

Экспериментальная проверка результатов суперкомпьютерного моделирования напыленных тонких пленок диоксида кремния

В. Г. Жупанов¹, Ф. В. Григорьев^{2,а}, В. Б. Сулимов², А. В. Тихонравов²

¹ ФГУП «НИИ НПО «Луч». Россия, 142100, Московская обл., г. Подольск, ул. Железнодорожная, д. 24.

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский вычислительный центр. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 4.

E-mail: ^а fedor.grigoriev@gmail.com

Статья поступила 14.10.2016, подписана в печать 17.05.2017.

В работе проведена экспериментальная проверка достоверности результатов, получаемых суперкомпьютерным моделированием процесса роста тонких пленок SiO₂. При моделировании высокоэнергетического процесса напыления получено, что показатель преломления пленки SiO₂ заметно превышает показатель преломления кварцевого стекла. Этот результат полностью подтверждается обработкой данных спектрофотометрических измерений реальных тонких пленок, полученных с помощью соответствующих процессов напыления.

Ключевые слова: суперкомпьютерное моделирование, молекулярная динамика, тонкие пленки, диоксид кремния, напыление.

УДК: 539.231. PACS: 81.15.Aa.

Введение

Исследование зависимости оптических параметров тонких пленок от условий их напыления необходимо для совершенствования технологий создания оптических покрытий. В последнее время для создания покрытий все более широко используются высокоэнергетические процессы напыления [1, 2], позволяющие получать плотные пленки с оптическими параметрами, не изменяющимися после их перемещения из напыленной камеры на воздух. Для изучения свойств тонких пленок, полученных высокоэнергетическими процессами напыления, в последние годы стали достаточно широко применяться методы суперкомпьютерного моделирования [3–8]. Большое внимание было при этом уделено исследованию свойств двуокиси кремния как основного пленкообразующего материала с низким показателем преломления [7–10]. В процессе проведенных исследований было установлено, что плотность напыленных пленок значительно превышает плотность подложек из кварцевого стекла, на которых моделировался процесс напыления. При этом указанное превышение плотности должно приводить к таким отличиям показателя преломления пленки SiO₂ от показателя преломления подложки из кварцевого стекла, что есть надежда зафиксировать этот факт экспериментально с помощью современной спектрофотометрической аппаратуры, используемой для определения оптических параметров тонких пленок. Настоящая работа представляет результаты такой проверки. В разд. 1 кратко представлены результаты суперкомпьютерного моделирования структурных и оптических свойств пленок SiO₂, относящиеся к теме настоящей работы. В разд. 2 описаны результаты эксперимента по определению оптических параметров пленок SiO₂ на подложке из кварцевого

стекла. В заключении сформулированы основные выводы по проведенной работе.

1. Суперкомпьютерное моделирование структурных и оптических характеристик пленок диоксида кремния

Процесс роста тонких пленок моделировался методом классической молекулярной динамики (МД) с силовым полем DESIL, разработанным ранее [7–10] для расчета энергии межатомных взаимодействий в диоксиде кремния. Схема моделирования реализована как пошаговая процедура [8], в рамках каждого шага на подложку (пленку) осаждалось определенное число атомов кремния и кислорода, соответствующее стехиометрическому составу пленки SiO₂. В настоящей работе применялись следующие параметры: температура кластера моделирования 300 К, длительность одного шага напыления 6 пс, число атомов кремния и кислорода, осаждаемых за один шаг, 50 и 100 соответственно. Начальная скорость осаждаемых атомов кремния и кислорода ориентирована вертикально вниз к подложке, для атомов кислорода ее величина соответствует энергии 0.1 эВ. Моделирование проводилось в NVT ансамбле (постоянное число частиц, объем области моделирования и температура, равная комнатной). Для поддержания постоянной температуры использовался термостат Берендсена [11]. Моделирование проведено на суперкомпьютерном комплексе МГУ им. М. В. Ломоносова [12].

Структурные характеристики напыленной пленки детально описаны в [10]. Длина связи Si—O, величины углов Si—O—Si и O—Si—O совпадают с экспериментальными значениями 0.162 нм, 144° и 109.3° соответственно. Как и следовало ожидать, основным структурным элементом остается правильный тетраэдр, в центре которого расположен атом

кремния. Концентрация основного типа точечных дефектов — однокоординированного атома кислорода — колеблется около 1%.

Профиль плотности пленки диоксида кремния, полученной в результате численного моделирования описанным выше методом, показан на рис. 1. Температура подложки 300 К, энергия напыляемых атомов кремния 1 эВ.

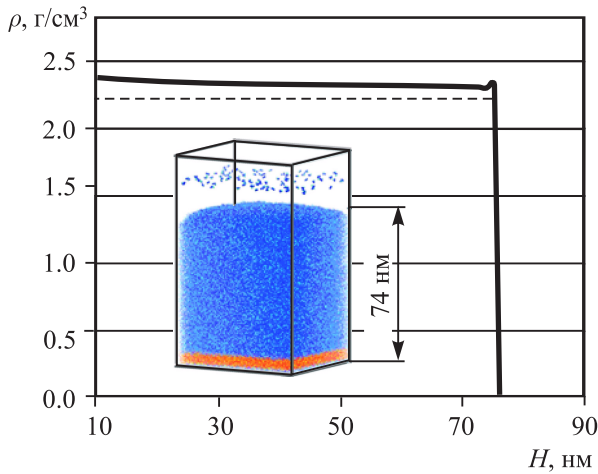


Рис. 1. Профиль плотности напыленной пленки. H — высота середины слоя толщиной 1 нм, отсчитанная от верхнего края подложки. Пунктиром показана плотность подложки из кварцевого стекла КУ-1

Профиль плотности получен следующим образом. Атомистический кластер, содержащий напыленную пленку, был разделен на слои толщиной $\Delta H = 1$ нм плоскостями, перпендикулярными направлению роста. Зависимость плотности слоя ρ от вертикальной координаты его середины h рассчитывалась в соответствии с выражением

$$\rho(h) = N(h)\mu / (N_A S \Delta H), \quad (1)$$

где $N(h)$ — число атомов в слое с координатой h ; $\mu = 60$ г/моль — молярная масса SiO_2 ; N_A — число Авогадро; S — площадь поперечного сечения, перпендикулярного направлению роста пленки. Толщина слоя 1 нм выбрана по следующим соображениям: при уменьшении толщины слоя число атомов, попадающих в слой, также уменьшается, что приводит к росту относительных величин статистических флуктуаций плотности $\Delta\rho/\rho \sim 1/N(h)^{1/2}$. В результате профиль плотности приобретает вид гребенки, что затрудняет его анализ. Ограничение сверху на толщину слоя накладывает характерный размер переходных слоев подложка–пленка и пленка–вакуум — около 2 нм.

С ростом координаты h плотность пленки несколько уменьшается. Эта зависимость, вероятно, обусловлена неравновесностью структуры напыленной пленки, так как она существенно уменьшается после отжига пленки при температурах 900–1300 К [13].

Превышение плотности пленки над плотностью подложки из кварцевого стекла КУ-1 составляет

около 0.15 г/см³, что соответствует изменению показателя преломления $\Delta n = 0.03$ [14]. Такая же оценка Δn получается по данным о корреляции показателя преломления и плотности уплотненного стекла и различным кристаллическим модификациям диоксида кремния [15, с. 54, рис. 4.10].

2. Результаты обработки экспериментальных данных

Образцы пленок SiO_2 на подложках из кварцевого стекла КУ-1 наносились в вакуумной установке АСПИРА-200 методом реактивного ионно-лучевого распыления с ионным ассистированием. Перед нанесением пленок подложки из КУ-1 очищались с помощью дополнительного ионного источника пучком ионов аргона. Данный процесс позволяет обеспечить высокую энергию конденсируемых на подложке атомов. Были напылены образцы пленок: первый с толщиной, близкой к толщине пленки, полученной в результате МД-моделирования (рис. 1) и второй с большей толщиной. Необходимость нанесения пленки с большей толщиной обусловлена особенностями анализа экспериментальных данных, которые обсуждаются ниже.

С помощью новейшего спектрофотометра Cary 7000 для обоих образцов были измерены спектральные коэффициенты пропускания и отражения. Поскольку контраст между показателями преломления подложки и пленки весьма незначителен, вариации спектральных коэффициентов, связанные с различием этих показателей, также весьма незначительны и могут быть близки по величине к оценке точности спектрофотометрических данных. В качестве примера на рис. 2 показан коэффициент отражения от образца с более тонкой пленкой SiO_2 . Видно, что вариация коэффициента отражения от теоретически рассчитанного коэффициента отражения чистой подложки составляет менее 1%.

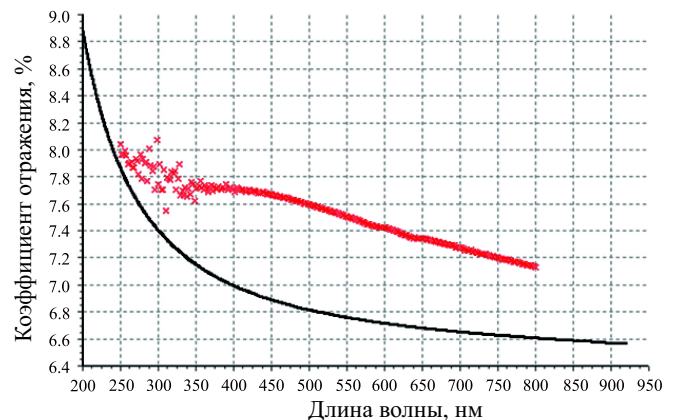


Рис. 2. Коэффициент отражения первого образца пленки SiO_2 на подложке из кварцевого стекла (крестики) и коэффициент отражения от чистой подложки из материала КУ-1

Как следует из рис. 2, входные экспериментальные данные малоинформативны. В силу этого обра-

ботка этих данных требует особых подходов. Как показано в работе [16], для большинства диэлектрических оксидных пленок в спектральной области, где отсутствует сколько-либо существенное поглощение, изменение спектральных зависимостей их показателей преломления от плотности пленки определяется в основном сдвигом этих зависимостей вверх или вниз. В связи с этим для определения показателя преломления пленки использовалась сдвиговая модель показателя преломления, имеющаяся в программном комплексе Optilayer [17] и описывающая этот сдвиг одним параметром. Вторым неизвестным параметром данной модели является толщина нанесенной пленки. В качестве начального приближения для показателя преломления пленки SiO_2 использовался показатель преломления кварцевого стекла. В результате обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 2, было получено, что толщина пленки равна 76.6 нм (величина, близкая к запланированной толщине пленки), а сдвиг показателя преломления пленки вверх относительно показателя преломления кварцевого стекла составляет 0.033. Отметим, что эта величина близка к оценке превышения показателя преломления пленки над показателем преломления подложки, полученной в результате МД моделирования роста пленки (см. разд. 2). Точность определения показателя преломления на основе данных спектрофотометрического измерения коэффициентов пропускания и отражения может быть оценена как 0.5% [18].

Для проверки и подтверждения полученных результатов было проведено аналогичное исследование более толстой пленки. Отметим, что с ростом толщины пленки в спектральной области проведения измерений начинают более заметно проявляться интерференционные эффекты. Эти эффекты приводят к более заметным вариациям измеренного коэффициента отражения (рис. 3), что в свою очередь повышает информативность входных экспериментальных

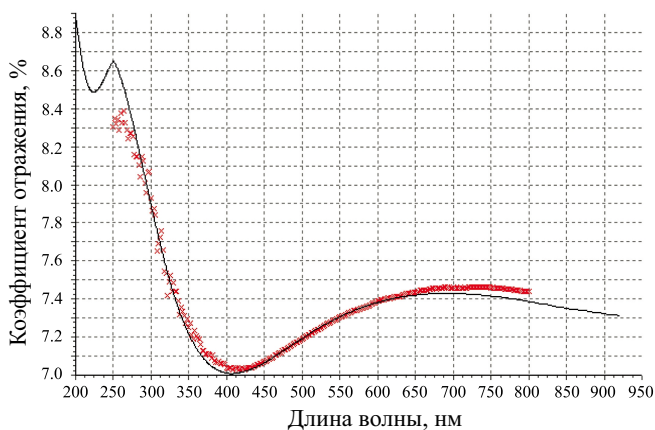


Рис. 3. Экспериментальный (показан крестиками) и модельный (сплошная линия) коэффициенты отражения второго образца пленки SiO_2 . Модельный коэффициент получен по результатам решения задачи определения параметров образца

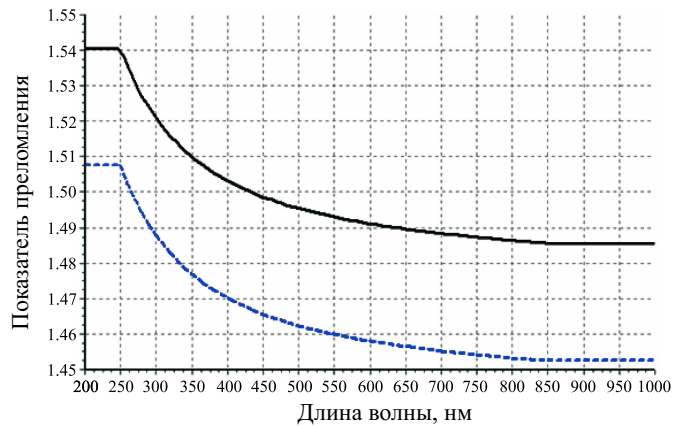


Рис. 4. Показатель преломления кварцевого стекла KV-1 (пунктир) и найденный показатель преломления для второго образца пленки SiO_2 (сплошная кривая). Толщина пленки составляет 126.6 нм

данных и делает результаты их обработки более надежными.

На рис. 3 представлено приближение экспериментальных данных модельным коэффициентом отражения пленки при использовании той же модели пленки, что и в случае первого образца. Найденная толщина пленки составляет 126.6 нм, а сдвиг ее показателя преломления вверх относительно подложки равен 0.033, что полностью совпадает с найденным ранее значением для первого образца. Показатели преломления пленки и подложки представлены на рис. 4.

Заключение

Результаты экспериментального определения показателей преломления пленок SiO_2 , полученных высокоэнергетическим процессом напыления на подложку из кварцевого стекла, полностью подтверждают предсказанное суперкомпьютерным моделированием превышение показателя преломления пленки SiO_2 над показателем преломления кварцевого стекла, что обусловлено большей плотностью пленки в сравнении с плотностью кварцевого стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-11-00409).

Список литературы

1. Piegari A., Flory F. Optical Thin Films and Coatings. Cambridge, 2013.
2. Kaiser N., Pulker H.K. Optical Interference Coatings. Berlin; Heidelberg, 2003.
3. Taguchi M., Hamaguchi S. // *Thin Solid Films*. 2007. **515**, N 12. P. 4879.
4. Alvarez R., Garcia-Martin J.M., Garcia-Valenzuela A. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. **49**, N 4. 045303.
5. Bahramian A. // *Surf. Interface Anal.* 2013. **45**, N 11–12. P. 1727.
6. Kohler T., Turowski M., Ehlers H., Frauenheim T. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. **46**. 325302.

7. Григорьев Ф.В., Сулимов В. Б., Кондакова О.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 3. С. 80. (Grigoriev F.V., Sulimov V.B., Kondakova O.A. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2013. **68**, N 3. P. 259.)
8. Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Kochikov I.V. et al. // Int. J. of High Perf. Comp. Appl. 2015. **29**, N 2. P. 184.
9. Григорьев Ф.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 6. С. 93. (Grigoriev F.V. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2015. **70**, N 6. P. 521.)
10. Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Katkova E.V. // J. Non-Cryst. Sol. 2016. **448**. P. 1.
11. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. **81**, N 8. P. 3684.
12. Sadvonichy V., Tikhonravov A., Voevodin Vl., Opanasenko V. «Lomonosov»: Supercomputing at the Moscow State University // Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall / CRC Computational Science). Boca Raton, USA: CRC Press, 2013. P. 283.
13. Grigoriev F.V., Katkova E.V., Sulimov A.V. et al. // Opt. Mat. Exp. 2016. **6**. P. 3960.
14. Vedam K., Limsuwan P. // J. Chem. Phys. 1978. **69**, N 11. P. 4772.
15. Лeko В.К., Мазурин О.В. // Свойства кварцевого стекла / Отв. ред. Б.Г. Варшал. Л.: Наука, Ленингр. отд., 1985.
16. Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K., Amotchkina T.V. et al. // Appl. Opt. 2011. **50**, N 9, P. 75.
17. www.optilayer.com
18. Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K., DeBell G. // Proc. SPIE. 2003. **5188**. P. 190.

The validity of the results of high-performance modeling of SiO₂ film growth

V. G. Zhupanov¹, F. V. Grigoriev^{2,a}, V. B. Sulimov², A. V. Tikhonravov²

¹“Luch” Research and Production Association, Podol’sk, Moscow Region 142100, Russia

²Research Computing Center, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^afedor.grigoriev@gmail.com.

This work is devoted to checking of the validity of the results of high-performance modeling of SiO₂ film growth. Modeling of the high-energy deposition process shows that the refractive indices of deposited SiO₂ films exceed the refractive index of a fused silica substrate. This is entirely supported by the analysis of spectrophotometric data obtained for practical thin films deposited using the respective deposition technique.

Keywords: high-performance simulation, molecular dynamic, thin film growth, deposition process, silicon dioxide.

PACS: 81.15.Aa.

Received 14 October 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **72**, No. 6. Pp. 558–562.

Сведения об авторах

1. Жупанов Валерий Григорьевич — нач. лаборатории; тел.: +7(4967) 63-66-02, e-mail: vgzhupanov@gmail.com.
2. Григорьев Федор Васильевич — канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-32-53, e-mail: fedor.grigoriev@gmail.com.
3. Сулимов Владимир Борисович — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией; тел.: (495) 939-32-53, e-mail: vs@dimonta.com.
4. Тихонравов Александр Владимирович — доктор физ.-мат. наук, директор НИВЦ МГУ; тел.: (495) 939-54-24, e-mail: tikh@srcc.msu.ru.