

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

УДК 621.315.592

## КЛЕТОЧНО–АВТОМАТНАЯ МОДЕЛЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ ПРИ ОТЖИГЕ СЛОЕВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2013 г. Г. Я. Красников, Н. А. Зайцев,  
И. В. Матюшкин, С. В. Коробов

ОАО «НИИ молекулярной электроники»,  
1-й Западный проезд, д. 12/1, Москва, Зеленоград, 124460, Россия

Предложена модель, имитирующая эволюцию структуры слоя  $\text{SiO}_m$  ( $m < 2$ ) толщиной порядка 3–30 нм и формирование в нем нанокластеров кремния в процессе термического отжига при температурах 900–1200 °С. Модель не принимает в расчет кристалличность или аморфность структуры нанокластера. Трехмерный клеточный автомат (КА) на кубической сетке, построенный в программе SoftCAM, является синхронным, не использует блочную окрестность Марголуса и открыт для внедрения данных *ab initio* расчетов  $\text{Si}_x\text{O}_y$ -кластеров. Состояние ячейки КА задано тремя переменными  $(x, y, z)$ , принимающими значения 0, 1, 2, ..., 255 и соответствующими числу атомов кремния, кислорода и условному свободному объему в ячейке с ребром 0,54 нм, а также четвертой переменной  $\delta$ , принимающей значения 0, 1, 2 и соответствующей принадлежности ячейки нанокластеру, матрице  $\text{SiO}_2$  или границе между ними. Функции локального перехода КА определены из следующих соображений:

1) для каждой ячейки вычисляется скаляр «свободная энергия», аналогичный термодинамическим потенциалам, поскольку зависит только от состояния ячейки; 2) «свободная энергия» есть сумма трех энергий: внутренней  $U(x, y)$ , упругой  $G(z)$  и поверхностной  $E(\delta)$ ; 3) обмен вещества между ячейками определяется вероятностями, зависящими от разности «свободных энергий» по соотношению Ферми–Дирака. В модели отслежена динамика общего числа нанокластеров, их средний размер и среднее расстояние между ними. Установлено, что результаты моделирования согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** клеточные автоматы, кремний, оксид кремния, самоорганизация, нанокластеры.

### Введение

В последнее десятилетие получили распространение приборные структуры на основе нанокристаллитов, внедренных в матрицу широкозонного диэлектрика. Прежде всего, это касается системы «нанокристаллический кремний — диоксид кремния» ( $\text{nc-Si} : \text{SiO}_2$ ), используемой в элементах флэш–памяти [1] в качестве среды хранения электрического заряда. Наряду с изучением сверхрешеток  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ , интенсивно исследуют фото- и электролюминесцентные свойства системы  $\text{nc-Si} : \text{SiO}_2$  для светоизлучающих диодов [2] и солнечных элементов [3].

Оптические и электронные свойства системы  $\text{nc-Si} : \text{SiO}_2$  определяются размером, количеством и степенью бездефектности нанокристаллитов кремния. Одним из способов получения такой системы является термический отжиг слоя оксида кремния, обогащенного кремнием ( $\text{SiO}_m$ ,  $m < 2$ ) при температуре  $T = 900 \pm 1200$  °С

в течение 30–90 мин в инертной среде [4]. Во время отжига происходит самоорганизация слоя нестехиометрического  $\text{SiO}_m$  через частичную или полную сепарацию фаз [5]. При этом в области температур, находящихся вблизи нижнего предела (вплоть до 700 °С), образуются аморфные преципитаты кремния, а вблизи верхнего предела — они кристаллизуются.

Ниже рассмотрена клеточно–автоматная (КА) модель сепарации фаз для этих условий. Толщину исходного оксида считали равной 20 нм, что типично для общей толщины подзатворного оксида в элементах флэш–памяти. Сечение модельного параллелепипеда с целью экономии компьютерного времени —  $50 \times 50$  нм<sup>2</sup>. Заметим, что созданная авторами КА–модель в принципе не может отследить процессы, происходящие внутри ячейки, в том числе кристаллизацию аморфных преципитатов. Однако она позволяет имитировать перераспределение вещества между его нанобъемами, на которые разделен слой,

**Красников Геннадий Яковлевич** — генеральный директор, академик РАН; **Зайцев Николай Алексеевич** — начальник отдела, доктор техн. наук; **Матюшкин Игорь Валерьевич** — начальник лаборатории, кандидат физ.–мат. наук, e-mail: imatyushkin@sitronics.com; **Коробов Сергей Владимирович** — инженер–программист.

и смоделировать происходящее в первые секунды отжига выделение аморфной фазы кремния [6], что практически нельзя обнаружить экспериментальными методами [7].

### Общая характеристика модели. Предварительные расчеты

Классические модели, описывающие неоднородные динамические системы, в частности модели кристаллизации, которые представлены в виде дифференциальных уравнений (например, Фоккера—Планка), достаточно сложны и не учитывают атомарные особенности среды. Выходом из сложившейся ситуации может служить применение других методов моделирования, прежде всего КА. Применение же для этой цели методов молекулярной динамики (атомистический подход) требует слишком больших вычислительных ресурсов. С этой точки зрения КА-модели можно рассматривать как промежуточные. Еще одно преимущество КА-моделей — их имитационный характер, т. е. возможность учитывать локальные особенности вещества по всему слою  $\text{SiO}_m$ .

Однако высокий уровень абстракции клеточного автомата вызывает иногда большие трудности в сопоставлении КА-модельных величин с реальными физическими, а именно: размеров ячеек КА, его начального состояния, правил переходов, вероятностей их применения, а также определение масштабов квантов пространства и времени, зависящих от характера моделируемых физических процессов и связывающих безразмерные КА-переменные с физическими параметрами.

В отличие от известных КА-моделей диффузии, хотя и имеющая общее основание с моделью Оно—Кохомото [8], развиваемая авторами КА-модель является синхронной по времени, однородной по 3D-пространству (не использует блочно-поворотности; этот прием впервые предложен Н. Марголусом) и детерминированной, несмотря на введение вероятностей. Первая и третья особенности заставляют нас уделить внимание выполнению закона сохранения вещества при формулировке парных взаимодействий в уравнениях локального перехода. Авторы отказались от использования блочноповоротности ввиду сильной гетерогенности среды, где проходит диффузия. Особо следует отметить, что при переходе к аморфным средам и наномасштабам понятия «коэффициент диффузии» и «соотношение Эйнштейна» перестают нести ясный физический смысл. Детерминированность модели связана с тем, что мы рассматриваем не случайный единичный прыжок [9] атома из одной ячейки (кластера) в другую, а сразу вычисляем, исходя из соображений энергии, сколько атомов переходит за «квант времени». В этом тоже заключается отличие от большинства КА-моделей агрегации, лимитиро-

ванной диффузией (DLA, [10, 11]). Все локальные неоднородности системы отнесены на счет начальной конфигурации КА.

Центральным понятием рассматриваемой КА-модели является «энергия ячейки» как функция состояния, в первом приближении интерпретируемая как энтальпия образования  $\text{Si}_x\text{O}_y$ -кластера (а точнее, потенциал Гиббса) в слабоменяющемся во времени элементарном объеме  $V$ , соответствующем КА-ячейке. Подчеркнем, что это понятие порождено языком КА-модели, и отсылка к принятым в химии энергетическим величинам требует осторожности. Примем предположение об однозначном соответствии «молекулярный кластер — ячейка», а также о независимости «энергии ячейки» от параметров состояния соседних ячеек. Поскольку в реальности химически выделенный кластер вида  $\text{Si}_x\text{O}_y$  может простираться за пределы ячейки КА (форма которой определена как куб), то отождествление «энергии ячейки» с каким-либо термодинамическим потенциалом только помогает понять модель, хотя и в достаточной степени условно. Такой подход перспективен с точки зрения наполнения абстрактной КА-модели конкретными значениями, взятыми из квантово-химических расчетов  $\text{Si}_x\text{O}_y$ -кластеров.

Сетка принята кубической — 26 соседей, но для учета неравноценности их расположения при расчете переходов атомов введены весовые коэффициенты  $a_i$ . Для угловых ячеек вес, очевидно, меньше; сумма весов равна 1 для всех ячеек, кроме граничных, где она меньше 1 (чтобы сохранить взаимность потоков и удовлетворить закону сохранения вещества). Это позволяет избежать отрицательных значений  $x$  и  $y$ .

Примем физический размер ячейки за  $L = 0,5$  нм, что является компромиссом между наименьшим радиусом  $\text{nc-Si}$ , наблюдаемым экспериментально ( $\sim 1$  нм), и длиной связи  $\text{Si-O}$  или  $\text{Si-Si}$  ( $\sim 0,17$  нм). Эта величина близка к параметру решетки ячейки кристалла  $\text{Si}$  — 0,357 нм. «Квант времени», т. е. КА-аналог масштабу времени при дискретизации дифференциальных уравнений, примем за  $\tau = 10^{-3}$  с, что является компромиссом между оценкой из соотношения Эйнштейна  $L^2/\tau \sim 6D$  и приемлемым машинным временем. Коэффициент самодиффузии кремния при температуре  $\sim 1000$  °C составляет  $D = 10^{-15} \div 10^{-14}$   $\text{см}^2/\text{с}$  (по данным работы [6] для рассматриваемой системы, что гораздо выше значения  $10^{-21} \div 10^{-22}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , приводимого обычно для монокристаллического кремния). Это на несколько порядков меньше остальных диффузионных параметров [6] (например, для кислорода в  $\text{SiO}_2$  —  $10^{-8} \div 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ). Механизмы, обычно несколько действующих одновременно, диффузии кремния и кислорода в силикатных стеклах, и тем более в  $\text{SiO}_m$ , остаются неясными и сегодня [12]. Исходя из значения  $D = 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{с}$  получим нижнюю границу для кванта времени —  $10^{-6}$  с, а верхняя, основанная на характер-

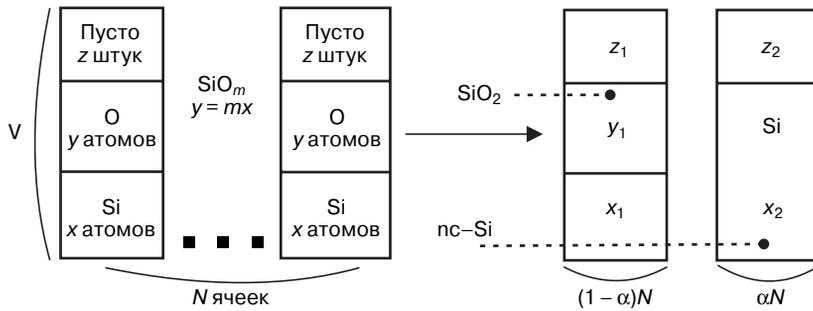


Рис. 1. Сохранение вещества в КА-модели разделения фаз в слое SiO<sub>m</sub> (m < 2). Число ячеек постоянно и равно N

ном времени самодиффузии кремния, составляет 1 с. За квант времени взято среднее геометрическое из этих двух значений. Поскольку существующие данные квантово-химических расчетов Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-кластеров фрагментарны, то приходится удовлетвориться принятой параметризацией и надеяться на ее улучшение, а также на повышение точности моделирования в дальнейшем.

Перед формулировкой непосредственно КА-модели полезно провести некоторые простые оценки. Допустим, вначале имелся однородный слой нестехиометрического оксида кремния, разбитый на N ячеек, каждая из которых содержит по x атомов кремния и y атомов кислорода. Требуется определить, какая часть ячеек α перейдет в состояние чистого кремния (рис. 1). Причем учтем, что общее число атомов в Si- и SiO<sub>2</sub>-ячейках различаются за счет способа упаковки. Это отличие учитывается в модели при помощи коэффициента β. Таким образом, имеем следующую, вытекающую из закона сохранения вещества, систему уравнений:

$$\begin{cases} y = mx; \\ y_1 = 2x_1; \\ N(\alpha x_2 + (1-\alpha)x_1) = Nx; \\ Ny_1(1-\alpha) = Nmx; \\ x_1 + y_1 = \beta x_2. \end{cases} \quad (1)$$

Она легко решается и дает ответ:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1 + 3m/(2-m)\beta}; \\ x_1 = x \frac{3m + \beta(2-m)}{6}; \\ x_2 = x \frac{3m + \beta(2-m)}{2\beta}. \end{cases} \quad (2)$$

Для точного решения нужно знать значение величины β. Плотность монолитного кремния, как известно, составляет ρ<sub>Si</sub> = 2,33 г/см<sup>3</sup>, что в пересчете на число атомов равно 50 ат/нм<sup>3</sup>. Поскольку физический линейный размер ячейки КА приняли за 0,5 нм, то в Si-ячейке будет содержаться не более 6—8 атомов. Это позволяет сохранить детализацию при расчете малых nc-Si радиусом меньше 1—2 нм и более четко провести дискрети-

зацию процессов переноса (в частности, придав далее функции потенциала U(x, y) в уравнении (9) табулированный вид, удобный для инкорпорации данных ab initio расчетов Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-кластеров).

Плотность аморфного диоксида кремния варьируется от 2,21 г/см<sup>3</sup> (значения, характерного для стекла и β-кristобаллита) к 2,65 г/см<sup>3</sup> (кремнезем) и 3—4 г/см<sup>3</sup> (для более редких разновидностей SiO<sub>2</sub>). Для дальнейших расчетов примем значение ρ = 2,23 г/см<sup>3</sup>

для плотности вещества в SiO<sub>2</sub>-ячейке. С учетом различия в атомарных массах (для кремния A<sub>Si</sub> = 28 и кислорода A<sub>O</sub> = 16) соотношение для β запишем как

$$\beta = \frac{3A_{Si}}{A_{Si} + 2A_{O}} \frac{\rho}{\rho_{Si}} = 1,4 \frac{\rho}{\rho_{Si}} \approx 1,33. \quad (3)$$

Заметим, что из подобных расчетов получено известное значение коэффициента 0,44 для отношения толщин слоев исходного и термически окисленного кремния. Количество атомов в SiO<sub>2</sub>-ячейке можно оценить из значения плотности ρ = 66,5 ат/нм<sup>3</sup>.

Полезно также оценить, насколько значим фактор изменения объема (и в частности, объема V ячейки КА) слоя SiO<sub>m</sub> при сепарации фаз. Пусть m = 1 (SiO) и β = 4/3. Тогда, согласно системе уравнений (2), α = 4/13, x<sub>1</sub>/x = 13/18, x<sub>2</sub>/x = 13/8. Разобьем весь исходный объем на 130 ячеек по 104 атома Si и 104 атома O каждая. После сепарации фаз, если она прошла до конца, стало, округляя до целых единиц, чистого кремния по 169 атомов в 40 ячейках и чистого SiO<sub>2</sub> в 90 ячейках (в каждой по 75 атомов Si и 150 атомов O). Суммарный объем составил 441 нм<sup>3</sup>. Начальный же объем, в зависимости от принятой плотности SiO, которую удобно рассматривать промежуточной между ρ и ρ<sub>Si</sub>, составил от 411 до 468 нм<sup>3</sup>. Таким образом, изменение объема при сепарации не превышает по модулю 7,5 %. Следовательно, при пересчете в единицы атомов изменение свободного объема, коррелирующее с изменением V, ожидается не более 1.

### Формулировка модели

Поле КА составляет 100 × 100 × 40 ячеек. Введем также номинальный объем ячейки V<sub>0</sub> = 10. Состояние каждой ячейки определяется четырьмя величинами:

$$\begin{cases} x = \{\text{число атомов Si в ячейке, ед.}\}; \\ y = \{\text{число атомов O в ячейке, ед.}\}; \\ z = \{\text{свободный объем в терминах вакансий, ед.}\}; \\ \delta = \begin{cases} 1 & \text{— граница,} \\ 2 & \text{— внутри nc-Si,} \\ 0 & \text{— вне nc-Si.} \end{cases} \end{cases} \quad (4)$$

Первые две имеют целый беззнаковый тип и лежат в пределах 0—V<sub>0</sub>. Третья имеет вещественный

тип и может принимать отрицательное значение (границы изменения лежат в пределах  $-2 \dots +2$ ). Переменная  $\delta$  является маркером на принадлежность ячейки нанокластеру, аморфной фазе или границе раздела.

Перед тем как задать правила перехода КА, необходимо провести предварительные вычисления. Для исчисления потоков вещества введем коэффициенты интенсивности обмена  $r_x, r_y, r_z$ , связанные с диффузией Si и O в условном  $\text{SiO}_2$  и процессами релаксации свободного объема. Также введем номинальный свободный объем, соответствующий текущему состоянию ячейки и  $\text{Si}_x\text{O}_y$ -кластеру:

$$\bar{z} = V_0(1 + \gamma y) - (xv_{\text{Si}} + yv_{\text{O}}). \quad (5)$$

Здесь  $\gamma \sim 0,01$  — коэффициент связи между физическим объемом ячейки и содержанием в ней кислорода, которая предполагается линейной;  $v_{\text{Si}}, v_{\text{O}} \sim 1$  — атомные объемы кремния и кислорода соответственно.

Затем вычислим «энергию» ячейки  $E$ , состоящую из трех слагаемых:

$$E = U(x, y) + G(z - \bar{z})^2 + E_{\text{surf}}(\delta - 1). \quad (6)$$

Первое слагаемое представляет собой внутреннюю энергию (энтальпию образования кластера), задаваемую аналитически, например, в виде степенной функции  $U(x, y) = U_0|x - 2y|^a y^b$  или, что предпочтительнее для малых кластеров, таблично (рис. 2 (см. четвертую стр. обложки)).

Поскольку вся «физика» скрыта в правильном выборе  $U(x, y)$ , полезно рассмотреть случай непрерывного описания функции  $U(x, y)$  и найти необхо-

димое условие сепарации фаз в бинарной системе. Такой подход находится в русле парадигмы многомасштабного (*multiscale*) моделирования, когда ключевые параметры наследуются из результатов моделирования на более низком уровне. Для простоты предположим, что «энергия» ячейки определяется только через  $U(x, y)$ . Тогда наименьшая термодинамическая энергия слоя вещества достигается при таких  $x$  и  $y$  ячейки КА, которые соответствуют чистым фазам. То есть в рассматриваемом случае должны быть локальные минимумы  $U(x, y = 0) \rightarrow \min$  и  $U(x, y = 2x) \rightarrow \min$  на двух прямых. Рассмотрим две одинаковые ячейки. Начало сепарации фаз предполагает перенос, по крайней мере, одного атома ( $h = 1$ ) из одной ячейки в другую. При этом перенос должен быть выгоден энергетически, т. е.

$$\begin{aligned} U(x, y) + U(x, y) &> U(x + h, y) + U(x - h, y) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{U(x + h, y) - 2U(x, y) + U(x - h, y)}{h^2} &< 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Левая часть уравнения (7) совпадает с разностным аналогом второй производной. Уравнение (7) верно и при обратной логике, когда сохранению неоднородностей благоприятствует энергетическая невыгодность переноса. Таким образом, дополнительным условием на функцию  $U(x, y)$  будет выполнение системы уравнений (2) в достаточно широкой области определения переменных:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} < 0; \quad \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} < 0. \quad (8)$$

В частности, для степенной функции, как легко показать, эти условия ведут к выполнению нера-

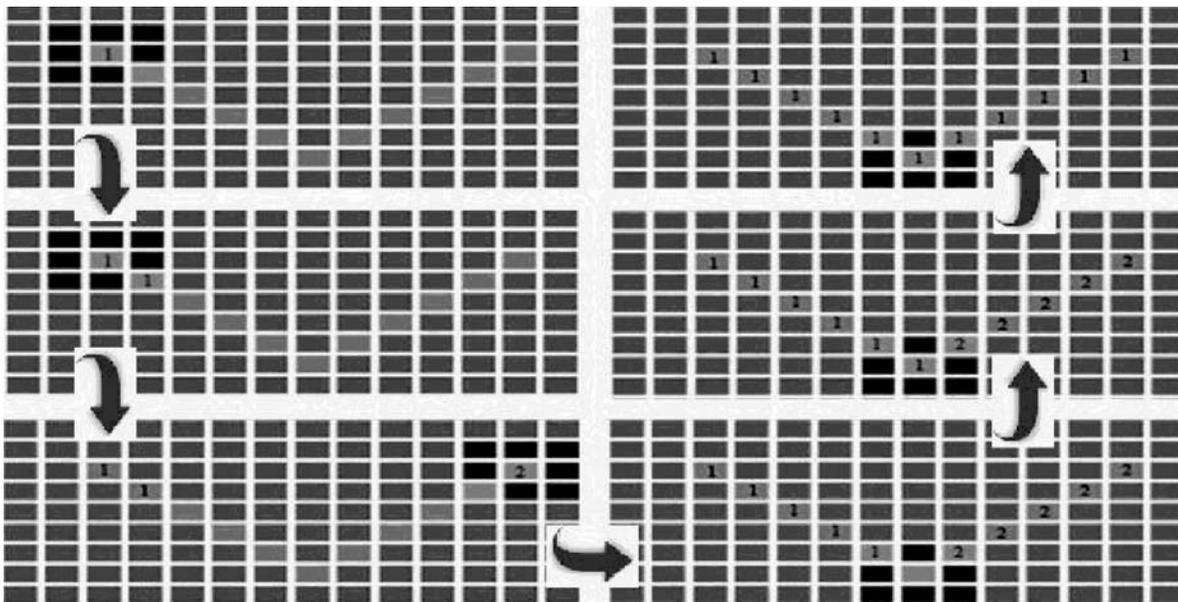


Рис. 3. Тест для алгоритма поиска кластеров в виде V-образной фигуры.

Последовательность переходов. Находится клетка с 0-номером, создается список 1, в который заносится текущая клетка; у клетки оказался сосед с тем же  $\delta$ , клетка заносится в список 1; находится клетка с 0-номером, на этот раз заносится в список 2; выбирается сосед с минимальным номером кластера; у клетки оказался сосед с номером кластера больше, чем у текущей клетки, весь список клеток кластера добавляется в список кластера 1, сам список кластера 2 элиминируется

венств  $a < 1, b < 1$  вдали от прямых  $y = 2x, y = 0$ . Формально можно записать условие сохранения границы фаз, рассмотрев две КА-ячейки разных фаз (знак неравенства будет противоположным!):

$$\begin{cases} U(x_1, 0) + U(x_2, 2x_2) < U(x_1, h) + U(x_2, 2x_2 - h); \\ U(x_1, 0) + U(x_2, 2x_2) < U(x_1 - h, 0) + U(x_2 + h, 2x_2). \end{cases} \quad (9)$$

Однако для случая ячеек на границе фаз суммарная энергия перестает быть аддитивной величиной, поэтому лучше условие (9) не налагать, а ввести поверхностную энергию  $E_{surf}$ , как это было сделано в выражении (6). К сожалению, не удалось подобрать физически обоснованную таблицу  $U(x, y)$  ввиду неполноты литературных данных [9, 13—15].

Второе слагаемое в формуле (6) определяет механическую по смыслу энергию ячейки, задаваемую квадратично по закону Гука. В роли упругой переменной выступает  $z$ , а в роли равновесного значения —  $\bar{z}$ . Это позволяет также предотвратить избыточный отток/приток вещества в ячейку. Третье слагаемое в уравнении (6) учитывает поверхностную энергию нанокристалла. Однако не представляется возможным ввести в КА-модель без существенного усложнения расчета ее зависимость от радиуса кристалла. Вычислительно дорогостоящее решение состоит в анализе глобальной конфигурации КА после каждого хода КА-расчета для получения радиусов всех нанокластеров (реализация, предложенная авторами, предусматривает это только после заключительного хода).

Теперь определим вероятности ухода атомов Si и O из заданной  $j$ -й ячейки в соседнюю  $i$ -ю —  $\omega_{ji}^x$  и  $\omega_{ji}^y$  соответственно. Важно подчеркнуть, что для сохранения вещества нужно выполнение простого соотношения взаимности для этих вероятностей, например:

$$\omega_{ji}^x + \omega_{ij}^x = 1; \quad \omega_{ji}^y + \omega_{ij}^y = 1. \quad (10)$$

Таким свойством обладает выражение, сходное по виду с распределением Ферми—Дирака, но содержащее в показателе экспоненты разность величин, по смыслу близких к химическим потенциалам:

$$\begin{cases} \omega_{ji}^x = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta_{ji}^x / kT)}; \quad \omega_{ji}^y = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta_{ji}^y / kT)}; \\ \Delta_{ji}^x = [E_j(x+1, y, z) - E_j(x, y, z)] - [E_i(x+1, y, z) - E_i(x, y, z)] + E_{surf}^x(\delta_i - \delta_j); \\ \Delta_{ji}^y = [E_j(x, y+1, z) - E_j(x, y, z)] - [E_i(x, y, z) - E_i(x, y+1, z)] - E_{surf}^y(\delta_i - \delta_j). \end{cases} \quad (11)$$

Напомним, что химический потенциал определяется как производная энергии Гиббса по числу частиц (см. первый или второй член в двух последних уравнениях (11)). Коэффициенты  $E_{surf}^x$  и  $E_{surf}^y$  вместе со знаками призваны учесть сродство преципитата к

кремнию и отталкивание атомов кислорода от межфазной границы.

Теперь уже можно сформулировать правила перехода (12):

$$\begin{cases} x_j(t+1) = \left[ x_j(t) + r_x \sum_i a_i (\omega_{ij}^x x_i(t) - \omega_{ji}^x x_j(t)) \right]; \\ y_j(t+1) = \left[ y_j(t) + r_y \sum_i a_i (\omega_{ij}^y y_i(t) - \omega_{ji}^y y_j(t)) \right]; \\ z_j(t+1) = \left[ r_z (\bar{z}_j(t) - z_j(t)) - (x_j(t+1) - x_j(t)) - (y_j(t+1) - y_j(t)) \right]. \end{cases} \quad (12)$$

Индекс  $j$  присваивается величинам, относящимся к текущей  $j$ -й ячейке КА. Кроме того, нужно пересчитать  $\delta$  из следующих условий:  $\delta = 2$ , если в ячейке не более одного атома O;  $\delta = 1$ , если в окрестности ячейки найдутся различные по  $\delta$  ячейки:

$$\delta(t+1) = \begin{cases} 1, & 2I > \sum_i \delta_i(t) > 0; \\ 2, & \text{иначе } y > 1, I = 26; \\ 0, & \text{иначе } y \leq 1. \end{cases} \quad (13)$$

### Алгоритм поиска кластеров и результаты моделирования

При анализе результатов моделирования важно понять, сколько кластеров кремния образовалось. Ячейка КА считается принадлежащей кластеру, если выполнены два условия: а) количество атомов кислорода  $y$  не превышает 1 (или  $\delta = 1$ ); б) в ее КА-окрестности находится хотя бы 1 ячейка кластера.

Приведем схему использованного алгоритма, предполагающего только один цикл прохода по всем ячейкам КА (рис. 3).

1. Каждой клетке ставится в соответствие номер кластера, и он вначале обнуляется для всех ячеек, а также вводится переменная «число кластеров» (*cluster count* — CC) и приравнивается 0.

2. В смежных клетках, включая текущую по циклу, ищется минимальный номер кластера (за исключением нулевого номера) при условии, что параметр состояния  $\delta$  текущей и смежной клетки одинаков; затем переходим к шагу 4.

3. Если при выполнении условия (а) номер кластера при шаге 2 не был найден, то создается список ячеек кластера, CC увеличивается на 1, список нумеруется значением CC, текущей клетке присваивается новый номер кластера, равный CC, и заносится в созданный список; затем переходим к шагу 6.

Результаты моделирования формирования нанокластеров Si в матрице SiO<sub>m</sub>

Время, с	Доля вещества nc-Si, % (от общего числа ячеек)	Средний радиус nc-Si, нм	Дисперсия среднего радиуса, нм	Среднее расстояние между nc-Si, нм	Число кластеров nc-Si
5	0	0,66	0,07	19,31	9
10	0,03	1,05	0,13	15,58	27
15	0,87	1,46	0,15	15,82	159
20	3,56	1,73	0,18	12,91	194
25	5,91	1,88	0,21	10,93	230
30	7,33	1,97	0,22	9,01	267
35	9,86	2,16	0,18	8,17	347
40	12,92	2,31	0,19	7,29	402
45	16,76	2,45	0,23	6,39	446
50	21,17	2,56	0,22	6,46	465
55	25,60	2,65	0,30	5,51	449
60	29,56	2,81	0,31	5,40	423

**Примечание.**  $m = 1,1$ ; температура отжига  $T = 1150$  °C

4. Если номер кластера, найденный на шаге 2, оказался равным номеру кластера текущей клетки, то переходим к шагу 6.

5. В противном случае в список с меньшим номером добавляются все клетки списка клеток с большим номером, после чего список с большим номером удаляется, а клетки с большим номером приобретают меньший номер кластера.

6. Переход к следующей по циклу клетке и выполнение шага 2.

В ходе моделирования визуально наблюдали миграцию малых кластеров кремния на начальном этапе симуляции и затем их агломерацию (рис. 4 (см. четвертую стр. обложки)) в кластеры неправильной формы, которые затем приобретали более округлую форму. Некоторые результаты моделирования представлены в таблице.

### Заключение

Ввиду трудоемкости симуляции (1 ход КА на компьютере средней мощности занимает 40 с) проведено лишь ограниченное число вычислительных экспериментов, поэтому нельзя исключать случайности согласия результатов моделирования формирования нанокластеров Si в матрице SiO<sub>m</sub> с имеющимися в литературе данными [9]. Ряд параметров модели нуждается в дальнейшем уточнении и обосновании с привлечением квантово-механических расчетов. В результате вычислительного эксперимента найдено явление миграции малых нанокристаллов (их можно назвать кремниевыми преципитатами), которое свидетельствует о сложности происходящих в системе процессов и косвенно подтверждается интерпретацией [16] спектров фотолюминесценции при многостадийной имплантации кремния в SiO<sub>2</sub>

с последующими отжигами. Эта интерпретация, в частности, предполагала стекание атомов кремния с крупных нанокристаллов на новообразовавшиеся малые нанокристаллы.

При некоторой уязвимости параметризации модели изложенный в работе подход в технике КА-моделирования будет полезен для применения в других областях нанотехнологии.

### Библиографический список

1. **Cooks, M.** Flash fast forward to quantum dot memory / M. Cooks // Semiconductor Today. Compounds and Advanced Silicon. – 2008. – V. 3, N 5. – P. 45–49.
2. **Wang, M.** Light emitting devices based on nanocrystalline-silicon multilayer structure / M. Wang, A. Anopchenko, A. Marconi, E. Moser, S. Prezioso, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti, L. Vanzetti. // Physica E. – 2009. – V. 41. – P. 912–915.
3. **Kirchartz, T.** Efficiency limits of Si/SiO<sub>2</sub> quantum well solar cells from first-principles calculations / T. Kirchartz, K. Seino, J.-M. Wagner, U. Rau, F. Bechstedt // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 105. – P. 104511.
4. **Garrido Fernandez, B.** Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> / B. Garrido Fernandez, M. Lopez, C. Garsia, A. Perez-Rodríguez, J. R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie // Ibid. – 2002. – V. 91, N 2. – P. 798–807.
5. **Pavesi, L.** Silicon nanocrystals: fundamentals, synthesis and applications. / L. Pavesi, R. Turan. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 648 p.
6. **Данько, В. А.** Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiO<sub>x</sub> в процессе быстрого термического отжига / В. А. Данько, И. Э. Индутный, В. С. Лысенко, И. Ю. Майданчу, В. И. Минько, А. Н. Назаров, А. С. Ткаченко, П. Е. Шепелявый // ФТП. – 2005. – Т. 39, вып. 10. – С. 1239–1245.
7. **Emi, K.** Evolution process of luminescent Si nanostructures in annealed SiO<sub>x</sub> films probed by photoconductivity measurements / K. Emi, U. Takashi // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91, N 4. – P. 041910.
8. **Oono, Y.** Discrete model of chemical turbulence / Y. Oono, M. Kohmoto // Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 55, N 27. – P. 2927–2931.
9. **Карпов, А. Н.** Монте-Карло моделирование процесса формирования нанокластеров кремния в диоксиде кремния / А. Н. Карпов, Е. А. Михантьев, С. В. Усенков, Н. Л. Шварц // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2012. – № 1. – С. 41–47.

10. Spicher, A. Translating discrete multi-agents models into cellular automata, application to diffusion-limited aggregation / A. Spicher, N. Fatès, O. Simonin // *Communications in Computer and Information Sciences*. – 2010. – V. 67 – P. 270–282. <https://hal.inria.fr/inria-00546424/en/>

11. Сайт Five Cellular Automata: Diffusion-Limited Aggregation – <http://www.hermetic.ch/pca/da.htm>

12. Roma, G. Oxygen and silicon self-diffusion in quartz and silica: The contribution of first principles calculations / G. Roma, Y. Limoge, L. Martin-Samos // *Defect and Diffusion Forum*. – 2006. – V. 258–260. – P. 542–553.

13. Wang, Lai-Sheng. Small silicon oxide clusters: chains and rings / Lai-Sheng Wang, S. R. Desai, H. Wu, J. B. Nicholas // *Zeitschrift für Physik D. Atoms, Molecules and Clusters*. – 1997. –

V. 40, iss. 1. – P. 36–39. <http://casey.brown.edu/chemistry/research/LSWang/publications/47.pdf>

14. Zhang, R. Q. Silicon monoxide clusters: the favorable precursors for forming silicon nanostructures / R. Q. Zhang, M. W. Zhao, S. T. Lee // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93, N 9. – P. 095503 (1–4).

15. Chu, T. S. Geometric and electronic structures of silicon oxide clusters / T. S. Chu, R. Q. Zhang, H. F. Cheung // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105. – P. 1705–1709.

16. Terekhov, V. A. Silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation / V. A. Terekhov, S. Yu. Turishchev, V. M. Kashkarov, E. P. Domashevskaya, A. N. Mikhailov, D. I. Tetel'baum. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2007. – V. 38, iss. 1–2. – P. 16–20.

Статья поступила в редакцию 06 августа 2012 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2014, vol. 17, no. 2, pp. 109–115.

### Cellular Automation Model of Phase Separation during Annealing of Non-Soichiometric Silicon Oxide Layers

Gennadii Yakovlevich Krasnikov<sup>1</sup> — General Manager, Academician of Russian Academy of Sciences; Nikolai Alekseevich Zaitsev<sup>1</sup> — Head of Department, Dr. Sci. (Eng.); Igor Valerevich Matyushkin<sup>1</sup> — Head of Laboratory, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (imatyushkin@sitronics.com); Sergei Vladimirovich Korobov<sup>1</sup> — Software Engineer.

<sup>1</sup>JSC «Research Institute of Molecular Electronics», 12/1 1st Zapadny Proezd, Moscow 124460, Russia

**Abstract.** The suggested model simulates the structural evolution of the SiO<sub>m</sub> ( $m < 2$ ) layer with a thickness of the order of 3–30 nm and the formation of Si nanoclusters in that layer during thermal annealing at temperatures of 900–1200 °C. The model does not take into account the crystallinity or amorphous structure of the nanocluster. The 3D cellular automaton model implemented by means of SoftCAM software (CA) on 3D cubic grid with a cell scale of 0.54 nm is synchronous, does not use Margolus's block neighborhood and is open to the incorporation of *ab initio* calculations for Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub> clusters. The state of the CA cell is determined by three variables ( $x, y, z$ ), taking on 0, 1, 2, ..., 255 and corresponding to the number of atoms of silicon and oxygen and the arbitrary "free volume" in a cell and the fourth variable  $\delta$ , taking on 0, 1, 2 and corresponding to cells belonging to nanoclusters, SiO<sub>x</sub> matrix or the interface between them. The local transition rules are determined from the following considerations: 1) for each cell, the scalar "free energy" is calculated similar to the thermodynamic potentials, as it depends only on the state of the cell; 2) the "free energy" consists of three parts: the internal  $U(x, y)$ , the elastic  $G(z)$  and the surface  $E(\delta)$ ; 3) the matter exchange between cells is determined by probabilities depending on the difference between the "free energy" by the Fermi–Dirac relation. The model traces the total number of nanoclusters, their average size and the average distance between them. The simulation results are consistent with published experimental data.

**Keywords:** cellular automata, silicon, silicon rich oxide (SRO), self-organization, nanoclusters.

#### References

1. Cooks M. Flash fast forward to quantum dot memory. *Semiconductor Today. Compounds and Advanced Silicon*. 2008, vol. 3, no. 5, pp. 45–49.
2. Wang M., Anopchenko A., Marconi A., Moser E., Prezioso S., Pavese L., Pucker G., Bellutti P., Vanzetti L. Light emitting devices based on nanocrystalline-silicon multilayer structure. *Physica E*. 2009, no. 41, pp. 912–915. DOI: 10.1016/j.physe.2008.08.009
3. Kirchartz T., Seino K., Wagner J.-M., Rau U., Bechstedt F. Efficiency limits of Si/SiO<sub>2</sub> quantum well solar cells from first-principles calculations. *J. Appl. Phys.* 2009, vol. 105, pp. 104511. DOI: 10.1063/1.3132093
4. Garrido Fernandez B., López M., García C., Pérez-Rodríguez A., Morante J. R., Bonafos C., Carrada M., Claverie A. Influence

of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 2002, vol. 91, no. 2, pp. 798–807. DOI: 10.1063/1.1423768

5. Pavese L., Turan R. *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. p. 648.

6. Dan'ko V. A., Indutnyi I. Z., Lysenko V. S., Maidanchua I. Yu., Min'ko V. I., Nazarov A. N., Tkachenko A. S., Shepelyavyi P. E. Kinetics of structural and phase transformations in thin SiO<sub>x</sub> films in the course of a rapid thermal annealing. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2005, vol. 39, no. 10, pp. 1197–1203. (In Russ.)

7. Emi K., Takashi U. Evolution process of luminescent Si nanostructures in annealed SiO<sub>x</sub> films probed by photoconductivity measurements. *Appl. Phys. Lett.* 2007, vol. 91, no. 4, 041910. DOI: 10.1063/1.2764441

8. Oono Y., Kohmoto M. Discrete model of chemical turbulence. *Phys. Rev. Lett.* 1985, vol. 55, no. 27, pp. 2927–2931. DOI: 10.1103/PhysRevLett.55.2927

9. Karpov A. N., Mikhantiev E. A., Usenkov S. V., Shwartz N. L. Monte Carlo simulation of silicon nanocluster formation in silicon dioxide. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2012, no. 1, pp. 41–47. (In Russ.)

10. Spicher A., Fatès N., Simonin O. Translating discrete multi-agents models into cellular automata, application to diffusion-limited aggregation. *Communications in Computer and Information Sciences*. 2010, vol. 67, pp. 422–429. DOI: 10.1007/978-3-642-11819-7\_21

11. Five Cellular Automata: Diffusion-Limited Aggregation – <http://www.hermetic.ch/pca/da.htm>

12. Roma G., Limoge Y., Martin-Samos L. Oxygen and silicon self-diffusion in quartz and silica: The contribution of first principles calculations. *Defect and Diffusion Forum, «Diffusion in Solids and Liquids»*. 2006, vol. 258–260, pp. 542–553. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.258-260.542.

13. Wang Lai-Sheng, Desai S. R., Wu H., Nicholas J. B. Small silicon oxide clusters: chains and rings. *Zeitschrift für Physik D. Atoms, Molecules and Clusters*. 1997, vol. 40, iss. 1, pp. 36–39. DOI: 10.1007/s004600050152. <http://casey.brown.edu/chemistry/research/LSWang/publications/47.pdf>

14. Zhang R. Q., Zhao M. W., Lee S. T. Silicon monoxide clusters: the favorable precursors for forming silicon nanostructures. *Phys. Rev. Lett.* 2004, vol. 93, no. 9, pp. 095503 (1–4).

15. Chu T. S., Zhang R. Q., Cheung H. F. Geometric and electronic structures of silicon oxide clusters. *J. Phys. Chem. B*. 2001, vol. 105, pp. 1705–1709. DOI: 10.1021/jp002046k

16. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Kashkarov V. M., Domashevskaya E. P., Mikhailov A. N., Tetel'baum D. I. Silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix obtained by ion implantation under cyclic dose accumulation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2007, vol. 38, iss. 1–2, pp. 16–20. DOI: 10.1016/j.mseb.2007.08.014

Received August 6, 2012