

УДК 536.75; 538.9

АЛГОРИТМ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НАПЫЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ НАНОПОКРЫТИЙ

Ф. В. Григорьев¹, И. В. Кочиков¹, О. А. Кондакова¹,
В. Б. Сулимов¹, А. В. Тихонравов¹

Предложен алгоритм суперкомпьютерного моделирования высокоэнергетических процессов напыления оптических нанопокрывтий. Алгоритм основан на использовании классической молекулярной динамики атомистического уровня, что позволяет изучать структурные особенности напыляемых нанопокрывтий на масштабах от одного ангстрема до десятков нанометров. Параметры моделирования определены на примере пленки диоксида кремния по результатам проведенных ранее численных экспериментов по изучению взаимодействия отдельных высокоэнергетических атомов кремния с подложкой. Обсуждаются результаты применения метода для напыления пленки диоксида кремния.

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

1. Введение. Диэлектрические нанопокрывтия, широко применяющиеся в оптических и оптоэлектронных устройствах [1], представляют собой последовательность параллельных слоев толщиной от долей до сотен нанометров. Существуют различные технологии их изготовления [2], среди которых в последние годы широкое распространение приобретают высокоэнергетические процессы напыления. Энергии напыляемых атомов в таких методах достигают десятков и сотен электронвольт, что позволяет получить наиболее качественные слоистые покрывтия.

Качество нанопокрывтия определяется параметрами процесса напыления: энергия частиц, плотность потока, температура подложки, угловое распределение скоростей и др. Совершенствование технологий напыления связано с исследованием зависимости качества покрывтий от этих параметров, что требует проведения большого числа весьма дорогостоящих натуральных экспериментов. Использование методов суперкомпьютерного моделирования открывает новые возможности в изучении и совершенствовании процессов напыления, в том числе и на атомистическом уровне.

Ранее [3, 4] нами были сделаны оценки применимости метода классической молекулярной динамики для суперкомпьютерного моделирования напыления пленок диоксида кремния, а также проведены численные эксперименты по исследованию процесса взаимодействия отдельных высокоэнергетических атомов кремния с подложкой. На основании этих оценок и численных экспериментов нами разработан алгоритм суперкомпьютерного моделирования напыления оптических нанопокрывтий. В настоящей статье изложен этот алгоритм и приведены первые результаты моделирования с его использованием.

2. Описание алгоритма и результаты моделирования. В [3] нами приведена оценка среднего времени между падениями напыляемых частиц на участок подложки с размерами 100×100 нм, которое составляет 1.5×10^{-5} с. Можно считать, что напыляемые атомы в процессе столкновения с подложкой практически не взаимодействуют друг с другом.

Это условие накладывает довольно существенное ограничение на моделирование процесса напыления, поскольку каждый атом кремния (или каждую группу атомов кремния и кислорода в стехиометрической пропорции) требуется напылять на подложку независимо. Однако в рамках атомистических методов моделирования даже с использованием суперкомпьютеров нет возможности ждать 10^{-5} с между падением двух атомов, поэтому указанный временной интервал требуется существенно сократить.

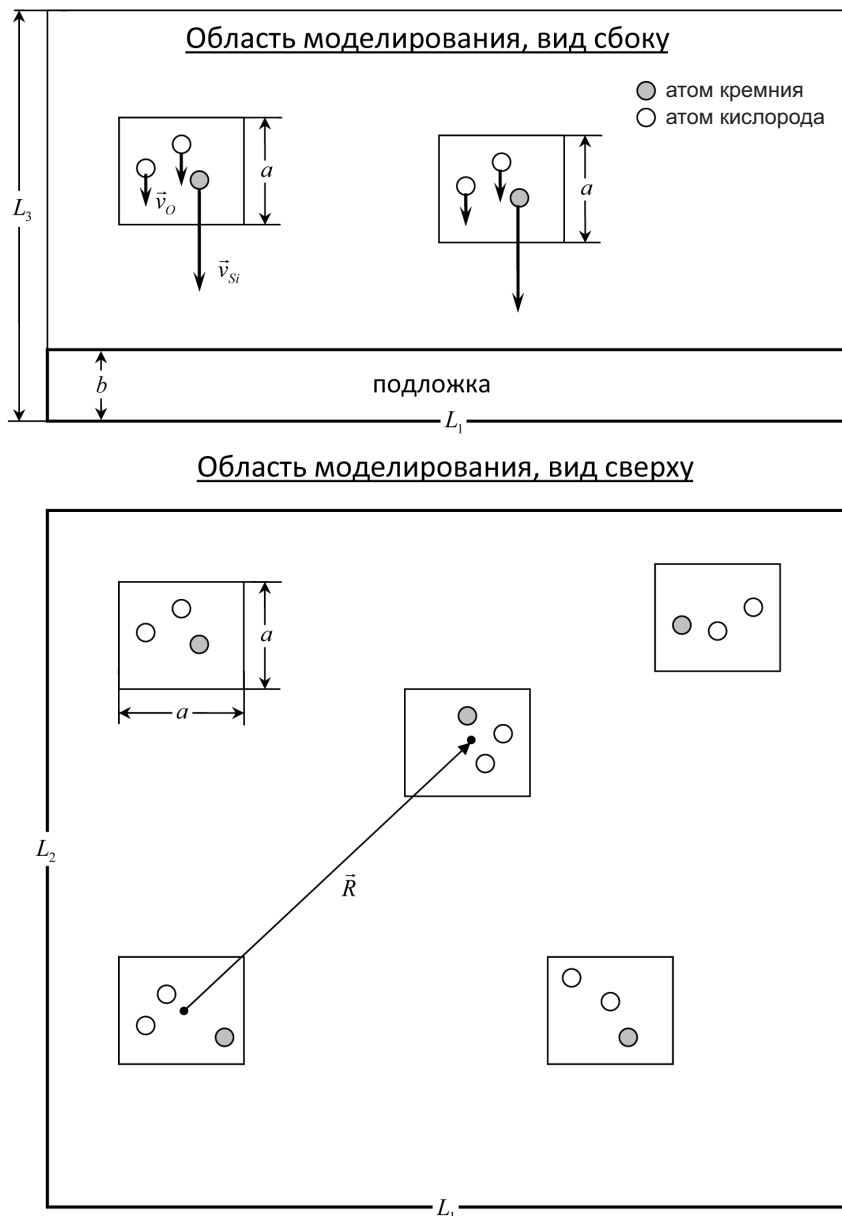
С целью установить, до каких значений можно уменьшить временные и пространственные интервалы при моделировании напыления, нами было проведено детальное исследование взаимодействия отдельных атомов кислорода и кремния с подложкой [4]. Получено, что характерное время релаксации энергии напыляемого атома составляет примерно 2–4 пс, а увеличение средней температуры подложки в результате

¹ Научно-исследовательский вычислительный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 119991, Москва; Ф. В. Григорьев, вед. науч. сотр., e-mail: fedor.grigoriev@gmail.com; И. В. Кочиков, вед. науч. сотр., e-mail: igor@kochikov.ru; О. А. Кондакова, ст. науч. сотр., e-mail: olga.kondakova@srcc.msu.su; В. Б. Сулимов, зав. лабораторией, e-mail: vladimir.sulimov@gmail.com; А. В. Тихонравов, директор, e-mail: tikh@srcc.msu.su

удара о нее высокоэнергетического атома затухает на расстояниях около 1 нм от точки удара. Опираясь на эти параметры, полученные по результатам молекулярно-динамических расчетов, мы разработали оригинальную схему моделирования напыления оптических покрытий, позволяющую эффективно использовать возможности суперкомпьютеров. Ключевая идея состоит в том, чтобы в рамках одного цикла моделирования напылять сразу несколько групп атомов кремния и кислорода в стехиометрической пропорции.

Алгоритм моделирования состоит из следующих этапов.

1. Приготовление исходной структуры подложки. Декартовы координаты элементарной ячейки кристаллического диоксида кремния транслируются заданное число раз вдоль векторов трансляции элементарной ячейки (выбор конкретной кристаллической модификации диоксида кремния не имеет существенного значения, поскольку в ходе дальнейшего моделирования структура теряет дальний порядок, сохраняя только ближний). В результате трансляции мы получаем косоугольный фрагмент кристаллического диоксида кремния заданного размера.



К описанию алгоритма суперкомпьютерного моделирования высокоэнергетических процессов напыления оптических нанопокровтий

Далее задаются горизонтальные размеры L_1 и L_2 области моделирования (см. рисунок), которые совпадают с горизонтальными размерами подложки, а также толщина подложки b , которая берется равной 2–3 нм, что в 3–4 раза превышает характерную глубину, на которую проникают в подложку высокоэнер-

гетические атомы кремния при напылении [4]. Из косоугольного фрагмента структуры кристаллического диоксида кремния с соблюдением стехиометрического соотношения между количеством атомов кремния и кислорода вырезается прямоугольный параллелепипед размером $L_1 \times L_2 \times b$, который и будет подложкой.

2. Получение аморфной структуры подложки. Исходная кристаллическая структура подложки подвергается следующей молекулярно-динамической процедуре [3]:

– нагрев структуры до 3500 К с шагом 500 К (длина траектории на каждом шаге составляет 500 пс) в NPT-ансамбле (в этом ансамбле в процессе моделирования сохраняется число атомов N , давление P и температура T);

– охлаждение до комнатной температуры (один шаг, длина траектории 1 нс).

Для расчета потенциальной энергии взаимодействия между атомами используется двухчастичное несвязевое силовое поле [5, 6].

В результате получается кластер аморфного диоксида кремния, в котором отсутствует дальний порядок, но сохраняется упорядоченность на расстояниях порядка 1–2 длин ковалентной связи кислород–кремний. В соответствии с экспериментальными данными плотность такой структуры уменьшается от 2.6 г/см³ до 2.2 г/см³.

Как показала практика дальнейшего моделирования, этот этап не является критически важным. Даже если в качестве начальной структуры подложки выбрана кристаллическая структура, то в процессе напыления происходит ее аморфизация за счет столкновений с высокоэнергетическими атомами кремния. К тому моменту, когда толщина напыленной пленки становится сравнимой с толщиной подложки, дальний порядок в ней утрачивается.

3. Определение количества напыляемых атомов, генерация их начальных координат и заданий скоростей.

3.1. Определение количества напыляемых атомов. Характерное расстояние между напыляемыми атомами не должно быть меньше 1 нм, чтобы процесс их напыления в первом приближении можно было считать независимым [4]. Необходимо учесть, что для обеспечения нужной стехиометрии и электронейтральности напыляемой пленки на каждый атом кремния должно приходиться два атома кислорода; их также надо вводить одновременно с атомом кремния. Таким образом, каждый раз напыляется не один атом кремния, а группа SiO₂.

Число таких групп можно рассчитать по формуле

$$N_{\text{Si}} = \frac{L_1 L_2}{R^2},$$

где R — расстояние между геометрическими центрами групп, ориентировочное значение $R \cong 1.5$ нм. Общее число напыляемых атомов определяется равенством $N = 3N_{\text{Si}}$.

3.2. Генерация начальных координат напыляемых атомов. Генерация начальных координат осуществляется следующим образом.

1. Задается сторона куба a , внутрь которого должна попасть тройка атомов (один атом кремния и два атома кислорода). Для каждой тройки задается свой куб, сторона куба одинакова для всех троек.

2. Задается высота области моделирования L_3 .

3. С использованием генератора случайных чисел задаются три декартовы координаты x , y и z центра первого куба (куб как целое не вращается). Они должны удовлетворять следующим условиям:

$$r < x < L_1 - r, \quad r < y < L_2 - r, \quad b + r < z < L_3 - r.$$

Здесь r — параметр, приблизительно равный полутора длинам ковалентной связи; его введение необходимо для предотвращения таких начальных конфигураций, в которых атомы находятся слишком близко друг к другу, что создает сложности при последующем молекулярно-динамическом моделировании.

4. Пункт 3 выполняется N_{Si} раз, при этом проверяется, чтобы координаты генерируемых центров были на расстоянии, не меньшем 1 нм друг от друга.

5. В первом кубе с использованием генератора случайных чисел задаются координаты атомов кремния и двух атомов кислорода, причем расстояние между любыми парами атомов не должно быть меньше длины ковалентной связи Si–O.

6. Пункт 5 выполняется для каждого куба.

После выполнения пунктов 1–6 у нас заданы начальные координаты всех $N = 3N_{\text{Si}}$ атомов.

3.3. Задание скоростей атомов. При задании начальных скоростей напыляемых атомов кремния и кислорода мы исходили из следующих соображений. В реальных технологических условиях можно считать, что основная масса атомов кремния движется вертикально или под малыми углами относительно нормали

к поверхности подложки. Поэтому в рамках нашего метода скорости атомов кремния были направлены вертикально вниз. Величина скорости определяется энергией атома.

При задании скоростей атомов кислорода мы учитывали, что типичная температура подложки составляет около 500 К и атомы кислорода вблизи нее имеют близкую температуру.

Следует отметить, что при реальных технологических процессах концентрация молекулярного кислорода в камере существенно превышает (на порядки) концентрацию напыляемых атомов кремния. Однако пленка имеет стехиометрический состав (на один атом кремния приходится два атома кислорода), поэтому количество атомов кислорода, вступивших в химическую реакцию с подложкой, превышает количество атомов кремния ровно вдвое. При этом естественно предположить, что в такую реакцию будут вступать молекулы (атомы) кислорода, оказавшиеся в непосредственной окрестности точки удара напыляемого атома о подложку. Выбранная схема расположения групп SiO_2 удовлетворяет этому предположению.

4. Моделирование процесса взаимодействия введенных атомов с подложкой. После того как заданы декартовы координаты всех атомов и их скорости, начинается молекулярно-динамическое моделирование их взаимодействия с атомами подложки. Шаг моделирования выбирается равным 0.25–0.5 фс (с учетом того, что в системе присутствуют высокоэнергетические атомы), длительность моделирования составляет 4–8 пс, что обеспечивает релаксацию как самих высокоэнергетических атомов кремния, так и атомов подложки в областях вблизи точек удара. Моделирование проводится в NVT-ансамбле (постоянный объем V , температура T и количество частиц N в ячейке моделирования), потенциальная энергия взаимодействия между атомами рассчитывается в соответствии с силовым полем, характеристики которого приведены в [3].

5. Повторение пунктов 3 и 4 с новой порцией напыляемых атомов. Число повторений является параметром алгоритма. Добавляется дополнительная проверка, состоящая в том, чтобы расстояния между вновь добавляемыми атомами и всеми остальными атомами в ячейке не были меньше характерной длины ковалентной связи Si–O.

В соответствии с разработанным алгоритмом нами было проведено моделирование напыления пленки диоксида кремния. Подложка представляла собой фрагмент кристаллической структуры (параллелепипед размерами $10 \times 10 \times 2$ нм) с полным числом атомов 12474. Было осуществлено 204 цикла введения напыляемых атомов по 90 атомов в каждом (30 атомов кремния и 60 атомов кислорода), длительность каждого цикла составила 8 пс. При этом толщина напыленного слоя сравнима с толщиной подложки. Часть напыленных атомов оказалась снизу; это артефакт, обусловленный использованием периодических граничных условий по всем трем направлениям (в том числе и по вертикальному). Избежать таких артефактов позволят ограничения на движение атомов на дне подложки.

Визуальный анализ показывает, что полученная структура напыленной пленки близка к структуре подложки, в ближнем порядке для нее характерен структурный мотив, соответствующий стеклообразному диоксиду кремния. В настоящее время проводятся численные эксперименты с числом атомов, достигающим сотен тысяч, что позволит исследовать зависимость наноразмерных особенностей структуры напыленной пленки от параметров напыления.

3. Заключение. В настоящей статье описан алгоритм суперкомпьютерного моделирования высокоэнергетических процессов напыления оптических нанопокровов, основанный на классической молекулярной динамике атомистического уровня. Приведены характерные параметры моделирования, позволяющие воспроизвести реальные технологические условия. Рассмотрены первые результаты моделирования с использованием описанного алгоритма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по государственному контракту от 14.06.2012 г. № 07.514.11.4149 в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaiser N., Pulker H., Eds. Optical interference coatings. Berlin: Springer, 2003.
2. Pulker H. Film deposition methods // Optical Interference Coatings. Edited by N. Kaiser and H. Pulker. Berlin: Springer, 2003. 131–153.
3. Тихонравов А.В., Кочкиков И.В., Амочкина Т.В., Григорьев Ф.В., Кондакова О.А., Сулимов В.Б. Суперкомпьютерное моделирование современных процессов напыления оптических нанопокровов // Вычислительные методы и программирование. 2012. 13. 491–496.
4. Тихонравов А.В., Кочкиков И.В., Сулимов В.Б., Григорьев Ф.В., Кондакова О.А. Пространственные и временные эффекты при напылении оптических нанопокровов оксида кремния // Вестник Моск. ун-та. Серия 3. Физика и астрономия. 2013. № 3. 80–83.
5. Hoang V.V. Molecular dynamic simulation of amorphous SiO_2 nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2007. 111. 12649–12656.

6. *Von Althaus S., Kuronen A., Kaski K.* Realistic models of amorphous silica: a comparative study of different potentials // Phys. Rev. B. 2003. **68**. 073203–073206.

Поступила в редакцию
12.05.2013
