量化原子结构无序
使用普氏形状分析

Jinchen Han、Henry T. Aller 和 Alan J. H. McGaughey卡内基梅隆大学机械工程系，美国宾夕法尼亚州匹兹堡 *15213*（日期: 2023年3月8日）

arXiv:2303.04108v1 [physics.atom-ph] 7 Mar 2023

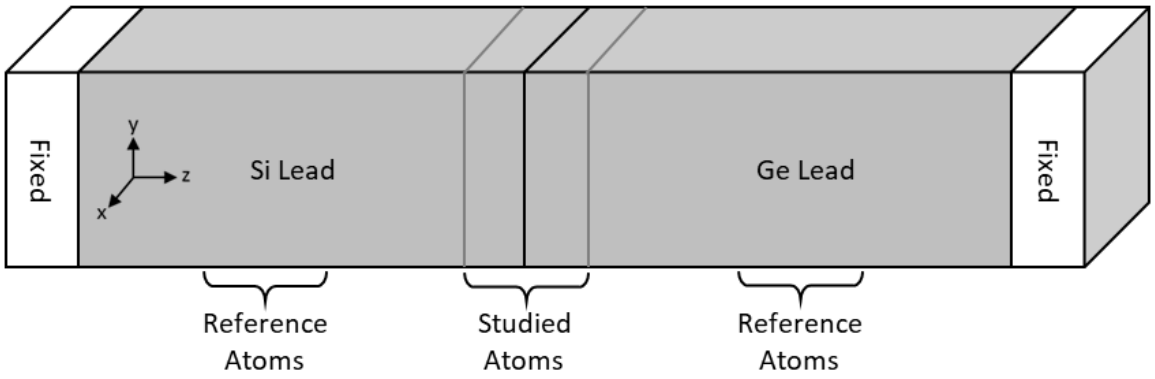


图1. Si/Ge界面模拟设置示意图。

I. 系统制备

在本研究中，我们通过引入空位来改变 Si/Ge界面的结构。我们应用普罗克鲁斯特斯分析[1]来量化无序度，并识别不同的局部原子环境。

我们使用 LAMMPS 软件包对图1所示的 Si/Ge界面进行了分子动力学模拟 [2], 。所有原子之间的相互作用均采用 Tersoff势[3]描述。所有模拟均采用 0.5 fs 的时间步长[4]。该系统包含$3\times3\times56$ 晶胞，共4032个原子[4]。在模拟区域相对两端沿 z 方向设置了额外的、厚度为2个晶胞的固定原子层，用于反弹运动中的原子，并构建非周期绝热边界。在 x和 y 方向采用周期性边界条件。

为生成空位和界面无序，我们按照高斯概率函数删除了界面附近的少量原子，

$$f(z) = A_{\mathrm{m}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-\mu}{\sigma}\right)^2\right], \tag{1}$$

其中， A_{m} 是界面处产生空位的最高概率， μ 是界面位置， σ 是控制空位分布范围的长度尺度。由于 Si/Ge 界面具有很高的稳定性，我们将最高概率 A_{m} 设为 0.3，以产生适量的空位。通过改变 σ，我们可以调整空位生成位置与界面的距离。我们采用不同的 σ 值构建了四个独立的界面，其

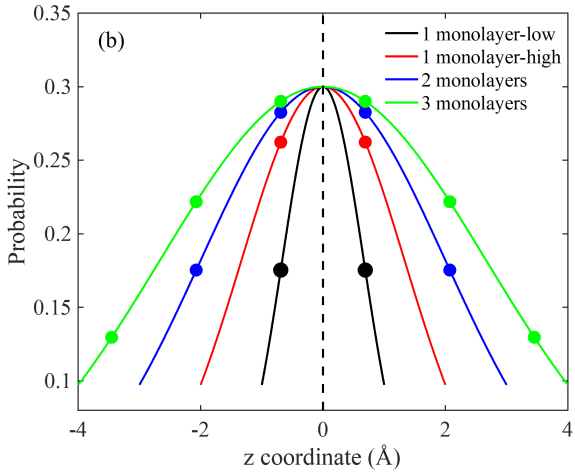


图 2. 根据公式 (1) 添加空位的概率。标记表示用于每个原子单层的概率值。

图 2 中绘制的目标分布。

生成空位后，我们对界面系统进行了弛豫。为保持共格界面，硅和锗均采用金刚石结构。在零压力、温度为 300 K 的条件下，进行了 500 万个时间步的各向异性 NPT模拟。所得横截面晶格常数为 5.569 ° A，接近块体硅和锗的平均值。这使硅和锗处于不同的应力状态，以模拟界面晶格失配的影响。在横截面积固定的情况下，我们随后优化了系统在 z方向上的长度。具体而言，我们在温度为 300 K 的条件下，针对多个长度进行了 200 万步的 NVT模拟，以确定沿 z方向应力最小的长度。

使用完全弛豫的系统，我们进行了 200 万步的 NVT模拟，将温度设为 300 K。随后，在 NVE系综下继续模拟 2000 万步。接着又用 8000 万步收集平均原子位置。

II. 普罗克鲁斯特斯分析

为量化每个原子的结构有序度，我们采用统计形状分析工具——普罗克鲁斯特斯分析。[1] 普罗克鲁斯特斯分析通过将一个对象叠合到另一个对象上，并量化两者之间的差异，来比较两个对象的形状。

普罗克拉斯提斯叠合通过对对象进行最优平移、旋转/反射和均匀缩放来实现。在本工作中，比较的对象是晶态硅或锗中原子的局部环境（即参考原子），以及我们无序系统中每个原子的局部环境（即研究原子）。晶态硅和锗均具有金刚石立方晶体结构，每个原子与四个最近邻原子结合，呈四面体形状。由于这是硅或锗晶胞内唯一的局部环境，因此选作比较的局部环境仅包括目标原子及其四个最近邻原子。局部环境通过对模拟中原子的位置进行时间平均而提取。晶态参考局部环境取自引线中心晶胞中的原子，而无序局部环境则取自界面附近的原子。

普罗克拉斯提斯叠合的过程始于平移。我们对参考局部环境和待研究局部环境进行平移，使中心原子均位于原点。接下来，对参考局部环境和待研究局部环境进行统一缩放，使每个原子到原点的均方根距离均等于 1。然后，我们确定使两个局部环境中对应原子之间的均方根偏差最小的最优旋转变换。为此，固定参考原子的位置，并应用奇异值分解，以确定要应用于局部环境的最优旋转矩阵变换。最后，通过计算对应点之间距离平方和的平方根（即普罗克拉斯提斯距离， d）来比较参考局部环境和待研究局部环境，表示为

$$d = \sum_{i=1}^{\#\ \text{of atoms}=4} \sqrt{(x_{\text{ref},i} - x_{\text{std},i})^2 + (y_{\text{ref},i} - y_{\text{std},i})^2 + (z_{\text{ref},i} - z_{\text{std},i})^2}, \tag{2}$$

其中， $x_{\text{ref、}i}$ 和 $x_{\text{std、}i}$ 分别是第 x 个参考原子和研究原子的坐标， y 和 z也类似。在普罗克鲁斯特斯分析中，参考原子与研究原子的对应顺序不同，普罗克拉斯提斯距离也可能不同。为解决这一问题，需要完成参考原子与研究原子所有配对组合的普罗克拉斯提斯叠合，并选取这些组合中最小的普罗克拉斯提斯距离用于后续分析。我们使用该普罗克拉斯提斯距离来量化系统中原子的原子无序（即定量化无序度）。

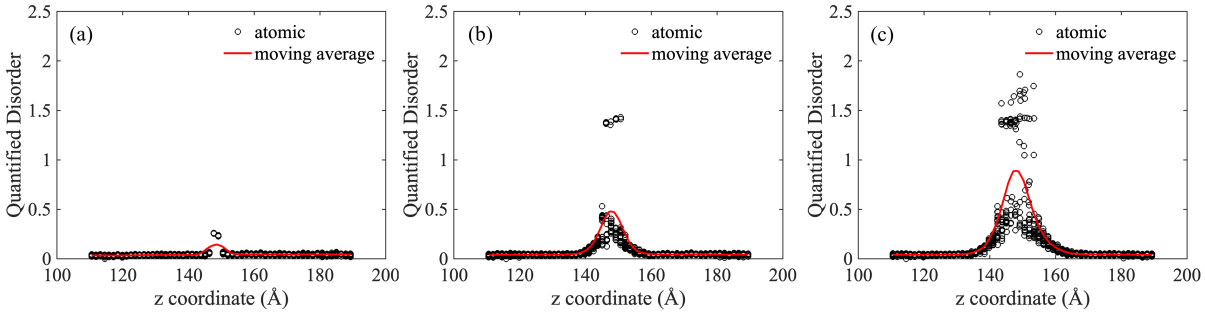


图 3. 模拟中定量化无序度随位置的变化：(a) 完美界面，(b) 添加 4 个空位，(c) 添加 18 个空位。空心标记表示系统中每个原子的定量化无序度。红线表示定量化无序度的移动平均值。

图3绘出了三种结构的定量化无序度，分别代表完美界面、轻微缺陷界面和严重缺陷界面。空心圆表示每个单独原子的无序度，红线表示窗口大小为5埃的移动平均。图3(a)显示，正如预期，完美界面几乎不存在无序度，仅在界面处有轻微影响。弛豫后，该界面具有连续结构，与硅和锗的体结构高度相似。如图3(b)和图3(c)所示，加入4个和18个空位后，会在界面处1–2 nm范围内产生显著无序。我们观察到，空位越多，无序度越大。类似高斯分布的移动平均表明，我们设计的空位分布在界面附近产生了逐渐变化的无序度。

[1] J. C. Gower, 《广义普罗克鲁斯特斯分析》, Psychometrika (1975)。[2] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott 和 S. J. Plimpton, 《LAMMPS——一种灵活的模拟工具，用于原子、介观和连续介质尺度的基于粒子的材料建模》, 计算物理通讯**271**, 108171 (2022)。[3] J. Tersoff, 《固态化学建模：多组分系统的原子间势》, Physical Review B **39**, 5566 (1989)。[4]K. Gordiz 和 A. Henry, 《硅和锗不同相界面处的声子输运》, Journal of Applied Physics**121**, 025102 (2017), https://doi.org/10.1063/1.4973573。