

Визуализация наноразмерных пор в атомистической структуре тонких пленок

Ю. С. Лагутин¹, А. А. Лагутина², Ф. В. Григорьев³, В. Б. Сулимов⁴, А. В. Тихонравов⁵

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский вычислительный центр

Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 4

¹ ORCID: 0000-0002-8449-7696, lagutin.math@gmail.com

² ORCID: 0000-0001-7599-2882, lagutina.math@gmail.com

³ ORCID: 0000-0001-6893-3008, fedor.grigoriev@gmail.com

⁴ ORCID: 0000-0002-7102-6107, vladimir.sulimov@gmail.com

⁵ ORCID: 0000-0003-4240-7709, tikh@srcc.msu.ru

Аннотация

В работе рассмотрены различные способы визуализации наноразмерных пор в структурах тонких пленок, полученных в результате моделирования процесса напыления. Визуализация, осуществляемая средствами программы VisualMolecularDynamics, основана на построении поверхностей равной плотности и позволяет наглядно продемонстрировать зависимость структурных свойств напыленных тонких оптических покрытий от условий их напыления. В качестве объекта визуализации взяты кластеры атомов, полученные при моделировании на суперкомпьютерах «Ломоносов» и «Ломоносов-2» процесса напыления нано слоев пленок диоксида кремния с различной энергией напыляемых атомов кремния и имеющих разную пористость.

Ключевые слова: молекулярная динамика, пористость, диоксид кремния, тонкие пленки, визуализация пор

УДК: 539.231

PACS:81.15.Aa

Введение

Многослойные тонкие оптические покрытия являются одним из основных элементов фотовольтаических устройств. Структурные и оптические свойства тонких покрытий существенно зависят от условий их изготовления [1]. Наноразмерные поры и каналы, образующиеся в процессе роста тонких оптических покрытий, контролируют диффузию малых молекул из газовой фазы внутрь пленки. Рост концентрации этих молекул может приводить к изменению оптических и электрических свойств пленок [2,3]. Экспериментальное исследование пористости тонких пленок затруднено вследствие малости размеров пор, поэтому использование методов атомистического моделирования для этой цели представляется обоснованным. Ранее на основе классиче-

ской молекулярной динамики (МД) был развит подход, позволяющий на атомистическом уровне моделировать процесс роста тонких оптических покрытий [4-7]. Полученные кластеры тонких пленок содержат информацию о декартовых координатах всех атомов, что позволяет проводить микроскопический анализ структуры, в том числе пористости.

В настоящей работе проведен визуальный анализ пористости атомистических тонких пленок, полученных по результатам моделирования процесса напыления, средствами программы VisualMolecularDynamics[8]. На примере пленок диоксида кремния показано, что концентрация, размер и форма пор существенно зависят от энергии осаждаемых на подложку атомов.

Метод получения атомистических кластеров тонких пленок диоксида кремния

МД моделирование процесса напыления тонких оптических покрытий организовано как пошаговая процедура [4, 5]. Кластер стеклообразного диоксида кремния с горизонтальными размерами 10.4 нм и 9.0 нм и вертикальной толщиной 5.7 нм был использован в качестве подложки. Кластер приготовлен из кристаллической структуры α -кварца с использованием процедуры отжига [4, 5]. Число групп SiO_2 , инжектируемых в область моделирования за один цикл, равнялось 25, другие параметры моделирования совпадали с теми, что использовались в предыдущих работах [6,7]. Для вычисления энергии межатомных взаимодействий использовалось силовое поле DESIL[4]. Моделирование напыления проводилось программой KVALDA [3], установленной на суперкомпьютерах «Ломоносов» и «Ломоносов-2» Суперкомпьютерного Центра МГУ им. М. В. Ломоносова[9]. Максимальное число ядер достигало 512. Для МД моделирования использовалась GROMACS[10].

Визуализация пор в тонких пленках

Визуализация пор основана на построении поверхности постоянной плотности. Величина плотности в произвольной точке кластера, характеризуемой радиусом-вектором \vec{r} , вычисляется по следующей формуле:

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

где \vec{r}_i - радиус-вектор, проведенный в точку, где находится i -ый атом. Полное число атомов в кластере равно N , α - 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). Радиус Ван-дер-Ваальса атома кислорода был взят равным $R(\text{O}) = 0.152$ нм [11], кремния $R(\text{Si}) = 0.21$ нм [12].

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 $\alpha = \text{RadiusScale} \cdot R$;

DensityIsovalue - безразмерная величина плотности, вычисленная по формуле (1), 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.

Для визуализации пор в структуре тонкой пленки нами были выбраны следующие значения перечисленных параметров: Resolution - 1, RadiusScale - 1, DensityIsovalue - 0.6, GridSpacing - 1,

SurfaceQuality – Normal. Эти величины параметров означают, что при использовании функции QuickSurf для отдельного атома вокруг этого атома будет построена сферическая поверхность, радиус которой равен радиусу Ван-дер-Ваальса данного атома. Также для построения рисунков, показанных ниже, были изменены параметры фона: Graphics ->Colors... ->Display ->Background -> 8 white и убрана иконка

осей декартовой системы координат: Display ->Axes ->Off.

На Рис. 1 показана поверхность постоянной плотности, построенная по описанному выше алгоритму с указанными значениями параметров. Высота кластеров около 40 нм, полное число шагов напыления равно $3 \cdot 10^3$. Подложка (нижняя часть кластера) выделена темным. Из Рис.1 видно, что шероховатость поверхности уменьшается с ростом энергии осаждаемых атомов.

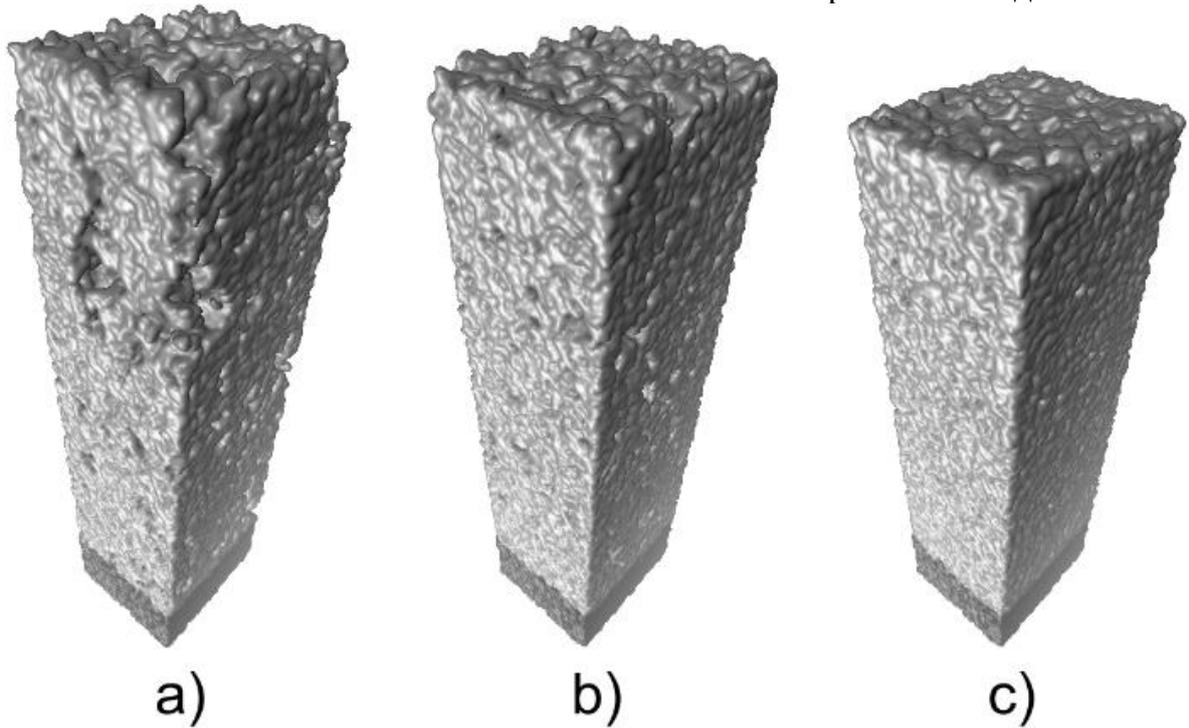


Рисунок 1. Поверхности атомистических кластеров тонких пленок диоксида кремния, напыленных при энергии осаждаемых атомов кремния: а) 0.1 эВ, б) 1 эВ, в) 10 эВ. Энергия атомов кислорода во всех случаях равна 0.1 эВ.

Для визуализации пор мы использовали два метода. В первом методе для качественного анализа пористости визуализируются горизонтальные слои толщиной 0.5 нм (см. Рис. 2)

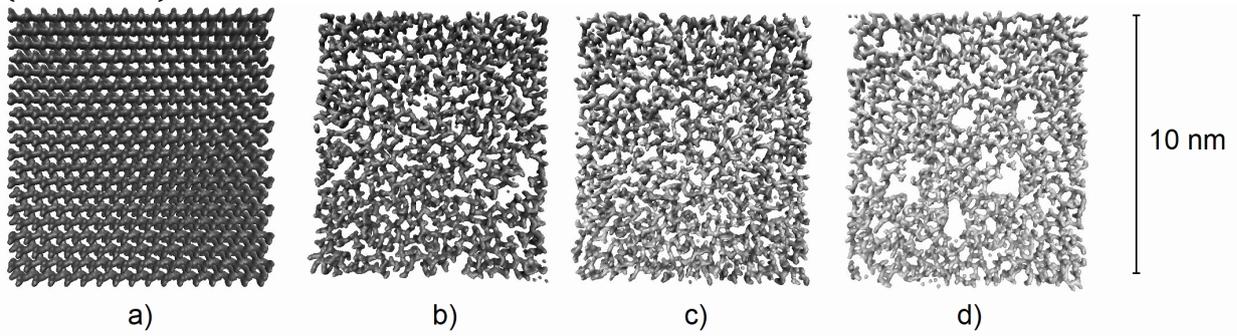


Рисунок 2. Горизонтальные срезы толщиной 0.5 нм в кристалле α – кварца (а) и пленке, напыленной при энергии атомов кремния 0.1 эВ (b-d). Детали см. в тексте.

В случае пленки срезы были сделаны на высоте 3 нм (b), 6 нм (c) 15

нм (d), высота отсчитывается от дна подложки. Так как толщина подложки

составляет 5.7 нм (см. раздел Метод получения...), случай б) демонстрирует пористость стеклообразного диоксида кремния, с) – переходного слоя между подложкой и пленкой, d) – пористость самой пленки. Для увеличения наглядности изображения величина радиусов Ван-дер-Ваальса атомов кислорода и кремния были уменьшены вдвое при построении Рис. 2 заданием параметра RadiusScale равным 0.5.

Видно, что в кристалле, как и ожидалось, структура пор упорядочена, в отличие от трех остальных случаев. Пористости подложки и переходного слоя при качественном анализе не обнаруживают заметных различий. В то же время в срезе d) видно присутствие пор более крупных размеров в сравнении с теми, что наблюдаются в переходном слое и стеклообразном диоксиде кремния.

Второй способ изображения демонстрируется на рис. 3. Точка обзора

помещена внутрь кластера со стороны подложки. Светлый прямоугольник – поверхность напыленной пленки. При данном способе представления 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- \rightarrow (Light 0 and Ligth 1), в нижнем ряду отключены все параметры Ligth 0,1,2,3).

Из рис. 3 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 [5].

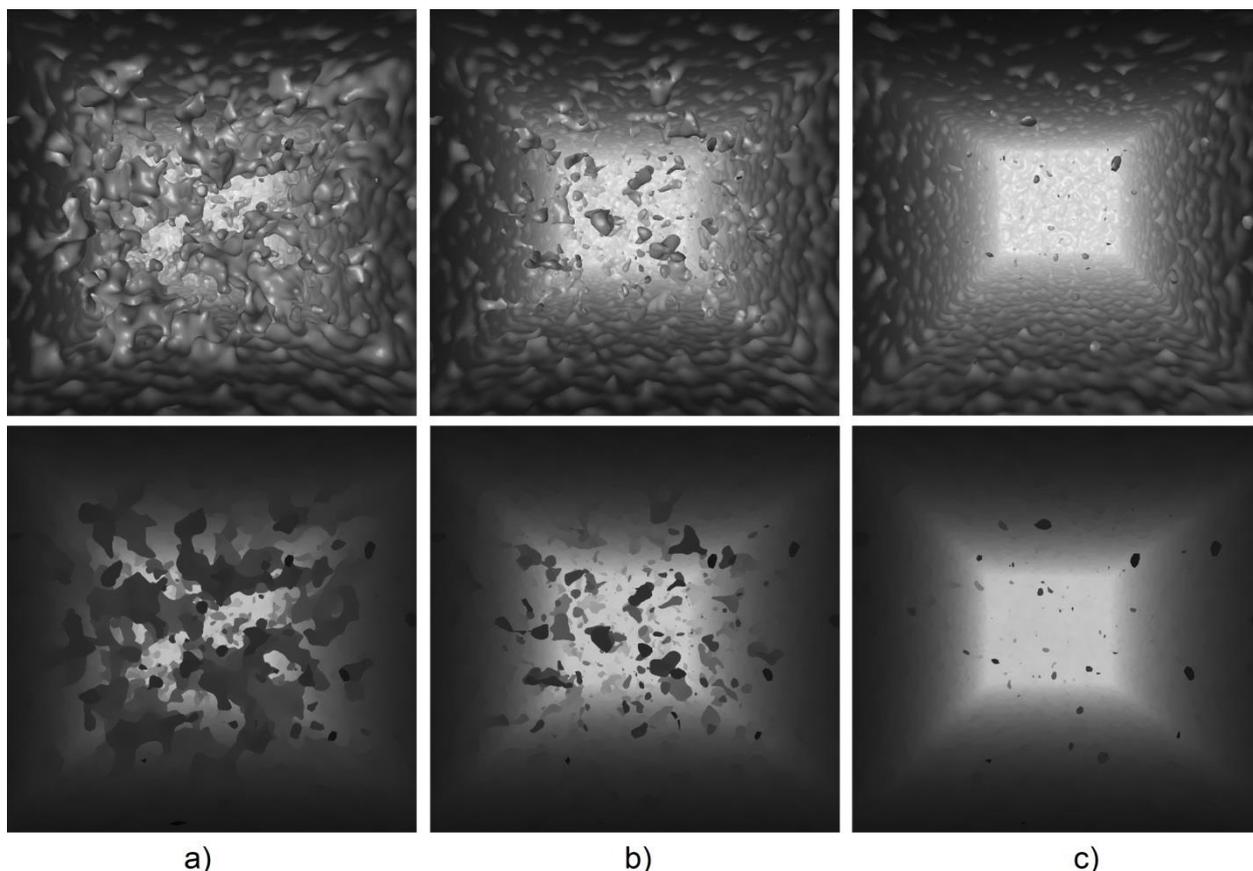


Рисунок 3. Визуализация пор в случае, когда точка обзора помещена внутрь структур, напыленных при энергии осаждаемых атомов кремния: а) 0.1 эВ, б) 1 эВ, в) 10 эВ. Энергия атомов кислорода во всех случаях равна 0.1 эВ.

Создание анимации по результатам визуализации атомистических структур программой VMD

Для более наглядного представления формирования внутренней структуры растущей пленки была сделана покадровая анимация (см.Рис.4).

Алгоритм получения изображения напыленной структуры в программе VMD следующий:

```
Запустить VMD
File->New Molecule...->Filename->Browse...->Load
Graphics ->Colors... ->Display ->Background -> 8 white
Graphics ->Colors... ->Name->{выбираем элементы и ставим им в соответствие цвета; в нашем случае: S,O,K,F->2 gray и N,C->6 silver}
Display ->Axes ->Off
Graphics->Representation...
Далее в открывшемся окне устанавливаем следующие параметры
Coloring Method->Name
Drawing Method->QuickSurf
Resolution ->1
RadiusScale -> 1
DensityIsovalue -> 0.6
GridSpacing -> 1,
SurfaceQuality -> Normal
```

Для получения окна нужного размера и сохранения картинка с нужным размером, например 400x800 (ширина, высота), нужно ввести в консоли VMD следующее:

```
display resize 400 800
```

далее для сохранения полученного изображения в консоли следует написать следующее:

```
render snapshot name1.bmp
```

На рис.4 показана анимация, в которой структура уменьшается от 400 до 5 ангстрем с шагом 5 ангстрем и увеличивается обратно. Она зациклена и представлена в формате gif. Для ее создания нужно сделать набор изображений, соответствующие срезам на перечислен-

ных выше высотах. Это делается с помощью указанного выше алгоритма с изменением следующего параметра:

```
Graphics->Representation...
Selected Atoms-> (z<X),
```

Где X меняем при создании картинки. Т.е. X=400, 395, 390, ..., 5

Эти действия можно автоматизировать, например, с помощью программы AutoIt [13]. Также с помощью программы XnView[14] все сохраненные изображения можно преобразовать в формат gif для уменьшения веса данных файлов и дальнейшей их обработки. Создание анимации, представленной на рис.4, производилось в программе ImageMagick[15]. В демонстрируемой анимации каждое изображение длится 1 секунду.

Заключение

Продемонстрирована возможность визуализации наноразмерных пор в атомистической структуре кластеров тонких пленок, полученных молекулярно-динамическим моделированием процесса напыления. Визуализация выполнена с использованием программы VMD [8] с помощью построения поверхности постоянной плотности. Результаты визуального анализа наглядно демонстрируют, что при низкой энергии напыляемых атомов концентрация пор в растущей пленке существенно выше, чем при использовании высокоэнергетических методов напыления.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 14-11-00409.

Список литературы

- [1] Piegari, A., Flory, F., *Optical thin Films and Coatings. Cambridge: Woodhead Publishing*, 6-15 (2013).
- [2]. Gulino D.A., Kren L.A. *Thin Solid Films*. 1990. 188. №2. P. 3237-246.
- [3]. Nickel N. H. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 2000. 18, P. 1770.

[4] 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.* 29, 184-192 (2015)

[5] Grigoriev, F.V., Sulimov, A.V., Katkova, E.V., Kochikov, I.V., Kondakova, O.A., Sulimov, V.B., Tikhonravov, A.V., Computational Experiments on Atomistic Modeling of Thin Film Deposition, *Applied Optics.* 56, C87-C90 (2017).

[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 SiO₂ thin films, *J. of N.-Cryst. Sol.* 448, 1–5 (2016).

[7] Grigoriev, F.V., Sulimov, A.V., Katkova, E.V., Kochikov, I.V., Kondakova, O.A., Sulimov, V.B., Tikhonravov, A.V., Annealing of deposited SiO₂ thin films: full-atomistic simulation results, *Opt. Mat. Express.* 6, 3960-3966 (2016).

[8] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., VMD - Visual Molecular Dynamics, *J. Molec. Graphics*, 14, 33-38 (1996).

[9] Sadovnichy, V., Tikhonravov, A., Voevodin, V. I., Opanasenko, V., "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*, (CRC Press, 2013), pp.283-307

[10] 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*, 1–2, 19-25(2015).

[11]. Bondi A. J. Phys. Chem. 1964 1.68, № 3. P.441-451.

[12]. Allinger, N.L. Adv. Phys. Org. Chem. 1976. 13, P. 1–82.

[13] <https://www.autoitscript.com/>

[14]

<http://www.xnview.com/en/xnview/>

[15] <https://www.imagemagick.org/>