

Оценка адекватности фрактальной модели атомной структуры аморфного кремния

© А.Б. Голоденко¹

Воронежская государственная технологическая академия,
394000 Воронеж, Россия

(Получена 1 апреля 2009 г. Принята к печати 22 мая 2009 г.)

Рассмотрен способ построения фрактальной модели некристаллического твердого вещества на примере аморфного кремния. В системах итерационных функций аргументам придается физический смысл диэдрических (двугранных) и валентных углов элементарной кристаллографической ячейки. Адекватность модели оценена по радиальной функции распределения, плотности атомной структуры, распределения валентных и диэдрических углов, плотности оборванных межатомных связей.

1. Введение

Известно, что аморфные вещества, в частности, селеновое стекло, халькогенидные и металлические стекла, а также аморфный кремний обладают рядом физических свойств, которые выгодно отличают их от кристаллов. В частности, аморфные материалы проявляют относительно слабую чувствительность к примесям, поэтому технологии их получения более просты и эффективны. Фотопроводящие свойства селенового стекла способны обеспечить ему широкое применение в процессах ксерографии. Халькогенидные стекла пригодны для использования в цветном фотокопировании и для изготовления переключающих и запоминающих устройств. На основе аморфного кремния возможно активное развитие солнечной энергетики. Тонкие пленки аморфных диэлектриков применимы в микроэлектронике. Аморфные металлы, иначе называемые металлическими стеклами, обладают высокой прочностью и устойчивостью к износу и коррозии [1]. Однако отсутствие дальнего порядка в атомной структуре аморфного вещества существенно препятствует теоретическому описанию его физических свойств и создает серьезные трудности в построении методик инженерного расчета и конструирования приборов и устройств на основе перспективных аморфных материалов. При этом экспериментальные методы исследования и моделирования атомной структуры аморфного вещества, в том числе дифракционные методы, метод EXAFS и различные виды спектроскопии, дают информацию только о ближнем порядке в расположении его атомов и не позволяют установить их координаты на расстояниях „дальнего порядка“. Теоретические и физические модели атомных структур аморфных материалов, построенные с помощью методов молекулярной динамики, Монте-Карло, обратного Монте-Карло, WWW и техники активации–релаксации, отличаются неестественной периодичностью структур, завышением флуктуаций длин межатомных связей, занижением отклонений валентных углов, требуют интуитивного, подгоночного выбора межатомных потенциалов и больших

затрат машинного времени на построение модели. Отсюда вытекает основная теоретическая проблема современной физики аморфного вещества, которая состоит в отсутствии эффективных методов описания его атомной структуры, что не позволяет установить ее связь с физическими свойствами вещества и на этой основе перейти к целенаправленному созданию и производству необходимых аморфных материалов и изделий на их основе.

2. Фрактальная модель атомной структуры аморфного кремния

Следует предположить, что возникновение подобной проблемы обусловлено двумя субъективными причинами: отрицанием дальнего порядка атомов в структуре аморфного вещества и, вследствие этого, применением неадекватного математического аппарата, ориентированного на воспроизведение структур, беспорядочных и случайных по определению. Тогда для решения проблемы моделирования структур аморфного вещества необходимо принципиально отказаться от их интерпретации как хаотичных и беспорядочных, напротив, полагая, что аморфная структура исключает случайность, не хаотична и существует неочевидная, однако реальная, строгая закономерность ее построения. Допуская, что наличие ближнего порядка порождает фрагментированность, а отсутствие дальнего порядка — иррегулярность аморфной структуры, становится возможным отнести ее к фрактальным объектам. Тогда для поиска закона построения аморфной структуры следует использовать фрактальный подход, применение которого рассмотрено на примере моделирования атомной структуры аморфного кремния α -Si.

Задать фрактальную структуру — означает задать принцип ее роста или закон изменения ее формы. Фрактал, как правило, дает компактный и достаточно простой способ описания самых замысловатых форм. При этом фракталом называют не только конечную форму, но и закон, с помощью которого она построена [2]. Современная теория [3,4] различает геометрические,

¹ E-mail: sashgol@mail.ru

стохастические и алгебраические фракталы. Геометрические фракталы получают в результате многократного применения порождающего правила к неизменной фигуре-инициатору, и такой подход не пригоден для построения аморфной структуры, так как дает регулярный фрактал типа ковра Серпинского, снежинки Коха или пыли Кантора. Стохастические фракталы образуют путем случайного изменения параметров итерационного процесса, что противоречит основным положениям предлагаемого подхода к моделированию структуры аморфного вещества. Алгебраические фракталы получают на основе алгебраических выражений, в частности, систем итерированных функций (СИФ), порождающих псевдослучайные последовательности чисел, которым можно придать вполне конкретный физический смысл. В частности, из физики известно, что аморфность тетраэдрических атомных структур обусловлена отклонением величин валентных и диэдрических (двугранных) углов, а также отклонением длин межатомных связей от их значений в кристаллах [1,6]. Тогда становится целесообразным применение СИФ для построения множества псевдослучайных отклонений валентных и диэдрических углов атомной ячейки аморфного кремния, а отклонение длины межатомной связи использовать в качестве ее замыкающего звена.

Решению поставленной задачи соответствует СИФ вида:

$$\begin{aligned}x_{i+1} &= ax_i + by_i + c, \\y_{i+1} &= dx_i + ey_i + f,\end{aligned}\quad (1)$$

где x и y — переменные величины итерационного процесса; a, b, c, d, e, f — постоянные коэффициенты; $i = 0, 1, 2, \dots$ — номер итерации.

В результате итерационного процесса система (1) генерирует фрактальное множество $E = \{(x_{i+1}, y_{i+1})\}$, на элементы которого для предотвращения ухода их значений на бесконечность наложены ограничения вида:

$$x'_{i+1} = \begin{cases} x_{i+1} + pT, & p = 1, 2, \dots, \infty, \text{ если } x_{i+1} < -T/2 \\ x_{i+1}, & \text{если } -T/2 \leq x_{i+1} \leq T/2 \\ x_{i+1} - pT, & p = 1, 2, \dots, \infty, \text{ если } x_{i+1} > T/2 \end{cases}\quad (2)$$

$$y'_{i+1} = \begin{cases} y_{i+1} + qT, & q = 1, 2, \dots, \infty, \text{ если } y_{i+1} < -T/2 \\ y_{i+1}, & \text{если } -T/2 \leq y_{i+1} \leq T/2 \\ y_{i+1} - qT, & q = 1, 2, \dots, \infty, \text{ если } y_{i+1} > T/2, \end{cases}\quad (3)$$

где T — период ограничений.

Совокупность выражений (1), (2) и (3) образует периодическую систему итерированных функций, способную порождать псевдослучайное фрактальное множество $E = \{(x_{i+1}, y_{i+1})\}$ чисел, значения которых не выходят за пределы полупериода $T/2$ и могут интерпретироваться как отклонения величин валентных

и диэдрических углов атомной структуры аморфного кремния. В результате итерационного процесса, регламентированного системой итерированных функций

$$x_{i+1} = -3x_i + 2y_i - 5,$$

$$y_{i+1} = 6x_i - y_i - 1,$$

при начальных условиях ($x_0 = 0, y_0 = 0$) сгенерировано вполне абстрактное сходящееся фрактальное множество $E = \{(x_{i+1}, y_{i+1})\}$ пар псевдослучайных чисел, удовлетворяющих соотношениям:

$$-\frac{T}{2} \leq x_{i+1} \leq \frac{T}{2} \quad \text{и} \quad -\frac{T}{2} \leq y_{i+1} \leq \frac{T}{2},$$

где безразмерная величина $T/2$ равна 32 768, что соответствует максимальному значению переменной целочисленного типа `integer` в среде программирования Borland Pascal 7.0, а независимость итога итерационного процесса от его начальных условий обеспечена непосредственно свойствами СИФ [3].

Построение искомой модели выполнено по авторской методике, изложенной в [7], путем достраивания исходной тетраэдрической ячейки до заданного количества атомов модели в соответствии с отклонениями диэдрических и валентных углов атомной ячейки аморфного кремния, содержащимися во фрактальном множестве E . При этом физический смысл элементам множества E придают нормировочные коэффициенты

$$n_\alpha = \frac{(x_{i+1})_{\max}}{\Delta\alpha_{\max}} = \frac{T/2}{10^\circ \frac{2\pi}{360^\circ}} \quad \text{и} \quad n_\varphi = \frac{(y_{i+1})_{\max}}{\varphi_{\max}} = \frac{T/2}{180^\circ \frac{2\pi}{360^\circ}},$$

позволяющие вычислить валентные α и диэдрические φ углы искомой модели из соотношений

$$\alpha = \alpha_c + \Delta\alpha = \alpha_c + x_{i+1} \cdot n_\alpha \quad \text{и} \quad \varphi = y_{i+1} \cdot n_\varphi,$$

где α_c — значение валентного угла в кристалле кремния.

Искомая модель выполнена в виде множества троек вычисленных значений трехмерных координат $\{(X_k, Y_k, Z_k)\}$ каждого из ее атомов и проиллюстрирована графически. Модель состоит из 50 000 атомов: сохраняет ближний порядок с расстоянием от начального до первого ближайшего атома $\approx 2.35 \text{ \AA} \pm 0.06 \text{ \AA}$, до второго ближайшего атома $\approx 3.90 \text{ \AA}$ и значениями валентных углов в пределах $\approx 109^\circ 28' \pm 11^\circ$.

3. Оценка адекватности построенной модели

В качестве критериев оценки адекватности построенной модели могут служить достоверные физические характеристики реальных образцов аморфного кремния, четко установленные и многократно подтвержденные экспериментом, в том числе: радиальная функция распределения (РФР), плотность вещества, распределения

валентных и диэдрических углов и количество оборванных связей в заданном объеме вещества аморфного кремния. Располагая численными значениями пространственных координат модели атомной структуры, ее аналогичные характеристики вычисляются аналитически.

3.1. Оценка РФР модели

Радиальная функция распределения модели атомной структуры аморфного кремния определена путем формирования гистограммы, отражающей зависимость количества атомов от расстояния, на котором они расположены относительно атома, выбранного в качестве начального. Число атомов $N(r)$, находящихся внутри сферического слоя толщиной dr , на расстоянии от r до $(r + dr)$ от начального атома, определяется соотношением $N(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr$ [1], где $\rho(r)$ — плотность атомов структуры на расстоянии r от начального атома. При этом радиальная функция распределения $F(r)$ определяется выражением $F(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ [6]. Тогда $N(r) = F(r) dr$ и $F(r) = N(r)/dr$.

Следуя такому подходу, модельная структура условно разделена на шаровые слои равной толщины dr системой концентрических сфер с центром в начальном атоме модели, вокруг которого построена вся атомная структура. Зная координаты атомов модели, несложно подсчитать их количество $N(r)$ в каждом таком шаровом слое, а затем вычислить значение РФР модели на любом расстоянии r от ее начального атома. Для построения РФР модели величина dr принята равной 0.01 \AA , что является $\sim 0.4\%$ от длины атомной связи в аморфном кремнии (2.35 \AA). Величина r изменяется в пределах от 0.01 \AA до 6 \AA , что совпадает с областью определения экспериментальной РФР аморфного кремния [1,6]. Построенная таким способом радиальная функция распределения модели показана на рис. 1. Совмещение РФР реального образца аморфного кремния и РФР модели его атомной структуры в единой системе координат вполне удовлетворительно. Подобное совмещение графиков РФР достаточно убедительно, однако дает всего лишь качественную оценку адекватности модели.

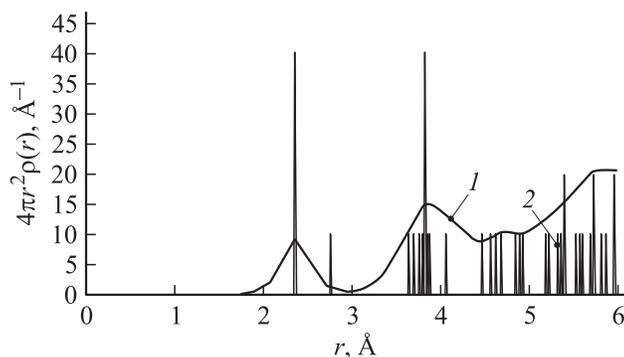


Рис. 1. Совмещение РФР модели с экспериментальной РФР: 1 — экспериментальная РФР, 2 — РФР-модель.

Для количественной оценки соответствия РФР модели и РФР реального образца аморфного кремния область определения радиальной функции распределения разделена на четыре зоны, каждая из которых включает один пик экспериментальной РФР. При этом первая зона занимает участок от 0 до 2.95 \AA , вторая — от 2.95 до 4.45 \AA , третья — от 4.45 до 4.89 \AA и четвертая — от 4.89 до 6 \AA . Для каждой из четырех зон вычислена площадь под РФР, как модельной — n_{mod} , так и экспериментальной — n_{exp} . Она численно равна количеству атомов структуры в шаровом слое, ограниченном сферами с радиусами, соответствующими краям зоны. При этом разница в количестве атомов между модельной и экспериментальной структурой для каждой зоны составляет $\Delta n_i = |n_{\text{exp}} - n_{\text{mod}}|_i$, где $i = 1, 2, 3, 4$ — номер зоны. Тогда отклонение модельной РФР от экспериментальной можно записать в виде $\Delta n = \sum_{i=1}^4 \Delta n_i = \sum_{i=1}^4 |n_{\text{exp}} - n_{\text{mod}}|_i$. Величина Δn измеряется в атомах, и по ее значению можно судить о степени соответствия радиальной функции распределения полученной модели экспериментальной РФР. Чем меньше значение Δn , тем лучше совпадение РФР. По результатам вычислительного эксперимента установлена достаточно сильная зависимость величины Δn от значений коэффициентов порождающей СИФ. В рассматриваемом случае $\Delta n \approx 2$, что означает совпадение РФР на 95%.

3.2. Оценка плотности атомов модели

Плотность атомов построенной модели определена путем вычисления количества атомов k в модельной структуре, ограниченной сферой радиуса $r_c = 6 \text{ \AA}$ с центром, совпадающим с начальным атомом модели. Масса вещества аморфного кремния m в объеме, ограниченном сферой радиуса r_c , равна $m = k \cdot 4.66377 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, где $4.66377 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$ — масса атома кремния. Объем сферы составляет $V = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \cdot 10^{-27} \text{ дм}^3$. Тогда плотность модельной структуры ρ_M вычисляется из выражения

$$\rho_M = \frac{m}{V} = \frac{k \cdot 4.66377 \cdot 10^{-26}}{\frac{4}{3} \pi r_c^3 \cdot 10^{-27}} \text{ кг/дм}^3.$$

Вычисленная таким образом плотность атомов построенной модели составила $\approx 1.99 \text{ кг/дм}^3$ при справочном значении плотности аморфного кремния 2 кг/дм^3 [8].

3.3. Распределения валентных и диэлектрических углов модели

Распределения валентных и диэдрических углов модели атомной структуры аморфного кремния представлены в виде гистограмм, показывающих количество углов той или иной величины в градусах. Ячейки гистограммы имеют шаг 1° , поэтому численное значение каждого угла округляется до целых градусов. Определение количества валентных и диэдрических углов

различной величины произведено в ходе итерационного процесса. На рис. 2 показана гистограмма распределения диэдрических углов построенной фрактальной модели атомной структуры аморфного кремния, которая повторяет тенденцию, характерную для моделей Полка–Будро (рис. 3, *a*), Коннела–Темкина и Стейнхардта (рис. 3, *b*) — возрастание в интервале от 0° до 180° [6]. Установлено, что в модельных структурах вид этого возрастания сильно зависит от коэффициентов порождающей СИФ.

Сравнение распределений валентных углов фрактальной модели аморфного кремния (рис. 4, *a*) с аналогич-

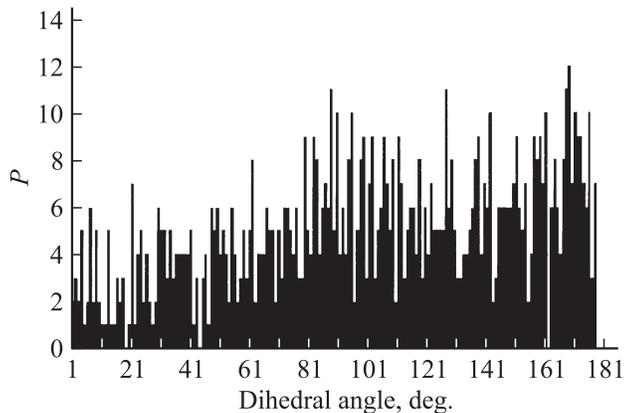


Рис. 2. Распределение диэдрических (двугранных) углов фрактальной модели.

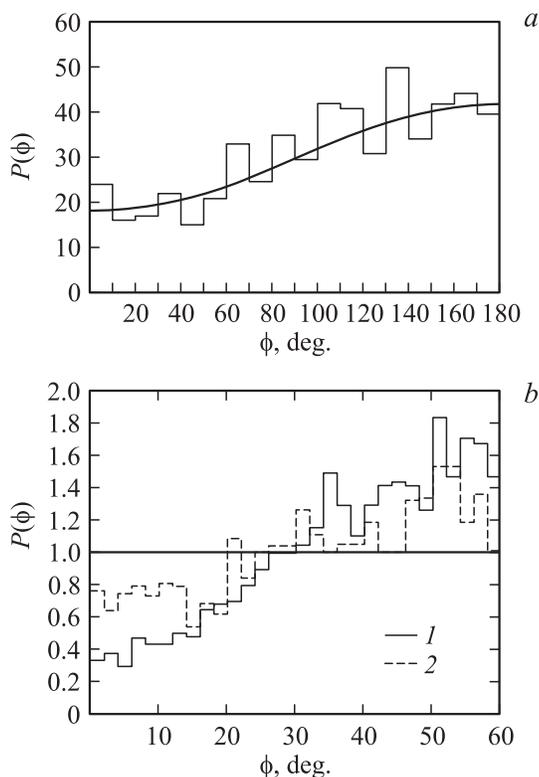


Рис. 3. Распределение диэдрических углов: *a* — в модели Полка–Будро, *b* — в модели Коннела–Темкина и Стейнхардта.

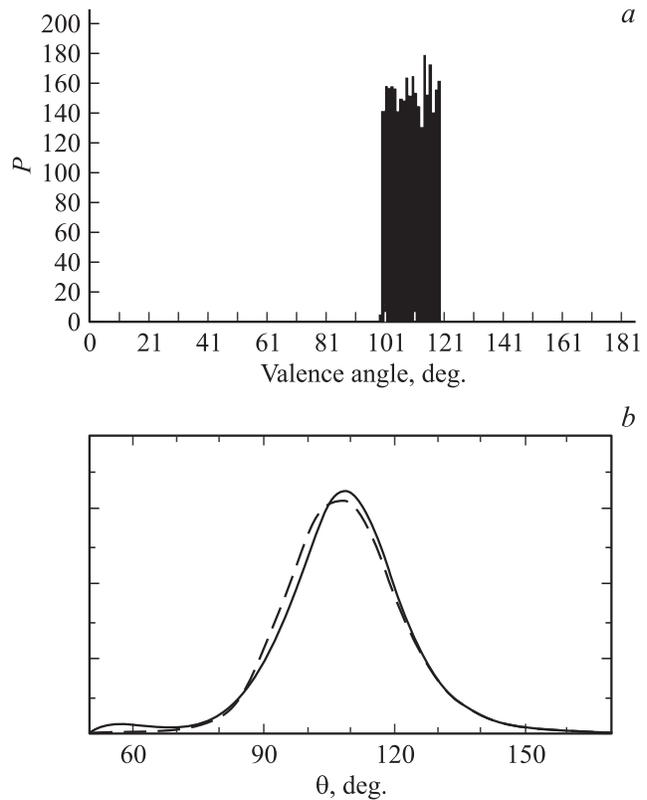


Рис. 4. Распределение валентных углов: *a* — во фрактальной модели; *b* — в модели Полка.

ным распределением модели Полка (рис. 4, *b*) [9] показывает их существенное сходство, в том числе появление единственного широкого максимума на участке от 99° до 119° .

Установлено, что распределения диэдрических углов в полученных модельных структурах могут включать как один или два крупных максимума, так и чередование нескольких локальных минимумов и максимумов. Такая зависимость определяет важнейшее свойство моделей аморфного кремния, построенных на основе системы итерированных функций, — управляемость распределением углов между атомными связями в модельной структуре путем выбора соответствующих коэффициентов системы.

3.4. Оценка плотности оборванных связей модели

После завершения построения модельной структуры последовательно выполняется подсчет числа оборванных связей в концентрических сферах ее объема с центром в начальном атоме модели. Радиус $2r$ наименьшей из таких сфер равен двум длинам межатомной связи r решетки кристаллического кремния. Радиус каждой последующей сферы увеличивается на $0.1r$. Радиус наибольшей сферы равен $4r$. Затем определена средняя плотность оборванных связей в каждой из таких

сфер. При этом в зависимости от коэффициентов порождающей СИФ плотность оборванных связей модели соответствует аналогичным экспериментальным данным на 70–90%.

4. Заключение

Таким образом, атомная структура аморфного кремния полностью описывается шестью коэффициентами системы итерированных функций

$$\begin{bmatrix} x_{i+1} \\ y_{i+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ d & e \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c \\ f \end{bmatrix},$$

аргументам которой придан физический смысл значений диэдрических (двугранных) углов и отклонений валентных углов его элементарной атомной ячейки.

Предложенная интерпретация аргументов подобной системы итерированных функций позволяет в условиях ограничений (2), (3) в едином итерационном процессе сгенерировать фрактальное множество псевдослучайных значений диэдрических углов и отклонений валентных углов атомных ячеек аморфного кремния и построить на этом множестве модель его атомной структуры, исключаящую всякую случайность.

Адекватность построенной модели подтверждается сходимостью ее основных характеристик, в том числе РФР, атомной плотности, распределения валентных и диэдрических углов и плотности оборванных связей, вычисленных теоретически с аналогичными характеристиками реального образца аморфного кремния, полученными экспериментально.

Предельная простота закона построения фрактального множества псевдослучайных значений диэдрических углов и отклонений валентных углов позволяет за приемлемое время вычислить пространственные координаты 50 000 атомов аморфной структуры. Модель такого объема способна воспроизводить свойства реального образца аморфного кремния и позволяет установить теоретическую связь между его атомной структурой и физическими свойствами, что способствует целенаправленному созданию и производству необходимых аморфных материалов.

Список литературы

- [1] П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. *Физика твердого тела* (М., Высш. шк., 2000).
- [2] *Введение в математическое моделирование* (М., ЛОГОС, 2004).
- [3] Р.М. Кроновер. *Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории* (М., Постмаркет, 2000).
- [4] Б. Мандельброт. *Фрактальная геометрия природы* (М., Ин-т компьютерных исследований, 2002).
- [5] *Аморфные и поликристаллические полупроводники* (М., Мир, 1987).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 2.

- [7] А.Б. Голоденко. *Фрактальное моделирование атомной структуры аморфного полупроводника* (Воронеж, ВГТА, 2007).
- [8] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий химический справочник* (Л., Химия, 1991).
- [9] Mousseau Normand, Lewis Laurent J. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1484 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Estimation of fractal model adequacy of amorphous silicon atomic structure

A.V. Golodenko

Voronezh State Technological Academy,
394000 Voronezh, Russia

Abstract A method of creation a fractal model of non-crystalline solid substance with amorphous silicon as an example is suggested. The system of iteration functions where arguments have a physical sense of dihedral (two-sided) and valence angles deviation from elementary crystallographic cell is considered. An estimation of the model adequacy is made on the distribution radial function, on atomic structure density, on dihedral and valence angles, on interrupted interatomic bonds density.