

Я.П. Салій, М.В. Котик

## Моделювання процесів росту наноструктур методом Монте-Карло

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: [prk@pu.if.ua](mailto:prk@pu.if.ua)*

Розглянуто один з основних чисельних методів моделювання процесів еволюції систем з багатьма частинками – метод Монте-Карло. Представлено огляд двох алгоритмів реалізації методу Монте-Карло: Метрополіса і планування подій на шкалі часу. Запропоновано новий алгоритм з використанням кліткових автоматів, рівень температури задається кількістю наявних зв'язків між сусідами, час відповідає числу повних циклів проходження по всіх частинках. Проведено моделювання двовимірних систем з жорсткими граничними умовами і різною початковою концентрацією атомів. Показана залежність форми нанокластерів, що утворюються, від вибору типу кінематичної кореляції ансамблю атомів.

**Ключові слова:** комп'ютерне моделювання, метод Монте-Карло, алгоритм Метрополіса, алгоритм планування подій на шкалі часу, алгоритм кліткових автоматів, кластер, ансамбль частинок.

*Стаття постуила до редакції 01.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

### Вступ

Наука, що охоплює мікрометрові розміри структур, цілком сформована, однак залишається недостатньо вивченою область нанометрового масштабу, яка визначає фундаментальні властивості матеріалів і дозволяє керувати ними. Нині нанотехнологія знаходиться на початку шляху, і лише окремі прості наноструктури можуть створюватися контрольованим чином. Модифікація властивостей відомих матеріалів з використанням частинок малого розміру і розробка процесів формування наночастинок є предметом вивчення сучасного матеріалознавства. При цьому нанотехнологія робить конструювання найбільш важливою частиною будь-якого процесу, що розробляється [1, 2, 3], а методи комп'ютерного моделювання і розрахунку сприяють його розумінню.

До основних чисельних методів для багаточастинкових систем можна віднести – квантово-теоретичні розрахунки з перших принципів (ab initio), метод Монте-Карло і метод молекулярної динаміки. Питання про близькість тих або інших методів до точного опису руху наночастинок є досі відкритим. Одним з найбільш адекватних проблемі опису наноструктурної еволюції систем вважають метод Монте-Карло. У цьому методі повністю виключається поняття траєкторії руху частинок і точно враховується стохастичність процесів. Наприклад у роботі [4] методом Монте-Карло модельовано формування наносистем атомів нікелю

в заданому об'ємі пори.

Моделювання кінетики росту тонких шарів і наноструктур на їх основі методом молекулярної динаміки дозволяє розібратися в ключових атомарних процесах, що визначають морфологію, структуру і інші властивості нанооб'єктів. Обчислювальний експеримент може скоротити пошук оптимальних технологічних режимів, отримати відповіді на питання, не доступні для реального експерименту, а також передбачити нові явища. Методом Монте-Карло з використанням гратчастих моделей твердих шарів, на відміну від методів ab initio або молекулярної динаміки, можна проводити модельні дослідження систем, розміри яких порівнянні з реальними (до декількох сотень нанометрів), і час модельованого процесу також виявляється порівняним з експериментом (секунди і хвилини). Імітація в модельній системі стохастичних процесів дозволяє врахувати флуктуації різних характеристик атомних утворень, наприклад, щільності острівців, ступеня шорсткості тощо. Ці флуктуації часто лежать в основі ряду макроскопічних процесів. Крім того, імітаційне моделювання сприяє наочності уявлень про процеси, що відбуваються на поверхні і в зростаючому шарі.

Розглянуті в даній роботі дослідження кінетику росту двовимірних острівців конденсату на поверхні кристалу з парової фази, є надзвичайно важливі і мають як фундаментальний так і чисто технологічний інтерес для оптоелектроніки і термоелектрики.

На даний час достатньо досліджена початкова стадія конденсації тонких плівок, на якій відбувається зародження і незалежний ріст двовимірних острівців. Теоретичний опис базується на кінетичній теорії фазових переходів першого роду, так для опису коалесценції острівців використовують геометрично - ймовірнісну модель Колмогорова. Як результат представляють розподіл острівців за розмірами, однак цікавим є просторовий розподіл цих острівців на плівці у наслідок конденсації за різних зовнішніх умов: температури і початкової концентрації атомів.

З метою візуалізації просторового розподілу острівців ріст плівок досліджується методами комп'ютерного моделювання. В нашій роботі використано поєднання елементів алгоритмів кліткових автоматів, Метрополіса і планування подій на шкалі часу.

## I. Алгоритм Метрополіса

На даний час відомі кілька алгоритмів реалізації методів Монте-Карло [5]. Так у роботі [4] використано алгоритм, запропонований Метрополісом [6], основні положення якого викладені нижче.

Розглянемо  $3N$ -вимірний конфігураційний простір системи, що вивчається, і виконано його розбиття шляхом поділу на довільне велике число  $s$  рівних за об'ємом комірок. Усі комірки занумеровано. Тоді можна говорити, що система знаходиться в  $i$ -му стані, якщо точка, що її зображує, знаходиться в  $i$ -ій комірці. У кожному стані можна приписати системі певне чисельне значення  $F_i$  будь-якої функції координат системи  $F(r_1 \dots, r_N)$ , узявши значення  $r_1 \dots, r_N$ , що відповідають центрам комірок. Енергія взаємодії системи таким чином визначається як  $U_i$ , де  $i = 1, 2, \dots, s$ . Дана сукупність усіх  $s$  можливих станів системи з постійною ймовірністю переходів  $A_i \rightarrow A_j$  носить назву реалізації, що визначає ланцюг Маркова. Останній характеризується матрицею ймовірності переходів за один крок  $p$ , елементи якої  $p_{ij} \geq 0$  є умовною ймовірністю переходу системи в стан  $j$  до моменту  $t + 1$  випадкового блукання, якщо у момент  $t$  вона знаходилася в стані  $i$  [7].

Якщо усі  $A_i$  задовольняють умовам ергодичності і стаціонарності, то існує гранична ймовірність переходів:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} p_{ij}^{(m)} = u_j, j = 1, 2, \dots, s.$$

Для всіх  $j$  при цьому :

$$u_j > 0, \sum_{j=1}^s u_j = 1,$$

У теорії ланцюгів Маркова доводиться, що величини  $u_j$ , однозначно визначаються при дотриманні нормування значеннями  $p_{ij}$ . з системи лінійних рівнянь :

$$u_j = \sum_{i=1}^s u_i p_{ij}, j = 1, 2, \dots, s.$$

Згідно з принципом мікроскопічної оборотності  $p_{ij} u_i = p_{ji} u_j$  для будь-яких  $ij$ , останнє рівняння перетворюється в тотожність і можна записати:

$$p_{ij} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_b T}\right) = p_{ji} \exp\left(-\frac{E_{ji}}{k_b T}\right).$$

Кожна нова конфігурація приймається або відкидається; критерієм служить ймовірність конфігурації  $u_j$ , пропорційна больцманівському чиннику цієї конфігурації  $\exp(-E_{ij}/k_b T)$ .

Практична реалізація методу полягає в наступному. На першому етапі формується початковий конфігураційний стан системи. Далі робиться пробна зміна в початковій конфігурації і обчислюється зміна енергії  $\Delta E$  системи, обумовлена пробною зміною в конфігурації. Якщо  $\Delta E < 0$ , перехід вважається прийнятним, і конфігурація замінюється на нову. Це відповідає співвідношенню ймовірності  $u_j > u_i$ . Але якщо  $\Delta E > 0$ , то перехід може статися лише з ймовірністю

$$W = \exp(-\Delta E/k_b T).$$

В цьому випадку генерується випадкове число  $r$  в інтервалі між 0 і 1. Якщо  $r \leq W$ , то нова конфігурація приймається, інакше перехід відкидається. Проте в останньому випадку вважається, що в ланцюзі Маркова мав місце один крок  $A_i \rightarrow A_i$  з ймовірністю переходу  $p_{ii}$ . Таким чином, щільність станів в конфігураційному просторі опиняється пропорційною больцманівському чиннику  $W$ . Завдяки цьому повне середнє по реалізаціях марківського процесу будь-якої функції при  $n \rightarrow \infty$  прямує до середнього по канонічному ансамблю.

Таким чином, замість чисто випадкового вибору конфігурацій і наступного приписування кожній з них вагового множника  $W$  здійснюється процедура, в якій конфігурації вибираються з частотою, пропорційною  $W$ , а ваговий множник вважається рівним одиниці [8].

Для розрахунку енергії наносистеми було застосовано наближення парного потенціалу. Енергія парної міжатомної взаємодії розраховувалася методом нелокального функціонала щільності [1] і для отримання аналітичного виду потім бралася апроксимація цієї взаємодії потенціалом Морзе:

$$V_M(r) = \varepsilon(\beta e^{-\alpha r} - 2)\beta e^{-\alpha r}.$$

Тут константи  $\alpha$  і  $\beta$  визначені таким чином:

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2\varepsilon}}; \quad \beta = \exp(R_0 \alpha);$$

де  $\varepsilon$  - значення потенціалу при рівноважній відстані  $R_0$ ,  $\omega$  - частота коливань зв'язку,  $\mu$  - приведена маса атомів, взаємодія яких описується цим потенціалом.

## II. Алгоритм планування подій на шкалі часу

Оригінальний алгоритм [9] планування подій на

реальній шкалі часу дозволяє моделювати на атомному рівні поведінку багатокомпонентної системи, що містить більше  $10^7$  частинок, за реальні часи. Цей алгоритм заснований на обчисленні часу очікування події (часу осіlosti атома), що знаходиться у вузлі регулярних ґраток, в цьому оточенні. Суть алгоритму зводиться до наступного. Для кожного атома визначаються можливі типи подій. Нормована ймовірність усіх можливих подій складається, утворюючи одиничний вектор - вектор подій, довжина відрізка для кожної події на цьому векторі пропорційна вірогідності події. Далі за допомогою випадкового числа  $R = (0; 1)$  на цьому векторі вибирається одна конкретна подія, яка і планується для цього атома. Для цієї (і будь-якої іншої) події час очікування  $\tau$  обчислюється таким чином:

$$\tau = -\tau_0 \ln R,$$

$$\tau_0 = \frac{1}{P_{event}} = \nu_0^{-1} \cdot \exp\left(\frac{E_{event}}{kT}\right),$$

де  $R$  - випадкова величина, рівномірно розподілена в діапазоні  $(0; 1)$ ;  $E_{event}$  - енергія активації, необхідна для того, щоб за участю цієї частки сталася подія. Усі атоми модельного шару, що мають можливість зробити подію, включаються в основний масив *TimeLine*, елементи якого впорядковані за часом осіlosti атомів. Кожен осередок масиву містить інформацію про координати атома і тип події. Відповідно до часів осіlosti усіх атомів системи вишиковується почерговість подій на шкалі часу. Події послідовно реалізуються. Після кожної реалізації події черговість уточнюється у зв'язку із змінами, що сталися. Така схема дозволяє обходитися без "порожніх" подій, а також виключати з розгляду "порожні" інтервали часу. Перед початком імітаційного моделювання процесу усім атомам початкового шару призначаються події, обчислюються відповідні часи осіlosti і будується масив *TimeLine* відносно початкового моменту поточного часу  $t_{cur0} = 0$ . Далі починається моделювання процесу. Представимо послідовність кроків алгоритму: 1) вибирається атом з мінімальним часом осіlosti здійснюється подія і визначається час осіlosti цього атома на новому місці; 2) визначаються нові часи осіlosti атомів, що оточують старе місце і атомів, що оточують нове місце; 3) атоми, зачеплені подіями, розміщуються відповідно до нових часів осіlosti. Після того, як сталася перша подія з часом осіlosti  $\tau_1$ , час в системі зрушився на інтервал  $\tau_1$ , і встановилося нове значення поточного часу  $t_{cur1} = t_{cur0} + \tau_1$ .

Часи осіlosti атомів зачеплених подією, відлічуються від нового значення  $t_{cur1}$ . Для атомів, не зачеплених подією, що сталася, час осіlosti, відлічений від  $t_{cur1}$ , зменшується на  $\tau_1$ . Після  $n$ -ої події  $t_{cur(n)} = t_{cur(n-1)} + \tau_1$ .

Однією з головних переваг зворотного алгоритму, заснованого на обчисленні часу очікування являється те, що усі події відбуваються в реальному масштабі часу. Якщо задавати в моделі реальні значення енергетичних параметрів різних подій, кінетика модельного процесу йтиме з

часовими характеристиками, що відповідають реальному процесу.

### III. Алгоритм кліткових автоматів

Початковий рельєф поверхні розглядаємо як вхідний параметр моделі. Так вважається, що модельований шар лежить на скінченній кристалічній підкладці. Вище заданого шару розташований простір вузлів, не зайнятих ніякими частками. У латеральних напрямках використані жорсткі граничні умови.

У модельній системі може відбуватися цілий ряд різних за своєю природою подій: 1) дифузійний стрибок атома у вільний вузол в першій, в другій або в третій координаційних сферах; 2) десорбція атома з відкритої поверхні; 3) адсорбція атома на відкриту поверхню з повним або частковим прилипанням; 4) випаровування з наступною реадсорбцією частинок в закритих порожнинах; Однією з найбільш важливих подій в моделі є дифузійний стрибок атома в сусідній вільний вузол. Будь-який дифузійний крок відбувається в два етапи: вихід атома зі свого вузла і вбудовування його в сусідній вільний вузол. Кожен з цих етапів описується своїми незалежними параметрами.

Повна енергія взаємодії атома зі своїм оточенням визначається як сума елементарних взаємодій. Проте, таке наближення часто неадекватно описує модельовану систему. У моделі передбачений варіант незалежного визначення взаємодії для кожного локального оточення атома.

Ймовірність дифузійного стрибка атома сорту  $k$  з місця кристалічної решітки  $a$  в  $b$  визначається наступним виразом:

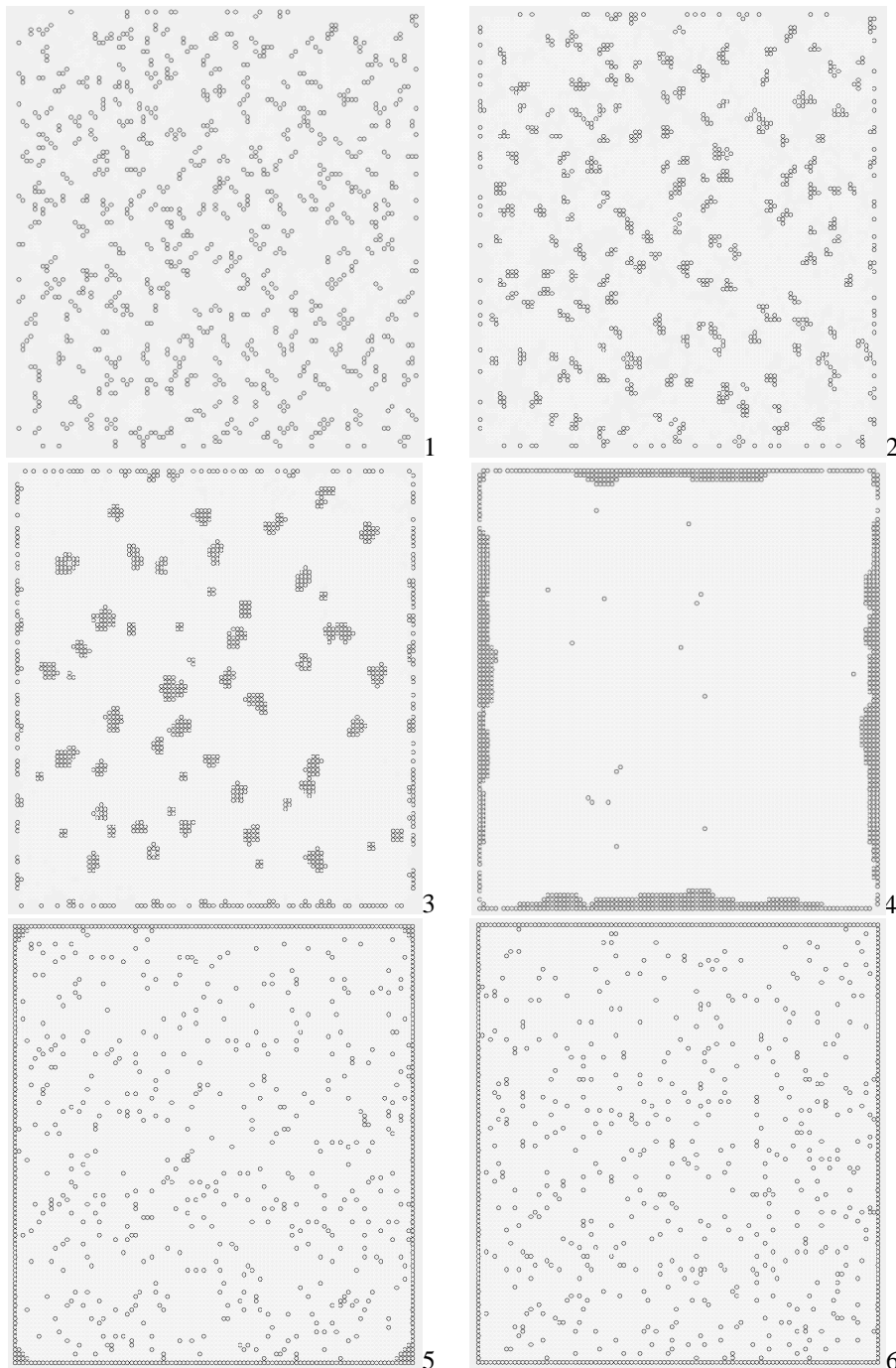
$$P_{k(diff)} = \nu \exp\left(\frac{E_{k(diff)}}{k_B T}\right),$$

де  $\nu$  - частота Дебая (зазвичай  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ ),  $k_B$  - стала Больцмана,  $T$  - абсолютна температура,  $E_{k(diff)}$  - енергія активації дифузійного стрибка атома сорту  $k$ :

$$E_{k(diff)} = \sum_i n_i E_{i,k} - \sum_{(a)} dE_{i,k} + \sum_{(b)} dE_{i,k},$$

$\sum_i n_i E_{i,k}$  - сумарна енергія ковалентної взаємодії атома  $k$  з сусідами, що його оточують в першій координаційній сфері. Енергетичні поправки  $\sum_{(a)} dE_{i,k}$  знижують енергію активації дифузійного стрибка з енергетично невідповідного місця  $a$ . Енергетична поправка  $\sum_{(b)} dE_{i,k}$  є додатковим бар'єром для вбудовування цього атома сорту  $k$  в невідповідну конфігурацію на місці  $b$ .

Десорбція атома є окремим випадком дифузійного кроку, коли в першій координаційній сфері вузла, в який вбудовується атом, немає жодного атома. Енергетичний бар'єр, який необхідно здолати атому для десорбції, складається з двох доданків: енергії відриву атома від ґратки і енергії сублімації  $E_{sub}(i)$  ( $i$  - індекс сорту атома), яка



**Рис. 1.** Розташування атомів з концентрацією 0.0945, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 60, 200, 700; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 6000, 10000, 10000 кроків.

залежить тільки від сорту атома.

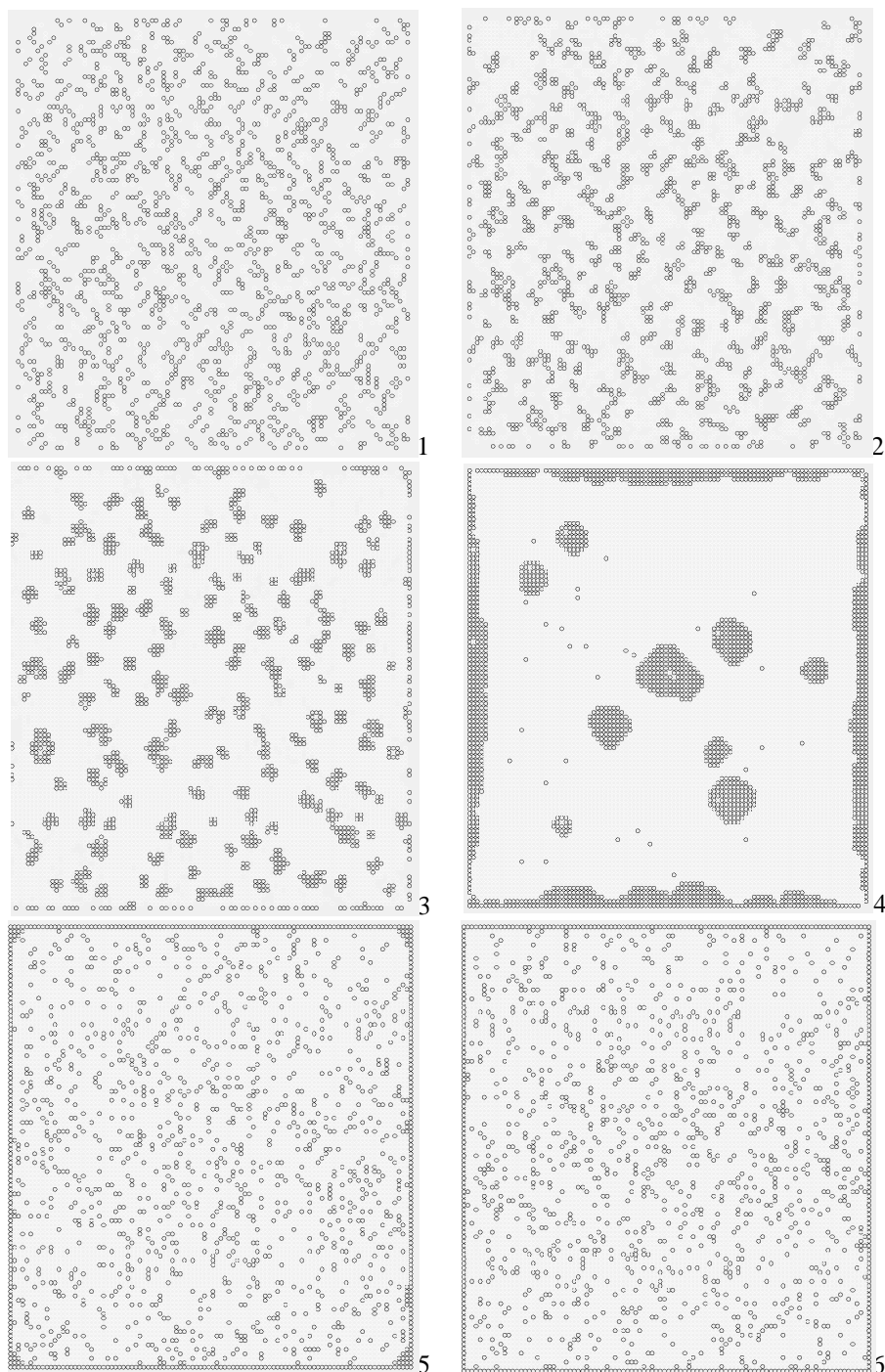
На полі розміром  $100 \times 100$  клітинок розташовуємо певну кількість рівномірно розподілених координат, якщо клітинка не зайнята то там залишаємо частинку у іншому випадку генерується нова координата. Кількість спроб встановлюємо завчасно, а кількість частинок рахуємо після генерації.

У програмі встановлено кількість зв'язків  $n$ , які не можуть бути розірвані. Тобто, якщо зв'язків менше заданого  $n$  то частинка може продовжити рух,

або залишитись на місці, за інших умов частинка залишається на місці. Отже цей параметр задає температуру в системі. Час моделювання  $t$  визначається кількістю шансів, які надаються кожній частинці для здійснення руху.

Процес моделювання спостерігаємо до того часу поки розташування частинок перестане принципово змінюватися – або частинки припинять свій рух при низькій температурі, або навпаки не можуть зупинитися при високій температурі.

З рис. 1 видно, що зі збільшенням температури



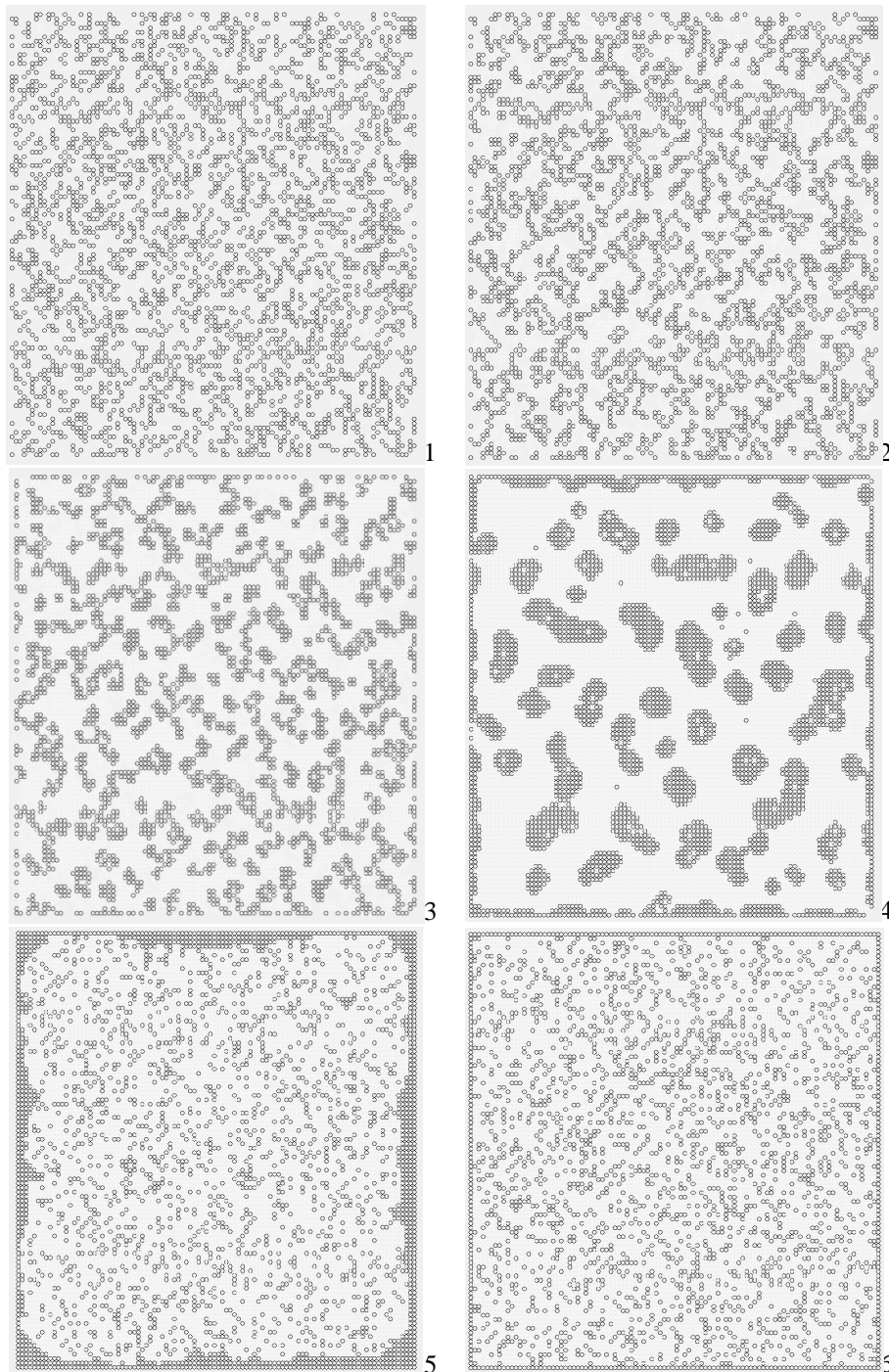
**Рис. 2.** Розташування атомів з концентрацією 0,18, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 20, 100, 300; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 2000, 1000, 1000 кроків.

до  $n = 4$  ростуть розміри сформованих кластерів. При  $n = 4$  кластер великого розміру формується на границі поля моделювання. При вищій температурі і заданій концентрації 0,0945 кластер вже не може сформуватися, при цьому спостерігається певна концентрація рухливих атомів.

Зі збільшенням концентрації в  $\sim 2$  рази до 0,18 (рис. 2) розміри кластерів так само вирости, а час стабілізації системи зменшився. При  $n = 4$  сформувалися кластери в середині поля моделювання. При наступному збільшенні концентрації атомів у  $\sim 2$  рази – 0,3279 (рис. 3)

починають формуватися великі кластери на границі вже при більшій температурі ніж у попередньому випадку, а саме при  $n = 5$ .

При концентрації 0.5559 (рис. 4) спостерігаємо формування з'єднаних між собою порожнин. При високій температурі розміри порожнин зростають і вони заповнюються окремими атомами. Збільшення концентрації до 0.7017 (рис. 5) приводить до формування окремих кругових порожнин тільки при  $n = 4$ , збільшення температури приводить до поєднання порожнин.

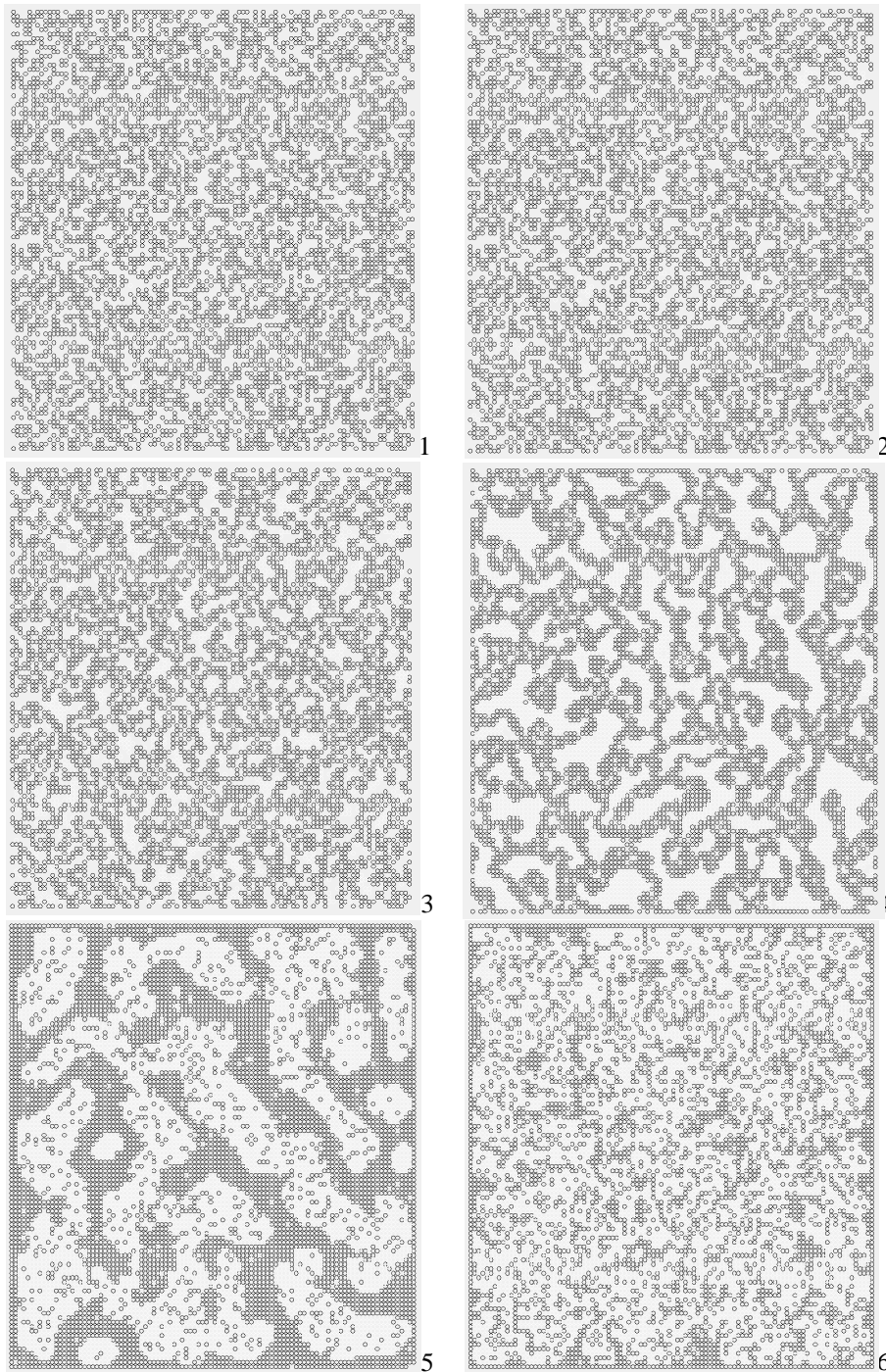


**Рис. 3.** Розташування атомів з концентрацією 0.3279, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 10, 20, 100; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 700, 1000, 1000 кроків.

З того, що потенціальна енергія будь-якого кластера менша ніж енергія пари і перехід системи до статистично рівноважного розподілу супроводжується постійним зменшенням потенціальної енергії, можна сказати, що кількість зв'язків в системі постійно збільшується, тобто в системі йде спрямована кластеризація. При цьому швидкість кластеризації до моменту утворення критичного зародка визначається потенціальним бар'єром вільної енергії, що утримує систему від

лавиноподібної кластеризації. Наявність цього бар'єру визначає теплову нестійкість малих кластерів і цілком пов'язана з вкладом ентропії у вільну енергію.

Термодинамічна рівновага наносистеми з малою енергією зв'язку пов'язана з великим вкладом чинника ентропії. Наносистема в слабо - корельованому стані має термодинамічну стабільність зважаючи на різко збільшене число мікростанів системи. Це виразилося і в тому, що не сталося збирання атомів в єдиний кластер.



**Рис. 4.** Розташування атомів з концентрацією 0.5559, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2, 3 час до зупинки руху відповідно 10, 10, 30; якщо число зв'язків 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 200, 300, 1000 кроків.

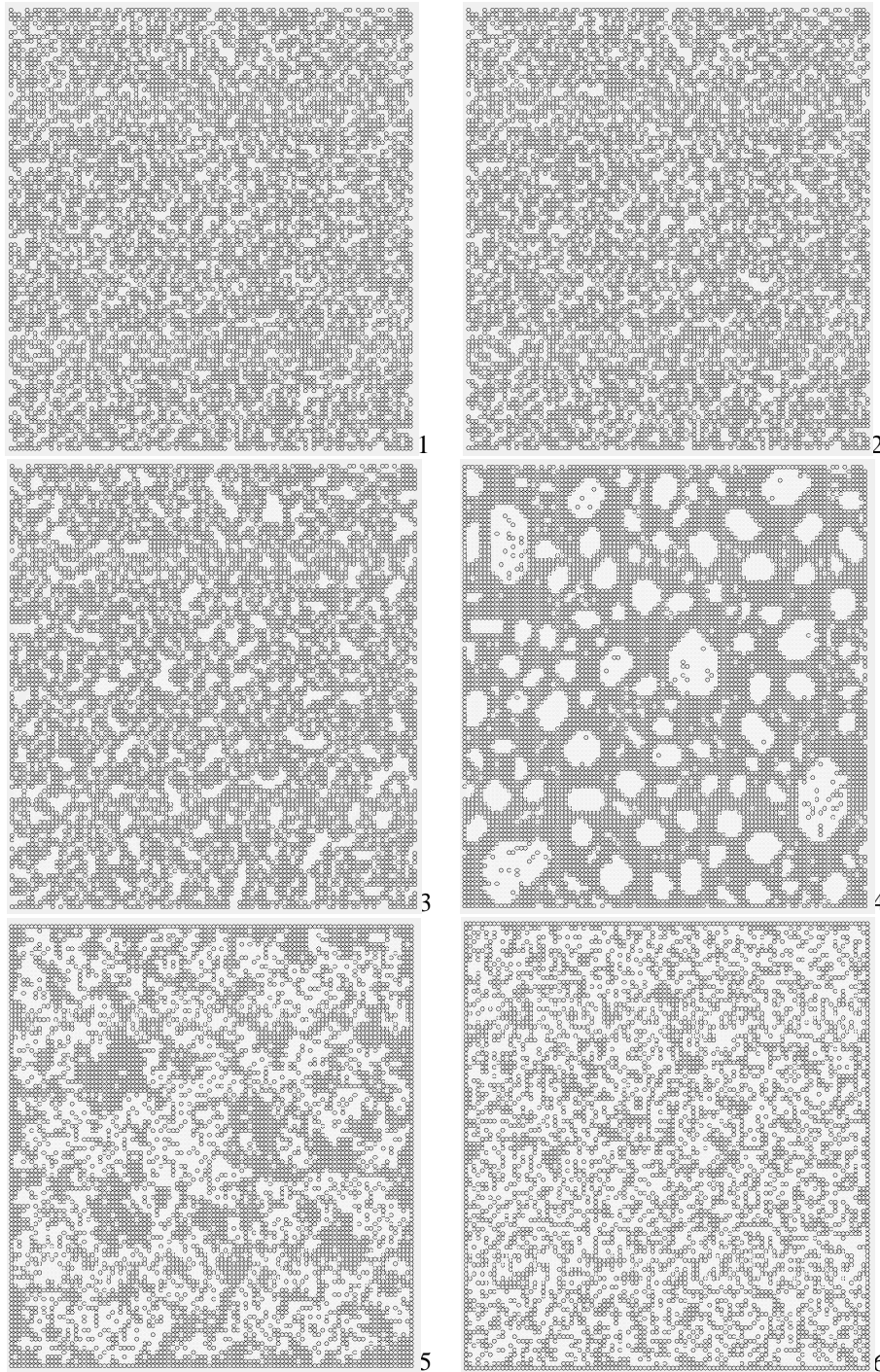
Виявлена закономірність в зміні форми нанокластерів залежно від характеру кореляції атомів може бути використана для керування процесами формування наноматеріалів із заздалегідь заданими властивостями.

## Висновки

Проведено моделювання у рамках методу Монте-Карло наносистем з різною концентрацією

поверхневих атомів і критичної кількості зв'язків. Виходячи з розмірів і форми кластерів, встановлено:

- залежність форми нанокластерів, що утворюються, від вибору критичної кількості зв'язків ансамблю атомів;



**Рис. 5.** Розташування атомів з концентрацією 0.7017, біля кадрів число зв'язків, що формують кластери. Для числа зв'язків 1, 2 час до зупинки руху відповідно 10, 10; якщо число зв'язків 3, 4, 5, 6 то зображення якісно перестає змінюватися після 50, 1000, 1000, 1000 кроків.

- закономірність в зміні форми нерівноважних нанорозмірних систем, при переході їх в рівноважний стан, який проявляється в агрегації дрібних структур в компактніші і з великим числом зв'язків нанокластери.

[1]  
 [2] S.A. Beznosjuk, A.I. Potekaev, M.S. Zhukovskij, T.M. Zhukovskaja, L.V. Fomina, *Mnogourovnevoe stroenie, fiziko-himicheskie i informacionnye svojstva veshhestva* (Tomsk, 2005).  
 [3] M. Rit, *Nanokonstruirovane v nauke i tehnikе. Vvedenie v mir nanorascheta* (Moskva, Izhevsk, 2005).  
 [4] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, *Journal of Applied Physics* 47(5), 2200 (1976).  
 [5] A.V. Zverev, K.Ju. Zinchenko, N.L. Shvarc, Z.Sh. Janovickaja, *Rossijskie nanotehnologii* 4(3), 42009.



- [6] I.K. Kamilov, A.K. Murtazaev, H.K. Aliev, Uspehi fizicheskikh nauk, 169(7), (1999).
- [7] H. Guld, Ja. Tobochnik, Komp'juternoe modelirovanie v fizike: v 2 t. (Moskva, 1990).
- [8] Fizika prostyh zhidkостей : jeksperimental'nye issledovanija / pod red. G. Temperli (Moskva, 1973).
- [9] K. Krokston, Fizika zhidkogo sostojanija. Statisticheskoe vvedenie (Moskva, 1978).
- [10] M.S. Grishko, S.A. Beznosjuk, M.S. Zhukovskij, T.M. Zhukovskaja, Komp'juternoe modelirovanie metodom Monte-Karlo processov formirovanija klasterov nikelja v nanoporah materialov (TheNewsOfASU-2007-3-chem-04).

Y.P. Saliy, M.V. Kotyk

## **Modeling of Growth Processes of Nanostructures by Monte Carlo Method**

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University 57, Shevchenko Str., 76018,  
Ivano-Frankivsk, Ukraine,*

Considered one of the basic numerical methods for modeling the processes of evolution systems with many particles - Monte Carlo. A survey of two algorithms implement Monte Carlo: Metropolis and planning events on the timeline. A new algorithm using cellular automata, temperature level is set by the number of existing connections between neighboring, time corresponds to the number of complete cycles of passage for all particles. The simulation of two-dimensional systems with rigid boundary conditions and different initial concentrations of atoms are made. Dependence forms nanoclusters that formed on the choice of the type of kinematic correlations of the ensemble of atoms are shown.