

Взаимодействие двух примесных атомов замещения в ГПУ кристалле

В.И. Белан

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: belan@ilt.kharkov.ua*

A.I. Landau

*Mivtsa Brosh, 11/24, Beer Sheva 84799, Israel
E-mail: a-landau@hotmail.com*

Статья поступила в редакцию 23 ноября 2009 г.

Методом молекулярно-динамического компьютерного моделирования при использовании потенциала Леннарда-Джонса исследовано взаимодействие двух одинаковых примесных атомов замещения, находящихся в ГПУ кристаллической решетке. Исследование проведено при различных атомных радиусах примесных атомов, энергиях их взаимодействия с собственными атомами решетки и начальных расстояниях между примесными атомами в условиях нулевых температуры и давления. Обнаружено, что при малых расстояниях между примесными атомами, не превышающих пяти межатомных расстояний, в ряде случаев эти атомы притягиваются друг к другу вопреки известным закономерностям континуальной теории упругости. При больших расстояниях между примесными атомами имело место хорошее согласие полученных результатов с теорией упругости.

Методом молекулярно-динамічного комп'ютерного моделювання при використанні потенціалу Леннарда-Джонса досліджено взаємодію двох однакових домішкових атомів заміщення, що знаходяться в ГЩУ кристалічній ґратці. Дослідження проведено при різних атомних радіусах домішкових атомів, енергіях їх взаємодії з власними атомами ґраток та початкових відстанях між домішковими атомами в умовах нульових температури і тиску. Виявлено, що при малих відстанях між домішковими атомами, що не перевищують п'яти міжатомних відстаней, у ряді випадків ці атоми притягуються один до одного всупереч відомим закономірностям континуальної теорії пружності. При великих відстанях між домішковими атомами мала місце добра згода отриманих результатів з теорією пружності.

PACS: 61.72.Yx Взаимодействие различных дефектов кристалла; эффект геттерирования;
02.70.Ns Методы молекулярной динамики и частиц;
07.05.Tr Компьютерное моделирование и симулирование.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое компьютерное моделирование, примесные атомы замещения, ГПУ решетка, энергия взаимодействия, потенциал Леннарда-Джонса.

Взаимодействие точечных дефектов кристаллической решетки, таких как вакансии или примесные атомы, оказывает существенное влияние на свойства реальных кристаллов. Поэтому исследование этого взаимодействия методами молекулярно-динамического компьютерного моделирования представляет несомненный интерес для физики твердого тела, в том числе криокристаллов, в которых ярко проявляются эффекты, связанные со взаимодействием примесей–

примесей и примесей–матрица [1,2]. Взаимодействие вакансий рассмотрено указанными методами в нескольких работах, из которых отметим [3]. В настоящей работе выполнено аналогичное исследование для двух взаимодействующих между собой одинаковых примесных атомов замещения в гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решетке.

Описание теоретической модели

Взаимодействие каждой пары собственных атомов кристалла, находящихся на расстоянии r друг от друга, описывалось известным потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] & \text{при } r \leq r_{\max}, \\ 0 & \text{при } r > r_{\max}. \end{cases}$$

Здесь ε_0 и r_0 — параметры потенциала, r_{\max} — радиус обрезания, для которого использовалось значение $r_{\max} = 5a\sqrt{2/3}$, где a — параметр кристаллической решетки.

Взаимодействие между примесным атомом и собственным атомом кристалла описывалось тем же потенциалом $\Phi(r)$, в котором, однако, вместо параметров ε_0 и r_0 использовались параметры ε_1 и r_1 . Наконец, взаимодействие между двумя примесными атомами описывалось потенциалом $\Phi(r)$ с использованием параметров ε_2 и r_2 . В общем случае величины ε_1 и ε_2 могли иметь разные численные значения, однако для уменьшения числа независимых параметров моделирования в данной работе полагали $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, что, по нашему мнению, не должно отразиться на качественных результатах проведенного исследования. В отношении параметров r_0 , r_1 и r_2 исходили из предположения, что между ними и атомными радиусами соответствующих атомов существует линейная корреляция. В этом случае при $r_1 = r_0 + \Delta r_0$ должно быть $r_2 = r_0 + 2\Delta r_0$.

Цель работы — выявление основных качественных закономерностей взаимодействия примесных атомов, поэтому рассматривали не кристаллическую решетку какого-либо конкретного вещества, а моделировали некоторый условный кристалл, используя условные единицы измерения физических величин [4]. Полагали, что $\varepsilon_0 = 1$ и $r_0 = 1$. Конечные результаты выполняемых в работе вычислений не зависели от масс атомов, поэтому массы как собственных, так и примесных атомов также полагали равными единице. При таком условном выборе параметров полученные в результате моделирования численные значения потенциальных энергий оказывались выраженными в условных единицах.

Как известно, параметр a кристаллической решетки не совпадает с параметром r_0 потенциала Леннарда-Джонса и определяется из условия минимума полной потенциальной энергии кристалла. Мы нашли, что в ГПУ решетке, в которой действует потенциал $\Phi(r)$, ее параметр равен $a = 0,9722119r_0$.

Организация и результаты вычислений

Движение атомов кристалла описывалось уравнениями Лагранжа, для решения которых использован модифицированный скоростной алгоритм Верле [4]. Для выполнения каждого отдельного вычисления формировалась начальная атомная конфигурация моделируемого кристалла, представляющая собой идеальную бездефектную ГПУ решетку, в которой все расстояния между соседними атомами равны a . Затем недалеко от центра кристалла изымались один или два собственных атома и на их место помещались примесные атомы. После этого начинался алгоритмический вычислительный процесс, который выполнялся с использованием периодических граничных условий (ПГУ) при нулевой температуре и нулевом внешнем давлении. Цель этого процесса — получение равновесной конфигурации кристаллической решетки, в которой все силы взаимодействия между атомами взаимно уравновешивают друг друга.

На первом этапе вычислений рассматривали кристалл, содержащий только один примесный атом замещения, и вычисляли энергию U_{equ} этого кристалла в равновесном состоянии. Затем вычислялась величина $U_{a,equ} = U_{equ} - U_0$, где U_0 — потенциальная энергия идеальной бездефектной кристаллической ГПУ решетки, в которой все расстояния между соседними атомами равны a и которая не содержит примесных атомов. Таким образом, $U_{a,equ}$ представляет собой изменение энергии моделируемого кристалла в случае, если в бездефектном кристалле один собственный атом заменен примесным атомом.

На следующем этапе вычислений в начальной конфигурации моделируемого кристалла помещались два примесных атома на расстоянии $L_{aa,ini}$ друг от друга. Это расстояние варьировалось, поскольку одна из целей данной работы — проследить, как взаимодействие примесных атомов зависит от начального расстояния $L_{aa,ini}$ между ними. После достижения равновесного состояния кристалла измерялось возникшее при этом новое расстояние $L_{aa,equ}$ между примесными атомами и потенциальная энергия U_{equ} кристалла. Затем вычислялась величина $U_{aa,equ} = U_{equ} - U_0$, которая, очевидно, представляет собой изменение энергии кристалла после замены двух собственных атомов на два примесных атома, расположенных на расстоянии $L_{aa,equ}$ друг от друга.

Если в кристалле находятся не один, а два примесных атома замещения и эти атомы не взаимодействуют между собой, то величина $U_{aa,equ}$, очевидно, должна равняться величине $2U_{a,equ}$. Если же $U_{aa,equ} \neq 2U_{a,equ}$, то величина $W_{aa,equ} = U_{aa,equ} - 2U_{a,equ}$ представляет собой энергию взаимодействия рассматриваемых двух примесных атомов замещения.

Моделируемый ГПУ кристалл содержал определенное количество базисных плоскостей, параллельных координатной плоскости XU и перпендикулярных оси Z . Каждая базисная плоскость содержала определенное количество прямолинейных атомных рядов, параллельных оси X . Примесные атомы замещения размещались в одной базисной плоскости и в одном из этих рядов.

В настоящей работе моделирование производилось для ГПУ кристалла, содержащего по 42 атома вдоль каждой из осей X , Y и Z . Таким образом, общее число атомов в кристалле равно: $N = 42 \times 42 \times 42 = 74088$. В этом кристалле значение энергии $U_0 = -630273,9913031$, или, в расчете на один атом, $U_0 / N = -8,5070995$.

Для того чтобы определить, как взаимодействие двух одинаковых примесных атомов замещения зависит от их параметров, рассмотрено четыре основных случая (А), (В), (С) и (D), представленных в табл. 1. Таблица 2 содержит полученные величины энергии взаимодействия $W_{aa, equ}$ двух примесных атомов замещения при различных начальных расстояниях $L_{aa, ini}$ между этими атомами и различных наборах параметров (А), (В), (С) и (D). Полученные зависимости $W_{aa, equ}(L_{aa, ini})$ аппроксимировали степенным законом $W_{aa, equ}(L_{aa, ini}) = CL_{aa, ini}^{-p}$. Значения вычисленных параметров аппроксимации p и C приведены в табл. 3. Графики аппроксимирующих зависимостей $W_{aa, equ}(L_{aa, ini})$ показаны на рис. 1.

Таблица 1. Значения параметров ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 , r_0 , r_1 и r_2 потенциала Леннарда-Джонса, при которых проводилось компьютерное моделирование

Набор параметров	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	r_0	r_1	r_2
(А)	1	0,5	0,5	1	1,00	1,0
(В)	1	1,0	1,0	1	0,85	0,7
(С)	1	1,5	1,5	1	1,00	1,0
(D)	1	1,0	1,0	1	1,15	1,3

Обсуждение полученных результатов

Из табл. 2 видно, что если при моделировании используются наборы параметров (А) и (В), то при очень малых расстояниях между двумя примесными атомами, не превышающих пяти межатомных расстояний, энергия $W_{aa, equ}$ уменьшается по мере сближения примесных атомов. В таких условиях сближение двух одноименных примесных атомов энергетически выгодно, поэтому можно говорить, что эти атомы притягиваются друг к другу вопреки известным результатам континуальной теории упругости [5], согласно которым два одноименных центра дилатации должны не притягиваться, а отталкиваться друг от друга. При этом энергетически наиболее выгодно

образование кластера из двух расположенных рядом примесных атомов. Сходное поведение двух вакансий наблюдалось в работе [3].

Таблица 2. Зависимость энергии взаимодействия $W_{aa, equ}$ двух примесных атомов замещения в равновесной конфигурации моделируемого ГПУ кристалла от расстояния $L_{aa, ini}$ между этими атомами в начальной конфигурации кристалла. Расстояния выражены в числе параметров a кристаллической решетки, а энергии — в условных единицах. Вычисления производились при различных наборах (А), (В), (С) и (D) параметров примесных атомов

$L_{aa, ini}$	$W_{aa, equ}$			
	(А)	(В)	(С)	(D)
1	-0,4865613	-0,4523923	0,4844351	1,0230187
2	-0,0148029	0,0234519	0,0210898	1,0103453
3	-0,0074540	0,0130996	0,0022605	0,5096554
4	0,0000299	0,0056908	0,0005219	0,2293008
5	0,0001291	0,0027091	0,0000948	0,1090413
6	0,0000581	0,0013935	0,0000432	0,0559892
7	0,0000286	0,0007944	0,0000215	0,0301386
8	0,0000154	0,0004964	0,0000117	0,0186343
9	0,0000088	0,0003363	0,0000069	0,0125828
10	0,0000053	0,0002435	0,0000044	0,0091417
12	0,0000022	0,0001504	0,0000020	0,0057181
14	0,0000009	0,0001094	0,0000013	0,0042183
16	0,0000003	0,0000897	0,0000009	0,0034849
18	0,0000001	0,0000798	0,0000005	0,0031183
20	0,0000001	0,0000758	0,0000006	0,0029626

Таблица 3. Результаты аппроксимации полученных зависимостей $W_{aa, equ}(L_{aa, ini})$ степенным законом $W_{aa, equ}(L_{aa, ini}) = CL_{aa, ini}^{-p}$ в интервале $5a \leq L_{aa, ini} \leq 20a$

Параметр	(А)	(В)	(С)	(D)
p	4,48016	3,54682	4,39001	3,66635
C	0,17514	0,81238	0,11116	39,7368

При расстояниях между примесными атомами, превышающих пять параметров решетки, согласно данным табл. 2, величина $W_{aa, equ}$ всегда уменьшается при возрастании $L_{aa, ini}$, что позволяет говорить об отталкивании примесных атомов друг от друга в этой области расстояний. Согласно теории, изложенной в монографии [5], энергия взаимодействия двух симметричных точечных дефектов в упругой среде должна быть обратно пропорциональна определенной степени расстояния между ними, показатель которой находится в интервале от 3 до 6. Как видно из табл. 3, при аппроксимации полученных зависимостей $W_{aa, equ}(L_{aa, ini})$ степенным законом для показателя степени p получены значения, лежащие в интервале от 3,5 до 4,5, что вполне согласуется с теорией [5].

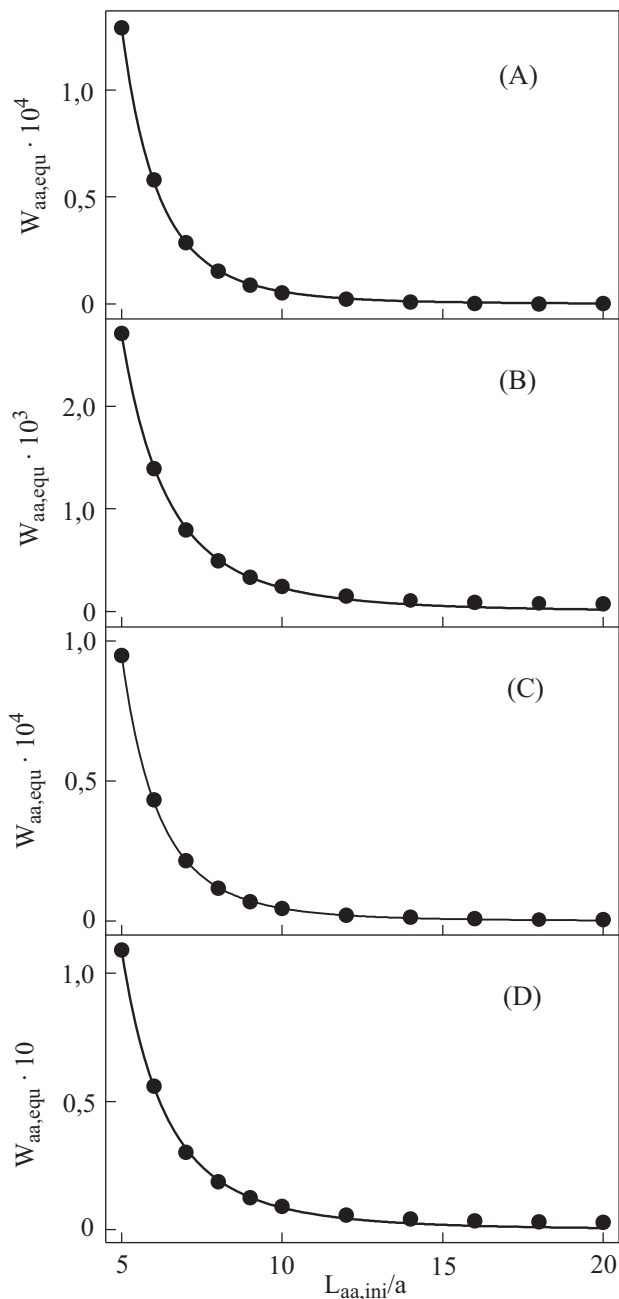


Рис. 1. Графики аппроксимирующих зависимостей $W_{aa,equ}(L_{aa,ini}) = CL_{aa,ini}^{-p}$ при различных наборах (А), (В), (С) и (D) параметров примесных атомов. Значения $W_{aa,equ}$, полученные при компьютерном моделировании и представленные в табл. 2, отмечены кружками, результаты их аппроксимации — сплошными линиями. Значения параметров аппроксимации p и C представлены в табл. 3.

Таким образом, в работе обнаружено, что при определенных условиях два одинаковых примесных атома замещения притягиваются друг к другу на коротких расстояниях между ними и отталкиваются на более далеких расстояниях в рамках действия одного и того же физического механизма. В области классической физики мы не знаем других физических объектов, которые вели бы себя аналогичным образом.

1. М.И. Багацкий, В.В. Дудкин, Д.А. Машенко, В.Г. Манжелей, Е.В. Манжелей, *ФНТ* **31**, 1302 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 990 (2005)].
2. А.Г. Данильченко, С.И. Коваленко, В.Н. Самоваров, *ФНТ* **33**, 1371 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 1043 (2007)].
3. S.V. Ghaisas, *Phys. Rev.* **B43**, 1808 (1991).
4. A.I. Landau, *J. Chem. Phys.* **117**, 8607 (2002).
5. А.М. Косевич, *Основы механики кристаллической решетки*, Наука-ФМЛ, Москва (1972).

Interaction of two substitutional impurity atoms in an hcp crystal

V.I. Belan and A.I. Landau

The interaction of two identical substitutional impurity atoms in an hcp lattice has been investigated by the method of molecular dynamics computer simulation using the Lennard-Jones potential. The impurity atoms had different radii, energies of their interaction with the host lattice atoms and initial interatomic distances at zero temperature and pressure. It was found that the impurity atoms separated by small distances (up to five atomic spacings) were attracted in some cases, which disagrees with the known law of the continual elasticity theory. The results obtained for the impurity atoms that were wide apart were in good agreement with the elasticity theory.

- PACS: 61.72.Yx Interaction between different crystal defects; gettering effect;
 02.70.Ns Molecular dynamics and particle methods;
 07.05.Tr Computer modeling and simulation.

Keywords: molecular dynamics computer simulation, substitutional impurity atom, hcp lattice, interaction energy, Lennard-Jones potential.