

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Зависимость пористости тонких пленок от условий напыления: результаты молекулярно-динамического моделированияФ. 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.*

Поступила в редакцию 19.10.2018, после доработки 06.11.2018, принята к публикации 07.11.2018.

Предложенный ранее метод анализа пористости атомистических кластеров по координатам атомов и их радиусам применен к пленкам диоксида кремния, напыленным при различных условиях. Показано, что в случае напыления с низкой энергией осаждаемых атомов до нескольких процентов от объема пленки может быть занято атомами и молекулами, имеющими радиус Ван-дер-Ваальса около 0.2 нм. Максимальный размер пор при низкоэнергетическом напылении достигает нескольких нанометров. Увеличение температуры подложки с 300 до 500 К уменьшает пористость низкоэнергетических пленок. Увеличение энергии осаждаемых атомов приводит к уменьшению пористости.

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

УДК: 539.231. PACS: 81.15.Aa.

ВВЕДЕНИЕ

Небольшие молекулы, адсорбированные в порах, могут существенно влиять на электрические и оптические свойства пленок [1–3]. Ранее был предложен метод расчета пористости тонких пленок, основанный на результатах молекулярно-динамического моделирования процесса их роста [4]. В настоящей работе метод модифицирован и применен к исследованию пористости тонких пленок диоксида кремния, напыленных при различных энергиях осаждаемых атомов и температурах подложки. Проведено сравнение пористости пленок, кристаллического и стеклообразного диоксида кремния. Исследовано влияние отжига, проводимого после завершения процесса напыления, на пористость пленок. Рассчитаны объем и площадь поверхности наиболее крупных пор, формирующихся в пленках, полученных низкоэнергетическим напылением.

1. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АТОМИСТИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Метод, которым получена пленка диоксида кремния, основан на классической молекулярной динамике и описан в [5–7]. В настоящей работе были получены кластеры диоксида кремния при энергии напыляемых атомов кремния $E(\text{Si}) = 10, 1, 0.1$ эВ и при температурах подложки 300 и 500 К. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программы GROMACS [8]. Напыление проводилось на подложку из стекла, полученную расплавлением и последующим охлаждением кристалла α -кварца в соответствии с процедурой, описанной в [5–7]. Скорость изменения температуры составила 2 К/пс, что является типичной величиной при молекулярно-динамическом моделировании [9]. Горизонтальные размеры подложки 10 нм \times 11 нм, ее толщина 5.5 нм. Использовались периодические граничные условия по всем трем направлениям. Моделирование проведено на суперкомпьютерном комплексе МГУ имени М. В. Ломоносова [10]. Для визуализации использовалась программа VMD (Visual Molecular Dynamics) [11].

2. МЕТОД РАСЧЕТА ОБЪЕМА, ЗАНИМАЕМОГО ПОРАМИ

В настоящей работе использован алгоритм поиска пор, способных вместить пробную сферу заданного радиуса R , аналогичный описанному в [4]. Выбирается точка со случайными координатами внутри кластера. Для всех атомов из окрестности этой точки радиусом 2 нм вычисляется разность $R_1 = R_p - R_{vdw}$, где R_p — расстояние от точки до атома, R_{vdw} — радиус Ван-дер-Ваальса атома. Если наименьшая величина этой разности превосходит радиус пробной сферы R , координата точки добавляется в список пор. Такая пора может адсорбировать атом или малую молекулу, радиус Ван-дер-Ваальса которых меньше, чем R . Выбор точки со случайными координатами повторяется N раз. Далее рассчитывается относительный объем пор, способных вместить пробную сферу радиуса R или меньшего радиуса:

$$f(R) = N_p(R)/N, \quad (1)$$

где $N_p(R)$ — число найденных пор за N попыток. Процедура поиска пор прекращается, если $f(R)$ перестает существенно меняться ($\Delta f(R)/f(R) \ll 1$) с ростом N . Общий объем, занимаемый порами, способными вместить пробную сферу радиуса R , равен:

$$V(R) = f(R)V, \quad (2)$$

где V — объем атомистического кластера. Как и в работе [4], величины радиусов Ван-дер-Ваальса атомов кислорода и кремния были взяты равными $R(\text{O}) = 0.152$ нм [12] и $R(\text{Si}) = 0.21$ нм [13].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вследствие эмпирического характера используемого алгоритма расчета пористости необходимо исследовать зависимость функции относительного объема пор от параметров алгоритма, главным из которых является число попыток найти поры. Как видно из зависимостей, показанных на рис. 1 (слева), число попыток

^a E-mail: fedor.grigoriev@gmail.com

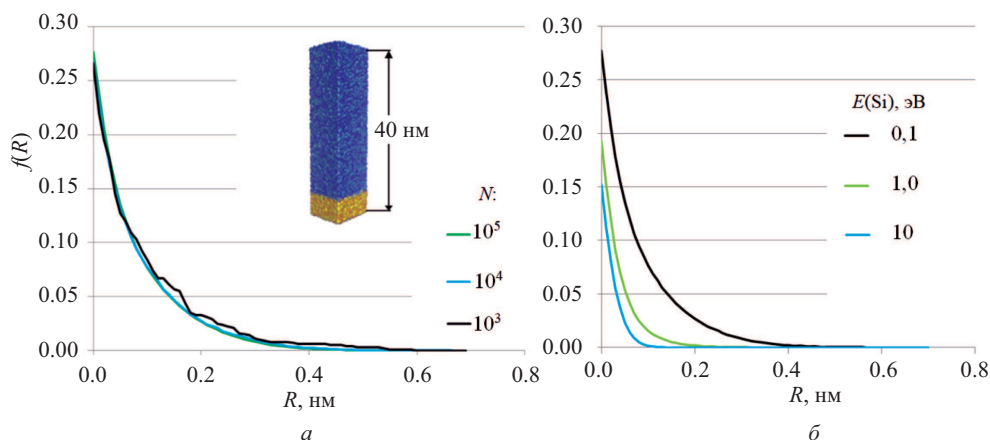


Рис. 1. Зависимость относительного объема пор $f(R)$, от радиуса пробной сферы. N — число попыток, $E(\text{Si})$ — энергия напыляемых атомов кремния (правая сторона); $E(\text{Si}) = 10$ эВ для зависимостей, показанных в левой части рисунка

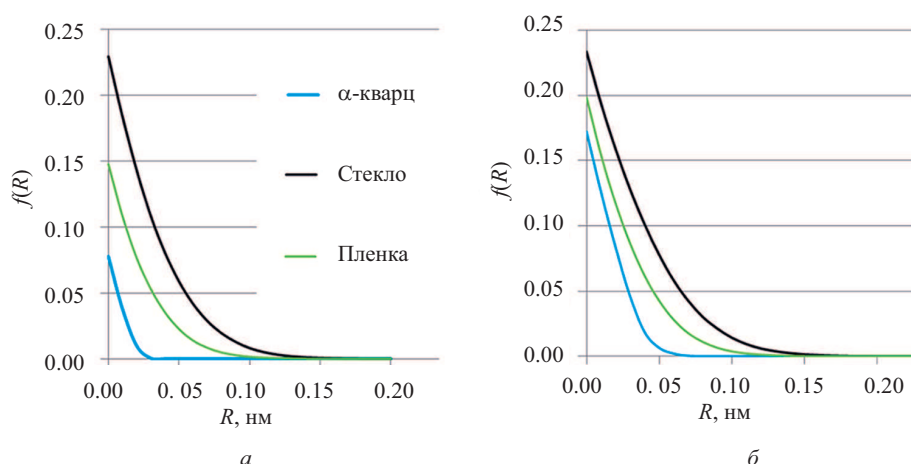


Рис. 2. Зависимость относительного объема пор $f(R)$ от радиуса пробной сферы, R , для α -кварца, стеклообразного SiO_2 и пленки SiO_2 , полученной высокоэнергетическим напылением, $E(\text{Si}) = 10$ эВ. Радиусы атомов кислорода и кремния взяты равными радиусам Ван-дер-Ваальса (а) или ионным радиусам (б)

$N \sim 10^4 - 10^5$ достаточно для того, чтобы функция $f(R)$ перестала существенно изменяться с дальнейшим ростом N . Величина $N = 10^5$ была выбрана для всех дальнейших расчетов chosen $f(R)$.

Зависимость функции относительного объема пор в напыленных пленках диоксида кремния от энергии напыляемых атомов показана на рис. 1 (справа).

Полученные величины относительного объема пор (называемого также свободным объемом) согласуются как с экспериментальными данными [14], так и с результатами моделирования [15, 16]. Объем пор увеличивается с уменьшением энергии напыляемых атомов кремния $E(\text{Si})$. Как следует и приведенных зависимостей (рис. 1, справа), в случае высокоэнергетического напыления, $E(\text{Si}) = 10$ эВ в пленке практически нет пор, способных вместить молекулу, имеющую радиус Ван-дер-Ваальса около 0.2 нм. В то же время в случае низкоэнергетического напыления, $E(\text{Si}) = 0,1$ эВ, до нескольких процентов объема кластера доступно молекулам и атомам с радиусами Ван-дер-Ваальса < 0.2 нм. К таким молекулам и атомам относятся, например, H_2 , H_2O , O_2 , N_2 , Ag (величины радиусов Ван-дер-Ваальса приведены в [4]).

Так как химическая связь между атомами кислорода и кремния в диоксиде кремния имеет существенную ионную компоненту, относительный объем пор был рассчитан также и с использованием ионных радиусов.

Величины ионных радиусов двухкоординированного атома кислорода и четырехкоординированного атома кремния были взяты равными $R_{i_{\text{Si}}} = 0.026$ нм и $R_{i_{\text{O}}} = 0.135$ нм [17]. В случае использования ионных радиусов (рис. 2, б) относительный объем пор больше, чем в случае радиусов Ван-дер-Ваальса (рис. 2, а), так как ионные радиусы в среднем меньше радиусов Ван-дер-Ваальса. В обоих случаях функция $f(R)$ максимальна для стеклообразного диоксида кремния, минимальна для кристалла α -кварца и принимает промежуточные значения для пленки, полученной высокоэнергетическим напылением. Таким образом, сравнение пористости стеклообразного диоксида кремния и пленок может быть проведено с использованием как ионных радиусов, так и радиусов Ван-дер-Ваальса.

Результаты исследования влияния температуры подложки и отжига напыленных пленок на функцию относительного объема показаны на рис. 3. Видно, что в случае высокоэнергетического напыления, $E(\text{Si}) = 10$ эВ, относительный объем пор меняется незначительно при изменении температуры подложки. В противоположность этому в случае низкоэнергетического напыления, $E(\text{Si}) = 0,1$ эВ, повышение температуры подложки с 300 К до 500 К приводит к заметному уменьшению относительного объема пор при радиусах пробной сферы R , соответствующих радиусам Ван-дер-Ваальса атомов благородных элементов

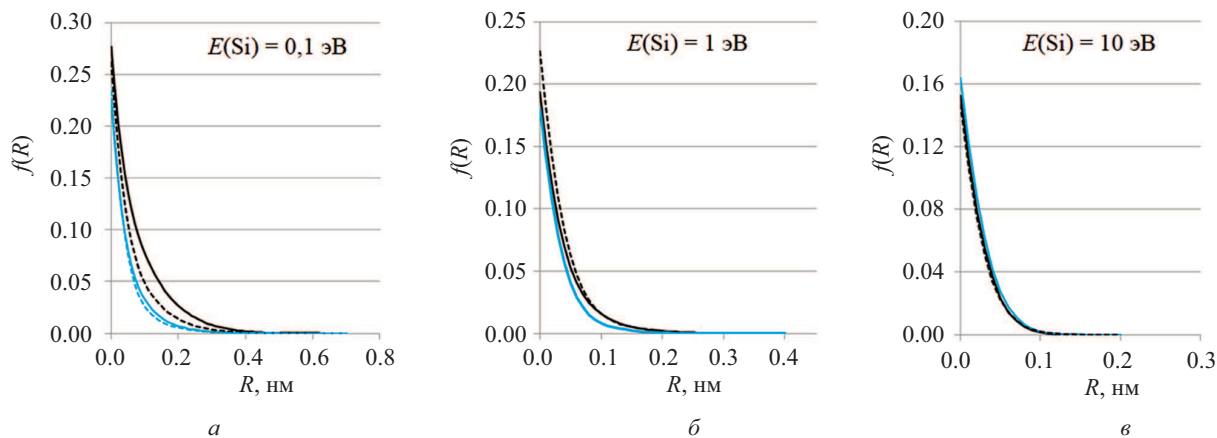


Рис. 3. Относительный объем пор $f(R)$, R — радиус пробной сферы. Сплошные черные и голубая линии соответствуют напылению при температурах подложки 300 и 500 К соответственно, пунктирные линии соответствуют отжигу напыленных пленок при температуре 1300 К

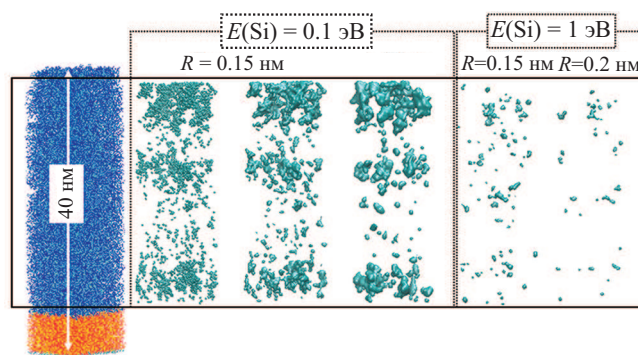


Рис. 4. Визуализация пор в пленках SiO_2 , полученных при осаждении атомов кремния с различной энергией $E(\text{Si})$, R — радиус пробной сферы. Поры показаны зеленым цветом

и малых молекул. Увеличение энергии напыляемых атомов $E(\text{Si})$ с 0.1 до 1.0 эВ уменьшает влияние температуры подложки на пористость пленки. Аналогично этому наиболее заметное влияние на функцию объема пор процедура отжига оказывает в случае пленки, напыленной с низкой энергией осаждаемых атомов.

Визуальный анализ концентрации пор и их распределения внутри напыленной пленки проводился программой Visual Molecular Dynamic (VMD) [12]. Следуя [18], показаны только поры, вещество пленки прозрачно. Каждая пора считается атомом, имеющим радиус Ван-дер-Ваальса, равный радиусу пробной сферы. С использованием средств VMD совокупность пор показана как набор атомов (рис. 4, левая сторона для $R = 0.15$ нм) или как поверхность постоянной плотности (остальные изображения пор на рис. 4). Детали построения поверхности постоянной плотности изложены в [18].

В случае низкоэнергетического напыления поры распределены неравномерно по объему кластера (рис. 4). Флуктуации в концентрации пор наблюдаются на масштабе 10–20 нм. Поры характеризуются различными размерами и формой. В пленках, напыленных при $E(\text{Si}) = 1$ эВ распределение пор более однородно, чем при низкоэнергетическом напылении. При высокоэнергетическом напылении, $E(\text{Si}) = 10$ эВ, количество пор слишком мало для визуального анализа их распределения.

Так как каждая пора представляет собой набор перекрывающихся сфер различного радиуса, их объем и площадь поверхности могут быть рассчитаны с помощью метода, описанного в [19, 20]. Набор сфер рассматривается как одна пора, если любая сфера из набора перекрывается минимум с одной другой сферой из этого набора. Отличие формы поры от сферической может быть количественно описано с помощью индекса несферичности χ_{ns} [19]:

$$\chi_{\text{ns}} = 1 - R_V/R_S, \quad (3)$$

где $R_V = (3V/(4\pi))^{1/3}$ и $R_S = (S/(4\pi))^{1/2}$, V и S — объем и площадь поверхности поры. Индекс несферичности равен нулю, если пора состоит только из одной сферы. Так как сфера — это фигура с минимальной площадью при заданном объеме, для любой несферической поры $R_S > R_V$, поэтому $0 < \chi_{\text{ns}} < 1$.

Результаты расчета объема и индекса несферичности наибольших пор приведены в таблице. В соответствии с рис. 4 поры наибольшего объема найдены в пленке, полученной низкоэнергетическим напылением. Наибольшая пора имеет характерный размер порядка 5 нм, ее объем около 20 нм^3 достаточен, чтобы вместить до нескольких сотен молекул воды. Для большинства пор величина индекса несферичности χ_{ns} растет с увеличением объема (таблица). Используя величину индекса несферичности цилиндра [19], пора наибольшего размера может быть наглядно представлена как изогнутая трубка с отношением длины к радиусу поперечного сечения порядка $\sim 10^2$. Отметим, что большая величина индекса несферичности означает, что пора имеет большую площадь поверхности относительно сферы того же объема, что и пора. В свою очередь, рост площади

Таблица. Объем $V \text{ нм}^3$ и индекс несферичности χ_{ns} пор в напыленных пленках и стекле. Приведены величины энергии напыляемых атомов кремния

Стекло		V	0.15	0.13	0.13	0.13
		χ_{ns}	0.17	0.27	0.12	0.23
Пленка	10 эВ	V	0.06	0.06	0.06	0.05
		χ_{ns}	0.14	0.10	0.15	0.16
	0.1 эВ	V	20.4	10.5	9.90	4.66
		χ_{ns}	0.49	0.42	0.41	0.44

поверхности способствует увеличению скорости химических реакций между адсорбированными молекулами и веществом пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ пористости атомистических кластеров пленок диоксида кремния. Кластеры получены с использованием развитого ранее метода атомистического моделирования процесса роста тонких пленок.

Найдено, что размер пор и их концентрация растут с уменьшением энергии осаждаемых атомов. В случае высокоэнергетического напыления в пленке SiO₂ практически нет пор, характерный размер которых превышает 0.2 нм. В случае низкоэнергетического напыления поры, способные вместить атомы и малые молекулы, занимают до нескольких процентов объема. Размер пор при низкоэнергетическом напылении достигает нескольких нанометров.

В случае низкоэнергетического напыления увеличение температуры подложки с 300 до 500 К приводит к уменьшению общего объема пор. Отжиг низкоэнергетических пленок также приводит к уменьшению пористости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-11-00409).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mochizuki K., Namihira Y., Kuwazura M., Iwamoto Y. // *IEEE J. of Quantum Electronics*. 1984. **20**, N 7. P. 694.
2. Khosravian A., Dehghani M., Paziroteh M. et al. // *Int. J. of Hydr. Energy*. 2018. **43**, N 5. P. 2803.
3. Vitiello M., Lopez N., Illas F., Pacchioni G. // *The J. of Phys. Chem. A*. 2000. **104**, N 20. P. 4674.

4. Григорьев Ф. В., Сулимов В. Б., Тихонравов А. В. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2018. № 3. С. 74. (Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2018. **73**, N 3. P. 310.)
5. Grigoriev F. V., Sulimov A. V., Kochikov I. V. et al. // *Int. J. of High Perf. Comp. Appl.* 2015. **29**, N 2. P. 184.
6. Grigoriev F. V., Sulimov A. V., Katkova E. V. et al. // *J. of Non-Cr. Sol.* 2016. **448**. P. 1.
7. Grigoriev F. V., Katkova E. V., Sulimov A. V. et al. // *Opt. Mat. Exp.* 2016. **6**. P. 3960.
8. Abraham M. J., Murtola T., Schulz R. et al. // *Software X*. 2015. N 1–2. P. 19.
9. Kirova E. M., Norman G. E., Pisarev V. V. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018. **92**. P. 1865.
10. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V. L., Opanasenko V. «Lomonosov» Supercomputing at Moscow State University. In *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale* (Chapman & Hall/CRC Computational Science). pp. 283–307. Boca Raton, USA, CRC Press, 2013.
11. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Molec. Graphics*. 1996. **14**. P. 33.
12. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. **68**, N 3. P. 441.
13. Allinger N. L. // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1976. **13**. P. 1.
14. Mysen B. O., Richet P. // *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure*. 2005. **10**. P. 560.
15. Kohara S. et al. // *Phys. Rev. B*. 2010. **82**. 134209.
16. Kohara S., Akola J., Morita H. // *PNAS*. 2011. **108**, N 36. P. 14780.
17. Shannon R. D. // *Acta Crystallographica*. 1976. **A32**. P. 751.
18. Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. // *Proc. SPIE. Photonics, Devices, and Systems VII*. 2017. 106030F (1 December 2017)
19. Grigoriev F. V., Basilevsky M. V., Gabin S. N. et al. // *J. of Phys. Chem. B*. 2007. **111**, N 49. P. 13748.
20. Grigoriev F. V., Gabin S. N., Romanov A. N., Sulimov V. B. // *J. of Phys. Chem. B*. 2008. **112**, N 48. P. 15355.

Dependence of the Thin Films Porosity On the Deposition Conditions: Results of the Molecular Dynamics Simulation

F. V. Grigoriev^a, V. B. Sulimov, A. V. Tikhonravov

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

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

Dependence of the thin films porosity on substrate temperature and deposition energy is studied using the classical atomistic simulation. It is revealed that pore dimensions increase with the decrease of the energy of deposited atoms. In the case of low-energy deposition up to several percents of cluster volume are available for atoms and small molecules having van der Waals radii less than 0.2 nm. Dimensions of pores can achieve several nanometers. The growth of substrate temperature from 300 to 500 K results in the decrease of porosity. Structural properties of deposited films vary insignificantly with the variation of energy distribution of deposited atoms if the average energy is fixed.

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

PACS: 81.15.Aa.

Received 19 October 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2019. **74**, No. 2. Pp. 171–175.

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. лаб.; 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.