

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОГО  
КРЕМНИЯ НА ОСНОВЕ ВЕРОЯТНОСТНЫХ КЛЕТОЧНЫХ  
АВТОМАТОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента 2 курса 203 группы  
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,  
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»  
факультета nano- и биомедицинских технологий

Кочнева Дениса Олеговича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

Д.В. Терин

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2017

## Введение

Процессы формирования пористого кремния представляют большой интерес для физической науки и нанотехнологий. С одной стороны, это фундаментальное понимание процессов, происходящих при трансформации физических характеристик монокристаллического вещества в свойства той или иной пористой системы. С другой стороны, более точные знания о процессе образования пористого кремния позволят создавать более широкий спектр разнообразных структур, в дальнейшем способных найти самые различные применения.

Одним из средств изучения процессов порообразования в кремнии является компьютерное моделирование. С середины 90 – х годов учеными разных стран (Индия, США, Китай, Россия, Испания, Казахстан) предпринимался ряд попыток по компьютерному моделированию электрохимического метода получения пористого кремния [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Наибольшую распространенность получили модели на основе клеточных автоматов – дискретных динамических систем, представляющих собой совокупность одинаковых клеток, состояния которых определяются состояниями соседних клеток и их собственным состоянием. Наиболее известным примером клеточного автомата является игра «Жизнь» [9]. В этой работе мы постарались систематизировать накопленный опыт, учитывая достоинства и недостатки предыдущих моделей.

Целью данной магистерской работы является разработка модели процесса образования пористого кремния, получаемого методом электрохимического травления, на основе вероятностных клеточных автоматов в среде графического программирования LabVIEW.

Модель процесса образования пористого кремния будет реализована в среде разработки с графическим кодом LabVIEW 8.5. Данная среда является разработкой американской компании National Instruments и зарекомендовала себя как лидер бурно развивающейся отрасли графического

программирования [10]. Она является отличным помощником в моделировании и расчетах для инженеров, ученых и других непрограммистов, профессионально не владеющих стандартным кодом текстовых языков программирования. Программирование в среде LabVIEW осуществляется при помощи графического языка программирования G, разработанного компанией National Instruments в 1986 г. Язык G использует циклы – окна, различные операторы и виртуальные инструменты (англ. virtual instruments), соединяемых между собой виртуальным «проводом» (англ. wire). Столь наглядное графическое представление потока данных и основных структурных элементов позволяет относительно легко создавать и отлаживать программы [11].

В ходе выполнения магистерской работы будут решены следующие задачи:

1. Изучены теоретические модели, объясняющие механизмы образования пористого кремния;
2. Рассмотрена теория и алгоритмы реализации клеточных автоматов;
3. Составлены алгоритмы вероятностных клеточных автоматов, моделирующих процесс образования пористого кремния;
4. Проведено моделирование процессов на поверхности кремния, приводящих к образованию пор в объеме;
5. Реализована трехмерная модель образования пористого кремния;
6. Проведена визуализация всех происходящих процессов;
7. Проведено исследование вычислительных свойств полученной модели.

### **Основное содержание работы**

**Механизмы образования пористого кремния.** Существует два основных метода получения пористого кремния – химическое травление без приложения внешнего электрического поля и анодное электрохимическое травление. Ввиду большей управляемости процесса, контроля *in situ* и

возможности создания более регулярных структур наибольшей популярностью пользуется второй способ.

В процессе получения анодом служит сама кремниевая пластина, помещаемая в электрохимическую ячейку. Ячейка изготавливается из материалов, устойчивых к действию HF, обычно это фторопласт. Основой электролита является плавиковая кислота HF с различными органическими добавками, которые нужны для хорошего смачивания поверхности кремния (обычно используется этиловый C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH или изопропиловый C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O спирты в пропорции 1:1 с HF). В качестве катода важно использовать электрод, материал которого не взаимодействует с HF (как правило, это платина) [12].

Электрохимическое травление осуществляется приложением внешнего электрического поля. В зависимости от целей получения и требований к получаемым структурам травление кремния проводят в одном из трех режимов – гальваностатическом (при постоянном токе), потенциостатическом (при постоянном напряжении) и комбинированном. Управление силой тока и уровнем напряжения позволяет получать широкое многообразие структур, в том числе многослойных сверхрешеток.

**Клеточные автоматы.** Клеточный автомат является дискретной динамической системой и представляет собой совокупность одинаковых клеток, одинаковым образом соединенных между собой. Все клетки образуют, так называемую, решетку клеточного автомата. Решетки могут быть разных типов, отличаясь как по размерности, так и по форме клеток.

Каждая клетка является конечным автоматом, состояния которого определяются состояниями соседних клеток и, возможно, ее собственным состоянием.

Отметим, что в клеточных автоматах, как моделях вычислений, не рассматриваются входные и выходные воздействия. При аппаратной реализации клеточные автоматы обычно называют однородными структурами [13].

Клеточные автоматы в общем случае характеризуются следующими свойствами.

1. Изменения значений всех клеток происходят одновременно после вычисления нового состояния каждой клетки решетки.
2. Решетка однородна. Невозможно отличить никакие два места на решетке по ландшафту.
3. Взаимодействия локальны. Лишь клетки окрестности (как правило, соседние) способны повлиять на данную клетку.
4. Множество состояний клетки конечно.

### **Моделирование процесса образования пористого кремния.**

Изначально моделируется блуждание молекул травителя. При моделировании мы рассматриваем поверхность кремния как двумерную область, поделенную на клетки, которые представляют собой составляющие клеточного автомата.

Клетки соответствуют местам поверхности кремния, к которым будут прикрепляться молекулы внешнего вещества. В нашем случае это будет плавиковая кислота, с помощью которой осуществляется травление кремния. Каждая клетка может находиться в 3 состояниях: без адсорбированной молекулы (состояние 0), с адсорбированной незаряженной молекулой (состояние 1), с адсорбированной заряженной молекулой.

Изначально поверхность кремния не содержит адсорбированных молекул и все клетки находятся в состоянии 0. По правилам клеточного автомата смена клеткой своего состояния зависит от состояний близлежащих клеток. Мы выберем границу радиусом в 2 клетки ( $r=2$ ) [14].

Моделирование окисления поверхности кремния осуществляется с помощью аналогичного двумерного клеточного автомата. При этом разбиение на клетки исследуемой поверхности кремния сохраняется без изменений, а сама клетка может находиться в двух состояниях: не окисленном (0) и окисленном (1). Изначально вся поверхность кремния не окислена. Процесс окисления начинается одновременно с началом процесса

блуждания и происходит в одну сторону (состояния клеток меняются из 0 в 1) без дополнительных условий с постоянной вероятностью  $P_{0id}$ , которая задана изначально.

Процесс зарождения пор на поверхностном слое кремниевой пластины является следствием двух выше описанных процессов: блуждания молекул HF на поверхности кремния и ее окисления.

Для моделирования поверхностного травления разбиение исследуемой области на клетки сохраняется в точности, как в 3.1 и 3.2. Клетки в данном процессе могут находиться в 2 состояниях: непротравленном (0 или белый цвет) и протравленном (1 или черный цвет). Изначально вся поверхность не протравлена. Зарождение поры или, другими словами, переход соответствующей клетки в состояние 1 может произойти только при совпадении двух условий в выше описанных процессах блуждания и окисления: данная клетка окислилась с вероятностью  $P_{0id}$  и содержит адсорбированную заряженную молекулу (перешла в состояние 2 с вероятностью  $P_{12}$ ).

На реальной не идеально ровной поверхности кремния поры, как правило, зарождаются на микроуглублениях, дефектах, механических напряжениях поверхности. Это свойство реализовано в модели введением дополнительной вероятности  $P_{etch}$ , которая является постоянной и задается изначально.

После реализации модели зарождения пор или поверхностного травления следующим этапом будет моделирование процесса травления в глубине кремния или непосредственного образования пор. Для этого мы должны перейти от двумерной плоскости к трехмерному параллелепипеду, который будет представлять собой кремниевый монокристалл. Данный параллелепипед будет поделен на трехмерные ячейки объема, соответствующие по размеру двумерным клеткам поверхности.

Рост поры может происходить в разных направлениях с различной скоростью. Для этого в модели используются разные вероятности, которые

зависят от направления роста и характера существующей поры. Поры часто растут вниз по направлению от поверхности, реже в бок и очень редко вверх. Данная зависимость роста от направления задается параметром модели – множителем вероятности  $M(\text{dir})$ . Таким образом, что вероятность роста поры вбок умножается на число, меньше, чем при росте поры вниз, но больше, чем в случае роста вверх. Данная зависимость направления роста связана с выраженным направлением напряженности приложенного к анодируемой подложке кремния электрического поля, которое направлено по нормали к подложке.

Помимо направления вероятность травления зависит также от формы и характера поры. Физически это объясняется тем, что травление происходит чаще в узких порах, из-за большей напряженности приложенного электрического поля вблизи областей с меньшим радиусом кривизны. Для отражения данного факта в разрабатываемой нами модели нужно рассмотреть клетку, которая потенциально может стать протравленной на данной итерации и оказаться частью существующей на ее границе поры. Назовем данную ячейку тестовой. Далее рассмотрим окрестность этой клетки на наличие в ней протравленных ячеек.

В кубическую окрестность будут входить все ближайšie к тестовой ячейки. Это будет куб, со стороной  $a$ , равной 3 ячейкам, центральной ячейкой которого будет тестовая.

Таким образом, кубическая окрестность будет содержать 26 ячеек. Среди них мы выберем одну из граней, состоящих из 9 клеток, по направлению к существующей поре, со стороны которой осуществляется травление тестовой ячейки. Пусть из этих 9 ячеек будет протравлено  $k$  ячеек (при этом  $k > 0$ , так как тестовая ячейка всегда расположена вплотную к поре). Согласно выше описанным физическим принципам положим что, чем больше  $k$ , тем меньше вероятность роста поры и соответственно протравливания тестовой ячейки. Зависимость вероятности роста от  $k$  задается степенной функцией  $P(k)$ .

Получаемые при определенных параметрах поры очень похожи на структуры, зафиксированные в работе. Сравнение проведено на рисунке 1.

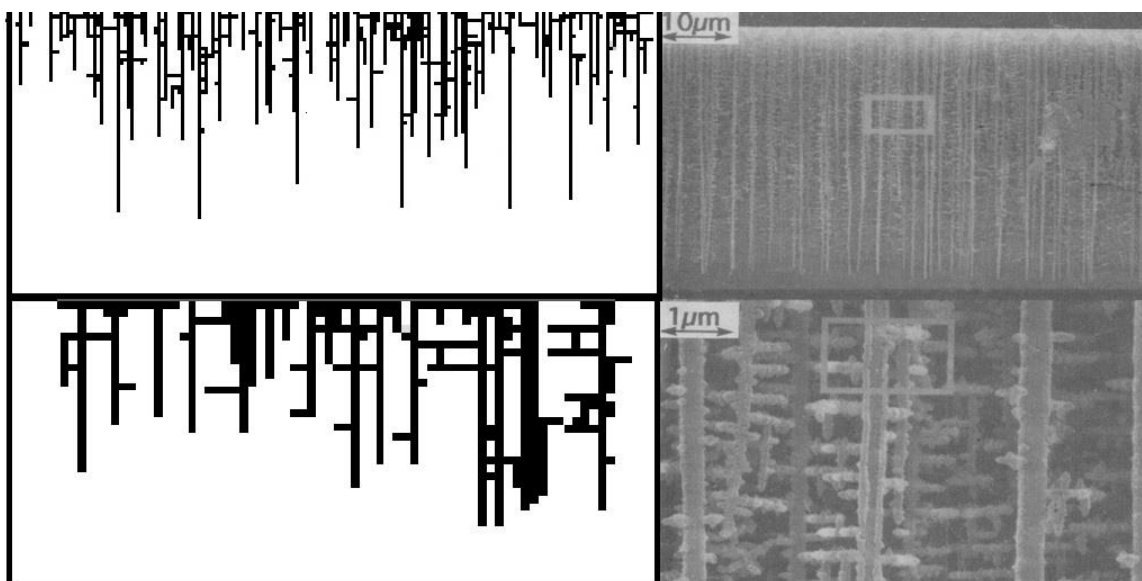


Рисунок 1 – Сравнение моделированных и реальных структур [15]

**Исследование вычислительных свойств модели.** На рисунках 2, 3 и 4 представлена зависимость среднего времени одной итерации от количества клеток в моделируемой поверхности.

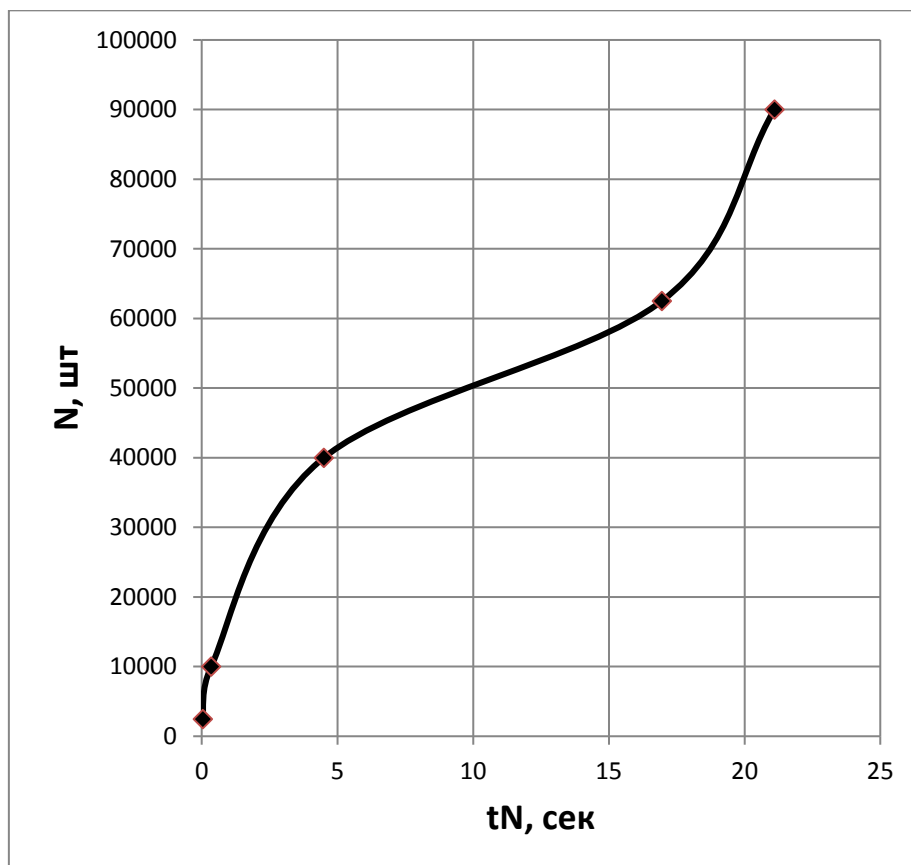


Рисунок 2 – Зависимость  $t_N$  блуждания от размера поверхности



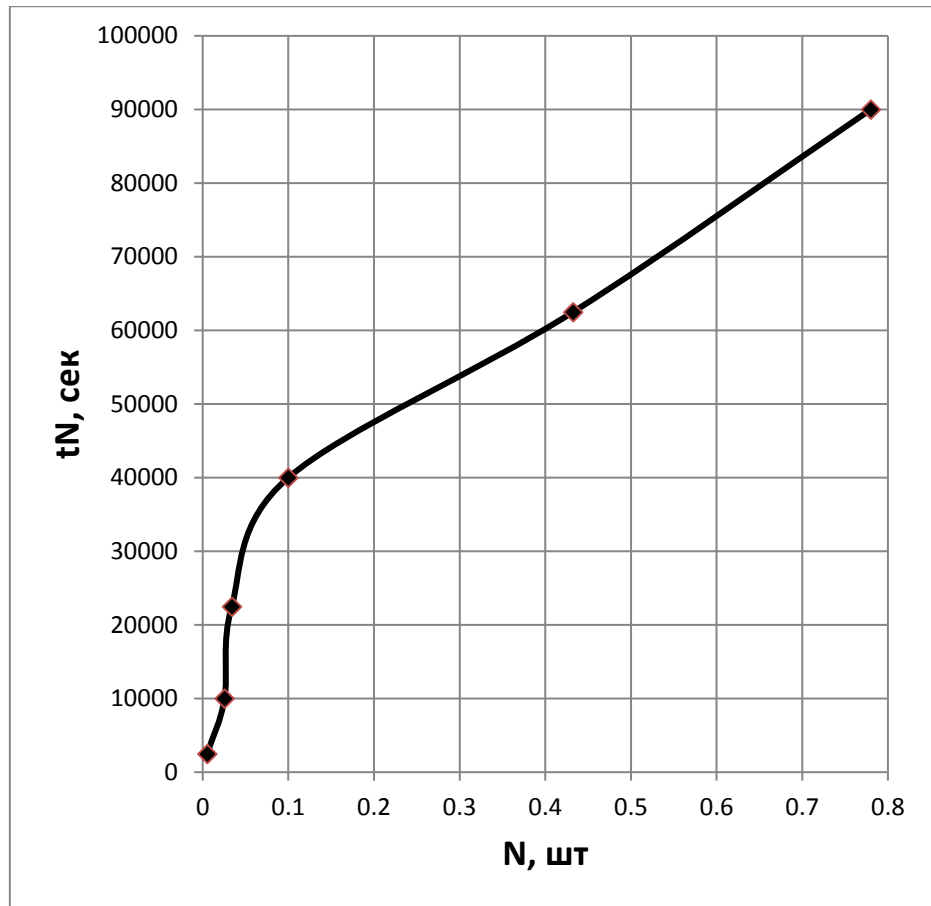


Рисунок 3 – Зависимость  $t_N$  окисления от размера поверхности

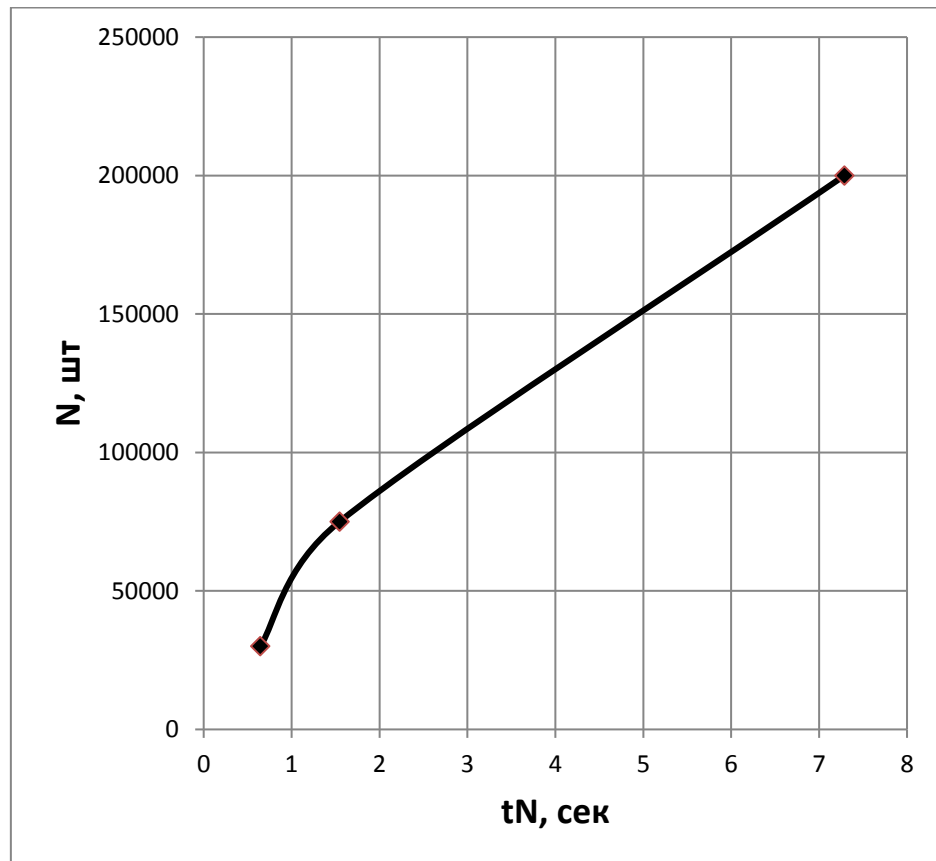


Рисунок 3 – Зависимость  $t_N$  порообразования от размера поверхности

## Заключение

Целью данной магистерской работы являлась разработка модели процесса образования пористого кремния, получаемого методом электрохимического травления, на основе вероятностных клеточных автоматов в среде графического программирования LabVIEW. В ходе выполнения магистерской работы были решены следующие задачи.

1. Изучены теоретические модели, объясняющие механизмы образования пористого кремния;
2. Рассмотрена теория и алгоритмы реализации клеточных автоматов. Освещены различия в алгоритмах двумерных и трехмерных клеточных автоматов;
3. С опорой на теоретическую модель формирования пористой структуры составлены алгоритмы вероятностных клеточных автоматов, моделирующих процесс образования пористого кремния;
4. На основе двумерных клеточных автоматов проведено моделирование процессов на поверхности кремния, приводящих к образованию пор в объеме – блуждания молекул травителя и окисления поверхности кремния;
5. На основе трехмерного клеточного автомата реализована трехмерная модель образования пористого кремния;
6. Проведена визуализация происходящих процессов;
7. Проведено исследование вычислительных свойств полученной модели.

Таким образом, в ходе выполнения данной магистерской диссертации был разработан и реализован в среде разработки LabVIEW пакет программ, осуществляющий моделирование трехмерных процессов порообразования в полупроводниковых кристаллах кремния, учитывающий процессы на границе, участие реагентов в химических реакциях, а также доставку заряженных компонентов из глубины кристалла. Данная компьютерная модель позволяет понять специфику процессов, приводящих к

порообразованию внутри кристаллов кремния. Она дает возможность визуально отобразить динамические объекты моделирования, проанализировать зависимость характера пористой структуры от параметров процесса порообразования.

Разработана и реализована графическая система визуализации процесса моделирования, включающая в себя отображение вертикальных двумерных срезов кремниевой пластины. Данная система может быть использована для исследования трехмерной модели динамических процессов порообразования в кремнии, поскольку получаемые структуры имеют схожесть со снимками реальных структур пористого кремния, сделанных с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Результаты настоящих исследований могут быть полезными при решении фундаментальных проблем, связанных с изучением физических свойств наноматериалов, а также могут быть использованы в современных информационных технологиях при разработке эффективных алгоритмов.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Erlebacher, J. Computer simulations of pore growth in silicon / J. Erlebacher, K. Sieradzki, P. C. Searson // Journal of Applied Physics. № 76. 1994. P. 182 – 187.
- 2 John, G. C. Diffusion – induced nucleation model for the formation of porous silicon / G. C. John, V. A. Singh // Physical Review. Vol. 52. №15. 1995. P. 125 – 131.
- 3 He, Z. J. A modified computer model for the formation of porous silicon / Z. J. He, Y. P. Huang, R. Kwor // Thin Solid Films. № 265. 1995. P. 96 – 100.
- 4 Vadjikar, R. M. Computer modelling of porous silicon formation / R. M. Vadjikar, A. K. Nath // Journal of Materials Science. № 30. 1995. P. 5466 – 5472.
- 5 Parkhutik, V. Porous silicon mechanisms of growth and applications / V. Parkhutik // Solid – State Electronics. № 43. 1999. P. 1121 – 1141.
- 6 Компан, М. Е. Механизм первичной самоорганизации пористого кремния / М. Е. Компан // Физика твердого тела. Т. 45. Вып. 5. 2003. С. 902 – 906.
- 7 Городецкий, А. Е. Компьютерное моделирование процесса формирования пористого кремния / А.Е. Городецкий, И.Л. Тарасова // Математическое моделирование. Т. 20. № 2. 2008. С. 105 – 112.
- 8 Кунакбаев, Т. Ж. Моделирование получения пористого кремния на атомном уровне / Кунакбаев Т. Ж., Тукубаев Э. Э. // Хаос и структуры в нелинейных системах. № 1. 2015. С. 171 – 176.
- 9 Gardner, M. The fantastic combinations of John Conway's new solitaire game "Life" / M. Gardner // Scientific American. № 223. 1970. P. 120 – 123.
- 10 Суранов, А. Я. LabVIEW 8.20. Справочник по функциям / А. Я. Суранов. М.: Изд-во ДМК Пресс, 2007. 536 с.

- 11 Кудрин, А. В. Использование программной среды LabVIEW для автоматизации проведения физических экспериментов / А. В. Кудрин. Н. Новгород: Изд-во Нижегородский госуниверситет, 2014. 68 с.
- 12 Трегулов, В. В. Пористый кремний: технология, свойства, применение / В. В. Трегулов. Рязань: Изд-во Рязанский госуниверситет им. С.А. Есенина, 2011. 124 с.
- 13 Варшавский, В. И. Однородные структуры / В. И. Варшавский, В. Б. Мараховский, В. А. Песчанский, Л. Я. Розенблюм М.: Изд-во Энергия, 1973. 152 с.
- 14 Можаяев, А. В. Динамическая дискретная трехмерная модель порообразования в кремнии / А. В. Можаяев, А. В. Проказников, В. В. Тимофеев // Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2006. №69. С. 687 – 694.
- 15 Lehmann V. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon / V. Lehmann // Journal of Electrochemical Society. 1993. Vol.140. № 10. P. 2836 – 2843.