

УДК 538.9

Профессор Б.А. Голоденко

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем,  
тел. (473) 255-38-75

начальник сектора А.Б. Голоденко

(Концерн «Созвездие»)

## Компьютерное моделирование электронных свойств аморфного кремния

Изложена методика компьютерного моделирования электронных свойств аморфного кремния на фрактальной модели его атомной структуры. В качестве основных результатов моделирования показана электронная структура, энергетические и спектральные характеристики модельного атомного кластера. Дана оценка и перспективы использования полученных результатов.

The technique computer modelling electronic properties of amorphous silicon by fractal stated to model its nuclear structure. As the basic results of modelling the electronic structure, power and spectral characteristics modelling nuclear cluster is shown. The estimation and prospects of use of the received results is given.

*Ключевые слова:* аморфный кремний, фрактальная модель, электронная структура, квантово-химическое моделирование

Перспективы применения аморфных полупроводников с тетраэдрической атомной структурой, в частности аморфного кремния *a-Si* и его сплавов, хорошо известны специалистам электронной техники. Однако промышленное освоение таких материалов ощутило сдерживает отсутствие эффективных методов инженерного расчёта и управления их электрическими свойствами, прежде всего типом и концентрацией носителей заряда и, как следствие, электропроводностью. Разработка таких методов требует чёткого понимания квантовых процессов атомной структуры полупроводника и если для кристаллов такое понимание в приближениях зонной теории даёт решение уравнения Шрёдингера, то для аморфных структур, лишённых явной периодичности, зонная теория непригодна. Отсюда тезис о необходимости замены упрощений, порождённых периодичностью кристаллов, новыми подходами, приводящими к формальным представлениям об энергетических уровнях аморфных веществ и допустимых переходах между ними. Эту мысль известный американский специалист по аморфному кремнию М. Бродски высказал более тридцати лет назад, но современная физика твёрдого тела упорно продолжает рассматривать любую аморфную структуру как лишённую дальнего порядка и случайную по определению. Именно поэтому теория электронных процессов аморфных полупроводников

не имеет должного развития, её разработка не теряет актуальности, а исследования подобных процессов не выходят за пределы эксперимента. При этом достоверность результатов таких экспериментов существенно зависит от химической чистоты материала исследуемого образца, дефектов его атомной структуры и влияния внешних воздействий, в частности, тепла, света, магнитных или электрических полей. В условиях реального натурального эксперимента удовлетворить такие требования практически невозможно. В итоге результаты эксперимента оказываются искажёнными, погрешности измерений и дозирования внешних воздействий ещё более снижают их достоверность, а отсутствие вразумительной теории затрудняет их объяснение. Такая ситуация указывает на проблему повышения надёжности и толкования результатов экспериментов при изучении электронных свойств и процессов аморфных полупроводников.

Для решения поставленной проблемы необходимо располагать образцом аморфного вещества, например *a-Si*, с чётко определённой, идеальной атомной структурой. В качестве такого идеального образца подготовлена фрактальная модель атомной структуры аморфного кремния [1], процесс построения которой воспроизводит механизм порождения аморфности тетраэдрической структуры [2] на основе систем периодических итерированных функций вида:

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

где аргументам  $x_{i+1}$ ,  $y_{i+1}$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  придан смысл диэдрических и валентных углов воспроизводимой атомной структуры, а  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  и  $f$  – вещественные коэффициенты.

Предложенная модель насчитывает 50 000 атомов, исключает всякую случайность в их расположении, воспроизводит основные свойства реального аморфного кремния [3] и позволяет установить теоретическую связь между атомной структурой и физическими свойствами реального образца аморфного кремния. Такую модель целесообразно использовать в качестве идеального образца аморфного кремния для экспериментального получения эталонных откликов его свойств. Поскольку модель идеальна, для экспериментов с ней необходима столь же идеальная, виртуальная установка, в качестве которой целесообразно применить программный комплекс квантово-химического моделирования и расчётов *GaussVieW/Gaussian*, доступ к которому авторам настоящей статьи любезно предоставлен специалистами Воронежского государственного университета.

Такой выбор инструментального средства обоснован единой методологией квантовой химии и физики полупроводников, построенной на принципах квантовой механики и описании квантовых взаимодействий уравнением Шрёдингера. При этом квантовая химия, ограничиваясь расчётами отдельных молекул, существенно снижает размерность сво-

их задач и даёт эффективные методики их решения, чем выгодно отличается от физики твёрдого тела, которая рассматривает крупные объёмы атомных структур и от этого испытывает неодолимые трудности в решении поставленных задач. А поскольку любое твердое тело можно интерпретировать как совокупность большого числа атомов, молекул или ионов, связанных обычными силами межатомного взаимодействия, то подходы к описанию его квантовых свойств ничем не отличаются от аналогичных подходов для молекул. Именно поэтому в среде *GaussVieW/Gaussian* предусмотрена функция моделирования кристаллов, которая, однако, непригодна для структур, лишённых периодичности, а практическое отсутствие в доступной печати сведений о расчётах аморфных структур методами квантовой химии можно объяснить традиционными сложностями их построения. При этом наличие достоверной модели аморфной атомной структуры вполне позволяет выполнить расчёт любого её фрагмента средствами *GaussVieW/Gaussian* и оценить эффективность и перспективы применения методов квантовой химии к моделированию электронных свойств аморфных материалов, что и служит целью настоящего исследования.

В качестве исходных данных для выполнения эксперимента использованы значения декартовых координат атомов и порядок межатомных связей (таблица 1) фрагмента (кластера) структуры *a-Si* (рисунок 1), полученные по авторской методике [1].

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов и порядок межатомных связей модельного кластера

№ атома	Декартовы координаты атомов модельного кластера, ангстрем			Межатомные связи			
	X	Y	Z	№ смежного атома			
1	0	0	0	2	3	4	5
2	0	0	0	1	6	10	–
3	0	0	0	1	7	–	–
4	-1,91993	-1,91993	-1,91993	1	8	–	–
5	1,91993	1,91993	1,91993	1	9	–	–
6	-1,91993	-1,91993	-1,91993	2	–	–	–
7	1,91993	1,91993	1,91993	3	–	–	–
8	-3,83987	-3,83987	-3,83987	4	–	–	–
9	1,91993	1,91993	1,91993	5	–	–	–
10	-8,22909·10 <sup>-17</sup>	-8,22909·10 <sup>-17</sup>	-8,22909·10 <sup>-17</sup>	2	–	–	–

Качество геометрии модельного кластера (рисунок 1) характеризуют данные Z-матрицы (таблица 2), которая автоматически сформирована средствами *GaussVieW* на основании содержимого таблицы 1. Все межатомные расстояния, валентные и диэдрические углы

построенного кластера (таблица 2) не выходят за допустимые пределы, соответствуют средне-статистическим экспериментальным данным и распределениям, что служит основанием для использования кластера в целях выполняемого моделирования.

Z-матрица модельного атомного кластера

№ атома	Атом	Базовый атом	Межатомное расстояние, ангстрем	Базовый атом	Валентный угол, градус	Базовый атом	Диэдрический угол, градус
1	Si	1					
2	Si	1	2,35143				
3	Si	1	2,35143	2	109.47122		
4	Si	1	2,35142	2	109.47127	3	-119.99995
5	Si	1	2,35142	2	109.47127	3	119.99995
6	Si	2	2,35142	1	109.47127	3	125.26438
7	Si	3	2,35142	1	109.47116	3	-125.26438
8	Si	4	2,35143	1	109.47139	5	180.00000
9	Si	5	2,35143	1	109.47116	3	-180.00000
10	Si	2	2,35143	1	109.47122	6	-120.00002

Для достижения поставленной цели произведён расчёт энергетической структуры (*Energy*), частотных характеристик (*Freq*) и заполнения (*Density*) электронами орбиталей модельного кластера для его основного (*Ground State*) состояния. Все расчёты выполнены ограниченным методом Хартри-Фока (*RHF*) при нулевом заряде кластера с применением набора базисных функций 3-21G. Необходимые *input*-файлы подготовлены средствами *GaussView 3.09*, расчёты осуществлены в среде программного пакета *Gaussian 03*, для просмотра результатов вычислений использованы возможности *GaussView 3.09*.

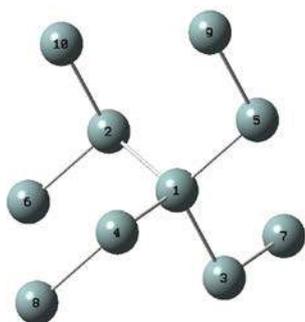


Рисунок 1 - Атомный кластер *a-Si*

Результаты вычислений принесли столь обширную информацию, что полностью рассмотреть и проинтерпретировать их в публикации журнального формата не представляется возможным. Однако привлекает внимание рассчитанная в ходе эксперимента электронная структура (таблица 3-5 и рисунок 2) модельного кластера, которая наполняет его топологию зарядами, энергией, остовыми и валентными электронами, распределяя их по атомным и кластерным орбиталям.

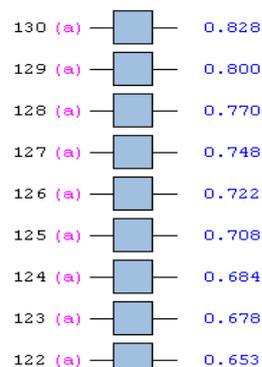


Рисунок 2 - Заполнение электронами кластерных орбиталей

Т а б л и ц а 3

Обобщённая структура модельного кластера

		Natural Population				
Natural		-----				
Atom No	Charge	Core	Valence	Rydberg	Total	
Si	1	-0.25399	9.99995	4.25403	0.00000	14.25399
Si	2	-0.41341	9.99994	4.41346	0.00000	14.41341
Si	3	-0.10594	9.99996	4.10598	0.00000	14.10594
Si	4	-0.11889	9.99996	4.11893	0.00000	14.11889
Si	5	-0.01619	9.99996	4.01622	0.00000	14.01619
Si	6	0.31265	9.99996	3.68739	0.00000	13.68735
Si	7	0.21009	9.99998	3.78993	0.00000	13.78991
Si	8	0.12450	9.99998	3.87552	0.00000	13.87550
Si	9	0.06779	9.99998	3.93223	0.00000	13.93221
Si	10	0.19339	9.99996	3.80664	0.00000	13.80661
* Total *		0.00000	99.99964	40.00036	0.00000	140.00000

Электронная конфигурация кластера

Atom	No	Natural Electron Configuration	Atom	No	Natural Electron Configuration
Si	1	[core] 3S(1.51) 3p(2.74)	Si	6	[core] 3S(1.93) 3p(1.76)
Si	2	[core] 3S(1.65) 3p(2.76)	Si	7	[core] 3S(1.93) 3p(1.86)
Si	3	[core] 3S(1.83) 3p(2.28)	Si	8	[core] 3S(1.93) 3p(1.94)
Si	4	[core] 3S(1.83) 3p(2.29)	Si	9	[core] 3S(1.93) 3p(2.00)
Si	5	[core] 3S(1.83) 3p(2.18)	Si	10	[core] 3S(1.93) 3p(1.88)

Таблица 5

Порядок заполнения электронами атомных орбиталей кластера (фрагмент)

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies							
NAO	Atom	No	lang	Type (AO)	Occupancy	Energy	
1	Si	1	S	Cor(1S)	2.00000	-66.24323	
2	Si	1	S	Cor(2S)	1.99998	-7.32327	
3	Si	1	S	Val(3S)	1.51416	-0.30502	
4	Si	1	px	Cor(2p)	1.99998	-3.82121	
5	Si	1	px	Val(3p)	0.84841	0.19499	
6	Si	1	py	Cor(2p)	1.99999	-3.82148	
7	Si	1	py	Val(3p)	0.92903	0.17298	
8	Si	1	pz	Cor(2p)	2.00000	-3.82144	
9	Si	1	pz	Val(3p)	0.96244	0.16692	

Электронную структуру опытного кластера удачно дополняют модели динамики его энергетического состояния (рисунки 3-6)

и спектральные характеристики его атомов (рисунки 7-10).

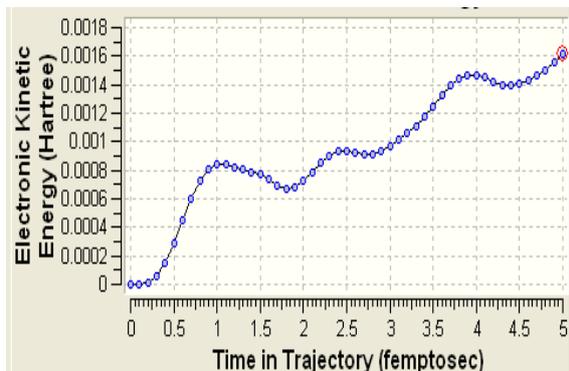


Рисунок 3 - Кинетическая энергия электронов

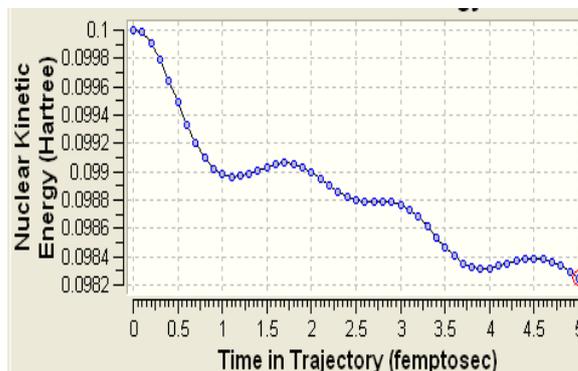


Рисунок 4 - Кинетическая энергия ядер

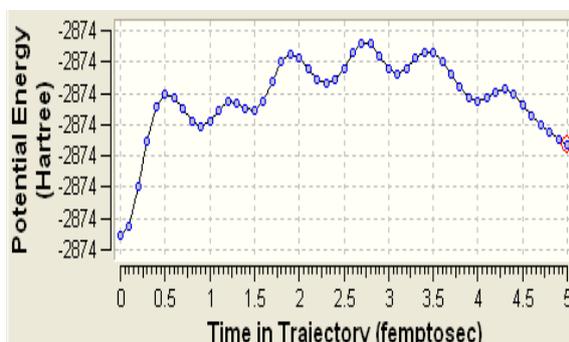


Рисунок 5 - Потенциальная энергия кластера

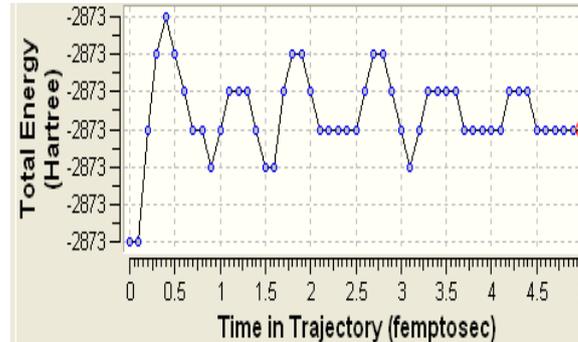


Рисунок 6 - Полная энергия кластера

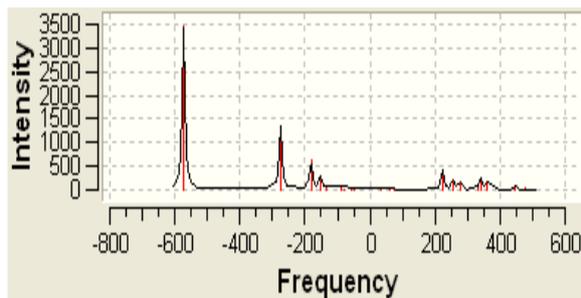


Рисунок 7 - Спектр инфракрасного излучения

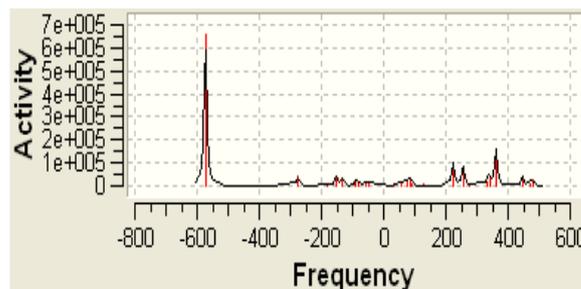


Рисунок 8 - Спектр комбинационного рассеяния

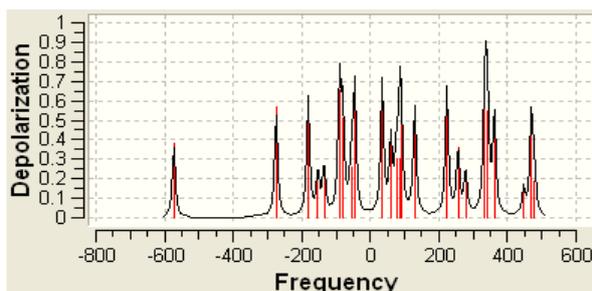


Рисунок 9 - Спектр P-деполяризации

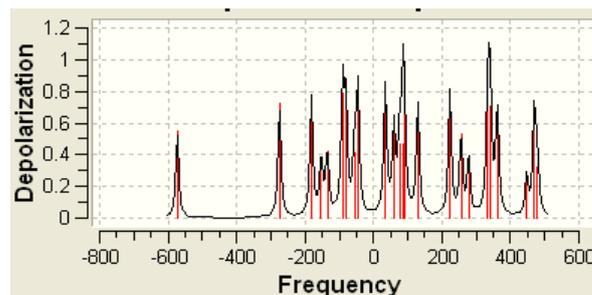


Рисунок 10 - Спектр U-деполяризации

Поскольку определённая часть результатов квантово-химических расчётов, представленных в частности таблицами 3-5 и рисунком 2, образует не что иное, как модель электронной структуры опытного атомного кластера, то возникает реальная возможность перехода от моделирования геометрии аморфного кластера к моделированию квантовых процессов в его структуре. Отдельные итоги такого моделирования иллюстрируют рисунки 3-10, а так как свойства твёрдого тела определяются его атомной структурой и протекающими в ней квантовыми процессами, то практическая значимость полученных результатов состоит в освоении инструмента для компьютерного моделирования любых физических свойств аморфного вещества.

Наличие подобного инструмента обеспечивает прозрачность эксперимента, позволяет непосредственно наблюдать моделируемый процесс, измерять его параметры и управлять им путём изменения исходной атомной структуры. Такой инструмент научного исследования служит источником опытных данных для теоретических обобщений и одновременно средством экспериментальной проверки этих обобщений, что и определяет его значение для развития теории квантовых процессов.

К сожалению, справедливость полученных результатов ограничивается объёмом модельного кластера, который всегда, за

исключением наноструктур, неизмеримо меньше атомной структуры реального образца исследуемого материала. Однако полученные результаты могут быть обобщены на любые объёмы тензорными методами [4].

Основным результатом выполненного моделирования следует считать вывод о возможности и целесообразности применения методов квантовой химии к исследованию аморфных атомных структур, в частности средствами *GaussView/Gaussian*. Такой подход позволяет установить связь между атомной и электронной структурой аморфного вещества и его физическими свойствами, способствует развитию полуэмпирических методов расчёта квантовых структур и непосредственно применим к наноструктурам. При этом обобщение локальных результатов на произвольные атомные объёмы возможно тензорными методами.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Голоденко, А.Б. Фрактальное моделирование атомной структуры аморфного кремния на основе систем итерированных функций [Текст] / А.Б. Голоденко // Инженерная физика. – 2009. - № 8. – С. 27-30.
- 2 Голоденко, А. Б. Фрактальное моделирование механизма порождения аморфности тетраэдрической атомной структуры [Текст] / А.Б. Голоденко, Б.А. Голоденко // Нано- и микросистемная техника. – 2012. - №11.–С. 23-27.

3 Голоденко, А.Б. Оценка адекватности фрактальной модели атомной структуры аморфного кремния [Текст] / А.Б. Голоденко // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – В. 1. – С. 87-91.

4 Голоденко, Б.А. Тензорный подход к исследованию и моделированию систем [Текст] / Б.А. Голоденко // Вестник ВГТА. Серия: Информационные технологии, моделирование и управление. – 2008. - № 2 (36). – С. 50-55.

#### REFERENCES

1 Golodenko, A.B. Fractal modelling the nuclear amorphous silicon structure on basis iterated functions systems [Text] / A.B. Golodenko // Engineering Physics. – 2009. - № 8.– P.27-30.

2 Golodenko, A.B. Fractal modelling the mechanism of generation amorphous tetrahedral nuclear structures [Text] / A.B. Golodenko, B.A. Golodenko // Nano- and microsystem technics. – 2012. - № 11. – P. 23-27.

3 Golodenko, A.B. Estimation of adequacy amorphous silicon nuclear structure fractal models [Text]/ A.B. Golodenko // Physics and technics of semiconductors. – 2010. - V. 44. - Part. – P. 87-91.

4 Golodenko, B.A. Tensor the approach to research and modelling of systems [Text] / B.A. Golodenko // Bulletin of VSTA. Ser.: Information technologies, modelling and control. – 2008. - № 2(36).– P. 50-55.