## МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

### Григорьев Федор Васильевич

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК, ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Специальность 05.13.18 - Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

#### ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

Сулимов Владимир Борисович, д. ф. - м. н., заведующий лабораторией вычислительных систем и прикладных технологий программирования НИВЦ МГУ имени М. В. Ломоносова.

Москва - 2019

#### Аннотация

Тонкие пленки — основной структурный элемент многослойных оптических покрытий, широко применяющихся в бытовых и промышленных оптических и оптоэлектронных устройствах. Характеристики тонких пленок, важные с точки зрения их практического использования, существенно зависят от технологических параметров процесса напыления пленок. Экспериментальное исследование этих зависимостей требует проведения разнообразных и довольно дорогостоящих научных экспериментов. В то же время большой прогресс в развитии вычислительных средств в последние десятилетия открывает новые перспективы в использовании математического моделирования с целью изучения зависимостей свойств пленок от условий их изготовления.

В рамках диссертационной работы проведено комплексное математическое моделирование процесса напыления тонких пленок, разработаны численные методы и реализующие их программы для расчета характеристик пленок, важных с точки зрения их практического применения. Математическое моделирование проведено в приближении классической молекулярной динамики, в рамках которой каждый атом рассматривается как классическая частица с заданной массой, движущаяся согласно законам Ньютона в соответствии с заданным выражением для потенциальной энергии межатомного взаимодействия. В рамках моделирования описывается процесс роста напыляемых пленок в зависимости от параметров напыления – плотности потока осаждаемых атомов, распределения осаждаемых атомов по величине и направлению их начальных скоростей, температуры подложки, состава атмосферы в вакуумной камере. Разработанные численные методы позволяют рассчитать структурные и механические свойства напыленных тонких пленок - профили плотности по толщине пленки, структурные неоднородности, концентрацию и геометрию точечных дефектов, влияющих на оптические свойства, пористость, поверхностную шероховатость, статистику структурных колец, напряжения, возникающие в процессе напыления вследствие различий свойств подложки и пленки и др.

В качестве конкретного материала для математического моделирования выбран диоксид кремния, использующийся в многослойных оптических покрытиях в качестве материала с низким показателем преломления. Разработанные численные методы применены к расчету структурных и механических свойств тонких пленок диоксида кремния в зависимости от технологических параметров процесса напыления. Проведено комплексное моделирование влияния отжига пленки на их структурные и механические свойства. Проведено моделирование роста высокопористых пленок с низким показателем преломления, применяемых для конструирования антибликовых покрытий в объективах оптических устройств.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

введение	7
ГЛАВА 1. СХЕМА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА	
НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ	
ПЛЕНОК	18
§1.Моделирование тонкопленочных материалов и тонких	пленок
(обзор)	18
1.1.Методы моделирования	
1.1.1.Входные данные	19
1.1.2.Классическая молекулярная динамика и метод Монте-Карло	20
1.1.3.Кинетический метод Монте-Карло	24
1.1.4.Квантовые методы	25
1.1.5.Другие методы моделирования	26
1.1.6.Многомасштабное моделирование	27
1.2.Программное обеспечение для моделирования тонких пленок	28
1.3.Структурные свойства	29
1.4. Механические свойства	33
1.5.Оптические и электронные свойства	34
§ 2.Схема молекулярно-динамического моделирования напыления тонких пленок.	35
2.1. Экспериментальные условия приготовления тонких пленок. Выбор объекта	
моделирования. Выделение области атомистического моделирования	35
2.2.Параматеризация силового поля DESIL	38
2.3.Подготовка подложки	50
2.4.Взаимодействие одиночного атома с подложкой	52
2.5. А пропитм моленирования	50

2.6.Программная реализация алгоритма моделирования. Численная эффективность60
2.7. Моделирование напыления тонких пленок с использованием программы
LAMMPS63
§ 3.Заключение к Главе 171
ГЛАВА 2.СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
§ 1.Профиль плотности
§ 2.Пористость
§ 3.Шероховатость
§ 4.Статистика структурных колец
§ 5.Влияние наночастиц на структуру пленки
§ 6.Экспериментальное сравнение показателей преломления стекла и пленки112
§ 7.Заключение к Главе 2
ГЛАВА З.МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА119
§ 1.Механические напряжения в тонких пленках
§ 2.Расчет механических потерь
§ 3.Заключение к Главе 3
ГЛАВА 4.МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСТ-ПРОЦЕССИНГА136
§ 1.Термический отжиг
§ 2.Комбинированное воздействие температуры и давления146
§ 3.Заключение к Главе 4
ГЛАВА 5.ПЛЕНКИ С НИЗКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ150
§ 1.Структура слоя с низким показателем преломления
§ 2.Структура переходного слоя
§ 3.Показатель преломления переходного слоя
§ 4.Отжиг слоев с чередующейся плотностью
8 5 Напыление с альтернированием угла

§ 6.Заключение к Главе 5	174
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	176
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	183
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	199
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	204
БЛАГОДАРНОСТИ	205

#### ВВЕДЕНИЕ

Многослойные обеспечивающие Актуальность. покрытия, пропускание, отражение и поглощение света в заданном диапазоне длин волн, широко применяются в оптических и оптоэлектронных устройствах, как бытовых, так и промышленных. Такие покрытия представляют собой последовательности тонких плоскопараллельных слоев, каждый толщиной до сотен нанометров, наносимых на поверхности оптических элементов напылением в вакуумной камере [1]. В настоящее время используются различные методы напыления, среди которых широкое распространение приобретают высокоэнергетические процессы напыления материалов, в которых энергия осаждаемых составляет нескольких эΒ ДО нескольких десятков эВ [1, 21. атомов OT Высокоэнергетические методы, к которым относятся ионное-лучевое распыление (ionbeam sputtering), напыление с ионным ассистированием (ion-assisted deposition), магнетронное распыление (magnetron sputtering) и другие, позволяют получить наиболее качественные слоистые покрытия [2].

Выбор оптимальных параметров процесса напыления - плотность потока, температура подложки, энергия напыляемых частиц, угловое распределение частиц в потоке – имеет существенное значение для развития технологий создания многослойных оптических покрытий, и в настоящее время требует дорогостоящих натурных экспериментов. В связи с этим для исследования физико-химических процессов, протекающих в вакуумной камере и сопровождающих рост пленок, представляется целесообразным использование методов математического моделирования. Наиболее фундаментальным уровнем моделирования процессов напыления является атомистический, в котором каждый атом растущей пленки рассматривается явным образом. Атомистический уровень позволяет описать взаимодействие осаждаемых атомов с подложкой и пленкой, образование и разрыв химических связей на поверхности пленки, процессы релаксации структуры, формирование точечных дефектов и структурных неоднородностей, влияющих на оптические свойства, рассчитать профили плотности по толщине пленки, толщину переходных слоев между подложкой и пленкой, пленкой и газом в вакуумной камере, поверхностную шероховатость, и другие структурные параметры. Могут быть рассчитаны механические характеристики, среди которых важную роль играют компоненты тензора напряжений, возникающих в процессе напыления из-за разности свойств подложки и пленки. Могут быть определены зависимости структурных и механических свойств напыляемых пленок от технологических параметров напыления.

Степень разработанности темы. К настоящему моменту уже накоплен некоторый опыт применения атомистических методов для моделирования процесса напыления тонких пленок, (см. обзор [3] и ссылки там). В то же время технологии суперкомпьютерных вычислений пока применяются слабо при таком моделировании, хотя уже сегодня при использовании классических атомистических подходов, таких как молекулярная динамика и метод Монте-Карло, в многопроцессорном режиме возможно моделирование роста пленки до технологической толщины - порядка четверти длины волны видимого света, - что позволяет исследовать формирование крупномасштабных элементов структуры, влияющих на оптические свойства пленок, рассчитывать такие характеристики, как шероховатость, напряжения и др. При сохранении темпов развития технологий суперкомпьютерных вычислений в ближайшие годы станет возможным атомистическое моделирование многослойных оптических покрытий с кластерами, характерный размер которых соответствует реальной толщине многослойных покрытий. Более подробно используемые к настоящему времени методы математического моделирования напыления пленок и пленкообразующих материалов, а также достигнутые результаты изложены в §1 Главы 1.

**Объект и предмет исследований.** Объектом диссертационной работы являются тонкие пленки, предметом исследования – их свойства.

Методология диссертационной работы. Методология основана на разработке и использовании существующих методов математического моделирования и численных методов при исследовании процесса роста тонких пленок и расчете их характеристик. Созданы математические методы расчета структурных и механических свойств тонких пленок, а также разработаны реализующие их численные методы и программы, ориентированные на использование современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента. С использованием этих методов проведено моделирование процесса напыления тонких пленок диоксида кремния, а также проведен расчет их структурных и механических свойств.

#### Цели диссертационной работы:

- 1. Разработка методов математического моделирования процесса напыления тонких пленок, ориентированных на использование современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента.
- 2. Разработка численных методов расчета структурных и механических свойств тонких пленок с использованием атомистических кластеров, полученных в результате моделирования процессов напыления. Разработка комплекса программ, реализующего численные методы с использованием современных суперкомпьютерных технологий.
- 3. Проведение комплексного математического моделирования структурных и механических свойств тонких пленок в зависимости от технологических параметров процесса напыления.

#### Основные задачи.

1. Разработка математического метода процесса напыления тонкой пленки в вакуумной камере, включающего источник осаждаемых атомов, подложку, описание взаимодействия напыляемых атомов с подложкой и

- ранее напыленными слоями пленки, описание термодинамических параметров, при которых происходит рост пленки.
- 2. Разработка математического метода расчета взаимодействия между атомами в области моделирования. Определение характерных размеров области моделирования с учетом поставленной цели расчета структурных и механических свойств тонких пленок. Определение граничных условий моделирования, воспроизводящих технологические условия процесса напыления тонких пленок. Программная реализация математического метода с учетом использования современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента.
- 3. Создание математических методов расчета следующих структурных характеристик по результатам комплексного моделирования процесса напыления тонких пленок:
  - профили плотности вдоль толщины растущей пленки;
  - концентрация точечных дефектов;
  - поверхностная шероховатость;
  - пористость;
  - статистика структурных колец;
  - толщина переходных слоев;
  - положение пиков радиальной функции распределения;
  - параметры, характеризующие геометрию химических связей в растущей

#### пленке.

- 4. Создание математических методов расчета следующих механических характеристик:
  - объемный модуль упругости;
  - модуль Юнга;

- диагональные компоненты тензора напряжений;
- механические потери при периодическом внешнем воздействии на пленку.
- Создание математического метода для описания пост-процессинга напыленной пленки: температурного отжига и комбинированного воздействия температуры и давления.
- 6. Создание математического метода для описания формирования пленок с высокой пористостью и низким показателем преломления при напылении потоком атомов, ориентированным под большим углом к нормали к поверхности подложки.
- 7. Проведение комплексного математического моделирования зависимости свойств тонких пленок от параметров напыления с использованием современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента.
- 8. Сравнение выявленных зависимостей свойств пленок от технологических параметров процесса напыления с экспериментальными результатами.

#### Положения, выносимые на защиту:

- 1. Математическое моделирование напыления тонких пленок на масштабах 10 100 нм с использованием суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента и учитывающее основные технологические параметры процесса напыления (плотность потока осаждаемых атомов, их распределение по скоростям, температуру подложки), а также возможность проведения постпроцессинга пленок: отжига и комбинированного воздействия температуры и давления.
- 2. Численный метод расчета энергии межатомного взаимодействия в тонких пленках диоксида кремния, воспроизводящий структурные параметры стеклообразного диоксида кремния (плотность, положение пиков радиальной

- функции распределения, геометрию структурных тетраэдров), и позволяющий проводить моделирование кластеров, содержащих до нескольких миллионов атомов.
- 3. Численные методы расчета структурных и механических свойств (пористости, шероховатости, статистики колец, механических напряжений) атомистических кластеров тонких пленок на масштабах 10 100 нм.
- 4. Результаты комплексного моделирования зависимости механических и структурных свойств пленок диоксида кремния от параметров напыления.
- 5. Результаты комплексного моделирования высокопористых пленок диоксида кремния, полученных напылением потоком атомов, почти параллельным поверхности подложки, glancing angle deposition (GLAD).
- 6. Верификация математического метода напыления высокопористых тонких пленок путем сравнения их рассчитанных и экспериментальных структурных характеристик.
- 7. Верификация численных методов расчета структурных и механических свойств тонких пленок диоксида кремния путем сравнением рассчитанных и экспериментальных величин в зависимости от условия напыления: плотность, пористость, шероховатость, статистика структурных колец, модуль Юнга, напряжения.

#### Научная новизна работы заключается в следующем:

- 1. Впервые разработан комплекс математических методов, предназначенных для расчета структурных и механических свойств атомистических кластеров тонких пленок на масштабах порядка 100 нм с использованием современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента.
- 2. Впервые методом классической молекулярной динамики проведено математическое моделирование роста тонких пленок диоксида кремния с

толщинами до 100 нм, что соответствует технологически значимым толщинам слоев оптических покрытий, используемых в оптических и оптоэлектронных устройствах. Рассчитаны структурные параметры пленок: плотность, концентрации дефектов, длина связи, валентные углы, статистика структурных колец, шероховатость.

- 3. Впервые проведено комплексное математическое моделирование структуры высокопористых тонких пленок, формирующихся напылением потоком направленным почти параллельно подложке (glancing angle атомов, deposition, GLAD). Показано, что высокоэнергетическое напыление приводит к формированию наклонных раздельных колонн толщиной 10-20 нм, что согласуется с экспериментальными данными. При уменьшении угла между потоком атомов и нормалью к поверхности подложки толщина колонн и расстояния между колоннами уменьшаются. Рост температуры подложки вызывает фрагментарное слияние ближайших наклонных колонн. Аналогичный эффект оказывает и отжиг. Средняя плотность GLAD-пленок примерно вдвое меньше плотности нормально осажденных пленок, что приводит к уменьшению показателя преломления до 1.2÷1.3 с 1.48 (пленка, полученная нормальным осаждением), что в интервале экспериментальных значений.
- 4. Впервые с использованием математического моделирования исследована пористость пленок диоксида кремния в зависимости от условий напыления и от параметров пост-процессинга. Показано, что при напылении атомами с высокой энергией (10 эВ) в пленке диоксида кремния концентрация пор с радиусом более 0.2 нм не превышает 10<sup>-3</sup>% объема пленки. При напылении атомами с низкой энергией (0.1 эВ) суммарный объем пор, вмещающих

- атомы и малые молекулы, составляет несколько процентов от объема пленки.
- 5. Впервые методами математического моделирования с использованием современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента проведено исследование влияния технологических параметров процесса напыления на напряжения, возникающие в пленке при ее росте. При всех значениях параметров напыления возникает напряжение сжатия (compressive stress), абсолютная величина которого уменьшается с ростом толщины пленки. Та же тенденция наблюдается при росте температуры подложки и увеличении температуры подложки.
- 6. Разработан и применен к диоксиду кремня численный метод расчета статистики структурных колец, ориентированный на использование в атомистических кластерах с характерным размером десятки нанометров. Численный метод основан на использовании метода Монте-Карло, позволяющего аппроксимировать точную функцию, характеризирующую статистику колец, эмпирической, что необходимо для атомистических кластеров с размером, превышающим несколько нанометров.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлена широким применением тонких пленок как основного структурного элемента многослойных оптических покрытий, широко используемых в современных оптических и оптоэлектронных устройствах. Разработанные математические методы позволяют исследовать зависимости структурных и механических свойств пленок, важных с точки зрения практического использования, от технологически параметров процесса напыления (температура подложки, энергия напыляемых атомов, угловое распределение скоростей напыляемых атомов и др.). Такие исследования позволяют частично заменить натурные

эксперименты численными на основе использования современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента.

Личный вклад автора. Все приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо в сотрудничестве. Во всех работах, выполненных в сотрудничестве, автору в равной степени принадлежит постановка задачи и ее формулировка в терминах, допускающих проведение математического моделирования. Автор разработал математические методы, ориентированные на использование современных суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента определяющие научную новизну исследования. Автор лично разрабатывал алгоритмы математических методов и реализовывал их в виде программ и управляющих скриптов. В совместных публикациях соавторами выполнена следующая работа: Сулимов В. Б. и Тихонравов А.В. – формулировка проблем, обсуждение результатов, редактирование текстов, Сулимов А.В. – поддержка работы программ на СКЦ МГУ им. М. В. Ломоносова, Горох А.А. – поддержка работы программы МД моделирования «Lampps», Лагутин Ю. С., Лагутина А.А. – поддержка работы программы визуализации VMD, Каткова Е. В. – написание программы расчета концентрации дефектов, Кочиков И.В. – участие в обсуждении метода МД моделирования напыления тонки пленок, Кондакова О.А. – участие в обсуждении результатов и подготовке статей к печати, Zhang J., Cheng X. и Wang Z. – участие в обсуждении влияния наночастиц на свойства пленок. Basilevsky M.V. и Romanov A.N. – обсуждение результатов МК моделирования свойств малых молекул Gabin S.N. – поддержка программы визуализации поверхности молекул.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных результатов основывается на использовании апробированных и известных моделей, методов и уравнений молекулярной динамики, подтверждается воспроизведением при моделировании известных экспериментальных структурных и механических характеристик стеклообразного диоксида кремния, прямой экспериментальной проверкой

предсказанных свойств напыленных тонких пленок, а также сравнением результатов проведенных численных экспериментов с результатами моделирования и экспериментов, известными из литературы.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на устных и стендовых докладах на следующих международных и российских конференциях, а также на семинарах: международная конференция по нанофотонике и метаматериалам MENANANO-2018, Сочи, 2018; международные конференции общества оптики и фотоники SPIE 2015, Jene, Germany; 2017, Prague, Czech Republic; 2018, Frankfurt am Main, Germany; всероссийская школа-конференция Фундаментальные основы атомистического моделирования, Новый Афон, Абхазия, Республика Абхазия, 2017, 2019; международная конференция американского оптического общества, Optical Interference Coatings (OIC) 2016, Tuscon, USA; Международная конференция "Суперкомпьютерные дни в России 2016", Москва, Россия, 2016; 4-я Всероссийская научно-техническая "Суперкомпьютерные технологии", Геленджик, 2016; конференция Россия, Ломоносовские чтения-2016, секция вычислительной математики и программирования, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова; семинар группы В.В. Брагинского, физический факультет ΜГУ им. M.B. Ломоносова, 2017; Международная конференция "Математическое моделирование в физических науках", август 26-29, 2019, Братислава, Словакия; всероссийская конференция «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента», Черноголовка, 2019; семинар Математические модели и численный эксперимент, НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова, научн. рук. - д.ф.м.н., профессор А.В. Тихонравов, 2013, 2019; семинар Лаборатория суперкомпьютерных методов в физике конденсированного состояния МФТИ, руководители д.ф.-м.н., профессор Г.Э. Норман, д.ф.-м.н., профессор В.В. Стегайлов, 2019; семинар лаборатории химической кибернетики, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, научн. рук. д.х.н., профессор А.В. Немухин, 2019; семинар кафедры математики, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, научн. рук. - д.ф.-м.н., профессор Н. Н. Нефедов, 2019; семинар кафедры физической электроники, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, научн. рук. - д.ф.-м.н., профессор В. С. Черныш, 2019.

Публикации автора по теме диссертации в изданиях индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и РИНЦ. По теме работы опубликовано 30 работ в изданиях, индексируемых в РИНЦ, из них 22 в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и (или) Web of science, из них 6 статей в журналах из первого квартеля Q1.

Структура и объём диссертации. Работа состоит из Введения, пяти глав и Заключения. Объем диссертации составляет 206 страниц, 79 рисунков и 18 таблиц. Список литературы состоит из 168 наименований.

# ГЛАВА 1. СХЕМА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

# §1.Моделирование тонкопленочных материалов и тонких пленок (литературный обзор)

Первые работы по моделированию роста тонких пленок были выполнены более 30 лет назад [4,5]. В этих работах осаждаемые атомы рассматривались как двумерные жесткие диски, а подложка была представлена в виде полосы, состоящей из тех же дисков, что и осаждаемые атомы. Несмотря на очевидную схематичность, эта модель оказалась способна качественно описать некоторые структурные особенности растущих пленок, в частности – формирование отдельных столбчатых структур.

Co наибольшее развитие получили временем атомистические методы моделирования как процесса напыления, так и пленкообразующих материалов [6-8]. Эти методы подразделяются на классические и квантовые. В классических методах атомы рассматриваются как частицы с заданной массой, взаимодействующие друг с другом в соответствии с заданным выражением для потенциальной энергии. Координаты атомов меняются согласно законам Ньютона (молекулярная динамика, МД) или выбранной схеме перехода из начального состояния в конечное, как правило, это схема Метрополиса (метод Монте-Карло, МК) [9]. Квантовые методы основаны на решении в адиабатическом приближении многочастичного уравнения Шредингера для системы взаимодействующих электронов и ядер, причем электроны валентных оболочек, как правило, рассматриваются явным образом, а электроны внутренних с использованием псевдопотенциала.

Моделируемые пленки представляются микроскопическими атомистическими кластерами. Число атомов в этих кластерах и размеры кластеров в значительной степени зависят от вычислительной сложности методов моделирования. Самый фундаментальный

и в то же время сложный с вычислительной точки зрения уровень квантовой химии (КХ) способен обеспечить расчет оптических и электронных свойств малых кластеров, состоящих не более чем из нескольких сотен атомов. Следует отметить, однако, что повышение эффективности квантово-химических программ неуклонно увеличивает эту границу, и, например, программа CRYSTAL-17 [10] в состоянии работать с периодическими системами, содержащими до 14000 атомов в элементарной ячейке, используя более 30000 вычислительных ядер.

Классические подходы обеспечивают расчет структурных и механических параметров тонких пленок, но в то же время они имеют ограниченный потенциал в расчетах оптических свойств, поскольку взаимодействие света с веществом требуется описывать на квантовом уровне.

В настоящем обзоре рассмотрено применение вышеупомянутых классических методов к моделированию тонких пленок, программы, реализующие эти методы, а также результаты расчетов структурных, механических и оптических характеристик тонких пленок и тонкопленочных материалов.

#### 1.1.Методы моделирования

#### 1.1.1 Входные данные для моделирования

При моделировании роста тонких пленок классическими методами в качестве входных используются следующие данные [6,7]: параметры, характеризующие поток осаждаемых атомов, давление, температура и состав остаточного газа в камере, параметры подложки – материал, структура, температура и т. д. К сожалению, такие важные входные данные, как распределение энергии и скорости осаждаемых атомов, плотность потока в настоящее время напрямую не измеряются для большинства

технологических процессов производства тонких пленок и могут быть оценены, как правило, только в среднем.

Существует два способа решения этой проблемы. Первый основан на разработке многомасштабных моделей [11], способных моделировать взаимодействие ионного пучка с мишенью и результирующего распределения энергии и скорости атомов, выбитых из мишени и движущихся к подложке. Второй способ - исследование зависимости результатов моделирования от различных параметров процесса осаждения. В этом случае характерные значения параметров осаждения следует брать из интервалов, которые типичны для тех методов осаждения, которые моделируются. Например, для низкоэнергетических методов осаждения, таких как тепловое испарение [1], характерные значения энергии осаждаемых частиц должны быть взяты равными около 0.1 эВ, а для высокоэнергетических методов, таких как распыление с помощью ионного пучка (ion beam sputtering, IBS), энергия распыленных и осаждаемых на подложку атомов может достигать несколько десятков эВ [1,2].

#### 1.1.2. Классическая молекулярная динамика и метод Монте-Карло

В рамках атомистических (full-atomistic) методов каждый атом кластера моделирования рассматривается как классическая частица, взаимодействующая с другими классическими частицами в соответствии с выбранными выражениями для потенциальной энергии межатомного взаимодействия. В случае молекулярной динамики (МД) атомы растущей пленки движутся соответственно законам Ньютона. В случае метода Монте-Карло (МК) координаты атомов меняются в соответствии со схемой Метрополиса [12]. С использованием методов МД и МК на современных высокопроизводительных компьютерах могут выполняться численные эксперименты с кластерами, имеющими характерный размер порядка 100 нм, и содержащими несколько миллионов атомов [13]. Временные интервалы моделирования методами МД и МК

ограничены десятками наносекунд, и по этой причине эти методы не подходят для моделирования таких длительных процессов, как поверхностная диффузия. Для решения этой проблемы в последние годы была развита комбинированная техника МД и МК, обеспечивающая существенное ускорение моделирования [14]. В перспективе эта техника может применяться для моделирования роста оптических покрытий.

Методы МД и МК применительно к моделированию осаждения тонких пленок реализуются в пошаговых процедурах, состоящих, как правило, из следующих этапов [6-8]:

- 1. Подготовка подложки. В качестве подложки используются как кристаллические [6-8], так и стеклообразные или аморфные структуры [15-21]. Для получения стеклообразной подложки из кристаллической структуры может быть использована процедура расплава кристалла и последующего охлаждения [19].
- 2. Осаждаемые атомы размещаются над подложкой. Их координаты задаются случайным образом в некотором интервале. При этом на координаты накладываются ограничения с целью избежать слишком малых расстояний в начальном положении между центрами атомов подложки и осаждаемых атомов, а также между осаждаемыми атомами (Рис.1). Начальные скорости направлены к подложке в соответствии с угловым распределением скоростей осаждаемых атомов. Значения скоростей задаются в соответствии с выбранным распределением энергии осаждаемых частиц: либо дискретным [7, 15-21], либо непрерывным [11].
- 3. Моделирование МД (МК) начинается с описанной стартовой конфигурации. На этом этапе моделирования, как правило, используется термодинамический ансамбль NVT (постоянное число частиц, объем и температура) с периодическими граничными условиями. Также используется ансамбль NVE (постоянное количество частиц, объем и энергия) для установления равновесия перед моделированием в рамках ансамбля NVT [11, 7].

4. Шаги 2 и 3 повторяются до тех пор, пока возрастающая толщина пленки не достигнет заданного значения.

Эта схема была применена к моделированию роста пленок диоксида кремния [6,7,15-19], а также диоксида титана [8] и других материалов [22].

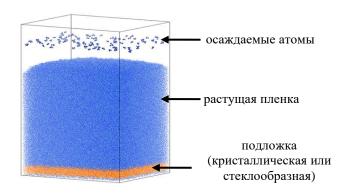


Рисунок 1. Структура области моделирования.

Выбор силового поля, описывающего межатомные взаимодействия, является одним из ключевых вопросов классического атомистического моделирования. Обычно для моделирования тонких пленок используют двухчастичные силовые поля [23-27]. В этом случае потенциальная энергия системы представляется в виде суммы членов, зависящих от расстояний между парами взаимодействующих атомов. Выражение для потенциальной энергии состоит из двух слагаемых, описывающих электростатическое взаимодействие и взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Как правило, первое слагаемое рассчитывается в приближении кулоновского взаимодействия точечных зарядов, центрированных на атомах. Для взаимодействия Ван-дер-Ваальса используется потенциал Морзе [28] для диоксида кремния в [29,23,24,30] и для TiO<sub>2</sub> [31], потенциал Леннарда-Джонса для диоксида кремния [15-19], а также для пленок Si-(ZrCu) [32]. В [22] парный ионный потенциал был применен к исследованию осаждения тонкой пленки Mg-Al-O.

Также использовались и более сложные, многочастичные потенциалы [33-36] для моделирования процесса осаждения [21]. Поляризационные потенциалы были предложены для моделирования напыления кластеров  $Ti_xO_y$  с энергией осаждаемых атомов до 40 эВ на подложку из рутила [37,38].

Параметры силовых полей определяются либо из квантовохимических расчетов [39-41], либо подбираются таким образом, чтобы воспроизводить известные из эксперимента параметры конденсированной фазы. В [42] силовое поле, основанное на квантовохимических расчетах уровня ab initio, было применено для моделирования образования пленки Ni на подложке из диоксида кремния.

В последнее десятилетие развивается универсальное силовое поле ReaxFF, основанное на параметризации квантовохимических вычислений методом функционала плотности (density functional theory, DFT) [43-45]. ReaxFF имеет функциональную форму, позволяющую описывать образование и разрыв химических связей в терминах параметра порядка связи, зависящего от межатомных расстояний. Поскольку формирование связей компонентом процесса ReaxFF является важным роста пленки, выглядит многообещающим для моделирования процессов осаждения. Однако применение ReaxFF для моделирования кластеров размером 10-100 нм вследствие сложной функциональной формы силового поля требует слишком больших вычислительных ресурсов.

В МД моделировании процесса роста тонких пленок обычно используются следующие параметры, на примере диоксида кремния [15-20]: шаг по времени МД-моделирования составляет 0.5 фс, продолжительность одного цикла осаждения (шаг 3 в алгоритме, описанном в этом разделе) 4-6 пс для моделирования в NVT ансамбле. Продолжительность моделирования в ансамбле NVE равна 1 пс [7]. Термостат Берендсена [46] используется для поддержания постоянной температуры в области моделирования. Электростатическая составляющая межатомной энергии рассчитывается с использованием метода РМЕ (particle mesh Ewald) [47].

#### 1.1.3.Кинетический метод Монте-Карло

Кинетический метод Монте-Карло (кМК) ориентирован на моделирование долговременных или редких процессов. С использованием алгоритмов кМК возможно моделировать процессы продолжительностью в сотни и тысячи секунд в кластерах, состоящих из миллионов атомов [48,49].

Для использования кМК необходимо задать скорости переходов между начальными и конечными состояниями системы. Величины скоростей должны быть получены из результатов моделирования с использованием других методов, таких как МД и МК, описанных в разделе 1.1.2.

Метод кМК недостаточно точен для описания быстрых процессов, таких как столкновения высокоэнергетического осажденного атома с подложкой и пленкой, но подходит для моделирования длительных процессов, таких как диффузия осаждаемых атомов в поверхностных слоях растущей пленки. Метод кМК был применен для моделирования роста тонких пленок Сu [50,51]. Диффузия атомов в поверхностных слоях учитывалась в рамках модели, развитой в [50,51]. Для расчета потенциальной энергии межатомного взаимодействия использовался потенциал Морзе с параметрами, полученными в [52,29]. Зависимость плотности пленки от температуры подложки исследовалась в [50]. Многомасштабный подход, включающий моделирования методом кМК, был разработан в [11] и применен для моделирования осаждения тонких пленок ТіО<sub>2</sub>. Исследованы зависимости плотности и шероховатости от количества осаждаемых атомов. Максимальное количество осаждаемых атомов в этих численных экспериментах достигало двух миллионов.

В [53] метод кМК и классической МД использовался для моделирования высокопористых анизотропных пленок диоксида титана. На основе атомистических структур, полученных методами МД и кМК, определены основные компоненты

показателя преломления пленки диоксида титана. Рассчитанная разность величин показателя преломления в случае МД ближе к экспериментальной, чем в случае кМК.

#### 1.1.4. Квантовые методы

Квантово-химические (КХ) методы используются для моделирования оптических и электронных свойств тонкопленочных материалов, хотя сам процесс напыления пленок квантовыми методами не моделировался. Поскольку для КХ моделирования требуются существенные вычислительные ресурсы, размеры кластера моделирования значительно меньше, чем в случае моделирования классическими методами МД и МК (Рис. 2). Положения атомов в ячейке моделирования должны быть оптимизированы перед вычислением оптических и электронных параметров.

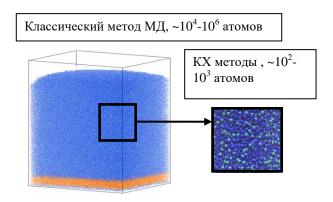


Рисунок 2. Области моделирования классическими и квантовыми методами.

В [11] КХ методы использовались для расчета оптических свойств пленок диоксида титана, кластеры которых были получены методом классической МД. Стехиометрическую структуру кластера TiO<sub>2</sub>, включающую 96 атомов, получали из осажденной пленки. Моделирование было выполнено с использованием пакета VASP [54]. Электронная корреляция и обменное взаимодействие учитывались в рамках теории

функционала плотности [55] на уровне приближения РВЕ [56. и гибридного функционала НЅЕ06 [57]. В диапазоне длин волн 500-600 нм рассчитанные значения показателя преломления кластера из 96 атомов превышают экспериментальные значения показателя преломления пленки TiO<sub>2</sub>, полученной высокоэнергетическим напылением, на 0.2-0.15. В [58] для расчета величины запрещенной зоны, положения верхней занятой орбитали и нижней свободной (НОМО-LUMO), а также и электронной плотности кластеров TiO<sub>2</sub> использовался метод DFTB. В [59] с использованием программы VASP методом функционала плотности в приближении HSE06 [60] рассчитывалось влияние дефектов на плотность электронных состояний нанокристаллов TiO<sub>2</sub> в запрещенной зоне и на ее краях.

В [61] приведены результаты моделирования с использованием программы VASP электронных свойств пленкообразующих материалов  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Ti_x$ , $Si_{1-x}O_2$ ,  $Ti_x$ , $Hf_{1-x}O_2$ ,  $Ti_x$ , $Zr_{1-x}O_2$  в рамках функционала плотности с различными приближениями. Для каждого материала обсуждаются совпадение и отклонение рассчитанных и экспериментальных свойств.

### 1.1.5 Другие методы моделирования

В работе [62] предложен метод моделирования, названный дискретным, в рамках которого растущая пленка описывается как геометрически упорядоченный набор ячеек, которые могут быть пустыми или заняты атомами. Этот метод подходит для моделирования кристаллической подложки и кристаллических пленок. В простейшем случае случайного осаждения без диффузии модель имеет аналитическое решение [62], предсказывающее неограниченный рост шероховатости поверхности с увеличением количества осаждаемых атомов.

В [63] было проведено моделирование роста тонкой пленки  $SiO_2$  в предположении, что окисление кремния на поверхности пленки можно описать в терминах броуновского

движения (трехмерного случайного блуждания) атомов кислорода. Вероятность перехода атомов кислорода из одного локального минимума в другой рассчитывалась как ехр (- E/(k<sub>B</sub>T)), где Е - энергия активации перехода из одного локального минимума в другой. Переход выполнялся, если вероятность была больше, чем случайное значение в интервале [0; 1]. Эта схема близка к алгоритму Метрополиса, который широко используется в моделировании методом МК. По результатам моделирования предложена модель роста пленки, в рамках которой толщина пленки зависит от времени окисления по степенному закону, что согласуется с экспериментальными данными.

Зависимость толщины пленки наноструктурированного TiO<sub>2</sub> от условий осаждения была изучена с помощью искусственной нейронной сети (ANN) [31]. ANN использовали для определения взаимосвязи между параметрами осаждения и свойствами осажденной пленки. Структура диоксида титана моделировалась с помощью атомистического кластера, содержащего 24000 атомов. Профили поверхности растущей пленки, полученные при МД моделировании, согласуются с экспериментальными. Автор [31] пришел к выводу, что применение ANN в сочетании с моделированием методом МД позволяет сократить количество натурных экспериментов.

#### 1.1.6. Интерфейс между различными уровнями многомасштабного моделирования

Технологические процессы роста тонких пленок характеризуются различными временными и пространственными масштабами. Атом, выбитый из мишени, движется до подложки, при этом испытывая редкие соударения с атомами остаточного газа в вакуумной камере. Характерные времена этого процесса, в зависимости от скорости атома, составляют  $10^{-3}$  - $10^{-6}$  с, характерные размеры — порядка метра. В то же время быстрые процессы, возникающие при взаимодействии высокоэнергетического атома с атомами подложки (передача кинетической энергии атомам подложки, термализация

области соударения, образование химических связей) протекают в течение временных интервалов от нескольких фемтосекунд до нескольких пикосекунд в областях с характерным размером порядка нанометра.

Идея многомасштабного моделирования заключается в использовании различных методов для моделирования процессов, характеризующихся существенным различиями пространственных и временных интервалов. При этом предполагается, что результаты передаются в виде параметров с одного уровня теории на другой. Например, в кМК используются вероятности перехода из начального состояния в конечное, рассчитанные по результатам атомистического МД моделирования.

Наличие интерфейса, обеспечивающего передачу данных между различными уровнями теории, является условием многомасштабного моделирования. Для решения проблемы была предложена концепция виртуального устройства напыления [64]. Геометрия вакуумной камеры, параметры источника ионов и мишени являются входными данными для первого уровня моделирования. Выходные параметры первого уровня (энергия и распределение распределенных атомов, плотность их потока, и т. д.) используются как входные данные для моделирования классическими методами МД, МК и кМК. Структурные параметры (плотность, концентрация точечных дефектов, пористость, распределение структурных колец по числу атомов) используются при подготовки кластеров для моделирования на квантовохимическом уровне. Первые результаты применения этой схемы для изучения пленок оксидов титана представлены в [11].

#### 1.2.Программное обеспечение для моделирования тонких пленок

Программы для моделирования роста тонких пленок должны выбираться с учетом их возможностей для воспроизведения основных особенностей технологического

процесса напыления: введения осаждаемых атомов, столкновения высокоэнергетических атомов с подложкой и ранее напыленными слоями пленки, образования переходных слоев между пленкой и вакуумом, воспроизведения граничных условий.

Моделирование структурных, электронных и оптических свойств растущей пленки может быть выполнено с использованием пакета Vienna Ab Initio Simulations Package (VASP), реализующего метод квантовой молекулярной динамики [54]. В то же время прямое моделирование процесса осаждения в VASP может быть проблематичным в связи с наличием границы между конденсированной фазой и вакуумом.

Рост тонкой пленки методом МД может быть проведен с использованием пакета LAMMPS [65]. Этот пакет обеспечивает пошаговую инжекцию осаждаемых атомов с заданным распределением начальных координат и скоростей в область моделирования. В LAMMPS реализованы различные силовые поля, как двухчастичные, так и многочастичные, включая поляризуемые.

Программные пакеты GROMACS [66], NAMD [67] и DLPOLY [68] также могут использоваться для моделирования роста тонких пленок классическими атомистическими методами, несмотря на то, что две первые программы первоначально были созданы для моделирования органических молекул, в том числе белков. Все упомянутые программы хорошо распараллелены и могут быть установлены на суперкомпьютерах.

Моделирование методом кМК может быть выполнено с использованием кинетического кода Монте-Карло NASCAM [69]. Этот код специально разработан для моделирования роста тонких пленок, в том числе сопровождающих рост долговременных процессов диффузии.

#### 1.3.Структурные свойства

Результаты расчетов плотности диоксида кремния с использованием классического МД моделирования с различными силовыми полями приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Плотность  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) стеклообразных и тонких пленок двуокиси кремния, E (эB) - энергия осаждаемых атомов кремния.

Стеклообразный диоксид кремния										
ρ	2,18	2,21	2,58	$2,3^{1}$	$2,2^{1}$	$3.0^{1,2}$	$2,42^{1}$	2,14		
	[39]	[23]	[26]	[40]	[70]	[71]	[35]	[15]		
Пленка										
Е	0,1		1		5	5		10		
ρ	2,06		2,29, 1,95[7]		1,98[7]	1,98[7]		2,41, 2,1[7]		
$\rho^3$	2,03		2,2					2,25		

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>данные из [70].

Из Табл. 1 видно, что большая часть силовых полей дают разумные величины плотности стеклообразного диоксида кремния (экспериментальное значение равно 2,2 г/см<sup>3</sup>). Вероятно, завышенное значение плотности 2,58 г/см<sup>3</sup>, полученное в [70] с использованием силового поля ВКЅ [26], обусловлено схемой] фитинга параметров в ВКЅ, которая ориентирована на воспроизведение структурных параметров кристаллических модификаций диоксида кремния.

Моделирование процессов осаждения тонких пленок в рамках силового поля DESIL [15-19] показывает, что плотность осажденной пленки несколько выше плотности стеклообразного диоксида кремния. Из результатов этого моделирования также следует, что плотность пленки растет с увеличением энергии осаждаемых атомов.

Термический отжиг приводит к существенному уменьшению плотностей осаждаемых пленок (см. нижнюю строчку в Табл. 1). Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными [72].

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>плотность наночастиц SiO<sub>2</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>результаты для отожженных пленок. Температура отжига и длительность моделирования равны 1300 К и 3 нс соответственно. Процедура моделирования отжига описана в [19].

Профили плотности тонких пленок диоксида кремния для значений температуры в интервале от 3400 К до 5200 К приведены в [73]. Для моделирования использовалось силовое поле BKS [26]. Максимальный размер кластера в [73] достигал 2,7 нм. В кластере наблюдались флуктуации плотности с амплитудой до 0,2 г/см<sup>3</sup>. Толщина переходного слоя между пленкой и вакуумом составила 0,5-0,7 нм.

Зависимость плотности пленок диоксида титана от числа осаждаемых атомов была исследована в [11] с использованием метода кМК. Для описания взаимодействия между атомами использовался потенциал МА [36], включающий кулоновское слагаемое и слагаемое с потенциалом Букингема для описания взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Было обнаружено, что плотность уменьшается с ростом числа осаждаемых атомов N (учитывались значения N до  $\sim 10^6$  ). Также плотность уменьшается от 3,4 до 2,7 г/см $^3$  с ростом угла падения от 0 до 50° при энергии осаждаемых атомов титана 0,1 эВ. Плотность увеличилась приблизительно на 0,6 г/см $^3$  при увеличении энергия атомов титана с 0,1 эВ до 10 эВ [11].

В [74] шероховатость поверхности растущей пленки рассчитывалась как среднеквадратичное отклонение вертикальных координат поверхностных атомов. Шероховатость поверхности осаждаемых пленок  $TIO_2$  была рассчитана в [11] с использованием метода кМК. Во всех случаях шероховатость увеличивалась с ростом количества осаждаемых атомов и достигала 1,5 нм при  $N=2\cdot 10^6$ . Шероховатость также увеличивалась с ростом угла падения. Шероховатость уменьшается с 1,3 нм до 0,2 нм с увеличением энергии осаждаемых атомов Ti с 0,1 эB до 10 эB при угле падения, равном нулю.

Теоретические модели эволюции характеристик поверхности, включая шероховатость, обсуждались в [62]. Горизонтальная плоскость растущей пленки была разделена на ячейки. Выведены уравнения, описывающие временную зависимость высоты пленки в каждой ячейке. Модель, учитывающая поверхностную диффузию, была

применена для изучения роста алмазоподобных углеродных пленок. Было обнаружено, что увеличение энергии осаждения приводит к уменьшению шероховатости поверхности.

Анализ пористости пленок TiO<sub>2</sub> был выполнен в [11,49]. Для получения кластера пленки, состоящего из двух миллионов атомов, использовался метод кМК. Было обнаружено, что закрытые поры расположены вблизи растущей поверхности пленки, что авторы посчитали свидетельством довольно плотной структуры пленки. Было установлено, что общий объем всех закрытых пор, имеющих диаметры не менее двух атомных размеров, составляет 7% от общего объема кластера. Концентрация пор быстро уменьшалась с ростом размеров пор.

Кольца, состоящие из разного количества атомов (n-членные кольца), образуются в ряде тонкопленочных материалов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.). Относительные веса n-членных колец определяются как  $f_n = N_n / N_{tot}$ , где  $N_n$  - число n-членных колец,  $N_{tot}$  - общее число колец.

Величины  $f_n$  для разных n были рассчитаны для осаждаемых пленок  $SiO_2$  с использованием классической молекулярной динамики c силовым полем DESIL. Кристаллический диоксид кремния состоит только из 6- и 8-членных колец, в то время как в плавленых кремнеземах и пленках  $SiO_2$  образуются кольца c разными значениями n. Значения  $f_n$  рассчитывались методом кратчайшего пути (Shorted path analysis) [75].

Геометрия химических связей напряжена в кольцах с n < 5, так как значения межатомных расстояний Si-O и валентные углы O-Si-O отличаются от равновесных. Найдено, что наиболее напряженная структура образуется в случае низкой температуры подложки и низкой энергии осаждаемых атомов Si. Полученные распределения значений fn согласуются с экспериментальными результатами для плавленого кварца [76,77]. Детальное сравнение распределения fn для разных силовых полей было выполнено в [78]. Для всех силовых полей максимум распределения соответствует 6-членному кольцу.

Относительный вес напряженных колец диоксида кремния минимален в случае потенциала Терсофа (Tersoff potential) [35].

#### 1.4. Механические свойства

Классическое моделирование методами МД (МК) позволяет изучать такие важные свойства тонкой пленки, как возникающие при напылении напряжения. Величину напряжения можно рассчитать, используя диагональные компоненты тензора давления  $p_{xx}$ ,  $p_{yy}$  на границах области моделирования (пленка растет в направлении z). Эти компоненты рассчитываются через средние значения кинетической энергии системы и ее вириала. Значения  $p_{xx}$  и  $p_{yy}$  усредняются по траекториям MD в ансамбле NVT с температурой T = 300 K после завершения процесса осаждения. Диагональные компоненты тензора напряжений  $\sigma_{xx(yy)}$  вычисляются как  $\sigma_{xx(yy)} = -p_{xx(yy)}$ .

При расчете компонентов тензора напряжения пленки стеклообразного диоксида кремния в рамках классической МД с силовым полем DESIL при всех значениях параметров наблюдается сжимающее напряжение (compressive stress). При энергии осаждаемых атомов кремния E = 10 эВ абсолютное значение компонентов тензора напряжения в несколько раз больше, чем в случае E = 0,1 эВ. Рост температуры подложки приводит к уменьшению напряжения в случае E = 10 эВ. Расчетные значения напряжений находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [79].

Значение механических потерь в тонких пленках является ограничивающим фактором для высокоточных гравитационных волновых детекторов и оптических устройств, которые используются в проекте LIGO. Для расчета зависимости механических потерь в оптических покрытиях от температуры и частоты в аморфном чистом и легированном кремнеземе [80] и аморфном тантале [81] используется модель двухъямного потенциала. Функциональная форма потенциальной энергии межатомного взаимодействия

соответствовала потенциалу БКС [26] с дополнительным слагаемым ля взаимодействия Ван-дер-Ваальса, описываемым потенциалом Морзе. При моделировании были воспроизведены низкотемпературные пики в частотной зависимости потерь в чистом и легированном тантале.

#### 1.5.Оптические и электронные свойства

Зависимость ширины запрещенной зоны аморфного  $TiO_2$  от плотности исследовалась в [21] с использованием метода функционала плотности DFTB [58] в рамках квантовой молекулярной динамики [54]. Было обнаружено, что ширина запрещенной зоны уменьшается почти линейно с увеличением плотности.

Зависимость показателя преломления n от полной энергии ячейки моделирования была изучена в [8]. Было обнаружено, что величина n растет с ростом энергии. Вычисленное значение n было меньше экспериментального значения на 0,2 для длин волн, соответствующих видимому диапазону.

Как уже отмечалось выше, плотность осаждаемых пленок диоксида кремния выше плотности плавленого кварца (см. Табл. 1). Это приводит к соответствующему росту п для пленок в сравнении с плавленым кварцем. Разность  $\Delta$ n между показателями преломления может быть оценена с использованием уравнения Гладстона-Дейла [82] в виде  $\Delta n = 0,2$  •  $\Delta \rho$ , где  $\Delta \rho$  - разность между пленкой и плотностью стекла. Для только что (as deposited) осажденной пленки при  $E(\mathrm{Si}) = 10$  эВ величина  $\Delta n$  достигает 0,05. Процедура отжига приводит к существенному уменьшению  $\Delta \rho$  и, соответственно,  $\Delta n$ . Значения плотностей и показателей преломления, полученные методом МД с силовым полем DESIL, согласуются с экспериментальными значениями [83].

Экспериментальная проверка достоверности моделирования свойств растущих пленок SiO<sub>2</sub> проводилась в [84]. Было найдено, что разность показателя преломления

между стеклообразным диоксидом кремния и пленкой  $SiO_2$  близка к 0.04 для всех длин волн в рассматриваемом диапазоне. Этот результат соответствует расчетному значению  $\Delta n$  в случае энергии осаждаемых атомов Si~10~3B.

#### §2.Схема молекулярно-динамического моделирования напыления тонких пленок

# 2.1.Экспериментальные условия приготовления тонких пленок. Выбор объекта моделирования. Выделение области атомистического моделирования

Для напыления тонких пленок используются методы, которые можно разделить на два класса: низкоэнергетические, использующие испарение материалов [2, р.178], и высокоэнергетические методы, в которых происходит распыление пленкообразующих материалов (магнетронное распыление, бомбардировка мишени пучком ионов газа благородных элементов и др. [2,р.179]). Кинетическая энергия атомов в методах первого класса составляет доли эВ, в то же время в методах распыления кинетическая энергия напыляемых частиц может достигать десятков эВ.

Пленки, полученные методом термического и электронно-лучевого испарения материала [85], характеризуются высокой пористостью, шероховатостью, их структура неоднородна. Это обусловлено низкой кинетической энергией испаряемых частиц. Перечисленные особенности структуры отрицательно сказываются на оптических и механических свойствах пленок и не позволяют широко использовать их в современных к многослойных оптических покрытиях.

Существенный прогресс в технологиях напыления пленок был достигнут при использовании ионного бомбардирования (ассистирования) [86]. В этом методе на поверхность с подложкой и растущей на ней пленкой направляется поток

высокоэнергетических ионов [86], увеличивающий энергию осаждаемых частиц и плотность покрытия.

Понимание того, что большая кинетическая энергия напыляемых частиц приводит к улучшению свойств образующих покрытие тонких пленок [86., привело к широкому внедрению методов высокоэнергетического распыления пленкообразующих материалов [3]. По этой причине при постановке задачи суперкомпьютерного моделирования процесса напыления тонких пленок мы ориентируемся на характерные особенности высокоэнергетических методов. В настоящее время в качестве тонкопленочных материалов используются тугоплавкие оксиды, такие как  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и другие [87]. Современные нанопокрытия состоят из чередующихся слоев двух материалов, один из которых имеет низкий, а другой – высокий показатель преломления [88]. В качестве материала с низким показателем преломления широко применяется диоксид кремния, поэтому при моделировании роста тонких пленок нами был выбран этот материал. Кроме того, о структуре и свойствах стеклообразного и аморфного диоксида многое известно (см., например, [89]), так как этот материал давно и широко используется в науке и технике, в том числе для производства волоконных световодов и для изолирующих слоев в интегральной микроэлектронике. Таким образом, есть возможность проверить результаты моделирования.

Физико-химические процессы, сопровождающие рост пленки — термическая релаксация высокоэнергетических атомов, формирование и разрыв химических связей, отражение атомов от поверхности и др. на микроскопическом уровне могут быть описаны атомистическими методами. Поскольку нас интересуют эффекты, имеющие пространственные масштабы порядка десятков нанометров, в качестве атомистического метода была выбрана классическая молекулярная динамика.

Обобщенная технологическая схема роста пленки показана на Рис. 3. В нашей модели мы не рассматриваем явным образом процессы взаимодействия

высокоэнергетических ионов аргона с мишенью, а также движение выбитых из мишени атомов к подложке. Результаты этих процессов учитываются неявным образом в качестве входных параметров для МД моделирования - плотность потока, угловое распределение осаждаемых атомов по скоростям и по энергии, температура подложки и т.д.

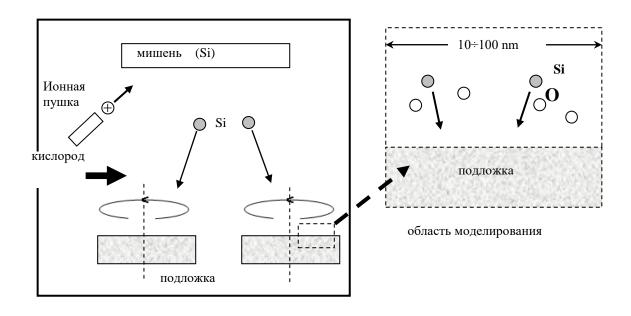


Рисунок 3. Схема напыления пленок (эксперимент) и геометрия области моделирования.

Для получения физически значимых результатов суперкомпьютерного моделирования выбор репрезентативного большое значение имеет числа рассматриваемых частиц с учетом доступных вычислительных возможностей. В настоящее время использованием современных суперкомпьютеров моделирования процесса напыления с конечными толщинами пленки порядка 100 нм с размерами подложки в десятки нанометров. Число атомов в таких кластерах достигает нескольких миллионов. Такие размеры области моделирования достаточны для изучения структурных и механических свойств пленок, в том числе колончатых структур [91]. В качестве подложек, на которых растут пленки, часто применяют отполированные пластины стеклообразного диоксида кремния.

Оценим среднее время между падениями напыляемых частиц на участок подложки с размерами  $100 \text{ нм} \times 100 \text{ нм}$ . Типичная скорость роста толщины слоя при использовании ионно-лучевого распыления (IBS) составляет 0,3 нм/с [92]. Таким образом, за одну секунду на поверхность площадью  $100 \text{ нм}^2$  падает около  $6,6\cdot10^4$  молекул  $\text{SiO}_2$ . Среднее время между падениями отдельных молекул составляет  $1,5\cdot10^{-5}$  с, что существенно больше типичных времен основных процессов, моделируемых с помощью МД. Эта проблема подробнее будет обсуждена ниже.

Оценим число соударений молекул кислорода о подложку за 1 с . Температуру потока кислорода, подаваемого в камеру, можно считать близкой к 300 К. Типичное давление кислорода в камере составляет 0,1 Па [91]. Тогда для числа соударений молекул кислорода за 1 с о поверхность положки площадью  $1 m^2$  получим:

$$\Delta N = \frac{1}{6} vn = \frac{p}{2} \sqrt{\frac{1}{3mk_B T}} \cong 2.10^{21}$$
 (1),

где m - масса молекулы  $O_2$ ,  $k_B$  - постоянная Больцмана. Из (1) следует, что площадка размером 100 нм  $\times$  100 нм испытывает  $2\cdot 10^7$  соударений молекул кислорода в секунду. Из полученной оценки следует, что плотность потока молекул кислорода, падающего на подложку, на три порядка выше плотности потока осаждаемых атомов. Такое соотношение обеспечивает окисление осаждаемых атомов и формирование новых слоев растущей пленки.

### 2.2. Параматеризация силового поля DESIL

Адекватность МД или МС моделирования, так же как и его численная эффективность, в значительной степени определяются силовым полем, выбранным для расчета потенциальной энергии взаимодействия атомов пленки и подложки.

Существует множество различных силовых полей, созданных для классического моделирования диоксида кремния методами МД и МК, от относительно простых [79,23,30,26,18] до достаточно сложных [35,93]. Для моделирования процесса осаждения пленок SiO<sub>2</sub> использовалось силовое поле на основе многочастичных функций Стиллингера-Вебера [7,34,94]. При моделировании МД силовое поле с этими функциями удовлетворительно воспроизводили энергии когезии, плотность кристаллических ячеек для полиморфных модификаций кремнезема [35]. Было также проведено МД-моделирование стеклообразного SiO<sub>2</sub> в ансамбле NVT с фиксированной плотностью 2,42 г/см<sup>3</sup>. Стекло из диоксида кремния было получено из кристаллической структуры путем плавления при 5000 К и последующего охлаждения до 300 К [35]. Была рассчитана функция радиального распределения (РФР) стеклообразного SiO<sub>2</sub> [35]. Положения первого и второго пиков РФР превышали экспериментальные на 0,01 нм, а высота второго пика была вдвое меньше экспериментальной. Высоты пиков коррелируют с числом атомов в первой и второй координационных сферах.

На сегодняшний день силовое поле для SiO<sub>2</sub> на основе функций Стиллингера-Вебера обладает наиболее гибкой функциональной формой вследствие большого числа параметров. Однако для атомистического моделирования наноразмерных структурных неоднородностей такое силовое поле затруднительно использовать по следующим причинам. Во-первых, сложная функциональная форма, включающая слагаемые, описывающие трехчастичные взаимодействия, заметно ограничивает вычислительную эффективность моделирования. Например, в работе [7] количество атомов в ячейке моделирования не превышало 2,500 (вычисления на одном процессоре), что недостаточно для наноразмерного моделирования. Во-вторых, набор параметров этого силового поля определен по результатам квантовохимического моделирования и экспериментальных данных, относящихся к α-кварцу, что позволяет хорошо воспроизводить характеристики кристаллических модификаций SiO<sub>2</sub>. Однако моделирование стеклообразного диоксида кремния в ансамбле NPT в первоначальной работе [35. не проводилось, и точность воспроизведения даже такого ключевого свойства кварцевого стекла, как плотность, не была определена. Эта неопределенность может объяснить низкую плотность (1,9 г /см<sup>3</sup>) осажденных пленок SiO<sub>2</sub>, полученных с использованием функций Стиллингера-Вебера в [7].

Межатомные потенциалы двух тел [23-25] выглядят более подходящими для моделирования процессов осаждения на масштабах в несколько десятков нанометров. Эти потенциалы использовались для моделирования кристаллического и аморфного SiO<sub>2</sub> [95-97], и они состоят из двух слагаемых, описывающих кулоновское взаимодействие точечных зарядов, центрированных на атомах, и взаимодействие Ван-дер-Ваальса, описываемое потенциалом Морзе. Эти силовые поля воспроизводят плотность стеклообразного SiO<sub>2</sub> (2,2 г/см<sup>3</sup>) и характеристики экспериментальной радиальной функции распределения (РФР) (положения первого и второго пиков) лучше, чем силовые поля, основанные на функциях Стиллингера-Вебера (подробнее см. [25]). В то же время моделирование наночастиц  $SiO_2$  с потенциалом Тадаки [23] выявило неожиданно большую плотность 3 г/см<sup>3</sup> во всем объеме наночастиц, кроме поверхностного слоя. В нашем МД моделировании стеклообразного диоксида кремния с потенциалом Тадаки получена плотность 2,7 г/см<sup>3</sup>, что существенно превышает экспериментальное значение Принимая плотности кварцевого стекла. во внимание результаты, модифицировали потенциал Тадаки (функциональную форму и параметры) таким образом, чтобы воспроизвести структурные свойства как стеклообразного SiO2, так и осажденных пленок.

В рамках развитого силового поля DESIL (DEposited SILica) потенциальная энергия пары атомов представляется в виде суммы кулоновского слагаемого, описывающего взаимодействия точечных зарядов, центрированных на атомах, и

слагаемого с потенциалом Леннарда-Джонса, описывающим неэлектростатическую часть взаимодействия:

$$U = q_i q_j / r_{ij} + C_{12(ij)} / r_{ij}^{12} - C_{6(ij)} / r_{ij}^{6}$$
 (2),

где  $q_i$  ,  $q_j$  — заряды атомов,  $r_{ij}$  — расстояние меду атомами,  $C_{12(ij)}$  и  $C_{12(ij)}$  — параметры потенциала Леннарда-Джонса.

Силовое поле DESIL должно удовлетворять следующим условиям:

1)Хорошо воспроизводить экспериментальную плотность и структурные характеристики кварцевого стекла, включая положения основных пиков РФР, длины связей и валентные углы;

- 2)Воспроизводить плотность нанесенных пленок;
- 3)Обеспечить высокий уровень эффективности моделирования с учетом использования технологий параллельных вычислений.

Для достижения первых двух требований процедура подбора параметров DESIL была организована следующим образом. Заряды были взяты равными зарядам в потенциале Тадаки,  $q_{Si}=1,3e;\ q_O=-0,65e,\ rдe\ e$  – величина элементарного заряда. Начальные значения шести параметров VdW были выбраны таким образом, чтобы воспроизвести общие кривые энергии межатомного взаимодействия VdW в рамках потенциала Тадаки. Пошаговая процедура подбора параметров включала в себя моделирование кварцевого стекла в ансамбле NPT, что позволяет контролировать воспроизведение плотности стекла, моделирование процесса напыления небольших (до  $10^4$  атомов) кластеров. Проводился визуальный анализ структуры для контроля координационных чисел атомов Si и O и воспроизведения тетраэдров SiO4 с использованием средств VMD [98]. Сравнение структурных параметров, полученных при моделировании, с экспериментальными, дано в Табл. 2.

Таблица 2. Структурные свойства стеклообразного диоксида кремния, эксперимент и результаты МД моделирования с силовым полем DESIL.

величина	ρ, г/cm <sup>3</sup>	$R_{ m Si-O}$ , HM	$R_{ ext{O-O}}$ , HM	$\alpha_{\text{O-Si-O},}^{\circ}$	$\alpha_{\text{Si-O-Si,}}^{\circ}$
DESIL	2.16	0.164	0.268	109.3	145
Эксп. [168]	2.20	0.162	0.265	109.3	144

В потенциале Леннарда-Джонса энергия обменного взаимодействия на малых расстояниях описывается слагаемым  $\sim 1/r^{12}$  (r - расстояние между атомами) вместо более точной для описания обменного взаимодействия экспоненциальной зависимости от расстояния. Такая неточность может сказываться на описании кинематики взаимодействия атомов, вследствие большой начальной энергии (несколько десятков эВ) сближающихся на малые расстояния. Поэтому нами также был проверен вариант силового поля DESIL B, в котором для описания неэлектростатической части потенциальной энергии взаимодействия атомов используется потенциал Букингема [99]. Функциональная форма DESIL В задается выражением:

$$U_{B} = \frac{q_{i}q_{j}}{r_{ii}} + A_{ij} \exp(-b_{ij}r_{ij}) - \frac{c_{ij}}{r_{ii}^{6}}$$
(3).

Силовое поле для диоксида кремния с функциональной формой (3) предложено в [100]. Параметры в [100] были определены по результатам квантовохимического моделирования небольших молекулярных кластеров и позволили воспроизвести их геометрические характеристики. Однако для моделирования процесса напыления силовое поле должно воспроизводить и объемные структурные характеристики, такие как плотность, радиальная функция распределения. Параметры [100] нами были взяты в качестве начальных и затем изменялись так, чтобы удовлетворить этим требованиям.

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов кремния и кислорода от расстояния между ними для силового поля DESIL\_B показана на Рис. 4. Видно (Рис. 4, слева), что при малых расстояниях потенциал Букингема имеет нефизическое поведение,

что связано с резким возрастанием слагаемого, обратно пропорционального шестой степени расстояния. Экспоненциальный член не может компенсировать этот рост.

Применительно к задаче напыления тонких пленок такое нефизическое поведение создает трудности, поскольку при энергии налетающих на пленку атомов  $\sim 10 \div 100$  эВ атомы могут сближаться на малое расстояние. Барьер в потенциале Букингема (Рис. 4 слева) быть достаточно большим, чтобы при взаимодействии должен высокоэнергетических атомов кремния с подложкой и ранее напыленными слоями пленки межатомное расстояние не уменьшилось до величин, соответствующих нефизическому поведению потенциала. Энергия 100 эВ соответствует 9.65·10<sup>3</sup> кДж/моль, что составляет менее трети от величины барьера  $\sim 3.5\cdot 10^4~{\rm кДж/моль}$  (Рис. 4 слева). Как показало последующее моделирование, этого достаточно для предотвращения попадания в нефизическую область потенциала Букингема.

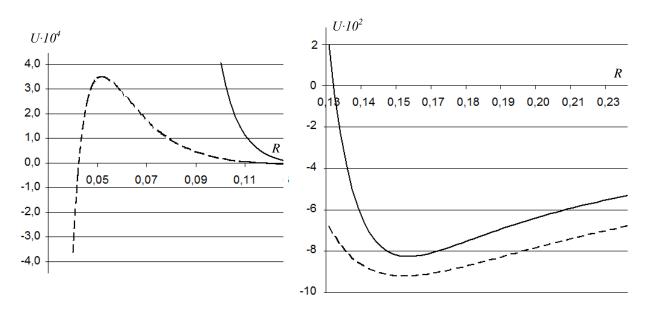


Рисунок 4. Потенциальная энергия взаимодействия атомов кремния и кислорода U,  $(\kappa \mathcal{A} \mathcal{K}/\mathsf{моль})$  в зависимости от расстояния между ними R,  $(\mathsf{нм})$ ; сплошная линия — силовое поле DESIL с потенциалом Леннарда-Джонса, пунктирная — силовое поле DESIL\_B с потенциалом (3).

Полученные нами (силовое поле DESIL\_B) и известные ранее из [100] параметры потенциала (3) приведены в Табл. 3. Заряды в рамках DESIL\_B существенно меньше, чем в [100], в то же время величина коэффициента  $c_{ij}$  для пары Si-O заметно выше. В рамках DESIL\_B потенциал Букингема убывает быстрее, чем в [100], из-за большей величины параметра  $b_{ij}$ . Параметры силового поля DESIL с потенциалом Леннарда-Джонса приведены в Табл. 4.

Таблица 3. Параметры силовых полей DESIL\_B и поля [100]. Для описания взаимодействия ван дер Вальса используется потенциал Букингэма (3).

i-j	$A_{ij}$ , кДж/моль		$b_{ij}$ , $1$ /нм		$c_{ij}$ ,кДж $\cdot$ нм $^6$ /моль		Атомные заряды (e)	
	Desil_B	[100]	Desil_B	[100]	Desil_B	[100]	Desil_B	[100]
O-O	$5.10^{5}$	$1.34 \cdot 10^5$	37.0	27.6	0	$1.69 \cdot 10^{-2}$	1.6 (Si)	2.4 (Si)
Si-Si	$6.10^{5}$	-	38.0	-	0	-	-0.8 (O)	-1.2 (O)
Si-O	$2.1 \cdot 10^6$	$1.737 \cdot 10^6$	60.8	48.73	$2.0 \cdot 10^{-3}$	1.29·10 <sup>-2</sup>		

Таблица 4. Параметры силового поля DESIL [10]. Для описания взаимодействия ван дер Вальса используется потенциал Леннарда-Джонса.

	Si-O	Si-Si, O-O	Атомные заряды (е)
$C_{12}$ , кДж $\cdot$ нм $^{12}$ /моль	4.6·10 <sup>-8</sup>	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$q_{Si} = 1.3$
$C_6$ , кДж $\cdot$ нм $^6$ /моль	4.2·10 <sup>-3</sup>	5.0·10 <sup>-5</sup>	$q_{o} = -0.65$

При высокоэнергетическом напылении существенное значение имеет выбор шага численного интегрирования по времени уравнений движения. Было показано, что для воспроизведения усредненной по траекторий нескольким сотням молекулярнодинамического моделирования зависимости скорости осаждаемого высокоэнергетического атома от времени взаимодействия с подложкой достаточен шаг 0.5фс. Так как рассчитываемые структурные и механические характеристики усредняются по большому числу траекторий, указанная величина шага использовалась в дальнейшем моделировании.

При локальной оптимизации с периодическими граничными условиями в рамках силового поля DESIL\_В от начальной структуры, соответствующей кристаллу α-кварца, геометрия кластера в основном сохраняется (Рис. 5), некоторые искажения, вероятно, связаны с тем, что в рамках DESIL\_В длина связи Si-O, соответствующая минимуму потенциальной энергии кластера, равна 0.168 нм, что на 0.04 нм больше экспериментальной величины. Плотность при локальной оптимизации меняется слабо и достигает значения 2.6 г/см<sup>3</sup>, что близко к начальной плотности кристаллической модификации α-кварца 2.65 г/см<sup>3</sup>.

Структура подложки стеклообразного диоксида кремния была получена с использованием МД процедуры, описанной в [15]. Кластер подложки толщиной 2 нм содержал  $9\cdot10^4$  атомов, размеры кластера по горизонтали 26 нм  $\times23$  нм.

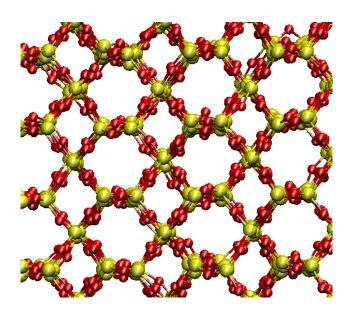


Рисунок 5. Атомистическая структура кристаллического диоксида кремния в рамках силового поля DESIL B.

Радиальная функция распределения для подложки показана на Рис. 6. При использовании потенциала Букингема (силовое поле DESIL\_B) высота первого пика

почти вдвое меньше, чем у РФР для потенциала Леннарда-Джонса (силовое поле DESIL), а его положение смещено вправо примерно на 0.04 нм. В то же время высота второго пика в рамках DESIL\_В существенно ниже, их положения примерно совпадают. Как первый, так и второй пик РФР в случае потенциала Букингема более размыты, что означает большую флуктуацию длин связей Si-O и расстояний между ближайшими атомами кислорода (второй пик). Площади под первым пиком РФР совпадают для обоих потенциалов, что означает одинаковую концентрацию четырехкоординированных атомов кремния, как и должно быть. Положения вторых пиков совпадают с экспериментальными [101], положение первого пика РФР с потенциалом Леннарда-Джонса ближе к экспериментальному. В то же время экспериментальное соотношение высот первого и второго пиков лучше воспроизводит РФР с потенциалом Букингема.

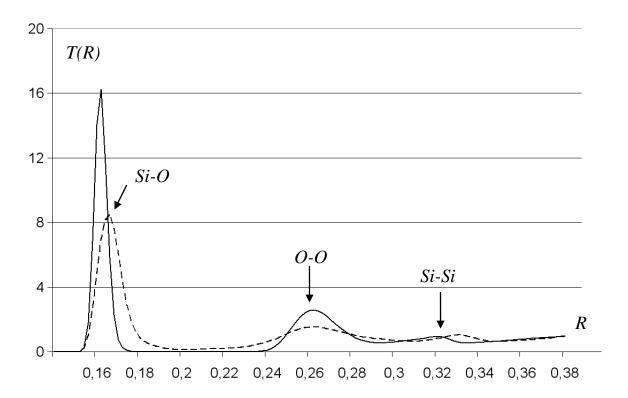


Рисунок 6. Радиальная функция распределения T(R) (относительные единицы) для стеклообразного диоксида кремния в зависимости от расстояния между атомами R (нм). Сплошная линия — силовое поле DESIL, пунктирная — силовое поле DESIL\_B.

В соответствии с методикой, описанной в [15], было проведено моделирование процесса напыления тонкой пленки. Группы атомов кремния и кислорода инжектировались в область моделирования каждые 6 пикосекунд, температура подложки поддерживалась равной 500 К, энергия осаждаемых атомов кремния 10 эВ, энергия атомов кислорода соответствует температуре 1000 К.

Зависимости плотности от суммарной толщины подложки и пленки показаны на Рис. 7. Для силового поля DESIL зависимость близка к той, что получена ранее в [15]: плотность пленки не превышает 2.5 г/см<sup>3</sup>, толщина переходных слоев подложка-пленка и пленка-вакуум около 1.5 нм. Для зависимости, полученной с использованием силового поля DESIL\_В характерно существенное — на 1 г/см<sup>3</sup> превышение плотности пленки над плотностью подложки.

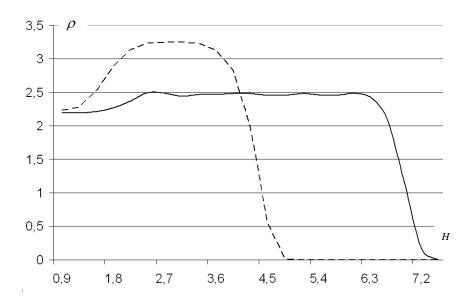


Рисунок 7. Зависимость плотности напыленной пленки  $\rho$  (г/см³) с учетом подложки (начальная толщина — 2 нм) от расстояния от дна подложки H (нм). Сплошная линия — силовое поле DESIL, пунктирная — силовое поле DESIL\_B.

Анализ структуры показал, что это превышение обусловлено появлением большого количества - до 40% от общего числа – пятикоординированных атомов кремния, при этом среднее расстояние связи Si-O повышается от 0.168 нм до 0.178 нм. Наличие атомов кремния с такими характеристиками связей Si-O не имеет экспериментального подтверждения и, по всей видимости, является артефактом силового поля. Возможно, образование конфигураций с пятикоординированными атомами Si в большой концентрации связано с пологой формой потенциала Букингема вблизи минимума энергии взаимодействия атомов кислорода и кремния (Рис. 4 справа), что приводит к большему разнообразию геометрии ближнего порядка в напыленной пленке в сравнении со стеклообразным состоянием. Отметим, что при напылении с использованием потенциала Леннарда-Джонса концентрация пятикоординированных атомов кремния не превышает четверти процента. Концентрация однокоординированных, которые обычно называются немостиковыми, атомов кислорода и трехкоординированных атомов кремния при использовании потенциала Леннарда-Джонса в несколько раз ниже, чем при использовании потенциала Букингема.

Таким образом, для моделирования процесса напыления тонких пленок  $SiO_2$  более предпочтительным выглядит силовое поле DESIL, в то время как моделирование объемных образцов стеклообразного  $SiO_2$  могут быть использованы оба силовых поля.

Было проведено сравнение численной эффективности силового поля DESIL с потенциалом Леннарда-Джонса и силового поля DESIL\_В с потенциалом Букингема. Результаты представлены на Рис. 8. Длина траектории МД моделирования кластера подложки, содержащего  $9\cdot10^4$  атомов, составляла 500 пикосекунд с шагом 1 фемтосекунда. Моделирование проводилось с использованием программы GROMACS в NPT ансамбле (постоянные число частиц, давление и температура) с периодическими граничными условиями.

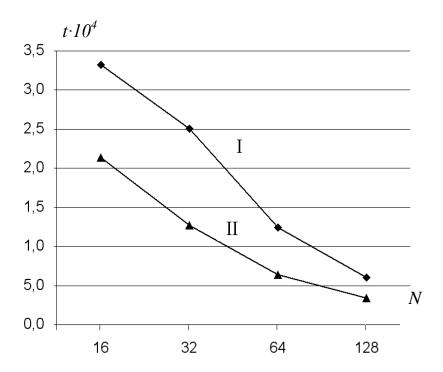


Рисунок 8. Зависимость времени моделирования t(c), подложки от числа ядер N, I - силовое поле DESIL B, II – силовое поле DESIL.

Из зависимостей, показанных на Рис. 8 видно, что при прочих равных условиях время расчета с потенциалом Букингема примерно вдвое выше времени расчета с потенциалом Леннарда-Джонса. Такой результат ожидаем, поскольку вычисление значения экспоненциальной функции требует большего времени, чем вычисление степенной. Численная эффективность, рассчитанная как  $a(N) = \frac{T(16) \cdot 16}{T(N) \cdot N}$ , где N — число вычислительных ядер, для потенциала Букингема падает от a(16) = 1 до 0.7 при N = 32 и далее остается примерно на том же уровне. Для потенциала Леннарда-Джонса a(32) = 0.8 и далее снижается в пределах 0.05 с ростом числа ядер до 128.

Таким образом, по результатам сравнения двух вариантов силовых полей можно сделать следующие выводы. Оба силовых поля хорошо воспроизводят структуру (длина связи, тетраэдры SiO<sub>4</sub>, плотность, положение первых пиков радиальной функции

распределения) стеклообразного диоксида кремния. При моделировании напыления тонкой пленки в рамках поля DESIL\_В было найдено, что ее плотность достигает 3.2 г/см<sup>3</sup>, что превышает экспериментальные значения 2.1÷2.4 г/см<sup>3</sup>. Анализ структуры выявил, что увеличение плотности обусловлено большой - до 40% долей пятикоординированых атомов кремния, что также не соответствует эксперименту.

Таким образом, несмотря на то, что поле DESIL\_В хорошо воспроизводит структуру стеклообразного диоксида кремния, для моделирования процесса напыления предпочтительнее использовать силовое поле DESIL с потенциалом Леннарда-Джонса.

# 2.3. Приготовление подложки

В качестве подложки был использован кластер стеклообразного диоксида кремния. Для МД моделирования процесса напыления пленки необходимо указать начальные координаты всех атомов, относящихся к подложке. В данном разделе описан алгоритм, позволяющий сгенерировать эти координаты.

Вначале необходимо преобразовать кристаллографические координаты атомов, образующих элементарную ячейку одной из кристаллических модификаций диоксида кремния, например α-кварца, в декартовые координаты. Кристаллический кластер необходимого размера получается путем трансляции элементарной ячейки вдоль векторов ячейки. В результате формируется периодическая структура с известными координатами атомов кислорода и кремния. Размер структуры определяется числами трансляций вдоль векторов ячейки.

Геометрия периодической структуры повторяет форму элементарной ячейки. С другой стороны, для МД моделирования оптимальной формой ячейки является форма прямоугольного параллелепипеда. Алгоритм получения такой ячейки схематически показан на Рис. 9. После процедуры обрезания в прямоугольной ячейке остаются только

атомы между параллельными плоскостями. Полученная ячейка в форме прямоугольного параллелепипеда состоит из целого числа элементарных ячеек, если расстояние между обрезающими плоскостями равно произведению целого числа на модуль вектора трансляции. В этом случае стехиометрическое соотношение чисел атомов кремния и кислорода (1: 2) сохраняется.

Далее, из кристаллической структуры необходимо получить стеклообразную. Для этого использовалась процедура расплавления кристалла с последующим охлаждением расплава, основанная на МД моделировании в NPT (постоянное число частиц, давление и температура) ансамбле с периодическими граничными условиями. Моделирование проводилось с использованием пакета GROMACS [66] с исходным силовым полем DESIL для расчета энергии межатомного взаимодействия. Температуру кластера, вырезанного из кристалла увеличивали от комнатной температуры до 3000 К с шагом 500 К, при этом продолжительность моделирования МД составляла 500 пс на каждом шаге. Конечная температура разогрева заметно превышает температуру плавления α-кварца (≥ 1400°C) и размягчения кварцевого обеспечивает превращение температуру стекла, что кристаллической структуры в стеклообразную.

Повышение температуры с выбранным шагом (500 К) позволяет избежать «теплового взрыва» в структуре. В тоже время длительность в 500 пс на каждом шаге обеспечивает релаксацию структуры. Последующее снижение до комнатной температуры производилось таким же образом, и в результате получился кластер, структура которого оказалась близкой к структуре кварцевого стекла — плавленного кварца. В результате дальний порядок в кристаллической структуре был разрушен при сохранении основного структурного мотива ближнего порядка — соединенных общими вершинами тетраэдров SiO<sub>4</sub>. Плотность полученной структуры (2,16 г/см<sup>3</sup>) близка к экспериментально плотности стеклообразного диоксида кремния SiO<sub>2</sub> (2,2 г/см<sup>3</sup>), средняя длина связей Si-O

(0,166 нм) немного превышает экспериментальное значение 0,162 нм и соответствует другим результатам моделирования [7].

#### Приготовление структуры подложки

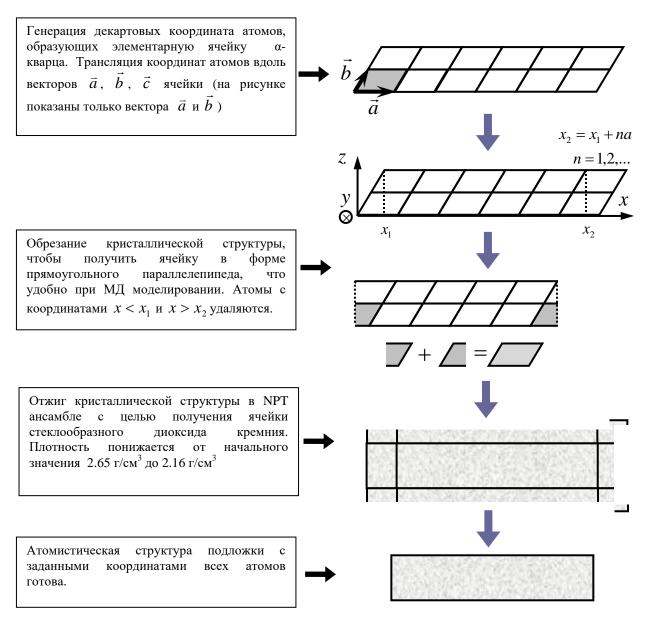


Рисунок 9. Этапы приготовления подложки из кварцевого стекла.

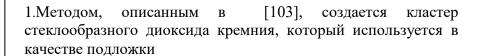
#### 2.4.Взаимодействие одиночного атома с подложкой

Как уже отмечалось выше, типичная скорость роста толщины слоя при использовании ионно-лучевого распыления составляет 0,3 нм/с. При таких условиях за

одну секунду на участок подложки размерами 100 нм  $\times$  100 нм падает около  $6,6\cdot10^4$  молекул  $SiO_2$ , то есть среднее время между падениями отдельных молекул составляет  $1,5\cdot10^{-5}$  с. 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.

Алгоритм моделирования взаимодействия осаждаемого атома кремния с подложкой показан на Рис 10.



2. Увеличиваются размеры ячейки МД моделирования по вертикали — так, чтобы над границей кластера образовалось свободное пространство, моделирующее границу раздела между подложкой (пленкой) и газовой фазой.

3.В верхнюю область ячейки помещался нейтральный атом кремния, взаимодействующий с атомами подложки по потенциалу. Начальные значения горизонтальных координат атомов могли варьироваться, так же как и величина и направление начальной скорости — в зависимости от задачи моделирования. Температура подложки составляла 500 К.

4. После задания начальных координат и скорости напыляемого атома начинается 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 повторяется несколько десятков раз с различными значениями начальных координат напыляемого атома (варьировались в пределах 1нм) и (или) его скорости

Рисунок 10. Алгоритм моделирования осаждаемого атома с подложкой.

Результаты моделирования показаны на Рис.11-13.

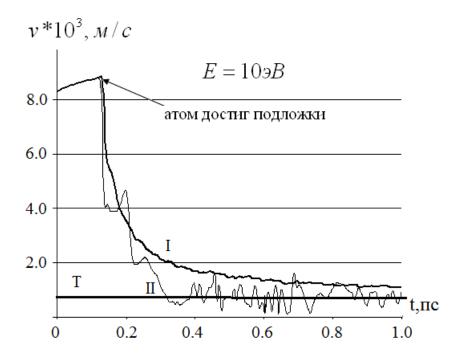


Рисунок 11. Зависимости модуля скорости v напыляемого атома от времени t для одной молекулярно-динамической траектории (II) и эта зависимость, усредненная по ста траекториям (I). Уровень, соответствующей температуре подложки (500 K), показан горизонтальной прямой, обозначенной Т.

Из зависимостей, показанных на Рис. 11 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 (см. график II на Рис. 11). При этом процесс релаксации имеет и долговременную компоненту, поскольку усредненная по ста МД траекториям зависимость кинетической энергии от времени (график I на Рис. 11) стремится к величине, соответствующей температуре подложки, сравнительно медленно.

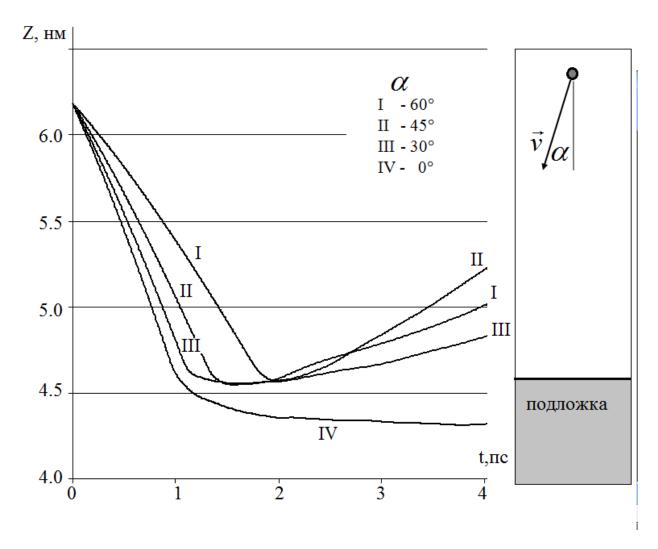


Рисунок 12. Зависимость вертикальной координаты Z напыляемого атома от угла α скорости к вертикали при энергии атома 10 эВ.

Из Рис. 12 следует, что напыляемый атом остается в подложке при малых углах между нормалью к поверхности и его скорости до взаимодействия с подложкой. Уже начиная с  $\alpha \cong 30^{\circ}$  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 (см. Рис.13).

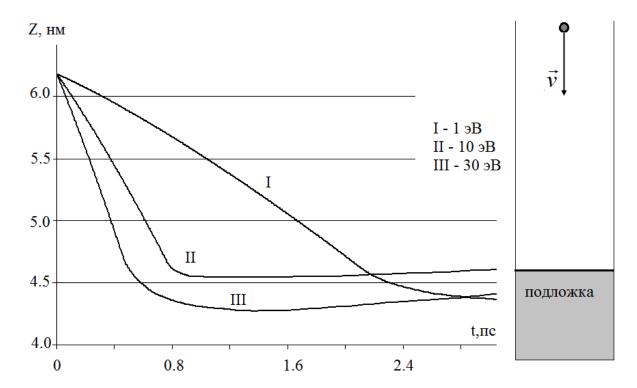


Рисунок 13. Зависимость вертикальной координаты Z напыляемого атома энергии напыляемого атома.

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.

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.

С точки зрения релаксационных процессов в пленки представляет интерес эффект локального повышения температуры пленки в месте столкновения высокоэнергетического атома кремния с подложкой. Для описания динамики релаксации мы вводим локальную температуру T(R,t), которая определяется как средняя температура атомов пленки внутри полусферического слоя радиуса R и толщиной  $\Delta R = 0.1$  нм спустя время t после соударения высокоэнергетического (100 эВ) атома кремния t пленкой (Рис. 14 справа вверху). Центр полусферы расположен t точке соударения.

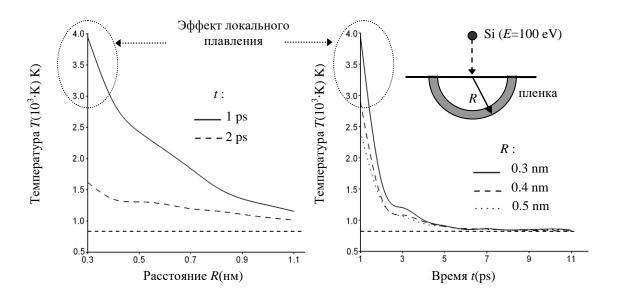


Рисунок 14. Зависимость локальной температуры от расстояния до точки соударения высокоэнергетического атома кремния с подложкой (слева) и времени после столкновения (справа).

Как видно из Рис.14, локальная температура спадает по неэкспоненциальному закону и приближается к температуре пленки спустя примерно 10 пс после соударения. Эти время существенно превышает временной интервал термализации

высокоэнергетического атома кремния 1-2 пс [104,105]. Существенное повышение температуры подложки наблюдается на расстоянии до 1 нм от точки соударения. Аналогичная зависимость получена при энергии напыляемого атома 10 эВ, но в этом случае повышение температуры не столь значительное.

Локальная температура пленки может существенно превышать температуру размягчения стеклообразного диоксида кремния 2500 °C на расстоянии до 0.4 нм в течение 2 пс. Мы назвали этот эффект «локальное плавление» (ЛП) ("local melting (LM)" effect). Эффект ЛП может влиять на релаксацию структуры подложки и растущей пленки, поскольку его можно рассматривать как аналог процедуры отжига. Особенность ЛП в сравнении с отжигом заключается в том, что ЛП представляет собой последовательность кратковременных событий, локализованных в случайных точках пленки, в то время как процедура отжига длится до нескольких дней и действует на всю пленку в целом. С другой стороны, локальное повышение температуры в ЛП достигает 2000 – 3000 К, что существенно превышает характерные температуры отжига (до 1000 К). С точки зрения скорости релаксации дефектов более высокие температуры ЛП могут компенсировать относительно низкую длительность процесса. Дополнительным аргументом в пользу влияния ЛП на структуру пленки можно считать формирование однородных пленок при использовании высокоэнергетических экспериментальных **IBS** методов, таких как (энергия осаждаемых атомов 10-100 эВ, эффект ЛП наблюдается), в то время как при использовании низкоэнергетических методов с энергиями осаждаемых атомов ~ 1 эВ (нет эффекта ЛП) формируются неоднородные пленки с относительно высокой концентрацией дефектов.

#### 2.5. Алгоритм моделирования

Алгоритм моделирования роста пленки подробно описан в [15] и состоит из следующих этапов:

- 1. Подготовка кластера, моделирующего подложку, как описано в пункте 2.3.
- 2. Подготовка ячейки моделирования, состоящей из подложки и инжектированных групп  $SiO_2$ , размещенных случайным образом над подложкой. Начальные скорости инжектированных атомов соответствуют кинетическим энергиям в интервале  $0.1 \div 100$  эВ для атомов кремния и 0.1 эВ для атомов кислорода.
- 3. МД моделирование в подготовленной ячейке. Шаг по времени составляет 0,5 фс с использованием ансамбля NVT (постоянные число частиц, объем и температура) с периодическими граничными условиями; энергия взаимодействия атомов рассчитывается с использованием силового поля DESIL (см. следующий раздел). Электростатическое слагаемое энергии взаимодействия рассматривается в рамках приближения РМЕ [47]. Плавное обрезание на расстоянии 1 нм используется для потенциала Леннарда-Джонса. Интервал времени 6 пс используется для циклов МD. Эта величина достаточна для релаксации энергии быстрых падающих атомов кремния и релаксации температуры подложки вблизи точек столкновения.
- 4. Инжекция следующей порции SiO2-групп над подложкой и предварительно нанесенными слоями пленки; Высота модельного бокса увеличена, чтобы компенсировать рост пленки.

## 2.6.Программная реализация алгоритма моделирования. Численная эффективность

Разработанный метод процесса напыления тонких пленок реализован в оригинальной программе **KUVALDA**. Программа реализует пошаговый алгоритм напыления, описанный ранее, и ориентирована на моделирования на суперкомпьютерах с количеством вычислительных узлов от нескольких сотен до нескольких тысяч. Для МД моделирования в текущей версии программы используется стандартный пакет атомистического классического моделирования **GROMACS**, в котором эффективно реализованы алгоритмы распараллеливания. Программа **KUVALDA**. написана на алгоритмическом языке FORTRAN и может быть использована как под ОС WINDOWS, так и под LINUX. Структура программы показана на Рис. 15.

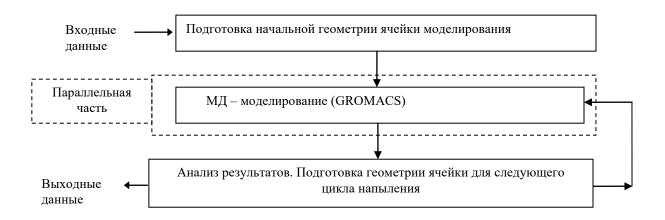


Рисунок 15. Структура программы KUVALDA.

Было проведено исследование численной эффективности моделирования процесса напыления в зависимости от толщины пленки и количества вычислительных ядер с использованием программы GROMACS. Результаты представлены на Рис. 16, 17.

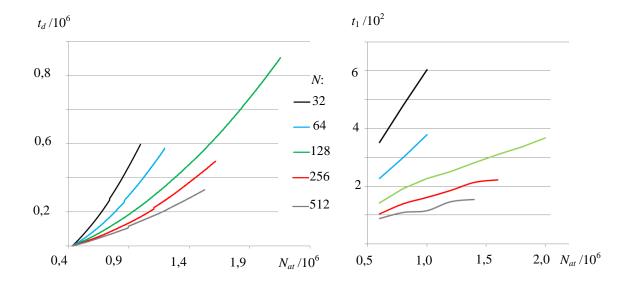


Рисунок 16. Зависимости времени напыления пленки  $t_d$  (c) и длительности одного цикла напыления  $t_1$  (c) от числа напыленных атомов  $N_{at}$  для различного количества вычислительных ядер N.

Как видно из Рис. 16, использование 512 ядер суперкомпьютера «Ломоносов-2» позволяет моделировать процесс напыления пленки с конечным числом атомов 1,5·10<sup>6</sup>, что соответствует технологической толщине пленки около 100 нм, приблизительно за трое суток, что делает возможным систематическое исследование структурных и механических свойств пленок методами классического атомистического моделирования. Интересно, что время одного цикла напыления увеличивается медленно с ростом числа атомов (правая часть Рис. 16). Мы полагаем, что такой медленный рост позволит перейти к атомистическому моделированию многослойных оптических покрытий, если число доступных для регулярных расчетов вычислительных ядер увеличится до нескольких тысяч.

Численная эффективность a многопроцессорного режима расчета определялась следующим образом:

$$a = (t_{32}/t_N) \cdot (N/32)$$
 (4),

где  $t_{32}$  и  $t_N$  - времена моделирования одного и того же кластера после окончания процесс напыления с числом ядер 32 и N соответственно. Хотя эффективность падает с ростом числа ядер (Рис. 17), многопроцессорный расчет N=512 и 1024 обеспечивает возможность систематического исследования структурных и механических свойств пленок с использованием кластеров с размером порядка 100 нм. Из сравнения абсолютных значений времен моделирования (Рис. 16, 17) видно, что при длине траектории 1 нс, достаточной для расчета ряда структурных и механически свойств, процесс напыления является наиболее затратным с вычислительной точки зрения этапом моделирования.

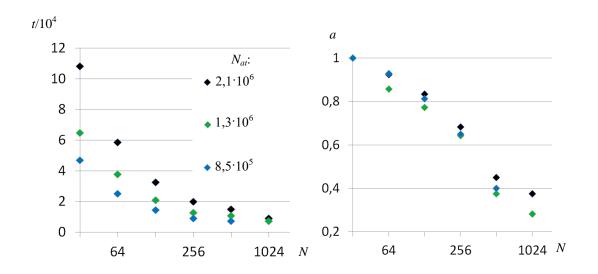


Рисунок 17. Зависимость времени моделирования t (s) и эффективности a от количества вычислительных ядер N;  $N_{at}$  - число атомов в кластере напыленной пленки. Длина МД траектории l нс.

# 2.7.Моделирование процесса напыления тонких пленок с использованием программы LAMMPS

С точки зрения адекватности схемы моделирования важно проверить, зависят ли свойства пленки от способа построения потока осаждаемых атомов. В настоящем разделе

рассмотрен метод непрерывного введения атомов кремния и кислорода в область моделирования, реализованный средствами молекулярно-динамической программы LAMMPS [107]. Ранее эта программа уже применялась для моделирования процесса осаждения пленок на подложку, см. [108], в том числе оксидных пленок [109]. Проведено сравнение структурных свойств пленки, полученной с использованием изложенной ранее схемы пошагового введения осаждаемых атомов в область моделирования, и в схеме с непрерывным введением атомов, сделаны выводы о преимуществах и недостатках двух методов построения потока осаждаемых атомов.

Процедура напыления с использованием молекулярно-динамической программы LAMMPS была организована следующим образом. Версия LAMMPS v. 18 Sep. 2014 была скомпилирована на суперкомпьютере «Ломоносов» суперкомпьютерного центра МГУ им. М. В. Ломоносова с дополнительными библиотеками USER-CUDA (позволяет использовать видеокарты в расчетах) и USER-MISC (описывает команду для вставки новых атомов в область моделирования fix\_deposit.) В качестве компилятора был использован mpicxx (OpenMPI).

Область моделирования представляет собой параллелепипед размерами  $28 \times 23 \times 30$  нм (первые два размера по горизонтали, последний – по вертикали) с периодическими граничными условиями по всем направлениям. Размеры этой области не меняются во время моделирования. Используется ансамбль *NVT* (постоянные число частиц, объем, температура T = 300 K). Для поддержания в области моделирования постоянной температуры использовался термостат Берендсена, в рамках которого через определенное число шагов скорости атомов подложки и напыленной пленки масштабируются так, чтобы средняя кинетическая энергия в системе соответствовала заданной температуре. На нижней границе области симуляции размещается подложка толщиной 2.5 нм, подготовленная в соответствии с процедурой, описанной в [15]. Общее число атомов кремния и кислорода в подложке -  $9 \cdot 10^4$ . Горизонтальные размеры подложки совпадают с

горизонтальными размерами области моделирования. Для описания потенциальной энергии межатомного взаимодействия используется силовое поле DESIL [15].

При моделировании напыления атомы кремния и кислорода поочередно (после одного кремния два кислорода) инжектируются в область моделирования командой fix\_deposit. Атомы вставляются на высоте 4 нм от поверхности пленки с энергиями 10 эВ (кремний) и 0.05 эВ (кислород). Начальные координаты атомов выбираются случайно, с равномерным распределением, независимо друг от друга. Инжекция атомов кремния происходит каждые 40 фс, кислорода – 20 фс (Рис.18).

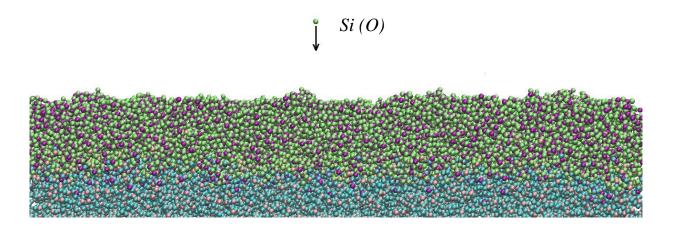


Рисунок 18. Атомистическая структура подложки и напыленной пленки. Показан инжектируемый атом и направление его начальной скорости.

В результате взаимодействия с высокоэнергетическими атомами кремния нижние атомы подложки с вертикальной координатой, близкой к нулю, могут пересечь границу области моделирования. Тогда, в соответствии с периодическими граничными условиями, они появятся верхней части области. Чтобы избежать этого эффекта, в плоскости z=0

была установлена стенка с потенциалом Леннарда-Джонса (команда fix wall/lj93 zlo EDGE 1.0 1.0 2.5). Сверху от этой стенки и размещалась подложка.

Чтобы избежать накопления заряженного облака атомов кислорода над пленкой, на высоте 5 нм от пленки устанавливается еще одна стенка (командой fix oneway). Тогда те атомы кислорода, которые отразились при первом столкновении с пленкой, снова попадают на неё через время порядка 10 пс. Во время напыления высота пленки постепенно растет, поэтому стенка равномерно сдвигается вверх со скоростью 2.3 нм/нс, что на 50% превышает скорость роста пленки: 1.5 нм/с. Данная величина была рассчитана для режима, когда частота вставки новых атомов равна 75 пс<sup>-1</sup>, а плотность пленки 2.2 г/см<sup>3</sup>.

Вид радиальной функции распределения для подложки и пленки показан на Рис. 19, общее число атомов в пленке 142000. Зависимости близки друг к другу, только высота первого пика, соответствующего длине связи Si-O 0.164 нм для подложки несколько выше, при этом ширина пика практически не изменилась. Положение первого пика соответствует экспериментальному [15].

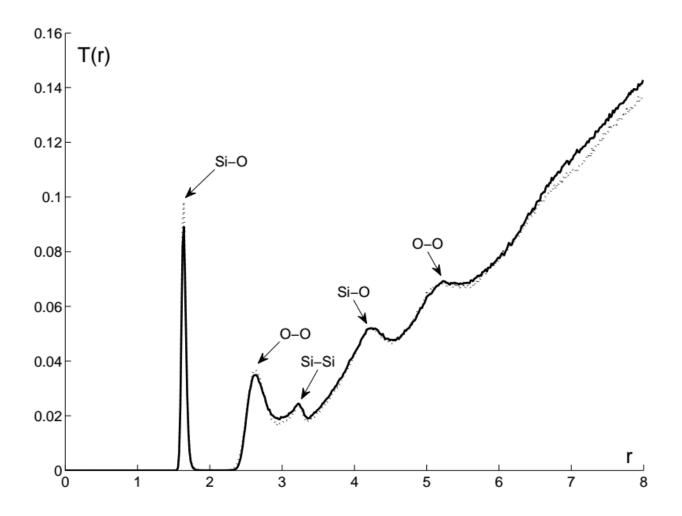


Рисунок 19. Радиальная функция распределения T (R) (отн. ед) для подложки и напыленной пленки в зависимости от расстояния от центра между атомами.

Профили плотности подложки, напыленной пленки и суммарной плотности показаны на Рис. 20. Плотность напыленной пленки несколько ниже 2.5 г/см<sup>3</sup>, размер переходных областей пленка-вакуум около 1.5 нм, пленка-подложка — около 2 нм, что соответствует результатам, полученным с использованием методики пошагового напыления [15]. Ширина переходной области пленка-подложка соответствует средней глубине проникновения атома кремния с начальной кинетической энергией 10 эВ в подложку [19]. Как показано в [19], кинетическая энергия атома кремния после столкновения с подложкой снижается до величины, соответствующей поддерживаемой в системе температуре, в течение 1 пс (характерное время термализации). Плотность потока

осаждаемых атомов выбиралась так, чтобы средний промежуток времени между попаданием атома кремния в точки подложки, расположенные на расстоянии менее 1 нм, в несколько раз превышал время термализации. Это условие обеспечивает температурную релаксацию подложки и напыленных слоев пленки в области их взаимодействия с высокоэнергетическим атомом кремния.

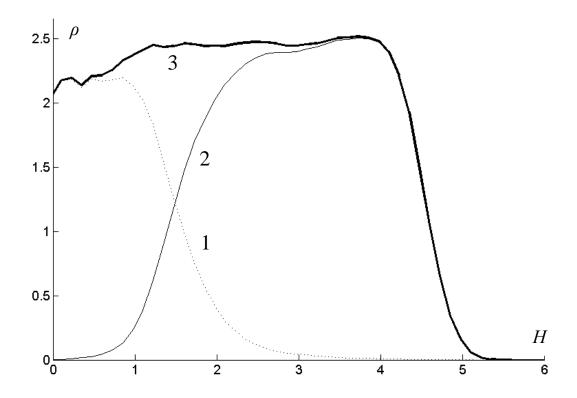


Рисунок 20. Зависимость плотности подложки  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) от толщины H (нм): подложка (1), пленка (2), суммарная плотность (3).

Основные структурные характеристики подложки и пленки приведены в Табл. 5. Плотность пленки несколько выше, чем плотность подложки, что соответствует полученным ранее результатам. Средняя длина связи Si-O одинакова для подложки и пленки, ее отличие от экспериментального значения 0.164 нм незначительно. Расстояние между ближайшими атомами кислорода (второй пик РФР) также совпадает для подложки и пленки.

Основные точечные дефекты и в плёнке, и в подложке: трех- и пятикоординированные атомы кремния,  $Si_3$  и  $Si_5$ , а также немостиковый  $O_1$  и
трехкоординированный  $O_3$  атомы кислорода. Процентное содержание
трехкоординированных атомов кремния  $Si_3$  в пленке почти вдвое выше, чем в подложке, а
процентное содержание пятикоординированных атомов  $Si_5$  выше почти в четыре раза.
Однако главным видом точечных дефектов и в подложке, и в пленке являются
немостиковый атом кислорода  $O_1$  и трехкоординированный атом кислорода  $O_3$ . В целом
число атомов кислорода с координацией, отличной от двойной, в пленке достигает 10% и
почти втрое превышает аналогичное значение для подложки. Значения валентных углов
для подложки и пленки почти совпадают.

Таблица 5. Структурные характеристики подложки и пленки.

Объект	Подложка	Пленка	
Плотность, г/см <sup>3</sup>		2.16	2.44
	Si-O	0.166	0.166
Среднее расстояние, нм	O-O	0.270	0.270
Процентное содержание основного	Si <sub>3</sub>	0.43	0.79
состояния кремния Si <sub>4</sub> и дефектов (нижний	Si <sub>4</sub>	99.45	98.79
индекс указывает координацию), %	Si <sub>5</sub>	0.12	0.42
Процентное содержание основного	$O_1$	2.51	6.43
состояния кислорода О2 и дефектов	$O_2$	96.16	90.46
(нижний индекс указывает координацию), %	$O_3$	1.32168	2.95
	O-Si-O	109.3	109.3
Средний угол, град.	Si-O-Si	144.8	142.0

Отметим, что концентрация точечных дефектов каждого из перечисленных видов в пленке, полученной пошаговым напылением [15], лежит в пределах 1%. Таким образом, пленка, напыленная изложенным в настоящей работе методом, содержит существенно больше точечных дефектов и поэтому является менее равновесной. Возможно, такое различие обусловлено случайным распределением начальных координат атомов кислорода и кремния при равномерном напылении, в то время как в методе пошагового напыления атомы организованы в стехиометрические группы SiO<sub>2</sub> (не обязательно

молекулы), начальные координаты которых также случайны с некоторыми ограничениями (подробнее описано в [15]). В первом случае напыляемые атомы Si и О формируют химические связи Si-O не друг с другом, а с атомами подложки и ранее напыленными слоями пленки в области соударения, что повышает вероятность формирования дефектов в сравнении с вариантом, когда связи Si-O образуются напыляемыми атомами, локализованными достаточно близко друг от друга. Поскольку в рамках силового поля DESIL атомы Si и О заряжены (заряд кремния положителен и согласно стехиометрии вдвое больше по величине заряда кислорода) локализация атомов в различных областях подложки и пленки (непрерывное напыление со случайными координатами) увеличивает флуктуацию зарядовой плотности, что способствует образованию дефектов.

Таким образом, за исключением концентрации точечных дефектов, метод непрерывного напыления воспроизводит основные структурные характеристики пленки (профили плотности, РФР), полученные развитым ранее методом пошагового напыления. Поскольку экспериментальные значения концентрация дефектов ~10<sup>-4</sup>% [110] все же существенно ниже тех, что приведены в Табл.5, с этой точки зрения в настоящий момент предпочтительнее выглядит метод пошагового напыления, поскольку дает менее дефектную структуру. Возможно, увеличение промежутка времени между последовательным введением в область моделирования осаждаемых атомов в рамках метода непрерывного напыления приведет к уменьшению концентрации дефектов вследствие более длительной релаксации.

Таким образом, с использованием молекулярно-динамической программы LAMMPS реализован метод атомистического моделирования процесса высокоэнергетического напыления тонких пленок диоксида кремния. В отличие от развитого ранее подхода [15] с пошаговым введением групп осаждаемых атомов в область моделирования, развитый метод использует непрерывное введение осаждаемых атомов. Получено, что структурные характеристики пленки (плотность, радиальная функция

распределения) близки для обоих подходов, однако концентрация точечных дефектов при непрерывном напылении существенно выше.

# § 3.Заключение к Главе 1

1.Из литературного обзора следует, что к настоящему моменту накоплен определенный опыт в моделировании структуры и свойств тонких пленок, и тонкопленочных материалов, в том числе с использованием атомистических методов. В то же время слабое использование технологий суперкомпьютерного моделирования обуславливает незначительные размеры кластеров моделирования (как правило, менее или порядка 10 нм для классических атомистических методов), что снижает возможности исследования важных с точки зрения технологического применения пленок структурных и механических свойств: неоднородностей структуры, влияющих на оптические свойства, поверхностной шероховатости, пористости, колончатых структур, механических напряжений и др.

2. Разработана схема классического атомистического моделирования процесса напыления тонких пленок, основанная на МД и ориентированная на использование технологий суперкомпьютерного моделирования. В рамках схемы моделируется физико-химические процессы, происходящие на поверхности и в глубине пленки при ее росте. Другие процессы, протекающие в вакуумной камере — выбивание ускоренными ионами атомов напыляемого материала из мишени, движение выбитых атомов в вакуумной камере к подложке — учитывается в параметрах моделирования — распределении осаждаемых атомов по энергии, по направлению скоростей, плотности потока атомов.

3. Для моделирования в качестве тонкопленочного материала выбран диоксид кремния, широко использующийся в многослойных оптических покрытиях в качестве материала с низким значением показателя преломления. Разработано силовое поле DESIL,

специально предназначенное для моделирования процессов напыления, в том числе высокоэнергетических. Параметры силового поля подобраны так, чтобы воспроизвести структурные свойства стеклообразного диоксида кремния - плотность, положения пиков РФР, структурные тетраэдры, геометрические характеристики химических связей. Разработана модель подложки, модель источника осаждаемых атомов.

4.Методом МД проведено моделирование взаимодействия одиночного высокоэнергетического атома для определения пространственных и временных параметров, характеризующих релаксацию структуры подложки при температуре 300 К - 500 К. 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 тонких пленок.

5. Проведено исследование численной эффективности программной реализации разработанной схемы атомистического моделирования. Показано, что эффективность параллельных вычислений несколько падает с ростом количества вычислительных ядер N, и составляет порядка 50% при N=512.

#### ГЛАВА 2. РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В настоящей главе изложены разработанные математические методы расчета структурных характеристик тонких пленок и результаты расчета этих характеристик для атомистических кластеров, полученных в результате моделирования процесса напыления методом, описанным в Главе 1.

## §1.Профиль плотности

Процесс роста тонких пленок моделировался методом классической молекулярной динамики с силовым полем DESIL, разработанным для расчета энергии межатомных взаимодействий в диоксиде кремния [15-20]. Схема моделирования реализована как пошаговая процедура [15], в рамках каждого шага на подложку (пленку) осаждалось определенное число атомов кремния и кислорода, соответствующее стехиометрическому составу пленки SiO<sub>2</sub>. 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 [46]. Моделирование проведено на суперкомпьютерном комплексе МГУ им. М. В. Ломоносова [111].

Структурные характеристики напыленной пленки детально описаны в [15,20]. Длина связи Si-O, величины углов Si-O-Si и O-Si-O близки к экспериментальным 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 – немостикового атома кислорода колеблется около 1%.

Профиль плотности пленки диоксида кремния, полученной в результате численного моделирования описанным выше методом, показан на Рис. 21. Температура подложки - 300 K, энергия напыляемых атомов кремния - 1 эВ.

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  $\rho$  от вертикальной координаты его середины h рассчитывалась в соответствии с выражением:

$$\rho(h) = N(h)\mu/(N_A S \Delta H) \tag{5},$$

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.

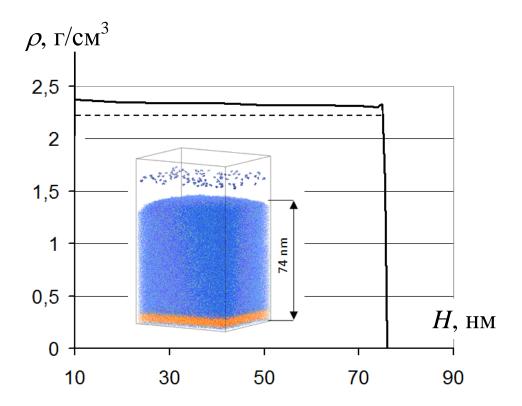


Рисунок 21. Профиль плотности напыленной пленки, H — высота середины слоя толщиной l нм, отсчитанная от верхнего края подложки. Пунктиром показана плотность подложки из кварцевого стекла.

Превышение плотности пленки над плотностью подложки из кварцевого стекла составляет около  $0.15~\text{г/см}^3$ , что соответствует изменению показателя преломления  $\Delta n = 0.03~$  [82]. Такая же оценка  $\Delta n$  получается по данным о корреляции показателя преломления и плотности уплотненного стекла и различным кристаллическим модификациям диоксида кремния [89].

## §2.Пористость

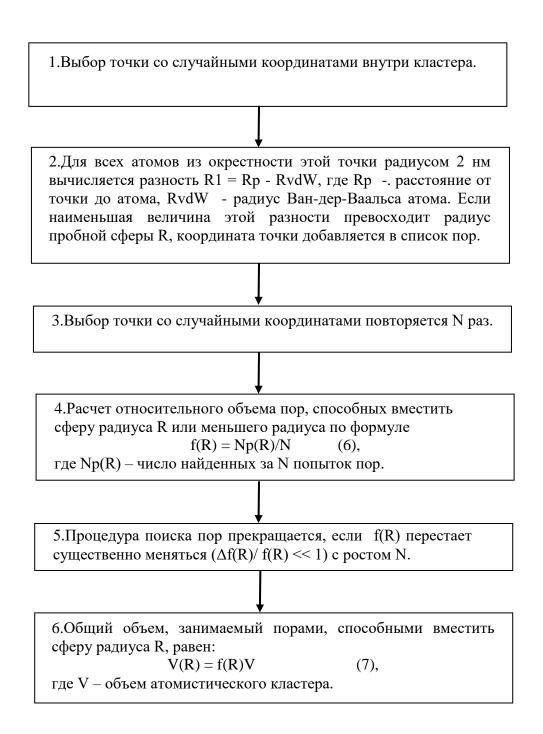
Поры, образующиеся в напыляемых оптических покрытиях, существенно влияют на их свойства. В частности, поры и формируемые ими каналы в значительной степени

контролируют диффузию атомов инертных газов и малых молекул внутрь пленки, что влияет на электрические и оптические свойства пленок [112].

В настоящее время прямое экспериментальное определение пористости тонких пленок — 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. Нами предложен метод, позволяющий детально охарактеризовать пористость атомистического кластера на основе информации о декартовых координатах атомов и соответствующих атомам элементов таблицы Менделеева. Метод применен к исследованию пористости тонких пленок диоксида кремния, напыленных при различных энергиях осаждаемых атомов и температурах подложки, и пористости 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. Пористость рассчитывалась для кластеров диоксида кремния при энергии напыляемых атомов кремния E(Si) = 10 эВ; 1 эВ: 0,1 эВ и при температурах подложки 300 К и 500 К. Горизонтальные размеры подложки 10 нм × 11 нм, се толщина 5,5 нм.

Развитый нами алгоритм **FAPS** поиска пор (**fa**st **p**orosity **a**nalysis) аналогичен алгоритму, изложенному в [113]. 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 [113] и аналогичные им требуют значительных вычислительных ресурсов.

Схематически алгоритм **FAPS** представлен на Рис 22.



Pисунок 22. Алгоритм расчета относительного объема f(R) пор, способных вместить сферу радиуса R.

Величины радиусов Ван-дер-Ваальса атомов кислорода и кремния были взяты равными R(O) = 0.152 нм [114] и R(Si) = 0.21 нм [115].

Вследствие эмпирического характера используемого алгоритма расчета пористости, необходимо исследовать зависимость функции относительного объема пор от параметров алгоритма, главным из которых является число попыток найти пору. Как видно из зависимостей, показанных на Рис. 23 слева, число попыток  $N \sim 10^4 - 10^5$  достаточно для того, чтобы функция f(R) перестала существенно изменяться с дальнейшим ростом N. Величина  $N=10^5$  была выбрана для всех дальнейших расчетов f(R).

Зависимость функции относительного объема пор в напыленных пленках диоксида кремния от энергии напыляемых атомов показана в правой части Рис. 23.

Полученные величины относительного объема пор (называемого также свободным объемом) согласуются как с экспериментальными данными [11], так и с результатами моделирования [116,117]. Объем пор увеличивается с уменьшением энергии напыляемых атомов кремния E(Si). Как следует и приведенных зависимостей (Рис. 23, справа), в случае высокоэнергетического напыления, E(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(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,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar.

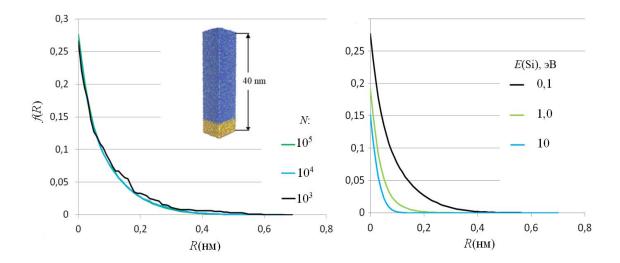


Рисунок 23. Зависимость относительного объема пор f(R), от радиуса пробной сферы. N – число попыток, E(Si) – энергия напыляемых атомов кремния (правая сторона); E(Si) = 10 эВ для зависимостей, показанных в левой части рисунка.

Так как химическая связь между атомами кислорода и кремния в диоксиде кремния имеет существенную ионную компоненту, относительный объем пор был рассчитан также Величины использованием ионных радиусов. ионных радиусов И двухкоординированного атома кислорода и четырехкоординированного атома кремния были взяты равными  $R_{i_{\text{N}}} = 0.026$  нм и  $R_{i_{\text{O}}} = 0.135$  нм [118]. В случае использования ионных радиусов (Рис. 24b) относительный объем пор больше, чем в случае радиусов Ван-дер-Ваальса (Рис. 24а), 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 как с использованием ионных радиусов, так и радиусов Ван-дер-Ваальса.

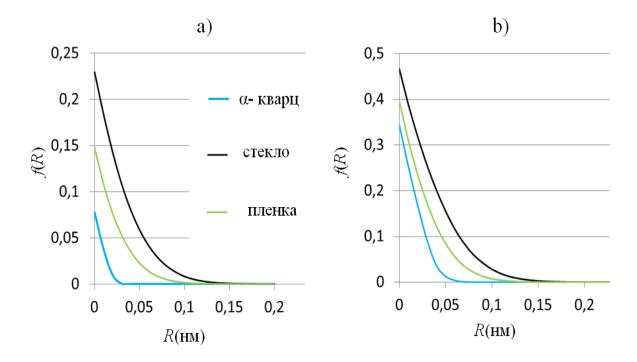


Рисунок 24. Зависимость относительного объема пор f(R) от радиуса пробной сферы, R, для  $\alpha$ -кварца, стеклообразного  $SiO_2$  и пленки  $SiO_2$ , полученной высокоэнергетическим напылением, E(Si) = 10 эВ для радиусов атомов кислорода и кремния, взятых равными радиусам Ван-дер-Ваальса (а) и ионным радиусам (b).

Результаты исследования влияния температуры подложки и отжига напыленных пленок на функцию относительного объема показаны на Рис. 25. Видно, что в случае высокоэнергетического напыления, E(Si) = 10 eV, относительный объем пор меняется незначительно при изменении температуры подожки. В противоположность этому, в случае низкоэнергетического напыления, E(Si) = 0.1 eV, повышение температуры подложки с 300 K до 500 K приводит к заметному уменьшению относительного объема пор при радиусах пробной сферы R, соответствующих радиусам Ван-дер-Ваальса атомов благородных элементов и малых молекул. Увеличение энергии напыляемых атомов E(Si) с 0.1 до 1.0 eV 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.

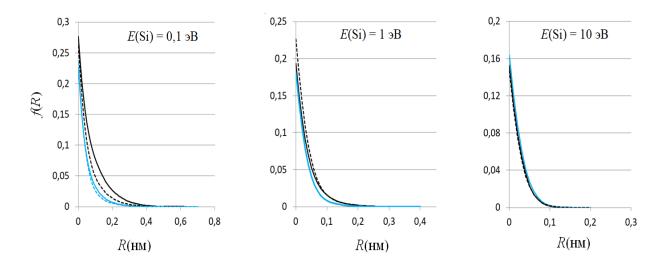


Рисунок 25. Относительный объем пор f(R), R - радиус пробной сферы. Сплошные черные и голубая линии соответствуют напылению при температурах подложки 300 K и 500 K соответственно, пунктирные линии соответствуют отжигу напыленных пленок при температуре 1300 K.

Визуальный анализ концентрации пор и их распределения внутри напыленной пленки проводился программой Visual Molecular Dynamic (VMD) [98]. Следуя [119], 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. 26, левая сторона для R = 0,15 нм) или как поверхность постоянной плотности (остальные изображения пор на Рис. 26). Детали построения поверхности постоянной плотности см. [119].

В случае низкоэнергетического напыления поры распределены неравномерно по объему кластера (Рис. 26). Флуктуации в концентрации пор наблюдаются на масштабе 10-20 нм. Поры характеризуются различными размерами и формой. В пленках, напыленных при E(Si) = 1 eV распределение пор более однородно, чем при низкоэнергетическом напылении. При высокоэнергетическом напылении, E(Si) = 10 eV, количество пор слишком мало для визуального анализа их распределения.

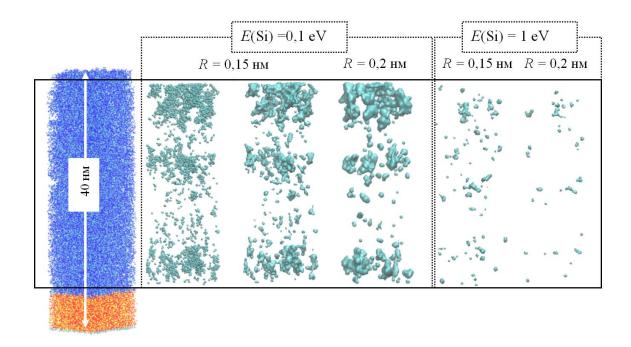


Рисунок 26. Визуализация пор в пленках  $SiO_2$ , полученных при осаждении атомов кремния с различной энергией E(Si), R - радиус пробной сферы. Поры показаны зеленым цветом.

Так как каждая пора представляет собой набор перекрывающихся сфер различного радиуса, их объем и площадь поверхности могут быть рассчитаны с помощью метода, описанного в [120,121]. Набор сфер рассматривается как одна пор в том случае, если любая сфера из набора перекрывается минимум с одной другой сферы из этого набора. Отличие формы поры от сферической может быть количественно описано с помощью индекса несферичности  $\chi_{ns}$  [120]:

$$\chi_{ns} = 1 - R_V/R_S \tag{8},$$

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  $0 < \chi_{ns} < 1$ .

Результаты расчета объема и индекса несферичности наибольших пор приведены в Табл. 6. В соответствии с Рис. 26, 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  $\chi_{ns}$  растет с увеличением объема (Табл. 6). Используя величину индекса несферичности цилиндра [120], 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 поверхности способствует увеличению скорости химических реакций между адсорбированными молекулами и веществом пленки.

Таблица 6. Объем  $V(\mu M^3)$  и индекс несферичности  $\chi_{ns}$  пор в напыленных пленках и стекле. Приведены величины энергии напыляемых атомов кремния.

Стекло		V	0,15	0,13	0,13	0,13
		$\chi_{ns}$	0,17	0,27	0,12	0,23
	10 эВ	V	0,06	0,06	0,06	0,05
ка		$\chi_{ns}$	0,14	0,10	0,15	0,16
ленка	0,1 эВ	V	20,4	10,5	9,90	4,66
Пл		$\chi_{ns}$	0,49	0,42	0,41	0,44
, ,						

Таким образом, найдено, что размер пор и их концентрация растут с уменьшением энергии осаждаемых атомов. В случае высокоэнергетического напыления в пленке SiO<sub>2</sub> 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. Максимальный размер пор при низкоэнергетическом напылении может достигать нескольких нм.

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

Качественный анализ распределения пор, их размеров и формы осуществляется с использованием метода визуализации, основанном на построении поверхности постоянной плотности. Величина плотности в произвольной точке кластера, характеризуемой радиусом-вектором  $\vec{r}$ , вычисляется по следующей формуле:

$$\rho(\vec{r}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, ... \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{N} \exp\left(-\frac{(\vec{r} - \vec{r}_i)^2}{2\alpha^2}\right)$$
(9),

где  $\vec{r}_i$  - радиус-вектор, проведенный в точку, где находится i-ый атом. Полное число атомов в кластере равно N,  $\alpha$  — параметр, который определяется путем умножения радиуса Ван-дер-Ваальса атома на весовые и масштабные коэффициенты, позволяющие пользователю регулировать визуальное представление поверхности (см. ниже описание параметров).

В программе VMD для построения поверхности постоянной плотности используется функция QuickSurf, имеющая четыре независимых параметра: RadiusScale, DensityIsovalue, GridSpacing, SurfaceQuality, и один параметр, не являющийся независимым, Resolution. Эти параметры влияют на создаваемую поверхность следующим образом:

- Resolution параметр, значения которого лежат в диапазоне [0.50, 8.00], позволяющий предварительно выставить значения параметров RadiusScale, DensityIsovalue, GridSpacing по заданному в VMD правилу. Если индивидуально изменять любой из перечисленных выше параметров, то значение Resolution не изменяется;
- RadiusScale масштабный коэффициент радиуса, минимальное значение 0.1 и
   может меняться с шагом 0.1. Параметры α, RadiusScale и радиус Ван-дер-Ваальса R
   связаны соотношением α = RadiusScale·R;

- DensityIsovalue безразмерная величина плотности, вычисленная по формуле (5),
   используемая при построении поверхности постоянной плотности. Значения лежат
   в диапазоне [0.1, 20.0] и изменяются с шагом 0.1;
- GridSpacing значение интервала равномерной сетки. Значение выставляется,
   начиная с 0.5, и неограниченно сверху, значение можно изменять с шагом 0.1.
   Плотность вычисляется в узлах сетки;
- SurfaceQuality—параметр, влияющий на максимальное расстояние отсечки для использования при суммировании вкладов гауссовой плотности от атомов или частиц в окрестности каждой точки решетки. Возможны 4 значения для этого параметра: Low, Medium, High, Max.

На Рис. 27 показана поверхность постоянной плотности, построенная по описанному выше алгоритму с указанными значениями параметров. Высота кластеров около 40 нм, полное число шагов напыления равно  $3\cdot10^3$ . Подложка (нижняя часть кластера) выделена темным. Из Рис.27 видно, что шероховатость поверхности уменьшается с ростом энергии осаждаемых атомов.

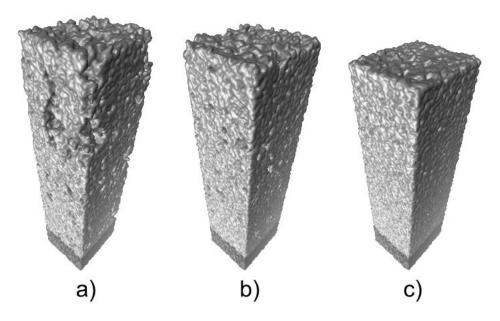


Рисунок 27.Поверхности атомистических кластеров тонких пленок диоксида кремния, напыленных при энергии осаждаемых атомов кремния: а) 0.1 эВ, b) 1 эВ, c) 10 эВ. Энергия атомов кислорода во всех случаях равна 0.1 эВ.

Второй способ построения изображения демонстрируется на Рис. 28. Точка обзора помещена внутрь кластера со стороны подложки. Светлый прямоугольник - поверхность напыленной пленки. При данном способе преставления вещество пленки прозрачно, а «кляксы» и «пятна» - это области, в которых вещество отсутствует, то есть поры. Рисунки в одном столбце соответствуют одному значению энергии напыленных атомов кремния. Верхний ряд отличается от нижнего ряда значениями параметров освещения: в верхнем ряду включены параметры Display->(Light 0 andLigth 1), в нижнем ряду отключены все параметры Ligth 0,1,2,3).

Из Рис. 28 следует, что при увеличении энергии осаждаемых атомов кремния концентрация пор и их размеры уменьшаются, а форма пор становится ближе к сферической. Этот результат согласуется с тем, что увеличение энергии осаждаемых атомов приводит к увеличению плотности растущей пленки [20].

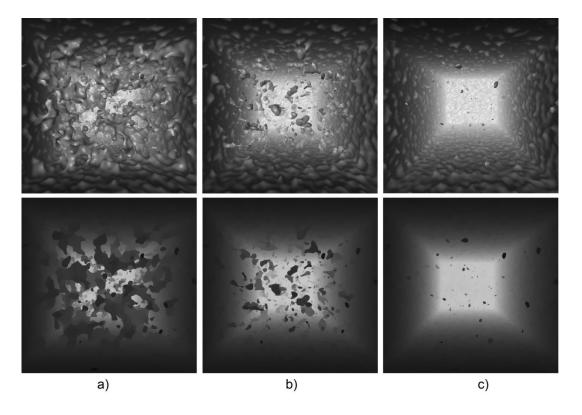


Рисунок 28. Визуализация пор в случае, когда точка обзора помещена внутрь структур, напыленных при энергии осаждаемых атомов кремния: а) 0.1 эВ, б) 1 эВ,с) 10 эВ. Энергия атомов кислорода во всех случаях равна 0.1 эВ.

Алгоритмы получения изображения напыленной структуры в программе VMD автоматизируются с помощью программы AutoIt [122]. Также с помощью программы XnView [123] все сохраненные изображения можно преобразовать в формат gif для уменьшения веса данных файлов и дальнейшей их обработки. Анимация создается программой ImageMagick [124].

### §3.Шероховатость

Поверхностная шероховатость – одна из ключевых структурных характеристик тонких оптических покрытий, используемых в оптических и оптоэлектронных устройствах (объективы фото и видеокамер, оптоволоконные кабели и т.д.). Величина шероховатости существенно зависит ОТ технологических параметров экспериментальных методик, применяемых при изготовлении пленок [125]. Нами предложен метод расчета поверхностной шероховатости атомистических кластеров, содержащих до нескольких миллионов атомов. Метод применен к пленкам диоксида в проведенных ранее численных МД экспериментах. кремния, полученным Исследована зависимость шероховатости от основных параметров описанного алгоритма, а также от основных параметров процесса напыления – температуры подложки и энергии осаждаемых атомов кремния.

При расчете с использованием методов математического моделирования шероховатость определяется как среднеквадратичное отклонение вертикальных координат поверхностных атомов [125]. В таком определении подразумевается, что координаты всех атомов кластера, для поверхности которого рассчитывается шероховатость, известны. В рамках разработанного нами метода, основанного на классической МД, это условие выполнено. Отметим, что оно не является самоочевидным – например, в рамках методов, основанных на объединении групп

атомов в отдельные жесткие структурные единицы, определение шероховатости должно быть скорректировано.

Необходимо определить, какие атомы относятся к поверхностным. При вычислении поверхности молекулярных структур каждый атом представляется сферой определенного радиуса, величина которого определяется номером элемента в таблице Менделеева, к которому относится атом, типом и количеством химических связей, образуемых атомов с соседними и другими параметрами. Сфера центрирована в точке, где находится атом, и он считается поверхностным, если хотя бы один элемент сферы атома не лежит внутри сфер, центрированных на остальных атомах кластера. Однако реализация такого определения в случае кластеров тонких пленок, состоящих из миллионов атомов, требует больших вычислительных ресурсов с числом операций  $N_O \sim$  $(N \cdot M)^2$ , где N - число атомов, M - число элементов (тессеров) сферы. Если  $N \sim 10^6$  и M  $\sim 10^2$ , то  $N_O \sim 10^{16}$ . Поэтому для рассматриваемой задачи мы используем другое определение - поверхностным в некоторой области считается атом, вертикальная координата которого максимальна. В соответствии с этим определением алгоритм вычисления шероховатости поверхности атомистического кластера строится следующим образом (Рис. 29):

1.Задание горизонтального размера  $d \ll L_x$ ,  $L_y$  ( $L_x$ ,  $L_y$  - размеры области моделирования в горизонтальной плоскости, (Рис. 30 справа) ячейки кластера, для каждой из которой будет найден поверхностный атом.

# Сортировка атомов кластера по ячейкам

2.По горизонтальным координатам x(i), y(i) i-ого атома определяются числа ix = [x(i)/d] + 1, iy = [y(i)/d] + 1, где символ [] означает целая часть числа. Максимальные значения ixmax = [Lx/d] + 1, iymax = [Ly/d] + 1.

3.Номер Ni ячейки, в которую записывается номер i-ого атома, определяется так Ni = (iy-1)·ixmax + ix. При таком определении номер ячейки не зависит от вертикальной координаты z атомов. Чтобы уменьшить число атомов, среди которых проводится поиск, в ячейки записываются номера атомов с вертикальными координатами в интервале zmin < z < zmax, где  $zmax \approx zb - 5$  нм,  $zmax \approx zb + 1$  нм, где zb определяется по зависимости плотности пленки от ее толщины как вертикальная координата середины переходного слоя пленка-вакуум.

4. Расчет числа атомов Мі в каждой ячейке и среднее число атомов в ячейках <М>. Исключаются ячейки, число атомов в которых существенно (более чем на четверть от <М>) отличается от среднего. Появление таких ячеек связано с соотношением между d и Lx, Ly. Например, если d = 4, Lx = 21, то в крайнюю ячейку на границе кластера попадет мало атомов.

5. Для каждой ячейки определяется поверхностный атом и его вертикальная координата.

Рисунок 29. Алгоритм расчета шероховатости.

Шероховатость рассчитывается как среднеквадратичное отклонение вертикальных координат поверхностных атомов [125]:

$$\langle z \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} z_{\text{max}}(i)}{N_c}; \quad R_h = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_c} (z_{\text{max}}(i) - \langle z \rangle)^2}{N_c}}$$
 (10).

Описанный алгоритм реализован в рамках программы **ROFI** (**ro**ughness of the deposited **fi**lms) на алгоритмическом языке FORTRAN90.

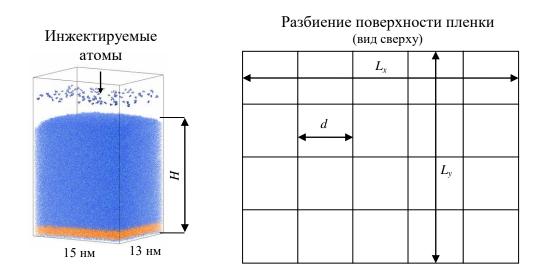


Рисунок 30. Атомистический кластер тонкой пленки (слева) и разбиение его поверхности (справа), вид сверху.

Атомистический кластер тонкой пленки диоксида кремния получен методом МД с силовым полем DESIL. Использовались следующие значения параметров: температура кластера моделирования 300 и 500 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 соответствовала

кинетической энергии 1 и 10 эВ (в двух сериях численных экспериментов), начальная скорость атомов кислорода соответствовала кинетической энергии 0.1 эВ. Моделирование выполнено в *NVT* ансамбле (постоянное число частиц, объем области моделирования и температура) с термостатом Берендсена [46]. Вычисления проводились на суперкомпьютерном комплексе МГУ им. М. В. Ломоносова.

На Рис. 31 представлена зависимость шероховатости  $R_h$  от горизонтального размера ячейки. С увеличением d шероховатость почти монотонно (с небольшими флуктуациями) убывает. Скорость падения  $R_h$  существенно замедляется при d > 0.3 nm.

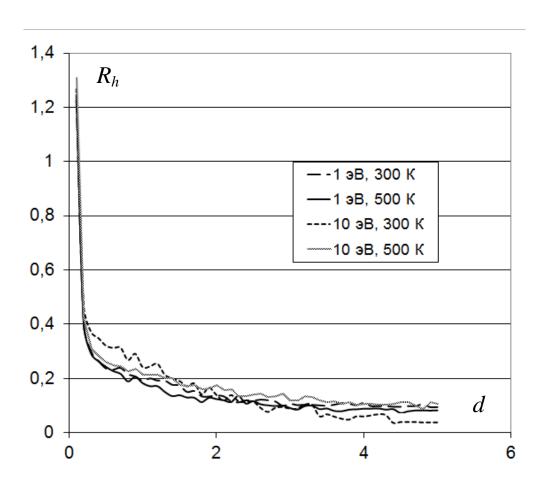


Рисунок 31. Зависимость шероховатости  $R_h$  (нм) от размера ячейки d (нм).

Качественно такое поведение зависимости  $R_h(h)$  объясняется следующим образом. При малом размере ячейки число попадающих в нее атомов мало, поэтому возрастает вероятность существенного отклонения вертикальной координаты

поверхностного атома ячейки от среднего значения (Рис. 32). В предельном случае бесконечно малого размера ячейки каждый атом кластера будет рассматриваться как поверхностный, а шероховатость будет равна половине толщины пленки (при условии ее однородности).

### Рост шероховатости с уменьшением размера ячейки

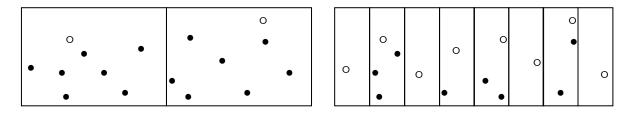


Рисунок 32. Поверхностные атомы (показаны светлыми кружками) одного и того же кластера при различных размерах ячеек. Кластер схематически показан в разрезе вертикальной плоскостью.

На Рис. 33 показана зависимость шероховатости от толщины пленки для различных значений температуры подложки и энергии напыляемых атомов. Размер ячейки был взят равным d=0.5 нм, что соответствует размеру характерного структурного элемента диоксида кремния — кольца, содержащего шесть атомов кремния. До толщины пленки 20 нм шероховатость растет во всех случаях. Это связано с тем, что напыление идет на гладкую подложку с шероховатостью менее 0.1 нм, так что начальное значение  $R_h$  мало. Наибольшие значения шероховатости наблюдаются в случае высокоэнергетического напыления на холодную подложку (10 эВ, 300 К). Величины шероховатости находятся в интервале экспериментально измеренных значений [126].

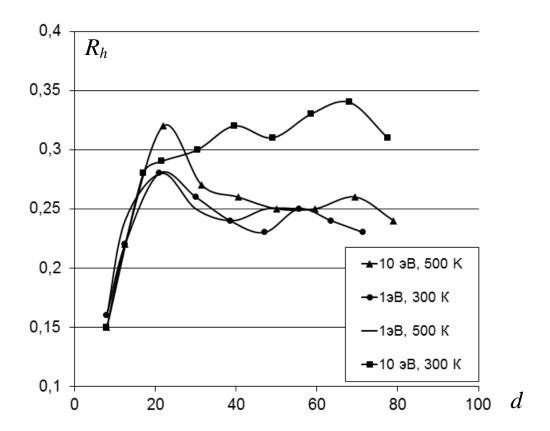


Рисунок 33. Зависимость шероховатости от толщины напыленной пленки при различных значениях температуры подложки и энергии атомов кремния.

Из графиков, показанных на Рис. 33, видно, что с ростом толщины пленки до 20 нм шероховатость растет, а затем флуктуирует около среднего значения. Средние значения шероховатости растут при увеличении энергии осаждаемых атомов и при уменьшении температуры подложки.

### §4.Статистика структурных колец

Кольца, состоящие из n атомов, формируются в различных аморфных и стеклообразных веществах: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и т. д. [127] Относительная концентрация колец различного размера описывается функцией распределения колец по числу атомов ( $\Phi$ PK).  $\Phi$ PK используется для описания структуры

неупорядоченных веществ, для анализа способности веществ к стеклообразованию [117] и для описания изменения структуры под действием внешнего давления [128]. Высокая концентрация колец с малыми n может означать существование напряжений в атомной структуре [129]. С другой стороны, значительная концентрация колец с большими числами атомов может приводить к образованию пор. Основные структурные параметры - длина связи, валентный и торсионный углы, - как правило, меняются слабо с изменением n, особенно для колец с большим n. По этой причине довольно сложно использовать структурные характеристики, полученные из эксперимента (например, радиальную функцию распределения) для вычисления ФРК. С другой стороны, ФРК может быть рассчитана по результатам атомистического моделирования, так как информации о координатах атома и его принадлежности к определенному химическому элементу для этого достаточно. К настоящему времени ФРК, рассчитанная по результатам атомистического моделирования, широко используется для анализа неупорядоченных твердых тел (см. [75] и ссылки там). Однако существующие алгоритмы ориентированы на расчет ФРК для кластеров, содержащих несколько тысяч атомов. Их применение для кластеров существенно большего размера, содержащих до нескольких сотен тысяч и миллионов атомов [15], проблематично из-за быстрого роста времени расчета с увеличением числа атомов.

Нами разработан параллельный алгоритм расчета ФРК для кластеров, полученных по результатам атомистического моделирования в рамках метода классической молекулярной динамики (МД) и содержащих порядка миллиона атомов. Алгоритм применен для вычисления ФРК некристаллического диоксида кремния. Эффективность алгоритма рассчитана для числа ядер вплоть до 1024.

ФРК определяется следующим образом:

$$f_n = N_n / N_{tot} \tag{11},$$

где  $f_n$  - относительная концентрация колец, содержащих n атомов,  $N_n$  - число таких колец,  $N_{tot}$  - число всех колец в структуре. В (11) учитываются только кольца, называемые примитивными. Следуя [75], мы определим примитивное кольцо как «кольцо, которое не может быть разделено на два меньших по числу атомов колец». В соответствии с этим определением кольцо 1-3-6-2-1 (Рис. 36) - примитивное, а кольцо 1-3-6-2-8-9-5-1 не является таковым.

Алгоритм поиска колец основан на анализе химических связей всех атомов в их некоторой последовательности. Число таких связей можно оценить как  $N_S^{N_L}$ , где  $N_L$  - среднее количество связей, приходящихся на один атом, а  $N_S$  - число атомов в последовательности. В случае кластеров, содержащих сотни тысяч атомов, такой анализ требует больших вычислительных ресурсов. Проблема может быть решена заменой точной ФРК эмпирической, рассчитанной методом Монте-Карло по следующему алгоритму:

- 1) Формирование набора K пробных атомов, номера которых выбираются случайно из полного списка, содержащего  $K_{tot}$  атомов,  $K << K_{tot}$ .
- 2)Для каждого атома поиск всех примитивных колец, в которых он содержится.
- 3)Вычисление функции

$$f_n(K) = \sum_{i=1}^K N_i^n / N_{tot}(K)$$
 (12),

где  $N_i^n$  - число n-членных примитивных колец, содержащих i-ый атом,  $N_{tot}(K)$  - общее число колец, содержащих хотя бы один атом из набора.

4) Повтор шагов 1) $\div$ 3) для различных наборов атомов с различными величинами K.

Метод работает в том случае, если с увеличением числа K появляется сходимость  $f_n(K)$  к их предельным величинам, соответствующим точной ФРК. Сходимость ФРК

достигается быстрее в случае, если структура кластера однородна, иначе могут наблюдаться флуктуации  $\Phi$ PK с ростом числа K.

Метод поиска кратчайшего пути (Shortest-path analysis, SPA) ([130,75]) - один из наиболее широко используемых подходов для поиска примитивных колец. SPA использует матрицу связности, которая представляет собой двумерный массив  $L(K_{tot}, N_{bm}+1)$ , где  $N_{bm}$  - максимальное число связей на атом, L(i,1) - общее число связей, относящихся к i-ому атому, L(i,2,...) - номера атомов, формирующих связи с i-ым атомом. Поиск примитивных колец с использованием SPA иллюстрируется на примере плоской сетки четырехкоординированных атомов (Рис. 34). Последовательность атомов формирует кольцо, если номера первого и последнего атомов совпадают. Кроме того, в последовательности не должно быть одинаковых номеров атомов, за исключением первого и последнего.

Дерево последовательностей, формируемое движением вдоль связей, показано в правой части Рис. 34. Последовательность 8-13-12-7-8 образует кольцо, так как первый и последний атом совпадают. Только одна из эквивалентных последовательностей, например 8-13-12-7-8 и 8-7-12-13-8, учитывается в ФРК.

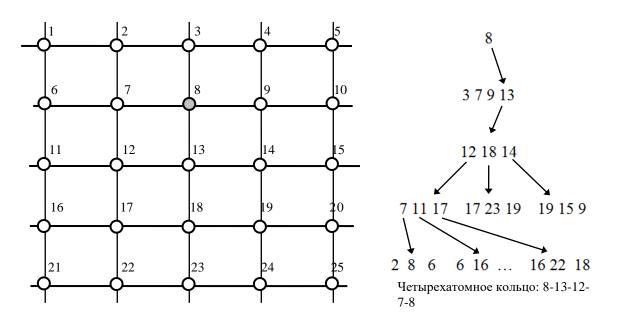


Рисунок 34. Иллюстрация алгоритма SPA.

1.Все связи n-координированного пробного атома группируются в n(n-1)/2 пар. Например, четырехкоординированный пробный атом 1 на Puc. 14 образует шесть пар связей, то есть он представляется как шесть двухкоординированных атомов

2.Поиск примитивных колец для всех двухкоординированных атомов. Начиная с первой связи пары и заканчивая на второй, мы находим только неэквивалентные кольца.

3.Тестирование всех найденных колец на их «примитивность» с учетом всех связей пробного атома. Например, кольца 1-2-6-3-7-4-1 (Рис. 14b) и 1-3-7-4-12-11-10-5-1 (Рис. 14g) не являются примитивными, так как могут быть разделены на кольца с меньшим числом атомов.

Рисунок 35. Алгоритм поиска неэквивалентных колец.

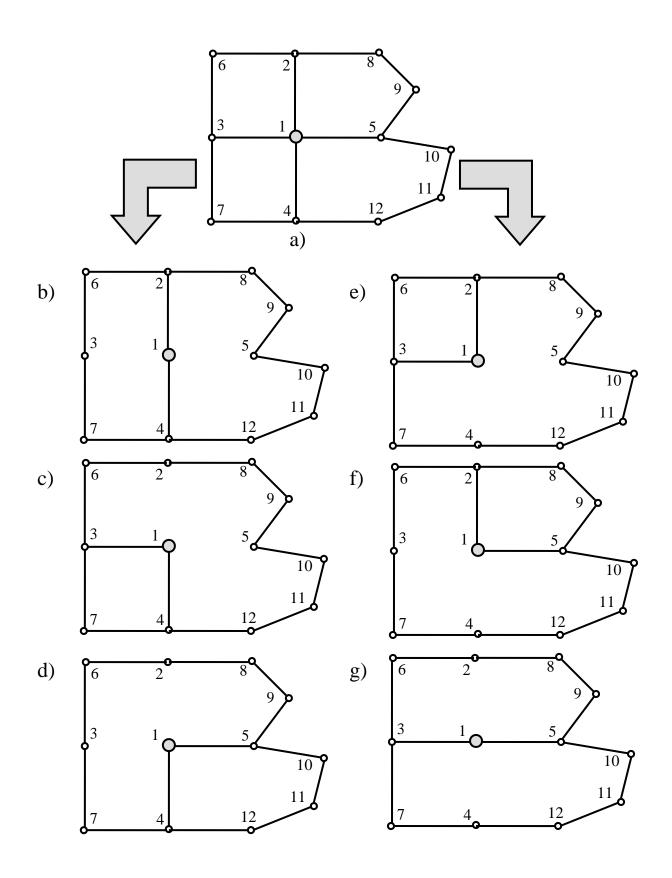


Рисунок 36. Представление четырехкоординированного атома 1 набором двухкоординированных атомов.

С учетом описанных выше деревьев последовательностей атомов и алгоритма поиска неэквивалентных колец, алгоритм вычисления эмпирической функции распределения колец по числу атомов состоит из следующих этапов (Рис. 37).

1.Случайный выбор атома с номером і. Поиск всех атомов, связанных с атомом і. Номера атомов запоминаются в ячейках LP(1;1,..Ni) двумерного массива, Ni — число атомов, с которыми связан атом і.

2. Разбиение всех связей атома і на Ni (Ni -1)/2 пар.

3. Номера атомов в первой паре связей запоминаются в ячейках LP(1;1) и LP(1;2). Номера атомов, связанные с атомом LP(1;1), за исключением атома i, запоминаются в ячейках массива LP(2;1,..Ni1), Ni1 - число атомов, с которыми связан атом в ячейке LP(1;1). Связи атома i с атомами, чьи номера записаны в ячейках LP(1;3,..Ni) не принимаются во внимание при рассмотрении первой пары связей.

4. Атомы, связанные хотя бы с одним из атомов, чьи номера записаны в ячейках LP(2;1,..Ni1), запоминаются в ячейках LP(3;1,..Ntot2), где Ntot2 — число связей всех атомов LP(2;1,..Ni1). Атом LP(1;1) не запоминается в элементах LP(3;1,..Ntot2) чтобы избежать обратного движения по связям (например, последовательность 1-2-6-2-1 на Рис. 36f).

5.Если номер любого из атомов в ячейках LP(3;1,..Ntot2) совпадает с номером пробного атома, последовательность, формирующая кольцо, найдена. Если нет, шаг 5) повторяется до тех пор, пока номер одного из атомов в позициях LP(4;...), LP(5;...), ... не совпадет с номером пробного атома

6. Шаги 3÷5 повторяются для всех пар связей, определенных на шаге 2. Найденные кольца проверяются на «примитивность». ФРК вычисляется в соответствии с выражением (12).

Рисунок 37. Алгоритм расчета функции распределения колец по числу атомов.

ФРК вычислялись для кластеров диоксида кремния. В кристаллической модификации (α-кварц) были найдены только шести- и восьмичленные кольца, что соответствует литературным данным ([129]). Пространственная структура колец показана на Рис. 38.

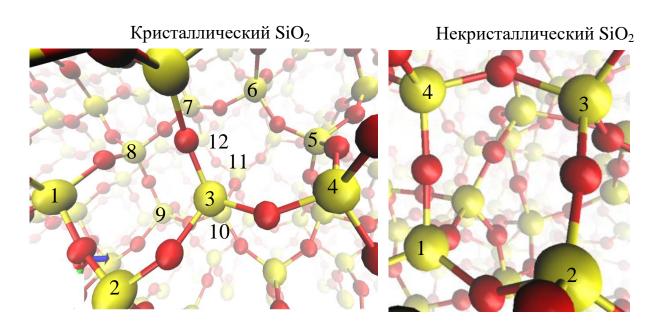


Рисунок 38. Кольца в структуре  $SiO_2$ . Атомы кремния и кислорода показаны желтым и красным цветом соответственно. Последовательности 1-2-3-4-5-6-7-8-1 и 7-8-9-10-11-12-7 формируют восьми- и шестичленные кольца в  $\alpha$ -кварце (левая сторона). Последовательность 1-2-3-4-1 формирует четырехчленное кольцо в некристаллической фазе (правая сторона).

Вычисление ФРК для некристаллической фазы были проведены в атомистических кластерах с максимальными размерами 13.1×15.7×85 нм и максимальным числом атомов 1153395. Кластеры были получены с использованием описанного ранее метода [15], моделирующей процесс напыления тонких оптических покрытий. Время одного цикла напыления 6 пс, 50 SiO<sub>2</sub> групп напылялись за один цикл. Шаг МД моделирования составил 0.5 фс, использовался *NVT* ансамбль (постоянные число частиц, объем и

температура) с периодическими граничными условиями, энергия межатомных взаимодействий вычислялась в рамках силового поля DESIL [15]. ФРК рассчитывалась для кластеров, напыленных при различных значениях энергии атомов кремния: 10, 1 и 0,1 эВ, остальные параметры были одинаковыми.

Результаты представлены в Табл. 7. Чтобы уменьшить время расчета, ФРК определялась только для слоя, а не для всего кластера. Обычно концентрация колец с различным числом атомов нормируются на концентрацию шестичленных колец, поэтому уравнение (8) было изменено следующим образом [35]:

$$f_{n6}(K) = \sum_{i=1}^{K} N_i^n / \sum_{i=1}^{K} N_i^6$$
 (13)

Таблица 7.  $\Phi PK$   $f_{n6}(K)$  для слоя толщиной 6 нм, содержащего  $1.1\cdot 10^5$ . K – число пробных атомов.  $\Phi PK$  для  $\alpha$ -кварца приведена в нижней строчке, E(Si) – энергия напыляемых атомов кремния, эB.

E(Si)	K	N								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
10	250	0	0.0587	0.3208	0.8461	1	0.5618	0.1363	0.0084	0
	500	0	0.0598	0.3193	0.8088	1	0.5861	0.1208	0.0073	0
	1.103	0.0006	0.0508	0.3790	0.8033	1	0.6073	0.1458	0.0093	0.0011
	2·10 <sup>3</sup>	0.0003	0.0495	0.3516	0.8200	1	0.5884	0.1372	0.0086	0.0003
	4·10 <sup>3</sup>	0.0003	0.0544	0.3480	0.8192	1	0.5889	0.1347	0.0099	0.0003
	8·10 <sup>3</sup>	0.0003	0.0525	0.3469	0.8155	1	0.5888	0.1393	0.0084	0.0014
	16·10 <sup>3</sup>	0.0001	0.0520	0.3445	0.8129	1	0.5910	0.1383	0.0084	0.0001
	32·10 <sup>3</sup>	0.0001	0.0510	0.3506	0.8094	1	0.5853	0.1333	0.0089	0.0002

1	500	0.0013	0.1237	0.4807	0.8170	1	0.6302	0.2294	0.0284	0.0013
	2.103	0.0010	0.1168	0.5237	0.8391	1	0.6630	0.1995	0.0274	0.0019
	8·10 <sup>3</sup>	0.0056	0.1201	0.5038	0.8358	1	0.6323	0.1916	0.0276	0.0015
	32·10 <sup>3</sup>	0.0037	0.1223	0.5156	0.8385	1	0.6359	0.1978	0.0270	0.0014
0.1	500	0	0.1881	0.5925	1.0270	1	0.7060	0.2313	0.0507	0.0015
	$2.10^{3}$	0.0021	0.1701	0.6063	0.9216	1	0.5607	0.1708	0.0274	0.0024
	8·10 <sup>3</sup>	0.0022	0.1716	0.6034	0.9128	1	0.5839	0.1862	0.0263	0.0032
	32·10 <sup>3</sup>	0.0015	0.1778	0.6096	0.9107	1	0.5722	0.1810	0.0270	0.0036
α-q.	32·10 <sup>3</sup>	0.0	0.0	0.0	0.0	1	0.0	0.5	0.0	0.0

Полученное распределение колец по числу атомов близко к известным ранее распределениям [117,35,129,131] для кластеров SiO<sub>2</sub>, полученных МД моделированием с различными силовыми полями. Максимум распределения приходится на n=6 во всех случаях. ФРК, полученная в [129, 35], почти симметрична относительно центрального пика;  $f_{n6}=0$  при n>9 и n<3. ФРК, рассчитанная в [117], сохраняет симметрию относительно центрального пика (n=6) только для n=4, 5. Незначительные отличия ФРК, полученной в настоящей работе, от известных ранее могут объясняться различиями в структуре стеклообразного диоксида кремния и напыленных пленок.

ФРК для n=2-5 в случае энергии напыляемых атомов кремния 1 eV и 0.1 eV отличается от ФРК в случае  $E(\mathrm{Si})=10$  eV. Этот результат согласуется с различиями в структуре пленок, напыленных с использованием высокоэнергетических ( $E(\mathrm{Si})=10$  eV) и низкоэнергетических ( $E(\mathrm{Si})=0.1$  и 1 eV) методов.

Для всех энергий напыленных атомов ФРК при n=3-9 отличается слабо, если K превышает  $2\cdot 10^3$ . Таким образом,  $\sim 2\%$  от общего числа атомов достаточно для хорошей аппроксимации точной ФРК вблизи максимума. В то же время хвосты ФРК, соответствующие кольцам с малыми и большими n, более чувствительны к величине K,

что следует учитывать при расчете статистики колец методом, описанным в настоящей работе.

Представленный алгоритм может быть легко распараллелен, так как для каждого пробного атома поиск примитивных колец может проводиться независимо. Параллельная версия алгоритма имеет следующую структуру (Рис. 39):



Рисунок 39. Структура параллельной версии алгоритма расчета ФРК.

Эффективность многопроцессорных вычислений с использованием параллельной версии рассчитывалась следующим образом:

$$a = T(1)/(T(N_c) \cdot N_c)$$
 (14),

где T(1) и  $T(N_c)$  - времена расчета на одном ядре и на  $N_c$  ядрах. Зависимости a от числа ядер показаны на Рис. 40. Параллельный алгоритм разработан с использованием интерфейса МРІ. Максимальное число ядер достигало 1024. Число пробных атомов K было выбрано равным 61440 (60 пробных атомов на ядро при числе ядер 1024). Уменьшение a с ростом числа ядер обусловлено ростом вкладом непараллельной части алгоритма.

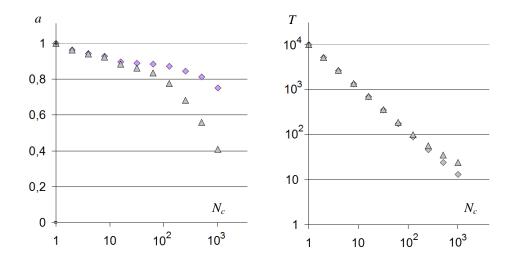


Рисунок 40. Зависимость эффективности а и времени расчета T (c) от числа ядер  $N_c$  для параллельной части алгоритма (ромбы) и для алгоритма в целом (треугольники).

Ранее параллельный алгоритм расчета ФРК был разработан в [131], его эффективность, вычисленная по (14) для числа ядер до нескольких десятков, менялась от 1 до 0.85.

Как видно из зависимостей на Рис. 40, вычисление ФРК при числах ядер 512 и 1024 требует не более нескольких секунд. Это значение меньше, чем время, требуемое для одного цикла напыления [15]. Таким образом, разработанный алгоритм может использоваться для анализа статистики колец непосредственно при атомистическом напылении роста пленок, а не только по его окончании. Это позволяет исследовать влияние основных технологических параметров (энергия осаждаемых атомов, угловое распределение их скоростей, давление в вакуумной камере, температуры подложки и т. д.) на структуру напыленных слоев толщиной до нескольких десятков нанометров.

### §5.Влияние наночастиц на структуру пленки

Наночастицы существенно влияют на оптические, структурные, механические и электрические свойства тонких пленок [132]. Формирование наночастиц меди с характерным размером несколько нанометров в пленках диоксида кремния изучено в [133]. Образование наночастиц серебра в пленках диоксида кремния и влияние этих частиц на оптические спектры пленок изучены в [134]. Получено распределение наночастиц серебра по размерам с пиком распределения около 4 нм [134]. Изменение оптических свойств пленок SiO<sub>2</sub> добавлением в них титана и серебра изучалось в [135]. Размеры наночастиц серебра варьировались в пределах 5-20 нм. В оптических спектрах выявлены пики, обусловленные металлическими нанокластерами [135].

Изменение свойств пленок наночастицами в значительной степени обусловлено изменением локальной структуры растущей пленки вблизи наночастицы. Локальные флуктуации плотности у поверхности наночастицы могут влиять на показатель преломления пленки, на ее коэффициент отражения и спектр поглощения, что существенно с точки зрения технологического применения тонких оптических покрытий. Нами было изучено влияние наночастиц на локальную структуру пленок. Рост пленок в присутствии наночастиц моделировался как в случае низкоэнергетического, так и в случае высокоэнергетического напыления. Локальная структура изучалась путем построения радиальных функций распределения, центрированных на наночастицах. Также был проведен визуальный анализ, основанный на построении поверхностей постоянной плотности в плоскопараллельных слоях пленки, проходящих через центр наночастицы.

Кластер стеклообразного диоксида кремния был получен методом МД с использованием силового поля DESIL для расчета энергии межатомных взаимодействий [15-20]. Исходная кристаллическая структура диоксида кремния подвергалась процедуре отжига при температуре 2500 °C с целью получения стеклообразной фазы. Детали процедуры описаны в [15,19]. Общее число атомов в кластере подложки составляло 36000, горизонтальные размеры кластера 10.46 × 9.06

нм, его толщина составила 5,75 нм. Плотность кластера по завершении отжига равнялась 2,14 г/см<sup>3</sup>, что близко к экспериментальному значению плотности стеклообразного диоксида кремния 2,2 г/см<sup>3</sup>. Каждый цикл напыления проводился в *NVT* ансамбле (постоянное число частиц, объем и температура, равная комнатной) с термостатом Берендсена [46], который использовался для поддержания постоянной температуры в области моделирования. Длительность одного цикла напыления составляла 10 пс, число циклов напыления 1000.

Взаимодействие наночастицы с осаждаемыми атомами и с атомами подложки описывалось потенциалом Леннарда-Джонса с параметрами, указанными в Табл. 8 Неэлектростатическая компонента энергии взаимодействия атомов пленки описывалась таким же потенциалом с параметрами, приведенными в [15]. Величины параметров для наночастицы существенно больше, так как ее размеры на порядок превышают размеры атома. Электростатическая компонента потенциала отсутствовала, что соответствует случаю в целом электронейтральной наночастицы.

Таблица 8. Параметры потенциала взаимодействия наночастицы с атомами кремния и кислорода.

	О	Si
$C_{12}$ , кДж $\cdot (\mathrm{HM})^{12}$ /моль	0,18	0,18
$C_6$ , кДж·(нм) $^6$ /моль	1,0	1,0

Параметры потенциала выбираются таким образом, чтобы потенциальная энергия взаимодействия наночастицы с атомами пленки равнялась нулю на расстоянии, равном выбранному радиусу наночастицы  $R_n = 0.75$  нм. Выбирая параметр  $C_6 = 1$  кДж·(нм)<sup>6</sup>/моль, из условия  $C_6/R_n^{-6} = C_{12}/R_n^{-12}$  находим  $C_{12}$  (см. Табл. 8).

Для визуализации результатов моделирования использовалась программа VMD (Visual Molecular Dynamics) с параметром QuickSurf, позволяющим быстро строить поверхность постоянной плотности.

С использованием описанной выше процедуры МД моделирования процесса напыления тонких оптических покрытий были получены три кластера диоксида кремния. Максимальная достигнутая толщина напыленных пленок 25 нм, что достаточно для исследования изменения структуры пленки вблизи наночастиц.

Атомистическая структура кластеров показана на Рис. 41. Построены поверхности постоянной плотности, которая рассчитывалась как сумма атомных вкладов, экспоненциально убывающих с ростом расстояния до атома.

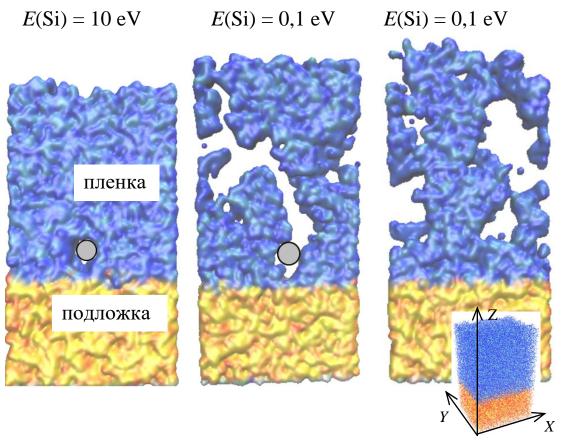


Рисунок 41. Срезы кластера пленок при 4,5 нм < x < 5,5 нм, (рисунки слева и в центре), напыленных при различных значениях энергии атомов кремния. Оси координат показаны на рисунке снизу справа. Наночастица показана закрашенным серым кружком. Срез, показанный на правом рисунке, сделан в пленке, напыленной без наночастицы.

Видно, что структура пленки, прежде всего ее пористость, существенно отличается в случае высокоэнергетического (E(Si) = 10 эВ) и низкоэнергетического (E(Si) = 0,1 эВ) методов напыления. При низкоэнергетическом напылении вблизи наночастицы образуется неправильной формы полость, распространяющаяся почти до верхней границы пленки. Отметим, однако, что высокая концентрация пор различных размеров и формы характерна для пленки, напыленной при E(Si) = 0,1 эВ, и в отсутствии наночастицы (см. Рис. 41 справа). Для корректной оценки влияния наночастиц на пористость пленки, полученной низкоэнергетическими методами напыления, требуется моделирование на кластерах большего размера.

На Рис. 42 точка обзора находится внутри кластера. Вещество пленки прозрачно, а объемные фигуры сложной формы - области, в которых вещество отсутствует, то есть поры. Как видно, наиболее крупная пора образовалась возле наночастицы, однако образование остальных пор в кластере не связано с наличием наночастицы.

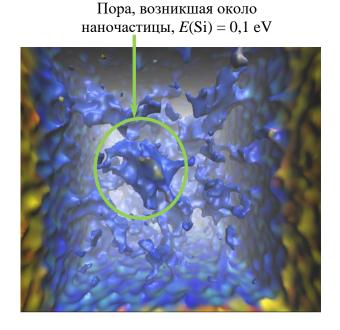


Рисунок 42. Пора в пленке, напыленной низкоэнергетическим методом.

Радиальные функции распределения (РФР) напыленных пленок с наночастицей показаны на Рис. 43. Для уменьшения флуктуаций шаг, с которым строились РФР, был выбран равным 0,1 нм. Видно, что в случае высокоэнергетического напыления с энергией атомов кремния 10 эВ РФР имеет заметный пик недалеко от границы наночастицы. Такое поведение РФР, в частности, наблюдается при помещении твердых сфер в жидкие растворители, например, в воду [136]. В случае низкоэнергетического напыления с энергией атомов кремния 0,1 эВ РФР не имеет такого пика и плавно растет, флуктуируя с изменением *R* около постоянного значения.

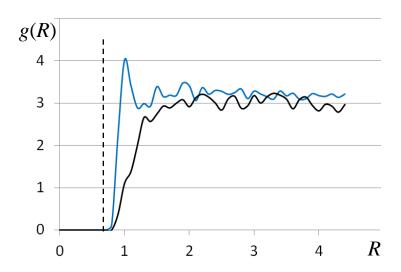


Рисунок 43. Радиальная функция распределения атомов пленок g(R), напыленных при E(Si) = 0,1 эВ (черная линия) и E(Si) = 10 эВ (голубая линия), R (нм), расстояние от центра наночастицы до центра сферического слоя, для которого рассчитывается число атомов в объеме слоя. Пунктирная линия показывает приблизительную границу наночастицы (потенциальная энергия взаимодействия наночастицы с атомами пленки равна нулю).

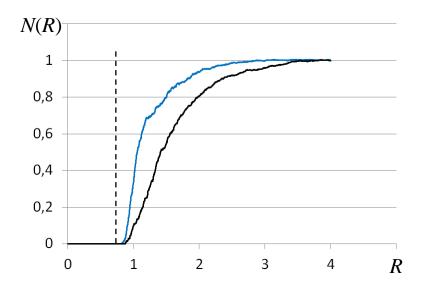


Рисунок 44. Функция N(R) (подробности см. в тексте) в зависимости от расстояния до центра наночастицы.

Зависимость числа атомов пленки N(R), находящихся внутри сферы радиуса R (отсчитывается от центра наночастицы), нормированного на концентрацию атомов, от радиуса R, показана на Puc. 44 (cumulative number function). Функция N(R) пропорциональна интегралу от g(R) в пределах от нуля до R, поэтому выглядит более гладкой в сравнении с g(R) (Puc. 43).

Как видно, даже с учетом нормировки обеих функций N(R) на единицу в случае низкоэнергетического напыления N(R) достигает асимптотического значения медленнее, чем в случае высокоэнергетического напыления. Это означает, что объем пленки с плотностью, пониженной относительно средней, в случае E(Si) = 0.1 эВ существенно выше, чем в случае E(Si) = 10 эВ.

Из графиков на Рис. 43, 44 следует, что присутствие наночастицы с диаметром *D* приводит к существенным флуктуациям плотности пленки на расстоянии до нескольких *D*. Такие флуктуации могут приводить к увеличению концентрации точечных дефектов, влияющих на коэффициенты поглощения и отражения пленки, что существенно с точки

зрения технологического использования оптических покрытий. Отметим, что для плотных и однородных пленок, полученных с использованием высокоэнергетических методов, относительное влияние областей с пониженной плотностью возле наночастиц может быть более существенным, чем для пленок, полученных низкоэнергетическими методами и характеризуемых более высокой пористостью, не зависящей от присутствия в них наночастиц.

Было изучено влияние температуры подложки на РФР (Рис. 45). Получено, что вид РФР существенно не изменяется при росте температуры от 300 К до 500 К, если расстояние от границы наночастиц не превышает приблизительно 0,5 нм. При дальнейшем увеличении расстояния РФР флуктуируют для обоих рассмотренных значений температуры подложки, что указывает на наличие беспорядка в структуре пленки. Амплитуды этих колебаний близки для обоих значений температур.

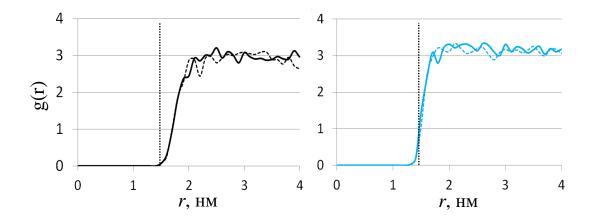


Рисунок 45. Зависимость РФР от расстояния от центра наночастицы для двух значений температуры подложки. Черная кривая соответствует E(Si) = 0.1 эВ, синяя кривая соответствует E(Si) = 10 эВ. Сплошные и пунктирные кривые соответствуют температуре подложки 300 K и 500 K соответственно. Вертикальные пунктирные линии обозначают границу наночастицы,  $R_n = 1.5$  нм.

Также было найдено, что изменение угла падения осаждаемых атомов в пределах 30° от нормали к подложке не оказывает существенного влияния на зависимости РФР от расстояния до границ наночастицы. Рассмотренные углы падения соответствуют типичным условиям осаждения. В то же время осаждение при больших углах падения (glancing angle deposition) приводит к образованию отдельных структур толщиной десятки нанометров [27]. Этот случай требует особого расследования.

Типичные процессы осаждения тонких пленок приводят к образованию некристаллических структур, и проведенное исследование относится к этому случаю. Мы предполагаем, что в случае кристаллических структур внедрение наночастиц в кристалл приводит к образованию слоев с неупорядоченной структурой, окружающих эти наночастицы. Толщина этих слоев может быть найдена с использованием радиальных функций распределения так же, как это описано в настоящем разделе.

# §6.Экспериментальное сравнение показателей преломления текла и пленки

Было проведено экспериментальное сравнение показателей преломления стеклообразного диоксида кремния и пленки. Образцы пленок SiO<sub>2</sub> 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, и второй с большей толщиной. Необходимость нанесения пленки с большей толщиной обусловлена особенностями анализа экспериментальных данных, которые обсуждаются ниже.

С помощью 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. 46 показан коэффициент отражения от образца с более тонкой пленкой SiO<sub>2</sub>. Видно, что вариация коэффициента отражения от теоретически рассчитанного коэффициента отражения чистой подложки составляет менее 1 %.

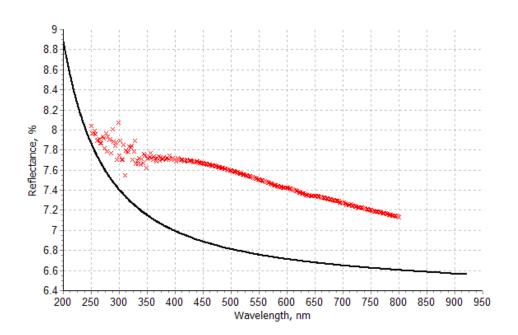


Рисунок 46. Коэффициент отражения первого образца пленки  $SiO_2$  на подложке из кварцевого стекла (крестики) и коэффициент отражения от чистой подложки из материала KV-1.

Как следует из Рис. 46, входные экспериментальные данные малоинформативны. В силу этого обработка этих данных требует особых подходов. Как показано в работе [137], 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 [138] и описывающая этот сдвиг одним параметром. Вторым неизвестным параметром данной модели является толщина нанесенной пленки. В качестве начального приближения для показателя преломления пленки SiO<sub>2</sub> использовался показатель преломления кварцевого стекла. В результате обработки экспериментальных данных, представленных на Рис. 46 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 показателя преломления пленки над показателем преломления подложки, полученной в результате МД моделирования роста пленки. Точность определения показателя преломления на основе данных спектрофотометрического измерения коэффициентов пропускания и отражения может быть оценена как 0.5 % [139].

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. 47), что в свою очередь повышает информативность входных экспериментальных данных и делает результаты их обработки более належными.

На Рис. 47 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. 48.

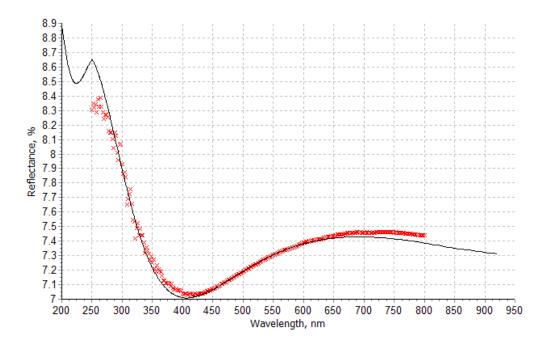


Рисунок 47. Экспериментальный (показан крестиками) и модельный (сплошная линия) коэффициенты отражения второго образца пленки  $SiO_2$ . Модельный коэффициент получен по результатам решения задачи определения параметров образца.

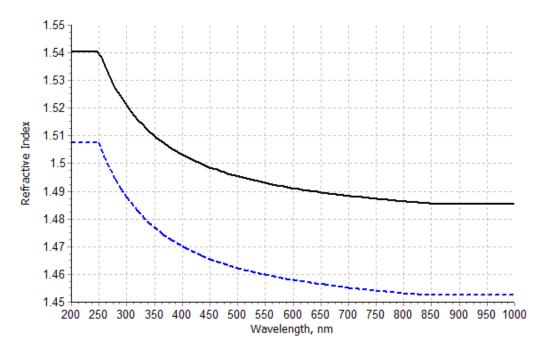


Рисунок 48. Показатель преломления кварцевого стекла KY-1 (пунктир) и найденный показатель преломления для второго образца пленки  $SiO_2$  (сплошная кривая). Толщина пленки составляет 126.6 nm.

По величине сдвига показателя преломления между пленкой и стеклом 0.033 можно рассчитать разность плотности:  $\Delta \rho = 5\Delta n = 0,16$  [82]. Экспериментальное значение плотности стеклообразного диоксида кремния равна 2,2 г/см<sup>3</sup>, что с учетом полученной оценки дает для плотности пленки значение 2,36 г/см<sup>3</sup>. Эта величина близка к той, что получена в результате МД моделирования высокоэнергетического напыления пленки диоксида кремния (см. §1).

# § 7.Заключение к Главе 2

1. Размер пор и их концентрация растут с уменьшением энергии осаждаемых атомов. В случае высокоэнергетического напыления в пленке SiO<sub>2</sub> 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. Максимальный размер пор при низкоэнергетическом напылении может достигать нескольких нм.

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

2. Разработан алгоритм расчета поверхностной шероховатости кластеров с характерным размеров десятки нанометров. Алгоритм применен к пленкам диоксида кремния толщиной до 70 нм, полученным в молекулярно-динамическом эксперименте по моделированию высокоэнергетических процессов напыления тонких пленок. Полученные значения шероховатости - до 0.4 нм - лежат в интервале экспериментально наблюдаемых значений. С ростом толщины пленки до 20 нм шероховатость растет, а затем флуктуирует

около среднего значения. Наибольшие значения шероховатости получены при напылении с высокой энергией на холодную подложку.

3. Разработан оригинальный параллельный алгоритм расчета распределения колец в структуре неупорядоченных твердых тел по числу атомов в кольцах. Алгоритм основан на приближении точной функции распределения эмпирической, рассчитываемой методом Монте-Карло. Для поиска примитивных колец используется метод поиска кратчайшего пути (shortest-path analysis). Параллельная версия алгоритма сохраняет высокую эффективность при числе ядер вплоть до 1024. Сходимость функции распределения колец с ростом числа пробных атомов, используемых при расчете методом Монте-Карло, была исследована для кластеров SiO<sub>2</sub>, содержащих более чем миллион атомов. Было найдено, что использование 2% от общего числа атомов достаточно для хорошего приближения точной функции распределения эмпирической, за исключением хвостов функции.

4.Предложена модель, позволяющая оценить влияние наночастиц на структуру тонких пленок. В рамках развитого подхода наночастица рассматривается как неподвижная абсолютно упругая нейтральная сфера, взаимодействующая с атомами пленки потенциалом Леннарда-Джонса. Параметры потенциала выбираются таким образом, чтобы потенциальная энергия взаимодействия наночастицы с атомами пленки равнялась нулю на расстоянии, равном выбранному радиусу наночастицы.

Модель применена к пленкам диоксида кремния. Напыление произведено при двух значениях энергии осаждаемых атомов кремния — 10 эВ и 0,1 эВ, что соответствует высокоэнергетическому и низкоэнергетическому методу напыления. Флуктуации пленки вблизи наночастицы исследуется с помощью построения радиальных функций распределения (РФР). Показано, что РФР около наночастицы существенно отличаются для случаев высокоэнергетического и низкоэнергетического напыления. Из полученных зависимостей следует, что существенные флуктуации плотности пленки наблюдаются на расстояниях до нескольких диаметров наночастицы от ее центра.

5.Проведена экспериментальная проверка различия структурных свойств пленок стеклообразного диоксида кремния, напыленного высокоэнергетическими методами, и стеклообразного диоксида кремния. По величине сдвига показателя преломления между пленкой и стеклом для плотности пленки получено значение 2.36 г/см<sup>3</sup>, что близко к величине, полученной в результате МД моделирования высокоэнергетического напыления пленки диоксида кремния (см. §1 настоящей Главы).

# ГЛАВА З.МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### §1.Механические напряжения в тонких пленках

Механические напряжения возникают в процессе роста пленки на подложке и обусловлены различием физико-химических свойств подложки и пленки, а также условиями напыления [140]. Напряжения могут приводить к искажениям поверхности пленок, влияющих на коэффициенты отражения и пропускания света в заданном диапазоне частот, и требующих компенсации.

В пленках проявляются два типа напряжений сжатия (compressive stress) и растяжения (tensile stress), см. Рис. 49. В соответствии с принятыми обозначениями напряжение сжатия считается отрицательным, напряжение растяжения – положительным

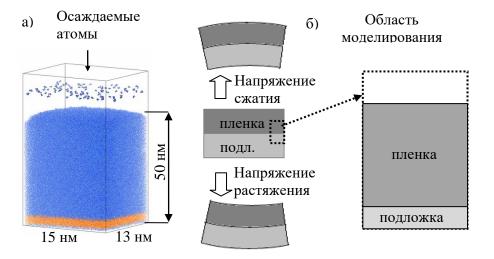


Рисунок 49. К описанию процедуры моделирования механических напряжений в напыляемых пленках.

Нами впервые проведено суперкомпьютерное моделирование напряжений в тонких пенках диоксида кремния для пленок толщиной до 80 нм, что близко к толщине одного слоя в многослойных покрытиях. Исследованы зависимости напряжений от толщины пленки, энергии напыляемых атомов и температуры подложки. В рамках нашей схемы моделирования диагональные компоненты тензора напряжения рассчитываются через компоненты тензора давления  $p_{xx(yy)}$ :  $\sigma_{xx(yy)} = -p_{xx(yy)}$ . (толщина пленки растет вдоль вертикальной оси Oz), усредненные по МД траектории моделирования кластера в NVT (постоянные число частиц, объем и температура) ансамбле при температуре 300 К после окончания процедуры напыления. Длина траектории составляет 100 пс, что достаточно для получения усредненных значений тензора давления, не меняющихся с увеличением времени моделирования. Отрицательный знак перед давлением обеспечивает правильный знак значения напряжения. Поскольку давление рассчитывается для блока моделирования в целом, коррекция пустого объема в верхней части области моделирования выполняется способом, описанным в [141].

Для оценки точности расчета напряжений в рамках используемого метода нами был вычислен модуль Юнга атомистических кластеров стеклообразного  $SiO_2$ . Кластеры были приготовлены из кристалла  $\alpha$ -кварца с использованием молекулярно-динамической процедуры нагрева и охлаждения, описанной в [20].

Модуль Юнга E вычислялся двумя методами. В первом методе величина E была найдена в соответствии с определением:

$$E = \frac{F/S}{\Delta L/L_0}$$
 (15),

где F — горизонтальная сила, приложенная к боковой поверхности кластера, S — площадь боковой поверхности,  $\Delta L = L - L_0$ , где  $L_0$  и L — начальные и конечные размеры кластеры по вертикали (см. Рис. 50, слева).

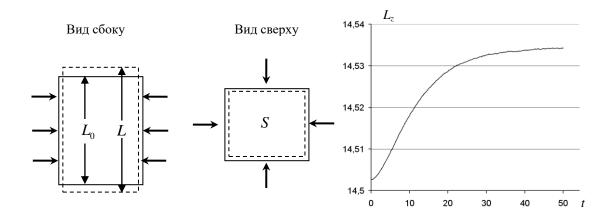


Рисунок 50. K вычислению модуля Юнга по (1) (левая сторона), приложенная горизонтальная сила показана односторонними стрелками. Справа показана зависимость вертикального размера кластера  $L_z$  (нм) от времени моделирования t (пс), момент t=0 соответствует началу действия горизонтальной силы.

Результаты расчета модуля Юнга по (15) приведены в Табл. 9. Расчетное значение Е несколько превышает экспериментальную величину 71.1 ГПа [142] и слабо меняется с ростом приложенного давления. После снятия внешнего давления объем кластера становится равным начальному, то есть в заданном интервале давлений деформация является упругой, и эффект пластичности не проявляется. Отклонение от эксперимента, вероятно, обусловлено погрешностью относительно простой функциональной формой силового **DESIL** [15],используемого описания межмолекулярного ДЛЯ взаимодействия. С учетом литературных данных по атомистическому моделированию свойств диоксида кремния в рамках силовых полей с более сложной функциональной формой (например, 45 Гпа в [70], точность расчета модуля Юнга следует считать хорошей.

Таблица 9. Приложенное давление  $p(M\Pi a \cdot 10^3)$ , начальная и конечная длины кластера  $L_0$ , L (нм), относительное изменение длины кластера, модуль Юнга E ( $\Gamma\Pi a$ ).

P	0,5	1,0	1,5	2.0
$L_0$		14,5	5027	
L	14,5105	14,518	14,5264	14,5348
$\Delta L/L_0$				
E	93,2	94,4	91,8	90,2

Модуль Юнга также может быть рассчитан через коэффициент Пуассона v и объемный модуль упругости K [143]:

$$E=3K(1-2v)$$
 (16)

Для коэффициента Пуассона нами было взято экспериментальное значение  $\nu=0,17$  [144], объемный модуль упругости определяется через частную производную давления по объему при постоянной температуре:

$$K = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \tag{17}$$

Для вычисления K по формуле (17) к границам атомистического кластера необходимо приложить внешнее давление и определить относительное изменение объема. В качестве исходного состояния взят кластер стеклообразного  $SiO_2$ , используемый в качестве подложки при напылении, начальный объем кластера взят при комнатной температуре и атмосферном давлении. Расчет проводился в изотропном NPT ансамбле (постоянные число частиц, давление, температура,  $T=300~{\rm K}$ ). Длина траектории 100 пс в несколько раз превышает временной интервал  $\sim 20~{\rm nc}$ , достаточный для релаксации энергии и объема после приложения внешнего давления. Учитывая, что приложенное давление p много больше атмосферного, из (17) получаем:

$$K=p/\beta$$
 (18),

где  $\beta = (V_0 - V)/V$  – относительное изменение объема.

Результаты приведены в Табл. 10.

Таблица 10. Приложенное давление  $p(M\Pi a \cdot 10^3)$ , начальный и конечный объемы кластера  $V_0$ ,  $V(\mu M^3)$ , относительное изменение объема  $\beta$ , модуль Юнга  $E(\Gamma\Pi a)$ .

P	0,5	1,0	1,5	2.0	2,5	3.0			
$V_0$		1391,6							
V	1389,1	1386,6	1384,1	1381,6	1378,9	1376,4			
В	0,0018	0,0036	0,0054	0,0072	0,0091	0,0109			
E	55,9	55,0	54,9	54,9	54,2	54,3			

Полученные значения модуля Юнга меньше экспериментального 71.1 ГПа [142] и практически не изменяются с ростом p. Различие расчетных и .величин, полученных двумя методами, возможно, обусловлено тем, что в (16) использовано экспериментальное значение коэффициента Пуассона. Мы полагаем, что точность расчета модуля Юнга позволяет проводить полуколичественный анализ зависимости напряжений в пленках от параметров напыления.

Напыленные пленки были получены в соответствии с процедурой, описанной в [15]. При расчете напряжения была проведена поправка величин  $p_{xx}$ ,  $p_{yy}$  на объем газовой фазы кластера (выделен белым внутри прямоугольника снизу справа на Рис. 51), в которой при напылении помещаются осаждаемые атомы в начальном положении, в соответствии с выражением:

$$p_{xx(yy)} = p^0_{xx(yy)} \cdot L_{zf}/L_z \tag{19},$$

где  $p^0_{xx(yy)}$  компоненты тензора давлений, полученные из МД моделирования,  $L_{zf}$  и  $L_z$  - толщины пленки и высота кластера в вертикальном направлении Оz соответственно. Компоненты тензора напряжений  $\sigma_{xx(yy)}$  рассчитывались как:

$$\sigma_{xx(yy)} = -p_{xx(yy)} \tag{20}.$$

Результаты расчета диагональных компонент тензора напряжений приведены на Рис. 51. Величины напряжений согласуются с экспериментальными данными [79]. При всех параметрах напыления наблюдается отрицательное напряжение сжатия (compressive stress), то есть для фиксации объема кластера при моделировании в *NVT* ансамбле необходимо прикладывать внешние силы, сжимающие пленку. В эксперименте эти внешние силы действуют со стороны подложки, ограничивающей возможность структурной релаксации пленки.

На всех зависимостях, показанных на Рис. 51, наблюдается уменьшение абсолютной величины напряжений с ростом толщины пленки. Зависимости  $\sigma(H)$  при энергии осаждаемых атомов кремния 10 эВ и температурах 300 и 500 К почти повторяют друг друга со сдвигом по вертикали.

Пленка, полученная напылением атомов кремния с энергией 1 эВ, характеризуется меньшими по абсолютной величине значениями тензора напряжений. Зависимость  $\sigma(H)$  от толщины пленки выражена менее четко, чем в случае пленки, полученной напылением с энергией атомов кремния 10 эВ.

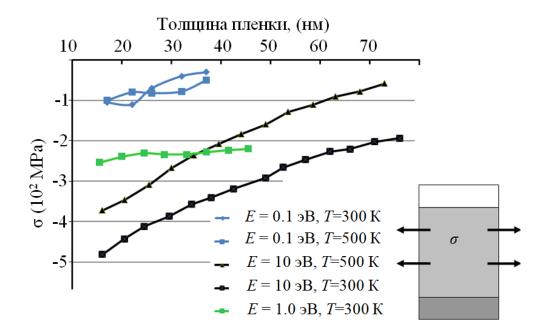


Рисунок 51. Зависимость напряжений) от толщины пленки H ( $_{
m HM}$ ) для различных значений энергии напыляемых атомов кремния E(Si) и температуры подложки T. Стрелками показаны силы, возникающие в пленке и растягивающие ее.

Отметим, что зависимости  $\sigma(H)$  при  $\mathrm{E}(\mathrm{Si})=10$  эВ могут сменить знак при дальнейшем увеличении толщины пленки. В этом случае напряжение станет растягивающим (tensile stress).

Таким образом, нами впервые на атомистическом уровне проведен расчет напряжений в напыленных пленках диоксида кремния толщиной до 80 нм. Кластеры пленок рекордной толщины получены с использованием развитого ранее параллельного молекулярно-динамического метода атомистического моделирования процесса роста пленок. Для оценки точности выбранного метода проведен расчет модуля Юнга стеклообразного диоксида кремния.

Показано, что в случае высокоэнергетических методов напыления в пленках появляется напряжение сжатия (compressive stress), достигающее по величине 400 МПа, что находится в согласии с экспериментальными значениями. С ростом толщины пленок величины напряжений уменьшаются по абсолютной величине. С увеличением температуры подложки напряжение в пленке падает по абсолютной величине, в то время как с ростом энергии напыляемых атомов кремния величина напряжений растет.

### §2.Расчет механических потерь

Уровень диссипации механической энергии в материалах имеет существенное значение для многих практических и научных приложений. В эксперименте LIGO по детектированию гравитационных волн требуются материалы, обладающие особенно низким уровнем диссипации энергии в связи с тем, что детектируемый сигнал имеет низкую интенсивность, на грани экспериментальной чувствительности [145]. Разработка таких материалов имеет критическое значение с точки зрения достоверности регистрации гравитационных волн.

Ключевыми элементами детектора LIGO являются зеркала с многослойными тонкими оптическими покрытиями, обеспечивающими необходимые свойства зеркал при отражении сигнала импульсного лазера. Покрытия состоят из слоев толщиной несколько сот нанометров каждый с различными оптическими и диэлектрическими параметрами. Оптические, термические и механические потери в каждом слое должны быть сведены к минимуму. Один из наиболее перспективных способов дизайна таких покрытий связан с атомистическим моделированием их структуры методом классической молекулярной динамики (МД), и расчетом потерь в различных температурных и частотных диапазонах с учетом спектра возбуждений атомистической структуры. Такие расчеты основаны на модели двухъямного потенциала [146,147], используемой для описания температурных, диэлектрических, механических и других свойств аморфных материалов. Модель двухъямных потенциалов была использована для расчета потерь в чистом и допированном стеклообразном диоксиде кремния [80], образцов чистого оксида тантала Та<sub>2</sub>О и оксида тантала, допированного титаном [81].

В работах [80,81] МД используется для получения основных характеристик двухъямных потенциалов – их распределения по разнице уровней энергии в ямах, ширине и высоте барьера между ямами. МД траектория, полученная в *NVE* ансамбле (постоянные число частиц, объем и энергия) анализируется с точки зрения статистики локальных минимумов и переходов между ними. Формулируется критерий, на основе которого отличающиеся геометрические конфигурации относятся к одному или разным минимумам. После того, как перечисленные характеристики распределения двухъямных потенциалов получены, потери рассчитываются в рамках теории Дебая.

Такой подход обладает рядом преимуществ — в частности, опирается на микроскопические представления о состояниях в структуре материала, ответственных за механические потери, позволяет легко получить частотную и температурную зависимости потерь, общий вид которых близок к экспериментально наблюдаемым.

Однако классификация локальных минимумов, влияющих на потери, исключительно с точки зрения представлений о двухъямных потенциалах не является исчерпывающей, и оценить возникающую при этом погрешность при расчете потерь довольно сложно. Кроме того, поиск низкоэнергетических двухъямных конфигураций, в которые вовлечено большое число атомов, с вычислительной точки зрения довольно сложен и соответствующая процедура не определена строго.

Нами предложены два метода расчета механических потерь на основе МД моделирования внешнего воздействия на структуру тела и ее релаксации при снятии воздействия. В рамках развитого подхода потери вычисляются напрямую, без привлечения модели двухъямного потенциала. Методы применены к стеклообразному диоксиду кремния, являющемуся одним из основных материалов при изготовлении многослойных оптических покрытий для детекторов LIGO [80].

Кластер стеклообразного диоксида кремния был получен методом МД с использованием силового поля DESIL для расчета энергии межатомных взаимодействий [15]. Исходная кристаллическая структура диоксида кремния подвергалась процедуре отжига при температуре 2500 °C с целью получения стеклообразной фазы. Детали процедуры описаны в [15,19]. Общее число атомов в кластере составляло 36000, горизонтальные размеры кластера 10.46 × 9.06 нм, его толщина составила 5.75 нм. Плотность кластера по завершении отжига равнялась 2.2  $r/cm^3$ , что совпадает с экспериментальным значением плотности стеклообразного SiO<sub>2</sub>. Моделирование выполнено в *NPT* ансамбле (постоянное число частиц, приложенное давление и температура, равная комнатной) с термостатом Берендсена. Вычисления проводились на суперкомпьютерном комплексе МГУ им. М. В. Ломоносова.

Количественно внутреннее трение и связанные с ним механические потери в материалах описываются обратной добротностью, которая определяется следующим образом:

$$Q^{-1} = \Delta W / (2\pi W) \tag{21},$$

где  $\Delta W$  - энергия, поглощенная в материале за один цикл при периодическом воздействии, W - максимальная энергия, запасенная в системе за один цикл воздействия [148].

В рамках молекулярно-динамического эксперимента закачку энергии в систему можно моделировать совершением над ней работы. При сжатии путем приложения к системе со всех сторон равномерно возрастающего давления работу, совершенную над системой, можно рассчитать по определению:

$$A_{C} = \int_{V_{1}}^{V_{2}} p(V)dV$$
 (22),

где p(V) - зависимость приложенного к области моделирования внешнего давления от ее объема,  $V_1$ ,  $V_2$ , - начальный и конечный объем области моделирования. После достижения максимального значения внешнего давления оно постепенно начинает уменьшаться до начального значения 1 атм. Работа, совершенная системой при расширении, дается выражением:

$$A_{E} = \int_{V_{2}}^{V_{3}} p(V)dV$$
 (23).

Отметим, что конечный объем  $V_3$  после постепенного снятия внешнего давления не обязан совпадать с начальным объемом  $V_1$ . С учетом (21-23) обратная добротность рассчитывается следующим образом:

$$Q^{-1} = \frac{|A_C| - |A_E|}{2\pi |A_C|}$$
 (24).

Схематически описанный метод расчета показан на Рис. 52.

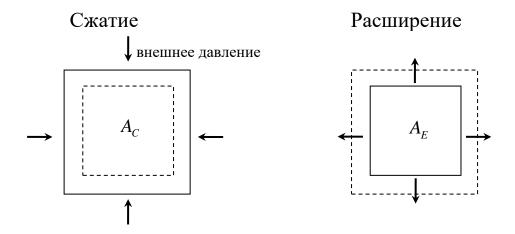


Рисунок 52. К вычислению механических потерь по выражению (24).

В рамках второго метода фурье-образ обратной добротности выражается через относительную остаточную деформацию  $\Delta$  и характерное время релаксации системы [148]:

$$Q^{-1}(\omega) = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2}$$
 (25),

где  $\Delta$  дается следующим выражением:

$$\Delta = \frac{\varepsilon_U - \varepsilon_R}{\varepsilon_U} \tag{26},$$

 $\varepsilon_{U}$  и  $\varepsilon_{R}$  — относительные деформации образца, возникающие под действием внешнего напряжения (Рис. 53).

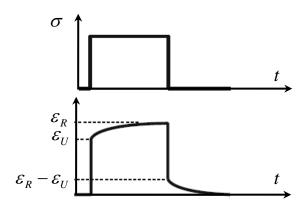


Рисунок 53. Приложенное к образцу напряжение σ(верхний график) и относительная деформация образца ε в зависимости от времени t.

В случае, если частота приложенного к образцу периодического напряжения совпадает с обратным временем релаксации системы,  $\omega_0 = 1/\tau$ , из (25) получаем:

$$Q^{-1}(\omega_0) = \frac{\Delta}{2}$$
 (27).

Отметим, что величина  $Q^{-1}(\omega)$  является фурье-образом механических потерь, что следует иметь в виду при сравнении расчетных величин потерь с экспериментальными результатами.

Механические потери в моделируемом кластере стеклообразного диоксида кремния малы в сравнении с закачиваемой в кластер энергией. Поскольку при молекулярно-динамическом моделировании число атомов в кластере далеко от макроскопического  $N \sim N_A$  (число Авогадро), флуктуации усредняемых по ансамблю величин могут быть существенны в том случае, если исследуемый эффект мал. Чтобы выделить интересующий нас эффект на фоне термодинамических флуктуаций, расчет по

формулам (24), (27) необходимо усреднять по некоторому числу N МД траекторий, величина N определяется сходимостью результата с ростом N.

 ${\rm M}$ Д процедура расчета  ${\it Q}^{-1}$  по первому методу в соответствии с уравнением (24) организована следующим образом.

1)Сжатие области моделирования путем приложения возрастающего и одинакового по всем направлениям внешнего давления с шагом  $\Delta p = 100\text{--}200$  атм до конечной величины 2000 - 4000 атм. Длительность МД траектории при каждой величине давления составляло 100 пс, что достаточно для релаксации объема в результате внешнего воздействия. На каждом шаге моделирование проводится в *NPT* ансамбле при комнатной температуре.

- Расширение области моделирования путем постепенного снятия внешнего давления.
   Параметры МД моделирования те же, что и первом этапе.
- 3)Расчет обратной добротности  $Q^{-1}$  по (24).
- 4)Шаги 1) -3), проводятся N раз, усредненная величина  $< Q^{-1} >$  дается выражением:

$$< Q^{-1} > = \frac{\sum_{i=1}^{N} Q_i^{-1}}{N}$$
 (28).

Результаты расчетов приведены на Рис. 54. Как и следовало ожидать, величина потерь положительна (то есть энергия теряется в системе), однако  $Q^{-1}$  существенно зависит от числа МД траекторий, по которым проведено усреднение. Это означает, что исследуемый нами эффект по порядку величины близок к термодинамическим флуктуациям энергии, возникающим в системе при моделировании в NPT ансамбле. Видно, что при достигнутой нами величине N усредненная обратная добротность еще не вышла на насыщение. Из приведенного графика можно лишь сделать вывод, что расчетное значение  $< Q^{-1} > < 10^{-4}$ , что укладывается в интервал экспериментальных величин [80].

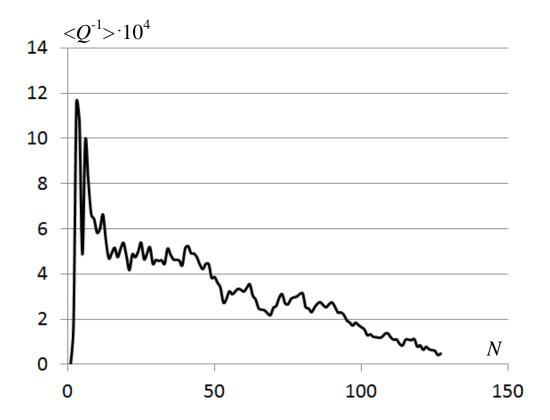


Рисунок 54. Потери, вычисленные по (8) в зависимости от числа МД траекторий N.

МД процедура расчета  $Q^{-1}$  по второму методу в соответствии с уравнением (27) организована следующим образом.

- 1) По траектории МД моделирования в NPT ансамбле при нормальных условиях (атмосферное давление, комнатная температура) рассчитывается объем системы  $V_0$ .
- 2)В течение 100 пс к области моделирования прикладывается одинаковое по всем направлениям внешнее давление 2000 атм. По траектории МД моделирования рассчитывается объем системы  $V_1$  под указанным давлением.
- 3)После снятия приложенного давления 2000 атм снова проводится МД моделирование в NPT ансамбле при нормальных условиях и рассчитывается конечный объем системы  $V_2$ .
- 4) Величина  $Q^{-1}$  рассчитывается по (13) по выражению:

$$Q^{-1}(\omega_0) = \frac{V_0 - V_2}{2(V_0 - V_1)}$$
 (29).

5)Шаги 1) - 4), проводятся N раз, усредненная величина  $< Q^{-1}(\omega_0) >$  дается выражением:

$$< Q^{-1}(\omega_0) > = \frac{\sum_{i=1}^{N} Q_i^{-1}(\omega_0)}{N}$$
 (30).

Результаты расчетов приведены на Рис. 55. Величина потерь, как и в первом методе, положительна, однако  $< Q^{-1}(\omega_0) >$  сходится к финальному значению с ростом числа МД траекторий гораздо быстрее, чем при расчете первым методом. Кроме того, время расчета  $Q^{-1}(\omega_0)$  по одной МД траектории приблизительно на порядок меньше, чем время расчета по одной траектории  $Q^{-1}$  по первому методу. В связи с этим для быстрой оценки потерь в материалах второй метод выглядит предпочтительнее. Отметим, что различие в величинах обратной добротности по первому и втором методу обусловлены тем, что во втором случае вычисляется фурье-образ обратной добротности, которую следует сопоставлять с потерями, возникающими при периодическом воздействии на образец с частотой, равной обратному времени релаксации в образце.

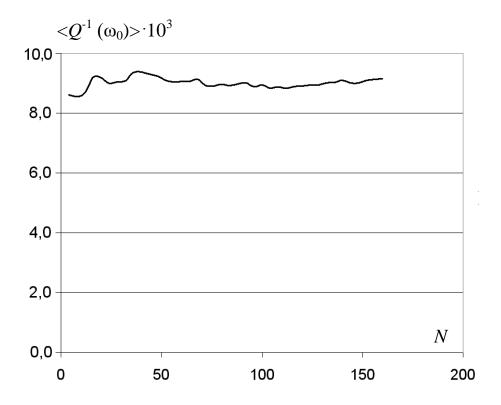


Рисунок 55. Потери, вычисленные по (16) в зависимости от числа МД траекторий N.

Таким образом, в работе представлены два метода расчета потерь механической энергии, возникающих при прикладывании и последующем снятии внешнего воздействия на материал. Оба метода основаны на молекулярно-динамическом (МД) классическом моделировании. В первом методе рассчитывается обратная добротность в соответствии с определением, во втором рассчитывается фурье-образ обратной добротности на частоте, соответствующей обратному времени механических релаксационных процессов в материале. В силу малости потерь относительно совершаемой над системой работой, требуется усреднение по большому числу МД траекторий, чтобы выделить рассчитываемый эффект на фоне термодинамических флуктуаций. Оба метода применены к расчету потерь в стеклообразном диоксиде кремния. Первым методом получена оценка сверху для обратной добротности 10<sup>-4</sup>, что находится в интервале экспериментальных значений, для второго метода величина фурье-образа обратной добротности оценена в 10<sup>-2</sup>.

#### § 3.Заключение к Главе 3

1.На атомистическом уровне проведен расчет напряжений в напыленных пленках диоксида кремния толщиной до 80 нм. В случае высокоэнергетических методов напыления в пленках появляется напряжение сжатия (compressive stress), достигающее по величине 400 МПа, что находится в согласии с экспериментальными значениями. С ростом температуры подложки напряжение в пленке падает по абсолютной величине. С увеличением энергии напыляемых атомов кремния величина напряжений растет.

2. Предложены два метода расчета потерь механической энергии в напыленных пленках, на основе расчета обратной добротности и фурье-образа обратной добротности на частоте, соответствующей обратному времени механических релаксационных

процессов в материале. Для стеклообразного диоксида кремния получена оценка сверху для обратной добротности  $10^{-4}$ , что находится в интервале экспериментальных значений. Величина фурье-образа обратной добротности оценена в  $10^{-2}$ .

### ГЛАВА 4.МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОСТ-ПРОЦЕССИНГА

Пост-процессинг - обработка пленки после окончания процесса напыления с целью улучшения ее характеристик, важных с точки зрения практического использования. В настоящей главе рассматриваются два вида пост-процессинга: термический отжиг, при котором пленка нагревается и некоторое время выдерживается при температуре, существенно превышающей комнатную, и комбинированное воздействие температуры и давления.

### §1.Термический отжиг

Экспериментально показано, что термический отжиг пленок, проведенный после завершения напыления, влияет на их свойства [149]. Эффекты отжига в пленках SiO<sub>2</sub>, нанесенных на различные подложки методом ионно-лучевого распыления (IBS), были исследованы в [150]. Выявлено, что толщина переходного слоя между пленкой SiO<sub>2</sub> и подложкой из кремния существенно уменьшалась при отжиге с температурой 900 К [150]. О снижении показателя преломления пленок SiO<sub>2</sub> при отжиге с температурами в интервале 1200-1400 К сообщалось в [72]. Увеличение толщины пленки до 4 нм было обнаружено для пленки с начальной толщиной 100 нм [72]. Влияние отжига на электрические свойства было исследовано в [151].

Моделирование отжига выполняется с использованием стандартных опций программы GROMACS [66]. Величины температуры отжига Та: 500 K, 900 K и 1300 K, соответствовали экспериментальным значениям, приведенным в [149,150,72]. Объем области моделирования поддерживался равным значению, полученному на последнем цикле инжекции атомов в процессе напыления пленки.

Процедура моделирования отжига состоит из следующих этапов:

- 1. Нагрев напыленной пленки от начальной температуры Ti = 300 K до выбранного значения температуры отжига Ta со скоростью нагрева 1 K/пс при постоянном объеме.
- 2. МД-моделирование пленки в ансамбле NVT (постоянное число атомов, объем и температура, T = Ta). Время отжига менялось от 1 нс до 4 нс.
- 3. Охлаждение напыленной пленки от Та до начальной температуры  $Ti = 300 \ K$  со скоростью охлаждения  $1 \ K/nc$ .
- 4. Релаксация отожженной структуры при температуре Ti = 300 K в течение 100 пс. Скорости нагрева и охлаждения соответствуют значениям, использованным ранее в МД методике получения стеклообразных структур SiO<sub>2</sub> из кристаллических [15, 19] и являются типичными при МД моделировании [152].

Структурные характеристики осажденной и отожженной пленки (за исключением распределения структурных колец по числу атомов) приведены в Таб. 11. Наиболее существенные изменения выделены полужирным шрифтом.

Таблица 11. Структурные свойства осажденной и отожженной пленки, E ( $_{9}B$ ) — энергия осаждаемых атомов кремния,  $\rho$  ( $_{2}$ /см $_{3}$ ) — плотность пленки,  $_{7}$  — температура напыления,  $_{7}$  — температура отжига ( $_{8}$ ),  $_{8}$  — длина связи  $_{8}$  Si-O,  $_{8}$  — расстояние между ближайшими атомами кислорода ( $_{8}$ ),  $_{8}$  и  $_{8}$  — углы O-Si-O и Si-O-Si ( $_{8}$ ),  $_{8}$  — концентрация ( $_{8}$ ), нижний индекс — координационное число атома,  $_{8}$  — время напыления и отжига ( $_{8}$ ).

		Т	Е	ρ	$R_{Si-O}$ $(R_{O-O})$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$c(O_1)$	c(O <sub>3</sub> )	c(Si <sub>3</sub> )	c(Si <sub>5</sub> )
Нап	ыл.	3	1	2.379	( 0 0/			1.06	1.11		0.11
плен	нка		10	2.384				0.83	0.85	1	0.09
T = 1	300 K										
		1	1	2.378				1.06	1.11		0.09
	0(		10	2.383			145 1.05 0.83 0.83 0.67	0.83	0.85		0.08
	=500	4	1	2.379				1.05	1.06		0.09
	$\mathrm{T}_a$ :		10	2.383				0.83	0.84		0.09
ä		1	1	2.361				0.83	0.86		0.06
ЭНК	0		10	2.372		100		0.69	0.04	0.05	
III	006	2	1	2.361	0.164	109		0.83	0.86	0.01-	0.09
ая	11		10	2.371	(0.268)			0.64	0.65	0.02	0.05
HH	$T_a$	4	1	2.352				0.63	0.63		0.05
CÆG			10	2.364				0.60	0.59		0.07
Отожженная пленка		1	1	2.294			146	0.45	0.49		0.02
Ó			10	2.317				0.46	0.47		0.03
	0	2	1	2.271				0.39	0.39		0.03
	1300		10	2.289				0.41	0.41		0.01
	П	4	1	2.258			147	0.31	0.33		0.00
	$T_a$		10	2.278				0.31	0.32		0.02

Плотность пленок, концентрации немостиковых и трехкоординированных атомов кислорода  $O_1$  и  $O_3$ , концентрация пятикоординированных атомов  $Si_5$  наиболее существенно изменяются при отжиге. Плотность уменьшается на 0,1 г/см<sup>3</sup> (Ta = 1300 K,  $\tau$  = 4 нс). Исходя из линейной зависимости между плотностью и показателем преломления [82], изменение показателя преломления можно оценить как  $\approx 0,02$ , что соответствует экспериментальному значению [153]. Значения концентраций  $c(O_1)$  и  $c(O_3)$  уменьшаются почти в четыре раза для E = 1 эВ и в три раза для E = 10 эВ. Концентрация дефектов  $Si_5$ 

также существенно снижается. Заметные вариации структурных параметров наблюдаются при температурах отжига 900 K и 1300 K.

Значения длин связей Si-O не изменяются при отжиге в исследуемом интервале Та и т. Концентрации дефектов Si<sub>5</sub> малы как в напыленных, так и в отожженных пленках. Среднее увеличение угла Si-O-Si приводит к уменьшению плотности.

Как видно из Табл. 11, для концентрация точеных дефектов выполняется соотношение с  $(O_1) \approx c(O_3)$ , а с  $(Si_{3(5)}) << c(O_{1(3)})$ . Возможная схема образования точечных дефектов, удовлетворяющая этим соотношениям, показана на Рис. 56. Разрыв связи Si-O приводит к образованию центров  $Si_3$  и  $O_1$  (Рис. 566). Центр  $Si_3$  образует ковалентную связь с центром  $O_2$ , что приводит к образованию центров  $Si_4$  и  $O_3$  (Рис. 56в). В рамках этой схемы концентрации центров  $O_1$  и  $O_3$  равны, а центр  $Si_3$  превращается в центр  $Si_4$ .

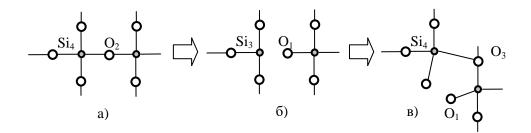


Рисунок 56. Возможная схема образования точечных дефектов в растущих тонких nленках  $SiO_2$ .

Структурные свойства трех внутренних пленочных слоев толщиной 10 нм приведены в Табл. 12. Заметные изменения структурных свойств наблюдаются только в случаях Та = 900 K и Та = 1300 K, как и пленки в целом (Табл. 11). Структурные параметры первого слоя (H = 10-20 нм) меняются наиболее существенно. Плотность этого слоя уменьшается примерно на  $0.15 \text{ г/см}^3$  при обеих энергиях осажденных атомов Si при отжиге с параметрами Та = 1300 K,  $\tau$  = 4 нс.

Концентрации дефектов в осажденных пленках уменьшаются с ростом H для обоих значений энергии атомов Si. В отожженных пленках аналогичная зависимость наблюдается только для E=10 эB, в то время как для E=1 эВ концентрация дефектов изменяется незначительно с ростом H. Для случая 1 эВ и Ta = 1300 K концентрации дефектов  $O_1$  и  $O_3$  в отожженной пленке уменьшаются в четыре раза по сравнению с осажденной.

Таблица 12. Структурные свойства слоев напыленных и отожженных пленок диоксида кремния, H (нм) - вертикальная координата слоя. Время отжига  $\tau = 4$  нс, остальные обозначения те же, что и в Табл. 11.

		Напь	іл. пл.	Отожж. пленка						
		T = 300  K		$T_a = 500 \text{ K}$		$T_a = 900 \text{ K}$		$T_a = 1300 \text{ K}$		
	Н	1 eV	10 eV	1 eV	10eV	1 eV	10 eV	1 eV	10 eV	
ρ	10-20	2.398	2.444	2.396	2.439	2.356	2.402	2.255	2.295	
	20-30	2.385	2.380	2.386	2.380	2.359	2.366	2.263	2.288	
	30-40	2.353	2.328	2.357	2.329	2.341	2.323	2.255	2.251	
$c(O_1)$	10-20	1.23	1.10	1.24	1.09	0.65	0.66	0.31	0.33	
	20-30	1.08	0.77	1.05	0.77	0.65	0.61	0.33	0.34	
	30-40	0.87	0.61	0.85	0.60	0.59	0.53	0.31	0.26	
$c(O_3)$	10-20	1.35	1.12	1.26	1.10	0.65	0.68	0.32	0.35	
	20-30	1.08	0.84	1.05	0.84	0.67	0.62	0.32	0.33	
	30-40	0.92	0.58	0.92	0.57	0.58	0.47	0.34	0.28	

Статистика колец (число колец, содержащих п атомов, отнесенное к числу всех колец) является важной структурной характеристикой оксидных пленок, так как в напряженной структуре, как правило, растет доля колец с малым числом атомов. С другой стороны, кольца с большим числом атомов могут формировать каналы диффузии атомов и малых молекул (например, молекул воды) в растущей пленке. С использованием разработанного в рамках диссертационной работы метода (см. Глава 1) рассчитано изменение статистики колец в результате отжига (Таб. 13). Кристаллический диоксид кремния образован кольцами с числом атомов в них n = 6,8. В стеклообразном и аморфном состояниях, а также в пленках присутствуют кольца и с другими n. Кольца

диоксида кремния с n < 5 являются напряженными, так как значения валентных углов Si-O-Si в них отличаются от равновесного значения, равного 144°. Из результатов, приведенных в Табл. 2, следует, что относительная доля напряженных колец существенно уменьшается после высокотемпературного отжига, то есть происходит релаксация структуры пленки.

Таблица 13. Статистика колец (n — число атомов в кольце) напыленной и отожженной пленки.

			N									
	E, eV	3	4	5	6	7	8	9				
i .	1	0.030	0.140	0.260	0.304	0.195	0.062	0.009				
Нап.	10	0.025	0.130	0.260	0.321	0.195	0.061	0.007				
	$T_{\rm a} = 500 \; {\rm K}$											
IKa	1	0.029	0.134	0.263	0.309	0.193	0.064	0.009				
Пен	10	0,026	0.130	0.249	0.311	0.211	0,067	0,006				
H	$T_a = 900 \text{ K}$											
ная	1	0.028	0.136	0.257	0.308	0.204	0.060	0.007				
Кен	10	0.025	0.132	0.255	0.312	0.205	0.063	0.008				
X	$T_a = 1300 \text{ K}$											
Отожженная пленка	1	0,016	0.118	0.272	0.330	0.209	0,050	0,004				
	10	0,015	0.121	0.266	0.338	0.199	0,057	0,005				

Профили осажденной и отожженной пленок показаны на Рис. 57. Температура отжига  $T_a = 1300~\mathrm{K}$ , температура осаждения 300 K, время отжига 4 нс. Толщина напыленного слоя пленки увеличивается на 2-3 нм (при толщине напыленной пленки 70 нм). Увеличение толщины пленки в результате отжига соответствует экспериментально наблюдаемому [153].

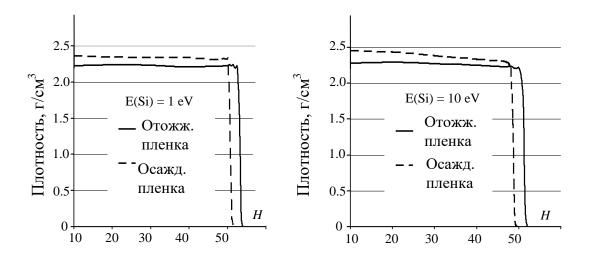


Рисунок 57. Профили плотности осажденной и отожженной пленок диоксида кремния для двух значений энергий осаждаемых атомов. Величина Н отсчитывается от нижнего края подложки.

Результаты расчета диагональных компонент тензора напряжений  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  осажденной и отожженной пленок приведены в Табл. 14. Время отжига составило 4 нс, температура отжига менялась от 500 K до 1300 K. Существенное уменьшение абсолютных величин  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  наблюдается при высоких температурах отжига. Полученное влияние отжига на тензор напряжений соответствуют экспериментально наблюдаемому [153].

Таблица 14. Диагональные компоненты тензора напряжений  $\sigma_{xx(yy)}$  (МПа) осажденной и отожженной пленок.

Е, эВ	Осажд.	пленка,	Отожженная пленка						
	T = 300  K		$T_a = 500 \text{ K}$		$T_a = 900 \text{ K}$		$T_a = 1300 \text{ K}$		
	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	$\sigma_{xx}$	$\sigma_{yy}$	
1	-263	-250	-204	-213	-185	-192	-40	-43	
10	-285	-265	-284	-273	-251	-254	-98	-83	

Также было исследовано влияние отжига на радиальную функцию распределения (РФР). Расчет РФР проводился с использованием программных компонентов GROMACS [66]. Алгоритм расчета РФР состоит из следующих шагов:

- Моделирование роста пленки SiO<sub>2</sub>. Достигнутая толщина составляет около 40 нм.
- Приготовление из напыленной пленки кластера для последующего расчета РФР. Чтобы избежать поверхностных эффектов (граница между конденсированной фазой и вакуумом), кластер выбирается внутри пленки. Границы кластера выбираются так, чтобы его полный заряд был равен нулю.
- Релаксация приготовленного кластера в асимметричном *NPT* (постоянные число частиц, давление и температура) ансамбле, обеспечивающем возможность независимого изменения размеров кластера в горизонтальном и вертикальном направлениях.
- Моделирование кластера в симметричном *NPT* ансамбле в течение 200 пс и расчет РФР.

Описанные этапы расчета схематически представлены на Рис. 58.

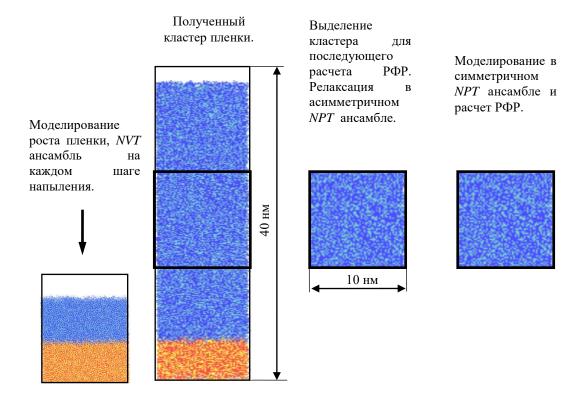


Рисунок 58. К описанию расчета РФР. Подробное описание см. текст

РФР и кумулятивная функция n(r) (cumulative number function, [66.), пропорциональная интегралу от g(R) в пределах от нуля до R, были вычислены при комнатной температуре при энергии осаждаемых атомов кремния 10 эВ. Результаты показаны на Рис. 59.

.

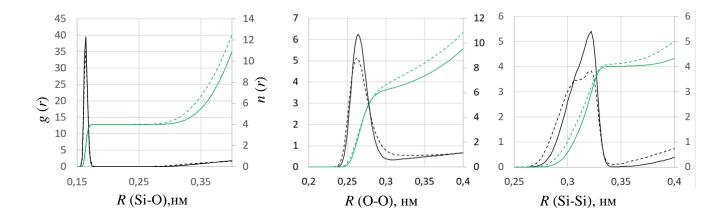


Рисунок 59. РФР g(r) стеклообразного диоксида кремния (черная сплошная линия) и пленки (пунктирная черная линия) и кумулятивная функция п(r) стеклообразного диоксида кремния (зеленая сплошная линия) и пленки (зеленая пунктирная линия).

Положения пиков РФР, отвечающих длине химической связи Si-O и расстоянию между ближайшими атомами кислорода практически совпадают для пленки и стекла. В случае пленки высота пика O-O меньше, чем для стекла. Аналогичное соотношение высот пиков наблюдается и для расстояний между ближайшими атомами кремния. В случае Si-Si в РФР наблюдается плечо справа от основного пика, что означает появление дополнительного пика при меньшей величине расстояния между атомами кремния. Кумулятивные функции стекла и пленки слабо отличаются вплоть до расстояний около 0.3 нм. При больших расстояниях во всех случаях n(r) для пленки выше, чем для стекла. Этот результат согласуется с тем, что плотность пленки больше плотности стекла.

Так как положения пиков РФР, соответствующих химической связи Si-O и кумулятивные функции в диапазоне, соответствующем первой координационной сфере близки, различия в структуре пленки и стекла проявляются во второй и в последующих координационных сферах. Дополнительный пик в пленке для случая Si-Si означает различия в относительной ориентации тетраэдров SiO<sub>4</sub>, являющихся основным структурным элементов диоксида кремния. Средние величины геометрических параметров тетраэдров в стекле и пленке отличаются слабо, что следует как из ранее полученных результатов [20], так и из вида РФР. При этом в пленке разброс значений длин связи О-O (вторая координационная сфера) больше, чем в стекле, так как ширина соответствующего пика РФР больше, а высота меньше. Таким образом, различия в плотности пленки и стекла, достигающие 0,2 г/см<sup>3</sup> [20], могут объясняться различиями в структуре во второй и последующих координационных сферах.

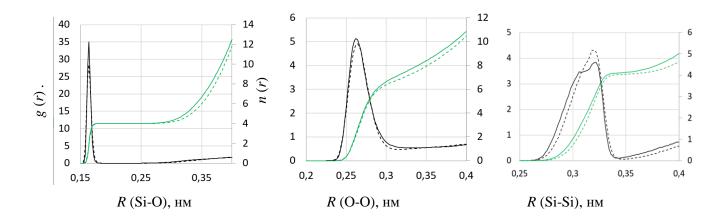


Рисунок 60.  $P\Phi P$  g(r) напыленной пленки до отжига (черная сплошная линия) и после отжига (пунктирная черная линия) и кумулятивная функция n(r) до отжига (зеленая сплошная линия) и после отжига (зеленая пунктирная линия).

Влиияние отжига, который моделировался в соответствии с описанной в [19] процедурой, на РФР и кумулятивную функцию показано на Рис. 60. Наиболее существенное изменение наблюдается в РФР для Si-Si — в результате отжига

относительная величина дополнительного пика при малых расстояниях существенно уменьшается. Во всех случаях кумулятивная функция после отжига несколько уменьшается при расстояниях больше 0,3 нм, что согласуется с полученным ранее уменьшением плотности в результате отжига [19].

# §2. Комбинированное воздействие температуры и давления

Для улучшения характеристик пленки, важных с точки зрения их технологических применений, также используется комбинированное воздействие давления и температуры (hot isostatic pressing) [154]. Алгоритм моделирования комбинированного воздействия состоит из следующих шагов:

- Разогрев напыленной пленки от начальной температуры  $T_i = 300 \ K$  до температуры отжига  $T_a$  со скоростью 1 K/пс при постоянном объеме.
- Молекулярно-динамическое моделирование пленки в NPT ансамбле (постоянное число атомов, давление и температура,  $T=T_a$ ) при заданном давлении в течение 3 нс.
- Охлаждение пленки от температуры  $T_a$  к начальной температуре  $T_i = 300$  K со скоростью 1 K/пс.
- Релаксация структуры при температуре  $T_i = 300 \text{ K}$  в течение 100 пс.

В NPT ансамбле горизонтальные компоненты тензора давления  $p_{xx}$ ,  $p_{yy}$  были равны 1 атм, вертикальная компонента  $p_{zz}$  была равна одной из следующих величин 1; 500; 2500; 5000 атм. Комбинированное воздействие при  $p_{zz}=1$  атм эквивалентен отжигу при температуре  $T_a$ . Температура отжига была взятой равной  $T_a=1500~{\rm K}$ .

Результаты моделирования приведены в Табл. 15 и Рис. 61.

Как видно из Табл. 15, для обоих значений энергии осаждения E концентрация немостиковых атомов кислорода  $c(O_1)$  и трехкоординированных атомов кислорода  $c(O_3)$ 

существенно уменьшается при значении давления p=1 атм, что эквивалентно отжигу [19]. Для случая E=0,1 эВ рост давления от 1 атм до 2500 атм приводит к приблизительно двукратному уменьшению  $c(O_1)$  и  $c(Si_3)$ . Напротив, для случая высокоэнергетического осаждения E=10 эВ рост давления слабо влияет на концентрацию всех типов точечных дефектов. С другой стороны, пост-процессинг заметно снижает плотность пленки, напыленной при высокой энергии атомов кремния. Интересно, что пост-процессинг практически не влияет на угол Si-O-Si и расстояние между ближайшими атомами кислорода.

Таблица 15. Концентрация точечных дефектов c(%), расстояние между ближайшими атомами кислорода  $R_{O-O}$  (нм), угол Si-O-Si ( $\alpha$ ) и плотность  $\rho$ ;  $T_f$  и  $p_{zz}$  температура и давление пост-процессинга, E - энергия осаждаемых атомов кремния Si. Условия осаждения p=1 атм, T=300 K.

E, eV	$p_{zz}$ , атм	<i>T</i> , K	$c(O_1)$	$c(O_3)$	c(Si <sub>3</sub> )	$R_{ ext{O-O}}$	a,º	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>
0,1	Напыл.	300	3,2	1,2	2,3	0,268	148	2,09
	1	1500	2,0	0,4	2,0	0,268	148	2,11
		1800	2,1	0,3	2,1	0,268	148	2,11
		2000	2,3	0,4	2,0	0,268	148	2,12
	2500	1500	1,3	0,3	1,0	0,268	148	2,12
		1800	1,3	0,4	0,9	0,268	148	2,16
		2000	1,3	0,5	1,1	0,268	147	2,18
10	Напыл.	300	2,7	1,1	1,9	0,267	145	2,40
	1	1500	1,2	0,3	0,9	0,268	148	2,20
		1800	1,2	0,4	1,0	0,268	149	2,14
		2000	1,4	0,4	1,1	0,268	148	2,14
	2500	1500	1,2	0,3	1,0	0,268	148	2,22
		1800	1,3	0,4	1,0	0,268	148	2,16
		2000	1,3	0,4	0,85	0,268	147	2,17

Профили плотности осажденных пленок после применения пост-процессинга показаны на Рис. 61. Для случая низкоэнергетического осаждения E = 0,1 эВ увеличение температуры от 1500 К до 1800 К приводит к сглаживание наномасштабных флуктуаций плотности, появившихся при росте пленки. Дальнейший рост температуры практически не влияет на профиль плотности. Для случая пленок с высокой энергией увеличение

температуры от 1500 К до 1800 К снижает плотность пленки, но влияние температуры существенно меньше, чем для пленок с низкой энергией напыления.

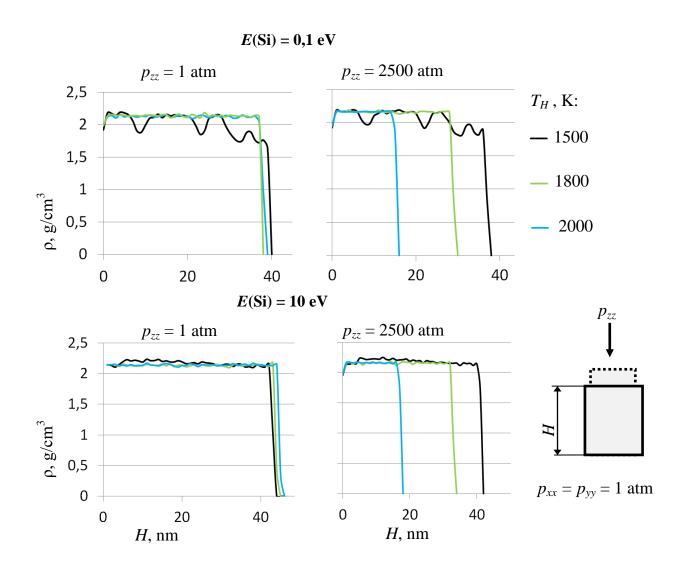


Рисунок 61. Профили плотности при различных значениях энергии осажденных атомов кремния E (Si), температуры  $T_f$  и давления  $p_{zz}$  пост-процесса; H - толщина пленки,  $\rho$  - плотность.

# § 3.Заключение к Главе 4

1. Проведено атомистическое моделирование влияние отжига при различных температурах на плотность пленки, структурные параметры (ковалентные связи и

валентные углы), концентрацию точечных дефектов, шероховатость поверхности, статистику колец и напряжения. Найдено, что плотность пленок и концентрация основных типов точечных дефектов существенно изменяются в результате отжига при температуре 1300 К. Плотность пленок уменьшается приблизительно на 0.15 г/см<sup>3</sup>, что соответствует уменьшению показателя преломления на 0.03. Концентрация точечных дефектов в напыленных пленках уменьшается в три раза после отжига. Концентрация напряженных трех- и четырехчленных колец уменьшается вдвое после отжига при температуре 1300 К.

Также исследовано влияние отжига на радиальную функцию распределения (РФР) и на кумулятивную функцию. Наиболее существенное изменение наблюдается в РФР близи первого пика, соответствующего расстоянию между атомами кремния — в результате отжига относительная величина дополнительного пика при малых расстояниях существенно уменьшается. Во всех случаях кумулятивная функция после отжига несколько уменьшается при расстояниях больше 0,3 нм, что согласуется с полученным ранее уменьшением плотности в результате отжига [19].

2. Проведено моделирование комбинированного воздействия температуры и давления на структурные свойства пленки. При низкоэнергетическом напылении (E(Si) = 0,1 эВ) рост давления от 1 атм до 2500 атм приводит к двукратному уменьшению концентрации немостиковых атомов кислорода, что существенно влияет на оптические свойства пленок. При высокоэнергетическом напылении (E(Si) = 10 эВ) рост давления слабо влияет на концентрацию всех типов точечных дефектов. Найдено, что комбинированное воздействие температуры и давления практически не влияет на угол Si-O-Si и расстояние между ближайшими атомами кислорода.

### ГЛАВА 5. ПЛЕНКИ С НИЗКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

# §1.Структура слоя с низким показателем преломления

Перспективным методом получения оптических тонких пленок с высокой пористостью, и, соответственно, с низкими показателями преломления является метод glancing angle deposition (GLAD) [153]. В этом методе осаждаемые атомы движутся почти параллельно подложке, что приводит к образованию отдельных наноструктур различной формы и размеров [154]. Пленки GLAD с такими наноструктурами характеризуются низкими показателями преломления, что обеспечивают их низкую отражательную способность [155].

В настоящее время моделирование, в том числе молекулярно-динамическое [156,157], широко используется для изучения структурных свойств GLAD пленок. В рамках диссертационной работы для изучения GLAD-пленок SiO<sub>2</sub> нами применен описанный ранее математический метод моделирования осаждения тонких пленок (см. Глава 1). Горизонтальные размеры кластеров моделирования достигали 60 нм, общее число атомов составляло около трех миллионов. Морфология растущих наноструктур исследовались качественно с использованием методов визуализации. Изучались зависимости структуры пленки от энергии осаждения, углов осаждения и температуры подложки. Исследовано влияние пост-процессинга на структуру пленок. Рассчитаны профили плотности GLAD-пленок и пленок, полученных нормальным осаждением.

Начальные значения скорости осажденных атомов Si задавались следующим образом:

$$v_z = -v_0 \cos\alpha; \ v_x = v_0 \sin\alpha; \ v_y = 0 \tag{31},$$

где  $\alpha$  - угол осаждения (см. Рис. 62), а значение  $v_0$  соответствует начальной кинетической энергии атомов Si. Координатные оси направлены, как показано на Рис. 62. Исходные координаты осажденных атомов кремния и кислорода указаны, как описано в [15].

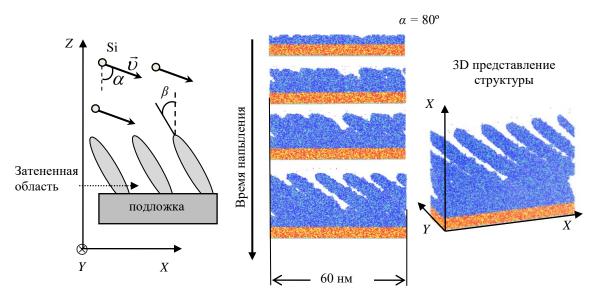


Рисунок 62. Угол наклона  $\beta$ , угол осаждения  $\alpha$  (левая часть), атомистическая структура растущих пленок диоксида кремния (центральная часть) и трехмерное представление конечной структуры (правая часть). Атомы подложки окрашены в желтый (Si) и красный (O), осажденные атомы окрашены в зеленый (Si) и синий (O). Энергия осажденных атомов Si E (Si) = 10 эВ.

Геометрия области моделирования схематически показана в левой части Рис. 62. Наклонные столбы образуются из-за появления затененных областей на поверхности подложки [158]. Эти области закрыты для потока осажденных атомов, что и приводит к формированию столбчатых структур, наклоненных в направлении осаждаемых атомов (Рис.62, правая часть).

В соответствии с экспериментом [159], угол наклона столбца β меньше угла осаждения α. В нашем моделировании пленки растут на гладких подложках, так что требуется некоторое время, чтобы эффект затенения начал действовать на пленочные

структуры. В верхней части Рис. 62 видно, что зародыши столбчатых структур образуются, когда толщина растущей пленки превышает несколько нанометров. Во время процесса осаждения некоторые столбцы сливаются и образуют наклонные структуры толщиной около 20 нм (нижние структуры на Рис. 62).

Влияние угла осаждения на структуру пленки показано на Рис. 63.

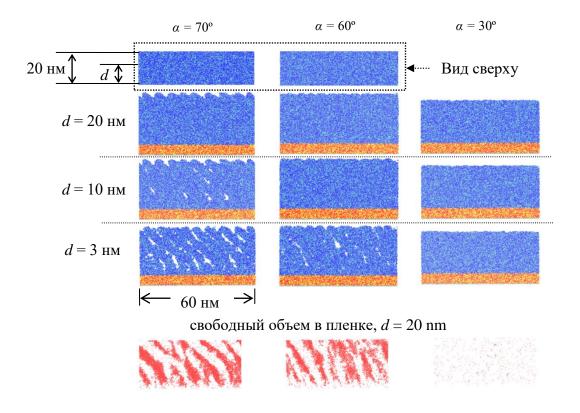


Рисунок 63. Структуры пленок, нанесенных при разных углах осаждения  $\alpha$ , E(Si) = 10 эВ. В нижней части рисунка свободный объем показан красными точками.

Уменьшение угла осаждения приводит к уменьшению расстояний между наклонными колоннами и их толщины. Для углов осаждения 70° и 60° наклонные структуры видны только в тонких слоях толщиной 10 нм и 3 нм. Осаждение под углом 30° создает плотную и однородную пленку без наклонных структур.

Альтернативный метод визуализации атомистической структуры используется в нижней части Рис. 63. Вещество пленки прозрачно, а свободный объем пленки показан

красными точками. Для случаев  $\alpha = 70^{\circ}$  и  $60^{\circ}$  кластеры свободного объема наклонены как столбцы. Напротив, для случая  $\alpha = 30^{\circ}$  в пленке есть только поры, которые распределены приблизительно равномерно. Таким образом, пороговое значение угла осаждения для формирования разделенных колонок находится в интервале между  $30^{\circ}$  и  $60^{\circ}$ .

Влияние отжига после на структуру GLAD-пленок показано на Рис. 64. Моделирование процедуры отжига выполняется, как описано в [19]. Скорость нагрева равна 2 К/рs, что является типичным значением для охлаждения и нагрева в МД моделировании [152], величина температуры отжига Та = 1300 К; 1600 К и 1900 К, продолжительность процедуры отжига равна 3 нс для всех значений Та.

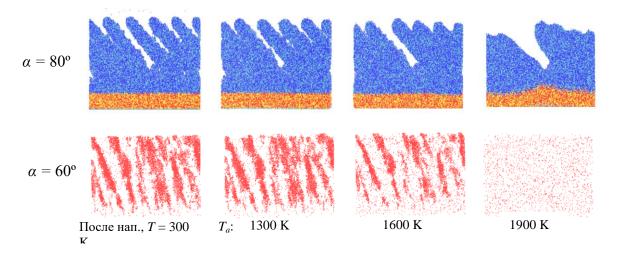


Рисунок 64. Отжиг пленок GLAD, E(Si) = 10 эB, Ta - температура отжига. Свободный объем для случая угла осаждения  $\alpha = 60^{\circ}$  показан красными точками.

При температуре отжига 1300 К столбчатая структура пленок существенно не меняется при обоих значениях углов осаждения. Увеличение Та до 1600 К приводит к частичному слиянию соседних наклонных колонн. Влияние дальнейшего повышения температуры зависит от угла осаждения. Для случая  $\alpha = 80^{\circ}$  дальнейшее слияние столбцов сопровождается увеличением расстояний между колоннами (верхняя структура в правой

части Рис. 64). Для случая  $\alpha = 60^{\circ}$  повышение температуры приводит к образованию однородной пленки без наклонных колонн (нижняя структура в правой части Рис. 64).

Также была исследована зависимость структуры пленок GLAD от энергии осаждения и температуры подложки. Результаты представлены на Рис. 65. Уменьшение энергии осаждения приводит к образованию структур, которые мы называем неупорядоченными столбчатыми структурами. Из Рис. 65 видно, что низкоэнергетические пленки GLAD состоят из столбцов, которые характеризуются различными размерами, формами и углами наклона. Средние расстояния между колоннами существенно ниже, чем в случае пленок с высокой энергией с одинаковыми углами осаждения.

Моделирование осаждения пленок GLAD с различными температурами подложки осуществлялось с использованием кластера с небольшими горизонтальными размерами 30 нм × 20 нм (правая часть Рис. 65). Увеличение температуры подложки от 300 К до 500 К приводит к частичному слиянию наклонных колонн.

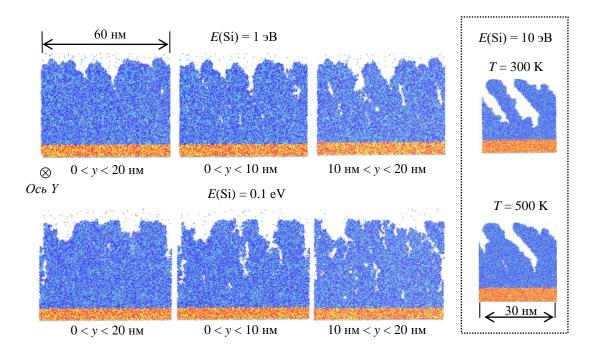


Рисунок 65. Формирование скульптурных структур в разных условиях осаждения. Угол осаждения  $\alpha=80^\circ$ .

Профили плотности осажденных пленок показаны на Рис. 66. Для всех энергий осажденных атомов Si плотность пленок GLAD примерно в два раза ниже плотности нормально осажденных пленок. В случае высокоэнергетического осаждения уменьшение плотности больше, чем при низкоэнергетическом осаждении.

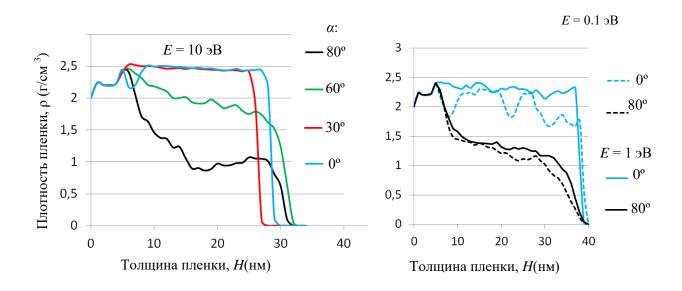


Рисунок 66. Профили плотности растущих пленок, α - угол осаждения, Е - энергия осажденных атомов Si.

Уменьшение средней плотности  $\rho$  приводит к соответствующему уменьшению показателя преломления пленки п. Основываясь на линейной зависимости между  $\rho$  и п [82], показатель преломления пленок GLAD можно оценить как 1,2, что близко к экспериментальному значению для пленок GLAD SiO<sub>2</sub>, напыленных под углом 80° [160]. Промежуточные значения плотности пленки в случае  $\alpha = 60^{\circ}$  находятся в хорошем согласии с экспериментальной зависимостью показателя преломления от угла осаждения [160].

Основные структурные параметры осажденных пленок приведены в Табл. 16. Интересно отметить, что угол Si-O-Si, определяющий относительную ориентацию тетраэдров SiO4 и расстояние между ближайшими атомами кислорода, практически не

зависит от условий осаждения. Увеличение угла осаждения приводит к увеличению концентрации недокоординированных атомов кремния и кислорода  $Si_3$  и  $O_1$ . Это можно объяснить следующим образом. Образование разделенных колонн в пленках GLAD сопровождается ростом поверхности пленки. Так как концентрация точечных дефектов выше в поверхностных слоях, средняя концентрация дефектов увеличивается.

Концентрация дефектов  $Si_3$  и  $O_1$  растет с уменьшением энергии осаждения, что приводит к различию оптических свойств пленок GLAD с низкой и высокой энергией.

Таблица 16. Структурные свойства осажденных пленок.  $R_{0-0}$  - расстояние между ближайшими атомами кислорода (нм),  $\gamma$  - углы Si-O-Si (град.), c - концентрация (%), нижний индекс указывает координационное число атома, E (Si) энергия осаждаемых атомов Si в эВ.

E(Si)	α	$R_{ ext{O-O}}$	γ	$c(O_1)$	$c(Si_3)$
10	80	0.268	144	2.2	1.1
	70	0.269	143	2.0	0.8
	60	0.269	143	2.0	0.7
	30	0.269	144	1.4	0.3
1.0	80	0.269	142	3.0	1.7
0.1	80	0.269	141	3.1	1.8

### §2.Моделирование переходного слоя

Как уже упоминалось во Введении, оптические покрытия представляют собой совокупность плоскопараллельных слоев, состоящих из пленок с чередующимися значениями показателя преломления. Такое чередование можно обеспечить за счет использования различных материалов при напылении оптических покрытий. Альтернативный способ вариации показателя преломления может быть достигнут за счет вариации плотности напыляемых пленок. Как упоминалось в §1 настоящей Главы, напыление потоком осаждаемых атомов, направленных к подложке под большим углом

между скоростью и нормалью к поверхности, приводит к формированию высокопористых пленок, показатель преломления которых существенно ниже показателя преломления пленок, напыленных потоком атомов, направленным близко к перпендикуляру к поверхности подложки.

В настоящем разделе описаны результаты моделирования чередующихся слоев пленок диоксида кремния, напыленных почти перпендикулярно поверхности и почти параллельно ей (GLAD-напыление). Условия напыления (температура подложки, шаг МД моделирования, граничные условия, плотность потока осаждаемых атомов, термостат) аналогичны тем, что использованы для моделирования GLAD-пленок в §1. После того, как толщина GLAD-пленки диоксида кремния (угол напыления 80°) достигла 40 нм, дальнейшее напыление осуществлялось потоком атомов, направленны перпендикулярно подложки, вплоть до толщины пленки, равной примерно 70 нм. После этого поток осаждаемых атомов вновь был направлен под углом 80°.

Профиль плотности напыленной пленки показан на Рис. 67. В соответствии с полученными ранее результатами моделирования и экспериментальными данными, плотность GLAD-пленки существенно ниже плотности пленки, полученной нормальным напылением. Толщина переходного слоя между фазами с различной плотностью составляет около 10 нм, что существенно превышает толщину переходного слоя между пленкой и подложкой и пленкой и газовой фазой в вакуумной камере. Плотность пленки, полученной нормальным напылением на GLAD-пленку, совпадает с плотностью пленки, полученной нормальным напылением на подложку из стеклообразного диоксида кремния.

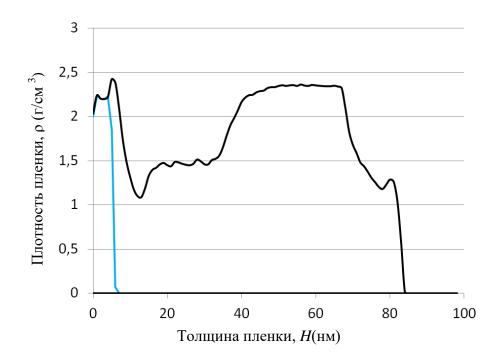


Рисунок 67. Профиль плотности растущей пленки при чередовании напыления под большим и малым углом между потоком осаждаемых атомов и нормалью к поверхности. Энергия осаждаемых атомов кремния E=10 эВ, температура подложки 300 К. Голубым цветом показан профиль плотности подложки из стеклообразного диоксида кремния.

Атомистическая структура чередующихся слоев показана на Рис. 68. Видно, что при переходе от GLAD-напыления к нормальному напылению осаждаемые атомы не заполняют пустот, разделяющих наклонные колонны, сформированные на подложке при GLAD-напылении. Таким образом, при смене режима напылении структура ранее напыленных слоев в целом сохраняется. При обратном переходе от нормального к GLAD-напылению снова формируются наклонные колонны толщиной 10-20 нм. Интересно отметить, что углы наклона колонн в верхнем и нижнем GLAD-слое при прочих равных параметрах моделирования отличаются. Исследование этого эффекта требует МД моделирования кластеров большего размера в сравнении с достигнутым в настоящей работе.

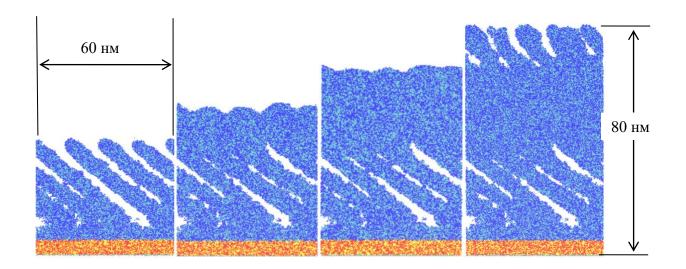


Рисунок 68. Атомистическая структура растущей пленки диоксида кремния, состоящей из чередующихся слоев GLAD-пленок и пленок, полученных нормальным напылением. Угол осаждения при GLAD напылении  $\alpha=80^\circ$ . Энергия осаждаемых атомов кремния E=10 эВ, температура подложки 300 К.

## §3.Показатель преломления переходного слоя

Результаты атомистического моделирования процесса напыления тонких пленок содержит полную информацию (B рамках классического приближения) пространственном распределении плотности. Показатель преломления покрытий, образованных чередующимися слоями с низкой и высокой плотностью может быть рассчитан в рамках приближения эффективной среды, характеризуемой усредненным показателем диэлектрической проницаемости. Пористую пленку можно рассматривать как совокупность двух фракций — воздушных пор с диэлектрической постоянной, равной  $\varepsilon_1$  = 1, и плотной пленкой с показателем преломления  $\varepsilon_2$ , величина которого определяется соотношением Максвелла  $n^2=\varepsilon_2$ , где n=1.49 [161] - показатель преломления плотной пленки диоксида кремния, полученной нормальным напылением. Эффективный показатель преломления покрытия может быть рассчитан с использованием соотношения Бруггимана (Bruggeman effective medium theory) [162]:

$$\sum_{i=1}^{n} f_i \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon)}{(\varepsilon_i + 2\varepsilon)} = 0 \quad (32),$$

где  $f_i$  – объемная доля i-ого материала, с диэлектрической проницаемостью, равной  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon$  – эффективная диэлектрическая проницаемость среды. Уравнение (32) широко используется для расчета эффективной диэлектрической проницаемости анизотропных тонких пленок [163].

Объемную долю пор в высокопористой пленке можно рассчитать с использование метода определения пористости, описанного в Главе 2. Зависимости относительного объема

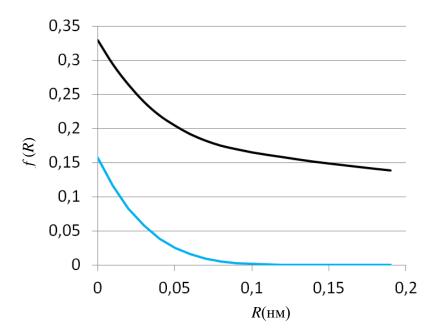


Рисунок 69. Зависимость относительного объема пор f(R) от радиуса пробной сферы, R, для пленки  $SiO_2$ , полученной нормальным напылением (черная линия) и слоя GLAD-пленки (голубая линия) толщиной 10-20 нм (структура показана на рис. 2) E(Si) = 10 эB.

пор от радиуса пробной сферы для пленок, полученных напылением при различных условиях, показаны на Рис. 69. По разности f(R) пористой и плотной пленок можно рассчитать объемную долю пор в пористой пленке.

Для определения зависимости эффективной диэлектрической проницаемости от толщины пористой пленки, показанной на Рис. 69 пленка была разделана на горизонтальные слои толщиной 10 нм. Для каждого слоя были рассчитаны функции f(R) и определены значения  $\varepsilon$  из уравнения, следующего из (32):

$$f_1 \frac{(1-\varepsilon)}{(1+2\varepsilon)} + (1-f_1) \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon)} = 0 \quad (33),$$

где  $f_1 = f(0) - f_0(0)$ ; f(0) и  $f_0(0)$  — значения функции относительного объема пор для слоя пористой и плотной пленок соответственно для случая радиуса пробной сферы R = 0. Величина  $f_0(0) > 0$ , так как даже в плотной пленке есть небольшой свободный объем, поэтому его необходимо вычесть из свободного объема пористой пленки, чтобы исключить двойной учет небольших пор, имеющихся в плотной пленке.

Показатель преломления пористой пленки также может быть рассчитан с использованием линейного соотношения между плотностью и показателем преломления [82]  $\Delta n = 0.2\Delta \rho$ , где  $\Delta n$  - изменение показателя преломления при изменении плотности, рассчитанной в г/см<sup>3</sup>. Для показателя преломления слоя получаем:

$$n' = n_2 + 0.2(\rho - \rho_2)$$
 (34),

где  $\rho_2$  - плотность плотной пленки.

Результаты расчетов приведены в Табл. 17. Показатель преломления варьируется от 1.3 до 1.49, достигая минимального значения в слоях с максимальной пористостью. Во всех случаях показатель преломления, определенный с использованием соотношения Бруггимана (32,33) несколько больше показателя преломления, определенного по

изменению плотности (34). Разность значений n и n' растет с уменьшением плотности пленки и достигает максимального значения 0.03 в слое между 20 и 30 нм.

Отметим, что при расчете объемной доли свободного объема  $f_1$  (см. пояснение после Ур.(33)) можно брать разность функции относительного объема не только при R=0, но и при больших значениях R вплоть до 0,1 нм, так как разность  $f(R)-f_0(R)$  остается постоянной (см. Рис. 69)

Таблица 17. Нижняя и верхняя границы горизонтальных слоев  $H_1$ : $H_2$  пленки (правая структура на Рис. 68), эффективная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$ , показатели преломления n и n, рассчитанные по формулам (33) и (34) соответственно, плотность слоя  $\rho$ . Остальные обозначения см. текст перед Таблицей.

$H_1:H_2,_{HM}$	$f_0(0)$	f(0)	$\varepsilon_2; n_2;$	E	N	$\rho$ , $\Gamma/\text{cm}^3$	$n^{'}$
			$\rho_2(\Gamma/\text{cm}^3)$				
10:20	0,158	0,330	2,22;	1,97	1,40	1,87	1,384
20:30		0,480	1,49;	1,77	1,33	1,46	1,302
30:40		0,388	2,40	1,89	1,37	1,71	1,352
40:50		0,195		2,17	1,47	2,27	1,464
50:60		0,171		2,20	1,48	2,35	1,48
60:70		0,185		2,18	1,48	2,26	1,462
70:80		0,497		1,74	1,32	1,39	1,288

# §4.Отжиг слоев с чередующейся плотностью

Отжиг напыленной пленки, состоящей из слоев с чередующейся плотностью, был проведен в соответствии с процедурой, описанной в Главе 4. Время отжига составляло 3 нс.

Профили пленки сразу после напыления и после отжига при различных температурах показаны на Рис. 70.

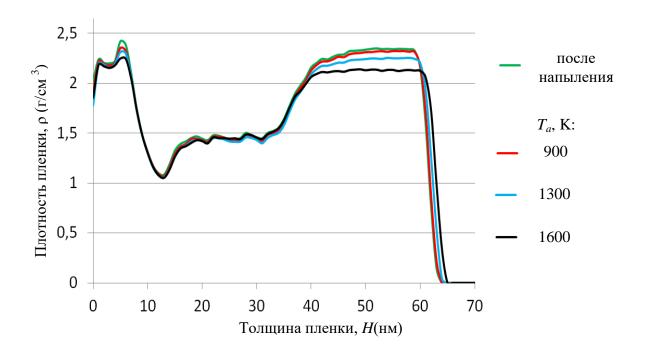


Рисунок 70. Профили плотности пленок сразу после напыления и после отжига при температуре  $T_a$ . Энергия осаждаемых атомов кремния  $E(\mathrm{Si})=10$  эВ, температура подложки 300 К.

Видно, что наибольшее влияние отжиг оказывает на слой пленки с высокой плотностью. Рост температуры отжига сопровождается уменьшением плотности, максимальная величина  $|\Delta \rho|$  составляет приблизительно 0,3 г/см<sup>3</sup>. Также сглаживается скачок плотности в переходном слое между подложкой и пленкой.

Атомистическая структура чередующихся слоев до и после отжига показана на Рис. 71. Заметных различий в структуре не обнаружено. Таким образом, отжиг, даже при высокой температуре качественно не изменяет структуру слоев.

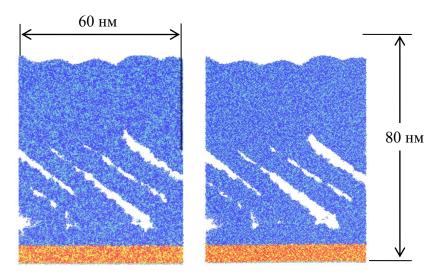


Рисунок 71. Атомистическая структура растущей пленки диоксида кремния, до (слева) и после (справа) отжига.

Структурные свойства слоев пленки до и после отжига при температуре 1600 К приведены в Табл. 18. Видно, что в результате отжига концентрация основных точечных дефектов существенно уменьшается во всех слоях, причем концентрация немостиковых атомов кислорода падает сильнее, чем концентрация трехкоординированных атомов кремения. В то же время угол Si-O-Si, определяющий взаимную ориентацию структурных тетраэдров, практически не меняется при отжиге.

Таблица 18. Структурные свойства осажденных пленок.  $R_{0-0}$  - расстояние между ближайшими атомами кислорода (нм),  $\gamma$  - углы Si-O-Si (град.), c - концентрация (%), нижний индекс указывает координационное число атома, E (Si) энергия осаждаемых атомов Si в эВ. Нижняя и верхняя границы горизонтальных слоев  $H_1$ : $H_2$  пленки (правая структура на Puc. 68).

	Нап	ыленная пле	енка	Отожженная пленка			
$H_1:H_2,_{HM}$	c(O1)	c(Si3)	$\Gamma$	c(O1)	c(Si3)	Γ	
10:20	2,2	1,0	145	0,9	0,7	146	
20:30	1,9	1,0	145	0,8	0,7	147	
30:40	1,1	0,5	146	0,6	0,4	148	
40:50	0,8	0,2	145	0,4	0,2	148	
50:60	0,9	0,2	145	0,4	0,2	148	

Напыление пленки диоксида кремния, состоящей из слоев с чередующейся плотность было также на «горячей» подложке при температуре 500 К. Профили растущей пленки показаны на Рис. 72.

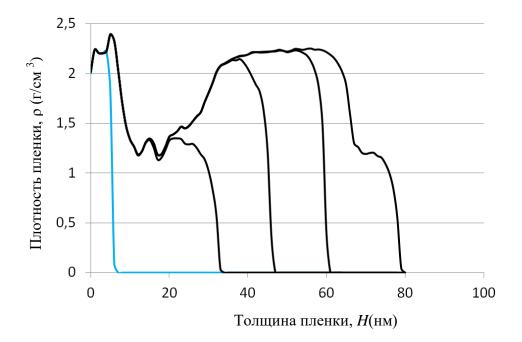


Рисунок 72. Профили плотности растущей пенки (черные кривые) при напылении на горячую подложку при температуре 500 К. Голубым цветом показан профиль плотности подложки. Энергия осаждаемых атомов кремния E(Si) = 10 эВ.

В области низких значений плотности в диапазоне толщины 15-30 нм наблюдаются флуктуации плотности. Толщина промежуточной области между слоями с низкой и высокой плотностью составляет около 20 нм, толщина переходного слоя между пленкой и газовой фазой в вакуумной камере несколько меньше. Видно, что в процессе роста пленки профили плотности внутренних областей практически не изменяются.

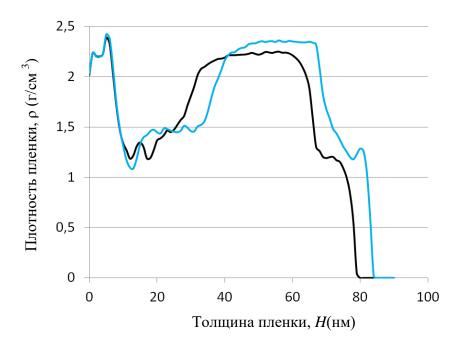


Рисунок 73. Профили плотности пленок, напыленных на холодную (300 K, голубая кривая) и горячую (500 K, черная кривая) подложки.

Профили плотности пленок, напыленных на горячую и холодную подложки, показаны на Рис. 73. Видно, что при увеличении температуры подложки плотность падает как в слоях, полученных GLAD-напылением, так и в слое, полученном нормальным напылением. Уменьшение плотности составляет около 0.2 г/см<sup>3</sup>. Таким образом, эффект от увеличения температуры подложки аналогичен эффекту отжига (Рис. 70), однако для сравнимых величин уменьшения плотности температура отжига должна быть выше, чем температура «горячей» подложки.

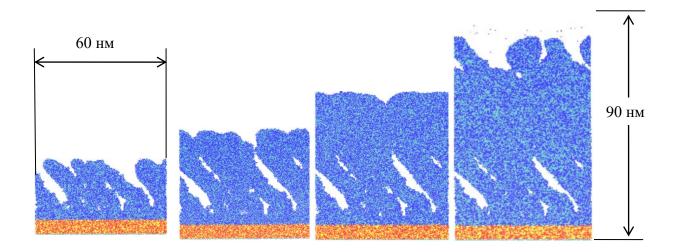


Рисунок 74. Атомистическая структура пленки диоксида кремния, растущей на «горячей» подложке с температурой 500 К. Энергия осаждаемых атомов кремния  $E=10\ {
m pB}$ .

Атомистическая структура растущей пленки показана на Рис. 74. Как и в случае GLAD-напылении напыления на «холодную» подложку, при формируется навстречу высокопористая структура, состоящая ИЗ наклоненных потоку высокоэнергетических атомов кремния колонн. Структура, однако, выглядит менее упорядоченной, чем при напылении на холодную подложку, соседние колонны частично сливаются. При возобновлении GLAD-напыления на плотную пленку (верхняя область кластера) высокопористая структура выглядит слабо упорядоченной.

## § 5.Напыление с альтернированием угла

Одним из способов получения пленок с низкой пористостью, обладающих анизотропными свойствами, является GLAD-напыление с чередованием угла или с вращением подложки [164]. При моделировании такого напыления начальные значения скоростей атомов Si задаются следующим образом (Рис. 75):

$$v_z = v_0 \cos\alpha; v_x = v_0 \sin\alpha \cdot \sin\beta; v_y = v_0 \sin\alpha \cdot \cos\beta$$
 (35),

где  $\alpha=80^{\circ}$  - угол осаждения,  $\upsilon_0$  соответствует начальной кинетической энергии атомов Si 10 эB,  $\beta=\pm90^{\circ}$  при чередовании углов и  $\beta=\omega t+90^{\circ}$  при вращении подложки,  $\omega$  – угловая скорость вращения, [ $\omega$ . = oб/мин], t - время осаждения. Чередование угла осаждения означает периодическое изменение знака угла (Рис. 75, слева). В эксперименте такое чередование реализуется как пошаговое вращение подложки при условии, что время вращения много меньше интервала времени между последовательными чередованиями.

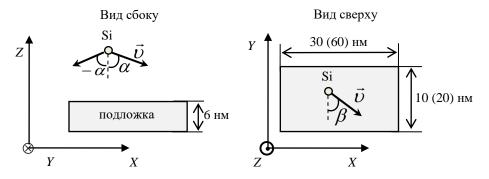


Рисунок 75. Схема области моделирования.

Форма растущих на подложке структур зависит от соотношения между скоростью осаждения и скоростью вращения ω в случае непрерывного вращения, а также от интервала времени между последовательными чередованиями в случае пошагового вращения [165]. Если направление вектора скорости осаждаемых атомов изменяется медленно по сравнению со скоростью роста пленки, то на подложке растут спиральные

или зигзагообразные структуры [165]. Противоположный случай соответствует быстрому вращению подложки или быстрому чередованию угла и приводит к росту вертикальных столбчатых структур [164, с.8]. Эти два случая могут быть описаны с использованием следующего безразмерного параметра:

$$\varepsilon = r\tau/L$$
 (36),

где r - скорость осаждения,  $\tau$  - временной интервал между последующими чередованиями и  $\tau = 1/\omega$  в случае непрерывного вращения, L - среднее значение горизонтального размера растущей структуры. Числитель в формуле (36) имеет смысл вертикальной толщины пленки, нанесенной в течение интервала времени, соответствующего одному повороту или одному изменению угла осаждения. Далее мы предполагаем, что малые значения  $\epsilon$  соответствуют быстрому вращению или чередованию, большие значения  $\epsilon$  соответствуют медленному вращению или чередованию, а  $\epsilon \approx 1$  устанавливает границу между этими двумя случаями.

При атомистическом моделировании GLAD-напыления удобно определять значение  $\varepsilon$  в терминах количества циклов напыления. Пусть  $h_1$ ,  $t_1$  и n - толщина слоя, нанесенного за цикл, продолжительность одного цикла и число циклов напыления между последующими изменениями угла осаждения. Тогда  $r = h_1/t_1$  и  $\tau = t_1 n$ . Как было показано в [166], для получения пленки толщиной около 30 нм необходимо приблизительно 3000 шагов напыления. С другой стороны, средняя толщина наклонных колонн, растущих в процессе GLAD-напыления, составляет около 5 нм [166]. Подставляя эти значения в (36), получаем:

$$\varepsilon = n/500$$
 (37).

Таким образом  $\varepsilon \approx 1$ , если число циклов напыления между последующими чередованиями угла составляет около 500.

Результаты моделирования GLAD-напыления с чередованием угла осаждения представлены на Рис. 76,77. В соответствии с оценками, сделанными выше, значения п от 100 до 300 соответствуют случаю быстрого чередования. Как видно из Рис. 76, 77, в этом случае образуются вертикальные древовидные столбцы. Горизонтальные размеры этих столбцов близки к полученным ранее при моделировании GLAD-напыления без чередования углов [166].

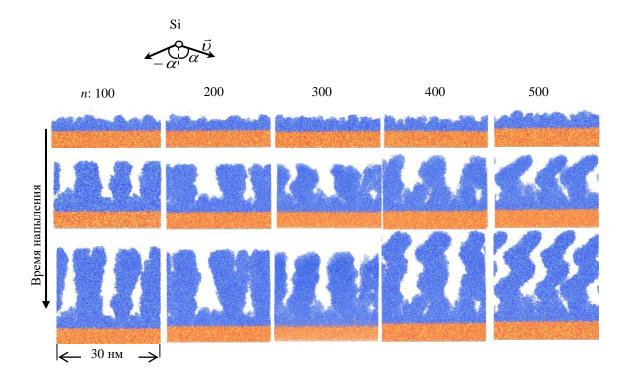


Рисунок 76. Атомистические структуры растущих GLAD-пленок на небольших подложках: вид сбоку в плоскости X-Z. Угол осаждения α = 80° изменяется после каждых п циклов осаждения. Энергия осаждаемых атомов Si составляет 10 эВ. Атомы подложки окрашены в желтый (Si) и красный (O), атомы пленки - в зеленый (Si) и синий (O).

Напыление с n=400 приводит к образованию промежуточных форм между древовидными и зигзагообразными структурами. Увеличение n до 500 приводит к росту четко выраженных зигзагообразных структур.

Трехмерные изображения кластеров пленки, нанесенных на большие подложки, показаны на Рис. 77. Изображения в плоскости X-Z дополняют 3D-изображения для более ясной демонстрации древовидных и зигзагообразных структур. Увеличение п от 500 до 1000 приводит к более четко выраженной зигзагообразной форме растущей структуры. Вертикальный шаг зигзагов составляет около 20 нм (Рис. 77, левая сторона), что примерно в три раза больше, чем их толщина по оси X.

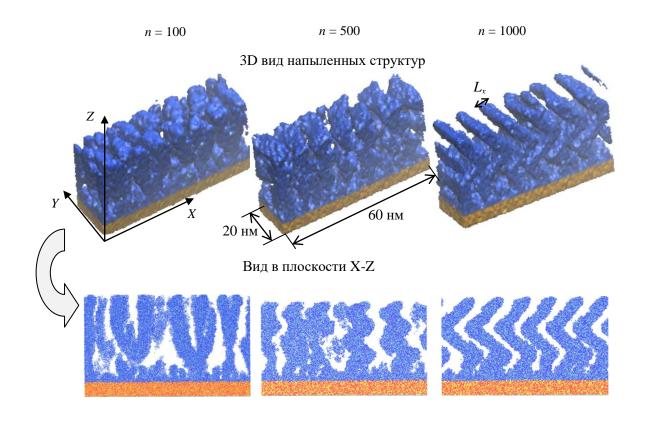


Рисунок 77. Финальные структуры пленки, полученные GLAD-напылением на большие подложки.

Для расчета профилей плотности (Рис. 78) кластер напыленной пленки разделяется на горизонтальные слои толщиной  $\Delta z=1$  нм. Плотность каждого слоя рассчитывается следующим образом:

$$\rho = N\mu/(N_a S \Delta z) \tag{38},$$

где  $N_a$  - число Авогадро, N - число групп SiO<sub>2</sub> в рассматриваемом слое,  $\mu = 60$  г/моль - молярный вес молекулярной группы SiO<sub>2</sub>, S - площадь поверхности рассматриваемого кластера (S = 300 нм² и S = 1200 нм² для малых и больших кластеров подложки соответственно). В отличие от профиля плотности пленки, полученной нормальным напылением (пунктирная кривая в правой части Рис. 78), профили плотности GLAD - пленок заметно меняются с ростом вертикальной координаты z. Мы предполагаем, что уменьшение плотности в начале осаждения пленки связано с начальной стадией роста древовидной структуры. Толщина переходных слоев между подложкой и пленкой составляет около 10 нм, что превышает толщину переходных слоев между пленкой и воздухом.

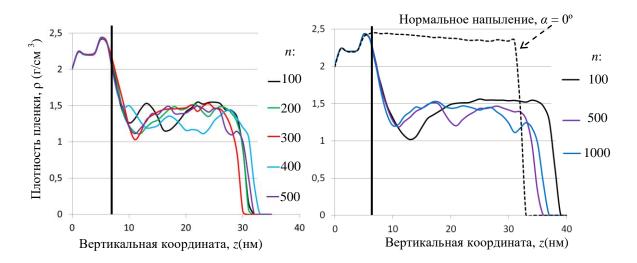


Рисунок 78. Профили плотности пленок, нанесенных на небольшую подложку (слева) и большую подложку (справа). Атомистические структуры показаны на Рис. 76,77. Энергия осажденных атомов Si составляет 10 эВ, угол осаждения α = 80°, п - число циклов напыления между последовательными чередованиями α. Вертикальная черная линия обозначает границу подложки.

Значения плотности, усредненные по интервалу от z = 10 нм до z = 30 нм, где z - вертикальная координата, представлены в Табл. 19. Во всех случаях плотности GLAD-пленок существенно ниже плотности пленки, полученной нормальным осаждением, 2,4 (г

/см<sup>3</sup>) [166]. Исходя из соотношения между плотностью пленки и показателем преломления [82], значение показателя преломления GLAD-пленок можно оценить как 1,3, что близко к экспериментальным значениям [167].

В наших расчетах регулярная зависимость  $\rho$  от n не была обнаружена, величины плотности колеблются вокруг своих средних значений. Мы предполагаем, что эти колебания связаны с относительно небольшими объемами атомистических кластеров. Уменьшение амплитуды колебаний с ростом размеров подложки с  $10 \times 30$  нм до  $20 \times 60$  нм подтверждает это предположение.

Таблица 19. Плотность  $\rho$  (г/см³) пленок, нанесенных на малые и большие подложки (Рис. 15,16), n - число циклов напыления между последовательными изменениями угла осаждения.

Размер	10×30 нм						20×60 нм			
подложки										
n	100	200	300	400	500	100	500	1000		
ρ	1.31	1.34	1.39	1.26	1.44	1.33	1.32	1.35		

Был также исследован случай непрерывного вращения подложки. Как и при GLADнапылении с чередованием угла осаждения, форма растущей структуры существенно зависит от скорости вращения [164]. В настоящей работе нами рассматривается случай медленного непрерывного вращения. Угловая скорость вращения ω задавалась так, чтобы один оборот занимал n = 2000 циклов напыления.

На Рис. 79 показан свободный объем напыленной таким образом пленки, ее вещество считается прозрачным. Такой метод визуализации представляет наномасштабную структуру кластера более четко, чем обычный. Как и ожидалось [164], медленное вращение приводит к образованию спиральной структуры. Из-за малого размера подложки (15 нм для обоих горизонтальных размеров) получается только одна спираль, совершающая одно полное вращение в горизонтальной плоскости в соответствии

с заданным значением ю. Более детальное исследование спиральных структур требует моделирования с кластерами больших размеров.

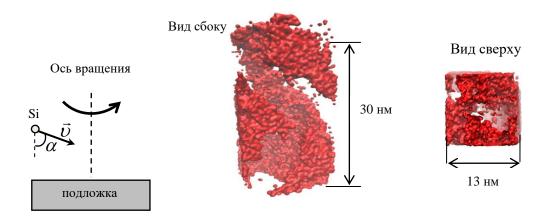


Рисунок 79. Спиральная структура, растущая при медленной скорости вращения подложки. Свободный объем внутри кластера показан красным.

# § 6.Заключение к Главе 5

Выявлено, что высокоэнергетическое напыление с углами осаждения (угол между направлением потока осаждаемых атомов и перпендикуляром к поверхности) более 70° (GLAD-напыление) приводит к образованию наклонных столбчатых структур. Уменьшение угла осаждения приводит к уменьшению толщины столбцов и расстояния между ними. Повышение температуры подложки, как и отжиг, приводит к частичному слиянию соседних столбцов.

Средняя плотность GLAD-пленок уменьшается примерно в два раза по сравнению с плотностью пленок, напыленных нормальным осаждением, как для низких, так и для высоких энергий. На основе линейных отношений между плотностью и показателем преломления п, значение п оценивается как 1,2, что близко к экспериментальной величине.

Концентрация точечных дефектов пленок GLAD увеличивается с уменьшением энергии осаждения.

Исследована структура пленки, полученной высокоэнергетическим напылением с чередованием больших и малых углов напыления. Получено, что в результате отжига концентрация основных точечных дефектов существенно уменьшается во всех слоях пленки, причем концентрация немостиковых атомов кислорода падает сильнее, чем концентрация трехкоординированных атомов кремния. В то же время угол Si-O-Si, определяющий взаимную ориентацию структурных тетраэдров, практически не меняется при отжиге.

Проведено моделирование высокоэнергетического GLAD — напыления пленок диоксида кремния с чередованием угла осаждения. Рост вертикальных древовидных столбцов и зигзагообразных регулярных структур демонстрируется при быстром и медленном чередовании угла осаждения соответственно. Из-за высокой пористости плотность напыленных пленок диоксида кремния снижается до 1,3 ÷ 1,4 г/см<sup>3</sup>, что сопровождается уменьшением показателя преломления до 1,3, что согласуется с известными экспериментальными данными. В случае медленного непрерывного вращения подложки продемонстрировано формирование спиральной структуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбор оптимальных параметров процесса напыления тонких пленок имеет большое значение для развития технологий создания многослойных оптических покрытий, которые широко применяются в бытовых и промышленных оптических устройствах. Использование математического моделирования процессов напыления, возможности которого существенно выросли в связи с развитием технологий суперкомпьютерного моделирования, могут снизить затраты на проведение дорогостоящих натурных экспериментов в это области.

Наиболее фундаментальным уровнем моделирования процессов напыления является атомистический, позволяющий на микроскопическом уровне описать основные физико-химические процессы, происходящие в вакуумной камере при напылении. В рамках классических атомистических методов (классическая МД, метод МК) могут быть рассчитаны структурные и механические характеристики напыляемых тонких пленок в зависимости от технологических параметров. Квантовые атомистические методы (КХ, квантовая МД) позволяет рассчитывать оптические свойства. Характерные размеры кластеров при использовании классических атомистических методов достигают характерной толщины одного слоя в многослойном покрытии, ~ 100 нм, при использовании квантовых методов ~ нм.

Предметом настоящей диссертационной работы являлись разработка методов классического атомистического моделирования процесса напыления тонких пленок, и расчет на основе результатов моделирования структурных и механических свойств. В качестве тонкопленочного материала был выбран диоксид кремния, широко использующийся в многослойных оптических покрытиях в качестве материала с низким значением показателя преломления. Были разработаны модели источника осаждаемых

атомов, подложки, граничных условий, создано силовое поле, позволяющее описать взаимодействие между атомами, в том числе с энергией в несколько десятков эВ.

Исследовались следующие структурные характеристики: профили плотности растущей пленки; концентрация точечных дефектов; поверхностная шероховатость; пористость; статистика структурных колец; толщина переходных слоев; положение и относительная высота пиков радиальной функции распределения, параметры, характеризующие геометрию химических связей в растущей пленке. Созданы математические методы для расчета следующих механических характеристик: объемный модуль упругости; модуль Юнга; диагональные компоненты тензора напряжений; механические потери при периодическом внешнем воздействии на пленку. Создан метод моделирования пост-процессинга напыленной пленки: температурного отжига и комбинированного воздействия температуры и давления. Создан метод, описывающий формирование пленок с высокой пористостью и с низким показателем преломления при напылении потоком атомов, ориентированным под большим углом к нормали к подложке.

Эти математические методы были применены к исследованию роста тонких пленок диоксида кремния. Показано, что плотность пленок диоксида кремния высокоэнергетическом напылении превышает плотность стеклообразного диоксида кремния на 0.15 г/см<sup>3</sup>. Получено, что в напыленных пленках диоксида кремния при всех исследованных значениях параметров напыления наблюдается напряжение сжатия (compressive stress), величины напряжений находятся в интервале экспериментальных значений (сотни МПа). С ростом толщины пленки наблюдается уменьшение абсолютной Абсолютная величина напряжений в пленке, полученной величины напряжений. низкоэнергетическим напылением атомов кремния с низкой меньше, чем при высокоэнергетическом напылении. Увеличение температуры подложки приводит к уменьшению абсолютной величины напряжений в пленке.

Отжиг напыленной пленки приводит к уменьшению концентрация точечных дефектов в пленке диоксида кремния. Также уменьшается плотность пленки на величину до 0.1 г/см<sup>3</sup>. Соответствующее уменьшение показателя преломления пленки на величину до 0.02 согласуется с наблюдаемым в эксперименте. Толщина напыленного слоя пленки в результате отжига увеличивается, что также соответствует эксперименту. При моделировании комбинированного воздействия температуры и давления на пленки, полученные низкоэнергетическим напылением, наблюдалось сглаживание наномасштабных флуктуаций плотности, характерных для профилей плотности низкоэнергетических пленок.

При моделировании взаимодействия одиночных высокоэнергетических атомов кремния с подложкой и пленкой обнаружен и исследован эффект локального плавления — превышение локальной температуры пленки над температурой плавления диоксида кремния в месте соударения высокоэнергетического атома кремния с пленкой. Эффект ЛП оказывает влияние на релаксацию структуры поверхностных слоев растущей пленки.

Анализ пористости показал, что в случае высокоэнергетического напыления в пленках  $SiO_2$  концентрация пор, размер которых более 0,2 нм не превышает  $10^{-3}$ %. В случае низкоэнергетического напыления поры, способные вместить атомы и малые молекулы, занимают ЛО нескольких процентов объема. Размер при низкоэнергетическом нанометров. случае напылении достигает нескольких низкоэнергетического напыления увеличение температуры подложки приводит к уменьшению общего объема пор.

В пленках и стеклах диоксида кремния положения пиков РФР, соответствующих длине связи между атомами кислорода и кремния и расстоянию между ближайшими атомами кислорода практически совпадают. В случае пленки высота пика, соответствующего расстоянию между ближайшими атомами кислорода меньше, чем для стеклообразного диоксида кремния. Аналогичное соотношение высот пиков наблюдается

и для расстояний между ближайшими атомами Si. Найдено, что различия в структуре стеклообразного диоксида кремния и напыленных пленках  $SiO_2$  проявляются во второй и в последующих координационных сферах.

Моделирование высокопористых пленок при осаждении потока атомов, направленного почти параллельно поверхности подложки (GLAD deposition), выявило, что при высокоэнергетическом осаждении с углами более 70° (отсчитывается от нормали к поверхности) формируются наклонные раздельные колонны толщиной 10-20 нм. С уменьшением угла осаждения толщина колонн и расстояние между ними также уменьшаются. Увеличение температуры подложки приводит к частичному слиянию соседних колонн. Аналогичный эффект оказывает отжиг напыленных пленок. Средняя плотность пленок, полученных таким напылением, примерно вдвое меньше плотности пленок, осажденных при перпендикулярном к подложке направлении потока. На основе линейных соотношений между плотностью и показателем преломления значение показателя преломления GLAD пленок оценено как 1.2÷1.3, что находится в интервале экспериментальных величин. Показана возможность создания слоя с низким показателем преломления, который может быть закрыт от воздействия окружающей среды плотным слоем толщиной в несколько раз меньшей, чем характерная толщина пленки, составляющей около 100 нм. Использование таких слоев улучшает качество оптических покрытий.

Было экспериментально установлено превышение показателя преломления полученной высокоэнергетическим напылением пленки диоксида кремния над показателем преломления стекла на 0,03, что соответствует разности в плотности 0.15 г/см<sup>3</sup>. Этот результат согласуется с полученным при атомистическом моделировании.

Таким образом, суперкомпьютерное классическое атомистическое моделирование процесса напыления тонких пленок, и расчет структурных и механических свойств напыленных пленок оказалось весьма плодотворным, что подтверждается большим

пичеством разнообразных результатов, полученных в ходе выполнения представленно	ой
боты.	

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

Математическое моделирование современных использованием суперкомпьютерных технологий вычислительного эксперимента может широко применяться для моделирования процесса напыления тонких пленок. Достигнутый в настоящее время уровень развития вычислительных средств позволяет проводить моделирование тонких пленок, имеющих технологическую толщину, приблизительно равную четверти длины волны видимого света. Физико-химические условия и технологические параметры процесса напыления - распределение осаждаемых атомов по энергии и по направлениям скоростей, температура подложки, состав атмосферы в вакуумной камере, релаксационные процессы – могут быть учтены в рамках классических атомистических моделей.

### Выводы диссертационной работы:

- 1. Разработан математический метод моделирования напыления тонких пленок на масштабах 10 100 нм, использующий современные суперкомпьютерные технологии вычислительного эксперимента и учитывающий основные технологические параметры процесса напыления: плотность потока осаждаемых атомов, их распределение по скоростям, температуру подложки. Разработан комплекс программ, реализующий метод моделирования.
- 2. Для диоксида кремния разработан математический метод расчета энергии межатомного взаимодействия, воспроизводящий структурные параметры стеклообразного диоксида кремния плотность, положение пиков радиальной функции распределения, геометрию структурных тетраэдров, и позволяющий проводить моделирование кластеров, содержащих до нескольких миллионов атомов

- 3. Разработаны численные методы расчета структурных и механических свойств напыленных пленок по результатам атомистического моделирования на масштабах 10 100 нм: пористости, шероховатости, статистики колец, механических напряжений.
- Проведено комплексное моделирование зависимости механических и структурных свойств пленок диоксида кремния от параметров напыления.
   Воспроизведены известные из эксперимента изменения плотности, пористости, шероховатости, модуля Юнга, концентрации точечных дефектов от условий напыления и пост-процессинга.
- 5. Предсказан ряд структурных характеристик пленок, полученных нормальным напылением: плотность, толщина переходных слоев, статистика структурных колец, изменение напряжений с ростом толщины пленки.
- 6. Проведено комплексное моделирование высокопористых пленок диоксида кремния, полученных напылением потоком атомов, почти параллельным поверхности подложки, glancing angle deposition (GLAD). В соответствии с экспериментом при напылении под углами более 70° (отсчитывается от нормали к поверхности) показано формирование наклонных раздельных колончатых структур. Воспроизведена экспериментальная плотность GLADпленок и их показатель преломления. При GLAD-напылении с альтернированием угла осаждения воспроизведено формирование древовидных и зигзагообразных структур в зависимости от частоты альтернирования.
- 7. Предсказан ряд характеристик пленок, полученных чередованием нормального и GLAD-напыления: профили плотности, толщина переходных слоев между фазами с различной плотностью, показатель преломления, влияние отжига на структуру.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 .Optical Interference Coatings // Kaiser N., Pulker H., Eds., Springer, 2003. 504 pp.
- 2.Greene J. E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017 // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2017. Vol. 35. 05C204.
- 3. Grigoriev F., Sulimov V., Tikhonravov A. //Simulation of the optical coating deposition.

  Advanced Optical Technologies. 2018. Vol. 7.no. 1-2, P. 13-22.
- 4. Sikkens M., Hodgkinson I. J., Horowitz F., Macleod H. A., Warton J. J. Computer Simulation Of Thin Film Growth: Applying The Results To Optical Coatings // Opt. Engineering. 1986. Vol. 25. No. 1 250142.
- 5. Sikkens M., Hodgkinson I. J., Horowitz F., Macleod H. A., Warton J. J. in Proc. of SPIE 505, 236 (1984).
- 6. Taguchi M., Hamguchi S. Numerical Analysis of Incident Angle Effects in Reactive Sputtering Deposition of Amorphous SiO2 // Jpn. J. Appl. Phys. 2006 Vol. 45(10B). P. 8163.
- 7. Taguchi M., Hamaguchi S. MD simulations of amorphous SiO2 thin film formation in reactive sputtering deposition processes // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 4879 4882.
- 8. Turowski M., Amotchkina T., Ehlers H., Jupé M., Ristau D.. Calculation of optical and electronic properties of modeled titanium dioxide films of different densities // Appl. Opt. 2014. Vol. 53. A159.
- 9. Allem M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids, Clarendon Press, Oxford, 1987.

  10. Erba, A., Baima J., Bush I., Orlando R., Dovesi R. Large-Scale Condensed Matter DFT

  Simulations: performance and capabilities of the CRYSTAL code // J. Chem. Theory Comput. –

  2017. Vol.13. P. 5019–5027.

- 11. Turowski M., Jupé M., Melzig T., Moskovkin P., Daniel A., Pflug A., Lucas S., Ristau D. Practice-oriented optical thin film growth simulation via multiple scale approach // Thin Solid Films. 2015. Vol. 592 P. 240-247.
- 12. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo Method // J. Am. Stat. Assoc. 1949. –Vol. 44. P. 335-341.
- 13. Grigoriev F., Sulimov A., Kochikov I., Kondakova O., Sulimov V., Tikhonravov A. Optical Interference Coatings (OIC) 2016 © OSA 2016. WB.5.pdf
- 14. Neyts E.C., Bogaerts A. Combining molecular dynamicss with Monte Carlo simulations: implementations and applications. In: Champagne B., Deleuze M., De Proft F., Leyssens T. (eds) Theoretical Chemistry in Belgium. Highlights in Theoretical Chemistry, vol 6. Springer, Berlin, Heidelberg (2014).
- 15. Grigoriev F. V., Sulimov A. V., Kochikov I. V., Kondakova O. A., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. High-performance atomistic modeling of optical thin films deposited by energetic processes // Int. J. of High Perform. Comp. Appl. 2015. Vol. 29. P. 184.
- 16. Grigoriev F. Force fields for molecular dynamics simulation of the deposition of a silicon dioxide film // Moscow University Physics Bulletin. -2015. Vol. 70. P. 521- 526.
- 17. Grigoriev F. V., Sulimov A.V., Kochikov I.V., Kondakova O.A., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. Proc. of SPIE. 9627, 962708 (2015).
- 18. Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Katkova E.V., Kochikov I.V., Kondakova O.A., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. Full-atomistic nanoscale modeling of the ion beam sputtering deposition of SiO2 thin films // J. of N.-Cryst. Sol. 2016. Vol. 448. P. 1.
- 19. Grigoriev F. V., Katkova E. V., Sulimov A. V., Sulimov V. B., Kochikov I. V., Tikhonravov A. V.. Annealing of deposited SiO2 thin films: full-atomistic simulation results // Opt. Mat. Exp. 2016. Vol. 6. P. 3960.

- 20. Grigoriev F., Sulimov A., Kochikov I., Kondakova O., Sulimov V., Tikhonravov A.

  Computational experiments on atomistic modeling of thin-film deposition // Appl. Opt. 2017. –

  Vol. 56. C87.
- 21. K"ohler T., Turowski M., Ehlers H., Landmann M., Ristau D. and Frauenheim T.

  Computational approach for structure design and prediction of optical properties in amorphous

  TiO2 thin-film coatings // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. Vol. 46. 325302.
- 22. Georgieva V., Saraiva M., Jehanathan N., Lebelev O. I., Depla D., Bogaerts A. Sputter-deposited Mg–Al–O thin films: linking molecular dynamics simulations to experiments // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. 065107.
- 23. Takada A., Richet P., Catlow C.R.A., Price G. D. Molecular dynamics simulations of vitreous silica structures // J. Non-Cryst. Sol. 2004. Vol. 345. –P. 224-229.
- 24. Huff N. T., Demiralp E., Cagin T., Goddard III W. A. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures // J. Non-Cryst. Sol. 1999. Vol. 253. P. 133-142.
- 25. Soules T., Gilmer G. H., Matthews M. J., Stolken J. S., Feit M. D. SPIE 2010 Boulder, 1-34 (2010).
- 26. van Beest B.W.H., Kramer G.J., van Santen R. A. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 64. P. 1955.
- 27. Catlow C. R. A., Freeman C. M., Royle R. L. Recent studies using static simulation techniques // Physica B&C. 1985 Vol. 131. P. 1-12.
- 28. Morse P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // Phys. Rev. 1929. Vol. 34. P. 57.
- 29. Wadley H. N. G., Zhou X., Johnson R. A. Mechanisms, models and methods of vapor deposition // Prog. Mat.Sci. 2001. Vol. 46. P.329- 377.

- 30. Hoang V.V., Hai N. T., Zung H. Tetrahedral ↔ octahedral network structure transition in simulated vitreous SiO2 // Phys. Lett. A 2006. Vol. 356. P. 246 250.
- 31. Bahramian A. Study on growth rate of TiO2 nanostructured thin films: simulation by molecular dynamics approach and modeling by artificial neural network // Surf. Interface Anal. 2013. Vol. 45. P. 1727.
- 32. Xie L., Brault P., Bauchire J.-M., Thomann A.-L., Bedra L. Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition // J. of Phys. D: Appl. Phys. 2014. –Vol. 47. 224004.
- 33. Stillinger F.H., Weber T.A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // Phys. Rev. B 1985. Vol. 31. P. 5262.
- 34. Ohta H., Hamaguchi S. Classical interatomic potentials for Si–O–F and Si–O–Cl systems // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 6679.
- 35. Munetoh S., Motooka T., Moriguchi K., Shintani A. Interatomic potential for Si-O systems using Tersoff parameterization // Comp. Mat. Sci. 2007. Vol. 39. P. 334 -339.
- 36. Matsui M., Akaogi M. Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Physical Properties of the Four Polymorphs of TiO2 // Mol. Simul. 1991. Vol. 6. P. 239-244.
- 37. Vernon L. J., Smith R., Kenny S. D. Modelling of deposition processes on the TiO2 rutile (110) surface // Nucl. Instrum. Methods B 2009. Vol. 267. P. 3022-3024.
- 38. Vernon L. J., Kenny S. D., Smith R. Growth of TiO2surfaces following low energy (<40 eV) atom and smallcluster bombardment // Nucl. Instrum. Methods B. 2010. Vol. 268. P. 2942-2946.
- 39. Yu Y., Wang B., Wang M., Sant G., Bauch M. Revisiting silica with ReaxFF: Towards improved predictions of glass structure and properties via reactive molecular dynamics // J. of Non-Cryst. Sol. 2016. Vol. 443. P. 148-154.

- 40. Carre A., Horbach J., Ispas S., Kob W. New fitting scheme to obtain effective potential from Car-Parrinello molecular-dynamics simulations: Application to silica // EPL. 2008. Vol. 82. 17001.
- 41. Corradini D., Ishii Y., Ohtori N., Salanne M. DFT-based polarizable force field for TiO2 and SiO2 // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2015. Vol. 23. No. 7. 074005.
- 42. Maekawa Y., Shibuta Y. Dewetting dynamics of nickel thin film on alpha-quartz substrate:

  A molecular dynamics study // Chem. Phys. Lett. 2016. Vol. 658. P. 30-36.
- 43. van Duin C.T. Adri, Strachan A., Stewman S., Zhang Q., Xu X., Goddard III W. A. ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems // J. Phys. Chem. A 2003. Vol. 107. P. 3803 -3811.
- 44. van Duin C.T. Adri, Dasgupta S., Lorant F., Goddard III. W. A. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons // J. Phys. Chem. A 2001. Vol. 105. P. 9396-9409.
- 45. van Duin C.T. Adri, Baas J. M. A., van de Graaf B. Delft molecular mechanics: a new approach to hydrocarbon force fields. Inclusion of a geometry-dependent charge calculation //J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1994. Vol. 90. P. 2881 2895.
- 46. Berendsen H. J. C., Postma J. P. M., van Gunsteren W. F., DiNola A., Haak J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // J. of Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 3684.
- 47. Darden T., York D., Pedersen L. Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems // J. Chem. Phys. − 1993. − Vol. 98. 10089.
- 48. Lucas S., Moskovkin P. Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo code // Thin Solid Films. 2010. Vol. 518. P. 5355 5361.
- 49. Godinho V., Moskovkin P., Alvarez R. Caballero-Hernandez J., Schierholz R., Bera B., Demarche J., Palmero A., Fernandez A., Lucas S. On the formation of the porous structure in nanostructured a-Si coatings deposited by dc magnetron sputtering at oblique angles. // Nanotechnology. 2014. Vol. 25. 355705.

- 50. Peifeng Z., Xiaoping Z., Deyan H. Kinetic Monte Carlo simulation of Cu thin film growth // Sci. in China (Series G). 2003.- Vol. 46. P. 610 618.
- 51. Pomeroy M., Joachim J., Colin C. Kinetic Monte Carlo–molecular dynamics investigations of hyperthermal copper deposition on Cu(111) // Phys.Rev. B 2002. Vol. 66 235412.
- 52. Wei H. L., Liu Z. L., Yao K. L. Influence of microstructure of substrate surface on early stage of thin film growth // Vacuum. 2000. Vol. 56. P. 185 190.
- 53. Badorreck H., Steinecke M., Jensen L., Ristau D., Jupé M., Müller J., Tonneau R., Moskovkin P., Lucas S., Pflug A., Grinevičiūtė L., Selskis A., Tolenis T. Correlation of structural and optical properties using virtual materials analysis // Opt. Express. 2019. Vol. 27. P. 22209-22225.
- 54. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput. Mater. Sci. 1996. Vol. 6. P. 15-50. 55. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B.– 1964 Vol. 136 P. 864 871.
- 56. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol 77. P. 3865.
- 57. Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. P. 8207.
- 58. Elstner M., Frauenheim T., Suhai S. An approximate DFT method for QM/MM simulations of biological structures and processes // J. Mol. Struct.(Theochem). 2003. Vol. 632. P. 29 41.
- 59.Morita K., Yasuokaa K. Density functional theory study of atomic and electronic properties of defects in reduced anatase TiO2 nanocrystals // AIP ADVANCES. 2018. Vol. 8. 035119.

- 60. Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., Scuseria G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125. 224106.
- 61. Ondracka P. Combined ab initio and experimental study of transition metal oxides. Ph.D. Dissertation. Brno 2018. Faculty of Science, Masaryk University Department of Physical Electronics.
- 62. Forgerini F. L., Marchiori R. A brief review of mathematical models of thin film growth and surfaces. A possible route to avoid defects in stents // Biomatter. 2014. Vol. 4. e28871.
- 63. da Silva E. F., Stosi B. D. Simulation of the early stages of thin SIO2 film growth // Semicond. Sci. Technol. 1997. Vol. 12. P. 1038 1045.
- 64. Turowski M., Jupé M., Ehlers H., Melzig T., Pflug A., Ristau D. in Proc. of SPIE 9627, 962707 (2015).
- 65. http://lammps.sandia.gov/
- 66. Berendsen H. J. C., van der Spoel D, van Drunen R. GROMACS: a message-passing parallel molecular dynamics implementation // Comp. Phys. Comm. 1995. Vol. 91. P. 43-56.
- 67. http://www.ks.uiuc.edu/
- 68. Smith W., Forester T. DL\_POLY\_2.0: a general-purpose parallel molecular dynamics simulation package // J. of Mol. Graph. 14, 136 141 (1996).
- 69.http://www.unamur.be/sciences/physique/pmr/telechargement/logiciels/nascam.
- 70. Soules T. F., Gilmer G. H., Matthews M. J., Stolken J. S., Feit M. D. Silica molecular dynamic force fields—A practical assessment // J. of Non-Cryst. Sol. 2011. Vol. 357. P. 1564 1573.
- 71. Hoang V. V. Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO2 Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2007. Vol. 111. P.12649-12656.

- 72. Taniguchi K., Tanaka M., Hamaguchi C., Imai K. Density relaxation of silicon dioxide on (100) silicon during thermal annealing //J. Appl. Phys. 1990. Vol. 67. P. 2195.
- 73. Roder A., Kob W., Binder K. Structure and dynamics of amorphous silica surfaces // J. of Chem. Phys. 2001. Vol. 114. P. 7602.
- 74. Gadelmawla E. S., Koura M. M., Maksoud T. M. A., Elewa I. M., Soliman H. H. Roughness parameters // J. Mater. Process. Technol. 2002. Vol. 123 P. 133-1345.
- 75. Yuan X., Cormack A. N. Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological network // Comput. Mater. Sci. 2002. Vol. 24. P. 343- 360.
- 76. Tu Y., Tersoff J. Structure and Energetics of the Si-SiO2 Interface // Phys. Rev. Lett.- 2000.Vol. 84. P. 4393.
- 77. Burlakov V.M., Briggs G.A.D., Sutton A.P., Tsukahara Y. Monte Carlo Simulation of Growth of Porous SiOx by Vapor Deposition // Phys. Rev. Lett.- 2001. Vol. 86. P. 3052.
- 78. von Alfthan S., Kuronen A., Kaski K. Realistic models of amorphous silica: A comparative study of different potentials // Phys. Rev. B. 2003. –Vol. 68. 073203.
- 79. Fang W. J. Determination of the elastic modulus of thin film materials using self-deformed micromachined cantilevers // J. Micromech. Microeng. 1999. Vol. 9, P. 230–235.
- 80. Hamdan R., Trinastic J. P., Cheng H. P. Molecular dynamics study of the mechanical loss in amorphous pure and doped silica // J. of Chem. Phys. 2014. Vol. 141. 054501.
- 81. Trinastic J. P., Hamdan R., Billman C., Cheng H.-P. Molecular dynamics modeling of mechanical loss in amorphous tantala and titania-doped tantala // Phys. Rev. B 2016. Vol. 93. 014105.
- 82. Vedam K., Limsuwan P. Piezo- and elasto-optic properties of liquids under high pressure. II. Refractive index vs density // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. P. 4772-4778.
- 83. Jiang Y., Liu H., Wang L., Liu D., Jiang C., Cheng X., Yang Y., Ji Y. Optical and interfacial layer properties of SiO2 films deposited on different substrates // Appl Opt. 2014. Vol.53. no. 4. P.A83-87.

- 84. Zhupanov V. G., Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. Validity of results of high-performance modeling of SiO2 film growth // Moscow University Physics Bulletin. 2017. Vol. 72. No. 6. P. 558–562.
- 85. Mattox D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, William Andrew. Oxford, 2010.
- 86. Pulker H. Film deposition methods // Optical Interference Coatings / Kaiser N., Pulker H., Eds. Berlin: Springer, 2003.
- 87. Tikhonravov A. et al. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production // Appl. Optics. 2011.- Vol. 50. P. 75–85.
- 88. Tikhonravov A., Trubetskov M. Modern design tools and a new paradigm in optical coatings design // Appl. Optics.2012. 57.
- 89. Леко В. К., Мазурин О. В. Свойства кварцевого стекла, Ленинград, Наука, 1985.
- 90. Pochon S., Pearson D. Ion beam deposition (www.oxford-instruments.com).
- 91. Kaiser N. Some fundamentals of optical thin film growth // In: Optical Interference Coatings, Kaiser N., Pulker H., Eds., Springer, 2003, pp. 59-80.
- 92. Eshaghi A., Aghaei A. A., Zabolian H., Jannesari M., Firoozifar A. Transparent superhydrophilic SiO2/TiO2/SiO2 tri-layer nanostructured antifogging thin film // Ceramics Silikáty 2013. –Vol. 57, no. 3. P. 210-214.
- 93. Yasukawa A. Using An Extended Tersoff Interatomic Potential to Analyze The Static-Fatigue Strength of SiO\_2 under Atmospheric Influence // JSME Int. J. A. 1996. Vol. 39. P. 313-320.
- 94. Yamada H., Hamaguchi S. Molecular dynamics simulations of organic polymer etching by hydrocarbon beams //J. Appl. Phys. 2004. Vol. 96. P. 6147-6153.
- 95. Vollmayr K., Kob W., Binder K. Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study // Phys. Rev. B. 1996 Vol. 54. P. 15808-15827.

- 96. Horbach J., Kob W. Static and dynamic properties of a viscous silica melt // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. P. 3169.
- 97. Tse J. S., Klug D. D. Allan D. C. Structure and stability of several high-pressure crystalline polymorphs of silica // Phys. Rev. B. 1995 Vol. 51. P. 16392-16395.
- 98. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics // J. Molec. Graphics. 1996. Vol. 14. P. 33-38.
- 99. Buckingham R. A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon // Proc. of the Royal Soc. of London. Series A, Math. and Phys. Sci. 1938. Vol. 168. P. 264. 100. van Best B.W.H., Kramer G. R., van Santen R.A. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations // Phys. Rev. Lett. -1990. Vol. 64. P. 1955. 101. Johnson P.A.V., Wright A.C., Sinclair R.N. Neutron scattering from vitreous silica II. Twin-axis diffraction experiments // J. Non-Cryst. Solids. 1983. Vol. 58. P. 109 130. 102. Sushko P.V., et al. Journal of physics: condensed matter. 2005. Vol. 17. P. 2115–2140.
- 103. Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Kochikov I.V., Kondakova O.A., Sulimov V.B.,
  Tikhonravov A.V. // Supercomputer modeling of the ion beam sputtering process: full-atomistic level. Optical Systems Design: Advances in Optical Thin Films V, Proceedings of SPIE the international society for optical engineering 2015. V. 9627. PP. 962708-1-962708-9

  104. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Кондакова О.А., Кочиков И.В., Тихонравов А.В.//
  Пространственные и временные эффекты при осаждении частиц на тонкие пленки диоксида кремния, получаемые с использованием высокоэнергетических процессов напыления. ВМУ. Серия 3: Физика, астрономия, издательство. 2013. Vol.3. СС. 80-83.

  105. Григорьев Ф.В., Кочиков И.В., Кондакова О.А., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В Алгоритм суперкомпьютерного моделирования напыления оптических нанопокрытий. // Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал). 2013. Т. 14. СС. 323-327.

- 106. Gulino D.A., Kren L.A. Dever T. M. Isotopic study of oxygen diffusion in silicon dioxide thin films // Thin Solid Films. 1990. Vol. 188. No. 2. P.237-246.
- 107. http://lammps.sandia.gov/
- 108.L. Xie, P. Brault, J.-M. Bauchire, A.-L. Thomann, L. Bedra. J. of Phys. D: Appl. Phys., 47, 224004 (2014).
- 109.A. Bahramian. Surf. Interface Anal. 45, 1727 (2013).
- 110. Ivanova E.V., Zamoryanskaya, M.V. Transformation of point defects in silicon dioxide during annealing //Phys. Solid State. 2016. Vol. 58. P.1962-1966.
- 111. Sadovnichy, V., Tikhonravov, A., Voevodin, Vl., Opanasenko, V.: "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In: Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. pp. 283–307. Chapman & Hall/CRC Computational Science, CRC Press, Boca Raton, United States (2013)
- 112. Nickel N. H. Hydrogen diffusion through silicon/silicon dioxide interfaces //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2000.- Vol. 18 P. 1770.
- 113. Mysen B. O., Richet P. // Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure. 2005. 10. P. 560.
- 114. Bondi A. Van der Waals Volumes and Radii //J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68.no. 3. P.441-451.
- 115. Allinger, N.L. Calculation of Molecular Structure and Energy by Force-Field Methods // Adv. Phys. Org. Chem. 1976. Vol. 13. P. 1–82.
- 116. Kohara S. et al. Lead silicate glasses: Binary network-former glasses with large amounts of free volume // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82 134209.
- 117. Kohara S, Akola J., Morita H., Suzuya K., Weber J., Wilding M. C., Benmore C. J. Relationship between topological order and glass forming ability in densely packed enstatite and forsterite composition glasses // PNAS. 2011. Vol. 108. no. 36. P.14780- 14785.

- 118. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica.- 1976. Vol. A32. P. 751 767.
- Визуализация наноразмерных пор в атомистической структуре тонких пленок. Научная визуализация. 2018. Т.10. № 1. СС. 128-134

119. Лагутин Ю.С., Лагутина А.А., Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В.

- 120. Grigoriev F. V., Basilevsky M. V., Gabin S. N., Romanov A. N., Sulimov V. B. Cavitation Free Energy for Organic Molecules Having Various Sizes and Shapes // J. of Phys. Chem. B. 2007. –Vol. 111. No. 49 P.13748.
- 121. Grigoriev F. V., Gabin S. N., Romanov A. N., Sulimov V. B. Computation of the Contribution from the Cavity Effect to Protein-Ligand Binding Free Energy // J. of Phys. Chem. B. 2008.- Vol. 112. No. 48.- P. 15355- 15360.
- 122. https://www.autoitscript.com/
- 123. http://www.xnview.com/en/xnview/
- 124. https://www.imagemagick.org/
- 125. Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud T. M. A., Elewa I. M., Soliman H. H., Roughness parameters // J. Mater. Process. Technol. 2003. –Vol. 123. No. № 1. P. 133–145.
- 126. Elsholz F., Schöll E., Scharfenorth C., Seewald G., Eichler H. J., Rosenfeld A. Roughness evolution in thin-film growth of SiO2 and Nb2O5 // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 103516.
- 127. Дембовский С. А., Чечеткина Е. А. Стеклообразование. М., Наука. 1990. 277 с.
- 128. Zeidler A., Wezka K., Rowlands R.F., et al. High-Pressure Transformation of SiO2 Glass from a Tetrahedral to an Octahedral Network: A Joint Approach Using Neutron Diffraction and Molecular Dynamics // Phys. Rev. Lett. 2014. Vol. 113. 135501.
- 129. Rino J. P., Ebbsjo I., Kalia R. K., Nakano A. and Vashishta P. Structure of rings in vitreous SiO2 // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47.no. 6. P. 3053 3062

- 130. King S. V. Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica // Nature. 1967 Vol. 213. P. 1112-1113.
- 131. Roux S. L., Jund P. Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS2 and SiO2 systems // Comp. Mat. Sci. 2010. Vol. 49. P. 70–83.
- 132. Rassel R. M., Kim T., Shen Z., Campbell S. A., and McMurry P. H. Electrical properties of SiO2 films with embedded nanoparticles formed by SiH4/O2 chemical vapor deposition // J. of Vac. Sci. & Techn. B, Nanotech. and Microel.: Mat., Proc., Measur., and Phenom. 2003. Vol. 21. No.6. P. 2441-2445
- 133. Amekura H. and Kishimoto N. Implantation of 60 keV copper negative ions into thin SiO2 films on Si: Thermal stability of Cu nanoparticles and recovery of radiation damage // J. of Appl. Phys. 2003. Vol. 94. P. 2585.
- 134. Valverde-Aguilar G., Rentería V., García-Macedo J. A. Modeling of core-shell silver nanoparticles in nanostructured sol-gel thin films // Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties V, edited by Mark I. Stockman, Proc. of SPIE Vol. 6641, 66411T, (2007).
- 135. Junlabhut P., Boonruang S. and Pecharapa W. Optical Absorptivity Enhancement of SiO2
  Thin Film by Ti and Ag Additive // Energy Procedia. 2013. Vol. 34. P.734 739.
- 136. Huang D. M., Geissler P. L., Chandler D. Scaling of the hydrophobic solvation free energy//J. Phys. Chem. 2001.- Vol. 105. no. 28.- P. 6704-6709.
- 137. Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., Amotchkina T. V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova A., Grilli M. L., Ristau D. // Appl. Opt. 2011.- Vol. 50. No. 9. P. 75-85. 138.www.optilayer.com
- 139. Tikhonravov A. V., Trubetskov M. K., DeBell G. // Proceedings of SPIE. 2003. 5188, P. 190-199.
- 140. Bach H., Krause D. Thin Films on Glass. Springer Science & Business Media, 2003, P.436.

- 141. Haifeng Z. Molecular Dynamic Simulation of Thin Film Growth Stress Evolution (2011). Theses and Dissertations. Paper 1256.
- 142. Polian A., Vo-Thanh D., Richet P., Elastic properties of a-SiO2 up to 2300 K from Brillouin scattering measurements // Europhys. Lett. 2002. Vol. 57. P.375-381.
- 143. Pabst W., Gregorova E. Elastic properties of silica polymorphs a review // Ceramics Silikaty. 2013. Vol. 3. P. 167-184.
- 144. Kim M. T., Influence of substrates on the elastic reaction of films for the microindentation tests //Thin Solid Films. 1996. Vol. 283. P.12-16.
- 145. Harry G. M., Bodiya T., Desalvo R., Eds. Optical Coatings and Thermal Noise in Precision Measurements // Cambridge University Press (2012). 344 pp.
- 146. Phillips W. A. Tunneling states and the low-temperature thermal expansion of glasses //J. of Low Temp. Phys. 1973. Vol. 11. No. 5-6.- P. 757-763.
- 147. Anderson P. W., Halperin B. I., and Varma C. M. Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses //Philosophical Magazine. 1972 Vol. 25. No. 1.- P. 1-9. 148.Blanter, M.S.; Golovin I.S.; Neuhauser H.; Sinning H.-R.Internal friction in metallic materials // Springer design (2007). 542 pp
- 149.Jiang Y., Ji Y., Liu H., Liu D., Wang L., Jiang C., Yang Y., Chen D. Insights into effects of thermal annealing on optical properties of SiO2 films // Proc. of SPIE 8416, 84160F (2012).
- 150. Jiang Y., Liu H., Wang L., Liu D., Jiang C., Cheng X., Yang Y., Ji Y. Optical and interfacial layer properties of SiO2 films deposited on different substrates // Appl. Opt. 2014. Vol. 53. A83.
- 151. Viana C.E., Morimoto N.I., Bonnaud O. Annealing effects in the PECVD SiO2 thin films deposited using TEOS, Ar and O2 mixture // Microelectronics Reliability. 2000. Vol. 40. P. 613-616.

- 153. Bischoff M., Nowitzki T., Voß O., Wilbrandt S., Stenzel O. Postdeposition treatment of IBS coatings for UV applications with optimized thin-film stress properties // Appl. Opt. 2014 Vol. 53 A212-A220.
- 154. Liu H., Wang L., Jiang Y., Li S., Liu D., Ji Y., Zhang F., Chen D. Study on SiO2 thin film modified by post hot isostatic pressing // Vacuum. 2018. Vol. 148. P. 258-264.
- 152. Kirova E.M., Norman G.E., Pisarev V.V. Viscosity of aluminum during the glass transition process, according to molecular dynamics // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. Vol. 92. P. 1865–1869.
- 153.Robbie K., Brett M. J., Lakhtakia A. Chiral sculptured thin films. // Nature. 1996. Vol. 384. P. 616.
- 154. Hawkeye M. M., Brett M. J. Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films // J. of Vac. Sci and Techn. 2017. Vol. 25. P. 1317.
- 155.Trottier-Lapointe W., Zabeida O., Schmitt T., Martinu L. Ultralow refractive index optical films with enhanced mechanical performance obtained by hybrid glancing angle deposition // Appl. Opt. 2016. Vol. 55. P. 8796-8805.
- 156. Zhang J., Cao Y., Gao Q., Wu C., Yu F., Liang Y. Template-assisted nanostructure fabrication by glancing angle deposition: a molecular dynamics study // Nanoscale Res Lett. 2013. Vol. 8. P. 312.
- 157. Backholm M., Foss M., Nordlund K. Roughness of glancing angle deposited titanium thin film: an experimental and computational study // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. 385708 (7pp).
- 158. Tait R.N., Smy T., Brett M. J. Modeling and characterization of columnar growth in evaporated films // Thin Solid Films. 1993 Vol. 226. P. 196-201.
- 159. Nieuwenhuizen J. M., Haanstra H. B. Microfractography of thin films // Philips Technical Review. 1966. Vol. 27. P. 87-91.

- 160. Melninkaitis A., Grinevičiūtė L., Abromavičius G., Mažulė L., Smalakys L., Pupka E., Ščiuka M., Buzelis R., Kičas S., Tolenis T. Next-generation allsilica coatings for UV applications // Proc. SPIE 10447, Laser-Induced Damage in Optical Materials 2017, 104470U (13 November 2017).
- 161. Hummel R. F., Guenther K. H. Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings, Volume 1. CRC Press, Feb 24, 1995 Science 384 pages
- 162. Schmidt D., Schubert M. Anisotropic bruggeman effective medium approaches for slanted columnar thin films // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114. 083510.
- 163. Hofmann T., Schmidt D., Boosalis A., K"uhne P., Skomski R., Herzinger C.M., JWoollam J. A., Schubert M., Schubert E. THz dielectric anisotropy of metal slanted columnar thin films // Appl. Phys. Lett.- 2011. Vol. 99. 081903;
- 164. Christian, P. Glancing Angle Deposition of Silicon Nanostructures By on Beam Sputtering.
  Universität Leipzig, Dissertation. Available online: https://www.iom-

leipzig.de/fileadmin/redaktion/pdf/Dissertationen/Diss\_Patzig\_200dpi\_sicher.pdf

- 165. Lakhtakia, A.; Mesier, R. Sculpured thin films: nanoengineered morphology and optics. SPIE, Bellingham, 2005
- 166. Grigoriev, F.V.; Sulimov, V.B.; Tikhonravov, A.V. Atomistic simulation of the glancing angle deposition of SiO2 thin films // J. of N.-Cr. Sol. 2019. Vol. 512. P. 98-102.
- 167. Melninkaitis, A.; Grinevičiūtė, L.; Abromavičius, G.; Mažulė, L.; Smalakys, L.; Pupka, E.; Ščiuka, M.; Buzelis, R.; Kičas, S.; Tolenis, T. Next-generation allsilica coatings for UV applications, in Proc. SPIE 10447, Laser-Induced Damage in Optical Materials, Boulder, Colorado, United States, 2017, 104470U, doi:10.1117/12.2280517.
- 168. Mozzi R. L., Warren B. E. The structure of vitreous silica // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 164–172.

# Публикации автора по теме диссертации в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и РИНЦ

- A1.Grigoriev F.V., Basilevsky M.V., Gabin S.N., Romanov A.N., Sulimov V.B. Cavitation free energy for organic molecules having various sizes and shapes // J. of Phys. Chem. B 2007. Vol.111.no. 49. P. 13748-13755. IF = 2.9
- А2. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Кондакова О.А., Кочиков И.В., Тихонравов А.В. Пространственные и временные эффекты при осаждении частиц на тонкие пленки диоксида кремния, получаемые с использованием высокоэнергетических процессов напыления. // ВМУ. Серия 3: Физика, астрономия, издательство. 2013. №3. С. 80-83. IF = 0.35
- A3.Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Kochikov I.V., Kondakova O.A., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. Supercomputer modeling of the ion beam sputtering process: full-atomistic level. Optical Systems Design: Advances in Optical Thin Films V. Proceedings of SPIE. 2015. V. 9627. PP. 962708-1-962708-9. IF = 0.5
- А4. Григорьев Ф.В. Силовые поля для молекулярно-динамического моделирования процесса напыления пленок диоксида кремния // ВМУ. Серия 3: Физика, астрономия. -2015. -№6. CC. 93-97. IF =0.35
- A5.Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Kochikov I.V., Kondakova O.A., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. High-performance atomistic modeling of optical thin films deposited by energetic processes. International Journal of High Performance Computing Applications // 2015. Vol 29. No.2. P. 184-192. IF = 2.0
- A6.Grigoriev F., Sulimov A., Kochikov I., Kondakova O., Sulimov V., Tikhonravov A. //
  Prospects of High-Performance Computational Experiments on Thin Film Growth
  Optical Interference Coatings 2016, OSA Technical Digest. P. WB.5.

- А7. Горох А.А., Григорьев Ф.В., Каткова Е.В., Сулимов А.В., Шарапова С.А. Суперкомпьютерное моделирование процесса напыления тонких пленок диоксида кремния с использованием программы LAMMPS// ВМУ. Серия 3: Физика, астрономия. 2016. №1. С. 91-95. IF = 0.35
- A8.Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Katkova E.V., Kochikov I.V., Kondakova O.A., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. Full-atomistic nanoscale modeling of the ion beam sputtering deposition of SiO2 thin films. // J. of Non.-Cr. Sol. 2016. Vol. 448. P. 1-5. IF = 2.6
- A9.Grigoriev F.V., Katkova E.V., Sulimov A.V., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V.

  Annealing of deposited SiO2 thin films: full-atomistic simulation results. // Optical

  Materials Express.- 2016. Vol. 6.no. 12. P. 3960-3966. IF = 2.6
- A10. Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. Thin films structural properties: results of the full-atomistic supercomputer simulation // Proc. SPIE 10603, Photonics, Devices, and Systems VII, 106030F (1December 2017). IF = 0.5
- А11. Жупанов В.Г., Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Экспериментальная проверка результатов суперкомпьютерного моделирования напыленных тонких пленок диоксида кремния. // ВМУ.Серия 3: Физика, астрономия- 2017.- № 6. - С.64. IF = 0.35
- A12. Grigoriev F., Sulimov A., Kochikov I., Kondakova O., Sulimov V., Tikhonravov A. Computational experiments on atomistic modeling of thin-film deposition. // Applied optics. 2017. Vol. 56. No. 4. P.87-90. IF = 2.0
- А13. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Метод анализа пористости напыленных тонких пленок: результаты суперкомпьютерного моделирования.//
   ВМУ. Серия 3: Физика, астрономия, издательство. -2018. Т. 72. № 3. С. 74-78
   IF = 0.35

- А14. Лагутин Ю.С., Лагутина А.А., Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов
   А.В. Визуализация наноразмерных пор в атомистической структуре тонких пленок.
   Научная визуализация. 2018. Т.10. № 1. С. 128-134. IF = 0.5
- A15. Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. High performance atomistic simulation of thin films porosity and surface structure // Proc. SPIE 10691,

  Advances in Optical Thin Films VI, 1069109 (5 June 2018). IF = 0.5
- A16. Grigoriev F., Sulimov V., Tikhonravov A. //Simulation of the optical coating deposition. Advanced Optical Technologies. 2018. Vol. 7.no. 1-2, P. 13-22. IF = 0.5
- A17. Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. Glancing angle deposition of optical coatings: results of the full-atomistic simulation. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 2018. 1092 012046. IF = 0.5
- А18. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Зависимость пористости тонких пленок от условий напыления: результаты молекулярно-динамического моделирования // ВМУ. Серия 3: Физика, астрономия. 2019. № 2. С. 69-72. IF = 0.35
- A19. Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. High-performance full-atomistic simulation of optical thin films. //Supercomputing Frontiers and Innovations. 2018. Vol.5.no.3- P.131. IF = 0.93
- A20. Grigoriev F.V., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. Atomistic simulation of the glancing angle deposited thin films. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 98-102,512. IF = 2.6
- A21. Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Zhang J., Cheng X., Wang Z., Tikhonravov A. V. Influence of small size contaminations on thin film structural properties // Chin. Phys. Lett. 2019. Vol. 36. No. 3. 038101. IF = 1.1

- A22. Grigoriev F. V., Sulimov V. B., Tikhonravov A. V. Structure of Highly Porous Silicon Dioxide Thin Film: Results of Atomistic Simulation // Coatings. 2019. –Vol. 9 P. 568-576. IF = 3.4
- А23. Тихонравов А.В., Кочиков И.В., Амочкина Т.В., Григорьев Ф.В., Кондакова О.А., Сулимов В.Б. Суперкомпьютерное моделирование современных процессов напыления оптических нанопокрытий // Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал). 2012. Т. 13. С. 490-496. ИФ = 0.46
- А24. Григорьев Ф.В., Кочиков И.В., Кондакова О.А., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Алгоритм суперкомпьютерного моделирования напыления оптических нанопокрытий. // Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал). 2013. Т. 14. С. 323-327. ИФ = 0.46
- А25. Григорьев Ф.В., Сулимов А.В., Кочиков И.В., Кондакова О.А., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Суперкомпьютерное моделирование напыления тонких пленок// Суперкомпьютерные технологии (СКТ-2016) (19-24 сентября 2016 г.) Материалы 4-й Всероссийской научно-технической конференции: в 2-х томах. Издательство ЮФУ Ростов-на-Дону, том 2, с. 223-227.
- А26. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Расчет поверхностной шероховатости атомистических кластеров тонких пленок с характерным размером десятки нанометров // Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал). 2016. Т. 17. № 4. С. 455-459 ИФ = 0.46
- А27. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Расчет механических потерь в стеклообразном диоксиде кремния по результатам атомистического моделирования // Вычислительные методы и программирование: Новые

- вычислительные технологии (Электронный научный журнал).- 2017. Т. 18. № 4. С. 381-386. ИФ = 0.46
- А28. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. Статистика кольцевых структур в неупорядоченных веществах: параллельный алгоритм для кластеров из сотен тысяч атомов // Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал).- 2017. Т. 18. С.  $447-454~\mathrm{M}\Phi=0.46$
- А29. Григорьев Ф.В., Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. /Влияние наночастиц на структуру напыляемой тонкой пленки: результаты атомистического моделирования. // Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал). 2018. Т. 19. С. 173-177. ИФ = 0.46
- А30. Григорьев Ф. В., Сулимов А. В., Кочиков И. В., Кондакова О. А., Сулимов В. Б., Тихонравов А. В. Суперкомпьютерное моделирование механических напряжений в тонких пленках // Суперкомпьютерные дни в России:Труды международной конференции (26-27 сентября 2016 г., г. Москва).— М.: Изд-во МГУ, 2016, С.683-689.

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МД – молекулярная динамика

МК – метод Монте-Карло

кМК – кинетический метод Монте-Карло

КХ – квантовая химия

РФР - радиальная функция распределения

ЛП – локальное плавление

ФРК - функция распределения колец по числу атомов

SPA - shortest-path analysis (метод поиска кратчайшего пути)

## БЛАГОДАРНОСТИ

## Выражаю благодарность:

- <u>Кудрявцеву Валерию Георгиевичу</u>, доценту МИФИ, показавшему мне дорогу в мир физики еще в школьные годы.
- учителям ФМШ 542 при МИФИ (сейчас лицей 1511 предуниверситария НИЯУ МИФИ), умевшим ответить на любые вопросы. Теперь и я занимаюсь тем же раз в неделю.
- <u>Дембовскому Сергею Аристарховичу</u> и Зюбину Александру Сергеевичу научным руководителям моей кандидатской диссертации. С.А. поставил задачу, А.С. научил методам, позволившим ее решить.
- Организаторам и руководителям ООО Алгодайн, и лично Сулимову Владимиру Борисовичу, давшему новый шанс моей научной работе, и всегда умеющему передать свою энергию и энтузиазм в решении научных задач тем, с кем он работает.
- Романову Алексею Николаевичу за образец компетентности в научной работе.
- -Базилевскому Михаилу Викторовичу за полезные примеры того, как можно заниматься наукой.
- Тихонравову Александру Владимировичу за постановку новых задач, ценные советы как их решить, свободу научного поиска и возможность расширить кругозор – и не только научный.
- Кондаковой Ольге Анатольевне, сотрудникам лаборатории вычислительных методов и прикладных технологий программирования за опыт совместной многолетней плодотворной работы.
- Всем соавторам публикаций, относящихся к данной тематике.

- Коллективу НИВЦ МГУ им. М. В. Ломоносова, поддерживающему и развивающему суперкомпьютерный комплекс МГУ, без которого эта работа не была бы сделана.