

Суперкомпьютерное моделирование механических напряжений в тонких пленках

Ф.В. Григорьев, А.В. Сулимов, И.В. Кочиков, О.А. Кондакова, В.Б. Сулимов,
А.В. Тихонравов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В представленной работе предлагается метод расчета механических напряжений в пленках и подложке, возникающих при напылении. Метод основан на ранее развитом подходе молекулярно-динамического моделирования процесса роста тонких пленок. Метод применен к пленкам диоксида кремния рекордной для атомистического моделирования толщиной до 80 нм. Показано, что в случае высокоэнергетических методов напыления наблюдается напряжение сжатия (compressive stress), величины напряжений соответствуют экспериментальным данным. Получена зависимость величин напряжений от толщины пленки при различных температурах подложки и энергии напыляемых атомов. Для оценки точности используемого подхода проведен расчет модуля Юнга атомистических кластеров диоксида кремния размером ~ 10 нм. Вычисления проведены на суперкомпьютере "Ломоносов" Суперкомпьютерного Центра МГУ им. М.В. Ломоносова.

Ключевые слова: механические напряжения, рост тонких пленок, процессы осаждения, молекулярная динамика, диоксид кремния

1. Введение

Многослойные оптические покрытия, состоящие из тонких пленок с различными показателями преломления, широко используются в современных оптоэлектронных устройствах [1]. Свойства пленок существенно зависят от технологических параметров процесса их напыления на подложку (энергия осаждаемых атомов, температура подложки, угловое распределение скоростей осаждаемых атомов, давление и состав атмосферы вакуумной камеры и т.д.). Существенный прогресс, достигнутый в области суперкомпьютерного математического моделирования, позволяет исследовать влияние технологических параметров процесса напыления на характеристики пленок на атомистическом уровне. К таким характеристикам, важным с точки зрения прикладного использования пленок, относятся механические напряжения, возникающие при росте пленки на подложке и обусловленные различием физико-химических свойств подложки и пленки, а также условиями напыления [1]. Напряжения могут приводить к искажениям поверхности пленок, что требует дополнительных усилий для их компенсации.

В настоящей работе впервые проведено суперкомпьютерное моделирование напряжений в тонких пленках диоксида кремния для пленок толщиной до 80 нм, что близко к толщине одного слоя в многослойных покрытиях. Получены зависимости напряжений от толщины пленки, энергии напыляемых атомов и температуры подложки. Показано, что напряжения уменьшаются по абсолютной величине с ростом толщины и с увеличением температуры подложки от 300 до 500 К.

Все расчеты выполнены на суперкомпьютерном комплексе МГУ им. М. В. Ломоносова [2].

2. Метод моделирования

Кластеры напыленных пленок с характерным размером десятки нанометров содержат до нескольких миллионов атомов, что обуславливает необходимость использования технологий параллельных вычислений для моделирования структурных и механических свойств пленок на атомистическом уровне. Алгоритм параллельного моделирования процесса напыления реализован в рамках программы KUVALDA [3]. Параллелизация выполнена как на уровне модели (напыление сразу нескольких десятков групп атомов, формирующих пленку), так и на

уровне алгоритма молекулярно-динамического (МД) моделирования, что достигается использованием эффективной параллельной программы GROMACS [4].

Моделирование напыления представляет собой пошаговую процедуру [3]. На каждом шаге в верхней части кластера случайным образом размещаются стехиометрические группы атомов SiO₂, начальные скорости атомов кремния соответствуют кинетической энергии 1 и 10 эВ, начальные скорости атомов кислорода – 0.1 эВ. Длительность одного цикла напыления составляет 6 пс, что достаточно для формирования химических связей между осаждаемыми атомами и атомами подложки, а также для температурной релаксации [5]. На каждом цикле напыления моделирование проводилось с шагом 1 фс в *NVT* ансамбле (постоянные число частиц, давление и температура) с периодическими граничными условиями. Эффективность параллелизации, рассчитанная как $2t(2)/(t(n) \cdot n)$, где $t(n)$ – время вычисления одного цикла напыления на n ядрах, равномерно уменьшается от 0.9 до 0.3 с ростом числа ядер до 512, и затем уменьшается до 0.2 при максимальном числе ядер 2048 [3]. Параллельные вычисления проводились с использованием интерфейса MPI (Message Passing Interface).

Напряжения в напыленной пленке рассчитываются как первые два из трех диагональных компонентов тензора давления p_{xx} , p_{yy} , p_{zz} (толщина пленки растет вдоль оси Oz), усредненные по МД траектории моделирования кластера в *NVT* 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.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Расчет модуля Юнга кварцевого стекла

Для оценки точности расчета напряжений в рамках используемого метода нами был вычислен модуль Юнга атомистических кластеров кварцевого стекла. Кластеры были приготовлены из кристалла α -кварца с использованием молекулярно-динамической процедуры нагрева и охлаждения, описанной в [3].

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

$$E = \frac{F / S}{\Delta L / L_0} \quad (1),$$

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 (рис. 1, слева). Величина L перестает изменяться спустя ~ 50 пс после начала действия горизонтальной силы (рис. 1, справа).

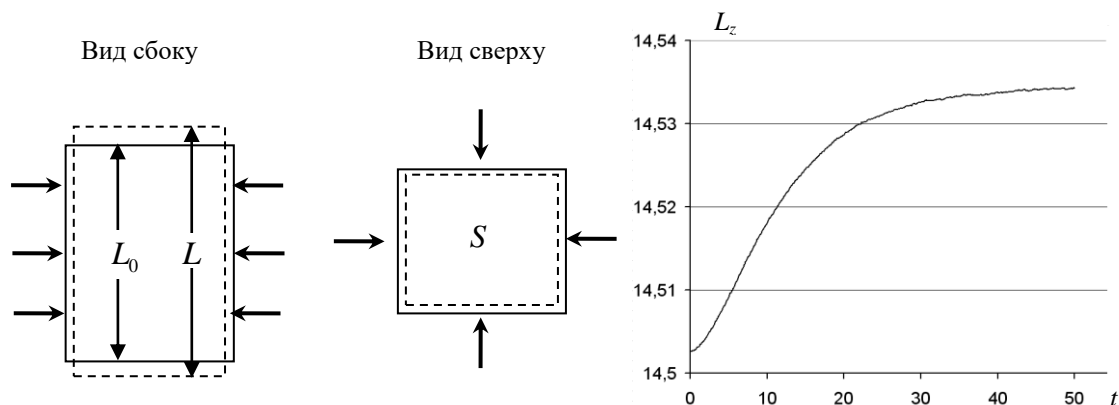


Рис. 1. К вычислению модуля Юнга по (1) (левая сторона), приложенная горизонтальная сила показана односторонними стрелками. Справа показана зависимость вертикального размера кластера L_z (нм) от времени моделирования t (пс), момент $t=0$ соответствует началу действия горизонтальной силы.

Результаты расчета модуля Юнга по формуле (1) приведены в таблице 1. Расчетное значение E несколько превышает экспериментальную величину 71.1 ГПа [6] и слабо меняется с ростом приложенного давления. После снятия внешнего давления объем кластера становится равным начальному, то есть в заданном интервале давлений деформация не является пластической. Отклонение от эксперимента, вероятно, обусловлено погрешностью относительно простой функциональной формы силового поля DESIL [3], в котором отсутствуют связевые потенциалы. Следует подчеркнуть однако, что несмотря на свою простоту силовое поле DESIL очень хорошо описывает атомную структуру как напыленной пленки кварцевого стекла, так и подложки из кварцевого стекла. С учетом литературных данных по атомистическому моделированию свойств кварцевого стекла в рамках других силовых полей с более сложной функциональной формой [7, $E \approx 45$ ГПа], точность расчета модуля Юнга следует считать хорошей.

Таблица 1. Приложенное давление p (МПа·10³), начальная и конечная длины кластера L_0, L (нм), относительное изменение длины кластера, модуль Юнга E (ГПа).

p	0,5	1,0	1,5	2.0
L_0	14,5027			
L	14,5105	14,518	14,5264	14,5348
$\Delta L/L_0 \cdot 10^{-3}$	5,36	10,6	16,3	22,2
E	93,2	94,4	91,8	90,2

Модуль Юнга также может быть рассчитан через коэффициент Пуассона ν и объемный модуль упругости K [8]:

$$E=3K(1-2\nu) \quad (2)$$

Для коэффициента Пуассона нами было взято экспериментальное значение $\nu=0,17$ [9], объемный модуль упругости определяется через частную производную давления по объему при постоянной температуре:

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (3)$$

Для вычисления K по формуле (3) к границам атомистического кластера необходимо приложить внешнее давление и определить относительное изменение объема. В качестве исходного состояния взят кластер кварцевого стекла, 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, $T=300$ К). Длина траектории 100 пс в превышает временной интервал ~ 50 пс, достаточный для релаксации энергии и объема после приложения внешнего давления (рис. 1, справа). Учитывая, что приложенное давление p много больше атмосферного, из (3) получаем:

$$K=p/\beta \quad (4),$$

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

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Приложенное давление p (МПа·10³), начальный и конечный объемы кластера V_0, V (нм³), относительное изменение объема β , модуль Юнга E (ГПа).

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

β	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 [6] и практически не изменяются с ростом p . Возможная причина различий расчетных и экспериментальной величины обсуждена выше.

Мы полагаем, что точность расчета модуля Юнга позволяет проводить полуколичественный анализ зависимости напряжений в пленках от параметров напыления. Отметим, погрешность силового поля DESIL в определении модуля Юнга меньше погрешности, полученной с использованием других силовых полей [7].

3.2. Расчет напряжений в напыленных пленках диоксида кремния

Напыленные пленки были получены в соответствии с процедурой, описанной в [3] и в разделе **Метод моделирования**. При расчете напряжения была проведена поправка величин p_{xx} , p_{yy} на объем газовой фазы кластера (выделен белым внутри прямоугольника снизу справа на рис.2), в которой при напылении помещаются осаждаемые атомы в начальном положении, в соответствии с выражением:

$$p_{xx(yy)} = p_{xx(yy)}^0 \cdot L_{zf} / L_z \quad (5),$$

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

$$\sigma_{xx(yy)} = - p_{xx(yy)} \quad (6).$$

Результаты расчета диагональных компонент тензора напряжений приведены на рис. 2. Величины напряжений согласуются с экспериментальными данными [10]. 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. 2, 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 $\sigma(H)$ заметна при толщине пленки до 20 нм. С увеличением толщины пленки от 20 нм зависимость $\sigma(H)$ выражена менее четко, в отличие от пленки, полученной напылением с энергией атомов кремния 10 эВ.

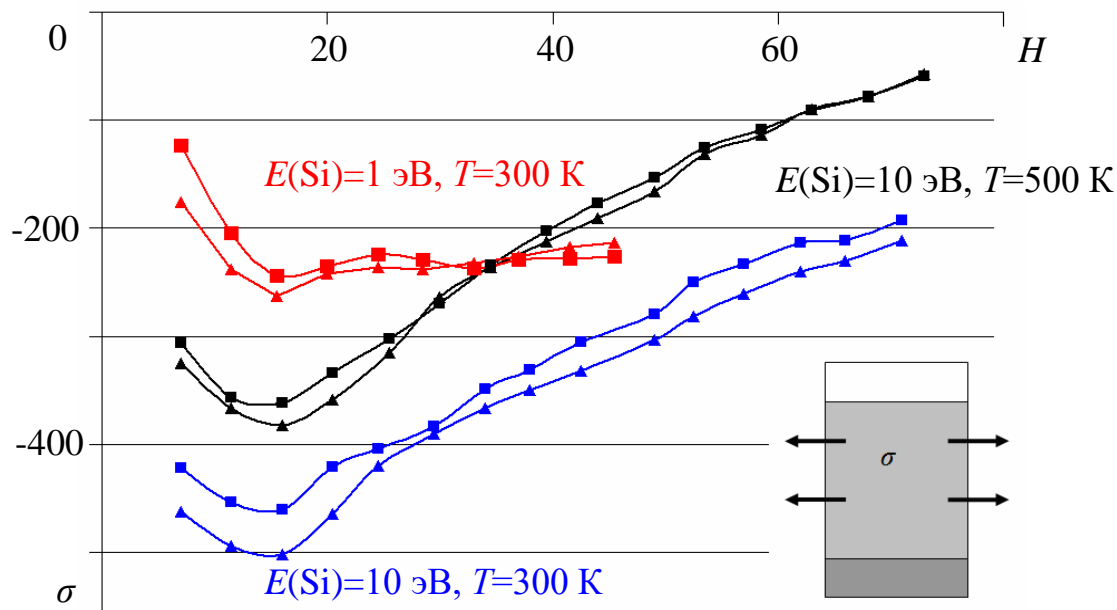


Рис. 2. Зависимость напряжений σ_{xx} и σ_{yy} (МПа) (показаны квадратами и треугольниками соответственно) от толщины пленки H (нм) для различных значений энергии напыляемых атомов кремния $E(\text{Si})$ и температуры подложки T . Стрелками показаны силы, действующие в пленке.

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

3. Заключение

В настоящей работе впервые на атомистическом уровне проведен расчет напряжений в напыленных пленках кварцевого стекла 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.

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

Литература

1. Bach H., Krause D. Thin Films on Glass. Springer Science & Business Media, 2003, P.436.
2. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin Vl., and Opanasenko V. "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science), pp.283-307, Boca Raton, USA, CRC Press, 2013.
3. Grigoriev F.V., Sulimov A.V., Kochikov I.V., Kondakova O.A., Sulimov V.B. and 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. 184–192.
4. www.gromacs.org.

5. Grigoriev F.V., Sulimov V.B., Kondakova O.A., Kochikov I.V. , Tikhonravov A.V. , Spatial and temporal effects upon deposition of particles onto thin films of silicon dioxide produced using high-energy deposition processes // Moscow University Physics Bulletin 2013. Vol. 68, P. 259–262.
6. 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.
7. 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 N.-Cryst. Sol. 2011. Vol. 357, P. 1564–1573.
8. Pabst W., Gregorova E. Elastic properties of silica polymorphs – a review // Ceramics – Silikaty 2013. Vol. (3), P. 167-184.
9. [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.
10. Fang W., Determination of the elastic modulus of thin film materials using self-deformed micromachined cantilevers // J. Micromech. Microeng. 1999. Vol. 9, P. 230–235.

High-performance simulation of the stresses in the deposited thin films

F. Grigoriev, A. Sulimov, I. Kochikov, O. Kondakova, V. Sulimov, A. Tikhonravov
M.V. Lomonosov Moscow State University

Mechanical stresses appear in the film and the substrate during the film deposition. These stresses result from the differences in physical properties of the substrate and the film. The type of the stress (tensile or compressive) and its value essentially depend on the parameters of deposition process – energy of deposited atoms, temperature of the substrate and so on. The progress in high-performance computing enables one to investigate these dependences at the atomistic level. In the present paper we developed the method for calculating mechanical stresses in deposited film and substrate. The method is based on the previously developed approach for the full-atomistic classical molecular dynamic simulation of thin films growth. The method is applied to silica thin films with thickness of 10÷80 nm. For high-energy deposition processes the compressive stress is observed. The calculated stress values are in a good agreement with experimentally reported values. The dependences of stress on the films thickness and parameters of deposition process are obtained and discussed. All simulation experiments were performed on the supercomputer ‘Lomonosov’ of the Supercomputing Center of Lomonosov Moscow State University.

Keywords: mechanical stress, thin film grow, deposition process, molecular dynamic, silicon dioxide