

УДК 539.234; 538.945+530.145

А.В. МОЖАЕВ, Э.Ю. БУЧИН<sup>1</sup>, А.В. ПРОКАЗНИКОВ<sup>1</sup>**ДИНАМИЧЕСКАЯ ТРЕХМЕРНАЯ МОДЕЛЬ  
ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОКЛАСТЕРОВ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ****Введение**

В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям структур с пониженной размерностью, проявляющих ряд необычных свойств, которыми не обладал исходный материал. Простейшими возможностями создания такого рода структур с пониженной размерностью являются анодирование полупроводника в режиме порообразования или его химическая обработка в специальных составах, приводящие к формированию пористого пространства, которое включает в себя кластеры квантовых размеров. Подобная модификация пространственно-структурных характеристик приводит к существенным изменениям физико-химических свойств исходного материала. В дальнейшем в сформированную пористую структуру как в матрицу может быть осажден металл из соответствующего раствора. Процессы формирования структур пониженной размерности тесным образом переплетаются с явлениями, описываемыми случайными блужданиями различных физических объектов. Явления случайного блуждания в трехмерном пространстве, когда частицы формируют кластеры в определенных местах, представляют интерес как с точки зрения изучения общих свойств образования кластеров, так и в плане практического применения.

Интересной является также задача, когда помимо случайного блуждания имеет место движение в выделенном направлении, обусловленное приложенным внешним полем. В частности, подобная ситуация имеет место при формировании как кластеров, так и сплошных слоев путем осаждения металлов из растворов соответствующих солей. Осаждение может проводиться как с целью создания кластеров различных размеров, при этом осаждение может производиться в специальную, пористую матрицу, так и с целью создания пленок разной толщины. В зависимости от условий осажде-

<sup>1</sup> Ярославский филиал физико-технологического института.

ния происходят различные процессы, определяющие свойства сформированных систем.

Как показывает эксперимент, кристаллические свойства кластеров зависят от условий их осаждения [1, 2], поэтому вызывает интерес более детальное изучение воздействия на свойства металлических кластеров различных параметров, обуславливающих рост структур. Подобный интерес в настоящее время диктуется, прежде всего, стремлением создать объекты нанометровых размеров с заданными свойствами. Следует отметить, что физические закономерности, проявляющиеся на этих масштабах, отличаются от закономерностей для макрообъектов.

## 1. Постановка задачи и теоретическая модель

В настоящей работе изучается трехмерный случай задачи формирования кластеров в потенциальных полях для плоского случая, рассмотренный нами ранее в работе [3, 4]. Движение частиц в поле случайных скоростей управляется также внешним полем. Движение подобной частицы описывается системой обыкновенных уравнений [5]:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{U}(\vec{r}, t), \quad \vec{r}(t_0) = \vec{r}_0, \quad (1)$$

где  $\vec{U}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0(\vec{r}, t) + \vec{u}(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{u}_0(\vec{r}, t)$  – детерминированная составляющая поля скоростей, а  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  случайная составляющая поля скоростей. Вблизи границ движения образуются места скопления поступающих сюда частиц, которые собираются в кластеры. В случае преобладания случайной составляющей форма кластера имеет фрактальную структуру и зависит от ряда параметров, например, от типа сетки, по которой происходит блуждание, вероятности прилипания частицы к кластеру и других. При наличии внешних полей имеется возможность влиять на случайное движение частиц с целью управления формой образующихся кластеров [3, 4]. Определенный интерес представляет проблема влияния граничных условий на формируемые кластеры.

Компьютерное моделирование позволяет решить определенный круг задач, характеризующихся наличием стохастической составляющей, решение которых не представляется возможным иными способами. Эти задачи касаются, прежде всего, проблем, когда могут быть сформулированы локальные правила, а глобальные свойства могут быть получены либо усреднением по ансамблю, либо посредством определения особого вида характеристик (например, вычислением фрактальных размерностей [6]).

В данной работе изучаются закономерности формирования трехмерных кластеров в глубине трехмерного кристалла, представленного в виде параллелепипеда, которые растут от плоской грани в глубь кристалла. Область внутри параллелепипеда покрыта кубической сеткой, по которой движутся частицы, имеющие стохастическую компоненту в распределении скоростей, а также компоненту, определяемую детерминированным распределением потенциальных полей. Граничные условия на верхней грани параллелепипе-

да, моделирующего трехмерный кристалл, связаны с протеканием адсорбционных процессов и определенных химических реакций, как это излагалось в работах [7, 8]. В [7, 8] явления на поверхности кристалла, помещенного в активную среду, исследовались посредством модели вероятностных клеточных автоматов [9]. Подобная ситуация происходит в физико-химических процессах, сопровождающих анодирование, электроосаждение, адсорбцию и др. [10]. По сравнению с моделью, рассмотренной в [7, 8], в настоящей работе добавлено четвертое состояние элементарной ячейки («клетки»), которое может принимать «клетка», определяющее либо окисление «клетки», либо вступление ее в определенную химическую реакцию перед процессом формирования кластера. Другим дополнительным процессом, включенным в настоящую модель, является приход положительно заряженной дырки из глубины кристалла в соответствии с моделью, рассмотренной в работах [3, 4]. Таким образом, в настоящей работе разработана трехмерная дискретная модель, объединяющая результаты предыдущих компьютерных моделей [3, 4, 7, 8].

Как показывают оценки длины свободного пробега дырки, ее величина, обусловленная подвижностью дырки во внешнем электрическом поле, находится в пределах 0,12–1,2 нм для полей порядка 10–100 В. За счет диффузионного движения дырка проходит расстояния порядка толщины кремниевой пластины 0,5 мм за времена порядка  $10^{-4}$  с. Если принять во внимание возможное участие ионов фтора  $F^-$  в электрохимических реакциях растворения кремния (см. например [11]), то оценки времени жизни иона фтора в потенциальной яме глубиной порядка 0,7 эВ в отсутствие внешнего поля приводят к величине порядка 0,5 с. Приложение внешнего потенциала резко уменьшает время нахождения иона фтора в потенциальной яме и составляет порядка  $7,2 \cdot 10^{-2}$  с для приложенной внешней разности потенциалов 5 В и  $2 \cdot 10^{-9}$  с для разности потенциалов 50 В.

Как свидетельствуют экспериментальные данные, для условий формирования пористого пространства, реализованных в работе [12], когда в ходе анодирования производилось непрерывное освещение образца кремния с обратной стороны интенсивным инфракрасным излучением, время удаления одного атома кремния из кристаллической матрицы в раствор составляло  $\sim 10^{-10}$  с, что является весьма высоким значением. Ввиду того что кремний является прозрачным для инфракрасного диапазона излучения, генерация неравновесных дырок производилась внутри объема кремниевого кристалла. Темп реакций порообразования лимитировался в [12] только вступлением кремния в химические реакции растворения. В нашем случае подсветка с целью генерации дырок, необходимых для участия в электрохимических реакциях, производилась лампой накаливания большой мощности (порядка 250 Вт), так что генерация дырок и их доставка к поверхности лимитировали протекание электрохимических реакций.

Постановка компьютерной задачи трехмерного моделирования состоит в следующем. Рассматривается трехмерный кристалл в виде параллелепипеда. Верхняя грань находится в контакте с активной средой (при анодировании – это электролит, в случае сенсоров – это газовая среда и др.), так что на ее поверхности происходит адсорбция (десорбция) активных молекул (атомов), их зарядка и вступление в химическую реакцию. Из глубины кри-

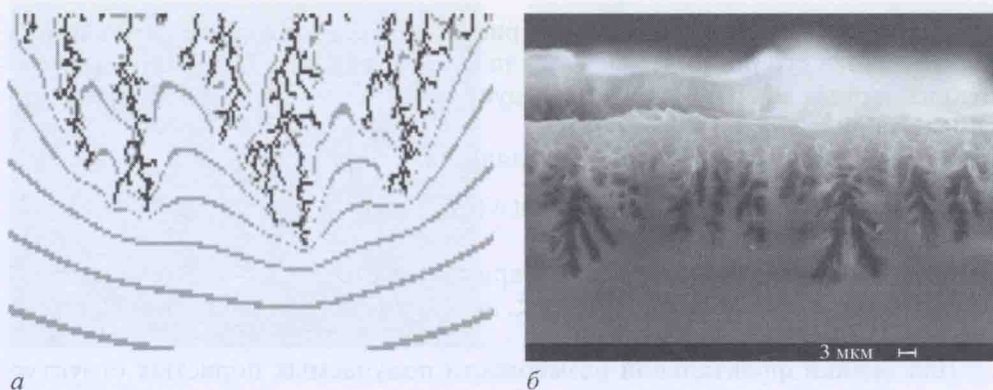
сталла под действием приложенного потенциала приходит дырка (либо другой реагент, например ион фтора, см. [11]). Ее движение описывается случайным блужданием в потенциальном поле. Вероятность перехода в соседнее состояние зависит от распределения электрического потенциала внутри кристалла. Рассматривались различные модели, в которых вероятности переходов в соседние состояния либо активационно связаны со значением потенциала, что реализует прыжковый тип проводимости, либо вероятность моделируется значением потенциала в ближайших точках, как это было сделано в работах [3, 4]. Приход дырки к поверхности в совокупности с нахождением клетки на поверхности кристалла в определенном состоянии приводит к переходу соответствующей ячейки кристалла в конечное (неизменяемое) состояние, приписываемое кластеру. Например, при формировании пористого пространства кластером является образующаяся пора, так что принадлежность ячейки поре означает наличие пустого пространства в данном месте исходного параллелепипеда, моделирующего исходный кристалл.

Распределение прикладываемой разности потенциалов учитывается при вычислении перехода дырки (реагента) из текущего состояния в последующее, причем, чем выше разность потенциалов, тем больше вероятность перехода между соответствующими состояниями. С ростом кластера, заполненного в ходе реального анодирования проводящим электролитом, увеличивается влияние электрического поля растущего кластера на окружение. Это влияние рассчитывается путем суммирования вкладов отдельных элементарных кубических ячеек, для которых вклад рассчитывается согласно закону Кулона.

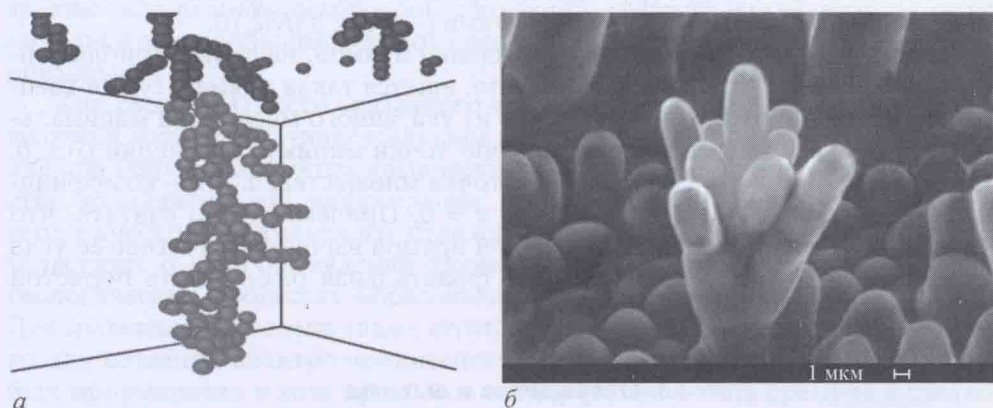
Ввиду нестационарности задачи постоянно изменялась конфигурация порового пространства, которое заполнено проводящим электролитом, поэтому производился перерасчет распределения зарядов на границе электролит-полупроводник, а затем и новый расчет распределения потенциала. Таким образом, моделировалось решение нестационарной трехмерной задачи, точное решение которой аналитически не представляется возможным.

## 2. Основные результаты

На рис. 1, *а* представлена структура плоского кластера и распределение потенциала в виде эквипотенциальных линий, учитывающее как внешний приложенный потенциал, так и потенциал, создаваемый формирующимися кластерами. Рис. 1, *б* демонстрирует поперечный срез экспериментально полученной структуры пористого кремния, сформированного путем анодирования кремниевой пластины в растворах плавиковой кислоты. В результате проведенного компьютерного моделирования на основе разработанного пакета программ в трехмерном случае при определенных значениях соответствующих параметров были получены структуры, представленные на рис. 2, *а*. Для сравнения на рис. 2, *б* представлены специальным образом экспериментально полученные структуры. Для их получения в матрицу пористого кремния, сформированного путем анодирования кремния в раство-



**Рис. 1.** Двумерная кластерная структура и распределение потенциала в виде эквипотенциальных линий, полученные компьютерным моделированием (а) и поперечный срез экспериментально полученной структуры пористого кремния, сформированной путем анодирования кремниевой пластины в растворе плавиковой кислоты (б)



**Рис. 2.** Структура трехмерного кластера, полученного в результате компьютерного моделирования (а) и трехмерная структура, полученная по специальной технологии осаждения металла в пористые кластеры и последующего травливания кремниевой матрицы (б)

Черные сферические структуры (а) отражают строение кластера вблизи начала его роста, серые – вдали от начала роста

рах плавиковой кислоты, внедрялся никель посредством осаждения из раствора по технологии, аналогичной описанной в работе [13]. Следует отметить, что в предложенной технологии заполнения пор никелем он не полностью проникал в поры, так что структура, изображенная на рис. 2, а, представляет собой только частично заполненные никелем поры вблизи отверстий на поверхности. Сама кремниевая подложка удалялась после заполнения пористого пространства никелем посредством растворения ее в растворе едкого калия при нагревании. Результат подобной технологии представлен на рис. 2, б, причем следует отметить, что сами поры формировались сверху вниз, т.е. рис. 2, б для сравнения с рис. 2, а должен быть повернут на 180°.

Черные сферические структуры на рис. 2, а отражают строение кластера вблизи начала его роста, серые – вдали от начала роста. Структуру, состоящую из черных сфер на рис. 2, а, следует сравнить со структурой, представленной на рис. 2, б.

Фрактальная размерность вычислялась по формуле [6]:

$$D = - \lim_{\xi \rightarrow 0} (\ln(N(\xi)) / \ln(\xi)), \quad (2)$$

где  $\xi$  – диаметр шаров, которыми покрывается структура,  $N(\xi)$  – минимальное количество шаров с диаметром  $\xi$ , необходимых для покрытия измеряемой структуры.

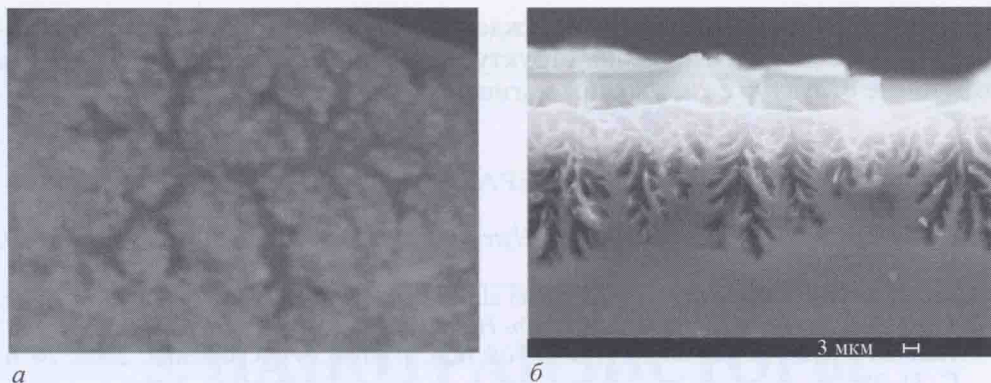
Для оценки фрактальной размерности получаемых пористых структур применяется метод, состоящий из двух частей.

Первая часть состоит в последовательном вычислении пар величин  $\ln(\xi)$  и  $\ln(N(\xi))$  для разных  $\xi$ . В качестве начального  $\xi$  берется половина длины максимального из ребер параллелепипеда –  $\xi_0$ . Остальные  $\xi$  определяются по формуле  $\xi_{i+1} = \xi_i/2$ . Уменьшение  $\xi$  происходит до тех пор, пока оно не станет меньшим либо равным ребру клетки параллелепипеда. Таким образом, получается множество точек с координатами  $(-\ln(\xi_i), \ln(N(\xi_i)))$ .

Вторая часть заключается в нахождении прямой, наиболее приближенной к этому множеству точек. А именно, ищется такая прямая, сумма квадратов расстояний от которой до точек из указанного множества минимальна. Этот процесс сводится к нахождению точки минимума функции  $G(a, b, c) = \sum (a \cdot x_i + b \cdot y_i + c)^2$ , где  $(x_i, y_i)$  –  $i$ -я точка множества,  $a, b, c$  – коэффициенты искомой прямой:  $a \cdot x + b \cdot y + c = 0$ . Причем, можно считать, что  $a^2 + b^2 = 1$ . После нахождения указанной прямой вычисляем тангенс ее угла наклона – это и будет приближенная фрактальная размерность пористой структуры.

### 3. Обсуждение и выводы

Задачи, связанные со случайным блужданием частиц по сетке, имеют достаточно общий характер и охватывают широкий спектр физических, химических и математических проблем. Отметим, что важным аспектом настоящего исследования является использование при решении данной проблемы алгоритмов управления динамическими структурами данных, создание которых, вообще говоря, является актуальной задачей программных разработок в настоящее время (см., например, работу [14]). Модель случайных блужданий встречается, например, в задаче оптимального управления одним стеком в двухуровневой памяти [14]. Актуальность подобных задач диктуется потребностью современной электронной индустрии программного и аппаратного обеспечения, особенно для мобильных устройств с ограниченным ресурсом памяти. Задача, связанная с блужданием по трехмерной решетке, возникает в задаче о распределении  $m$  единиц памяти по трем стекам, двум из которых, растущих навстречу друг другу, отведено  $s$  единиц памяти, а третьему стеку отведено, соответственно,  $m - s$  единиц. Как отмечалось в работе [15], стохастические методы могут конкурировать с детерминированными численными методами при решении широкого круга задач. С точки



**Рис. 3.** Двумерная кластерная структура, сформированная в геологическом отложении в процессе кристаллизации породы (а), и поперечный скол структуры пористого кремния, сформированной при анодировании кремниевой пластины в растворе плавиковой кислоты (б)

зрения теории информационной сложности стохастические методы оптимальны и дают больший порядок сходимости, чем оптимальные детерминированные [15].

Как следует из всего сказанного выше, алгоритм случайных блужданий является достаточно универсальным алгоритмом, имеющим базовое значение для широкого спектра физических и математических проблем. В качестве дополнительной иллюстрации этого утверждения приведем снимок геологического окаменелого отложения, который с очевидностью свидетельствует о наличии явлений формирования стохастических кластеров в геологических процессах образования кристаллизованных пород (рис. 3). Для сравнения приведена также структура пористого кремния, используемого для создания электролюминесцентных ячеек и сенсоров [16], который был сформирован в ходе процессов анодирования  $n$ -типа кремния в растворе плавиковой кислоты.

### Заключение

В настоящей работе разработана динамическая дискретная компьютерная модель многостадийных процессов формирования трехмерного пористого пространства в полупроводниковых кристаллах при анодировании в химически активных средах. Создан пакет программ, осуществляющих компьютерное трехмерное моделирование процессов образования кластеров в глубине полупроводниковых кристаллов с учетом процессов, происходящих на поверхности, а также химических реакций, сопровождающих явления порообразования. Максимальная фрактальная размерность пористых структур, сформированных на основании разработанного алгоритма в рамках предложенной модели, составляла 2,68.

Результаты работы могут быть использованы при анализе эффектов анизотропного травления, приводящего к формированию кластеров различного размера, в том числе и нанометровых масштабов. В сочетании с раз-

личными технологиями электроосаждения результаты могут найти применение также для изготовления структур с широким диапазоном свойств, в том числе структур с гигантским магнитосопротивлением.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Nallet P., Chassaing E., Walls M.G., Hytch M.J.* // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79, N 9. P. 6884–6889.
2. *Aravamudhan S., Luongo K., Poddar P.* et al. // Appl. Phys. A. 2007. Vol. 83. P. 773–780.
3. *Каплий С.А., Проказников А.В., Рудь Н.А.* // ЖТФ. 2004. Т. 74, вып. 5. С. 6–11.
4. *Каплий С.А., Проказников А.В., Рудь Н.А.* // Изв. вузов. Физика. 2004. № 6. С. 31–38.
5. *Кляцкин В.И., Гурарий Д.* // УФН. 1999. Т. 169, вып. 2. С. 171–207.
6. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
7. *Каплий С.А., Проказников А.В., Рудь Н.А.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып. 14. С. 46–52.
8. *Каплий С., Проказников А.В., Рудь Н.А.* // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 12. С. 1–9.
9. *Ванаг В.К.* // УФН. 1999. Т. 169, вып. 5. С. 481–505.
10. *Пьетронеро Л., Тозатти Э.* Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. 672 с.
11. *Prokaznikov A.V., Svetovoy V.B.* // Phys. Low-Dim. Structures. 2002. Vol. 9/10. P. 65–69.
12. *Lehmann V.* // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. N 10. P. 2836–2843.
13. *Никитчук С.А., Лоханин М.В., Проказников А.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, вып. 12. С. 48–55.
14. *Соколов А.В.* Математические модели и алгоритмы оптимального управления динамическими структурами данных. Автореф. д-ра физ.-мат. наук. СПб., 2006.
15. *Шкарупа Е.В.* // Сиб. мат. журн. 2003. Т. 44, № 5. С. 1163–1182.
16. *Bisi O., Osicini S., Pavesi L.* // Surface. Sci. Repts. 2000. Vol. 38. P. 1–126.