

03,09,13

## Формы перемещения легких атомов (водорода и гелия) в алмазоподобной решетке

© Е.В. Калашников<sup>1</sup>, В.И. Плотникова<sup>1</sup>, М.А. Надаховская<sup>1</sup>, М.А. Ганнибал<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Государственный университет просвещения,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Геологический институт Кольского научного центра РАН,  
Апатиты, Мурманская обл., Россия

E-mail: m.a.gannibal@gmail.com

Поступила в Редакцию 24 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 21 мая 2024 г.

Принята к публикации 28 мая 2024 г.

Рассматривается движение инородных атомов (изотопов водорода и гелия) по междоузлиям в алмазоподобной решетке кремния. Лагранжиан системы „инородный атом + кристалл“ учитывает влияние инородного атома на атомы решетки. Симметрии, допускаемые лагранжианом, позволяют вывести переход от многомерной системы уравнений, описывающих поведение инородного атома и атомов решетки, к одномерному нелинейному уравнению. Решением нелинейного уравнения является либо солитон Френкеля - Конторовой, описывающий трансляционное поведение коллектива, состоящего из самого инородного атома и сопровождающих его обратимых смещений ближайших атомов решетки, либо колебательный режим движения инородного атома, как частицы с массой атома.

**Ключевые слова:** функция Лагранжа, билинейная форма, солитон Френкеля–Конторовой.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58389.101

### 1. Введение

Перемещение инородного атома в кристалле обычно рассматривают в трехмерном пространстве в заданном потенциальном поле, создаваемом атомами решетки. Наиболее развитым в этом отношении является метод молекулярной динамики [1–6]. Инородный атом в этом случае представлен частицей, имеющей массу этого атома; иногда учитывается также квантовое состояние самого атома [7].

При низких температурах легкие атомы (водород, гелий) также могут быть описаны, как частицы, проявляющие квантовые свойства, поскольку длина волны де Бройля для этих атомов сопоставима с постоянной решетки [8–11]. Подвижность этих атомов, характеризуемая коэффициентом диффузии, проявляет аномальные свойства. Например, при низких температурах атомы дейтерия и трития, имеющие массу, соответственно, в два и три раза большую, чем атом водорода, перемещаются по поверхности кристалла вольфрама быстрее, чем атомы водорода [12,13], практически независимо от температуры. Такая же аномалия с перемещением атомов дейтерия и водорода была обнаружена в кристалле кремния. Значения коэффициентов диффузии при низких температурах показывают, что дейтерий перемещается быстрее атомов водорода [14].

Более высокая подвижность атома с большей массой плохо укладывается в классическую картину перемещения атома по кристаллу, в соответствии с которой частота переходов инородного атома массой между соседними позициями в кристалле соответствует  $\nu \sim 1/\sqrt{m}$ .

С точки зрения квантовой механики такой эффект также неправомерен, поскольку длина волны де Бройля обратна пропорциональна массе инородного атома  $\lambda \sim h/m$ .

Во всех этих случаях инородный атом рассматривается как частица, ненулевой массы, движущаяся в потенциальном поле, образованном атомами решетки кристалла; воздействием же инородного атома на это потенциальное поле обычно пренебрегают [1–11]. Тем не менее, воздействие инородного атома на потенциальное поле решетки имеет место и проявляется в возбуждении фононной подсистемы решетки. Под воздействием инородного атома атомы решетки участвуют в двух видах движения.

1. В колебательном движении около равновесного положения. Коллективный характер этих колебательных движений проявляется в виде фононной подсистемы решетки [15,16].

2. В независимом смещении равновесного положения самого атома решетки, вызванного взаимодействием с инородным атомом. Этот тип смещения обычно не принимают во внимание при рассмотрении перемещения инородного атома в кристалле.

В настоящей работе предлагается учесть смещение равновесного положения атома решетки под воздействием инородного атома и показать, что простые атомы, такие как изотопы водорода или гелия, перемещаются через кристалл не как изолированная частица, а как коллектив, состоящий из самого атома и сопровождающих его обратимых смещений атомов окружения решетки. Найденные уравнения движения такого коллектива при-

водят к решению в виде дискретной формы одномерного солитона Френкеля–Конторовой. Другими словами, трансляционное перемещение инородного атома во внешнем поле оказывается возможным только в составе коллектива, сопровождающих его обратимых смещений атомов решетки, а движение инородного атома в потенциальном поле возможно только в колебательном режиме.

Одномерная форма солитона Френкеля–Конторовой возникает во многих задачах [17–19]. Однако эта одномерность возникает либо благодаря самой модели Френкеля–Конторовой, либо вследствие введения периодического потенциала [17,20,21].

Чтобы выяснить и продемонстрировать возможность перехода от сложного трехмерного движения к одномерному, были выбраны два модельных объекта:

1) В качестве инородного атома выбраны простые атомы водорода и гелия. Оба элемента обладают набором изотопов, что позволит оценить влияние массы атома на скорость его перемещения.

2) В качестве среды выбран кристалл кремния, имеющий алмазоподобную решетку. Этот тип решетки обладает богатым набором междоузлий [22–28]. В частности, объем тетраэдрических междоузлий вполне допускает размещение в них атома водорода или гелия. Нейтральный атом водорода в этой позиции образует неустойчивый дефект [22,23], чаще перемещается по тетраэдрическим междоузлиям в незаряженном состоянии [22,24–28] и с минимальной энергией активации.

## 2. Пробный лагранжиан

Для определенности рассмотрим атом водорода, который при попадании в кристаллическую решетку кремния без дефектов, может перемещаться только по тетраэдрическим междоузлиям. О перемещении инородного атома можно судить лишь по разности его кинетической и потенциальной энергии ( $T - U$ ). Эта разность образует функцию Лагранжа [29,30]. Условия минимальности функционала действия позволяют найти уравнения движения самого инородного атома и атомов решетки.

В общем виде можно ввести пробную функцию Лагранжа для атома водорода в решетке

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \dot{\Gamma}^2 - U(\Gamma, \{\xi_n\}) + \sum_n \left[ \frac{M_n \dot{\xi}_n^2}{2} - \frac{1}{2} \sum_{\beta} \alpha_c (\xi_n - \xi_{n-1})_{\beta} (\xi_{n+1} - \xi_n)_{\beta} \right], \quad (1)$$

где  $m$  — масса атома водорода;  $\Gamma$  — вектор смещения  $H$  атома;  $\xi_n$  — вектор смещения  $n$ -ого атома решетки в  $n$ -ой позиции;  $M_n$  — масса  $Si$  атома в  $n$ -ой позиции;  $\alpha_c$  — постоянная упругого взаимодействия между атомами решетки. Нижний индекс  $\beta$  означает набор координат.

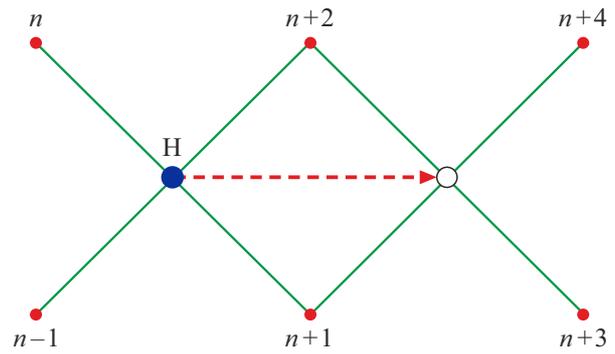


Рис. 1. Схема связей инородного атома (водорода) с решеткой в упорядоченной среде и перехода этого атома между соседними междоузлиями. Атомы ближайшего окружения кристаллической решетки для удобства пронумерованы следующим образом:  $n - 1, n, n + 1, n + 2$  и т.д.

Верхняя строчка (1) описывает перемещение легкого атома в потенциальном поле  $U(\Gamma, \{\xi_n\})$  ближайшего окружения атомов решетки, вторая строчка описывает поведение атомов решетки кремния. При этом потенциальная энергия  $U(\Gamma, \{\xi_n\})$  инородного атома в поле атомов решетки зависит от положения самого легкого атома  $\Gamma$  и положений атомов решетки  $\{\xi_n\}$ .

Чтобы найти уравнения движения легкого атома в решетке кремния нужно знать, что собой представляет потенциальная энергия  $U(\Gamma, \{\xi_n\})$ . Для этого важно знать локальное строение решетки кремния вблизи междоузлия, в котором находится легкий атом (водорода или гелия).

## 3. Приближение локальных цепей упорядоченной структуры

Кристаллическая решетка кремния является кубической гранецентрированной алмазоподобной решеткой, в которой каждый атом окружен четырьмя другими такими же атомами [22,23]. Объем тетраэдрического междоузлия кремния составляет  $0.00963 \text{ nm}^3$ , в то время как объем атома водорода (исходя из атомного радиуса  $12 \text{ pm}$ ) равен  $0.00724 \text{ nm}^3$ . Это говорит о том, что атом водорода (или гелия) может поместиться в этом междоузлии.

Атом водорода, находясь в позиции тетраэдрического междоузлия, взаимодействует с атомами кремния ближайшего окружения. Пользуясь аналогией с [31,32], в приближении парного взаимодействия, можно выделить следующие пары взаимодействия атома водорода с соседними атомами решетки (рис. 1):

$$\begin{aligned} & Si_{n-1}H \text{ и } HSi_n \quad Si_nH \text{ и } HSi_{n+1}; \quad Si_{n+1}H \text{ и } HSi_{n+2}; \\ & Si_nH \text{ и } HSi_{n+2}; \quad Si_{n+2}H \text{ и } HSi_{n-1}; \quad Si_{n-1}H \text{ и } HSi_{n+1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Такие пары удобнее записать в виде, например, следующих сочетаний:  $\text{Si}_{j-1}\text{HSi}_j$ :

$$\text{Si}_{n-1}\text{HSi}_n, \quad \text{Si}_n\text{HSi}_{n+1}, \quad \text{Si}_{n+1}\text{HSi}_{n+2},$$

$$\text{Si}_n\text{HSi}_{n+2}, \quad \text{Si}_{n+2}\text{HSi}_{n-1}, \quad \text{Si}_{n-1}\text{HSi}_{n+1},$$

которые являются частью локальных цепочек (см. ниже (3)).

Локальные цепочки обязательно содержат инородный атом и атомы решетки ближайшего окружения (в соответствии с рис. 2):

$$\begin{aligned} & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_n\text{HSi}_{n+2}\text{Si}_{n+4} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_n\text{HSi}_{n+1}\text{Si}_{n+3}\text{Si}_{n+5} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_n\text{HSi}_{n-1}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-5} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-7}\text{Si}_{n-5}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-1}\text{HSi}_{n+1}\text{Si}_{n+3} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-7}\text{Si}_{n-5}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-1}\text{HSi}_{n+2}\text{Si}_{n+4} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-6}\text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_n\text{Si}_{n+2}\text{HSi}_{n+1}\text{Si}_{n+3}\text{Si}_{n+5} \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Эти цепочки рассматриваются как независимые.

Таким образом, для тетраэдрической позиции междоузлия, в которой находится атом водорода, число локальных цепочек равно 6 (число ближайших соседних к атому водорода атомов кремния равно 4). Упругому взаимодействию атома водорода с окружением, которое теперь выражается через цепочки (3), можно сопоставить потенциал  $U_2$ .

С другой стороны, атом водорода участвует в перемещении из одной позиции в соседнюю, рис. 2. Это эквивалентно переходу  $n \rightarrow n + 2$ .

Например,

$$\begin{aligned} & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_n\text{HSi}_{n+2}\text{Si}_{n+4} \dots \rightarrow \\ & \dots \text{Si}_{-4}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_n\text{Si}_{n+2}\text{HSi}_{n+4}\text{Si}_{n+6} \dots \end{aligned} \quad (3a)$$

Этот переход, (3a), предполагает существование трансляционного потенциала,  $U_1$ , перетаскивающего атом водорода в соседнюю позицию, рис. 1. Таким образом, перемещение инородного атома происходит под воздействием двух различных полей: упругого поля,  $U_2$ , каждой из цепочек (3), вызванного ближайшими соседями инородного атома, и поля  $U_1$ , вызывающего трансляционное перемещение этого атома в соседнюю позицию

$$U(\Gamma, \{\xi_n\}) = U_1 + U_2. \quad (4)$$

Чтобы раскрыть и вычислить потенциал (4), необходимо учесть особенность введения локальных цепочек (3), связанную с возникновением нового многомерного пространства, в котором атом водорода может каким-то образом перемещаться.

#### 4. Построение шестимерного пространства в приближении локальных цепочек

Каждой цепочке (3) можно сопоставить вектор  $\gamma_j$ , ( $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) локальная цепочка всегда содержит инородный атом. Каждый вектор указывает на возможный выход атома водорода из соответствующей цепочки (3). Для удобства записи при переходе в соседнюю позицию будем учитывать лишь атомы кремния ближайшие, к атому водорода

$$\begin{cases} \text{Si}_n\text{HSi}_{n+2} \sim \gamma_1, \\ \text{Si}_n\text{HSi}_{n+1} \sim \gamma_2, \\ \text{Si}_n\text{HSi}_{n-1} \sim \gamma_3 \\ \text{Si}_{n-1}\text{HSi}_{n+1} \sim \gamma_4 \\ \text{Si}_{n-1}\text{HSi}_{n+2} \sim \gamma_5 \\ \text{Si}_{n+2}\text{HSi}_{n+1} \sim \gamma_6 \end{cases} \quad (5)$$

Поскольку цепочки независимы, то и векторы

$$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5, \gamma_6. \quad (5a)$$

оказываются линейно независимыми. Это означает, что они ортогональны

$$\gamma_{k,k-1} \cdot \gamma_{k,k+1} = 0 \quad (6)$$

и каждый из них представляет собой  $6 \times 1$ -мерный столбец

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} \gamma_{1,x_1} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \dots; \gamma_6 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \gamma_{6,x_6} \end{pmatrix}. \quad (6a)$$

Кроме того, соседний узел не связан с предыдущим

$$\gamma_{k,k+1} \cdot \gamma_{k+m,k-1} = 0. \quad (6b)$$

В таком случае полный вектор смещения  $\Gamma$  атома H может быть разложен по этим независимым векторам без необходимости нормировки

$$\Gamma = \sum_{k=1}^n \gamma_{k,k-1}, \quad (6c)$$

где  $n$  — число локальных цепочек.

(NB: построение линейно независимых векторов (5a) предполагает выбор их направлений таким, чтобы только один из них был бы направлен в сторону соседней позиции. Такое расположение векторов (5a) поможет сильно упростить уравнения движения).

## 5. Преобразование потенциала $U_2$

Запишем потенциал  $U_2$  в виде билинейной формы, поскольку смещение атома водорода в каждой из локальных цепочек (3) рассматривается независимо

$$U_2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=n} \sum_{\beta} U_{k-1,k;\beta\beta} (\gamma_{k-1,k} - \xi_{k-1})_{\beta} (\xi_k - \gamma_{k-1,k})_{\beta}. \quad (7)$$

$U_{k-1,k;\beta\beta}$  является постоянной взаимодействия (т.е. энергией, приходящейся на одну связь) между Н-атомом в соответствующей цепочке с ближайшими атомами кремния в позициях  $k-1$  и  $k$ ;  $\beta = x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ . Под знаком суммы находится скалярное произведение векторов различия в смещениях в каждой локальной цепочке  $\text{Si}_{k-1}\text{HSi}_k (\gamma_{k-1,k} - \xi_{k-1}) \cdot (\xi_k - \gamma_{k-1,k})$ , где  $\xi_k$  — вектор смещения  $k$ -ого атома кремния;  $\gamma_{k,k-1}$  — вектор смещения атома водорода, заключенного в  $k$ -ю локальную цепочку (3) и (5).

### 5.1. Свойства билинейной формы

**Первое свойство.** Ранг характеристической матрицы  $(U_{k-1,k;\beta} - \lambda E)$  для (7) равен нулю ( $E$  — единичная матрица), поскольку билинейная форма (7) является приведенной формой. В таком случае все собственные значения равны между собой, т.е.  $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda$ . А значит, все элементы  $U_{k-1,k;\beta}$  билинейной формы равны между собой

$$U_{k-1,k;\beta} = \alpha_{\gamma}. \quad (8)$$

Билинейная форма (7), с учетом (8) приобретает вид

$$U_2 = \frac{1}{2} \alpha_{\gamma} \sum_{k=1}^{k=n} \sum_{\beta} (\gamma_{k-1,k} - \xi_{k-1})_{\beta} (\xi_k - \gamma_{k-1,k})_{\beta}. \quad (9)$$

Таким образом,  $U_2$  характеризуется одной и той же постоянной взаимодействия  $\alpha_{\gamma}$  инородного атома с окружением для всех локальных цепочек (если кристаллическая решетка представлена еще и другими атомами, например, атомами германия (в системе Si—Ge), то взаимодействие будет характеризоваться двумя постоянными взаимодействия  $\alpha_{\gamma}$ ).

**Второе свойство.** Количество слагаемых в билинейной форме соответствует количеству локальных цепочек, связывающих атом водорода с соседями. Например, число слагаемых в (9) равно шести для числа связей  $Z = 6$ . Это свойство позволяет учесть дефектность решетки кремния.

**Третье свойство** проявляется только после частичного преобразования уравнений движения атома водорода в решетке и учета особенностей дефектов этой решетки. Сумма разностей смещений атома водорода (гелия) и любых двух ближайших атомов кремния в любой локальной цепочке, принадлежащей возникшей полости дефекта, не зависит места  $j$  или  $k$  в этой полости (см. ниже (14) и (15)).

## 5.2. Уравнения движения

Уравнения движения инородного атома вдоль направления  $j$  имеют следующий вид

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\gamma}_{j,\beta}} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \gamma_{j,\beta}} = 0.$$

Уравнения движения для какого-то  $k$  из (9) будут состоять из шести систем, по шесть уравнений в каждой системе. Складывая левые части первых (затем вторых и т.д.) этих уравнений движения и учитывая свойства (6a), получаем

$$\frac{d^2}{dt^2} (\gamma_{j,x_j}) = \frac{d^2}{dt^2} \Gamma_{x_j}. \quad (10)$$

где  $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ .

В таком случае можно полный вектор смещения,  $\Gamma$ , из (6c) записать в виде:

$$\Gamma = (\gamma_{1,x_1}; \gamma_{2,x_2}; \gamma_{3,x_3}; \gamma_{4,x_4}; \gamma_{5,x_5}; \gamma_{6,x_6}). \quad (11)$$

Или в окончательном виде:

$$\Gamma = (\Gamma_{1,x_1}; \Gamma_{2,x_2}; \Gamma_{3,x_3}; \Gamma_{4,x_4}; \Gamma_{5,x_5}; \Gamma_{6,x_6}). \quad (11a)$$

Чтобы завершить преобразования потенциала  $U_2$ , необходимо учесть влияние дефектов.

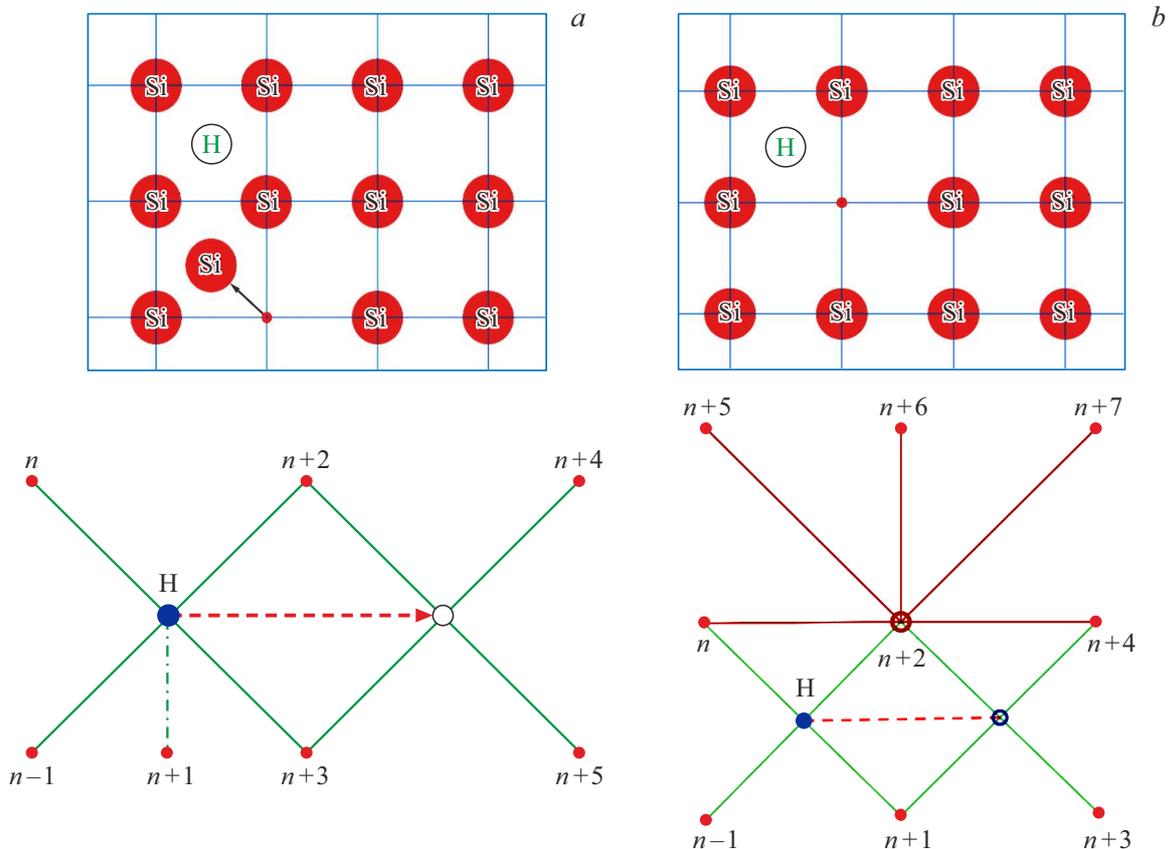
## 5.3. Дефекты

Из дефектов кристаллической решетки для нас наиболее важны вакансии и дефекты Френкеля вблизи инородного легкого атома, занявшего междоузлие (рис. 2). Дефекты существенным образом меняют потенциальную энергию  $U(\Gamma, \{\xi_n\})$  взаимодействия легкого инородного атома с ближайшим окружением (4), однако количество атомов решетки + атом водорода остается неизменным.

В соответствии с рис. 2 локальные цепочки для дефекта Френкеля имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{H Si}_n\text{Si}_{n+2}\text{Si}_{n+3} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{Si}_n\text{H Si}_{n+1}\text{Si}_{n+2} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_n\text{H Si}_{n+2}\text{Si}_{n+3} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{Si}_n\text{H Si}_{n+3}\text{Si}_{n+4} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{H Si}_{n+3}\text{Si}_{n+4} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{H Si}_{n+1}\text{Si}_{n+2} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{Si}_{n+1}\text{H Si}_{n+2}\text{Si}_{n+3} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{Si}_{n+2}\text{H Si}_{n+3}\text{Si}_{n+4} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{H Si}_{n+2}\text{Si}_{n+3}\text{Si}_{n+4} \dots; \\ & \dots \text{Si}_{n-4}\text{Si}_{n-3}\text{Si}_{n-2}\text{Si}_{n-1}\text{Si}_{n+1}\text{H Si}_{n+3}\text{Si}_{n+4} \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Всего получено 10 локальных цепочек.



**Рис. 2.** Вверху: дефект Френкеля (a) и вакансия (b). Внизу: схемы локальных цепочек атома водорода в решетке кремния с дефектами (a) в позиции  $n + 1$  и (b) в позиции  $n + 2$ . Для удобства учета связей атомы окружения перенумерованы (см. рис. 1).

Следуя логике построения линейного пространства (3), (5)–(6b), в случае дефекта Френкеля мы получили бы размерность, равную 10, а в случае вакансии — 15. Такой подход сделал бы задачу совсем неопределенной. Однако есть другой путь решения задачи, который позволяет в полной мере использовать исходные свойства невозмущенной решетки. Для удобства последующего анализа потенциала  $U_2$  будем рассматривать только дефект Френкеля (число цепочек меньше, чем для вакансии, а все операции такие же).

**5.4. Преобразование потенциала  $U_2$**

В соответствии со вторым свойством билинейной формы, отметим, что  $U_2$  пропорциональна числу локальных цепочек (9). Тогда потенциал  $U_2$  для нерегулярной структуры (структуры с дефектами) можно представить как сумму регулярного  $U_2(Z)$  и возмущенного  $U_2(\xi)$  потенциалов

$$U_2 = U_2(Z) + U_2(\xi). \tag{13}$$

Количество слагаемых в  $U_2(Z)$  соответствует количеству локальных цепочек (ближайшего окружения атома водорода в невозмущенной структуре), а число слагаемых в  $U_2(\xi)$  равно  $\xi$ . В рассматриваемой задаче число

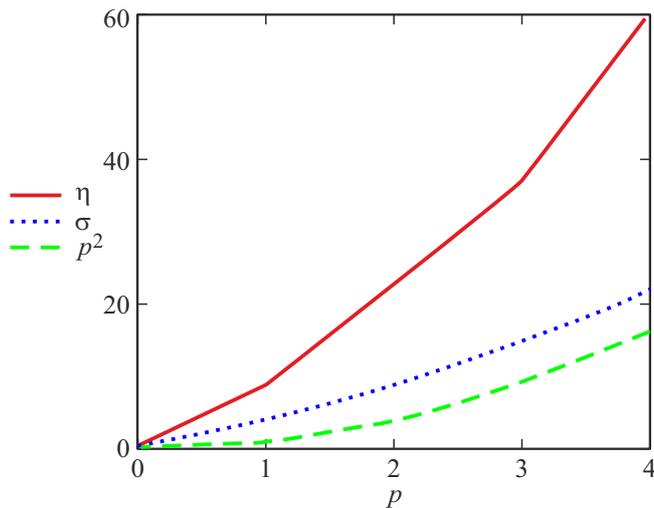
локальных цепочек  $Z$  равно 6, а количество  $\xi$  локальных цепочек в случае дефекта Френкеля равно 4.

С увеличением избыточных атомов кремния (число дефектов  $p$ ) в окружении атома водорода (при дефекте Френкеля) возрастает потенциальная энергия (13). Количество атомов в системе „кристалл + инородный атом“ неизменно. Если теперь сопоставить количества дополнительных локальных цепочек при вакансии,  $\eta$ , и дефекте Френкеля,  $\sigma$ , соответственно, то оказывается, что квадрат избыточных атомов кремния ( $p^2$ ) оказывается ниже зависимостей  $\eta, \sigma$  от  $p$  (рис. 3). ( $p^2$ ) рассматривается не случайно, поскольку каждый фрагмент билинейная форма соответствует, по размерности, площади, натянутой на векторы

$$(\gamma_{j,j-1} - \xi_{j-1}) \text{ и } (\xi_j - \gamma_{j,j-1}),$$

а это значит, что для описания системы движения проще заменить избыточные локальные связи на площадь, которая образована избыточными атомами кремния, т. е. на  $p^2$ . Тем более, что потенциальная энергия атома водорода с такой площадью уменьшает  $U_2$ .

Таким образом, появление избыточного атома Si в окружении атома H производит „поверхность“ или „полость“ с площадью  $p^2$ .



**Рис. 3.** Зависимости количества дополнительных локальных цепочек от числа дефектов  $p$  для разных типов дефектов: для вакансии  $\eta$  и для дефекта Френкеля  $\sigma$ ;  $p^2$  — квадрат избыточных атомов кремния, возникших в новых позициях  $p$ .

Следовательно, возмущенный потенциал  $U_2(\xi)$  можно записать в одной из представленных ниже форм

$$\begin{aligned}
 U_2(\xi) &\sim \sum_k \sum_{\beta} (\gamma_{k,k-1} - \xi_{k-1})_{\beta} (\xi_k - \gamma_{k,k-1})_{\beta'} \\
 &\sim \xi \sum_{\beta} (\gamma_{j,j-1} - \xi_{j-1})_{\beta} (\xi_j - \gamma_{j,j-1})_{\beta'} \\
 &\sim p^2 \sum_{\beta} (\gamma_{j,j-1} - \xi_{j-1})_{\beta} (\xi_j - \gamma_{j,j-1})_{\beta'}. \quad (14)
 \end{aligned}$$

При этом суммирование в (14) в двух нижних строках ведется только по координатам.

### 6. Переход к одномерному движению

Важным свойством полученных соотношений (13) и (14) является то, что в сумме соотношения (14) могут стоять любые два атома кремния окружения атома водорода в возникшей полости с индексами в любом порядке

$$j - 1, j; \quad j - 1, j + 1; \quad j - 1, j + 2 \quad \text{и т.д.} \quad (15)$$

в том числе и с индексами пары атомов, обеспечивающих направление входа в дефект. Такой произвол в расположении атомов окружения для легкого атома позволяет выразить потенциальную энергию дефекта через потенциальную энергию регулярного положения атомов решетки. Это предполагает, что направление выхода из дефекта совпадает с направлением входа в этот дефект. Таким образом, можно принять, что воздействие дефекта не меняет направление перемещения. Отсюда следует,

что можно выбрать наиболее удобное направление, отвечающее задаче, которая позволит сделать уравнения движения гораздо более простыми и понятными. Для этого можно преобразовать систему векторов (5) или (6a), (11a) так, чтобы выделить удобное направление. Либо пойти более простым путем, выбрав для (11), (11a) какое-то одно направление — направление в соседнее междоузлие решетки. Для этого, без утраты общности, выберем направление для вектора  $\Gamma$  (11a) с учетом примечания к (6c) соответствующее

$$\Gamma_{1,x_1} = (\Gamma_{1,x_1}; 0; 0; 0; 0). \quad (16)$$

Теперь, чтобы сохранить направление перемещения в потенциальной энергии  $U_2$ , перепишем выражение (9) в эквивалентной билинейной форме для дефекта Френкеля (12). Записывая билинейную форму (9) для 10 локальных цепочек, выделим в ней часть, ответственную за регулярный порядок  $U_2(Z)$ , состоящую из шести сумм по координатам и возмущающую часть  $U_2(\xi)$ , состоящую из четырех таких же сумм. Принимая во внимание, что в этих последних суммах выполняется условие (15), можем представить  $U_2(\xi)$  в виде (14), вторая строка. Поскольку 4 одинаковых строки дефекта можно представить как часть суммы исходных локальных цепочек, то эту сумму можно записать 4/6 от общего числа одинаковых локальных цепочек. Тогда выражение для  $U_2$ , учитывающее влияние дефекта,  $U_2(\xi)$

$$U_2(\xi) = \frac{2}{3} p^2 U_2(Z),$$

можно записать так

$$U_2 = \left(1 + \frac{2}{3} p^2\right) U_2(Z). \quad (17)$$

Из этого соотношения следует, что дефект  $(\frac{2}{3} p^2)$  из (17) не нарушает направления (16), вдоль которого возможно перемещение атома водорода.

Кроме того, соотношение (17) указывает на то, что потенциальная энергия взаимодействия атома водорода с окружением не зависит от того, вблизи какого узла возник дефект. Это значит, что потенциальная энергия взаимодействия атома водорода с дефектом делокализована.

В случае вакансии потенциальная энергия  $U_2$ , после проведения аналогичных преобразований, будет отличаться от (17), только видом дефектной формы

$$U_2 = \left(1 + \frac{3}{2} p^2\right) U_2(Z). \quad (18)$$

Таким образом, в задачах вычисления потенциальной энергии достаточным будет рассмотрение перемещения только вдоль направления (16).

Уравнения движения системы „кристалл с дефектом + инородный атом“ теперь приобретает следующий

вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} m \frac{d^2 \gamma_\beta}{dt^2} = -\frac{\partial U_1}{\partial \gamma_\beta} - \frac{\partial U_2}{\partial \gamma_\beta}, \\ M \frac{d^2 \xi_{n,\beta}}{dt^2} = +\alpha_c \cdot [(\xi_{n+1,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) \\ + (\xi_{n+2,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) + (\xi_{n+3,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) \\ + (\xi_{n+2,\beta} + \xi_{n+1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) + (\xi_{n+2,\beta} + \xi_{n+1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) \\ + (\xi_{n+3,\beta} + \xi_{n+2,\beta} - 2\gamma_{n,\beta})] \\ + \alpha_\gamma \cdot \frac{2}{3} bp^2 \cdot [(\xi_{n+1,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) \\ + (\xi_{n+2,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) + (\xi_{n+3,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) \\ + (\xi_{n+2,\beta} + \xi_{n+1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) + (\xi_{n+2,\beta} + \xi_{n+1,\beta} - 2\gamma_{n,\beta}) \\ + (\xi_{n+3,\beta} + \xi_{n+2,\beta} - 2\gamma_{n,\beta})], \end{array} \right. \quad (19)$$

где  $\beta = x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ .

Возникшая система уравнений движения представляет собой систему зацепляющихся дифференциальных уравнений, связывающих смещение инородного атома со смещениями атомов ближайшего окружения.

Для упрощения используем адиабатическое приближение, суть которого состоит в том, что смещение атома решетки  $\xi_{n,\beta}(t)$  не может превосходить смещение инородного атома  $\gamma_\beta$  [31,32]:

$$\xi_{n,\beta}(t) \leq \gamma_\beta(t). \quad (20)$$

Тогда к разности смещений между соседними узлами решетки [21,32]

$$\xi_{n+1,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\xi_{n,\beta} = \tau^2 \cdot \frac{d^2 \xi_{n,\beta}}{dt^2} \quad (21)$$

добавляется смещение для атома водорода между двумя узлами решетки [31,32]:

$$\xi_{n+1,\beta} + \xi_{n-1,\beta} - 2\gamma_\beta \approx \tau^2 \cdot \frac{d^2 \gamma_\beta}{dt^2}, \quad (22)$$

где  $\beta = x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6$ .

### 6.1. Упрощение уравнений движения

Теперь, скобки для взаимных смещений атомов в решетке и взаимных смещений легкого атома с атомами решетки в системе уравнений (19) можно заменить на (21) и (22), и учитывая (6a), (11) и (11a), получим систему уравнений.

Выбрав направление вектора  $\Gamma$ , (16) упростим уравнения движения, записанные в (19). Получим систему (23), которая показывает, что перемещение инородного атома

является одномерным и прямолинейным

$$\left\{ \begin{array}{l} m^\# \frac{d^2 \Gamma_{x_1}}{dt^2} = -\frac{\partial U_1}{\partial \Gamma_{x_1}} \\ m^\# \frac{d^2 \Gamma_{x_2}}{dt^2} = 0, \\ m^\# \frac{d^2 \Gamma_{x_3}}{dt^2} = 0, \\ m^\# \frac{d^2 \Gamma_{x_4}}{dt^2} = 0, \\ m^\# \frac{d^2 \Gamma_{x_5}}{dt^2} = 0, \\ m^\# \frac{d^2 \Gamma_{x_6}}{dt^2} = 0, \\ M \frac{d^2 \xi_{n,x_1}}{dt^2} = +\alpha_\gamma \tau^2 \left( 1 + \frac{2bp^2}{3} \right) \frac{d^2 \Gamma_{x_1}}{dt^2}, \\ M^\# \frac{d^2 \xi_{n,x_2}}{dt^2} = 0, \\ M^\# \frac{d^2 \xi_{n,x_3}}{dt^2} = 0, \\ M^\# \frac{d^2 \xi_{n,x_4}}{dt^2} = 0, \\ M^\# \frac{d^2 \xi_{n,x_5}}{dt^2} = 0, \\ M^\# \frac{d^2 \xi_{n,x_6}}{dt^2} = 0, \end{array} \right. \quad (23)$$

где  $m^\#$  — эффективная масса инородного атома,

$$m^\# = m - \alpha_\gamma \tau^2. \quad (23a)$$

$M^\#$  — эффективная масса атома решетки из ближайшего окружения инородного атома,

$$M^\# = M - \alpha_c \tau^2. \quad (23b)$$

$\alpha_\gamma$  — постоянная взаимодействия инородного атома с ближайшими атомами окружения,  $\alpha_c$  — постоянная взаимодействия атомов решетки между собой.

Система (23) состоит из, фактически, несвязанных уравнений, что облегчает дальнейшее исследование.

### 6.2. Дискретность перемещения инородного атома, закон сохранения импульса

Седьмую строчку системы уравнений (23) можно переписать иначе

$$\frac{d^2}{dt^2} \left( M_n^\# \xi_{n,j} + \frac{2bp^2}{3} \cdot \alpha_\gamma \tau^2 \Gamma_{x_1} \right) = 0. \quad (24)$$

Это указывает на следующие два факта:

1) Локально, сохраняется импульс подсистемы „Si<sub>n</sub> + H“ ( $n$ -ый атом решетки кремния и инородного атома):

$$\frac{d}{dt} \left( M_n^{\#} \xi_{n,z} + \frac{2bp^2}{3} \alpha_{\gamma} \tau^2 \Gamma_{\beta} \right) = \text{const.} \quad (25)$$

Соотношение (25) определено с точностью до импульса, передаваемого решетке.

2) Поскольку смещения  $\xi_{n,j}$   $n$ -ых атомов решетки кремния дискретны, (т.е.  $\xi_n$  каждое привязано к своему  $n$ -ому узлу), то принимают только дискретные значения  $\Gamma_{\beta,n}$ . Более того, это приводит к дискретности самого вектора смещения атома водорода

$$\Gamma = \Gamma_n. \quad (26)$$

Смещения инородного атома оказываются дискретными и управляются взаимодействием с ближайшими Si<sub>n</sub> — атомами.

При условии (26) первое уравнение системы (23) дает возможность переписать его в виде

$$m^{\#} \frac{d^2 \Gamma_n}{dt^2} = - \frac{\partial U_1}{\partial \Gamma_n}. \quad (27)$$

## 7. Раскрытие потенциала $U_1$

Перемещение инородного атома в неупорядоченной структуре вполне определяется регулярной частью потенциала (17) и (18). При переходе инородного атома в регулярной решетке из одного положения в соседнее окружение этого атома не меняется, и, соответственно, не меняется потенциальная энергия этого взаимодействия. Такая ситуация предполагает существование оператора перехода  $\hat{T}$ , который действует следующим образом:

$$\hat{T}(\mathbf{a}_n) U_1(\Gamma) = U_1(\Gamma + \mathbf{a}_n),$$

где  $\mathbf{a}_n$  — минимальный вектор смещения H-атома в направлении  $n$ -ой позиции,

$$\Gamma = n\mathbf{a}_n.$$

Разложим  $U_1(\Gamma + \mathbf{a}_n)$  в ряд в точке, определяемой концом вектора  $\Gamma$ :

$$\begin{aligned} U_1(\Gamma + \mathbf{a}_n) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{\partial^m}{\partial \Gamma^m} U_1(\Gamma) a_n^m \\ &= \left( \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{\partial^m}{\partial \Gamma^m} a_n^m \right) U_1(\Gamma) = \hat{T}(\mathbf{a}_n) U_1(\Gamma). \end{aligned} \quad (28)$$

При рассмотрении перемещения легкого атома вдоль возможных его положений перемещение „вперед“ равноправно с перемещением „назад“, поскольку направление движения вообще не задавалось. Следовательно, оператор перехода из одного положения в соседнее не должен

зависеть от направления этого перехода. В таком случае ближайший член ряда (28), который в неупорядоченной системе не зависит от направления перехода, а лишь от расстояния, является оператором второго порядка с квадратом расстояния ( $a_n^2$ )

$$\frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2 U_1(\Gamma)}{\partial \Gamma^2} (a_n^2) = \hat{T}(\mathbf{a}_n^2) U_1(\Gamma).$$

Из (28) следует, что оператор  $\hat{T}(\mathbf{a}_n)$  коммутирует с оператором  $\partial^2 / \partial \Gamma^2$ , и они имеют одинаковые собственные функции. В данном случае собственной функцией является  $U_1(\Gamma)$ , которая выражает потенциальное поле, перетаскивающее инородный атом из одного положения в другое. В таком случае поведение функций  $U_1(\Gamma)$ , как величины, сохраняющейся при переходе из  $\Gamma_n$  позиции в позицию  $\Gamma_{n+1} = \Gamma_n + \mathbf{a}_n$  можно представить как задачу Штурма–Лиувилля на собственные значения

$$\partial^2 U_1 / \partial \Gamma^2 = -\Lambda U_1,$$

здесь  $\Lambda$  — собственное значение. Так что собственные функции будут иметь вид пространственно-периодической функции:

$$U_1(\Gamma_k) \sim \exp[\pm j2\pi\Gamma_k/a_n].$$

Значит, сохранение ближнего порядка при произвольных переходах между пространственными ближайшими тетраэдрическими позициями приводит к пространственно-периодической функции потенциала  $U_1(\Gamma_k)$ . В качестве такого потенциала выберем косинусоидальный тип этого потенциала [21,33]:

$$U_1 = A[1 - \cos(2\pi\Gamma_n/a_n)]. \quad (29)$$

Следовательно, первое уравнение системы (23) при потенциале (29) приводит к уравнению модели Френкеля–Конторовой

$$m^{\#} \frac{d^2 \Gamma_n}{dt^2} = - \frac{2\pi}{a_n} \cdot A \cdot \sin \frac{2\pi\Gamma_n}{a_n}, \quad (30)$$

где  $m^{\#}$  — эффективная масса, определяемая соотношением (23a),  $A$  — амплитуда периодического потенциала, определяемая свойством и устройством ближнего порядка кристалла [31]. Уравнение (30) называют уравнением Френкеля–Конторовой. Это уравнение в нашей задаче описывает смещение  $n$ -ого узла виртуальной цепи возможных положений легкого атома.

Таким образом, рассмотрев потенциальные энергии из Лагранжиана (1) и значительно преобразовав уравнения движения, приходим к уравнению Френкеля–Конторовой. Решение этого уравнения описывает поступательное перемещение „кинка“ (перегиба) [21,31,32]:

$$\Gamma_n = \left( \frac{2a_n}{\pi} \right) \arctg C_0 \exp \left( \pm \frac{2\pi}{a_n} \sqrt{-A/m^{\#}} \cdot (t - n\tau) \right). \quad (31)$$

Уравнению (30) соответствует Лагранжиан:

$$\mathcal{L} = \sum_n \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{d\Gamma_n}{dt} \right)^2 - \frac{1}{2} \alpha_\gamma \left( 1 + \frac{2}{3} \cdot bp^2 \right) (\Gamma_n - \Gamma_{n-1})^2 - A(1 - \cos(2\pi\Gamma_n/a_n)) \right]$$

Этот Лагранжиан описывает одномерное перемещение кинка  $\Gamma_n$  и содержит информацию о дефектах объемной решетки.

### 8. Структура солитона и формы движения инородных атомов

Величина  $A$  — амплитуда периодического поля (31), определяемая соотношением [31]:

$$A = Ga_n^3/4\pi^2, \tag{32}$$

где  $79.9 \cdot 10^{10} \text{ din/cm}^2$  — модуль сдвига кремния;  $a_n$  — расстояние между соседними тетраэдрическими междоузлиями.

Эффективная масса

$$m^\# = m - \alpha_\gamma \left( 1 + \frac{2bp^2}{3} \right) \tau^2. \tag{33}$$

Здесь  $\tau$  — время разложения,  $\tau < 10^{-13} \text{ s}$ , которое теперь выступает как параметр задачи. Из (32) следует, что солитон будет перемещаться, если его эффективная масса будет отрицательной [31,32]:  $m^\# < 0$ . Для того чтобы вычислить  $m^\#$  нужно знать  $\alpha_\gamma$ . Величина  $\alpha_\gamma$  определяется поляризуемостью атома  $\beta(n)$ :

$$\alpha_\gamma = \frac{e^2}{\beta(n)},$$

где  $e$  — заряд электрона, равный  $4.8 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}/\text{s}$ .

Значение внутрикристаллического поля в ковалентных кристаллах достигает значений порядка  $\varepsilon \approx 10^7 \div 10^8 \text{ V/cm}$ . Такого значения напряженности оказывается достаточным, чтобы поляризовать выбранные атомы [34–36]. Это поле искажает  $n$ -ый уровень энергии  $E_n$  инородного атома на величину  $\Delta E_n$  и является квадратичной величиной по полю  $\varepsilon$  [36,37]

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2} \beta(n) \varepsilon^2.$$

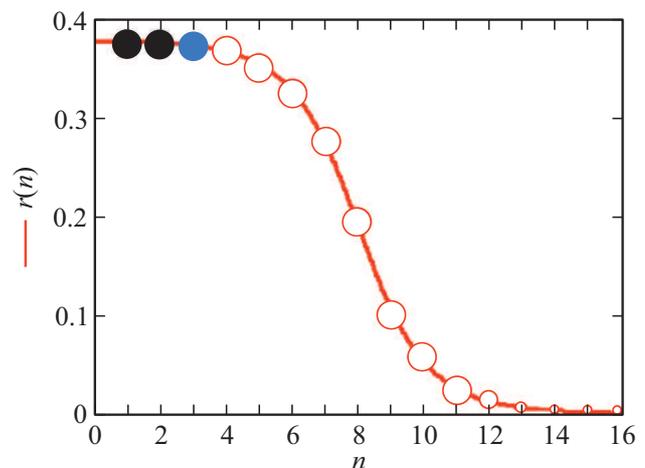
Значит, поляризуемость  $\beta(n)$  зависит от квантового состояния легкого атома, так что, если в ковалентном кристалле нет электронов проводимости, то атом в  $n$ -ом квантовом состоянии, оказавшись в кристалле, не изменит своего квантового состояния. Таким образом, поведение эффективной массы, определяемое (24а), позволяет проследить за тем, как масса атома  $m$  и его квантовое состояние, выражаемое через поляризуемость  $\beta(n)$ , определяют поведение солитона  $\Gamma_n$ .

**Таблица 1.** Эффективные массы для водорода и его изотопов при  $\beta = 0.667 \cdot 10^{-3} \text{ (nm}^3\text{)}$

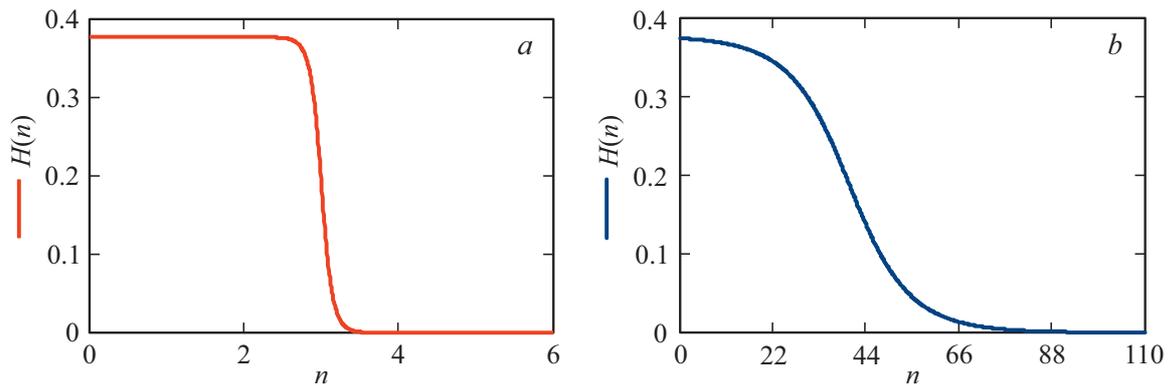
Атом	Масса, $m$ , (g) $\times 10^{-24}$	Эффективная масса $m^*$ , (g) $\times 10^{-26}$
$^1\text{H}$	1.67	-2.5059
$^2\text{H}$	$2 \cdot 1.67$	-5.0118
$^3\text{H}$	$3 \cdot 1.67$	-7.5176

Эффективная масса солитона отрицательна для всех изотопов водорода (табл. 1). Все эти изотопы могут перемещаться по кристаллу только в виде коллектива, состоящего из самого изотопа инородного атома и сопровождающих его обратимых смещений атомов решетки.

Переход атома водорода из одного положения в другое позволяет с помощью рис. 4. проследить за количеством атомов решетки, участвующих в формировании самого солитона. В соответствии с локальным законом сохранения (25) каждое виртуальное положение атома водорода в виртуальной цепи непосредственно связано с атомами кремния. Это обстоятельство позволяет проследить, сколько атомов решетки участвует в формировании солитона. Например, на рис. 4, в формировании солитона участвуют 10 атомов окружения (хотя ближайших атомов всего 4), начиная с атома, отмеченного синим цветом и остальные, отмеченные белым. Солитон, изображенный на этом рисунке, движется слева направо. Черным цветом обозначены устойчивые состояния, уже пройденные солитоном. Синим цветом обозначено состояние, в котором находится атом в данный момент. Белым — неустойчивые состояния, в которые атом придет.



**Рис. 4.** Формирование солитона на виртуальной цепи возможных положений атома водорода. По вертикальной оси отложены значения смещений на  $n$ -ом узле виртуальной цепи (nm). По горизонтальной оси отложено  $n$ — число узлов виртуальной цепи.



**Рис. 5.** Форма солитона при  $\tau = 10^{-14} \text{ s}$  (a) и  $\tau = 10^{-16} \text{ s}$  (b). По вертикальной оси отложены значения смещений на  $n$ -ом узле виртуальной цепи (nm). По горизонтальной оси отложено  $n$  — число узлов виртуальной цепи.

### 8.1. Влияние параметра на формирование структуры солитона

Формирование солитона можно отследить, выбирая разный масштаб  $\tau$  в (31). Поскольку постоянная взаимодействия определяется поляризуемостью инородного атома, то предельное минимальное время наблюдения солитона можно ограничить, например, значением  $\tau \sim 10^{-17}$ , которое сопоставимо с „периодом электронного обращения в борновском атоме водорода“ или сопоставлением обратной частоты колебаний электронной плотности [38] (рис. 5).

### 8.2. Влияние массы и поляризуемости атома на форму солитона

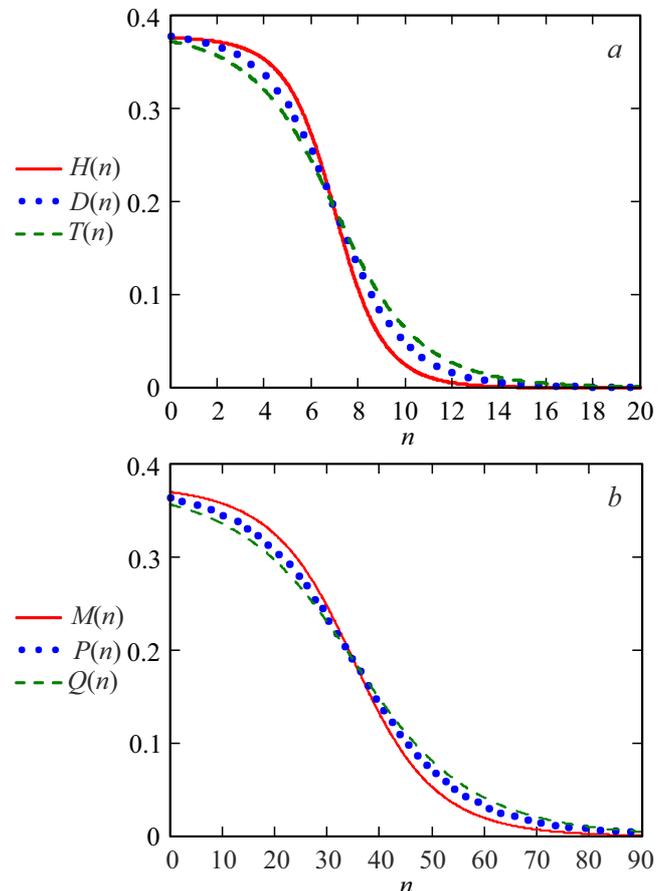
В формировании „ступеньки“ для водорода: для H потребуется 8 атомов, для  $^2\text{H}$  — 9, для  $^3\text{H}$  — 11, (рис. 6, a). Более тяжелый тритий начинает двигаться раньше, чем более легкие атомы (водород и дейтерий) и продолжает перемещение дольше.

Для гелия ситуация немного иная (табл. 2). Каждый изотоп гелия, вне зависимости от его массы, имеет три разных поляризуемости [34,35]. При  $\beta = 0, 0203 \text{ nm}^3$  эффективная масса меньше нуля, что обеспечивает поступательное движение. Самый тяжелый  $^4\text{He}$  имеет наименьшую эффективную массу, и наоборот, самый легкий  $^2\text{He}$  имеет наибольшую эффективную массу. При двух других поляризуемостях для атома гелия можно говорить лишь о колебательном движении, поскольку эффективные массы положительны. Для формирования солитона гелия и его изотопов потребуется очень большое число атомов кремния (рис. 6, b).

### 8.3. Влияние дефектов

Влияние дефектов Френкеля и вакансий существенно влияет и на форму солитона, и на число атомов окружения, (рис. 7).

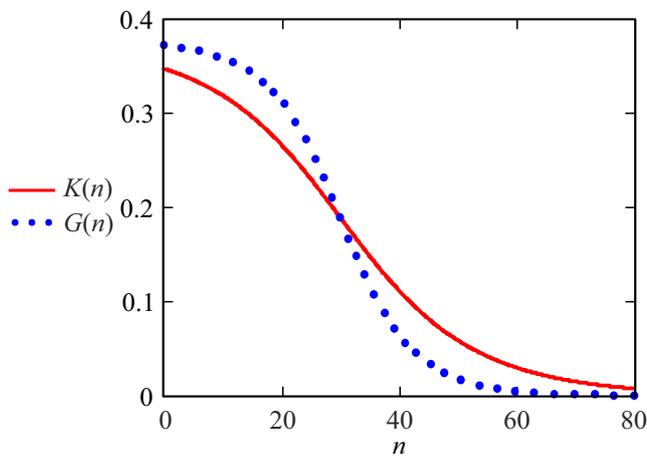
Наконец, рассмотрим распределение скорости в солитоне (рис. 8). Сказать, что солитон движется с какой-



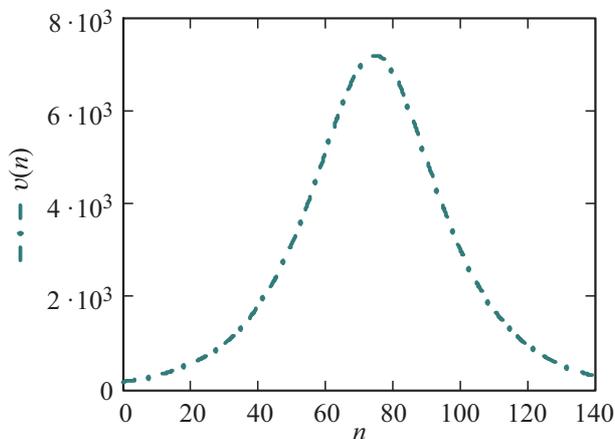
**Рис. 6.** Сравнение переходов в соседнюю позицию для водорода (a) и гелия (b) и их изотопов. (a)  $T(n)$  — тритий,  $D(n)$  — дейтерий,  $H(n)$  — водород. (b)  $Q(n)$ ,  $P(n)$ ,  $M(n)$  — изотопы гелия  $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^2\text{He}$ , соответственно (короткоживущий радиоактивный изотоп  $^2\text{He}$  добавлен с целью указать на систематический характер зависимости). По вертикальной оси отложены значения смещений  $n$ -м узле виртуальной цепи (nm). По горизонтальной оси отложено  $n$  — число узлов виртуальной цепи.

**Таблица 2.** Эффективная масса изотопов гелия в трех основных состояниях

Состояние	Атом	Поляризуемость $\beta$ , (nm <sup>3</sup> )	Масса, $m$ , $\times 10^{-24}$ g	Эффективная масса, $m^\#, \times 10^{-24}$ g
$1^1S_0$	<sup>2</sup> He	0.0203	$2 \cdot 1.67$	-2.73098
	<sup>3</sup> He		$3 \cdot 1.67$	-4.09647
	<sup>4</sup> He		$4 \cdot 1.67$	-5.46195
$2^1S_0$	He	11.8	$3 \cdot 1.67$	3.4691
	<sup>3</sup> He		$3 \cdot 1.67$	5.0203
	<sup>4</sup> He		$4 \cdot 1.67$	6.938
$2^3S_1$	<sup>2</sup> He	4.67	$2 \cdot 1.67$	3.695
	<sup>3</sup> He		$3 \cdot 1.67$	5.542
	<sup>4</sup> He		$4 \cdot 1.67$	7.389



**Рис. 7.** Перемещение солитона изотопа гелия <sup>4</sup>He в основном состоянии в регулярной структуре соответствует функции  $K(n)$ , перемещение кинка в решетке с дефектом —  $G(n)$ . По вертикальной оси отложены значения смещений на  $n$ -ом узле виртуальной цепи (nm). По горизонтальной оси — число узлов виртуальной цепи.



**Рис. 8.** Распределение скорости в солитоне, образованном атомом гелия для его разных виртуальных положений.

то определенной скоростью трудно, поскольку в его формирование вовлечено порядка 140 смещений атомов решетки (см. рис. 8). При этом на каждом узле решетки (виртуального пути) скорость инородного атома в солитоне будет своя. Максимальное значение скорости в этом распределении скоростей приходится на значение скорости звука в кристалле кремния [39]. Такой максимум скорости приходится на самое неустойчивое состояние, например, на положение, соответствующее точке перегиба (рис. 7).

### 9. Влияние перемещения солитона на решетку

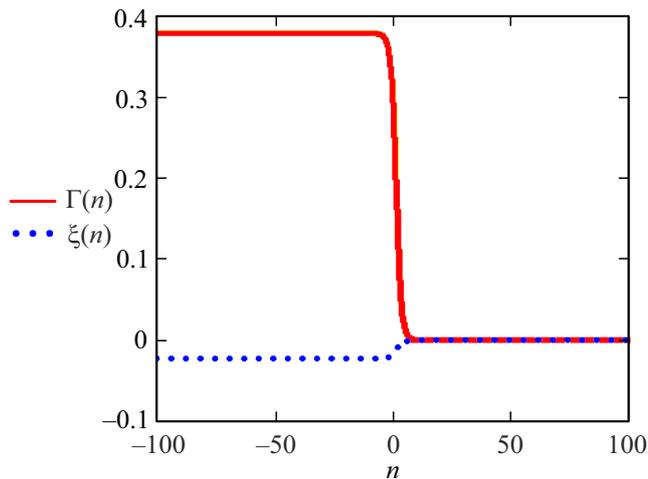
Из последнего уравнения системы (23) с учетом (31) следует, что смещения атомов решетки полностью определяются поведением солитона. Максимальное значение смещения этого солитона  $\xi_{n,j} \approx 0.02$  nm оказывается на порядок меньше максимального смещения солитона для инородного атома на узле, равного расстоянию между соседними тетраэдрическими междоузлиями, и соответствует  $\Gamma_n \approx 0.4$  nm (рис. 9).

### 10. Колебательная форма движения инородного атома

Из соотношения (31) при условии, что эффективная масса положительная, величина

$$\frac{2\pi}{a_n} \sqrt{-\frac{A}{m^\#}}$$

оказывается мнимой и равной угловой частоте колебания инородного атома в междоузлии  $j\omega = \sqrt{-A/m^\#}$ . В табл. 3 приведены значения частот колебаний атома гелия и его изотопов в междоузлии, при такой поляризуемости, при которой эффективная масса положительна (табл. 2). Из таблицы видно, что с ростом массы частота убывает.



**Рис. 9.** Воздействие солитона для инородного атома на обратимые смещения атомов решетки. Красным отмечен кинк для инородного атома, который движется вправо. Синим отмечен кинк для обратимых смещений атомов решетки.

**Таблица 3.** Значения частот колебаний атома гелия и его изотопов

Поляризуемость	$2^1S_0$	Эффективная масса	Угловая частота $\omega, \times 10^{14}$
11.8 nm <sup>3</sup>	<sup>2</sup> He	$3.3528 \cdot 10^{-24}$ g	0.0940143
	<sup>3</sup> He	$5.0292 \cdot 10^{-24}$ g	0.0781504
	<sup>4</sup> He	$6.70564 \cdot 10^{-24}$ g	0.0664782

Перемещение солитона исчезает и инородный атом переходит в колебательный режим.

## 11. Выводы

В работе рассмотрена задача перемещения инородного легкого атома (водорода, гелия) через решетку кристалла. Учитывалось, что сам инородный атом способен воздействовать на окружающие его атомы решетки.

Для определенности был выбран кристалл кремния, обладающий алмазоподобной решеткой и набором различных междоузлий, в которых могут размещаться выбранные инородные атомы. Учитывались только тетраэдрические междоузлия.

Локальное строение междоузлий кристалла обеспечивает количество возможных взаимодействий (связей) инородного атома с окружением — атомами решетки. Это количество локальных связей (цепочек) позволило ввести линейное многомерное пространство, в котором перемещается инородный атом.

Лагранжиан для такой системы позволил найти уравнения движения, описывающие движение самого инородного атома и атомов решетки в многомерном пространстве. Законы симметрии, допускаемые исходным

(пробным) Лагранжианом, привели к возникновению одномерного Лагранжиана, который позволил обнаружить разные варианты движения инородного атома и учесть дефектность решетки.

1. Инородный атом может перемещаться через кристалл только включенным в коллектив, сопровождающих его обратимых смещений атомов решетки. Эффективная масса такого солитона отрицательна. Этот коллектив описывается солитоном уравнения Френкеля–Конторовой, возникающего из одномерного Лагранжиана.

2. Инородный атом обнаруживает себя в решетке, как отдельный атом, только в колебательном режиме. Эффективная масса такого атома в решетке положительна. Частота колебаний этого атома  $\sim 1/\sqrt{m}$ .

Поскольку выбранные инородные атомы обладают набором изотопов и, независимо, возможными квантовыми состояниями, которые могут реализовываться через поляризуемость атомов водорода и гелия, то возникли новые ситуации.

3. Солитоны для „тяжелых“ изотопов перемещаются по решетке быстрее, чем солитоны для „легких“ изотопов.

4. Эффективная масса солитона зависит от реальной массы инородного атома и его поляризуемости. Поэтому из-за соотношения реальной массы и поляризуемости выбранные инородные атомы (и их изотопы) могут проявлять себя только при перемещении через кристалл в виде солитона Френкеля–Конторовой: коллектива, состоящего из самого атома и сопровождающих его обратимых смещений атомов решетки, либо проявлять себя в виде самостоятельного атома в колебательном режиме.

## Финансирование работы

Работа сотрудника Геологического института КНЦ РАН выполнялась при поддержке гранта РФФИ 23-27-00416.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Г.Г. Бойко, Г.В. Бережной. Физика и химия стекла **29**, 1 (2003).
- [2] Х.Т. Холмуродов, М.В. Алтайский, И.В. Пузынин, Т. Дардин, Ф.П. Филатов. Физика элементарных частиц и атомного ядра **34**, 2 (2003).
- [3] J.M. Haile. Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. John Wiley & Sons (1992). 489 с.
- [4] L. Bilteanu, M. Posselt, J.P. Crocombette. arXiv:1111.6455 [cond-mat.mtrl-sci] (2011).
- [5] A.C. Eddin, L. Pizzagalli. JPCS **24**, 17 (2012).
- [6] D.R. Kaplan, J.W. Corbett, C. Weigel. Phys. Status Solidi B **94**, 2 (1979).

- [7] A.T. Paxton, I.H. Katzarov. *Acta Materialia* **103** (2016).
- [8] Y. Kagan, M.I. Klinger. *J. Phys. C* **7**, 16 (1974).
- [9] C.P. Flynn, A.M. Stoneham. *Phys. Rev. B* **3**, 8 (1971).
- [10] A.M. Stoneham, C.P. Flynn. *J. Phys. F* **3**, 3, 505 (1973).
- [11] S. Fujii, Y.A. Uemura. *J. Phys. Soc. Jpn* **40**, 4 (1976).
- [12] R. DiFoggio, R. Gomer. *Phys. Rev. B* **25**, 3490 (1982).
- [13] S.C. Wang, R. Gomer. *J. Chem. Phys.* **83**, 4193 (1985).
- [14] K.M. Forsythe, N. Makri. *J. Chem. Phys.* **108**, 16, 6819 (1998).
- [15] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1976). 639 с.
- [16] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). 493 с.
- [17] О.М. Браун, Ю.С. Кившарь. Модель Френкеля–Конторовой. Концепции, методы, приложения. Физматлит, М. (2008). 536 с.
- [18] А. Бишоп. Солитоны в действии. Мир, М. (1981). С. 72.
- [19] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Surface Science* **329**, 1–2, 135 (1995).
- [20] В.Г. Маханьков, Ю.П. Рыбаков, В.И. Санюк. *УФН* **164**, 2, 121 (1994).
- [21] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. Физматлит, М. (1958). 368 с.
- [22] N.M. Johnson, C. Doland, F. Ponce, J. Walker, G. Anderson. *Physica B* **170**, 3 (1991).
- [23] S.K. Estreicher. *Phys. Status Solidi B* **217**, 1 (2000).
- [24] U. Lindefelt, A. Zunger. *J. Physics C* **17**, 34 (1984).
- [25] L.J. Munro, D.J. Wales. *Phys. Rev. B* **59**, 6 (1999).
- [26] C.G. Van de Walle. *J. Vacuum Sci. & Technology A* **16**, 3 (1998).
- [27] C.G. Van de Walle. *Physica B: Condens. Matter* **170**, 1 (1991).
- [28] C.G. Van de Walle, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 26 (1988).
- [29] К. Ланцош. Вариационные принципы механики. Мир, М. (1965). 408 с.
- [30] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика: Механика. Физматлит, М. (2004). 224 с.
- [31] E. Kalashnikov, I. Tolstikhin, B. Lehmann, B. Pevzner. *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 11, 2293 (2003).
- [32] Е.В. Калашников, И.Н. Толстихин, Б.З. Певзнер. *ФТТ* **52**, 7 (2010).
- [33] Т.А. Конторова, Я.И. Френкель. *ЖЭТФ* **8**, 1 (1938).
- [34] K.T. Chung, R.P. Hurst. *Phys. Rev.* **152**, 1 (1966).
- [35] A.L. Stewart. *J. Phys. B* **2**, 1309 (1969).
- [36] Г. Бете. Квантовая механика простейших систем. ОНТИ, Л.-М. (1935). 399 с.
- [37] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика: Квантовая механика (нерелятивистская теория). Физматлит, М. (2004). 800 с.
- [38] Б.Х. Байрамов, В.А. Войтенко, И.П. Ипатова *УФН* **163**, 5 (1993).
- [39] S. Wang, J. Carlier, P. Campistrion, W. Xu, D. Callens-Debavelaere, B. Nongaillard, A. NDiaguene. *J. Physics: Conf. Ser.* **269**, 1 (2011).

Редактор Т.Н. Василевская