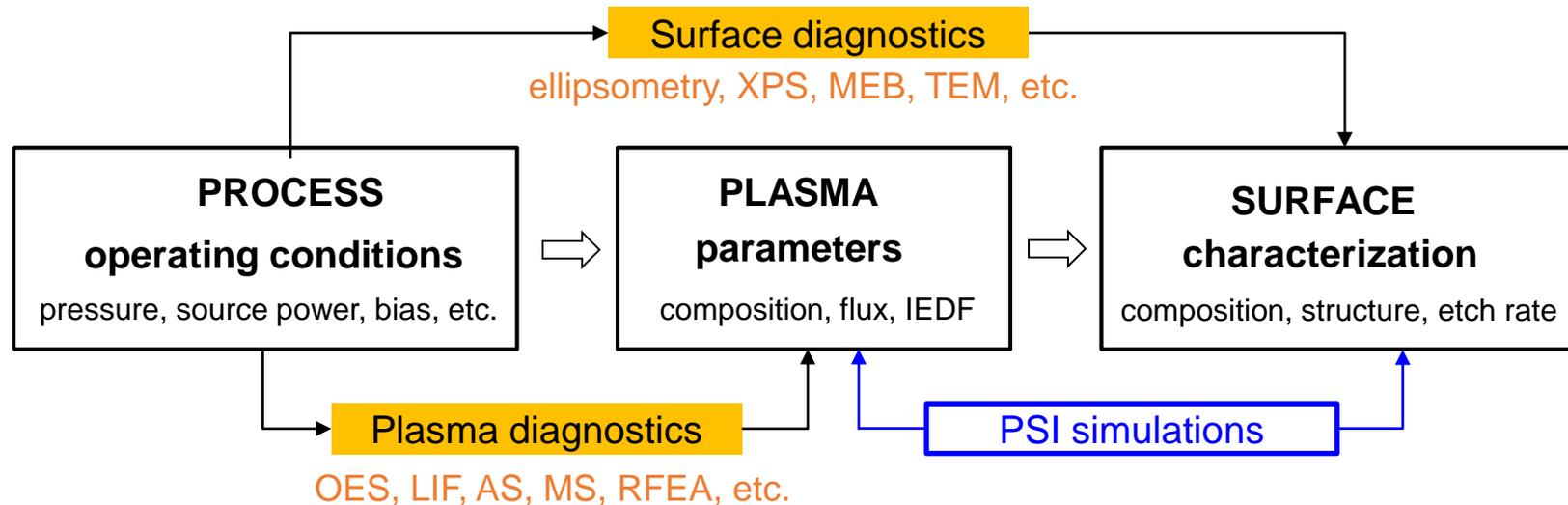


+ électrons + photons + adsorption, recombinaison, diffusion, etc.

Procédés Plasmas Froids : surfaces exposées à des flux simultanés d'espèces neutres réactives et d'espèces chargées énergétiques, dont la synergie est difficile à prévoir et à contrôler car :

- L'espace des paramètres (nature, énergie et flux des espèces plasmatiques, etc.) à explorer est immense
- l'analyse expérimentale de l'IPS in situ et en temps réel est difficile

Il est difficile d'optimiser un procédé donné sans une bonne compréhension de l'impact des conditions opératoires sur les paramètres du plasma et, par conséquent, sur les caractéristiques de la surface.



L'objectif de la modélisation et de la simulation des IPS est double :

- Étudier l'impact du plasma sur la surface : prédire comment les matériaux sont modifiés par l'exposition plasma (ex. gravure, dépôt, fonctionnalisation de surface, etc.)
- Étudier l'impact de la surface sur le plasma : prédire les probabilités de réaction de surface des espèces plasma (adsorption, désorption, diffusion, réaction, etc.) pour savoir comment elles influencent à leur tour la phase gazeuse.

Modélisation exacte de l'IPS : difficile en raison des **propriétés très différentes des systèmes de part et d'autre de l'interface** :

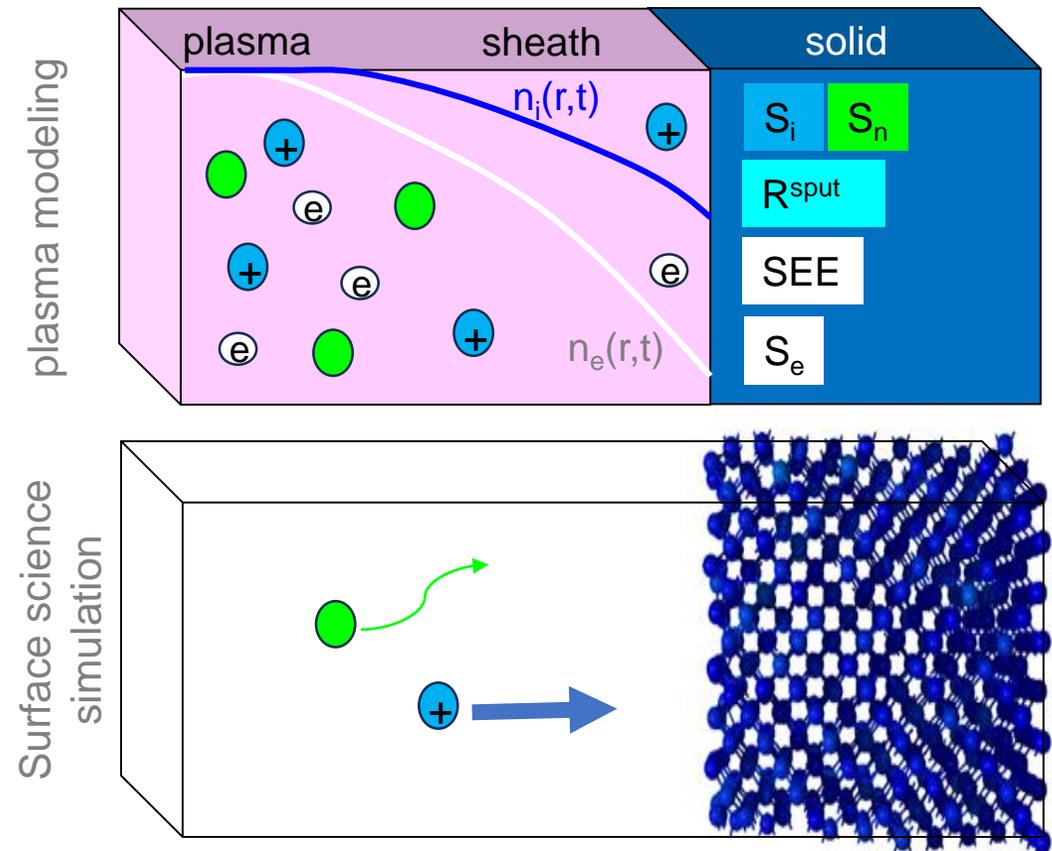
- Phase gazeuse - Faible densité (plasma) **VS** Matière condensée - Forte densité (solide)
- Comportement classique (plasma) **VS** Comportement quantique (dans le solide) des e-
- densités d'électrons, échelles de longueur et de temps radicalement différentes
- interface souvent hors-équilibre

## Modèles plasma :

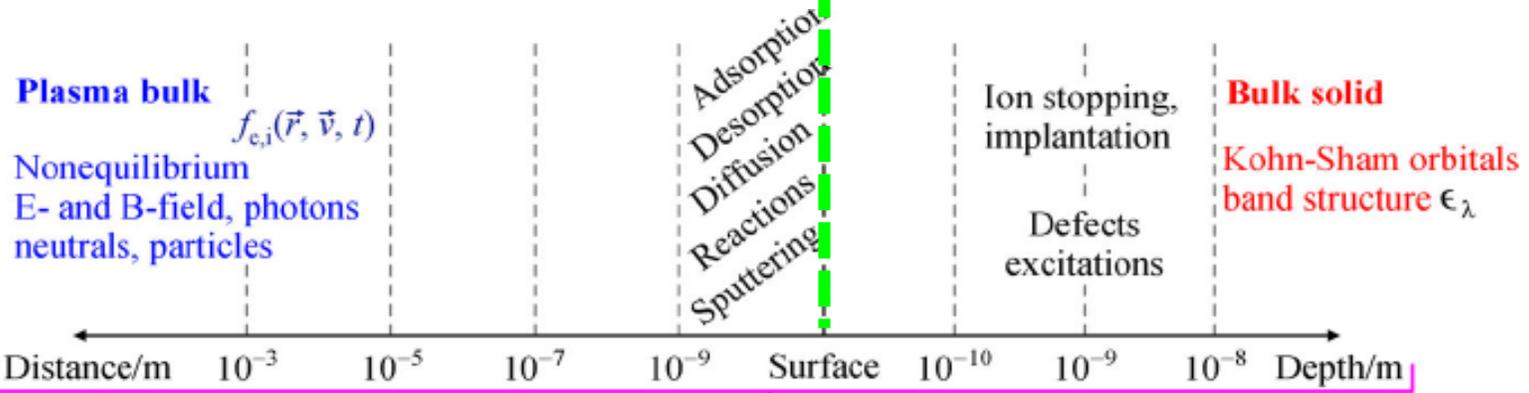
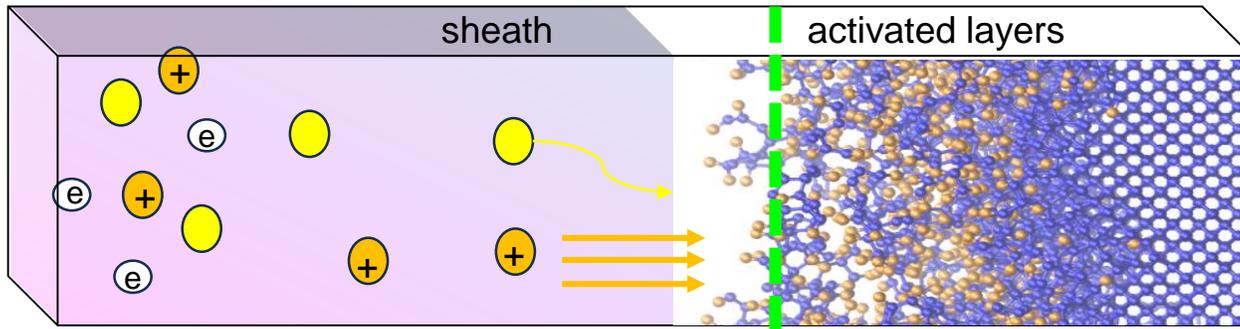
- phase gazeuse traitée par des approches avancées
- **processus de surface** soit négligés, soit traités par des **paramètres phénoménologiques** (coefficients de collage, taux de pulvérisation, coefficients d'émission d'électrons secondaires, etc.)

## Modèles de surface :

- prise en compte de la structure au niveau atomique
- exposition plasma souvent approximée par des **impacts indépendants** d'ions et de neutres



# Méthodes de modélisation de l'IPS

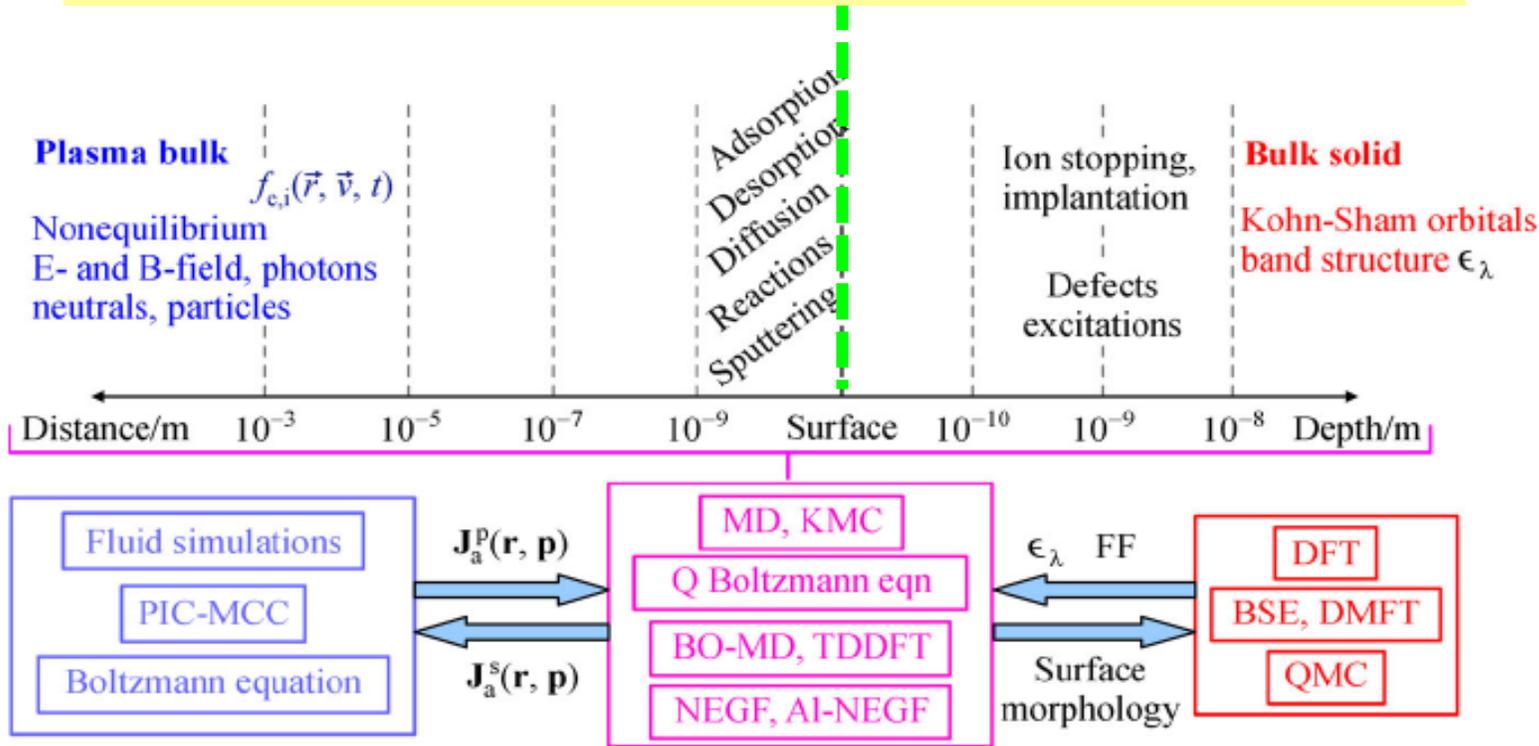


Bonitz et al, Front. Chem. Sci. Eng. 2019 (13)

4 approches principales (non-adiabatique et dépendantes du temps) pour l'IPS :

- 1) Modèles meso-/micro-scopiques : **Monte Carlo Cinétique (KMC)** et **Dynamique Moléculaire (MD)** [processus complexes sur de grandes échelles mais effets électroniques non traités explicitement]
- 2) Méthodes basées sur l'équation de **Boltzmann quantique (QBE)** [simulation des transfert de charge, collage des e-, à partir de modèles simplifiés pour le solide]
- 3) **Méthodes Ab initio (BO-MD, TD-DFT)** [basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)]
- 4) Méthodes **NEGF (non equilibrium Green functions)** [traitement des effets de corrélation électronique]

Prix à payer pour améliorer la qualité de la modélisation : augmentation considérable de l'effort de calcul et limitation des échelles de temps et de longueur accessibles



Bonitz et al, Front. Chem. Sci. Eng. 2019 (13)

4 approches principales (non-adiabatique et dépendantes du temps) pour l'IPS :

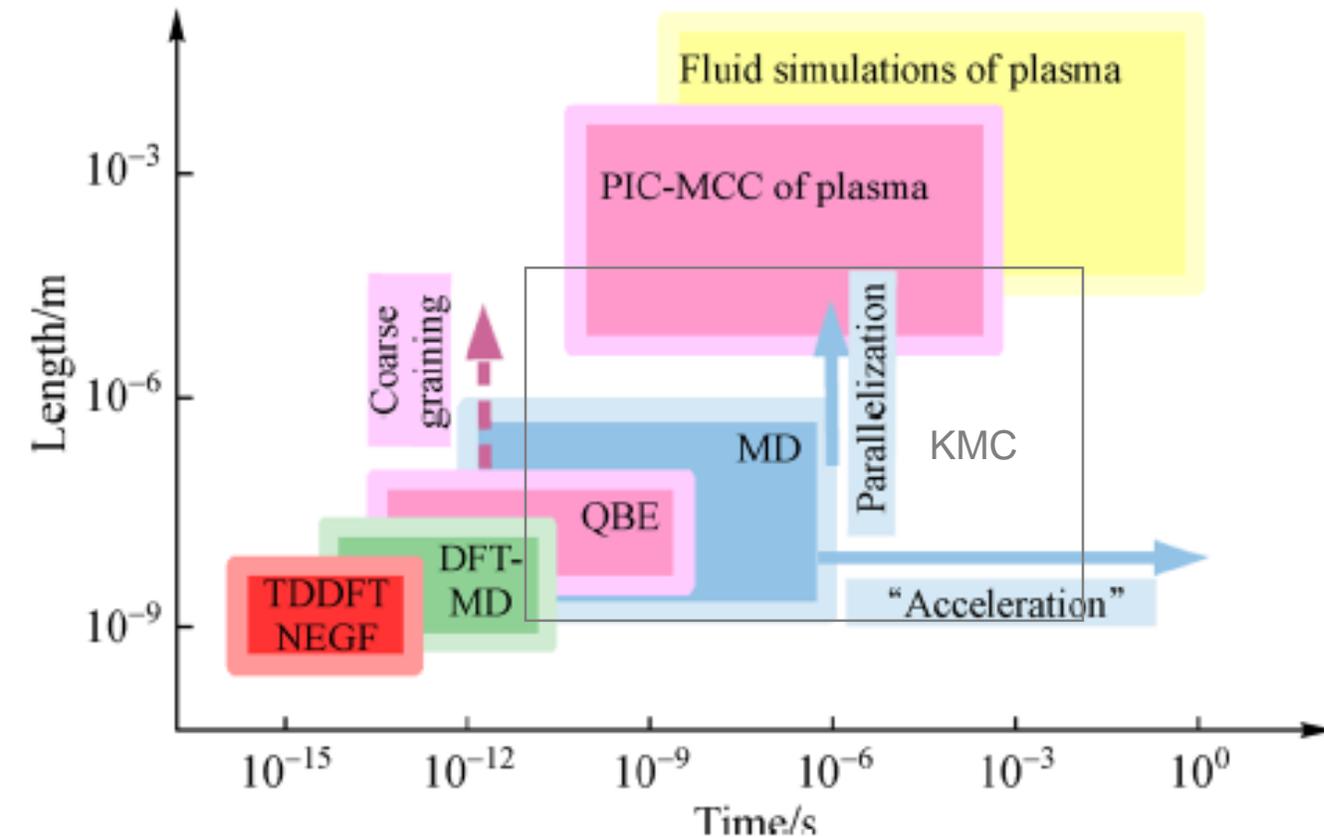
1) Modèles meso-/micro-scopiques : **Monte Carlo Cinétique (KMC)** et **Dynamique Moléculaire (MD)** [processus complexes sur de grandes échelles mais effets électroniques non traités explicitement]

2) Méthodes basées sur l'équation de **Boltzmann quantique (QBE)** [simulation des transfert de charge, collage des e-, à partir de modèles simplifiés pour le solide]

3) **Méthodes Ab initio (BO-MD, TD-DFT)** [basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)]

4) Méthodes **NEGF (non equilibrium Green functions)** [traitement des effets de corrélation électronique]

- ❖ **TDDFT and NEGF** : degrés de liberté électronique, effets quantiques et processus de relaxation interne résolus
- ❖ **DFT-MD** : mécanismes réactionnels, barrière d'énergie, résolution + limitée des processus de relaxation électronique
- très limitées en terme de dimension et appliquées aux processus (ultra-) rapides



- ❖ **QBE** : relaxation électronique, transfert de charges, détails spatiaux résolus à l'échelle d' $\sim 100$  distances interatomiques
- échelle accessible déterminée par la précision requise
- ❖ **MD** : propagation des particules lourdes en négligeant les degrés de liberté électroniques et effets quantiques.
- échelles accessibles peuvent être augmentées par la parallélisation et des méthodes d'accélération.
- ❖ **KMC** : algorithmes stochastiques pour propager les espèces réactives d'un état à l'autre à l'aide d'un catalogue prédéfini de réactions avec des probabilités connues.
- permet d'accéder à des échelles jusqu'à la seconde et le millimètre

Bonitz et al, Front. Chem. Sci. Eng. 2019 (13)

# **Modèles cinétiques : Approches déterministe et Monte-Carlo cinétique**

## Exemple : Recombinaison des espèces atomiques O en molécules O<sub>2</sub> sur la silice

**Approche déterministe** : système d'équations bilan pour le taux de couverture surfacique (physisorption vs. chimisorption) utilisé pour simuler les cinétiques d'adsorption / désorption / recombinaison et calculer les probabilités associées.

Hypothèse : surface entièrement couverte de sites actifs qui peuvent piéger des atomes (ou molécules), de manière temporaire (physisorption) ou irréversible (chimisorption).

Marinov et al, Plasma Process. Polym. 2017 (14)

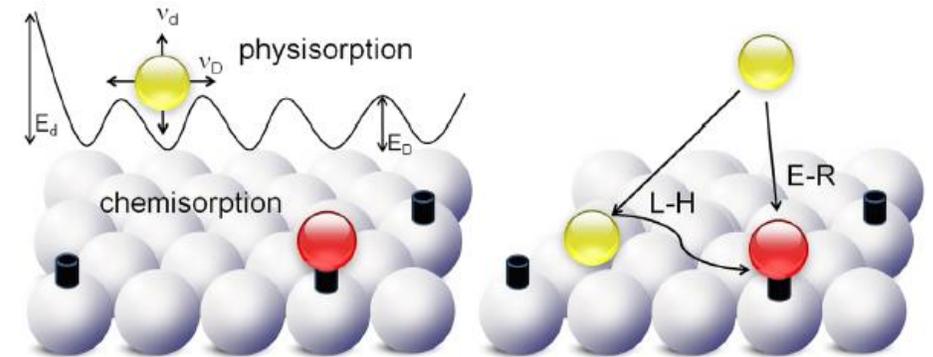


Figure 1. Schematic representation of: (left panel) physical adsorption together with the associated desorption and diffusion processes and chemical adsorption; (right panel) Eley-Rideal (E-R) and Langmuir-Hinshelwood (L-H) reaction mechanisms.

## Exemple : Recombinaison des espèces atomiques O en molécules O2 sur la silice

Un système d'équations différentielles décrit l'évolution temporelle du taux de couverture partiel de physisorption ( $\theta_F$ ) et chimisorption ( $\theta_S$ ) :

$$\frac{d\theta_F}{dt} = (1 - \theta_F)r_1 - \theta_F r_2 - \theta_F(1 - \theta_S) \frac{[S]}{[F]} r_5 - \theta_F \theta_S \frac{[S]}{[F]} r_6 - 2\theta_F \theta_S r_7 \quad (1)$$

$$\frac{d\theta_S}{dt} = (1 - \theta_S)r_3 - \theta_S r_4 + \theta_F(1 - \theta_S)r_5 - \theta_F \theta_S r_6 \quad (2)$$

Où r1-r7 sont des taux de réaction (en sites<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>), par exemple :

Taux physisorption  $r_1 = \frac{k_1^0}{[F] + [S]} \phi_A$  **sticking probabilities**

Taux thermal desorption  $r_2 = \nu_d \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_w}\right)$  **energy barrier**

Taux E-R recombination  $\begin{cases} r_4 = P_R r_3 \\ P_R = k_4^0 \exp\left(-\frac{E_R}{k_B T_w}\right) \end{cases}$  **energy barrier**

Marinov et al, Plasma Process. Polym. 2017 (14)

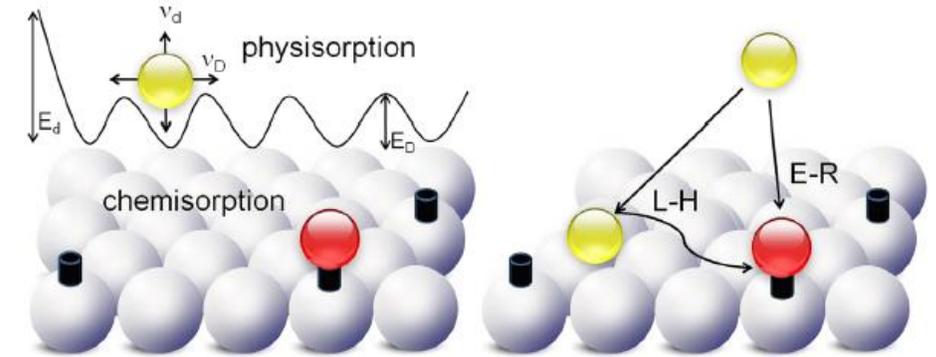
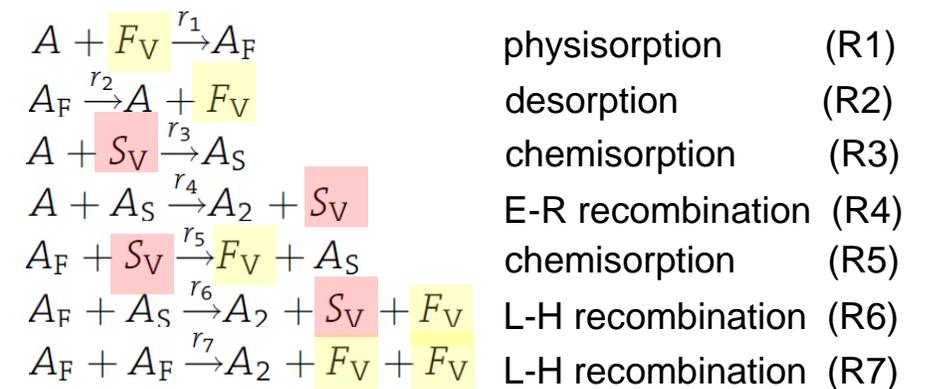


Figure 1. Schematic representation of: (left panel) physical adsorption together with the associated desorption and diffusion processes and chemical adsorption; (right panel) Eley-Rideal (E-R) and Langmuir-Hinshelwood (L-H) reaction mechanisms.



## Exemple : Recombinaison des espèces atomiques O en molécules O2 sur la silice

**Modèles KMC** : Surface = réseau de sites actifs qui peuvent piéger des atomes et molécules.

Plutôt que de considérer le taux de couverture moyen, les modèles KMC suivent chaque particule et chaque site sur la surface.

⇒ État du système = liste de tous les sites actifs et de leur occupation.

Résolution de l'équation maîtresse qui décrit l'évolution temporelle du système :

$$\frac{\partial P(\sigma, t)}{\partial t} = \sum_{\sigma'} [W(\sigma' \rightarrow \sigma)P(\sigma', t) - W(\sigma \rightarrow \sigma')P(\sigma, t)]$$

probability to find the system in state  $\sigma$  at time  $t$

probability per unit time that the system undergo a transition from state  $\sigma$  to state  $\sigma'$

- $\sim 10^7$  sites actifs : algorithmes KMC ne résolvent pas l'équation maîtresse. Ils simulent le processus de Markov associé.
- choix aléatoire parmi plusieurs transitions possibles et propagation de l'état du système selon la transition sélectionnée.

Marinov et al, Plasma Process. Polym. 2017 (14)

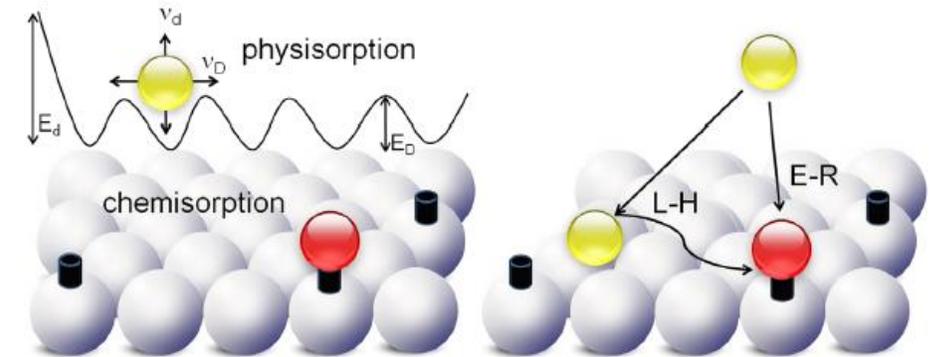


Figure 1. Schematic representation of: (left panel) physical adsorption together with the associated desorption and diffusion processes and chemical adsorption; (right panel) Eley-Rideal (E-R) and Langmuir-Hinshelwood (L-H) reaction mechanisms.

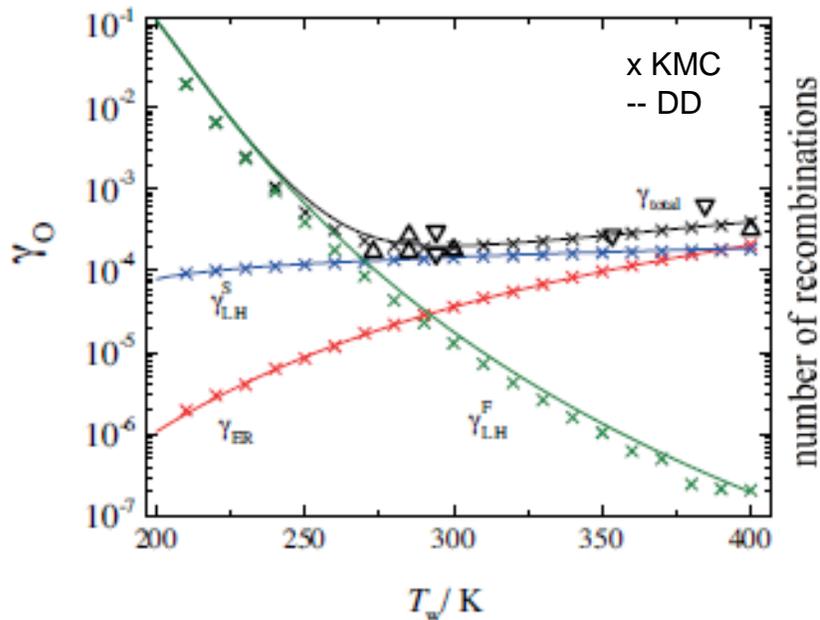
$\mathcal{E} = \{e_1, e_2, \dots, e_k\}$  k transitions possibles

$\mathcal{R} = \{r_1, r_2, \dots, r_k\}$  k taux de transition

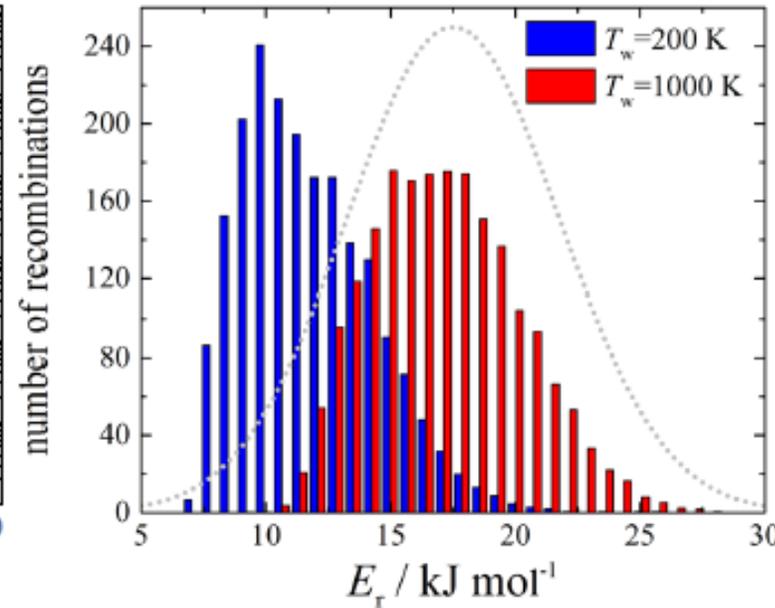
$\mathcal{N} = \{n_1, n_2, \dots, n_k\}$  Nb de particules concernées par la transition k

Exemple : Recombinaison des espèces atomiques O en molécules O2 sur la silice

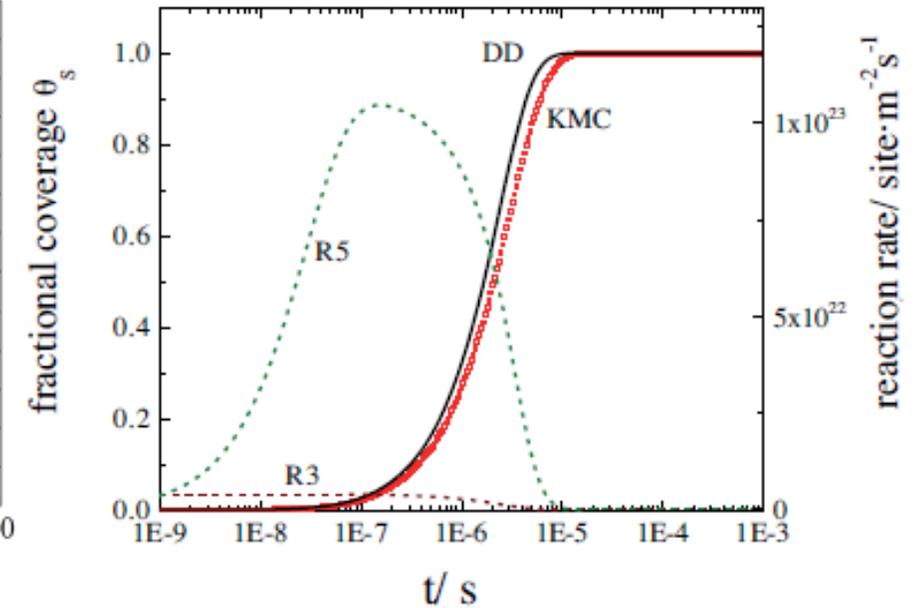
Marinov et al, Plasma Process. Polym. 2017 (14)



Recombination probability of O atoms as a function of the wall temperature



O recombination events from chemisorption sites having energy barriers for recombination  $E_r$



time-dependent fractional coverage of chemisorbed O atoms and corresponding reaction rates calculated at  $T_w=200$  K.

**Modèle cinétique - Approche déterministe (DD)** : Modélisation de l'évolution temporelle de la couverture des sites actifs de surface à l'aide d'un ensemble d'équations bilan.

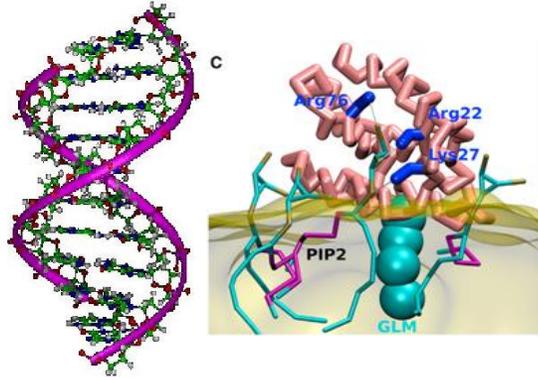
- ✓ Simple à mettre en oeuvre, peut être couplé à des modèles plasma (phase gazeuse) à l'échelle d'un réacteur
- X intrinsèquement approximatif en raison des hypothèses sur l'homogénéité de surface et les taux de réaction

**Modèle Monte Carlo cinétique (KMC)** : Modélisation stochastique de l'évolution temporelle d'un système gaz-réseau composé d'un grand nombre ( $\sim 10^7$ ) de sites actifs de surface.

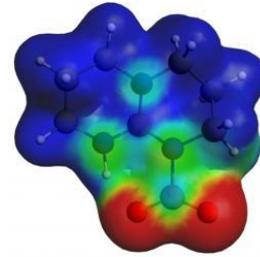
- ✓ plus exigeant sur le plan informatique, mais reste facile à mettre en œuvre et à exécuter
- ✓ peut gérer des probabilités de réaction qui dépendent de la configuration locale (cf. surface hétérogène)
- X difficile d'inclure correctement les effets d'un plasma réel, tel que l'impact des ions énergétiques sur l'évolution de la surface (excès d'énergie, couverture, création/activation de sites actifs)
- X difficile d'inclure correctement l'influence de la topographie de surface (ex? Matériaux poreux)

- Dans les cas où l'ensemble des processus pertinents est bien connu, les modèles cinétiques KMC peuvent être un outil puissant.
- Pour les nouveaux problèmes où l'ensemble des processus n'est pas connu a priori, la précision et le pouvoir prédictif des modèles KMC sont plutôt limités.
- Principal facteur limitant : disponibilité de données de surface fiables (probabilités de collage, barrières d'énergie, etc.).

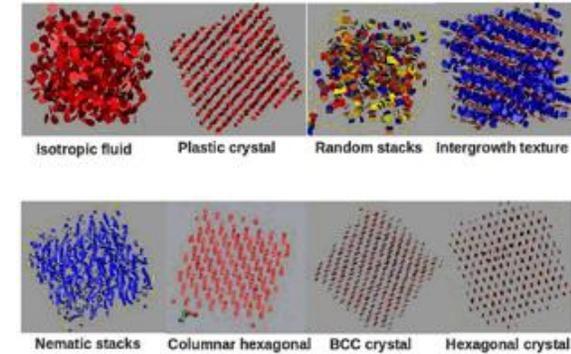
# **Dynamique Moléculaire**



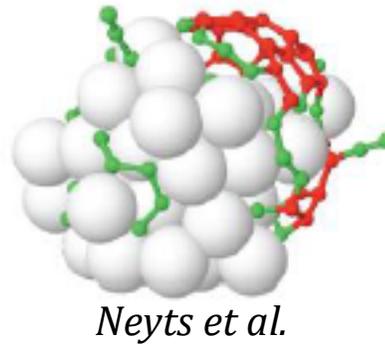
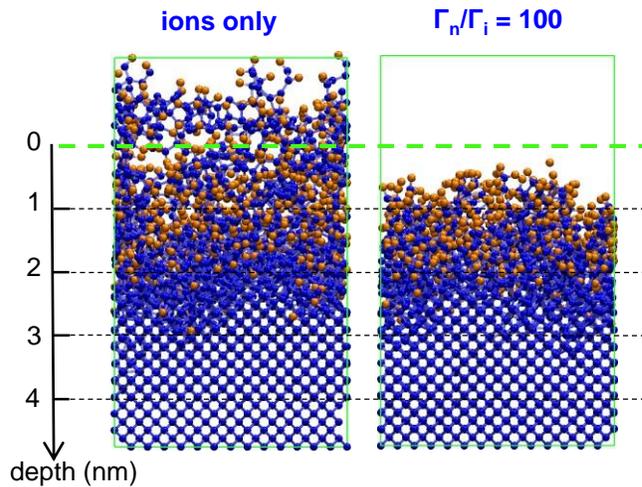
biologie/biochimie



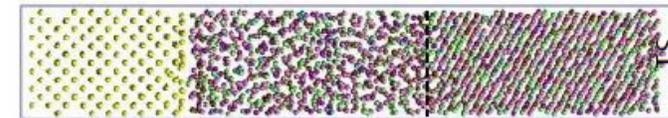
chimie quantique



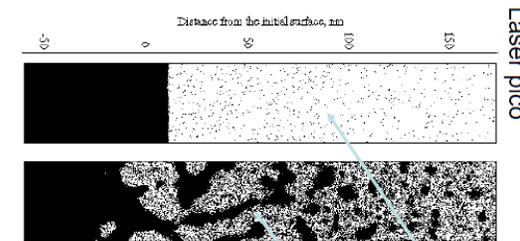
Physique du solide



Neyts et al.



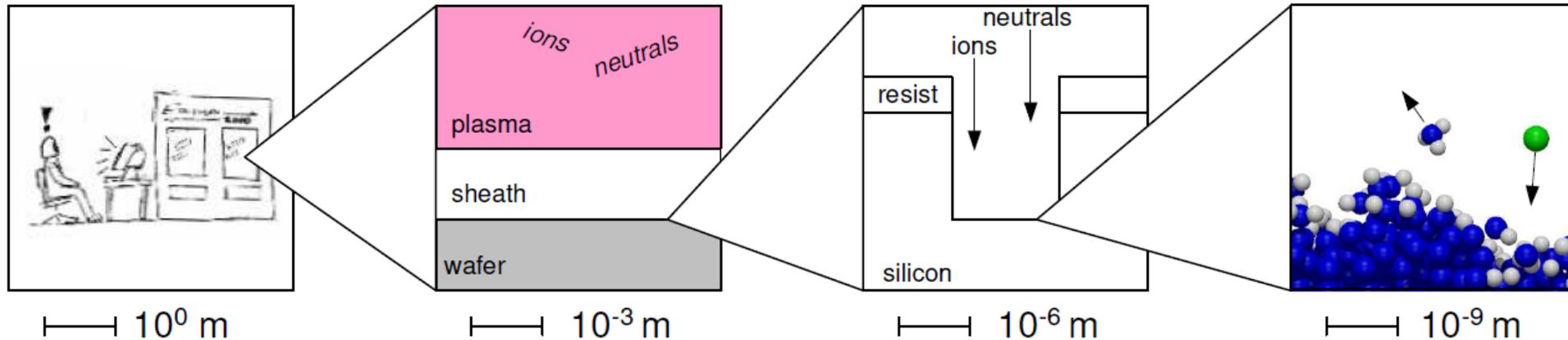
Brault et al.



Itina et al.

Science des matériaux et interactions à la surface des solides (gravure, croissance, dépôt, irradiation par particules ou laser, etc.)

**Dynamique moléculaire** : méthode de simulation/modélisation physique d'un système à l'échelle atomique via la description du mouvement des atomes et/ou molécules qui le composent.



- **aperçu microscopique** de la structure des atomes/molécules et de leurs interactions
- Etude de **réactions surfaciques élémentaires** (adsorption, desorption, etc.) et estimation des probabilités associées
- compréhension des **mécanismes** physico-chimiques mis en jeu et difficilement sondables expérimentalement
- Aide au développement de nouveaux **procédés**

**Dynamique Moléculaire (DM):** simulation numérique consistant à calculer **l'évolution temporelle** des positions  $r_i$  et vitesses  $v_i$  d'un système composé de  $N$  atomes en interaction, en **intégrant numériquement** les équations de la mécanique classique **newtonienne**.

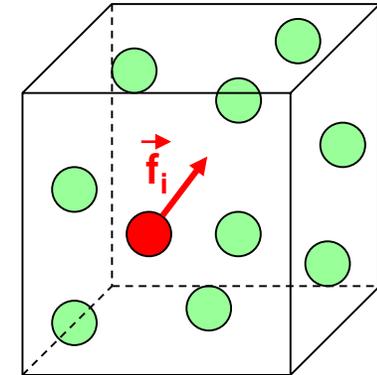
- description **classique** du mouvement des **atomes**
- description **semi-empirique** de la **structure électronique** (cf. potentiels à  $N$  corps)

*A chaque pas de temps, pour chaque atome  $i$  dans le système :*

$$f_i = m_i \ddot{r}_i = -\left(\frac{\partial U}{\partial r_i}\right)$$

$$U(r_1, r_2, \dots) = \sum_{i < j} U_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots$$

**déterministe**  
 $\neq$   
**Monte-Carlo**



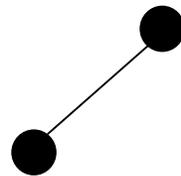
- mécanique statistique

- Sélectionner une **forme analytique** dépendant de quantités géométriques telles que les distances ou les angles, ou de variables intermédiaires comme la coordination atomique. Ce **choix** dépend du problème/système traité (liquide, gaz monoatomique, système covalent, métal, caractère ionique...)
- Trouver un **jeu de paramètres** correspondant à la forme analytique choisie et reproduisant le comportement du potentiel réel (comparaison avec données expérimentales et calculs ab-initio : énergie de cohésion, paramètres de maille, énergie de surface, etc.)

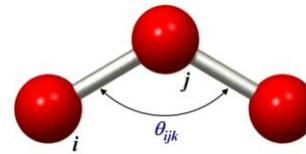
$$U = U_0 + \underbrace{\sum_i U_1(\vec{r}_i)}_{\text{interaction atomes singuliers avec champ externes}} + \underbrace{\sum_{i < j} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}_{\text{Liaisons au 1er ordre}} + \underbrace{\sum_{i < j < k} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)}_{\text{Directionnalité des liaisons et valences des atomes}} + \dots$$

interaction atomes  
singuliers avec  
champ externes

Liaisons au 1<sup>er</sup>  
ordre

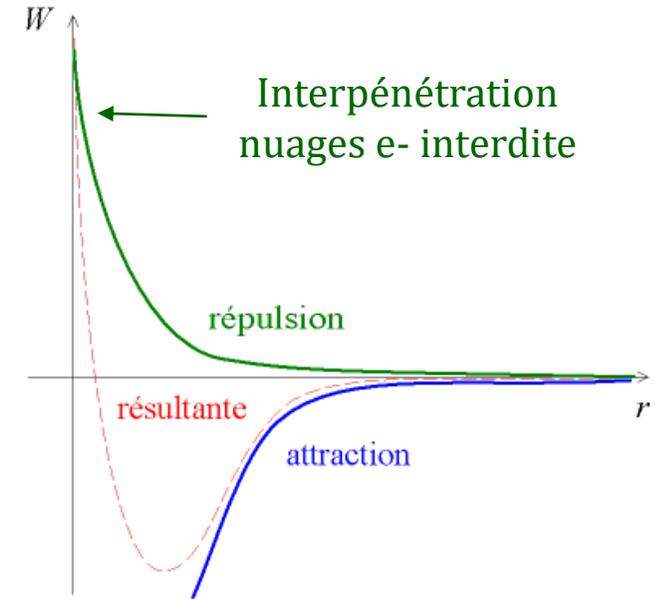


Directionnalité des liaisons  
et valences des atomes



Dans le cas de systèmes fortement covalents, il faut souvent dépasser l'approximation d'interaction à deux corps du fait de la directionnalité des liaisons...

**Potentiels à 2 corps** : utilisés pour décrire des systèmes monoatomiques à structure dense, liquides, molécules diatomiques au sein d'un gaz, etc.



## Potentiel réactif à N corps (REBO) : fonction angulaire « simple » + potentiel de paire très cohésif

- courte portée dans matériaux **covalents** et pour divers **polytypes** (Si-C, Si-Ge, C, etc.)
- centré sur liaisons

PE totale 
$$U = \sum_i \sum_{j>i} \phi_{ij}$$

=  $f(\theta_{ijk})$  : modélise la déformation des liaisons covalentes (termes à 3- et 4-corps)

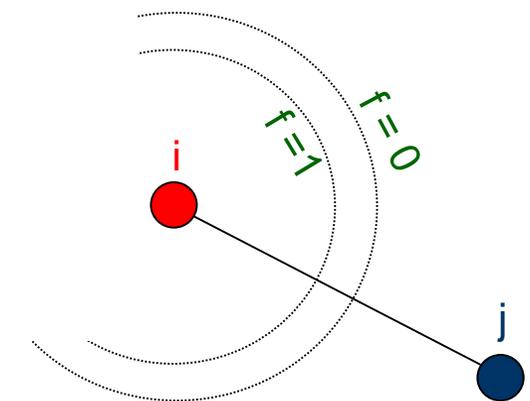
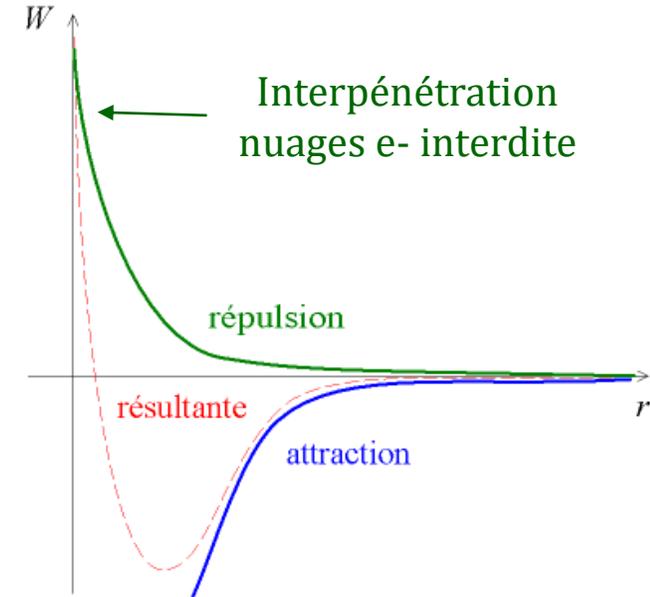
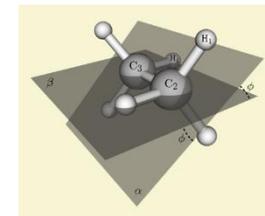
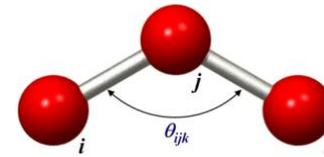
Energie liaison 
$$\phi_{ij} = V_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij} V_A(r_{ij})$$

Répulsion/attraction : 
$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) F_1(N_{Si}^{(t)}) A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij})$$

Fonction de coupure 
$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) F_2(N_{Si}^{(t)}) B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij})$$

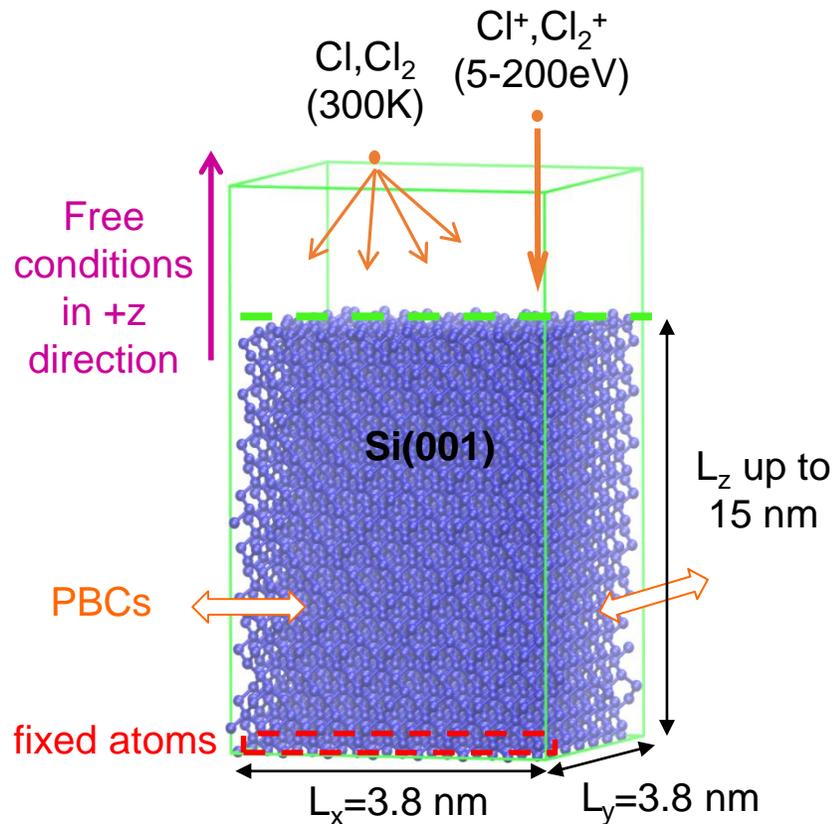
quand  $r_{ij} \sim r_{cut}$

Courtes distances & espèces inertes : 
$$V_M(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{i=1}^3 c_i \exp\left(-\frac{d_i r}{a}\right)$$



## Exemple : Gravure du Silicium en plasma $\text{Cl}_2$

Top surface exposed to ion and neutral flux (random location)



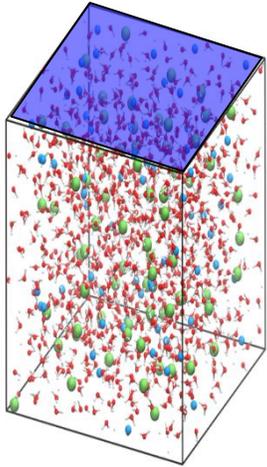
### Substrate

- **Dimensions:**  $L_x=L_y= 3-4$  nm ;  $L_z= 2-15$  nm
- 1000 - 10 000 atoms
- **PBC** in lateral dimensions (infinite surface)
- **Free top-cell** to allow etching/deposition
- 1 layer of atoms **fixed at bottom**

### Plasma species impacts

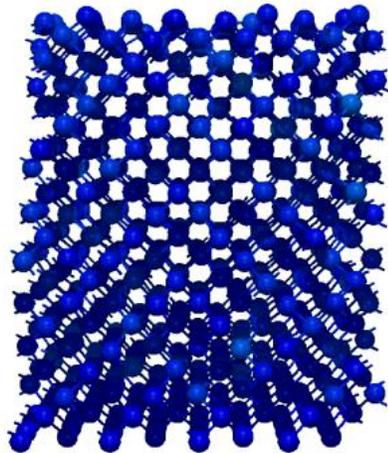
- **Ions:** energetic (5-200 eV)  
directed ( $90^\circ$ )  
no charge = fast neutrals
- **Radicals:** thermal [300K]  
isotropic [ $0^\circ$  ;  $90^\circ$ ]  
chemically reactive
- **Dose:** [ $10^{16}$  ;  $10^{18}$ ] ions/cm<sup>2</sup> ~ 10s -5min ICP

$S \sim 10 \text{ nm}^2$

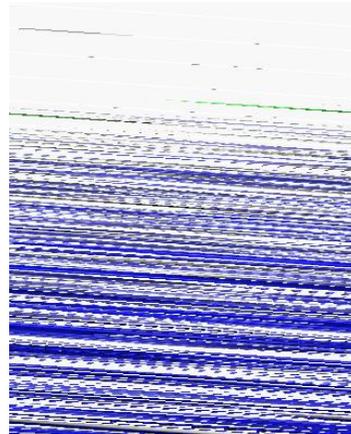


Plasma ICP réel : flux ionique  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$   $\Leftrightarrow$  1 impact ionique / **ms** sur  $\sim 10 \text{ nm}^2$  (MD cell)  
 $\Leftrightarrow$  1 impact neutre /  **$\mu\text{s}$**  (if  $\Gamma_n/\Gamma_{\text{ion}} = 1000$ )

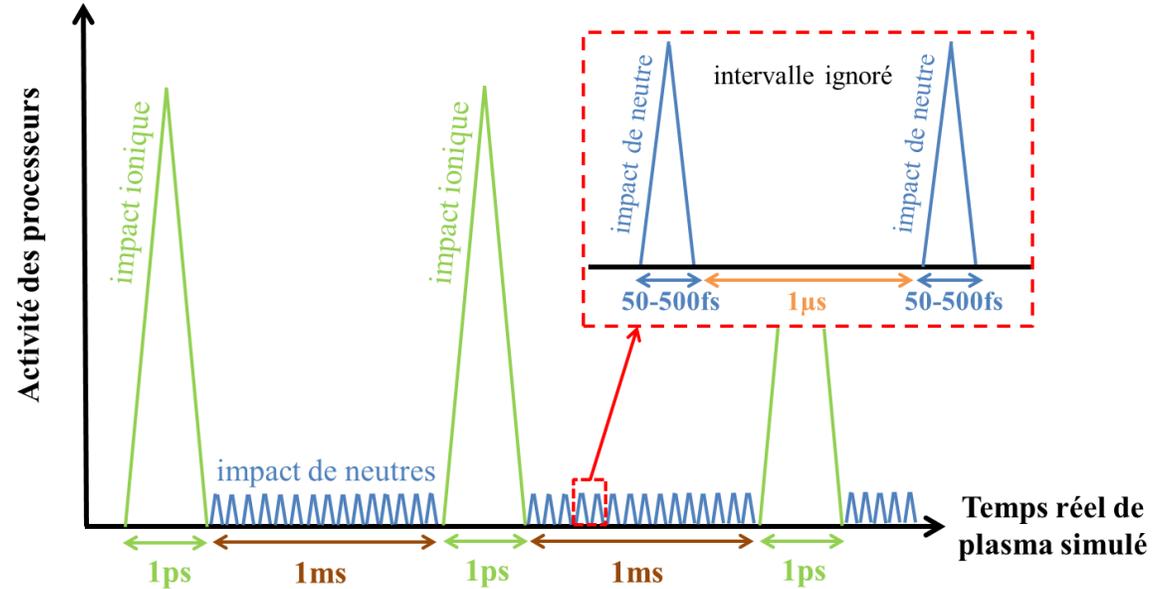
COUT  
INFORMATIQUE  
PROHIBITIF



impact ionique  
MD: 1-100 ps

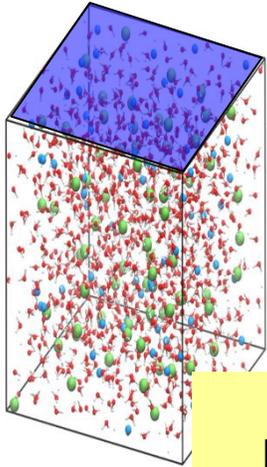


Impact radical  
MD: 50fs – 1ps



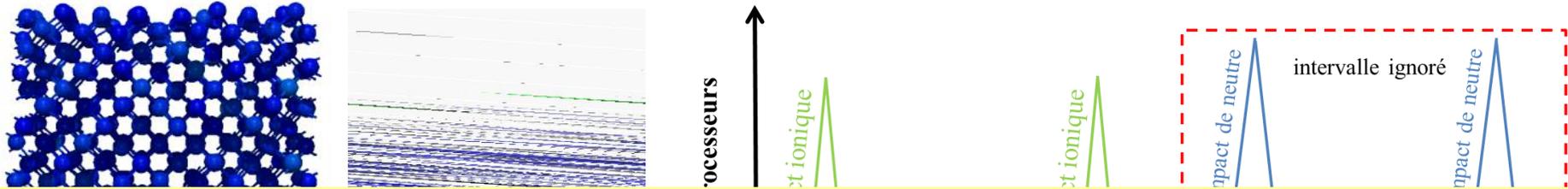
- Principales reactions physico-chimiques ont lieu sur 1-100 ps  $\Rightarrow$  **long intervalles inter-impacts ignorés**
- Cellule MD **thermalisée** à 300 K après chaque impact (ex. Berendsen heat bath)

$S \sim 10 \text{ nm}^2$



Plasma ICP réel : flux ionique  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$   $\Leftrightarrow$  1 impact ionique / **ms** sur  $\sim 10 \text{ nm}^2$  (MD cell)  
 $\Leftrightarrow$  1 impact neutre /  **$\mu\text{s}$**  (if  $\Gamma_n/\Gamma_{\text{ion}} = 1000$ )

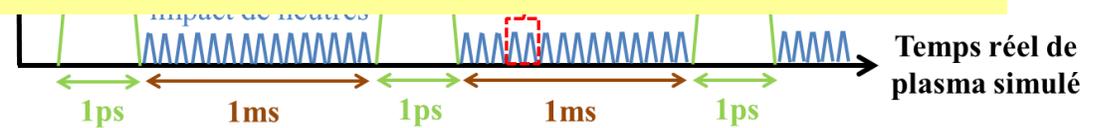
COUT  
INFORMATIQUE  
PROHIBITIF



Les processus de diffusion ou relaxation sur de longues échelles de temps ne peuvent pas être simulés de manière explicite avec la MD classique. Si importants dans le procédé considéré, d'autres stratégies doivent être utilisées (accelerated MD, MC/MC coupling, etc.)

Impact ionique  
MD: 1-100 ps

Impact radical  
MD: 50fs – 1ps



- Principales reactions physico-chimiques ont lieu sur 1-100 ps  $\Rightarrow$  **long intervalles inter-impacts ignorés**
- Cellule MD **thermalisée** à 300 K après chaque impact (ex. Berendsen heat bath)

- Température de la cellule (ensemble micro-canonique NVE constant) :

$$\frac{3}{2}NkT = \sum_i \frac{1}{2}m_i v_i^2$$

- Thermostat de Berendsen : couplage de la boîte de simulation à un thermostat externe en multipliant les vitesses atomiques à chaque pas de temps par un facteur :

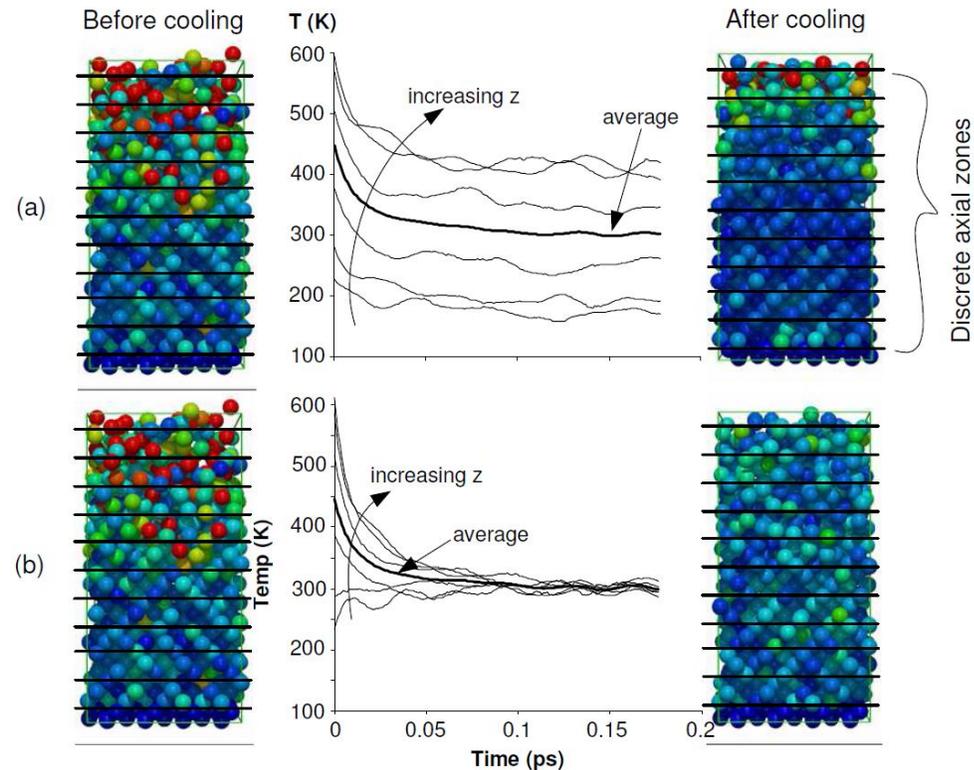
$$\lambda = \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_{\text{set}}}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

température visée

taux de croissance ou force du thermostat

$$v_i \rightarrow v_i \times \left[ 1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_{\text{set}}}{T_z} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

Attention : Besoin d'un run de relaxation après le thermostat pour rétablir une distribution de vitesses maxwellienne



Méthode à adapter pour les IPS (bombardement ionique)

**Entrée** = Paramètres plasma  
+ caractéristique du matériau initial

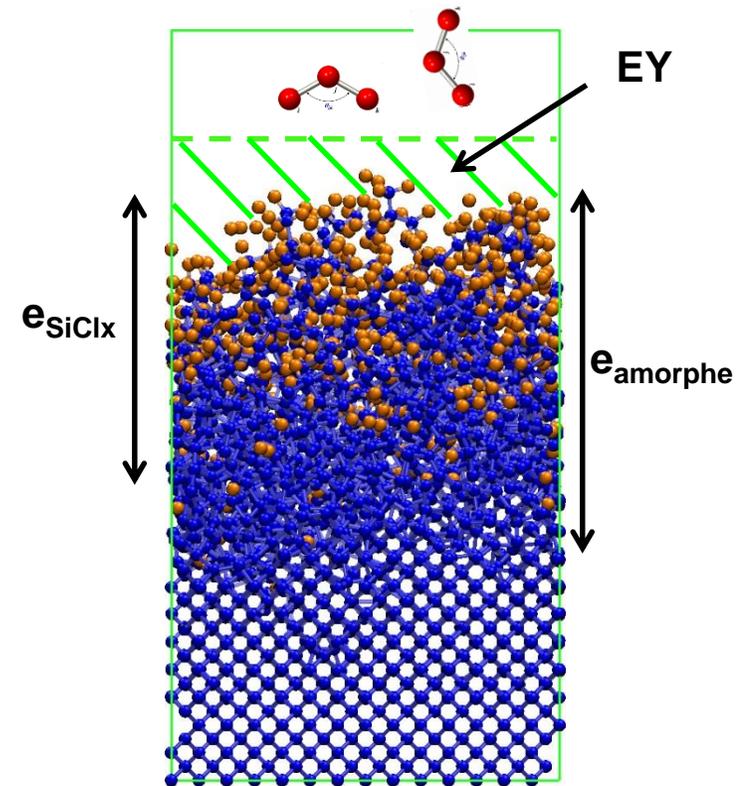
- énergie ionique  $E_{ion}$

- composition des ions  $\alpha_i = \frac{n_{Cl^+}}{n_{Cl^+} + n_{Cl_2^+}}$

- composition des neutres  $\alpha_n = \frac{n_{Cl}}{n_{Cl} + n_{Cl_2}}$

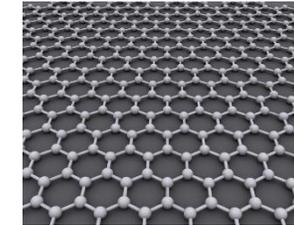
- rapport flux de neutres sur flux d'ions  $\Gamma = \Gamma_n / \Gamma_i$

**Sortie** = probabilités élémentaires de réaction  
+ modification du matériau (évolution dynamique)

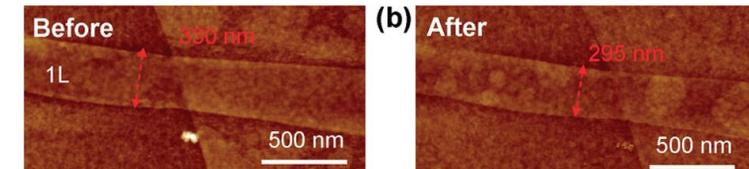
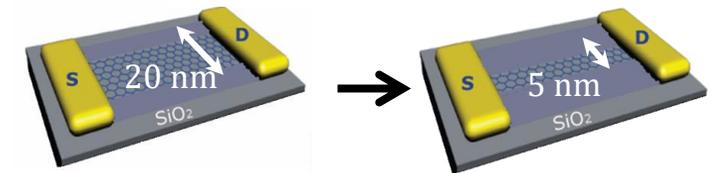


2010s : Experiments had shown **graphene nanoribbons can be etched laterally in remote H2 plasmas** and that the etch propagates along ZZ-free edges with ER max at 450°C

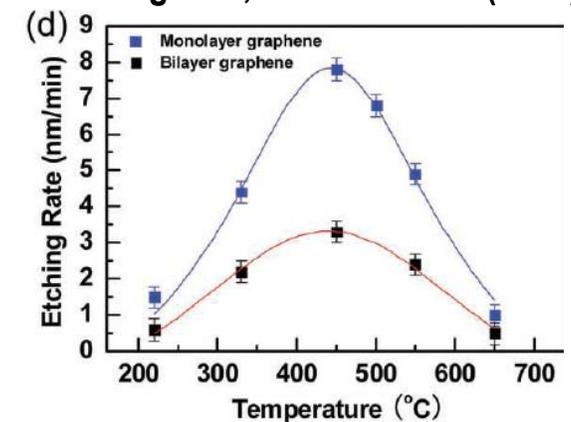
⇒ questions remained about the **involved mechanisms** (role of temperature and absence of lateral Edge Roughness)



**Plasma (lateral) etching ?**



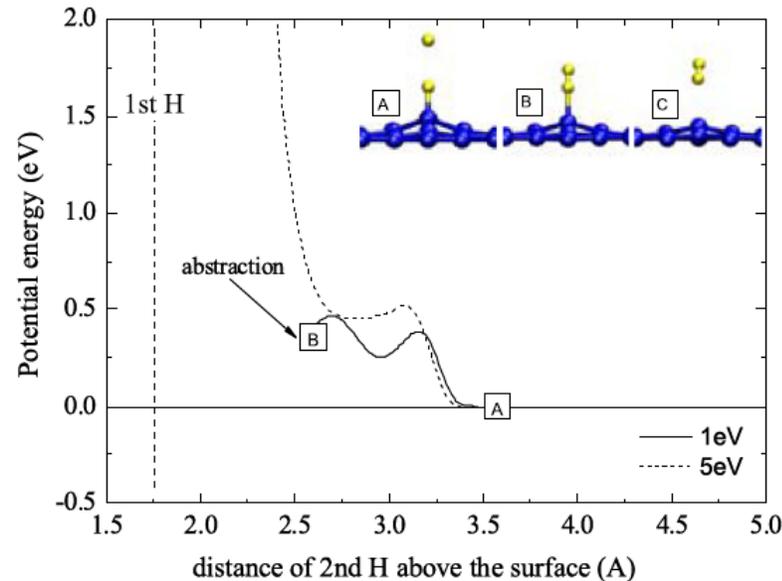
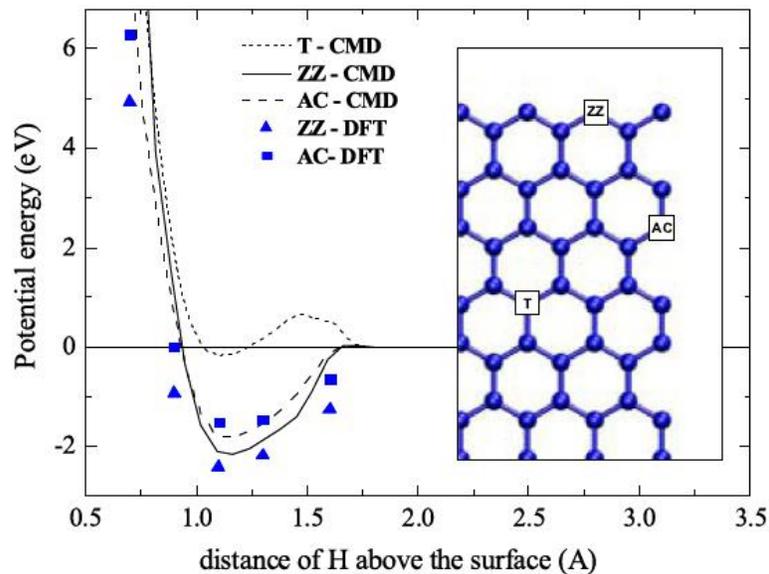
Yang et al, Adv. Mater. 22 (2010)



## MD : Interactions ions H<sup>+</sup> - graphène

(collab avec L. Magaud, Institut Néel, pour test du potentiel C-H de Tersoff-Brenner)

### MD vs DFT-MD surface energy calculations :



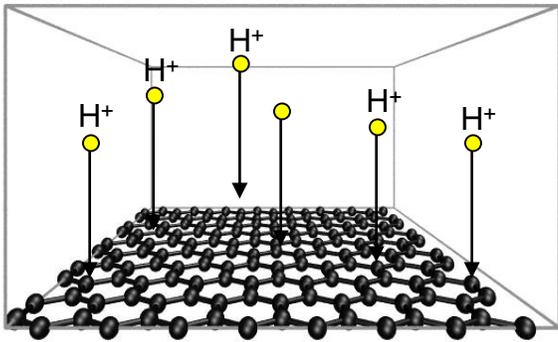
- Validation of MD C-H interatomic potential
- Understanding of elementary surface processes (energy barrier for H chemisorption on basal plane vs. free-edge hydrogenation, H<sub>2</sub> recombination, etc.)

Despiau-Pujo, Davydova, Cunge, Graves, J. Appl. Phys. 113 (2013)

## Statistical simulations :

$T_{\text{cell}}$  : 0-300-600 K /  $E_i$  : [0.1-200] eV

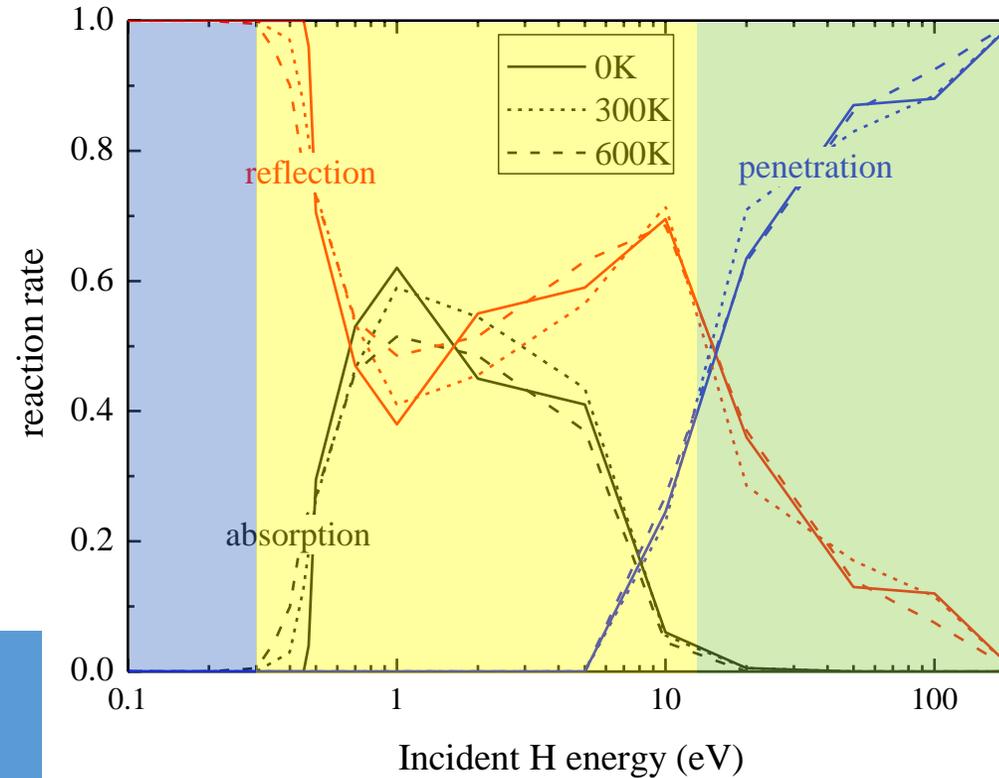
Each  $\{E_i, T_i\}$  : 200 impacts / normal incidence / random loc / refreshed cell



$E_i < 0.3$  eV = Downstream Plasmas  
Basal plane protected  
GNR lateral etching by thermal radicals ?

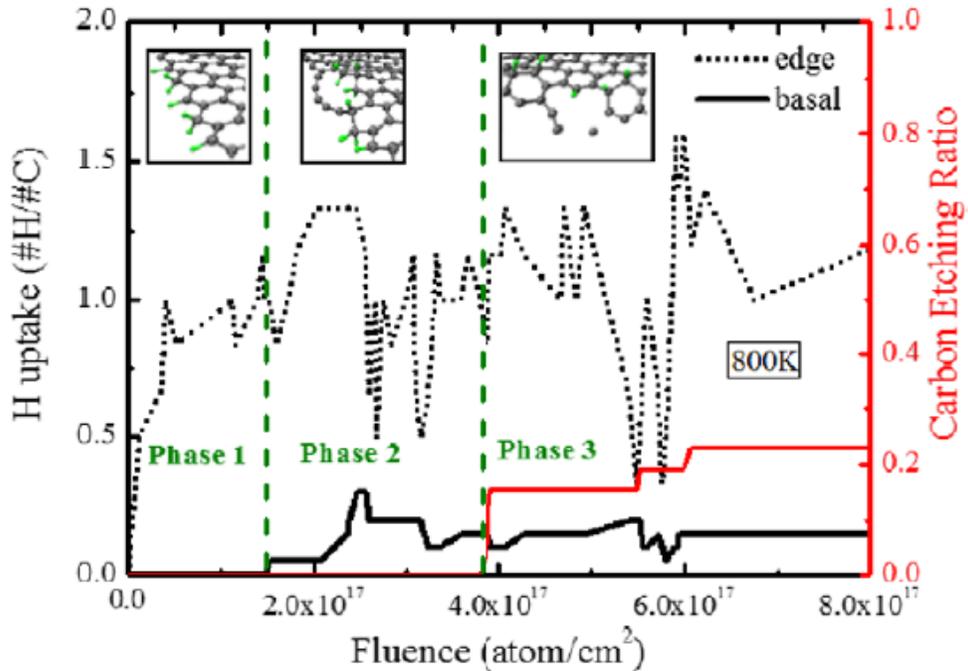
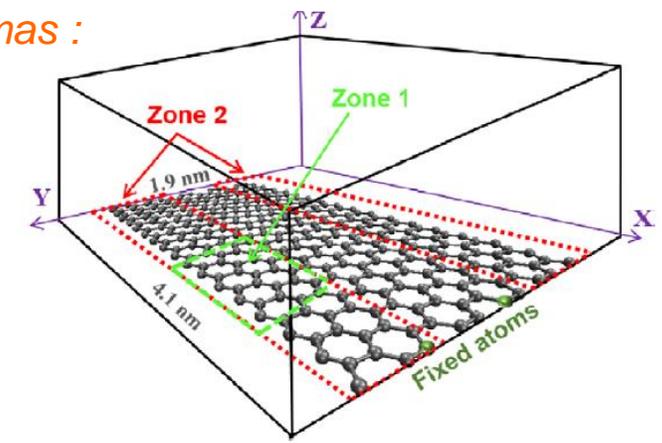
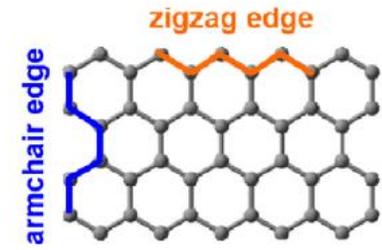
$E_i$  [0.3 ; 15] eV = ICP (pulsed) plasma  
Hydrogenation of basal plane: graphene cleaning ?

$E_i > 15$  eV = CW ICP plasma  
 $H^+$  penetration through layers: MLG Atomic Layer Etching ?  $H_2$  storage ?



MD to study the mechanisms of graphene nanoribbons lateral etching in H2 remote plasmas :

- Remote-like H<sub>2</sub> plasma conditions :
- H isotropic exposure
  - $E_H = T_{surf}$
  - 300, 600, 800, 1000K



Phase 1: Free Edge hydrogenation  
 Phase 2: Unzipping of edge-C atoms  
 Phase 3: C atoms sputtering

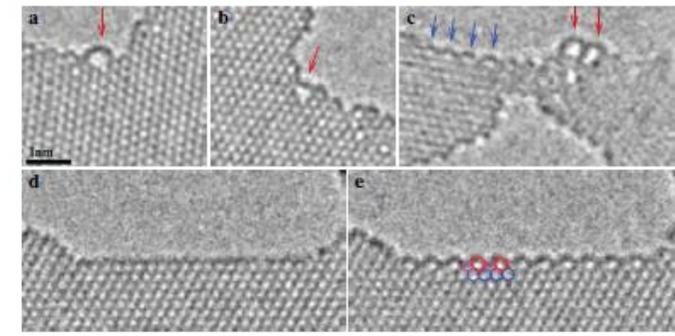
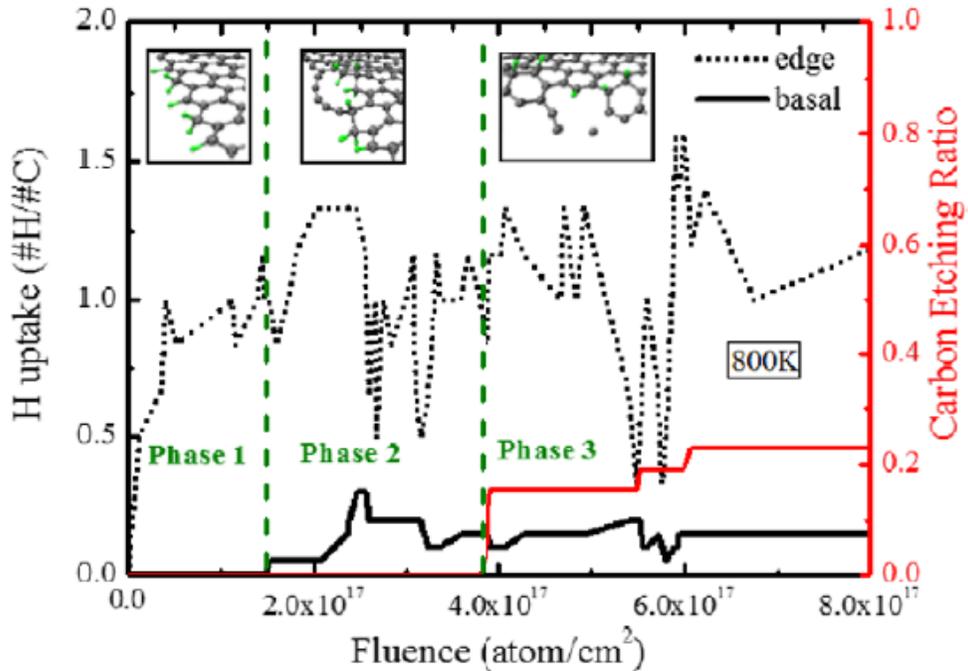
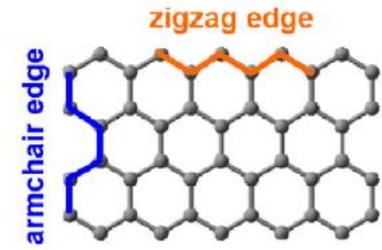


Figure 4. Carbon chains observed at the edges of graphene sheets (red arrows).

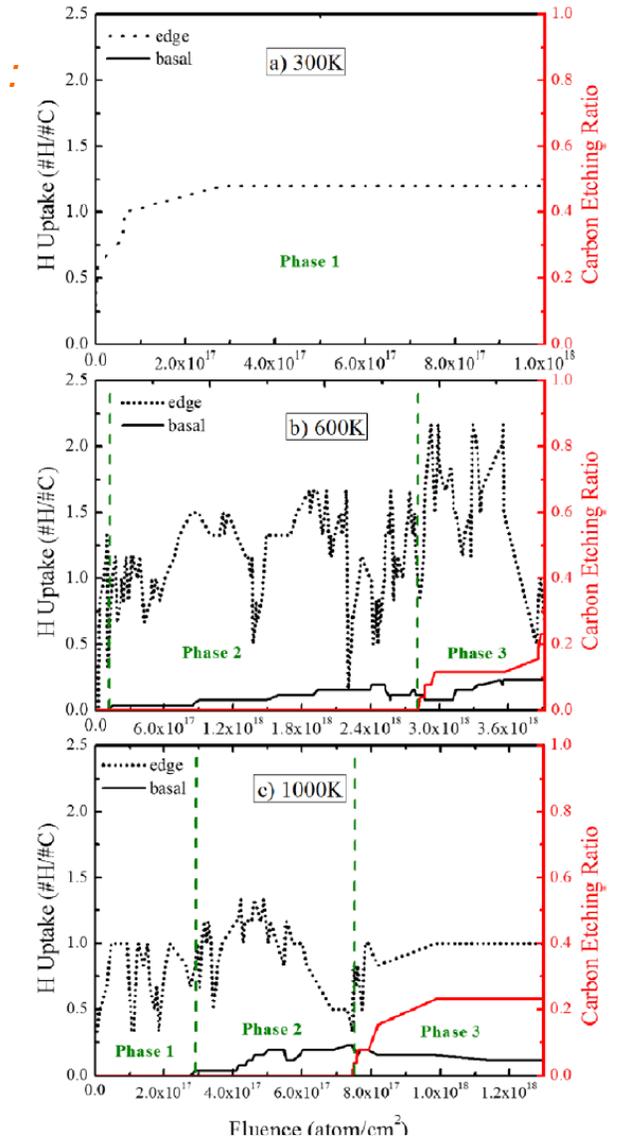
Davydova, Despiau-Pujo, Cunge, Graves, J. Phys. D 48 (2015)

MD to study the mechanisms of graphene nanoribbons lateral etching in H<sub>2</sub> remote plasmas :

- Remote-like H<sub>2</sub> plasma conditions :
- H isotropic exposure
  - $E_H = T_{surf}$
  - 300, 600, 800, 1000K



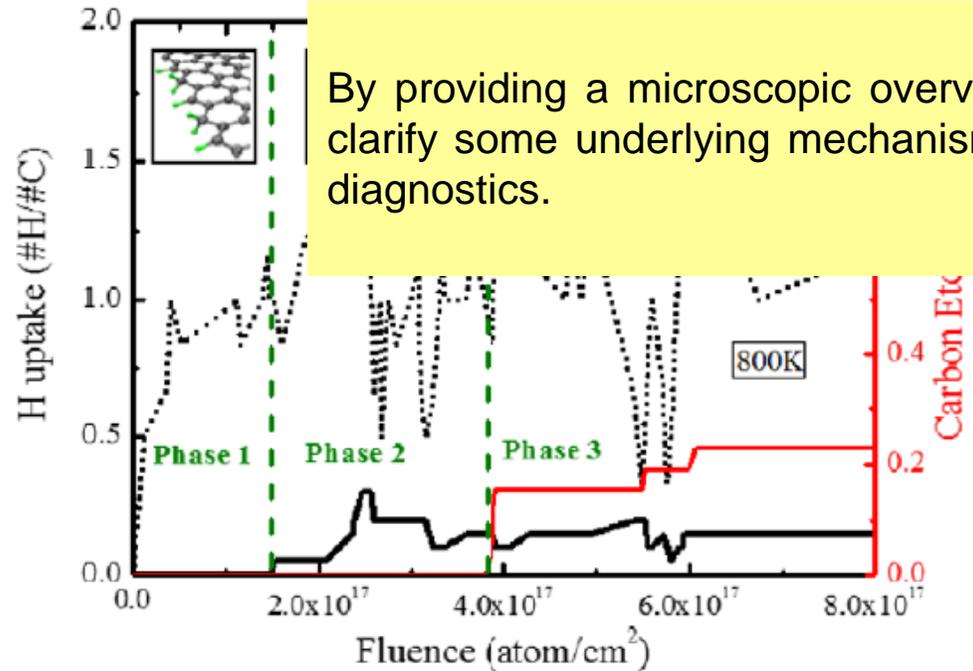
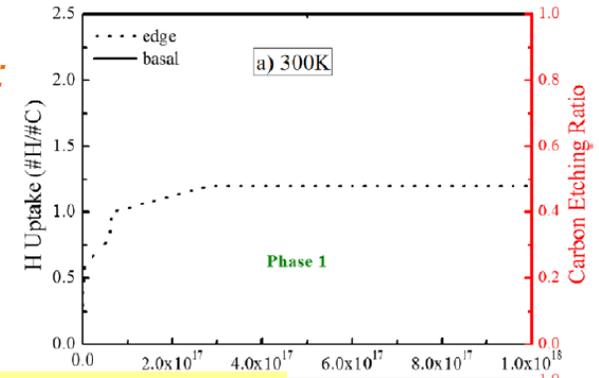
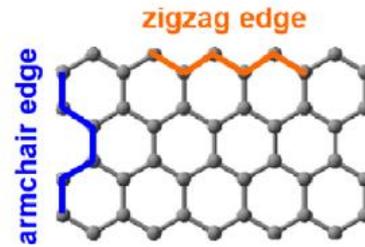
MD could explain the mechanism of lateral etching and the absence of LER (no formation of volatile C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> product), as well as the role of surface temperature, in agreement with experimental observations



Davydova, Despiau-Pujo, Cunge, Graves, J. Phys. D 48 (2015)

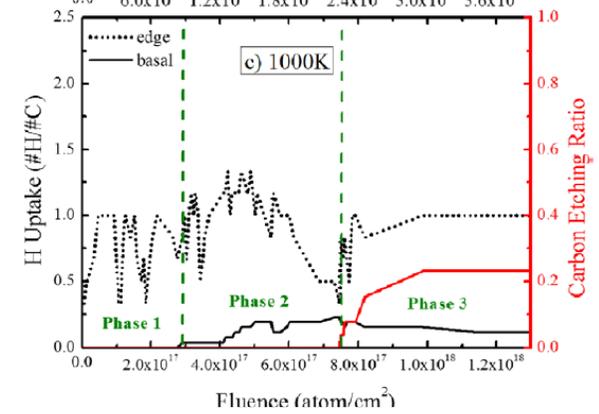
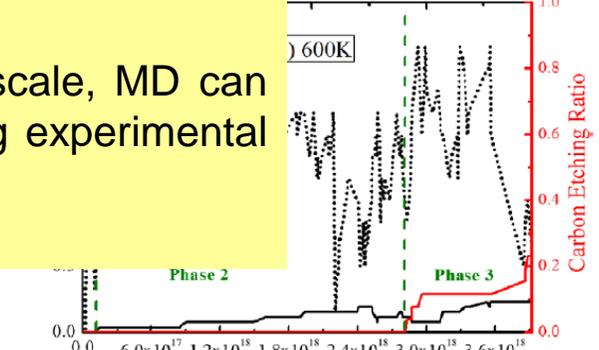
MD to study the mechanisms of graphene nanoribbons lateral etching in H2 remote plasmas :

- Remote-like H<sub>2</sub> plasma conditions :
- H isotropic exposure
  - $E_H = T_{surf}$
  - 300, 600, 800, 1000K



By providing a microscopic overview of reactions processes at the atomic scale, MD can clarify some underlying mechanisms which cannot be directly retrieved using experimental diagnostics.

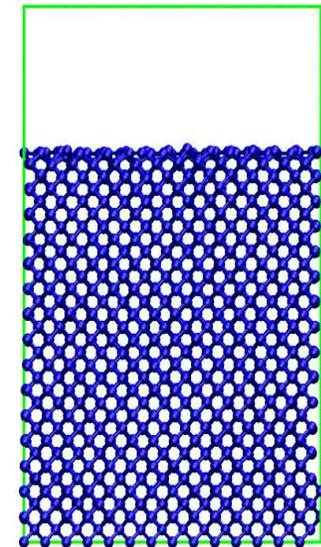
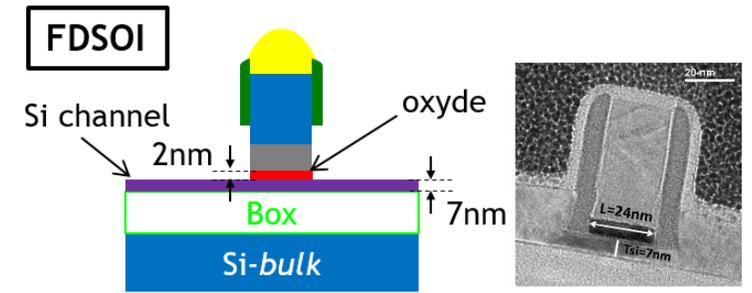
product), as well as the role of surface temperature, in agreement with experimental observations



Davydova, Despiau-Pujo, Cunge, Graves, J. Phys. D 48 (2015)

2010s : New transistors architecture with **ultrathin materials** in complex 2D or 3D stacks

⇒ Need alternative plasma technologies to **reduce plasma-induced damage (PID)** and etch with a quasi-infinite selectivity



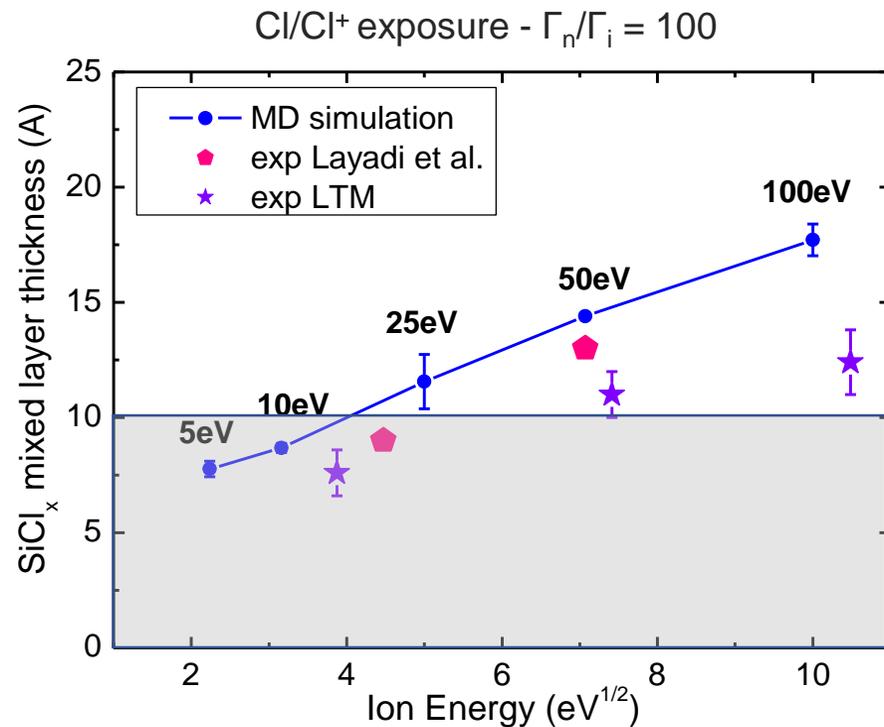
Etching in conventional ICP :  
 Ion-neutral synergy  
 ⇒ **few-nm-thick reactive layers** compromising the etch precision

Lower  $T_e$  to decrease  $E_{ion}$  (RIE)

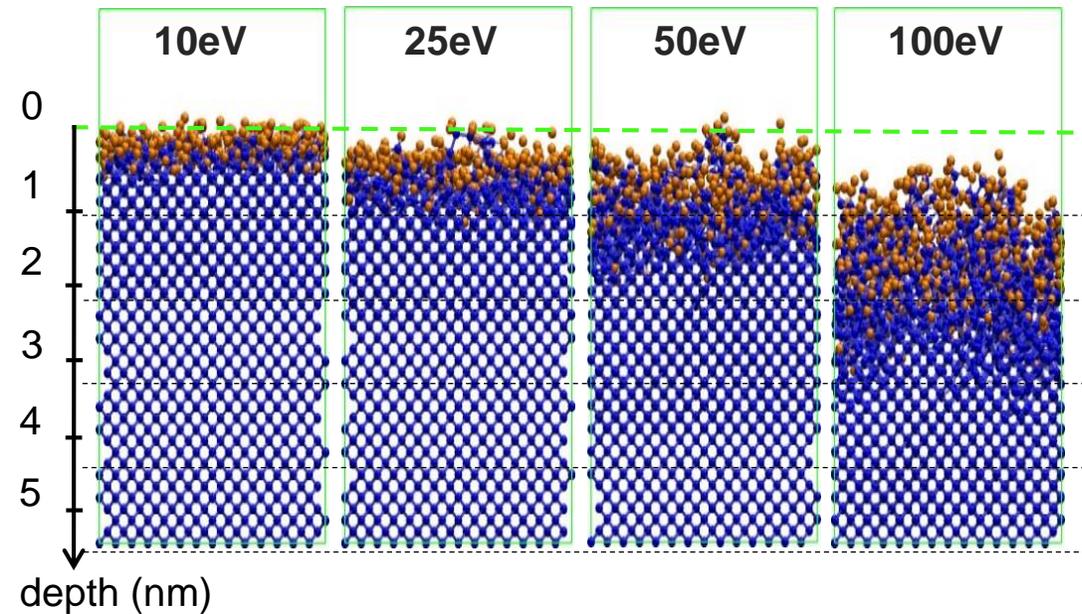
- Temporally  $\Rightarrow$  pulsed plasmas
- Spatially  $\Rightarrow$  low- $T_e$  plasmas

$\Rightarrow$  MD simulation of Si etching in Cl plasmas (case study) to investigate the key parameters controlling the PID (mixed reactive layer thickness)

Brichon, Despiou-Pujo et al, JAP 118 (2015)



Steady state after  $3.5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>



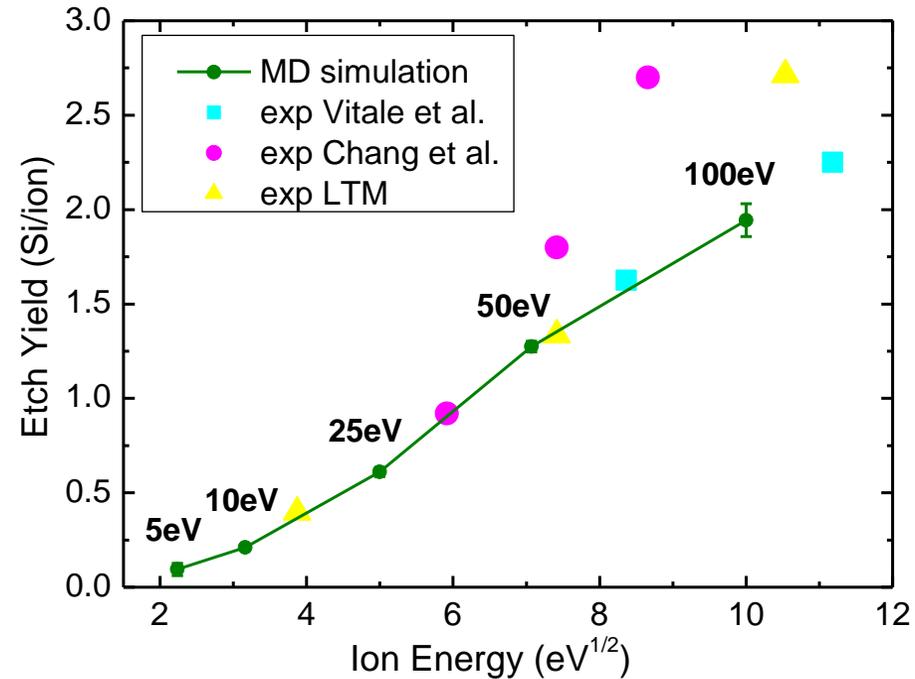
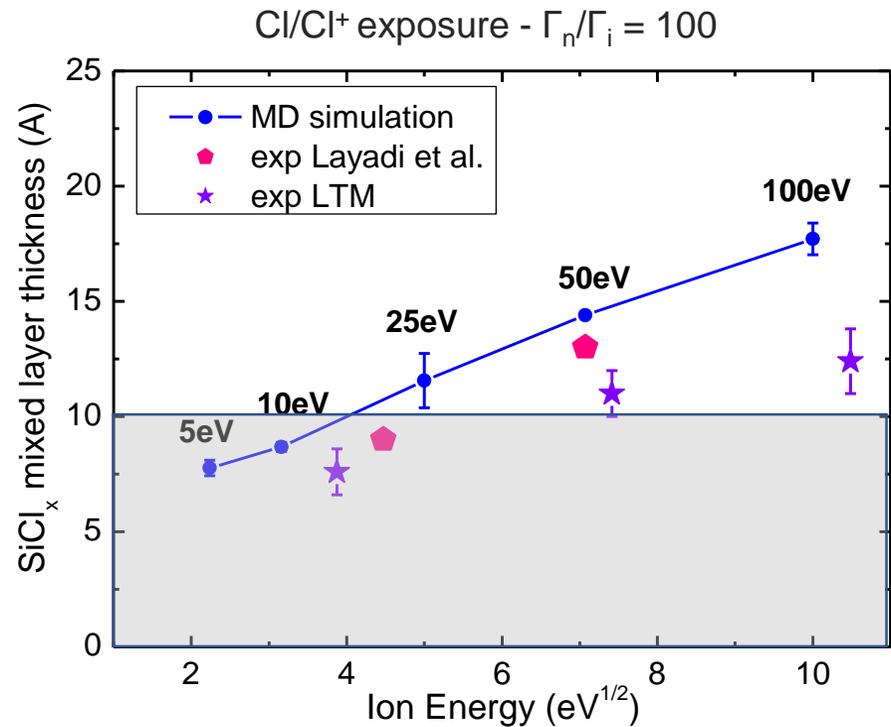
- Ion energy = 1st key parameter : To maintain  $e_{SiClx} \leq 1\text{nm} \Rightarrow E_{ion} \leq 15\text{eV}$

Lower  $T_e$  to decrease  $E_{ion}$  (RIE)

- Temporally  $\Rightarrow$  pulsed plasmas
- Spatially  $\Rightarrow$  low- $T_e$  plasmas

$\Rightarrow$  MD simulation of Si etching in Cl plasmas (case study) to investigate the key parameters controlling the PID (mixed reactive layer thickness)

Brichon, Despiou-Pujo et al, JAP 118 (2015)



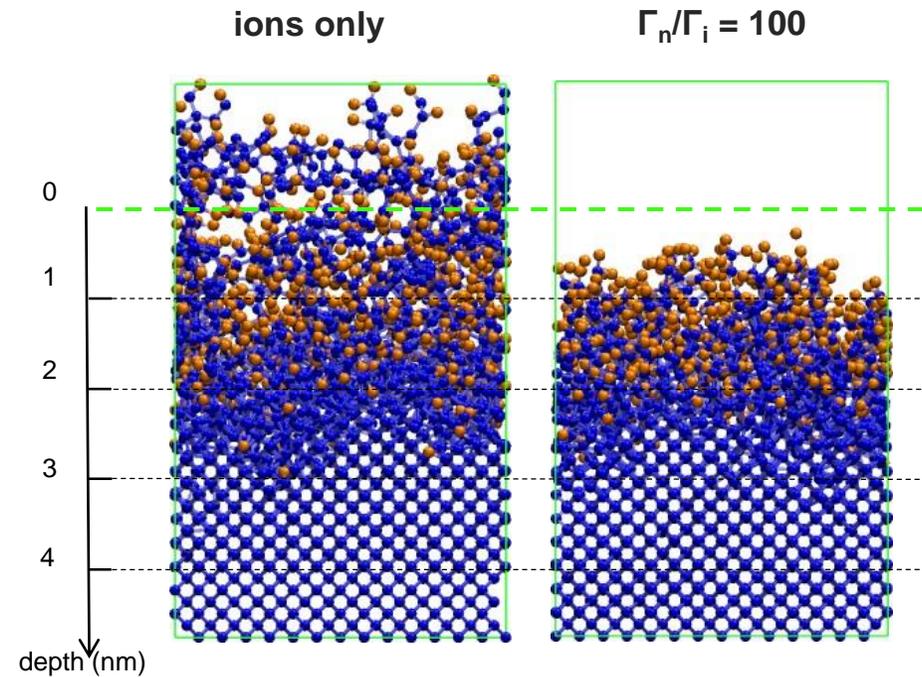
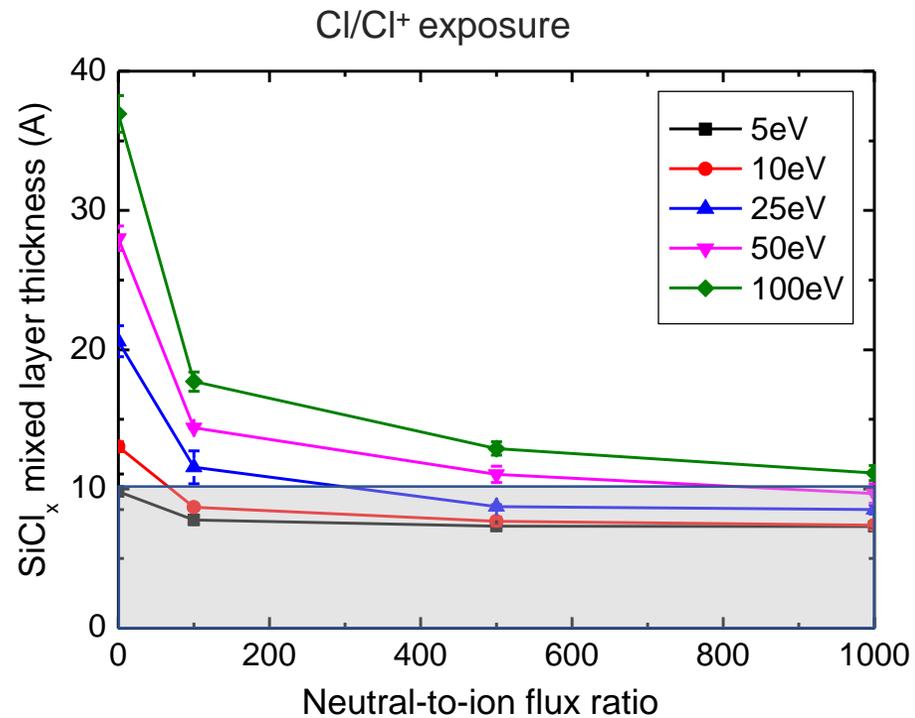
- Ion energy = 1st key parameter : To maintain  $e_{SiClx} \leq 1\text{nm} \Rightarrow E_{ion} \leq 15\text{eV}$

Lower  $T_e$  to decrease  $E_{ion}$  (RIE)

- Temporally  $\Rightarrow$  pulsed plasmas
- Spatially  $\Rightarrow$  low- $T_e$  plasmas

$\Rightarrow$  MD simulation of Si etching in Cl plasmas (case study) to investigate the key parameters controlling the PID (mixed reactive layer thickness)

Brichon, Despiou-Pujo et al, JAP 118 (2015)



- neutral/ion flux ratio = 2d key parameter :  $e_{SiCl_x} \leq 1\text{nm}$  if high  $\Gamma$  ( $\geq 1000$ )

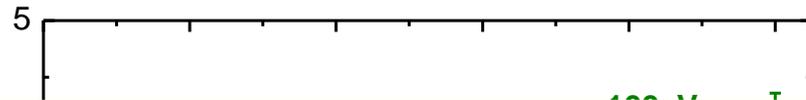
Lower  $T_e$  to decrease  $E_{ion}$  (RIE)

- Temporally  $\Rightarrow$  pulsed plasmas
- Spatially  $\Rightarrow$  low- $T_e$  plasmas

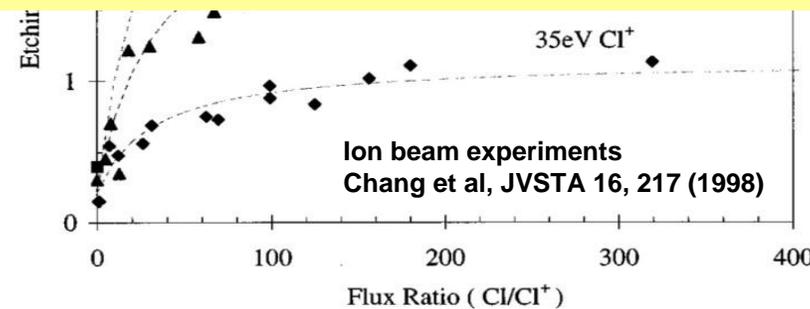
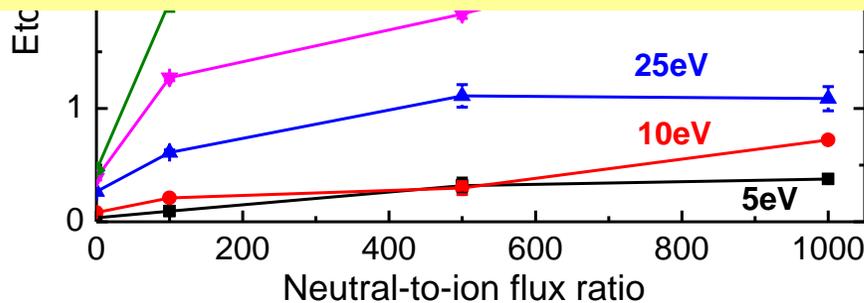
$\Rightarrow$  MD simulation of Si etching in Cl plasmas (case study) to investigate the key parameters controlling the PID (mixed reactive layer thickness)

Brichon, Despiou-Pujo et al, JAP 118 (2015)

Steady state



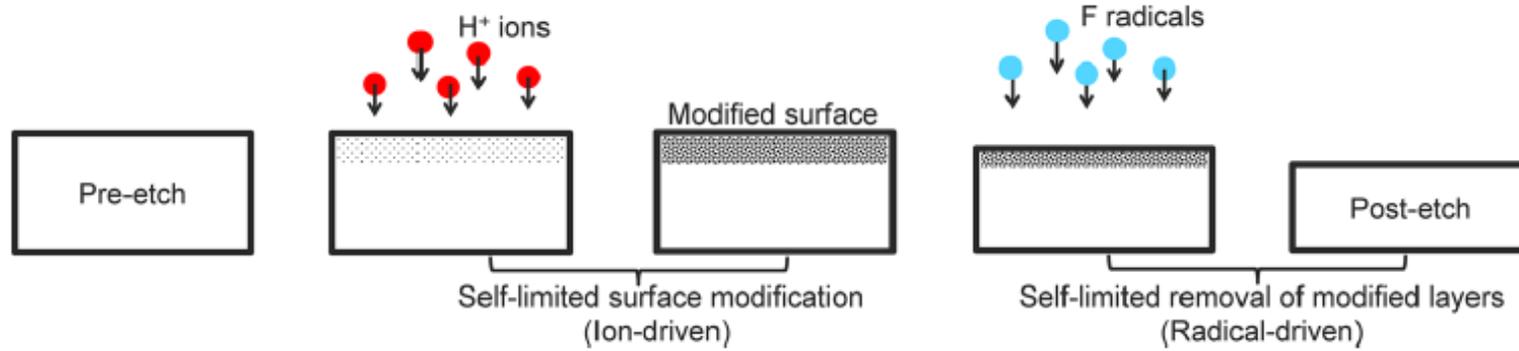
Once key quantities validated with experimental data, MD allows to study the impact of the nature, the energy and the flux of plasma species (ions, reactive radicals) on the chemical and structural modification of materials.



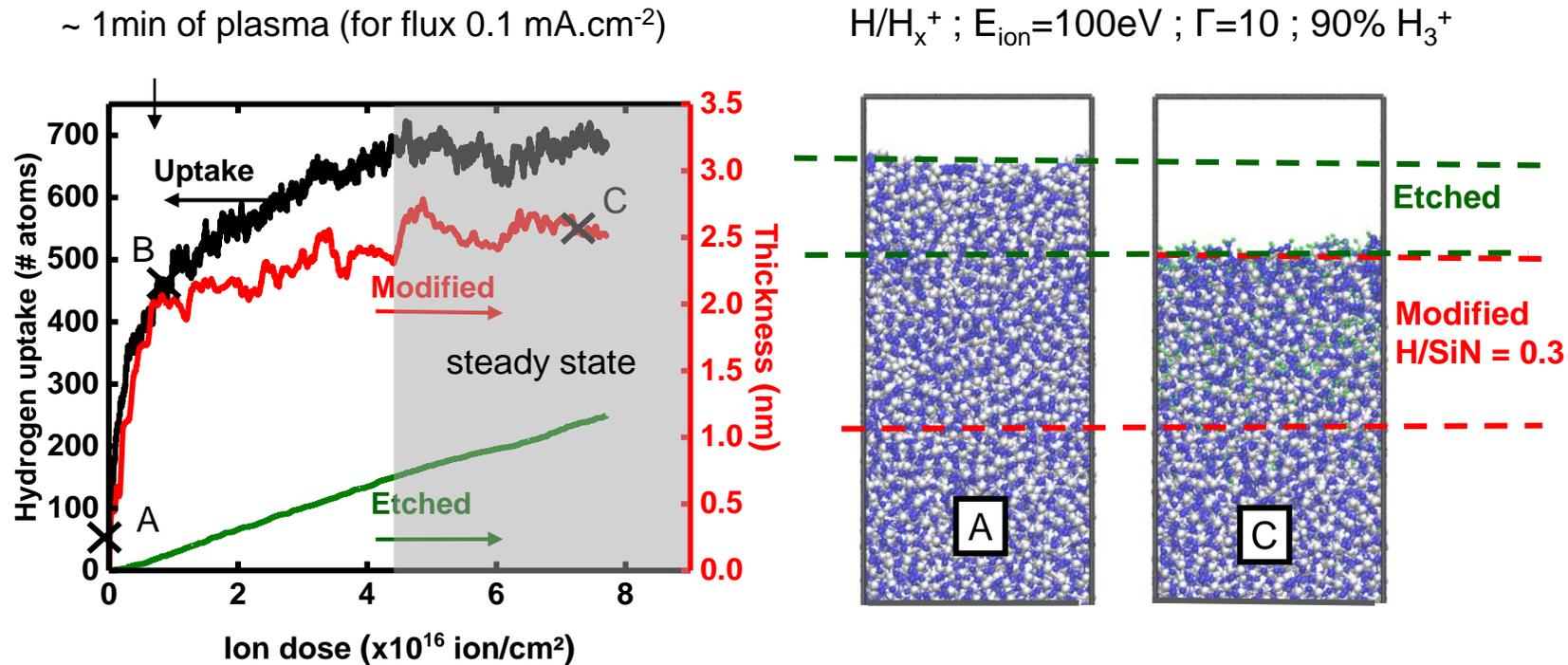
- neutral/ion flux ratio = 2d key parameter :  $e_{SiCl_x} \leq 1\text{nm}$  if high  $\Gamma$  ( $\geq 1000$ )

## Smart-Etch processes (RIE)

- Sequential light (H<sup>+</sup> or He<sup>+</sup>) ion modification and chemical removal steps



⇒ MD simulation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas interaction to study the **dynamics of H<sub>x</sub><sup>+</sup> ion implantation** :

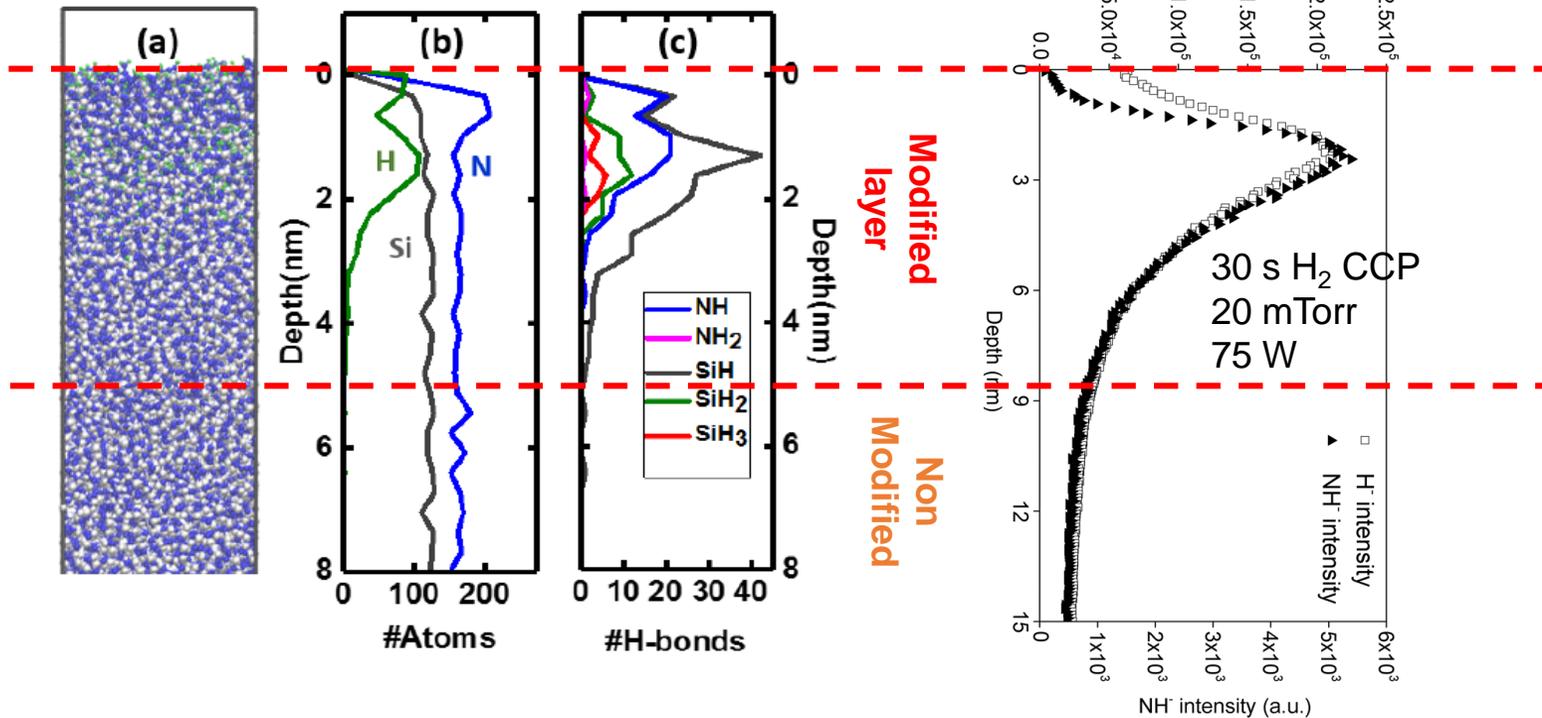


- [a:SiN-H] modified layer of constant thickness at steady state (**self-limited implantation**)
- High ion dose required to reach steady state

Martirosyan, Despiau-Pujo, Dubois, Cunge, Joubert, JVST A 36 (2018)  
 Martirosyan, Joubert, Despiau-Pujo, J. Phys. D 52 (2019)

⇒ MD simulation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> plasmas interaction to study the mechanisms of H<sup>+</sup> ion implantation :

MD: H/H<sub>x</sub><sup>+</sup> ; E<sub>ion</sub>=100eV ; Γ=10 ; 90% H<sub>3</sub><sup>+</sup>



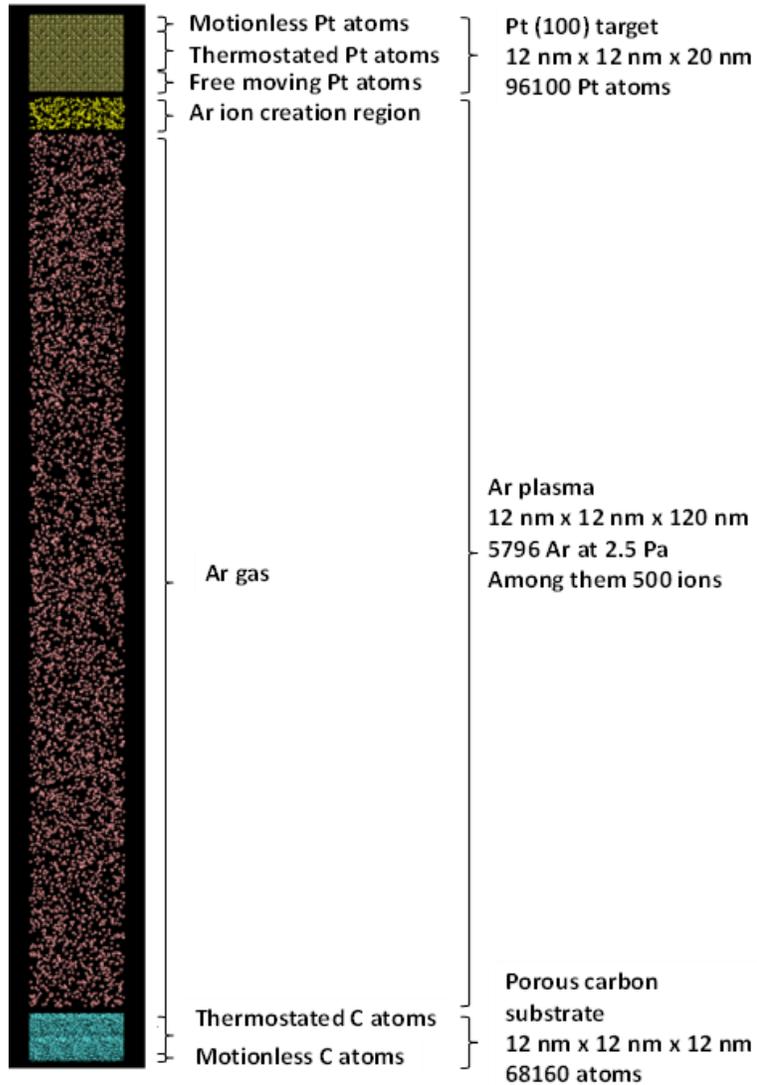
SIMS spectra of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sample

- Weak mass of H: ion bombardment transforms the material deep in volume with almost no sputtering
- SE only compatible with materials weakly reactive to H radicals

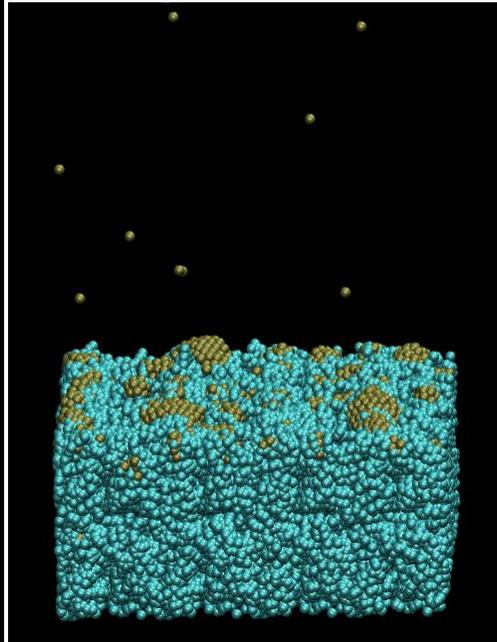
Martirosyan, Despiau-Pujo, Dubois, Cunge, Joubert, JVST A 36 (2018)

Martirosyan, Joubert, Despiau-Pujo, J. Phys. D 52 (2019)

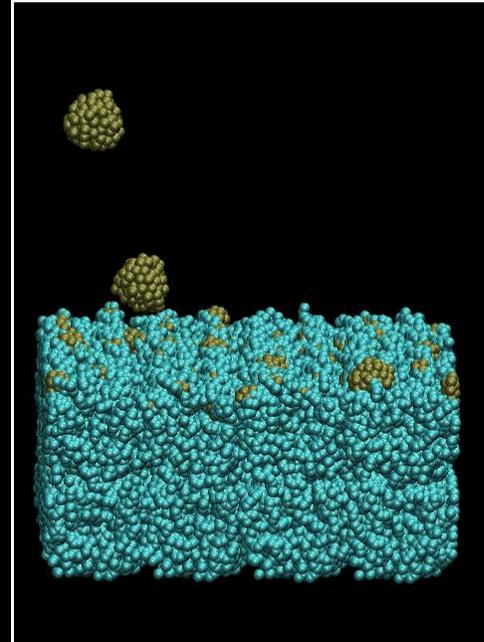
# Exemple MD (4) : Interaction plasma Ar / Platine pour procédé PVD



$P_{Ar} = 2.5 \text{ Pa}$



$P_{Ar} = 7.5 \text{ Pa}$



P. Brault, *Frontiers in Physics* 6 (2018) 5  
 P. Brault, *Energies* 3 (2020) 3584

## Exemples présentés : aperçu du champ d'investigation accessible aux simulations MD de l'IPS

- ❖ Réactions de surface élémentaires et probabilités associées (“données de base” pour autres modèles)
  - ❖ Mécanismes physico-chimiques qui ne peuvent être sondés expérimentalement
  - ❖ Impact des paramètres plasma (nature/énergie/flux des espèces) sur la modification chimique et structurelle des matériaux exposés
- ⇒ champ d'investigation s'élargit avec l'augmentation de la puissance informatique : l'accès aux architectures parallèles (et à l'IA pour les potentiels) ouvre la voie à des applications de + en + complexes

## Exemples présentés : aperçu du champ d'investigation accessible aux simulations MD de l'IPS

- ❖ Réactions de surface élémentaires et probabilités associées (“données de base” pour autres modèles)
- ❖ Mécanismes physico-chimiques qui ne peuvent être sondés expérimentalement
- ❖ Impact des paramètres plasma (nature/énergie/flux des espèces) sur la modification chimique et structurelle des matériaux exposés

⇒ champ d'investigation s'élargit avec l'augmentation de la puissance informatique : l'accès aux architectures parallèles (et à l'IA pour les potentiels) ouvre la voie à des applications de + en + complexes

## Cependant :

- ❖ **Tout ne peut pas être simulé par MD** : le champ d'investigation demeure limité par les échelles de temps et d'espace associées aux systèmes à étudier
- ❖ **Prudence dans le choix des potentiels interatomiques** : si les champs de force commerciaux ont atteint la maturité nécessaire pour aborder des assemblages/matériaux + complexes, beaucoup d'applications demandent encore d'importants efforts de mise au point.
- ❖ Les codes utilisés ne doivent pas être utilisés comme des “boîtes noires” : des **mesures expérimentales et calculs DFT** doivent être couplés autant que possible à la MD pour valider les résultats obtenus.

- ❖ **Tâche difficile en raison des propriétés très différentes des systèmes de part et d'autre de l'interface** (phase gazeuse VS Matière condensée, comportement classique VS quantique, échelles de longueur et de temps radicalement différentes, interface hors-équilibre, etc.).
  
- ❖ **4 approches (non-adiabatique et dépendantes du temps) pour l'IPS :**
  - Modèles meso-/micro-scopiques : Monte Carlo Cinétique (KMC) et Dynamique Moléculaire (MD)
  - Méthodes cinétique quantique basées sur l'équation de Boltzmann quantique (QBE)
  - Méthodes ab-initio (BOMD, TD-DFT)
  - Méthodes NEGF (non equilibrium Green functions)
  
- ❖ Prix à payer pour améliorer la qualité de la modélisation : **augmentation considérable du coût de calcul** et **limitation des échelles** de temps et de longueur accessibles
  
- ❖ A ce jour, aucune des ces 4 approches n'est capable de fournir une vision complète des processus mis en jeux à l'interface, mais chacune fournit des informations complémentaires, qui peuvent être combinées pour une meilleure compréhension de l'IPS.