

УДК 536.75; 538.9

doi 10.26089/NumMet.v19r215

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ НАПЫЛЯЕМОЙ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ: РЕЗУЛЬТАТЫ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Ф. В. Григорьев¹, В. Б. Сулимов², А. В. Тихонравов³

Предложена модель, описывающая влияние наночастиц на атомистическую структуру напыляемых тонких пленок. Модель основана на развитом ранее методе молекулярно-динамического моделирования процесса напыления тонких оптических покрытий и применена к пленкам диоксида кремния. Наночастица предполагается неподвижной, ее взаимодействие с атомами описывается сферически симметричным потенциалом. Структура пленки вблизи наночастицы исследуется с помощью радиальных функций распределения. Показано, что поведение этих функций около наночастицы существенно отличается для случаев высокоэнергетического и низкоэнергетического напыления.

Ключевые слова: структура стекол и пленок, молекулярная динамика, стеклообразный диоксид кремния, наночастицы в структуре пленки.

1. Введение. Наночастицы существенно влияют на оптические, структурные, механические и электрические свойства тонких пленок [1]. Формирование наночастиц меди с характерным размером несколько нанометров в пленках диоксида кремния изучено в [2]. Образование наночастиц серебра в пленках диоксида кремния и влияние этих частиц на оптические спектры пленок изучены в [3]. Получено распределение наночастиц серебра по размерам с пиком распределения около 4 нм [3]. Изменение оптических свойств пленок SiO₂ добавлением в них титана и серебра изучалось в [4]. Размеры наночастиц серебра варьировались в пределах 5–20 нм. В оптических спектрах выявлены пики, обусловленные металлическими нанокластерами [4].

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. В настоящей статье с использованием ранее развитого метода атомистического моделирования процесса напыления тонких оптических покрытий [5–8] 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. Кроме того, проведен визуальный анализ, основанный на построении поверхностей постоянной плотности в плоскопараллельных слоях пленки, проходящих через центр наночастицы.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова.

2. Метод моделирования. Кластер стеклообразного диоксида кремния был получен методом молекулярной динамики (МД) с использованием силового поля DESIL (DEposited films of SILica) для расчета энергии межатомных взаимодействий [5–8]. Исходная кристаллическая структура диоксида кремния подвергалась процедуре отжига при температуре 2500°C с целью получения стеклообразной фазы. Детали процедуры описаны в [5, 8]. Общее число атомов в кластере подложки составляло 36 000, горизонтальные размеры кластера 10.46 × 9.06 нм, его толщина составила 5.75 нм. Плотность кластера по завершении отжига равнялась 2.14 г/см³, что близко к экспериментальному значению плотности стеклообразного диоксида кремния 2.2 г/см³. Каждый цикл напыления проводился в NVT-ансамбле (постоянное число частиц, объем и температура, равная комнатной) с термостатом Берендсена [9], который использовался

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский вычислительный центр, Ленинские горы, 119992, Москва; вед. науч. сотр., e-mail: fedor.grigoriev@gmail.com

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский вычислительный центр, Ленинские горы, 119992, Москва; зав. лабораторией, e-mail: v.sulimov@srcc.msu.ru

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский вычислительный центр, Ленинские горы, 119992, Москва; директор, e-mail: tikh@srcc.msu.ru

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 таблице. Неэлектростатическая компонента энергии взаимодействия атомов пленки описывалась таким же потенциалом с параметрами, приведенными в [5]. 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.

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)⁶/моль, из условия $C_6/R_n^6 = C_{12}/R_n^{12}$ находим C_{12} (см. таблицу).

Для визуализации результатов моделирования использовалась программа VMD (Visual Molecular Dynamics) [10] с параметром QuickSurf, позволяющим быстро строить поверхность постоянной плотности.

3. Результаты и обсуждение. 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. 1. Построены поверхности постоянной плотности, которая рассчитывалась как сумма атомных вкладов, экспоненциально убывающих с ростом расстояния до атома.

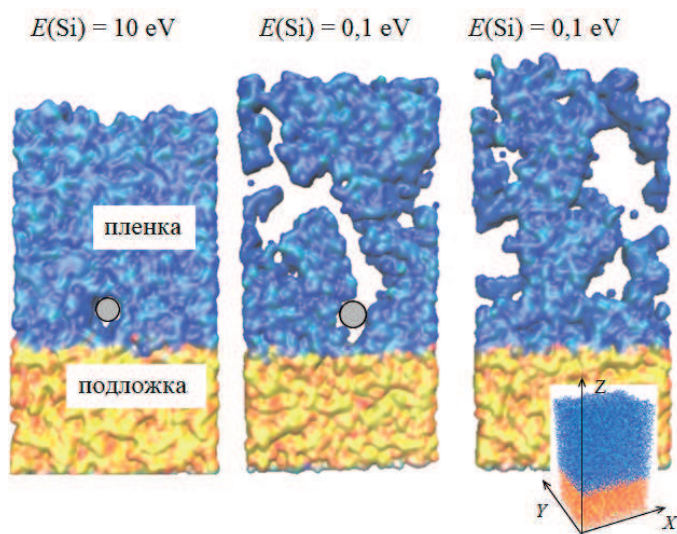


Рис. 1. Срезы кластера пленок при $4.5 \text{ нм} < x < 5.5 \text{ нм}$ (фрагменты слева и в центре), напыленных при различных значениях энергии атомов кремния. Оси координат показаны на рисунке снизу справа. Наночастица показана закрашенным серым кружком. Срез, показанный на правом фрагменте, сделан в пленке, напыленной без наночастицы

Параметры потенциала взаимодействия наночастицы с атомами кремния и кислорода

	O	Si
C_{12} , кДж·(нм) ¹² /моль	0.18	0.18
C_6 , кДж·(нм) ⁶ /моль	1.0	1.0

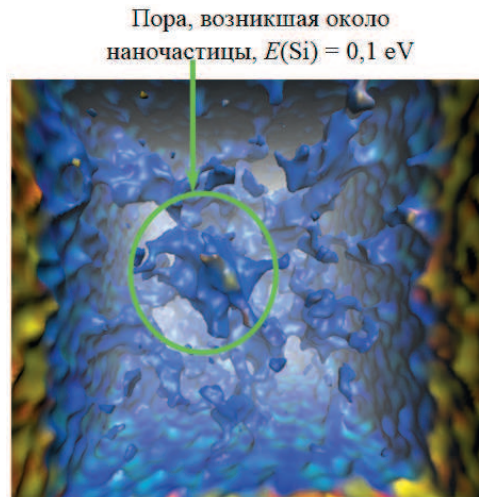


Рис. 2. Пора в пленке, напыленной низкоэнергетическим методом

Видно, что структура пленки, прежде всего ее пористость, существенно отличается в случае высокоэнергетического ($E(\text{Si}) = 10$ эВ) и низкоэнергетического ($E(\text{Si}) = 0.1$ 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 $E(\text{Si}) = 0.1$ эВ, и в отсутствие наночастицы (рис. 1 справа). Для корректной оценки влияния наночастиц на пористость пленки, полученной низкоэнергетическими методами напыления, требуется моделирование на кластерах большего размера.

На рис. 2 точка обзора находится внутри кластера. Вещество пленки прозрачно, а объемные фигуры сложной формы — области, в которых вещество отсутствует, т.е. поры. Из этого рисунка следует, что наиболее крупная пора образовалась возле наночастицы, однако образование остальных пор в кластере не связано с наличием наночастицы.

Радиальные функции распределения (РФР) напыленных пленок с наночастицей показаны на рис. 3. Для уменьшения флуктуаций шаг, с которым строились РФР, был выбран равным 0.1 нм (величина шага по умолчанию в пятьдесят раз меньше). 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 [11]. 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.

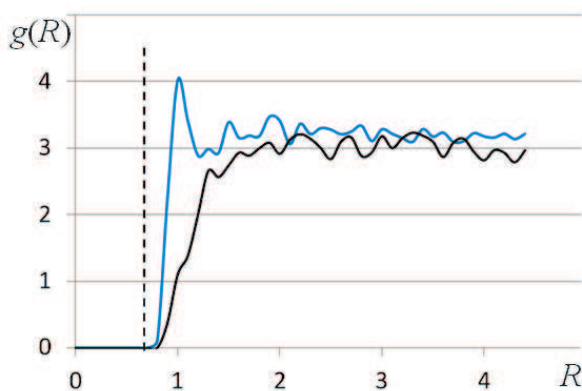


Рис. 3. Радиальная функция распределения атомов пленок $g(R)$, напыленных при $E(\text{Si}) = 0.1$ эВ (черная линия) и $E(\text{Si}) = 10$ эВ (голубая линия).

R (нм) — расстояние от центра наночастицы до сферического слоя, в котором рассчитывается число атомов. Пунктирная линия показывает приблизительную границу наночастицы (потенциальная энергия взаимодействия наночастицы с атомами пленки равна нулю)

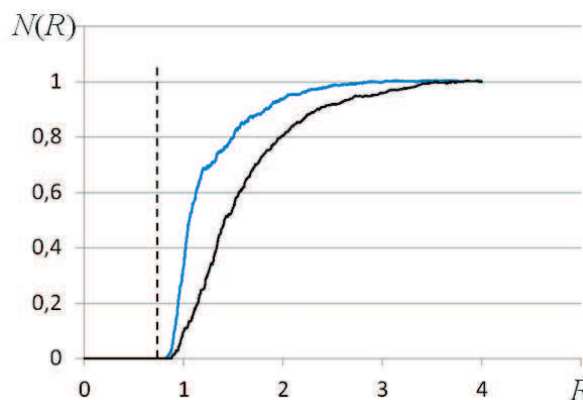


Рис. 4. Функция $N(R)$ (подробности см. в тексте) в зависимости от расстояния до центра наночастицы, см. также подпись к рис. 3

Зависимость числа атомов пленки $N(R)$, находящихся внутри сферы радиуса R (отсчитывается от центра наночастицы), нормированного на концентрацию атомов, от радиуса R показана на рис. 4 (cumulative number function [12]). Функция $N(R)$ пропорциональна интегралу от $g(R)$ в пределах от нуля до R , поэтому выглядит более гладкой в сравнении с $g(R)$ (рис. 3).

Рисунок 4 показывает, что 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 $E(\text{Si}) = 0.1$ эВ существенно выше, чем в случае $E(\text{Si}) = 10$ эВ.

Из графиков на рис. 3 и 4 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 характеризующихся более высокой пористостью, не зависящей от присутствия в них наночастиц.

4. Заключение. В настоящей статье предложена модель, позволяющая оценить влияние наночастиц на структуру тонких пленок. Процесс напыления тонких пленок моделируется с использованием метода классической молекулярной динамики в рамках развитых ранее подходов [5–8]. 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.

Метод применен к пленкам диоксида кремния. Напыление произведено при двух значениях энергии осаждаемых атомов кремния — 10 эВ и 0.1 эВ, что соответствует высокоэнергетическому и низкоэнергетическому методам напыления. Флуктуации пленки вблизи наночастицы исследуются 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.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rassel R.M., Kim T., Shen Z., Campbell S.A., McMurry P.H.* Electrical properties of SiO₂ films with embedded nanoparticles formed by SiH₄/O₂ chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Techn. B.* 2003. **21**, N 6. 2441–2445.
2. *Amekura H., Kishimoto N.* Implantation of 60 keV copper negative ion into thin SiO₂ films on Si: thermal stability of Cu nanoparticles and recovery of radiation damage // *J. Appl. Phys.* 2003. **94**. doi 10.1063/1.1592608.
3. *Valverde-Aguilar G., Renteria V., Garcia-Macedo J.A.* Modeling of core-shell silver nanoparticles in nanostructured sol-gel thin films // *Proc. of SPIE.* Vol. 6641. 2007. doi 10.1117/12.730872.
4. *Junlabhut P., Boonruang S., Pecharapa W.* Optical absorptivity enhancement of SiO₂ thin film by Ti and Ag additive // *Energy Procedia.* 2013. **34**. 734–739.
5. *Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Kochikov I.V., et al.* High-performance atomistic modeling of optical thin films deposited by energetic processes // *Int. J. High Perf. Comp. Appl.* 2015. **29**, N 2. 184–192.
6. *Григорьев Ф.В.* Силовые поля для молекулярно-динамического моделирования процесса напыления пленок диоксида кремния // *Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия.* 2015. № 6. 93–97.
7. *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. Non-Cr. Sol.* 2016. **448**. 1–5.
8. *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. **6**, N 12. 3960–3966.
9. *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 // *Journal of Chemical Physics.* 1984. **81**, N 8. 3684–3690.
10. *Visual Molecular Dynamics.* <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
11. *Huang D.M., Geissler P.L., Chandler D.* Scaling of hydrophobic solvation free energies // *J. Phys. Chem.* 2001. **105**, N 28. 6704–6709.
12. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *SoftwareX.* 2015. **1–2**. 19–25.

Поступила в редакцию
5.03.2018

Effect of Nanoparticles on the Structure of Thin Films: Atomistic Simulation Results

F. V. Grigoriev¹, V. B. Sulimov², and A. V. Tikhonravov³

¹ *Research Computing Center, Lomonosov Moscow State University; Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia; Ph.D., Leading Scientist, e-mail: fedor.grigoriev@gmail.com*

² *Research Computing Center, Lomonosov Moscow State University; Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia; Dr. Sci., Head of Laboratory, e-mail: v.sulimov@srcc.msu.ru*

³ *Research Computing Center, Lomonosov Moscow State University; Leninskie Gory, Moscow, 119992, Russia; Dr. Sci., Professor, Director, e-mail: tikh@srcc.msu.ru*

Received March 5, 2018

Abstract: A model describing the effect of nanoparticles on the structure of thin films structure is proposed. The model is based on the previously developed molecular dynamics method of thin film deposition simulation and is applied to the study of silicon dioxide thin films. A nanoparticle is considered as a fixed object whose

interaction with film atoms is described by a spherical symmetric potential. Radial distribution functions are used to study the film structure near the nanoparticle. It is shown that the behavior of these functions is essentially different near nanoparticles in the cases of high-energy and low-energy deposition processes.

Keywords: structure of glasses and films, molecular dynamics, glassy silicon dioxide, nanoparticles in film structure.

References

1. R. M. Rassel, T. Kim, Z. Shen, et al., "Electrical Properties of SiO₂ Films with Embedded Nanoparticles Formed by SiH₄/O₂ Chemical Vapor Deposition," *J. Vac. Sci. Technol. B* **21** (6), 2441–2445 (2003).
2. H. Amekura and N. Kishimoto, "Implantation of 60 keV Copper Negative Ion into Thin SiO₂ Films on Si: Thermal Stability of Cu Nanoparticles and Recovery of Radiation Damage," *J. Appl. Phys.* **94** (2003). doi 10.1063/1.1592608
3. G. Valverde-Aguilar, V. Renteria, and J. A. Garcia-Macedo, "Modeling of Core-Shell Silver Nanoparticles in Nanostructured Sol-Gel Thin Films," *Proc. SPIE* 6641 (2007). doi 10.1117/12.730872
4. P. Junlabhut, S. Boonruang, and W. Pecharapa, "Optical Absorptivity Enhancement of SiO₂ Thin Film by Ti and Ag Additive," *Energy Procedia* **34**, 734–739 (2013).
5. F. V. Grigoriev, A. V. Sulimov, I. V. Kochikov, et al., "High-Performance Atomistic Modeling of Optical Thin Films Deposited by Energetic Processes," *Int. J. High Perf. Comp. Appl.* **29** (2), 184–192 (2015).
6. F. V. Grigoriev, "Force Fields for Molecular Dynamics Simulation of the Deposition of a Silicon Dioxide Film," *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 3: Fiz., No. 6*, 93–97 (2015) [*Moscow Univ. Phys. Bull.* **70** (6), 521–526 (2015)].
7. F. V. Grigoriev, A. V. Sulimov, E. V. Katkova, et al., "Full-Atomistic Nanoscale Modeling of the Ion Beam Sputtering Deposition of SiO₂ Thin Films," *J. Non-Cr. Sol.* **448**, 1–5 (2016).
8. F. V. Grigoriev, E. V. Katkova, A. V. Sulimov, et al., "Annealing of Deposited SiO₂ Thin Films: Full-Atomistic Simulation Results," *Opt. Mat. Exp.* **6** (12), 3960–3966 (2016).
9. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, et al., "Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath," *J. Chem. Phys.* **81** (8), 3684–3690 (1984).
10. Visual Molecular Dynamics. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd>. Cited April 5, 2018.
11. D. M. Huang, P. L. Geissler, and D. Chandler, "Scaling of Hydrophobic Solvation Free Energies," *J. Phys. Chem. B* **105** (28), 6704–6709 (2001).
12. M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, et al., "GROMACS: High Performance Molecular Simulations through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers," *SoftwareX* **1–2**, 19–25 (2015).