

Temat 5. Komputerowe symulacje wzrostu kryształów metodą Monte Carlo

5.1. Idea Metody Monte Carlo

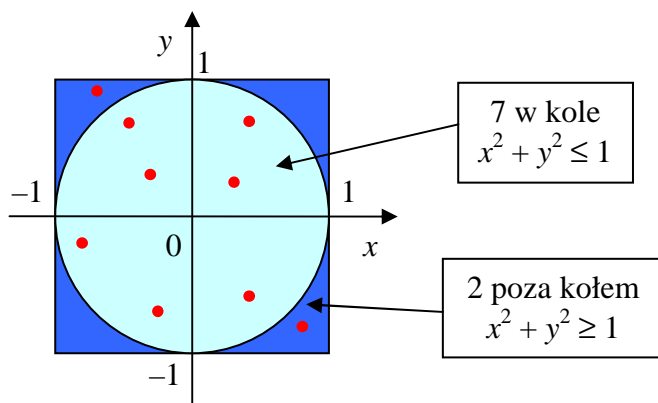
W metodzie Monte Carlo (MC) decyzje dotyczące przebiegu symulacji zapadają na podstawie wartości liczbowych otrzymanych z generatora liczb (pseudo)losowych. Metoda MC jest stosowana głównie do modelowania procesów zbyt złożonych, by można było przewidzieć wyniki w sposób analityczny, np.:

- symulacje zderzeń wysokoenergetycznych cząstek z jądrem atomowym,
- obliczanie całek oznaczonych z funkcji o nieznanymi funkcjach pierwotnych,
- symulacje ruchu samochodowego w dużym mieście.

Przykład - liczba π jako pole S okręgu o promieniu 1

Losujemy współrzędne punktów (x, y) przy użyciu generatora o rozkładzie równomiernym i zakresie $0 \dots 1$.

$$S = 2^2 \frac{N_{\text{w kole}}}{N}$$



N	S
1	4
2	4
3	2,667
4	3
5	3,2
6	3,333
7	2,857
8	3
9	3,111
$+\infty$	3,142

Rys. 5.1. Przykładowy wynik losowania dla $N=9$.

Dokładność wyznaczenia wartości π rośnie ze wzrostem liczby losowań N .

5.2. Generatory liczb losowych

1). Generatory programowe

W bibliotekach standardowych dostarczanych z językami programowania najczęściej dostępne są generatory multiplikatywno-addytywne obliczające kolejną wartość pseudolosową x_i na podstawie poprzedniej x_{i-1} według wzoru

$$x_i = (a x_{i-1} + b) \bmod m, \quad (5.1)$$

gdzie a , b i m są odpowiednio dobranymi stałymi. Stała a jest wybierana jako duża liczba pierwsza.

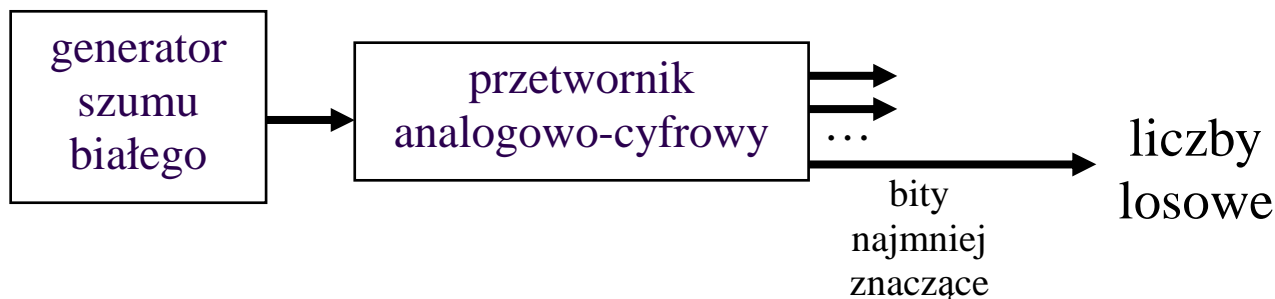
Przykładowo, generator liczb pseudolosowych całkowitych z przedziału $0 \dots (2^{15}-1)$ dostarczany jako funkcja `rand()` w bibliotece standardowej kompilatora Borland C++ 5.5 wykonuje następujące działania:

$$x_i = (22695477 x_{i-1} + 1) \bmod 2^{32}, \quad (5.2)$$

$$RND_i = (x_i / 2^{16}) \bmod 2^{15},$$

gdzie RND_i są wynikami zwracanymi przez funkcję `rand()`.

2). Generatory sprzętowe



Rys. 5.2. Schemat blokowy typowego sprzętowego generatora liczb losowych.

5.3. Symulacje wzrostu kryształów - skala zadania i typowe założenia

Przeprowadzenie symulacji 3D wzrostu kryształu o makroskopowych rozmiarach (np. sześcian $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) obejmującej pełny czas wzrostu przekracza możliwości dostępnych obecnie komputerów.

W kryształach NaCl:

- Odległość między najbliższymi atomami $2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m}$
- Liczba atomów w kryształach $1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ $(1\text{ mm} / 2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m})^3 \approx 4,5 \cdot 10^{19}$
- Liczba atomów na powierzchni ściany $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ $(1\text{ mm} / 2,8 \cdot 10^{-10}\text{ m})^2 \approx 1,3 \cdot 10^{13}$

Typowy komputer osobisty:

- Szybkość procesora (na 1 rdzeń) $3 \cdot 10^9$ cykli/s \rightarrow ok. 10^5 zjawisk/s $\approx 9 \cdot 10^9$ zjawisk/dzień
- Pamięć operacyjna $8\text{ GB} \approx 8 \cdot 10^9\text{ B}$

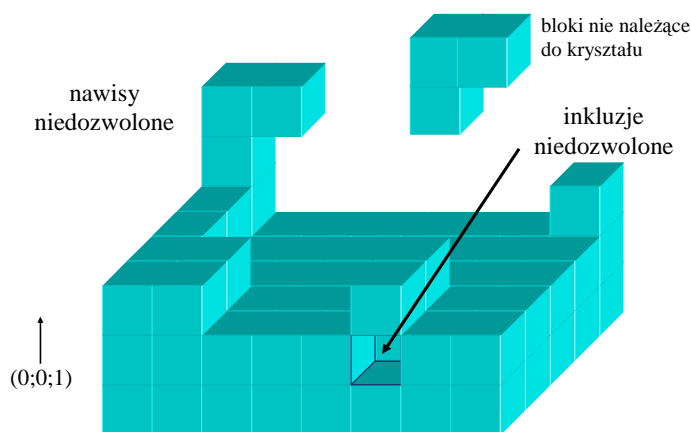
W celu umożliwienia przeprowadzenia pierwszych symulacji na przełomie lat 60-tych i 70-tych XX wieku przyjęto szereg założeń upraszczających przebieg symulacji [1,2]:

1. Identyczne jednostki-molekuły fazy stałej mogą zajmować miejsca tylko w węzłach idealnej prymitywnej sieci regularnej lub tetragonalnej (model blokowy).
2. Każda jednostka przestrzeni należy do fazy stałej (*ang.* solid) albo fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid), tzn. nie ma miejsc pustych ani miejsc pośredniego typu.
3. Rozpatrywana jest powierzchnia tylko jednej ściany kryształu, zwykle o wskaźnikach (001).
4. Pod każdym blokiem stałym znajduje się blok stały. Założenie to znane jest jako SOS (*ang.* „solid on solid”). W konsekwencji wypełnienie dwóch kolejnych warstw blokami stałymi musi spełniać nierówność:

$$C_{n+1} \leq C_n, \quad (5.3)$$

gdzie $C_n = N_{ns}/N$; N_{ns} – liczba bloków stałych w n -tej warstwie, N – stała liczba wszystkich bloków w jednej warstwie.

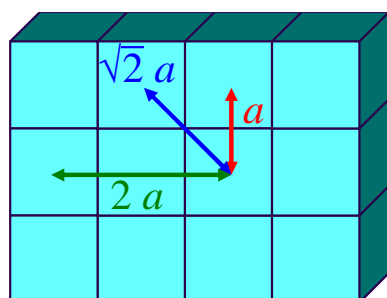
Ponadto izolowany blok całkowicie otoczony cieczą nie może należeć do kryształu; nie są też możliwe nawisy bloków stałych.



Rys. 5.3. Konsekwencje założenia SOS.

5. Zakłada się cykliczne połączenie przeciwległych krawędzi ściany kryształu (brak brzegów), tzn.
- $$x_{M+1} = x_1, \quad y_{M+1} = x_1, \quad (5.4)$$
- gdzie M jest długością boku tablicy opisującej stan ściany kryształu.
6. Uwzględnia się wyłącznie oddziaływania między najbliższymi sąsiadami.

energia wiązania kowalencyjnego: $E \sim r^{-6}$



najbliżsi sąsiedzi
 $E \sim a$

~~następni najbliżsi sąsiedzi
 $E \sim a/8$~~

~~dalsi sąsiedzi
 $E \sim a/64$~~

Rys. 5.4. Zanik energii wiązania jednostek wzrostu ze wzrostem ich odległości na przykładzie wiązania kowalencyjnego.

7. Na powierzchni kryształu mogą zachodzić trzy rodzaje zjawisk:
- kreacja** - przyłączenie jednostki wzrostu do powierzchni kryształu,
 - anihilacja** - odłączenie jednostki wzrostu z powierzchni kryształu,
 - dyfuzja powierzchniowa** - symulowana jako przesunięcie bloku na jedną z pozycji sąsiednich.

5.4. Częstotliwość zachodzenia kreacji i anihilacji

Częstotliwość zachodzenia procesu v_r związanego z pokonywaniem bariery energii jest opisana równaniem Arrheniusa:

$$v_r = \begin{cases} v_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), & \text{dla } E_a > 0, \\ v_0, & \text{dla } E_a < 0. \end{cases} \quad (5.5)$$

gdzie:

- v_0 - częstotliwość prób zajścia zjawiska,
- E_a - energia aktywacji procesu relaksacyjnego [J/cząsteczkę],
- $k_B T$ - średnia energia drgań termicznych,
- T - temperatura [K].

Według Gilmera i Bennemy [1,2] podczas wzrostu kryształu z pary nie występuje bariera energetyczna dla kreacji, zatem częstotliwość kreacji nie zależy od konfiguracji powierzchni w

miejscu przyłączenia bloku do kryształu (rys. 5.5). Wraz ze wzrostem różnicy potencjałów chemicznych $\Delta\mu = \mu_f - \mu_s$ fazy gazowej oraz fazy stałej rośnie natomiast liczba jednostek wzrostu zderzających się z powierzchnią, zatem częstotliwość reakcji k_i^+ jednostek w miejscu, gdzie liczba sąsiadów bocznych jest równa i wynosi

$$k_0^+ = k_1^+ = k_2^+ = k_3^+ = k_4^+ = k^+ \sim e^{\Delta\mu/kT} = e^\beta, \quad (5.6)$$

gdzie β jest współczynnikiem chropowacenia kinetycznego zdefiniowanym wcześniej w temacie 3 podczas omawiania termodynamicznego modelu Jacksona

$$\beta = \frac{\mu_f - \mu_s}{k_B T}, \quad (5.7)$$

gdzie: μ_f – potencjał chemiczny fazy ciekłej/gazowej (*ang.* fluid),
 μ_s – potencjały chemiczne fazy stałej (*ang.* solid).

Istnienie bariery energetycznej dla anihilacji wynika z przerywania wiązań typu solid-solid o energii Φ_{ss} na jedno wiązanie oraz z różnicy potencjałów chemicznych fazy stałej i pary. Częstotliwość anihilacji k_i^- bloku mającego i najbliższych sąsiadów bocznych względem częstotliwości reakcji k_i^+ można wyrazić wzorem [1]

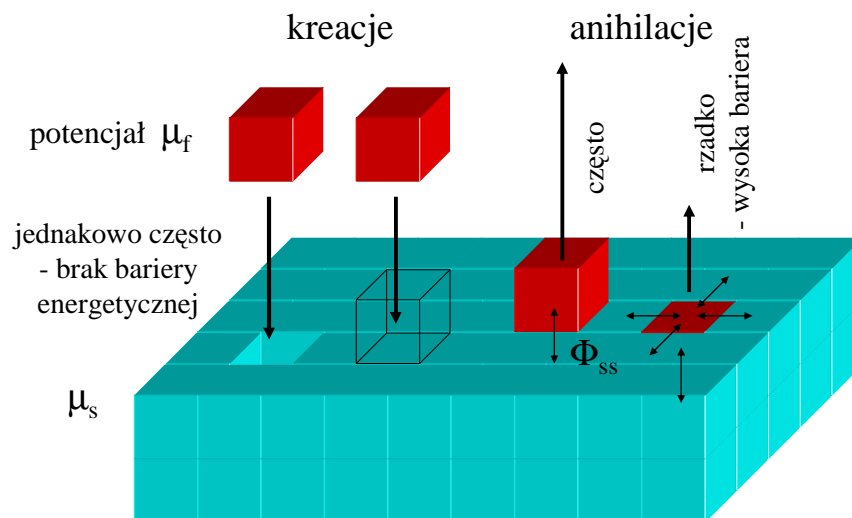
$$k_i^- / k_i^+ = \exp\left[\frac{\alpha}{2}(2-i) - \beta\right], \quad (5.8)$$

gdzie α jest współczynnikiem Temkina zdefiniowanym wcześniej w temacie 3

$$\alpha = \frac{4\Phi}{k_B T}, \quad \Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{ss} + \Phi_{ff}) - \Phi_{sf}, \quad (5.9)$$

gdzie Φ oznacza średnią zmianę energii na jedno wiązanie gdy wymieniany jest blok z obszaru całkowicie stałego z blokiem z obszaru całkowicie gazowego/ciekłego, zaś Φ_{ss} , Φ_{ff} , Φ_{sf} są ujemnymi energiami wiązania bloków odpowiednio solid-solid, fluid-fluid, solid-fluid. W przypadku wzrostu z pary istotna jest tylko energia Φ_{ss} .

Ze względu na przyjęcie założenia SOS (solid on solid) istnienie sąsiada leżącego poniżej bloku stałego przy granicy faz jest zagwarantowane w każdej sytuacji i sąsiad ten nie jest uwzględniany w indeksach i symboli k_i^- i k_i^+ .

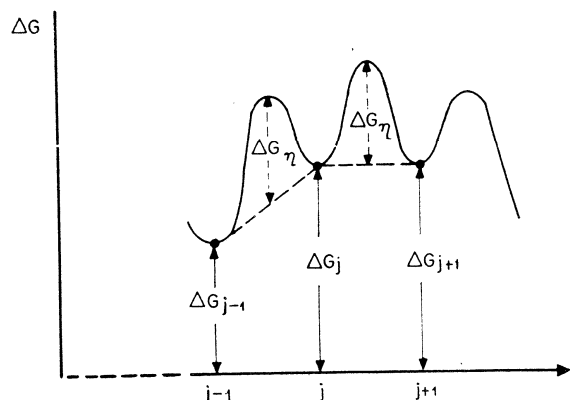


Rys. 5.5. Bariery energetyczne dla zjawisk elementarnych przy wzroście kryształu z pary.

Według Binsbergena [3] zachodzenie zjawisk w roztworze jest utrudnione z powodu występowania lepkości, z którą związana jest energia swobodna ΔG_η aktywacji przepływu lepkiego lub rotacji bloku (rys. 5.6). Całkowita energia aktywacji dla przejścia od pewnego stanu o energii swobodnej ΔG_{j-1} do stanu o energii ΔG_j wynosi

$$E_a = \Delta G_\eta + \frac{1}{2}(\Delta G_j - \Delta G_{j-1}), \quad (5.10)$$

gdzie energie ΔG_{j-1} oraz ΔG_j wynikają z rozważań nad wiązaniami zrywanymi oraz tworzonymi (rys. 5.7).



Rys. 5.6. Energia swobodna i -tej konfiguracji w przypadku wzrostu kryształu z roztworu [3].

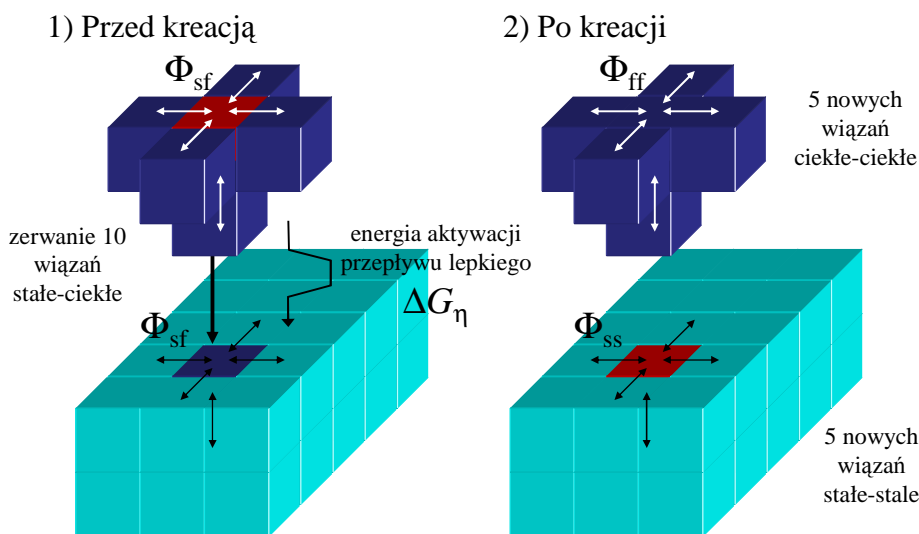
Częstotliwości kreacji i anihilacji w miejscu przy granicy faz otoczonym przez i sąsiadów bocznych można wyrazić wzorami (wzory pochodzące z [3] w zmienionym zapisie wg. [1]):

$$k_i^+ = f_t \cdot \exp\left[-\frac{\alpha}{4}(2-i) + \frac{\beta}{2}\right], \quad (5.11)$$

$$k_i^- = f_t \cdot \exp\left[\frac{\alpha}{4}(2-i) - \frac{\beta}{2}\right]. \quad (5.12)$$

Wyraz f_t można interpretować jako liczbę prób zajścia zjawiska w jednostce czasu związaną z energią swobodną aktywacji przepływu lepkiego ΔG_η

$$f_t = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_\eta}{kT}\right). \quad (5.13)$$



Rys. 5.7. Bariera energetyczna dla kreacji przy wzroście kryształu z roztworu.

5.5. Dyfuzja powierzchniowa

W modelu Gilmera i Bennemy dyfuzja powierzchniowa jest realizowana jako złożenie anihilacji z krecją na jednej z 4-ech sąsiednich pozycji. Częstotliwość dyfuzji k_{ij} z miejsca otoczonego przez i sąsiadów do miejsca mającego j sąsiadów bocznych można więc wyrazić [1]

$$k_{ij} = r k_i^- k_j^+, \quad (5.14)$$

gdzie r jest stałą o wymiarze czasu, którą można obliczyć wykorzystując równanie dyfuzji Einsteina

$$D_s = \frac{a^2}{\tau}, \quad (5.15)$$

gdzie: a – stała sieci krystalicznej, D_s – stała dyfuzji powierzchniowej, $\tau = 1/k_{00}$ jest średnim czasem między przeskokami dyfuzji powierzchniowej po gładkiej powierzchni. Średnia droga dyfuzji powierzchniowej X_s wynosi

$$X_s = \sqrt{D_s \tau_c}, \quad (5.16)$$

gdzie $\tau_c = 1/k_0^-$ jest średnim czasem życia jednostki na gładkiej powierzchni. Po podstawieniu $i = j = 0$ do (5.14) i wykorzystaniu związków (5.15) i (5.16) otrzymujemy

$$r = \frac{k_{00}}{k_0^- k_0^+} = \frac{1}{k_0^+} \left(\frac{X_s}{a} \right)^2 \quad (5.17)$$

Związki (5.14)-(5.17) obowiązują dla dowolnych wzorów opisujących częstotliwości k_i^- oraz k_j^+ , w tym także dla wzorów (5.11) i (5.12) dotyczących wzrostu z roztworu. Można więc uzupełnić model Binsbergena [3], który w swej oryginalnej postaci nie uwzględniał zjawiska dyfuzji powierzchniowej.

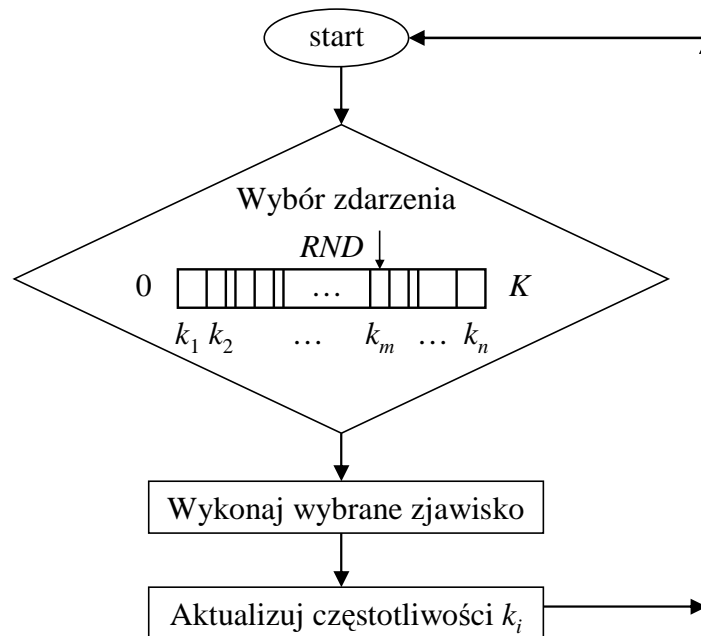
5.6. Algorytmy symulacji

Spotykane w literaturze algorytmy komputerowych symulacji wzrostu kryształów metodą Monte Carlo można podzielić na trzy grupy:

- 1) Algorytmy bez pustych losowań, w którym decyzje o zdarzeniach wybranych do realizacji podejmowane są przez porównania liczb (pseudo)losowych z przedziałami o szerokościach zmieniających się odpowiednio do zmian stanu powierzchni kryształu [4].
- 2) Algorytmy z pustymi losowaniami, w którym wybór zdarzenia odbywa się przez porównanie wylosowanych liczb z przedziałami o ustalonych szerokościach, natomiast dostosowanie rozkładu prawdopodobieństwa realizowanych zdarzeń do bieżącego stanu powierzchni kryształu uzyskuje się dzięki dodatkowej decyzji czy wybrane już zjawisko zostanie zrealizowane [1].
- 3) Algorytm „waiting list” – zdarzenia wylosowane dla wszystkich możliwych miejsc na powierzchni kryształu umieszcza się na liście uporządkowanej wg. wylosowanych czasów ich zajścia. Po realizacji zdarzenia pierwszego jest ono usuwane z listy i losowane ponownie dla późniejszej chwili czasu. Ponadto wszystkie inne zdarzenia zależne muszą być usunięte z listy i wylosowane ponownie z uwzględnieniem zmian stanu powierzchni. Algorytm „waiting list” nie będzie szerzej omawiany w niniejszym skrypcie.

W algorytmie bez pustych losowań (rys. 5.8) wykorzystuje się tablicę przechowującą częstotliwości $k_1 \dots k_n$ wszelkich możliwych procesów dla wszystkich dozwolonych miejsc. Przykładowo w modelu Gilmera i Bennemy w wybranym miejscu na powierzchni kryształu może zajść sześć różnych procesów: krecja, anihilacja oraz dyfuzje powierzchniowe w czterech kierunkach. Tak więc dla kryształu o wymiarach 100×100 jednostek wzrostu konieczne jest przechowywanie 60000 częstotliwości. Po zrealizowaniu jednego procesu trzeba zaktualizować

częstotliwości k_i dla kilkudziesięciu procesów związanych z danym miejscem i miejscami sąsiednimi oraz zaktualizować sumę K . Uzyskanie dużej wydajności programu wymaga starannego wyboru takiej struktury danych, która gwarantuje optymalny kompromis między szybkością aktualizacji i szybkością wyszukiwania danych.



Rys. 5.8. Ogólny algorytm symulacji metodą Monte Carlo bez pustych losowań. W praktyce podejmowanie decyzji (oznaczone tutaj jako jeden krok) może być rozdzielone na kilka etapów.

W algorytmie z pustymi losowaniami (rys. 5.9) o wyborze zjawiska dyfuzji, kreacji albo anihilacji decyduje porównanie liczby losowej z przedziału $0 \dots IY_{\max}$ z przedziałami o stałych szerokościach [1]:

$$L_D = \frac{(k_{ij})_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}, \quad (5.18)$$

$$L_K = \frac{(k_i^+)_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}, \quad (5.19)$$

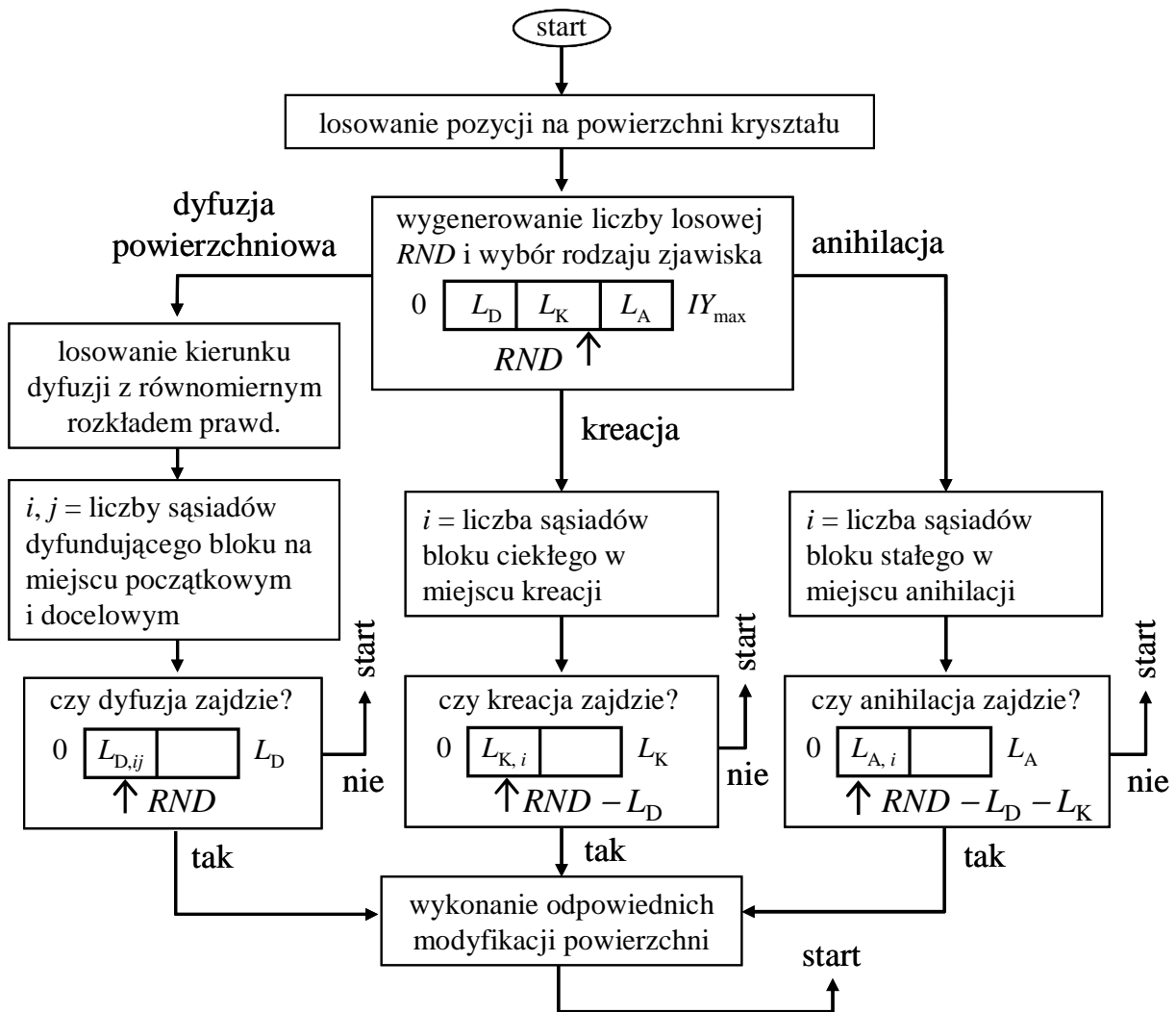
$$L_A = \frac{(k_i^-)_{\max}}{(k_i^+)_{\max} + (k_i^-)_{\max} + (k_{ij})_{\max}} IY_{\max}. \quad (5.20)$$

Na kolejnym etapie symulacji zapada decyzja czy wylosowane zdarzenie może zajść. W odpowiednim przedziale L_D , L_K albo L_A wydzielany jest podprzedział o długości $L_{D,ij}$, $L_{A,i}$ albo $L_{K,i}$ albo proporcjonalnej do częstotliwości zachodzenia zjawiska w wylosowanym miejscu

$$L_{D,ij} = \frac{k_{ij}}{(k_{ij})_{\max}} L_D; \quad L_{K,i} = \frac{k_i^+}{(k_i^+)_{\max}} L_K; \quad L_{A,i} = \frac{k_i^-}{(k_i^-)_{\max}} L_A. \quad (5.21)$$

Jeśli liczba losowa trafi w ten podprzedział, to powierzchnia symulowanego kryształu jest odpowiednio modyfikowana; jeśli nie - od razu rozpoczyna się nowy cykl symulacji.

Ze względu na prostą implementację tego algorytmu jego wydajność może być konkurencyjna przy niezbyt dużych wartościach parametru α . Liczba wygenerowanych zjawisk w porównaniu do liczby losowań maleje jednak szybko ze wzrostem wartości α .



Rys. 5.9. Algorytm symulacji wzrostu kryształów według Gilmera i Bennemy [1].

5.7. Szybkość i czas wzrostu ściany kryształu

W modelu Gilmera i Bennemy szybkość wzrostu ściany kryształu została zdefiniowana [1,2] przy wykorzystaniu różnicy strumienia jednostek przyłączanych do kryształu I^+ i strumienia jednostek anihilujących I^- :

$$R = \frac{d}{N} (I^+ - I^-), \quad (5.22)$$

gdzie: d - wysokość jednej warstwy bloków,
 N - liczba bloków w warstwie.

Strumienie I^+ , I^- oblicza się jako sumy częstotliwości kreacji i anihilacji we wszystkich miejscach na powierzchni kryształu

$$I^+ = \sum_{i=0}^4 k_i^+ N_i^F, \quad (5.23)$$

$$I^- = \sum_{i=0}^4 k_i^- N_i^S, \quad (5.24)$$

gdzie: N_i^F - liczba bloków ciekłych przy granicy faz mających i sąsiadów,
 N_i^S - liczba bloków stałych na powierzchni kryształu mających i sąsiadów.

Ponieważ szybkość chwilową R (5.22) cechuje bardzo duży rozrzut wartości, konieczne jest uśrednienie szybkości próbkowanych co pewien stały, niewielki okres czasu. W modelu Gilmera i Bennemy czas w układzie kryształu nie został jednak zdefiniowany i używane są tylko przybliżone miary czasu takie jak: liczba wylosowanych zdarzeń, liczba kreacji albo liczba powtórzeń głównej pętli algorytmu z pustymi losowaniami. Używanie takich miar czasu może prowadzić do znacznego błędu systematycznego średniej szybkości.

Algorytm bez pustych losowań daje możliwość prostego zdefiniowania czasu Δt_n pomiędzy n -tym i następnym zdarzeniem przy wykorzystaniu sumy $K(n)$ wszystkich możliwych procesów [4]

$$\Delta t_n = \frac{1}{K(n)}. \quad (5.25)$$

Czas t upływający w układzie kryształu jest sumą czasów cząstkowych

$$t = \sum_n \Delta t_n. \quad (5.26)$$

Średnią szybkość wzrostu ściany kryształu można policzyć jako

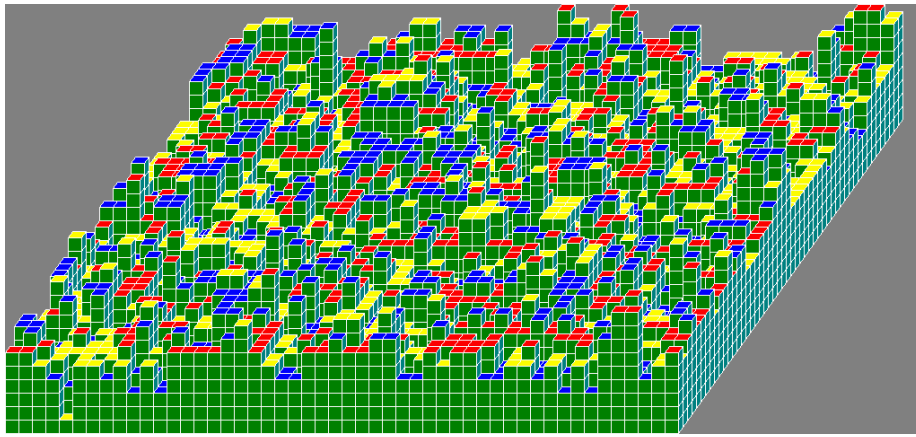
$$r = \frac{d \Delta N}{t N}, \quad (5.27)$$

gdzie ΔN jest przyrostem liczby bloków stałych w czasie t .

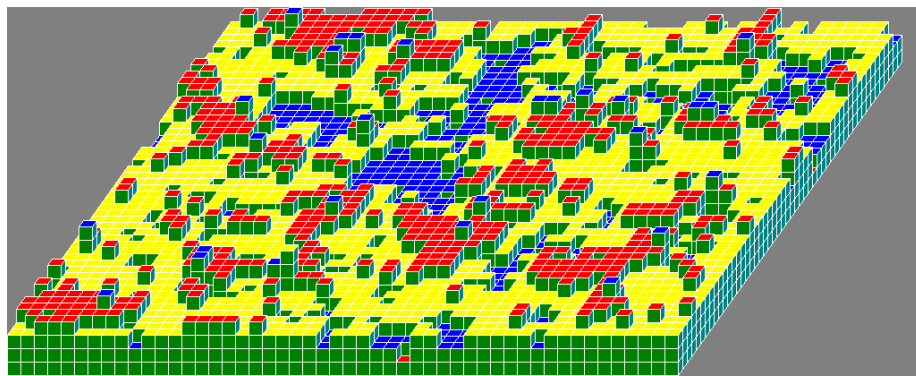
5.8. Wyniki symulacji MC

Wyniki symulacji MC pokazują że wartość parametru α zdefiniowanego wzorem (5.9) ma bardzo silny wpływ na obserwowany mechanizm wzrostu ściany kryształu (rys. 5.10-5.12). Przy niskich wartościach α na powierzchni ściany rosnącego kryształu nie obserwuje się wyraźnego uporządkowania bloków o dalekim zasięgu (rys. 5.10). Przy dużych wartościach α wzrost ściany nie zawierającej żadnych defektów może odbywać się tylko przez powstawianie i wzrost dwuwymiarowych zarodków (rys. 5.12). Przejściowy mechanizm wzrostu obserwuje się dla $\alpha \approx 3,2$, przy czym wpływ drugiego parametru β (5.7) na mechanizm wzrostu okazuje się mało istotny.

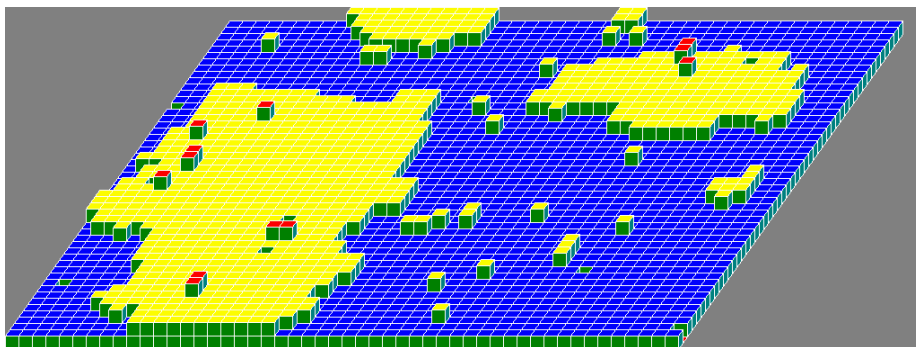
Dwuwymiarowe zarodki powstają na powierzchni ściany w wyniku losowych fluktuacji jednostek wzrostu, przy czym wraz ze wzrostem wartości parametru α rośnie krytyczny promień zarodka odpowiadający prawdopodobieństwu 0,5, że zarodek nie rozpadnie się i będzie rosł aż do wypełnienia całej wolnej przestrzeni w danej warstwie bloków. Rozmiar tablicy opisującej stan ściany kryształu w pamięci komputera powinien być znacząco większy od krytycznego rozmiaru zarodków. Zastosowanie zbyt małej tablicy w połączeniu z cyklicznymi warunkami brzegowymi powoduje, że zarodki zrastają się same ze sobą zanim osiągną rozmiar krytyczny, co prowadzi do otrzymania niefizycznych wyników symulacji (rys. 5.13).



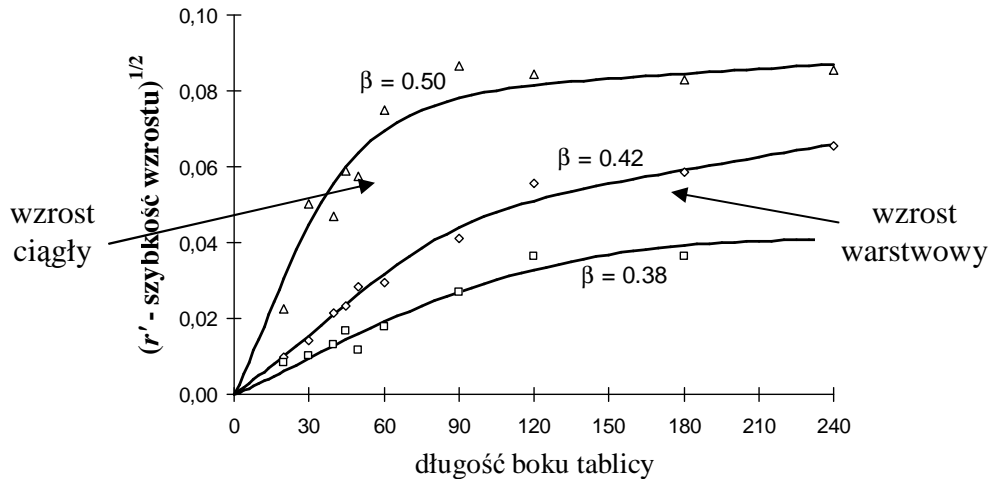
Rys. 5.10. Wzrost ściany (001) z roztworu dla $\alpha = 1,5$; $\beta = 0,10$; $X_s = 1a$; tablica 50×50 .



Rys. 5.11. Wzrost ściany (001) z roztworu dla $\alpha = 3,2$; $\beta = 0,10$; $X_s = 1a$; tablica 50×50 .



Rys. 5.12. Wzrost ściany (001) z roztworu dla $\alpha = 5,0$; $\beta = 0,35$; $X_s = 1a$; tablica 50×50 .



Rys. 5.13. Wpływ długości boku tablicy opisującej ścianę (001) kryształu na otrzymaną bezwymiarową szybkość wzrostu ściany $r' = r/(d \cdot f_t)$ dla $\alpha = 6,0$; $X_s = 1a$; wzrost z roztworu; powierzchnia bez defektów [4].

Symulacje MC dają możliwość uwzględnienia defektów struktury kryształu poprzez specjalny sposób liczenia bocznych sąsiadów bloków w wybranych lokalizacjach z dodatkowym uskokiem o ± 1 w kierunku normalnym do ściany kryształu. Wprowadzenie takiego uskoku tylko na wybranym odcinku na powierzchni ściany kryształu odpowiada zespołowi dwóch dyslokacji spiralnych połączonych prostoliniowym stopniem, który nazywany jest źródłem Franka-Reada. Przy odpowiednio dużych wartościach parametru α wokół dyslokacji narastają spiralne stopnie (rys. 5.14). Możliwe jest znalezienie takich kombinacji parametrów α i β , przy których znaczenie ma więcej niż jeden mechanizm wzrostu, np. wzrost spirali wokół dyslokacji oraz dwuwymiarowe zarodkowanie (rys. 5.15). Mikrostruktura powierzchni przewidywana przez symulacje MC znajduje potwierdzenie w obserwacjach kryształów pod mikroskopem sił atomowych (rys. 5.16).

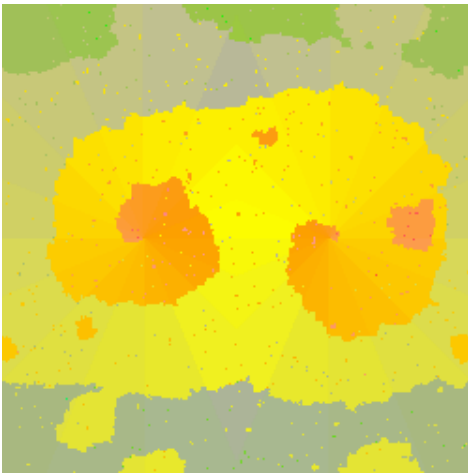


a) $\alpha = 7,0$; $\beta = 0,5$; $X_s = 0$,

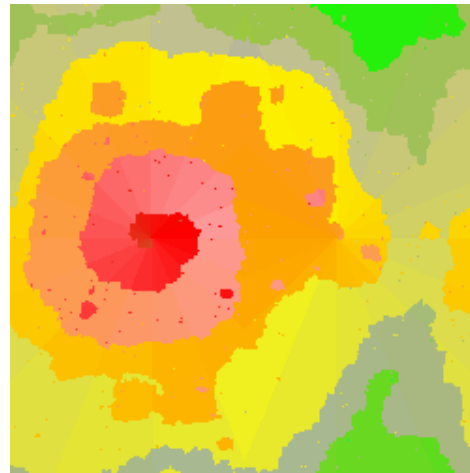


b) $\alpha = 9,0$; $\beta = 0,9$; $X_s = 0$.

Rys. 5.14. Wzrost ściany (001) z roztworu, tablica 250×250 , powierzchnia ze źródłem Franka-Reada. Wzrost ściany odbywa się przez wzrost spirali wokół dyslokacji.

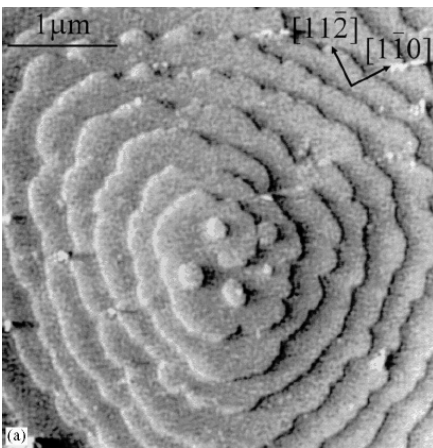


a) $\alpha = 5,5$; $\beta = 0,3$; $X_s = 0$,

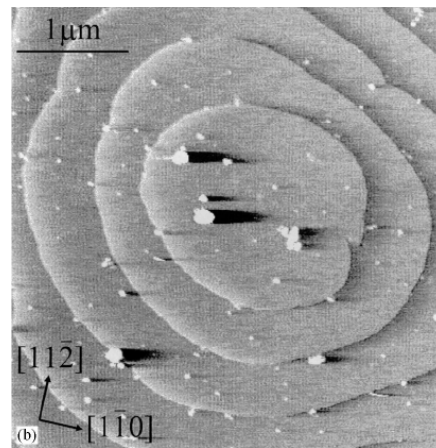


b) $\alpha = 7,0$; $\beta = 1,0$; $X_s = 0$.

Rys. 5.15. Wzrost ściany (001) z roztworu, tablica 250×250 , powierzchnia ze źródłem Franka-Reada. Do wzrostu ściany przyczynia się zarówno wzrost spirali wokół dyslokacji, jak i dwuwymiarowe zarodkowanie.



a) Spirala wokół dyslokacji oraz zarodki 2D.

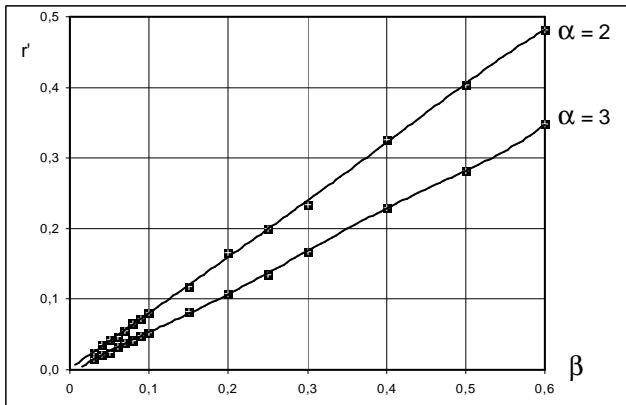


b) Wzrost przez dwuwymiarowe zarodkowanie.

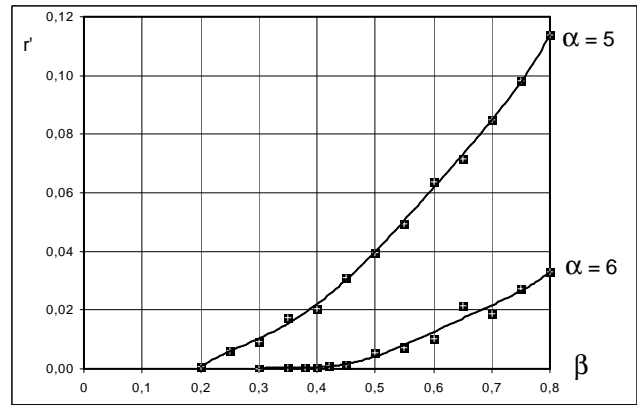
Rys. 5.16. Ściana rosnącego kryształu pod mikroskopem AFM (atomic force microscope – mikroskop sił atomowych). Źródło: K. Maiwa, M. Plomp, W.J.P. van Enckevort, P. Bennema, „AFM observation of barium nitrate {111} and {100} faces: spiral growth and two-dimensional nucleation growth”, J. Crystal Growth, vol. 186 (1998), str. 214-223.

W przypadku ciągłego mechanizmu wzrostu ściany kryształu (niskie wartości α) szybkość wzrostu ściany rośnie niemal liniowo ze wzrostem parametru β (rys. 5.17.a). Związek parametru β z przesyleniem roztworu lub pary podano wcześniej we wzorze (3.4). Jeżeli na powierzchni rosnącego kryształu nie występują żadne defekty sieci krystalicznej, to dla odpowiednio dużych wartości α możliwy jest tylko wzrost przez dwuwymiarowe zarodkowanie, przy czym wzrost ten obserwowany jest dopiero po przekroczeniu pewnej granicznej wartości przesylenia (rys. 5.17.b).

Obecność stopni na powierzchni ściany kryształu, np. spiralnych stopni narastających wokół dyslokacji śrubowej, umożliwia wzrost ścian kryształu także przy małych przesyleniach. Wzrost przez przemieszczanie się stopni odpowiada liniowej zależności szybkości wzrostu r' od β na rys. 5.18. Przy dużych wartościach β zależność ta staje się silnie nieliniowa, co oznacza, że dominującym mechanizmem wzrostu staje się dwuwymiarowe zarodkowanie.

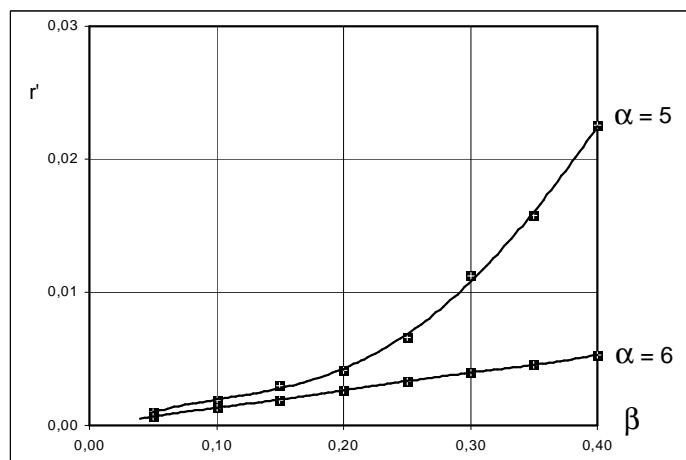


a). Ciągły mechanizm wzrostu.



b). Warstwowy mechanizm wzrostu.

Rys. 5.17. Wpływ parametru β na bezwymiarową szybkość wzrostu $r' = r/(d \cdot f_t)$ ściany (001) bez defektów opisanej tablicą 60×60 , $X_s = 1a$, wzrost z roztworu.



Rys. 5.18. Wpływ parametru β na bezwymiarową szybkość wzrostu $r' = r/(d \cdot f_t)$ ściany (001) z pojedynczym prostym stopniem, tablica 60×60 , $X_s = 1a$, wzrost z roztworu. Ścianę z pojedynczym prostym stopniem można rozważać jako mały wycinek ściany ze spiralą wokół dyslokacji w dużej odległości od osi dyslokacji.

Przedstawiony powyżej prosty model symulacji wzrostu jednej ściany kryształu metodą Monte Carlo został opracowany na początku lat 70-tych XX wieku. Model ten w późniejszych latach wykorzystywano wielokrotnie jako podstawę do budowy bardziej złożonych modeli uwzględniających między innymi:

- kryształy wieloskładnikowe,
- wzrost limitowany dyfuzją objętościową,
- zastosowanie fraktali do opisu kształtu kryształów,
- oddziaływania kolejnych sąsiadów,
- domieszki blokujące wzrost,
- układy krystalograficzne inne niż regularny i tetragonalny.

Obecnie w literaturze wciąż brakuje prac poświęconych symulacjom Monte Carlo bez założenia SOS, które powinny umożliwić przeprowadzenie symulacji w pełni trójwymiarowych.

5.9. Czy podejścia kinetyczne i termodynamiczne i są równoważne?

Modele blokowe granicy kryształ-faza macierzysta, które są znane z literatury, można podzielić na dwie grupy:

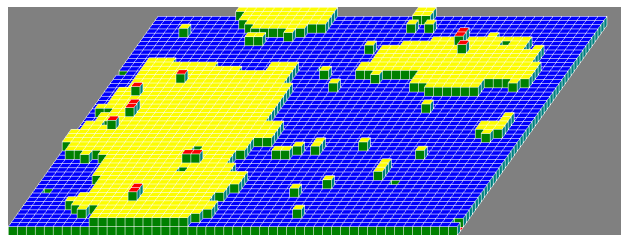
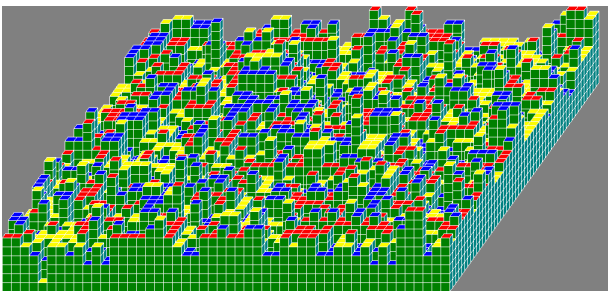
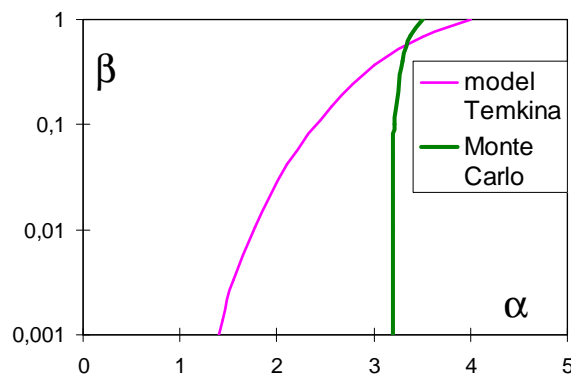
- **modele termodynamiczne**, w których badane jest minimum energii swobodnej (lub funkcji Gibbsa). Najbardziej znane z literatury są modele Jacksona i Temkina (omówione w temacie 3).
- **modele kinetyczne**, gdzie rozważana jest sekwencja elementarnych zjawisk zachodzących kolejno na powierzchni kryształu. Obecnie istnieje dużo odmian modeli kinetycznych, które są wykorzystywane głównie jako podstawa do przeprowadzania symulacji metodą Monte Carlo.

Obie grupy modeli prowadzą do przewidywania dwóch odmiennych warunków wzrostu kryształu:

- 1) wzrost ciągły (*ang. continuous growth*),
- 2) wzrost warstwowy (*ang. layer growth*).

Symulacje MC oraz modele termodynamiczne prowadzą jednak do wyraźnie odmiennych przewidywań w zakresie warunków prowadzących do określonego mechanizmu wzrostu (rys. 5.19). Sformułowanie jednoznacznego wniosku o przyczynach tych rozbieżności jest utrudnione z powodu nakładania się przyczyn co najmniej dwóch fundamentalnych różnic:

- odmienne podejścia termodynamiczne i kinetyczne,
- przybliżenie Bragga-Williamsa (3.9) używane w modelach termodynamicznych albo tablica przechowująca informację o uporządkowaniu bloków dalekiego zasięgu w symulacjach MC.



Rys. 5.19. Porównanie przewidywanego wpływu parametrów α i β na mechanizm wzrostu ściany kryształu (001) według termodynamicznego modelu Temkina oraz według symulacji Monte Carlo. Przewidywania symulacji MC są bardzo zbliżone dla przypadków wzrostu z pary oraz z roztworu.

5.10. Literatura podstawowa do tematu 5

- [1] G.H. Gilmer, P. Bennema, *Journal of Applied Physics*, vol. 43 (1972), str. 1347-1360.
- [2] G.H. Gilmer, P. Bennema, *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14 (1972), str. 148-153.
- [3] F.L. Binsbergen, *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 237 (1970), str. 289-297.
- [4] M. Rak, M. Izdebski, A. Brozi, *Computer Physics Communications*, vol. 138 (2001), str. 250-263.

Kopie prac [1]-[4] można pobrać ze strony internetowej:
www.if.p.lodz.pl/marek.izdebski/MC/