

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Кафедра прикладної математики та
моделювання складних систем

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА
МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВКАХ**

В.о. завідувача випускової
кафедри:

к.ф.-м. н., доц. І.В. Коплик

Керівник роботи:

д.ф.-м. н., доц. О.А. Гончаров

Виконавець:

студент факультету ЕлІТ,
гр. ПМ-61
Д.О. Таранюк

Затверджено на засіданні кафедри " ____ " _____ 2019 р., протокол №

Суми – 2020

РЕФЕРАТ

Дипломна робота складається з 38 сторінок, 13 рисунків, 21 джерело.

Актуальність теми: в даний час відсутня теорія росту нанокристалічних покриттів, яка б враховувала всі явища і процеси які відбуваються при формуванні покриттів. Тому кожна робота яке присвячена дослідженню процесів зростання плівкових покриттів є актуальною.

Мета: побудова математичної моделі кінетики зростання наноструктурних плівкових покриттів в основу якої покладена дифузійна модель молекулярних процесів на поверхні ідеального кристала-підкладки.

У даній роботі побудована математична модель кінетики зростання наноструктурних плівкових покриттів в основу якої покладена проста модель молекулярних процесів на поверхні ідеального кристала-підкладки (адсорбція, десорбція та поверхнева дифузія). За допомогою створеної оригінальної програми був проведений комп'ютерний експеримент. За результатами експерименту визначено критерії в залежності від яких відтворюється той чи інший механізм зростання плівкового покриття, а також визначені кінетичні характеристики процесу зростання. Результати роботи планується використати в подальшому для оптимальних критеріїв формування наноструктурованих покриттів із найкращими фізичними та механічними характеристиками.

ПЛІВКОВЕ ПОКРИТ'ТЯ, МЕХАНІЗМ ЗРОСТАННЯ, АДАТОМ, АДСОРБЦІЯ,
ДЕСОРБЦІЯ, ДИФУЗІЯ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ.....	5
1.1. Зростання тонких плівок.....	6
1.2. Адсорбція та десорбція.....	8
1.3. Елементарні процеси на поверхні. Дифузія.....	14
2. МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВОГО ПОКРИТТЯ.....	18
2.1. Алгоритм чисельного розрахунку.....	21
3. РЕЗУЛЬТАТИ.....	23
ВИСНОВКИ.....	26
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	28
ДОДАТОК А.....	30

ВСТУП

Функціональні плівкові покриття знайшли широке застосування при створенні елементів мікро- та наноелектроніки, а також у якості захисних шарів при виготовленні ріжучого інструменту, вузлів і деталей машин у машинобудуванні, енергетиці та інших галузях промисловості. Рівень сучасних технологій виробництва висуває високі вимоги щодо якості та фізичних (механічних, електричних та інш.) властивостей отримуваних покриттів. Найбільш поширеними методами отримання функціональних покриттів є методи хімічного (CVD – chemical vapor deposition) або фізичного (PVD – physical vapor deposition) осадження із парової фази. В залежності від функціонального призначення покриттів за допомогою CVD та PVD методів можна отримувати покриття різного структурного стану від нанокристалічного до аморфноподібного. Відомо, що фізичні властивості плівкових покриттів істотно залежать від їх структурного стану, формування якого обумовлене умовами та механізмами зростання покриттів. Механізми зростання плівкових покриттів експериментально досліджені досить детально, але їх теоретичне обґрунтування досі не набуло закінченої форми.

На формування плівкових покриттів впливають поверхні твердих тіл на яких відбувається їх осадження (підкладка), так само впливають теплові та концентраційні переохолодження, електричні та магнітні поля. Кожен з цих факторів носить складний характер, і їх вплив оцінюється неоднозначно. В даний час відсутня теорія росту нанокристалічних покриттів, яка б враховувала всі явища і процеси які відбуваються при формуванні покриттів. Тому кожне дослідження в цьому напрямку є актуальним. Суттєву допомогу у вивченні кінетики зростання покриттів надають методи математичного та комп'ютерного моделювання.

Метою даної роботи є побудова математичної моделі кінетики зростання наноструктурних плівкових покриттів в основу якої покладена проста модель молекулярних процесів на поверхні ідеального кристала-підкладки (адсорбція, десорбція та поверхнева дифузія). А також комп'ютерна симуляція процесу зростання покриття на базі побудованої математичної моделі. Завдання роботи – не отримання кількісних результатів, а тільки ілюстрація молекулярних ефектів, які відбуваються з атомами або молекулами під час формування покриття.

1. ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ

Чужорідні домішки можуть бути доставлені на поверхню різними способами, включаючи конденсацію з пара (адсорбцію), сегрегацію з об'єму або дифузію уздовж поверхні [1, 2, 3]. Беручи до уваги, що адсорбція використовується найбільш часто, домішку на поверхні зазвичай називають *адсорбатом*. Матеріал вихідної поверхні називають *підкладкою*.

Покриття адсорбату – це поверхнева концентрація атомів (або молекул) адсорбату, виражена в одиницях моношарів (МШ). Один моношар відповідає концентрації, коли на кожен елементарну комірку 1×1 ідеально нереконструйованої поверхні підкладки припадає один адсорбований атом (або одна адсорбована молекула). Звертаємо увагу, що моношар – це відносна величина, пов'язана із даною підкладкою. Для того, щоб її перевести в абсолютну концентрацію, треба покриття, виражене в одиницях моношарів, розділити на площу комірки 1×1 .

На рис. 1 схематично показані гіпотетичні поверхневі фази з покриттям адсорбату 1,0, 0,5 та 0,25 МШ.

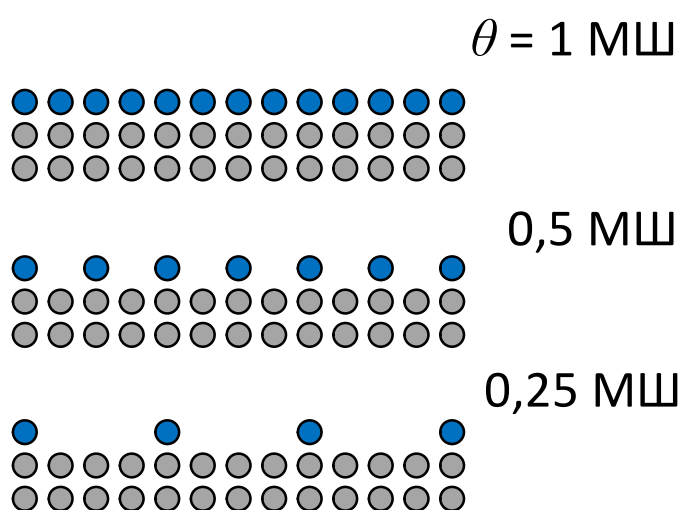


Рис. 1. Схематична ілюстрація поверхневих фаз з різним покриттям атомів адсорбату (1,0, 0,5 та 0,25 МШ). Атоми адсорбату показані блакитними кружальцями, атоми підкладки сірими кружальцями.

1.1. Зростання тонких плівок

Коли покриття адсорбату перевищує моношаровий діапазон, то говорять про зростання тонких плівок. Орієнтоване зростання кристалічної плівки на монокристалічній підкладці називається епітаксією, яка, в свою чергу, підрозділяється на гомоепітаксію (коли матеріал плівки і підкладки один і той же) і гетероепітаксію (коли матеріали плівки і підкладки різні). Зростання плівки управляється конкуренцією термодинаміки і кінетики. Загальні тенденції в зростанні плівки можна зрозуміти в рамках термодинамічної підходу в термінах відносних енергій поверхні і границі розділу. З іншого боку, зростання плівок — це нерівноважний кінетичний процес, в якому лімітуючі стадії визначають механізм росту. У цьому розділі обговорюються поверхневі процеси, які беруть участь у зростанні плівок, і їх вплив на механізм зростання, структуру і морфологію плівок.

Механізми зростання

Зазвичай виділяють три основних механізми зростання плівок (рис. 2). Ці механізми названі іменами їх авторів і перераховані нижче.

- Пошарове зростання за механізмом Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merve) [4] [5], (рис. 2, а) відноситься до випадку, коли атоми плівки сильніше зв'язані з підкладкою, ніж один з одним. В результаті, поки не завершено формування одного шару, не починається зростання наступного, тобто має місце строго двовимірне зростання.

- Острівцеве зростання за механізмом Вольмера-Вебера (Vollmer-Weber) [6] (рис. 2, в) відповідає ситуації, коли атоми плівки сильніше зв'язані між собою, ніж з підкладкою. В цьому випадку тривимірні острівці зароджуються і ростуть прямо на поверхні підкладки.

- Пошарове-плюс-острівцеве зростання за механізмом Странського-Крастанова (Stranski-Krastanov) [7] (рис. 2, б) представляє проміжний випадок між пошаровим і острівцевим зростанням. Після завершення формування двовимірного шару йде зростання тривимірних острівців. Природа і товщина проміжного шару (який називається шаром Странського-Крастанова) залежить від конкретного випадку (наприклад, цей шар може бути субмоношаровою поверхневою фазою або напруженою плівкою товщиною в кілька моношарів).

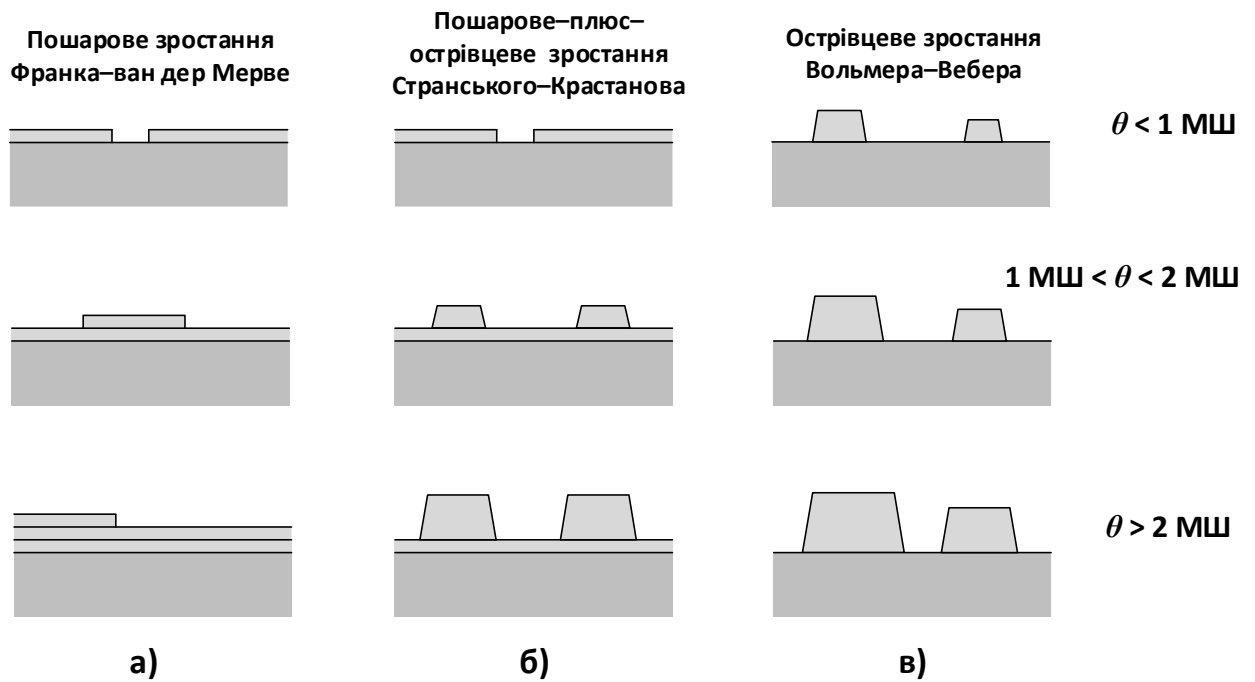


Рис. 2. Схематичне представлення трьох основних механізмів зростання плівок, а – пошарове зростання Франка-ван дер Мерве; б – пошарове-плюс-острівцеве зростання Странського-Крастанова; в – острівцеве зростання Вольмера-Вебера.

Існування різних механізмів зростання можна якісно зрозуміти в термінах натягу поверхні і границі розділу γ [8]. Нагадаємо, що поверхневий натяг визначається як робота зі створення поверхні (або границі розділу) одиничної площі. Маючи на увазі, що γ може бути також проінтерпретована як сила, що діє на одиницю довжини границі, розглянемо точку контакту між острівцем плівки і підкладкою (рис. 3). Якщо кут змочування дорівнює φ , то рівновагу сил можна записати у вигляді:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \varphi, \quad (1)$$

де γ_S – поверхневий натяг поверхні підкладки, γ_F – поверхневий натяг поверхні плівки, а $\gamma_{S/F}$ – поверхневий натяг границі розділу «плівка/підкладка».

У випадку пошарового зростання $\varphi = 0$, отже, з виразу (1) можна отримати таку умову:

$$\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{пошарове зростання}). \quad (2)$$

Для острівцевого зростання $\varphi > 0$, і, отже, відповідна умова має вигляд:

$$\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{острівцеве зростання}). \quad (3)$$

Для пошарового-плюс-острівцевого зростання спочатку виконується умова (2) для пошарового зростання, але формування проміжного шару змінює величини γ_S та $\gamma_{S/F}$, в результаті чого виконується умова (3) для подальшого острівцевого зростання.

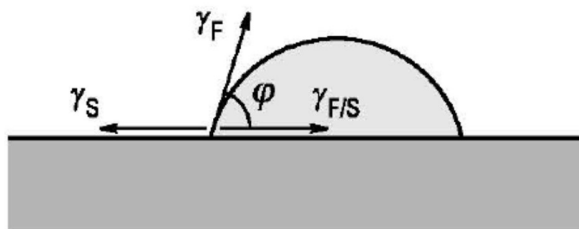


Рис. 3. Схематичне зображення острівця плівки на поверхні підкладки. γ_S – поверхневий натяг поверхні підкладки, γ_F – поверхневий натяг поверхні плівки, а $\gamma_{S/F}$ – поверхневий натяг границі розділу «плівка/підкладка». Баланс сил, що діють уздовж поверхні підкладки, дає вираз (1).

1.2. Адсорбція та десорбція

Існує багато способів визначення процесу адсорбції [9], але одним з найбільш наочних є визначення, в якому враховуються ступені свободи. У міру того як молекула або атом наближається до поверхні твердого тіла, сили міжмолекулярного притягання між молекулою (адсорбативом) і атомами, іонами або молекулами твердого тіла (адсорбентом) призводять до виникнення поля сил притягання, в якому молекула рухається у напрямку до поверхні, зменшуючи внутрішню енергію системи в цілому. Імовірність адсорбції визначається співвідношенням величин поступальної кінетичної енергії молекули газу і енергії адсорбції. У загальному випадку можна говорити про молекулу або атом, як про адсорбовані (тобто як про адсорбат), якщо вони втратили принаймні одну поступальну ступінь свободи або всі три.

Залежно від сили взаємодії між адсорбатом і підкладкою адсорбція підрозділяється на

- фізосорбцію (слабка взаємодія);
- хемосорбцію (сильна взаємодія).

Необхідно зауважити, що поділ між фізосорбцією і хемосорбцією не надто різкий, і в якості граничного значення прийнята енергія зв'язку між адсорбатом і підкладкою близько 0,5 еВ на молекулу (або атом) ($1 \text{ еВ/молекула} = 96,485 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Фізосорбція. Термін фізосорбція відноситься до випадку слабкої взаємодії між адсорбатом і підкладкою під дією сил вандер-Ваальса. Типові енергії зв'язку в цьому випадку порядку 10-100 меВ. Так як взаємодія слабка, фізосорбований атом істотно не збурює

структуру поверхні поблизу місця адсорбції. Фізосорбцію можна спостерігати тільки за відсутності хемосорбції і за умови низьких температур (нагадаємо, що при кімнатній температурі термічна енергія $k_b T \approx 25$ меВ, так як $1 \text{ eV} = 11604 \text{ K}$). Типовий приклад фізосорбції – це адсорбція інертних газів на поверхні металів при низьких температурах.

Хемосорбція. Хемосорбція відповідає випадку, коли адсорбат утворює міцний хімічний зв'язок з атомами підкладки. Цей зв'язок може бути або ковалентним (з усупільненням електронів), або іонним (з перенесенням заряду). Типові енергії зв'язку в цьому випадку порядку 1-10 еВ. Сильна взаємодія змінює хімічний стан адсорбату і в разі хемосорбції молекул може призводити до їх дисоціації. Структура підкладки теж змінюється: ці зміни варіюються від релаксації відстані між верхніми шарами підкладки до реконструкції підкладки, що включає в себе повну перебудову атомної структури верхніх шарів. В останньому випадку звичайно необхідна термічна активація. Типовий приклад хемосорбції – це адсорбція атомів металів на поверхні металів або напівпровідників при підвищених температурах. Розглянемо одновимірний потенціал Леннарда-Джонса для взаємодії молекул газу з поверхнею. Випадок з однією потенціальною ямою для хемосорбції (рис. 4) відповідає простій адсорбції без прекурсорного стану.

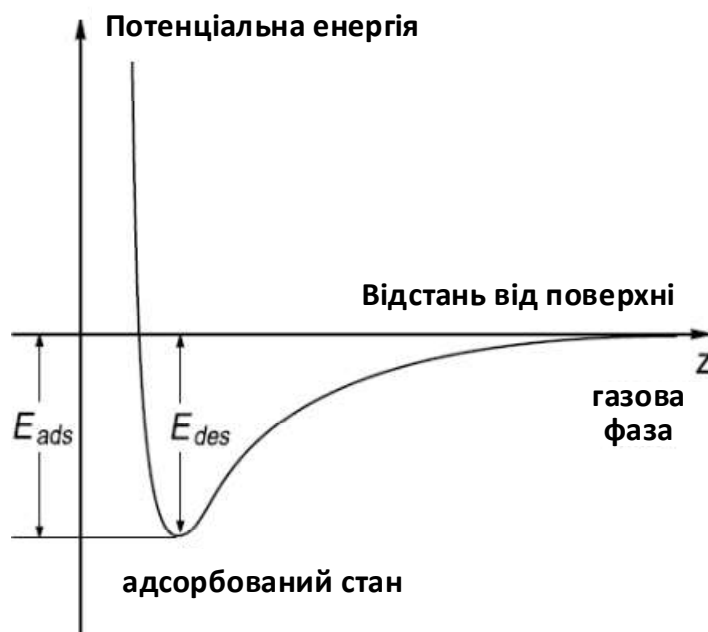


Рис. 4. Схематичне зображення потенціалу хемосорбції, як функції відстані між адсорбованою молекулою (або атомом) і поверхнею: випадок простої неактиваційної адсорбції.

Прекурсорна адсорбція. Часто хемосорбція молекул відбувається не прямо, а через проміжний, так-званий прекурсорний стан (precursor state), в який спочатку потрапляє молекула і з якого вона прагне продисоціювати і зайняти остаточний хемосорбційний стан. Прекурсорний стан може бути і в разі недисоціативної адсорбції. У цьому випадку це означає, що слабо зв'язана молекула може мігрувати по поверхні до тих пір, поки не займе хемосорбційний стан з більшою енергією зв'язку. У разі прекурсорної хемосорбції потенційна діаграма містить дві ями: дрібну яму для фізосорбованого прекурсорного стану і глибоку яму для кінцевого хемосорбованого стану (рис. 5). Наприклад, така поведінка характерна для дисоціативної адсорбції молекул, де процес адсорбції включає в себе фізосорбцію молекули з подальшою дисоціацією її на окремі атоми, які утворюють міцні хімічні зв'язки з підкладкою. Дві ями розділені активаційним бар'єром, величина якого визначає температурну залежність коефіцієнта прилипання.

Різниця між фізичною та хімічною адсорбцією

Різниця між цими двома типами адсорбції полягає в природі сил, які призводять до зменшення свободи поступального руху. Якщо визначальними є сили Лондона-Ван-дер-Ваальса при взаємодії електричне поле-диполь, то енергія зв'язку зазвичай відносно невелика (менше 40 кДж/моль), в той час як утворення хемосорбційних зв'язків призводить до набагато більших енергій, зазвичай порівнянних з енергією хімічних зв'язків. Хімічна адсорбція в якості першого етапу при наближенні молекули до поверхні обов'язково включає стадію фізичної адсорбції внаслідок далекодії фізичних сил. Перехід же від фізичної адсорбції до хемосорбції може бути як пов'язаний, так і не пов'язаний з енергією активаційного бар'єру. Вперше цей процес був розглянутий Леннард-Джонсом [10] і часто ілюструється графічно (рис. 5) [11]. Тут молекула A_2 , що наближається, наприклад, до поверхні металу, має потенційну енергію, зображену кривою $M + A_2$. На відстані, близькому до суми вандерваальсових радіусів молекули, що наближається та атома поверхні, існує невеликий мінімум глибиною ε_d . Крива $M + A + A$ становить потенційну енергію двох дисоційованих атомів A , яка на великій відстані від поверхні відрізняється від першої кривої на величину енергії дисоціації E_{diss} молекули A_2 . Утворення двох хімічних зв'язків $M-A$ дає більш глибокий мінімум E_{des} . Перетин цих двох означає, що молекула, наближаючись до поверхні, може дисоціювати; на графіку цьому відповідає перехід з кривої $M + A_2$ на криву $M + A + A$. Отже, коли співвідношення між потенційними кривими таке, як показано на рис. 5, б, хемосорбція відбувається легко.

Активаци́йний бар'єр переходу може бути малий або відсутній. На рис. 5, а, показано інший випадок, коли існує помітний активаци́йний енергетичний бар'єр і енергія E_{act} становить значну частину енергії дисоціації. В цьому випадку хемосорбція може проходити повільно при низькій температурі, хоча і відповідає більш вигідному термодинамічному стану. Цей тип дисоціативної хемосорбції відповідальний за утворення оксидних плівок на металах і плівок гідридів металів при адсорбції водню.

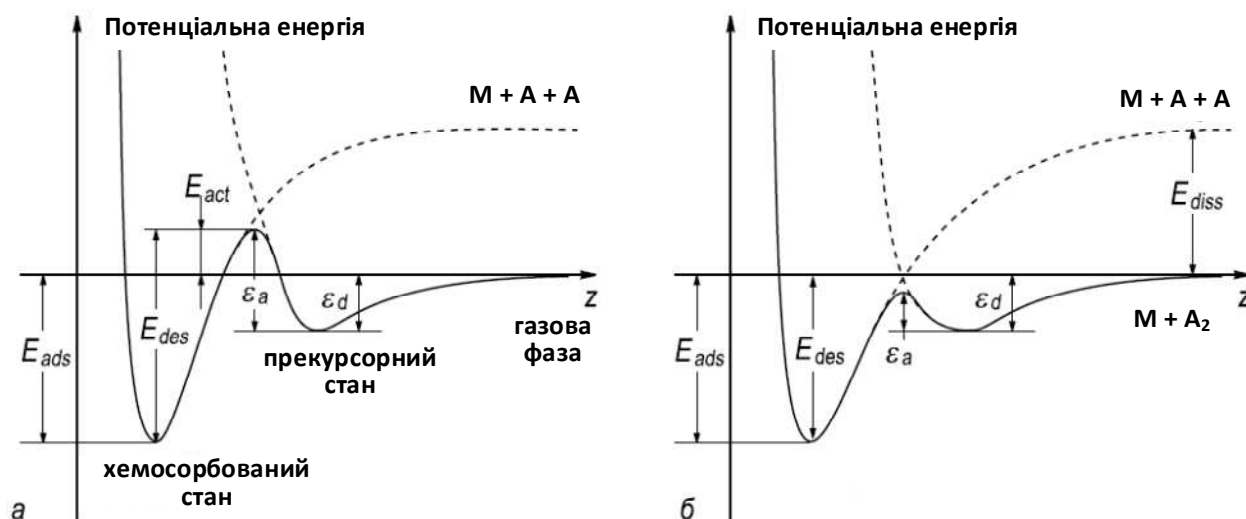


Рис. 5. Схематичне зображення кривих потенціальної енергії для прекурсорної хемосорбції, а – випадок активаційної хемосорбції з активаційним бар'єром $E_{act} = \epsilon_a - \epsilon_d$; б – випадок безактиваційної хемосорбції, коли $\epsilon_a < \epsilon_d$. E_{ads} – енергія зв'язку в хемосорбованому стані, E_{des} – бар'єр для десорбції з хемосорбованого стану, ϵ_a та ϵ_d – бар'єри відповідно для адсорбції і десорбції з прекурсорного стану, а E_{diss} – енергія дисоціації молекули в газовій фазі.

Розглянемо явища адсорбції та десорбції в рамках кінетичного підходу. Цей підхід полягає у встановленні зв'язку між швидкостями адсорбції і десорбції атомів або молекул, як функції зовнішніх змінних, таких як тиск пари, температура підкладки і пари, структура поверхні підкладки і так далі. Кінетика – це зовнішній прояв динамічних процесів атомного масштабу, що відбуваються на поверхні. Аналіз кінетичних даних дозволяє заглянути всередину атомних механізмів, задіяних в адсорбції і десорбції. Зокрема, енергетику адсорбції і десорбції (висоту енергетичних бар'єрів і глибину потенційних ям) зазвичай визначають саме з експериментальних кінетичних даних.

Кінетика адсорбції

Розглянемо застосування кінетичного підходу для випадку однорідної поверхні в контакті з газом адсорбату. Згідно кінетичної теорії газів потік I молекул (атомів) газу, що потрапляє на поверхню, описується виразом:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_b T}},$$

де p – парціальний тиск газу адсорбату, m – маса молекул (атомів) газу, k_b – стала Больцмана, T – температура. Однак, не всі молекули, що потрапляють на поверхню адсорбуються на ній і дають внесок в швидкість адсорбції. Відношення потоку адсорбції до падаючого потоку визначається як коефіцієнт прилипання (sticking coefficient) або ймовірність прилипання s . Таким чином, швидкість адсорбції r_a дорівнює

$$r_a = sI.$$

Загальна вираз для коефіцієнта прилипання в разі активационної адсорбції записується як

$$s = \sigma f(\theta) \exp(-E_{act}/k_b T).$$

Воно містить наступні члени:

σ – коефіцієнт конденсації, відповідає за орієнтаційні ефекти (стеричний (просторовий) множник (steric factor)) і за передачу енергії адсорбованих молекул.

$f(\theta)$ – функція, що залежить від покриття θ , яка описує ймовірність молекули знайти адсорбційний стан. Тип реакції адсорбції (тобто з дисоціацією молекули або без). Статистика заповнення станів і рухливість молекул у прекурсорному адсорбційному стані (якщо така є) впливають на член $f(\theta)$.

Больцмановський член, що залежить від температури, $\exp(-E_{act}/k_b T)$ обумовлений енергетикою активаційної адсорбції.

Розглянемо вклади цих множників більш детально.

Залежність від покриття

Модель адсорбції Ленгмюра. У якості відправної точки розглянемо найпростіший випадок, відомий як модель адсорбції Ленгмюра. Модель Ленгмюра ґрунтується на наступних припущеннях.

- Адсорбція обмежена моношаровим покриттям.
- Всі адсорбційні місця еквівалентні.

- Тільки одна молекула може зайняти адсорбційне місце.

Розглянемо недисоціативну адсорбцію Ленгмюра. У випадку недисоціативної адсорбції падаючі на поверхню молекули займають вільні місця і $f(\theta)$ просто

$$f(\theta) = 1 - \theta,$$

а кінетика адсорбції Ленгмюра дається виразом:

$$\theta = 1 - \exp(-s_0 t).$$

де s_0 – ймовірність прилипання при нульовому покритті.

Кінетика десорбції

Процес, в якому атом (або молекула) адсорбата отримує від теплових коливань атомів поверхні досить енергії, щоб піти з адсорбційної потенційної ями і залишити поверхню, називається термічної **десорбцією**. У кінетичному наближенні десорбція описується в термінах швидкості десорбції r_{des} , яка дорівнює числу частинок (атомів або молекул), що десорбуються з одиниці площі в одиницю часу. У найбільш загальній формі швидкість десорбції має вигляд:

$$r_{des} = \sigma^* f^*(\theta) \exp(-E_{des}/k_b T),$$

де $f^*(\theta)$ описує залежність від покриття, а σ^* – це стеричний коефіцієнт десорбції.

Рівняння Полані-Вігнера. У припущенні, що всі адсорбовані атоми або молекули займають ідентичні місця і не взаємодіють один з одним, швидкість десорбції дається виразом Полані-Вігнера (Polanyi-Wigner):

$$r_{des} = -d\theta/dt = k_n \theta^n = k_n^0 \theta^n \exp(-E_{des}/k_b T), \quad (4)$$

де E_{des} – енергія активації десорбції, n – порядок кінетики десорбції, а k_n^0 – стала швидкості десорбції.

Порядок кінетики. Порядок кінетики десорбції дається величиною показника ступеня n у виразі (4).

- При кінетиці нульового порядку ($n = 0$) швидкість десорбції не залежить від покриття, тобто є постійною при даній температурі. Кінетика нульового порядку спостерігається в разі квазірівноважного співіснування розрідженого двовимірного газу адатомів і доменів двовимірної твердої фази. Вона також має місце при десорбції з однорідної багаточислової плівки.

- При кінетиці першого порядку ($n = 1$) швидкість десорбції пропорційна θ . Це відповідає найбільш простому випадку, коли окремі атоми десорбуються прямо і незалежно зі своїх адсорбційних місць. Константа швидкості кінетики першого порядку k_1^0 має розмірність

частоти: с^{-1} . Ця частота, звана частотою спроб (attempt frequency) ν_0 , за порядком величини відповідає частоті коливань кристалічної решітки ($\sim 10^{13} \text{с}^{-1}$).

Часто використовується зворотня величина $\tau = 1/\nu$, що називається середнім часом перебування в адсорбованому стані або середнім часом життя на поверхні.

- При кінетиці другого порядку ($n = 2$) швидкість десорбції пропорційна θ^2 . Це випадок асоціатованої молекулярної десорбції, коли молекула, що десорбується утворюється з двох радикалів, які займали спочатку роздільні адсорбційні місця.

Слід зазначити, що в реальності складні кінетики можуть призводити до різних порядків десорбції, включаючи не цілі.

Енергія десорбції. Для того, щоб залишити поверхню, адсорбована частинка (атом або молекула) повинна подолати активаційний бар'єр для десорбції, що називається енергією десорбції E_{des} . На рис. 4 видно, що

- У випадку активаційної хемосорбції (див. рис. 5, а) енергія десорбції дорівнює сумі енергії зв'язку в хемосорбційному стані і енергії активації адсорбції: $E_{des} = E_{ads} + E_{act}$.

- У випадку безактиваційної хемосорбції (див. рис. 5, б) енергія десорбції просто дорівнює енергії зв'язку в хемосорбційному стані:

$$E_{des} = E_{ads}.$$

Відзначимо, що в загальному випадку енергія десорбції може залежати від покриття адсорбату, що може призводити до виразів для швидкості десорбції значно складнішим, ніж відносно простий вираз Палані-Вігнера.

1.3. Елементарні процеси на поверхні. Дифузія

Поверхнева дифузія – це рух адсорбованих частинок, таких як атоми або молекули, по поверхні підкладки. Дифундуючі частинки можуть належати матеріалу підкладки (в цьому випадку говорять про самодифузію) або бути чужорідними (це випадок гетеродифузії). У більшості випадків адсорбована частинка стає рухомою через термічну активацію і її рух має вигляд випадкового блукання. У присутності градієнта концентрації (в більш загальному випадку градієнта хімічного потенціалу) випадкове блукання великого числа частинок призводить до їх усередненого дифузійного руху в напрямку, протилежному градієнту. На процес дифузії впливають багато факторів, такі як взаємодія між дифундуючими частинками, утворення поверхневих фаз, присутність дефектів і так далі.

Випадкове блукання

Розглянемо тепловий рух адатома на ідеальній кристалічній поверхні (рис. 6). В атомному масштабі поверхня являє собою періодичний масив адсорбційних положень, які відповідають положенням мінімумів енергії (положення 1 на рис. 6, а). Завдяки термічним збудженням адатома можуть перескакувати з одного адсорбційного положення в інше. Рух адатома по поверхні може бути представлений як процес випадкових перескоків, для якого середньоквадратичне зміщення атома за час t дорівнює

$$\langle \Delta r^2 \rangle = va^2t, \quad (5)$$

де a – довжина перескоку (тобто відстань між адсорбційними місцями), а v – частота стрибків.

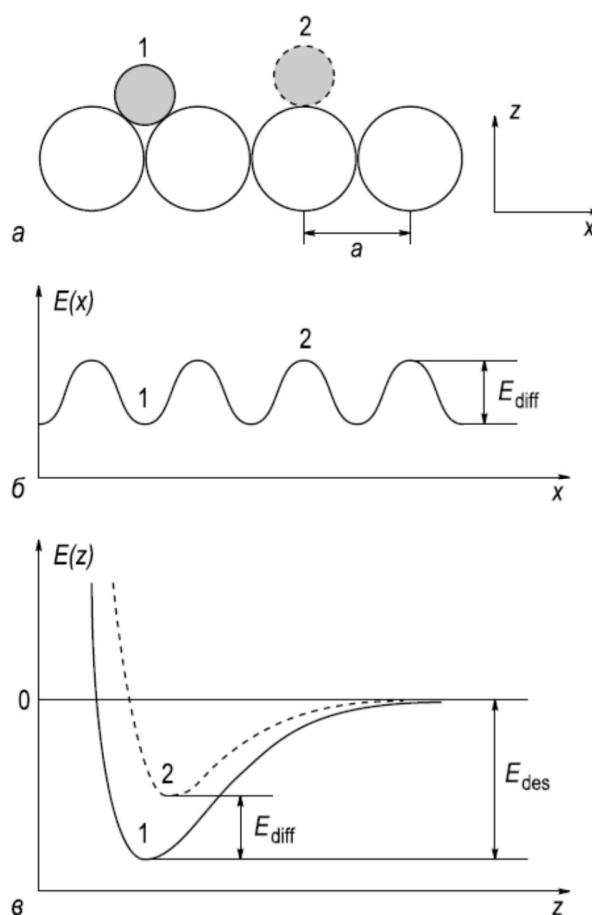


Рис. 6. Одновимірною схематичною діаграмою, що показує, а – підкладку (білі кружки) і адатом (темний кружок) в адсорбційному положенні (позначено 1) і в стані переходу в седлової точці (позначено 2). z – відстань від поверхні, а x – координата уздовж поверхні. б – Схематична діаграма потенційної енергії для руху адатома уздовж поверхні. в – Схематична діаграма

потенційної енергії адатома, як функція z , в положеннях 1 і 2, зазначених на (а). Енергія активації поверхневої дифузії E_{diff} дорівнює різниці енергій мінімумів кривих 1 і 2. Для порівняння показана енергія десорбції E_{des} .

Відзначимо, що vt дає число стрибків. Для одного адатома $\langle \Delta r^2 \rangle$ – це значення, усереднене для великого числа спостережень з періодом тривалістю t .

Незалежно від часу відношення середньоквадратичного зміщення $\langle \Delta r^2 \rangle$ та часу t відомо як коефіцієнт дифузії D :

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{zt} = \frac{va^2}{z},$$

де z – число сусідніх положень, куди може перескочити атом.

Вочевидь, що

$z = 2$ для одновимірної дифузії (як показано на рис. 6, б, де атом може перескочити або в ліве, або в праве сусіднє положення),

$z = 4$ для поверхневої дифузії на квадратній решітці і

$z = 6$ для поверхневої дифузії на гексагональній решітці.

Перескок атома з одного адсорбційного положення в інше вимагає подолання потенційного бар'єру, тобто це активаційний процес. Якщо частота коливань атома в потенційній ямі (яка по суті є частотою спроб подолати бар'єр) дорівнює ν_0 , а висота бар'єра становить E_{diff} , то частота перескоків може бути представлена у вигляді:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_{diff}/k_b T),$$

де k_b – стала Больцмана, а T – температура.

Как видно з рис. 6, енергія активації дифузії E_{diff} дорівнює різниці потенційної енергії адатома в рівноважному адсорбційному стані (положення 1) і в перехідній сідловій точці (положення 2). E_{diff} на багато менше енергії десорбції E_{des} (зазвичай E_{diff} становить ~5-20 % від E_{des}).

Для хемосорбованих частинок $E_{diff} \gg k_b T$ і в цьому випадку дифузійний механізм визначають як стрибова дифузія (hopping diffusion). Якщо E_{diff} менше, ніж $k_b T$, то атоми вільно переміщуються по поверхні як двовимірний газ. Такий тип руху називають рухомою дифузією (mobile diffusion). Цей досить рідкісний випадок, який спостерігається лише для кількох фізосорбційних систем, ми розглядати не будемо.

Зародження та зростання острівців

Основні елементарні процеси, що відбуваються при формуванні та зростанні острівців, проілюстровані на рис. 7. Атоми надходять з газової фази зі швидкістю R і залишаються на поверхні у вигляді адатомів з енергією зв'язку E_{ads} . Це створює щільність одиничних адатомів n_1 на поверхні підкладки з кількістю посадкових місць n_0 на одиницю площі. Адатами мігрують по поверхні із коефіцієнтом дифузії $D = (v/4n_0)\exp(-E_{diff}/k_bT)$ до тих пір, поки не зникнуть в результаті одного з наступних процесів. По-перше, якщо температура підкладки досить висока, то адатами можуть випаруватися назад в газову фазу. Цей процес характеризується часом життя адатома $\tau_{ads} = v^{-1} \exp(E_{ads}/(k_bT))$. По-друге, адатами можуть приєднатися до існуючих острівців або дефектів, таких як сходинки. По-третє, адатами можуть з'єднатися разом і утворити острівець (кластер). Маленькі острівці, як правило, нестабільні і часто розпадаються назад на окремі атоми. Однак, по мірі зростання острівці стають все більш стабільними, і ймовірність їх зростання перевищує ймовірність їх розпаду.

Розмір критичного острівця i визначається як мінімальний розмір острівця, приєднання до якого лише одного атома робить острівець стабільним.

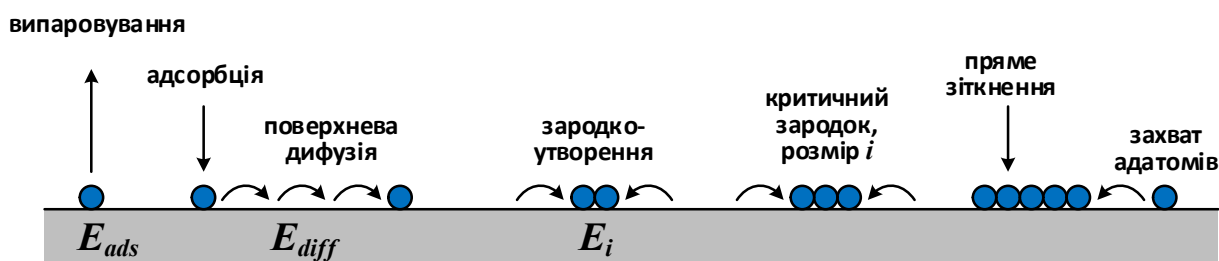


Рис. 7. Схематична діаграма, що ілюструє атомні процеси, задіяні в зародженні і зростанні острівців на поверхні.

Після завершення стадії незалежного росту острівців починається їх злиття (інакше - **коалесценція**), в результаті якого на поверхні і утворюється суцільна плівка. Спочатку процес коалесценції носить характер парного зіткнення острівців, потім, у міру збільшення ступеня заповнення, починають відбуватися множинні зіткнення трьох, чотирьох і т.д. острівців.

Існують два основних механізми коалесценції: рідкокрапельна і твердофазна. У разі рідкокрапельної коалесценції острівці, що зливаються поведуться подібно до крапель рідини, тобто із двох маленьких острівців утворюється один острівець більшого розміру, але тієї ж

форми, що і маленькі. У разі твердофазної коалесценції острівці, що зливаються поведуться подібно до кристалів, тобто при зіткненні острівців їх зростання в місцях зіткнення припиняється, а в інших місцях триває попереднім способом.

2. МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВОГО ПОКРИТТЯ

Існує багато робіт присвячених моделюванню процесів зростання плівкових покриттів, в яких тип механізму зростання був передумовлений [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

Взявши за основу вищеназвані процеси, які відбуваються підчас формування плівкового покриття та їх кінетичні характеристики ми створили модель зростання плівкового покриття, в якій механізм формування покриття буде результатом відпрацювання моделі.

Конденсація пари на межі кристала-підкладки відбувається через адсорбовану фазу, складену з молекул пари. Поверхня кристала являє собою однорідну решітку з вакансій адсорбції з характерною відстанню між вакансіями адсорбції, адекватною параметрам кристалічної решітки. Молекула пари, що падає на поверхню кристала-підкладки, закріплюється в одній з вакансій адсорбції з енергією адсорбції E_{ads}^S і акомодує з поверхнею кристала по температурі. В результаті її термічних коливань і флуктуацій коливань решітки вакансій ця молекула може або переміститися в сусідню вакансію адсорбції, що означає поверхневу дифузію, або десорбувати назад в парову середовище. Час життя молекули до десорбції записується у вигляді

$$\tau \approx v^{-1} \exp(E_{ads}^S/k_bT),$$

де v – частота теплових коливань молекули в адсорбованому стані, k_b – стала Больцмана, T – температура кристала-підкладки. Для переміщення молекули адсорбату в сусідню вакансію потрібна менш інтенсивна флуктуація термічних коливань. Тому час життя молекули до переміщення до сусідньої вакансії записується у вигляді

$$\tau_D \approx v^{-1} \exp(E_{diff}/k_bT),$$

де E_{diff} – енергія активації поверхневої дифузії, $E_{diff} = \beta E_{ads}^S$. Величина β є долею енергії активації поверхневої дифузії в енергії адсорбції і визначається геометрією решітки вакансій. Зазвичай її значення лежить в межах $\beta = 0,3-0,4$. Для конкретних розрахунків значення β буде уточнено.

В результаті поверхневої дифузії по поверхні кристалу адсорбована молекула може зустрітися з іншою молекулою в сусідній вакансії адсорбції і вступити з нею у взаємодію з енергією зв'язку E_b . Тривалість життя кожної з двох взаємодіючих молекул в сусідніх вакансії адсорбції до їх дифузії або десорбції визначаються виразами:

$$\tau_D^1 \approx v^{-1} \exp(\beta(E_b + E_{ads}^S)/k_bT) \text{ и } \tau^1 \approx v^{-1} \exp((E_b + E_{ads}^S)/k_bT).$$

Якщо адсорбована молекула має відразу декілька сусідів в сусідніх вакансіях адсорбції, то тривалості її життя обчислюються як:

$$\tau_D^n \approx v^{-1} \exp(\beta(nE_b + E_{ads}^S)/k_bT) \text{ и } \tau^n \approx v^{-1} \exp((nE_b + E_{ads}^S)/k_bT).$$

де n – число найближчих сусідів, $n = 0, 1, 2, 3, 4$ для кубічної решітки кристалу. Ймовірності відповідних подій для такої молекули – поверхневої дифузії або десорбції – обчислюються як величини, зворотні відповідним тривалостям життя. Частка енергії активації поверхневої дифузії β в енергії зв'язку E_b тут приймається такою ж, як для міграції по підкладці. Це природно, оскільки прийнято, що кристалічні решітки підкладки і конденсату однакові.

Механізм адсорбції молекул, що знову надходять на поверхню конденсату, аналогічний тому, що ми розглядали на поверхні кристала-підкладки.

Різниця лише в тому, що молекули, розташовані на шарі однорідних молекул, взаємодіють не з кристалом, а з однорідними молекулами. На рис. 8 показаний фрагмент конденсату на поверхні кристала в разі, коли поверхневі молекули $M_{n,m}$ та $M_{0,m}$ мають максимально можливе число сусідів.

Енергія зв'язку $E_{n,m}$ молекули $M_{n,m}$ обчислюється як сума

$$E_{n,m} = E_n n_n + E_{n-1} n_{n-1} + E_{n+1} n_{n+1} + E_b,$$

де $E_n = E_b$ – енергія зв'язку між молекулою $M_{n,m}$ та сусідньою молекулою, яка лежить у тому самому шарі n що і молекула $M_{n,m}$, а $n_n = 0 \div 2$ це кількість такого роду сусідів; $E_{n+1} = \alpha E_b$ – енергія зв'язку між молекулою $M_{n,m}$ та сусідньою молекулою, яка лежить у шарі $n + 1$, а $n_{n+1} = 0 \div 2$ це кількість такого роду сусідів, $\alpha = \exp(6 \ln(\sqrt{2} - 1))$ – коефіцієнт, наближено враховує взаємодію молекул, розташованих діагонально в головних площинах кристалічної решітки; $E_{n-1} = \alpha E_b$ – енергія зв'язку між молекулою $M_{n,m}$ та сусідньою молекулою, яка лежить у шарі $n - 1$ діагонально, а $n_{n-1} = 0 \div 2$ це кількість такого роду сусідів; E_b – енергія зв'язку між молекулами $M_{n,m}$ та $M_{n-1,m}$.

Тоді

$$E_{n,m} = E_b(n_n + \alpha(n_{n-1} + n_{n+1}) + 1).$$

Енергія активації поверхневої дифузії

$$E_{n,m}^{diff} = \beta E_{n,m}.$$

Характерний час десорбції:

$$\tau_{n,m} \approx v^{-1} \exp(E_{n,m}/k_b T).$$

Характерний час до початку дифузійного руху атома:

$$\tau_{n,m}^{diff} \approx v^{-1} \exp(E_{n,m}^{diff}/k_b T).$$

Енергія зв'язку $E_{0,m}$ молекули $M_{0,m}$ обчислюється як сума

$$E_{0,m} = E_0 n_0 + E_1 n_1 + E_{ads}^S,$$

де $E_0 = E_b$ – енергія зв'язку між молекулою $M_{0,m}$ та сусідньою молекулою, яка лежить у тому самому шарі що і молекула $M_{0,m}$, а $n_n = 0 \div 2$ це кількість такого роду сусідів; $E_1 = \alpha E_b$ – енергія зв'язку між молекулою $M_{0,m}$ та діагональною сусідньою молекулою, яка лежить на шар вище, а $n_1 = 0 \div 2$ це кількість такого роду сусідів; E_{ads}^S – енергія зв'язку між молекулою $M_{0,m}$ та підкладкою.

Тоді

$$E_{0,m} = E_b(n_0 + \alpha n_1 + E_{ads}^S/E_b).$$

Енергія активації поверхневої дифузії молекули $M_{0,m}$

$$E_{0,m}^{diff} = \beta E_{0,m}.$$

Характерний час десорбції:

$$\tau_{0,m} \approx v^{-1} \exp(E_{0,m}/k_b T).$$

Характерний час до початку дифузійного руху атома:

$$\tau_{0,m}^{diff} \approx v^{-1} \exp(E_{0,m}^{diff}/k_b T).$$

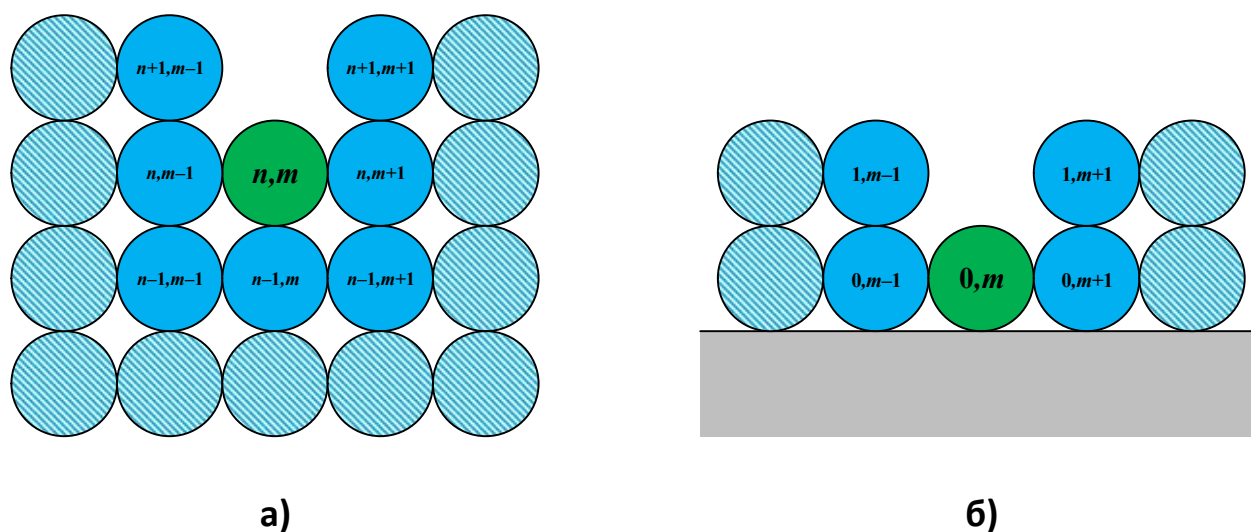


Рис. 8. Схема взаємодії молекул $M_{n,m}$ та $M_{0,m}$ із найближчими оточуючими молекулами.

Викладена модель дозволяє зрозуміти кінетику поверхневих молекул. Вона дозволяє описувати поверхневі молекулярні процеси на значних інтервалах часу за участю великої кількості розглянутих молекул.

2.1. Алгоритм чисельного розрахунку

Зрозуміло, що викладена модель молекулярних процесів адсорбції, нуклеації, конденсації не може бути використана для аналітичного рішення. Її можна використовувати тільки для чисельного розігрування процесів на поверхні кристала. Тому в середовищі Delphi була розроблена програма, яка послідовно розігрувала описані процеси. Полем для розрахунків є сітка вакансій адсорбції 200×20 з характерним розміром комірки, рівним сталій кристалічної решітки. Характерний масштаб часу для розіграшу подій на сітці вибирається рівним середньому часу між приходами молекул із парового середовища на сітку. Комірка, куди потрапляє молекула, що знову прибуває, вибирається випадково. На одному часовому кроці проглядаються послідовно всі комірки.

При наявності молекули в даній комірці проводяться наступні обчислення:

1. Аналізується, в якому молекулярному шарі лежить поверхнева молекула в цій комірці;

2. Аналізуються найближчі комірки сітки. Залежно від конфігурації заповнення сусідніх комірок обчислюється енергія зв'язку поверхневої молекули в даній комірці;

3. Обчислюється ймовірність подій поверхневої дифузії і десорбції поверхневої молекули в даній комірці;

4. Якщо сумарна ймовірність цих подій значно менше одиниці, то сума ймовірностей нормується до одиниці;

5. Розігрується подія за допомогою генератора випадкових чисел;

6. Якщо випала подія десорбції, то з даної комірки усувається поверхнева молекула;

7. Якщо випало подія міграції молекули молекула додається до сусіднього комірки і усувається з розглянутої;

8. Проводиться розіграш для наступної поверхневої молекули, починаючи з пункту 1, з урахуванням зміни конфігурації її заповнення та заповнення сусідніх комірок;

9. Після закінчення аналізу всіх комірок проводиться розіграш падіння наступної молекули в випадкову комірку. Всі поточні результати зберігаються в пам'яті комп'ютера і потім в вихідних файлах. Поточна ситуація на поверхні кристала показується на моніторі.

Обчислюється динаміка числа молекул в кожному шарі на поверхні кристала-підкладки. Обчислюється також сумарне число молекул на підкладці.

Чисельні розрахунки було проведено для наступних вихідних даних:

$N_t = 3000$ – загальна кількість частинок, що падають на підкладку,

$\nu_0 = 1 \times 10^{12} \text{ c}^{-1}$ – частота теплових коливань,

$\Delta t = 2,5 \times 10^{-3} \text{ c}$ – інтервал часу між послідовним прибуттям атомів,

$E_b = 0,2 \text{ eV}$ – енергія зв'язку між однорідними атомами,

$E_s = \beta \cdot E_b$ – енергія зв'язку між адатомом і підкладкою, де β – безрозмірний додатний коефіцієнт, за допомогою якого можна змінювати співвідношення між енергіями E_b та E_s ,

$T = 673 \text{ K}$ – температура підкладки.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

Ілюстрація роботи програми, приклад результатів обчислень динаміки заповнення молекулярних шарів і характерні зображення конфігурації молекул на поверхні підкладки представлені на рис. 9-13.

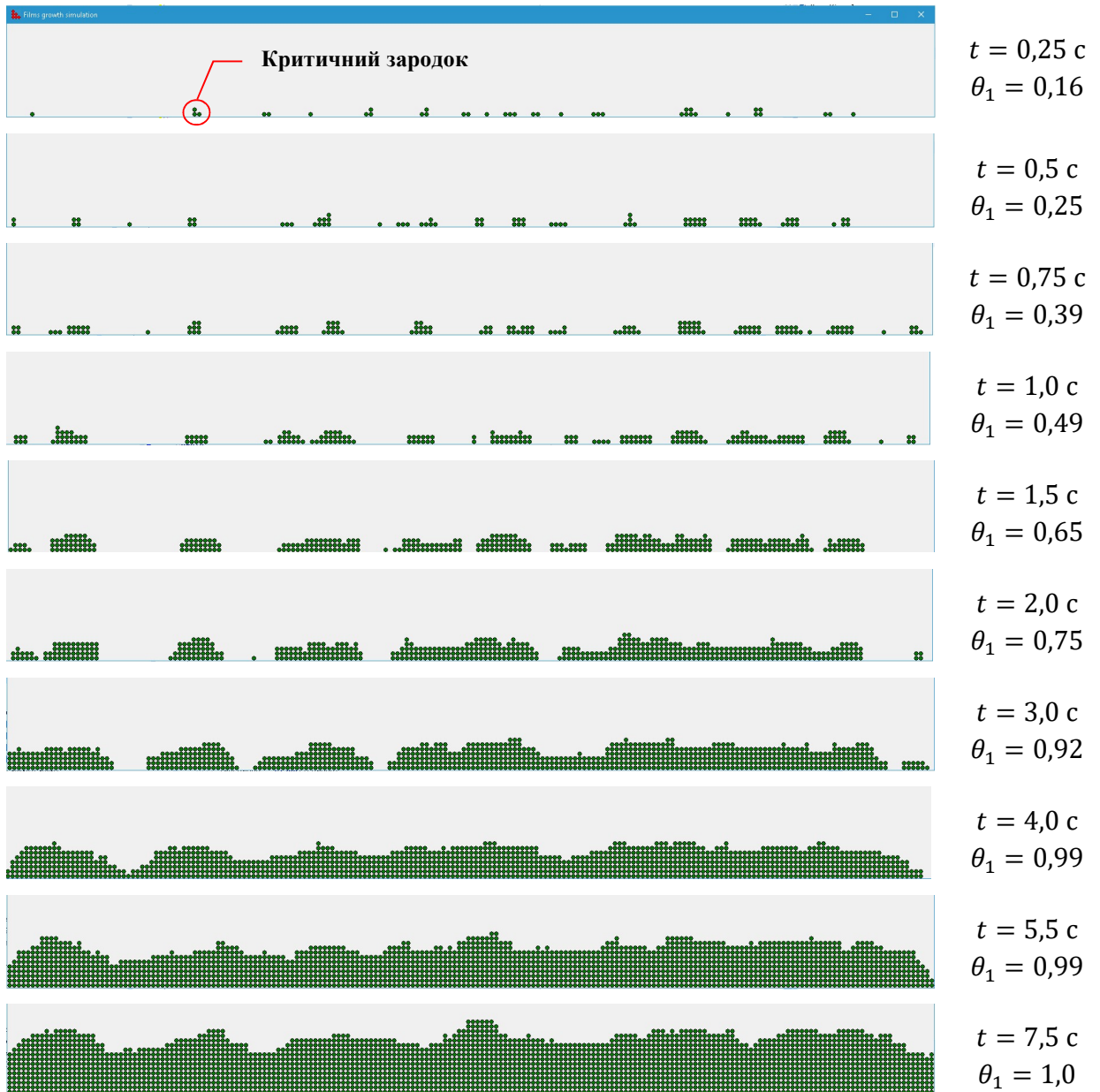


Рис. 9. Кінетика зростання плівкового покриття у випадку $E_b > E_s$. Що відповідає механізму Вольмера-Вебера (острівцеве зростання).

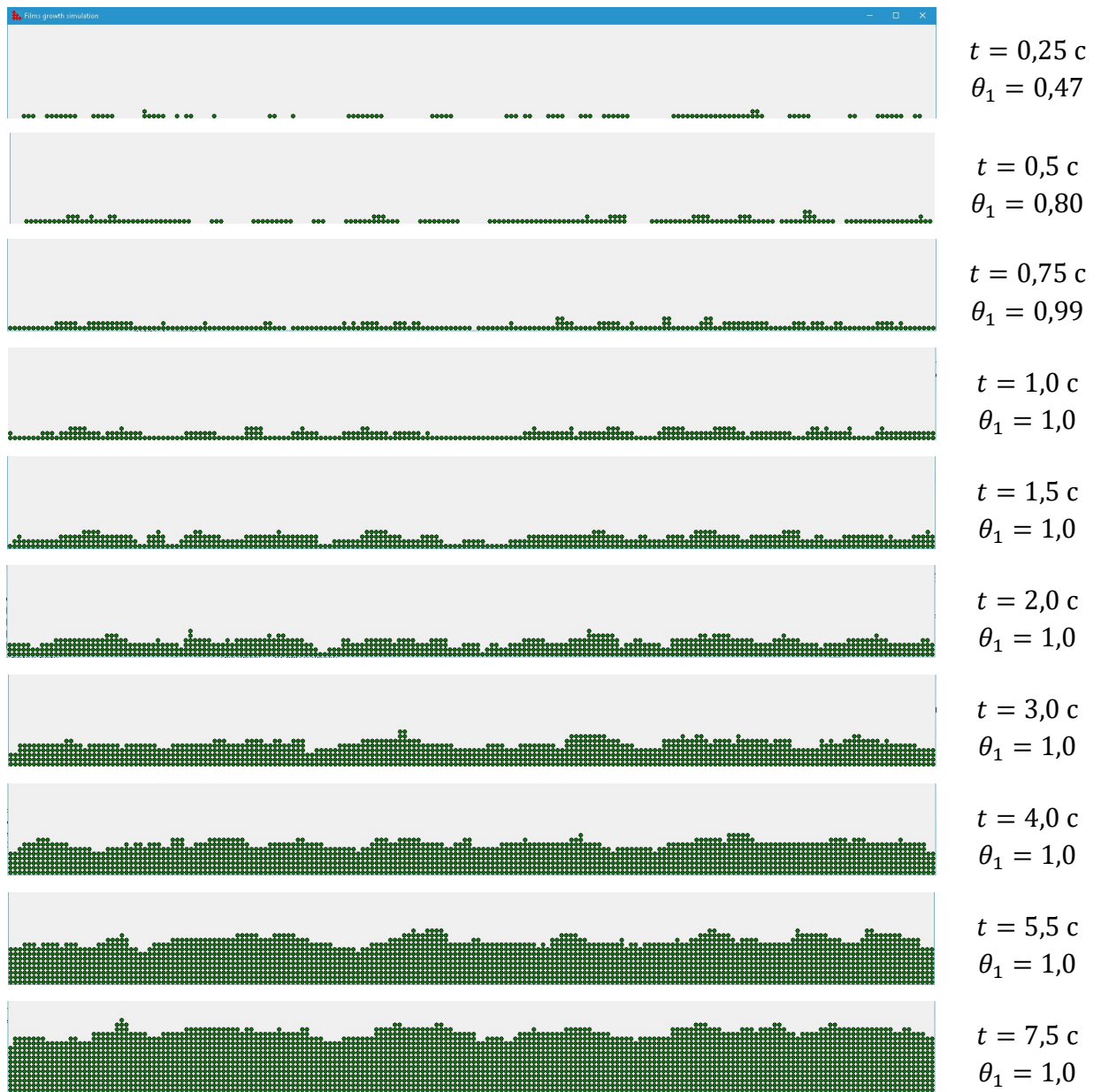


Рис. 10. Кінетика зростання плівкового покриття у випадку $E_b < E_s$. Що відповідає механізму Франка-ван дер Мерве (пошарове зростання).

Розрахунки показують, що в залежності від співвідношення між енергіями E_b та E_s змінюється механізм зростання плівкового покриття.

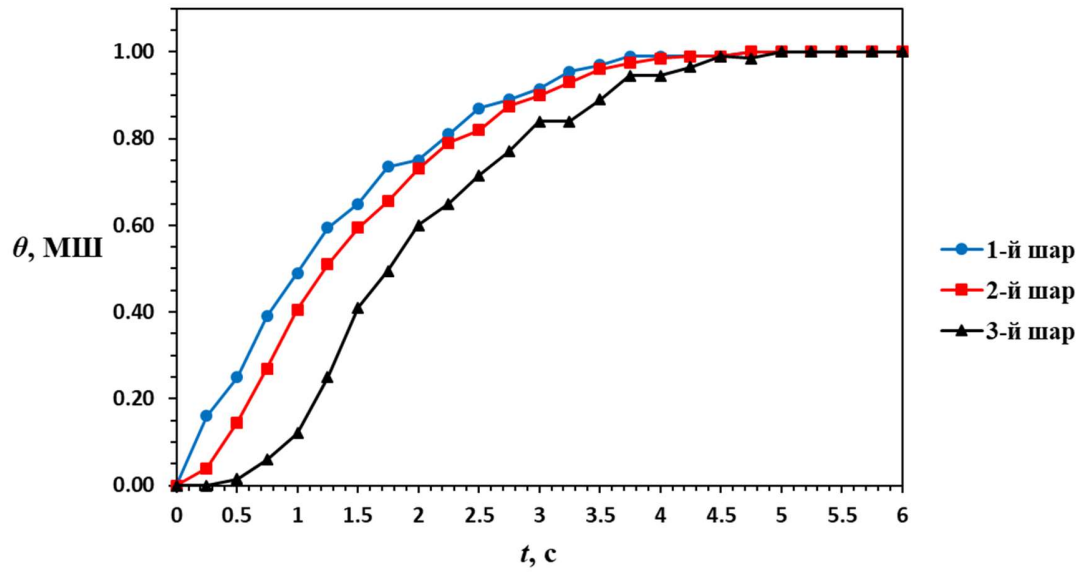


Рис. 11. Кінетика покриття θ при острівцевому механізмі зростання.

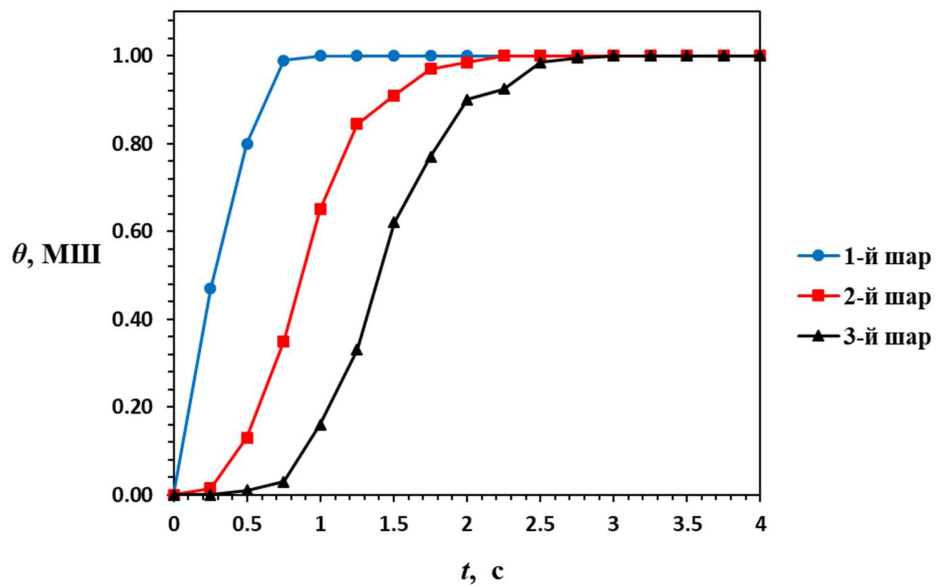


Рис. 12. Кінетика покриття θ при пошаровому механізмі зростання.

Кінетика покриття θ також залежить від механізму зростання.

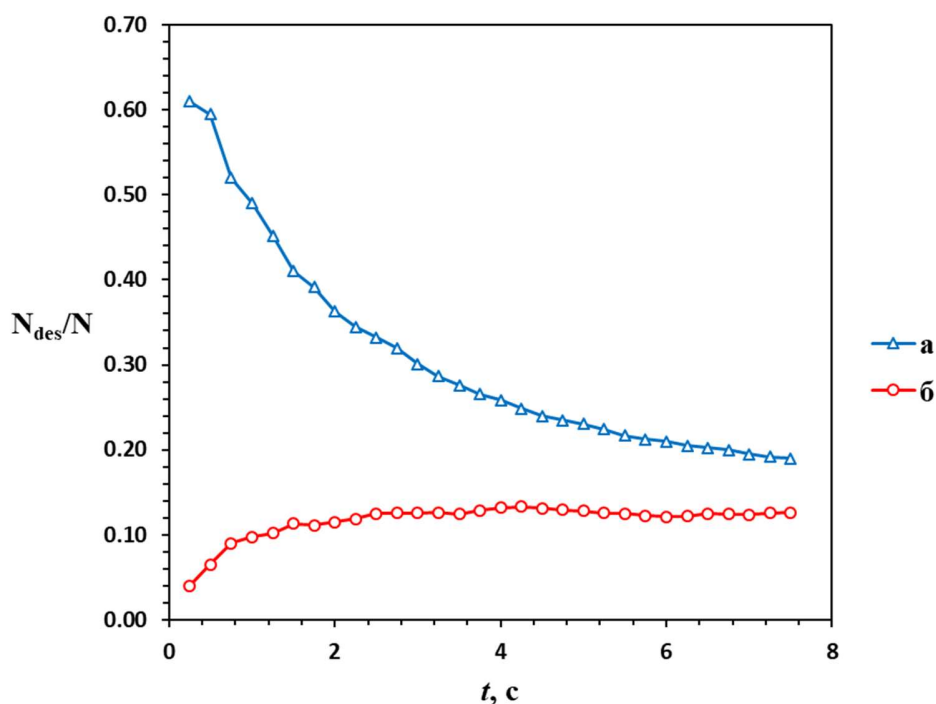


Рис. 13. Відношення кількості десорбованих молекул до загальної кількості молекул, що потрапили на підкладку на відповідний момент часу: а) острівцевий механізм зростання; б) пошаровий механізм зростання.

З рис. 13 видно, що приблизно за час 1 с на підкладці встановлюється динамічна рівновага адсорбованих молекул при пошаровому зростанні плівки, а при острівцевому зростанні плівки динамічна рівновага встановлюється за час 7,5 с. Потім число молекул, адсорбованих на поверхні підкладки, безперервно змінюється в часі. Як видно на рис. 9, при острівцевому механізмі зростання відбувається утворення стійких зародків, здатних до зростання. Утворені зародки конденсованої фази не зникають, а ростуть у вигляді острівців, які взаємно змикаються і заповнюють підкладку.

ВИСНОВКИ

1. В результаті виконання кваліфікаційної роботи побудована математична модель кінетики зростання наноструктурних плівкових покриттів в основу якої покладена проста модель молекулярних процесів на поверхні ідеального кристала-підкладки (адсорбція, десорбція та поверхнева дифузія).

2. За допомогою створеної оригінальної програми був проведений комп'ютерний експеримент, за результатами якого визначено, що в залежності від енергій адсорбції відтворюється той чи інший механізм зростання плівкового покриття, а також визначені кінетичні характеристики процесу зростання.
3. Результати роботи планується використати в подальшому для оптимальних критеріїв формування наноструктурованих покриттів із найкращими фізичними та механічними характеристиками.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов та М. Катаяма, Введение в физику поверхности, Наука, 2005.
- [2] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners*, 2nd ред., WORLD SCIENTIFIC, 2003.
- [3] Б. К. Вайнштейн та И. А.В. Шубникова, Современная кристаллография: Чернов, А. А. ...[ет ал.] Образование кристаллов, т. 3, Наука, 1980.
- [4] F. C. Frank та J. H. Merwe, «One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, т. 198, pp. 205-216, 1949.
- [5] J. H. Merwe, «Misfitting monolayers and oriented overgrowth,» *Discuss. Faraday Soc.*, т. 5, № 0, pp. 201-214, 1949.
- [6] M. Volmer, «The migration of adsorbed molecules on surfaces of solids,» *Trans. Faraday Soc.*, т. 28, № 0, pp. 359-363, 1932.
- [7] И. Н. Странский та Р. Каишев, «К теории роста кристаллов,» *Усп. физ. наук*, т. 21, pp. 408-465, 1939.
- [8] В. Г. Дубровский, Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур, СПб: Университет ИТМО, 2019.
- [9] J. H. [Boer], «Adsorption Phenomena,» т. 8, W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky та E. K. Rideal, Ред., Academic Press, 1956, pp. 17-161.
- [10] J. E. Lennard-Jones, «Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces,» *Trans. Faraday Soc.*, т. 28, № 0, pp. 333-359, 1932.
- [11] М. Джейкок та Д. Парфит, Химия поверхностей раздела фаз, Мир, 1984.
- [12] J. B. Adams, Z. Wang та Y. Li, «Modeling Cu thin film growth,» *Thin Solid Films*, т. 365, pp. 201-210, 2000.
- [13] F. H. Baumann, D. L. Chopp, T. D. Rubia, G. H. Gilmer, J. E. Greene, H. Huang, S. Kodambaka, P. O'Sullivan та I. Petrov, «Multiscale Modeling of Thin-Film Deposition: Applications to Si Device Processing,» *MRS Bulletin*, т. 26, p. 182–189, 2001.

- [14] P. Bruschi, A. Nannini та F. Pieri, «Monte Carlo simulation of polycrystalline thin film deposition,» *Phys. Rev. B*, т. 63, № 3, p. 035406, 12 2000.
- [15] G. H. Gilmer, H. Huang, T. D. Rubia], J. [Torre] та F. Baumann, «Lattice Monte Carlo models of thin film deposition,» *Thin Solid Films*, т. 365, pp. 189-200, 2000.
- [16] H. Huang, G. H. Gilmer та T. Díaz de la Rubia, «An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions,» *Journal of Applied Physics*, т. 84, pp. 3636-3649, 1998.
- [17] S. Lucas та P. Moskovkin, «Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo code,» *Thin Solid Films*, т. 518, pp. 5355-5361, 2010.
- [18] F. Nita, C. Mastail та G. Abadias, «Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth,» *Phys. Rev. B*, т. 93, № 6, p. 064107, 2 2016.
- [19] R. Álvarez, A. Palmero, L. O. Prieto-López, F. Yubero, J. Cotrino, W. Cruz, H. Rudolph, F. H. P. M. Habraken та A. R. Gonzalez-Elipe, «Morphological evolution of pulsed laser deposited ZrO₂ thin films,» *Journal of Applied Physics*, т. 107, p. 054311, 2010.
- [20] J. E. Rubio, M. Jaraiz, I. Martin-Bragado, J. M. Hernandez-Mangas, J. Barbolla та G. H. Gilmer, «Atomistic Monte Carlo simulations of three-dimensional polycrystalline thin films,» *Journal of Applied Physics*, т. 94, pp. 163-168, 2003.
- [21] J. Dalla Torre, G. H. Gilmer, D. L. Windt, R. Kalyanaraman, F. H. Baumann, P. L. O'Sullivan, J. Sapjeta, T. Díaz de la Rubia та M. Djafari Rouhani, «Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations,» *Journal of Applied Physics*, т. 94, pp. 263-271, 2003.

ДОДАТОК А

```

unit Unit1;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics,
  Controls, Forms,
  Dialogs, StdCtrls, ComCtrls, Math, Buttons;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Mem1: TMemo;
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure FormClick(Sender: TObject);
    procedure FormClose(Sender: TObject; var Action:
  TCloseAction);
    procedure FormPaint(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
  TMyCanvas = class(TCanvas)
    procedure Circle(X, Y: integer);
  end;

var
  Form1: TForm1;
  MC: TMyCanvas;
  R : Integer;
  Ni,Nj,g,n_des,n_fall,N_part,n_total : Integer;
  t, dt,f,Eb,E,Es,Tmp,t_dif,t_dif_r,t_dif_l,t_des,beta,
  prob_rand,prob_des,prob_dif,prob_dif_r,prob_dif_l,prob_total,L,kb :
  Real;
  A,theta : array of integer;
  C : array of array of integer;
  Datafile : TextFile;

implementation

{$R *.dfm}

```

```

procedure TForm1.FormPaint(Sender: TObject);
begin
  Form1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
  Form1.Canvas.Pen.Width:=1;
end;

procedure TMyCanvas.Circle(X, Y: integer);
begin
  Form1.Canvas.Pen.Color:=clBlack;
  Form1.Canvas.Pen.Width:=1;
  Form1.Canvas.Brush.Color:=clGreen;
  Form1.Canvas.Ellipse(X-R, Y-R, X+R, Y+R);
  Form1.Canvas.Brush.Color:=Form1.Color;
end;

procedure Energy(n,m :integer);
var i,j : integer;
    n_s,n_d : integer;
begin
  n_s:=0;
  n_d:=0;
  for i:=n-1 to n+1 do
    for j:=m-1 to m+1 do
      begin
        n_s:=n_s+C[i,j]*(sqr(sqr(n-i)-sqr(m-j)));
        n_d:=n_d+C[i,j]*((sqr(n-i)*sqr(m-j)));
      end;
    E:=Eb*(n_s+L*n_d);
  end;

procedure Energy0(n,m :integer);
var i,j : integer;
    n_s,n_d : integer;
begin
  n_s:=0;
  n_d:=0;
  for i:=n to n+1 do
    for j:=m-1 to m+1 do
      begin
        n_s:=n_s+C[i,j]*(sqr(sqr(n-i)-sqr(m-j)));
        n_d:=n_d+C[i,j]*((sqr(n-i)*sqr(m-j)));
      end;
    E:=Eb*(n_s+L*n_d+Es/Eb);
  end;

procedure EnergyL0(n,m :integer);
var i,j : integer;

```

```

        n_s,n_d : integer;
begin
    n_s:=0;
    n_d:=0;
    for i:=n to n+1 do
        for j:=m to m+1 do
            begin
                n_s:=n_s+C[i,j]*(sqr(sqr(n-i)-sqr(m-j)));
                n_d:=n_d+C[i,j]*((sqr(n-i)*sqr(m-j)));
            end;
        E:=Eb*(n_s+L*n_d+Es/Eb);
    end;

procedure EnergyR0(n,m :integer);
var i,j : integer;
    n_s,n_d : integer;
begin
    n_s:=0;
    n_d:=0;
    for i:=n to n+1 do
        for j:=m-1 to m do
            begin
                n_s:=n_s+C[i,j]*(sqr(sqr(n-i)-sqr(m-j)));
                n_d:=n_d+C[i,j]*((sqr(n-i)*sqr(m-j)));
            end;
        E:=Eb*(n_s+L*n_d+Es/Eb);
    end;

procedure EnergyL(n,m :integer);
var i,j : integer;
    n_s,n_d : integer;
begin
    n_s:=0;
    n_d:=0;
    for i:=n-1 to n+1 do
        for j:=m to m+1 do
            begin
                n_s:=n_s+C[i,j]*(sqr(sqr(n-i)-sqr(m-j)));
                n_d:=n_d+C[i,j]*((sqr(n-i)*sqr(m-j)));
            end;
        E:=Eb*(n_s+L*n_d);
    end;

procedure EnergyR(n,m :integer);
var i,j : integer;
    n_s,n_d : integer;
begin

```



```

n_s:=0;
n_d:=0;
for i:=n-1 to n+1 do
  for j:=m-1 to m do
    begin
      n_s:=n_s+C[i,j]*(sqr(sqr(n-i)-sqr(m-j)));
      n_d:=n_d+C[i,j]*((sqr(n-i)*sqr(m-j)));
    end;
  E:=Eb*(n_s+L*n_d);
end;

procedure Writetofile;
var i,j : integer;
begin
  for i:=Ni-1 downto 0 do
    begin
      for j:=0 to Nj-1 do
        Write(DataFile, inttoStr(C[i,j])+' ');
        Writeln(DataFile, '');
      end;
      Writeln(DataFile, '');
      for j:=0 to Nj-1 do
        Write(DataFile, inttoStr(A[j])+' ');
      Writeln(DataFile, '');
      for i:=0 to Ni-1 do
        Write(DataFile, inttoStr(theta[i])+' ');
      Writeln(DataFile, '');
      Writeln(DataFile, 't = '+floattostr(t));
      Writeln(DataFile, 'n_fall = '+inttostr(n_fall));
      Writeln(DataFile, 'n_des = '+inttostr(n_des));
      Writeln(DataFile, 'n_total = '+inttostr(n_total));
    end;

// Model computation
procedure Computation;
var i,j,v,k,k_r,k_l,y,z : integer;
    w,q: Integer;
begin
  Form1.ClientHeight:=2*Ni*R;
  Form1.ClientWidth:=2*Nj*R;
  n_des:=0;
  n_total:=0;
  n_fall:=0;
  t:=0;
  for i := 0 to N_part do
    begin

```

```

t:=t+dt;
n_total:=n_total+1;;
Randomize;
v:=Random(Nj);
C[A[v],v]:=1;
for q:=0 to Ni-1 do
  theta[q]:=0;
for q := 0 to Ni-1 do
  for w := 0 to Nj-1 do
  begin
    theta[q]:=theta[q]+C[q,w];
  end;
if (i mod 100)=0 then
begin
  Writetofile;
  Writeln(DataFile, '');
  Form1.Canvas.Pen.Color:=Form1.Color;
  Form1.Canvas.Rectangle(0,0,Form1.Width,Form1.Height);
  for z:=0 to Nj-1 do
    for y:=0 to A[z] do
      begin
        MC.Circle(R*(2*z+1),Form1.ClientHeight-(2*y-
1)*R);
        end;
      Application.ProcessMessages;
      sleep(1000);
    end;
    A[v]:=A[v]+1;
    k:=0;
    repeat
      if A[k]<>0 then
        begin
          if (k=0) and ((A[k]-1)=0) then EnergyL0(A[k]-
1,k);
          if (k=(Nj-1)) and ((A[k]-1)=0) then
EnergyR0(A[k]-1,k);
          if (k>0) and (k<(Nj-1)) and ((A[k]-1)=0) then
Energy0(A[k]-1,k);
          if (k=0) and ((A[k]-1)>0) then EnergyL(A[k]-
1,k);
          if (k=(Nj-1)) and ((A[k]-1)>0) then
EnergyR(A[k]-1,k);
          if (k>0) and (k<(Nj-1)) and ((A[k]-1)>0) then
Energy(A[k]-1,k);
          t_dif:=exp(E/(kb*Tmp))/f;
          t_des:=exp(beta*E/(kb*Tmp))/f;
          C[A[k]-1,k]:=0;

```

```

        k_r:=k+1;
        if (k_r=0) and (A[k_r]=0) then
EnergyL0(A[k_r],k_r);
        if (k_r=(Nj-1)) and (A[k_r]=0) then
EnergyR0(A[k_r],k_r);
        if (k_r>0) and (k_r<(Nj-1)) and (A[k_r]=0)
then Energy0(A[k_r],k_r);
        if (k_r=0) and (A[k_r]>0) then
EnergyL(A[k_r],k_r);
        if (k_r=(Nj-1)) and (A[k_r]>0) then
EnergyR(A[k_r],k_r);
        if (k_r>0) and (k_r<(Nj-1)) and (A[k_r]>0)
then Energy(A[k_r],k_r);
        if k_r=Nj then E:=0;
        t_dif_r:=exp(E/(kb*Tmp))/f;
        k_l:=k-1;
        if (k_l=0) and (A[k_l]=0) then
EnergyL0(A[k_l],k_l);
        if (k_l=(Nj-1)) and (A[k_l]=0) then
EnergyR0(A[k_l],k_l);
        if (k_l>0) and (k_l<(Nj-1)) and (A[k_l]=0)
then Energy0(A[k_l],k_l);
        if (k_l=0) and (A[k_l]>0) then
EnergyL(A[k_l],k_l);
        if (k_l=(Nj-1)) and (A[k_l]>0) then
EnergyR(A[k_l],k_l);
        if (k_l>0) and (k_l<(Nj-1)) and (A[k_l]>0)
then Energy(A[k_l],k_l);
        if k_l=-1 then E:=0;
        t_dif_l:=exp(E/(kb*Tmp))/f;
        C[A[k]-1,k]:=1;
        prob_des:=1/t_des;
        prob_dif:=1/t_dif;
        prob_dif_r:=1/t_dif_r;
        prob_dif_l:=1/t_dif_l;

prob_total:=prob_des+prob_dif+prob_dif_r+prob_dif_l;
        prob_des:=prob_des/prob_total;
        prob_dif:=prob_dif/prob_total;
        prob_dif_r:=prob_dif_r/prob_total;
        prob_dif_l:=prob_dif_l/prob_total;
        prob_rand:=Random;
        if (0<=prob_rand) and (prob_rand<prob_dif_r)
then
        begin
            if (k+1)=Nj then
            begin

```

```

        C[A[k]-1,k]:=0;
        A[k]:=A[k]-1;
        n_fall:=n_fall+1;
    end
else
    if (A[k+1]-A[k])<1 then
        begin
            C[A[k]-1,k]:=0;
            C[A[k+1],k+1]:=1;
            A[k]:=A[k]-1;
            A[k+1]:=A[k+1]+1;
            k:=k+1;
        end;
    end;
    if (prob_dif_r<=prob_rand) and
(prob_rand<(prob_dif_r+prob_dif_l)) then
        begin
            if (k-1)=-1 then
                begin
                    C[A[k]-1,k]:=0;
                    A[k]:=A[k]-1;
                    n_fall:=n_fall+1;
                end
            else
                if (A[k-1]-A[k])<1 then
                    begin
                        C[A[k]-1,k]:=0;
                        C[A[k-1],k-1]:=1;
                        A[k]:=A[k]-1;
                        A[k-1]:=A[k-1]+1;
                    end;
                end;
                if ((prob_dif_r+prob_dif_l)<=prob_rand) and
(prob_rand<(prob_dif_r+prob_dif_l+prob_des)) then
                    begin
                        C[A[k]-1,k]:=0;
                        A[k]:=A[k]-1;
                        n_des:=n_des+1;
                    end;
                if
                ((prob_dif_r+prob_dif_l+prob_des)<=prob_rand) and (prob_rand<1) then
                    begin
                        end;
                    k:=k+1;
                until k=Nj;
            end;
        end;
    end;

```

```

end;

procedure TForm1.FormClick(Sender: TObject);
var i : integer;
begin
  Computation;
end;

procedure TForm1.FormClose(Sender: TObject; var Action:
TCloseAction);
var i,j : integer;
begin
  Writetofile;
  Writeln(DataFile, 'n_fall = '+inttostr(n_fall));
  Writeln(DataFile, 'n_des = '+inttostr(n_des));
  CloseFile(DataFile);
  theta:=nil;
  C:=nil;
  A:=nil;
end;

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var i,j : integer;
begin
  Ni:=20; //
  Nj:=200; //
  N_part:=3000;
  f:=1e12;
  dt:=2.5e-3;
  beta:=1e-1;
  Eb:=0.2*1.6e-19; // Adatoms binding energy
  Es:=0.5*Eb; // Binding energy between adatom and substrate
  kb:=1.38e-23;
  Tmp:=273+400; // 400 degrees of Celsius
  L:=exp(6*ln(Sqrt(2)-1));
  SetLength(C,Ni,Nj);
  SetLength(A,Nj);
  SetLength(theta,Ni);
  for i := 0 to Ni-1 do
    for j := 0 to Nj-1 do
      C[i,j]:=0;
  for i := 0 to Nj-1 do
    A[i]:=0;
  for i := 0 to Ni-1 do
    theta[i]:=0;
  R:=4;

```

```
Randomize;  
AssignFile(DataFile, 'Data.txt');  
ReWrite(DataFile);  
end;  
end.
```