

05

## Движение молекулы азота по ядру винтовой дислокации в оцк-решетке

© Е.В. Калашников,<sup>1,2</sup> О.В. Клявин,<sup>3</sup> И.Г. Титаренко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ООО Оптоган, Новые Технологии Света,  
191015 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Evgeni.kalashnikov@optogan.com

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет информационных технологий,  
механики и оптики (НИУ ИТМО),  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Ленинградский государственный университет им. А.С. Пушкина,  
196605 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 17 мая 2012 г.)

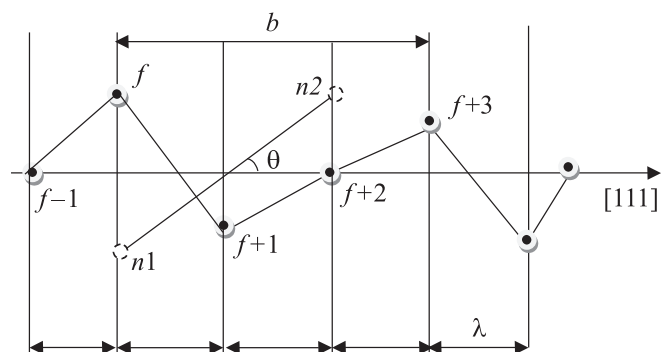
Показано, что перемещение двухатомной молекулы в ядре винтовой дислокации может быть описано солитоном Френкеля–Конторовой для смещения центра масс молекулы. Амплитуда такого солитона полностью определяется соотношением размера молекулы с параметрами дислокации.

В задачах нанотехнологий — выращивание наноструктур или создание новых материалов — возникает проблема доставки вещества в определенное место и время. „Каналы“ доставки вещества могут быть в виде поверхностей, нанотрубок (с диаметром  $\sim 1$  nm) или более узких объектов, например, в виде кристаллографических каналов или дислокаций (с диаметром от 0.1–1 nm). Дислокации возникают в процессах роста наноструктур или при специальных нагрузках и являются одним из основных путей проникновения и транспорта инородных веществ в металлы [1–3]. Это явление известно как дислокационно-динамическая диффузия [4,5]. При этом обычно рассматривают перемещение одноатомных газов или атомов инородных веществ [4,5]. Основные же газы представлены, по крайней мере, двухатомными молекулами. Значительную часть компонентов в процессах МOCVD на поверхности растущей подложки также представляют собой димеры [6]. Поэтому рассмотрение того, как молекулы будут взаимодействовать с ядром дислокации и перемещаться по нему, представляет самостоятельный интерес.

Взаимодействие молекулы с дислокацией существенно связано со структурой дислокации и ее типом (винтовая или краевая), а также с перемещением самой дислокации. Здесь мы рассмотрим движение молекулы азота по ядру невозмущенной (перегибом) винтовой дислокации.

Известно, что дислокация приводит к нарушению регулярности размещения атомов в решетке кристалла, образуя ядро дислокации. Вместе с тем вдоль оси ядра самой дислокации проявляется достаточно устойчивое регулярное размещение атомов. Например, в  $\alpha$ -Fe размещение атомов, участвующих в формировании винтовой дислокации, имеет спиралевидный характер [5],

рис. 1. Атомы железа располагаются регулярно вдоль оси дислокации. В таком случае можно предположить, что взаимодействие молекулы с ядром дислокации будет иметь пространственно-периодическую составляющую, которую можно представить синусоидальным потенциалом. Для описания поведения молекулы в таком потенциале удобно рассматривать молекулу азота  $N_2$  как два атома  $n_1$  и  $n_2$ , взаимодействие между которыми и окружением ограничивается гармоническим приближением, но с разными постоянными взаимодействия. Причем ограничимся здесь условием, при котором постоянная взаимодействия в молекуле гораздо сильнее, чем постоянные взаимодействия атомов молекулы с окружением. Тогда гамильтониан двухатомной молекулы в ядре винтовой дислокации запишется в



**Рис. 1.** Проекция винтовой дислокации вдоль направления [111] на плоскость  $(\bar{1}01)$ .  $b$  — вектор Бюргера,  $f - 1, f, f + 1$ , и т.д. — положения центров масс атомов железа, образующих ядро дислокации;  $(n_1 - n_2)$  — молекула азота,  $\theta$  — угол наклона оси молекулы к оси дислокации,  $\lambda = b/3$ .

виде

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{m_1 \mathbf{\Gamma}^2}{2} + \frac{m_2 \mathbf{D}^2}{2} + \frac{1}{2} \alpha_{im} (\mathbf{\Gamma} - \mathbf{D})^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_j U(\mathbf{\Gamma} - \mathbf{D}, \boldsymbol{\varepsilon}_j) + A_1 (1 - \cos(\mathbf{\Gamma} \mathbf{n})) \\
 & + A_2 (1 - \cos(\mathbf{D} \cdot \mathbf{n})) + \frac{m}{2} \sum_j \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_j^2 + \frac{1}{2} \alpha \sum_j (\boldsymbol{\varepsilon}_j - \boldsymbol{\varepsilon}_{j+1})^2.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{\Gamma}$  и  $\mathbf{D}$ ,  $m_1$  и  $m_2$  — векторы смещения и массы атомов  $n_1$  и  $n_2$  двухатомной молекулы,  $\boldsymbol{\varepsilon}_j$ ,  $m_j$  — вектор смещения и масса  $j$ -го атома ядра дислокации,  $\mathbf{n}$  — вектор оси дислокации с компонентами  $(0, 0, \frac{2\pi}{\lambda})$ ,  $\alpha_{im}$  — постоянная взаимодействия атомов в молекуле,  $\alpha$  — постоянная взаимодействия атомов ядра дислокации между собой,  $A_j$  — высота барьера синусоидального потенциала для каждого атома молекулы.

Четвертое слагаемое в (1) учитывает взаимодействие молекулы с атомами ядра дислокации. Раскроем это слагаемое в (1). Для этого воспользуемся приближением локальных цепочек [7], суть которого в том, что каждый атом молекулы участвует во взаимодействии с окружением. Тогда в соответствии с локальным окружением каждого атома молекулы в дислокации (рис. 1) запишем

$$\begin{aligned}
 & \dots (f-2)(f-1)(n_1)(f)(f+1) \dots, \\
 & \dots (f-2)(f-1)(n_1)(f+1)(f+2) \dots, \\
 & (f-2)(f-1)(f)(n_1)(f+1)(f+2) \dots, \\
 & (f)(f+1)(n_2)(f+2)(f+3) \dots, \\
 & (f+1)(n_2)(f+3) \dots, \\
 & \dots (f+1)(f+2)(n_2)(f+3)(f+4).
 \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $(f-1)$ ,  $(f)$ ,  $(f+1)$ , ... — положения атомов железа ядра дислокации в разных позициях.

Для каждой цепочки из (2) введем вектор, характеризующий выход атома  $n_1$  или  $n_2$  из соответствующей цепочки.

Например, вектор  $\boldsymbol{\gamma}_{f-1,f}$  соответствует выходу атома  $n_1$  из цепочки

$$(f-2)(f-1)(n_1)(f)(f+1),$$

$\boldsymbol{\gamma}_{f,f+1}$  соответствует выходу атома  $n_1$  из цепочки

$$(f-2)(f-1)(f)(n_1)(f+1)(f+2)$$

и т.д.,

$\boldsymbol{\delta}_{f+1,f+2}$  соответствует выходу атома  $n_2$  из цепочки

$$(f-1)(f)(f+1)(n_2)(f+2)(f+3) \text{ т.д.} \quad (3)$$

При этом полный вектор смещения  $\mathbf{\Gamma}$  из (1) равен

$$\mathbf{\Gamma} = \sum_f^z \boldsymbol{\gamma}_{f,f+1}. \quad (4)$$

А вектор

$$\mathbf{D} = \sum_f^z \boldsymbol{\delta}_{f+1,f+2}. \quad (5)$$

Ввиду того что смещения атомов молекулы рассматриваются независимо в каждой цепочке (2), четвертое слагаемое из (1), обозначаемое через  $U$ , разложенное по этим цепочкам, запишется в виде приведенной билинейной формы  $U = \sum_{\beta} U_{\beta\beta}$ , где

$$\begin{aligned}
 U_{\beta\beta} = & U_{f-1,f;\beta\beta} (\boldsymbol{\gamma}_{f-1,f} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f-1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_f - \boldsymbol{\gamma}_{f-1,f})_{\beta} \\
 & + U_{f,f+1;\beta\beta} (\boldsymbol{\gamma}_{f,f+1} - \boldsymbol{\varepsilon}_f)_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+1} - \boldsymbol{\gamma}_{f,f+1})_{\beta} \\
 & + U_{f-1,f+1;\beta\beta} (\boldsymbol{\gamma}_{f-1,f+1} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f-1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+1} - \boldsymbol{\gamma}_{f-1,f+1})_{\beta} \\
 & + U_{f+1,f+2;\beta\beta} (\boldsymbol{\delta}_{f+1,f+2} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f+1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+2} - \boldsymbol{\delta}_{f+1,f+2})_{\beta} \\
 & + U_{f+1,f+3;\beta\beta} (\boldsymbol{\delta}_{f+1,f+3} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f+1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+3} - \boldsymbol{\delta}_{f+1,f+3})_{\beta} \\
 & + U_{f+2,f+3;\beta\beta} (\boldsymbol{\delta}_{f+2,f+3} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f+2})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+3} - \boldsymbol{\delta}_{f+2,f+3})_{\beta} + \dots
 \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\beta = x, y, z$ . Из этой записи следует, что  $U_{\beta\beta}$  распадается на две части:

$$U_{\beta\beta} = U_1 + U_2, \quad (7)$$

каждая из которых представляет собой приведенную билинейную форму, причем локально они независимы. Это означает, что для каждой  $U_j$  из (7), где  $j = 1, 2$ , характеристическая матрица  $(U_j - \lambda_j E)$  вся состоит из нулей, и ее ранг равен нулю. Это означает, что все собственные значения для каждой из частей (7) равны между собой ( $\lambda_j = \lambda_{j1} = \lambda_{j2} = \dots = \lambda_{jk}$ , где  $j = 1, 2$ ). В результате все постоянные взаимодействия в каждой из частей (7) равны между собой

$$U_{f-1,f;\beta\beta} = U_{f,f+1;\beta\beta} = U_{f-1,f+1;\beta\beta} = \alpha_1,$$

$$U_{f+1,f+2;\beta\beta} = U_{f+1,f+3;\beta\beta} = U_{f+2,f+3;\beta\beta} = \alpha_2, \quad (8)$$

Здесь  $E$  — единичная матрица,  $\lambda_j$  — собственное значение для билинейной приведенной формы  $U_j$ . При этом  $U_1 + U_2$  описывает взаимодействие молекулы с окружением.

В таком случае  $U$  запишется в ином виде:

$$\begin{aligned}
 U_{\beta\beta} = & \alpha_1 (\boldsymbol{\gamma}_{f-1,f} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f-1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_f - \boldsymbol{\gamma}_{f-1,f})_{\beta} \\
 & + \alpha_1 (\boldsymbol{\gamma}_{f,f+1} - \boldsymbol{\varepsilon}_f)_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+1} - \boldsymbol{\gamma}_{f,f+1})_{\beta} \\
 & + \alpha_1 (\boldsymbol{\gamma}_{f-1,f+1} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f-1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+1} - \boldsymbol{\gamma}_{f-1,f+1})_{\beta} \\
 & + \alpha_2 (\boldsymbol{\delta}_{f+1,f+2} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f+1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+2} - \boldsymbol{\delta}_{f+1,f+2})_{\beta} \\
 & + \alpha_2 (\boldsymbol{\delta}_{f+1,f+3} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f+1})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+3} - \boldsymbol{\delta}_{f+1,f+3})_{\beta} \\
 & + \alpha_2 (\boldsymbol{\delta}_{f+2,f+3} - \boldsymbol{\varepsilon}_{f+2})_{\beta} (\boldsymbol{\varepsilon}_{f+3} - \boldsymbol{\delta}_{f+2,f+3})_{\beta} + \dots
 \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь  $\beta = x, y, z$ .

Теперь, пользуясь гамильтонианом (1) при учете того, что четвертое слагаемое в нем заменяется на (9),

можно записать уравнения движения молекулы в ядре дислокации и самой дислокации. Получающаяся система нелинейных, зацепляющихся дифференциальных уравнений чрезвычайно громоздка. Каждое из уравнений этой системы является уравнением для каждой проекции векторов  $\gamma$  и  $\delta$  (3) и  $\varepsilon$ . Здесь мы рассматриваем неподвижную дислокацию. Это подразумевает, что окружение молекулы при ее перемещении по ядру дислокации не меняется. Поэтому ограничимся упоминанием приближений, используемых для решения такой системы, и приведем уравнения движения молекулы в ядре дислокации. Зацепляющиеся уравнения в системе предполагают, что каждое смещение атомов молекулы сопровождается обратимым смещением атомов ядра дислокации и представляет собой, таким образом, перемещение коллектива. Возможность перехода молекулы из одного положения в ядре дислокации в другое предполагает ограниченность скорости перемещения такого коллектива скоростью звука. Поэтому можно указать, что существует такое минимальное время  $\tau$  ( $\approx 10^{-13}$  s), за которое отклонения соседних атомов ядра дислокации не успеют сильно измениться (хотя здесь есть и меньшие времена, соответствующие собственным колебаниям молекулы азота,  $\sim 10^{-14}$  s, но в гамильтониане (1) уже учтена „жесткость“ молекулы тем, что выделено в нем третье слагаемое). Выбор такого  $\tau$  за малый параметр приведет к тому, что сложная система зацепляющихся дифференциальных уравнений распадется на почти независимые части [7]. В таком случае, выбирая  $\tau$  за параметр малости, можем записать [7,8] для решеточной части (атомов ядра дислокации)  $\varepsilon_f(t) = \varepsilon_{f+1}(t + \tau)$  и

$$\varepsilon_{f\mp 1}(t) = \varepsilon_f(t \pm \tau) = \varepsilon_f(t) \pm \frac{d\varepsilon_f}{dt} \tau + \frac{1}{2!} \frac{d^2\varepsilon_f}{dt^2} \tau^2,$$

которое приводит к

$$\varepsilon_{f+1} + \varepsilon_{f-1} - 2\varepsilon_f = \frac{d^2\varepsilon_f}{dt^2} \tau^2.$$

Следствием этого приближения является локальный закон сохранения импульса во взаимодействии атома молекулы с атомами окружения [7] — с атомами ядра дислокации. Это подразумевает, что сумма разностей смещений атомов в локальной цепочке, аналогичных

$$(\varepsilon_{f+1} - \gamma_{f-1,f+1}) + (\varepsilon_{f-1} - \gamma_{f-1,f+1}) \approx \frac{d^2\gamma_{f-1,f+1}}{dt^2} \tau^2,$$

заменяется на вторые производные по времени от смещения атома в середине локальной цепочки. Силы, действующие на атом  $n_1$  со стороны атомов ядра дислокации:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \gamma_{f-1,f}} &= \alpha_1(\varepsilon_f - \gamma_{f-1,f}) - \alpha_1(\gamma_{f-1,f} - \varepsilon_{f-1}) \\ &= \alpha_1(\varepsilon_f + \varepsilon_{f-1} - 2\gamma_{f-1,f}) \approx \alpha_1 \frac{d^2\gamma_{f-1,f}}{dt^2} \tau^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \gamma_{f,f+1}} &= \alpha_1(\varepsilon_{f+1} - \gamma_{f,f+1}) - \alpha_1(\gamma_{f,f+1} - \varepsilon_f) \\ &= \alpha_1(\varepsilon_{f+1} + \varepsilon_f - 2\gamma_{f,f+1}) \approx \alpha_1 \frac{d^2\gamma_{f,f+1}}{dt^2} \tau^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \gamma_{f-1,f+1}} &= \alpha_1(\varepsilon_{f+1} - \gamma_{f-1,f+1}) - \alpha_1(\gamma_{f-1,f+1} - \varepsilon_{f-1}) \\ &= \alpha_1(\varepsilon_{f+1} + \varepsilon_{f-1} - 2\gamma_{f-1,f+1}) \approx \alpha_1 \frac{d^2\gamma_{f-1,f+1}}{dt^2} \tau^2. \end{aligned}$$

Аналогично записываются силы, действующие на атом  $n_2$  молекулы. В таком случае перемещение двухатомной молекулы по ядру дислокации запишется в виде системы двух уравнений (уравнения движения атомов ядра дислокации здесь опускаем)

$$\begin{aligned} m_1 \frac{d^2\mathbf{\Gamma}}{dt^2} &= \alpha_{im}(\mathbf{\Gamma} - \mathbf{D}) \\ &+ \alpha_1 \frac{d^2}{dt^2} (\gamma_{f-1,f} + \gamma_{f,f+1} + \gamma_{f-1,f+1}) \tau^2 \\ &+ A_1 \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{n}), \\ m_2 \frac{d^2\mathbf{D}}{dt^2} &= \alpha_{im}(\mathbf{D} - \mathbf{\Gamma}) \\ &+ \alpha_2 \frac{d^2}{dt^2} (\delta_{f+1,f+2} + \delta_{f+1,f+3} + \delta_{f+2,f+3}) \tau^2 \\ &+ A_2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\mathbf{D} \cdot \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (10)$$

Учтем, что в нашем случае атомы в молекуле азота одинаковы:  $m_1 = m_2$ , окружение неизменное, значит  $\alpha_1 = \alpha_2$  и  $A_1 = A_2$ . Складывая эти уравнения и учитывая (4) и (5), получим аналог уравнения Френкеля–Конторовой

$$m^* \frac{d^2\mathbf{R}}{dt^2} = \mathcal{A} \sin(\mathbf{n} \cdot \mathbf{R}), \quad (11)$$

где амплитуда

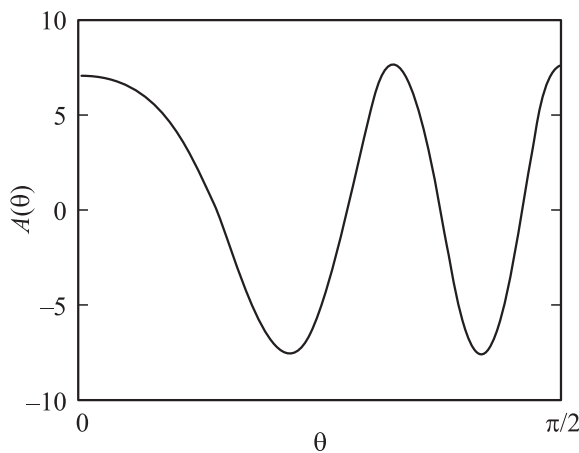
$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= A \cdot A(\theta), \\ A(\theta) &= \frac{2\pi}{\lambda} \cos(\mathbf{n} \cdot \frac{\mathbf{d}}{2}) \end{aligned} \quad (12)$$

зависит от размера молекулы  $\|\mathbf{d}\|$ ;  $\mathbf{d} = \mathbf{\Gamma} - \mathbf{D}$ , ее ориентации относительно оси ядра дислокации и от параметров дислокации  $A$  и  $\lambda$  (рис. 1). Уравнение (11) описывает перемещение молекулы по ядру винтовой дислокации. Здесь использованы соотношения (4) и (5),

$$m^* = m - Z\alpha_1 \cdot \tau^2 \text{ — эффективная масса,} \quad (13)$$

$Z$  — число ближайших атомов в ядре дислокации, окружающих каждый атом молекулы,

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{\Gamma} + \mathbf{D}}{2} \text{ — центр масс молекулы.}$$



**Рис. 2.** Зависимость амплитуды солитона Френкеля–Конторовой от угла между осями молекулы и дислокации.

Решением этого уравнения является солитон Френкеля–Конторовой, описывающий значение амплитуды смещения центра масс молекулы,  $R$ , на каждом узле (атоме) ядра дислокации:

$$R_{z,f} = \left( \frac{2\lambda}{\pi} \right) \operatorname{arctg} \left( C \exp \left[ \pm 2\pi \left( -\frac{\mathcal{A}}{m^*} \right)^{1/2} \frac{t}{\lambda} \right] \right). \quad (14)$$

Энергия такого солитона записывается в релятивистской форме [8]

$$E = E_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2},$$

где  $E_0$  — энергия покоя (активации) солитона [7]

$$E_0 = \left( \frac{4\lambda}{\pi} \right) (Z \cdot \alpha_1 \mathcal{A})^{1/2}. \quad (15)$$

Из (9) следует, что солитон (центр масс молекулы) может перемещаться, только если эффективная масса молекулы (13) будет отрицательной величиной, а амплитуда  $\mathcal{A}$  солитона будет положительной, как это следует из положительности энергии активации (15). Величина  $\mathcal{A}$  (12) существенно влияет на перемещение солитона Френкеля–Конторовой, в частности на его энергию активации (15), рис. 2. При значениях  $\theta$ , при которых  $A(\theta) > 0$ , солитон будет перемещаться.

1. Если  $d_z = 0$  [12], то  $\mathcal{A} = A2\pi/\lambda$  и оценивается из тех соображений, что „диаметр“ молекулы совпадает с  $\|d\|$ . В этом случае энергия активации (15) будет максимальна.

2. Если  $d_z \neq 0$ , то при  $0 < \cos \theta < (n + \frac{1}{2}) \frac{\lambda}{d}$  величина  $\mathcal{A} < 1$  и энергия активации  $E_0$  из (15) понижается. В нашем случае  $\lambda = b/3 = 0.825 \text{ \AA}$  [5],  $d \approx 3.2 \text{ \AA}$ , поэтому можно ожидать, что при всех  $\cos \theta < (n + \frac{1}{2}) 0.26$  перемещение молекулы будет осуществляться по облегченной схеме. При  $A(\theta) \leq 0$  перемещения по ядру дислокации нет.

Таким образом, показано, что при перемещении молекулы по ядру дислокации существенную роль играют

линейные размеры молекулы и взаимная ориентация оси молекулы и оси дислокации. Причем обнаруживаются такие значения углов этой взаимной ориентации, при которых энергия активации солитона, соответствующего перемещению центра масс молекулы, существенно уменьшается и становится меньше, чем энергия активации, соответствующая возбуждению солитона с размером атома азота и размером атома гелия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ: проект № 08-09-00349-а.

## Список литературы

- [1] Орлов А.Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 12. С. 3580–3585.
- [2] Klyavin O.V., Likhodedov N.P., Orlov A.N. // Progr. Surf. Sci. 1990. Vol. 33. N 4. P. 259–383.
- [3] Дислокации / Под ред. Ж. Фридель. М.: Мир, 1967. 643 с.
- [4] Purja Pun G.P., Mishin Y. // Acta Mater. 2009. Vol. 57. N 18. P. 5531–5542.
- [5] Атомная динамика дислокаций с точечными дефектами. Клявин О.В., Лиходедов Н.П., Орлов А.Н. Препринт 1325. Л., 1989. С. 1–62.
- [6] Leskelä M., Ritala M. // J. Phys. C. 1995. Vol. 5. P. 937–951.
- [7] Kalashnikov E.V., Tolstickhin I.N., Pevzner B.Z. // J. Phys. Chem. Sol. 2003. Vol. 64. P. 2293–2300.
- [8] Конторова Т.А., Френкель Я.И. // ЖЭТФ. 1938. Т. 8. Вып. 1. С. 89–95.