

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Метод анализа пористости напыленных тонких пленок: результаты суперкомпьютерного моделирования

Ф. В. Григорьев^a, В. Б. Сулимов, А. В. Тихонравов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Научно-исследовательский вычислительный центр,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 4.
E-mail: ^afedor.grigoriev@gmail.com*

Статья поступила 22.06.2017, подписана в печать 01.11.2017.

В работе предложен метод анализа пористости атомистических кластеров по координатам атомов и их радиусам Ван-дер-Ваальса. Объем каждой поры оценивается снизу как объем шара максимального радиуса R , вписанного в пору. Для определения R используется эмпирический алгоритм, позволяющий получить сколь угодно близкое приближение к истинному значению R с ростом числа попыток. Алгоритм применен к пленке диоксида кремния, полученной в результате суперкомпьютерного моделирования процесса высокоэнергетического напыления (ion beam sputtering). Для выделенного слоя в пленке рассчитана пористость, получено распределение пор по радиусам, оценена концентрация пор, способных вместить молекулы воды, водорода, кислорода, азота, аргона и близкие им по размеру малые молекулы.

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

УДК: 539.231. PACS: 81.15.Aa.

Введение

Поры, образующиеся в напыляемых оптических покрытиях, существенно влияют на их свойства. В частности, поры и формируемые ими каналы в значительной степени контролируют диффузию малых молекул (O_2 , N_2 , H_2O и т. д.) внутрь пленки, что влияет на электрические и оптические свойства пленок [1–3].

В настоящее время прямое экспериментальное определение пористости тонких оптически покрытий — концентрации пор, их распределения по характерным размерам и по толщине пленки — затруднено в силу неупорядоченности структуры пленок и малых размеров пор, через которые возможна диффузия молекул. В то же время вследствие развития в последнее десятилетие техники суперкомпьютерных расчетов стало возможным атомистическое моделирование структуры напыляемых пленок в кластерах, размеры которых приближаются к технологическим [4–7]. В настоящей работе предложен метод, позволяющий детально охарактеризовать пористость тонкого оптического покрытия. Метод может быть применен к атомистическим кластерам, содержащим до нескольких миллионов атомов и имеющих размеры, близкие к технологическим (десятки нанометров). В работе для кластера тонкой пленки диоксида кремния, полученной в результате моделирования процесса высокоэнергетического напыления IBS (ion beam sputtering [8]), найдено распределение пор по размерам, определена пористость, оценена концентрация пор, способных вместить малые молекулы.

1. Моделирование роста пленки диоксида кремния

Атомистический кластер тонкой пленки диоксида кремния, для которого рассчитывалось распределение пор по радиусам, получен методом классической молекулярной динамики (МД) с силовым полем DESIL [4–6]. Классическая МД широко применяется в различных задачах статистической физики конденсированного состояния вещества, решение которых требует атомистического моделирования [9]. Процедура моделирования описана в [10]. В настоящей работе использованы следующие основные параметры: на каждом шаге напыления применялся NVT-ансамбль (постоянное число частиц, объем области моделирования и температура $T = 300$ К), шаг МД-моделирования 1 фс, длительность шага напыления — 6 пс, число атомов кремния и кислорода, осаждаемых за один шаг, — 50 и 100 соответственно. Как следует из проведенного нами ранее моделирования [5], этого достаточно для релаксации температуры материала подложки в области столкновения высокоэнергетического атома с подложкой. Общее число шагов напыления составило 5500, общая длительность МД-моделирования процесса напыления — 33 нс. Для получения статистически достоверного распределения, удовлетворяющего условию эргодичности, были проведены пять МД-экспериментов по напылению пленки при сходных параметрах (перечислены ниже) и различными последовательностями случайных чисел, определяющими начальные координаты напыляемых атомов. В статье приведены результаты, усреднен-

ные по этим МД-экспериментам. Отметим, что различия в распределении пор при различных последовательностях случайных чисел незначительны, что обусловлено, на наш взгляд, большим числом напыленных атомов, в среднем около 750 000. Статистическая достоверность полученного распределения пор по размерам основана и на малости отношения максимального объема пор к объему кластера моделирования. Начальная скорость осаждаемых атомов кремния и кислорода ориентирована вертикально вниз к подложке, для атомов кремния ее величина соответствует энергии 10 эВ, кислорода — 0.1 эВ. Размеры подложки составили 15×13 нм, толщина пленки 50 нм. Температура поддерживалась постоянной с помощью термостата Берендсена [11]. Использовались периодические граничные условия. Напыление проводилось на подложку из кварцевого стекла, полученную расплавлением и последующим охлаждением кристалла α -кварца. Моделирование проведено на суперкомпьютерном комплексе МГУ им. М. В. Ломоносова [12]. Для визуализации использовалась программа VMD (Visual Molecular Dynamics) [13].

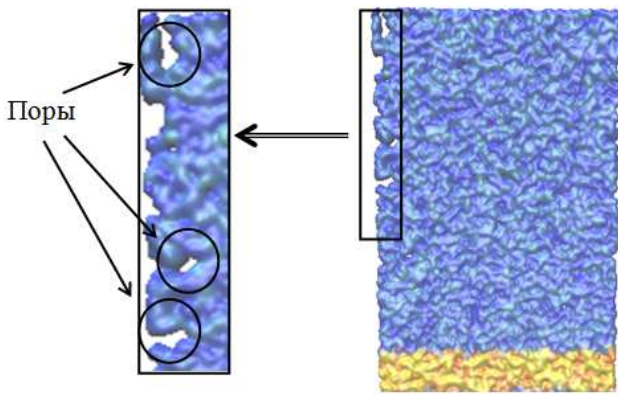


Рис. 1. Срез атомистического кластера напыленной пленки, иллюстрирующий формирование пор. Желтым и красным показаны атомы кремния и кислорода подложки, серым и синим — атомы кремния и кислорода пленки

На рис. 1 показан срез атомистического кластера напыленной пленки, на котором видны сформировавшиеся и формирующиеся по мере роста пленки поры различной формы. Метод, позволяющий анализировать концентрацию пор и их распределение по размерам, изложен в следующем разделе.

2. Метод поиска пор и расчета их распределения по радиусам

Реализованный в настоящей работе алгоритм FAPS поиска пор (**f**ast **p**orosity **a**nalysis) аналогичен алгоритму, изложенному в [14]. Особенность FAPS заключается в ориентации на быстрый анализ пористости больших атомистических кластеров, содержащих сотни тысяч атомов и имеющих характерные размеры до десятков нанометров, в то время как

алгоритмы, предложенные в [14] и аналогичные им, требуют значительных вычислительных ресурсов.

Алгоритм FAPS состоит из следующих основных этапов:

1. В кластере выделяется область с размерами L_x, L_y, L_z , для которой будет рассчитана статистика пор. Задается максимальный радиус поры R_{max} , удовлетворяющий условию $R_{max} \ll \min\{L_x, L_y, L_z\}$. Задаются радиусы Ван-дер-Ваальса R_{vdW} всех атомов области, минимальное значение радиуса поры R_{min} , число N попыток найти поры.

2. Для каждого i -го атома в области создается список атомов, находящихся на расстоянии от i -го атома, не превышающем $2R_m$ (список ближайших соседей). Составление такого списка позволяет существенно уменьшить время расчета статистики пор в случае, если число атомов в области $> 10^4$.

3. Случайным образом выбирается номер атома i в области. Внутри сферы радиуса R_m , центрированной на i -м атоме, выбирается точка со случайными координатами x, y, z . Для всех атомов, входящих в список ближайших соседей i -го атома, рассчитывается расстояние R_{ij} между точкой и центрами атомов из списка. Если хотя бы для одного атома из списка $R_{ij} < R_{vdW} + R_{min}$, пора в точке с координатами x, y, z отсутствует. Если $R_{ij} > R_{vdW} + R_{min}$, в точке с координатами x, y, z есть пора, объем которой не меньше объема шара с радиусом $R_p = R_{ij} - R_{vdW}$.

4. Шаг 3 повторяется в цикле N раз.

5. Для каждой из найденных пор проверяется, не находится ли ее центр внутри поры большего радиуса. Если да, пора меньшего радиуса удаляется из списка найденных пор.

6. Для оставшихся после выполнения шага 5 строится их распределение по радиусам.

7. Шаги 3–6 повторяются для больших по сравнению с начальным значением N . Если полученное распределение пор по радиусам меняется слабо с увеличением N , искомое распределение пор по радиусам найдено.

Наиболее важные шаги описанного алгоритма иллюстрируются на рис. 2.

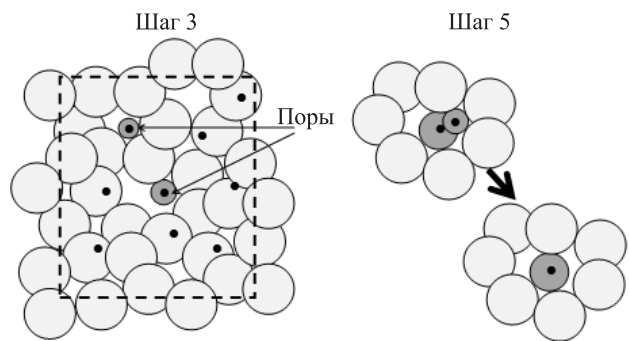


Рис. 2. Иллюстрация алгоритма поиска пор

Алгоритм реализован в рамках программы FAPS на алгоритмическом языке FORTRAN90.

3. Результаты и обсуждение

Для расчета пористости и распределения пор по радиусам в полученном кластере был выделен слой в форме прямоугольного параллелепипеда высотой 6 нм и площадью основания $15.45 \text{ нм} \times 13.4 \text{ нм} = 207 \text{ нм}^2$. Высота нижней границы слоя 12 нм (отсчитывается от дна подложки). Проблема определения радиусов Ван-дер-Ваальса (см. п. 1 алгоритма) для атомов различных химических элементов и простых неорганических молекул подробно обсуждается в [15, 16]. Радиус атома кислорода был взят $R(\text{O}) = 0.152 \text{ нм}$ [16], кремния $R(\text{Si}) = 0.21 \text{ нм}$ [17].

Зависимость пористости f , определяемой как отношение суммарного объема пор в кластере и объема кластера, от числа попыток N найти поры показана на рис. 3. Величина f вычислялась методом Монте-Карло:

$$f = N_e/N, \quad (1)$$

где N_e — число попыток из N , в которых точка со случайно выбранными координатами оказалась на расстоянии, превышающем радиус Ван-дер-Ваальса любого атома кластера. Зависимость $f(N)$ с ростом N увеличивается достаточно быстро. Учитывая объем слоя, для которого рассчитывалась пористость, можно оценить, что число попыток для достоверной оценки f составляет $\sim 10^2/\text{нм}^3$.

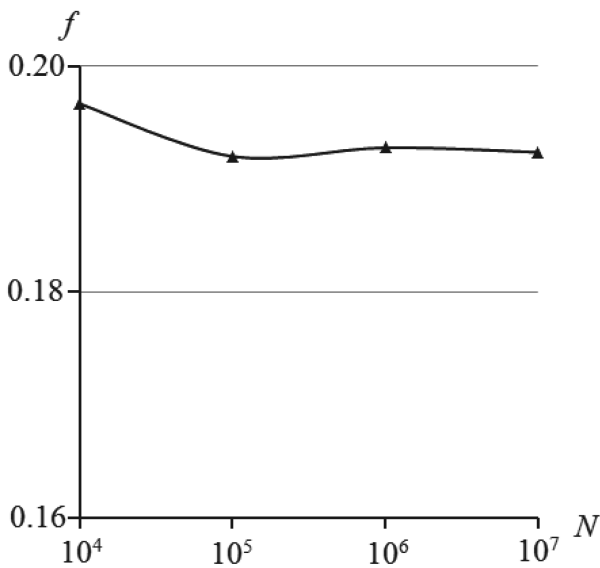


Рис. 3. Зависимость пористости f от числа попыток найти поры N

Функция распределения пор по радиусам $n(R)$ показана на рис. 4. Как и пористость, функция распределения $n(R)$ с ростом N перестает существенно меняться при $N > 5 \cdot 10^6$. Некоторое смещение $n(R)$ с ростом N в сторону больших радиусов пор можно объяснить тем, что с ростом числа случайных попыток вписать шар максимального радиуса в полость неправильной формы радиус шара будет увеличиваться, пока не достигнет предельного значения.

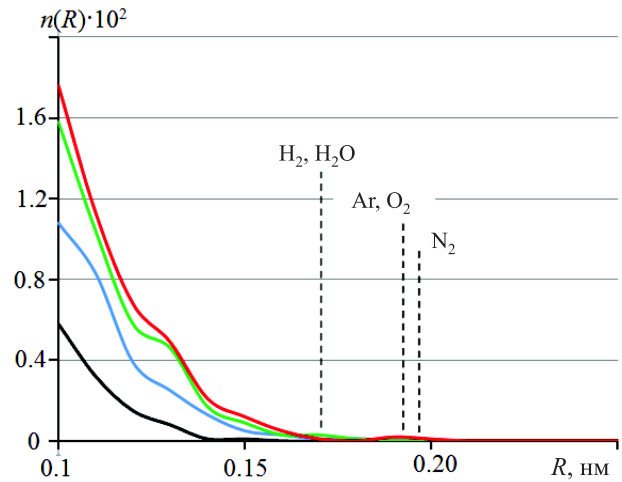


Рис. 4. Функция распределения $n(R)$ пор по радиусам R в зависимости от числа попыток N : черная, голубая, зеленая и красная линии соответствуют $N = 10^5$; 10^6 ; $5 \cdot 10^6$; 10^7 . Вертикальные линии соответствуют величинам радиусов Ван-дер-Ваальса малых молекул

Число N_1 сферических пор с радиусом, превышающим R_1 , и суммарный объем этих пор V_1 (нм^3) определяются следующим образом:

$$N_1 = \int_{R_1}^{\infty} n(R) dR, \quad V_1 = \int_{R_1}^{\infty} \frac{4}{3} \pi R^3 n(R) dR. \quad (2)$$

Пор с радиусом, превышающим 0.2 нм, в исследуемом слое атомистического кластера напыленной пленки обнаружено не было.

Отметим, что, согласно результатам моделирования [6], при использовании высокоэнергетических методов напыления, таких как IBS, основными дефектами в напыленной пленке являются немостиковые атомы кислорода, в то время как концентрация вакансий, которые могли дать вклад в пористость, мала.

Оценим потенциальную возможность адсорбции малых молекул в напыленную тонкую пленку, без учета возможных реакций адсорбированных молекул с веществом пленки.

Концентрация пор, способных вместить малые молекулы различного размера, рассчитанная по функции распределения пор по радиусам для $N = 10^7$, приведена в таблице. Предполагается, что пора может вместить малую молекулу, если радиус поры превышает радиус Ван-дер-Ваальса R_{vdW} молекулы. Величина R_{vdW} молекулы воды была взята

Число N_p пор в слое напыленной пленке диоксида кремния, способных вместить молекулы различного элементного состава
(R_{vdW} (нм) — эффективный радиус молекулы)

Моол.	H ₂	H ₂ O	O ₂	Ar	N ₂
R_{vdW}	0.17 [15]	0.17 [18]	1.88 [15]	0.19 [19]	1.95 [15]
N_p	17	17	4	4	1

равной среднему расстоянию между атомами кислорода воды и кремния при адсорбции воды на поверхности кристаллического диоксида кремния [18].

Число SiO₂ групп в слое, для которого рассчитывалась пористость, составляет около 25 000. Из приведенных в таблице величин можно оценить, что на тысячу групп SiO₂ в слое диоксида кремния приходится примерно одна пора, способная вместить молекулу воды или водорода. Реальная концентрация этих молекул в пленке зависит от условий напыления — температуры подложки, состава и давления атмосферы в вакуумной камере. При высоких давлениях водород может влиять на структуру пленки, в том числе на ее пористость [21], что необходимо учитывать при анализе пористости и распределении пор по размерам. Концентрация пор, способных вместить молекулу азота, существенно меньше. Отметим, что наличие малых молекул в тонком оптическом покрытии даже в таких относительно низких концентрациях может существенно повлиять на оптические свойства покрытия вследствие появления дополнительных полос в спектре поглощения.

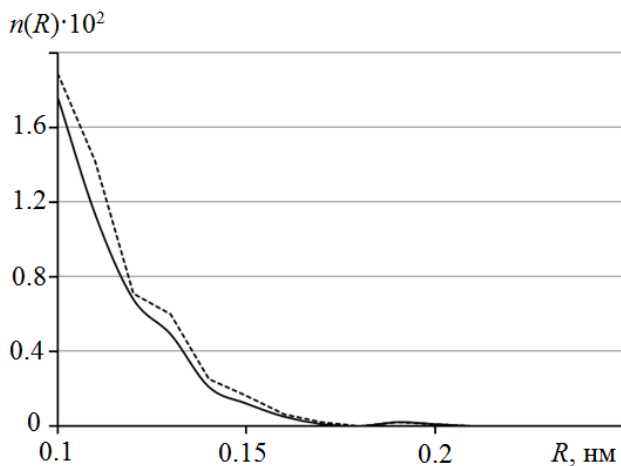


Рис. 5. Функция распределение $n(R)$ пор по радиусам R при числе попыток найти пору $1.5 \cdot 10^6$ для двух значений радиуса Ван-дер-Ваальса атома кислорода: $R_{vdW} = 0.15$ нм [16] (сплошная линия), $R_{vdW} = 0.14$ нм [20] (пунктирная)

Зависимость функции распределения пор от радиуса Ван-дер-Ваальса атома кислорода показана на рис. 5. Уменьшение R_{vdW} атома кислорода с 0.15 до 0.14 нм оказывает заметное влияние на функцию распределения пор по радиусам, в том числе и области больших радиусов, представляющей интерес с точки зрения адсорбции пленкой малых молекул. Величины R_{vdW} могут быть уточнены по результатам квантово-химических расчетов энергии взаимодействия малых молекул с порами различного размера.

Заключение

В работе предложен метод анализа пористости атомистических кластеров, содержащих до сотен

тысяч атомов и имеющих размеры порядка десятков нанометров. Метод применен к тонкой пленке диоксида кремния, полученной в результате моделирования осаждения высокоэнергетических атомов кремния в разреженной кислородной атмосфере (IBS, ion beam sputtering). Для выделенного слоя в пленке рассчитана пористость, получено распределение пор по радиусам. Оценена концентрация пор, способных вместить молекулы воды, кислорода, водорода, азота и аргона.

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

Список литературы

1. Gulino D.A., Kren L.A. // *Thin Solid Films*. 1990. **188**, N 2. P. 3237.
2. Nickell N.H. // *J. of Vacuum Science & Technology B. Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 2000. **18**. P. 1770.
3. Doremus R.H. // *J. Phys. Chem.* 1976. **80**, N 16. P. 1773.
4. Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Kochikov I.V. et al. // *Int. J. of High Perf. Comp. Appl.* 2015. **29**, N 2. P. 184.
5. Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Katkova E.V. et al. // *J. of Non-Cr. Sol.* 2016. **448**. P. 1.
6. Grigoriev F.V., Katkova E.V., Sulimov A.V. et al. // *Opt. Mat. Exp.* 2016. **6**. P. 3960.
7. Turowski M., Amotchkina T., Ehlers H. et al. // *Appl. Opt.* 2014. **53**. A159.
8. Tabata A., Matsuno N., Suzuoki Y. // *Thin Solid Films*. 1996. **289**, N 1–2. P. 84.
9. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // Математическое моделирование. 2012. **24**. С. 3.
10. Тихонравов А.В., Кочиков И.В., Трубецков М.К. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2017. № 3. С. 55. (Tikhonravov A.V., Kochikov I.V., Trubetskov M.K. et al. // *Moscow University Phys. Bull.* 2017. **72**, N 3. P. 274.)
11. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // *J. of Chem. Phys.* 1984. **81**. N 8. P. 3684.
12. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V.I., Opanasenko V. «Lomonosov»: Supercomputing at Moscow State University // *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale* (Chapman & Hall/CRC Computational Science Series). Boca Raton, USA: CRC Press, 2013. P. 283.
13. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
14. Gelb L.D., Gubbins K.E. // *Langmuir*. 1999. **15**(2). P. 305.
15. Batsanov S.S. // *Inorganic Materials*. 2001. **37**, N 9. P. 871.
16. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. **68**, N 3. P. 441.
17. Allinge N.L. // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1976. **13**. P. 1.
18. Mankad V., Jha P.K. // *AIP Advances*. 2016. **6**. 085001.
19. Stark J.G., Wallace H.G. *A Chemistry Data Book*. London: John Murray, 1989.
20. Dunitz, J.D., Gavezzotti A. // *Acc. Chem. Res.* 1999. **32**, N 8. P. 677.
21. Harada S.D., Ono D., Sugimoto H., Fukai Y. // *J. of Alloys and Compounds*. 2007. **446–447**. P. 474.

A method of porosity analysis of deposited thin films: The results of a supercomputer simulation**F. V. Grigoriev^a, V. B. Sulimov, A. V. Tikhonravov***Research Computing Center, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University.**Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^afedor.grigoriev@gmail.com.*

An analysis method for atomistic cluster porosity is presented. Porosity and pore radii are calculated from the coordinates of atoms and van der Waals radii. The pore volume is calculated as the maximum volume of a sphere inscribed in a pore. The method is applied to a silicon dioxide thin film prepared by simulation of ion-beam sputtering. The porosity and distribution of pores by radius are calculated. The concentration of pores that are able to contain small molecules is estimated.

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

PACS: 81.15.Aa.

Received 22 June 2017.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **72**, No. 3. Pp. 310–313.

Сведения об авторах

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