

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОДЛОЖКИ ИЗ АМОРФНОГО SiO_2

Черновол Павел Иванович

студент

Научный руководитель: **Мирзоев Александр Аминулаевич**

д.ф. – м.н., профессор

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»

Аннотация: Моделирование кремнекислородных структур является частью исследований, способствующих развитию микроэлектроники и разработке современных наноэлектронных устройств. Существует множество межатомных потенциалов, способных качественно описывать структуру и свойства различных фаз кремнезема. В данной работе рассматривается потенциал Терсоффа, который, не смотря на завышенную температуру плавления, способен хорошо воспроизводить структурные характеристики как кристаллических, так и аморфных фаз SiO_2 . Кроме того, важным преимуществом выбранного потенциала является отсутствие необходимости в дальнодействующих кулоновских вычислениях, что существенно снижает времязатратность расчетов. Цель настоящей работы состоит в демонстрации возможностей данного потенциала для предсказания структурных и термодинамических характеристик аморфных силикатных стекол в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: молекулярная динамика, диоксид кремния, потенциал Терсоффа, стеклообразная подложка, аморфный кварц.

ATOMISTIC MODELING OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF AN AMORPHOUS SiO_2 SUBSTRATE

Chernovol Pavel Ivanovich

Scientific adviser: **Mirzoev Alexander Aminulaevich**

Abstract: The modelling of silica structures is part of the research that contributes to the development of microelectronics and modern nanoelectronic devices. There are many interatomic potentials that can qualitatively describe the structure and properties of different silica phases. In this paper, we consider the

Tersoff potential, which, in spite of its exaggerated melting point, is able to reproduce well the structural characteristics of both crystalline and amorphous phases of SiO_2 . In addition, an important advantage of the chosen potential is the absence of the need for long-range Coulomb calculations, so that the time-consuming calculations are significantly reduced. The purpose of this work is to demonstrate the potential for predicting the structural and thermodynamic characteristics of amorphous silicate glasses in a wide temperature range.

Keywords: molecular dynamics, silicon dioxide, Tersoff potential, glassy substrate, amorphous quartz.

Введение. Как известно, в микроэлектронике в качестве подложек для нанесения тонких пленок и интегральных микросхем широко используют аморфные подложки из чистого оксида кремния SiO_2 . Такие подложки имеют очень низкий коэффициент линейного расширения, высокую стойкость к тепловым импульсам и химическую стойкость. Кроме того, граница раздела Si/SiO_2 считается важным элементом в устройствах металл–оксид–полупроводник. Таким образом, для разработки современных нанoeлектронных устройств становится важным качественное моделирование аморфной системы SiO_2 на атомном уровне.

Получение прямых данных о деталях атомного строения аморфных систем требует проведения дорогостоящих и ресурсоёмких исследований. Альтернативой может служить сочетание доступных экспериментальных данных с изучением структуры стекол методами молекулярной динамики. Однако, для моделирования системы в пространственных и временных масштабах, представляющих интерес для инженерных приложений (несколько сотен тысяч частиц во временном интервале порядка наносекунд), возможно использование только классической молекулярной динамики с эмпирическими потенциалами межчастичного взаимодействия, параметры которых выбираются на основе доступных экспериментальных данных. Однако, следует иметь в виду, что вязкость и температура стеклования кварцевого стекла существенно зависят от исходных материалов, способа производства, состава и количества примесей [1, с. 1-3].

К настоящему времени для анализа структур SiO_2 использовался целый ряд потенциалов, которые позволяют рассчитать структурные свойства различных полиморфных модификаций кварца в неплохом согласии с экспериментальными данными и результатами *ab initio* расчетов. Потенциальная энергия системы представляется в виде суммы слагаемых,

описывающих электростатическое взаимодействие и взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Как правило, первое слагаемое рассчитывается в приближении кулоновского взаимодействия точечных зарядов, центрированных на атомах. Для описания взаимодействия Ван-дер-Ваальса используются как парные потенциалы [2, с. 521-523; 3, с. 5262-5264; 4, с. 1955-1957; 5, с. 47-49; 6, с. 11781-11783], так и трехчастичные потенциалы Стилинджера-Вебера и Вашишты [8, с. 12199-12200; 9, с. 225]. Поскольку в дальнейшем мы планируем изучать процессы нанесения пленочных покрытий для моделей толщиной до 100 нм, содержащих несколько миллионов атомов, то сложные трехчастичные потенциалы не могут использоваться по причине высокой вычислительной затратности.

Наиболее популярный двухчастичный потенциал BKS (Van Beest, Kramer, van Santen [4, с. 1955-1957]), в котором взаимодействие Ван-дер-Ваальса описывается потенциалом Букингема, обладает существенным недостатком, препятствующим его использованию для моделирования процессов напыления тонких пленок на поверхность кварцевого стекла. Недостаток состоит в том, что при малых расстояниях потенциал Букингема имеет нефизическое поведение, связанное с резким возрастанием слагаемого, обратно пропорционального шестой степени расстояния. Экспоненциальный член не может компенсировать этот рост, в результате чего потенциал имеет нефизическую область притяжения на малых расстояниях между частицами [10, с. 1250-1251]. Поскольку при моделировании напыления столкновения между частицами достаточно часто приводят к такому сближению, то может наблюдаться артефакт взаимного захвата частиц, искажающий результаты моделирования.

По вышеуказанным причинам, в данной работе для моделирования структуры диоксида кремния использовался потенциал Терсоффа [7, с. 335]. Данный потенциал, несмотря на сильно завышенную точку плавления, достаточно хорошо описывает как кристаллические, так и жидкие и аморфные фазы. Кроме того, он применим для крупномасштабных вычислений ввиду отсутствия необходимости в дальнедействующих кулоновских вычислениях, а результаты расчетов структурных параметров аморфного кварца находятся в неплохом согласии с *ab initio* расчетами. В потенциале Терсоффа сила взаимодействия меняется в зависимости от локальной среды и определяется порядком связи. Она обратно пропорциональна числу связей и углам связи между тройками атомов. Функция усечения, используемая для подсчета количества соседних частиц и определяющая радиус взаимодействия пары атомов, включает расстояния, несколько большие, чем расстояний между

первой и второй соседней частицей. Используемые ограничения на подсчет количества соседних частиц также увеличивают скорость вычислений ввиду налагаемых ограничений на вычисления потенциальной энергии взаимодействия атомов.

Цель данной статьи заключается в подборе методики моделирования аморфного кремнезема (выборе начальных условий, скоростей нагрева и охлаждения, температуры нагрева) для получения модели, согласующейся с экспериментальными данными. Помимо того, мы также проанализировали воспроизведенные в рамках используемого потенциала структурные параметры взятого в качестве начального состояния низкотемпературного (альфа-) кварца.

Методика моделирования.

Функциональная форма потенциала Терсоффа [7, с. 335], описывающая взаимодействие между i и j частицей, имеет вид:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}; \quad (1)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})]; \quad (2)$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij}e^{-\lambda_{ij}r_{ij}}; \quad (3)$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{ij}e^{-\mu_{ij}r_{ij}}; \quad (4)$$

$$f_c = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right), & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij}; \end{cases} \quad (5)$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} \left(1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i}\right)^{-1/2n_i} \quad (6)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}); \quad (7)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + c_i^2/d_i^2 - c_i^2/[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2]; \quad (8)$$

$$\lambda_{ij} = (\lambda_i + \lambda_j)/2, \quad \mu_{ij} = (\mu_i + \mu_j)/2; \quad (9)$$

$$A_{ij} = (A_i + A_j)^{1/2}, \quad B_{ij} = (B_i + B_j)^{1/2}; \quad (10)$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}, \quad S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2} \quad (11)$$

Где r_{ij} – расстояние между взаимодействующими атомами; θ_{ijk} – валентный угол между связями ij и ik ; μ , λ , A , B , n – параметры парного взаимодействия, определенные для каждого типа атомов; β , c , d , h , ζ – параметры порядка связи, определяемые для каждой комбинации трех атомов и зависящие от координации центрального атома; R , S – параметры функции усечения; f_c – функция усечения, определяющая радиус взаимодействия пары

атомов; b_{ij} – функция порядков связи, зависящая от координации атомов i и j ; f_R и f_A – функции, описывающие отталкивание и притяжение взаимодействующих атомов соответственно.

Параметр χ_{ij} , используемый в (6), учитывает перенос заряда между атомами кислорода и кремния. В нашей модели предполагается, что $\chi_{ij} = \chi_{ji}$, $\chi_{ii} = 1$. Коэффициент ω_{ik} в (7) в некоторых случаях устанавливается отличным от единицы для лучшей подгонки параметров, однако в этой работе $\omega_{ik} = 1$.

Используемые значения параметров приведены в таблице 1. Параметры β , n , c , d , h и $\chi_{\text{Si-O}}$ безразмерны.

Таблица 1

**Параметризация потенциала Терсоффа
для кремнекислородных структур**

	Si	O		Si	O
$A, \text{эВ}$	$1.8308 \cdot 10^3$	$1.88255 \cdot 10^3$	β	$1.1000 \cdot 10^{-6}$	$1.16320 \cdot 10^{-7}$
$B, \text{эВ}$	$4.7118 \cdot 10^2$	$2.18787 \cdot 10^2$	n	$7.8734 \cdot 10^{-1}$	1.04968
$\lambda, \text{\AA}^{-1}$	2.4799	4.17108	c	$1.0039 \cdot 10^5$	$6.46921 \cdot 10^4$
$\mu, \text{\AA}^{-1}$	1.7322	2.35692	d	$1.6217 \cdot 10^1$	4.11127
$R, \text{\AA}$	2.5	1.7	h	$-5.9825 \cdot 10^{-1}$	$-8.45922 \cdot 10^{-1}$
$S, \text{\AA}$	2.8	2.0	$\chi_{\text{Si-O}}$	1.17945	

МД-расчеты проводились с использованием кода LAMMPS (Sandia National Labs, US). Уравнения движения интегрировались с помощью алгоритма Верле с временным шагом в 1 фемтосекунду. Размер системы составлял более тысячи атомов, расчеты проводились при атмосферном давлении. На протяжении всех этапов моделирования использовался термостат Нозе-Гувера в изотермически-изобарической форме.

Модель аморфного кварца была получена методом закалки из высокотемпературного расплава. В качестве начальной структуры использовалась структура α -кварца, представляющая собой ячейку моделирования с периодическими граничными условиями, включающую 125 элементарных ячеек. Общее число частиц составляло 1125 атомов (375 атома кремния и 750 атомов кислорода).

В процессе получения аморфного кварца начальная структура нагревалась со скоростью 1 К/пс со 100 К до полного плавления при температуре 5000 К, выдерживалась 1 нс при достижении высшей температурной точки и охлаждалась со скоростью 10^2 К/пс до начальной температуры.

Для определения равновесных параметров в ходе циклов нагрева-охлаждения производились выдержки в течение 100 пс при каждом изменении температуры на 100 К. Также время первой 100 К и последней 100 К выдержки при процедуре закалки было увеличено и составляло 1 нс.

Для более точного определения коэффициента теплового расширения кристаллической структуры при нагреве до 1000 К выдержки выполнялись каждые 25 К и составляли 1 нс. Исследование теплового расширения аморфной модели производилось аналогичным образом: полученная по результатам закалки структура повторно нагревалась до 1000 К с выполнением 1 нс выдержек каждые 25 К.

Параметры элементарной ячейки начальной структуры, приведенные в таблице 2, были получены при варьировании объема, выполненного посредством используемого вычислительного пакета. Указанные в таблице данные рассчитаны для атмосферного давления.

Таблица 2

Параметры начальной структуры α -кварца

	моделирование	эксперимент [7, с. 336]
$a, \text{\AA}$	5.0820	4.9160
$c, \text{\AA}$	5.5277	5.4054
c/a	1.0877	1.0996
$\rho, \text{г/см}^3$	2.4209	2.6458

Результаты моделирования.

Кривая нагрева структуры представлена на рис. 1. В области 425-475 К наблюдается увеличение плотности кристаллической фазы. Данный скачок плотности не находит экспериментальных подтверждений, поскольку температура ближайшего фазового перехода, согласно *ab initio* расчетам, составляет 866-886 К [11, с. 4], что сильно выше установленных температур. Такое поведение системы связано с особенностями используемого потенциала, имеющего эмпирический характер.

Плавление кристаллической структуры, по результатам моделирования, происходит при 3800-4000 К и сопровождается резким снижением плотности. Плотность расплава, определенная при 5000 К, составляет 2.13 г/см^3 , что неплохо согласуется с данными для жидкого кварцевого стекла 2.17 г/см^3 [12, с. 332].

Плотность структуры, полученной по результатам охлаждения высокотемпературного расплава до 100 К, составляет 2.21 г/см^3 , что находится в отличном согласии с экспериментальным значением плотности кварцевого стекла 2.20 г/см^3 [12, с. 331].

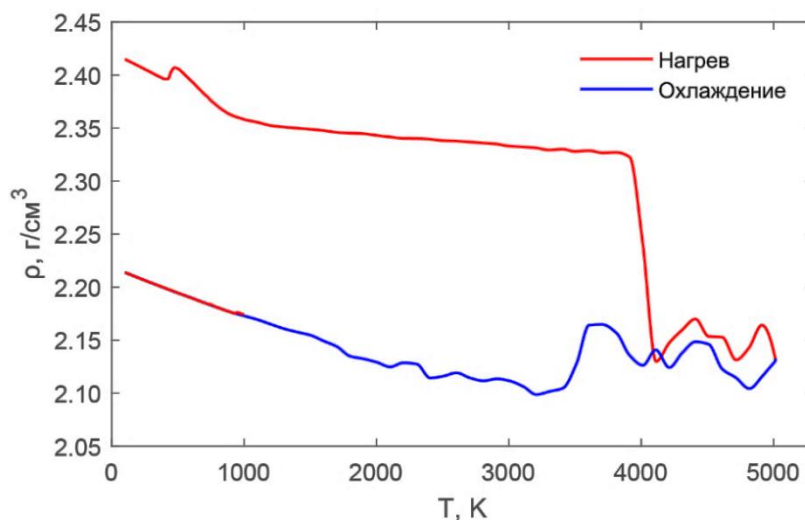


Рис. 1. Изменение плотности SiO_2 в процессе моделирования

Рис. 2 содержит сравнение функций радиального распределения полученной методом закалки структуры с данными эксперимента по дифракции нейтронов на образцах кварцевого стекла [14, с. 1348; 15 с. 3] для различных температур.

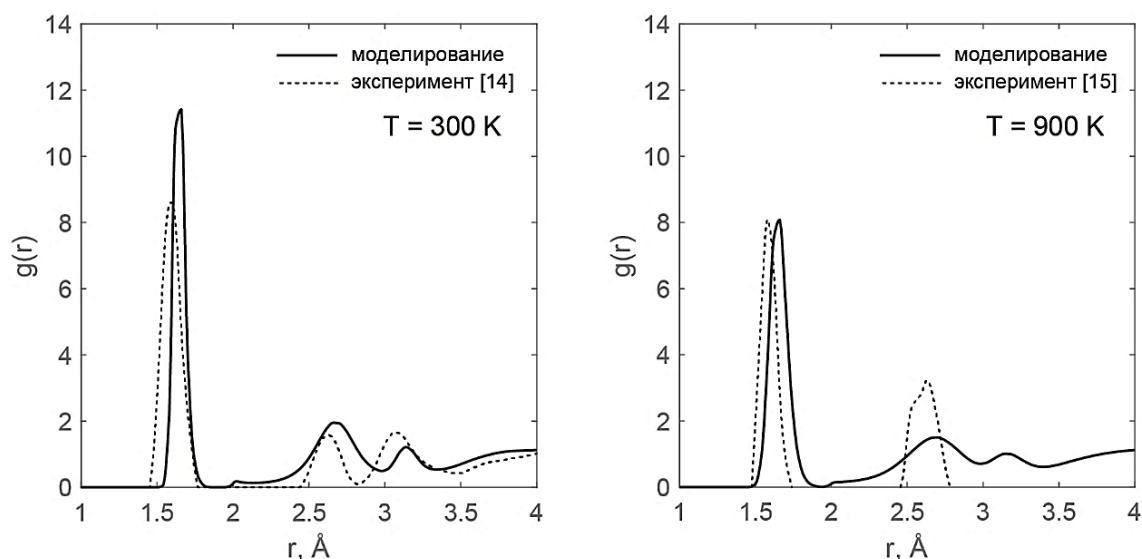


Рис. 2. Сравнение функций радиального распределения полученной аморфной фазы с экспериментальными данными по дифракции нейтронов на образцах плавленого кварца для различных температур

В таблице 3 приведены значения параметров связи полученных в процессе моделирования структур: низкотемпературного (100 К) α -кварца и аморфной (100 К) модификации. В случае α -кварца для ряда параметров было взято среднее значение экспериментальных данных.

Таблица 3

**Сравнение значений параметров связи моделей кварца
с экспериментальными данными**

	α -кварц		аморфный SiO ₂	
	мод.	эксп. [16, с. 923]	мод.	эксп.
Si-O, Å	1.6382	< 1.6092 >	1.6482	1.608 [17, с. 142]
O-O, Å	2.6748	< 2.6263 >	2.6823	2.626 [17, с. 142]
Si-Si, Å	3.1491	3.0585	3.1343	3.080 [19, с. 129]
$\alpha(O-Si-O)$, °	109.5	< 109.4 >	108.9	109.7 [17, с. 142]
$\alpha(Si-O-Si)$, °	147.9	143.7	144.2	144.0 [18, с. 171]

Сравнивая структурные параметры полученной модели аморфного кварца с экспериментальными данными, можно сделать вывод, что потенциал Терсоффа при выбранной методике моделирования хорошо воспроизводит аморфную фазу кремнезема. В частности, в хорошем согласии находятся величины углов связи. Длины связей же больше экспериментальных приблизительно на 0.05 Å, что также наблюдается на функциях радиального распределения рис. 2 в виде небольшого сдвига пиков функций относительно экспериментальных данных.

Значения тепловых коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) моделируемых структур приведены в таблице 4. Данные таблицы содержат усредненные значения коэффициентов, рассчитанных для α -кварца до нефизического скачка плотности в диапазоне 425-475 К и для аморфного кварца в диапазоне 100-1000 К.

Таблица 4

Усредненные значения ТКЛР моделируемых структур

	α , K ⁻¹	
	моделирование	эксперимент
α -кварц	$6.90 \cdot 10^{-6}$ (a)	$2.97 \cdot 10^{-6}$ [21, с. 227]
	$1.23 \cdot 10^{-5}$ (c)	
аморфный кварц	$7.07 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-7}$ [20, с. 55]

В случае аморфного кварца численная несогласованность коэффициентов объясняется тем, что полученная модель является локальной и относится к

микроструктурному образованию, тогда как тепловой коэффициент линейного расширения, измеренный методами дилатометрии, является макроскопическим. Низкое значение дилатометрического ТКЛР связано с наличием в макроструктуре структурных особенностей, которые с ростом температуры могут сокращаться, компенсируя более высокие значения локальных ТКЛР [15, с. 8].

Численное несоответствие локального и макроскопического ТКЛР наблюдается также и в случае теплового расширения кристаллического кварца. Отчасти это может объясняться тем, что анизотропия теплового расширения кристаллических моделей выше реальных значений, и в одном из направлений упрочнение кристалла происходит значительно быстрее.

Заключение.

В рамках настоящей работы по результатам подобранной методики моделирования с использованием многочастичного потенциала Терсоффа воспроизведена структура α -кварца и получена структура аморфного кварца. Структурные параметры моделируемого кристаллического кварца достаточно близки к экспериментальным значениям. Плотность, функция радиального распределения и структурные параметры моделируемого стеклообразного кремния находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Nascimento, H.H. dos S., Nascimento M.L.F. *Identifying silica types using viscosity data and principal component analysis // Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (2021), V.157, 110177. doi:10.1016/j.jpcs.2021.110177.
2. Grigoriev, F. V. (2015). *Force fields for molecular dynamics simulation of the deposition of a silicon dioxide film. Moscow University Physics Bulletin*, 70(6), 521–526. doi:10.3103/s0027134915060107
3. Stillinger, F. H., & Weber, T. A. (1985). *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. Physical Review B*, 31(8), 5262–5271. doi:10.1103/physrevb.31.5262.
4. Van Beest, B. W. H., Kramer, G. J., & van Santen, R. A. (1990). *Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. Physical Review Letters*, 64(16), 1955–1958. doi:10.1103/physrevlett.64.1955.
5. De Boer, K., Jansen, A. P. J., & van Santen, R. A. (1994). *Ab initio approach to the development of interatomic potentials for the shell model of silica*

polymorphs. Chemical Physics Letters, 223(1-2), 46–53. doi:10.1016/0009-2614(94)00406-4.

6. Pedone, A., Malavasi, G., Menziani, M. C., Cormack, A. N., & Segre, U. (2006). *A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses. The Journal of Physical Chemistry B*, 110(24), 11780–11795. doi:10.1021/jp0611018.

7. Shinji Munetoh, Teruaki Motooka, Koji Moriguchi, Akira Shintani. *Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization // Computational Materials Science* 39, (2007), 334–339.

8. Vashishta, P., Kalia, R. K., Rino, J. P., & Ebbsjö, I. (1990). *Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations. Physical Review B*, 41(17), 12197–12209. doi:10.1103/physrevb.41.12197.

9. Takada, A., Richet, P., Catlow, C. R. A., & Price, G. D. (2004). *Molecular dynamics simulations of vitreous silica structures. Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346, 224–229. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.

10. Guillot, B., & Sator, N. (2007). *A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5), 1249–1265. doi:10.1016/j.gca.2006.11.015.

11. Xie, X., Cheng, Y., Wu, K., & Xiao, B. (2012). *Study on α - β quartz phase transition and its effect on dielectric properties. Journal of Applied Physics*, 111(10), 104116. doi:10.1063/1.4722217.

12. П. В. Тягельский, С. В. Станкус, Термические свойства кварцевого стекла в интервале температур 1200–2375 К, ТВТ, 1996, том 34, выпуск 2, с.331–333.

13. Demuth, T., Jeanvoine, Y., Hafner, J., & Ángyán, J. G. (1999). *Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(19), 3833–3874. doi:10.1088/0953-8984/11/19/306.

14. Neuefeind, J., & Liss, K.-D. (1996). *Bond angle distribution in amorphous Germania and Silica. Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 100(8), 1341–1349. doi:10.1002/bbpc.19961000812.

15. Shi, Y., Ma, D., Song, A. P., Wheaton, B., Bauchy, M., & Elliott, S. R. (2019). *Structural evolution of fused silica below the glass-transition temperature revealed by in-situ neutron total scattering. Journal of Non-Crystalline Solids*, 119760. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.119760.

16. Levien, L., Prewitt, C.T., & Weidner, D.J. (1980). *Structure and elastic properties of quartz at pressure. American Mineralogist*, 65, 920-930.

17. Wright, A. C. (1990). *Diffraction studies of glass structure. Journal of Non-Crystalline Solids*, 123(1-3), 129–148. doi:10.1016/0022-3093(90)90779-1.
18. Mozzi, R. L., & Warren, B. E. (1969). *The structure of vitreous silica. Journal of Applied Crystallography*, 2(4), 164–172. doi:10.1107/s0021889869006868.
19. Jonhson, P.A.V., Wright A.C., & Sinclair R.N. (1983). *Neutron scattering from vitreous silica. Journal of Non-Crystalline Solids*, 58, 109-130.
20. Oishi, J., & Kimura, T. (1969). *Thermal Expansion of Fused Quartz. Metrologia*, 5(2), 50–55. doi:10.1088/0026-1394/5/2/004.
21. Watanabe, H., Yamada, N., & Okaji, M. (2004). *Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicon from 293 to 1000 K. International Journal of Thermophysics*, 25(1), 221–236. doi:10.1023/b:ijot.0000022336.83719.43.

© П.И. Черновол, 2022