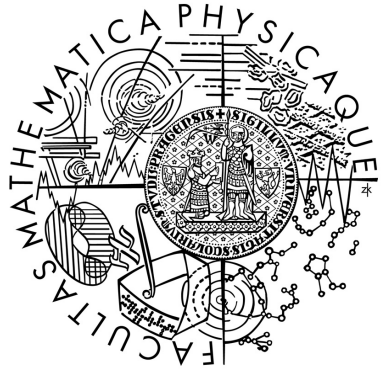
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Viktor Babjak

Morfologie dvoukomponentních povrchových struktur

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Miroslav Kotrla, CSc.
Studijní program: Teoretická fyzika

2010

Poďakovanie

Na tomto mieste by som chcel poďakovať svojmu vedúcemu diplomovej práce pánovi RNDr. Miroslavovi Kotrlovi, CSc. za podnetné pripomienky, pozorné čítanie mojich výsledkov a vedenie.

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu napísal samostatne a výhradne s použitím citovaných prameňov. Súhlasím so zapožičiavaním práce a jej zverejňovaním.

V Prahe 6. augusta 2010 Viktor Babjak

Obsah

Abstrakt **10**

Úvod **11**

1 Rast kryštálov **13**
1.1 Metódy riešenia . . . 13
1.2 Typy modelov rastu . . . 14
1.2.1 Diskrétne modely rastu . . . 15
1.2.2 Spojité modely rastu . . . 16
1.3 Mikroskopické procesy na povrchu kryštálu . . . 17
1.3.1 Depozícia . . . 17
1.3.2 Desorpcia . . . 17
1.3.3 Povrchová difúzia . . . 18
1.4 Mechanizmy relaxácie . . . 19
1.4.1 Misfit dislokácie . . . 19
1.4.2 Formovanie ostrovčekov . . . 20
1.4.3 Povrchovo ohraničené formovanie zliatiny . . . 20

2 Numerické simulácie v teórii rastu kryštálov **22**
2.1 Metóda Monte Carlo . . . 22
2.1.1 Termodynamické Monte Carlo . . . 23
2.1.2 Kinetické Monte Carlo . . . 25
2.2 Aplikácie metódy kinetické Monte Carlo . . . 29
2.2.1 MBE - epitaxia z molekulárnych zväzkov . . . 29
2.3 Molekulárna dynamika . . . 31

3 Časovo-spojité Monte Carlo simulácie **33**
3.1 Algoritmus časovo-spojitých MC simulácií . . . 35

3.2 Náhodný výber udalosti . . . 36
3.3 Aktualizácia pravdepodobnosti udalosti i . . . 37

4 Off-lattice Monte Carlo simulácie **39**
4.1 Ball - spring model . . . 40
4.2 Rejection-free Monte Carlo . . . 40
4.2.1 Výpočet aktivačnej energie . . . 41
4.2.2 Hľadanie sedlového bodu . . . 42
4.2.3 Výpočet väzbovej energie . . . 43
4.2.4 Deformácie kryštálu . . . 43
4.2.5 Metóda rejection-free KMC . . . 45

5 Model a použitá metóda **47**
5.1 Model . . . 47
5.1.1 Mriežková štruktúra . . . 47
5.1.2 Potenciálna energia . . . 48
5.1.3 Parametre modelu . . . 51
5.2 Použitá metóda . . . 53
5.2.1 Statické simulácie . . . 53
5.2.2 Dynamické simulácie . . . 55

6 Simulácie misfit dislokácií **56**
6.1 Medzirovinné vzdialenosti . . . 57
6.2 Formovanie misfit dislokácií . . . 58
6.2.1 Typy dislokácií . . . 59
6.2.2 Počet dislokácií . . . 64
6.3 Formovanie misfit dislokácií s prímesou . . . 65

7 Simulácie dvojkomponentných štruktúr **68**
7.1 Separácia pozdĺž rozhrania substrát/adsorbát . . . 68
7.1.1 Závislosť na misfite a počte vrstiev adsorbátu . . . 68
7.1.2 Závislosť na koncentrácii častíc adsorbátu . . . 71
7.2 Separácia kolmo ku rozhraniu substrát/adsorbát . . . 73
7.2.1 Závislosť na koncentrácii častíc adsorbátu . . . 75
7.3 Režim mixovania . . . 75

Záver **76**

A Metódy relaxácie **78**
A.1 Metódy hľadania sedlových bodov . . . 78
A.2 PEB metóda . . . 79
A.3 NEB metóda . . . 82

B Príklady použitia off-lattice Monte Carlo simulácií **84**
B.1 Simulácie difúzie nečistôt v nanostrunách 84
B.1.1 Popis metódy 85
B.1.2 Difúzia nečistôt v FCC nanostrune 88
B.1.3 Výsledky simulácií difúzie nečistôt 91

C Fázový diagram **95**
C.1 Dvojzložkový Frenkel-Kontorowa model 95

Literatúra **102**

Zoznam obrázkov

1.1 Single-step model 16
a štvorcová mriežka otočená o 45° 16
b štvorcová mriežka 16
c hexagonálna mriežka 16
1.2 PES - povrch potenciálnej energie 19
1.3 Misfit dislokácie 20
a „stúpajúce“ dislokácie 20
b „kĺzavé“ dislokácie 20
1.4 Formovanie zliatiny 21

2.1 Monte Carlo simulácia MBE rastu 30

3.1 Úplny binárny strom 36

4.1 Ball-spring model 40
4.2 Profil potenciálnej energie pre Lennard-Jonesov kryštál 41
4.3 Hľadanie sedlového bodu 43
a vrstevnicový graf 43
b plošný graf 43
4.4 Druhy povrchovej difúzie 44
a výmena adatómu 44
b preskok adatómu 44
4.5 Lokálna relaxácia 44

5.1 Trojuholníková mriežka 48
5.2 Lennard-Jonesov potenciál 49
5.3 Častice prispievajúce k celkovej potenciálnej energii 51
5.4 Schematické znázornenie kryštálovej mriežky 53
5.5 Pravdepodobnosť výmeny dvoch častíc 54

6.1 Vzdialenosť Δ medzi časticou a spodnou stlačenou vrstvou 57
6.2 Medzirovinné vzdialenosti pre $|\varepsilon| = 3$ % 58
6.3 Vývoj medzirovinných vzdialeností pre $1.0 \leq \varepsilon \leq 3.0$ 59
6.4 Formovanie „stúpajúcich“ dislokácií pre kladný misfit 60
6.5 Formovanie „stúpajúcich“ dislokácií pre záporný misfit 61
6.6 Príklad kĺzavej dislokácie 62
6.7 Formovanie dislokácií pre misfit $\varepsilon = -5.5$ % 62
6.8 Formovanie dislokácií pre misfit $\varepsilon = -8.0$ % 63
6.9 Počet dislokácií 64
6.10 Častice nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ % v homogénnom prostredí 65
6.11 Častice nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ % v homogénnom prostredí 66
a typ častíc 66
b priemerná vzdialenosť od najbližších susedov 66
6.12 Častice nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ % v prostredí častíc s misfitom $\varepsilon = 5$ % 67
a typ častíc 67
b priemerná vzdialenosť od najbližších susedov 67

7.1 Celková potenciálna energia na časticu 69
7.2 Závislosť na misfite a počte vrstiev adsorbátu. 70
7.3 Rozdelenie častíc v jednotlivých vrstvách (separácia pozdĺž rozhrania) 71
a $\varepsilon = 0$ % 71
b $\varepsilon = 4$ % 71
c $\varepsilon = 4$ % 71
7.4 Závislosť na koncentrácii častíc adsorbátu. 72
7.5 Rozdelenie častíc v jednotlivých vrstvách (separácia kolmo ku rozhraniu) 73
a $\varepsilon = 0$ % 73
b $\varepsilon = 4$ % 73
7.6 Separácia kolmo ku rozhraniu substrát/adsorbát v závislosti na veľkosti misfitu 74
7.7 Separácia kolmo ku rozhraniu substrát/adsorbát v závislosti na koncentrácii častíc adsorbátu 75
7.8 Režim mixovania 75
a $\varepsilon = 1$ % 75
b $\varepsilon = 2$ % 75

A.1 Porovnanie metód na hľadanie MEP-u 80
A.2 Použitie NEB metódy 81
A.3 Nedostatky PEB metódy 82
a $k = 1.0$ 82
b $k = 0.1$ 82

B.1 Znázornenie FCC bunky 88
a FCC základná bunka 88
b Dekompozícia FCC základnej bunky 88

B.2 FCC nanostruna 89
B.3 Ilustrácia lokálnych miním a zodpovedajúcich sedlových bodov 90
a osemsten 90
b štvorsten 90
B.4 Difúzia jednej častice nečistoty 92
a dráha častice nečistoty počas difúzie 92
b pohľad zhora na dráhu nečistoty počas difúzie 92
B.5 Rozloženie konečných pozícií jednej častice nečistoty. 93
a 25 behov 93
b 50 behov 93
c 75 behov 93
d 100 behov 93
B.6 Difúzia viacerých častíc nečistoty 94
a bočný pohľad 94
b pohľad zhora 94

C.1 Ag/Cu monovrstva na Ru(0001) substráte 96
C.2 Fázový diagram pre Frenkel-Kontorowa model 97

Názov práce: Morfológia dvojkomponentných povrchových štruktúr
Autor: Viktor Babjak
Katedra (ústav): Ústav teoretickej fyziky
Vedúci diplomovej práce: RNDr. Miroslav Kotrla, CSc
e-mail vedúceho práce: kotrla@fzu.cz

Abstrakt

V predloženej práci skúmame nekoherentný heteroepitaxný rast jednej zložky (jeden typ adsorbátu A so záporným resp. kladným misfitom voči substrátu S) a statické vlastnosti dvojzložkovej povrchovej zliatiny, tj. ternárneho systému (dva typy adsorbátu A a B so záporným a kladným misfitom v porovnaní s rozdielnym substrátom S). Používame Monte Carlo simulácie pre off-lattice model v (1+1) dimenzii s Lennard-Jonesovou interakciou.

V prípade nekoherentného heteroepitaxného rastu skúmame formovanie misfit dislokácií, ich vplyv na štruktúru rastúceho filmu a vplyv prítomnosti prímesy na substráte na formovanie dislokácií. V závislosti na znamienku a veľkosti misfitu boli pozorované dva odlišné typy formovania dislokácií.

Simulácie statických vlastností dvojzložkovej povrchovej zliatiny ukazujú, že morfológia je odlišná pre fázovú separáciu (formovanie domén tvorených jedným typom častíc v smere pozdĺž a v smere kolmom ku rozhraniu substrát/adsorbát) a pre režim zmiešavania. Vzniknuté štruktúry závisia na relatívnom misfite, interakcii a koncentrácii jednotlivých komponentov.

Kľúčové slová: off-lattice model, misfit dislokácie, povrchové zliatiny, fázové usporiadanie

Title: Morphology of two-component surface structures
Author: Viktor Babjak
Department: Institute of Theoretical Physics
Supervisor: RNDr. Miroslav Kotrla, CSc
Supervisor's e-mail address: kotrla@fzu.cz

Abstract

In the presented thesis we investigate heteroepitaxial growth of one element (one type of adsorbate A with negative or positive misfit relative to substrate S) and static properties of two-component surface alloy, i.e. ternary system (two types of adsorbate A and B with negative and positive misfit relative to different substrat S). We use Monte Carlo simulations for an off-lattice model in (1+1) dimensions with Lennard-Jones interaction.

In case of incoherent heteroepitaxial growth we investigate formation of misfit dislocations, their influence on structure of growing film and impurity-induced formation of dislocations. Two different types of formation of dislocations are found, depending on the sign and magnitude of misfit.

Simulations of static properties of two-component surface alloys show that morphology is quite different for phase separation (formation of domains consist of one type of particles in direction along and vertically towards to substrate-adsorbate interface) and intermixing regime. The structures, which emerged, depend on relative misfit, interaction and concentration of individual elements.

Keywords: off-lattice model, misfit dislocations, surface alloys, phase separation

Úvod

Rast povrchov a rozhraní bol a je predmetom veľkého záujmu. Jednotlivé stochastické procesy prebiehajúce počas rastu môžeme študovať pomocou rôznych rastových modelov. Zložitosť spočíva v tom, že jednotlivé procesy môžu byť podstatne odlišné, a je náročné rozpoznať, ako sa podieľajú na výsledných vlastnostiach rastúceho útvaru. Pomocou rastových modelov môžeme popisovať predovšetkým rast pevných látok z pary alebo z kvapaliny. Okrem toho môžeme popisovať aj vývoj rozhrania medzi dvoma nezmiešateľnými kvapalinami, povrch kvapaliny, ktorá difunduje poréznym materiálom.

V tejto práci vyšetrujeme nekoherentný heteroepitaxný rast jedného typu adsorbátu na rozdielnom substráte a statické vlastnosti dvojzložkovej povrchovej zliatiny (dva typy adsorbátu na odlišnom substráte). Zaoberáme sa hlavne vyšetrovaním ich samoorganizácie a univerzálnych znakov. Cieľom tejto práce je vypracovanie prehľadu o formovaní morfológie jednozložkových a dvojzložkových nanoštruktúr, konkrétne popis dvoch mechanizmov: fázová separácia chemicky odlišných komponentov a relaxácia elastickej energie, ktorá vzniká v dôsledku rozdielnych veľkostí častíc, z ktorých sa komponenty skladajú. Hlavným cieľom je formulácia študovaného modelu a metódy na statické a dynamické simulácie a následná analýza závislosti na parametroch modelu (relatívny rozdiel vo veľkosti častíc, sila vzájomnej interakcie medzi zložkami, koncentrácia komponent).

V úvodnej kapitole 1 sú popísané metódy používané pri riešení jednotlivých modelov rastu, dôležité fyzikálne procesy na povrchu kryštálov, ktorých súhra určuje morfológiu rastúceho kryštálu a relevantné mechanizmy relaxácie systému (predovšetkým vznik dislokácii a formovanie domén z častíc adsorbátu).

Hlavným teoretickým nástrojom mikroskopickej teórie rastu kryštálov sú numerické simulácie, v ktorých sa aplikujú dve základné metódy: Monte Carlo a molekulárna

dynamika. Základné princípy a algoritmy týchto metód sú uvedené v kapitole 2.

V tejto práci sa konkrétne zameriavame na metódu Monte Carlo. Konkrétne na časovo spojité Monte Carlo uvedené v kapitole 3 a predovšetkým na off-lattice Monte Carlo (a s tým súvisiace rejection-free kinetické Monte Carlo) uvedené v kapitole 4. Modely so spojitými polohami jednotlivých častíc zohrávajú dôležitú úlohu pri popise heteroepitaxného rastu, pri ktorom sa v dôsledku rozdielnej veľkostí mriežkových konštánt častíc substrátu a adsorbátu vytvára v skúmanom systéme podstatné vnútorné napätie.

V nasledujúcej kapitole 5 rozoberáme formuláciu študovaného modelu, jeho parametre a aplikáciu off-lattice kinetického Monte Carla na statické a dynamickké simulácie vytvoreného modelu.

Kapitoly 6 a 7 obsahujú získané výsledky simulácií. Kapitola 6 je zameraná na nekoherentný heteroepitaxný rast, pri ktorom sa v rastúcom filme objavujú misfit dislokácie. Konkrétne sú popísané typy vznikajúcich misfit dislokácií, ich počet a vplyv častíc nečisoty na tvorbu dislokácií. Nasledujúca kapitola 7 obsahuje výsledky statických Monte Carlo simulácií dvojkomponentných štruktúr, predovšetkým popis závislosti na parametroch modelu (relatívny rozdiel vo veľkosti častíc, sila vzájomnej interakcie medzi časticami, koncentrácia častíc adsorbátu).

V dodatkoch k tejto práci sú popísané ďalšie metódy relaxácie skúmaného systému (dodatok A), príklady použitia off-lattice Monte Carlo simulácií (dodatok B) a fázový diagram dvojzložkového Frenkel-Kontorowa modelu pri nulovej teplote (dodatok C).

KAPITOLA 1

Rast kryštálov

Cieľom mikroskopickej teórie rastu kryštálov je detailné pochopenie mechanizmu rastu a efektov, ktoré vyplývajú zo zmeny fyzikálnych veličín a materiálových parametrov. Na dosiahnutie tohto cieľa sa používa iteratívna metóda modelovania, ktorá pozostáva z nasledujúcich krokov:

- formulácia mikroskopického modelu,
- výpočet jednotlivých fyzikálnych veličín,
- priame alebo nepriame porovnanie vypočítaných výsledkov s experimentálnymi hodnotami alebo teoretickou predpoveďou,
- korekcia alebo modifikácia použitého modelu.

Tieto kroky sa opakujú, až kým nie je dosiahnutá požadovaná zhoda. Táto procedúra umožňuje odhadnúť dôležitosť rozdielnych mikroskopických procesov, určiť hľadané veličiny (kritické exponenty, difúzne bariéry atď.), vysvetliť experimentálne výsledky z atómového pohľadu, často aj predpovedať výsledky pre nové simulácie (materiály).

1.1 Metódy riešenia

Medzi základné metódy používané pri riešení jednotlivých mikroskopických modelov rastu patria: (*i*) numerické simulácie; (*ii*) integrácia stochastických rovníc; (*iii*) renormalizačné grupy a (*iv*) majstrovské rovnice.

- **numerické simulácie**
  V súčasnosti, keď existujú moderné počítače, sa oveľa častejšie používajú numerické simulácie na štúdium komplikovaných problémov, pre ktoré sú dostupné len aproximatívne teórie. Na simulovanie rastu sa najčastejšie používajú programy založené na metóde Monte Carlo.

- **integrácia stochastických rovníc**
  Táto metóda riešenia je založená na integrácii stochastických rovníc, pomocou ktorých popisujeme jednotlivé modely. Analyticky sa stochastické rovnice dajú vyriešiť len v jednoduchých prípadoch. V zložitejších prípadoch sa musia riešiť numericky.

- **renormalizačné grupy**
  Triedy univerzality v nerovnováhe nie sú určené len symetriou parametrov a dimenziou priestoru, ale takisto aj prítomnosťou resp. absenciou zákonov zachovania a vzťahom medzi Poissonovými zátvorkami. Pri štúdiu rastu je metóda renormalizačných grúp (RG) úspešná len čiastočne, pretože RG rovnice nemôžeme vždy vyriešiť.

- **majstrovské rovnice**
  Ďalšie priblíženie pri štúdiu rastu je založené na majstrovských rovniciach [1]. Tieto rovnice sú exaktne riešiteľné pre $d' = 1$ modely a pre veľmi malé systémy v prípade $d' = 2$.

Hlavným teoretickým nástrojom mikroskopickej teórie rastu kryštálov sú numerické simulácie, v ktorých sa aplikujú dve základné metódy:

- kinetické Monte Carlo (KMC),
- molekulárna dynamika (MD).

Obe tieto metódy popisujú jednotlivé procesy na atómovej úrovni: depozíciu, povrchovú difúziu, desorpciu a pod. KMC aj MD sa používajú pre dynamikou rastu, avšak z metodologického pohľadu sú odlišné. V simuláciách molekulárnej dynamiky sa riešia deterministické dynamické pohybové rovnice pre uvažované častice. V simuláciách pomocou kinetického Monte Carla sa s jednotlivými rastovými procesmi zaobchádza ako so stochastickými procesmi (pritom sa používa pravdepodobnostný popis založený na zjednodušených modeloch rastu).

1.2 Typy modelov rastu

Množstvo objektov v prírode môžeme chápať ako výsledok nejakého druhu rastu. Skutočné mechanizmy rastu sú zvyčajne dosť komplikované, no na popis niektorých

znakov daného javu môžeme použiť viac alebo menej zjednodušený model. Jednotlivé modely rastu môžeme zhruba rozdeliť do dvoch skupín:

- diskrétne modely,
- spojité modely.

Podrobný popis mnohých modelov a ich správanie môžeme nájsť v prehľade [2]; ako stručný úvod do problematiky môže poslúžiť [3]. Numerické simulácie môžu byť aplikované na diskrétne aj spojité modely.

Dimenziu substrátu, na ktorom prebieha rast objektu, označíme d'. Objekt rastie v $d = d' + 1$ rozmernom priestore. Rastúci povrch môžeme dobre aproximovať funkciou $h(\mathbf{x}, t)$, ktorá udáva výšku daného bodu nad substrátom, kde $\mathbf{x}$ je d'-rozmerný vektor popisujúci jednotlivé body substrátu a t je čas. V prípade spojitých modelov je $h(\mathbf{x}, t)$ spojitou funkciou. V prípade diskrétnych polôh na substráte, ktoré môžu častice obsadzovať, je konfigurácia povrchu reprezentovaná d'-rozmerným súborom výšok stĺpcov, na ktorých sú uložené častice. Výšky jednotlivých stĺpcov sa menia takisto diskrétne.

1.2.1 Diskrétne modely rastu

Diskrétne modely sú dané definovaním: (*i*) priestoru konfigurácií; (*ii*) pravidiel rastu, ktoré zahŕňajú možné procesy a ich pravdepodobností. Povrch študovaného útvaru sa mení v dôsledku troch procesov: (*i*) depozícia nových častíc na povrch kryštálu; (*ii*) vyparovanie povrchových častíc; (*iii*) migrácia častíc. Tieto procesy nastávajú s pravdepodobnosťami, ktoré závisia na okamžitej konfigurácii. Pri vytváraní modelu sa často kladú nejaké obmedzenia na geometriu povrchu kryštálu (najčastejšie používanou je jednoduchá kubická mriežka).

Častice sa môžu nachádzať iba na miestach, ktoré zodpovedajú uzlom kryštalickej mriežky, t.j. polohy jednotlivých častíc sú násobkami mriežkovej konštanty a, a preto na rozlíšenie polôh sa používa bezrozmerný index i. Diskrétna premenná h_i udáva výšku povrchu nad i-tým miestom.

Pri väčšine materiálov dochádza ku vzniku kompaktných útvarov. Príkladom tejto situácie je solid-on-solid (SOS) model, ktorý je popísaný nižšie.

Solid-on-solid model

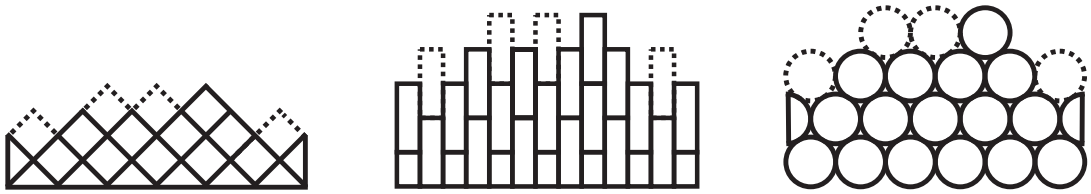
SOS model sa používa v rovnovážnej štatistickej mechanike povrchov, napr. pri štúdiu povrchových fázových prechodov. Pri SOS modeloch požadujeme, aby každé obsadené miesto bolo priamo nad ďalším obsadeným miestom, t.j. nevznikajú žiadne previsy ani diery.

Špeciálnym variantom je obmedzený solid-on-solid model (angl. *restricted solid-on-solid model*) (RSOS), ktorý je definovaný na jednoduchej kubickej mriežke a obsahuje dodatočnú požiadavku, aby rozdiel výšok susedných miest spĺňal $|h_i - h_j| \leq S$, kde S je ľubovoľné celé číslo. Najčastejšie sa používa $S = 1$.

Podtriedou SOS modelov je aj single-step solid-on-solid model. Pre tento model požadujeme, aby rozdiel výšok dvoch najbližších susedných miest nadobúdal len dve hodnoty, obvykle $+1$ alebo -1. V $d' = 1$ môže byť reprezentovaný rôzne:

- ukladanie štvorcov na štvorcovú mriežku otočenú o 45° obr. (1.1a),
- ukladanie obdĺžnikov na štvorcovú mriežku obr. (1.1b),
- ukladanie sfér na hexagonálnu mriežku obr. (1.1c).

V $d' = 2$ je single-step-model definovaný na priestorovo centrovanej mriežke - tomu zodpovedá priestorovo centrovaný SOS model (angl. *body-centred SOS model*) (BCSOS). Priestorové konfigurácie BCSOS modelu môžu byť zobrazené do 6-vrcholového modelu.



(a): štvorcová mriežka otočená o 45° **(b):** štvorcová mriežka **(c):** hexagonálna mriežka

Obr. 1.1: Tri rozdielne realizácie single-step modelu pre 1-dimenzionálny substrát. Jednotlivé realizácie sa líšia počtom susedov deponovanej častice. Čiarkované čiary označujú pozície, na ktoré môžu byť uložené nové častice.

1.2.2 Spojité modely rastu

Spojité modely sú podobne ako diskrétne modely dané definovaním priestoru konfigurácií a pravidiel rastu, ktoré zahŕňajú možné procesy a ich pravdepodobností. Jednotlivé procesy prebiehajú s pravdepodobnosťami, ktoré závisia na okamžitej konfigurácii.

No na rozdiel od diskrétnych modelov rastu sa v spojitých modeloch môžu častice nachádzať na miestach, ktoré nemusia zodpovedať uzlom kryštalickej mriežky, t.j. jednotlivé súradnice môžu nadobúdať spojité hodnoty. V modeloch, v ktorých častice majú rozdielnu atómovú veľkosť, sa tieto častice snažia relaxovať, aby znížili vnútorné napätie. To je prípad situácií v tejto práci. Povolenie spojitých súradníc častíc je rozhodujúce pre popis relaxácie častíc.

1.3 Mikroskopické procesy na povrchu kryštálu

Morfológiu rastúceho filmu určuje súhra troch dôležitých procesov na povrchu kryštálu: *depozícia*, *desorpcia*, *povrchová difúzia* častíc adsorbátu [2].

1.3.1 Depozícia

Častice adsorbátu prichádzajú na náhodné miesta na povrchu kryštálu s kinetickou energiou $\sim kT_{\text{eff}}$, kde k je Boltzmannova konštanta a T_{eff} teplota efúznej bunky. Spravidla T_{eff} je väčšia ako teplota substrátu. Ďalšia energia sa získa z formovania chemických väzieb na povrchu. A preto je energia nových častíc značne väčšia ako energia častíc na povrchu, ktoré sú v termálnej rovnováhe so substrátom. To vedie ku zvýšenej pohyblivosti adatómov až do okamihu, kým sa nevytratí prebytočná energia, t.j. častice sú zachytené na energeticky výhodných miestach. Takéto miesta sa prednostne nachádzajú vo vrstvách blízko substrátu, aj preto je uprednostnený pohyb adatómov smerom ku substrátu. Po procese depozície je častica v termálnej rovnováhe s kryštálom a nachádza sa v stave, ktorý je charakterizovaný minimom potenciálnej energie, tzv. väzbový stav. Počas depozície adatómu môže dôjsť ku rôznym kinetickým efektom:

- ukladaná častica padá z „úbočia“, až kým nedosiahne minimálnu výšku $h(\mathbf{x}, t)$ nad substrátom (angl. *downhill funneling*),
- hybnosť prichádzajúcej častice postačuje na to, aby vytlačila povrchový adatóm na okraj (angl. *knockout process*),
- príťažlivé sily podstatne ovplyvňujú prichádzajúcu časticu (angl. *steering effect*).

Pravdepodobnosť umiestnenia častice adsorbátu na náhodné miesto na substráte je daná ako

$$R_d = LF, \tag{1.1}$$

kde L je horizontálna veľkosť systému a F je depozičný tok.

1.3.2 Desorpcia

Protikladným efektom ku depozícii je desorpcia viazaného atómu adsorbátu. Pravdepodobnosť desorpcie závisí na hĺbke potenciálovej jamy, tzv. väzbová energia E_b, a na teplote T povrchu kryštálu. Termálne fluktuácie majú tendenciu uviesť časticu adsorbátu späť do plynnej fázy s pravdepodobnosťou úmernou $\exp(-E_b/kT)$.

Pravdepodobnosť desorpcie je daná v zhode s Arrheniovou dynamikou[1]

$$R_{des} = \nu_0 e^{-\frac{E_b}{kT}}, \tag{1.2}$$

kde ν_0 je frekvencia, ktorá je rádovo zhodná s Debyeovou frekvenciou[2] kryštálu, k je Boltzmannova konštanta a T je teplota. Väzbová energia E_b závisí na typoch zúčastnených častíc a na lokálnej geometrii povrchu kryštálu. V heteroepitaxnom raste E_b závisí aj na rozdiele veľkosti častíc adsorbátu a subtrátu (angl. *misfit*).

V prípade veľkých väzbových energií (typicky $E_b \approx 2.5eV$) je pravdepodobnosť desorpcie malá v porovnaní s pravdepodobnosťou depozície a difúzie.

1.3.3 Povrchová difúzia

Povrchová difúzia častice adsorbátu je aktivovaný proces, keď častica preskočí pozdĺž povrchu z jedného väzbového miesta na iné. Počas procesu difúzie musia častice prekonať energetickú bariéru, tzv. aktivačná energia E_a. V stave prechodu, ktorý je charakterizovaný energiou E_t, je častica menej viazaná ako vo väzbovom stave, no aj tak tento stav je ďaleko od nulovej energie, ktorá zodpovedá desorpcii. Potom je aktivačná energia daná ako

$$E_a = E_t - E_b. \tag{1.3}$$

V zhode s Arrheniovou dynamikou pre pravdepodobnosť povrchovej difúzie R platí

$$R = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}. \tag{1.4}$$

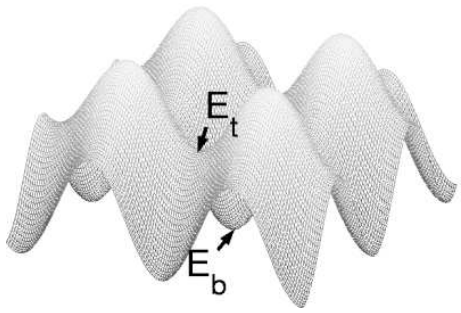
Vo viacrozmernom prípade ($d > 2$) stav prechodu zodpovedá sedlovému bodu prvého rádu na „povrchu potenciálnej energie[3]“ [4] (angl. *potential energy surface* - PES) s maximom v smere difúzie a minimom pozdĺž všetkých ďalších súradníc na povrchu kryštálu [5]. Väzbový stav je reprezentovaný minimom na energetickom povrchu, viď (1.2) .

[1] *Arrheniova rovnica* je jednoduchá, ale pozoruhodne presná formula pre teplotnú závislosť pravdepodobnostnej konštanty, a teda pravdepodobnosti chemických reakcií. Môže byť použitá na modelovanie teplotných zmien difúznych koeficientov, rýchlosti toku a viacerých tepelne indukovaných procesov/reakcií.

[2] *Debyeova frekvencia* kryštálu je teoretická maximálna frekvencia vibrácií atómov, ktoré tvoria kryštál. Má dôležitú úlohu pri výpočte mernej tepelnej kapacity pevných látok a v teoretických odhadoch pravdepodobnosti difúzie. Debyeova frekvencia súvisí s rýchlosťou zvuku v kryštáli v_s a s hustotou kryštálu N/V podľa nasledujúceho vzťahu

$$\nu_m = \left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} v_s.$$

[3] *Povrch potenciálnej energie* sa obvykle používa v štatistickej mechanike na modelovanie chemických reakcií a jednoduchých chemických a fyzikálnych systémov. Pomenovanie „povrch“ pochádza z faktu, že celková energia usporiadania atómov môže byť reprezentovaná ako krivka alebo viacrozmerný povrch, kde premennými sú pozície jednotlivých atómov.



Obr. 1.2: PES - povrch potenciálnej energie. Častice navzájom interagujú pomocou 3d Lennard-Jonesovho potenciálu. Obrázok je prevzatý z [5].

1.4 Mechanizmy relaxácie

Mriežkovú konštantu častíc substrátu a adsorbátu označíme a_s a a_a. Misfit ε medzi substrátom a adsorbátom je daný reláciou v tvare [5]

$$\varepsilon = \frac{a_a - a_s}{a_s}. \tag{1.5}$$

Keď misfit nie je príliš veľký ($|\varepsilon| \ll 1$), tak adsorbát je v koherentnom stave so substrátom počas začiatočných fáz rastu. V tomto stave je topológia kryštálu podobná ideálnemu kryštálu - každá častica má rovnaké koordinačné číslo[4] a jej najbližší a ďalší najbližší susedia vytvárajú rovnaké geometrické útvary iba s trochu modifikovanými vzdialenosťami.

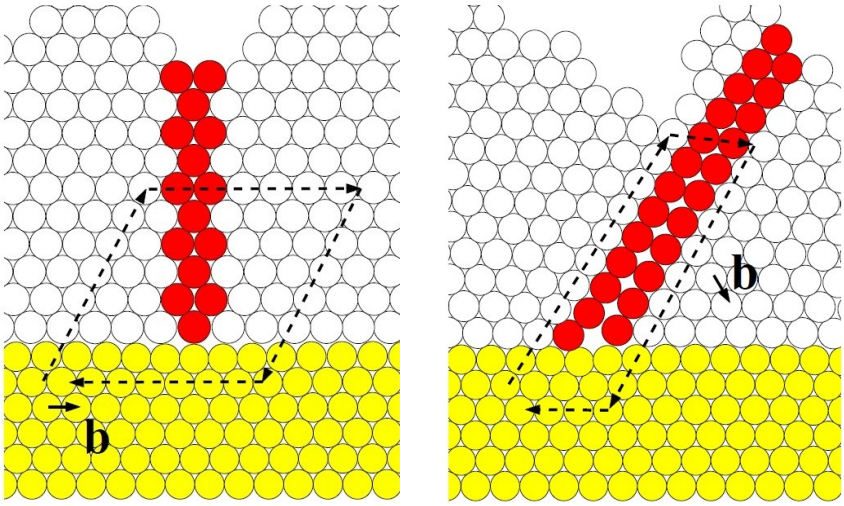
So zväčšujúcou sa hrúbkou h filmu z adsorbátu sa zväčšuje aj elastická energia tohto filmu - existuje niekoľko možných relaxačných mechanizmov: vznik dislokácií vo vrstvách adsorbátu, formovanie trojrozmerných ostrovčekov z častíc adsorbátu, povrchovo ohraničené formovanie zliatiny.

1.4.1 Misfit dislokácie

Tvorba dislokácií je významnou relaxačnou technikou, pri ktorej sa energia vnútorného napätia uvoľňuje prostredníctvom elastickej deformácie. V prípade, keď absolútna hodnota misfitu medzi substrátom a adsorbátom $|\varepsilon|$ je dostatočne malá, je topológia kryštálu iba slabo perturbovaná. Kryštál je rozdelený na veľké domény navzájom oddelené pomocou línií, ktoré sa nazývajú misfit dislokácie. Pozdĺž týchto línií je perturbácia veľká. Hrúbka filmu z adsorbátu, pri ktorej sa po prvýkrát objavia dislokácie, sa nazýva kritická hrúbka h_d^c a kvalitatívne sa zväčšuje so zmenšujúcou sa hodnotou $|\varepsilon|$.

[4] *Koordinačné číslo* atómu v molekule alebo kryštáli je prirodzené číslo, ktoré určuje počet jeho najbližších susedov.

Existencia dislokácií sa dá ukázať pomocou *Burgersovho vektoru* **b** [6]. Ku relaxácii prispieva iba zložka **b** paralelná ku rozhraniu substrátu resp. adsorbátu. Príklad takýchto dislokácií je znázornený na obr. (1.3).



(a): „stúpajúce“ dislokácie **(b):** „kĺzavé“ dislokácie

Obr. 1.3: Príklady tvorenia misfit dislokácií. **b** označuje Burgersov vektor. Obrázok je prevzatý z [5].

1.4.2 Formovanie ostrovčekov

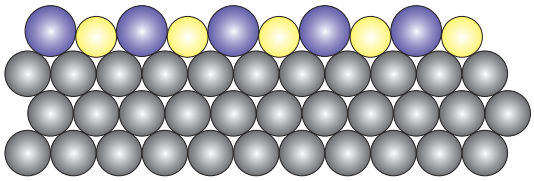
Elastická deformácia povrchu, tzv. 2d-3d prechod, je ďalšou formou relaxácie epitaxných filmov. V homoepitaxnom raste sú významné tri módy rastu:

- Frank-Van der Merwe typ rastu,
- Volmer-Weber typ rastu,
- Stranski-Krastanov typ rastu.

To, ktorý z týchto typov rastu sa objaví, závisí na relatívnej veľkosti povrchových energií filmu zo substrátu γ_s a adsorbátu γ_a a na medziplošnej energii $\gamma_i(h)$, ktorá závisí na hrúbke h adsorbátu.

1.4.3 Povrchovo ohraničené formovanie zliatiny

Ďalším relaxačným mechanizmom, ktorý vzniká v systémoch s misfitom medzi časticami substrátu a adsorbátu, je povrchovo ohraničené formovanie zliatiny (angl. *surface-confined alloying*) [7]. Takéto formovanie zliatiny sa pozoruje v dvoch



Obr. 1.4: Schematická reprezentácia povrchovo ohraničeného formovania zliatiny z dvoch typov častíc adsorbátu na rozdielnom substráte.

prípadoch: dvojzložkový systém so zmesou častíc substrátu a adsorbátu (napr. Na/Al(111), K/Al(111) [8]) a trojkomponentný rast s formovaním zliatiny z dvoch typov častíc adsorbátu na rozdielnom substráte (napr. CoAg/Ru(0001) [9]).

V prípade binárneho systému môžeme formovanie povrchovej zliatiny vysvetliť pomocou povrchovej a medziplošnej energie [10]. Keď je medziplošná energia $\gamma_i \leq 0$, adsorbát a substrát môžu znížiť svoju energiu tak, že sa navzájom premiešajú ich častice. V opačnom prípade sa materiál adsorbátu segreguje.

Relaxáciu ako výsledok formovania povrchovej zliatiny v prípade trojkomponentného systému môžeme takisto intuitívne vysvetliť. Uvažujeme situáciu na obr. (1.4) s dvoma typmi častíc adsorbátu A a B - tzn. misfit s rovnakou absolútnou hodnotou, no s opačným znamienkom pre substrát. Ak medzi časticami adsorbátu neexistujú žiadne ďalšie rozdiely a väzbová energia je rovnaká pre $A - A$ aj $B - B$ interakciu, tak energeticky najvýhodnejším stavom je striedajúce sa usporiadanie oboch typov častíc. Slabšia $A - B$ interakcia môže skomplikovať situáciu a spôsobiť súperenie medzi formovaním zliatiny a tvorením misfit dislokácií, t.j. súperenie o preferovaný typ relaxačného mechanizmu.

KAPITOLA 2

Numerické simulácie v teórii rastu kryštálov

V tejto kapitole je popísaná metodológia počítačových simulácií rastu kryštálov (vrátane simulácií v rovnovážnom stave), konkrétne dve základné metódy: kinetické Monte Carlo a molekulárna dynamika.

2.1 Metóda Monte Carlo

Metóda *Monte Carlo* (MC) je trieda algoritmov pre simulácie rozličných systémov. Ide o stochastické metódy používajúce náhodne alebo pseudonáhodné čísla. Monte Carlo sa používa na výpočet priemerných hodnôt v danom rovnovážnom termodynamickom súbore. Počas simulácií sa generujú stavy v priestore konfigurácií, ktoré sa využívajú na výpočet konkrétnych veličín (zameriava sa na konvergenciu hodnôt skúmaných veličín). *Kinetické Monte Carlo* (KMC) je procedúra na vyriešenie kinetických rovníc. Cieľom KMC je reprodukovať presne nerovnovážne alebo relaxačné procesy, viď [11].

Množstvo Monte Carlo algoritmov je založených na matematickom koncepte Markovových reťazcov. Markovov reťazec označuje stochastický (náhodný alebo pravdepodobnostný) proces, ktorý má Markovovskú vlastnosť. Tá hovorí, že v každom stave procesu je pravdepodobnosť navštívenia ďalších stavov nezávislá na pravdepodobnosti už skôr navštívených stavov. To znamená, že chovanie Markovových reťazcov

je „bezpamäťové“. V každom konkrétnom stave je možné zabudnúť históriu (postupnosť stavov, ktoré predchádzajú súčasnému stavu).

2.1.1 Termodynamické Monte Carlo

Nech $\mathcal{C}$ označuje jednu možnú konfiguráciu skúmaného modelu, tak potom $\mathcal{S} = \{\mathcal{C}\}$ predstavuje priestor všetkých možných konfigurácií a $P(\mathcal{C})$ časovo nezávislú distribúciu (napr. kanonická distribúcia) na tomto priestore. Skúmanú veličinu (napr. magnetizácia, energia) označíme A. Zaujíma nás výpočet strednej hodnoty

$$\langle A \rangle = \sum_{\mathcal{C}} A(\mathcal{C}) P(\mathcal{C}). \tag{2.1}$$

Počas MC simulácií sa generuje sekvencia konfigurácií C_k, $k = 1, ..., M$, ktoré vytvárajú Markovov reťazec s distribúciou konvergujúcou k požadovanej distribúcii $P(\mathcal{C})$. Na generovanie Markovových reťazcov je potrebná matica pravdepodobnosti prechodu medzi dvoma stavmi $W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$. Jednotlivé matice pravdepodobnosti prechodu v štandardnom termodynamickom MC nemusia mať žiadny vzťah s dynamikou uvažovaného systému. Nepovažujú sa za a priori dané, ale naopak sú konštruované tak, aby zaručili, že distribúcia generovaných stavov konverguje k $P(\mathcal{C})$.

V každom MC kroku sa generuje skúšobná konfigurácia, ktorá je neskôr podľa určitých pravidiel prijatá alebo zamietnutá. Vnútorný cyklus algoritmu v k-tom časovom kroku je nasledovný:

Algoritmus 2.1

1. z pôvodnej konfigurácie $\mathcal{C}_k$ vygenerujeme novú konfiguráciu $\mathcal{C}'$,
2. vypočítame maticu pravdepodobnosti prechodu $W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$,
3. vygenerujeme náhodné číslo $r \in \langle 0, 1)$, uvažujeme rovnomernú distribúciu,
4. porovnáme r s $W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$; ak $W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') > r$, potom prijmeme novú konfiguráciu, t.j. $\mathcal{C}_{k+1} = \mathcal{C}'$, v opačnom prípade novú konfiguráciu zamietneme, t.j. $\mathcal{C}_{k+1} = \mathcal{C}$.

Táto procedúra sa opakuje, až kým nie je splnené nejaké konvergentné kritérium, a tým sa ukončia aj výpočty skúmaných veličín.

Podmienka detailnej rovnováhy

$$W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') P(\mathcal{C}) = W(\mathcal{C}' \to \mathcal{C}) P(\mathcal{C}') \tag{2.2}$$

je postačujúcou (no nie nutnou) podmienkou generovaného Markovovho reťazca.[1] Vo voľbe formy matice prechodu $W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$ je určitá sloboda. Najbežnejšia je Metropolisova voľba, viď [12], ktorú môžeme formálne zapísať ako

$$W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') = \min\left(1, \frac{V(\mathcal{C}' \to \mathcal{C})P(\mathcal{C}')}{V(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')P(\mathcal{C})}\right), \tag{2.4}$$

kde $V(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$ je nejaká „skúšobná“ matica reprezentujúca možné prechody. Napríklad v prípade Isingovho modelu, keď generovanie novej konfigurácie pozostáva z otočenia jedného náhodne zvoleného spinu, platí

$$V(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') = \frac{1}{\mathcal{N}}, \tag{2.5}$$

kde $\mathcal{N}$ predstavuje počet miest skúmaného systému. Relácia (2.5) platí v prípade, že konfigurácia $\mathcal{C}'$ sa líši v porovnaní s konfiguráciou $\mathcal{C}$ len jedným spinom, v opačnom prípade je matica $V(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$ nulová.

Keď $P(\mathcal{C})$ je kanonická distribúcia, t.j.

$$P(\mathcal{C}) = \frac{e^{-\beta E_{\mathcal{C}}}}{Z}, \tag{2.6}$$

kde β je inverzná teplota, $E_{\mathcal{C}}$ celková energia konfigurácie $\mathcal{C}$ a $Z = \sum e^{-\beta E_{\mathcal{C}}}$ štatistická suma, tak dostávame obľúbenú formu matice $W^{(M)}(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$: nová konfigurácia $\mathcal{C}'$ je s istotou prijatá, keď má menšiu energiu ako začiatočná konfigurácia $\mathcal{C}$, alebo s pravdepodobnosťou $e^{-\beta(E_{\mathcal{C}'} - E_{\mathcal{C}})}$, keď je $E_{\mathcal{C}'} \geq E_{\mathcal{C}}$. Metropolisova voľba spĺňa podmienku detailnej rovnováhy (2.2).

Na Monte Carlo techniku sa môžeme pozerať aj ako na metódu riešenia majstrovskej rovnice

$$\frac{\partial P(\mathcal{C}, t)}{\partial t} = -\sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')P(\mathcal{C}, t) + \sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C}' \to \mathcal{C})P(\mathcal{C}', t), \tag{2.7}$$

ktorá popisuje stochastický proces v Markovovskej aproximácii. $P(\mathcal{C}, t)$ predstavuje pravdepodobnostnú distribúciu konfigurácie $\mathcal{C}$ v čase t.

Vo všeobecnosti nemôžeme očakávať priamočiaru aplikáciu predchádzajúceho algoritmu na správny popis dynamických vlastností systému. Pri výpočtoch statických veličín jednotlivé zmeny konfigurácie nemusia zodpovedať reálnym fyzikálnym udalostiam. Dôležité je to, že používané pravdepodobnosti prechodu medzi jednotlivými stavmi vedú k správnemu rovnovážnemu riešeniu majstrovskej rovnice (2.7). V prípade $P(\mathcal{C}, t) = P(\mathcal{C})$ sa obe sumy na pravej strane rovnice (2.7) navzájom vyrušia kvôli podmienke detailnej rovnováhy (2.2).

[1] Presnejšie je to jedna z podmienok spolu s predpokladom ergodicity:

$$\begin{aligned} W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') &\geq 0, \qquad \forall \mathcal{C}, \mathcal{C}', \\ \sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') &= 1, \qquad \forall \mathcal{C}. \end{aligned} \tag{2.3}$$

2.1.2 Kinetické Monte Carlo

V prípade kinetického Monte Carla jednotlivé zmeny konfigurácie súvisia s reálnymi fyzikálnymi udalosťami. Každá udalosť sa môže stať s určitou pravdepodobnosťou za jednotku času. Konkrétne, nech N označuje počet možných udalosti v danej konfigurácii $\mathcal{C}$; v prípade rastu kryštálov je to napr. preskok adatómu, adsorpcia atómu a pod. Týmto udalostiam zodpovedajú pravdepodobnosti za jednotku času, ktoré označujeme R_a, $a = 1, ..., N$. Hodnoty N aj $\{R_a\}$ závisia na konfigurácii $\mathcal{C}$. Ďalej definujeme celkovú pravdepodobnosť za jednotku času

$$Q = Q(\mathcal{C}) = \sum_{a=1}^{N} R_a. \tag{2.8}$$

Maticu pravdepodobnosti prechodu $W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$ potom môžeme formálne napísať ako

$$W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') = \sum_{a=1}^{N} R_a V^a(\mathcal{C} \to \mathcal{C}'), \tag{2.9}$$

kde $V^a(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$ je opäť nejaká „skúšobná“ stochastická matica pre udalosť a; táto matica špecifikuje, či prechod $\mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ patrí medzi možné udalosti. Stochastický vývoj systému je opäť popísaný pomocou majstrovskej rovnice (2.7) s maticou pravdepodobnosti prechodu (2.9).

Kinetické Monte Carlo je metóda na vyriešenie majstrovskej rovnice (2.7). Postup vyriešenia je podobný ako v prípade termodynamického Monte Carla: pomocou náhodných volieb sa vygeneruje Markovov reťazec. No na rozdiel od termodynamického MC tento reťazec reprezentuje možný vývoj simulovaného systému. V simuláciách sa udalosť a môže udiať s pravdepodobnosťou $R_a/Q(\mathcal{C})$. Realizuje sa to tak, že možné udalosti sa vyberajú s pravdepodobnosťami úmernými ich fyzikálnym pravdepodobnostiam za jednotku času. Vo všeobecnosti sa jednotlivé pravdepodobnosti prechodu nemusia riadiť podmienkou detailnej rovnováhy (2.2), no bolo ukázané [13], že v prípade difúzie je výhodné použiť modely s pravidlami, ktoré spĺňajú túto podmienku.

Priamočiary postup na implementáciu základnej myšlienky kinetického MC je nasledujúci. Vyberieme maximálnu pravdepodobnosť za jednotku času R_{max} zo všetkých možných udalostí uvažovaného modelu. Vypočítame relatívne pravdepodobnosti $P_a = R_a/R_{max}$ a vytvoríme zoznam možných udalosti v začiatočnej konfigurácii. Potom každý časový krok využíva nasledujúci algoritmus:

Algoritmus 2.2

1. vyberieme nejakú udalosť, ktorá môže byt realizovaná v začiatočnej konfigurácii $\mathcal{C}_k$,

2. vygenerujeme náhodné číslo $r \in \langle 0, 1)$, uvažujeme rovnomernú distribúciu,

3. porovnáme r s pravdepodobnosťou udalosti P_e; ak $r \leq P_e$, potom uskutočníme túto udalosť e, a tak dostaneme novú konfiguráciu $\mathcal{C}_{k+1} = \mathcal{C}'$; v opačnom prípade ponecháme pôvodnú konfiguráciu.

Tento algoritmus ma niekoľko problémov - predovšetkým problémy súvisiace s rýchlosťou rastu kryštálu. Dôvod spočíva v tom, že môžu vznikať veľké rozdiely v pravdepodobnostiach pre rozdielne udalosti.

BKL (Bortz-Kalos-Lebowitz) algoritmus

Medzi oveľa rýchlejšie algoritmy bez neúspešných pokusov patrí BKL algoritmus, ktorý formulovali Bortz, Kalos a Lebowitz, viď [14]. Uvažujeme opäť k-ty časový krok, pre ktorý platí:

Algoritmus 2.3

1. vygenerujeme náhodné číslo r s rovnomernou distribúciou v rozsahu $\langle 0, Q(\mathcal{C}_k))$,
2. nájdeme zodpovedajúcu udalosť; t.j. nájdeme prvý index s, pre ktorý platí $\sum_{a=1}^{s} R_a(\mathcal{C}) \geq r$,
3. uskutočníme udalosť s, a tak dostaneme novú konfiguráciu $\mathcal{C}_{k+1}$,
4. aktualizujeme tie hodnoty R_a, ktoré boli zmenené v dôsledku udalosti s, ďalej aktualizujeme hodnotu Q.

To sa opakuje v každom časovom kroku až do ukončenia simulácie. Obvykle sa BKL algoritmus nepoužíva v tomto tvare ale v efektívnejšej modifikovanej forme.

Takýto rýchlejší algoritmus dostaneme, keď namiesto jednotlivých udalostí uvažujeme skupiny udalosti. T.j. všetky možné udalosti v skúmanom systéme rozdelíme do n skupín, ktoré označíme pomocou indexu $\alpha = 1, ..., n$. Takéto rozdelenie môžeme urobiť dvoma spôsobmi:

1. formálne vytvoríme n skupín s rovnakým počtom udalostí; takéto rozdelenie umožňuje najefektívnejšie využitie tohto algoritmu,
2. podľa fyzikálnych pravidiel vytvoríme skupiny, v ktorých sú udalosti rovnakého typu (difúzia adatómu cez danú energetickú bariéru, desorpcia atómu s danou väzbovou energiou atď.).

V nasledujúcom popise uvažujeme druhý spôsob rozdelenia do skupín, t.j. každú skupinu reprezentujú udalosti jedného typu. Každý proces v skupine označenej indexom α sa môže uskutočniť s rovnakou pravdepodobnosťou ρ_α. V danej konfigurácii $\mathcal{C}$

je niekoľko možných procesov, pričom každý typ procesu môže byť realizovaný jedným alebo viacerými spôsobmi, jednou alebo viacerými udalosťami. Počet spôsobov, ktorými môže byť proces α realizovaný v konfigurácii $\mathcal{C}$, označíme $n_\alpha(\mathcal{C})$. Môže to byť napríklad:

- $n_{adat}(\mathcal{C})$ počet adatómov s rovnakým okolím, ktoré môžu difundovať,
- $n_{dep}(\mathcal{C})$ počet miest, na ktoré môže byť uložená nová častica.

Niektoré častice sa môžu zúčastniť vo viacerých procesoch a niektoré procesy nie sú možné v danej konfigurácii. Každému druhu procesu priradíme parciálnu pravdepodobnosť za jednotku času $q_\alpha(\mathcal{C}) = n_\alpha(\mathcal{C})\rho_\alpha$ a relatívnu pravdepodobnosť $p_\alpha(\mathcal{C}) = q_\alpha(\mathcal{C})/Q(\mathcal{C})$, ktorá závisí na danej konfigurácii. Potom celková pravdepodobnosť prechodu pre konfiguráciu $\mathcal{C}$ je daná ako $Q(\mathcal{C}) = \sum_{\alpha=1}^{n} n_\alpha(\mathcal{C})\rho_\alpha$. V každom kroku simulácie (pre danú konfiguráciu) poznáme hodnoty $n_\alpha(\mathcal{C})$ pre jednotlivé procesy. Algoritmus pre k-ty krok simulácie je nasledovný:

Algoritmus 2.4

1. vygenerujeme náhodné číslo r_1 z intervalu $\langle 0, Q(\mathcal{C}_k))$,
2. vyberieme prvý index σ, pre ktorý platí $\sum_{\alpha=1}^{\sigma} q_\alpha(\mathcal{C}) \geq r_1$, a tým určíme, ktorý typ procesu sa uskutoční,
3. zvolíme realizáciu procesu σ. Technicky to môžeme urobiť pomocou zoznamu súradníc pre každý druh pohybu a náhodného celočíselného čísla r_2 z intervalu $\langle 1, n_\sigma(\mathcal{C}_k))$; vygenerujeme r_2 a vyberieme zodpovedajúcu udalosť zo zoznamu,
4. uskutočníme vybraný pohyb,
5. aktualizujeme hodnoty n_α, relatívne pravdepodobnosti q_α, celkovú pravdepodobnosť prechodu Q.

Pre veľké N môžeme tento algoritmus urýchliť tak, že namiesto dvojúrovňového prehľadávania skupín a udalosti použijeme K-úrovňové prehľadávanie, kde $K > 2$, t.j. jednotlivé skupiny udalosti rozdelíme na menšie podskupiny, tieto podskupiny rozdelíme opäť na menšie podskupiny, a tak pokračujeme až do úrovne K.

Čas v kinetickom Monte Carle

V termodynamickom MC nie je žiadny reálny čas - ako „čas“ sa obvykle používa počet MC krokov, resp. presnejšie počet MC krokov na jedno miesto v kryštáli. No na správne simulácie dynamických procesov, ktoré sa používajú na výpočet časovo závislých fyzikálnych veličín, potrebujeme poznať súvislosť s reálnym fyzikálnym

časom t. Počet MC krokov, ktorý tu označujeme ako t_{MC}, nie je správnou mierou, pretože neberie do úvahy, že rozdielne procesy trvajú rozdielne časové intervaly. Napriek tomu v niektorých prípadoch v dobrej aproximácii môžeme uvažovať, že platí relácia v tvare $t \propto t_{MC}$. Platí to napríklad v prípade, keď uvažovaný systém sa periodicky vyvíja v priestore stavov a zároveň časový interval je dostatočne dlhý - je to prípad viac-menej ideálneho rastu po jednotlivých vrstvách. Alebo môžeme nájsť veličinu, ktorú môžeme ľahko merať počas simulácií, a ktorá je úmerná reálnemu času t - je to prípad rastu, keď na povrch dopadá konštantný tok častíc, a keď všetky častice sú navzájom prepojené. Počet nových vrstiev je úmerný reálnemu času t. V tomto prípade je kinetika triviálna (konštantná rýchlosť). Na závislosť geometrických vlastností sa môžeme pozerať ako na funkciu t_{MC}, viď [11].

V prípade, keď nemôžeme predpokladať úmernosť $t \propto t_{MC}$, potrebujeme určitým spôsobom zaviesť fyzikálny čas do KMC simulácií. To môžeme urobiť pomocou niekoľkých predpokladov. Uvažujeme, že všetky fyzikálne procesy môžu byť rozdelené tak, že v každom čase sa môže uskutočniť iba jedna udalosť, a že jednotlivé udalosti patria medzi poissonovské procesy.

Nech máme N procesov s pravdepodobnosťami $R_a, a = 1, ..., N$. Potom pre pravdepodobnosť, že v čase t (meranom od nuly) bude p udalostí, platí

$$P(p) = \frac{(Qt)^p}{p!} e^{-Qt}, \tag{2.10}$$

kde Q je opäť $Q = Q(\mathcal{C}) = \sum_{a=1}^{N} R_a$. Časový interval τ medzi dvoma úspešnými udalosťami je náhodná premenná s distribúciou $P(\tau) = Qe^{-Qt}$ a priemernou hodnotou $\langle\tau\rangle = 1/Q$. Takto môžeme generovať časový prírastok medzi dvoma udalosťami v KMC. V bode 4 v algoritme 2.4 vygenerujeme ďalšie náhodné číslo $r_3 \in \langle 0, 1)$ a vypočítame časový interval

$$\Delta t_k = -\frac{1}{Q(\mathcal{C}_k)} \ln r_3, \tag{2.11}$$

ktorý uplynie pred prechodom k novej konfigurácii $\mathcal{C}_{k+1}$. Celková pravdepodobnosť $Q(\mathcal{C}_k)$ závisí na konfigurácii $\mathcal{C}_k$. V uvažovanej aproximácii môžeme iba predpokladať, že systém zostane v konfigurácii C_k počas doby, ktorá je nepriamo úmerná celkovej pravdepodobnosti prechodu $Q(\mathcal{C}_k)$ [15].

Stredné hodnoty fyzikálnych veličín počas rastu kryštálu vypočítame ako časový priemer cez M časových bodov

$$\langle A\rangle = t^{-1} \sum_{k=1}^{M} \Delta t_k A(\mathcal{C}_k), \tag{2.12}$$

kde pre celkový čas platí

$$t = \sum_{k=1}^{M} \Delta t_k. \tag{2.13}$$

2.2 Aplikácie metódy kinetické Monte Carlo

Medzi aplikácie metódy Monte Carlo patrí napr. MBE rast.

2.2.1 MBE - epitaxia z molekulárnych zväzkov

Epitaxia[2] z molekulárnych zväzkov (angl. *molecular beam epitaxy*) (MBE) je proces, pri ktorom sú častice ukladané na povrch pomocou jedného alebo viacerých molekulárnych alebo atómových zväzkov. MBE sa používa pri raste tenkých pevných filmov.

Technika MBE rastu je založená na fakte, že povrchová difúzia je aktivovaný proces. Častice difundujú na povrchu a prekonávajú potenciálovú bariéru s pravdepodobnosťou úmernou $\exp(-\Delta E/k_B T)$. Jednotlivé atómy hľadajú konfiguráciu s minimálnou energiou. Tento proces komplikuje tok prichádzajúcich častíc, napr. častica, ktorá nie je v stave s minimálnou energiou, môže byť zakrytá prichádzajúcou časticou. Dôsledkom tohto nerovnovážneho rastu je, že povrch dosiahne stacionárny stav tam, kde šírka povrchu je saturovaná, no povrch nie je v rovnováhe.

V [16] sa pomocou metódy KMC študuje MBE proces. KMC simulácie sú založené na predpoklade, že vývoj systému pozostáva zo sekvencie diskrétnych udalostí. Môže tu dôjsť k trom rozdielnym typom udalostí: depozícia novej častice na povrchu, preskok existujúcej častice z jedného miesta na iné alebo odparenie už existujúcej častice. Predpokladá sa, že všetky tieto udalosti sa uskutočňujú okamžite a medzi uskutočnením jednotlivých udalosti nedochádza ku zmene stavu systému. Čas, typ a miesto každej udalosti sú náhodné veličiny s pravdepodobnosťou, ktorá závisí na pravdepodobnosti uskutočnenia za jednotku času pre individuálne udalosti na každom mieste.

Nech i označuje jednotlivé miesta na vzorke, potom a_i, h_i, e_i predstavujú pravdepodobnosti za jednotku času pre príchod, preskok a odparenie častice. V systémoch s viac ako jedným typom častíc sú odlišné pravdepodobnosti pre každý typ atómu. Na začiatku je daný systém v konkrétnom stave. Algoritmus Monte Carlo používa tieto pravdepodobnosti na výber času, typu a miesta ďalšej udalosti. V ďalšom kroku sa aktualizujú jednotlivé pravdepodobnosti za jednotku času, tým sa berie do úvahy efekt zmeny, ktorá sa uskutočnila v skúmanom systéme. Táto procedúra sa opakuje, až kým simulácia nie je ukončená.

[2] *Epitaxný rast* označuje metódu depozície monokryštalického filmu na monokryštalický substrát. Nanášaný film na substrát sa označuje ako epitaxný film alebo epitaxná vrstva. *Homoepitaxný rast* je druh epitaxného rastu uskutočňovaný iba s jedným druhom materiálu. Kryštalický film rastie na filme alebo substráte z rovnakého materiálu. Ďalším druhom epitaxného rastu je *heteroepitaxný rast*, ktorý sa uskutočňuje s materiálmi, ktoré sa navzájom líšia. V tomto prípade kryštalický film rastie na kryštalickom filme alebo substráte z iného materiálu.

Kľúčovým krokom simulácie je výber času, typu a kroku nasledujúcej udalosti. Pre celkovú pravdepodobnosť prechodu (zmeny stavu) za jednotku času platí [16]

$$Q = \sum_{i=1}^{N} (a_i + h_i + e_i), \tag{2.14}$$

kde N je počet miest na povrchu. Potom pre pravdepodobnostnú distribúciu časových intervalov τ medzi jednotlivými udalosťami platí

$$P(\tau)d\tau = Qe^{-Q\tau}d\tau, \tag{2.15}$$

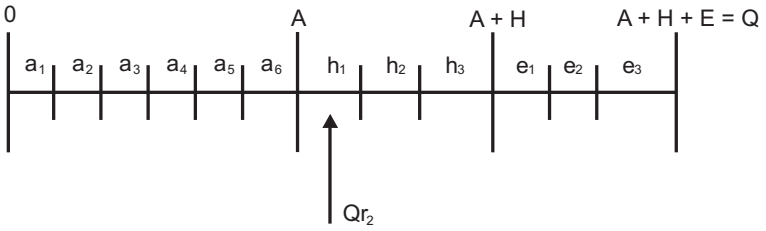
kde náhodná premenná $u = e^{-Q\tau}$ s rovnomernou distribúciou nadobúda hodnoty $\langle 0, 1)$. Časový interval medzi dvoma úspešnými udalosťami dostaneme vyriešením rovnice

$$r = e^{-Q\tau}, \tag{2.16}$$

kde r je náhodné číslo s rovnomernou pravdepodobnosťou z intervalu $\langle 0, 1)$. Typ a miesto nasledujúcej udalosti sú potom zvolené podľa podmienenej pravdepodobnosti, ktorá pre príchod, preskok alebo odparenie je A/Q, H/Q a E/Q v tomto poradí, kde A, H a E sú celkové pravdepodobnosti za jednotku času pre príchod, preskok a odparenie častice

$$A = \sum_{i=1}^{N} a_i, \qquad H = \sum_{i=1}^{N} h_i, \qquad E = \sum_{i=1}^{N} e_i. \tag{2.17}$$

Podobne existujú podmienené pravdepodobnosti pre udalosti na jednotlivých miestach, napr. podmienená pravdepodobnosť príchodu častice na miesto i je a_i/Q. Procedúra výberu nasledujúcej udalosti je schematicky znázornená na obr. (2.1), na ktorom sú zobrazené podmienené pravdepodobnosti usporiadané na úsečke.



Obr. 2.1: Schematické znázornenie procedúry používanej pri výbere typu a miesta nasledujúcej udalosti pri MBE raste. Qr_2 je náhodne zvolený bod na úsečke dĺžky Q. Konkrétne v tomto prípade nasledujúcou udalosťou je preskok častice na miesto s indexom 1.

Výber náhodného bodu zodpovedá výberu nasledujúcej udalosti, ktorý je v súlade s podmienenou pravdepodobnosťou výskytu tejto udalosti. Numericky sa to uskutočňuje vygenerovaním náhodného čísla $r_2 \in \langle 0, 1)$. K depozícii novej častice dôjde,

keď platí $Qr_2 < A$; ku preskoku častice dôjde, keď $A \leq Qr_2 < A + H$; častica sa odparí, keď $Qr_2 \geq A + H$. Podobným spôsobom vyberieme miesto, na ktorom sa uskutoční nasledujúca udalosť. T.j. miesto udalosti pre depozíciu, preskok alebo odparenie častice získame tak, že nájdeme najväčšiu hodnotu indexu i, pre ktorý pre jednotlivé udalosti platí

$$\begin{aligned} Qr_2 &\geq \sum_{j=1}^{i-1} a_j, \\ Qr_2 - A &\geq \sum_{j=1}^{i-1} h_j, \\ Qr_2 - (A + H) &\geq \sum_{j=1}^{i-1} e_j. \end{aligned} \tag{2.18}$$

Táto procedúra má výhodu v tom, že na výber času, typu a miesta nasledujúcej udalosti potrebujeme vynaložiť relatívne nízke numerické úsilie.

2.3 Molekulárna dynamika

Molekulárna dynamika (MD) je špecializovanou disciplínou molekulárneho modelovania a počítačových simulácií založených na štatistickej mechanike. Hlavné opodstatnenie metódy molekulárnej dynamiky vychádza z ergodického teorému, ktorý hovorí, že stredná hodnota fyzikálnych veličín systému v rovnovážnom stave počítaná cez ensemble[3] sa rovná časovej strednej hodnote.

V MD častice medzi sebou navzájom interagujú. Interakcia medzi atómami je daná aproximáciou známych fyzikálnych zákonov (k jednotlivými simuláciám je potrebná definícia potenciálovej funkcie, alebo popis členov, pomocou ktorých budú častice v simulácii interagovať).

Keďže molekulárne systémy všeobecne pozostávajú z obrovského počtu častíc, je prakticky nemožné analyticky nájsť vlastnosti celého systému. Simulácie molekulárnej dynamiky obchádzajú analytickú neriešiteľnosť použitím numerických metód. Časový vývoj N vzájomne interagujúcich častíc sa počíta pomocou numerickej integrácie pohybových rovníc (Newtonových, Hamiltonových alebo Lagrangeových rovníc). MD v podstate umožňuje popísať skutočnú dynamiku systému, a preto patrí medzi vhodné a najrealistickejšie metódy simulácií heteroepitaxného rastu.

[3] *Ensemble* je myslená množina systémov s rovnakými vonkajšími parametrami (napr. objem nádoby, gravitačné pole atď.), ale s rôznymi mikrostavmi. Množina prebieha systémy vo všetkých mikrostavoch, spĺňajúcich určité kritérium. Voľba tohto kritéria potom určuje, o aký enseble ide (mikrokanonický, kanonický, makrokanonický).

No existujú dve „prekážky“ v praktickej aplikácii MD na štúdium rastu kryštálov. Prvá prekážka sa týka časovej škály jednotlivých simulácií. Časový interval, počas ktorého bude prebiehať simulácia MD, je určený časovým krokom v integrácii pohybových rovníc a počtom počítačových krokov, ktoré môžu byť uskutočnené na počítačoch. V metóde MD môžu byť popísané všetky dynamické procesy: od vibrácie atómov ($10^{-13}s$) cez difúziu adatómu ($10^{-9}s$) až po rast niekoľkých monovrstiev. No reálny rast trvá rádovo sekundy, takže simulácie rastu pomocou MD sú možné len pre nerealistický rychlý rast.

Druhou prekážkou je hodnovernosť použitých potenciálov. V klasickej MD je celá fyzika obsiahnutá v silách pôsobiacich medzi časticami, ktoré sú určené medziatómovými potenciálmi. Kvôli menšej závislosti na počte počítačových krokov sú preferované jednoduché párové potenciály (napr. Lennard-Jonesov potenciál alebo modifikovaný Lennard-Jonesov potenciál). No táto voľba môže byť v niektorých prípadoch nepostačujúca (napr. v prípade polovodičov môže byť potrebný komplikovanejší potenciál, napr. Stillinger-Weberov potenciál [17]).

Napriek týmto nepríjemnostiam metóda MD môže byť veľmi dobre aplikovaná a veľmi užitočná pri detailnom štúdiu elementárnych procesov: relaxácia častice na povrchu po jej depozícii alebo difúzia adatómu.

Použitím MD môžeme odhadnúť pravdepodobnosti za jednotku času pre rozličné pohyby adatómu na povrchu. Sledovaním trajektórií pohybujúcich sa častíc môžeme vypočítať difúznu konštantu z časovej závislosti strednej kvadratickej vzdialenosti od začiatočného bodu [11]. Keď túto procedúru zopakujeme pre niekoľko teplôt, tak môžeme získať energetickú bariéru pre difúziu. Energetické bariéry sa dajú vypočítať aj priamo použitím molekulárnej štatistiky pri nulovej teplote.

KAPITOLA 3

Časovo-spojité Monte Carlo simulácie

Množstvo Monte Carlo algoritmov je založených na matematickom koncepte Markovových reťazcov [18]. Markovov reťazec (pravdepodobnosť prechodu zo stavu $\mathcal{C}$ do stavu $\mathcal{C}'$) môžeme všeobecne definovať ako [19]

$$W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') = \begin{cases} \rho_{i(\mathcal{C}\to\mathcal{C}')}(\mathcal{C}) & \text{ak} \quad \mathcal{C} \neq \mathcal{C}' \quad \text{a} \quad i(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') \quad \text{existuje}, \\ 1 - \sum_{i=1}^{N} \dfrac{\rho_i(\mathcal{C})}{N\rho_0} & \text{ak} \quad \mathcal{C} = \mathcal{C}', \\ 0 & \text{inak}, \end{cases} \tag{3.1}$$

kde N označuje počet možných procesov v danom systéme, $\rho_i(\mathcal{C})$ je pravdepodobnosť za jednotku času pre udalosť i a ρ_0 je konštanta, pre ktorú platí $\rho_0 \geq \max_i \rho_i$. V Markovovom reťazci definovanom v rovnici (3.1) sú dve rozdielne triedy krokov:

- kroky, ktoré menia stav systému - označujeme ich ako „modifikujúce kroky“,
- kroky, po ktorých zostáva stav systému rovnaký - „nemodifikujúce kroky“.

Obzvlášť pri nízkych teplotách je pravdepodobnosť nemodifikujúceho kroku $W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}')$ obvykle veľká. To vedie ku značnému spomaleniu jednoduchých algoritmov (napr. Metropolisov algoritmus [12]).

Časovo-spojité algoritmy [14, 16, 18] predchádzajú takémuto problému. Základnou myšlienkou je vynechanie nemodifikujúcich krokov. V každej iterácii týchto algoritmov je náhodne s podmienenou pravdepodobnosťou $\tilde{P}_i(\mathcal{C})$ vybraná udalosť i, ktorá je

uskutočnená v modifikujúcom Markovovom kroku. Potom sa do nasledujúceho modifikujúceho kroku uskutoční n_p nemodifikujúcich krokov. Táto procedúra poskytuje správnu štatistiku Markovových reťazcov v prípade, že veličiny merané v aktuálnom stave systému berieme s váhou n_p, alebo ekvivalentne so zodpovedajúcim fyzikálnym časovým intervalom. Podľa (3.1) pre pravdepodobnosť modifikujúceho kroku platí

$$P_m(\mathcal{C}) = 1 - W(\mathcal{C} \to \mathcal{C}') = \frac{R(\mathcal{C})}{N\rho_0}, \tag{3.2}$$

kde

$$R(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^{N} \rho_i(\mathcal{C}). \tag{3.3}$$

Pomocou (3.2) môžeme vyjadriť pravdepodobnosť $\tilde{P}_i(\mathcal{C})$. Pre pravdepodobnosť uskutočnenia udalosti i v jednom Markovovom kroku platí [19]

$$P_i(\mathcal{C}) = \frac{\rho_i(\mathcal{C})}{N\rho_0} = P_m(\mathcal{C})\frac{\rho_i(\mathcal{C})}{R(\mathcal{C})} = P_m(\mathcal{C})\tilde{P}_i(\mathcal{C}). \tag{3.4}$$

Z toho pre hľadanú pravdepodobnosť $\tilde{P}_i(\mathcal{C})$ dostaneme

$$\tilde{P}_i(\mathcal{C}) = \frac{\rho_i(\mathcal{C})}{R(\mathcal{C})}. \tag{3.5}$$

Pravdepodobnosť konkrétnej hodnoty n_p zodpovedá pravdepodobnosti postupnosti $n_p - 1$ nemodifikujúcich krokov uskutočnených po jednom modifikujúcom kroku. Pre túto pravdepodobnosť $P(n_p, \mathcal{C})$ platí

$$P(n_p, \mathcal{C}) = (1 - P_m(\mathcal{C}))^{n_p - 1} P_m(\mathcal{C}). \tag{3.6}$$

Keď prevedieme limitu $\rho_0 \to \infty$, tak môžeme vyjadriť n_p pomocou členov fyzikálneho časového intervalu τ

$$\tau = n_p \Delta t = \frac{n_p}{N\rho_0}, \tag{3.7}$$

ktorý uplynie medzi dvoma po sebe idúcimi modifikujúcimi krokmi. Potom pre distribučnú funkciu od τ platí

$$P(\tau, \mathcal{C})d\tau = \lim_{\rho_0 \to \infty} \left(1 - \frac{R(\mathcal{C})}{N\rho_0}\right)^{N\rho_0 \tau} R(\mathcal{C})d\tau = R(\mathcal{C})e^{-R(\mathcal{C})\tau}d\tau, \tag{3.8}$$

kde sme využili rovnice (3.2) a (3.6).

3.1 Algoritmus časovo-spojitých MC simulácií

Jeden časový iteračný krok časovo-spojitých Monte Carlo simulácií môžeme previesť podľa nasledujúcej schémy:

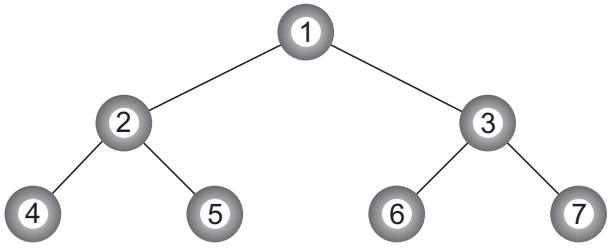
Algoritmus 3.1

1. s pravdepodobnosťou $\tilde{P}_i(\mathcal{C})$ vyberieme udalosť i a uskutočníme ju - to zmení stav systému $\mathcal{C}$,
2. vypočítame $\rho_i(\mathcal{C})$ a $R(\mathcal{C})$ v novom stave systému $\mathcal{C}'$. Ak táto udalosť zmení stav systému iba lokálne a dosah interakcie je krátky, tak hodnota pravdepodobnosti $\rho_i(\mathcal{C})$ sa zmení iba pre niekoľko i.
3. vygenerujeme s rovnomernou distribúciou náhodné číslo $\chi \in \langle 0, 1\rangle$ a zvýšime systémový čas o $\tau = -\ln \chi / R(\mathcal{C})$. τ je náhodné číslo, ktoré zodpovedá distribúcii (3.8). Pri výpočte stredných hodnôt v súčasnom stave systému berieme jednotlivé merané veličiny s váhou, ktorá zodpovedá času τ.
4. vrátime sa na krok 1 a opakujeme jednotlivé kroky, až kým nie je splnené nejaké kritérium pre ukončenie simulácie (napr. maximálny počet krokov).

Na praktickú aplikáciu algoritmu časovo-spojitých MC simulácií potrebujeme rýchle metódy na náhodný výber udalosti v kroku 1 algoritmu 3.1 a aktualizáciu pravdepodobnosti v kroku 2 algoritmu 3.1. V [20] bol predstavený algoritmus, ktorý môže byť použitý na obe úlohy s časovou náročnosťou $\mathcal{O}(\log_2 N)$. Tieto metódy môžu byť použité vo všeobecnom prípade, keď každá udalosť má svoju unikátnu pravdepodobnosť uskutočnenia.

Na uloženie pravdepodobnosti pre všetky udalosti v danom systéme sa používa *úplný binárny strom* [21]. Formálne je *binárny strom* definovaný ako konečná množina uzlov. Každý uzol je buď prázdny alebo pozostáva z koreňového uzla a elementov dvoch rozdelených binárnych stromov, ktoré nazývame ľavým a pravým podstromom koreňového uzla. Koreňové uzly podstromov daného uzla sa obvykle nazývajú jeho „deťmi“. A naopak, uzol, z ktorého vychádzajú ďalšie uzly, sa nazýva „rodič“.

Obvykle sa binárny strom znázorňuje s koreňovým uzlom hore. Úsečky spájajú každý uzol s jeho deťmi. Na obr. (3.1) je znázornený príklad binárneho stromu. Počet uzlov binárneho stromu môžeme zistiť jednoduchým spôsobom. Koreňový uzol označíme indexom 1. Všeobecne uzol k má naľavo dieťa s indexom $2k$ a napravo dieťa s indexom $2k + 1$. Potom rodič má index $\lfloor k/2 \rfloor$, kde $\lfloor x \rfloor$ je dolná celá časť čísla x. Binárny strom sa nazýva *úplným*, keď pri takomto zistení počtu uzlov dostaneme množinu po sebe idúcich prirodzených čísel. Binárny strom zobrazený na obr. (3.1) predstavuje takýto úplný binárny strom.



Obr. 3.1: Nákres úplneho binárneho stromu

3.2 Náhodný výber udalosti

V Monte Carlo simuláciách sa používa úplný binárny strom s N uzlami, kde N predstavuje maximálny počet udalosti v uvažovanom systéme. Každý uzol k zodpovedá špecifickej udalosti. Jednotlivé uzly sú charakterizované pomocou troch reálnych čísel [19]:

- $w_k = \rho_k(\mathcal{C})$ pravdepodobnosť udalosti k za jednotku času v stave $\mathcal{C}$,
- l_k súčet pravdepodobnosti všetkých uzlov v ľavom podstrome uzlu k,
- r_k súčet pravdepodobnosti všetkých uzlov v pravom podstrome uzlu k.

Pomocou týchto veličín môžeme určiť súčet všetkých pravdepodobnosti

$$R(\mathcal{C}) = w_1 + l_1 + r_1, \tag{3.9}$$

kde index 1 označuje koreňový uzol.

Formálne môžeme definovať $w_k = l_k = r_k = 0$ pre $k > N$. Potom platí:

$$l_k = w_{2k} + l_{2k} + r_{2k}, \tag{3.10}$$

$$r_k = w_{2k+1} + l_{2k+1} + r_{2k+1}. \tag{3.11}$$

Nasledujúci algoritmus vyberá náhodnú udalosť prechádzaním binárneho stromu smerom dole. Index k označuje aktuálny uzol.

Algoritmus 3.2

1. vygenerujeme s rovnomernou distribúciou náhodné číslo $\xi \in \langle 0, w_1 + l_1 + r_1 \rangle$; nastavíme začiatok na koreňový uzol, t.j. $k \leftarrow 1$,
2. ak $\xi < l_k$, tak priradíme $k \leftarrow 2k$, t.j. prejdeme na ľavé dieťa. Inak, ak $\xi < w_k + l_k$, vrátime udalosť k. Inak prejdeme na pravé dieťa a upravíme ξ tak, aby $0 \leq \xi < r_k$; priradíme nasledujúce hodnoty $k \leftarrow 2k + 1$, $\xi \leftarrow \xi - w_k - l_k$,

3. prejdeme na krok 2.

Dôkaz algoritmu 3.2 môžeme previesť nasledujúcim spôsobom [19]. Kedykoľvek tento algoritmus prechádza na uzol k v kroku 2, je aktuálna hodnota ξ náhodné číslo z intervalu $\langle 0, w_1 + l_1 + r_1\rangle$. Je to zabezpečené inicializáciou v kroku 1 a nastavením v kroku 2. A preto algoritmus sa ukončí s pravdepodobnosťou $w_k/(w_k + l_k + r_k)$. Pravdepodobnosti prechodu na ľavé resp. pravé dieťa sú $l_k/(w_k + l_k + r_k)$ resp. $r_k/(w_k + l_k + r_k)$. Pravdepodobnosť ukončenia v koreňovom uzle je $w_1/(w_1 + l_1 + r_1)$. Uzol k je dieťaťom uzla $m = \lfloor k/2\rfloor < k$. Algoritmus skončí v uzle m iba v prípade, keď prejde na uzol m s pravdepodobnosťou $(w_m + l_m + r_m)/(w_1 + l_1 + r_1)$. Pravdepodobnosť prechodu z uzla m na uzol k je $(w_k + l_k + r_k)/(w_m + l_m + r_m)$. Potom pre pravdepodobnosť ukončenia v uzle k platí

$$\frac{w_m + l_m + r_m}{w_1 + l_1 + r_1} \cdot \frac{w_k + l_k + r_k}{w_m + l_m + r_m} \cdot \frac{w_k}{w_k + l_k + r_k} = \frac{w_k}{w_1 + l_1 + r_1}, \tag{3.12}$$

t.j. čo malo byť dokázané.

3.3 Aktualizácia pravdepodobnosti udalosti i

V kroku 2 algoritmu 3.1 kvôli zmene pravdepodobnosti $\rho_i(\mathcal{C})$ je potrebné aktualizovať používaný binárny strom. Pre udalosť (uzol) i nastavíme $w_i = \rho_i(\mathcal{C})$. Ďalej musia byť upravené l_k a r_k predkov uzla i. To môžeme urobiť pomocou nasledujúceho algoritmu, ktorý v priemere vyžaduje $\mathcal{O}(\log_2 N)$ iterácií:

Algoritmus 3.3

1. začneme v uzle i, t.j. nastavíme hodnoty $k \leftarrow i$, $w_i \leftarrow \rho_i(\mathcal{C})$,
2. ak $k = 1$, ukončíme algoritmus; inak prejdeme na rodiča, t.j. nastavíme $k = \lfloor k/2\rfloor$,
3. upravíme l_k a r_k, t.j. $l_k \leftarrow w_{2k} + l_{2k} + r_{2k}$ a $r_k \leftarrow w_{2k+1} + l_{2k+1} + r_{2k+1}$,
4. prejdeme na krok 2.

Algoritmy 3.1, 3.2 a 3.3 sa môžu použiť vo všeobecnom prípade, keď každá udalosť má svoju unikátnu pravdepodobnosť uskutočnenia. Avšak v mnohých modeloch mriežkového plynu pravdepodobnosť danej udalosti závisí iba na lokálnom okolí miest, ktoré sú danou udalosťou ovplyvnené. Potom je počet rozličných pravdepodobností M nezávislý na veľkosti systému a omnoho menší ako celkový počet udalostí N. Keď budeme v pamäti udržiavať zoznamy udalosti, ktoré majú rovnaké pravdepodobnosti uskutočnenia, tak môžeme uskutočniť náhodný výber udalosti a aktualizáciu pravdepodobnosti jednotlivých udalosti uskutočniť s časovou náročnosťou $\mathcal{O}(1)$. Uvažujeme

prípad M zoznamov $\{l_g\}_{g=1}^{M}$. Ak $n_g(\mathcal{C})$ udalosti v zozname l_g má pravdepodobnosť uskutočnenia ρ_g, tak celková pravdepodobnosť uskutočnenia udalosti zo stromu l_g je daná ako $R_g(\mathcal{C}) = n_g(\mathcal{C})\rho_g$. Potom pre pravdepodobnosť jednej udalosti v zozname l_g platí

$$\frac{\rho_g}{R(\mathcal{C})} = \frac{R_g(\mathcal{C})}{R(\mathcal{C})} \cdot \frac{1}{n_g(\mathcal{C})}. \tag{3.13}$$

Výber jednotlivých udalostí môžeme uskutočniť v dvoch krokoch. Najprv vyberieme zoznam l_g s pravdepodobnosťou $R_g(\mathcal{C})/R(\mathcal{C})$. To môžeme uskutočniť pomocou algoritmu 3.2 - v tomto prípade každému uzlu uvažovaného binárneho stromu je priradený jeden zoznam. Potom s rovnakou pravdepodobnosťou pre všetky udalosti náhodne vyberieme jednu udalosť zo zoznamu l_g. Nakoniec pomocou algoritmu 3.3 aktualizujeme pravdepodobnosti $R_g(\mathcal{C})$ tých zoznamov, ktorým sa zmení dĺžka v dôsledku uskutočnenia udalosti.

Keďže ku jednotlivým udalostiam zoznamu môžeme pristupovať v čase $\mathcal{O}(1)$, tak čas, ktorý je potrebný na výber jednotlivých udalosti a aktualizáciu ich pravdepodobnosti, je nezávislý na N.

KAPITOLA 4

Off-lattice Monte Carlo simulácie

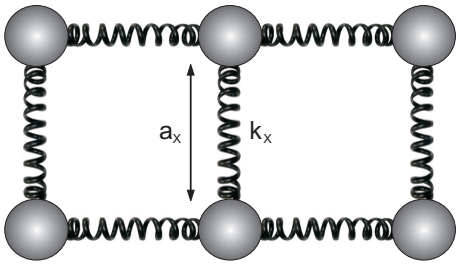
Množstvo počítačových simulácií homoepitaxného rastu sa zakladá na diskrétnych solid-on-solid modeloch, v ktorých sa jednotlivé častice môžu premiestňovať iba z jedného vopred definovaného miesta na iné vopred definované miesto s pravdepodobnosťou určenou difúznymi bariérami alebo inými premennými parametrami, viď [11]. V prípade heteroepitaxného rastu sa líši veľkosť mriežkovej konštanty častíc substrátu a adsorbátu, a tak sa obvykle vytvára podstatné vnútorné napätie. Na popis vnútorného napätia je potrebné vhodné priblíženie. To môžeme urobiť viacerými spôsobmi:

- modifikáciou difúznych bariér pomocou závislosti na rozdiele veľkosti mriežkových konštánt častíc substrátu a adsorbátu,
- reálnejším priblížením je nahradenie diskrétnych modelov, ktoré využívajú vopred definované miesta na mriežke, modelmi so spojitými polohami jednotlivých častíc - off-lattice modely, v ktorých berieme do úvahy príspevok elastickej energie ku celkovej energii vzorky.

V tejto kapitole sú popísané prístupy ku off-lattice KMC simuláciám, konkrétne ball-spring model, rejection-free KMC metóda, metóda založená na kryštálovej mriežke.

4.1 Ball - spring model

Off-lattice KMC metódy boli po prvýkrát použité v simuláciách systémov, v ktorých sa predpokladala harmonická interakcia (pružina) medzi časticami (gule), obr. (4.1), tzv. angl. *ball-spring* simulácie, napr. [5].



Obr. 4.1: Schematická reprezentácia ball-spring modelu. Elastická energia je určená tuhosťou pružiny k_x a prirodzenou dĺžkou a_x.

V tomto prípade je aktivačná energia pre difúziu povrchovej častice rozdelená medzi väzbovú energiu a energiu napätia $E_a = E_{bond} - E_{strain}$. Väzbová energia je určená presným počtom najbližších (nn) a ďalších najbližších susedov (nnn). Energia napätia pre miesto s indexom i sa získa ako rozdiel celkovej elastickej energie systému v prípade, že miesto i je obsadené, a v prípade, že miesto i nie je obsadené. Elastická energia je daná harmonickou interakciou medzi atómami a ich nn a nnn susedmi. Interakcia medzi časticami substrátu je reprezentovaná tuhosťou pružiny k_s a prirodzenou dĺžkou a_s. Podobne je daná interakcia medzi časticami adsorbátu pomocou k_a a $a_a = (1 + \varepsilon)a_s$, kde ε predstavuje misfit medzi časticami substrátu a adsorbátu.

Keďže na výpočet E_{bond} a E_{strain} je potrebné pre každú časticu poznať počet a pozície okolitých častíc (nn a nnn susedia), tak táto metóda neumožňuje simuláciu misfit dislokácií. Nepresnosť tejto metódy súvisí aj s hrubým popisom elastickej energie pomocou harmonickej interakcie. Napriek tomu ball-spring model prináša s určitým úspechom zaujímavé výsledky, napr. [22].

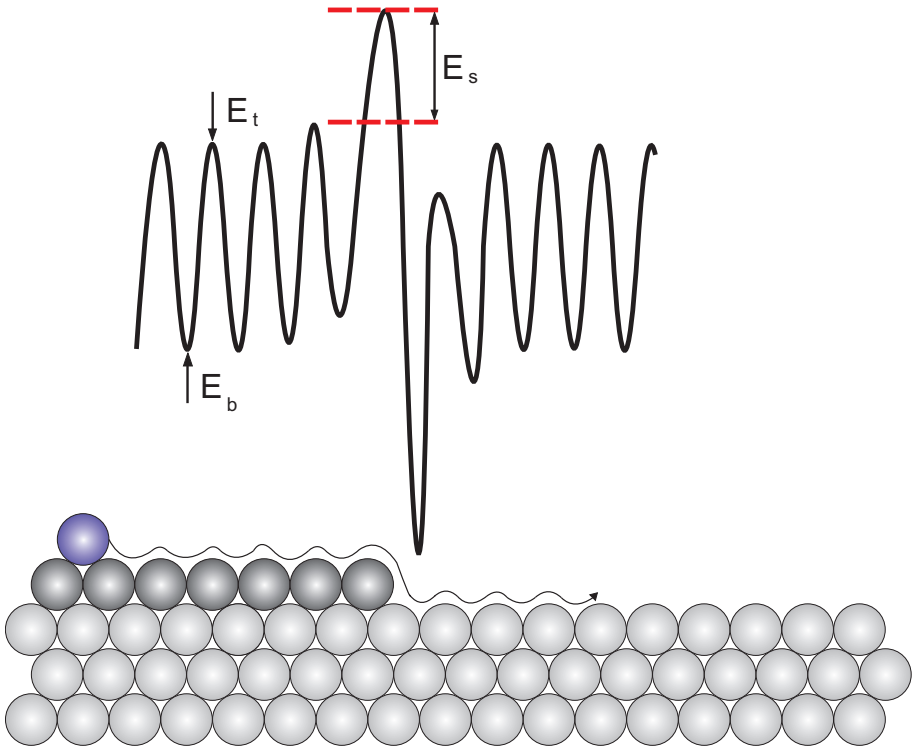
4.2 Rejection-free Monte Carlo

Pri tejto metóde sa predpokladá, že interakcia medzi časticami je daná párovým potenciálom, ktorý je funkciou spojitej vzdialenosti medzi časticami. Základnou myšlienkou tejto metódy je výpočet aktivačných bariér z potenciálu pre každú udalosť preskoku častice a použitie získaných pravdepodobnosti v štandardnej rejection-free KMC simulácii [5].

4.2.1 Výpočet aktivačnej energie

Uvažujeme systém pozostávajúci z N častíc interagujúcich cez párový potenciál U_{ij}. Spojitá vzdialenosť medzi dvoma časticami s indexmi i a j je daná pomocou r_{ij}, kde $\mathbf{r}_{ij} = (x_{ij}, z_{ij})^T$, $\mathbf{r}_{ij} = (x_{ij}, y_{ij}, z_{ij})^T$ pre 2d resp. 3d prípad. V súlade so symetriou, ktorú so sebou prináša použitý potenciál, sa častice usporiadajú do kryštálu. Keďže väčšina potenciálov s rastúcou vzdialenosťou častíc rýchlo klesá k nule, uvažujeme dosah párovej interakcie len do vzdialenosti r_{cut}; a tak pre hodnotu potenciálnej energie platí: $U_{ij} = 0$ pre $r_{ij} > r_{cut}$.

V prípade modelu v $(1 + 1)$ dimenzii sa častica uložená na povrch kryštálu pohybuje po energetickom povrchu, ktorý má lokálne minimá (väzbové stavy) a lokálne maximá energie (sedlové body) [5]. Na obr. (4.2) je znázornený príklad energetického povrchu pre zvolenú konfiguráciu. Častica, ktorá preskočí z jedného lokálneho minima s energiou E_b do iného, musí prekonať lokálne maximum s energiou E_t. Cieľom je vypočítať E_b a E_t, a tak získať aktivačnú energiu $E_a = E_t - E_b$ pre každú udalosť difúzie v KMC simulácii.



Obr. 4.2: Schematické znázornenie profilu potenciálnej energie pre testovaciu časticu na povrchu 2d Lennard-Jonesovho kryštálu. Na substrát s mriežkovou konštantou a_s je umiestnený monomolekulárny ostrovček častíc adsorbátu. Keď testovacia častica prejde na okraj ostrovčeka, tak musí prekonať energetickú bariéru E_s. Je to tzv. Schwoebelova bariéra [23].

4.2.2 Hľadanie sedlového bodu

V dôsledku vplyvu adatómu na kryštál je potrebné v každom kroku počas hľadania miesta prechodu relaxovať celý systém [5]. No v [24] bolo ukázané, že „zmrazený“ kryštál[1] počas hľadania sedlového bodu spôsobí iba rovnomerný posun aktivačných bariér ku trochu väčším hodnotám (asi o 10%). Takéto zjednodušenie výpočtu hodnoty E_t má výhody:

- ušetrí množstvo počítačového času,
- počas výpočtu bariér stačí sledovať energie adatómov namiesto energie celého systému.

Na výpočet E_t sa používa aktivačno-relaxačná technika - ART (angl. *activation-relaxation technique*), ktorá bola predstavená napr. v [25]. Z tejto techniky sa vyvinul nasledujúci algoritmus na hľadanie sedlového bodu [5]:

1. najprv jemne posunieme adatóm z jeho väzbovej pozície v hľadanom smere (napr. v smere difúzie); to spôsobí, že sila $\mathbf{F}$ pôsobiaca na danú časticu sa stane nenulovou,
2. iteratívnou aplikáciou predefinovanej sily $\mathbf{G}$ danej ako

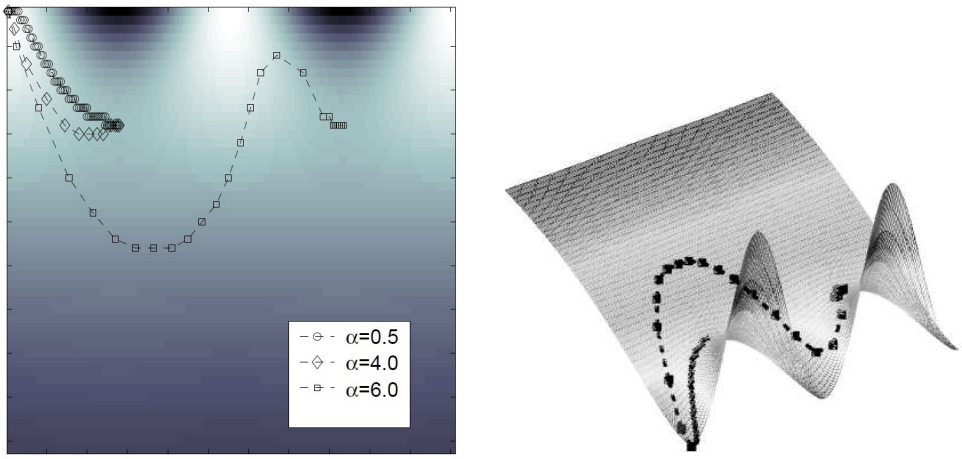
$$\mathbf{G} = \mathbf{F} - (1 + \alpha)(\mathbf{Fe})\mathbf{e}, \tag{4.1}$$

   kde $\alpha > 0$, posúvame adatóm v malých krokoch v smere sily $\mathbf{G}$ smerom ku susednému sedlu; $\mathbf{e}$ predstavuje jednotkový vektor smerujúci od posledného lokálneho minima k súčasnej pozícii častice,
3. tento iteratívny proces sa končí, keď je dosiahnutý sedlový bod, t.j. keď $\mathbf{G} = \mathbf{F} = 0$.

Keďže predefinovaná sila $\mathbf{G}$ má opačný smer ako $\mathbf{F}$ v smere paralelnom ku $\mathbf{e}$ a rovnaký smer ako $\mathbf{F}$ v smere kolmom ku $\mathbf{e}$, tak daná častica je v malých krokoch posúvaná v energetickom profile smerom k väčším hodnotám, obr. (4.3). Kladná hodnota α riadi prírastok v každom iteračnom kroku.

Lokálne maximum energie takisto spĺňa kritérium $\mathbf{G} = \mathbf{F} = 0$ pre ukončenie iterácie (4.1). Tento iteračný proces môže skončiť v lokálnom maxime energie iba vtedy, keď náhodou maximum zvolíme ako začiatočný bod. Inak komponenty G v smere F vedú adatóm smerom od lokálneho maxima energie.

[1] V aproximácii „zmrazeného“ kryštálu sa pohybuje jediným atómom v konfiguračnom priestore. Pozície všetkých zvyšných častíc sú pevné.



(a): vrstevnicový graf **(b):** plošný graf

Obr. 4.3: Energetický povrch pre 2d prípad. Na grafoch je zobrazená stopa iterácie (4.1) pre rozdielne hodnoty α. Príliš veľké hodnoty parametru α nevedú ku hľadanému sedlu, v tomto prípade napr. $\alpha = 6.0$. No naopak pre malé hodnoty α je potrebných viac iteračných krokov. Obrázok je prevzatý z [5].

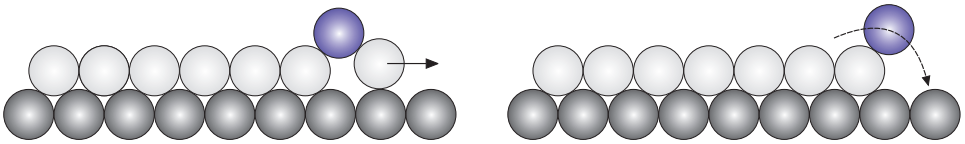
4.2.3 Výpočet väzbovej energie

Výpočet väzbovej energie je menej náročný na počítačový čas ako hľadanie sedlového bodu. Vo väčšine prípadov postačuje odhadnúť pozície väzbových miest pomocou geometrických úvah. Napr. pre 2d prípad: keď častice sú usporiadané do trojuholníkovej mriežky, tak častica s nie príliš veľkým misfitom obsadí miesto medzi dvoma časticami v spodnej vrstve. Po umiestnení adatómu na odhadované miesto prebehne relaxácia uvažovaného systému a častica skončí na väzbovom mieste s energiou E_b. Iba v prípade veľkého misfitu, keď sa musia uvažovať dislokácie, môže táto metóda zlyhať. V tomto prípade sa časticou pohybuje v smere väzbového miesta, potom sa prevedie dodatočné hľadanie, ktoré sa môže vykonať pomocou rovnakej metódy ako na hľadanie sedlového bodu.

Zo získaných hodnôt E_b a E_t môžeme vypočítať aktivačnú bariéru difúzie uskutočnenej pomocou preskoku častice, tzv. angl. *hopping diffusion*. No táto metóda neumožňuje výpočet bariér súčasného pohybu, napr. difúzia vykonaná pomocou výmeny častíc (angl. *exchange diffusion*). Kvôli tomuto dôvodu sa v niektorých situáciách zanedbávajú takéto pohyby. Rozdiel medzi týmito povrchovými difúziami je zobrazený na obr. (4.4).

4.2.4 Deformácie kryštálu

Preskok adatómu na povrchu kryštálu z jedného väzbového miesta na iné väzbové miesto ovplyvňujú povrchové atómy v okolí jeho súčasnej pozície. V dôsledku tohto



(a): výmena adatómu **(b):** preskok adatómu

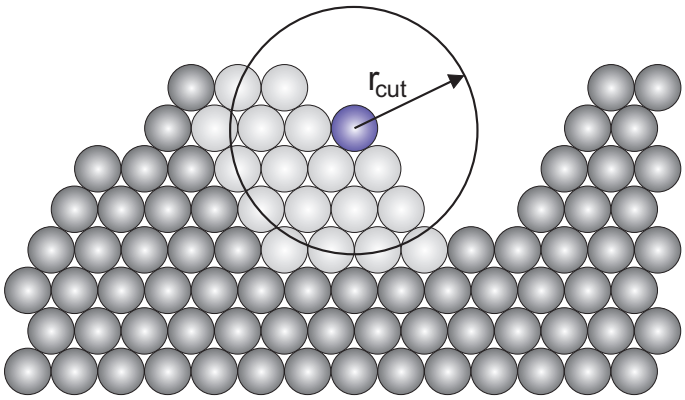
Obr. 4.4: Druhy povrchovej difúzie: (a) difúzia vykonaná pomocou výmeny častíc (*exchange diffusion*) - adatóm nahradí povrchový atóm a tento atóm pokračuje v ďalšej difúzii; (b) difúzia uskutočnená pomocou preskoku častice (*hopping diffusion*) - adatóm preskočí z jedného minima potenciálnej energia na iné miesto tým, že prekoná aktivačnú energiu, ktorú v oboch prípadoch určíme podľa (1.3).

preskoku adatómu vzniknú ďalšie väzby medzi atómami, a tak častice v okolí difundujúcej častice môžu trochu zmeniť svoje pozície. Tento efekt sa prejaví tým viac, čím väčší vnútorný tlak je v uvažovanom systéme.

Za účelom objasnenia lokálnych deformácií po každej mikroskopickej udalosti (napr. depozícia, difúzia) prevedieme relaxáciu systému - to môžeme urobiť minimalizáciou celkovej potenciálnej energie, ktorá je daná ako

$$E_{tot} = \sum_{ij} U_{ij}, \tag{4.2}$$

kde uvažujeme podmienku $r_{ij} < r_{cut}$. Pri relaxácii uvažujeme nasledujúce zjednodušenie: iba častice vo vnútri sféry s polomerom r_{cut} môžu zmeniť ich pozíciu počas tejto procedúry, obr. (4.5). Takéto obmedzenie ušetrí množstvo počítačového času. Je to oprávnené zjednodušenie, keďže väčšinou sa používajú potenciály, ktoré s rastúcou vzdialenosti častíc rýchlo klesajú k nule.



Obr. 4.5: Lokálna relaxácia v 2d prípade: kruh s polomerom r_{cut} je nakreslený okolo aktívnej častice. Častice vnútri kruhu môžu zmeniť svoju polohu počas relaxácie.

Na okrajoch uvažovanej sféry môže lokálna relaxácia pridať do systému umelo vytvorené napätie. Z tohto dôvodu sa po určitom počte krokov prevádza relaxácia

všetkých častíc v uvažovanom systéme. Počet týchto krokov závisí na konkrétnom probléme (napr. hodnota misfitu, teplota, pravdepodobnosť depozície) a odhaduje sa z úvodných simulácií.

4.2.5 Metóda rejection-free KMC

Pre každú možnú udalosť difúzie i vypočítame väzbovú energiu $E_{b,i}$ a energiu prechodu $E_{t,i}$. Aktivačná energia sa potom rovná $E_{a,i} = E_{t,i} - E_{b,i}$. Predpokladáme, že proces difúzie sa riadi Arrheniovou dynamikou, t.j. príslušné pravdepodobnosti týchto procesov sú dané ako $R_i = \nu_0 e^{-\frac{E_{a,i}}{kT}}$, kde ν_0 je frekvencia, ktorá je rádovo zhodná s Debyeovou frekvenciou kryštálu, k je Boltzmannova konštanta a T je teplota.

Získané pravdepodobnosti pre difúziu spoločne s pravdepodobnosťou depozície novej častice R_d využijeme v rejection-free KMC algoritme [19, 18]. Každý iteračný krok algoritmu modifikujúcej udalosti k je vybraný a uskutočnený s pravdepodobnosťou

$$p_k = \frac{R_k}{R_d + \sum_i R_i}. \tag{4.3}$$

Časový interval τ medzi dvoma modifikujúcimi krokmi je zvolený náhodne podľa pravdepodobnosti týchto krokov. Potom je tento časový interval daný ako

$$\tau = -\frac{\ln \xi}{R_d + \sum_i R_i}, \tag{4.4}$$

kde ξ je náhodné číslo z intervalu $(0, 1\rangle$ vygenerované s rovnomernou distribúciou. Náhodný výber jednotlivých udalosti sa uskutočňuje pomocou *úplného binárneho stromu* [19].

Off-lattice KMC metódu môžeme na jednotlivé simulácie aplikovať podľa nasledujúceho algoritmu:

1. s pravdepodobnosťou p_k (4.3) vyberieme a vykonáme udalosť k,
2. kryštál lokálne zrelaxujeme v okolí miesta udalosti k,
3. aktualizujeme pravdepodobnosti pre všetky udalosti difúzie, ktoré boli ovplyvnené lokálnou relaxáciou (prinajmenšom sú to častice, ktoré ležia vnútri relaxačnej sféry s polomerom r_{cut}, obr. (4.5)); v súlade s týmito zmenami aktualizujeme vyhľadávací strom,
4. systémový čas zvýšime podľa rovnice (4.4) o interval τ,

5. keď je splnená podmienka pre globálnu relaxáciu, tak prevedieme relaxáciu celého systému a nanovo vypočítame všetky difúzne bariéry; v súlade s týmito zmenami aktualizuje vyhľadávací strom,

6. vrátime sa na krok 1.

Iterácia končí, keď je dosiahnutá podmienka pre ukončenie, napr. keď sa dosiahne istý systémový čas, alebo keď je uložený určitý počet častíc.

KAPITOLA 5

Model a použitá metóda

V tejto kapitole je v jednotlivých krokoch popísaná konštrukcia modelu pre simulácie (mriežková štruktúra, rovnovážna vzdialenosť častíc, potenciálna energia, parametre modelu) a použitá metóda (a jej zjednodušenia).

5.1 Model

V našom prípade uvažujeme model, ktorý umožňuje spojité pozície jednotlivých častíc, angl. *off-lattice model*, viď kapitola 4. Atómová štruktúra vzorky je určená symetriou použitej interakcie medzi časticami a symetriou substrátu. Tento typ modelu bol použitý už v predchádzajúcich výskumoch, napr. takzvaný Stranki-Krastanov model rastu [26] v (1+1) dimenzii. Táto metóda bola využitá aj v (2+1) dimenzii na štúdium vplyvu vnútorného napätia na difúzne bariéry (pre jednoduchú kubickú mriežku) [24].

5.1.1 Mriežková štruktúra

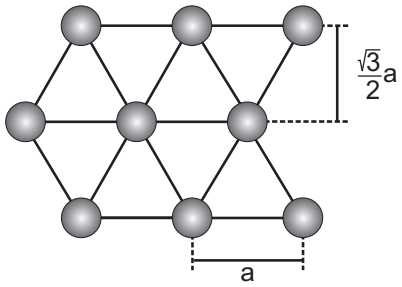
Prvým krokom v konštrukcii modelu pre simulácie je voľba vhodnej mriežkovej štruktúry, ktorá závisí na zamýšľanom výsledku simulácií. Geometrické usporiadanie atómov ovplyvňuje elektrónové, magnetické, optické a ďalšie vlastnosti povrchu. Ak sa dôraz kladie na špecifické materiálové vlastnosti systému, tak je nevyhnutné zvoliť zodpovedajúcu mriežkovú štruktúru určenú topológiou systému. Naopak, ak sa

zameriavame na všeobecnú podobu a javy v danom systéme na kvalitatívnej úrovni, tak sa používa popis pomocou jednoduchých mriežkových štruktúr.

Okrem výberu typu mriežky dôležitú úlohu zohráva aj výber správnej orientácie povrchu. Napríklad, povrch bcc mriežky je izotropný pri orientácii (100), no anizotropný v smere (110).

Na kvalitatívnej úrovni všetky základné vlastnosti reálneho (2+1) rozmerného systému sú správne dané v (1+1) rozmernom priestore. Tento predpoklad teda spôsobuje, že v reálnom trojrozmernom prípade monovrstvové ostrovčeky majú skôr kompaktný než fraktálny tvar.

V našom prípade používame jednoduchú trojuholníkovú mriežku, viď obr. (5.1), ktorej zodpovedá koordinačné číslo 6. Zodpovedajúca vzdialenosť vrstiev v smere kolmom ku povrchu je $a\sqrt{3}/2$, kde a označuje mriežkovú konštantu danú v smere rovnobežnom s povrchom. Nekonečná trojuholníková mriežka má šesťnásobnú rotačnú symetriu.



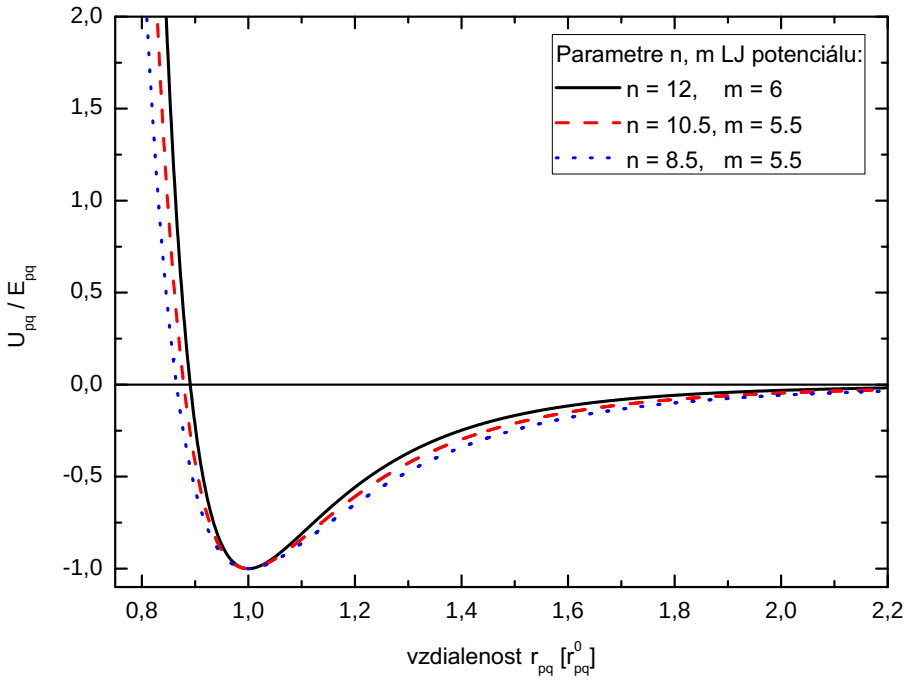
Obr. 5.1: Znázornenie trojuholníkovej mriežky v dvojrozmernom priestore.

V smere rovnobežnom s rozhraním substrátu uvažujeme periodické okrejové podmienky. No v smere kolmom na rozhranie substrátu nedávame žiadne obmedzenia.

5.1.2 Potenciálna energia

Ďalším krokom v konštrukcii modelu pre simulácie je popis interakcie medzi časticami. Výberom konkrétneho potenciálu sú dané aj vlastnosti týkajúce sa energetických bariér pre termálne aktivované kinetické procesy. Keď sa daný model nezameriava na porovnanie konkrétnych materiálových vlastnosti skúmaného systému, tak postačuje popis interakcie pomocou jednoduchých párových potenciálov.

V tejto práci modelujeme ternárny systém zložený z dvoch typov adsorbovaných kovov A a B a zo substrátu S. Kvôli zachovaniu nízkeho počtu parametrov modelu a uľahčeniu simulácií v rozumnom počítačovom čase uvažujeme jednoduchú párovú interakciu medzi časticami. Zavedieme nasledujúce označenie: U_{pq} označuje príspevok



Obr. 5.2: Príklad priebehu Lennard-Jonesovho potenciálu (5.1) pre $r^0_{pq} = 1$.

dvoch interagujúcich častíc ku celkovej potenciálnej energii E_{tot}, kde indexy $p, q \in \{A, B, S\}$ špecifikujú typ častíc, ktorých sa to týka.

Za jednoduchú párovú interakciu medzi časticami volíme 12, 6 Lennard-Jonesov potenciál[1] [28], obr. (5.2)

$$U_{pq}(r) = E_{pq}\left[\left(\frac{\sigma_{pq}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{pq}}{r}\right)^{6}\right], \tag{5.2}$$

kde r je vzdialenosť medzi dvoma časticami, E_{pq} riadi silu potenciálu medzi časticami typu p a q, σ_{pq} kontroluje rovnovážnu vzdialenosť dvoch izolovaných častíc r_0 (vzdialenosť, pri ktorej dostaneme minimálnu hodnotu potenciálnej energie).

Príťažlivý príspevok v potenciálnej energii súperí so silnou odpudivou časťou, ktorá prevláda pri malých vzdialenostiach. Exponent 6 príťažlivej časti súvisí s van der Waalsovými disperznými silami, ktoré majú pôvod v dipól-dipólovej interakcii. Exponent 12 odpudivej časti je zvolený z praktických dôvodov - umožňuje efektívne počítať potenciálnu energiu, keďže r^{12} je druhou mocninou r^6. Odpudivá časť pramení v Pauliho

[1] Všeobecnejší tvar m, n Lennard-Jonesovho potenciálu je daný ako [27]

$$\tilde{U}_{pq}(r) = E_{pg}\left[\frac{m}{n-m}\left(\frac{r^0_{pq}}{r_{pq}}\right)^{n} - \frac{n}{n-m}\left(\frac{r^0_{pq}}{r_{pq}}\right)^{m}\right], \tag{5.1}$$

kde pre mocniny m a n musí platiť podmienka $n > m$. Pre zvolené typy častíc p a q má potenciál $\tilde{U}_{pq}$ štyri parametre: E_{pq}, r^0_{pq}, m a n.

vylučovacom princípe. Zvolený potenciál takisto určuje silu pôsobiacu medzi dvoma časticami p a q

$$\mathbf{F}_{pq} = -\nabla U_{pq}. \tag{5.3}$$

Súperenie medzi príťažlivým a odpudivým príspevkom potenciálu vedie ku minimálnej hodnote energie pri rovnovážnej vzdialenosti, pre ktorú platí

$$r_{pq}^{0} = 2^{1/6}\sigma_{pq}. \tag{5.4}$$

Pri vzdialenosti r_0 je sila $\mathbf{F}_{pq}$ medzi dvoma časticami nulová.

Celková potenciálna energia systému pozostávajúceho z N častíc je daná ako

$$E_{tot} = \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=p+1}^{N} U_{pq}. \tag{5.5}$$

Objemová rovnovážna vzdialenosť

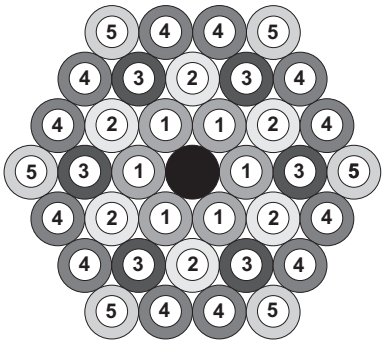
Keďže každá častica interaguje so všetkými ostatnými časticami systému, tak rovnovážna vzdialenosť častice ku jej najbližším susedom sa trochu líši od rovnovážnej vzdialenosti r_0 dvoch izolovaných častíc. A teda, ak chceme vytvoriť kryštál bez umelo vytvoreného vnútorného napätia, tak r_0 musí byť nahradené objemovou rovnovážnou vzdialenosťou, ktorú získame nasledujúcim výpočtom.

Energia E_i častice i je daná sčítaním všetkých párových interakcii so všetkými časticami systému, ktorých vzdialenosť od častice i nie je väčšia ako cut-off vzdialenosť r_{cut}

$$E_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}, \tag{5.6}$$

kde cut-off vzdialenosť r_{cut} je daná dosahom uvažovaného potenciálu. Pri vzdialenostiach väčších ako r_{cut} je príspevok dvoch častíc U_{ij} ku celkovej energii systému E_{tot} zanedbateľný.

Energia častice v objeme vzorky výrazne závisí na použitej mriežkovej štruktúre. Nasledujúca úvaha popisuje dvojrozmernú trojuholníkovú mriežkovú štruktúru, no môže byť aplikovaná rovnakým spôsobom na trojrozmernú mriežkovú reprezentáciu. Keď cut-off vzdialenosť je $r_{cut} = 3R$, kde R označuje vzdialenosť najbližších susedov, tak iba častice z okolia znázornenom na obr. (5.3) je potrebné brať do úvahy. Pomocou rovníc (5.2) a (5.6) môžeme celkovú energiu častice i vyjadriť pomocou



Obr. 5.3: Častice prispievajúce k celkovej potenciálnej energii častice na trojuholníkovej mriežke s cut-off vzdialenosťou $r_{cut} = 3R$. Jednotlivé čísla označujú zodpovedajúce poradie najbližších susedov.

vzdialenosti najbližších susedov R, viď [29]

$$E_i(R) = \sum_j U_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right] \tag{5.7}$$

$$= U_0 \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right] \tag{5.8}$$

$$= U_0 \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{6} \right], \tag{5.9}$$

kde U_0 popisuje hĺbku potenciálu a pre koeficienty A_m ($m = 6$ alebo $m = 12$) vzhľadom k uvažovanej trojuhoníkovej mriežke a cut-off vzdialenosti platí [29]

$$A_m = 6 \times 1 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^m + 6 \times \left(\frac{1}{2} \right)^m + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{7}} \right)^m + 6 \times \left(\frac{1}{3} \right)^m. \tag{5.10}$$

Poloha každého sčítanca v rovnici (5.10) zodpovedá číslu, ktorým sú označené častice na obr. (5.3). Minimalizáciou energie (5.9) určíme rovnicu pre rovnovážnu vzdialenosť R_0

$$\frac{\partial E_p(R)}{\partial R} = U_0 \left[12 A_{12} \left(\frac{\sigma^{12}}{R^{13}} \right) - 6 A_6 \left(\frac{\sigma^6}{R^7} \right) \right] = 0, \tag{5.11}$$

z ktorej dostaneme rovnovážnu vzdialenosť $R_0 \approx 1.1119\sigma$. Získané R_0 je o trochu menšie ako rovnovážna vzdialenosť $r_0 = 2^{1/6}\sigma \approx 1.1225\sigma$ dvoch izolovaných častíc.

Presné určenie rovnovážnej vzdialenosti dvoch častíc je nevyhnutné, pretože už malé odchýlky v určení r_0 vedú k umelo vytvorenému napätiu v kryštáli.

5.1.3 Parametre modelu

V tejto práci sa nezameriavame na špecifické materiálové simulácie. Cieľom je kvalitatívne pochopenie mechanizmu, ktorý riadi (1+1)-dimenzionálne formovanie zliatiny

v ternárnom systéme. Hodnoty parametrov $\{E_{pq}, \sigma_{pq}\}$ a rozdiel vo veľkosti mriežkových konštánt častíc adsorbátu a substrátu (angl. *mismatch*) volíme tak, aby reprezentovali niekoľko ilustratívnych situácií. Týmto skúmame závislosť základných čŕt sformovaného systému na hodnotách jednotlivých parametrov modelu.

Takto formulovaný model umožňuje popis rozdielnych fyzikálnych situácii – keď chceme prezentovať výsledky pre nejakú ilustratívnu situáciu, tak zvolíme konkrétne hodnoty niektorých parametrov modelu. V ďalšom popise použijeme nasledujúce označenie: $E_q = E_{qq}$, $\sigma_q = \sigma_{qq}$, t.j. napr. E_S označuje silu interakcie vnútri substrátu. Parameter $\sigma_{SS} = \sigma_S$ definuje jednotku dĺžky; v jednotlivých simuláciách je zvolená hodnota $\sigma_S = 1$. Relatívny misfit ε medzi dvoma typmi častíc adsorbátu volíme tak, aby sme študovali symetrické konfigurácie, t.j.

$$\sigma_A = 1 - \varepsilon, \tag{5.12}$$

$$\sigma_B = 1 + \varepsilon, \qquad \text{kde} \quad \varepsilon > 0. \tag{5.13}$$

Vo všeobecnom prípade vzájomné interakcie adatómov typu A a B sú odlišné (silu interakcie popisujú parametre E_A a E_B), a tak aj interakcie častíc typu A a B s časticami substrátu S sú rozdielne. Vo väčšine simulácií kvôli zjednodušeniu volíme rovnako veľké energie $E_A = E_B$ a ich veľkosť fixujeme vzhľadom k hodnote E_S

$$E_A = E_B = \frac{E_S}{6}. \tag{5.14}$$

Relácia (5.14) znamená, že interakcia adatómov typu A aj B je s časticami substrátu S rovnaká. Týmto sa zameriavame na efekt interakcie medzi rozdielnymi typmi častíc. Ďalšie zjednodušenie súvisí s relatívne silnou interakciou medzi časticami substrátu E_S, a tak môžeme zanedbať difúziu medzi časticami substrátu a difúziu medzi časticami substrátu a adsorbátu.

Keďže chceme zachovať nízky počet parametrov modelu, tak vo väčšine simulácií sa držíme štandardného priblíženia, keď silu interakcie a rovnovážnu vzdialenosť medzi rozdielnymi typmi častíc substrátu a adsorbátu volíme nasledujúcim spôsobom

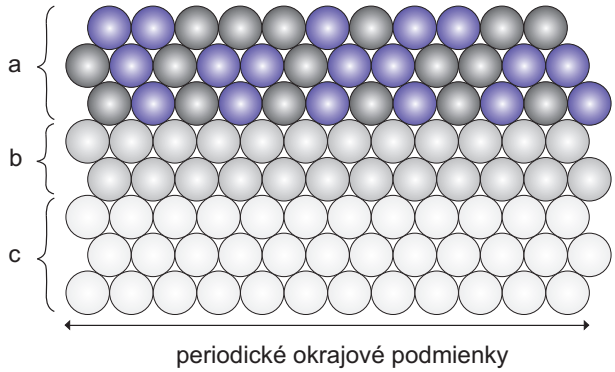
$$E_{pq} = \sqrt{E_p E_q}, \tag{5.15}$$

$$\sigma_{pq} = \frac{\sigma_p + \sigma_q}{2}, \qquad \text{kde} \quad p, q \in \{A, B, S\}. \tag{5.16}$$

Parameter E_{AB} je nezávislý, t.j. jeho hodnotu neurčujeme podľa (5.15).

V jednotlivých simuláciách uvažujeme minimálne sedem vrstiev substrátu. Kvôli stabilizácii kryštálovej štruktúry sú pozície všetkých častíc v troch spodných vrstvách fixné počas všetkých simulácií. Usporiadanie častíc substrátu S a adsorbátu A, B je znázornené na obr. (5.4). Substrát je pokrytý niekoľkými vrstvami adsorbátu, ktoré obsahujú náhodnú zmes častíc typu A a B. Počet vrstiev adsorbátu je premenný. Koncentrácie častíc typu A a B sú fixné, označujeme ich η_A a η_B, pričom pre ne väčšinou platí podmienka (no nemusí)

$$\eta_A + \eta_B = 1. \tag{5.17}$$



Obr. 5.4: Schematické znázornenie kryštálovej mriežky - častice označené ako a predstavujú vrstvy adsorbátu, ktoré obsahujú náhodnú zmes častíc typu A a B. Častice označené ako b a c predstavujú vrstvy substrátu, t.j. častice typu S. Počet vrstiev subtrátu v časti b je premenný a určujeme ho tak, aby celkový počet vrstiev substrátu zodpovedal zvolenému počtu (minimálne 7). Kvôli stabilizácii kryštálovej štruktúry sú pozície všetkých častíc označených ako c fixné.

5.2 Použitá metóda

5.2.1 Statické simulácie

Pred spustením simulácie vytvoríme začiatočnú konfiguráciu tak, aby častice adsorbátu spĺňali podmienku (5.17). Jednotlivé častice typu A a B rozmiestnime náhodne. Používame generátor pseudonáhodných čísel Mersenne Twister[2] [30].

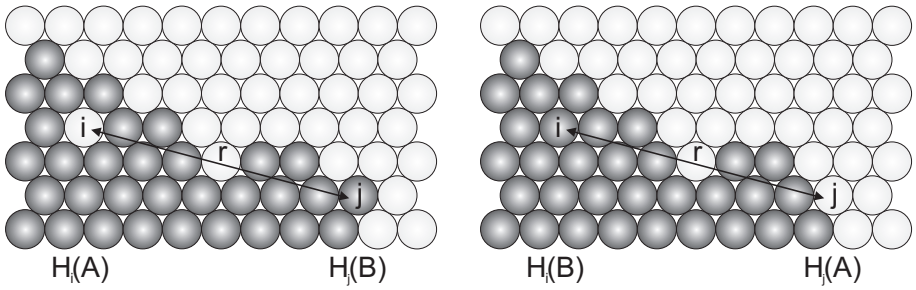
Uvažovaný systém postupne uvedieme do termálnej rovnováhy pri teplote T. Interakcia medzi jednotlivými časticami je určená 12, 6 Lennard-Jonesovým potenciálom (5.2). Dosah Lennard-Jonesovej interakcie obmedzujeme na kruhovú oblasť danú polomerom

$$r_{cut} = 3r^0_{SS}. \tag{5.18}$$

Týmto obmedzením dosiahneme urýchlenie jednotlivých výpočtov potenciálnej energie.

Uvažujeme nelokálnu výmenu jednej častice typu A a jednej častice typu B na substráte bez obmedzenia na ich vzájomnú vzdialenosť. To vedie k podstatne rýchlejšiemu dosiahnutiu rovnovážneho stavu ako lokálna Kawasakiho dynamika [18]. Výmena častíc adsorbátu je implementovaná nasledovne: uvažujeme časticu typu A na mieste s indexom i a časticu typu B na mieste j. Pre každú takúto dvojicu určíme

[2] *Mersenne Twister* je generátor pseudonáhodných čísel. Vyvinuli ho v roku 1997 Makoto Matsumoto a Takuji Nishimura. Vo všeobecnosti je to dobrý generátor pre simulácie, pretože má extrémne vysokú periódu $(2^{19937} - 1)$.



Obr. 5.5: Dve konfigurácie a zodpovedajúce energie dvoch častíc na miestach i a j, ktoré sú vo vzdielnosti r. Pravdepodobnosť výmeny dvoch častíc závisí na rozdiele energií $\Delta H_i = H_i(A) - H_i(B)$ a $\Delta H_j = H_j(A) - H_j(B)$.

pravdepodobnosť výmeny, ktorú vypočítame ako

$$r_{i \to j} = e^{\frac{\Delta H_i - \Delta H_j}{2kT}}, \tag{5.19}$$

týmto je splnená podmienka detailnej rovnováhy.

$$\Delta H_x = H_x(A) - H_x(B) \tag{5.20}$$

označuje rozdiel celkovej energie systému s časticou A a B na mieste x. Na obr. (5.5) sú znázornené dve konfigurácie dvoch častíc na miestach i a j. Hodnotu $H_x(A)$ získame tak, že častica A je umiestnená na zodpovedajúce miesto a všetky častice v okolí určenom polomerom r_{cut} zrelaxujeme na pozície, ktoré zodpovedajú lokálnemu minimu potenciálnej energie systému. Aby sa predišlo možným komplikáciám, tak proces výmeny častíc je možný len vtedy, keď vzdialenosť miest s indexmi i a j je väčšia ako r_{cut}.

Takto určíme pravdepodobnosť výmeny $r_{i \to j}$ pre všetky možné dvojice častíc typu A a B. Zo vzniknutého zoznamu možných výmen vyberieme dvojicu častíc, ktorej zodpovedá maximálna pravdepodobnosť výmeny. Po výmene týchto dvoch častíc je v princípe potrebné upraviť pozície všetkých častíc, aby sme sa uistili, že skúmaný systém je v lokálnom minime celkovej potenciálnej energie. To môže byť dosiahnuté použitím relaxačných techník. V našom prípade sa celková potenciálna energia systému (5.5) minimalizuje pomocou gradientovej metódy [31]. Kvôli zníženiu počítačových nárokov (kvôli zmenšeniu počtu počítačových operácii) túto relaxáciu aplikujeme len na častice, ktoré sa nachádzajú vo vzdialenosti maximálne r_{cut} od oboch vymenených častíc A a B. Tým opäť využívame efektívnu Lennard-Jonesovú interakciu, ktorá je pre častice vzdialené od seba viac ako r_{cut}, prakticky zanedbateľná, viď obr. (5.2). Počas dlhých počítačových simulácii môže takéto zjednodušenie spôsobiť určité nepresnosti. Aby sme zamedzili takýmto nepresnostiam, tak po danom počte krokov (výmen častíc adsorbátu) prevedieme relaxáciu celého systému.

Tento algoritmus sa zakladá na algoritme 2.2, ktorý je popísaný v kapitole 2. Rozdiel je v tom, že v používanom algoritme negenerujeme náhodné číslo r, ktoré určuje

prijatie novej konfigurácie, ale vždy uskutočníme výmenu, ktorá má najväčšiu pravdepodobnosť.

5.2.2 Dynamické simulácie

Pred spustením dynamických simulácií vytvoríme začiatočnú konfiguráciu, ktorá pozostáva iba z častíc substrátu. Interakcia medzi jednotlivými časticami je opäť určená 12, 6 Lennard-Jonesovým potenciálom (5.2).

Rast adsorbátu modelujeme pomocou metódy rejection-free Monte Carlo uvedenej v kapitole 4. V pravdepodobnosti depozície $R_d = LF$ (1.1) sme depozičný tok zvolili ako $F = 1\ s^{-1}$. Pravdepodobnosť povrchovej difúzie (udalosť i) je daná ako $R_i = \nu_0 e^{-\frac{E_{a,i}}{kT}}$, kde sme zvolili $\nu_0 = 10^{12}\ s^{-1}$.

Celková pravdepodobnosť R všetkých mikroskopických procesov je daná ako

$$R = R_d + \sum_i R_i. \tag{5.21}$$

Zo vzniknutého zoznamu všetkých mikroskopických udalostí vyberieme udalosť k so zodpovedajúcou pravdepodobnosťou.

$$p_k = \frac{R_k}{R_d + \sum_i R_i}. \tag{5.22}$$

V okoli miesta udalosti k prevedieme lokálnu relaxáciu kryštálu a aktualizujeme udalostí difúzie, ktoré boli ovplyvnené touto lokálnou relaxáciou. Keď je splnená podmienka pre globálnu relaxáciu, tak prevedieme relaxáciu celého systému a nanovo vypočítame všetky difúzne bariéry. Celková potenciálna energia systému (5.5) sa minimalizuje pomocou gradientovej metódy [31].

KAPITOLA 6

Simulácie misfit dislokácií

V tejto kapitole sme sa zamerali na nekoherentný heteroepitaxný rast, pri ktorom sa v rastúcom filme objavujú misfit dislokácie. Pri malých hodnotách misfitu ($|\varepsilon| \ll 1$) adsorbát rastie najprv koherentne so substrátom, t.j. jeho topológia je podobná ideálnemu kryštálu. No so zväčšujúcou sa hrúbkou filmu z adsorbátu sa zväčšuje aj elastická energia filmu. Pri tzv. kritickej hrúbke h_c sa energia vnútorného napätia uvoľní prostredníctvom elastickej deformácie (vznik misfit dislokácií), viď kapitola 1. V tomto novom nekoherentnom stave je topológia kryštálu blízko rozhrania substrát/adsorbát perturbovaná. Pri ďalšej depozícii častíc adsorbátu sa opäť vytvára mriežka určená mriežkovou konštantou adsorbátu.

Znalosť mechanizmu formovania dislokácií, závislosti na vlastnostiach použitých materiálov (predovšetkým závislosť na misfite) a vplyvu vzniknutých dislokácií na ďalší rast kryštálu zohráva dôležitú úlohu pri technických aplikáciách.

Jednotlivé simulácie boli prevedené v $(1 + 1)$ dimenzii pre model popísaný v 5.1.1. Uvažovaný systém bol postupne uvedený do termálnej rovnováhy pri teplote T. V nasledujúcich simuláciách uvažujeme len jeden typ častíc adsorbátu, ktorý označíme A. Teplotu systému sme stanovili na $T = 450\ K$ a v Lennard-Jonesovom potenciáli (5.2) sme zvolili

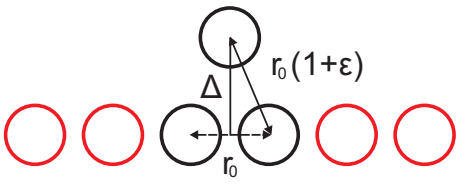
$$E_S = E_A = E_{AS}. \tag{6.1}$$

Rovnosť energií vyjadrená v relácií (6.1) umožňuje oddeliť vplyv misfitu od energetických efektov. Hodnotu E_S sme stanovili na $5.25\ eV$.

6.1 Medzirovinné vzdialenosti

Rozdielne mriežkové konštanty častíc substrátu a adsorbátu ovplyvňujú mriežkové vzdialenosti v adsorbáte v skúmanom systéme. Ak misfit častíc A je kladný, tak adsorbát je stlačený v laterálnom smere a vertikálne mriežkové vzdialenosti sú zväčšené za účelom dosiahnutia rovnovážnej vzdialenosti danej uvažovaným potenciálom (5.2). Predpokladaná vzdialenosť medzi dvoma vrstvami adsorbátu je znázornená na obr. (6.1). Laterálna vzdialenosť medzi časticami je určená mriežkovou konštantou častíc substrátu. Predpokladaná vzdialenosť dvoch častíc zo susedných vrstiev je $r_0(1+\varepsilon)$. Použitím Pytagorovej vety dostaneme vertikálnu mriežkovú vzdialenosť medzi vrstvami adsorbátu

$$\Delta = r_0\sqrt{\varepsilon^2 + 2\varepsilon + \frac{3}{4}}. \tag{6.2}$$

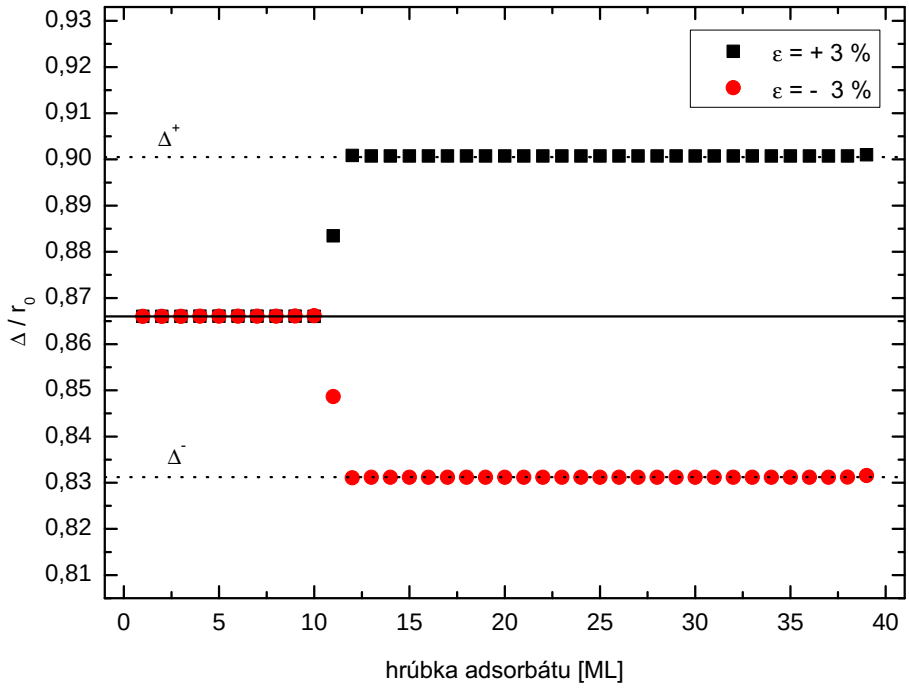


Obr. 6.1: Znázornenie vzdialenosti Δ medzi jednou časticou a spodnou stlačenou vrstvou. Laterálna vzdialenosť medzi časticami je určená rovnovážnou vzdialenosťou častíc substrátu r_0.

Pre určenie medzirovinných vzdialenosti v modelovom heteroepitaxnom systéme sme previedli statické simulácie popísané v 5.2.1. Simulovaný systém pozostával z 10 vrstiev substrátu (kvôli stabilizácii kryštálovej štruktúry sú pozície všetkých častíc v troch spodných vrstvách fixné) a 30 vrstiev adsorbátu. V jednej vrstve bolo $L = 200$ častíc. Na obr. (6.2) sú hodnoty získané z rovnice (6.2) porovnané s výsledkami simulácií pre kladný a záporný misfit $|\varepsilon| = 3\%$. Vzdialenosti medzi jednotlivými vrstvami sú vyjadrené v jednotkách rovnovážnej vzdialenosti častíc substrátu r_0.

Vertikálnu vzdialenosť medzi jednotlivými vrstvami sme určili ako priemernú vzdialenosť častíc v jednej vrstve od častíc v predchádzajúcej vrstve. Podľa očakávaní substrát nie je veľmi ovplyvnený adsorbátom. Vertikálna mriežková vzdialenosť prvej vrstvy adsorbátu od poslednej vrstvy substrátu je medzi hodnotami mriežkových vzdialeností častíc substrátu a adsorbátu, obr. (6.2). Súhlasí to s tým, že rovnovážna vzdialenosť častíc rozdielnych typov sa určuje ako aritmetický priemer rovnovážnych vzdialeností častíc rovnakého typu. Ďalej už adsorbát rastie koherentne s mriežkovou vzdialenosťou Δ^+ v prípade kladného misfitu a Δ^- v prípade záporného misfitu. Získané výsledky sú v zhode s výsledkami M. Walthera [29].

Na obr. (6.3) je znázornený vývoj medzirovinných vzdialeností Δ pre $1.0 \leq \varepsilon \leq 3.0$. Z obr. (6.3) vyplýva lineárna závislosť Δ na ε. Keďže použité hodnoty misfitu ε



Obr. 6.2: Vývoj medzirovinných vzdialeností s posunom Δ^+ pre kladný misfit a Δ^- pre záporný misfit, kde $|\varepsilon| = 3\%$. Bodkované čiary zodpovedajú hodnotám vypočítaným pomocou rovnice (6.2). Substrát pozostáva z prvých desiatich vrstiev.

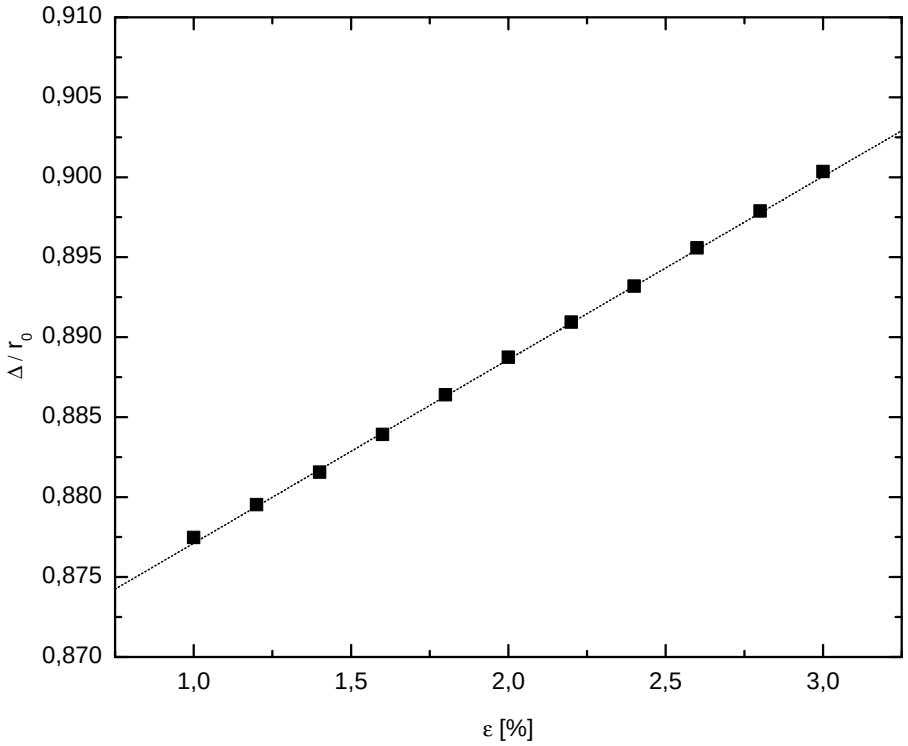
sú relatívne malé, tak rovnicu (6.2) vyjadrujúcu medzirovinnú vzdialenosť vrstiev, môžeme lineárne aproximovať ako

$$\Delta \approx \left(\sqrt{\frac{3}{4}} + \sqrt{\frac{4}{3}}\varepsilon \right). \tag{6.3}$$

V koherentnom filme vzdialenosť Δ by mala byť rovnaká pre všetky vrstvy. Rovnica (6.3) preto predstavuje aproximáciu funkčnej závislosti Δ na ε. Čiarkovaná čiara na obr. (6.3) zodpovedá hodnote vypočítanej podľa (6.3). Výsledky simulácií dobre zodpovedajú týmto teoretickým hodnotám.

6.2 Formovanie misfit dislokácií

V prípade 12, 6 Lennard-Jonesovho potenciálu by sa mala brať do úvahy výmenná difúzia (viď obr. (4.4)) pre pohyb častíc na okraji domén pre hodnoty misfitu v rozsahu $\varepsilon \leq -13\%$ a $\varepsilon \geq 7\%$ [5]. No je dosť komplikované implementovať udalosti výmennej difúzie v off-lattice simuláciách, a preto výmennú difúziu v našich simuláciách zanedbávame. Čiastočne je to odôvodnené dosť nízkou teplotou a veľkou hĺbkou potenciálu



Obr. 6.3: Vývoj medzirovinných vzdialeností Δ pre $1.0 \leq \varepsilon \leq 3.0$. Bodkovaná čiara zodpovedá hodnote vypočítanej pomocou rovnice (6.3).

v našich simuláciách, čo vedie k relatívne malým pravdepodobnostiam všetkých procesov difúzie v rámci jednej vrstvy.

6.2.1 Typy dislokácií

Mechanizmus formovania misfit dislokácií závisí predovšetkým na znamienku a hodnote misfitu, ďalej závisí aj na topológii povrchu. Keďže je to kinetický proces, tak tento mechanizmus nemôže byť vysvetlený iba pomocou energetických argumentov.

V našich simuláciách sme pozorovali dva odlišné mechanizmy formovania dislokácií, čo viedlo k dvom odlišným typom dislokácií (viď aj kapitola 1, obr. (1.3)):

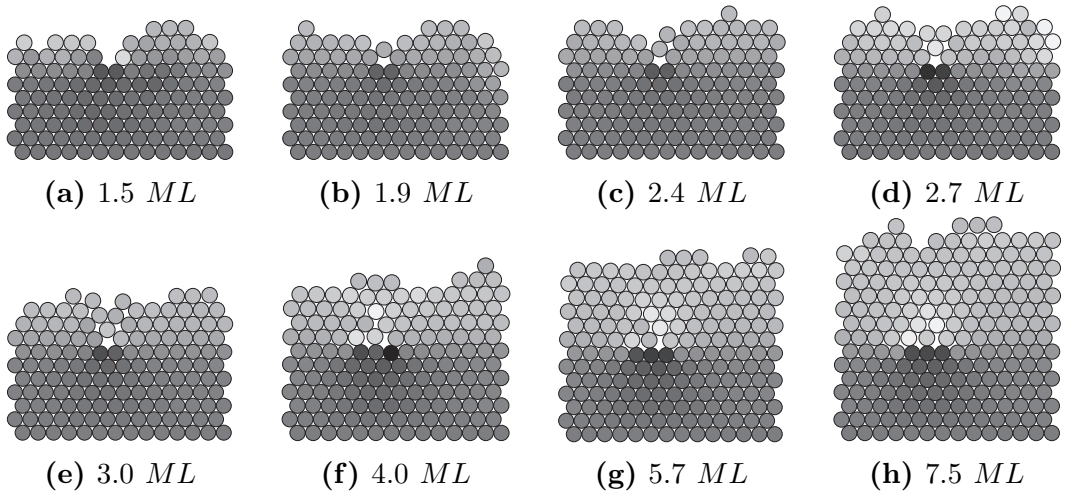
- „stúpajúce“ dislokácie (angl. *climb dislocations*),
- „kĺzavé“ dislokácie (angl. *glide dislocations*).

„Stúpajúce“ dislokácie

Stúpajúce dislokácie sú charakterizované Burgersovým vektorom rovnobežným s rozhraním substrát/adsorbát (viď obr. (1.3a)). V tomto prípade je Burgersov vektor celočíselným násobkom mriežkového vektoru.

- **Kladný misfit**

Pri hodnotách misfitu menších približne ako $\varepsilon \approx +3.0$ % adsorbát najprv rastie koherentne so substrátom. Po prekročení kritickej hrúbky sa začnú vytvárať misfit dislokácie, keďže je to energeticky výhodnejšie. Pri väčších hodnotách misfitu už nedochádza ku koherentnému rastu so substrátom, a tak dislokácie sa vytvárajú priamo na rozhraní substrát/adsorbát.



(a) 1.5 ML **(b)** 1.9 ML **(c)** 2.4 ML **(d)** 2.7 ML

(e) 3.0 ML **(f)** 4.0 ML **(g)** 5.7 ML **(h)** 7.5 ML

Obr. 6.4: Formovanie „stúpajúcich“ dislokácií pre misfit $\varepsilon = 4.5$ %. Pri jednotlivých obrázkoch je uvedené pokrytie časticami adsorbátu v ML. Táto postupnosť obrázkov znázorňuje vývoj časti väčšieho systému. Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti.

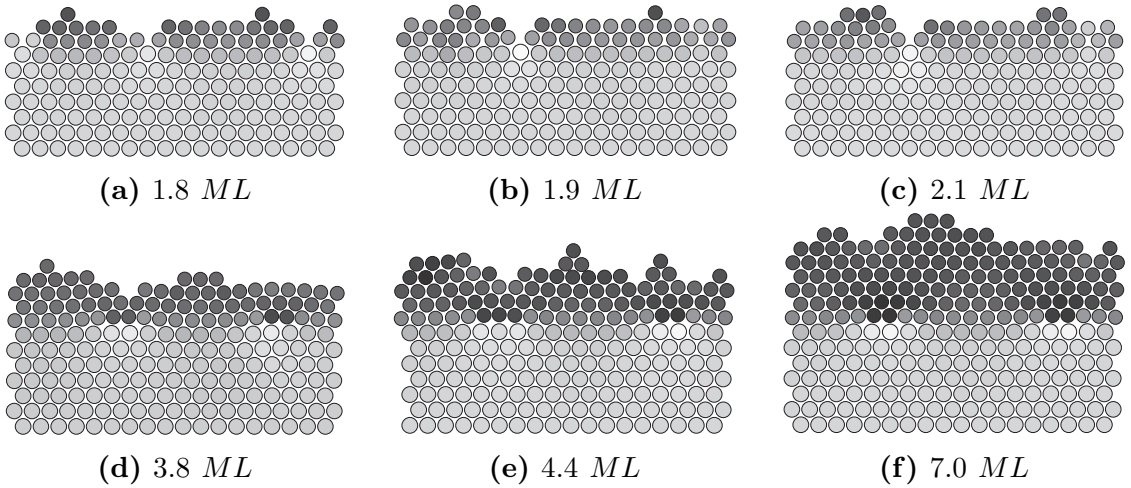
Mechanizmus formovania „stúpajúcej“ dislokácie pre kladný misfit je znázornený na obr. (6.4). Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti. Keďže v priebehu simulácie dochádza ku deformácii povrchu kryštálu, tak sa menia aj relatívne vzdialeností častíc, t.j. v priebehu simulácie sa mení aj stupeň sivej farby danej častice. Tento stupeň sivej farby nepoukazuje na absolútnu vzdialenosť častice, ale odráža iba relatívnu vzdialenosť častice v porovnaní so všetkými časticami uvažovaného systému.

Kvôli Ehrlich-Schwoebelovmu efektu difundujúce častice na povrchu majú tendenciu formovať „kopce“ namiesto rastu vrstva po vrstve [32]. Pri kritickej výške adsorbátu laterálna vzdialenosť medzi dvoma susednými kopcami nie je dostatočne veľká na to,

aby ďalšia častica bola umiestnená medzi nich, obr. (6.4a). A teda ďalšia častica medzi týmito dvoma kopcami je umiestnená mimo predpokladané miesto na mriežke, obr. (6.4b). Toto miesto tvorí základ pre vytvorenie dislokácie a nakoniec je pokryté ďalšími časticami adsorbátu.

- **Záporný misfit**

Ak mriežková konštanta adsobátu je menšia ako mriežková konštanta substrátu, tak napätie v adsorbáte je ťahové a pozorované mechanizmy formovania misfit dislokácií sú iné ako pri kladnom misfite. V prípade záporného misfitu s dislokácie tvoria pomocou dvoch rozličných mechanizmov.



(a) 1.8 ML **(b)** 1.9 ML **(c)** 2.1 ML

(d) 3.8 ML **(e)** 4.4 ML **(f)** 7.0 ML

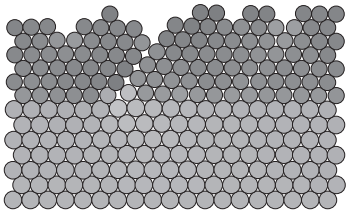
Obr. 6.5: Formovanie „stúpajúcich“ dislokácií pre misfit $\varepsilon = -11.0$ %. Pri jednotlivých obrázkoch je uvedené pokrytie časticami adsorbátu v ML. Táto postupnosť obrázkov znázorňuje vývoj časti väčšieho systému. Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti.

Pre hodnoty záporného misfitu $|\varepsilon| \gtrsim 8$ % sa misfit dislokácie vytvárajú priamo na substráte. Mechanizmus formovania „stúpajúcej“ dislokácie pre záporný misfit je znázornený na obr. (6.5). Dva susedné „kopce“ adsorbátu opäť tvoria základ pre vznik dislokácie. Na obr. (6.5a) sú znázornené dve po sebe idúce medzery medzi dolným okrajom stredného a dvoch vedľajších kopcov. Častice tvoriace kopce adsorbátu sú jemne posunuté z predpokladaných mriežkových pozícií, ktoré sú určené mriežkovou štruktúrou substrátu. Častice adsorbátu, ktoré sú na rozhraní so subtrátom, sú priťahované zvyšnými časticami adsorbátu a kvôli vysokému ťahovému napätiu sú horizontálne posunuté smerom k stredu kopca. To vysvetľuje vzniknuté medzery medzi kopcami znázornené na obr. (6.5a).

Častica na ľavom okraji stredného kopca sa difúziou dostane do priestoru nad ľavou medzerou, obr. (6.5b). Kým difungujúca častica úplne vyplní túto medzeru, tak ďalšia medzera na pravej strane stredného kopca tvorí základ pre vznik dislokácie. Pri pokračujúcom raste je táto dislokácia pokrytá ďalšími časticami adsorbátu.

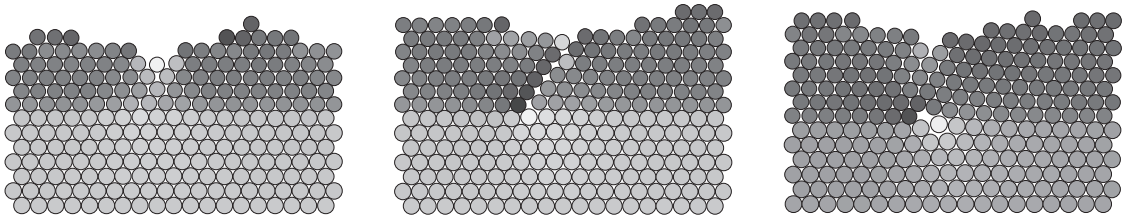
„Kĺzavé“ dislokácie

Kĺzavé dislokácie sú charakterizované pomocou Burgersovho vektoru so zložkou kolmou ku rozhraniu substrát/adsorbát, ktorá neprispieva ku relaxácii systému (viď obr. (1.3b)). V tomto prípade Burgersov vektor je racionálnym násobkom mriežkového vektoru.



Obr. 6.6: Príklad kĺzavej dislokácie, misfit je $\varepsilon = -7$ %. Pokrytie časticami adsorbátu je 6 ML, kde ML označuje monovrstvu. Na obrázku je znázornená časť väčšieho systému.

Na obr. (6.6) je znázornený príklad kĺzavej dislokácie. Pri tejto hodnote misfitu sa dislokácia vytvára priamo na rozhraní substrát/adsorbát. Formovanie dislokácie opäť začína v údolí medzi dvoma kopcami častíc adsorbátu. Kĺzavé dislokácie sme dostávali pre kladné aj záporné hodnoty misfitu.



(a) 5.5 ML **(b)** 6.5 ML **(c)** 7.5 ML

Obr. 6.7: Formovanie dislokácií pre misfit $\varepsilon = -5.5$ %. Pri jednotlivých obrázkoch je uvedené pokrytie časticami adsorbátu v ML. Táto postupnosť obrázkov znázorňuje vývoj časti väčšieho systému. Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti.

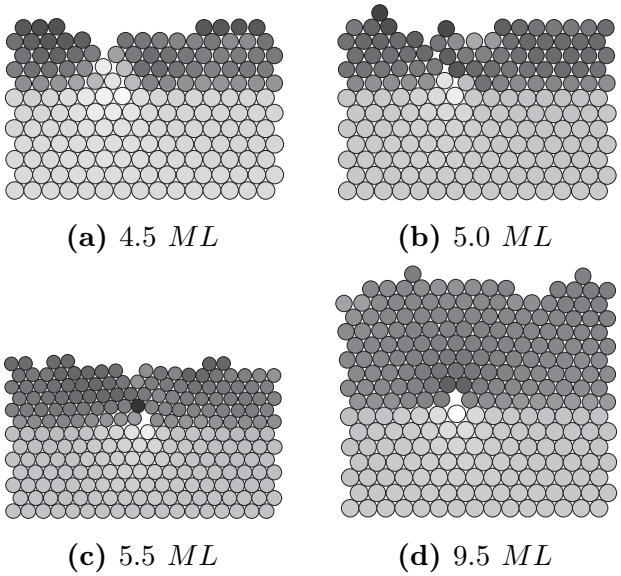
Pre menšie hodnoty záporného misfitu $|\varepsilon| \lesssim 6$ % adsorbát najprv rastie koherentne so substrátom. Mechanizmus formovania dislokácií v tomto prípade je odlišný a je znázornený na obr. (6.7) pre misfit $\varepsilon = -5.5$ %.

Na začiatku sa zväčšuje priemerná vzdialenosť častíc adsorbátu medzi dvoma kopcami od najbližších susedných častíc; znázorňuje to svetlejšia farba týchto častíc na obr. (6.7a). V dôsledku ďalšej depozície častíc adsorbátu sa niektoré častice trochu posunú z predpokladaných mriežkových miest. Týmto posunom sú ovplyvnené

aj častice v spodných vrstvách, a tak sa vytvorí kĺzavá dislokácia, obr. (6.7b). Vzniknutá konfigurácia systému je iba metastabilná. Ďalšie preusporiadanie povrchových častíc spôsobuje, že stále viac a viac častíc je ovplyvnených vzniknutou dislokáciou. Nakoniec sa dislokácia vytvorí až priamo na rozhraní substrát/adsorbát.

Súčasný pohyb relatívne veľkého počtu častíc je reakciou metastabilného systému na jeden termálne aktivovaný proces povrchovej difúzie a vedie ku vloženiu ďalšieho radu častíc do už spojitého filmu. Táto už stabilná konfigurácia je znázornená na obr. (6.7c). Horizontálna pozícia takejto dislokácie je určená miestom vytvorenia kĺzavej dislokácie na povrchu. Zodpovedajúci Burgersov vektor takto vytvorenej dislokácie nie je rovnobežný s rozhraním aubstrát/adsorbát, t.j. iba časť Burgersovho vektoru prispieva ku relaxácii systému.

Zhrnieme, pre záporný misfit v závislosti na jeho veľkosti sme pozorovali dva v princípe rozdielne mechanizmy formovania dislokácií. Prechod medzi oboma mechanizmami je spojitý, obr. (6.8). Medzi dvoma susednými kopcami častíc adsorbátu sa vytvorí kĺzavá dislokácia, obr. (6.8b). No táto konfigurácia je metastabilná, takže pri pokračujúcom raste sa jednotlivé častice preusporiadajú a vytvorí sa stabilná konfigurácia znázornená na obr. (6.8d). Iný typ formovania dislokácií je znázornený na obr. (6.5). Konkrétny mechanizmus pre stredné hodnoty misfitu závisí na lokálnej topológii povrchu a na kinetike procesov na povrchu.



(a) 4.5 ML **(b)** 5.0 ML

(c) 5.5 ML **(d)** 9.5 ML

Obr. 6.8: Formovanie dislokácií pre misfit $\varepsilon = -8.0$ %. Pri jednotlivých obrázkoch je uvedené pokrytie časticami adsorbátu v ML. Táto postupnosť obrázkov znázorňuje vývoj časti väčšieho systému. Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti.

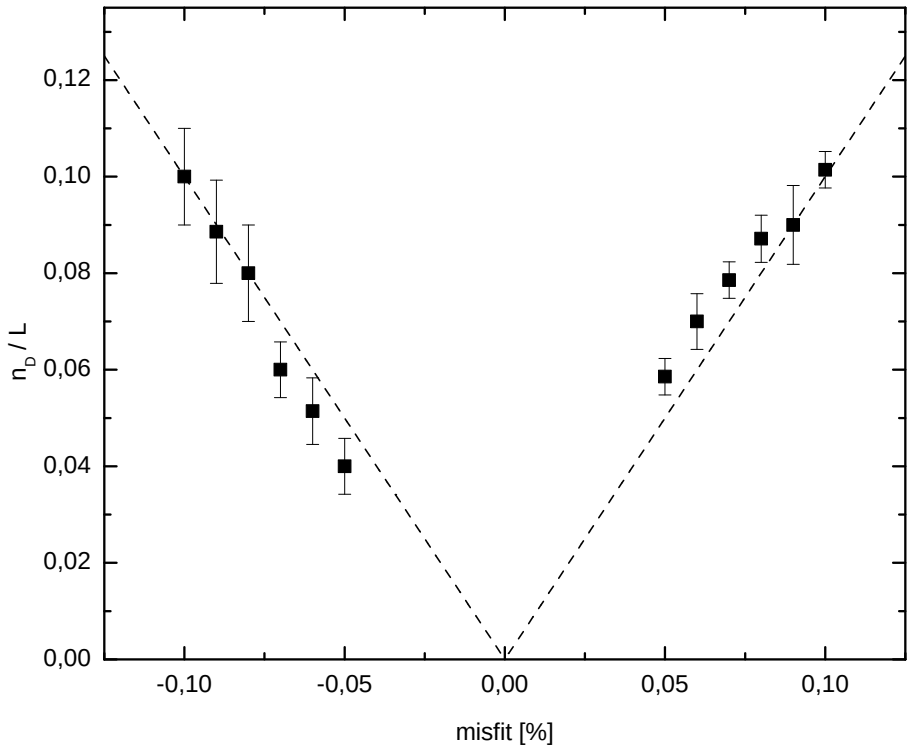
Pozorované mechanizmy formovania dislokácií sú v dobrej zhode s výsledkami získanými pomocou simulácií molekulárnej dynamiky [33].

6.2.2 Počet dislokácií

V jednotlivých simuláciách sme po depozícii niekoľkých monovrstiev adsorbátu pozorovali formovanie dislokácií. Po depozícii ďalších monovrstiev adsorbátu už zostáva počet dislokácií konštantný. Pri väčšej hodnote misfitu ε sme pozorovali väčší počet dislokácií, ktoré sú potrebné na relaxáciu systému. V nasledujúcom texte popisujeme funkčnú závislosť počtu dislokácií n_D na misfite ε.

Na obr. (6.9) je znázornený počet dislokácií na jednotku dĺžky n_D/L pre hodnoty misfitu $-10\ \% \leq \varepsilon \leq -5\ \%$ a $5\ \% \leq \varepsilon \leq 10\ \%$. Počet dislokácií sa určuje po depozícii niekoľkých monovrstiev adsorbátu po prvom vyskýte dislokácie v krištáli. Čiarkovaná čiara označuje teoretický počet „stúpajúcich“ dislokácií v systéme veľkosti L. Pre počet dislokácií n_D predpokladáme

$$n_D = |\varepsilon| L. \tag{6.4}$$



Obr. 6.9: Počet dislokácií na veľkosť systému n_D/L ako funkcia misfitu ε. Znázornené chyby zodpovedajú štandardnej chybe výsledkov simulácií. Čiarkovaná čiara zodpovedá teoretickému počtu stúpajúcich dislokácií určenému podľa (6.4).

Formovanie „kĺzavých“ dislokácií spôsobuje odchhýlky od teoretických hodnôt pre $\varepsilon \geq -7\ \%$ a $\varepsilon \leq 8\ \%$. Je to spôsobené tým, že kĺzavé dislokácie sú priestorovo rozľahlejšie ako stúpajúce dislokácie. Keď sa v simulovanou systéme objavia

kĺzavé dislokácie, tak pre $\varepsilon > 0$ sa vytvorí viac a pre $\varepsilon < 0$ menej dislokácií ako určuje teoretická hodnota $n_D = L|\varepsilon|$, obr. (6.9).

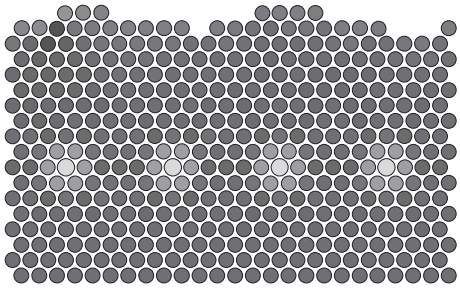
6.3 Formovanie misfit dislokácií s prímesou

V tejto časti skúmame vplyv častíc nečistoty (častice typu I charakterizované misfitom ϵ), ktoré pred depozíciou častíc A pridáme na vytvorený substrát. Pre energie E_{pq} volíme nasledujúcu rovnosť

$$E_S = E_A = E_I = E_{AS} = E_{IS} = E_{AI}. \tag{6.5}$$

Rovnosť energií vyjadrená v relácií (6.5) umožňuje oddeliť vplyv misfitu od energetických efektov. Hodnotu E_S sme stanovili na 5.25 eV.

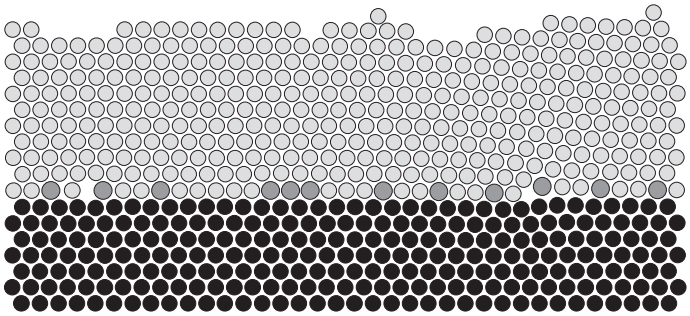
Na obr. (6.10) je znázornený výsledok simulácií pre periodické rozmiestnenie častíc nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ % na substráte vo vzdialenosti väčšej ako je dosah interakcie r_{cut}. Častice vykreslené pomocou najsvetlejšej farby zodpovedajú časticiam nečistoty. Pri zvolených hodnotách parametrov v stabilnej konfigurácii nepozorujeme misfit dislokácie. Iba najbližšie susedné častice okolo častíc nečistoty sú trochu posunuté z predpokladaných mriežkových pozícií.



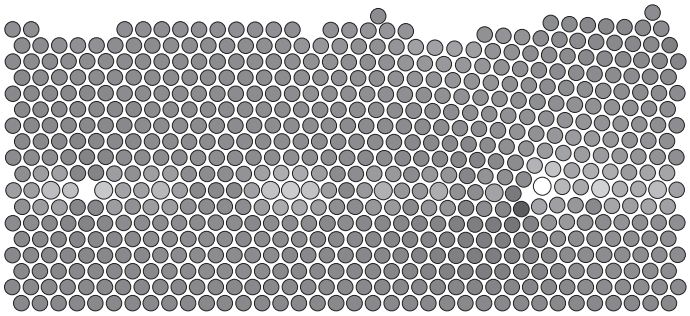
Obr. 6.10: Periodické rozmiestnenie častíc nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ % na substráte vo vzdialenosti väčšej ako je dosah uvažovanej interakcie r_{cut}. Na obrázku je znázornená časť väčšieho systému. Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti.

Iná situácia nastane, ak na substrát umiestnime väčší počet častíc nečistoty, prípadne ak častice nečistoty sú vo vzdialenosti menšej ako je dosah interakcie r_{cut}. V tomto prípade sa vytvoria misfit dislokácie, ktoré pretrvajú aj po depozícii ďalších monovrstiev adsorbátu. Výsledok simulácií pre takéto rozmiestnenie častíc nečistoty je znázornený na obr. (6.11). Vytvorené dislokácie zodpovedajú dislokáciám znázorneným na obr. (6.7c) a obr. (6.8d).

Na obr. (6.12) sú znázornené vytvorené dislokácie pre častice s misfitom $\varepsilon = 5$ % za prítomnosti častíc nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ %. Ak by v uvažovanom prostredí



(a): Typ častíc. Čierne sú častice substrátu S, tmavosivé častice nečistoty I a svetlosivé sú častice s misfitom $\varepsilon = 0$ %, t.j. uvažujeme častice nečistoty v homogénnom prostredí.



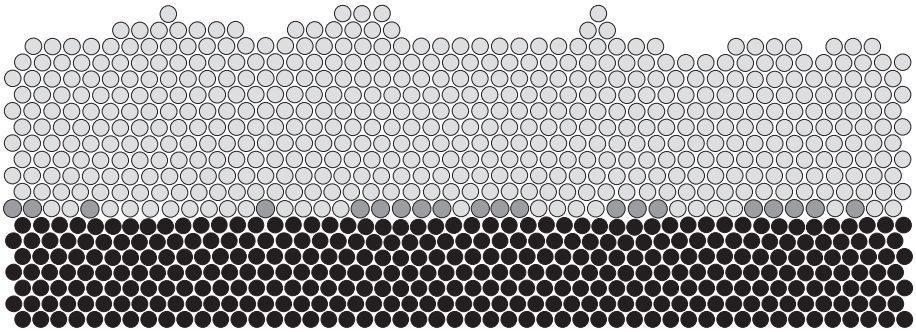
(b): Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti.

Obr. 6.11: Rozmiestnenie častíc nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ % na substráte vo vzdialenosti menšej ako je dosah uvažovanej interakcie r_{cut}. Na obrázkoch je znázornená časť väčšieho systému.

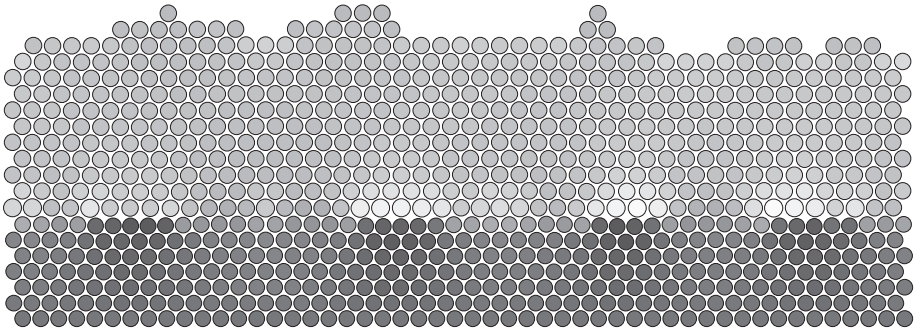
neboli častice nečistoty, tak by počet vytvorených dislokácií zodpovedal teoretickej hodnote $n = L|\varepsilon|$ (6.4), kde L určuje veľkosť systému. A navyše rozmiestnenie dislokácií je periodické.

Ak v uvažovanom systéme sú na substráte umiestnené častice nečistoty s misfitom ϵ, tak dostaneme väčší počet dislokácií ako by zodpovedalo teoretickej hodnote (6.4). Vytvorené dislokácie nie sú rozmiestnené periodicky.

Presný počet vytvorených dislokácií v systéme s časticami nečistoty závisí na počte častíc nečistoty I a na ich vzájomnej vzdialenosti na substráte v simulovanom systéme.



(a): Typ častíc. Čierne sú častice substrátu S, tmavosivé častice nečistoty I a svetlosivé sú častice s misfitom $\varepsilon = 5$ %.



(b): Stupeň sivej farby častice zodpovedá priemernej vzdialenosti častice od najbližších susedov. Svetlejší stupeň farby zodpovedá väčšej priemernej vzdialenosti.

Obr. 6.12: Rozmiestnenie častíc nečistoty s misfitom $\epsilon = 12$ % na substráte vo vzdialenosti menšej ako je dosah uvažovanej interakcie r_{cut}. Misfit rastúcich častíc je $\varepsilon = 5$ %. Na obrázku je znázornená časť väčšieho systému.

KAPITOLA 7

Simulácie dvojkomponentných štruktúr

V tejto kapitole sa zameriavame na statické Monte Carlo simulácie dvojkomponentných štruktúr. V nasledujúcich simuláciách uvažujeme dva typy častíc adsorbátu, ktoré označíme A a B. Teplotu systému sme stanovili na $T = 250\ K$. Pre koncentrácie častíc η_A a η_B predpokladáme platnosť podmienky (5.17). Tento systém postupne uvedieme do termálnej rovnováhy pomocou metódy uvedenej v 5.2.1.

Vo všetkých simuláciách dvojkomponentných štruktúr sme pre zvolené hodnoty parametrov a pre uvažovaný rozsah misfitu ε nepozorovali formovanie dislokácií. T.j. všetky častice sa nachádzajú v blízkom okolí predpokladaných mriežkových pozícií.

7.1 Separácia pozdĺž rozhrania substrát/adsorbát

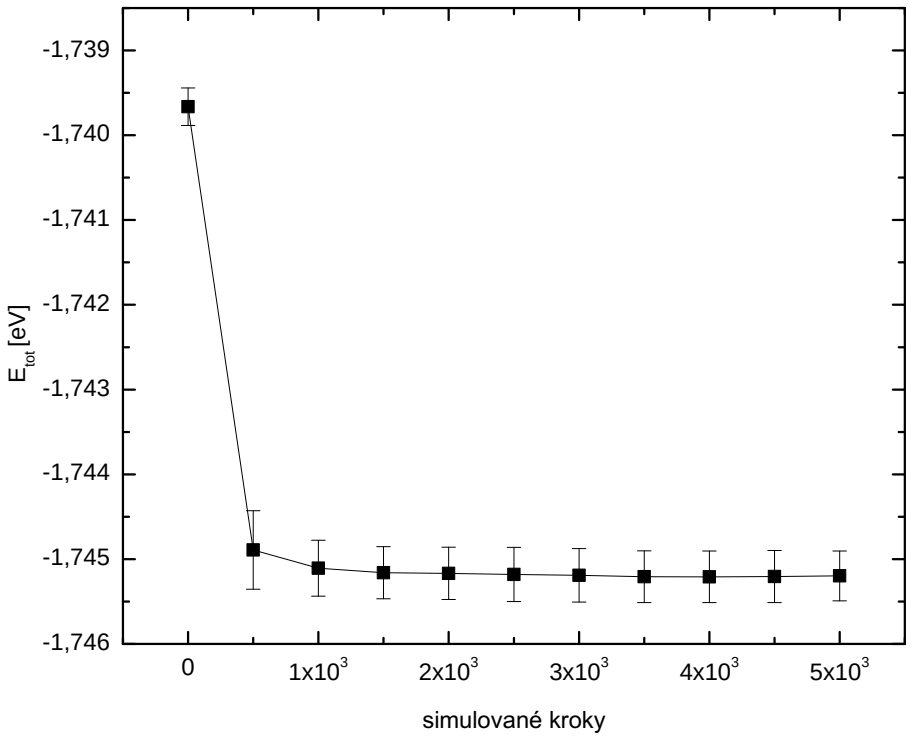
7.1.1 Závislosť na misfite a počte vrstiev adsorbátu

V nasledujúcich simuláciách sme zvolili tieto hodnoty parametrov: $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV$, $E_{SS} = 3.0\ eV$, $E_{AB} = 0.45\ eV$, $E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV$, $\eta_A = \eta_B = 0.5$, $\varepsilon = 0\ \% - 8\ \%$.

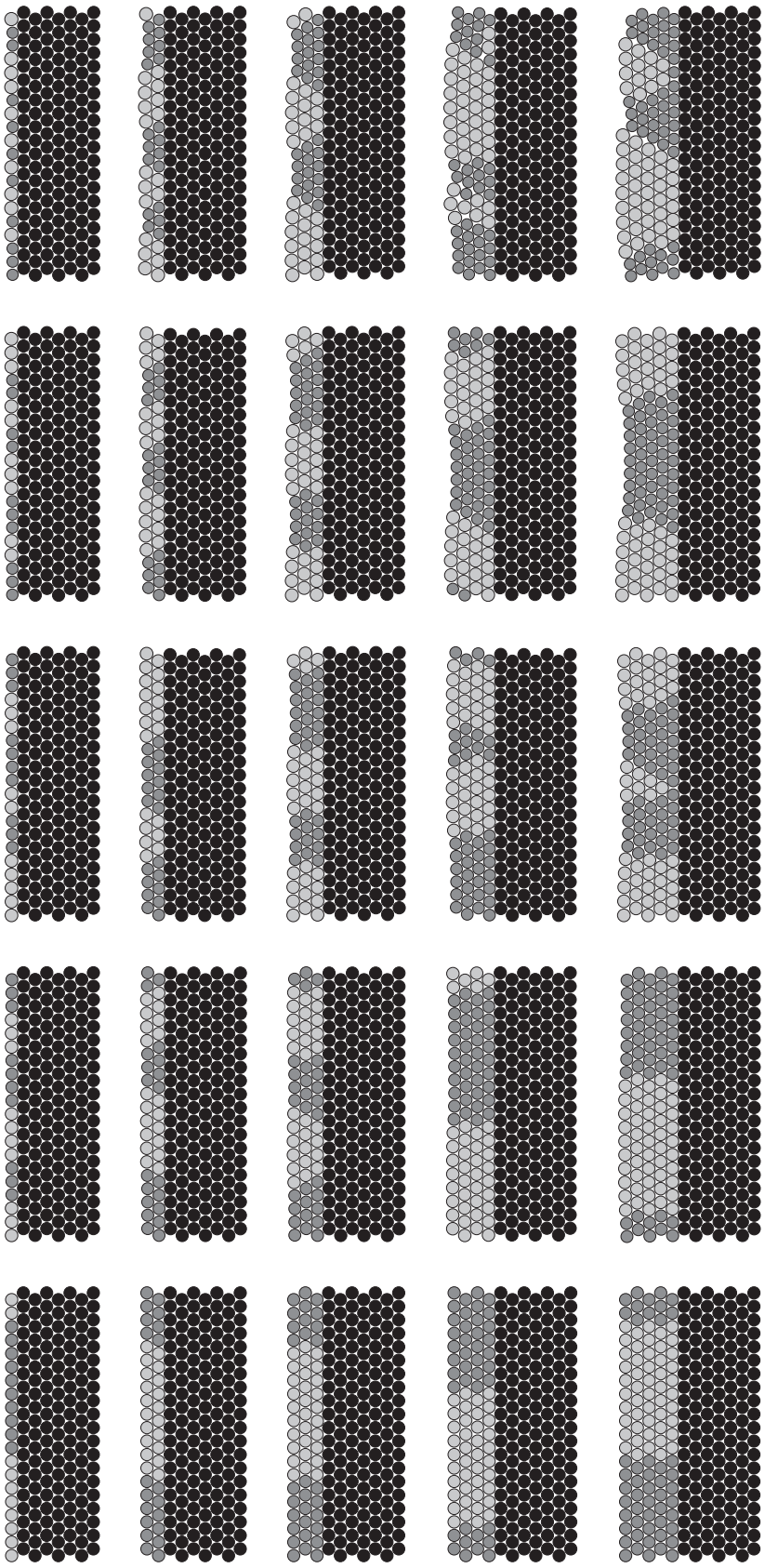
Podľa očakávaní jednotlivé simulácie ukazujú, že misfit má veľký vplyv na štruktúru vytvorenej zliatiny. Na obr. (7.2) sú znázornené výsledky simulácií pre rozdielne počty vrstiev častíc adsorbátu a rôzne hodnoty misfitu ε: častice substrátu S sú znázornené čiernou farbou, menšie častice A so záporným misfitom sú tmavosivé a väčšie častice B s kladným misfitom sú svetlosivé.

Jednotlivé konfigurácie sú výsledkom rôznych simulácií. V prípade misfitu $\varepsilon = 0$ % sú dva typy adsorbovaných kovov úplne rozdelené na dve oblasti (pozdĺž rozhrania substrát/adsorbát). Tým sa minimalizuje počet susedných párov A/B s energiou E_{AB}. No so zväčšujúcim sa misfitom ε sa vytvára viac samostatných domén tvorených jedným typom častíc. I bez substrátu je vznik domén daný súťažou medzi elastickou a chemickou energiou. Vplyvom substrátu vytváranie väčších domén z častíc typu B v blízkosti substrátu je energeticky nevýhodné.

Na obr. (7.1) je znázornený príklad priebehu celkovej potrenciálnej energie E_{tot} na jednu časticu v závislosti na počte simulovaných krokov pre misfit $\varepsilon = 2$ %.

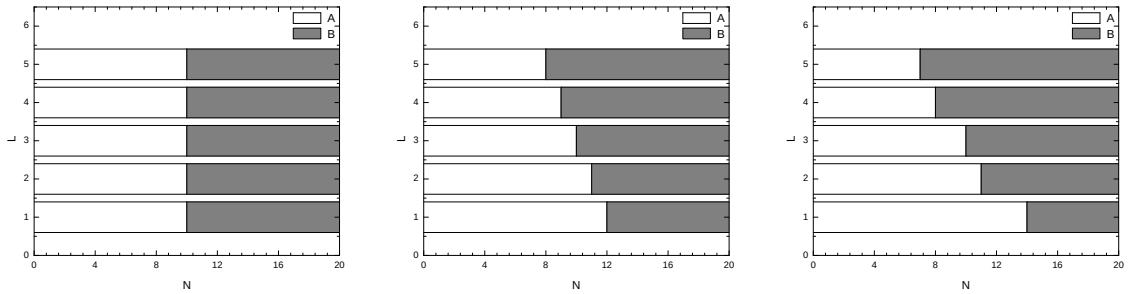


Obr. 7.1: Závislosť celkovej potenciálnej energie E_{tot} na časticu v závislosti na počte simulovaných krokov pre teplotu $T = 250\ K$, misfit $\varepsilon = 2$ %, koncentráciu $\eta_A = \eta_B = 0.5$ a energie $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV$, $E_{SS} = 3.0\ eV$, $E_{AB} = 0.45\ eV$, $E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV$. Všetky body sú získané ako priemer cez 12 nezávislých behov. Znázornené chyby zodpovedajú štandardnej chybe výsledkov simulácií.



Obr. 7.2: Závislosť na misfite a počte vrstiev adsorbátu. Zľava doprava pre zvolené hodnoty misfitu ε platí: 0 %, 2 %, 4 %, 6 % a 8 %. Jednotlivé konfigurácie sú výsledkom rôznych simulácií. Pre rovnakú hodnotu misfitu a rôzny počet vrstiev adsorbátu pozorujeme rovnaký trend. Čierne sú častice substrátu S, tmavosivé sú menšie častice A a svetlosivé sú väčšie častice B.

Na obr. (7.3) je znázornená závislosť počtu častíc A a B v jednotlivých vrstvách adsorbátu v závislosti na vzdialenosti vrstvy od substrátu. Príklad takýchto konfigurácií je na obr. (7.2) v poslednom riadku. Pri misfite $\varepsilon = 0$ % sú častice A a B rovnomerne rozmiestnené v jednotlivých vrstvách (nezávisí to na vzdialenosti vrstvy od substrátu). No so zväčšujúcim sa misfitom ε menšie častice A majú tendenciu byť bližšie ku substrátu. Vplyvom substrátu vytváranie väčších domén z častíc typu B v blízkosti substrátu je energeticky nevýhodné.



(a): $\varepsilon = 0$ % **(b):** $\varepsilon = 4$ % **(c):** $\varepsilon = 4$ %

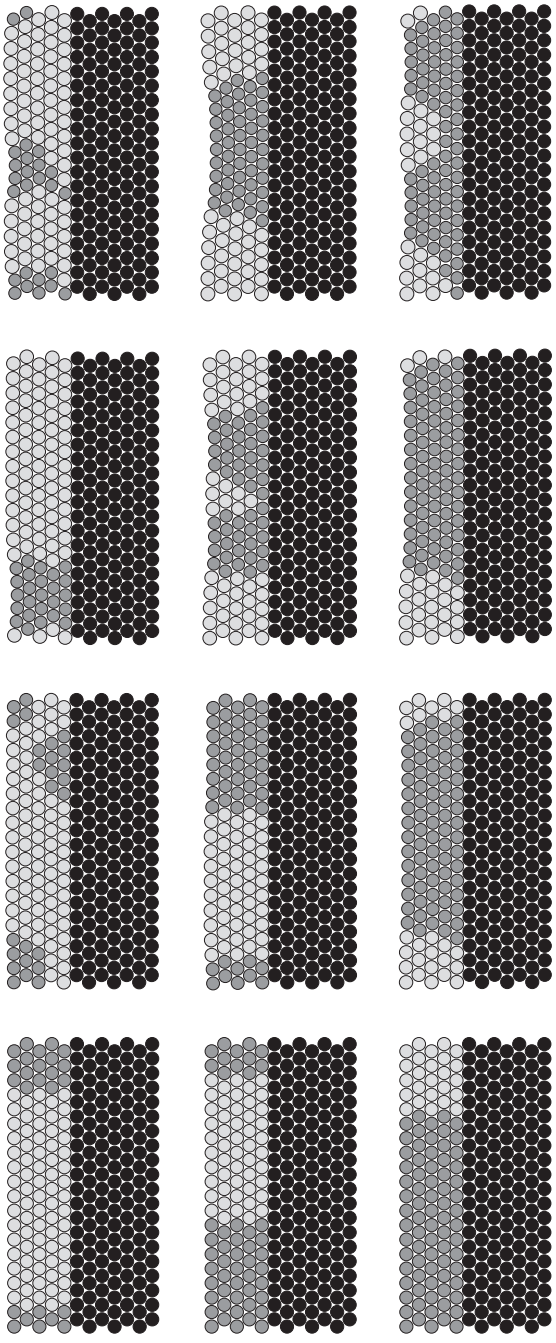
Obr. 7.3: Rozdelenie častíc v jednotlivých vrstvách v závislosti na vzdialenosti vrstvy od substrátu pre $\eta_A = \eta_B = 0.50$, $E_{AB} = 0.45\ eV < E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV < E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV$ a misfit $\varepsilon = 0$ %, 4 % *a* 8 %. Na x-ovej osi sú znázornené počty častíc typu A a B, na y-ovej osi sú jednotlivé vrstvy adsorbátu podľa vzdialenosti od substrátu. Jednotlivé hodnoty boli získané ako priemer cez 10 nezávislých behov.

7.1.2 Závislosť na koncentrácii častíc adsorbátu

V nasledujúcich simuláciách sme zvolili tieto hodnoty parametrov: $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV$, $E_{SS} = 3.0\ eV$, $E_{AB} = 0.45\ eV$, $E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV$, $\eta_A = \eta_B = 0.25,\ 0.50,\ 0.75$, $\varepsilon = 0$ % $-$ 6 %.

Na obr. (7.4) sô znázornené výsledky simulácií pre rozdielne koncentrácie častíc adsorbátu a rôzne hodnoty misfitu ε: častice substrátu S sú znázornené čiernou farbou, menšie častice A so záporným misfitom sú tmavosivé a väčšie častice B s kladným misfitom sú svetlosivé. Podobne ako na obr. (7.2) sa pri nulovom misfite ε adsorbované kovy úplne rozdelia na dve samostatné oblasti, čím sa minimalizuje počet susedných párov A/B.

So zväčšujúcim sa misfitom ε sa opäť prejavujú tendencie vytvárať viacero samostatných oblastí tvorených jedným typom častíc (je to opäť spôsobené zväčšujúcim sa rozdielom medzi rovnovážnymi vzdialenosťami častíc substrátu S a častíc adsorbátu A a B).



Obr. 7.4: Závislosť na koncentrácii častíc adsorbátu. Pre koncentráciu častíc adsorbátu platí podmienka (5.17). Zľava doprava pre zvolené hodnoty misfitu ε platí: 0 %, 2 %, 4 % *a* 6 %. Zhora dole pre zvolené koncentrácie častíc A platí: 0.25, 0.50 a 0.75. Čierne sú častice substrátu S, tmavosivé sú menšie častice A a svetlosivé sú väčšie častice B.

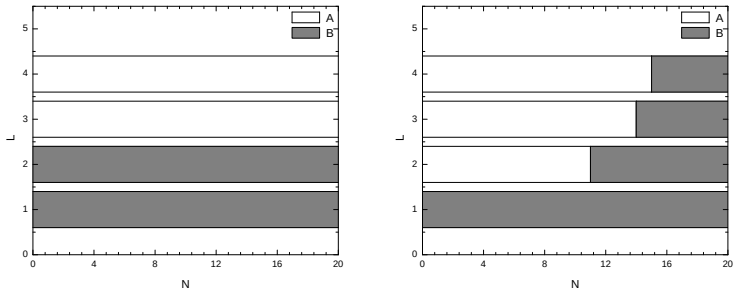
7.2 Separácia kolmo ku rozhraniu substrát/adsorbát

V snahe nájsť vrstevnaté štruktúry sme skúšali rôzne možnosti (rôzne kombinácie hodnôt parametrov). Napr. nasledujúca voľba parametrov viedla ku separácii v smere kolmom ku rozhraniu substrát/adsorbát: $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV$, $E_{SS} = 3.0\ eV$, $E_{AB} = 1.50\ eV$, $E_{AS} = 1.60\ eV$ $(0.80\ eV)$, $E_{BS} = 0.80\ eV$ $(1.60\ eV)$, $\varepsilon = 0\ \% - 8\ \%$.

V týchto simuláciách sme zvolili rôznu silu interakcie medzi jedným typom adsorbovaného kovu a substrátom. Na obr. (7.6) sú znázornené výsledky simulácií pre uvedené hodnoty parametrov a pre meniace sa hodnoty misfitu ε: častice substrátu S sú znázornené čiernou farbou, menšie častice A so záporným misfitom sú tmavosivé a väčšie častice B s kladným misfitom sú svetlosivé.

Pre misfit $\varepsilon = 0\ \%$ a $\varepsilon = 2\ \%$ a pre zvolené hodnoty parametrov sa dva typy adsorbovaných kovov úplne rozdelili na dve samostatné oblasti (v smere kolmom ku rozhraniu substrát/adsorbát), t.j. medzi substátom a jedným typom adsorbovaných kovov sa nachádza oblasť tvorená druhým typom adsorbovaných kovov. Pri väčších hodnotách misfitu ε (t.j. so zväčšujúcim sa rozdielom medzi rovnovážnymi vzdialenosťami častíc substrátu S a častíc adsorbátu A a B) sa v smere pozdĺž rozhrania opäť vytvára viacero samostatných oblastí tvorených jedným typom častíc.

Na obr. (7.5) je znázornená závislosť počtu častíc A a B v jednotlivých vrstvách adsorbátu v závislosti na vzdialenosti vrstvy od substrátu. Príklad takýchto konfigurácií je na obr. (7.6) v poslednom riadku. Pri misfite $\varepsilon = 0\ \%$ a zvolených hodnotách parametrov sa všetky častice B nachádzajú v blízkosti substrátu. Väčšie hodnoty misfitu ε túto symetriu narušia.



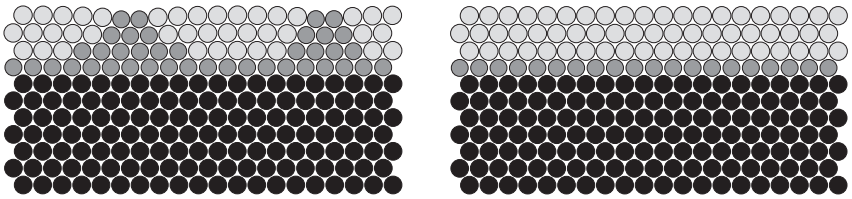
(a): $\varepsilon = 0\ \%$ **(b):** $\varepsilon = 4\ \%$

Obr. 7.5: Rozdelenie častíc v jednotlivých vrstvách v závislosti na vzdialenosti vrstvy od substrátu pre $\eta_A = \eta_B = 0.50$, $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV < E_{AS} = 0.80\ eV < E_{AB} = 1.50\ eV < E_{BS} = 1.60\ eV$ a misfit $\varepsilon = 0\ \%$ *a* $4\ \%$. Na x-ovej osi sú znázornené počty častíc typu A a B, na y-ovej osi sú jednotlivé vrstvy adsorbátu podľa vzdialenosti od substrátu. Jednotlivé hodnoty boli získané ako priemer cez 10 nezávislých behov.

Obr. 7.6: Separácia kolmo ku rozhraniu substrát/adsorbát v závislosti na veľkosti misfitu. Zľava doprava pre zvolené hodnoty misfitu ε platí: 0 %, 2 %, 4 %,6 % a 8 %. Pre zvolené hodnoty energie platí: (a) horný rad: $E_{AS} = 1.60\ eV$, $E_{BS} = 0.80\ eV$; (b) dolný rad: $E_{AS} = 0.80\ eV$, $E_{BS} = 1.60\ eV$. Čierne sú častice substrátu S, tmavosivé sú menšie častice A a svetlosivé sú väčšie častice B.

7.2.1 Závislosť na koncentrácii častíc adsorbátu

Pre zvolené hodnoty parametrov môžeme zmenou koncentrácie častíc adsorbátu dosiahnuť úplne oddelenie častíc do dvoch samostatných oblastí aj pre väčšie hodnoty misfitu ε. Na obr. (7.7) sú znázornené výsledky simulácií pre misfit $\varepsilon = 4$ %.

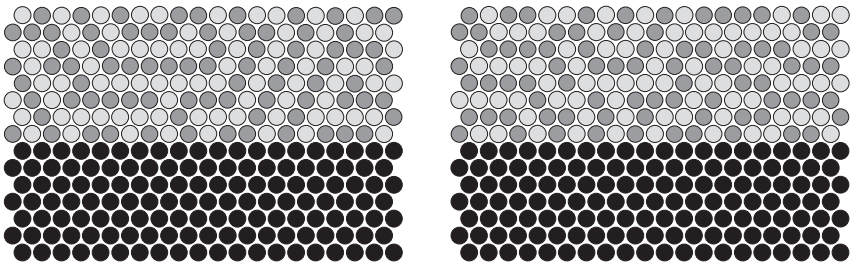


(a) $\eta_A = \eta_B = 0.50$ **(b)** $\eta_A = 0.75$, $\eta_B = 0.25$

Obr. 7.7: Separácia kolmo ku rozhraniu substrát/adsorbát v závislosti na koncentrácii častíc adsorbátu pre misfit $\varepsilon = 4$ % a energie $E_{AS} = 1.60\ eV$, $E_{BS} = 0.80\ eV$. Čierne sú častice substrátu S, tmavosivé sú menšie častice A a svetlosivé sú väčšie častice B.

7.3 Režim mixovania

V režime mixovania je interakcia dvoch rôznych častíc adsorbátu E_{AB} väčšia ako interakcie E_{AA} a E_{BB}. Konkrétne sme zvolili nasledujúce hodnoty parametrov: $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV$, $E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV$, $E_{AB} = 1.50\ eV$. V tomto prípade dostávame „prúžkovú“ štruktúru. Príklad získaných konfigurácií je na obr. (7.8). Získané výsledky zodpovedajú simuláciam ternárneho systému na fcc(111) povrchu v [34].



(a): $\varepsilon = 1$ % **(b):** $\varepsilon = 2$ %

Obr. 7.8: Konfigurácia získaná v režime mixovania. Pre zvolené hodnoty parametrov platí: $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV$, $E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV$, $E_{AB} = 1.50\ eV$. Čierne sú častice substrátu S, tmavosivé sú menšie častice A a svetlosivé sú väčšie častice B.

Záver

V tejto práci sme vyšetrovali dva typy situácií: (a) nekoherentný heteroepitaxný rast jednej zložky (jeden typ adsorbátu A so záporným resp. kladným misfitom voči substrátu S); (b) statické vlastnosti povrchovej zliatiny (dva typy adsorbátu A a B so záporným a kladným misfitom v porovnaní s rozdielnym substrátom S).

Rozdielne mriežkové konštanty častíc substrátu a adsorbátu spôsobujú, že v skúmanom systéme sa vytvára podstatné vnútorné napätie. Na popis takéhoto vnútorného napätia bol použitý model so spojitými polohami jednotlivých častíc (off-lattice model) uvedený v kapitole 5. Počítačová realizácia bola prevedená pomocou off-lattice Monte Carlo simulácií. Používaná metóda simulácií bola takisto popísaná v kapitole 2. Jednotlivé simulácie boli prevedené na (1+1) dimenzionálnom modeli popísanom v 5.1.1. Častice interagujú prostredníctvom 12, 6 Lennard-Jonesovho potenciálu.

Výsledky simulácií nekoherentného heteroepitaxného rastu, pri ktorom sa v rastúcom filme objavujú misfit dislokácie, sú uvedené v kapitole 6. Pri malých hodnotách misfitu ($\varepsilon \ll 1$) adsorbát rastie najprv koherentne so substrátom. So zväčšujúcou sa hrúbkou adsorbátu sa zväčšuje aj elastická energia filmu a po prekročení kritickej hrúbky h_c sa energia vnútorného napätia uvoľní prostredníctvom vytvorenia misfit dislokácií. Mechanizmus formovania dislokácií závisí predovšetkým na znamienku a veľkosti misfitu, ďalej závisí aj na topológii povrchu. V prípade kladného misfitu ε a záporného misfitu $|\varepsilon| \gtrsim 8\ \%$ sa dislokácie vytvárajú medzi dvoma susednými kopcami častíc. Počet vytvorených dislokácií v skúmanom systéme zodpovedá teoretickej hodnote $n_D = |\varepsilon|L$.

V prípade menších hodnôt záporného misfitu ε je mechanizmus formovania dislokácií odlišný. Na začiatku sa dislokácie vytvárajú na povrchu, no vzniknutá konfigurácia je metastabilná. Ďalšie preusporiadanie povrchových častíc spôsobuje, že stále viac a viac častíc je ovplyvnených vzniknutou dislokáciou. Nakoniec sa dislokácia vytvorí

až priamo na rozhraní substrát/adsorbát. Súčasný pohyb relatívne veľkého počtu častíc je reakciou metastabilného systému na jeden termálne aktivovaný proces povrchovej difúzie a vedie ku vloženiu ďalšieho radu častíc do už spojitého filmu. Táto konfigurácia je už stabilná.

Študovali sme takisto ako je formovanie misfit dislokácií ovplyvnené aj prítomnosťou častíc nečistoty na povrchu substrátu - a to v prípade, keď vzdialenosť jednotlivých častíc nečistoty je menšia ako je dosah uvažovaného Lennard-Jonesovho potenciálu. Ak v uvažovanom systéme sú na substráte umiestnené častice nečistoty s misfitom ϵ, tak dostaneme väčší počet dislokácií ako by zodpovedalo teoretickej hodnote $n_D = |\varepsilon|L$. Vytvorené dislokácie nie sú rozmiestnené periodicky. Presný počet vytvorených dislokácií v systéme s časticami nečistoty závisí na počte častíc nečistoty I a na ich vzájomnej vzdialenosti na substráte v simulovanom systéme.

V prípade ternárneho systému bolo cieľom študovať vlastnosti potenciálne zaujímavých štruktúr a analyzovať vplyv substrátu na ich morfológiu. Podľa očakávaní jednotlivé simulácie preukázali, že misfit má veľký vplyv na štruktúru vytvorenej zliatiny. V prípade hodnôt energie napr. $E_{AB} = 0.45\ eV < E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV < E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV$ a misfitu $\varepsilon = 0$ % sú dva typy adsorbovaných kovov úplne rozdelené na dve oblasti v smere rovnobežnom s rozhraním substrát/adsorbát). So zväčšujúcim sa misfitom ε sa vytvára viac samostatných oblastí tvorených jedným typom častíc (pozdĺž rozhrania substrá/adsorbát). Vznik domén je daný súťažou medzi elastickou a chemickou energiou. Vplyv substrátu spôsobuje, že vytváranie väčších domén z častíc typu B v blízkosti substrátu je energeticky nevýhodné.

V snahe nájsť vrstevnatú štruktúru sme pre parametre $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV < E_{AS} = 0.80\ eV < E_{AB} = 1.50\ eV < E_{BS} = 1.60\ eV$ resp. symetrický prípad $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV < E_{BS} = 0.80\ eV < E_{AB} = 1.50\ eV < E_{AS} = 1.60\ eV$ a misfit $\varepsilon = 0$ %, 2 % opäť dostali rozdelenie dvoch typov adsorbovaných kovov na dve samostatné oblasti, no v tomto prípade v smere kolmom ku rozhraniu substrát adsorbát. Pre zvolené hodnoty parametrov môžeme zmenou koncentrácie častíc adsorbátu dosiahnuť úplne oddelenie častíc do dvoch samostatných oblastí aj pre väčšie hodnoty misfitu ε.

V režime miešania, ktorý je popisaný napr. hodnotami parametrov $E_{AA} = E_{BB} = 0.50\ eV < E_{AS} = E_{BS} = 1.22\ eV < E_{AB} = 1.50\ eV$, dostávame „prúžkovú“ štruktúru. Morfológia vzniknutých štruktúr je dosť odlišná pre fázovú separáciu a pre režim miešania.

Námetom pre ďalšiu prácu je skúmanie viaczložkového rastu pomocou Monte Carlo simulácií a rozšírenie modelu do (2+1) dimenzie. S tým súvisí aj použitie reálnejších potenciálov popisujúcich interakciu častíc.

DODATOK A

Metódy relaxácie

Dôležitým problémom v teoretickej fyzike kondenzovaných látok je identifikácia cesty najnižšej energie pre preskupenie skupiny atómov z jednej stabilnej konfigurácie do ďalšej. Takáto „energetická cesta“ sa označuje ako MEP - angl. *minimum energy path*. Často sa definuje „reakčná súradnica“ pre jednotlivé prechody, napr. pre chemické reakcie, zmeny v konformácii molekúl alebo difúzne procesy v pevných látkach. Maximum potenciálnej energie pozdĺž MEP zodpovedá energii sedlového bodu, ktorá predstavuje aktivačnú energetickú bariéru - patrí medzi veľmi dôležité veličiny pre odhad pravdepodobnosti prechodu v rámci harmonickej teórie prechodových stavov [35].

A.1 Metódy hľadania sedlových bodov

Na hľadanie minimálnej energie prechodu a sedlového bodu existuje viacero odlišných metód; ako prehľad týchto metód môže poslúžiť [36]. Niektoré metódy začínajú v lokálnom minime na povrchu potenciálnej energie, ktoré predstavuje počiatočný stav, a potom pokračujú v smere najpomalšieho stúpania energie [37, 38, 39]. No takéto metódy nemusia bezpodmienečne viesť ku sedlovým bodom. Na obr. (A.1) je zobrazený príklad takéhoto systému.

Na nájdenie sedlových bodov sa často používa metóda, v ktorej sa v každom kroku počíta a diagonalizuje matica druhých derivácií uvažovaného potenciálu, t.j. táto metóda je obmedzená na pomerne malé systémy a popisy atómových interakcií, pre ktoré existujú druhé derivácie potenciálu, viď [40, 41].

Ďalšie metódy využívajú dvojbodové hraničné podmienky, napr. keď je daná začiatočná aj konečná konfigurácia pre daný prechod. Podstatnú úlohu zohrávajú metódy, v ktorých sú potrebné len prvé derivácie potenciálnej energie. Medzi takéto najjednoduchšie metódy patrí metóda posúvania a metóda reakčnej súradnice - ak systém obsahuje N častíc v trojdimenzionálnom priestore, tak minimalizácia celkovej energie prebieha s ohľadom na $(3N-1)$ stupňov voľnosti. Tieto metódy môžu dobre fungovať v jednoduchých prípadoch, no existuje mnoho situácií, v ktorých zlyhávajú. Energetická cesta vygenerovaná týmito metódami môže byť nespojitá a procedúra minimalizácie môže závisieť na smere posúvania; napr. situácia na obr. (A.1).

Existuje ďalšia skupina dvojbodových metód, v ktorých sa medzi jednotlivými koncovými konfiguráciami generuje reťazec obrazov (alebo replík, stavov) systému, a zároveň sa všetky prechodové obrazy systému simultánne optimalizujú. Príklad použitia takejto metódy je zobrazený na obr. (A.2). Dôležitým znakom týchto metód je, že na nájdenie MEPu sa dá efektívne použiť klaster počítačov.

A.2 PEB metóda

PEB metóda (angl. *plain elastic band method*) patrí medzi metódy, v ktorých sa medzi jednotlivými koncovými konfiguráciami generuje reťazec obrazov systému. Ak jednotlivé obrazy systému sú prepojené pomocou pružín s nulovou prirodzenou dĺžkou a objektová funkcia je definovaná ako

$$S^{PEB}(\vec{R}_1,...,\vec{R}_{P-1}) = \sum_{i=0}^{P} V(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^{P} \frac{Pk}{2}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2, \tag{A.1}$$

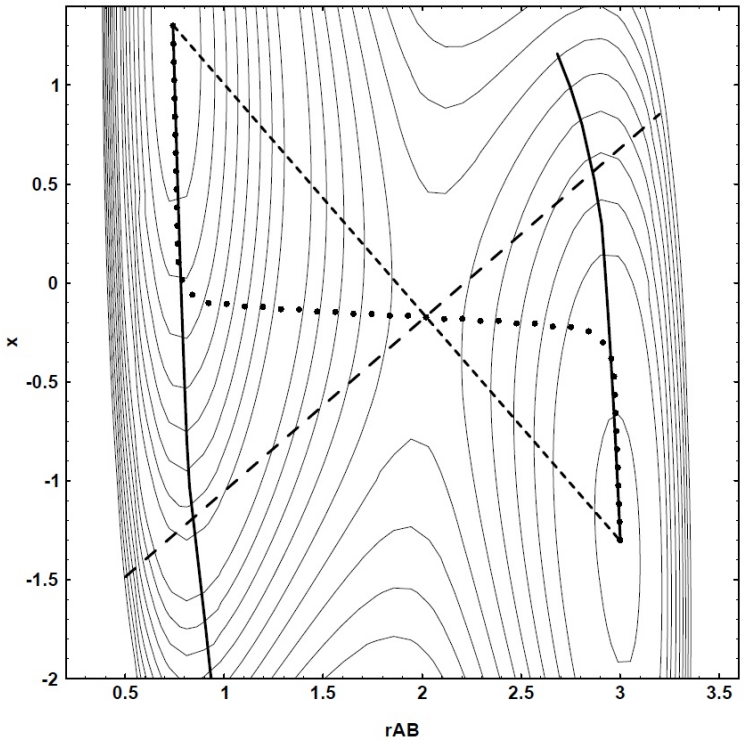
potom uvažovaný reťazec je matematicky analogický Feynmanovmu dráhovému integrálu [43] pre nediagonálny element matice hustoty popisujúcej kvantovú časticu. MEP pre klasický systém sa potom hľadá pomocou minimalizácie funkcie (A.1) s ohľadom na prechodové obrazy systému. Počas minimalizácie sú obrazy systému R_0 a R_P zafixované.

Elber a Karplus [44] predstavili algoritmus na nájdenie MEPu založený na optimalizácii dráhového integrálu. Objektovú funkciu definovali ako [44]

$$S^{EK}(\vec{R}_1,...,\vec{R}_{P-1}) = \frac{1}{\sqrt{\sum_j |\Delta\vec{l}_j|^2}} \sum_{j=1}^{P-1} V(\vec{R}_j)|\Delta\vec{l}_j| \tag{A.2}$$

$$+ \sum_{j=1}^{P} \lambda \left(|\Delta\vec{l}_j| - \sqrt{\sum_j^P \frac{|\Delta\vec{l}_j|^2}{P}} \right)^2, \tag{A.3}$$

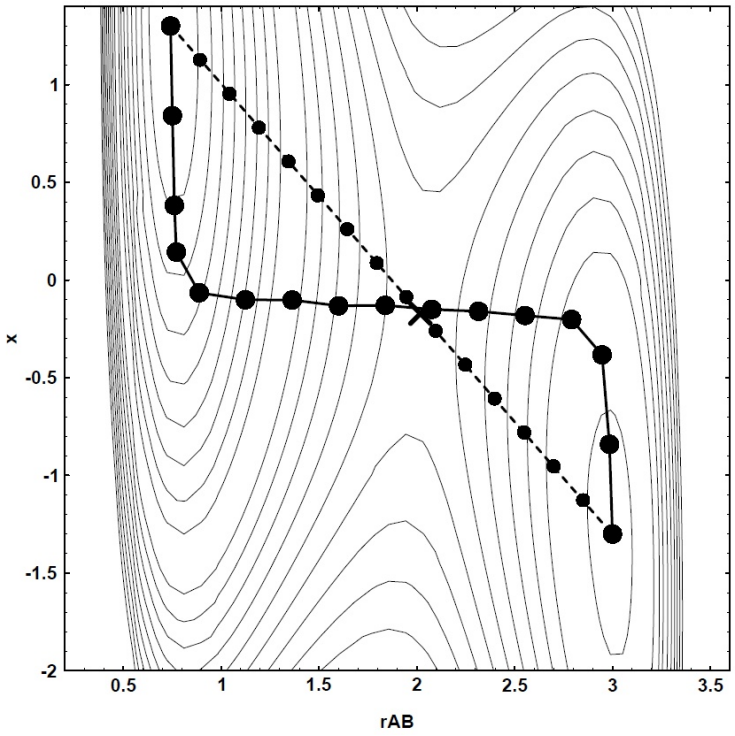
kde $|\Delta\vec{l}_j| = \sqrt{|\vec{R}_j - \vec{R}_{j-1}|^2}$. V tomto prípade pružiny spájajúce susedné obrazy systému majú prirodzenú dĺžku rovnú priemernej separačnej vzdialenosti medzi obrazmi



Obr. A.1: Vrstevnicový graf povrchu potenciálnej energie pre testovací model, ktorý popisuje reakciu troch atómov. Je popísaný pomocou LEPS[a] potenciálu a harmonického potenciálu. Fixuje sa v ňom konečná poloha atómov A a C. Iba atóm B sa môže pohybovať, t.j. môže vytvoriť väzbu iba s atómom A alebo C. Je tu zavedený dodatočný stupeň voľnosti, ktorý sa dá interpretovať ako štvrtý atóm D harmonicky spojený s atómom B. Horizontálna os zobrazuje vzdialenosť $A - B$, vertikálna os vzdialenosť $B - D$. Všetky uvažované atómy sa nachádzajú na jednej priamke. MEP je zobrazený pomocou bodkovanej čiary, ktorá ide cez sedlový bod (získaný pomocou NEB metódy). Krivka vytvorená z kratších čiarok zobrazuje lineárnu interpoláciu medzi začiatočným a koncovým stavom s lokálnym energetickým minimom. Minimalizácia celkovej energie systému pomocou metódy posúvania (angl. *drag method*) prebieha s ohľadom na všetky zvyšné stupne voľnosti, ktoré tu zodpovedajú relaxácii pozdĺž priamky kolmej ku smeru posunu. Takáto priamka idúca cez sedlový bod je znázornená pomocou väčších čiarok. Energetická cesta získaná pomocou metódy posúvania je znázornená pomocou neprerušovaných dvoch kriviek, ktoré neprechádzajú cez sedlový bod, t.j. výsledkom tejto metódy je nespojitá cesta, ktorá závisí na smere posúvania. Obrázok je prevzatý z [42].

[a]LEPS (London-Eyring-Polayi-Sato) potenciál sa používa na popis dynamiky trojatómových reakcií. Bol skonštruovaný na základe štúdia celkovej energie troch H atómov v základnom (singlet) a prvom excitovanom (triplet) stave.

pozdĺž aktuálne odhadovaného MEPu. Objektová funkcia sa minimalizuje s ohľadom na prechodové obrazy systému $\vec{R}_1, \vec{R}_2, ..., \vec{R}_{P-1}$ pomocou nelineárneho optimaliza-



Obr. A.2: Na obrázku je znázornená začiatočná a konečná konfigurácia NEB metódy (získané pomocou 16 obrazov systému). Uvažujeme rovnaký testovací problém ako na obr. (A.1). Lineárna interpolácia medzi začiatočným a koncovým bodom je zobrazená pomocou čiarkovanej krivky. Menšie kruhy predstavujú začiatočné konfigurácie pre vytvorenie obrazov pomocou elastickej väzby. Väčšie kruhy ležiace blízko MEPu označujú obrazy systému vzniknuté optimalizáciou. Obrázok je prevzatý z [42].

čného algoritmu. Tento algoritmus [44] bol aplikovaný na prechody v rôznych biologických systémoch. Poskytuje dobrý odhad polohy sedlového bodu, no ako poznamenávajú autori, nekonverguje ku MEPu a nedáva dobrý odhad energie sedlového bodu. Väčšinou sa výsledky získané pomocou tohto algoritmu spresňujú pomocou Newton-Raphsonovej metódy, v ktorej sú potrebné druhé derivácie potenciálu, alebo pomocou iteratívnej metódy založenej iba na prvých deriváciách potenciálu [45].

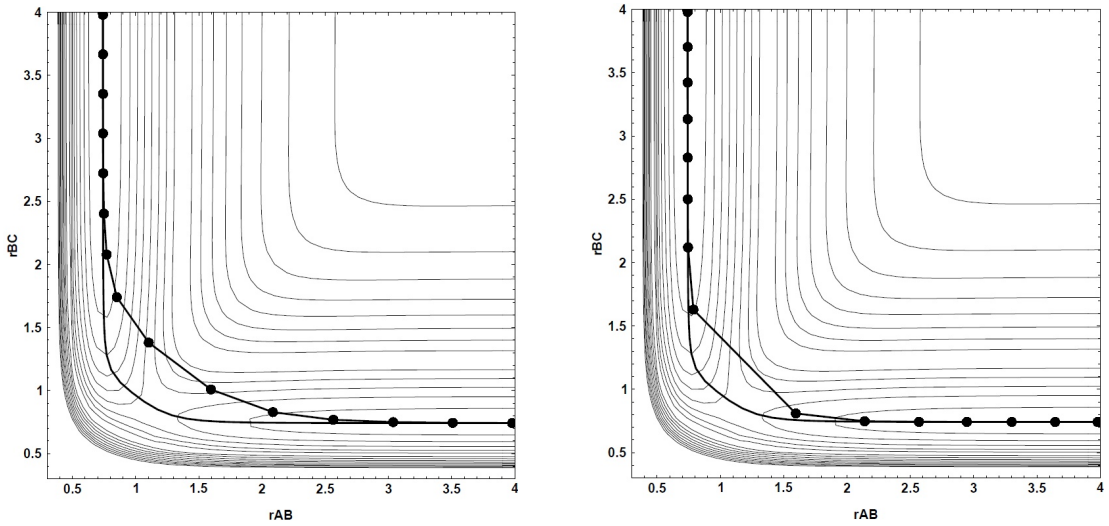
Nedostatky PEB metódy, v ktorej objektová funkcia je definovaná pomocou rovnice (A.1), sú znázornené na obr. (A.3), ktorý zobrazuje výsledky pre LEPS potenciál. V PEB metóde sila pôsobiaca na obraz systému i je daná ako [42]

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} V(\vec{R}_i) + \vec{F}_i^s, \tag{A.4}$$

kde

$$\vec{F}_i^s \equiv k_{i+1}(\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i) - k_i(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}). \tag{A.5}$$

Obr. (A.3a) zobrazuje výsledky výpočtu pre tuhosť pružiny $k = 1.0$. V tomto prípade je elastická väzba veľmi silná, takže získaná energetická cesta minie oblasť sedlového



(a): $k = 1.0$ **(b):** $k = 0.1$

Obr. A.3: Vrstevnicový graf povrchu potenciálnej energie pre jednoduchý testovací problém, ktorý popisuje reakciu troch atómov: atóm B môže vytvoriť chemickú väzbu s jedným z dvoch pohybujúcich sa atómov A a C. Horizontálna os zobrazuje vzdialenosť $A - B$, vertikálna os vzdialenosť $B - C$ Pomocou plnej čiary je znázornený MEP získaný pomocou NEB metódy. Čiara spájajúca jednotlivé body zobrazuje energetickú cestu získanú pomocou PEB metódy. Obrázok je prevzatý z [42].

bodu (dochádza tu ku nadhodnoteniu energie sedlového bodu). Obr. (A.3b) zobrazuje výsledok pre menšiu tuhosť pružiny $k = 0.1$. V tomto prípade je energetická cesta bližšie ku oblasti sedlového bodu. No na druhej strane tu dochádza ku zosúvaniu jednotlivých obrazov systému z oblasti bariér smerom ku minimám v koncových bodoch - tým sa redukuje rozlíšiteľnosť získanej energetickej cesty v oblasti sedlového bodu.

A.3 NEB metóda

Problém s míňaním oblasti sedlového bodu pri PEB metóde vychádza zo zložky elastickej sily kolmej k energetickej ceste, a to vedie ku posunu jednotlivých obrazov systému od MEPu. Problém s posúvaním obrazov systému vyplýva zo zložky skutočnej sily $\vec{\nabla}V(R_i)$ v smere energetickej cesty. Vzdialenosť medzi jednotlivými obrazmi je rôzna, a tak elastická sila môže vyvážiť paralelnú zložku skutočnej potenciálovej sily.

V NEB metóde (angl. *nudged elastic band method*) sa minimalizácia elastickej väzby prevádza prostredníctvom projekcie paralelnej zložky elastickej sily a kolmej zložky skutočnej sily. Potom sila pôsobiaca na obraz i má tvar [42]

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i) \mid_\perp + \vec{F}_i^s \cdot \hat{\tau}_\parallel \hat{\tau}_\parallel, \tag{A.6}$$

kde $\hat{\tau}_{\parallel}$ je jednotkový dotyčnicový vektor ku energetickej ceste a $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)\ |_{\perp} = \vec{\nabla}V(\vec{R}_i) - \vec{\nabla}V(\vec{R}_i)\cdot\hat{\tau}_{\parallel}\hat{\tau}_{\parallel}$. Projekcia kolmej zložky $\vec{\nabla}V$ a paralelnej zložky elastickej sily sa označuje ako „postrčenie“ (angl. „*nudging*“). Tieto projekcie síl oddeľujú dynamiku hľadania energetickej cesty od konkrétneho rozdelenia obrazov systému, ktoré je zvolené v diskrétnej reprezentácii energetickej cesty. Elastická sila potom neinterferuje s relaxáciou obrazov systému kolmou ku energetickej ceste a zrelaxovaná konfigurácia obrazov systému spĺňa podmienku $\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)\ |_{\perp}$, t.j. obrazy systému ležia na MEPe. Navyše, keďže elastická sila ovplyvňuje iba rozdelenie obrazov systému na energetickej ceste, tak tuhosť pružiny k, ktorá reprezentuje elastickú väzbu medzi jednotlivými obrazmi systému, môže byť ľubovoľná. Oddelenie relaxácie a diskrétnej reprezentácie energetickej cesty je nutné na zaistenie konvergencie ku MEPu.

NEB metóda má niekoľko žiaducich vlastností:

1. konverguje ku MEPu; keď v uvažovanom reťazci je zahrnutý dostatočný počet obrazov systému, tak poskytuje dostatočnú rozlíšiteľnosť pri diskrétnej reprezentácii energetickej cesty,
2. vyžaduje iba výpočet interakčnej energie a prvej derivácie energie podľa súradníc,
3. konvergencia k MEPu je oddelená od diskrétnej reprezentácie energetickej cesty.

DODATOK B

Príklady použitia off-lattice Monte Carlo simulácií

Pri použití off-lattice KMC sa obvykle uvažuje kompromis medzi presnou reprezentáciou fyzikálnych procesov a výpočtovou náročnosťou simulácií. Jónsson a kol. [46] aplikovali metódu off-lattice KMC s použitím teórie prechodových stavov (angl. *transition state theory* - TST) na odhad pravdepodobnosti prechodu medzi lokálnymi minimami energetického povrchu v n-časticovom konfiguračnom priestore. Ďalej nerobili žiadne predpoklady na približnú lokalizáciu sedlových bodov oddeľujúcich dve energetické minimá. To predstavuje počítačovo najnáročnejšiu verziu off-lattice KMC, v ktorom sú potrebné náhodné začiatočné odhady na lokalizáciu bodov prechodu.

B.1 Simulácie difúzie nečistôt v nanostrunách

Simulácie difúzie nečistôt v nanostrunách[1] v [47] sa zakladajú na simuláciách uvedených v práci [48], v ktorých sa algoritmus off-latiice KMC používa na simulácie heteroepitaxného rastu vrstiev adsorbátu. Jednotlivé body prechodu hľadali pomocou aproximácie „zmrazeného“ kryštálu, t.j. pohybuje sa jediným atómom v konfiguračnom priestore, a tak sa hľadajú približné polohy sedlových bodov. Táto metóda

[1] *Nanostruny* sú nanoštruktúry s priemerom rádovo niekoľko nanometrov (10^{-9} m). Existuje viacero typov nanostrún: kovy (napr. Ni. Pt, Au), polovodiče (napr. Si, InP, GaN), izolanty (napr. SiO_2, TiO_2).

bola v [48] použitá na simulácie povrchovej difúzie počas (1+1)-dimenzionálneho epitaxného rastu. Takéto simulácie sú značne rýchlejšie v porovnaní s metódou použitou v [46], no aj tak sa stále nepribližujú rýchlosti simulácií, ktoré sú založené na pevných pozíciách atómov v kryštálovej mriežke.

Guo a kol. v [47] skúmali off-lattice KMC metódu založenú na poznaní približných polôh sedlových bodov - to umožňuje použitie tejto metódy v troch dimenziách pre niekoľko stoviek častíc. V tejto aproximácii môžeme sedlové body efektívne počítať v aproximácií „zmrazeného“ kryštálu, a tak najväčšiu časť počítačového času zaberá relaxácia kryštálu medzi jednotlivými udalosťami prechodu.

B.1.1 Popis metódy

Celková potenciálna energia je modelovaná pomocou klasických empirických potenciálov ako napr. Lennard-Jonesov potenciál [28]

$$U = \sum_{ij} U_{ij} = 4E_a \left[\left(\frac{\sigma_a}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_a}{r_{ij}} \right)^{6} \right], \tag{B.1}$$

kde E_a predstavuje hĺbku potenciálovej jamy, v ktorej sa v rovnovážnom stave usadí častica, σ_a reprezentuje rovnovážnu vzdialenosť medzi uvažovanými časticami a r_{ij} je vzdialenosť medzi časticami i a j. V simuláciách v [47] sa používajú bezrozmerné jednotky. Vzdialenosť medzi časticami škálujeme v jednotkách σ, konkrétne: $\sigma_a^* = 1$, no kvôli zjednodušeniu sa vynecháva označenie pomocou hviezdičky. Pre hĺbku potenciálovej jamy sa uvažuje hodnota $E_a = 0.15$ eV.

Funkcie potenciálnej energie obsahujú obrovské množstvo lokálnych miním v $3N$-dimenzionálnom konfiguračnom priestore pozostávajúcom z vektorov reprezentujúcich polohu častíc $\mathbf{x}_i \in \mathbb{R}^3$. Tieto lokálne minimá slúžia ako prechodné miesta pre častice v aproximácii nulovej teploty, všeobecnejšie sú to približné polohy mís príťažlivosti (angl. *basins of attraction*) pre polohy častíc pri nízkych teplotách v materiáloch v pevnej fáze. Pravdepodobnosť prechodu z jedného lokálneho minima do susedného lokálneho minima v konfiguračnom priestore súvisí s energetickou bariérou, ktorú je potrebné prekonať pri prechádzaní sedlových bodov oddeľujúcich dve lokálne minimá.

V materiáloch v pevnej fáze so zrnovou štruktúrou, dislokáciami a nepravidelnou štruktúrou povrchu existuje neurčený počet takýchto sedlových bodov súvisiacich s daným lokálnym minimom. Tieto sedlové body ležia v $3N$-dimenzionálnom konfiguračnom priestore. V takomto prípade sa používa aproximácia „zmrazeného“ kryštálu [48], t.j. profil potenciálnej energie pre sedlové body sa skúma tak, že v danom čase pohybujeme len jediným atómom. Ďalšie zlepšenie počítačového výkonu sa dosiahne zavedením *cut-off* dĺžky σ_c, t.j. pre $r_{ij} > \sigma_c$ neuvažujeme príspevok U_{ij} ku celkovej potenciálnej energii (B.1). Väčšinou sa za σ_c berie trojnásobok rovnovážnej vzdialenosti medzi časticami.

Použitím týchto aproximácií sa metóda off-lattice KMC redukuje na kombináciu optimalizácie a štandardného BKL algoritmu pre KMC [14]. Z pohľadu optimalizácie je potrebné vyriešiť dva základne problémy:

1. relaxácia materiálu do lokálneho minima potenciálnej energie,
2. výpočet energetických bariér pre všetky možné prechody.

Relaxácia do lokálneho minima potenciálnej energie

Kvôli objasneniu vnútorného napätia a ďalších elastických efektov sa po každej udalosti prechodu musí prevádzať relaxácia materiálu do jeho lokálneho minima potenciálnej energie. V [47] sa na relaxáciu využíva rozloženie konfiguračného priestoru do trojdimenzionálnych podpriestorov a iteratívne riešenie problému minimalizácie potenciálnej energie jednej častice v danom čase pomocou Newtonovej metódy. Takéto priblíženie v istom zmysle pripúšťa to, že evolúcia daného systému je ovládaná pomocou interakcie medzi jednotlivými susedmi. Relaxácia je pre počítač veľmi náročnou úlohou s obmedzenou realizovateľnosťou, dá sa urýchliť pomocou nasledujúcich krokov:

- čiastočná relaxácia systému,
- zmiernenie tolerancie konvergenčného kritéria,
- zameranie relaxačného algoritmu na podmnožinu častíc obklopujúcich uvažovanú časticu.

Najprv je potrebné vypočítať gradient potenciálu v každom podpriestore, aby sme mohli implementovať štandardnú Newtonovu metódu v troch dimenziách [47]

$$\mathbf{g} = -\nabla_3 U(\mathbf{x}_i), \tag{B.2}$$

kde $\mathbf{x}_i$ je polohový vektor častice i. Ďalej je potrebné vypočítať Hessovu maticu[2]

$$\mathbf{H}(\mathbf{x_i}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 U}{\partial^2 y} & \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 U}{\partial^2 z} \end{pmatrix}_{\mathbf{x}_i}, \tag{B.3}$$

a tak nasledovne určíme Newtonov krok $\Delta\mathbf{x}_i$, ktorý je daný riešením rovnice

$$\mathbf{H}(\mathbf{x}_i)\Delta\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_i. \tag{B.4}$$

[2] *Hessova matica* je v matematike predstavovaná štvorcovou maticou druhých parciálnych derivácií skalárnej funkcie.

V Newtonovej metóde sa uplatňuje kritérium absolútnej aj relatívnej konvergencie. Kritérium absolútnej konvergencie je definované ako norma gradientu potenciálu (B.2)

$$|\nabla_3 U(\mathbf{x}_i)| < \varepsilon_1, \tag{B.5}$$

kritérium relatívnej konvergencie je definované ako norma zmeny polohového vektoru $\mathbf{x}_i$

$$\left|\mathbf{x}_i^{n+1} - \mathbf{x}_i^n\right| < \varepsilon_2. \tag{B.6}$$

Aby bola dosiahnutá relaxácia celého systému, je potrebné každú časticu systému niekoľkokrát znovu navštíviť. Konkrétne, v [47] sa ako kritérium absolútnej konvergencie využíva maximum normy gradientu potenciálu (B.5)

$$\max_i |\nabla_3 U(\mathbf{x}_i)| < \varepsilon_3, \tag{B.7}$$

a ako kritérium relatívnej konvergencie maximum normy zmeny polohového vektoru (B.6)

$$\max_i \left|\mathbf{x}_i^{n+1} - \mathbf{x}_i^n\right| < \varepsilon_4. \tag{B.8}$$

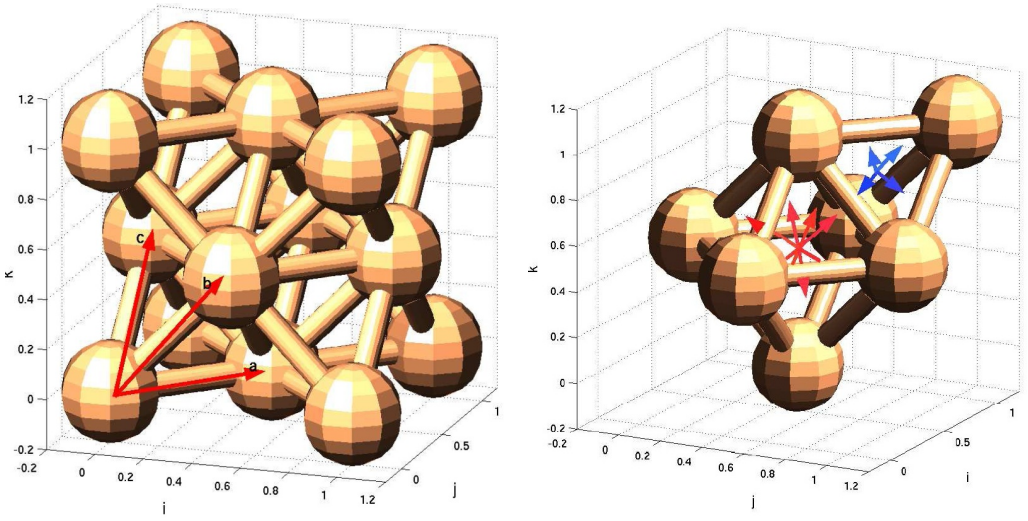
Výpočet energetických bariér

Energetické bariéry je potrebné počítať pre každú možnú udalosť prechodu. V aproximácii „zmrazeného“ kryštálu je potrebné nájsť susedné sedlové body (opäť s použitím Newtonovej metódy popísanej v B.1.1). Konkrétne: hľadajú sa body, v ktorých je nulový gradient potenciálu (B.2) a kontroluje sa, či to skutočne konverguje ku sedlovým bodom. Takéto overenie je založené na porovnaní vlastných hodnôt Hessovej matice (B.3): ak jedna vlastná hodnota je záporná a ďalšie dve sú kladné, tak bol nájdený sedlový bod; existujú aj pseudo-sedlové body, no tie sa netýkajú bodov prechodu.

Zo získanej energetickej bariéry pre susedné sedlové body sa dá vypočítať pomocou harmonickej TST teórie (viď [49]) pravdepodobnosť n-tej možnej udalosti prechodu

$$R_n(\Delta U, T) = k_0 \exp(-\Delta U), \tag{B.9}$$

kde ΔU predstavuje bezrozmernú energetickú bariéru medzi stavom prechodu a väzbovým stavom. Na výber jednej konkrétnej udalosti zo všetkých možných sa využíva štandardný BKL algoritmus (viď [14]), v ktorom sa počíta celková pravdepodobnosť prechodu $Q_N = \sum_{n=1}^{N} R_n$. Konkrétna udalosť prechodu sa vyberá zo zoznamu jednotlivých udalostí podľa podmienky $r < Q_n$, kde r je náhodné číslo z intervalu $\langle 0, Q_n)$. Následne je zrealizovaná vybraná udalosť a prevedie sa relaxácia kryštálu. Časový interval medzi takýmito dvoma udalosťami prechodu je zvolený podľa Poissonovej distribúcie $\Delta t = -\log(u)/Q_N$, kde $u \in \langle 0, 1)$ je náhodné číslo s rovnomernou distribúciou.



(a): FCC základná bunka

(b): Dekompozícia FCC základnej bunky

Obr. B.1: FCC mriežková bunka zložená z jednej osemstennej časti a ôsmych štvorstenných častí. Obrázok je prevzatý z [47].

B.1.2 Difúzia nečistôt v FCC nanostrune

Algoritmus popísaný v B.1.1 sa dá použiť napr. na popis difúzie nečistôt v FCC nanostrunách. Na obr. (B.1a) je zobrazená FCC základná bunka, ktorá môže byť rozložená na jednu osemstennú časť a na štyri štvorstenné časti, viď obr. (B.1b). Ak odpudivá interakcia medzi časticami nečistoty a mriežkovými časticami je zvolená vhodne, tak častice nečistoty obsadia lokálne minimá potenciálnej energie v centrách spomínaných štvorstenov, tak ako je to zobrazené na obr. (B.1b). Na generovanie počiatočných odhadov hodnôt pre lokálne minimá a sedlové body v mriežke s vnútorným napätím sa používa ideálna FCC mriežka.

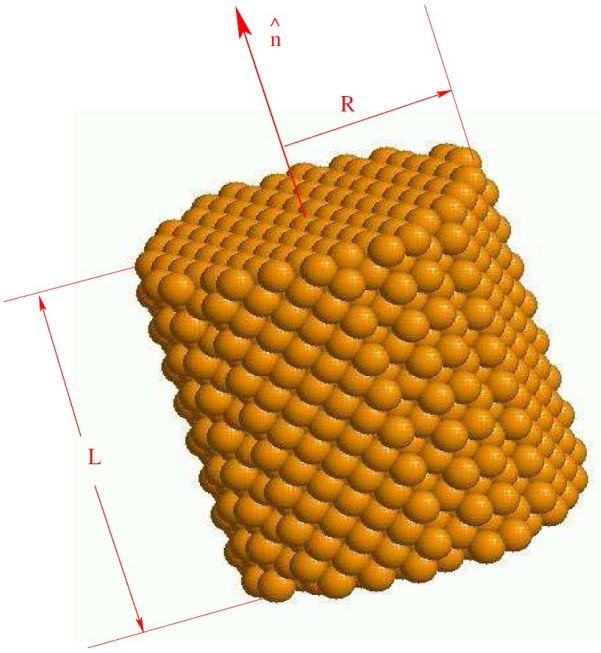
Ideálna FCC mriežka môže byť definovaná pomocou celočíselnej kombinácie troch nasledujúcich základných vektorov

$$\mathbf{a} = \frac{\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{j}}}{\sqrt{2}} \times a_e, \tag{B.10}$$

$$\mathbf{b} = \frac{\hat{\mathbf{i}} + \hat{\mathbf{k}}}{\sqrt{2}} \times a_e, \tag{B.11}$$

$$\mathbf{c} = \frac{\hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{j}}}{\sqrt{2}} \times a_e, \tag{B.12}$$

kde $a_e = \sqrt[6]{2}\sigma$ je rovnovážna vzdialenosť medzi dvoma atómami v izolovanom prostredí. Mriežkový vektor je definovaný ako $\mathbf{v} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$. Geometriu nanostruny môžeme definovať orientovaním jej osi paralelne k jednotkovému vektoru $\mathbf{n}$,



Obr. B.2: FCC nanostruna s jej osou paralelnou k jednotkovému vektoru **n**, ktorý je kolmý ku priečnemu rezu nanostrunou. Obrázok je prevzatý z [47].

ktorý je kolmý ku priečnemu rezu nanostrunou, viď obr. (B.2). Mriežkový vektor v spĺňa nasledujúce relácie

$$|\mathbf{v}\cdot\hat{\mathbf{n}}| \leq L, \tag{B.13}$$

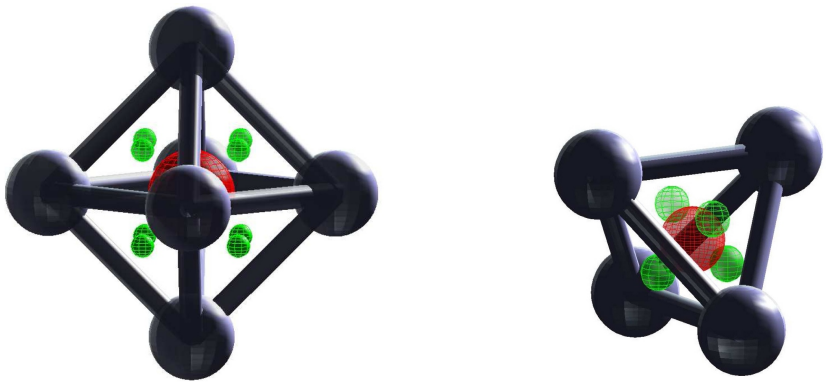
$$|\mathbf{v} - (\mathbf{v}\cdot\hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}}| \leq R, \tag{B.14}$$

kde L je dĺžka nanostruny a R je polomer nanostruny.

Každé energetické minimum má množstvo sedlových bodov, ktoré s ním súvisia. Na obr. (B.3a) a (B.3b) je zobrazený osemsten (O) a štvorsten (T) s časticou nečistoty v ich stredoch. Malé sféry v strede každej steny reprezentujú susedné sedlové body, väčšie sféry reprezentujú lokálne minimá, t.j. pre každý osemsten existuje osem sedlových bodov a podobne pre každý štvorsten štyri sedlové body. Hľadanie polohy sedlových bodov v uvažovanom systéme je založené na počiatočných odhadoch, ktoré sa opierajú o ich ideálnu štruktúru. Napr. pre časticu na O-mieste má počiatočný odhad polohy sedlového bodu tvar

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_{eq} + d_O \times \mathbf{e}_i^O, \qquad i \in \{1, 2, \ldots, 8\}, \tag{B.15}$$

kde $\mathbf{x}_{eq} \in \mathbb{R}^3$ je poloha lokálneho minima, d_O označuje vzdialenosť medzi lokálnym minimom a sedlovým bodom a $\mathbf{e}_i$ je množina ôsmych jednotkových vektorov mieria-



(a): osemsten **(b):** štvorsten

Obr. B.3: Ilustrácia lokálnych miním a zodpovedajúcich sedlových bodov. Malé sféry v strede každej plochy reprezentujú susedné sedlové body, väčšie sféry reprezentujú lokálne minimá. Obrázok je prevzatý z [47].

cich v smere počiatočných odhadov

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_4 \\ \mathbf{e}_5 \\ \mathbf{e}_6 \\ \mathbf{e}_7 \\ \mathbf{e}_8 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}. \tag{B.16}$$

Vzdialenosť d_O môžeme v súlade s geometriou osemstenu vyjadriť pomocou členov a_e

$$d_O = \frac{\sqrt{6}a_e}{6}. \tag{B.17}$$

Pre T-miesta platia nasledujúce odhady polohy sedlových bodov

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_{eq} + d_T \times \mathbf{e}_{ij}^T, \qquad i \in \{1, 2, \ldots, 8\} \qquad j \in \{1, 2, 3, 4\}, \tag{B.18}$$

kde d_T je vzdialenosť medzi lokálnym minimom a sedlovým bodom

$$d_T = \frac{\left(5\sqrt{6} - 3\sqrt{10}\right) a_e}{15}. \tag{B.19}$$

Z usporiadania na obr. (B.1b) vyplýva, že O-miesto susedí s ôsmymi T-miestami. Množinu jednotkových vektorov $\mathbf{e}_{ij} \in \mathbb{R}^3$ môžeme vyjadriť pomocou vektorov $\{\mathbf{e}_i\}$. V tomto prípade je každý vektor $\mathbf{e}_{ij}$ indexovaný prostredníctvom ôsmych možných

orientácií štvorstenu a štyroch plôch každého štvorstenu, t.j. pre i-tú orientáciu a j-tú plochu platí

$$\begin{pmatrix} \mathbf{e}_{11} & \mathbf{e}_{12} & \mathbf{e}_{13} & \mathbf{e}_{14} \\ \mathbf{e}_{21} & \mathbf{e}_{22} & \mathbf{e}_{23} & \mathbf{e}_{24} \\ \mathbf{e}_{31} & \mathbf{e}_{32} & \mathbf{e}_{33} & \mathbf{e}_{34} \\ \mathbf{e}_{41} & \mathbf{e}_{42} & \mathbf{e}_{43} & \mathbf{e}_{44} \\ \mathbf{e}_{51} & \mathbf{e}_{52} & \mathbf{e}_{53} & \mathbf{e}_{54} \\ \mathbf{e}_{61} & \mathbf{e}_{62} & \mathbf{e}_{63} & \mathbf{e}_{64} \\ \mathbf{e}_{71} & \mathbf{e}_{72} & \mathbf{e}_{73} & \mathbf{e}_{74} \\ \mathbf{e}_{81} & \mathbf{e}_{82} & \mathbf{e}_{83} & \mathbf{e}_{84} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{e}_{3} & \mathbf{e}_{4} & \mathbf{e}_{5} & \mathbf{e}_{6} \\ \mathbf{e}_{3} & \mathbf{e}_{4} & \mathbf{e}_{5} & \mathbf{e}_{6} \\ \mathbf{e}_{1} & \mathbf{e}_{2} & \mathbf{e}_{7} & \mathbf{e}_{8} \\ \mathbf{e}_{1} & \mathbf{e}_{2} & \mathbf{e}_{7} & \mathbf{e}_{8} \\ \mathbf{e}_{1} & \mathbf{e}_{2} & \mathbf{e}_{7} & \mathbf{e}_{8} \\ \mathbf{e}_{1} & \mathbf{e}_{2} & \mathbf{e}_{7} & \mathbf{e}_{8} \\ \mathbf{e}_{3} & \mathbf{e}_{4} & \mathbf{e}_{5} & \mathbf{e}_{6} \\ \mathbf{e}_{3} & \mathbf{e}_{4} & \mathbf{e}_{5} & \mathbf{e}_{6} \end{pmatrix}. \tag{B.20}$$

V tomto prípade sú steny štvorstenu označené tak, že každý riadok v matici na pravej strane sa opakuje štyrikrát.

Platnosť predchádzajúcich odhadov je podmienená:

1. relatívne slabou interakciou medzi časticami nečistoty a časticami základného kryštálu, t.j. ak platia predchádzajúce odhady, tak FCC štruktúra zostane neporušená,

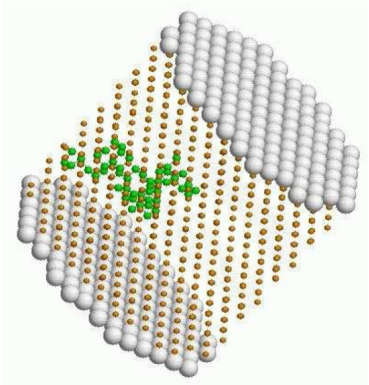
2. rovnovážna vzdialenosť medzi časticami nečistoty a časticami základnej mriežky musí byť väčšia ako vzdialenosť medzi stredovými bodmi O-miest resp. T-miest a stredmi ich príslušných stien.

Ak druhá podmienka nie je splnená, dostaneme odlišnú štruktúru lokálnych miním pre polohy častíc nečistoty. V [47] sa interakcia medzi časticami nečistoty a časticami základnej mriežky modeluje s použitím Lennard-Jonesovho potenciálu (B.1) s rozdielnymi materiálovými parametrami: $E_b = 0.1\text{eV}$ a $\sigma_b = 0.4\sigma_a$. Interakcia medzi časticami nanostruny a časticami nečistoty je definovaná ako $E_{ab} = \sqrt{E_a E_b}$ a $\sigma_{ab} = (\sigma_a + \sigma_b)/2$.

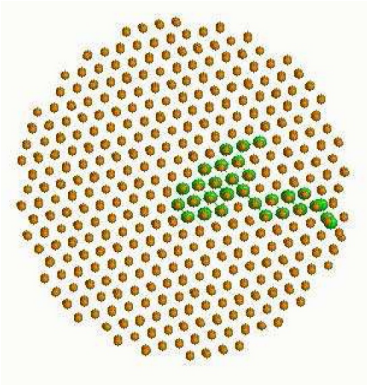
Difúziu častíc nečistoty v nanostrune s vnútorným napätím môžeme previesť tak, že najprv rovnomerne natiahneme alebo stlačíme nanostrunu (pomocou transformácie axiálnej osi $z \to (1 + \varepsilon)z$) a potom zrelaxujeme transformovanú konfiguráciu do lokálneho minima.

B.1.3 Výsledky simulácií difúzie nečistôt

Na obr. (B.4a) a (B.4b) je zobrazený príklad dráhy (trajektória od stredového bodu ku hranici nanostruny) jednej častice nečistoty počas difúzie v nanostrune so statickým vnútorným napätím. Uvažovaná častica nečistoty striedavo difunduje cez susedné O- a T-miesta. Väzbová energia v T-miestach je väčšia ako v O-miestach, t.j.



(a): dráha častice nečistoty počas difúzie



(b): pohľad zhora na dráhu nečistoty počas difúzie

Obr. B.4: Príklad dráhy jednej častice nečistoty počas difúzie v nanostrune. Obrázok je prevzatý z [47].

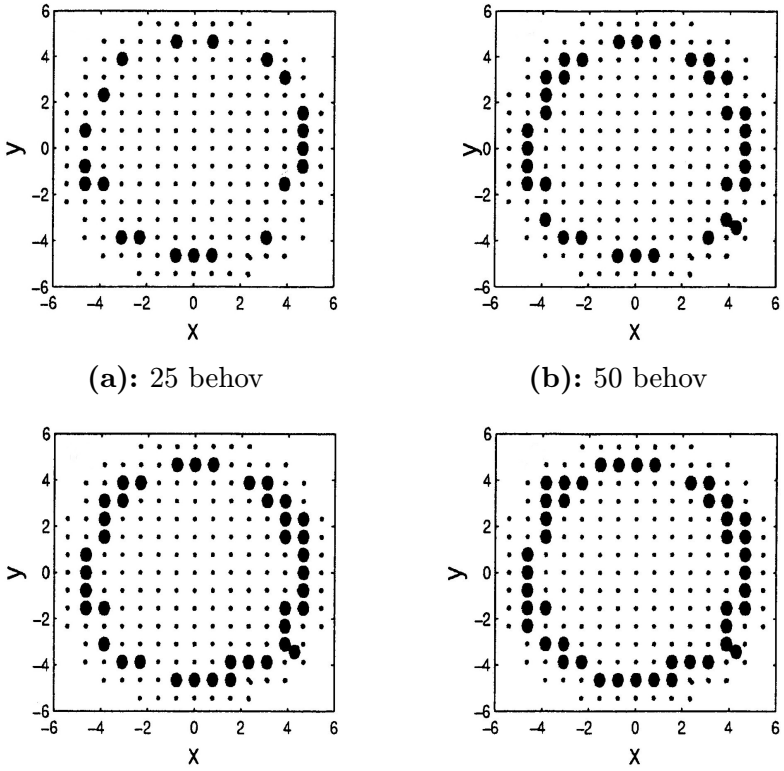
častice nečistoty sa prednostne viažu v O-miestach, v priemere časový interval strávený v týchto miestach je oveľa dlhší ako v T-miestach. Je to v súlade s existujúcou teóriou [50].

Častica nečistoty sa na začiatku nachádza v strede nanostruny. V dôsledku štatistickej povahy difúzie nečistôt môže uvažovaná častica difundovať v rozmanitých smeroch. Obr. (B.5) zobrazuje, že simulácie popísané v B.1.1 neovplyvňujú smer difúzie častíc nečistoty. Keď častica dosiahne hranicu nanostruny, tak predpokladáme, že sa odparí a začína nový nezávislý proces. Na obr. (B.5) sú štyri pohľadu zhora na nanostrunu so štyrmi rôznymi počtami nezávislých behov. Rovina pohľadu zhora je kolmá na axiálnu os nanostruny. So zväčšujúcim sa počtom nezávislých behov sa častice nečistoty rovnomernejšie rozdeľujú na okraji nanostruny.

Obr. (B.6) zobrazuje simuláciu viacerých častíc nečistoty difundujúcich súčasne. Na začiatku sú tieto častice náhodne rozmiestnené v O-miestach. V prípade, keď susedné O- a T-miesta sú obsadené, tak počet sedlových bodov je menší ako osem pre O-miesto a menší ako štyri pre T-miesto. Obr. (B.6a)-(B.6b) zobrazujú pohľad zo strany a zhora na konečné pozície pre simuláciu s viacerými časticami nečistoty.

Z jednotlivých simulácií v [47] vyplývajú nasledujúce závery:

- zanedbanie distorzie kryštálu v okolí preskakujúceho atómu vedie k oveľa väčším energetickým bariéram v prípade intersticiálnej difúzie,
- energetické bariéry vnútri rovnomerne natiahnutého nanovlákna sú relatívne rovnaké, a teda keď opravíme hodnotu energetickej bariéry pridaním konštanty, môžeme opäť použiť metódu „zmrazeného“ kryštálu,
- pravdepodobnosť preskoku jedného atómu nie je rovnako pozmenená makroskopickým napätím. Napr. natiahnutie struny pozdĺž smeru (100) rovnako zníži



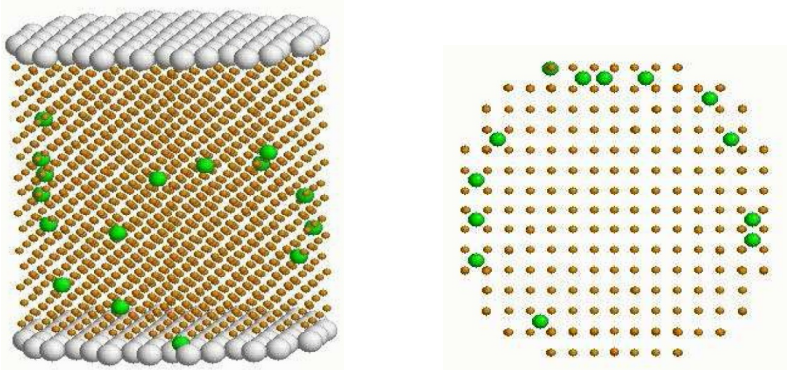
(a): 25 behov **(b):** 50 behov

(c): 75 behov **(d):** 100 behov

Obr. B.5: Rozloženie konečných polôh jednej častice nečistoty. Každý obrázok predstavuje pohľad zhora na nanostrunu; väčšie bodky môžu reprezentovať viac ako jednu časticu nečistoty. Na začiatku je medzera medzi časticami nečistoty, no so zväčšujúcim sa počtom behov má tendenciu vymiznúť. Počty behov: (a) 25, (b) 50, (c) 75 a (d) 100. Obrázok je prevzatý z [47].

energetickú bariéru pre každý z ôsmych možných smerov definovaných v (B.16). Natiahnutie struny pozdĺž smeru (111) vedie k zvýšeniu energetickej bariéry pre smer $\mathbf{e}_1$ a zníženiu energetickej bariéry pre smer $\mathbf{e}_2$. V prípade natiahnutia pozdĺž smeru (110) sa energetické bariéry zvýšia pre smer $\mathbf{e}_5$, no pre smer $\mathbf{e}_1$ sa nepozorujú takmer žiadne zmeny. Hodnoty energetických bariér v závislosti na makroskopickom tlaku sa menia podobne pre O- aj T-miesta.

Tieto výsledky naznačujú možnosť použitia hybridných simulácií, ktoré kombinujú metódu KMC založenú na kryštálovej mriežke vo vnútri kryštálu a metódu off-lattice KMC blízko povrchu kryštálu.



(a): bočný pohľad **(b):** pohľad zhora

Obr. B.6: Konečné pozície častíc nečistoty po difúzii v nanostune. Obrázok je prevzatý z [47].

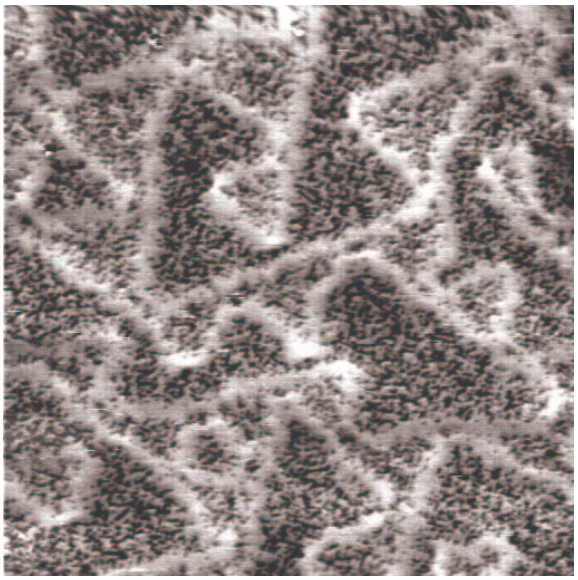
DODATOK C

Fázový diagram

Súčasné experimenty ukazujú, že objemovo nemiešateľné kovy ako napr. Ag/Cu [51] (viď obr. (C.1)), Ag/Co [52], Au/Ni [53, 54], Co/Ag [55] a Fe/Ag [55] môžu vytvárať zliatiny, ak sú uložené ako tenký film na substrát. V týchto príkladoch substrát prenáša elastický misfit medzi adatómami a to vedie ku rovnováhe medzi elastickými a chemickými interakciami. Vďaka konkurencii medzi elastickými a chemickými efektmi sa môže sformovať množstvo rôznorodých morfológií. Experimentálne získané morfológie zahŕňajú pseudomorfické domény a pásové štruktúry [52, 53, 55], formovanie dislokácií [56], koexistenciu dislokácií s pseudomorfickými štruktúrami [51, 52] a fázovú separáciu bez tvorby povrchovej zliatiny [56, 57].

C.1 Dvojzložkový Frenkel-Kontorowa model

Formovanie povrchových zliatin sa dá študovať pomocou diskrétneho dvojzložkového Frenkel-Kontorowa modelu. Význam tohto priblíženia spočíva v tom, že prirodzene zahŕňa formovanie dislokácií. V [58] sa využíva Frenkel-Kontorowa model na štúdium jednorozmerného reťazca z dvoch typov atómov (A a B) uloženého na povrchu pevného substrátu. Každý atóm interaguje s dvoma najbližšími susedmi pomocou harmonického potenciálu a takisto so substrátom pomocou kosínového interakčného potenciálu. V tomto modeli sa uvažuje aj dodatočná energia E_{AB}, ktorá vyjadruje miešanie atómov typu A a B. Celková energia uvažovaného systému môže byť zapí-



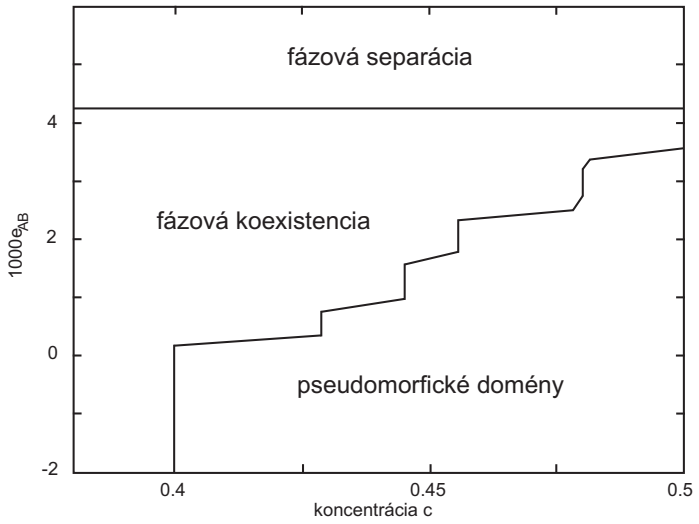
Obr. C.1: STM obrázok Ag/Cu monovrstvy uloženej na Ru(0001) substráte s atómovým pomerom $X_{Cu}/X_{Ag} = 0.42$ [51]. Svetlé oblasti predstavujú atómy striebra formujúce sieť dislokácií. Tieto dislokácie oddeľujú pseudomorfické domény od fázy zliatiny Ag/Cu. Obrázok je prevzatý z [58].

saná v nasledujúcom tvare [58]

$$E = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} K (x_{i+1} - x_i - a_i)^2 + \frac{1}{2} V \left(1 - \cos \frac{2\pi}{b} x_i \right) + E_{AB} \delta_{Ai} \delta_{B(i+1)} \right\}, \qquad \text{(C.1)}$$

kde b je mriežková konštanta substrátu, a_{AA}, a_{BB} a a_{AB} sú rovnovážne vzdialenosti pre väzby AA, BB a AB. Kvôli zjednodušeniu sa predpokladá, že susedné atómy interagujú prostredníctvom rovnakého harmonického potenciálu popísaného jednou tuhosťou K. Interakcia so substrátom je popísaná pomocou kosínového potenciálu s amplitúdou V. Väzbové vzdialenosti sú zvolené nasledujúcim spôsobom: $a_{AA}/b = 1 + \varepsilon$, $a_{AB} = b$, $a_{BB}/b = 1 - \varepsilon$. V jednotlivých Monte Carlo simuláciách sa používajú škálované veličiny: energia $E \to e = E/Kb^2$, potenciál substrátu $V \to v = V/Kb^2$ a energia miešania $E_{AB} \to e_{AB} = E_{AB}/Kb^2$. Takže uvažovaný model má štyri parametre: podiel atómov typu A $c = N_A/(N_A + N_B)$, misfit mriežky ε, potenciál substrátu v a chemickú interakčnú energiu e_{AB}, kde N_A resp. N_B označujú počet atómov typu A resp. B v uvažovanom systéme. V simuláciách v [58] sa používajú nasledujúce pevné hodnoty: $v = 0.002$ a $\varepsilon = 0.0075$.

Študovaním morfológií dvojzložkového Frenkel-Kontorowa modelu pri nulovej teplote sa dá zostrojiť fázový diagram v závislosti na dvoch voľných parametroch uvažovaného modelu: podiel častíc c a energia miešania e_{AB}. V [58] sa uvažuje symetrický misfit ε a kvadratická závislosť zodpovedajúcej elastickej interakcie v hamiltoniáne (C.1), takže fázový diagram je symetrický okolo koncentrácie $c = 0.5$. A teda na zostavenie fázového diagramu stačí študovať oblasť $0 \leq c \leq 0.5$, t.j. oblasť, v ktorej prevládajú častice typu B. Pri uvažovaných podmienkach dostaneme



Obr. C.2: Fázový diagram pre dvojzložkový Frenkel-Kontorowa model v jednej dimenzii pri nulovej teplote zostrojený v závislosti na podiele častíc c a energii miešania e_{AB}. V uvažovanom systéme existujú tri fázy: (i) fázová separácia - netvorí sa povrchová zliatina; (ii) fázová koexistencia - dislokácie existujú súčasne s pseudomorfickými doménami; (iii) pseudomorfické domény. Obrázok je prevzatý z [58].

(c, e_{AB}) fázový diagram, ktorý je zobrazený na obr. (C.2). V uvažovanom systéme existujú tri rozdielne morfológie:

- *fázová separácia*: v prípade veľmi veľkých hodnôt odpudivej sily miešania e_{AB} je energeticky nevýhodné vytvárať $A-B$ väzby, a tak atómy typu A a B sa fázovo separujú v danom systéme, vytvárajú dva polovičné reťazce. Obidva polovičné reťazce zodpovedajú jednozložkovému Frenkel-Kontorowa systému.

- *fázová koexistencia*: pre nie príliš veľké hodnoty e_{AB} v danom systéme je fázová koexistencia medzi striedajúcimi sa preudomorfickými doménami častíc typu A a B a dislokáciami vzniknutými v dôsledku prevahy častíc typu B. Prebytok častíc typu B, ktoré sa nepodieľajú na formovaní pseudomorfických domén, vytvára oblasti dislokácií. Vytváraním pseudomorfických domén môže systém uvoľniť elastickú energiu na úkor vytvárania $A-B$ väzieb. Dĺžka pseudomorfických domén závisí na energii e_{AB} aj na koncentrácii c častíc typu A a B. So zväčšujúcou sa hodnotou e_{AB} sa zväčšuje aj priemerná dĺžka domén kvôli zníženie počtu väzieb $A-B$.

- *pseudomorfické domény*: pri nízkych alebo záporných hodnotách interakčnej energie e_{AB} a koncentrácií blízko $c = 0.5$ systém pozostáva iba z pseudomorfických $A-B$ domén.

Literatúra

[1] Kampen, N. G. V.: *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1981.

[2] Barabási, A. L., Stanley, H. E.: *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[3] Kotrla, M.: *Growth of rough surfaces*, Czech J. Phys. **42** (1992) 449–544.

[4] Spjut, H., Faux, D. A.: *Computer simulation of strain-induced diffusion enhancement of Si adatoms on the Si(001) surface*, Surf. Sci. **306** (1994) 233–239.

[5] Much, F.: *Modeling and simulation of strained heteroepitaxial growth*, Dizertačná práca, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2003.

[6] Hirth, J. P., Lothe, J.: *Theory of dislocation*, Wiley, New York, 1982.

[7] Tersoff, J.: *Surface-confined alloy formation in immiscible systems*, Phys. Rev. Lett **74(3)** (1995) 434–437.

[8] Neugebauer, J., Scheffler, M.: *Mechanisms of island formation of alkali-metal adsorbates on Al(111)*, Phys. Rev. Lett. **71(4)** (1996) 577–580.

[9] Hwang, R. Q.: *Chemically induced step edge diffusion barriers: dendritic growth in 2d alloys*, Phys. Rev. Lett. **76(25)** (1996) 4757–4760.

[10] Röder, H., Roder, R., Brune, H., Kern, K.: *Monolayer-confined mixing at the Ag-Pt(111) interface*, Phys. Rev. Lett. **71(13)** (1993) 2086–2089.

[11] Kotrla, M.: *Numerical simulations in the theory of crystal growth*, Computer Physics Communications **97** (1996) 82–100.

[12] Metropolis, N. C., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, E.: *Equation of state calculation by fast computing machines*, J. Chem. Phys. **21** (1953) 1087–1092.

[13] Racz, Z., Sieger, M., Liu, D., Plischke, M.: *Scaling properties of driven interfaces: Symmetries, conservation laws, and the role of constraints*, Phys. Rev. A **43** (1991) 5275–5283.

[14] Bortz, A. B., Kalos, M. H., Lebowitz, J. L.: *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin system*, J. Comp. Phys. **17** (1975) 10–18.

[15] Kotrla, M., Levi, A. C.: *Kinetic six-vertex model as model of bcc crystal growth*, J. Stat. Phys. **64** (1991) 579–604.

[16] Maksym, P. A.: *Fast Monte Carlo simulation of MBE growth*, Semicond. Sci. Technol. **3** (1988) 594–596.

[17] Stillinger, F. H., Weber, T. A.: *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*, Phys. Rev. B **31** (1985) 5262–5271.

[18] Newman, M. E. J., Barkema, G. T.: *Monte Carlo methods in statistical physics*, Oxford University Press, Oxford, 1999.

[19] Ahr, M.: *Surface properties of epitaxially grown crystals*, Dizertačná práca, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2002.

[20] Blue, J. L.: *Faster Monte Carlo simulations*, Phys. Rev. E **51** (1995) 867–868.

[21] Knuth, D. E.: *The art of computer programming*, Addison-Wesley, Massachusetts 2 edition, 1981.

[22] Madhukar, A.: *Far from equilibrium vapor phase growth of lattice matched III–V compound semiconductor interfaces: Some basic concepts and Monte Carlo computer simulations*, Surf. Sci. **132** (1983) 344–374.

[23] Madhukar, A.: *Step motion on crystal surfaces*, J. Appl. Phys. **37(10)** (1966) 3682–3686.

[24] Schroeder, M., Wolf, D. E.: *Diffusion on strained surfaces*, Surf. Sci. **375** (1997) 129–140.

[25] Barkema, G. T., Mousseau, N.: *Traveling through potential energy landscapes of disordered materials: The activation-relaxation technique*, Phys. Rev. E **57(2)** (1998) 2419–2424.

[26] Much, F., Biehl, M.: *Simulation of wetting-layer and island formation in heteroepitaxial growth*, Europhys Lett. **63(1)** (2003) 14–20.

[27] Zhen, S., Davies, G. J.: *Calculation of Lennard-Jones n-m potential energy parameters for metals*, Phys. Stat. Sol. (a) **78** (1983) 595–605.

[28] Lennard-Jones, J. E.: *A kinetic theory of liquids*, Proc. Roy. Soc. A **106** (1924) 463–477.

[29] Walther, M.: *Simulation of strain-induced and defect-controlled self-organization of nanostructures*, Dizertačná práca, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, 2008.

[30] Matsumoto, M., Nishimura, T.: *Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator*, ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation **8(1)** (1998) 3–30.

[31] Press, W. H., Teukolsky, S. A.: *Numerical recipes in C: The art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.

[32] Biehl, M., Much, F., Vey, C.: *Off-lattice Kinetic Monte Carlo Simulations of Strained Heteroepitaxial Growth*, International Series of Numerical Mathematics **149** (2005) 41–57.

[33] Dong, L., Schnitker, J., Smith, R. W., Srolovitz, D. J.: *Stress relaxation and misfit dislocation nucleation in the growth of misfitting films: A molecular dynamics simulation study*, J. Appl. Phys. **83** (1998) 217–227.

[34] Weber, S., Biehl, M., Kotrla, M., Kinzel, W.: *Simulation of self-assembled nanopatterns in strained 2D alloys on the face centered cubic (111) surface*, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 41–57.

[35] Vineyad, G. H.: *Frequency factor and isotope efects in solid state rate processes*, J. Phys. Chem. Solids **3(1-2)** (1957) 121–127.

[36] McKee, M. L., Page, M.: *Reviews in computational chemistry*, volume **4**, VCH Publishers Inc., New York, 1993.

[37] Cerjan, C. J., Miller, W. H.: *On finding transition states*, J. Chem. Phys. **75(6)** (1981) 2800–2806.

[38] Nguyen, D. T., Case, D. A.: *On finding stationary states on large-molecule potential energy surfaces*, J. Chem. Phys. **89(19)** (1985) 4020–4026.

[39] Quapp, W.: *A gradient-only algorithm for tracing a reaction path uphill to the saddle of a potential energy surface*, Chem. Phys. Lett. **253(3-4)** (1996) 286–292.

[40] Taylor, H., Simons, J.: *Impositions of geometrical constraints on potential energy surface walking procedures*, J. Phys. Chem. **89(4)** (1985) 684–688.

[41] Baker, J.: *An algorithm for the location of transition states*, J. Comput. Chem. **7(4)** (1986) 385–395.

[42] Jónsson, H., Mills, G., Jacobsen, K. W. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions.*

[43] Feynman, R. P., Hibbs, A. R.: *Quantum mechanics and path integrals*, McGraw Hill, New York, 1965.

[44] Elber, R., Karplus, M.: *A method for determining reaction paths in large molecules: Application to myoglobin*, Chem. Phys. Lett. **139(5)** (1987) 375–380.

[45] Fischer, S., Karplus, M.: *Conjugate peak refinement: an algorithm for finding reaction paths and accurate transition states in systems with many degrees of freedom*, Chem. Phys. Lett. **194(3)** (1992) 252–261.

[46] Jónsson, H., Henkelman, G., Uberuaga, B.: *Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table*, J. Chem. Phys. **115(21)** (2001) 9657–9666.

[47] Guo, W., Schulze, T. P., Weinan, E.: *Simulation of impurity diffusion in a strained nanowire using off-lattice KMC*, Commun. Comput. Phys **1(1)** (2006) 1–15.

[48] Much, F., Ahr, M., Biehl, M., Kinzel, W.: *A kinetic Monte Carlo method for the simulation of heteroepitaxial growth*, Computer Physics Communications **147** (2002) 226–229.

[49] Frenkel, D., Smit, B.: *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*, Academic, New York, 1982.

[50] Uberuaga, B. P., Voter, A. F., Sieber, K. K., Sholl, D. S.: *Mechanisms and rates of interstitial H_2 diffusion in crystalline C_{60}*, Phys. Rev. Lett. **91(10)** (2003) 1–4.

[51] Stevens, J. L., Hwang, R. Q.: *Strain stabilized alloying of immiscible metals in thin films*, Phys. Rev. Lett. **74(14)** (1995) 2078–2081.

[52] Thayer, G. E., Ozolins, V., Schmid, A. K., Bartelt, N. C., Asta, M., Hoyt, J. J., Chiang, S., Hwang, H. Q.: *Role of stress in thin film alloy thermodynamics: Competion between alloying and dislocation formation*, Phys. Rev. Lett. **86(4)** (2001) 660–663.

[53] Nielsen, L. P., Besenbacher, F., Stensgaard, I., Laegsgaard, E.: *Initial growth of Au on Ni(110): Surface alloying of immiscible metals*, Phys. Rev. Lett. **71(5)** (1993) 754–757.

[54] Nielsen, L. P., Besenbacher, F., Stensgaard, I., Laegsgaard, E.: *Dealoying phase separation during growth of Au on Ni(110)*, Phys. Rev. Lett. **74(7)** (1995) 1159–1162.

[55] Tober, E. D., Faroow, R. F. C., Marks, R. F., Witte, G., Kalki, K., Chambliss, D. D.: *Self-assembled lateral multilayers from thin film alooys of immiscible metals*, Phys. Rev. Lett. **81(9)** (1998) 1897–1900.

[56] Hwang, R. Q., Hamilton, J. C., Stevens, L. J., Foiles, S. M.: *Near-surface buckling in strained metal overlayer systems*, Phys. Rev. Lett. **75(23)** (1995) 4242–4245.

[57] Hwang, R. Q., Günther, C., Schröder, J., Günther, S., Kopatzki, E., Behn, R. J.: *Nucleation and growth of thin metal films on clean and modified metal substrates studied by scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **10(4)** (1992) 1970–1980.

[58] Daruka, I., Hamiltion, J. C.: *A two-component Frenkel-Kontorowa model for surface alloy formation*, J. Phys.: Condens. Matter. **15** (2003) 1827–1836.