

SIMULĂRI STOHAȘTICE CU APLICAȚII ÎN ȘTIINȚA MATERIALELOR

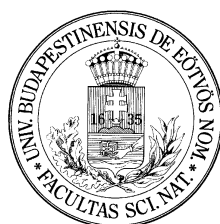
Deák Robert
Tezele Disertației Ph.D.

Ph.D. în co-tutelă între:



Departamentul de Fizică
Universitatea Babeș–Bolyai, Cluj-Napoca, România
Conducător științific: Dr. Néda Zoltán, D.Sc., profesor, membru extern al HAS

și



Departamentul de Fizica Materialelor
Universitatea Eötvös Loránd, Budapesta, Ungaria
Conducător științific: Dr. Groma István, D.Sc., profesor
Program Doctoral în Știința Materialelor și Fizica Stării Solide
Conducătorul Școlii Doctorale: Dr. Palla László, D.Sc., profesor
Conducătorul Programului Doctoral: Dr. Lendvai János, D.Sc., profesor

Cluj–Napoca, România

2013

Introducere

În prezent mai multe tehnici de depunere sunt utilizate pentru crearea straturilor subțiri și a straturilor de acoperire, cum ar fi evaporare fizică din vapori (Physical Vapor Deposition - PVD) [5], evaporare chimică (Chemical Vapor Deposition - CVD) [5], epitaxia prin jet molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE) [6, 7] și metode hibride, ca combinații ale tehnicilor enumerate [5]. Varietatea tehnicilor de depunere din vapori totodată sugerează și zona largă de aplicație a straturilor subțiri. Acestea fiind utilizate în industria de: circuite integrate, display-uri, unități hard disk, memorii magnetice, detectoare cu arie extinsă; în reducerea coeficientului de frecare al suprafețelor; îmbunătățirea rezistenței la uzură a motoarelor cu turbină cu gaz; creșterea particulelor pe scară nanometrică cu interes practic, etc. (pentru mai multe detalii vezi [5, 8]).

Având în vedere interesul crescător a straturilor subțiri, acest domeniu al Științei Materialelor este larg studiat. În ultimele două decenii mai multe studii experimentale și teoretice au fost efectuate cu scopul de a înțelege diversele fenomene de suprafață cum ar fi: difuzia atomilor și a grupurilor de atomi pe suprafață, nuclearea și creșterea insulelor atomice, coalescența insulelor și maturare Ostwald, depunerea simultană a diferitelor tipuri de atomi, morfologia insulelor bidimensionale formate din atomii depozitați pe suprafața atomică, etc.

Procesul în care cristalele sunt crescute pe suprafețe cristaline prin depunerea de atomi în vid se numește creștere epitaxială. De obicei rata de depunere este mică și cristalul crește în timp strat după strat. În cazul depunerii din vapori, este bine cunoscut faptul că evenimentele atomice individuale pot influența puternic sau chiar domina micro-, sau nano-structura finală a straturilor subțiri epitaxiale. De-a lungul anilor, tehnici experimentale ca microscopul electronic de baleiaj cu efect tunel (STM), microscopul electronic de transmisie in-situ (TEM), microscopul de câmp (FIM) și difracția electronilor reflectați de mare energie (RHEED) au fost folosite pentru studierea evenimentelor individuale atomice ale fenomenelor de suprafață, pe suprafețe metalice curate cu indici Miller mici, la temperaturi scăzute. În ciuda instrumentelor moderne de vizualizare folosite în experimente, cercetatorii încă nu au reușit să identifice procesele atomice responsabile difuziei pe suprafață. Deoarece difuzia atomică

este foarte rapidă, este greu de a oferi o imagine detaliată despre procesele observate și studiate.

Pentru a ocoli dificultățile experimentale, mai multe tehnici teoretice și computaționale au fost dezvoltate, cum ar fi: Dinamica Moleculară (MD), calculele din primele principii (sau ab-initio), metoda Monte Carlo (MC), calculele statice, metoda câmpului efectiv, și multe metode hibride, care combină diferitele tehnici. Precum diferitele tehnici de depunere au propriile lor avantaje în creșterea straturilor subțiri, tot așa tehnicile teoretice și computaționale au propriile lor avantaje și slăbiciuni în simularea fenomenelor și calcularea proprietăților specifice, cu diferite precizii sau viteze. De exemplu, este cunoscut faptul că metodele MC sunt aproximări mult mai slabe ale realității decât simulările de modă în zilele noastre, de tip ab-initio MD. Pe de altă parte, cu metode MC suntem capabili să simulăm sisteme mult mai mari pe interval de timp mult mai lung decât cu metodele de tip ab-initio MD. Folosind metode teoretice și computaționale se pot înțelege mai bine procesele atomice, și de asemenea se pot studia relativ ușor și ieftin efectele parametrilor experimental controlabili. Prin urmare se pot proiecta structuri cu proprietățile practice dorite.

Scopul studiului nostru a fost studierea problemelor încă neclarificate legate de creșterea straturilor subțiri utilizând două metode originale Monte Carlo cinetice, dezvoltate de către noi, denumite în continuare ca metoda kMC A și Metoda kMC B.

Primul capitol al lucrării prezintă principalele categorii de tehnici computaționale: metode deterministice, metode stohastice și metode hibride. Al doilea capitol prezintă cele două metode Monte Carlo cinetice (kMC) dezvoltate de noi și problemele care au motivat elaborarea lor. Al treilea capitol discută aplicabilitatea metodelor dezvoltate, prezentând și discutând pe larg rezultatele obținute. După concluziile finale prezentăm bibliografia relevantă studiată pentru a putea contribui în acest domeniu extrem de studiat. Tot aici prezentăm și publicațiile noastre pe care se bazează teza elaborată.

Metode

Pe parcursul cercetărilor noastre am folosit metode analitice și simulări computeristice pentru a calcula proprietăți cantitative și calitative ale fenomenelor legate de creșterea straturilor subțiri.

Am dezvoltat două metode originale Monte Carlo cinetică (kMC).

Metoda kMC A este o dezvoltare a metodei clasice, prin utilizarea unei noi formule de barieră de salt și încorporează mai multe grade de libertate pentru difuzia particulelor. Cel din urmă se realizează luând în considerare topologia rețelei triunghiulare, considerând atât locurile sub-rețelei cubice cu fețe centrate (FCC) cât și cele a sub-rețelei hexagonale compacte (HCP).

Pentru calcularea interacțiunilor dintre particule, am folosit un potențial de tip Lennard-Jones. Cu această metodă kMC, folosind un număr redus de parametri, am modelat cu succes procesul de depunere cu două componente. S-au format insule decorate de impurități fără a utiliza o rată predefinită pentru procesul de schimb direct a particulelor vecine de tip diferit. De asemenea, în cazul homo-epitaxiei am reprodus cu succes creșterea insulelor, coalescența, apariția defectelor legate de limitele de faze și mișcarea acestor defecte. Această metodă computațională este rapidă și sisteme cu zeci de mii de atomi pot fi simula în timp de calcul rezonabil pe calculatoare de tip PC [1, 2].

Metoda kMC B este îmbunătățirea primei metode prin calcularea mai exactă a bariereilor de salt prin utilizarea metodei Nudged Elastic Band (NEB) [9, 10]. Interacțiunile dintre particule sunt calculate folosind potențialul generalized Embedded Atom Method (gEAM) [11]. Utilizând gEAM putem studia problemele legate de materiale așadar rezultatele se pot compara cantitativ cu cele obținute prin experimente și cele calculate cu metodele ab-initio. Folosind această metodă kMC am studiat statistica difuziei clusterilor de atomi de Pt pe suprafața Pt (111) [3].

De asemenea, folosind metoda KMC B, am analizat formarea și stabilitatea insulelor triunghiulare orientate de Pt, pe suprafața de Pt (111) [4].

Rezultatele științifice noi

Teza 1: În mai multe studii legate de filme subțiri, folosind metoda KMC clasică, bariera de salt pentru procesele de difuzie atomică este fie o barieră energetică fenomenologică, sau pur și simplu energia de legătură a particulelor la poziția inițială a saltului. Pentru a asigura simplitatea și calcule rapide, de obicei rețeaua pătrată este folosită. Pentru a îmbunătăți metoda kMC clasică, am dezvoltat metoda kMC A. Această metodă folosește rețea triunghiulară, lăsând particulele să ocupe atât locurile FCC cât și cele HCP și calculează bariera salturilor difuziei atomice luând în considerare energiile de legătură în stările inițiale dar și în cele finale. Folosind această metodă simplă și rapidă KMC, am studiat evoluția în timp a creșterii insulelor. Rezultatele sunt în acord calitativ cu datele experimentale. De asemenea, am reprodus cu succes pentru coalescența insulelor formarea realistă a gâturilor (podurilor) dintre insule și rotunjirea rapidă a insulelor rezultate. De asemenea, pentru depunerea homoepitaxială am studiat cu succes formarea și dinamica realistă a defectelor legate de limitele de faze. Am constatat că limitele de faze se leagă, menținând lungimile lor cât mai scurte posibile, dar în cele din urmă dispar cu dispariția insulelor HCP, care sunt energetic mai nefavorabile în comparație cu insulele FCC.

Ca primul studiu folosind metoda rapidă kMC A, am investigat evoluția în timp a nucleerii și creșterii insulelor homo-epitaxiale. Rezultatele obținute am comparat calitativ cu cele experimentale.

Folosind metoda kMC A, singurul parametru energetic fenomenologic este $E_{AA} = 0.15eV$, energia de interacție la distanța de echilibru (1 constantă de rețea) între atomii de același tip (tip A). Parametrii constanți a simulărilor erau temperatura, $T = 550K$, rata de depunere, $F = 10ml/s$ (monostrat / s) și rata încercărilor, $f_0 = 10^{12}Hz$, care este aproximativ frecvența de vibrație a atomilor într-un cristal. Sisteme cu dimensiuni de 512×512 au fost considerate. Evoluția în timp a dimensiunii medii a insulelor a fost comparat calitativ cu rezultatele unui experiment folosind un microscop electronic de transmisie in-situ, pentru depunerea de carbon amorf pe membrană de indiu, obținut în laboratoarele MTA-KFKI (Budapesta, Ungaria) [12]. Experimentele au rezultat insule tridimensionale în timp ce simulările

mono-straturi. În ciuda diferențelor, se poate observa un acord calitativ în trendele obținute (Figura 1). Forma curbelor este destul de asemănătoare.

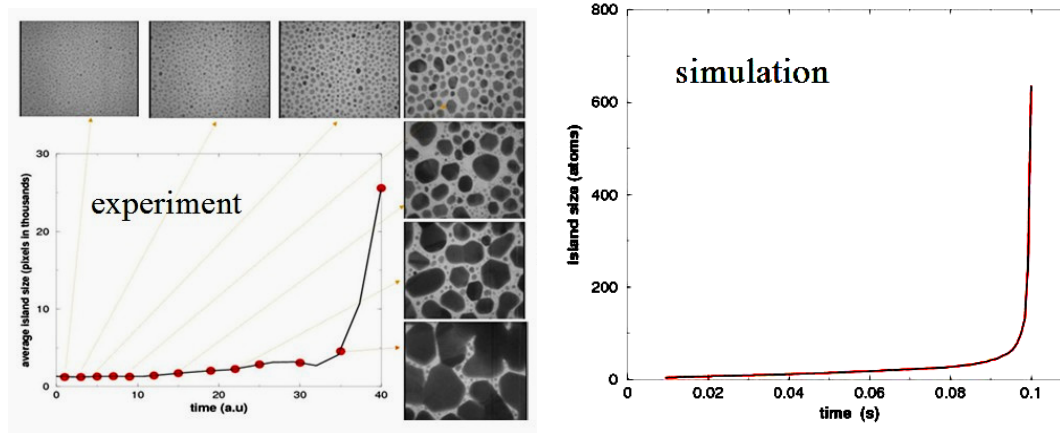


Figura 1: Trendele experimentale și simulate a dimensiunilor medii a insulelor în funcție de timp, în parcursul formării a unui strat de înveliș. Simulările au fost făcute pentru $T = 550K$ și $F = 10ML/s$.

În cazul în care atomii sunt depuși cu o rată fixă de depunere ($F = 10ml/s$), pe o suprafață FCC (111) formată din același tip de atomi, în mod similar cu cazul discutat anterior, domenii monostratice ale celor două orientări echivalente, dar sub-rețele diferite, FCC și HCP se pot nuclea și crește.

Folosind metoda kMC A se poate urmări în timp formarea, mișcarea și anihilarea defectelor legate de limitele de faze (Figura 2).

Deși locurile FCC și HCP sunt geometric echivalente, energia de legătură este diferită. Deoarece locurile FCC sunt energetic mai favorabile, cu trecerea timpului insulele HCP dispar, rezultând în cele din urmă doar insule FCC, cum se poate concluziona din Figura 2.

Coalescența este prin definiție procesul în care insulele se unesc. Scenariul pentru coalescența insulelor obținută prin simulări, utilizând metoda kMC A, este în acord calitativ cu cea observată din experimente. Din simulări se observă formarea realistă a gâturilor (sau podurilor) dintre insule și rotunjirea rapidă a insulelor rezultate. O secvență de simulare în acest sens este ilustrată în Figura 3. Filme realizate din rezultatele simulărilor sunt disponibile pe pagina de web, dedicată acestui studiu [13].

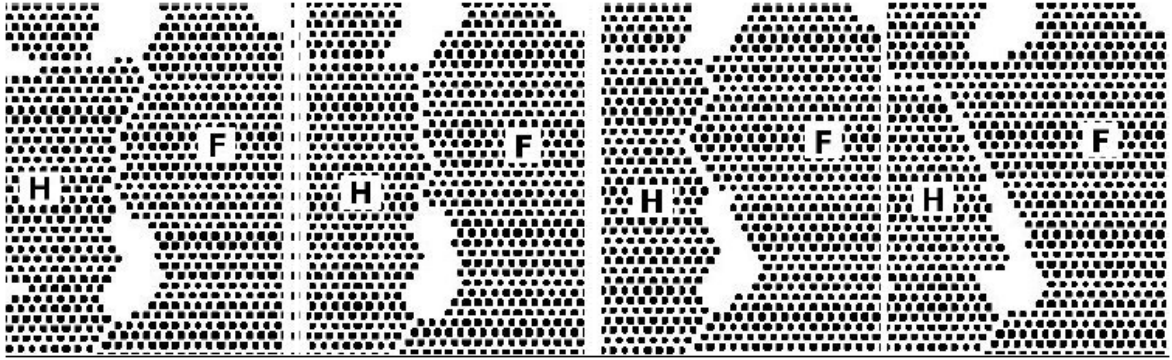


Figura 2: Evoluția caracteristică de timp și anihilarea defectelor legate de limitele de faze, pentru cazul depunerii homoepitaxiale. Imaginile de la stânga la dreapta reprezintă pași în evoluția de timp. Insulele *F* și *H* corespund insulelor FCC și HCP respectiv. Parametrii folosiți sunt: $E_{AA} = 0.15\text{eV}$, $T = 650\text{K}$, $F = 10\text{ml/s}$ și $f_0 = 10^{12}\text{Hz}$.

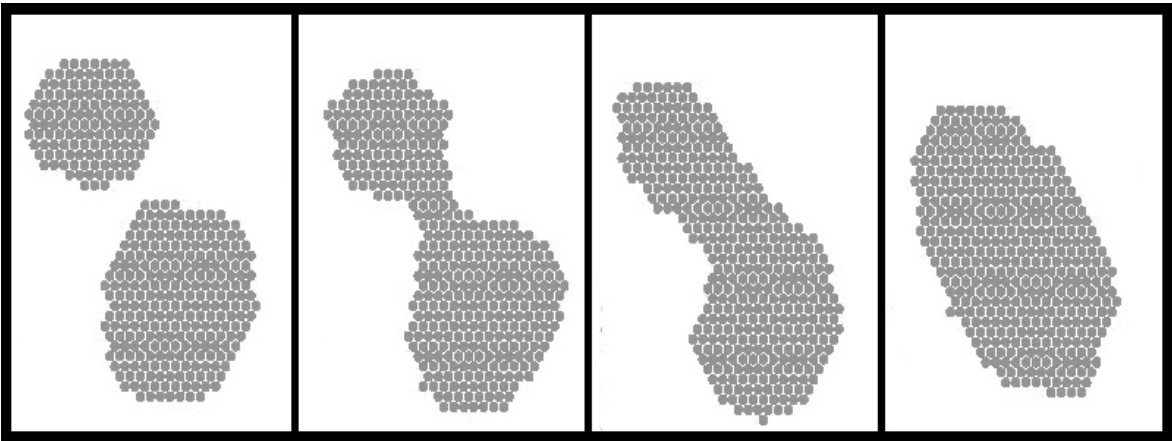


Figura 3: Imagini din simularea coalescenței. Parametrii simulării sunt: $T = 450\text{K}$ și $F = 0.1\text{ML/s}$.

Teza 2: Studiile anterioare folosind metoda kMC clasică pentru depunerea straturilor subțiri cu două componente, au demonstrat că segregarea energetic favorizabilă nu este suficientă pentru obținerea insulelor decorate de impurități. Pentru a realiza această segregare, a fost necesară introducerea unui mecanism de schimb activat termic, între atomii vecini de tip diferit, prin postularea unei bariere fenomenologice de schimb direct. Am arătat că folosind metoda kMC A, fără a considera un schimb direct fenomenologic predefinit, este posibilă reproducerea procesului de segregare în care impuritățile decorază insulele crescătoare.

Cu ajutorul metodei kMC A, a fost modelată de asemenea cu succes procesul de codepunere cu două componente. Mecanismul de schimb dintre atomii vecini de tip diferit apare direct din difuzia atomilor, fără considerare unui fenomen artificial, predefinit pentru un ast-

fel de proces. În studiile anterioare, pentru a obține insule decorate de impurități, folosirea acestui ingredient non-realist era necesar. Prin utilizarea metodei kMC A, cu un număr redus de parametri, este posibilă simularea procesului special de segregare în care impuritățile decorează insulele crescătoare. În acest caz, parametrii energetici folosiți sunt E_{AA} , E_{BB} și E_{AB} , care reprezintă energiile de interacție la distanța de echilibru (1 constantă de rețea) între atomii de tip la fel și diferit.

Pentru parametrii constanți $f_0 = 10^{12}Hz$, $E_{AA} = 0.15eV$, $E_{BB} = 0.0001eV$, în funcție de parametrul E_{AB} (variind în intervalul $0.02 - 0.12eV$), au fost observate două feluri de structuri: (i) insule care conțin amestecat atomi de tip A și B , și (ii) insule decorate de impurități B . Cum era de așteptat, pentru valori scăzute, $E_{AB} < 0.08eV$ insulele decorate de impurități sunt stabile, în timp ce pentru valori mai mari, $E_{AB} > 0.08eV$ am observat insule conținând amestecat atomi de tip A și B . Acestea sunt ilustrate în Figura 4.

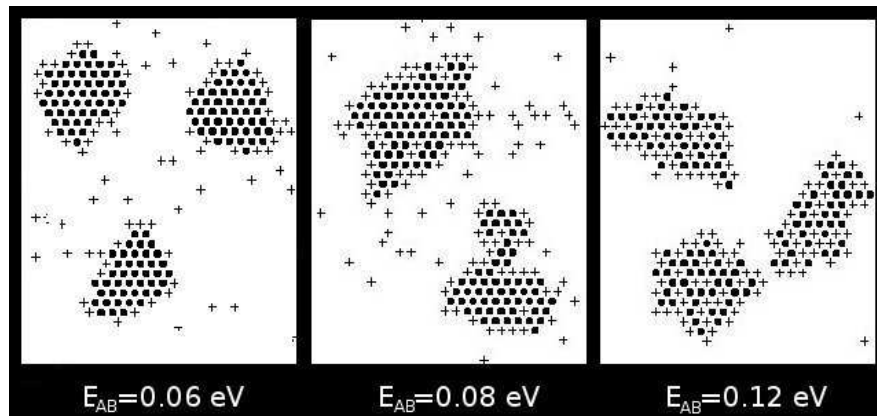


Figura 4: Structurile insulelor, în funcția parametrului E_{AB} . Simulările au fost făcute pentru $E_{AA} = 0.15eV$, $E_{BB} = 0.0001eV$, $T = 650K$, $F_A = F_B = 10ML/s$ și $f_0 = 10^{12}Hz$. Structurile din stânga spre dreapta au fost obținute după $t = 1.25 \times 10^{-2}s$ (60000 pași MC), $t = 2.73 \times 10^{-2}s$ (20000 pași MC) și $t = 1.87 \times 10^{-2}s$ (1500 pași MC). Doar o regiune centrală a sistemului simulat mult mai mare este prezentată. Pentru $E_{AB} < 0.08eV$ s-au format insule decorate de impurități.

Creșterea sau scăderea temperaturii deplasează doar limita dintre aceste două tipuri de structuri în favoarea insulelor mai mari sau mai mici, pentru același număr de atomi depuși.

Teza 3: Pentru a studia nu numai calitativ, dar și cantitativ unele proprietăți specifice a materialelor, am dezvoltat metoda kMC B, care folosește metoda NEB și potențialul gEAM pentru calcularea barierei de salt a unui proces de difuzie. Folosind această metodă am studiat statistica difuziei clusterelor de atomi de Pt pe suprafața (111) de Pt. Rezultatele obținute pentru coeficientul de difuzie pentru diferitele mărimi de cluster (până la $N = 37$), sunt în acord bun cu cele din literatura de specialitate. Am găsit mecanismele microscopice principale a difuziei clusterelor, prin studierea statisticii salturilor centrelor de masă a clusterelor și studierea excentricității medii a clusterelor în funcție de temperatură și de mărimea clusterului. La temperaturi scăzute ($T \leq 400K$) difuzia se întâmplă prin difuzia atomilor pe periferia clusterelor, în timp ce pentru temperaturi mai ridicate ($T \geq 700K$) mecanismul de disociere-recombinare devine tot mai important.

Metoda kMC B are avantajul, în comparație cu metoda kMC A, că acesta poate fi utilizat pentru studii cantitative pe materiale specifice. Ca o verificare a metodei kMC B, prima dată am folosit-o pentru a studia proprietățile statistice a difuziei de atomi și clusterelor de Pt pe o suprafața (111) de Pt [3].

S-a dovedit a fi validă relația Arrhenius (ecuația 1) pentru coeficientul de difuzie, pentru toate dimensiunile de clusteri.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right). \quad (1)$$

În (1), D_0 este pre-factorul coeficientului de difuzie, E_m este energia fenomenologică de activare (sau uneori numită și energie de migrație) a particulelor sau clusterelor, k_B este constanta Boltzmann și T este temperatura termodinamică a sistemului.

În acord cu observațiile experimentale, am propus două mecanisme posibile pentru difuzia clusterelor: a) Difuzia atomilor pe marginea, periferia clusterelor, b) Disocierea clusterelor în două părți, care pot difunda separat, și recombinarea lor într-un cluster de dimensiunea originală. Am propus, de asemenea, o expresie simplă pentru dependența de mărimea clusterelor a pre-factorului coeficientului de difuzie (D_0), în cazul difuziei atomilor pe periferia clusterelor, și anume $D_0 \sim N^{-1/2}$.

Din mai multe simulări rulate am calculat media coeficientului de difuzie (D) pentru diferite dimensiuni de cluster ($N = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 19, 25, 30$ și 37 atomi) și mai multe temperaturi (de la $300K$ la $900K$). Dimensiunea sistemului simulat a fost 256×256 , fără depunerea noilor atomi ($F = 0$ ml/s).

Rezultatele simulărilor pentru pre-factorul coeficientului de difuzie (D_0) și energia efectivă de migrație (E_m) sunt în bună concordanță cu cele obținute prin experimentele FIM [14], așa cum se vede din figura 5.

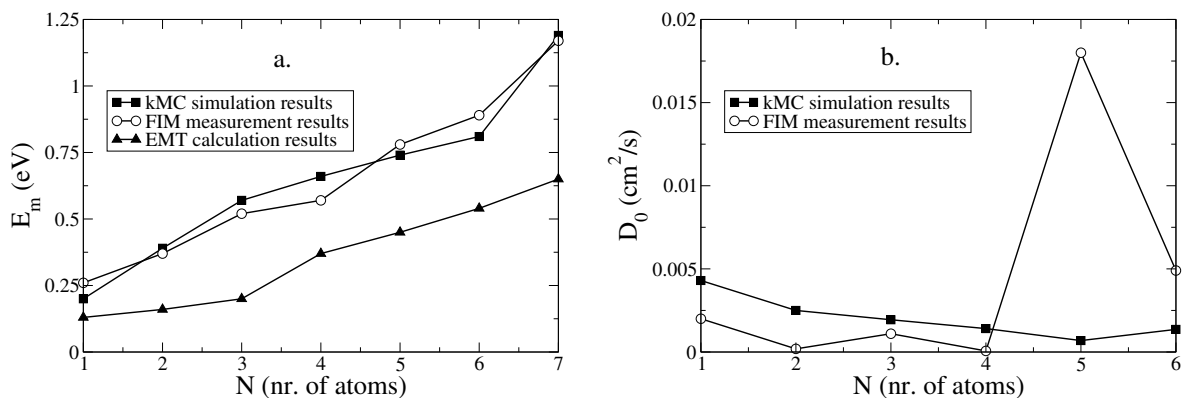


Figura 5: Rezultatele simulărilor pentru valorile energiei de migrație E_m (a) și pentru pre-factorul coeficientului de difuzie D_0 (b) în funcție de mărimea clusterelor N , pentru $N \leq 7$.

Valorile D_0 determinate din simulările kMC confirmă scalare propusă, $D_0 \sim N^{-1/2}$. Reprezentarea grafică a $\log(D_0)$ în funcție de $\log(N)$ pentru simulările rulate la diferite temperaturi arată curbe aproape suprapuse (Fig. 6). Tendințele generale de pe acest grafic log-log sugerează o scalare cu un exponent foarte aproape de -0.5 , valoarea propusă din calculări teoretice. Pe figura 6 există vârfuri mari, observabile pentru configurațiile așa numit "closed shell" (structuri cu coajă închisă) ($N = 7$, $N = 19$ și $N = 37$). Acestea au fost observate și prin mai multe studii experimentale și simulări computeristice [14, 15, 16], totuși, nu există până în prezent o explicație teoretică concludivă pentru apariția acestora.

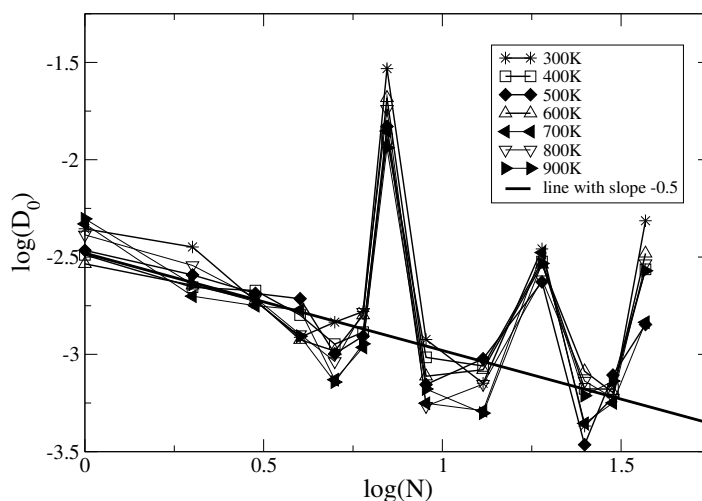


Figura 6: Dependența pre-factorului coeficientului de difuzie, D_0 , de mărimea clusterelor.

Prin utilizarea simulărilor computeristice difuzia pe suprafața a clusterelor de atomi poate fi urmărită la nivelul evenimentelor, prin analiza deplasării centrului de masă (CM) a clusterelor. Analizând după fiecare eveniment kMC deplasarea absolută a CM și prin studierea

statistică a acestor deplasări, rezultatele ar putea da informații suplimentare cu privire la procesul de difuzie. De acum înainte vom folosi doar termenul de "salt" pentru deplasarea CM într-un singur pas de simulare. Am măsurat mărimea acestor salturi în unitate de constantă de rețea pentru clusterul "open shell": Pt_{13} .

Prin calculații geometrice simple, se poate confirma că salturi de lungimi de 0 constante de rețea apar atunci, când un atom liber (un atom disociat de cluster) face un pas de difuzie, astfel CM a clusterului rămâne imobil pentru această perioadă de timp. Salturile mai scurte de 0.12 constante de rețea sunt caracteristice pentru difuzia atomilor pe periferia clusterelor, iar salturi mai lungi de 0.12 constante de rețea apar atunci, când un atom părăsește clusterul sau se reunește cu el. În cazul difuziei atomilor pe periferia clusterelor (salt mai mic de 0.12 constantă de rețea) pot fi observate salturi mai mici decât 0.07 constante de rețea când atomii de pe margine fac salturi între locurile sub-rețelelor FCC și HCP. Dacă atomul difundând pe periferia clusterului rămâne pe aceeași sub-rețea (FCC sau HCP), mărimea salturilor va fi între 0.07 și 0.12 constante de rețea.

Statistica salturilor efectuate la $300K$, $500K$, $700K$ și $900K$ este prezentată prin histogramme simple în figura 7.

Aceste histogramme ilustrează frumos efectul temperaturii asupra frecvenței relative a mecanismelor principale de difuzie. La temperaturi mici ($T = 300K$) difuzia atomilor pe periferia clusterelor este mecanismul principal, deoarece mărimea salturilor rămâne în mare parte sub 0.12 constante de rețea. Pentru temperaturi mai ridicate ($T = 700K$ și $T = 900K$) probabilitate fragmentării clusterelor devine mai mare, ceea ce duce la salturi mai mari de 0.12 constante de rețea.

Folosind rezultatele simulărilor kMC am studiat și excentricitatea medie în timp, ε , pentru temperaturi între $T = 300K$ și $T = 900K$, pentru clusterelor de Pt care conțin 7, 9, 13, 19, 30 și 37 atomi. Rezultatele sunt reprezentate în figura 8. Cum era de așteptat, excentricitatea medie este în fiecare caz monoton crescătoare cu creșterea temperaturii. Fluctuațiile termice, crescătoare cu creșterea temperaturii, va distorsiona într-un mod crescător configurațiile de energie minimă, forma de disc.

Figura 8 indică, de asemenea, că clusterelor considerate pot fi clasificate în două grupuri după tendința $\varepsilon(T)$. Primul grup conține grupuri cu excentricități variind aproape liniar în funcție de temperatură ($N = 9, 13, \text{ și } 30$). Al doilea grup conține clusterelor ($N = 7, 19 \text{ și } 37$) cu valori de excentricități mult mai mici la temperaturi joase și cu o variație neliniară (de saturație) a excentricității la temperaturi mai ridicate. Acest, al doilea grup conține clusterelor "closed shell".

Motivarea faptului că excentricitatea clusterelor mai mici "closed shell" este mai mare

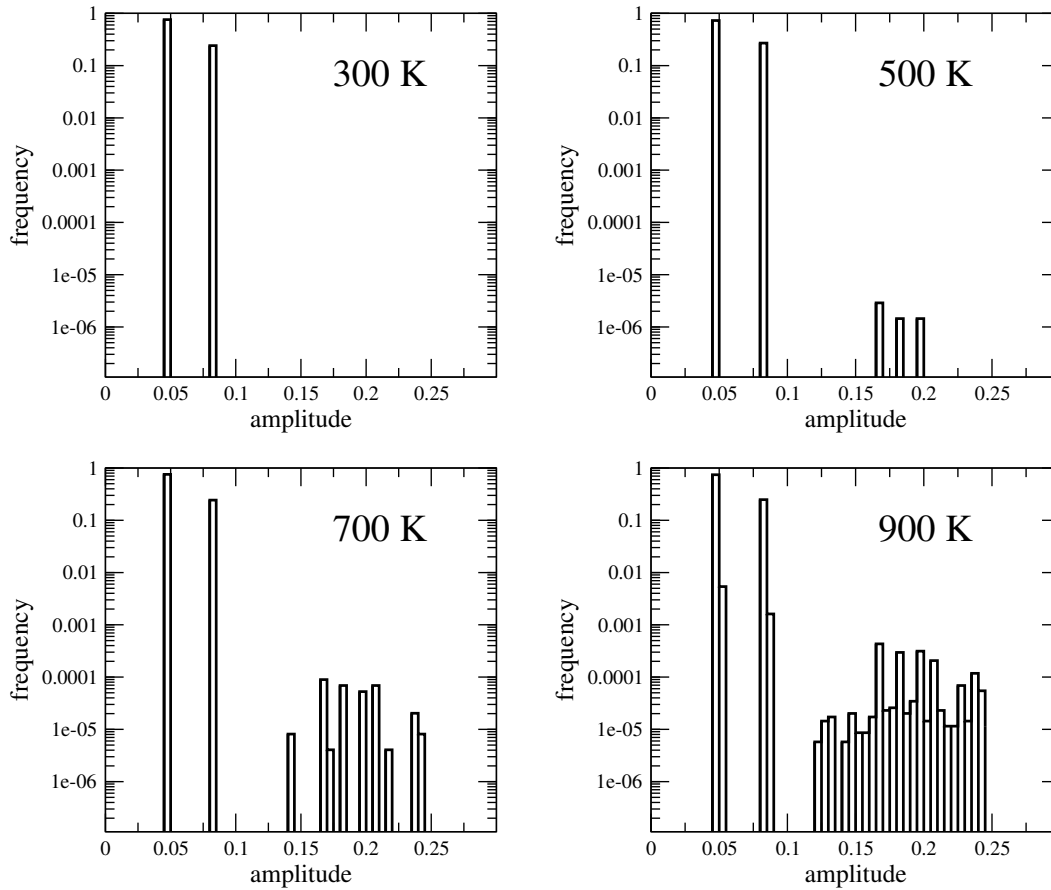


Figura 7: Statistica mărimii salturilor (histograme) pentru temperaturi diferite. Scara verticală este logaritmică.

decât în cazul clusterelor mai mari, este simplă: mișcarea unui atom (un singur eveniment în simulare) va influența într-un nivel mai mare valoarea excentricității pentru clusterse mai mici decât pentru cele mari.

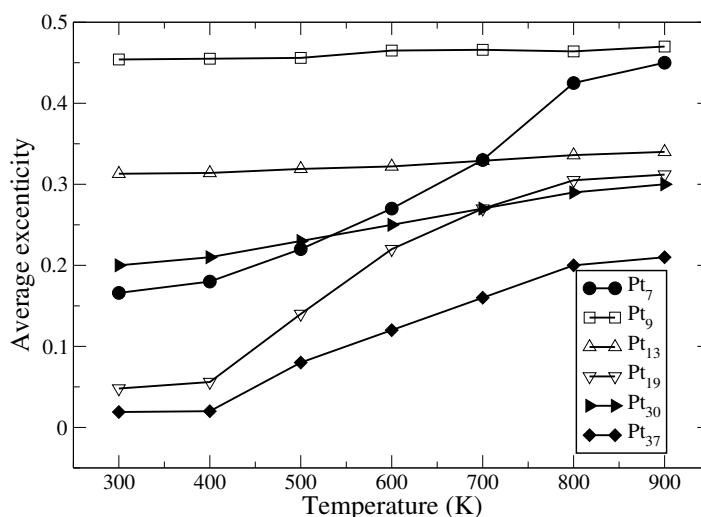


Figura 8: Excentricitatea medie a clusterelor Pt_7 , Pt_{13} , Pt_{19} , Pt_{25} , Pt_{30} și Pt_{37} în funcție de temperatura sistemului.

Teza 4: Pe parcursul depunerii epitaxiale de Pt, pe suprafața (111) de Pt, într-un interval larg de temperatură și flux de depunerea, se formează doar insule adatomice 2D, de formă triunghiulară de tip B. De-a lungul anilor au fost realizate mai multe studii teoretice și experimentale pentru identificarea mecanismul atomic responsabil pentru selectare formei și orientării a insulelor de Pt pe suprafețe (111) de Pt, dar până azi nu există nici un consens pentru acesta. Folosind metoda kMC B am clarificat originea, formarea și stabilitatea insulelor triunghiulare orientate de Pt pe suprafața de Pt (111). Am studiat viteza difuziei de-a lungul marginilor insulelor (marginii de tip A și B), barierele de energie a salturilor de pe margini la colț și din colț pe margini și formarea și anihilarea nodurilor pe margini. Am concluzionat că atomii populează cu o probabilitate mai mare marginile de tip A, dar totodată atomii se vor aduna cu o probabilitate mai mare pe acest tip de margini. Aceste condiții conduc la avansarea și dispariția mai rapidă a marginilor de tip A, în final rezultând insule triunghiulare stabile de tip B.

Pe suprafețele (111) ale metalelor FCC, insulele compacte sunt delimitate de două tipuri de margini topologic non-echivalente. Acestea sunt microfața (100) (sau de tip A) și microfața (111) (sau de tip B), ilustrate în figura ???. În timpul depunerii epitaxiale de Pt pe suprafața de Pt (111) la orice temperatură insule 2D, triunghiulare numai de tip B se formează.

De-a lungul anilor s-au realizat mai multe studii teoretice pentru a identifica mecanismul atomic responsabil pentru selectarea formei și orientării insulelor de Pt formate pe suprafețe de Pt (111), dar nici până azi nu a fost publicat un mecanism microscopic convingător în acest domeniu.

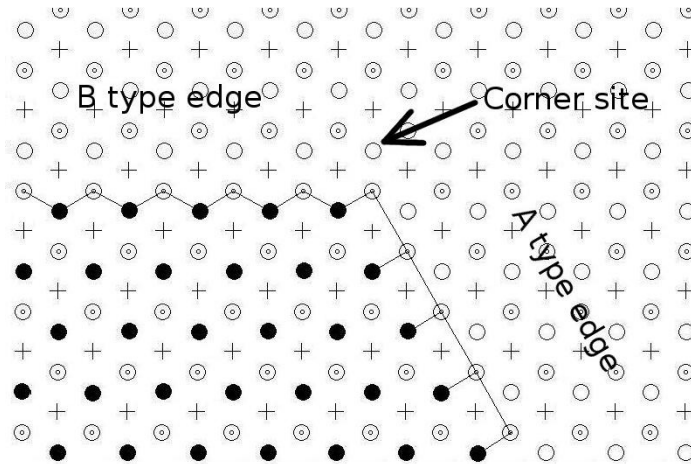


Figura 9: Geometria marginilor de insule de tip A și B. Cercurile punctate reprezintă locurile atomilor din substrat, iar cercurile și crucile reprezintă locurile sub-rețelelor FCC și HCP a stratului crescător. Cercurile umplute reprezintă locurile FCC ale stratului în creștere, care sunt deja ocupate de adatomii

Prima dată, am simulat depunerea rapidă a atomilor de Pt, pornind de la un grăunte compact conținând șapte atomi. Aceste insule (clusteri) sunt deja destul de imobile, așa cum a subliniat Müller [17]. Chiar și pentru fluxuri de depunere mari, ca 1000 ml/s , formele cinetice ale insulelor simulate sunt compacte și triunghiulare, după cum se vede în figura ??.

În aceste condiții insulele HCP conținând mai mult de cinci atomi sunt stabili în timp, în ciuda faptului bine cunoscut că pentru Pt sub-rețeaua FCC este energetic mai favorabilă decât cea HCP. Insulele FCC crescute, cât și cele HCP, sunt insule triunghiulare de tip B. Datorită diferențelor topologice a celor două sub-rețele, direcția triunghiurilor HCP este exact opusul direcției insulelor triunghiulare FCC.

Am realizat un al doilea studiu, în scopul de a verifica stabilitatea insulelor de diferite tipuri. Am studiat insule triunghiulare FCC de tip A și B, formate din 21 de atomi. După cum se vede în figura ??, pentru toate temperaturile simulate ($300K$, $400K$, $500K$, și $600K$) insulele triunghiulare de tip B și-au păstrat orientarea lor sau au devenit triunghiuri de tip B trunchiate. Acest lucru în mod clar nu putem spune pentru insulele de tip A. Insulele care sunt inițial de tip A, la temperaturi mici sunt distorsionate, dar la temperaturi mai ridicate chiar s-au transformat în triunghiuri de tip B.

Deoarece metoda kMC B a reprodus insulele triunghiulare de tip B, pentru a înțelege mai bine fenomenul de formare a insulelor de formă triunghiulară și stabilitate mai mare a insulelor triunghiulare de tip B, am calculat barierele energetice caracteristice ale evenimentelor microscopice relevante.

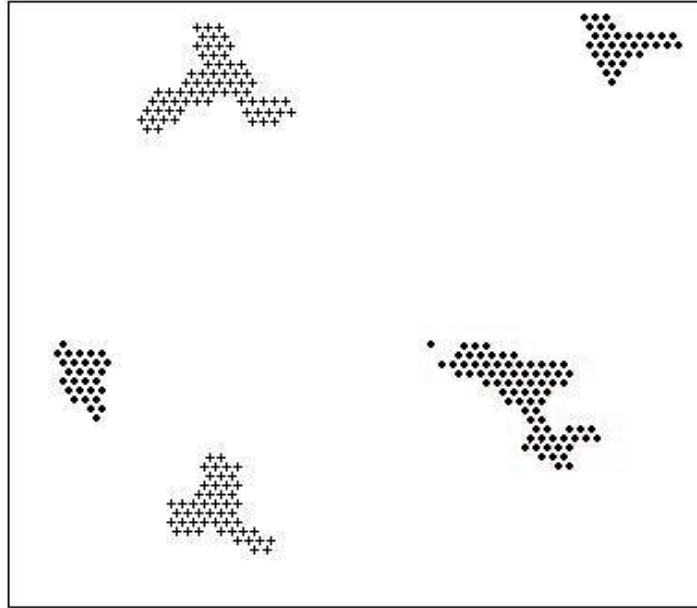


Figura 10: Rezultatele simulării kMC pentru flux de depunere de 1000 ml/s și temperatură de 300K , după 227 pași kMC (corespunzând la un simulat de $4.3 \times 10^{-5} \text{ s}$). Dimensiunea sistemului simulat este de $64 \times 64 \times 4$, discurile și crucile reprezintă atomii sub-rețelelor FCC și HCP a stratului de creștere.

Am calculat, de asemenea, coeficientul de difuzie pentru difuzia unui singur atom pe ambele margini, de tip A și B. Rezultatele dovedesc validitatea relației Arrhenius în ambele cazuri și indică pentru marginea de tip A energia efectivă (sau aparentă) de migrație $E_m = 0.36 \text{ eV}$ și pentru pre-factorul coeficientului de difuzie $D_0 = 5,14 \text{ times } 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Valorile pentru marginea de tip B sunt $E_m = 0.6 \text{ eV}$ și $D_0 = 4.38 \text{ times } 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Folosind metoda NEB am calculat barierele energetice pentru salturile atomilor de pe margini la colț și din colț pe margini. Valorile sunt: $E_{A_1 \rightarrow 2} = 0.143 \text{ eV}$, $E_{A_2 \rightarrow 1} = 0.541 \text{ eV}$ și $E_{B_1 \rightarrow 2} = 0.370 \text{ eV}$, $E_{B_2 \rightarrow 1} = 0.767 \text{ eV}$, respectiv. Numerele de indici reprezintă numărul de vecinii la starea inițială și finală a saltului.

Din aceste rezultate se poate concluziona că atomii pe marginile insulelor de tip A vor difunda mai ușor decât atomii difundând de-a lungul marginilor de tip B. Aceasta nu deține numai de-a lungul marginilor, dar de asemenea de salturi la și de la colțuri. Aceste efecte ar favoriza o creștere mai rapidă a marginilor de tip B și în cele din urmă la formarea de insule triunghiulare de tip A, însă în experimente insulele stabile sunt cele de tip B.

În continuare am analizat fenomenul formării și anihilării de noduri (figura. ??).

Acesta este un alt proces elementar în avansare, umplerea diferitelor tipuri de margini a insulelor, prin urmare, poate fi un proces important în formarea insulelor triunghiulare. Barierele de energie calculate pentru formarea și dezintegrarea (anihilarea) nodurilor sunt

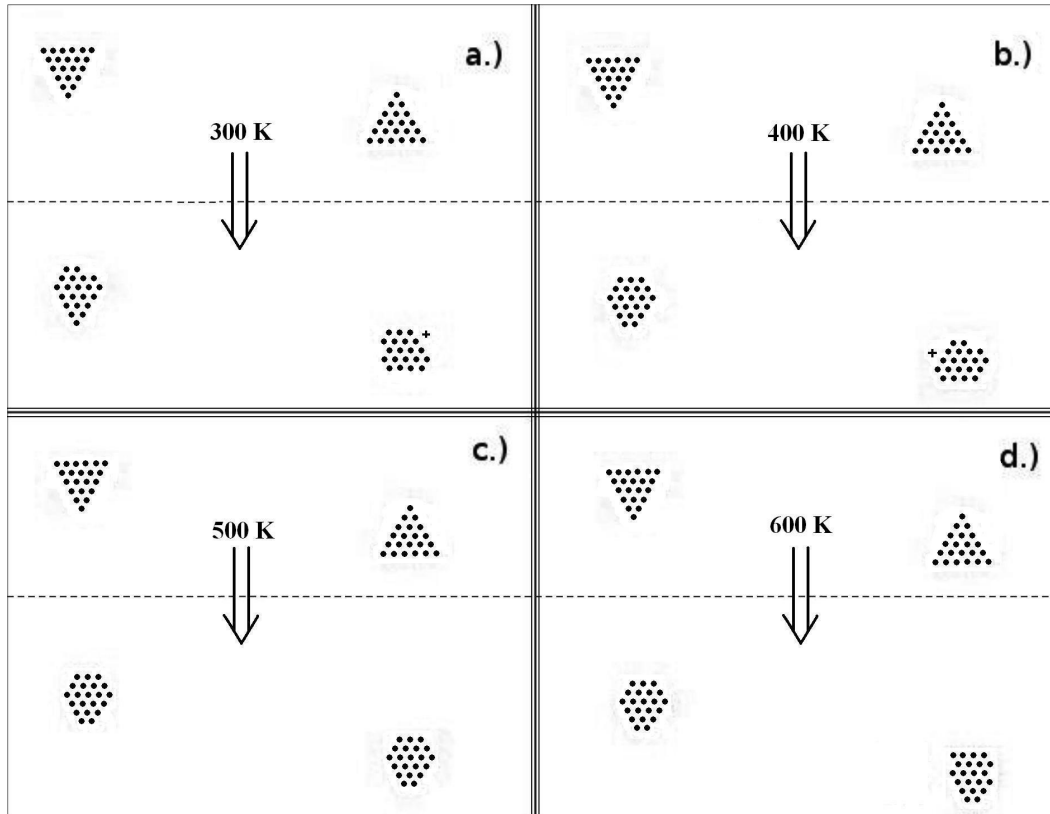


Figura 11: Evoluția în timp a insulelor triunghiulare de tip A (dreapta) și tip B (stânga), fără depunerea noilor atomi. Fiecare box indică configurațiile inițiale (sus) și finale (jos) la temperaturi diferite: (a) după 488 pași Monte Carlo, corespunzând la 7.6×10^{-2} s timp simulat la 300 K, (b) după 490 pași Monte Carlo, 6.9×10^{-3} s, la 400 K, (c) după 149 pași Monte Carlo, 1.4×10^{-3} s, la 500 K, și (d) după 151 pași Monte Carlo, 1.1×10^{-4} s, la 600 K.

următoarele: $E_{\text{formare de nod pe marginea A}} = 0.281 \text{ eV}$, $E_{\text{dezintegrare de nod pe marginea A}} = 0.624 \text{ eV}$,

$E_{\text{formare de nod pe marginea B}} = 0.469 \text{ eV}$, $E_{\text{dezintegrare de nod pe marginea B}} = 0.830 \text{ eV}$.

Studierea energiilor necesare pentru formarea și dezintegrarea nodurilor dezvăluie că atomii se vor asambla cu o probabilitate mai mare pe marginile de tip A, ceea ce duce la o mai mare viteză de avansare (umplere) a marginilor de tip A. Probabilitatea mai mare a salturilor de pe colțuri pe marginile de tip A conduce de asemenea la o avansare mai rapidă a marginilor de tip A și în cele din urmă la formarea insulelor triunghiulare de tip B [4].

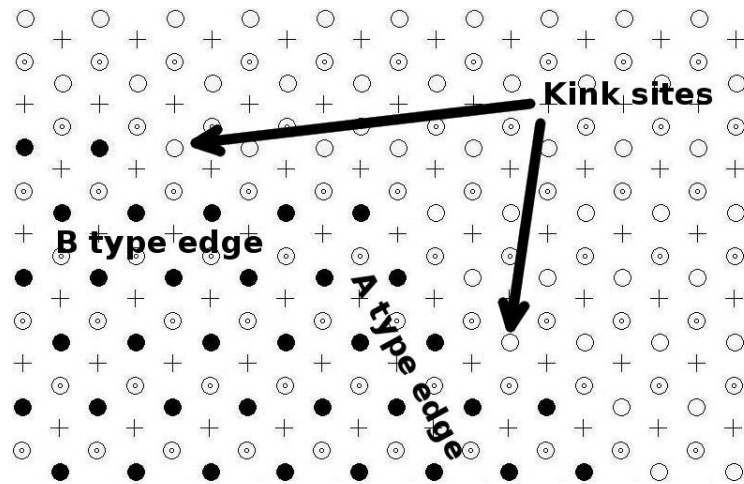


Figura 12: Locuri de nod pe marginile de insule de tip A și B.

Concluzii

Scopul cercetării mele de doctorat a fost de a dezvolta metode noi Monte Carlo cinetice și de a studia întrebări și probleme legate de straturi subțiri. Am dezvoltat două metode originale kMC (metoda A și B).

Metoda kMC A îmbunătățește metoda clasică, prin utilizarea unei formule nouă pentru bariera de salt și folosește mai multe grade de libertate pentru difuzia particulelor. Cu această metodă kMC rapidă, pentru cazul homoepitaxiei, creșterea insulelor, coalescența și apariția, mișcarea și anihilarea defectelor cristaline, legate de limitele de faze au fost reproduse cu succes. Pentru procesul de co-depunere a două componente, cazul insulelor decorate de impurități a fost modelat cu succes, fără a utiliza unei rate predefinite pentru schimbul direct a particulelor vecine de tipuri diferite.

Metoda kMC B efectuează un calcul mai exact a barierelor de salt cu ajutorul metodei Nudged Elastic Band. Interacțiile dintre particule sunt calculate cu potențialul generalized Embedded Atom. Folosind această metodă am studiat proprietăți legate de materiale, cum ar fi difuzia atomilor și clusterelor de Pt suprafața (111) de Pt. Analizând simulațiile eveniment cu eveniment și urmărind excentricitate clusterelor în funcție de mărimea clusterelor și temperatura sistemului, am găsit principalele mecanisme microscopice a procesului de difuzie a clusterelor. La temperaturi scăzute ($T \leq 400K$) difuzia apare prin difuzie atomilor pe periferia clusterelor, în timp ce pentru temperaturi mai mari ($T \geq 700K$) mecanismul de disociere-recombinare devine tot mai important.

Cu metoda kMC B am studiat, de asemenea și originea, formarea și stabilitatea insulelor triunghiulare orientate de Pt pe suprafața de Pt (111). Studiind difuzia atomilor de-a lungul

marginilor de tip A și B, barierele de energii necesare pentru salturile atomilor de pe margini la colț și înapoi, și energiile formării și dezintegrării a nodurilor am descoperit originea și stabilitatea insulelor triunghiulare de tip B. Atomii populează cu o probabilitate mai mare marginile de tip A, decât cele de tip B, dar totodată atomii se vor asambla de asemenea cu o probabilitate mai mare pe marginile de tip A. Aceste condiții duc la avansarea, umplerea mai rapidă și dispariția marginilor de tip A, în cele din urmă rezultând insule triunghiulare stabile de tip B.

Contribuțiile mele personale la aceste studii au fost:

- scrierea tuturor coduri de simulări în limbajul C
- rularea programelor și efectuarea simulărilor
- producerea graficelor și figurilor pentru publicații
- am contribuit la interpretarea datelor
- am ajutat în scrierea publicațiilor

Contribuții originale legate de teză

- [1] R. Deák and Z. Néda and P. B. Barna, "A Simple Kinetic Monte Carlo Approach for Epitaxial Submonolayer Growth", *Communications in Computational Physics*, vol. 3, pp. 822–833, 2008.
- [2] R. Deák and Z. Néda and P. B. Barna, "A novel kinetic Monte Carlo method for epitaxial growth", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 10, pp. 2445–2450, 2008.
- [3] R. Deák and Z. Néda and P. B. Barna, "A kinetic Monte Carlo approach for self-diffusion of Pt atom clusters on a Pt(111) surface", *Communications in Computational Physics*, vol. 10, pp. 920–939, 2011.
- [4] R. Deák and Z. Néda, "Kinetic Monte Carlo approach for triangular-shaped Pt islands on Pt(111) surfaces", *Physica Status Solidi B*, vol. 249, pp. 1709–1716, 2012.

Referințe bibliografice selectate

- [5] Peter M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition): Science, Applications and Technology*, Elsevier Inc., 2010.
- [6] A. Cho, "Film Deposition by Molecular Beam Techniques", *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 8, pp. S31–S38, 1971.
- [7] A. Cho and J. Arthur, "Molecular Beam Epitaxy", *Solid-State Chemistry*, vol. 10, pp. 157–192, 1975.

- [8] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Oxford: Division of Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 2000.
- [9] G. Mills and H. Jonsson, "Quantum and thermal effect in H₂ dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems", *Physical Review Letters*, vol. 72, pp. 1124, 1994.
- [10] G. Henkelman and H. Jonsson, "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points", *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, pp. 9978, 2000.
- [11] H. N. G. Wadley, X. Zhou, R. A. Johnson and M. Neurock, "Mechanism, models and methods of vapor deposition", *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 329, 2001.
- [12] P. B. Barna, *Proc. 9th International Vacuum Congress, J. de Segovia (Ed.)*, Madrid, 1983, pp. 382–396.
- [13] R. Deák, Z. Néda and P. B. Barna, <http://phys.ubbcluj.ro/~zneda/kmc.htm>
- [14] K. Kyuno and G. Ehrlich, "Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(111)", *Surface Science*, vol. 437, pp. 29–37, 1999.
- [15] S. C. Wang, U. Kurpick and G. Ehrlich, "Surface diffusion of compact and other clusters: Ir_x on Ir(111)", *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 4923–4926, 1998.
- [16] U. Kurpick, B. Fricke and G. Ehrlich, "Diffusion mechanisms of compact surface clusters: Ir₇ on Ir(111)", *Surface Science Letters*, vol. 470, pp. 45–51, 2000.
- [17] M. Muller, K. Albe, C. Busse, A. Thoma and Th. Michely, "Island shapes, island densities, and stacking-fault formation on Ir(111): Kinetic Monte Carlo simulations and experiments", *Physical Review B.*, vol. 71, pp. 075407-1, 2005.