

УДК 539.3

**Дудин Андрей Николаевич**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: [andrew.n.dudin@gmail.com](mailto:andrew.n.dudin@gmail.com)**Юрина Виктория Юрьевна**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: [viktoriay-09@mail.ru](mailto:viktoriay-09@mail.ru)**Нещименко Виталий Владимирович**

Амурский государственный университет

г. Благовещенск, Россия

E-mail: [vlitaly@mail.ru](mailto:vlitaly@mail.ru)**Dudin Andrey Nikolaevich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: [andrew.n.dudin@gmail.com](mailto:andrew.n.dudin@gmail.com)**Iurina Viktoria Iurevna**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: [viktoriay-09@mail.ru](mailto:viktoriay-09@mail.ru)**Neshchimenko Vitaly Vladimirovich**

Amur State University

Blagoveshchensk, Russia

E-mail: [vlitaly@mail.ru](mailto:vlitaly@mail.ru)**РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В SiO<sub>2</sub> СРЕДСТВАМИ LAMMPS****CALCULATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT OF HYDROGEN IN SiO<sub>2</sub> WITH LAMMPS**

*Аннотация.* Данная работа посвящена исследованию процессов диффузии атомов водорода в диоксиде кремния по межузельному механизму, посредством моделирования в программном пакете LAMMPS. Рассчитаны коэффициенты диффузии, а также исследована зависимость среднеквадратичного смещения от температуры.

*Abstract.* This work is devoted to the study of the processes of diffusion of hydrogen atoms in silicon dioxide according to the interstitial mechanism, through modeling in the LAMMPS software package. Diffusion coefficients are calculated, and the temperature dependence of the root-mean-square displacement is also investigated.

*Ключевые слова:* диффузия, диоксид кремния, водород, межузельный механизм, моделирование, lammps.

*Key words:* diffusion, silicon dioxide, hydrogen, interstitial mechanism, modeling, lammps.

DOI: 10.22250/20730268\_2023\_101\_65

## Введение

Реально существующие твердые тела далеки от однородной структуры, полной упорядоченности составляющих их атомов и всегда содержат некоторое количество различного рода дефектов. Зеренная структура является особенностью всех металлов и сплавов, принимая непосредственное участие в установлении свойств материалов и процессов, протекающих в них.

Процесс диффузии, контролирующей эволюцию структуры и свойства материалов, непосредственно связан с неоднородностью пространственного распределения вещества и обусловлен самопроизвольным движением частиц.

Как правило, выделяют два механизма диффузии в кристаллах – межузельный и вакансионный. Первый осуществляется путем скачков мигрирующего атома (зачастую это атомы примесного типа) по кристаллической решетке с отсутствующей локализацией в узлах. Второй связан с наличием в кристаллах собственных дефектов типа вакансий различных порядков и осуществляется путем замещения вакантного места атомом (собственным или примесным) и дальнейшей миграцией по кристаллической решетке.

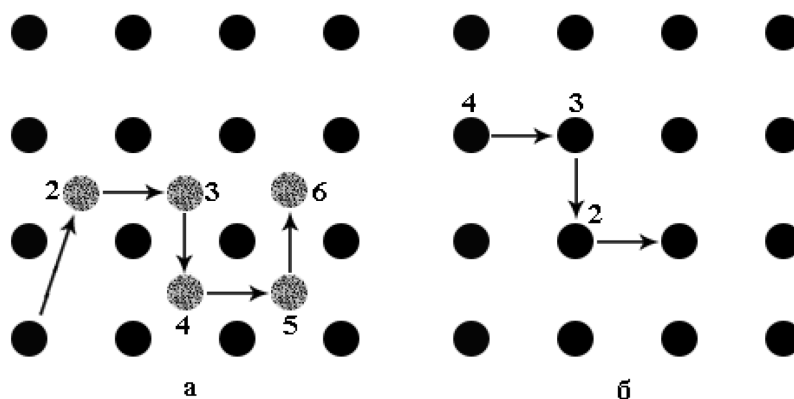


Рис. 1. Механизм диффузии атомов по межузлиям – а и вакансиям – б.

Атом водорода можно рассматривать как точечный дефект, образованный процессом перехода из внешней среды в межузлие кристаллической решетки. Данное воздействие приводит, помимо релаксации кристаллической решетки, к изменению электронно-фононных спектров.

Зачастую атомы водорода стремятся занять однотипные межузлия [1], и примесный атом в процессе диффузионных скачков затрачивает энергию на преодоление однотипных потенциальных барьеров. К такой модели применим закон Аррениуса [2] для установления зависимости коэффициента диффузии от температуры.

Рассматриваемая структура – диоксид кремния – обладает сложным полиморфизмом [3-6], что дает простор для исследований различной сложности. В данной работе была выбрана конфигурация  $\beta$ -кристобалита, обладающая кубической сингонией и ГЦК-решеткой, предрасположенная естественным образом к межузельному механизму диффузии.

Работа выполнена с использованием открытого программного пакета классической молекулярной динамики LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), распространяемом по свободной лицензии GNU Public License (GPL) [7].

Цель работы состоит в исследовании процессов диффузии атомов водорода в диоксиде кремния по межузельному механизму, расчету коэффициентов диффузии, а также зависимости средне-

квадратичного смещения от температуры, с использованием программного комплекса классической молекулярной динамики пакета LAMMPS.

### Принципы построения модели

Для построения кристаллической решетки  $\text{SiO}_2$  использовались периодические граничные условия, с параметром элементарной ячейки по трем осям – 0.713 нм, что соответствует структуре  $\beta$ -квистобалита [5]. Потенциалом межатомного взаимодействия был выбран потенциал Леннард-Джонса [8], имеющий следующий вид:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right], \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы;  $r$  – расстояние между центрами частиц;  $\sigma$  – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю.

Значения параметров выбранного потенциала для взаимодействия в системе из трех частиц (Si-O-H) представлены в табл. 1.

Таблица 1

### Значения параметров потенциала Леннард-Джонса для системы трех частиц Si-O-H [9]

Пара атом-атом	$\varepsilon$ (эВ)	$r$ (Å)
Si-Si [10]	0.06431	3.76
Si-O	1.13000	1.67
O-O	0.02000	3.28
O-H	0.00980	1.45
Si-H	0.00090	1.35
H-H	0.00025	1.01

Построенная кристаллическая решетка предварительно была отрелаксирована, после чего в межузлия построенной структуры  $\text{SiO}_2$  помещались 6 атомов водорода и процесс релаксации был повторен. Моделирование на этапе внедрения атомов водорода представлено на рис. 2.

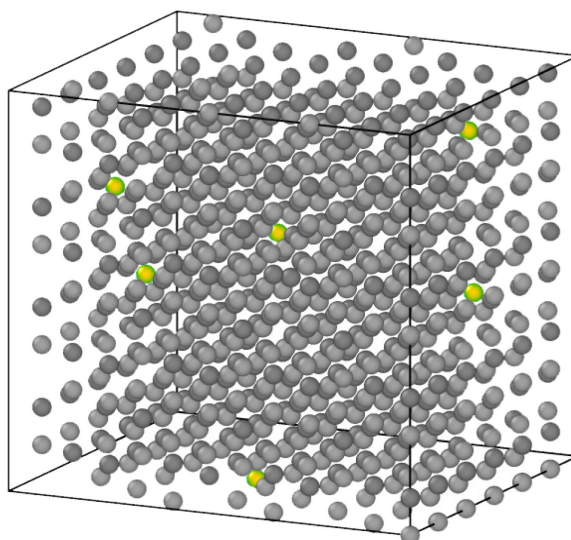


Рис. 2. Кристаллическая решетка  $\text{SiO}_2$  на этапе внедрения атомов H.

Так как построенная система SiO<sub>2</sub>-H является замкнутой, атомы после релаксации находятся в равновесном состоянии и отсутствуют градиенты концентрации, то при тепловом движении атомов возможно только диффузионное перемешивание, называемое самодиффузией.

Коэффициент самодиффузии, согласно соотношению Эйнштейна, можно выразить следующим образом:

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{6T}, \quad (2)$$

где  $\langle R^2 \rangle$  – среднее значение квадрата расстояния от исходного положения частицы за время  $T$ ;  $1/6$  – геометрический множитель. Используя данное выражение, применим метод расчета среднеквадратичного смещения для определения коэффициента диффузии.

### Обсуждение полученных результатов

С использованием выходных данных отклонения добавленных атомов H и временного шага в пикосекундах, на основании среднеквадратичного отклонения и расчета коэффициента диффузии по формуле (2), построена зависимость среднеквадратичного смещения атомов H от температуры. Данные расчетов для температур 500-1000 К (с шагом 100) представлены на рис. 3.

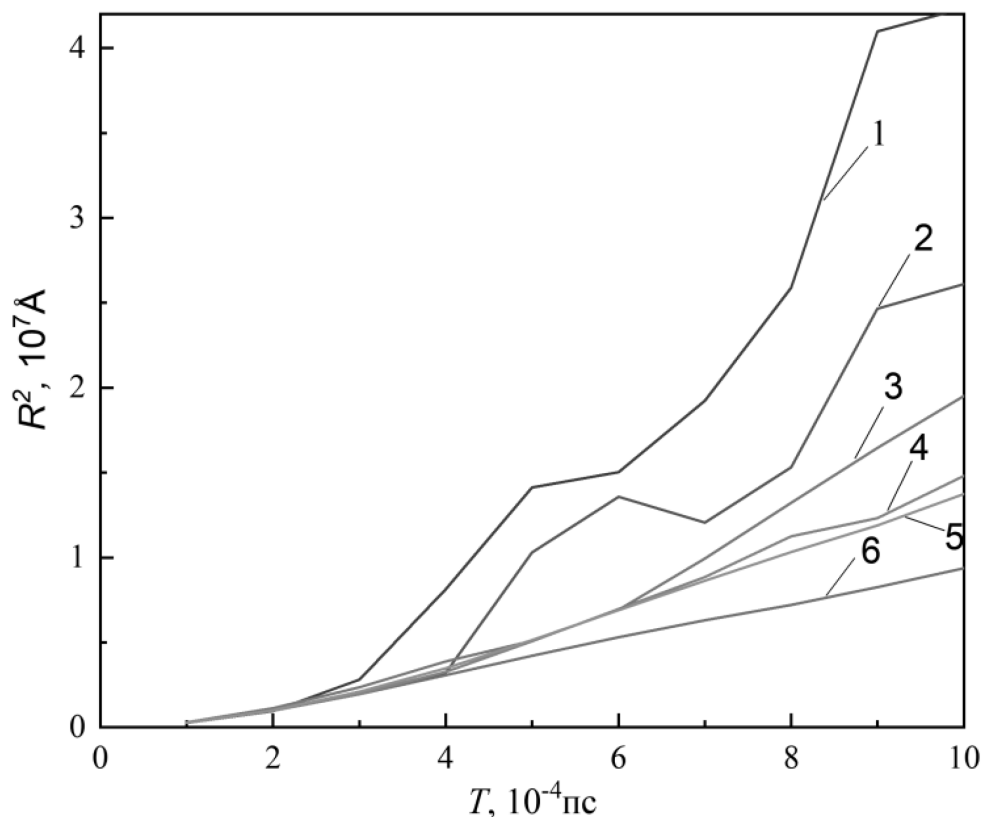


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного смещения атомов H в SiO<sub>2</sub> от температуры: 1 – 1000; 2 – 900; 3 – 800; 4 – 700; 5 – 600; 6 – 500 К.

Значение коэффициента диффузии определялось как угол наклона среднеквадратичного отклонения. Полученная зависимость коэффициента диффузии от температуры, указывающая на возрастающую подвижность атомов H, представлена в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость коэффициента диффузии атомов Н в SiO<sub>2</sub> от температуры

$T, K$	$1/RT, 10^{-4}$ моль/Дж	$D, 10^{-4}$ м <sup>2</sup> /с
500	2.4	1.71586
600	2.0	2.58410
700	1.7	2.68975
800	1.5	3.58577
900	1.3	4.90295
1000	1.2	8.78411

## Выводы

Рассмотрен механизм диффузии атомов водорода в диоксиде кремния по межузельному механизму. В среде LAMMPS построена модель кристаллической решетки SiO<sub>2</sub>. Из полученной зависимости среднеквадратичного смещения от температуры следует, что с ростом температуры среднеквадратичное смещение атомов Н в SiO<sub>2</sub> увеличивается. Полученные значения коэффициентов диффузии как наклон линейной зависимости также свидетельствуют о увеличивающейся степени смещения атомов Н при повышении температуры.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 122082600014-6 (FZMU-2022-0007).*

1. Ефремов, М.Д. Дефектообразование в напряженных структурах на кремнии при радиационно-термических обработках: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. / Рос. АН. Сиб. отд.-ние. Ин-т физики полупроводников, 1998. – 68 с.
2. Arrhenius, S.A. Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte // Z. Phys. Chem. – 1889, – №4. – P.96-116.
3. Yong-nian Xu. Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide / Yong-nian Xu, W.Y. Ching // Physical review B. – 1991. – V.44. – P. 11048.
4. Griscom, D.L. The Physics and Technology of Amorphous SiO<sub>2</sub> // R.A.B. Devine. – New York: Plenum Press, – 1988. – P. 579.
5. Holleman, A.F., Wiberg, E. Inorganic Chemistry – San Diego: Academic Press, 2001. – P.1884.
6. Jutzi, P., Schubert, U. Silicon chemistry: from the atom to extended systems // Wiley-VCH. – 2003. – P.506.
7. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <https://lammps.org/>.
8. Lennard-Jones, J. E. On the determination of molecular fields. – II. From the equation of state of a gas // Proc. Roy. Soc. – 2024. – V.106. – P. 463-477.
9. Giussani, L. Confining a Protein-Containing Water Nanodroplet inside Silica / L. Giussani, G. Tabacchi, E. Fois, S. Coluccia // Nanochannels International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – V.20, No.12. – P. 2965.
10. Faruq, M. Molecular-dynamics simulations of binary Pd-Si metal alloys: Glass formation, crystallisation and cluster properties / M. Faruq, A. Villesuzanne, G. Shao // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V.487. – P. 72-86.