

晶体生长理论研究中的计算机模拟方法

郑兆勃 胡兹甫
(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^[1-5]。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

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

$$\therefore \pi = 4K.$$

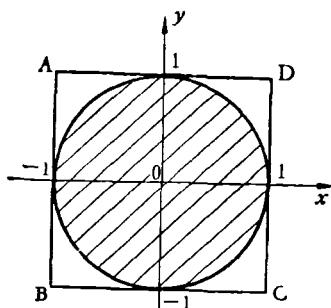


图 1

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”。

人们在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 $K_1 = K_1^+ = K^+$ 。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，

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

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 个近邻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

$$\begin{aligned} z(21, y) &= z(1, y); & z(0, y) &= z(20, y); \\ z(x, 21) &= z(x, 1); & z(x, 0) &= z(x, 20). \end{aligned}$$

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。

然后我们用第三套独立的，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。

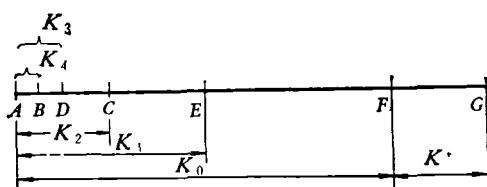


图 2

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入 FG 段时，我们就在该位置上增加一个分子；当这数落入 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， $\Delta\mu \neq 0$ ，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

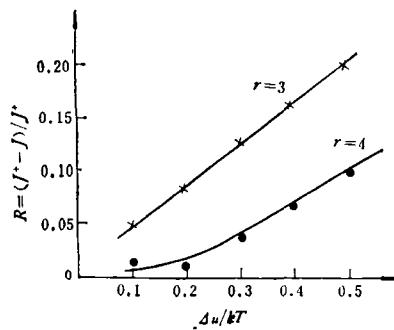


图 3 生长速度与驱动力关系曲线

表 1 $r = 4$ 的平衡界面形貌

6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6
6	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6
6	6	5	5	5	5	5	5	6	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6
6	6	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
6	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

表 2 $r = 3$ 的平衡界面形貌

4	5	5	8	6	6	6	6	6	6	7	6	5	5	5	5	4	5	
5	5	5	6	6	6	5	5	7	5	6	8	5	5	5	4	4	6	
5	5	5	4	4	5	5	5	6	7	6	6	4	4	4	4	4	5	
5	5	4	6	5	5	5	6	6	7	6	6	6	5	5	4	4	4	5
6	5	5	5	4	4	5	5	5	6	5	6	5	6	5	4	5	5	6
5	5	5	5	5	4	5	5	5	6	4	5	5	6	5	5	5	5	5
5	5	5	5	5	4	4	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6
6	6	5	5	5	4	4	5	5	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5
6	5	5	5	5	5	5	5	6	6	4	5	5	5	6	5	4	4	6
6	5	5	5	5	5	5	6	5	5	5	6	5	5	6	5	4	4	5
7	5	5	5	5	5	5	6	5	5	6	5	5	6	5	6	4	4	5
6	5	5	5	5	5	5	6	5	5	4	5	5	5	6	5	4	4	6
5	5	6	5	5	5	5	6	6	4	5	5	5	6	5	4	4	4	5
5	6	6	5	5	5	5	6	6	5	5	5	5	6	5	5	4	4	5
6	7	7	5	5	5	5	6	6	5	5	5	5	5	6	5	6	5	5
6	7	6	5	6	6	7	7	5	5	5	5	5	5	6	6	7	5	5
5	5	6	5	6	8	6	6	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6
6	7	6	6	6	5	5	6	5	5	5	5	5	6	6	6	7	6	6
6	6	6	5	6	6	7	6	6	5	6	6	7	5	6	6	5	7	6
4	5	5	5	6	7	6	7	6	5	5	5	6	6	5	4	5	6	5

们相信这一方法的推广和发展必将有力地推动晶体生长理论研究工作的进展。

本稿曾与中国科学院物理研究所陈万春同志进行了详细讨论,特此表示感谢。

参考文献

- [1] F. F. Abraham and G. M. White, *J. Appl. Phys.*, 41(1970), 1841.
[2] G. H. Gilmer, *J. Crystal Growth*, 42(1977), 3.
[3] G. H. Gilmer and P. Bennema, *J. Crystal Growth*, 13/14(1972), 148.

- [4] G. H. Gilmer and P. Bennema, *J. Appl. Phys.*, 43(1972), 1347.
[5] H. J. Leamy and K. A. Jackson, *J. Appl. Phys.*, 42(1971), 2121.
[6] P. Hartman, *Crystal Growth on Introduction*, North Holland Amsterdam, (1973), 263.