Пространственные и временные эффекты при осаждении частиц на тонкие пленки диоксида кремния, получаемые с использованием высокоэнергетических процессов напыления

Ф.В. Григорьев^а, В.Б. Сулимов, О.А. Кондакова, И.В. Кочиков, А.В. Тихонравов

Научно-исследовательский вычислительный центр Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 4. E-mail: ^a fedor.grigoirev@gmail.com

Статья поступила 21.02.2013, подписана в печать 09.03.2013.

В работе моделируется взаимодействие осаждаемых атомов с пленкой диоксида кремния в случае использования высокоэнергетических процессов для напыления оптических нанопокрытий. Используется метод молекулярной динамики с классическим силовым полем для описания взаимодействия между атомами. Оценено характерное время быстрой релаксации кинетической энергии осаждаемого атома, характерная глубина его проникновения в пленку. Показано, что существенное значение для формирования покрытий имеет угловое распределение скоростей напыляемых атомов.

Ключевые слова: суперкомпьютерное моделирование, молекулярная динамика, тонкие пленки, нанопокрытия, время релаксации.

УДК: 536.75, 538.9. PACS: 31.15.xv.

Введение

Нанопокрытия, состоящие из тонких пленок диоксида кремния, широко используются в оптических и оптоэлектронных устройствах [1]. Нанопокрытия имеют в своем составе от одного до нескольких десятков плоскопараллельных слоев с толщинами от долей до сотен нанометров, получаемых путем напыления на подложку в вакууме. Технологии напыления таких слоев постоянно совершенствуется, и в настоящее время применяются десятки различных методов напыления [2]. В последнее время широкое распространение нашли высокоэнергетические методы напыления, позволяющие получать наиболее качественные покрытия. В случае использования этих методов энергии напыляемых атомов и молекул составляют десятки и сотни электронвольт.

Выбор параметров напыления (энергия, плотность потока, температура подложки) имеет ключевое значение для совершенствования технологий приготовления покрытий. Широкие возможности для исследования влияния этих параметров на структуру и свойства наноразмерных слоев открывает использование компьютерного моделирования процесса напыления [3-6]. С учетом специфики задачи наиболее адекватными представляются атомистические методы квантового и классического уровня. Поскольку многие важные с точки зрения технического использования свойства нанопокрытий определяются наномасштабными структурными особенностями, область моделирования может включать достаточно большое число атомов, $\sim 10^5 - 10^6$ атомов. В этих условиях для моделирования разумно использовать метод классической молекулярной динамики (МД), а квантовые методы, позволяющие работать с кластерами, содержащими до 10³ атомов, могут выборочно применяться для уточнения результатов классических расчетов и в тех случаях, когда свойства нанопокрытия могут быть получены моделированием относительно небольшого кластера.

Ранее [7] нами были представлены первые результаты суперкомпьютерного моделирования процесса напыления пленок двуокиси кремния. В настоящей работе проведено МД-моделирование осаждения отдельных атомов на подложку с целью отработки параметров МД-моделирования процесса напыления пленок.

1. Метод и параметры моделирования

Типичная скорость роста толщины слоя при использовании ионно-лучевого распыления составляет 0.3 нм/с [2]. При таких условиях за одну секунду на участок подложки размерами 100×100 нм падает около $6.6 \cdot 10^4$ молекул SiO₂, т.е. среднее время между падениями отдельных молекул составляет $1.5 \cdot 10^{-5}$ с [7]. Такие времена, даже с учетом использования суперкомпьютерного моделирования, существенно превышают типичные времена процессов, рассчитываемых в МД. Кроме того, при напылении пленок толщиной десятки нанометров необходимо рассматривать осаждение на указанную площадку порядка $10^5 - 10^6$ атомов.

С учетом большого времени между падениями на подложку отдельных молекул можно предположить, что каждая такая молекула (атом) взаимодействует с подложкой независимо от других осаждаемых молекул. С другой стороны, повышение численной эффективности МД-моделирования требует существенного (на порядки) увеличения плотности потока осаждаемых частиц по сравнению с тем, который есть в реальных технологических процессах. Вопрос в том, насколько можно увеличить плотность потока при сохранении условия независимости взаимодействия молекул с подложкой. Для ответа на этот вопрос необходимо исследовать пространственные и временные характеристики взаимодействия отдельных молекул с подложкой, в частности оценить характерное время релаксации кинетической энергии и характерное расстояние, пройденное осаждаемой молекулой в подложке до того, как ее кинетическая энергия станет сравнимой с характерной энергией молекул подложки.

Для МД-моделирования нами было выбрано двухчастичное силовое поле [8, 9], позволяющее, как было показано нами ранее [7], при высокой численной эффективности воспроизводить важнейшие структурные характеристики аморфного кварца, такие как плотность и радиальная функция распределения. Потенциальная энергия взаимодействия между атомами дается выражением:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_0(\exp(\gamma(1 - r_{ij}/R_0)) - 2\exp(0.5\gamma(1 - r_{ij}/R_0))),$$
(1)

где q_i , q_j — заряды на атомах i, j (—0.65e для кислорода, 1.3e для кремния, e — элементарный заряд); D_0 , γ , R_0 — параметры потенциала Морзе; r_{ij} — расстояние между атомами i, j; параметры потенциала Морзе приведены в таблице.

Моделирование проводилось с использованием программы GROMACS [10].

Параметры потенциала Морзе для (4) [8,9]

Пара атомов	$R_0, \text{ Å}$	<i>D</i> ₀ , ккал/моль	γ
0-0	3.7910	0.5363	10.4112
Si–Si	3.7598	0.17733	15.3744
Si-O	1.6280	45.9970	8.6342

Моделирование взаимодействия осаждаемого атома кремния с подложкой осуществлялось следующим образом.

1. Методом, описанным в [7], был получен кластер аморфного диоксида кремния, который использовался в качестве подложки.

2. Размеры ячейки по вертикальной оси были увеличены так, чтобы над границей кластера образовалось свободное пространство, моделирующее границу раздела между подложкой (пленкой) и газовой фазой при напылении оптического покрытия.

3. В верхнюю область ячейки помещался нейтральный атом кремния, взаимодействующий с атомами подложки по потенциалу (1) с отсутствующим кулоновским слагаемым. Начальные значения горизонтальных координат атомов могли варьироваться, так же как и величина и направление начальной скорости — в зависимости от задачи моделирования.

4. После задания начальных координат и скорости напыляемого атома начинался цикл МД-моделирования продолжительностью до 5 пс. По окончании моделирования необходимая информация (координаты и скорость напыляемого атома, средняя температура и др.) получались в результате обработки траектории.

5. Для получения усредненных характеристик цикл МД-моделирования повторялся несколько десятков раз с различными значениями начальных координат напыляемого атома (варьировались в пределах 1 нм) и (или) его скорости.

Температура подложки составляла около 500 К.

2. Результаты и обсуждение

Результаты моделирования взаимодействия осаждаемого атома кремния с подложкой показаны на рис. 1–3. Из зависимостей, показанных на рис. 1, видно, что напыляемый атом, имея начальную энергию 10 эВ, в результате взаимодействия с подложкой практически полностью теряет избыток своей кинетической энергии за время порядка 1 пс, или за 3–4 соударения (кривая II на рис. 1). При этом процесс релаксации имеет и долговременную компоненту, поскольку усредненная по ста МД-траекториям зависимость кинетической энергии от времени (кривая I на рис. 1) стремится к величине, соответствующей температуре подложки, сравнительно медленно.

Из рис. 2 следует, что напыляемый атом остается в подложке при малых углах между нормалью к поверхности и его скорости до взаимодействия с подложкой.





Рис. 1. Зависимости модуля скорости v напыляемого атома от времени t для одной молекулярно-динамической траектории (II) и усредненная по ста траекториям (I). Уровень, соответствующий температуре подложки (500 K), показан горизонтальной прямой, обозначенной T



Рис. 2. Зависимость вертикальной координаты Z напыляемого атома от угла α скорости к вертикали при энергии атома 10 эВ

Уже начиная с $\alpha \cong 30^{\circ}$ (рис. 2) часть напыляемых атомов отражается от поверхности подложки. Таким образом, скорость роста пленки напрямую зависит не только от энергии напыляемых атомов, но и от углового распределения их скоростей. Вероятно, скорость роста будет увеличиваться с увеличением доли атомов, напыляемых перпендикулярно к поверхности подложки (пленки).

Вертикальная координата напыляемого атома, усредненная по ста МД-траекториям, зависит от энергии атома (при условии перпендикулярного падения на подложку) немонотонно (рис. 3). Можно предположить, что в интересующем нас интервале энергий (от 10 эВ) глубина проникновения атома в подложку увеличивается с ростом кинетической энергии атома. Исследование зависимости доли отраженных атомов при нормальном к поверхности подложки падении от энергии напыляемых атомов требует дальнейшего моделирования.



Рис. 3. Зависимость вертикальной координаты Z напыляемого атома от энергии напыляемого атома

Таким образом, характерное время взаимодействия атома с подложкой, за которое его кинетическая энергия становится близкой к энергии атомов подложки, составляет несколько пикосекунд, а глубина проникновения атома в подложку достигает 1 нм. Эти параметры — одни из основных при суперкомпьютерном моделировании структуры оптических нанопокрытий.

Заключение

В настоящей работе в рамках метода молекулярной динамики с использованием классического силового поля проведено атомистическое моделирование взаимодействия осаждаемых атомов кремния с подложкой. Цель работы состояла в определении пространственных и временных параметров, характеризующих релаксацию высокоэнергетического (~ 1-30 эВ) атома в подложке при температуре около 500 К.

Из анализа усредненных по нескольким десяткам запусков молекулярно-динамических траекторий получено, что релаксация напыляемого атома имеет быструю (до 1–2 пс) и медленную компоненту. За времена порядка 1–2 пс средняя кинетическая энергии напыляемого атома падает до уровня, лишь в полтора раза превышающего среднюю кинетическую энергию атомов подложки. В то же время охлаждение напыляемого атома для температуры подложки требует существенно больших по сравнению с 1–2 пс времен.

Оценена характерная глубина проникновения атома в подложку (0.5–1 нм). Показано, что существенное значение для формирования покрытий имеет угловое распределение скоростей напыляемых атомов.

Полученные временные и пространственные параметры необходимо учитывать при суперкомпьютерном моделировании оптических нанопокрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 гг.» (госконтракт № 07.514.11.4149 от 14.06.2012).

Список литературы

- Optical Interference Coatings / Ed. by N. Kaiser, H. Pulker. Springer, 2003.
- Pulker H. // Optical Interference Coatings / Ed. by N. Kaiser, H. Pulker. Springer, 2003. P. 131.
- Sayle D.C., Catlow C.R.A., Dulamita N. et al. // Molecular Simulation. 2002. 28. P. 683.
- Taguchi M., Hamaguchi S. // Thin Solid Films. 2007. 515. P. 4879.
- 5. Baguer N., Georgieva V., Calderin L. et al. // J. Cryst. Growth. 2009. **311**. P. 4034.
- Landmann M., Köhler T., Köppen S. et al. // Phys. Rev. B. 2012. 86. 2012. P. 064201.
- 7. Тихонравов А.В., Кочиков И.В., Амочкина Т.В. и др. // Вычисл. методы и программирование. 2012. **13**. С. 490.
- 8. Hoang V.V. // J. Phys. Chem. B. 2007. 111. P. 12649.
- Von Alfthan S., Kuronen A., Kaski K. // Phys. Rev. B. 2003. 68. P. 073203.
- 10. www.gromacs.org.

Spatial and time effects of deposition of atoms on a silicon dioxide thin film produced using high energy deposition processes

F. V. Grigoriev^a, V. B. Sulimov, O. A. Kondakova, I. V. Kochikov, A. V. Tikhonravov

Research Computer Center (MSU NIVC), M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia. E-mail: ^a fedor.grigoirev@gmail.com.

The paper presents results of modeling of interaction of deposited silica atoms with silica dioxide films in the case when high-energy deposition processes are used for thin film fabrication. The molecular dynamic simulation method

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

with classical force field for interatomic energy is applied. The relaxation time of kinetic energy of deposited atom and penetration depth of atom into the film are estimated. The dependence of film formation process on the angular distribution of velocities of deposited atoms is demonstrated.

Keywords: high performance modeling, molecular dynamic, thin films, deposition processes, relaxation time. PACS: 31.15.xv. *Received 21 February 2012*.

English version: Moscow University Physics Bulletin 3(2013).

Сведения об авторах

- 1. Григорьев Федор Васильевич канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: fedor.grigoriev@gmail.com.
- 2. Сулимов Владимир Борисович докт. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, зав. лабораторией вычислительных систем и прикладных технологий программирования; e-mail: vladimir.sulimov@gmail.com.
- 3. Игорь Викторович Кочиков докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник; e-mail: igor@kochikov.ru.
- 4. Кондакова Ольга Анатольевна канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: olga.kondakova@srcc.msu.su.
- 5. Тихонравов Александр Владимирович докт. физ.-мат. наук, профессор, директор НИВЦ; e-mail: tikh@srcc.msu.su.