

晶体生长理论研究中的计算机模拟方法

郑兆勃 胡兹萧

(中国科学技术大学物理系)

在研究晶体生长过程时,计算机模拟方法(又称 Monte-Carlo 方法)有许多优点.它不必列出繁难的数理方程,可以直接对大量分子的运动进行模拟,并得出可以和实验进行比较的结果;它还可以给出晶体生长微观运动过程的比较直观的图象.

例如,用计算机可以直接给出晶体生长固液界面的平衡形貌;可以模拟二维成核、表面扩散、台阶的形成和运动等^[1-3].因此,十多年来,这一方法非常活跃,也取得不少进展.

一、Monte-Carlo 方法简介

Monte-Carlo 方法也叫统计试验法或随机模拟法.下面我们用一个简单的例子说明 Monte-Carlo 方法的基本用法.

例:求圆周率 π .

以坐标原点为中心,作一半径为 1 的圆,正方形 $ABCD$ 和这圆外切(如图 1).设这正方形和这圆的面积分别为 T 和 S ,则它们的比为

$$K = S/T = \pi r^2 / (2r)^2 = \pi/4, \\ \therefore \pi = 4K.$$

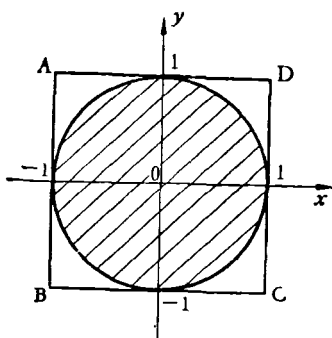


图 1

现在我们向正方形内随机地投掷一个点,并使这点落在正方形中任一位置的几率相等.当我们向正方形中投掷 N 次后,若 m 次落在圆中,由于正方形中任一位置被投掷到的几率相等,所以当 N 足够大时 $K = m/N$, π 便可得出.

Monte-Carlo 方法就是用高速计算机去模拟具体的投掷点,经过十万次、百万次的模拟,得出较为精确的 π 值.

从上例中,我们可以看出 Monte-Carlo 方法是使用在一定区间内均匀分布的随机数,当随机数组足够大时,落于该区间某一区段中的随机数的几率与该区段的大小成正比.这样,我们就可以用随机数来模拟物理问题中许多与几率有关的问题了.

二、Monte-Carlo 方法在晶体生长理论研究中的应用

我们知道,晶体生长过程是大量分子运动的过程.这过程在整体上遵循着一定的物理规律,但在微观上对每个分子都具有随机的性质.我们用 Monte-Carlo 方法对其微观过程进行模拟,经过大量模拟事件后,就可揭露出其总体上特有的规律性.

为了说明如何具体应用 Monte-Carlo 方法,我们在这里举一个模拟平衡时的界面形貌的例子.在晶体生长过程中,界面形貌起着决定性的作用.一般说来,如果界面是光滑的,那么晶体生长过程遵循二维成核机制或螺旋位错机制.在驱动力不太大时,呈现“指数律”或“平方律”,即生长速度与过冷度或过饱和度成指数或

平方的函数关系。如果界面是粗糙的,晶体能连续生长,这时生长呈现“线性律”。

人们对界面作理论研究时,曾提出许多模型,如:双层界面的 Jackson 模型,多层界面的 Temkin 模型^[6]等。我们用 Monte-Carlo 方法对多层界面进行模拟,可以得出与之相应的结果。

1. 物理模型

设所讨论的晶体为分子晶体,分子间以范德瓦耳斯力相互作用,因此是短程作用。我们仅考虑第一近邻相互作用,所考虑的晶面是简单立方晶系的(001)面,设流体相是连续的,充满除晶体外的其它空间,系统内除了固相和流体相外没有第三相,新生长的分子只能落在固体分子上边。

在固液界面,晶相粒子和流体相粒子按一定几率相互转换,在不同位置上的粒子,其转换几率也不同。根据晶体生长动力学的一般原理^[4],可以得出如下动力学常数表达式:

$$K_i/K_i^+ = e^{\frac{r}{2}(2-i)}, \quad (1)$$

这里 K_i 为晶相粒子从有 i 个第一近邻的位置脱离晶相的几率, K_i^+ 为流体相粒子在该位置上凝聚为晶相的几率, $r = 2(\varphi_{ss} + \varphi_{ff} - 2\varphi_{sf})/kT$ 。其中 $-\varphi_{ss}$, $-\varphi_{ff}$, $-\varphi_{sf}$ 分别为两个固体分子、两个液体分子和一个液体分子与一个固体分子间的键结合能, k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。

当流体相为汽相或熔相时, K_i^+ 与位置无关。又因为在两相平衡时, $\Delta\mu = 0$ ($\Delta\mu$ 为两相化学势的差), 处在扭折位置的晶相粒子转入流体相的几率, 与进入扭折位置的流体相粒子转为晶相的几率相等, 即 $K_2 = K_2^+ = K^+$ 。由此可得出

$$K_1 = K_0 e^{-\frac{r}{2}}, \quad (2)$$

$$K_2 = K_0 e^{-r}, \quad (3)$$

$$K_3 = K_0 e^{-\frac{3r}{2}}, \quad (4)$$

$$K_4 = K_0 e^{-2r}, \quad (5)$$

$$K^+ = K_2 = K_0 e^{-r}. \quad (6)$$

在晶体生长时,

$$\Delta\mu \approx 0, \quad K^+ = K_2 c^{\frac{\Delta\mu}{kT}}. \quad (7)$$

对熔态生长, $\Delta\mu = \frac{L\Delta T}{T_m}$ 。这里 L 为潜热, ΔT 为过冷度, T_m 为熔点温度。

晶体的生长速度为

$$R = \frac{d(J^+ - J)}{N}, \quad (8)$$

这里 d 为晶面层间距, N 为单位面积的分子数, J^+ 为单位时间落入单位晶面上的分子数, J 为单位时间从单位面积晶面上脱离的分子数。

平衡时, $R = 0$, $J^+ = J$,

$$K^+ = \sum_{i=0}^4 C_i K_i, \quad (9)$$

这里 C_i 为有 i 个近数的晶相分子占据界面位置的百分比。

在计算机模拟过程中,必须以上面这些式子为依据,即满足上面这些几率比。

2. 周期性边界条件

我们在模拟中采用周期性边界条件,这实际上相当于固体物理研究中采用的“原胞法”,只不过这里的“原胞”是一个 20×20 的格子表面。我们用一个 20×20 的数组表示它。如数组的第 x 行第 y 列的值为 M ,则表示在 (x, y) 点上分子的高度为 $z = M$,即有 M 个分子。而周期性边界条件表示为

$$z(21, y) = z(1, y); \quad z(0, y) = z(20, y);$$

$$z(x, 21) = z(x, 1); \quad z(x, 0) = z(x, 20).$$

这样用一个 20×20 的正方形重复地移动,即可获得整个的晶面形貌。

开始我们赋予数组任一初值,为界面初始状态,然后根据上述规定的几率比,模拟固液分子的交换。经过足够多的随机过程,界面达到一定分布。这一平衡分布是与模拟过程开始时所选取的界面形貌无关的。例如,我们选取的初始形貌是一个每座位分子数都是 5 的平面,当然我们也可选取其它形貌。这是由于当我们模拟的次数足够大时,体系的状态达到正则分布。这一点正是 Monte-Carlo 方法的统计基础。

3. 具体模拟步骤

我们在模拟时先用两套独立的,在(1, 20)之间均匀分布的随机整数,确定每次试验所选取的位置,即 x, y 坐标. 当位置确定后,它的近邻数也就确定了. 由于随机数是均匀分布的,所以当模拟次数足够大时,每一位置所进行试验的次数近似相等.

然后用第三套独立的,在一定区间中均匀分布的随机数来决定是将一流体分子“放入”该位置,还是将该位置上的固体分子“拿走”;还是既不“放入”也不“拿走”.

这一步骤要求我们定出一列比例区间,其中各段长度对应于相应的几率,即区段的长度比等于各过程的几率比. 因此必须满足上述(1)至(9)式.

怎样做到这一点呢? 首先我们按照下面方法对上述几率进行归一化.

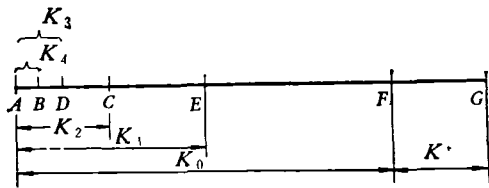


图 2

在图 2 中 $AF = 1$, 取 B, C, D, E 各点, 并延长 AF 到 G , 使

$$AF/FG = K_0/K^+ = 1/e^{-r},$$

$$AE/AF = K_1/K_0 = e^{-r/2},$$

$$AD/AF = K_2/K_0 = e^{-r},$$

$$AC/AF = K_3/K_0 = e^{-3r/2},$$

$$AB/AF = K_4/K_0 = e^{-2r},$$

这样 AB, AC, AD, AE, AF, FG 分别和 $K_4, K_3, K_2, K_1, K_0, K^+$ 相对应. 当这第三组在 AG 之间均匀分布的随机数落在 FG 段时, 我们就在该位置上增加一个分子; 当这数落在 AF 内时, 表示该次将进行是否将该位置上的分子“拿走”的试验. 是否“拿走”将与该位置的近邻数有关. 如该位置的近邻数为 2, 而这随机数落在 AD 内, 则将该位置上的分子“拿走”一个; 如

随机数落在 DF 中, 则不“拿走”. 如这位置的近邻数是 1, 则要看随机数是否落在 AE 内来决定是否“拿走”.

当我们进行的这种试验的次数足够多后, 落入各区段的随机数个数与该区段之长成正比. 显然上述归一化方法是满足(1)至(9)式的.

当晶体生长时, $\Delta\mu \approx 0$, 只要将上述图中的 FG 长度改为 $e^{-r+\Delta\mu/kT}$ 就行了, 这时(7)式满足, 从(8)式可求出生长速度.

4. 随机数的选取

由于整个模拟过程是以随机数来完成的, 所以要求每一套随机数既要均匀分布, 又要完全无序. 又因为在模拟中, 往往要同时选用几套随机数, 因此, 必须注意这几套随机数是相互独立的.

三、结束语

我们用我校 320 计算机对 20×20 的界面进行了十万次级的模拟, 得出了与文献[3]相同的结果.

如表 1, 2 所示, 在 $r = 4$ 时得到的界面是光谱的, 而 $r = 3$ 时得到的界面是完全粗糙的. 同时我们也模拟了不同驱动力下的生长过程, 得出 $r = 3$ 和 $r = 4$ 两条生长速度与驱动力的函数曲线, 如图 3 所示.

Monte-Carlo 方法在晶体理论研究中所起的作用, 正在越来越广泛地引起人们的重视, 我

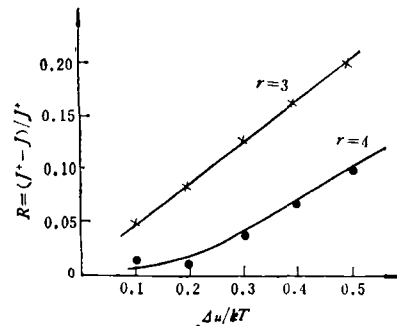


图 3 生长速度与驱动力关系曲线

