

УДК 536.75; 538.9

doi 10.26089/NumMet.v17r442

## РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ШЕРОХОВАТОСТИ АТОМИСТИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК С ХАРАКТЕРНЫМ РАЗМЕРОМ ДЕСЯТКИ НАНОМЕТРОВ

Ф. В. Григорьев<sup>1</sup>, В. Б. Сулимов<sup>2</sup>, А. В. Тихонравов<sup>3</sup>

Предложен алгоритм расчета шероховатости поверхности тонких пленок, напыляемых в рамках численных экспериментов. Алгоритм применен к атомистическим кластерам диоксида кремния с характерным размером до 70 нм. Напыление пленки на подложку проводится с использованием метода, развитого ранее на основе классической молекулярной динамики с силовым полем DESIL, созданным специально для моделирования высокоэнергетических процессов напыления. Анализируется зависимость шероховатости от параметров алгоритма и от параметров напыления — температуры подложки и энергии осаждаемых атомов кремния.

**Ключевые слова:** шероховатость, молекулярная динамика, тонкие пленки, структура диоксида кремния.

**1. Введение.** Поверхностная шероховатость — одна из ключевых структурных характеристик тонких оптических покрытий, используемых в оптических и оптоэлектронных устройствах (объективы фото- и видеокамер, оптоволоконные кабели и др.). Величина шероховатости существенно зависит от технологических параметров экспериментальных методик, применяемых при изготовлении пленок [1]. В настоящее время высокоэнергетические методы напыления (такие как Ion Beam Sputtering (IBS) [2]) считаются одними из наиболее перспективных, поскольку позволяют получать однородные и плотные тонкие оптические покрытия.

В последние годы математическое моделирование широко применяется при проектировании и изготовлении многослойных оптических покрытий [3]. Ранее нами на основе классической молекулярной динамики (МД) был развит метод, позволяющий на атомистическом уровне исследовать зависимость структурных характеристик пленки (плотность, концентрацию дефектов, статистику колец и др.) от технологических параметров высокоэнергетических процессов напыления [4–6]. Метод основан на использовании технологий параллельных вычислений с числом ядер до нескольких тысяч, что впервые позволило на примере диоксида кремния достичь толщины пленки 100 нм в численном эксперименте атомистического уровня.

В настоящей статье предложен метод расчета поверхностной шероховатости атомистических кластеров, содержащих до нескольких миллионов атомов. Метод применен к пленкам диоксида кремния, полученным в проведенных ранее МД-экспериментах. Исследована зависимость шероховатости от основных параметров описанного алгоритма, а также от основных параметров процесса напыления — температуры подложки и энергии осаждаемых атомов кремния.

**2. Метод расчета шероховатости.** При расчете с использованием методов математического моделирования шероховатость определяется как среднеквадратичное отклонение вертикальных координат поверхностных атомов [7]. 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 атомом 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

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

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

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

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  $N_O \sim (N \times M)^2$ , где  $N$  — число атомов,  $M$  — число элементов (тессеров) сферы. Если  $N \sim 10^6$  и  $M \sim 10^2$ , то  $N_O \sim 10^{16}$ . В этой связи 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:

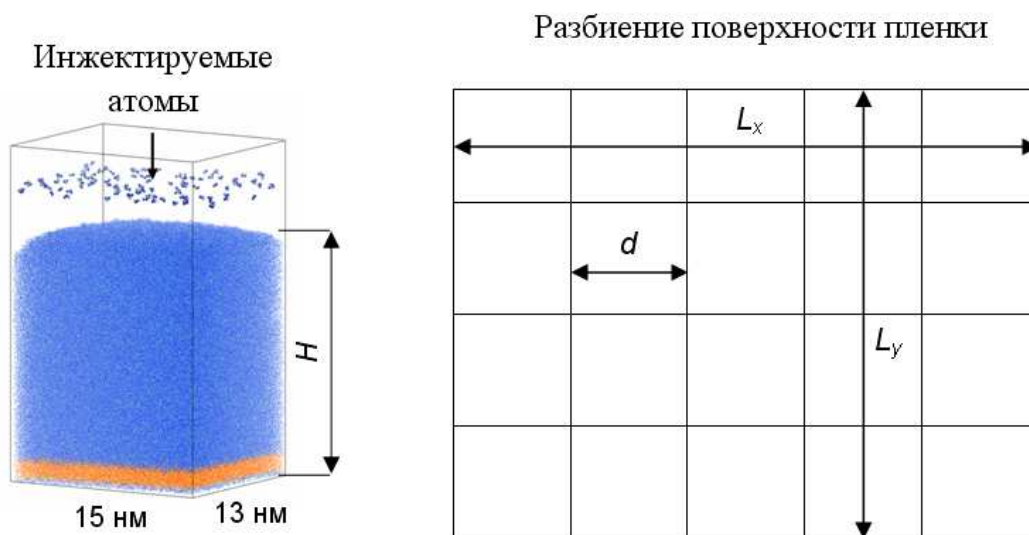


Рис. 1. Атомистический кластер тонкой пленки (слева) и разбиение его поверхности (справа), вид сверху

- 1) задается горизонтальный размер  $d \ll L_x, L_y$  ( $L_x, L_y$  — размеры области моделирования в горизонтальной плоскости (рис. 1 справа)) ячейки кластера, для каждой из которой будет найден поверхностный атом. При сравнении с экспериментальными данными величина  $d$  коррелирует с разрешающей способностью микроскопа, используемого для исследования поверхности;
- 2) все атомы кластера сортируются по ячейкам следующим образом:
  - по горизонтальным координатам  $x(i), y(i)$   $i$ -го атома определяются числа  $ix = [x(i)/d] + 1$ ,  $iy = [y(i)/d] + 1$ , где символ  $[ \cdot ]$  — целая часть числа, а также максимальные значения  $ix_{max} = [L_x/d] + 1$ ,  $iy_{max} = [L_y/d] + 1$ ;
  - номер ячейки, в которую записывается номер  $i$ -го атома:  $N_i = (iy - 1)ix_{max} + ix$ . 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  $z_{min} < z < z_{max}$ , где  $z_{min} \approx z_b - 5$  нм,  $z_{max} \approx z_b + 1$  нм,  $z_b$  определяется по зависимости плотности пленки от ее толщины как вертикальная координата середины переходного слоя пленка–вакуум. Обрезание по  $z_{max}$  необходимо, чтобы исключить из расчета шероховатости атомы кремния и кислорода и молекулы различного стехиометрического состава, не имеющие химических связей с пленкой и оставшиеся в объеме кластера после окончания процедуры напыления;
- 3) рассчитывается число атомов  $M_i$  в каждой ячейке и среднее число атомов в ячейках  $\langle M \rangle$ . Исключаются ячейки, число атомов в которых существенно (более чем на четверть от  $\langle M \rangle$ ) отличается от среднего. Появление таких ячеек связано с соотношением между  $d$  и  $L_x, L_y$ . Например, если  $d = 4$ ,  $L_x = 21$ , то в крайнюю ячейку на границе кластера попадет мало атомов;
- 4) для каждой из оставшихся ячеек определяется поверхностный атом и его вертикальная координата;

5) шероховатость рассчитывается как среднеквадратичное отклонение вертикальных координат поверхностных атомов [1]:

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

Описанный алгоритм реализован в рамках программы ROFI (Roughness Of Deposited Films) на языке программирования FORTRAN-90.

**3. Результаты расчета шероховатости.** Атомистический кластер тонкой пленки диоксида кремния получен методом МД с силовым полем DESIL [4–6], разработанным, в отличие от стандартных силовых полей, специально для моделирования высокоэнергетических процессов напыления диоксида кремния.

Пошаговая процедура напыления детально описана в [4]. На каждом шаге в область моделирования вводилось определенное число атомов кремния и кислорода, соответствующее стехиометрическому составу пленки SiO<sub>2</sub>. Этим атомам сообщалась начальная скорость в направлении подложки и ранее напыленных слоев пленки. Отразившиеся от поверхности атомы удалялись из области моделирования. В настоящей работе 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 [7]. Вычисления проводились на суперкомпьютерном комплексе МГУ им. М. В. Ломоносова [8].

На рис. 2 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  $d > 0.3$  нм.

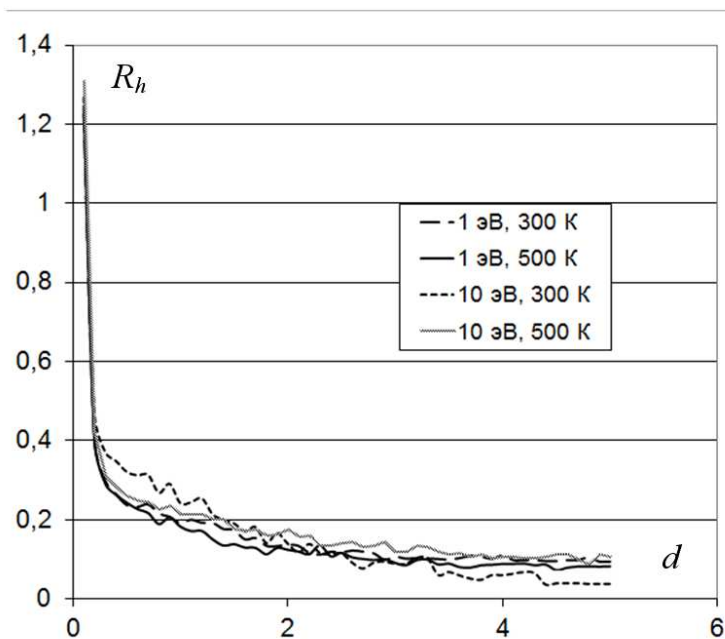


Рис. 2. Зависимость шероховатости  $R_h$  (нм) от размера ячейки  $d$  (нм)

### Рост шероховатости с уменьшением размера ячейки

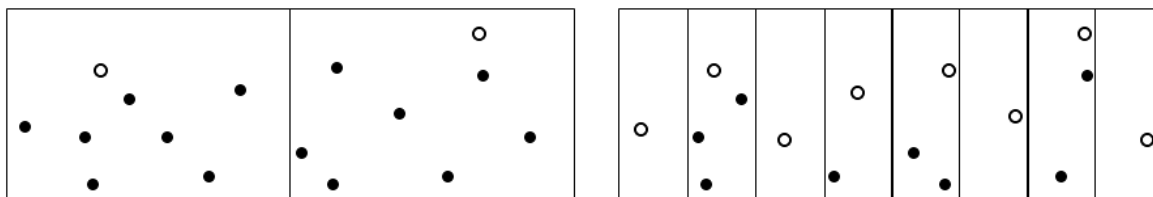


Рис. 3. Поверхностные атомы (показаны светлыми кружками) одного и того же кластера при различных размерах ячеек. Кластер схематически показан в разрезе вертикальной плоскостью

Качественно такое поведение зависимости  $R_h(h)$  объясняется следующим образом. При малом размере число попадающих в нее атомов мало, поэтому возрастает вероятность существенного отклонения вертикальной координаты поверхностного атома ячейки от среднего значения (рис. 3). 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).

На рис. 4 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 [9].

**4. Заключение.** В настоящей статье представлен алгоритм расчета поверхностной шероховатости кластеров, содержащих миллионы атомов. Алгоритм применен к пленкам диоксида кремния толщиной до 70 нм, полученным ранее в молекулярно-динамическом эксперименте по моделированию высокоэнергетических процессов напыления. 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.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud T.M.A., Elewa I.M., Soliman H.H.* Roughness parameters // *J. Mater. Process. Technol.* 2002. **123**, N 1. 133–145.
2. *Kaiser N., Pulker H.K.* (Eds). *Optical interference coatings*. Heidelberg: Springer, 2003.
3. *Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K.* Modern design tools and a new paradigm in optical coatings design // *Appl. Optics*. 2012. **51**, N 30. 7319–7332.
4. *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. of High Perf. Comp. Appl.* 2015. **29**, N 2. 184–192.
5. *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.
6. *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 SiO<sub>2</sub> thin films // *J. Non-Cr. Sol.* 2016. **448**. 1–5.
7. *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.
8. *Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin Vl., Opanasenko V.* “Lomonosov”: supercomputing at Moscow State University // *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*. Boca Raton: CRC Press, 2013. 283–307.
9. *Elsholz F., Schöll E., Scharfenorth C., Seewald G., Eichler H.J., Rosenfeld A.* Roughness evolution in thin-film growth of SiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *J. Appl. Phys.* 2005. **98**. doi 10.1063/1.2130521.

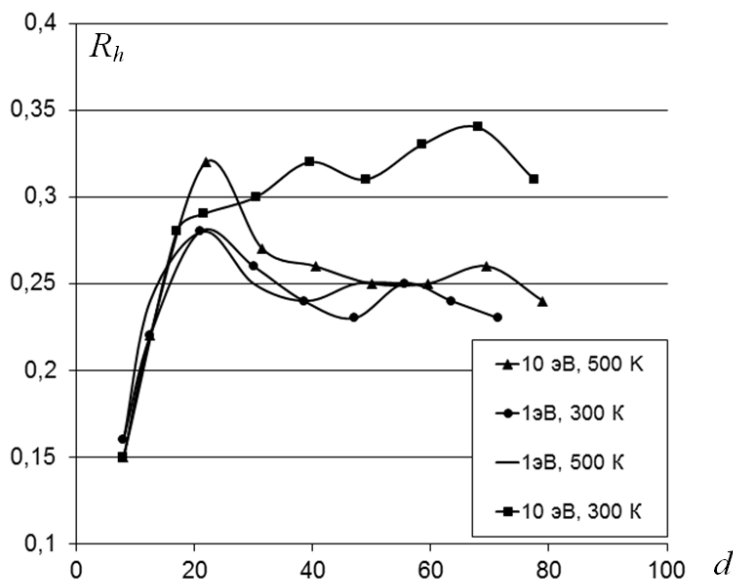


Рис. 4. Зависимость шероховатости от толщины напыленной пленки при различных значениях температуры подложки и энергии атомов кремния

## Surface Roughness of Thin Film Atomistic Nanometer-Size Clusters

F. V. Grigor'ev<sup>1</sup>, V. B. Sulimov<sup>2</sup>, and A. V. Tikhonravov<sup>3</sup>

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

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

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

Received October 7, 2016

**Abstract:** An algorithm of surface roughness calculation for the thin film atomistic clusters obtained in numerical experiments is proposed. The algorithm is applied to silicon dioxide films. The thickness of deposited films is up to 70 nm. The deposition process simulation is performed using the classical molecular dynamics method with the DESIL force field developed earlier specially for high-energy deposition simulation. The dependence of surface roughness on the algorithm parameters, the temperature of the substrate, and the energy of deposited silicon atoms is studied.

**Keywords:** surface roughness, molecular dynamics, thin films, silicon dioxide structure.

### References

1. E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, et al., "Roughness Parameters," *J. Mater. Process. Technol.* **123** (1), 133–145 (2002).
2. N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds.), *Optical Interference Coatings* (Springer, Heidelberg, 2003).
3. A. V. Tikhonravov and M. K. Trubetskov, "Modern Design Tools and a New Paradigm in Optical Coatings Design," *Appl. Opt.* **51** (30), 7319–7332 (2012).
4. 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).
5. 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)].
6. F. V. Grigoriev, A. V. Sulimov, E. V. Katkova, et al., "Full-Atomistic Nanoscale Modeling of the Ion Beam Sputtering Deposition of SiO<sub>2</sub> Thin Films," *J. Non-Cr. Sol.* **448**, 1–5 (2016).
7. 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).
8. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, and V. Opanasenko, "'Lomonosov': Supercomputing at Moscow State University," in *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale* (CRC Press, Boca Raton, 2013), pp. 283–307.
9. F. Elsholz, E. Schöll, C. Scharfenorth, et al., "Roughness Evolution in Thin-Film Growth of SiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *J. Appl. Phys.* **98** (2005). doi 10.1063/1.2130521