



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Μοντελοποίηση και προσομοίωση διεργασιών
επιταξιακής απόθεσης μεταλλικών υμενίων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

Ευθύμιου Ι. Ιωαννίδη

Επιβλέποντες: Ανδρέας Γ. Μπουντουβής
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μιχαήλ Σταματάκης
Λέκτορας UCL

Αθήνα, Ιούλιος 2013

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθ. Ανδρέα Μπουντουβή για την ευκαιρία που μου προσέφερε να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου εργασία υπό την επίβλεψή του, καθώς και για την υποστήριξη που έδειξε στην εκπόνησή της στο University College London του Λονδίνου. Ήταν εκείνος που πριν λίγα χρόνια με έφερε για πρώτη φορά σε επαφή με τον κόσμο της έρευνας, μία εμπειρία που άλλαξε ριζικά την πορεία μου ως Χημικός Μηχανικός και ως επιστήμονας γενικότερα. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και τις ευκαιρίες που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και οι οποίες αποτελούν εφαλτήριο για τη μετέπειτα ακαδημαϊκή μου πορεία.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον Δρα Μιχαήλ Σταματάκη, Λέκτορα στο University College London και έτερο επιβλέποντα της εργασίας αυτής, για την άψογη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Η καθοδήγησή του και η βαθιά του γνώση σε θέματα στοχαστικών προσομοιώσεων μαζί με το εξαιρετικό κλίμα εργασίας που δημιουργήθηκε συνέβαλαν καθοριστικά στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της δουλειάς αυτής. Ήταν τιμή μου που συνεργάστηκα μαζί του.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ. Νίκο Χειμαριό και Αντώνη Σπυρόπουλο για τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας στο αντικείμενο της παράλληλης επεξεργασίας και τεχνικών θεμάτων γενικότερα. Επίσης, ευχαριστώ τον αγαπητό φίλο Χάρη Φωκά για τη βοήθειά του σε θέματα προγραμματισμού και υπολογιστικών συστημάτων.

Ευχαριστώ το πρόγραμμα Erasmus για τη δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την εργασία αυτή στο University College London του Λονδίνου, καθώς και το τμήμα Χημικών Μηχανικών του πανεπιστημίου για την οικονομική υποστήριξη που μου προσέφερε μέσω της εναρκτήριας χρηματοδότησης του Δρα Σταματάκη.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια της διαδρομής μου στο ΕΜΠ. Τους φίλους μου εντός και εκτός σχολής που μοιράστηκαν μαζί μου πολλές από τις στιγμές των 5 αυτών χρόνων αλλά κυρίως την οικογένειά μου, τους γονείς μου, Ιπποκράτη και Ελένη και τις αδερφές μου, Ελεονώρα και Διόνη που ήταν, είναι και θα είναι κοντά μου και θα με στηρίζουν σε όλη την πορεία της ζωής μου.

Περίληψη

Στην εργασία αυτή μελετάται η διεργασία της φυσικής απόθεσης από ατμό μέσω προσομοιώσεων και υπολογιστικής ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα μοντελοποιείται η επιταξιακή απόθεση χαλκού σε υπόστρωμα πυριτίου, ενώ η διεργασία προσομοιώνεται με τη χρήση στοχαστικών αλγορίθμων kinetic Monte Carlo. Σκοπός είναι η μελέτη του τρόπου επίδρασης των συνθηκών της απόθεσης όπως η θερμοκρασία και η πίεση, στις λειτουργικές ιδιότητες των παραγόμενων μεταλλικών υμενίων όπως το πάχος, η τραχύτητα και η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Η μελέτη του συστήματος πραγματοποιείται στη νανοκλίμακα. Προσδιορίζονται και αναλύονται τα θεμελιώδη γεγονότα που συμβαίνουν σε μοριακό επίπεδο, ενώ εξετάζεται ο τρόπος με τον οποίο αυτά καθορίζουν την τελική μορφολογία του υμενίου στη μακροκλίμακα. Τα θεμελιώδη γεγονότα που συμπεριλήφθηκαν στο μοντέλο είναι η απόθεση, η εκρόφηση, καθώς και η ενδοστρωματική και διαστρωματική διάχυση.

Για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών και εν συνεχεία του ρυθμού πραγματοποίησης των γεγονότων αυτών, χρησιμοποιήθηκε η θεωρία μεταβατικής κατάστασης σε συνδυασμό με δεδομένα στατιστικής μηχανικής και τη μέθοδο ωθούμενης ελαστικής ζώνης. Τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς αυτούς εισήχθησαν στη συνέχεια στον αλγόριθμο kinetic Monte Carlo. Επίσης, για τον υπολογισμό των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιήθηκε το προσεγγιστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης ενσωματωμένου ατόμου, κατάλληλα παραμετροποιημένο σε ένα μοντέλο πλέγματος τύπου Ising.

Τέλος, ο υψηλός υπολογιστικός χρόνος, καθώς και οι μεγάλες απαιτήσεις σε μνήμη για την εκτέλεση των προσομοιώσεων, αποτέλεσαν το κίνητρο για την ανάπτυξη ενός παράλληλου αλγορίθμου kinetic Monte Carlo. Με βάση δεδομένα της βιβλιογραφίας γράφτηκε μία παράλληλη εκδοχή του σειριακού αλγορίθμου που χρησιμοποιήθηκε αρχικά και μελετήθηκε η επιτάχυνση των υπολογισμών καθώς και η δυνατότητα εκτέλεσης προσομοιώσεων σε μεγαλύτερα πλέγματα λόγω επαυξημένης διαθεσιμότητας μνήμης. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται αναλυτικά.

Λέξεις Κλειδιά

Φυσική απόθεση από ατμό, Επιταξιακή κρυσταλλική ανάπτυξη, kinetic Monte Carlo, Μοντέλο ενσωματωμένου ατόμου, Τραχύτητα, Παράλληλη kinetic Monte Carlo

Abstract

The scope of this thesis is to study the process of physical vapor deposition from a computational point of view. The particular system of interest is copper sputtering on silicon wafers. Stochastic algorithms like on-lattice kinetic Monte Carlo were used for the simulation of the process in the nanoscale. The goal of this work is to elucidate the effects of the deposition conditions like temperature, pressure or deposition time on the functional properties of the final products like their thickness, roughness or electrical conductance.

The elementary events that occur in a molecular level are determined and studied in terms of their effect on the final morphology of the surface in the macroscale. Our model incorporates four elementary events, namely adsorption, desorption, intra-layer diffusion and inter-layer diffusion.

In this approach, the rates for each elementary event were obtained from transition state theory calculations, thereby rigorously incorporating the physics governing the epitaxial growth process. Furthermore, statistical mechanics approximations and the nudged elastic band method were employed for their computation. The results were used afterwards as input for the kinetic Monte Carlo algorithm. An embedded atom model was included for the energetics calculations combined with an on-lattice Ising model for speeding up the computations.

Finally, the high computational load of the simulations was our motive for the development of a parallel version of our algorithm. A parallel kinetic Monte Carlo algorithm was implemented in our model based on the decomposition of the domain

and the parallel execution of the program. The results of the simulations regarding the parallel speedup and memory gains are presented.

Keywords

Physical Vapor Deposition, Epitaxial Crystal Growth, kinetic Monte Carlo, Embedded Atom Model, Roughness, Parallel kinetic Monte Carlo

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	1
Περίληψη	3
Abstract	5
Περιεχόμενα	9
Κατάλογος σχημάτων	11
Κατάλογος πινάκων	12
1 Εισαγωγή	13
1.1 Η διεργασία της Απόθεσης από Ατμό	13
1.1.1 Γενικές πληροφορίες	15
1.1.2 Φυσική απόθεση από ατμό μέσω κονιορτοποίησης	17
1.2 Επισκόπηση βιβλιογραφίας	18
1.3 Μελέτη πολλαπλών κλιμάκων	20
1.4 Σκοπός της εργασίας	22
1.5 Οργάνωση της διατριβής	23
2 Θεωρία κρυσταλλικής ανάπτυξης	24
2.1 Επιταξιακή ανάπτυξη	24
2.2 Μηχανισμοί επιταξιακής ανάπτυξης	26

3	Στοιχεία μοριακών προσομοιώσεων	32
3.1	Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας	32
3.2	Αλγόριθμοι μοριακής δυναμικής	35
3.3	Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης	37
3.3.1	Προεκθετικοί όροι	42
3.3.2	Μέθοδος ωθούμενης ελαστικής ζώνης	43
3.4	kinetic Monte Carlo	46
4	Στοχαστικές διαδικασίες	49
4.1	Ορισμός	49
4.2	Μαρκοβιανές διαδικασίες	51
4.3	Εξίσωση Master	54
4.4	Χρόνοι άφιξης	57
5	Μοντελοποίηση	59
5.1	Μοντέλο πλέγματος	59
5.2	Θεμελιώδη γεγονότα	63
5.3	Ενεργειακό μοντέλο	67
5.3.1	Μοντέλο ενσωματωμένου ατόμου	67
5.3.2	Μοντέλο Ising	68
6	Προσομοίωση	70
6.1	Αλγόριθμος και τεχνικές πληροφορίες	70
6.2	Παράλληλη επεξεργασία	76
6.2.1	Παράλληλοι αλγόριθμοι kMC	77
6.2.2	Εφαρμογή	79
6.2.3	Παράλληλη απόδοση	81
7	Αποτελέσματα	87
7.1	Μέσο ύψος	87

7.2	Τραχύτητα	90
7.3	Αγωγιμότητα	94
7.4	Ενδεικτικές επιφάνειες	95
8	Συμπεράσματα-Προοπτικές	100
8.1	Συμπεράσματα	100
8.2	Προοπτικές	102
	Παράρτημα	104
	Ευρετήριο όρων	106
	Βιβλιογραφία	108

Κατάλογος σχημάτων

1.1	Αντιδραστήρας φυσικής απόθεσης από ατμό	17
2.1	Μηχανισμοί επιταξιακής ανάπτυξης	28
2.2	Μηχανισμοί ανάπτυξης συναρτήσεως ασυμφωνίας και υπερκορεσμού . .	30
3.1	Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου	33
3.2	Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας τριατομικού μορίου	34
3.3	Κάτοψη επιφάνειας δυναμικής ενέργειας τυχαίου συστήματος	36
3.4	Θεωρία μεταβατικής κατάστασης	38
3.5	Μονοδιάστατη διάχυση	39
3.6	Γενικευμένο σύστημα και επιφάνεια δυναμικής ενέργειας	41
3.7	Μέθοδος ωθούμενης ελαστικής ζώνης	46
4.1	Παράδειγμα στοχαστικής διεργασίας	51
5.1	Πλέγμα χαλκού κρυσταλλικής δομής FCC (111)	60
5.2	Παράδειγμα εξαγωνικού πλέγματος	62
5.3	Παράδειγμα κατάστασης ενός απλού συστήματος	62
5.4	Θεμελιώδη γεγονότα και μηχανισμοί ανάπτυξης υμενίου	64
5.5	Χρονικές κλίμακες μηχανισμών ανάπτυξης υμενίου	65
5.6	Μεταβάσεις θεμελιωδών γεγονότων	66
6.1	Ψευδοκώδικας και αλγόριθμος της προσομοίωσης	71
6.2	Παράδειγμα δομής δυαδικού σωρού	73

6.3	Υπολογιστικός χρόνος	75
6.4	Απαιτήσεις μνήμης του συστήματος	76
6.5	Παράδειγμα διαχωρισμού χωρίου	80
6.6	Παράλληλος αλγόριθμος και ψευδοκώδικας	82
6.7	Επιτάχυνση υπολογισμών σε διάφορες συνθήκες	83
6.8	Επιτάχυνση υπολογισμών συναρτήσει μεγέθους πλέγματος	85
7.1	Ύψος υμενίου συναρτήσει πίεσης και θερμοκρασίας	88
7.2	Ύψος υμενίου συναρτήσει του χρόνου	89
7.3	Τραχύτητα συναρτήσει πίεσης και θερμοκρασίας	91
7.4	Τραχύτητα συναρτήσει του ρυθμού απόθεσης	92
7.5	Τραχύτητα συναρτήσει του χρόνου	93
7.6	Αγωγιμότητα συναρτήσει της τραχύτητας	95
7.7	Επιφάνεια ενδιάμεσης τραχύτητας	96
7.8	Επιφάνεια υψηλής τραχύτητας	96
7.9	Στιγμιότυπα κρυσταλλικής ανάπτυξης υπό χαμηλή πίεση	97
7.10	Στιγμιότυπα κρυσταλλικής ανάπτυξης υπό υψηλή πίεση	98

Κατάλογος πινάκων

1.1	Τεχνικές επιφανειακής μηχανικής	14
5.1	Απεικόνιση θεμελιωδών γεγονότων	63
6.1	Υπολογιστική πολυπλοκότητα δομής δυαδικού σωρού	74
6.2	Κατανομή υπολογιστικού χρόνου	85

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία εισαγωγή στις διεργασίες απόθεσης από ατμό με ιδιαίτερη έμφαση στην κατηγορία φυσικής απόθεσης μέσω κονιορτοποίησης (sputtering). Στη συνέχεια πραγματοποιείται μία σύντομη αναφορά σε παλαιότερες εργασίες που πραγματεύονται παρόμοια θέματα, ενώ παρατίθενται οι βασικές αρχές της μελέτης πολλαπλών κλιμάκων. Τέλος, περιγράφεται ο βασικός στόχος αυτής της εργασίας, ενώ το κεφάλαιο κλείνει με μία επισκόπηση της δομής της διατριβής.

1.1 Η διεργασία της Απόθεσης από Ατμό

Οι διεργασίες απόθεσης από ατμό (vapor deposition processes) αποτελούν έναν κλάδο της επιστήμης της επιφανειακής μηχανικής (surface engineering). Οι τεχνικές του κλάδου αυτού στοχεύουν στη μεταβολή των ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός υλικού με επιθυμητό τρόπο. Οι επιφανειακές διεργασίες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις διεργασίες επικάλυψης (overlay processes), στις οποίες ένα νέο υλικό προστίθεται στην επιφάνεια (substrate) και τις διεργασίες επιφανειακής τροποποίησης (surface modification processes), όπου οι ιδιότητες της επιφάνειας μεταβάλλονται με κάποιον τρόπο χωρίς όμως την επικάλυψή του από κάποιο άλλο υλικό [1]. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνικές επιφανειακής μηχανικής. Οι ατομιστικές μέθοδοι αποτελούν τις συνήθεις τεχνικές επικάλυψης, όπου άτομα

Ατομιστική Απόθεση	Επιφανειακή Τροποποίηση
<p><i>Ηλεκτρολυτικό περιβάλλον</i> Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση Μη-ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση Επιμετάλλωση εκτόπισης Απόθεση ηλεκτροφόρησης Ανοδικής οξειδωσης</p>	<p><i>Χημική Μετατροπή</i> Υγρό χημικό διάλυμα Αέρια (θερμική) Πλάσμα (θερμική)</p>
<p><i>Περιβάλλον κενού</i> Εξάτμιση υπό κενό Απόθεση κονιορτοποίησης ιοντικής δέσμης Απόθεσης επικουρούμενης ιοντικής δέσμης Απόθεση από πίδακα ατμού Απόθεση ιοντικής δέσμης συμπλέγματος</p>	<p><i>Ηλεκτρολυτικό περιβάλλον</i> Ιοντικής υποκατάστασης</p>
<p><i>Περιβάλλον πλάσματος</i> Απόθεση κονιορτοποίησης Εξάτμιση τόξου Ιοντική επιμετάλλωση Απόθεση ενισχυμένου πλάσματος (PE)CVD Πολυμερισμός πλάσματος</p>	<p><i>Μηχανικές</i> Σφουρηλάτηση βολής Κατεργασία σκλήρυνσης</p>
<p><i>Περιβάλλον χημικής απόθεσης</i> Χημική απόθεση από ατμό (CVD) Στερέωσης δέσμης</p>	<p><i>Θερμικής επεξεργασίας</i> Θερμική καταπόνιση</p>
<p><i>Χημικού διαλύματος</i> Παρόλυση ψευκασμού Χημική αναγωγή</p>	<p><i>Ιοντική εμφύτευση</i> Ιοντική δέσμη Ιοντική επιμετάλλωση βύθισης πλάσματος</p>
	<p><i>Τράχυνσης και λείανσης</i> Χημική Μηχανική Χημικομηχανική στίλβωση Ύφανσης κονιορτοποίησης</p>
	<p><i>Κορεσμού και εξάντλησης</i> Θερμική Χημική</p>

Πίνακας 1.1: Οι βασικότερες τεχνικές επικάλυψης και επιφανειακής τροποποίησης.

του υλικού απόθεσης αποτίθενται ένα-ένα στην επιφάνεια.

Οι τεχνικές απόθεσης από ατμό αποτελούν έναν αποτελεσματικό τρόπο για τη σύνθεση ενός μεγάλου φάσματος προϊόντων, τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, καθώς και μέσω αποθήκευσης πληροφοριών στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής [2–4]. Οι εφαρμογές σε αυτόν τον κλάδο περιλαμβάνουν κυρίως την απόθεση επάνω σε ημιαγωγούς όπως το πυρίτιο

(Si). Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι διεργασίες παραγωγής υμενίων πυριτίου από $Si_{4-x}Cl_x$ ή SiH_4 , η παραγωγή $GaAs$ από $Ga(CH_3)_3$ και AsH_3 , καθώς και η παραγωγή InP από απόθεση $In(CH_3)_3$ και PH_3 [5]. Επίσης, υμένια μετάλλων, νιτριδίου-τιτανίου, αδαμαντοειδή επιστρώματα άνθρακα, η απόθεση ιριδίου, καθώς και οι ίνες βορίου-νιτριδίου βρίσκουν εφαρμογή σε τομείς όπως η προστασία υλικών και η κατασκευή εργαλείων [6,7]. Οι βασικές αρχές των διεργασιών απόθεσης περιγράφονται στην ακόλουθη ενότητα, με ιδιαίτερη έμφαση στη διεργασία φυσικής απόθεσης από ατμό μέσω κονιοροποίησης που αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης αυτής της εργασίας.

1.1.1 Γενικές πληροφορίες

Η βασική αρχή των διεργασιών απόθεσης από ατμό είναι η χρησιμοποίηση αερίων πρόδρομων υλικών (precursors) για το σχηματισμό λεπτών στερεών υμενίων (thin films). Τέτοιου είδους διεργασίες αποτελούν βασικά στάδια παραγωγής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων στον τομέα της μικροηλεκτρονικής λόγω του εύκολου ελέγχου των συνθηκών παραγωγής και της προσαρμογής τους στις απαιτήσεις της εκάστοτε βιομηχανίας. Η απόθεση των υλικών πραγματοποιείται πάνω σε ειδικά υποστρώματα (substrates), τα οποία βρίσκονται στο πάνω μέρος στερεών δισκίων (wafers). Τα χημικά στοιχεία που αποτίθενται μεταφέρονται από την αέρια φάση στην επιφάνεια μέσω διάχυσης και αποτίθενται με φυσικό τρόπο. Επίσης, πρόδρομες ουσίες που μεταφέρονται με τον ίδιο μηχανισμό στην επιφάνεια ενδέχεται να αντιδρούν κατά την απόθεσή τους. Αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν εκτός από την επιφάνεια και στην αέρια φάση [8]. Στη συνέχεια, παράπλευρα προϊόντα, καθώς και αντιδρώντα που δεν αντέδρασαν εκροφώνται από την επιφάνεια και απομακρύνονται.

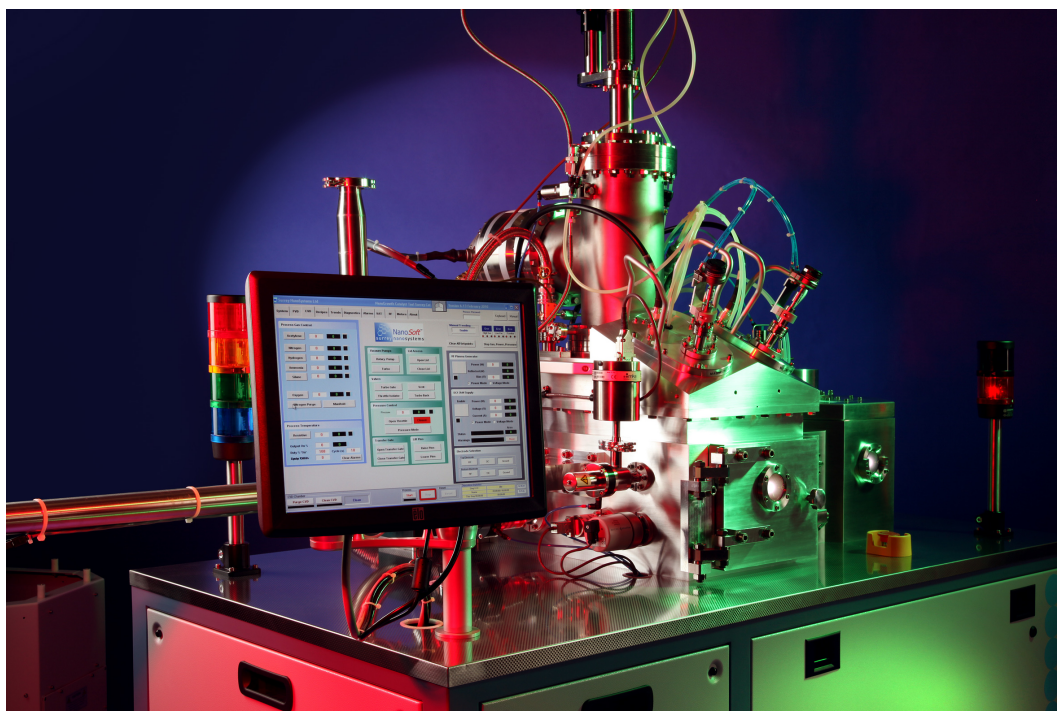
Οι διεργασίες απόθεσης από ατμό διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τη χημική (chemical vapor deposition) και τη φυσική απόθεση από ατμό (physical vapor deposition), ανάλογα με τον αν πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις ή όχι. Σε κάθε

περίπτωση, η διεργασία της χημικής/φυσικής απόθεσης από ατμό περιλαμβάνει πολύπλοκους μηχανισμούς χημικών αντιδράσεων ή φυσικών μετατροπών, καθώς και φαινόμενα μεταφοράς ορμής, μάζας και θερμότητας. Τα κύρια στάδια μίας τυπικής διεργασίας απόθεσης από ατμό θα μπορούσαν να περιγραφούν ως εξής [9]:

- Μεταφορά μάζας από την αέρια φάση των αντιδρώντων συστατικών
- Αντιδράσεις στην αέρια φάση
- Διάχυση των αερίων αντιδρώντων στην επιφάνεια απόθεσης
- Προσρόφηση στην επιφάνεια
- Επιφανειακή διάχυση και αντίδραση
- Σχηματισμός λεπτού υμενίου
- Εκρόφηση από την επιφάνεια
- Διάχυση στην αέρια φάση
- Παράπλευρες αντιδράσεις

Η διεργασία της απόθεσης λαμβάνει χώρα σε ειδικά σχεδιασμένους αντιδραστήρες υπό προσεκτικά ελεγχόμενες συνθήκες κενού. Ένα παράδειγμα τέτοιου αντιδραστήρα φαίνεται στο σχήμα 1.1. Τα υμένια που παράγονται κάτω από ορισμένες συνθήκες θα πρέπει να μπορούν να αναπαραχθούν και να έχουν ελεγχόμενες επιθυμητές ιδιότητες. Οι βασικότερες από αυτές είναι το πάχος (ή ύψος), η ομοιομορφία (ή τραχύτητα), η καθαρότητα και για περιπτώσεις μεταλλικών υμενίων και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Το εύρος των αποδεκτών ορίων για τις παραπάνω ιδιότητες ποικίλει ανάλογα με την εφαρμογή.

Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η φυσική απόθεση χαλκού από ατμό σε δισκία πυριτίου, επομένως φαινόμενα χημικών αντιδράσεων δεν εξετάζονται. Στη συνέχεια γίνεται μία πιο αναλυτική περιγραφή της διεργασίας φυσικής απόθεσης από ατμό και πιο συγκεκριμένα της μεθόδου απόθεσης μέσω κωνιορτοποίησης.



Σχήμα 1.1: Αντιδραστήρας φυσικής απόθεσης από ατμό.

1.1.2 Φυσική απόθεση από ατμό μέσω κονιορτοποίησης

Οι διεργασίες φυσικής απόθεσης από ατμό αποτελούν ατομιστικές τεχνικές απόθεσης, κατά τις οποίες υλικά εξατμίζονται από τη στερεή ή υγρή κατάσταση όπου βρίσκονταν και μεταφέρονται υπό τη μορφή ατμού, μέσω κενού ή κάποιου φέροντος αερίου χαμηλής πίεσης (ή πλάσματος), σε ένα υπόστρωμα όπου και συμπυκνώνονται. Οι τυπικές εφαρμογές της φυσικής απόθεσης από ατμό περιλαμβάνουν την παραγωγή υμενίων με πάχος από μερικά νανόμετρα έως περίπου ένα μικρόμετρο. Ο ρυθμός απόθεσης ποικίλει από εφαρμογή σε εφαρμογή, αλλά συνήθως ρυθμίζεται σε τιμές από $10 \text{ \AA}/s$ έως $500 \text{ \AA}/s$. Οι κυριότερες τεχνικές απόθεσης από ατμό είναι η εξάτμιση υπό κενό (vacuum evaporation), η απόθεση μέσω κονιορτοποίησης (sputter deposition), η απόθεση αερίου τόξου (arc vapor deposition) και η ιοντική επιμετάλλωση (ion plating). Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η φυσική απόθεση μέσω κονιορτοποίησης. Η απόθεση μέσω κονιορτοποίησης [10–13] είναι η διεργασία κατά την οποία η εξάτμιση των πρόδρομων συστατικών πραγματοποιείται χωρίς

θέρμανση μέσω της μεταφοράς ορμής από σωματίδια με μεγάλη ταχύτητα. Τα σωματίδια αυτά είναι συνήθως αέρια ιόντα που επιταχύνθηκαν μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου (DC-sputtering), εναλλασσόμενου πεδίου υψηλής συχνότητας (RF-sputtering) ή μαγνητικού πεδίου (Magnetron sputtering) και τα οποία εκτοξεύονται με μεγάλη ενέργεια προς μία στερεή επιφάνεια (στόχος) που αποτελείται από το πρόδρομο υλικό που θα αποτεθεί [14]. Οι κρούσεις που πραγματοποιούνται προκαλούν την απόσπαση των ατόμων και την μεταφορά τους στην αέρια φάση. Η διεργασία της απόθεσης μπορεί να πραγματοποιηθεί στις εξής συνθήκες πίεσης:

- Υψηλό κενό ($< 10^{-5}$ Torr) με τη χρήση δέσμης ιόντων
- Περιβάλλον χαμηλής πίεσης (< 5 Torr) όπου τα κονιορτοποιημένα σωματίδια μεταφέρονται από το στόχο στο υπόστρωμα χωρίς συγκρούσεις στην αέρια φάση με τη χρήση πλάσματος
- Υψηλότερη πίεση (< 50 Torr) κατά την οποία συγκρούσεις στην αέρια φάση πραγματοποιούνται, αλλά η πίεση παραμένει σε επίπεδα όπου η πυρήνωση των ατόμων αερίου δεν είναι σημαντική

Στην παρούσα εργασία, η διαδικασία της εξάτμισης μέσω κονιορτοποίησης του πρόδρομου χαλκού δεν περιλαμβάνεται στο μοντέλο, αλλά θεωρείται ότι έχει προηγηθεί, δημιουργώντας κατάλληλη ομοιόμορφη ατμόσφαιρα ατόμων χαλκού για την απόθεση.

1.2 Επισκόπηση βιβλιογραφίας

Για τη μελέτη και την παρακολούθηση των διεργασιών απόθεσης έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες πειραματικές τεχνικές τα τελευταία χρόνια. Η ραγδαία ανάπτυξη εφαρμογών απεικόνισης πραγματικού χρόνου εξήγαγε πολύ χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με τη μορφολογία και τις ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων στις διεργασίες απόθεσης. Επίσης προσέφεραν μία αντιπροσωπευτική περιγραφή

των μεταβάσεων που σταδιακά οδηγούν στην τελική μορφολογία του υμενίου. Τέτοιες τεχνικές περιλαμβάνουν την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) [15] και την ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης (TEM) [16,17], που χρησιμοποιούνται κυρίως στην μελέτη της ετεροεπιταξιακής ανάπτυξης τρισδιάστατων νησίδων, καθώς και την ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος (STM) [18], που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της ομοεπιταξιακής ανάπτυξης. Τέλος, άλλες τεχνικές περιλαμβάνουν την περίθλαση ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (LEED) [19], καθώς και άλλες μεθόδους επιφανειακής περίθλασης [20, 21]. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτές τις μελέτες αφορούν αποκλειστικά την επίδραση των συνθηκών ανάπτυξης, καθώς και της γεωμετρίας του υποστρώματος στην τελική μορφολογία του υμενίου. Ο μηχανισμός της επίδρασης αυτής αλλά και τα φαινόμενα που πραγματοποιούνται σε μοριακό επίπεδο δεν είναι δυνατό να μελετηθούν με τις πειραματικές αυτές τεχνικές, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη χρήση τεχνικών προσομοίωσης και θεωρητικής ανάλυσης.

Εκτός από πειραματικές τεχνικές, θεωρητικές προσεγγίσεις και προσομοιώσεις έχουν αποκτήσει ευρεία εφαρμογή σε πολλά συστήματα λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης των υπολογιστικών συστημάτων και του χαμηλού κόστους των υπολογιστικών πειραμάτων συγκριτικά με τα εργαστηριακά. Η πιο θεμελιώδης περιγραφή της ανάπτυξης υμενίων χρησιμοποιεί τεχνικές κλασικής μηχανικής για την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης των ατόμων [22,23]. Οι τεχνικές αυτές ανήκουν στην κατηγορία αλγορίθμων μοριακής δυναμικής (molecular dynamics - MD) [24]. Παρ'όλη την επιτυχία των αλγορίθμων αυτών, η υπολογιστική πολυπλοκότητα των περισσότερων συστημάτων αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την προσομοίωσή τους σε αντιπροσωπευτικό μέγεθος και στην επιθυμητή χρονική κλίμακα. Η διεργασία απόθεσης και η ανάπτυξη του υμενίου μπορεί να περιγραφεί σε πολλές περιπτώσεις με τη χρήση ατομιστικών μοντέλων πλέγματος [25]. Σε αυτά τα μοντέλα, η επιφάνεια απόθεσης αποτελείται από αρκετά στρώματα αποτελούμενα από καθορισμένες θέσεις, οι οποίες μπορεί να είναι είτε κενές είτε κατειλημμένες. Ρυθμοί κατάληψης

και ελευθέρωσης αυτών των θέσεων μπορούν να υπολογιστούν λαμβάνοντας υπόψη παραμέτρους όπως η γεωμετρία και η πυκνότητα της επιφάνειας. Η χρήση στοχαστικών μεθόδων που βασίζονται σε αυτά τα μοντέλα έχει αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματική για την προσομοίωση αυτών των συστημάτων. Μοντέλα που χρησιμοποιούν αλγορίθμους kinetic Monte Carlo (kMC) [26] επιτρέπουν την αποτελεσματική προσομοίωση συστημάτων αντιπροσωπευτικού μεγέθους και για αρκετά μεγάλες χρονικές περιόδους [27–29]. Τα μοντέλα αυτά μπορούν να τροποποιηθούν ανάλογα με τις ανάγκες κάθε εφαρμογής, ώστε να μπορούν να περιλαμβάνουν τα γεγονότα αυτά, τα οποία επιδρούν στην τελική μορφολογία της επιφάνειας με τον πιο ισχυρό τρόπο. Παρ'όλα αυτά σε συστήματα απόθεσης λεπτών μεταλλικών υμενίων, δεν υπάρχει ακόμα κάποια αντιπροσωπευτική εικόνα αναφορικά με τα γεγονότα αυτά και την επίδρασή τους στις τελικές ιδιότητες των λεπτών υμενίων.

1.3 Μελέτη πολλαπλών κλιμάκων

Η τελική συμπεριφορά των συστημάτων που παρατηρούνται σε μακροσκοπικό επίπεδο βασίζεται κατά κανόνα στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων που τα αποτελούν και οι οποίες συμβαίνουν στη νανοκλίμακα. Οι συμβατικές τεχνικές μελέτης των συστημάτων αυτών περιορίζονται σε μία μόνο χωρική κλίμακα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η συσχέτιση των φαινομένων που πραγματοποιούνται σε μοριακό επίπεδο με χαρακτηριστικά που εμφανίζονται σε μακροσκοπικό επίπεδο. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί τεχνικές μελέτης πολλαπλών χωρικών και χρονικών κλιμάκων (multiscale modeling) [30] με πολλές εφαρμογές στη νανοτεχνολογία και στον τομέα μελέτης των υλικών γενικότερα. Στις τεχνικές αυτές, πληροφορίες από φαινόμενα που πραγματοποιούνται σε μικρότερες κλίμακες χρόνου και χώρου μεταφέρονται στις υψηλότερες κλίμακες συνδέοντας έτσι μοριακά φαινόμενα με μακροσκοπικές ιδιότητες και συμβάλλοντας σε μία πιο αντιπροσωπευτική περιγραφή του συστήματος.

Οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων πραγματοποιούνται σε μία χρονική κλίμακα που εκτείνεται από μερικά femtoseconds έως μερικά nanoseconds και είναι εκείνες που τελικά καθορίζουν τη συμπεριφορά του υλικού στις 4 χαρακτηριστικές χωρικές κλίμακες που συναντώνται κατά την ανάπτυξη. Αυτές οι κλίμακες ορίζονται ως

- Η ηλεκτρονιακή και ατομική κλίμακα ($\sim 10^{-10}$ m), όπου οι κβαντικές καταστάσεις των ηλεκτρονίων καθορίζουν τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα άτομα
- Η μικροσκοπική κλίμακα ($\sim 10^{-8}$ m), όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων περιγράφονται είτε από διατομικά δυναμικά εμπειρικής φύσεως είτε από *ab-initio* υπολογισμούς. Τα δυναμικά αυτά περιγράφουν την επίδραση της δημιουργίας δεσμών ανάμεσα στα άτομα
- Η μεσοσκοπική κλίμακα ($\sim 10^{-6}$ m), όπου δημιουργούνται ανωμαλίες του πλέγματος όπως εξαρθρώσεις, συνοριακές ανωμαλίες και άλλα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφόρων μεσοδομών συνήθως περιγράφονται με βάση φαινομενολογικές θεωρίες
- Η μακροκλίμακα ($\sim 10^{-4}$ m), όπου μακροσκοπικοί νόμοι καθορίζουν τη συμπεριφορά του φυσικού συστήματος, το οποίο θεωρείται ως ένα συνεχές μέσο. Σε αυτή την κλίμακα, συνεχή πεδία όπως η πυκνότητα, ταχύτητα και η θερμοκρασία κυριαρχούν.

Τα φαινόμενα σε κάθε χωρική κλίμακα συνδυάζονται με μία παρόμοια χρονική κλίμακα, όπου αντίστοιχα με την χωρική κατανομή εκτείνεται από femtoseconds, σε picoseconds, nanoseconds, miliseconds και ακόμα μεγαλύτερους χρόνους. Σε κάθε μία από αυτές τις κλίμακες χώρου έχουν αναπτυχθεί κατάλληλα υπολογιστικά πρότυπα, τα οποία περιγράφουν τα φαινόμενα που πραγματοποιούνται. Για παράδειγμα για την μελέτη των ηλεκτρονίων χρησιμοποιούνται μέθοδοι στην ατομική κλίμακα, όπως η μέθοδος Hartree-Fock (HF) [31], η μέθοδος quantum Monte Carlo [32] και άλλες. Για προσομοιώσεις στη μικροκλίμακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν

μέθοδοι μοριακής δυναμικής και kinetic Monte Carlo όπως αναφέρθηκαν, ενώ για μελέτη στη μακροκλίμακα, τεχνικές όπως η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων για την επίλυση των εξισώσεων που καθορίζουν τη συμπεριφορά του συστήματος.

1.4 Σκοπός της εργασίας

Η χημική και φυσική απόθεση από ατμό αποτελούν διεργασίες που έχουν μελετηθεί εκτενώς στον τομέα της μικροηλεκτρονικής καθώς αποτελούν καθοριστικά στάδια για την παραγωγή προηγμένων υλικών και την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων υψηλής απόδοσης. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα τα στοιχειώδη γεγονότα (elementary events) που πραγματοποιούνται σε μοριακό επίπεδο και ο τρόπος με τον οποίο καθορίζουν την τελική μορφολογία του παραγόμενου μεταλλικού υμενίου στη νανοκλίμακα δεν είναι ακόμα ξεκάθαρα. Η παρούσα εργασία στοχεύει στην υπολογιστική μελέτη της διεργασίας φυσικής απόθεσης χαλκού από ατμό πάνω σε δισκία πυριτίου, σε μοριακό επίπεδο και στη νανοκλίμακα [33]. Με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων μοντελοποίησης και αλγορίθμων στοχαστικής φύσεως πραγματοποιούνται προσομοιώσεις με σκοπό την ανάλυση του τρόπου με τον οποίο επιδρούν παράμετροι της απόθεσης, όπως η θερμοκρασία και η πίεση, στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Στις διάφορες προσομοιώσεις υπολογίζεται ο ρυθμός ανάπτυξης του υμενίου, το ύψος του, η τραχύτητά του, καθώς και η αγωγιμότητά του συναρτήσει λειτουργικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία και η μερική πίεση του αερίου μετάλλου. Επίσης για την επιτάχυνση των υπολογισμών, καθώς και για τη δυνατότητα προσομοίωσης μεγαλύτερων πλεγμάτων ερευνώνται τρόποι παραλληλοποίησης του στοχαστικού αλγορίθμου για την εκτέλεση προσομοιώσεων σε υπερυπολογιστές και υπολογιστικές συστοιχίες.

1.5 Οργάνωση της διατριβής

Η εργασία αυτή είναι οργανωμένη σε οκτώ κεφάλαια: Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μία εισαγωγή στη διεργασία που μοντελοποιήθηκε, παρατίθενται βασικά στοιχεία από προηγούμενες εργασίες που πραγματεύονται το ίδιο αντικείμενο, ενώ περιγράφεται ο σκοπός της εργασίας αυτής. Στο Κεφάλαιο 2 δίνονται οι βασικές αρχές της θεωρίας κρυσταλλικής ανάπτυξης με έμφαση στην ομοεπιταξιακή απόθεση. Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφονται τα βασικά στοιχεία μοριακών προσομοιώσεων σε συνδυασμό με απαραίτητες γνώσεις στατιστικής μηχανικής. Στο Κεφάλαιο 4 αναλύονται οι στοχαστικές διαδικασίες με ειδική αναφορά στις μαρκοβιανές διαδικασίες. Στο Κεφάλαιο 5 περιγράφεται αναλυτικά ο τρόπος μοντελοποίησης του συστήματος, ενώ στο Κεφάλαιο 6 παρατίθενται τεχνικές πληροφορίες και ο αλγόριθμος που εφαρμόστηκε. Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογιστικών πειραμάτων, ενώ η εργασία ολοκληρώνεται με το Κεφάλαιο 8, όπου δίνονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα αποτελέσματα, καθώς και πιθανές μελλοντικές επεκτάσεις.

Κεφάλαιο 2

Θεωρία κρυσταλλικής ανάπτυξης

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικές αρχές της θεωρίας κρυσταλλικής ανάπτυξης με έμφαση στη θεωρία της επίταξης. Στην αρχή περιγράφονται οι διαφορετικές κατηγορίες επίταξης, ενώ στη συνέχεια αναλύονται οι διαφορετικοί μηχανισμοί ανάπτυξης και ο τρόπος που επηρεάζονται από παραμέτρους της διεργασίας.

2.1 Επιταξιακή ανάπτυξη

Η απόδοση πολλών συσκευών όπως τα CMOS (Complementary metal–oxide semiconductor) και οι DRAM (Dynamic Random Access Memory) μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά χρησιμοποιώντας δισκία που παρήχθησαν μέσω επιταξιακής απόθεσης. Το βασικό τους πλεονέκτημα συγκριτικά με τα συμβατικά (bulk) δισκία είναι η δυνατότητα ελέγχου της μορφολογίας και των ιδιοτήτων τους κατά την παραγωγική διαδικασία και για το λόγο αυτό έχουν ευρεία χρήση σε τομείς όπως η βιομηχανία ημιαγωγών, καθώς και η νανοτεχνολογία.

Ο όρος επίταξη αναφέρεται στις διάφορες διαδικασίες, κατά τις οποίες αναπτύσσεται ένα κρυσταλλικό στρώμα επάνω σε ένα επίσης κρυσταλλικό υπόστρωμα. Η συνεχής προσθήκη τέτοιων κρυσταλλικών στρωμάτων οδηγεί στο σχηματισμό λεπτών υμενίων που παράγονται με μεθόδους όπως η χημική/φυσική απόθεση από

ατμό [34] και η μέθοδος απόθεσης με μοριακή δέσμη (Molecular Beam Epitaxy) [35]. Όταν το υλικό που αποτίθεται, αναπτύσσεται επιταξιακά πάνω σε ένα στρώμα του ίδιου υλικού, τότε η διαδικασία ονομάζεται ομοεπίταξη, ενώ σε αντίθετη περίπτωση ονομάζεται ετεροεπίταξη. Για τον καθορισμό του είδους επίταξης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία παράμετρος ασυμφωνίας (misfit) που ορίζεται ως

$$m = \frac{\alpha_d - \alpha_s}{\alpha_s} \quad (2.1)$$

όπου α_s και α_d οι σταθερές πλέγματος (lattice constant) του υποστρώματος και του αποτιθέμενου στρώματος αντίστοιχα. Ομοεπιταξιακή ανάπτυξη υπάρχει όταν η παράμετρος ασυμφωνίας παίρνει τιμές μικρότερες από 10% περίπου [36], ενώ σε αντίθετη περίπτωση παρατηρείται ετεροεπιταξιακή ανάπτυξη. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν περιπτώσεις ανάπτυξης μετάλλων, όπως η απόθεση αργύρου και νικελίου πάνω σε θερμαινόμενο ορυκτό αλάτι, όπου παρατηρήθηκε επιταξιακή ανάπτυξη παρά το γεγονός ότι η παράμετρος ασυμφωνίας παίρνει τιμές της τάξεως του 38%.

Στην επιταξιακή ανάπτυξη, κατά την απόθεση των ατόμων του αντιδρώντος από την αέρια φάση στο δισκίο, είναι σύνηθες αυτά να συγκρούονται λόγω της κινητικής τους ενέργειας με τα επιφανειακά άτομα, δημιουργώντας έτσι χημικούς δεσμούς, οι οποίοι τα σταθεροποιούν σε συγκεκριμένες θέσεις απόθεσης [37,38]. Επειδή όμως το υπόστρωμα είναι συνήθως θερμότερο από τον κύριο όγκο του ατμού, τα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια, απορροφώντας αυτή τη θερμική ενέργεια, ταλαντώνονται έντονα στην περιοχή της θέσης απόθεσής τους. Η συνεχής ροή θερμικής ενέργειας από το υπόστρωμα οδηγεί ορισμένα άτομα στο να μεταπηδήσουν σε γειτονικές θέσεις και έχει ως αποτέλεσμα την σταδιακή μετακίνηση των αποτεθειμένων ατόμων κατά μήκος της επιφάνειας απόθεσης. Οι συγκρούσεις που προκαλούνται από τη μετακίνηση αυτή οδηγούν πολλές φορές στη δημιουργία συμπλεγμάτων και νησίδων που σταθεροποιούνται λόγω των ισχυρών ενεργειακών αλληλεπιδράσεων των γειτονικών ατόμων. Περαιτέρω απόθεση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία

πολύπλοκων μορφολογιών, των οποίων τα χαρακτηριστικά εξαρτώνται από παραμέτρους λειτουργίας, όπως πίεση, θερμοκρασία, ρυθμός απόθεσης, γεωμετρία υποστρώματος κλπ [39].

2.2 Μηχανισμοί επιταξιακής ανάπτυξης

Η επίταξη μπορεί να ακολουθήσει τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς [40], ανάλογα με τα στάδια ανάπτυξης που παρατηρούνται σε κάθε περίπτωση. Κάθε τέτοιος μηχανισμός μπορεί να αναλυθεί χρησιμοποιώντας θερμοδυναμικά κριτήρια όπως εξηγείται στη συνέχεια [41].

Η βασική κινητήριος δύναμη για την απόθεση ατόμων από την αέρια φάση είναι η διαφορά της μερικής πίεσης του αντιδρώντος αερίου, p , από την τάση ατμών του αερίου, p_e , ή αλλιώς η διαφορά χημικού δυναμικού ανάμεσα στις δύο φάσεις. Μία βασική παράμετρος της απόθεσης είναι το επίπεδο υπερκορεσμού (supersaturation), το οποίο ορίζεται ως

$$\sigma = \frac{p - p_e}{p_e}. \quad (2.2)$$

Αντίστοιχα η διαφορά χημικού δυναμικού του κύριου όγκου της αέριας φάσης και της επιφάνειας απόθεσης υπολογίζεται από τη σχέση

$$\Delta\mu = k_B T \log \frac{p}{p_e} \quad (2.3)$$

όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις μπορούμε να συνδέσουμε τα δύο μεγέθη ως

$$\Delta\mu = k_B T \log(1 + \sigma) \stackrel{\sigma \ll 1}{\approx} k_B T \sigma. \quad (2.4)$$

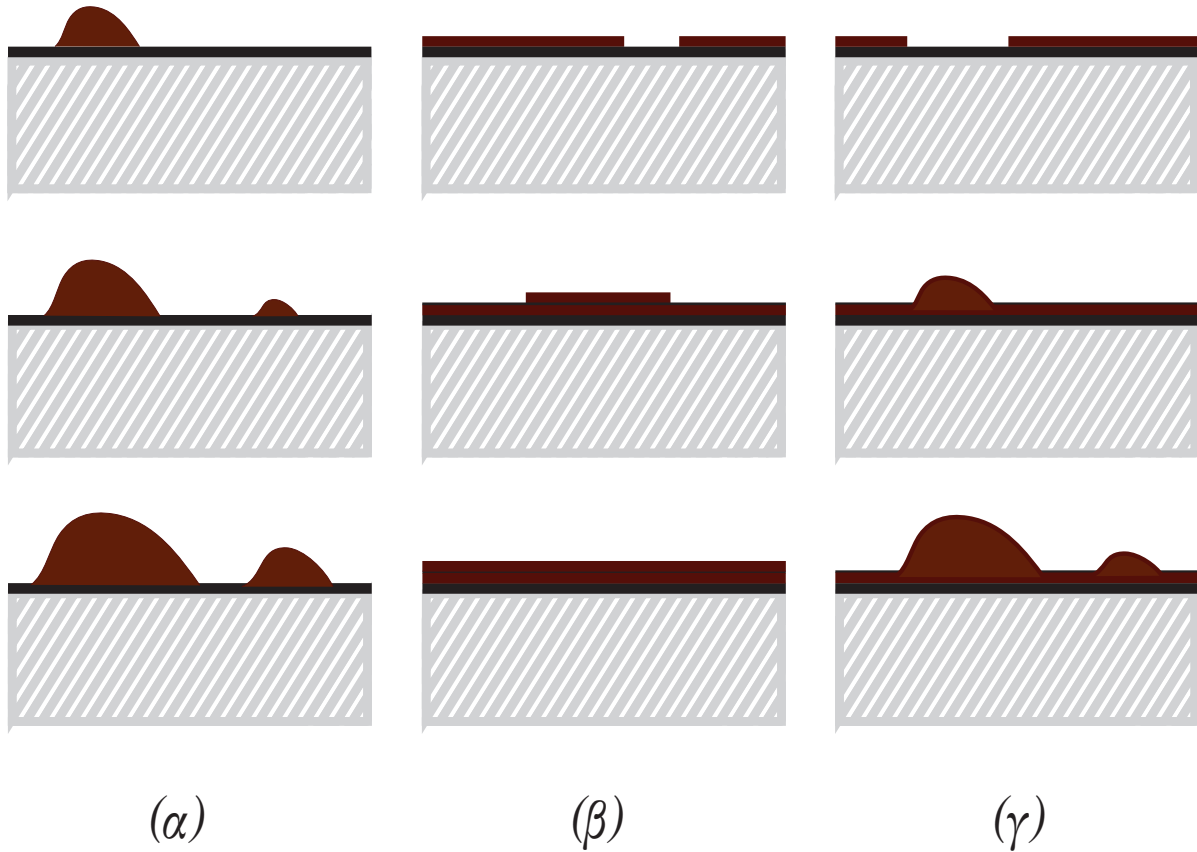
Η επιταξιακή ανάπτυξη (ομογενής ή ετερογενής) λεπτών υμενίων εξαρτάται ισχυρά από την αλληλεπίδραση μεταξύ των αποτιθέμενων ατόμων και της επι-

φάνειας απόθεσης. Ο πρώτος μηχανισμός ανάπτυξης ονομάζεται ανάπτυξη Volmer-Weber (VW) [42] ή αλλιώς ανάπτυξη νησίδων, κατά την οποία οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αποτιθέμενων ατόμων είναι ισχυρότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αποτιθέμενων ατόμων και επιφάνειας με αποτέλεσμα το σταδιακό σχηματισμό τρισδιάστατων συμπλεγμάτων ατόμων ή αλλιώς νησίδων [43]. Η συνεχής ανάπτυξη με αυτόν τον τρόπο θα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υμενίων με υψηλή τραχύτητα. Αντίθετα, κατά την ανάπτυξη Frank-van der Merwe (FM), τα αποτιθέμενα άτομα προσδένονται ισχυρότερα σε θέσεις της επιφάνειας με αποτέλεσμα πιο λεία παραγόμενα υμένια. Η ανάπτυξη αυτής της μορφής είναι πρακτικά δισδιάστατη, καθώς για την έναρξη δημιουργίας ενός νέου στρώματος είναι απαραίτητη η ολοκλήρωση της πλήρους ανάπτυξης του προηγούμενου [44]. Ο τελευταίος μηχανισμός ανάπτυξης ονομάζεται Stranski-Krastanov (SK) και πρακτικά αποτελεί έναν ενδιάμεσο τρόπο ανάπτυξης, κατά τον οποίο υπάρχει δισδιάστατη ανάπτυξη αλλά και τρισδιάστατη δημιουργία νησίδων [45]. Η μετάβαση από τη σταδιακή ανάπτυξη ενός στρώματος κάθε φορά στη σταδιακή δημιουργία νησίδων πραγματοποιείται σε ένα κρίσιμο πάχος του υμενίου, το οποίο εξαρτάται κυρίως από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των υλικών, όπως η επιφανειακή ενέργεια και παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος [41]. Στο σχήμα 2.1 φαίνονται σχηματικά οι τρεις μηχανισμοί ανάπτυξης.

Για να καθορίσουμε το μηχανισμό ανάπτυξης του υμενίου είναι απαραίτητη η γνώση του χημικού δυναμικού ή αλλιώς της επιφανειακής ενέργειας των πρώτων στρωμάτων που αποτίθενται. Κατά την ανάπτυξη μέσω νησίδων (VM), λόγω των διαφορών στις επιφανειακές δυνάμεις που αναφέρθηκαν παραπάνω ισχύει η σχέση

$$\gamma_I + \gamma_F > \gamma_S \quad (2.5)$$

όπου γ_I , γ_F και γ_S είναι οι επιφανειακές ενέργειες της διεπιφάνειας, του υμενίου και του υποστρώματος αντίστοιχα. Λόγω της μείωσης της ενέργειας κατά τη δημιουρ-



Σχήμα 2.1: Πλάγιες όψεις επιφανειών που σχηματίζονται με τους τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς επιταξιακής ανάπτυξης (α) Volmer-Weber (VW: νησίδες), (β) Frank-van der Merwe (FM: στρώμα-στρώμα), (γ) Stranski-Krastanov (SK: στρώμα-νησίδες). Η μορφολογία του υμενίου παρατίθεται σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές.

για συμπλεγμάτων αποτιθέμενων ατόμων, αυτά πυρηνοποιούνται και σχηματίζουν σταδιακά τρισδιάστατες νησίδες, είτε μέσω επιφανειακής διάχυσης είτε μέσω απευθείας απόθεσης [46].

Αντίθετα, κατά την ανάπτυξη στρώμα-στρώμα (FM), ο σχηματισμός ενός ολοκληρωμένου στρώματος προηγείται πάντοτε της ανάπτυξης συμπλεγμάτων ατόμων στο ανώτερο στρώμα. Η σχέση που συνδέει τις επιφανειακές ενέργειες σε αυτή την περίπτωση είναι

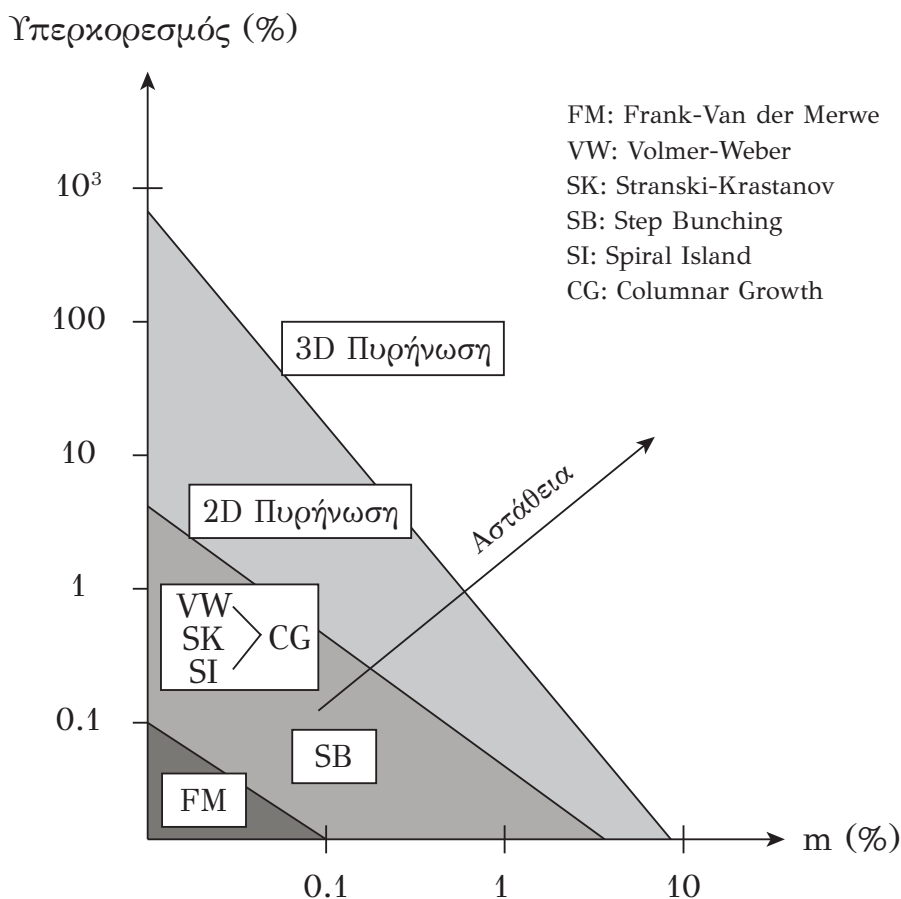
$$\gamma_I + \gamma_F \leq \gamma_S. \quad (2.6)$$

Στην περίπτωση απόθεσης υμενίου επάνω σε μία καθαρή επιφάνεια του ίδιου υλικού (ομοεπίταξη) ισχύει ότι $\gamma_I = 0$ και $\gamma_F = \gamma_S$, επομένως ικανοποιείται η σχέση 2.6.

Τέλος, στον ανάμεικτο μηχανισμό (SK) ο τρόπος ανάπτυξης μεταβάλλεται από στρώμα-στρώμα σε σχηματισμό νησίδων μετά την ολοκλήρωση κατασκευής ενός αριθμού στρωμάτων. Αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης των τάσεων που δημιουργούνται κατά την προσθήκη στρωμάτων, λόγω σχετικής ανομοιομορφίας του υποστρώματος και του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου. Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται όταν η παράμετρος ασυμφωνίας, m , είναι μεγαλύτερη από 2% περίπου [9]. Για τη δημιουργία υμενίων υψηλής ποιότητας μέσω επίταξης, ο σχηματισμός νησίδων θα πρέπει να αποφεύγεται, καθώς οδηγεί στο σχηματισμό ατελειών και αυξημένης τραχύτητας. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός στρώμα-στρώμα (FM) είναι και ο κατάλληλος για την αποφυγή εμφάνισης ανομοιομορφιών στο υμένιο.

Εκτός από τους τρεις αυτούς μηχανισμούς ανάπτυξης που αποτελούν και τους πιο διαδεδομένους, στη βιβλιογραφία αναφέρονται και τρεις ακόμα μηχανισμοί [47, 48]. Ο μηχανισμός βαθμίδων (step bunching mode), κατά τον οποίο η απόθεση πραγματοποιείται σε υπόστρωμα που περιέχει κατάλληλες βαθμίδες. Αποτέλεσμα της ύπαρξης βαθμίδων είναι τα άτομα που αποτίθενται να μετακινούνται, να μεταπηδούν σε χαμηλότερες βαθμίδες και να προσκολλούνται στις άκρες των βαθμίδων χωρίς να προλαβαίνουν να σχηματίσουν πυρήνες για τη δημιουργία νησίδων. Ο μηχανισμός ανάπτυξης στήλης (columnar growth) αποτελεί το επόμενο στάδιο της ανάπτυξης σε νησίδες (VW). Επάνω στις αρχικά σχηματισμένες νησίδες αρχίζουν και στοιβάζονται στρώματα με κολωνοειδή μορφή οδηγώντας σε αρκετά ανομοιόμορφες επιφάνειες. Τέλος η ανάπτυξη μέσω σπειροειδών νησίδων (spiral island growth) πραγματοποιείται σε επιφάνειες όπου υπάρχουν ανωμαλίες μορφής κοχλία (screw dislocation) [47], οι οποίες μπορεί να δημιουργηθούν λόγω μεγάλου αριθμού νησίδων. Αποτέλεσμα είναι η συνέχεια της κρυσταλλικής ανάπτυξης με τη δημιουργία σπειροειδών μορφολογιών. Στο σχήμα 2.2 φαίνονται οι κύριοι μηχανισμοί ανάπτυξης συναρτήσει του παράγοντα ασυμφωνίας και της τιμής του υπερκορεσμού.

Όπως βλέπουμε στο σχήμα, κατά την επιταξιακή ανάπτυξη όσο ο παράγοντας



Σχήμα 2.2: Επίδραση του παράγοντα ασυμφωνίας και της τιμής του υπερκορεσμού στον τρόπο ανάπτυξης του υμενίου.

ασυμφωνίας τείνει στο μηδέν (ομοεπιταξιακή ανάπτυξη), τόσο πιο ευνοϊκός είναι ο σχηματισμός λείων επιφανειών με βάση μηχανισμούς FM και SB. Καθώς οι τιμές του παράγοντα ασυμφωνίας γίνονται μεγαλύτερες από 5%, ξεκινάει η πυρήνωση, αρχικά σε συμπλέγματα (2D) και στη συνέχεια σε νησίδες (3D). Αντίστοιχα όσο μεγαλώνει η τιμή του υπερκορεσμού, η απόθεση ατόμων γίνεται πιο έντονη με αποτέλεσμα την δημιουργία ανωμαλιών ακόμα και σε χαμηλές τιμές παράγοντα ασυμφωνίας. Για το σκοπό αυτό, ένα πρώτο συμπέρασμα που βγαίνει για την ομοεπιταξιακή ανάπτυξη είναι η ανάγκη για διατήρηση της πίεσης σε χαμηλά επίπεδα ώστε να ευνοείται θερμοδυναμικά η ανάπτυξη μέσω μηχανισμού FM.

Το ερώτημα που προκύπτει πλέον είναι πώς θα μπορούσαμε να μοντελοποιήσουμε τη διεργασία επιταξιακής ανάπτυξης ώστε με κατάλληλες προσομοιώσεις

να μελετήσουμε τη συμπεριφορά του συστήματος συναρτήσει των συνθηκών απόθεσης. Για το λόγο αυτό, το επόμενο κεφάλαιο αφιερώνεται στην περιγραφή των αρχών που διέπουν τις μοριακές προσομοιώσεις και επιτρέπουν τη μοντελοποίηση των διεργασιών αυτών.

Κεφάλαιο 3

Στοιχεία μοριακών προσομοιώσεων

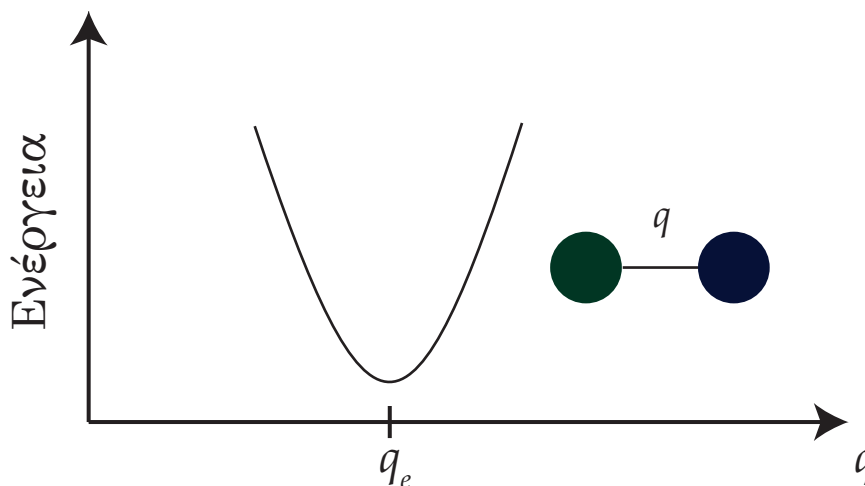
Το κεφάλαιο αυτό περιέχει μία εισαγωγή στις βασικές αρχές που διέπουν τις μοριακές προσομοιώσεις. Περιγράφεται η θεωρία των μεθόδων μοριακής δυναμικής και των αλγορίθμων kinetic Monte Carlo, ενώ παρατίθενται τα απαραίτητα στοιχεία στατιστικής μηχανικής που χρειάζονται για την εξαγωγή των κινητικών σταθερών μέσω της μεθόδου μεταβατικής κατάστασης.

3.1 Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας

Όπως συζητήθηκε νωρίτερα, η απόθεση ατόμων στην επιφάνεια του υποστρώματος περιλαμβάνει φαινόμενα διάχυσης, προσρόφησης κλπ. Τα φαινόμενα αυτά αναλύονται σε επιμέρους θεμελιώδη γεγονότα που πραγματοποιούνται σε μοριακό επίπεδο. Αυτά αποτελούν πρακτικά μεταπηδήσεις ατόμων ή συγχρονισμένη κίνηση ατόμων, η οποία σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από δυνάμεις που καθορίζονται από πεδία δυναμικών.

Η πιθανότητα πραγματοποίησης των γεγονότων αυτών και επομένως ο ρυθμός τους, εξαρτάται άμεσα από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων στην επιφάνεια. Για την μελέτη αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι απαραίτητη μία σύντομη εισαγωγή στην έννοια της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface) [49].

Η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας είναι στην πραγματικότητα μία συνάρτηση που συνδέει την ενέργεια ενός συστήματος ατόμων με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του. Ένα απλό παράδειγμα επιφάνειας δυναμικής ενέργειας είναι η περίπτωση ενός διατομικού μορίου. Η δυναμική ενέργεια του συστήματος μπορεί να δοθεί συναρτήσει της απόστασης του δεσμού ανάμεσα στα δύο άτομα που απαρτίζουν το μόριο. Στο σχήμα 3.1 απεικονίζεται το παραπάνω παράδειγμα.

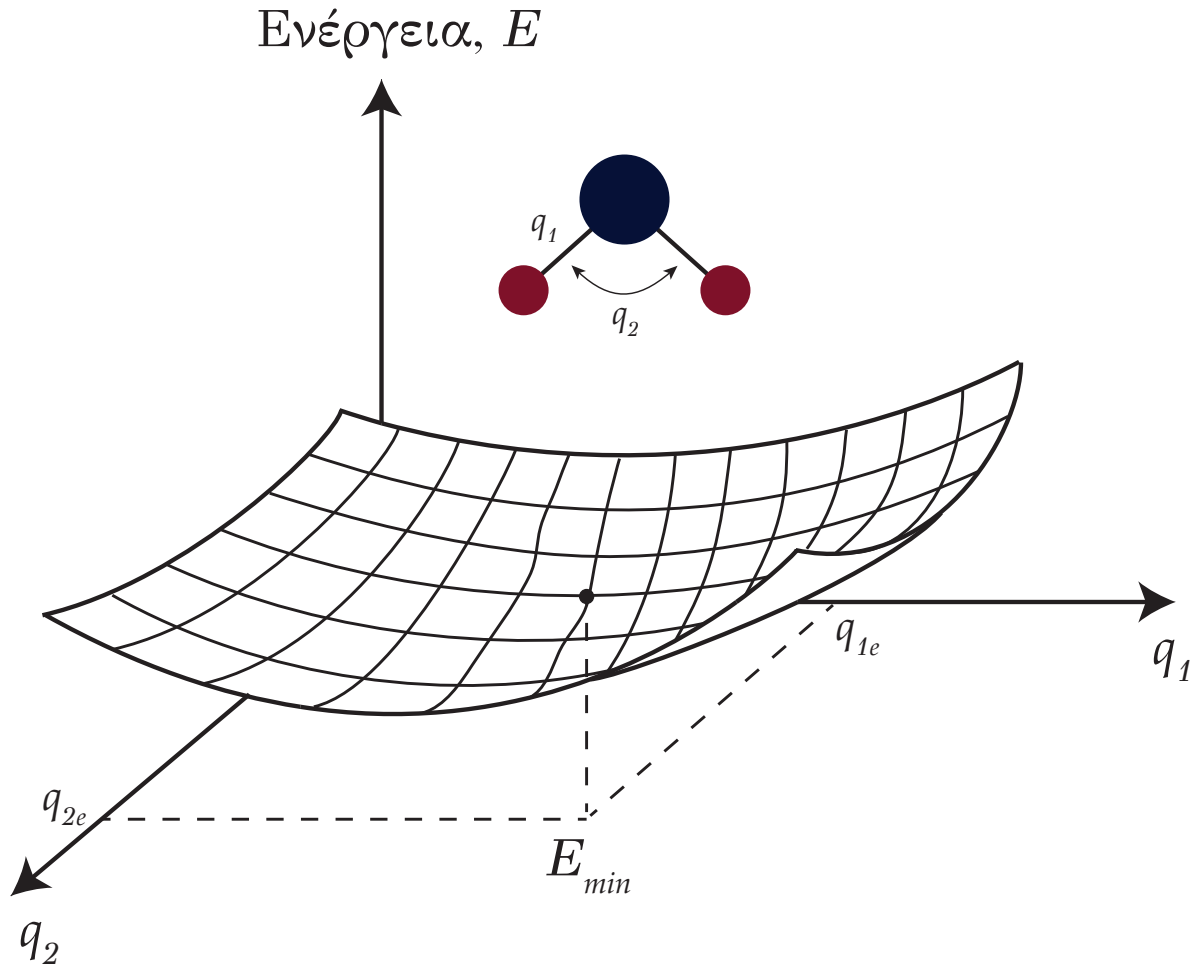


Σχήμα 3.1: Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας διατομικού μορίου. Δίνεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει του μήκους δεσμού q . Η συντεταγμένη όπου εμφανίζεται η ελάχιστη δυναμική ενέργεια ονομάζεται μήκος δεσμού ισορροπίας q_e .

Επεκτείνοντας το παραπάνω παράδειγμα, μπορούμε να σκεφτούμε ένα τριατομικό μόριο όπως το νερό, του οποίου η δυναμική ενέργεια εξαρτάται πλέον από το μήκος δεσμού μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και του οξυγόνου, καθώς και από τη γωνία που σχηματίζουν τα τρία άτομα. Επομένως πλέον η δυναμική ενέργεια είναι συνάρτηση δύο μεταβλητών και απεικονίζεται σαν επιφάνεια όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2.

Στην πραγματικότητα όμως, τα περισσότερα συστήματα περιλαμβάνουν πολλά άτομα και επομένως πιο πολύπλοκες γεωμετρίες. Σε αυτή την περίπτωση η δυναμική ενέργεια του συστήματος δίνεται από τη συνάρτηση

$$E = f(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (3.1)$$



Σχήμα 3.2: Επιφάνεια δυναμικής ενέργειας τριατομικού μορίου. Δίνεται η δυναμική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει του μήκους δεσμού q_1 και της γωνίας του δεσμού q_2 . Το σημείο πλέον με την ελάχιστη δυναμική ενέργεια δίνεται ως $\{E_{min}, q_{1e}, q_{2e}\}$.

όπου q_1, q_2, \dots, q_N είναι οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος ή αλλιώς οι γενικευμένες συντεταγμένες (generalized coordinates) του. Στην κλασική μηχανική, ο διανυσματικός χώρος που ορίζεται από αυτές τις συντεταγμένες ονομάζεται χώρος απεικονίσεων (configuration space). Στο σύστημα που μελετάμε, το οποίο αποτελείται εξ' ολοκλήρου από άτομα χαλκού, οι βαθμοί ελευθερίας είναι οι θέσεις των ατόμων. Η απεικόνιση της συνάρτησης 3.1 σε έναν N -διάστατο χώρο θα δημιουργούσε μία υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας που δεν μπορεί πλέον να αναπαρασταθεί στο χαρτί. Εάν στους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος συμπεριλάβουμε και τις ορμές των ατόμων, p , τότε ο διανυσματικός χώρος που ορίζεται ονομάζεται χώρος

φάσεων (phase space) [50].

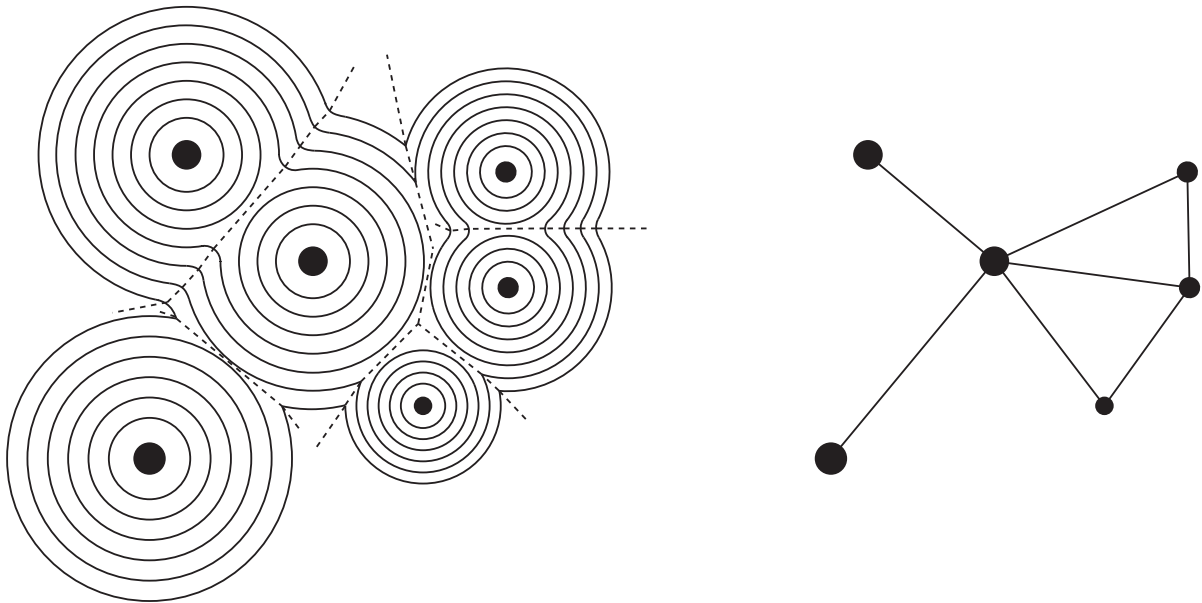
Κάθε σημείο (\mathbf{q}, \mathbf{p}) του χώρου των φάσεων αποτελεί μία μικροκατάσταση του συστήματος. Το σύνολο των μικροκαταστάσεων που υπόκεινται στους ίδιους μακροσκοπικούς περιορισμούς, όπως θερμοκρασία ή ενέργεια, πίεση ή όγκο ονομάζεται στατιστικό σύνολο (statistical ensemble) [50]. Στην περίπτωση σταθερού αριθμού ατόμων, N , όγκου, V και θερμοκρασίας, T , το στατιστικό σύνολο ονομάζεται κανονικό στατιστικό σύνολο (canonical ensemble).

Κάθε σταθερή κατάσταση του συστήματος αντιστοιχεί σε ένα τοπικό ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας που θα μπορούσε να περιγραφεί σαν ένα πηγάδι δυναμικού (potential well) στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Επειδή στην πραγματικότητα κάθε άτομο δονείται ακατάπαυστα δε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι βρίσκεται ακίνητο στο σημείο ισορροπίας. Για το λόγο αυτό, το σύστημα περιπλανάται τον περισσότερο χρόνο στην ευρύτερη περιοχή του πηγαδιού δυναμικού της κατάστασης που βρίσκεται. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή απορροής (catchment region) και αποτελείται από όλα τα σημεία στο χώρο απεικονίσεων που οδηγούν στο ελάχιστο εάν κανείς ακολουθήσει κατηφορικά την κλίση (gradient) της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας (3.1) [51].

Παρ' όλα αυτά μετά από κάποιο χρόνο περιπλάνησης το σύστημα μπορεί να ταλαντωθεί τόσο βίαια εντός του πηγαδιού δυναμικού της κατάστασής του ώστε να εξέλθει από αυτό και να εισέλθει εντός ενός γειτονικού του, αλλάζοντας έτσι κατάσταση. Κάθε τέτοια μετάβαση αντιστοιχεί και σε ένα θεμελιώδες γεγονός, όπως αυτά που περιγράφηκαν νωρίτερα. Τα φαινόμενα αυτά απεικονίζονται σχηματικά στην εικόνα 3.3.

3.2 Αλγόριθμοι μοριακής δυναμικής

Βασικός στόχος των μοριακών προσομοιώσεων αποτελεί τις περισσότερες φορές η περιγραφή ενός συστήματος που αποτελείται από ορισμένο αριθμό ατόμων. Η πιο



Σχήμα 3.3: Στο σχήμα παρουσιάζεται η κάτοψη της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας, στην οποία οι τελείες απεικονίζουν καταστάσεις του συστήματος, οι συνεχείς γραμμές επίπεδα ταλάντωσης, ενώ οι διακεκομμένες περιοχές μετάβασης από κατάσταση σε κατάσταση. Δεξιά απεικονίζονται οι καταστάσεις μαζί με τις πιθανές μεταβάσεις.

διαδεδομένη κατηγορία αλγορίθμων αυτού του είδους είναι οι αλγόριθμοι μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics), οι οποίοι βασίζονται στην ολοκλήρωση των κλασικών κινητικών εξισώσεων της μηχανικής για την περιγραφή της εξέλιξης του συστήματος στο χρόνο. Με την κατάλληλη επιλογή ενός ενεργειακού δυναμικού για την ακριβή περιγραφή των δυνάμεων που δρουν μέσα στο σύστημα, μπορεί κανείς να λάβει μία άκρως αντιπροσωπευτική περιγραφή της εξέλιξης του συστήματος, γεγονός που καθιστά τους αλγορίθμους μοριακής δυναμικής πολύ δημοφιλείς.

Το μεγάλο μειονέκτημα των αλγορίθμων αυτών όμως είναι ότι για την ακριβή ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης απαιτείται ένα πολύ μικρό χρονικό βήμα της τάξεως των $\sim 10^{-15}$ s, ώστε να είναι δυνατή η περιγραφή της κίνησης λόγω ατομικών δονήσεων. Για το λόγο αυτό, ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης του συστήματος δεν ξεπερνάει στις περισσότερες περιπτώσεις το 1 ms, ενώ οι περισσότερες διεργασίες που μας ενδιαφέρουν πραγματοποιούνται σε αρκετά μεγαλύτερες χρονικές κλίμακες, πολλές φορές μεγαλύτερες από 1 s.

Για το λόγο αυτό, αντί να ακολουθείται όλη η τροχιά (trajectory) του συστήματος στο χώρο των φάσεων, είναι προτιμότερο να επικεντρωθεί κανείς στις μεταπηδήσεις εκείνες που μακροσκοπικά καθορίζουν την εξέλιξή του. Η ιδέα αυτή αποτελεί τη βάση των αλγορίθμων kinetic Monte Carlo. Οι μεταπηδήσεις αυτές ή αλλιώς θεμελιώδη γεγονότα πραγματοποιούνται με συχνότητα που όπως περιγράφθηκε εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων που αποτελούν το σύστημα. Για τον υπολογισμό του ρυθμού πραγματοποίησης ή κινητικής σταθεράς του γεγονότος χρησιμοποιείται η θεωρία μεταβατικής κατάστασης (transition state theory) που περιγράφεται στη συνέχεια.

3.3 Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης

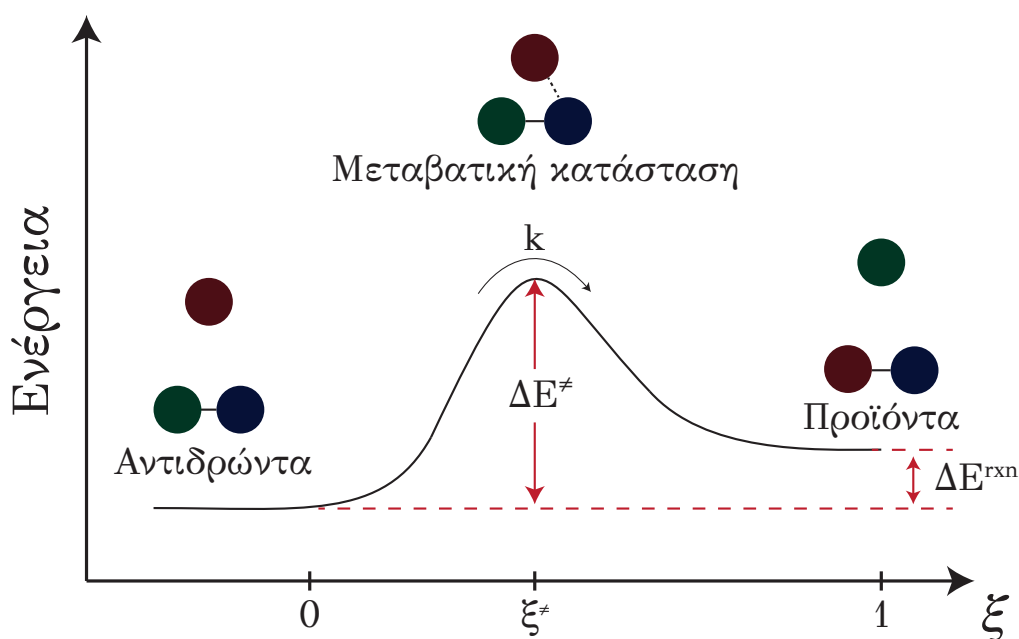
Καθώς η εκτέλεση γεγονότων στον αλγόριθμο kinetic Monte Carlo εξαρτάται κατά κανόνα από τον ρυθμό τους, ο ακριβής υπολογισμός των ρυθμών αυτών είναι πολύ σημαντικός για μία επιτυχή προσομοίωση. Οι υπολογισμοί αυτοί βασίστηκαν στη θεωρία μεταβατικής κατάστασης (Transition State Theory - TST) [52]. Για την περιγραφή της μετάβασης του συστήματος, θεωρούμε ότι αυτή αντιστοιχεί σε μία διαδρομή του πάνω στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Η διαδρομή αυτή ξεκινάει στην αρχική κατάσταση και ολοκληρώνεται στην τελική κατάσταση. Για την ποσοτικοποίηση αυτή της διαδρομής εισάγεται η έννοια της συντεταγμένης της αντίδρασης, η οποία συμβολίζεται ως ξ . Η συντεταγμένη της αντίδρασης αποτελεί ένα αυθαίρετο μέγεθος που εκφράζει την πορεία της μετάβασης του συστήματος από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Ένας συνήθης τρόπος ορισμού του είναι ως η κανονικοποιημένη απόσταση της αρχικής και της τελικής κατάστασης στο χώρο απεικονίσεων που υπολογίζεται ως

$$\xi = \frac{\sqrt{\sum_i^N (q_i^\xi - q_i^0)^2}}{\sqrt{\sum_i^N (q_i^1 - q_i^0)^2}} \quad (3.2)$$

όπου q_i^0 και q_i^1 υποδηλώνουν τη γενικευμένη συντεταγμένη i στην αρχική και τελική κατάσταση αντίστοιχα, ενώ q_i^ξ , τη γενικευμένη συντεταγμένη i τη στιγμή που υπολογίζεται η συντεταγμένη της αντίδρασης.

Εισάγοντας τη μεταβλητή αυτή, η οποία λαμβάνει την τιμή $\xi = 0$ στην αρχική κατάσταση και $\xi = 1$ στην τελική, μπορούμε να υπολογίσουμε ανά πάσα στιγμή ό,τι ποσότητα θέλουμε και αφορά την αντίδραση συναρτήσει αυτού του μεγέθους.

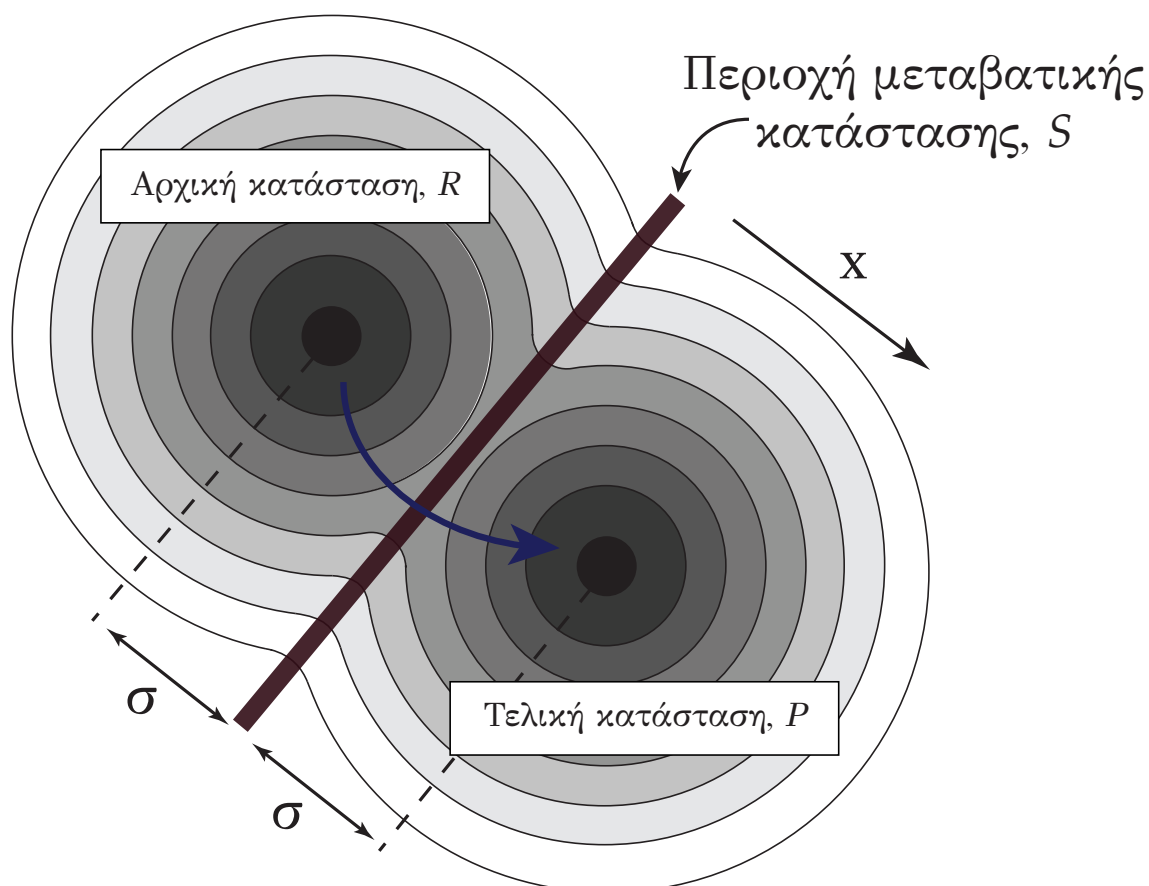
Η βασική ιδέα της θεωρίας είναι ότι κατά την μετάβαση του συστήματος από μία αρχική σε μία τελική κατάσταση το σύστημα διέρχεται διαμέσου ενός τοπικού μεγίστου δυναμικής ενέργειας που ονομάζεται μεταβατική κατάσταση (transition state). Το φράγμα ενέργειας που πρέπει να υπερπηδήσει το σύστημα ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy), ενώ η διαφορά της τελικής με την αρχική ενέργεια του συστήματος ενέργεια αντίδρασης (reaction energy). Τα παραπάνω παριστάνονται σχηματικά στο ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα μεταβατικής κατάστασης στο οποίο φαίνεται η ενέργεια του συστήματος, E , συναρτήσει της συντεταγμένης της αντίδρασης, ξ .

Η βασική σχέση στην οποία βασίζεται η θεωρία είναι ότι ο ρυθμός μετάβασης του συστήματος από την κατάσταση αντιδρώντων στην κατάσταση προϊόντων ισούται

με την πιθανότητα το σύστημα να βρεθεί στη μεταβατική κατάσταση επί του ρυθμού που εξέρχεται από αυτή με κατεύθυνση προς τα προϊόντα [53]. Η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα στη μεταβατική κατάσταση είναι πρακτικά η πυκνότητα του συστήματος στο χώρο των φάσεων, υπολογισμένη στην περιοχή της μεταβατικής κατάστασης.



Σχήμα 3.5: Κάτοψη της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας κατά τη διάχυση ενός ατόμου στην διεύθυνση x . R είναι η περιοχή της αρχικής θέσης του ατόμου, P η περιοχή της τελικής θέσης και S η περιοχή της μεταβατικής κατάστασης. Η απόσταση της μεταβατικής από την αρχική και τελική θέση συμβολίζεται με σ .

Στην απλούστερη περίπτωση διάχυσης ενός ατόμου κατά τον άξονα x που φαίνεται στο σχήμα 3.5, η πυκνότητα πιθανότητας, ρ , στο χώρο των φάσεων, να βρίσκεται το σωματίδιο στην θέση x με ορμή p και ανάμεσα στην αρχική και τελική κατάσταση δίνεται από την στατιστική μηχανική. Σε αυτό το σημείο θεωρούμε ότι η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από το άθροισμα της κινητικής του ενέργειας και

της ενέργειας σε όλους τους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας, $U(x)$. Το σύστημά μας υπακούει το κανονικό στατιστικό σύνολο και με βάση αυτό έχουμε [54]

$$\rho(x, p) = \frac{\exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p^2}{2m} + U(x) \right) \right]}{\int_{x^\ddagger - \sigma}^{x^\ddagger + \sigma} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p^2}{2m} + U(x) \right) \right]} \quad (3.3)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία, m η μάζα του ατόμου, U η συνάρτηση δυναμικού, x^\ddagger η θέση της μεταβατικής κατάστασης και σ η απόσταση της μεταβατικής κατάστασης από την αντίστοιχη αρχική και τελική. Επομένως η ταχύτητα με την οποία το σύστημα διέρχεται από τη μεταβατική κατάσταση με κατεύθυνση προς τα προϊόντα δίνεται από τη σχέση

$$\int_0^{\infty} \rho(x^\ddagger, p) \left(\frac{p}{m} \right) dp. \quad (3.4)$$

Όπως αναφέραμε αυτό το κλάσμα αποτελεί πρακτικά το ρυθμό μετάβασης επομένως αντικαθιστώντας από την εξίσωση 3.3 παίρνουμε

$$k_{TST} = \frac{\exp \left[-\frac{U(x^\ddagger)}{k_B T} \right] \int_0^{\infty} p \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} \right) dp}{m \int_{x^\ddagger - \sigma}^{x^\ddagger + \sigma} \exp \left[-\frac{U(x)}{k_B T} \right] dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} \right) dp}. \quad (3.5)$$

Η σχέση αυτή, μετά από κατάλληλες πράξεις μετασχηματίζεται στην

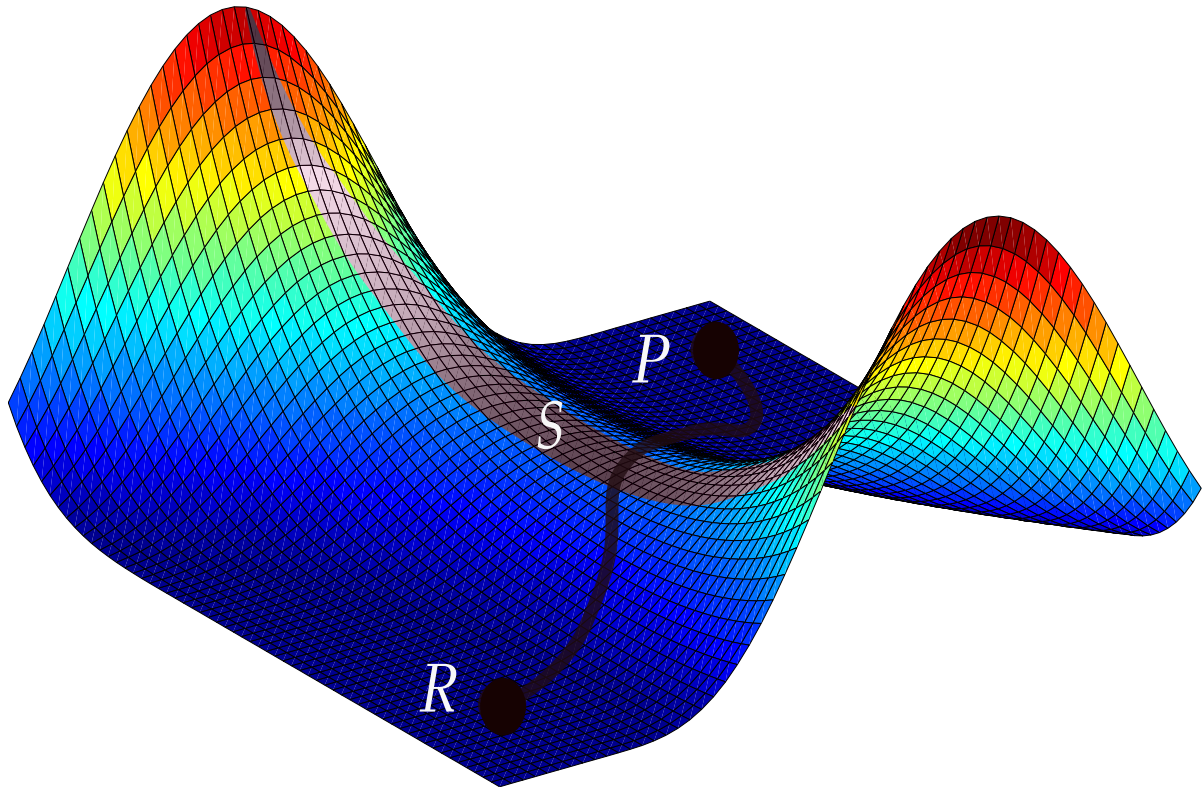
$$k_{TST} = \underbrace{\left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\int_{x^\ddagger - \sigma}^{x^\ddagger + \sigma} \exp \left[-\frac{U(x) - U(0)}{k_B T} \right] dx}}_{\nu(T)} \cdot \underbrace{\exp \left[-\frac{U(x^\ddagger) - U(0)}{k_B T} \right]}_{\exp \left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{k_B T} \right)} \quad (3.6)$$

όπου $\nu(T)$ η συχνότητα ταλάντωσης του ατόμου και ΔE^\ddagger η ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή το φράγμα ενέργειας που υπερπηδά το σύστημα. Η σχέση αυτή εκφράζει στην ουσία την εξίσωση Arrhenius.

Στην γενική περίπτωση μετάβασης που απεικονίζεται στο σχήμα 3.6 έστω ότι η περιοχή μεταβατικής κατάστασης, S , στο χώρο φάσεων δίνεται από τα σημεία \mathbf{q}

για τα οποία ισχύει μία σχέση της μορφής

$$g(\mathbf{q}) = 0. \quad (3.7)$$



Σχήμα 3.6: Αναπαράσταση της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας για γενικευμένο σύστημα. R είναι η περιοχή της αρχικής κατάστασης ή των αντιδρώντων, P η περιοχή της τελικής κατάστασης ή των προϊόντων και S η περιοχή της μεταβατικής κατάστασης.

Τότε η αρχική μορφή της εξίσωσης 3.5 είναι η ακόλουθη [53]

$$k_{TST} = \underbrace{\frac{\int d\mathbf{p} \int_S d\mathbf{q} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{k_B T}\right)}{\int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{k_B T}\right)}}_{\text{Πιθανότητα να βρίσκεται το σύστημα στην περιοχή } S} \delta[g(\mathbf{q})] \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\mathbf{p}}{m}\right) \Theta\left[\frac{\partial g(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}} \cdot \mathbf{p}\right]}_{\text{Ροή καταστάσεων από } S \text{ προς περιοχή } P} \quad (3.8)$$

όπου Θ είναι η συνάρτηση Heavyside, δ η συνάρτηση Kronecker και \mathcal{H} η Χαμιλιτονιανή του συστήματος. Η παραπάνω εξίσωση μπορεί με κατάλληλες προσεγγίσεις

και απλοποιήσεις για το εκάστοτε σύστημα που μελετάται να μετατραπεί σε μορφή παρόμοια με την 3.6.

Με δεδομένη πλέον την έκφραση του ρυθμού για τα θεμελιώδη γεγονότα μέσω της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός αρχικά των προεκθετικών όρων και έπειτα της ενέργειας ενεργοποίησης. Ο τρόπος υπολογισμού των δύο αυτών μεγεθών παρουσιάζεται στη συνέχεια.

3.3.1 Προεκθετικοί όροι

Για τα δύο φαινόμενα φαινόμενα διάχυσης που περιλαμβάνονται στο μοντέλο (ενδοστρωματική και διαστρωματική) ο προεκθετικός όρος υπολογίζεται με βάση μία τεχνική που ονομάζεται αρμονική προσέγγιση. Σύμφωνα με αυτή, όταν για το ενεργειακό φράγμα ΔE^\ddagger ισχύει η σχέση

$$k_B T \ll \Delta E^\ddagger \quad (3.9)$$

μπορούμε να προσεγγίσουμε τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας του συστήματος ως

$$U(x) \approx U(0) + \frac{1}{2} \kappa_w x^2 \quad (3.10)$$

όπου x η απόσταση του ατόμου από την αρχική κατάσταση ισορροπίας και κ_w μία σταθερά ελατηρίου. Επομένως, η δονητική κίνηση στο πηγάδι δυναμικού της αρχικής κατάστασης θεωρείται αρμονική. Πλέον, υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα στον παρονομαστή της εξίσωσης 3.5 παίρνουμε

$$\int_{x^\ddagger-\sigma}^{x^\ddagger+\sigma} \exp \left[-\frac{U(x) - U(0)}{k_B T} dx \right] = \int_{x^\ddagger-\sigma}^{x^\ddagger+\sigma} \exp \left[-\frac{\kappa_w x^2}{2k_B T} \right] dx = \left(\frac{2\pi k_B T}{\kappa_w} \right)^{1/2} \quad (3.11)$$

και εισάγοντας το αποτέλεσμα αυτό στην ίδια εξίσωση, αυτή μετασχηματίζεται ως [55]

$$k_{TST} = \frac{\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2}}{\left(\frac{2\pi k_B T}{\kappa_w}\right)^{1/2}} \cdot \exp\left[-\frac{U(x^\ddagger) - U(0)}{k_B T}\right] = \underbrace{\frac{1}{2\pi} \left(\frac{\kappa_w}{m}\right)^{1/2}}_{\nu_0} \underbrace{\exp\left[-\frac{U(x^\ddagger) - U(0)}{k_B T}\right]}_{\exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{k_B T}\right)}. \quad (3.12)$$

Η σταθερά κ_w υπολογίζεται με βάση τη σχέση 3.10 ως

$$\kappa_w = U''(0) \quad (3.13)$$

όπου U'' η 2^η παράγωγος της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας. Ο προεκθετικός παράγοντας ν_0 είναι η φυσική συχνότητα ταλάντωσης στον πυθμένα του πηγαδιού δυναμικού της αρχικής κατάστασης.

Για τον προεκθετικό συντελεστή της προσρόφησης θεωρήθηκε μη ενεργοποιημένη μετάβαση (με πρόωρη μεταβατική κατάσταση και $\Delta E^\ddagger \approx 0$) και η σχέση για την κινητική σταθερά λήφθηκε από τη βιβλιογραφία [56] ως εξής

$$k_{ads} = \frac{p_{Cu} A_{st}}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (3.14)$$

όπου p_{Cu} η μερική πίεση του χαλκού στην αέρια φάση, A_{st} η διαθέσιμη επιφάνεια απόθεσης κάθε θέσης και m η μάζα κάθε ατόμου. Για την εκρόφηση θεωρήθηκε ένας προεκθετικός συντελεστής της τάξεως των $10^{12} s^{-1}$ με ενέργεια ενεργοποίησης ίση με την ενέργεια προσρόφησης ($\Delta E^\ddagger \approx |\Delta E_{ads}|$) [57].

3.3.2 Μέθοδος ωθούμενης ελαστικής ζώνης

Για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των θεμελιωδών γεγονότων διάχυσης είναι απαραίτητη η γνώση του προφίλ της ενέργειας κατά μήκος της διαδρομής της αντίδρασης. Το προφίλ αυτό όμως εξαρτάται από την μορφολογία της επιφάνειας κάθε φορά και η οποία από γεγονός σε γεγονός μπορεί να διαφέρει ση-

μαντικά. Εάν θεωρήσουμε ένα γεγονός ενδοστρωματικής διάχυσης όπου ο ρυθμός εξαρτάται από τα 6 γειτονικά άτομα του κινούμενου ατόμου, τότε υπάρχουν $2^6 = 64$ διαφορετικές πιθανές διατάξεις με αντίστοιχους ρυθμούς. Υπάρχουν μελέτες όπου παρατίθενται όλοι οι ρυθμοί για τις αντίστοιχες πιθανές διατάξεις τις επιφάνειας [58] κάτι όμως που δεν είναι πρακτικό στις περισσότερες περιπτώσεις.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται απλοποιητικές μέθοδοι που λαμβάνουν υπόψη την επίδραση της αρχικής ή/και της τελικής κατάστασης στο προφίλ της ενέργειας [59] ως

$$\Delta E^\ddagger = \Delta E_0^\ddagger + \omega \cdot \Delta E_{rxn}^\ddagger(\omega) \quad (3.15)$$

όπου ΔE_0^\ddagger η ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς να λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων στο ίδιο στρώμα (βάση υπολογισμών), ΔE_{rxn}^\ddagger η ενέργεια της αντίδρασης (ενέργεια τελικής διαμόρφωσης μείον ενέργεια αρχικής) και ω ένας παράγοντας εγγύτητας [60] ο οποίος ποσοτικοποιεί την εγγύτητα της μεταβατικής κατάστασης στην κατάσταση αντιδρώντων και προϊόντων. Παραδείγματος χάριν, η προσρόφηση έχει $\omega = 0$, άρα η μεταβατική της κατάσταση (ενεργοποιημένο σύμπλοκο) έχει δομή παρόμοια των αντιδρώντων, ενώ η εκρόφηση $\omega = 1$, άρα η μεταβατική της κατάσταση ομοιάζει με των προϊόντων. Στην δική μας περίπτωση, ο παράγοντας εγγύτητας για τα θεμελιώδη γεγονότα διάχυσης θεωρήθηκε $\omega = 0.5$ που αποτελεί και μία αρκετά συνηθισμένη τιμή [61].

Τέλος για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης ΔE_0^\ddagger χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ωθούμενης ελαστικής ζώνης (Nudged Elastic Band - NEB) [62]. Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία καθιερωμένη τεχνική για την εύρεση της ενεργειακά βέλτιστης διαδρομής ανάμεσα σε δύο γνωστές διατάξεις του συστήματος.

Αρχικά, η μέθοδος δημιουργεί με γραμμική παρεμβολή μία αλυσίδα καταστάσεων με βάση τις συντεταγμένες των ατόμων που αποτελούν το σύστημα, η οποία ξεκινάει από την αρχική κατάσταση αντιδρώντων και καταλήγει στην τελική κατά-

σταση προϊόντων ως εξής

$$\mathbf{q}_i^N = \mathbf{q}_0^N + \left(\frac{i}{N_{neb}} \right) \cdot \left(\mathbf{q}_{N_{neb}}^N - \mathbf{q}_0^N \right) \quad (3.16)$$

όπου N ο αριθμός ατόμων στο πλέγμα, N_{neb} ο αριθμός των καταστάσεων που αποτελούν την αλυσίδα της μεθόδου και \mathbf{q}_i^N το σύνολο των γενικευμένων συντεταγμένων των N ατόμων στην i διάταξη. Κάθε κατάσταση συνδέεται με τις δύο γειτονικές της στην αλυσίδα με ένα αρμονικό ελατήριο με σταθερά k_{neb} , ενώ η ενέργεια αυτών των ελατηρίων εξαρτάται από τη νόρμα της διαφοράς των διανυσμάτων συντεταγμένων τους ως εξής

$$U_s \left(\mathbf{q}_{N_{neb}}^N \right) = \frac{1}{2} k_{neb} \sum_{i=1}^{N_{neb}} \left(\mathbf{q}_i^N - \mathbf{q}_{i-1}^N \right)^2 \quad (3.17)$$

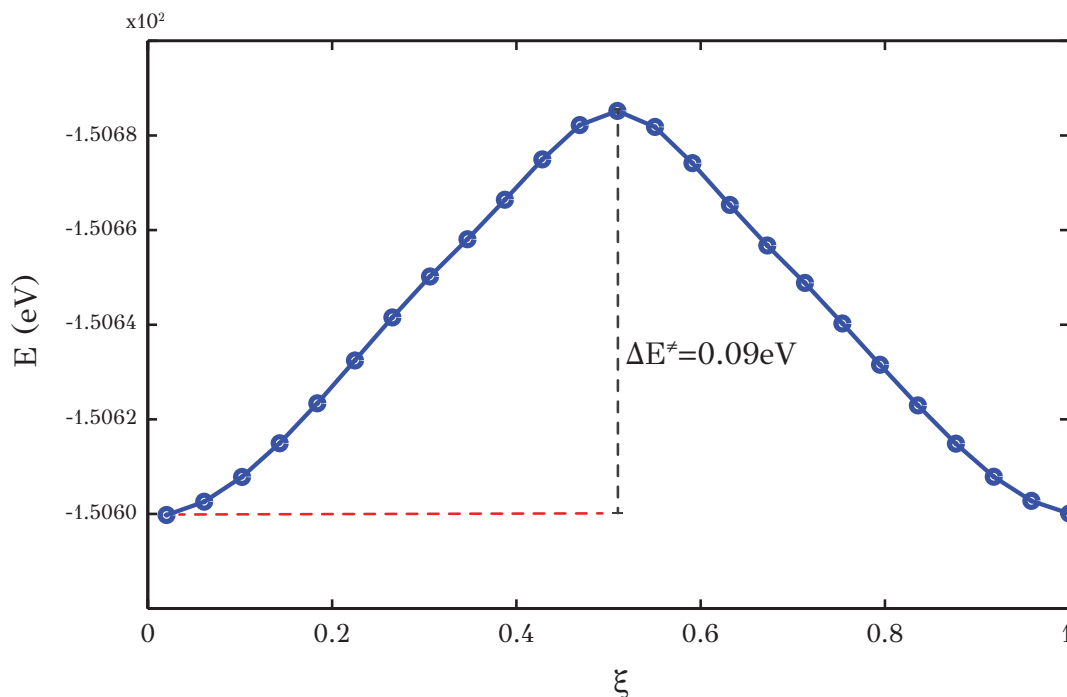
όπου $U_s \left(\mathbf{q}_{N_{neb}}^N \right)$ η δυναμική ενέργεια της αλυσίδας ελατηρίων. Με δεδομένη πλέον την αλυσίδα καταστάσεων, ο αλγόριθμος υπολογίζει τη συνάρτηση της συνολικής ενέργειας ως

$$E \left(\mathbf{q}_{N_{neb}}^N \right) = U_s \left(\mathbf{q}_{N_{neb}}^N \right) + \sum_{i=1}^{N_{neb}-1} U_c \left(\mathbf{q}_i^N \right) \quad (3.18)$$

όπου $U_c \left(\mathbf{q}_i^N \right)$ η ενέργεια της διάταξης με γενικευμένες συντεταγμένες \mathbf{q}_i^N .

Στη συνέχεια η προσομοίωση προχωράει με στόχο την ελαχιστοποίηση αυτής της συνάρτησης ενέργειας αλλάζοντας σταδιακά τις συντεταγμένες του διανύσματος της κάθε κατάστασης (εκτός αρχικής και τελικής). Στις περισσότερες περιπτώσεις το σύστημα προσεγγίζει στις ενδιάμεσες καταστάσεις το αντίστοιχο τοπικό ελάχιστο στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Ως αποτέλεσμα προκύπτει η ενέργεια του συστήματος συναρτήσει της συντεταγμένης της αντίδρασης (3.2) και ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης γίνεται αφαιρώντας την μέγιστη ευρεθείσα ενέργεια από την αρχική. Στο διάγραμμα 3.7 φαίνεται το αποτέλεσμα αυτής της μεθόδου για ένα γεγονός ενδοστρωματικής διάχυσης.

Με βάση τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης μπορεί να υπολογισθεί σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση η κινητική σταθερά για ένα μόνο θεμελιώδες γεγονός



Σχήμα 3.7: Παράδειγμα υπολογισμού μεθόδου ωθούμενης ελαστικής ζώνης για θεμελιώδες γεγονός ενδοστρωματικής διάχυσης. Στο σχήμα φαίνεται η ενέργεια κάθε κατάστασης που συμβολίζεται με τελεία, συναρτήσει της συντεταγμένης της αντίδρασης.

κάθε φορά. Όμως, αυτό που πρακτικά καθορίζει την εξέλιξη του συστήματος στο χρόνο είναι ο συνδυασμός των γεγονότων αυτών σε μεσοσκοπική κλίμακα. Για την αποτελεσματική περιγραφή της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος πρέπει επομένως να συμπεριληφθούν όλα τα θεμελιώδη γεγονότα που συμβαίνουν. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι kinetic Monte Carlo που περιγράφονται σύντομα στη συνέχεια.

3.4 kinetic Monte Carlo

Ο όρος Monte Carlo αναφέρεται σε μία ευρεία κατηγορία αλγορίθμων που επιλύουν προβλήματα με τη χρήση τυχαίων αριθμών. Ο πιο διάσημος αλγόριθμος της κατηγορίας αυτής ονομάζεται αλγόριθμος Metropolis [63] και αποτελεί έναν πολύ αποτελεσματικό τρόπο εξαγωγής κατάλληλων δειγμάτων από πολύπλοκες κατανο-

μές πιθανοτήτων, ενώ χρησιμοποιείται σε πολλούς κλάδους και για μεγάλο εύρος εφαρμογών. Παρ' όλα αυτά, ο αλγόριθμος αυτός δεν ήταν κατάλληλος για την προσομοίωση δυναμικών συστημάτων και για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε σταδιακά ένας παρόμοιος αλγόριθμος που ονομάστηκε kinetic Monte Carlo [64]. Ο αλγόριθμος αυτός βρήκε εφαρμογή σε πολλούς επιστημονικούς τομείς και ιδιαίτερα σε μοριακές προσομοιώσεις. Η μεγάλη επιτυχία του αλγορίθμου αυτού οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί με σχετικά χαμηλό αριθμό υπολογισμών να προσομοιώσει μεγάλες χρονικές κλίμακες όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

Οι αλγόριθμοι kinetic Monte Carlo εκμεταλλεύονται το γεγονός ότι η δυναμική εξέλιξη του συστήματος σε βάθος χρόνου καθορίζεται πρακτικά από μεμονωμένες μεταπηδήσεις από κατάσταση σε κατάσταση. Για το λόγο αυτό, αυτοί οι αλγόριθμοι επικεντρώνονται μόνο σε αυτά τα σπάνια γεγονότα αγνοώντας την ενδιάμεση περιπλάνηση του συστήματος (π.χ. δονήσεις στο πηγάδι δυναμικού) και δίνοντας έτσι τη δυνατότητα προσομοίωσης αντιπροσωπευτικών χρονικών κλιμάκων [65].

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές των αλγορίθμων αυτών, αλλά οι πιο διαδεδομένοι είναι

- Η Μέθοδος πρώτης αντίδρασης (First Reaction Method) [66]
- Η απευθείας μέθοδος (Direct Method) [66]
- Ο αλγόριθμος BKL ή N-fold way [67].

Η βασική τους διαφορά είναι στον τρόπο επιλογής του γεγονότος που θα πραγματοποιηθεί σε κάθε βήμα. Στη μέθοδο πρώτης αντίδρασης παράγονται χρόνοι άφιξης για όλα τα δυνατά γεγονότα και πραγματοποιείται σε κάθε βήμα αυτό με τον μικρότερο χρόνο άφιξης. Αντίθετα, στον αλγόριθμο BKL η επιλογή του γεγονότος βασίζεται σε μία τυχαία σταθμισμένη επιλογή με βάση τους επιμέρους ρυθμούς των γεγονότων. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος πρώτης αντίδρασης και για το λόγο αυτό θα αναλυθεί εκτενώς στο κεφάλαιο 6.1.

Οι αλγόριθμοι Monte Carlo βασίζονται στη θεωρία στοχαστικών διαδικασιών. Για το λόγο αυτό, το επόμενο κεφάλαιο περιέχει μία σύντομη εισαγωγή στις βασικές αρχές που διέπουν τις στοχαστικές διαδικασίες με έμφαση στις Μαρκοβιανές διαδικασίες.

Κεφάλαιο 4

Στοχαστικές διαδικασίες

Για την περιγραφή του τρόπου ανάπτυξης των λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται τεχνικές στοχαστικής προσομοίωσης. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η γνώση της θεωρίας των στοχαστικών διαδικασιών και των βασικών αρχών που διέπουν τις προσομοιώσεις αυτές. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αναλυτικά το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο βασίζονται οι στοχαστικές διαδικασίες. Αφού οριστούν, στη συνέχεια περιγράφεται μία σημαντική κατηγορία στοχαστικών διαδικασιών, οι Μαρκοβιανές διαδικασίες. Τέλος εξάγεται η εξίσωση Master του συστήματος και αναλύεται ο τρόπος παραγωγής χρόνων άφιξης για τα θεμελιώδη γεγονότα που πραγματοποιούνται.

4.1 Ορισμός

Τα δυναμικά φαινόμενα που παρατηρούνται στη φύση μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες, τα ντετερμινιστικά και τα στοχαστικά. Τα ντετερμινιστικά δυναμικά φαινόμενα διατυπώνονται συνήθως υπό τη μορφή διαφορικών εξισώσεων ή εξισώσεων διαφορών. Αυτές, σε συνδυασμό με κατάλληλες οριακές ή αρχικές συνθήκες, καθορίζουν πλήρως την κατάσταση του συστήματος κάθε χρονική στιγμή στο παρελθόν ή στο μέλλον, δεδομένης μίας οποιαδήποτε κατάστασής του κάποια άλλη χρονική στιγμή. Αντίθετα, σε ένα στοχαστικό σύστημα, το μόνο που

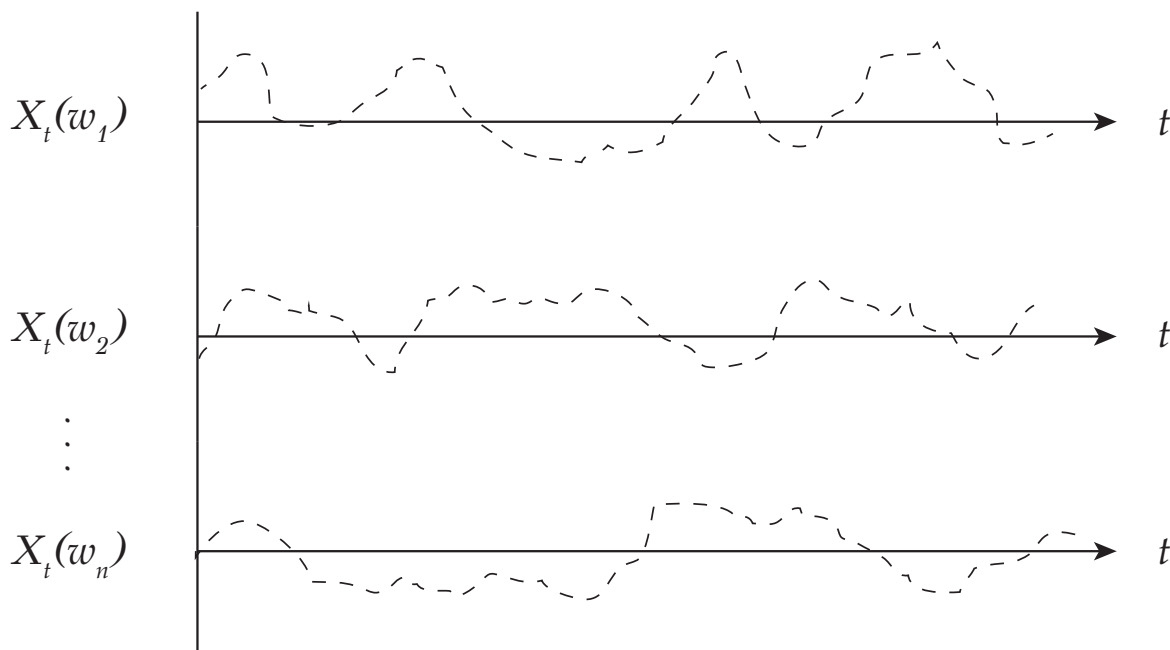
μπορεί να υπολογισθεί είναι η τιμή της πιθανότητας να βρεθεί αυτό σε μία συγκεκριμένη κατάσταση στο μέλλον. Επομένως αυτό εξελίσσεται στο χρόνο με τυχαίο τρόπο, ενώ η εξέλιξή του χαρακτηρίζεται ως μία στοχαστική διαδικασία (stochastic process).

Για τον αυστηρό ορισμό των στοχαστικών διαδικασιών είναι απαραίτητη η εισαγωγή των στοχαστικών μεταβλητών ή αλλιώς τυχαίων μεταβλητών στην ανάλυση. Αυτές ορίζονται πάνω σε ένα χώρο πιθανοτήτων που συμβολίζεται ως $(\mathcal{W}, \mathcal{F}, P)$, όπου \mathcal{W} είναι ο δειγματικός χώρος που περιέχει τα δυνατά αποτελέσματα ή ενδεχόμενα ενός τυχαίου πειράματος, \mathcal{F} μία σ -άλγεβρα (συλλογή συνόλων που ονομάζονται γεγονότα) του χώρου \mathcal{W} και P μία συνάρτηση πιθανότητας ώστε $P : \mathcal{F} \rightarrow [0, 1]$. Τυχαία μεταβλητή ονομάζεται επομένως μία απεικόνιση X , η οποία αντιστοιχίζει κάθε στοιχείο w του δειγματικού χώρου καταστάσεων \mathcal{W} σε κάποιο υποσύνολο των πραγματικών αριθμών $X(w) \in \mathbb{R}$ [68].

Ως στοχαστική διαδικασία ορίζεται ως μία οποιαδήποτε συλλογή τυχαίων μεταβλητών X σε έναν κοινό χώρο πιθανοτήτων $(\mathcal{W}, \mathcal{F}, P)$ με παράμετρο την πραγματική μεταβλητή t (χρόνος). Για παράδειγμα η ακολουθία των τυχαίων μεταβλητών ορισμένη ως $\{X_0, X_1, \dots, X_n\}$ που αντιστοιχούν στις χρονικές στιγμές $\{t_0, t_1, \dots, t_n\}$ ονομάζεται στοχαστική διαδικασία και συμβολίζεται ως

$$\{X_t, t \in \mathcal{T}\}. \quad (4.1)$$

Έτσι σε κάθε εξαγώμενο στοιχείο w ενός τυχαίου πειράματος ορίζουμε μία συνάρτηση $X_t(w)$. Εάν το σύνολο \mathcal{T} είναι ο άξονας των πραγματικών αριθμών, τότε η διαδικασία ονομάζεται διαδικασία συνεχούς χρόνου, ενώ εάν το \mathcal{T} είναι σύνολο ακεραίων, τότε διαδικασία διακεκριμένου χρόνου. Επιπλέον, η διαδικασία $X_t(w)$ ονομάζεται διακεκριμένης κατάστασης αν οι τιμές της είναι αριθμήσιμες (countable), αλλιώς χαρακτηρίζεται ως συνεχούς κατάστασης. Ένα παράδειγμα στοχαστικής διεργασίας φαίνεται στο σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Παράδειγμα στοχαστικής διεργασίας.

Επομένως κάθε στοχαστική διαδικασία συνίσταται από μία οικογένεια συναρτήσεων $X_t(w)$. Για δεδομένη κατάσταση w , η συνάρτηση $X_t = X_t(w)$ είναι συνάρτηση του χρόνου μόνο, ενώ για δεδομένο χρόνο t η $X(w) = X_t(w)$ είναι μία τυχαία μεταβλητή. Για ευκολία συνήθως παραλείπεται το w και η τυχαία μεταβλητή κάθε χρονική στιγμή συμβολίζεται ως X_t ή $X(t)$.

4.2 Μαρκοβιανές διαδικασίες

Από τις διάφορες στοχαστικές διαδικασίες που περιγράφουν φυσικά φαινόμενα, μία ορισμένη κατηγορία έχει ιδιαίτερη σημασία στη μοντελοποίηση πολλών φυσικών συστημάτων, οι λεγόμενες Μαρκοβιανές διαδικασίες. Οι διαδικασίες αυτές είναι ακολουθίες στοχαστικών πειραμάτων όπου το αποτέλεσμα κάθε τέτοιου πειράματος ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο (χώρος καταστάσεων). Για την περιγραφή μιας τέτοιας διαδικασίας χρειάζεται η έννοια της δεσμευμένης πιθανότητας. Θεωρώντας ως δεδομένες τις καταστάσεις w της στοχαστικής διαδικασίας σε k διαφορετικές χρονικές στιγμές t_1, \dots, t_k μπορεί να υπολογίσει κανείς τις δεσμευμένες

πιθανότητες $P_{l|k}$ σε l άλλες χρονικές στιγμές t_{k+1}, \dots, t_{k+l} ως εξής

$$P_{l|k}(w_{k+1}, t_{k+1}; \dots; w_{k+l}, t_{k+l} | w_1, t_1; \dots; w_k, t_k) = \frac{P_{k+l}(w_1, t_1; \dots; w_k, t_k; w_{k+1}, t_{k+1}; \dots; w_{k+l}, t_{k+l})}{P_k(w_1, t_1; \dots; w_k, t_k)} \quad (4.2)$$

όπου $P_{l|k}$ η δεσμευμένη πιθανότητα να ακολουθήσει το σύστημα την ακολουθία καταστάσεων $\{w_{k+1}, t_{k+1}; \dots; w_{k+l}, t_{k+l}\}$ δεδομένου ότι έχει διέλθει προηγουμένως από την ακολουθία $\{w_1, t_1; \dots; w_k, t_k\}$, ενώ P_{k+l} και P_k οι πιθανότητες να ακολουθήσει το σύστημα τις ακολουθίες $\{w_1, t_1; w_2, t_2; \dots; w_{k+l}, t_{k+l}\}$ και $\{w_1, t_1; w_2, t_2; \dots; w_k, t_k\}$ αντίστοιχα. Η δεσμευμένη πιθανότητα πρέπει να ικανοποιεί τις εξής τρεις ιδιότητες

1. $P_{1|1} \geq 0$
2. $\int P_{1|1}(w_2, t_2 | w_1, t_1) dw_2 = 1$
3. $P_1(w_2, t_2) = \int P_{1|1}(w_2, t_2; | w_1, t_1) P_1(w_1, t_1) dw_1$

όπου η τρίτη ιδιότητα εξάγεται από την εξίσωση 4.2 με ολοκλήρωση. Πλέον, μπορούμε να ορίσουμε ως Μαρκοβιανή διαδικασία, κάθε στοχαστική διαδικασία που ικανοποιεί την ακόλουθη συνθήκη, η οποία ονομάζεται συνθήκη Markov [69]

$$P_{1|n-1}(w_n, t_n | w_1, t_1; \dots; w_{n-1}, t_{n-1}) = P_{1|1}(w_n, t_n | w_{n-1}, t_{n-1}). \quad (4.3)$$

Πρακτικά, η ιδιότητα Markov αναφέρει ότι δεδομένης της παρούσας κατάστασης του συστήματος, το μέλλον είναι ανεξάρτητο του παρελθόντος.

Κεντρική έννοια στη θεωρία των διαδικασιών Markov είναι οι πιθανότητες μετάβασης (transition probabilities), $P_{w \rightarrow w'}$. Εκφράζουν την πιθανότητα μία δοκιμή να οδηγήσει το σύστημα σε μία κατάσταση w' δεδομένου ότι η αμέσως προηγούμενη δοκιμή είχε οδηγήσει το σύστημα στην κατάσταση w . Η τιμή της πιθανότητας αυτής εξαρτάται από τις εκάστοτε καταστάσεις, αλλά όχι από το πού ακριβώς μέσα στην αλληλουχία καταστάσεων βρίσκεται η μετάβαση αυτή. Επομένως δεν εξαρτάται από

το ιστορικό της εξέλιξης του συστήματος, αλλά μόνο από την παρούσα κατάστασή του. Για το λόγο αυτό, το μόνο που χρειάζεται για την κατασκευή της ιεραρχίας μεταβάσεων είναι οι πιθανότητες $P_1(w_1, t_1)$ και $P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1)$. Για παράδειγμα, εάν $t_1 < t_2 < t_3$ μπορούμε να υπολογίσουμε

$$\begin{aligned} P_3(w_1, t_1; w_2, t_2; w_3, t_3) &= P_2(w_1, t_1; w_2, t_2) P_{1|2}(w_3, t_3|w_1, t_1; w_2, t_2) \\ &= P_1(w_1, t_1) P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1) P_{1|1}(w_3, t_3|w_2, t_2) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Ο παραπάνω αλγόριθμος μπορεί να συνεχιστεί παρόμοια για τον υπολογισμό οποιασδήποτε πιθανότητας P_n . Η ιδιότητα αυτή είναι εκείνη που προσδίδει στις διαδικασίες Markov μία ευκολία χειρισμού που τις κάνει πολύ χρήσιμες σε πρακτικές εφαρμογές.

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 4.4 ως προς w_2 και διαιρώντας κάθε μέρος με το P_1 μπορούμε να εξάγουμε την εξής χρήσιμη σχέση που ονομάζεται εξίσωση Chapman-Kolmogorov [68] (βλέπε παράρτημα)

$$P_{1|1}(w_3, t_3|w_1, t_1) = \int P_{1|1}(w_3, t_3|w_2, t_2) P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1) dw_2, \quad t_1 < t_2 < t_3 \quad (4.5)$$

η οποία πρακτικά εκφράζει το γεγονός ότι μπορούμε ξεκινώντας από την κατάσταση w_1 τη χρονική στιγμή t_1 να φτάσουμε στην κατάσταση w_3 τη χρονική στιγμή t_3 μέσω οποιασδήποτε ενδιάμεσης κατάστασης w_2 τη στιγμή t_2 .

Όλες οι δυνατές πιθανότητες μετάβασης μπορούν να συγκεντρωθούν σε έναν πίνακα που ονομάζεται πίνακας πιθανοτήτων μετάβασης (transition probability matrix) και περιέχει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την περιγραφή της χρονικής εξέλιξης της διαδικασίας Markov. Σε αλυσίδες διακεκριμένου χρόνου, το άθροισμα κάθε γραμμής αυτού του πίνακα είναι ίσο με τη μονάδα (πρέπει σε κάθε βήμα το σύστημα να βρίσκεται σε κάποια κατάσταση) επομένως είναι εξ' ορισμού ένας στοχαστικός πίνακας.

Τέλος, είναι απαραίτητο να αναφερθούν δύο χαρακτηριστικές κατηγορίες Μαρκοβιανών διαδικασιών που ονομάζονται [70]

- Στατικές (stationary): Μία διαδικασία X_t είναι στατική εάν δεν επηρεάζεται από μία μετατόπιση του χρόνου, δηλαδή οι X_t και $X_{t+\epsilon}$ έχουν τις ίδιες κατανομές πιθανοτήτων.
- Ομογενείς (homogenous): Σε μία ομογενή διαδικασία, οι πιθανότητες μετάβασης εξαρτώνται μόνο από το χρονικό διάστημα της μετάβασης $\tau = t_2 - t_1$ και όχι από την απόλυτη τιμή του χρόνου.

Και για τις δύο αυτές κατηγορίες διαδικασιών μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε έναν ειδικό συμβολισμό [71] για τις πιθανότητες μετάβασης και την εξίσωση Charman-Kolmogorov ως

$$P_{1|1}(w_2, t_2 | w_1, t_1) = R_\tau(w_2 | w_1) \quad (4.6)$$

$$R_{\tau+\tau'}(w_3 | w_1) = \int R_{\tau'}(w_3 | w_2) R_\tau(w_2 | w_1) dw_2. \quad (4.7)$$

Με τη χρήση αυτού του συμβολισμού μπορούμε πλέον να εξάγουμε την εξίσωση που καθορίζει τη συμπεριφορά του συστήματος στο χρόνο.

4.3 Εξίσωση Master

Η εξέλιξη μίας Μαρκοβιανής διαδικασίας μπορεί να περιγραφεί συνήθως με τη χρήση θεμελιωδών γεγονότων μετάβασης από μία αρχική σε μία τελική κατάσταση [68] με αντίστοιχες πιθανότητες μετάβασης. Κάθε τέτοιο θεμελιώδες γεγονός περιγράφεται ως η μετάβαση από την παρούσα κατάσταση w προς μία καινούρια κατάσταση w' .

Παίρνοντας την πιθανότητα μετάβασης $R_{\tau'}$ που ορίστηκε νωρίτερα και αναπτύσ-

σοντάς τη σε σειρά Taylor με κέντρο το μηδέν για μικρό τ' έχουμε:

$$R_{\tau'}(w_3|w_2) = \delta(w_2 - w_3) + \tau' T(w_3|w_2) + \mathcal{O}(\tau'^2). \quad (4.8)$$

Η συνάρτηση δ εκφράζει το γεγονός ότι η πιθανότητα να μείνει στην ίδια κατάσταση μετά από μηδενικό χρόνο ισούται με τη μονάδα. Στην παραπάνω εξίσωση, $T(w_3|w_2)$ είναι η μερική παράγωγος της πιθανότητας μετάβασης ως προς τον χρόνο για $\tau' = 0$. Για αυτό και δίνει την πυκνότητα πιθανότητας ανά μονάδα χρόνου για τη μετάβαση του συστήματος από την αρχική κατάσταση w_2 προς την τελική κατάσταση w_3 . Με την κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία (βλέπε παράρτημα), μπορούμε να εξάγουμε από τις εξισώσεις 4.5 και 4.8 τη διαφορική μορφή της εξίσωσης Chapman-Kolmogorov, η οποία και ονομάζεται εξίσωση Master:

$$\frac{\partial R_{\tau}(w_3|w_1)}{\partial \tau} = \int [T(w_3|w_2)R_{\tau}(w_2|w_1) - T(w_2|w_3)R_{\tau}(w_3|w_1)] dw_2. \quad (4.9)$$

Είναι χρήσιμο να μετασχηματίσουμε την παραπάνω εξίσωση σε μία πιο απλή μορφή. Καθώς όλες οι συναρτήσεις μετάβασης είναι υπολογισμένες για κάποια συγκεκριμένη κατάσταση w_1 τη χρονική στιγμή t_1 , μπορούμε να παραλείψουμε περιττούς δείκτες ως:

$$\frac{\partial P(w, t)}{\partial t} = \int [T(w|w')P(w', t) - T(w'|w)P(w, t)] dw' \quad (4.10)$$

για την περίπτωση συνεχούς χώρου καταστάσεων. Για την περίπτωση διακριτού χώρου καταστάσεων η εξίσωση Master γράφεται ως:

$$\frac{dp_w(t)}{dt} = \sum_{w' \in W \wedge w \neq w'} T_{ww'} p_{w'}(t) - T_{w'w} p_w(t) \quad (4.11)$$

όπου $P(w, t)$ ή $p_w(t)$ η πιθανότητα να βρίσκεται το σύστημα στην κατάσταση w τη χρονική στιγμή t , ενώ το ολοκλήρωμα ή άθροισμα αντίστοιχα εκτείνεται σε όλο το χώρο κατάστασης του συστήματος. Η παραπάνω εξίσωση είναι μία εξίσωση «κέρδους-απώλειας» για την πιθανότητα κάθε κατάστασης w και περιγράφει τη

δυναμική εξέλιξη του στοχαστικού συστήματος. Ο πρώτος όρος είναι «κέρδος» πιθανότητας λόγω μεταβάσεων από άλλες καταστάσεις προς την παρούσα κατάσταση w , ενώ ο δεύτερος όρος είναι «απώλεια» πιθανότητας λόγω μεταβάσεων από την παρούσα κατάσταση προς άλλες καταστάσεις w' . Σε μόνιμη κατάσταση, το αριστερό μέρος της εξίσωσης Master θα ήταν μηδέν, επομένως η ικανή και αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη μόνιμης κατάστασης είναι

$$\sum_{w' \in W \wedge w \neq w'} T_{ww'} p_{w'}(t) = \sum_{w' \in W \wedge w \neq w'} T_{w'w} p_w(t) \quad (4.12)$$

η οποία εκφράζει το προφανές συμπέρασμα ότι σε μόνιμη κατάσταση, το άθροισμα όλων των μεταβάσεων του συστήματος προς κάποια κατάσταση w ισούται με το άθροισμα των μεταβάσεων του συστήματος από την κατάσταση αυτή προς άλλες καταστάσεις w' . Η σχέση αυτή ισχύει και όταν ισχύει για κάθε μετάβαση ξεχωριστά η ισχυρότερη σχέση:

$$T_{ww'} p_{w'}(t) = T_{w'w} p_w(t) \quad (4.13)$$

η οποία εκφράζει το γεγονός ότι η πιθανότητα μετάβασης από και προς μία κατάσταση w ισούται με την πιθανότητα της αντίστροφης μετάβασης και χαρακτηρίζεται ως συνθήκη λεπτομερούς ισορροπίας (detailed balance). Να σημειωθεί ότι η σχέση 4.12 μπορεί να ισχύει και χωρίς να υπάρχει λεπτομερής ισορροπία στο σύστημα. Επίσης, η σχέση 4.12 αποτελεί αναγκαία αλλά όχι ικανή συνθήκη για την θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος, που είναι και η πιο δυνατή συνθήκη ισορροπίας.

Η επίλυση των εξισώσεων 4.11 θα έδινε την πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται σε κατάσταση w τη χρονική στιγμή t [72]. Παρ' όλα αυτά, η επίλυση αυτή είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ανέφικτη υπολογιστικά [71]. Αυτό συμβαίνει, καθώς στο σύστημα των εξισώσεων θα πρέπει να υπάρχουν οι πιθανότητες για όλες τις δυνατές καταστάσεις του συστήματος με αποτέλεσμα ένα σύστημα με πολύ μεγάλη διάσταση που δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί εύκολα υπολογιστικά. Για αυτό το λόγο, η εξίσωση Master επιλύεται στοχαστικά τις περισσότερες φορές χρησι-

μποιώντας αλγόριθμους που προσεγγίζουν αυτές τις κατανομές πιθανοτήτων. Οι αλγόριθμοι αυτοί πραγματοποιούν τυχαία πειράματα και δημιουργούν μία αλυσίδα καταστάσεων που ικανοποιεί την εξίσωση Master και συνεπώς αποτελεί μία λύση της. Οι πιο γνωστοί αλγόριθμοι αυτής της κατηγορίας είναι οι αλγόριθμοι Monte Carlo που θα αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

4.4 Χρόνοι άφιξης

Όπως αναφέραμε νωρίτερα, η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος μπορεί να περιγραφεί ως μία αλυσίδα γεγονότων μετάβασης από κατάσταση σε κατάσταση. Για κάθε θεμελιώδες γεγονός ορίζεται ένας ρυθμός μετάβασης που πρακτικά δίνει την πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου να μεταβεί το σύστημα από την αρχική στην τελική του κατάσταση.

Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι κάθε μετάβαση που είναι δυνατή τη χρονική στιγμή t , είναι δυνατή κάθε χρονική στιγμή $t + \Delta t$ με ομοιόμορφη πιθανότητα που εξαρτάται από τον ρυθμό μετάβασης και είναι ανεξάρτητη από το ιστορικό των γεγονότων. Κάθε τέτοια μετάβαση είναι εξ' ορισμού μία διαδικασία Poisson. Οι διαδικασίες Poisson ανήκουν σε μία κατηγορία διαδικασιών Markov που ονομάζονται διαδικασίες ενός βήματος (one-step processes). Έστω f η πυκνότητα πιθανότητας για το χρόνο πραγματοποίησης της μετάβασης (χρόνος άφιξης t). Η μεταβολή της $f(t)$ σε κάποιο μικρό χρονικό διάστημα είναι ανάλογη του ρυθμού πραγματοποίησης του γεγονότος r , του διαστήματος dt και της ίδιας της f , καθώς αυτή δίνει την πυκνότητα πιθανότητας να βρίσκεται το σύστημα ακόμα στην αρχική κατάσταση πριν τη μετάβαση. Επομένως

$$df(t) = -rf(t)dt \Leftrightarrow \frac{df}{dt} = -rf. \quad (4.14)$$

Επιλύοντας την παραπάνω διαφορική εξίσωση και θεωρώντας $f(0) = r$ έχουμε

$$f(t) = re^{-rt} \quad (4.15)$$

ενώ ο μέσος χρόνος ανάμεσα σε δύο διαδοχικά γεγονότα υπολογίζεται ως

$$\langle t \rangle = \frac{1}{r}. \quad (4.16)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.15 μπορούμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα να πραγματοποιηθεί ένα γεγονός τη χρονική στιγμή τ ως

$$T(\tau) = \int_0^\tau re^{-rt'} dt' = 1 - e^{-r\tau}. \quad (4.17)$$

Καθώς η ποσότητα $T(\tau)$ μπορεί να πάρει κάθε τιμή στο διάστημα $[0, 1]$, ο χρόνος πραγματοποίησης ή χρόνος άφιξης μεταξύ διαδοχικών γεγονότων δίνεται από

$$\tau = -\frac{\ln(1-u)}{r} \quad (4.18)$$

όπου u είναι ένας τυχαίος αριθμός με ομοιόμορφη κατανομή στο διάστημα $[0, 1]$.

Πραγματοποιώντας διαδοχικά γεγονότα και παράγοντας αντίστοιχους χρόνους άφιξης σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση [64] μπορεί κανείς να προσομοιώσει την χρονική εξέλιξη του συστήματος σε πραγματικό χρόνο. Η μεθοδολογία αυτή αποτελεί τη βάση των αλγορίθμων kinetic Monte Carlo (kMC).

Κεφάλαιο 5

Μοντελοποίηση

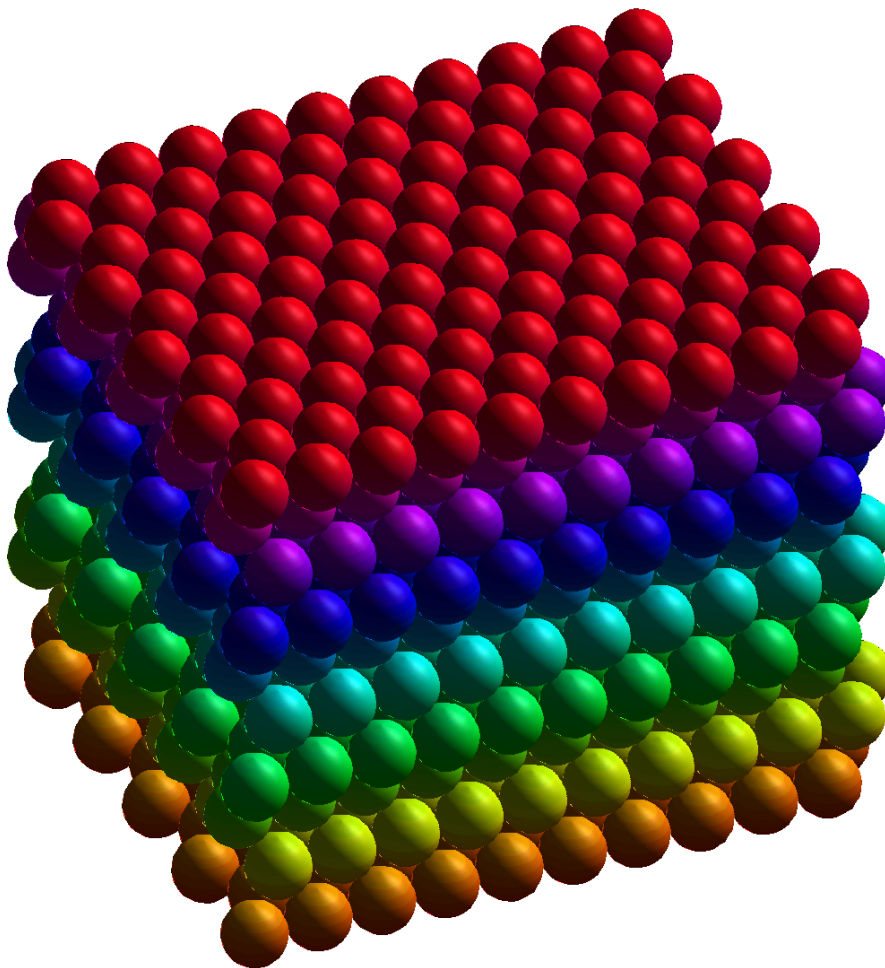
Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι βασικές αρχές στις οποίες βασίστηκε η μοντελοποίηση του συστήματος φυσικής απόθεσης χαλκού σε υπόστρωμα πυριτίου. Αρχικά αναλύεται το μοντέλο πλέγματος που χρησιμοποιήθηκε για την μοντελοποίηση της επιφάνειας απόθεσης, ενώ στη συνέχεια καταγράφονται τα θεμελιώδη γεγονότα που συμπεριλήφθησαν στις προσομοιώσεις. Το κεφάλαιο κλείνει με την περιγραφή του ενεργειακού δυναμικού αλληλεπίδρασης που ενσωματώθηκε στο μοντέλο μας.

5.1 Μοντέλο πλέγματος

Για την περιγραφή της επιφάνειας απόθεσης χρησιμοποιείται ένα προσεγγιστικό μοντέλο πλέγματος (lattice) [73]. Σύμφωνα με αυτό ορίζονται συγκεκριμένες επιτρεπτές θέσεις, τις οποίες μπορούν να καταλαμβάνουν τα άτομα και οι οποίες σε κάθε στρώμα (layer) σχηματίζουν ένα εξαγωνικό πλέγμα. Κάθε τέτοια θέση μπορεί να περιγραφεί από ένα διάνυσμα s . Οι τρεις συνιστώσες του διανύσματος αυτού περιέχουν τις συντεταγμένες του ως:

$$s_{i,1} = x_i, \quad s_{i,2} = y_i, \quad s_{i,3} = z_i, \quad i \in \mathcal{S} = \{1, 2, \dots, \mathcal{S}_L\} \quad (5.1)$$

όπου S είναι το σύνολο των δεικτών για όλες τις θέσεις στο πλέγμα και S_L ο συνολικός αριθμός των θέσεων. Για το σύστημα του χαλκού που μελετήθηκε η παράμετρος πλέγματος (lattice constant) [74] λήφθηκε από τη βιβλιογραφία και ισούται με $a = 3.615 \text{ \AA}$. Η προσθήκη πλεγμάτων καθ' ύψος έγινε ώστε οι θέσεις να σχηματίζουν ένα πλέγμα εδροκεντρωμένου κυβικού FCC (111), που αντιστοιχεί στην σταθερή κρυσταλλική δομή του στοιχειακού χαλκού όπως φαίνεται στο σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Πλέγμα χαλκού κρυσταλλικής δομής FCC (111).

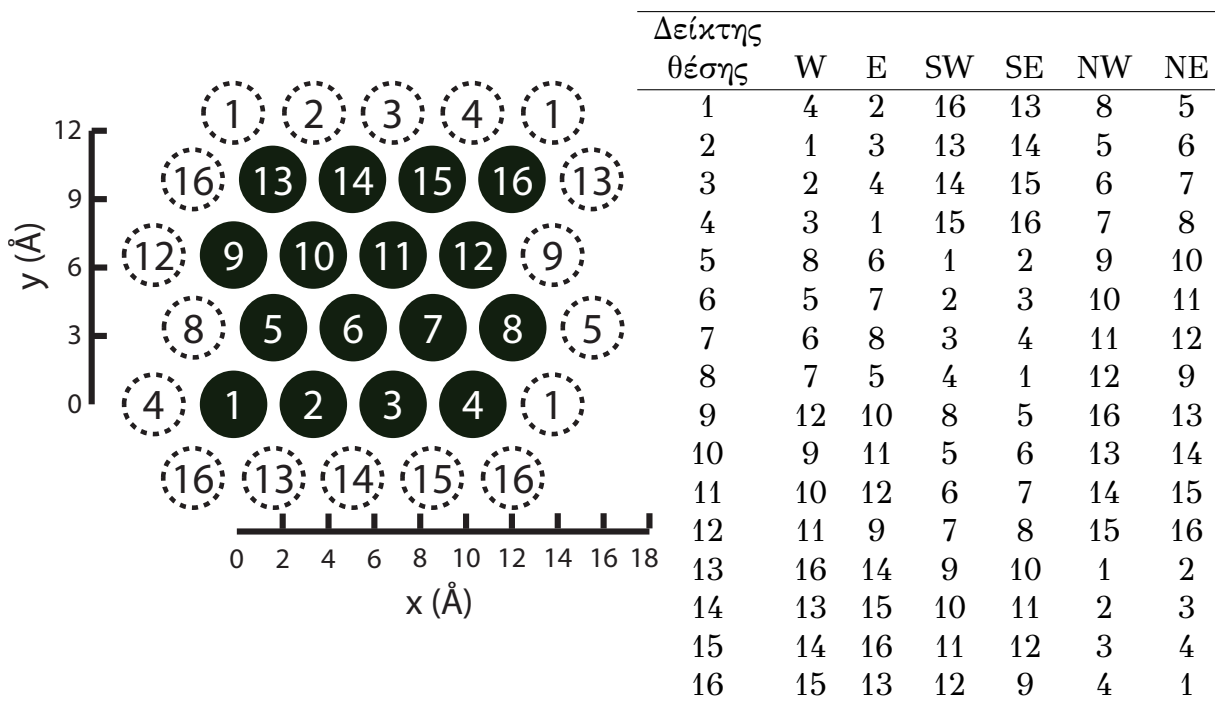
Οι μοριακές προσομοιώσεις πραγματοποιούνται σε έναν συγκεκριμένο χώρο που χαρακτηρίζεται ως πρωταρχικό κελί (unit cell). Επειδή κατά την προσομοίωση μπορούμε να συμπεριλάβουμε μόνο ένα μικρό κομμάτι του πραγματικού συστήματος, εισήχθησαν οι περιοδικές οριακές συνθήκες. Σύμφωνα με αυτές, εάν ένα σωματίδιο που βρίσκεται μέσα στο πρωταρχικό κελί εξέλθει από κάποιο όριό του, τότε αυτό

εισάγεται πάλι πίσω από την απέναντι πλευρά.

Το πλέγμα που κατασκευάστηκε στη δική μας περίπτωση έχει περιοδικότητα κατά τους άξονες x - y και το πρώτο στρώμα βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια του δισκίου απόθεσης. Κάθε θέση περιβάλλεται από 12 γειτονικές, καθώς ο αριθμός σύνταξης (coordination number) της δομής FCC είναι 12. Από τις γειτονικές αυτές θέσεις, 6 βρίσκονται στο ίδιο στρώμα, 3 στο ανώτερο και 3 στο κατώτερο. Κάθε θέση i πλέον καθορίζεται πλήρως από το διάνυσμα συντεταγμένων και τη λίστα των γειτόνων του, \mathbf{n}^i , η οποία αποθηκεύεται σε έναν πίνακα \mathbf{N} μεγέθους $S_L \times 12$. Οι γειτονικές θέσεις στο ίδιο στρώμα χαρακτηρίζονται ως δυτική (W), ανατολική (E), νοτιοδυτική (SW), νοτιοανατολική (SE), βορειοδυτική (NW) και βορειοανατολική (NE) ανάλογα με τη σχετική θέση που έχουν από την αντίστοιχη θέση υπό εξέταση. Οι γείτονες στο κατώτερο και στο ανώτερο στρώμα χαρακτηρίζονται με τον ίδιο τρόπο. Στο σχήμα 5.2 δίνεται ένα παράδειγμα ενός στρώματος του συνολικού πλέγματος, καθώς και ο πίνακας με τη λίστα των γειτόνων των θέσεων που βρίσκονται στο ίδιο στρώμα. Για ευκολία παρουσίασης δεν περιλαμβάνονται οι γείτονες σε διαφορετικά στρώματα.

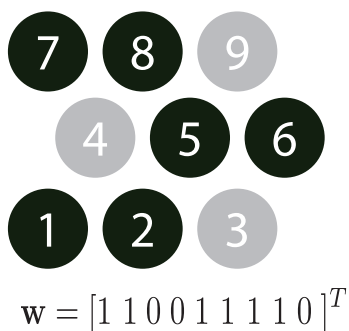
Με δεδομένες πλέον τις πιθανές θέσεις των ατόμων, μπορούμε να εισάγουμε ένα δυαδικό διάνυσμα \mathbf{w} που περιέχει όλες τις πληροφορίες που απαιτούνται για την περιγραφή της κατάστασης w του συστήματος. Εφόσον κάθε θέση μπορεί να είναι είτε κενή είτε κατειλημμένη από ένα άτομο, η κατάστασή της μπορεί να περιγραφεί από μία δυαδική μεταβλητή ίση με 0 ή 1 αντίστοιχα. Επομένως, η κατάσταση του συστήματος δίνεται από ένα διάνυσμα κατάστασης $\mathbf{w} \in W$ διάστασης S_L , όπου W είναι ο διακριτός χώρος κατάστασης του συστήματος. Κάθε στοιχείο του διανύσματος κατάστασης \mathbf{w} περιέχει τη δυαδική τιμή 0 ή 1 ανάλογα με την κατάληψη ή μη της αντίστοιχης θέσης, ορίζοντας έτσι όλες τις κενές και κατειλημμένες θέσεις στο πλέγμα ως εξής

$$\mathbf{w} \in \{0, 1\}^{S_L} = W. \quad (5.2)$$



Σχήμα 5.2: Σχηματική απεικόνιση ενός περιοδικού κατά τους x-y άξονες, εξαγωνικού πλέγματος. Οι διακεκομμένες θέσεις αντιστοιχούν στα περιοδικά είδωλα των αντίστοιχων θέσεων στις πλευρές του πλέγματος. Ο πίνακας στα δεξιά περιλαμβάνει τους γείτονες κάθε θέσης. Για παράδειγμα, η θέση 12 γειτνιάζει με τις θέσεις 11, 7, 8, 15, 16, καθώς και την 9 λόγω της περιοδικότητας.

Στην περίπτωση μας λοιπόν, η κατάσταση του συστήματος είναι διακριτή με 2^{S_L} στοιχεία. Στο σχήμα 5.3 δίνεται ένα παράδειγμα της κατάστασης ενός συστήματος με 9 θέσεις στο πλέγμα, εκ των οποίων οι 6 είναι κατειλημμένες από άτομα και 3 κενές. Στο σχήμα φαίνεται επίσης το αντίστοιχο διάνυσμα κατάστασης.



Σχήμα 5.3: Παράδειγμα κατάστασης ενός απλού συστήματος.

5.2 Θεμελιώδη γεγονότα

Η εξέλιξη του συστήματος στο χρόνο προσομοιώνεται από μία αλυσίδα θεμελιωδών γεγονότων που οδηγούν το σύστημα από μία αρχική σε μία τελική κατάσταση. Ο αποτελεσματικός προσδιορισμός τους και η κατάλληλη ενσωμάτωσή τους στο μοντέλο αποτελούν απαραίτητες προϋποθέσεις για επιτυχημένες προσομοιώσεις. Στις δικές μας προσομοιώσεις τα θεμελιώδη γεγονότα που λάβαμε υπόψη μας είναι τα εξής:

- Προσρόφηση ατόμου από την αέρια φάση στην επιφάνεια του υμενίου
- Εκρόφηση ατόμου από την επιφάνεια προς την αέρια φάση
- Διάχυση στο ίδιο στρώμα (intra-layer diffusion)
- Διάχυση σε κατώτερο στρώμα (inter-layer diffusion)

και συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Θεμελιώδες γεγονός	Περιγραφή
$*_{(s)} \xrightarrow{k_{ads}} A_{(s)}$	Προσρόφηση
$A_{(s)} \xrightarrow{k_{des}} *_{(s)}$	Εκρόφηση
$A_{(s)} + *_{(n)} \xrightarrow{k_D} *_{(s)} + A_n$	Ενδοστρωματική διάχυση
$A_{(s)} + *_{(nn)} \xrightarrow{k_{D'}} *_{(s)} + A_{nn}$	Διαστρωματική διάχυση

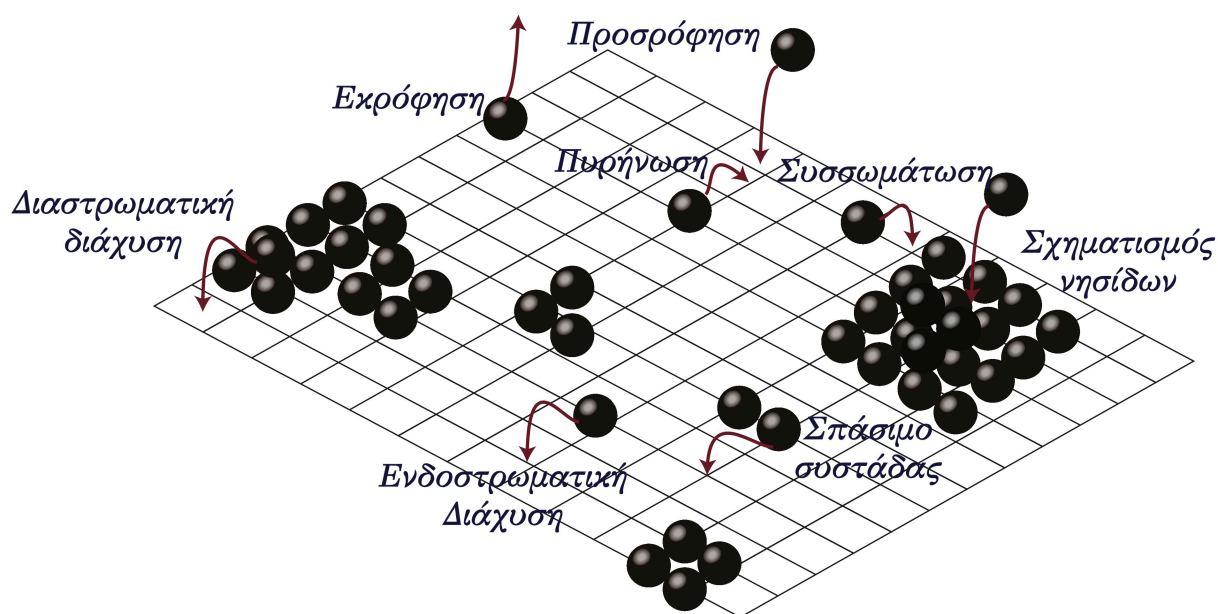
Πίνακας 5.1: Θεμελιώδη γεγονότα που περιλαμβάνονται στο μοντέλο. Οι δείκτες (s) , (n) και (nn) υποδηλώνουν μία θέση, μία γειτονική θέση στο ίδιο στρώμα και μία γειτονική θέση σε διαφορετικό στρώμα.

Τα σύμβολα k_{ads} , k_{des} , k_D , $k_{D'}$ υποδηλώνουν τις κινητικές σταθερές (ρυθμούς) της προσρόφησης, εκρόφησης, ενδοστρωματικής και διαστρωματικής διάχυσης αντίστοιχα.

Κατά την προσρόφηση ενός ατόμου, αυτό διαχέεται από την αέρια φάση και αποτίθεται στην επιφάνεια επάνω από 3 άτομα του κατώτερου στρώματος στην κατάλληλη FCC θέση. Η απόθεση μόνο κατά τη διεύθυνση z καθιστά την απόθεση διδιάστατη (2D deposition), ενώ το πλέγμα είναι τρισδιάστατο. Τα άτομα που

αποτίθενται μπορούν αντίστοιχα να εκροφηθούν από την επιφάνεια προς τον κύριο όγκο του αερίου. Τα άτομα που βρίσκονται ελεύθερα πάνω στην επιφάνεια μπορούν στη συνέχεια να μεταβαίνουν από τη θέση απόθεσης σε γειτονικές ελεύθερες θέσεις στο ίδιο στρώμα, φαινόμενο που χαρακτηρίζεται ως ενδοστρωματική διάχυση. Τέλος, άτομα μπορούν να μεταπηδούν σε διαφορετικά στρώματα με πιο πολύπλοκους μηχανισμούς, φαινόμενο που χαρακτηρίζεται ως διαστρωματική διάχυση. Γεγονότα όπως ο σχηματισμός διμερών (dimers) ή μεγαλύτερων συμπλεγμάτων (clusters) ατόμων, μπορεί να θεωρηθούν οριακές περιπτώσεις των τεσσάρων θεμελιωδών γεγονότων και για το λόγο αυτό δεν αναλύθηκαν ξεχωριστά.

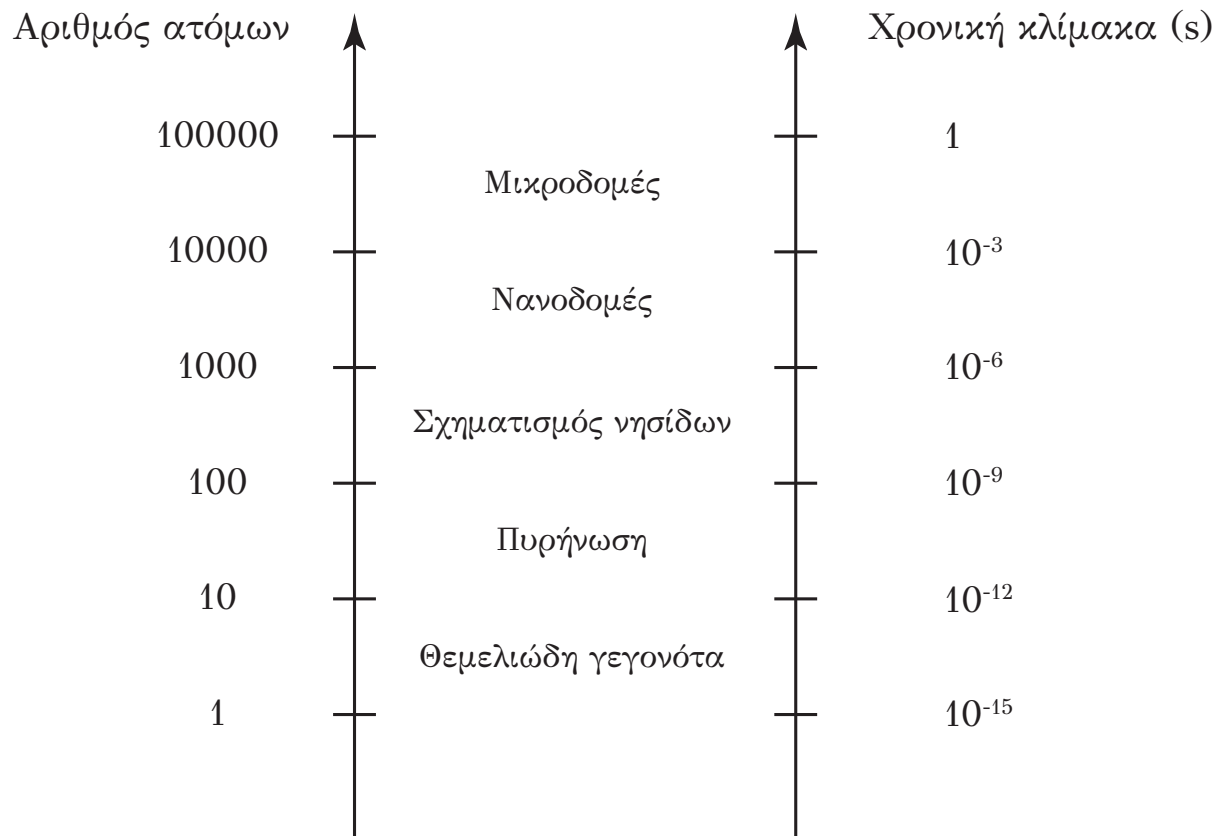
Τα θεμελιώδη αυτά γεγονότα, καθώς και οι κύριοι μηχανισμοί ανάπτυξης του υμενίου που συζητήθηκαν νωρίτερα (2.1) απεικονίζονται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Θεμελιώδη γεγονότα και μηχανισμοί ανάπτυξης υμενίου.

Τα θεμελιώδη γεγονότα πραγματοποιούνται όπως αναφέραμε σε μοριακό επίπεδο ή αλλιώς στη νανοκλίμακα. Η ακολουθία των γεγονότων αυτών όμως σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών του παραγόμενου υμενίου. Επομένως υπάρχει μία ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των γεγονότων που πραγματοποιούνται στη νανοκλίμακα και των

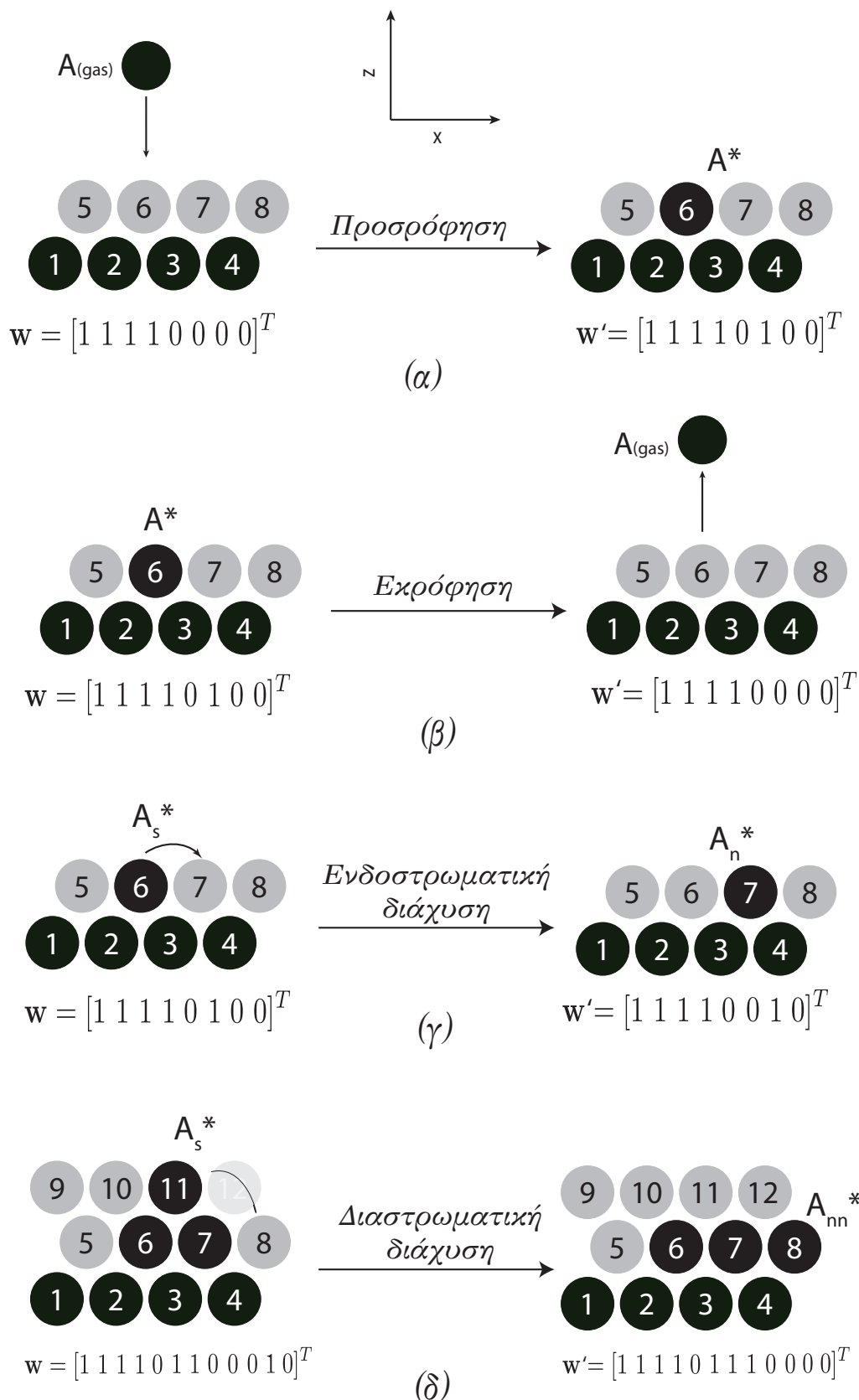
ιδιοτήτων του προϊόντος στην μακροκλίμακα. Η εικόνα 5.5 απεικονίζει σχηματικά την αλληλεπίδραση αυτή.



Σχήμα 5.5: Χρονικές κλίμακες μηχανισμών ανάπτυξης υμενίου.

Όπως αναφέρθηκε, κάθε θεμελιώδες γεγονός αποτελεί μία μετάβαση του συστήματος από μία αρχική κατάσταση w σε μία τελική κατάσταση w' που περιγράφονται από τα αντίστοιχα διανύσματα κατάστασης. Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται τα 4 θεμελιώδη γεγονότα μαζί με την αντίστοιχη ενημέρωση του διανύσματος κατάστασης w .

Μετά τον προσδιορισμό των θεμελιωδών γεγονότων είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των ρυθμών με τον οποίο αυτά πραγματοποιούνται. Ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται με βάση στοιχεία που προέρχονται από την ενεργειακή ανάλυση του συστήματος όπως θα δούμε στη συνέχεια.



Σχήμα 5.6: Παραδείγματα των μεταβάσεων που πραγματοποιούνται στα 4 θεμελιώδη γεγονότα, (α) προσρόφηση, (β) εκρόφηση, (γ) ενδοστρωματική διάχυση, (δ) διαστρωματική διάχυση. Στην εικόνα φαίνονται τα αντίστοιχα διανύσματα κατάστασης w πριν και μετά τη μετάβαση.

5.3 Ενεργειακό μοντέλο

Για την αντιπροσωπευτική περιγραφή του συστήματος είναι απαραίτητη η γνώση της ενέργειάς του κάθε χρονική στιγμή. Ο υπολογισμός της με μεθόδους κβαντομηχανικής (*ab-initio*) βασίζεται στην επίλυση της εξίσωσης Schrödinger και είναι μία πολύ χρονοβόρα και υπολογιστικά επίπονη διαδικασία. Η μέθοδος Density Functional Theory (DFT) [75] αποτελεί την πιο διαδεδομένη μεθοδολογία αυτής της κατηγορίας, αλλά λόγω του πολύ μεγάλου υπολογιστικού χρόνου που απαιτεί χρησιμοποιήθηκε στο πρόβλημά μας μόνο για επιβεβαίωση των υπολοίπων υπολογισμών και δεν αναλύεται περαιτέρω. Εναλλακτικά, για τον υπολογισμό των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν εμπειρικά δυναμικά όπως αυτό που περιγράφεται στη συνέχεια.

5.3.1 Μοντέλο ενσωματωμένου ατόμου

Το ενεργειακό μοντέλο που εφαρμόστηκε στο δικό μας σύστημα είναι το προσεγγιστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης Embedded Atom Model (EAM) [76]. Το δυναμικό αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για την ενεργειακή περιγραφή μετάλλων, κραμάτων και ακαθαρσιών πάνω σε αυτά. Η βασική ιδέα του μοντέλου είναι ότι η συνολική ενέργεια μπορεί να υπολογισθεί θεωρώντας μία αρχική διάταξη του συστήματος και ενσωματώνοντας σταδιακά σε αυτή άτομα μέχρι την τελική επιθυμητή διάταξη. Υπολογίζοντας ταυτόχρονα την αύξηση ή μείωση της ενέργειας λόγω της εκάστοτε ενσωμάτωσης στο τέλος οδηγούμαστε στον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (5.3)$$

όπου F_i είναι η συνάρτηση ενέργειας ενσωμάτωσης, $\rho_{h,i}$ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πλέγματος χωρίς την παρουσία του ατόμου i , ϕ_{ij} είναι η συνάρτηση δυναμικού

ζεύγους ατόμων και R_{ij} η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j . Θεωρώντας ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μπορεί να προσεγγιστεί από ένα άθροισμα των τοπικών πυκνοτήτων (ρ^α) των ατόμων, αυτή μπορεί να υπολογιστεί ως

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^\alpha (R_{ij}) \quad (5.4)$$

όπου ρ_j^α είναι η συνεισφορά του ατόμου j στη συνολική πυκνότητα, ενώ $\rho_{h,i}$ η συνολική ηλεκτρονιακή πυκνότητα του πλέγματος στη θέση του ατόμου i . Με βάση αυτή την προσέγγιση, η συνολική ενέργεια που δίνεται από τη σχέση 5.3 είναι μία απλή συνάρτηση της θέσης των ατόμων.

Οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες που απαιτούνται στο μοντέλο υπολογίζονται με βάση τη μέθοδο Hartree-Fock [77, 78]. Τέλος, προσεγγιστικές τιμές για τις συναρτήσεις $F(\rho)$ και $\phi(r)$ υπολογίζονται με βάση μεθόδους πρωταρχικών νόμων (first principles) και βρίσκονται συνήθως σε πινακοποιημένη μορφή.

5.3.2 Μοντέλο Ising

Παρ'όλα αυτά, ακόμα και ο υπολογισμός της ενέργειας μέσω του δυναμικού EAM σε κάθε βήμα της προσομοίωσης είναι μία υπολογιστικά κοστοβόρα διαδικασία. Για επιτάχυνση της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε μία προσέγγιση η οποία αντιστοιχίζει το σύστημά μας σε ένα απλούστερο, το λεγόμενο μοντέλο Ising [79]. Το μοντέλο Ising αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση μεταβάσεων φάσης μαγνητικών συστημάτων. Παρ'όλα αυτά το ίδιο μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξίσου αποτελεσματικά για τον υπολογισμό της ενέργειας και πλεγμάτων μεταλλικών συστημάτων.

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η Χαμιλτονιανή, δηλαδή η ενέργεια του συστήματος προσεγγίζεται ως εξής:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} w_i w_j - h \sum_i w_i \quad (5.5)$$

όπου w_i είναι η τιμή του στοιχείου i του διανύσματος κατάστασης \mathbf{w} , J_{ij} μία παράμετρος που εκφράζει την αλληλεπίδραση μεταξύ 2 γειτονικών ατόμων και h μία παράμετρος που εκφράζει την ενεργειακή συμβολή κάθε ατόμου που βρίσκεται στο πλέγμα [80]. Ο δείκτης $\langle i, j \rangle$ δείχνει ότι τα άτομα i και j είναι γειτονικά.

Σύμφωνα με την εξίσωση 5.5 για τον υπολογισμό της ενέργειας λαμβάνουμε υπόψη μόνο όρους μέχρι και τους πρώτους γείτονες κάθε ατόμου. Όμως, το μοντέλο θα μπορούσε να επεκταθεί συμπεριλαμβάνοντας και όρους αλληλεπίδρασης μεγαλύτερου εύρους (δευτεροί ή τρίτοι πλησιέστεροι γείτονες κάθε ατόμου), κάτι όμως που θα περιέπλεκε αρκετά τους υπολογισμούς, ενώ όπως αποδείχθηκε δεν θα προσέφερε αρκετά μεγαλύτερη ακρίβεια, καθώς η συμβολή της ενέργειας των δευτερων πλησιέστερων γειτόνων στη συνολική ενέργεια μετρήθηκε μικρότερη του 10%. Για την τελική εφαρμογή του μοντέλου Ising, αυτό παραμετροποιήθηκε με βάση τα δεδομένα του δυναμικού EAM για το σύστημά μας.

Κεφάλαιο 6

Προσομοίωση

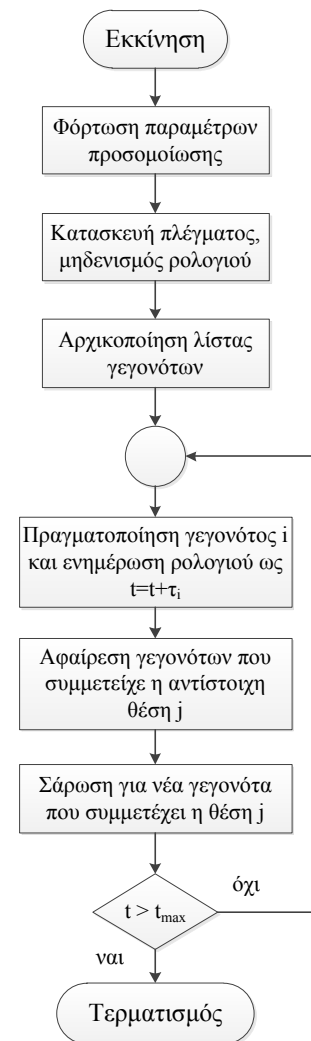
Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύσσεται ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και διάφορες τεχνικές πληροφορίες. Επίσης, γίνεται μία εισαγωγή στις μεθόδους παράλληλης επεξεργασίας προσομοιώσεων kinetic Monte Carlo, παρουσιάζεται ο παράλληλος αλγόριθμος που εφαρμόστηκε και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή την παραλληλοποίηση αναφορικά με τον υπολογιστικό χρόνο και τις απαιτήσεις μνήμης.

6.1 Αλγόριθμος και τεχνικές πληροφορίες

Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιήθηκε κατά την προσομοίωση ανήκει στην κατηγορία kinetic Monte Carlo και ονομάζεται μέθοδος πρώτης αντίδρασης (First Reaction Method) [66]. Η κωδικοποίησή του έγινε εξ'ολοκλήρου σε γλώσσα C, η επεξεργασία αποτελεσμάτων σε MATLAB, ενώ τα σχήματα στο πρόγραμμα επεξεργασίας διανυσματικών γραφικών ADOBE ILLUSTRATOR. Ο αλγόριθμος συνοψίζεται στο σχήμα 6.1 μαζί με ένα ψευδοκώδικα που περιγράφει τα βήματα που ακολουθούνται.

Το μέγεθος του πλέγματος, αλλά και ο μεγάλος αριθμός πιθανών γεγονότων καθιστούν την ενημέρωση της λίστας γεγονότων ως την πιο υπολογιστικά χρονοβόρα διαδικασία. Επομένως, απαιτείται ένας αποδοτικός τρόπος εντοπισμού των επιθυμητών γεγονότων σε κάθε βήμα του αλγορίθμου. Για το σκοπό αυτό εισάγεται

- 1: **Εκκίνηση**
- 2: Φόρτωση παραμέτρων προσομοίωσης
- 3: Κατασκευή και αρχικοποίηση πλέγματος
- 4: Μηδενισμός ρολογιού προσομοίωσης, $t = 0$
- 5: Αρχικοποίηση λίστας γεγονότων μετά από σάρωση όλου του πλέγματος; για κάθε γεγονός παράγεται ένας τυχαίος χρόνος άφιξης σύμφωνα με 4.18
- 6: **Όσο** $t < t_{max}$ **επανάλαβε**
- 7: Εύρεση γεγονότος i με το μικρότερο χρόνο άφιξης
- 8: Πραγματοποίηση γεγονότος i
- 9: Ενημέρωση ρολογιού ως $t = t + \tau_i$
- 10: Ενημέρωση λίστας γεγονότων με αφαίρεση αυτών όπου συμμετείχε η θέση v_i
- 11: Σάρωση πλέγματος και προσθήκη νέων γεγονότων όπου συμμετέχει η καταληφθείσα θέση; για κάθε γεγονός παράγεται ένας τυχαίος χρόνος άφιξης
- 12: **Έξοδος**
- 13: Εκτύπωση αποτελεσμάτων και αποθήκευση προσομοίωσης
- 14: **Τερματισμός**



Σχήμα 6.1: Ψευδοκώδικας και αλγόριθμος της προσομοίωσης.

μία διαδικασία αντιστοίχισης (mapping), η οποία αντιστοιχίζει στο κάθε γεγονός τη θέση, η οποία θα καλυφθεί μετά την ολοκλήρωσή του (θέση προορισμού). Ορίζεται ένα διάνυσμα v , το i στοιχείο του οποίου περιέχει το δείκτη της θέσης, η οποία θα καταληφθεί μετά την ολοκλήρωση του γεγονότος i . Επίσης, για γεγονότα διάχυσης ορίζεται ένα διάνυσμα γ , το i στοιχείο του οποίου περιέχει το δείκτη της θέσης, η οποία θα ελευθερωθεί με την ολοκλήρωση του εκάστοτε γεγονότος (θέση

αφετηρίας). Πιο συγκεκριμένα

$$v_i = j, \quad i \in \{1, 2, \dots, S_E\}, j \in \{1, 2, \dots, S_L\} \quad (6.1)$$

$$\gamma_i = k, \quad i \in \{1, 2, \dots, S_E\}, k \in \{1, 2, \dots, S_L\} \quad (6.2)$$

όπου S_E ο αριθμός των πιθανών γεγονότων σε κάθε βήμα της προσομοίωσης και S_L ο αριθμός των θέσεων στο πλέγμα.

Τέλος, εισάγουμε και μία αντίστροφη αντιστοίχιση (inverse mapping) ω , η οποία σε κάθε θέση j του πλέγματος, αντιστοιχίζει ένα διάνυσμα η αυθαίρετου μεγέθους, το οποίο περιέχει τους δείκτες των γεγονότων στο διάνυσμα \mathbf{v} , τα οποία εάν πραγματοποιηθούν, θα έχουν ως αποτέλεσμα την κατάληψη της θέσης αυτής. Η χρήση αυτής της αντίστροφης αντιστοίχισης είναι απαραίτητη για την βελτίωση της υπολογιστικής απόδοσης του αλγόριθμου. Διαφορετικά, η αναζήτηση για φραγμένα γεγονότα και η ενημέρωση της λίστας θα απαιτούσε σάρωση ολόκληρου του πλέγματος με αποτέλεσμα μεγάλο αριθμό υπολογισμών. Αντίθετα, χρησιμοποιώντας την αντιστοίχιση αυτή, η αναζήτηση περιορίζεται μόνο στην περιοχή θέσεων που επηρεάζονται από τα αντίστοιχα γεγονότα με αποτέλεσμα σημαντικά μικρότερο υπολογιστικό κόστος. Η αντιστοίχιση αυτή παρατίθεται στη συνέχεια.

$$\omega_j = \eta, \quad j \in \{1, 2, \dots, S_L\} \quad (6.3)$$

Όπως αναφέρθηκε, το σύνολο των δυνατών γεγονότων σε κάθε βήμα της προσομοίωσης αποθηκεύεται σε μία λίστα. Κάθε στοιχείο αυτής της λίστας περιλαμβάνει τις απαραίτητες πληροφορίες για το κάθε γεγονός και αποθηκεύεται υπό τη μορφή STRUCTURE της γλώσσας C και περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες:

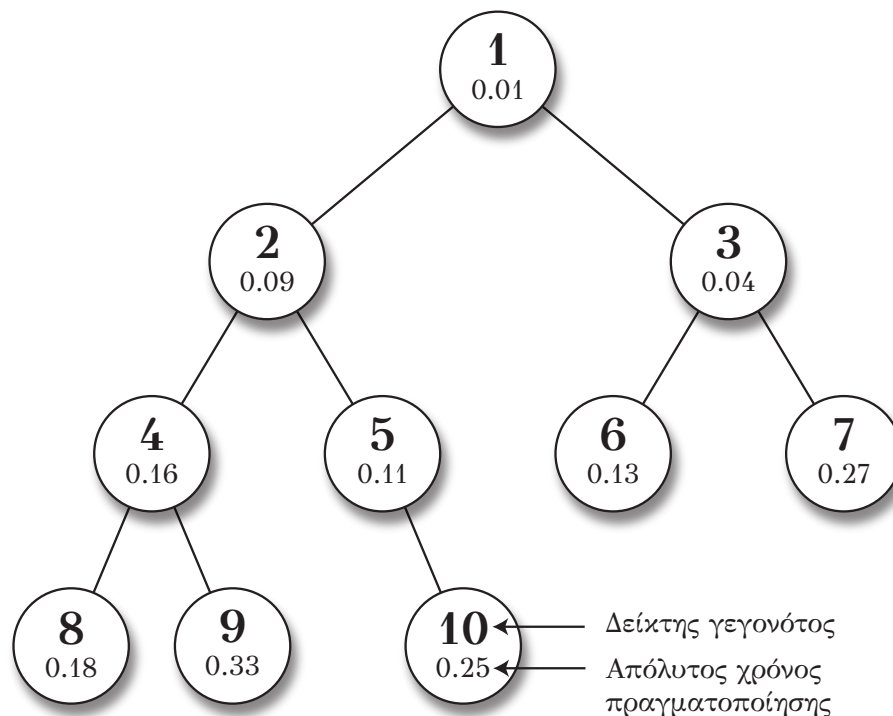
- Τύπος γεγονός
- Θέση προς κατάληψη (θέση προορισμού)
- Θέση προς ελευθέρωση (θέση αφετηρίας σε περίπτωση διάχυσης)

- Χρόνος άφιξης τ_i

Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, η λίστα γεγονότων απαιτεί μεγάλο χώρο αποθήκευσης και ευελιξία ενημέρωσης. Για το σκοπό αυτό επελέγη μία δομή δεδομένων που ονομάζεται δυαδικός σωρός (binary heap) [81]. Η δομή αυτή αποτελεί στην πραγματικότητα ένα δυαδικό δέντρο (binary tree) με τις εξής δύο ιδιότητες:

- Την ιδιότητα της μορφής: το δέντρο αυτό είναι ένα ολοκληρωμένο δυαδικό δέντρο, δηλαδή όλα τα επίπεδά του (χωρίς ενδεχομένως το τελευταίο) είναι πλήρη.
- Την ιδιότητα του σωρού: η τιμή κάθε κόμβου είναι μικρότερη ή ίση με τις τιμές των δύο θυγατρικών κόμβων σύμφωνα με έναν τρόπο σύγκρισης που έχει οριστεί για τη συγκεκριμένη δομή.

Ένα παράδειγμα μία τέτοιας δομής παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα 6.2.



Σχήμα 6.2: Παράδειγμα δομής δυαδικού σωρού, στο οποίο φαίνονται οι δείκτες των γεγονότων μαζί με τους αντίστοιχους χρόνους άφιξης.

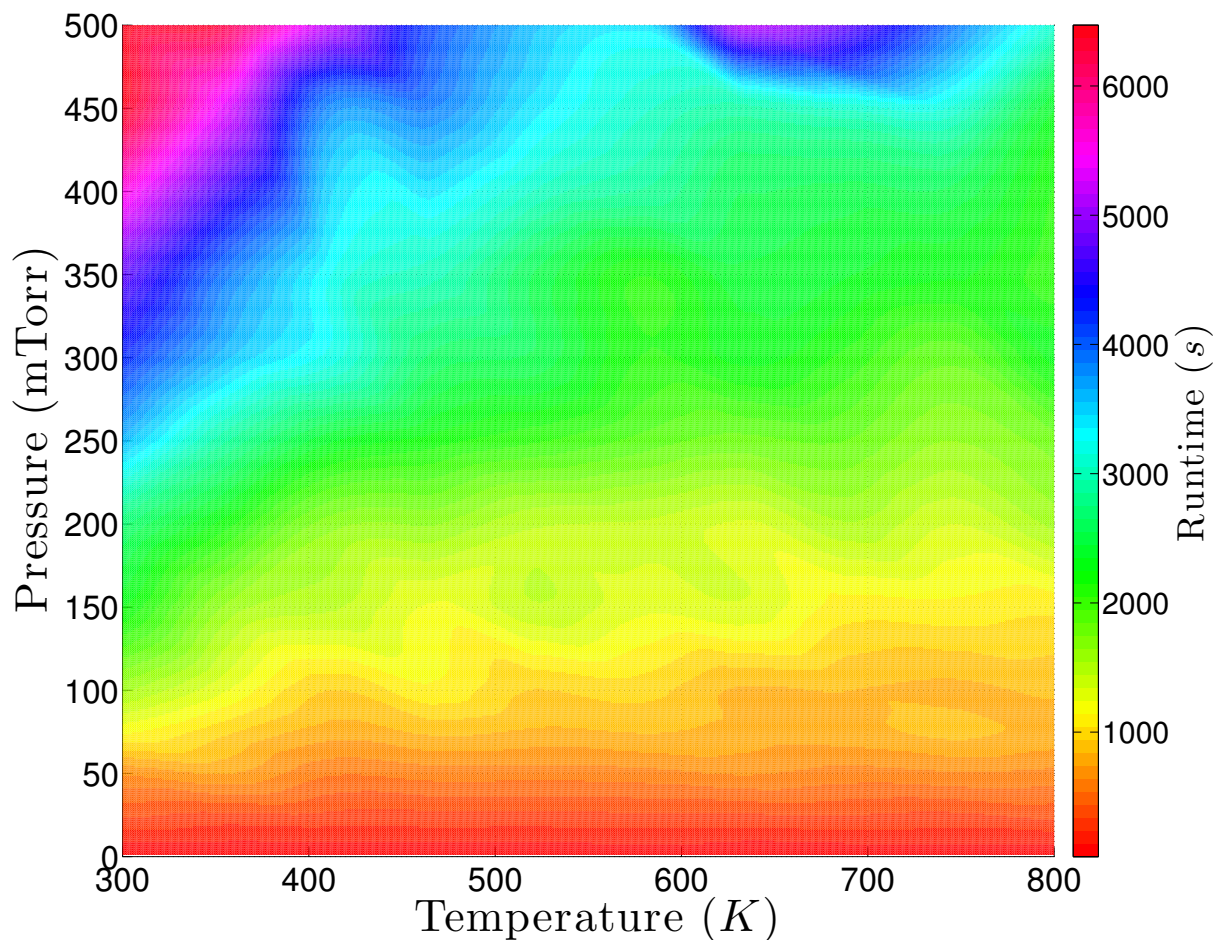
Στη δομή δυαδικού σωρού, το γεγονός με το μικρότερο χρόνο άφιξης βρίσκεται πάντοτε στην κορυφή του δέντρου, επομένως η εύρεσή του γίνεται σε σταθερό χρόνο. Η προσθήκη και η αφαίρεση γεγονότων (κόμβων) στο δέντρο πραγματοποιείται αρχικά ώστε αυτό να ικανοποιεί την ιδιότητα της μορφής, προσθέτοντας ή αφαιρώντας από το τέλος. Στη συνέχεια η ιδιότητα του σωρού αποκαθιστάται με συνεχείς εναλλαγές επάνω και κάτω στο δέντρο. Η υπολογιστική πολυπλοκότητα των βασικών λειτουργιών σε μία δομή δυαδικού σωρού παρατίθεται στον πίνακα 6.1 σε συμβολισμό κεφαλαίου O .

Λειτουργία	Μέση	Χείριστη
Κατασκευή σωρού	$O(n \log n)$	$O(n)$
Μέγιστο/ελάχιστο	$O(1)$	$O(1)$
Εισαγωγή κόμβου	$O(n)$	$O(n)$
Εξαγωγή κόμβου	$O(\log n)$	$O(\log n)$

Πίνακας 6.1: Υπολογιστική πολυπλοκότητα των λειτουργιών που πραγματοποιούνται σε δομή δυαδικού σωρού.

Ο υπολογιστικός χρόνος που απαιτείται για την εκτέλεση του αλγορίθμου αυξάνει γραμμικά με τον επιθυμητό χρόνο προσομοίωσης. Για το λόγο αυτό, μετρήθηκε ο υπολογιστικός πραγματικός χρόνος σε s που απαιτείται ανά ms χρόνου προσομοίωσης σε ένα πλέγμα με $200 \times 200 = 40\,000$ θέσεων ανά στρώμα. Αυτό το μέγεθος πλέγματος χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις προσομοιώσεις που έγιναν, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στο κεφάλαιο 7. Οι υπολογιστικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στη συστοιχία Legion [82] του University College London. Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναφορικά με το χρόνο εκτέλεσης για ένα εύρος θερμοκρασιών $T \in [300, 800] \text{ K}$ και πιέσεων $P_{Cu} \in [1, 500] \text{ mTorr}$.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο υπολογιστικός χρόνος που απαιτείται σε χαμηλές πιέσεις δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις με τη θερμοκρασία και είναι σχετικά μικρός. Αντίθετα, με αύξηση της πίεσης βλέπουμε απότομη αύξηση του υπολογιστικού φόρτου, γεγονός που ερμηνεύεται με την αύξηση του ρυθμού απόθεσης. Σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες, ο ρυθμός απόθεσης αυξάνεται σύμφωνα με τη σχέση 3.14 με αποτέλεσμα μεγαλύτερο αριθμό αποτιθέμενων ατόμων

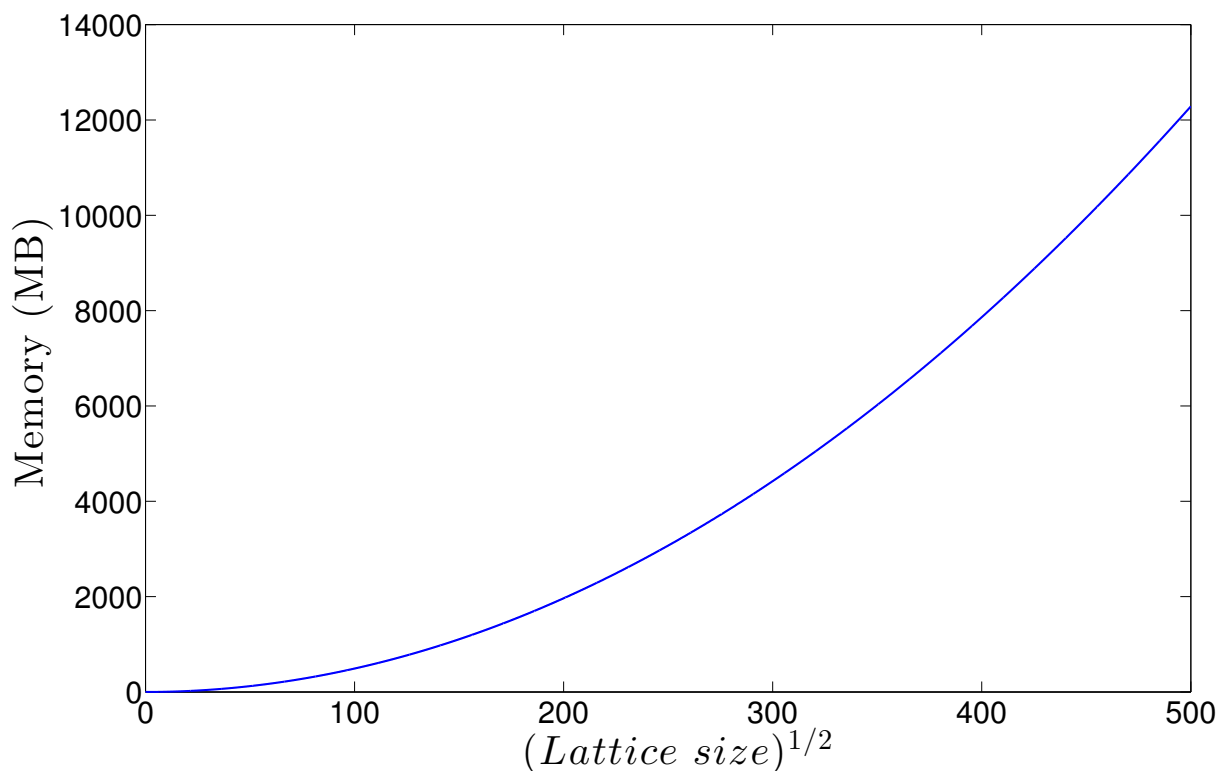


Σχήμα 6.3: Απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος ανά ms προσομοίωσης.

ανά μονάδα χρόνου. Το αποτέλεσμα κάθε γεγονότος απόθεσης είναι η προσθήκη αρκετών νέων γεγονότων διάχυσης και εκρόφησης στη λίστα γεγονότων, αλλά και η αφαίρεση αρκετών, φραγμένων πλέον, γεγονότων διάχυσης. Αυτή η συνεχής προσθαφαίρεση γεγονότων επιβαρύνει τους υπολογισμούς και αυξάνει το υπολογιστικό κόστος. Καθώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ο ρυθμός απόθεσης μειώνεται ελαφρώς, παρατηρούμε και αντίστοιχη μείωση του υπολογιστικού φορτίου στην προσομοίωση.

Τέλος, στο σχήμα 6.4 φαίνεται η απαιτούμενη μνήμη ανά ms προσομοίωσης σε σχέση με το μέγεθος του πλέγματος για μία τυπική τιμή θερμοκρασίας και πίεσης.

Όπως φαίνεται, η απαιτούμενη μνήμη αυξάνεται ραγδαία με την επέκταση του πλέγματος, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την υιοθέτηση νέων τεχνικών για την



Σχήμα 6.4: Απαιτούμενη μνήμη ανά ms προσομοίωσης συναρτήσει του μεγέθους του πλέγματος. Τα δεδομένα είναι για απόθεση σε πίεση $P_{Cu} = 50$ mTorr και θερμοκρασία $T = 500$ K.

προσομοίωση μεγαλύτερων συστημάτων. Οι τεχνικές αυτές θα συζητηθούν αναλυτικά στο επόμενο υποκεφάλαιο.

6.2 Παράλληλη επεξεργασία

Η επίλυση σε εύλογο χρόνο μεγάλων υπολογιστικών προβλημάτων που μελετώνται σε πολλούς επιστημονικούς τομείς απαιτεί πολλές φορές υπολογιστική ισχύ και μνήμη μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να διαθέσει ακόμα και ο ισχυρότερος σειριακός υπολογιστής. Η πραγματοποίηση προσομοιώσεων με μεγάλους χρόνους εκτέλεσης και μεγάλες απαιτήσεις μνήμης είναι δυνατή πλέον με τη χρήση μεθόδων παράλληλης επεξεργασίας, δηλαδή τη χρήση διατάξεων με περισσότερους του ενός επεξεργαστές. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι υπερυπολογιστές (supercomputers), αλλά και οι συστοιχίες υπολογιστών (clusters) και μπορούν να περιλαμβάνουν από

μερικές δεκάδες έως και χιλιάδες μονάδες επεξεργασίας (processing units). Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η εφαρμογή μεθόδων παράλληλης επεξεργασίας σε προσομοιώσεις kinetic Monte Carlo, καθώς και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν αναφορικά με την παράλληλη απόδοση του αλγορίθμου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

6.2.1 Παράλληλοι αλγόριθμοι kMC

Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.3, όσο προσεγγίζουμε μεγαλύτερες πιέσεις ο απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος αυξάνεται απότομα. Επίσης, λόγω του μεγάλου αριθμού γεγονότων, αλλά και της πολυπλοκότητας του πλέγματος, η μνήμη που απαιτείται στις περισσότερες προσομοιώσεις περιορίζει το μέγεθος του συστήματος που μπορεί να αναπαρασταθεί. Ένας τρόπος για την επιτάχυνση της εκτέλεσης, αλλά και την προσομοίωση μεγαλύτερων πλεγμάτων είναι η χρήση τεχνικών παράλληλης επεξεργασίας.

Οι αλγόριθμοι kinetic Monte Carlo (kMC) είναι από τη φύση τους σειριακοί, καθώς σε κάθε επαναληπτικό βήμα μπορεί να εκτελείται ένα μόνο γεγονός ανεξάρτητα από το μέγεθος του πλέγματος που προσομοιώνεται. Παρ' όλα αυτά, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την κατασκευή παράλληλων αλγορίθμων kMC. Οι παράλληλοι αλγόριθμοι που συναντώνται στη βιβλιογραφία χωρίζονται στις εξής τρεις κατηγορίες:

- Συντηρητικοί ασύγχρονοι αλγόριθμοι (rigorous, synchronous) [83–85]
- Σύγχρονοι αλγόριθμοι χαλάρωσης (synchronous, relaxation) [86–88]
- Προσεγγιστικοί αλγόριθμοι (semi-rigorous) [89, 90]

Σε όλες τις περιπτώσεις, η παραλληλοποίηση βασίζεται στο χωρισμό του χωρίου σε μικρότερα υποχωρία και στην κατανομή των υποχωρίων αυτών σε αντίστοιχες μονάδες επεξεργασίας. Δυστυχώς όμως, η ύπαρξη ενός κοινού ρολογιού στον αλγόριθμο kMC δεν επιτρέπει στις μονάδες αυτές να λειτουργούν ανεξάρτητα. Η

πρακτική που ακολουθείται συνήθως είναι η ανεξάρτητη λειτουργία τους για κάποιο μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ο συγχρονισμός τους. Επειδή ο συγχρονισμός στις περισσότερες περιπτώσεις γίνεται πολύ συχνά, η παράλληλη απόδοση των αλγορίθμων αυτών εξαρτάται έντονα από την ταχύτητα και το εύρος (bandwidth) του δικτύου επικοινωνίας.

Κατά την κατασκευή ενός παράλληλου αλγορίθμου kMC, όπως και σε κάθε αλγόριθμο διακριτών γεγονότων, ο χρονικός ορίζοντας των υποχωρίων μπορεί να προχωράει ανομοιογενώς με αποτέλεσμα μονάδες επεξεργασίας με λίγη "δουλειά" να περιμένουν άεργες περιμένοντας άλλες μονάδες με περισσότερη. Στους ασύγχρονους αλγορίθμους, το εμπόδιο αυτό λύνεται με την εφαρμογή υβριδικών μεθόδων kMC-Metropolis Monte Carlo. Στους αλγορίθμους αυτούς, τα υποχωρία χωρίζονται σε επιμέρους περιοχές, τη συνοριακή και την εσωτερική περιοχή. Γεγονότα πραγματοποιούνται τυχαία σε θέσεις του υποχωρίου. Εάν οι θέσεις αυτές ανήκουν στην εσωτερική περιοχή, αυτά πραγματοποιούνται σύμφωνα με μία προσομοίωση Metropolis Monte Carlo (MMC) [63], ενώ εάν αυτά πραγματοποιούνται σε συνοριακές θέσεις ακολουθείται η μεθοδολογία kMC. Επίσης, στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να εξασφαλίζεται ο χρονικός συγχρονισμός μεταξύ των μονάδων επεξεργασίας που μοιράζονται γειτονικά υποχωρία.

Στη γενική περίπτωση, το μεγαλύτερο πρόβλημα των μεθόδων αυτών δημιουργείται από γεγονότα που συμβαίνουν στα σύνορα των υποχωρίων. Τέτοια γεγονότα ενδέχεται να καθιστώνται αδύνατα μετά το συγχρονισμό διότι η συνοριακή περιοχή είναι δυνατόν να έχει μεταβληθεί πριν την εκτέλεση του γεγονότος που εξετάζεται. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι αναγκαίες επαναφορές του συστήματος (rollbacks) ώστε να διορθωθεί η ακολουθία γεγονότων. Τέτοιες επαναφορές έχουν συνήθως ως αποτέλεσμα την κατακόρυφη πτώση της παράλληλης απόδοσης. Η βασική ιδέα των αλγορίθμων σύγχρονης χαλάρωσης είναι η επιλογή ενός χρονικού διαστήματος συγχρονισμού τέτοιου ώστε να αποφεύγονται κατά το μεγαλύτερο δυνατό ποσοστό οι επαναφορές.

Στην περίπτωση προσεγγιστικών αλγορίθμων, η ποιότητα των αποτελεσμάτων

θυσιάζεται σε ένα βαθμό για την αύξηση της παράλληλης απόδοσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το κάθε υποχωρίο χωρίζεται περαιτέρω σε μικρότερες περιοχές. Στη συνέχεια, σε κάθε χρονικό διάστημα μεταξύ δύο συγχρονισμών, γεγονότα πραγματοποιούνται μόνο σε μία από αυτές τις περιοχές. Η πρακτική αυτή εισάγει μία αυθαίρετη σειρά πραγματοποίησης γεγονότων που μπορεί να διακυβεύσει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων, αλλά ταυτόχρονα επιτρέπει την αποτελεσματική επεξεργασία των συνοριακών γεγονότων.

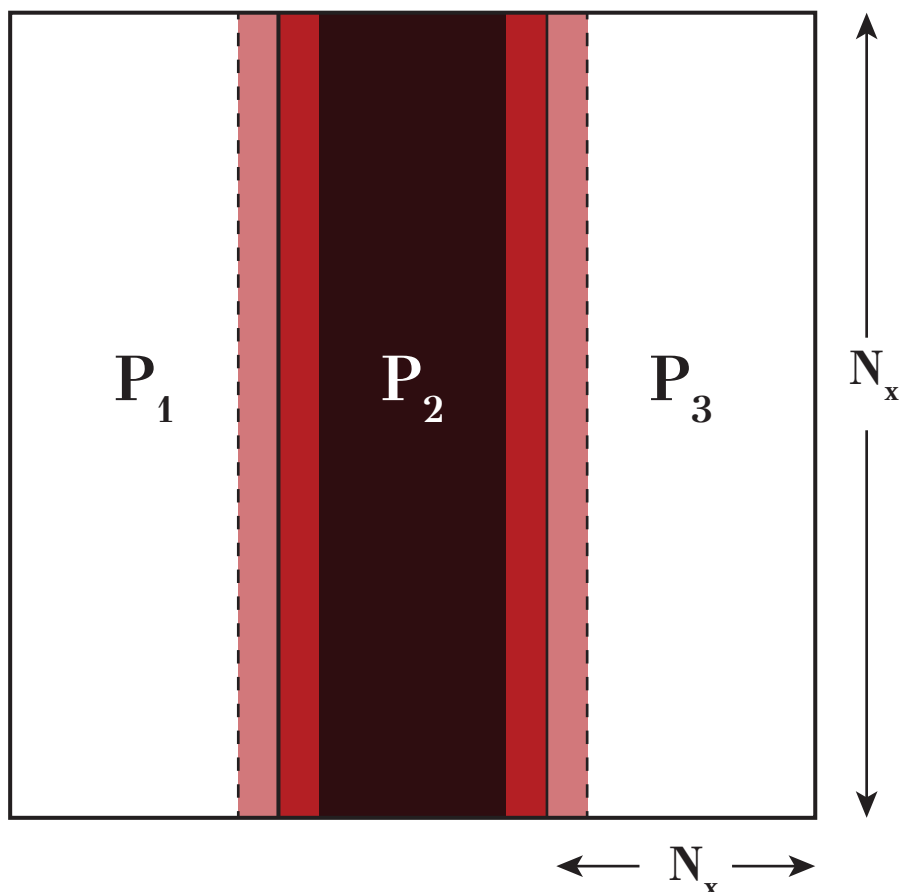
6.2.2 Εφαρμογή

Σε αυτή την εργασία εφαρμόστηκε μία παραλλαγή δύο σύγχρονων αλγορίθμων με χαλάρωση [87, 88]. Η παράλληλη επεξεργασία βασίστηκε στο διαχωρισμό του χωρίου, ο οποίος έγινε κατά λωρίδες όπως φαίνεται στο σχήμα 6.5. Κάθε υποχωρίο περιέχει τρεις υποπεριοχές, την εσωτερική που αποτελείται από τις θέσεις που δεν επηρεάζονται από γειτονικά υποχωρία, την συνοριακή, που περιέχει τις θέσεις που επηρεάζουν συνοριακές θέσεις σε γειτονικά υποχωρία και τέλος την περιοχή φάντασμα, που περιέχει τις πληροφορίες των συνοριακών θέσεων σε γειτονικά υποχωρία.

Με δεδομένο πλέον το διαχωρισμό του πλέγματος, ορίζεται για κάθε υποχωρίο P_i ένα σύνολο W_i που περιέχει τα γειτονικά υποχωρία. Στο παράδειγμα του σχήματος 6.5 τα αντίστοιχα σύνολα γειτόνων είναι τα ακόλουθα.

$$W_1 = \{P_2, P_3\}, W_2 = \{P_1, P_3\}, W_3 = \{P_2, P_1\} \quad (6.4)$$

Κάθε υποχωρίο πραγματοποιεί ανεξάρτητα βήματα kMC για έναν αριθμό επαναλήψεων που συμβολίζεται με G . Για τη διατήρηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων απαιτείται κάθε φορά στο τέλος της ανεξάρτητης λειτουργίας, όλα τα υποχωρία να είναι συγχρονισμένα. Ο συγχρονισμός πραγματοποιείται ανά G επαναλήψεις το πολύ, όπου μετά από επικοινωνία όλων των υποχωρίων μεταξύ τους, ελέγχεται εάν μέσα στο διάστημα της ανεξάρτητης εκτέλεσης πραγματοποιήθηκε κάποιο γεγονός



Εσωτερική
 Σύνορο
 Φάντασμα

Σχήμα 6.5: Διαχωρισμός χωρίου σε 3 υποχωρία που κατανέμονται στις μονάδες επεξεργασίας P_1 , P_2 , P_3 αντίστοιχα. Κάθε υποχωρίο αποτελείται από N_x θέσεις στον άξονα x και N_y θέσεις στον άξονα y και χωρίζεται περαιτέρω σε τρεις υποπεριοχές, την εσωτερική, το σύνορο και την περιοχή φάντασμα.

που παραβιάζει την συνολική χρονική σειρά εκτέλεσης των γεγονότων. Εάν έχει συμβεί κάτι τέτοιο, τα υποχωρία επαναφέρονται (rollback) στην τελευταία χρονική στιγμή όπου ήταν σωστά συγχρονισμένα, ανταλλάσσουν τις απαραίτητες πληροφορίες για τη σωστή χρονική εξέλιξη και συνεχίζουν. Η ανταλλαγή πληροφοριών περιλαμβάνει πληροφορίες σχετικές με τους χρόνους εκτέλεσης των γειτονικών γεγονότων και τη διάταξη των συνοριακών θέσεων κάθε υποχωρίου i με αυτές των γειτονικών υποχωρίων $P_j \in W_i$. Τα ρολόγια των υποχωρίων συγχρονίζονται μεταξύ τους στον ελάχιστο χρόνο εκτέλεσης. Να σημειωθεί ότι σε περίπτωση γεγονότος που

πραγματοποιείται στη συνοριακή περιοχή, η εσωτερική επαναληπτική διαδικασία τερματίζεται μετά την εκτέλεση του γεγονότος σε αριθμό βημάτων μικρότερο του G και πραγματοποιείται αμέσως ο συγχρονισμός.

Για την πραγματοποίηση των απαιτούμενων επαναφορών κάθε φορά, είναι απαραίτητη η αντίστροφη εκτέλεση του αλγορίθμου για τον επιθυμητό αριθμό επαναλήψεων. Για το σκοπό αυτό, κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης αποθηκεύονται σε κατάλληλους πίνακες τα γεγονότα που προστίθενται ή αφαιρούνται από τη λίστα γεγονότων μαζί με τις απαραίτητες πληροφορίες που αφορούν το υποχωρίο (ενημερώσεις θέσεων και αντίστροφη αντιστοίχιση). Οι πληροφορίες αυτές φορτώνονται κατά τις επαναφορές και επιταχύνεται με αυτό τον τρόπο η διαδικασία αντίστροφης εκτέλεσης του αλγορίθμου.

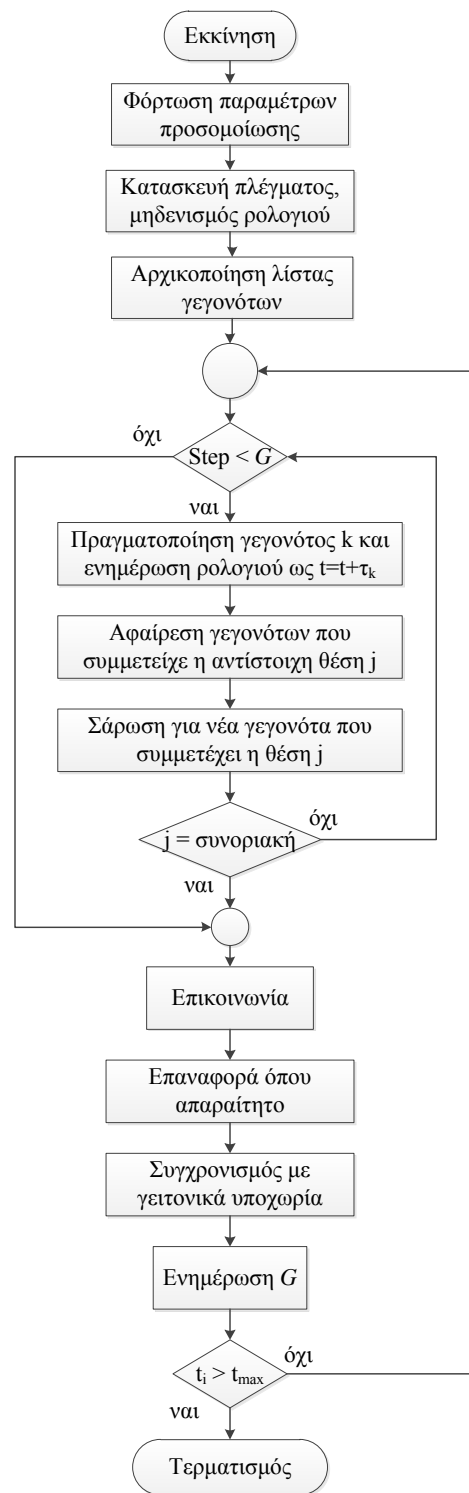
Η επιλογή του διαστήματος συγχρονισμού G είναι πολύ σημαντική για την αποφυγή συχνής επικοινωνίας, αλλά και μεγάλου αριθμού επαναφορών. Επιλέγοντας μεγάλες τιμές, η επικοινωνία πραγματοποιείται ανά μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα με αποτέλεσμα μικρότερο κόστος επικοινωνίας. Όμως λόγω της ανεξάρτητης εκτέλεσης, ενδέχεται να απαιτούνται περισσότερες επαναφορές των υποχωρίων ώστε να συγχρονιστούν. Για το λόγο αυτό, το G αλλάζει δυναμικά κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης με στόχο τη διατήρηση της ισορροπίας ανάμεσα στο κόστος των επαναφορών και της επικοινωνίας.

Ο παράλληλος κώδικας γράφτηκε σε γλώσσα C βασιζόμενος στον σειριακό κώδικα που είχε αναπτυχθεί, ενώ για την επικοινωνία χρησιμοποιήθηκε η βιβλιοθήκη ανταλλαγής μηνυμάτων και παράλληλης επικοινωνίας OpenMPI [91]. Ο αλγόριθμος που εφαρμόστηκε παρατίθεται στο σχήμα 6.6, μαζί με ένα ψευδοκώδικα που περιγράφει αναλυτικά τα διάφορα βήματά του.

6.2.3 Παράλληλη απόδοση

Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των παράλληλων προσομοιώσεων αναφορικά με την παράλληλη απόδοση του αλγορίθμου. Οι προσομοιώσεις πραγ-

- 1: **Εκκίνηση**
- 2: Φόρτωση παραμέτρων προσομοίωσης
- 3: Διαχωρισμός χωρίου σε N υποχωρία
- 4: Κατασκευή και αρχικοποίηση πλέγματος υποχωρίου i
- 5: Μηδενισμός ρολογιού προσομοίωσης, $t_i = 0$
- 6: Αρχικοποίηση λίστας γεγονότων μετά από σάρωση όλου του πλέγματος; για κάθε γεγονός παράγεται ένας τυχαίος χρόνος άφιξης σύμφωνα με 4.18
- 7: **Όσο** $t_i < t_{max}$ **επανάλαβε**
- 8: **Όσο** $step < G$ **επανάλαβε**
- 9: Εύρεση γεγονότος k με το μικρότερο χρόνο άφιξης
- 10: Πραγματοποίηση γεγονότος k
- 11: Ενημέρωση ρολογιού ως $t_i = t_i + \tau_k$
- 12: Ενημέρωση λίστας γεγονότων με αφαίρεση αυτών όπου συμμετείχε η θέση v_k
- 13: Σάρωση πλέγματος και προσθήκη νέων γεγονότων όπου συμμετέχει η καταληφθείσα θέση; για κάθε γεγονός παράγεται ένας τυχαίος χρόνος άφιξης
- 14: **Εάν** v_i **συνοριακή θέση τότε**
- 15: Πήγαινε στο βήμα 19
- 16: **Έξοδος Εάν**
- 17: $step = step + 1$
- 18: **Έξοδος**
- 19: Επικοινωνία και υπολογισμός $t_{sync} = \min_N t_j$
- 20: **Όσο** $t_i > t_{sync}$ **επανάλαβε**
- 21: Επαναφορά υποχωρίου i
- 22: Επαναφορά ρολογιού προσομοίωσης, t_i
- 23: **Έξοδος**
- 24: Υπολογισμός νέου G
- 25: **Έξοδος**
- 26: Εκτύπωση αποτελεσμάτων και αποθήκευση προσομοίωσης
- 27: **Τερματισμός**



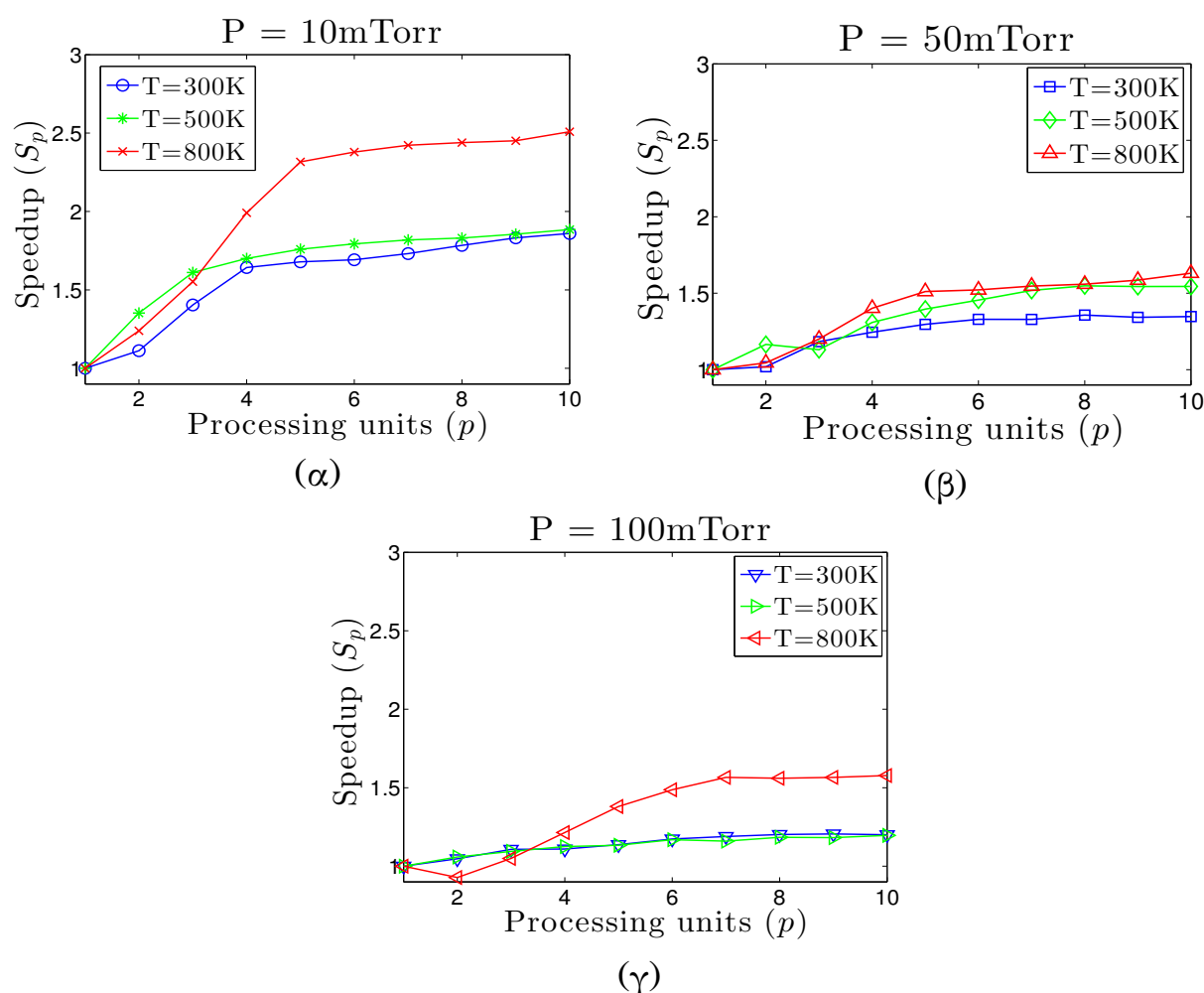
Σχήμα 6.6: Παράλληλος αλγόριθμος και ψευδοκώδικας.

ματοποιήθηκαν στην συστοιχία Andromeda [92] της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και χρησιμοποιήθηκαν από 1 έως 10 πυρήνες. Αρχικά μετρήθηκε η απόλυτη

επιτάχυνση (speedup), η οποία ορίζεται ως

$$S_p = \frac{T_s}{T_p} \quad (6.5)$$

όπου T_s ο χρόνος που απαιτείται για την εκτέλεση της προσομοίωσης σειριακά, ενώ T_p ο χρόνος που απαιτείται για την εκτέλεση της ίδιας προσομοίωσης από p μονάδες επεξεργασίας. Στο ακόλουθο διάγραμμα 6.7 φαίνονται τα αποτελέσματα για προσομοίωση απόθεσης 1 ms, σε πλέγμα $500 \times 500 = 250\,000$ θέσεων ανά στρώμα, για διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες.



Σχήμα 6.7: Αποτελέσματα αναφορικά με την επιτάχυνση (S_p) των υπολογισμών από τη χρήση 1 έως 10 μονάδων επεξεργασίας. Η προσομοίωση πραγματοποιείται για 1 ms σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις.

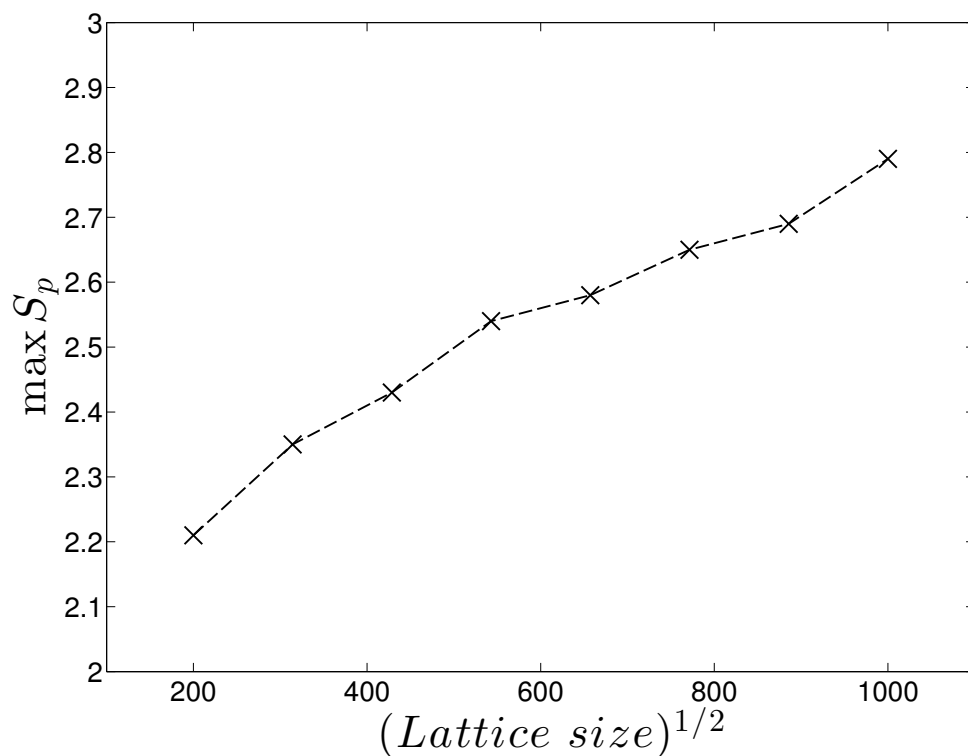
Σύμφωνα με το διάγραμμα 6.7, η επιτάχυνση των υπολογισμών έχει άμεση σχέση

με τις συνθήκες της προσομοίωσης. Σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες η παράλληλη επιτάχυνση λαμβάνει τις μεγαλύτερες τιμές. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο χαμηλό ρυθμό απόθεσης και στην κυριαρχία της διάχυσης. Τα γεγονότα διάχυσης παραλληλοποιούνται ευκολότερα λόγω της τοπικής τους φύσης, ενώ αντίθετα γεγονότα απόθεσης συμβαίνουν τυχαία και απρόβλεπτα στην επιφάνεια. Επίσης, όπως μπορούμε να δούμε, καθώς ο αριθμός των παράλληλων μονάδων αυξάνεται η επιτάχυνση προσεγγίζει μία σταθερή τιμή. Το υψηλό κόστος της συγκεντρωτικής επικοινωνίας (collective communication) που απαιτείται για την ανταλλαγή πληροφοριών μεταξύ πολλών μονάδων επεξεργασίας είναι ο βασικός λόγος του φαινομένου αυτού, όπως δείχνει και η κατανομή του υπολογιστικού χρόνου στη συνέχεια.

Το κόστος επικοινωνίας παρ'όλα αυτά δεν εξαρτάται τόσο πολύ από το μέγεθος του πλέγματος όσο από τον αριθμό των μονάδων που επικοινωνούν. Για το λόγο αυτό, με τη χρήση μεγαλύτερων πλεγμάτων ο χρόνος επικοινωνίας επηρεάζει λιγότερο τη συνολική επιτάχυνση, καθώς ο απαιτούμενος χρόνος για υπολογισμούς αυξάνει. Στο σχήμα 6.8 παρατίθεται η μέγιστη επιτάχυνση που μετρήθηκε συναρτήσει του μεγέθους του πλέγματος. Όλες οι προσομοιώσεις έγιναν για 1 ms απόθεσης, σε πίεση $P = 10 \text{ mTorr}$ και θερμοκρασία $T = 800 \text{ K}$.

Όπως αναφέρθηκε, αρκετό ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατανομή του υπολογιστικού χρόνου κατά την προσομοίωση. Ο χρόνος αυτός χωρίζεται κατά κανόνα σε υπολογιστικό χρόνο και χρόνο επικοινωνίας. Στη δική μας περίπτωση, μετρήσαμε τον υπολογιστικό χρόνο που απαιτείται για την πραγματοποίηση γεγονότων (χρόνος ενημέρωσης), για την επαναφορά των υποχωρίων (χρόνος επαναφοράς) και για την επικοινωνία (χρόνος επικοινωνίας). Στο χρόνο επικοινωνίας περιλαμβάνεται ο απαραίτητος χρόνος για την ανταλλαγή μηνυμάτων αλλά και η ενημέρωση των συνοριακών περιοχών στα υποχωρία. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για την προσομοίωση σε πίεση $P = 10 \text{ mTorr}$ και θερμοκρασία $T = 500 \text{ K}$ παρατίθενται στον πίνακα 6.2.3 και περιλαμβάνει προσομοίωση σε πλέγμα 500×500 και 800×800 .

Όπως φαίνεται από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα, η επικοινωνία αποτελεί ένα μεγάλο εμπόδιο για την επιτάχυνση των υπολογισμών και αυξάνεται κατα-



Σχήμα 6.8: Αποτελέσματα αναφορικά με τη μέγιστη επιτάχυνση ($\max S_p$) των υπολογισμών συναρτήσει του μεγέθους του πλέγματος. Η προσομοίωση πραγματοποιείται για 1 ms σε πίεση $P = 10$ mTorr και θερμοκρασία $T = 800$ K.

p	Ενημέρωση %		Επαναφορά %		Επικοινωνία %	
	L_1	L_2	L_1	L_2	L_1	L_2
1	100	100	0	0	0	0
2	70	68	9	9	21	23
3	62	63	10	10	28	27
4	58	64	11	9	31	27
5	55	61	11	11	34	28
6	52	60	12	10	36	30
7	50	56	12	12	38	32
8	48	53	13	13	39	34
9	47	52	13	12	40	36
10	46	50	12	13	42	37

Πίνακας 6.2: Κατανομή (%) του υπολογιστικού χρόνου που απαιτείται από 1 έως 10 μονάδες επεξεργασίας για την προσομοίωση 1 ms απόθεσης σε πίεση $P = 10$ mTorr και θερμοκρασία $T = 500$ K. Οι προσομοιώσεις περιλαμβάνουν δύο πλέγματα L_1 και L_2 , με 500×500 και 800×800 θέσεις αντίστοιχα.

κόρυφα με την αύξηση των παράλληλων μονάδων επεξεργασίας. Ο υψηλός αυτός χρόνος επικοινωνίας θα μπορούσε να μειωθεί με τη χρήση ασύγχρονης συγκεντρωτικής επικοινωνίας. Ο τρόπος αυτός ανταλλαγής πληροφοριών προς το παρόν δεν υποστηρίζεται από το πρότυπο OpenMPI, αλλά έχει ήδη ενσωματωθεί στη βιβλιοθήκη MPI-3 και αναμένεται να κυκλοφορήσει σύντομα.

Επίσης, σε αντίθεση με την απλή προσέγγιση αυτής της εργασίας, ο υπολογισμός του βέλτιστου διαχωρισμού του αρχικού χωρίου σε υποχωρία θα μπορούσε να μειώσει την απαιτούμενη συχνότητα επικοινωνίας και να επιταχύνει την παράλληλη επεξεργασία. Τέλος, η δυναμική μετατόπιση των γειτονικών περιοχών κατά την πραγματοποίηση φαινομένων διάχυσης [88], θα μπορούσε να περιορίσει τις επαναφορές και να συμβάλλει σε μεγαλύτερες επιταχύνσεις.

Αναφορικά με την απαίτηση μνήμης της προσομοίωσης για κάθε μονάδα επεξεργασίας, αυτή μειώνεται γραμμικά με τον αριθμό των υποχωρίων. Κάθε μονάδα χρησιμοποιεί μνήμη μόνο για το υποχωρίο που είναι υπεύθυνη, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η προσομοίωση πλεγμάτων πολύ μεγαλύτερου μεγέθους συγκριτικά με σειριακές προσομοιώσεις.

Κεφάλαιο 7

Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Πιο συγκεκριμένα, ερευνάται ο τρόπος με τον οποίο εξαρτώνται το μέσο ύψος ή πάχος του υμενίου και η τραχύτητά του από τον χρόνο απόθεσης, την πίεση και τη θερμοκρασία. Επίσης, παρατίθεται ένα διάγραμμα που συσχετίζει την αγωγιμότητα του χάλκινου υμενίου με την τραχύτητά του, ενώ περιλαμβάνονται και μερικά στιγμιότυπα επιφανειών που παρουσιάζουν τον τρόπο της σταδιακής ανάπτυξης του κρυσταλλικού πλέγματος.

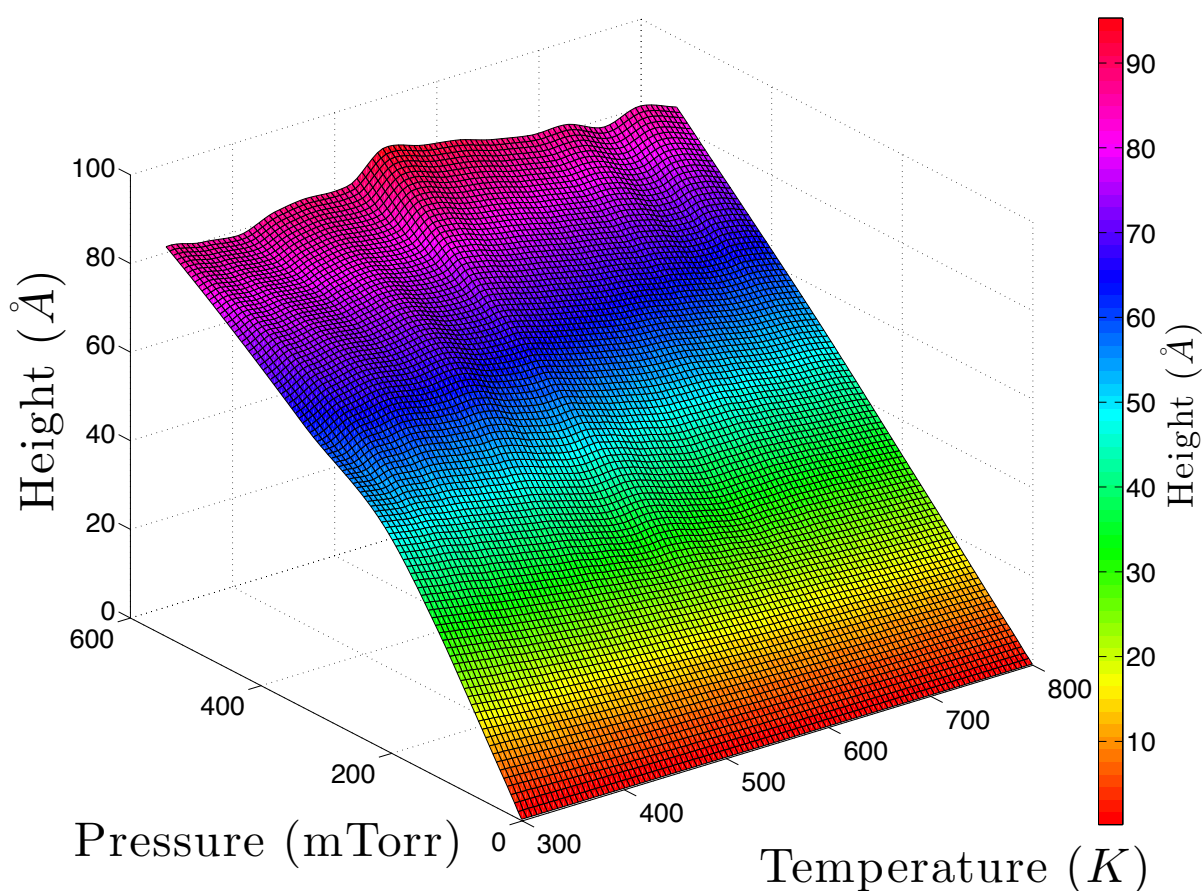
7.1 Μέσο ύψος

Το μέσο ύψος αποτελεί μία βασική ιδιότητα των λεπτών υμενίων, καθώς πολλές από τις λειτουργικές ιδιότητές του όπως και η ευκολία περαιτέρω επεξεργασίας του, εξαρτώνται άμεσα από αυτό. Για τη μέτρησή του, υπολογίστηκε σε κάθε προσομοίωση η κατανομή των υψών σε όλη την επιφάνεια. Με βάση αυτή την κατανομή, το μέσο ύψος σε κάθε προσομοίωση υπολογίστηκε από τη σχέση

$$\bar{H} = \sum_{i=0}^{\infty} f_i h_i \quad (7.1)$$

όπου f_i η σχετική συχνότητα εμφάνισης του ύψους h_i στην επιφάνεια.

Αρχικά υπολογίστηκε η εξάρτηση του μέσου ύψους από την πίεση απόθεσης και τη θερμοκρασία. Για την ευκολότερη παρουσίαση της εξάρτησης αυτής, τα αποτελέσματα που ακολουθούν λήφθηκαν υπό έναν σταθερό, ενδεικτικό χρόνο απόθεσης της τάξεως του 1 ms. Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από 300 K έως 800 K και μερικών πιέσεων του αερίου χαλκού από 1 mTorr έως 600 mTorr που αντιπροσωπεύουν τις συνήθεις συνθήκες λειτουργίας των αντιδραστήρων φυσικής απόθεσης από ατμό. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων φαίνονται στο σχήμα 7.1.

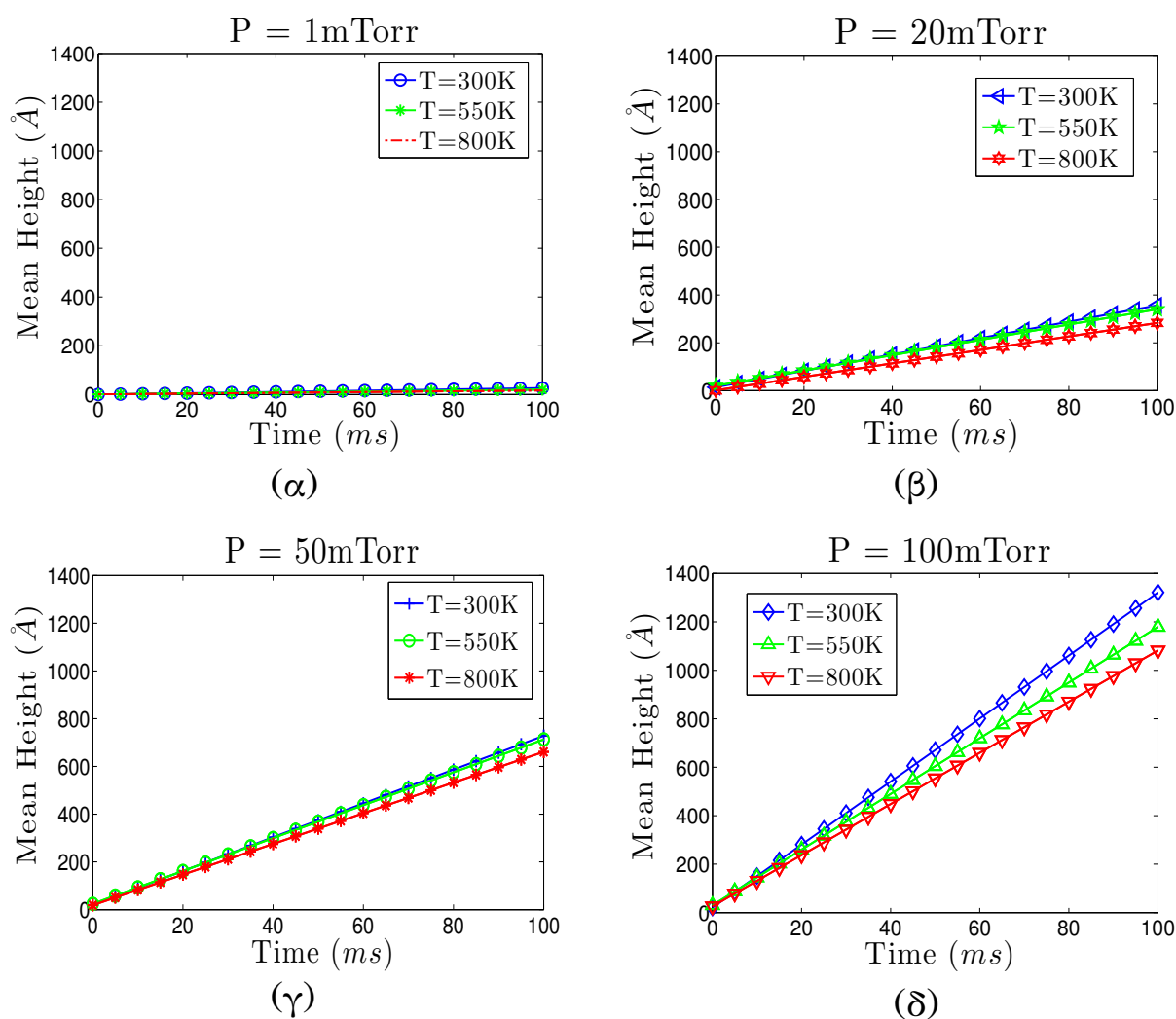


Σχήμα 7.1: Ύψος υμενίου συναρτήσει πίεσης και θερμοκρασίας.

Όπως παρατηρείται, η εξάρτηση του ύψους από την πίεση του αερίου χαλκού είναι κατά κανόνα γραμμική. Το γεγονός αυτό εξηγείται, καθώς σε υψηλότερες πιέσεις αυξάνεται ανάλογα ο αριθμός ατόμων που αποτίθενται ανά μονάδα χρόνου στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την ταχύτερη προσθήκη στρωμάτων ατόμων χαλκού

και την αύξηση του μέσου ύψους. Αντίθετα, αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την ελαφρά μείωση του μέσου ύψους, φαινόμενο που οφείλεται στη μείωση του ρυθμού απόθεσης σύμφωνα με τη σχέση 3.14. Η μείωση αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια μετρήθηκε ο τρόπος με τον οποίο αναπτύσσεται το μέσο ύψος του υμενίου συναρτήσει του χρόνου απόθεσης. Τα δεδομένα λήφθηκαν για διάφορες πιέσεις από 1 mTorr έως 100 mTorr και θερμοκρασίες από 300 K έως 800 K. Ο χρόνος απόθεσης ήταν 100 ms, ενώ οι μετρήσεις λήφθηκαν ανά 2 ms. Ενδεικτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 7.2: Ύψος υμενίου συναρτήσει του χρόνου για διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, η αύξηση του μέσου ύψους με το χρόνο είναι γραμμική. Μάλιστα η κλίση της καμπύλης αυτής ισούται με το ρυθμό απόθεσης, κάτι που θεωρείται αναμενόμενο. Με την πάροδο του χρόνου, αριθμός ατόμων ανάλογος με το ρυθμό απόθεσης προσροφάται στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την αύξηση του μέσου ύψους.

7.2 Τραχύτητα

Η πιο σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει την ποιότητα του υμενίου είναι η ομοιομορφία του. Για την ποσοτικοποίηση των ανωμαλιών που εμφανίζονται στην επιφάνεια χρησιμοποιείται η έννοια της τραχύτητας. Μεγάλες τιμές τραχύτητας και αντίστοιχα πολύ ανομοιόμορφες επιφάνειες έχουν σημαντικές επιπτώσεις στις λειτουργικές ιδιότητες του λεπτού υμενίου. Για το λόγο αυτό, η παρασκευή υμενίων με όσο το δυνατόν μικρότερη τραχύτητα αποτελεί το βασικότερο στόχο κατά το σχεδιασμό της διεργασίας απόθεσης.

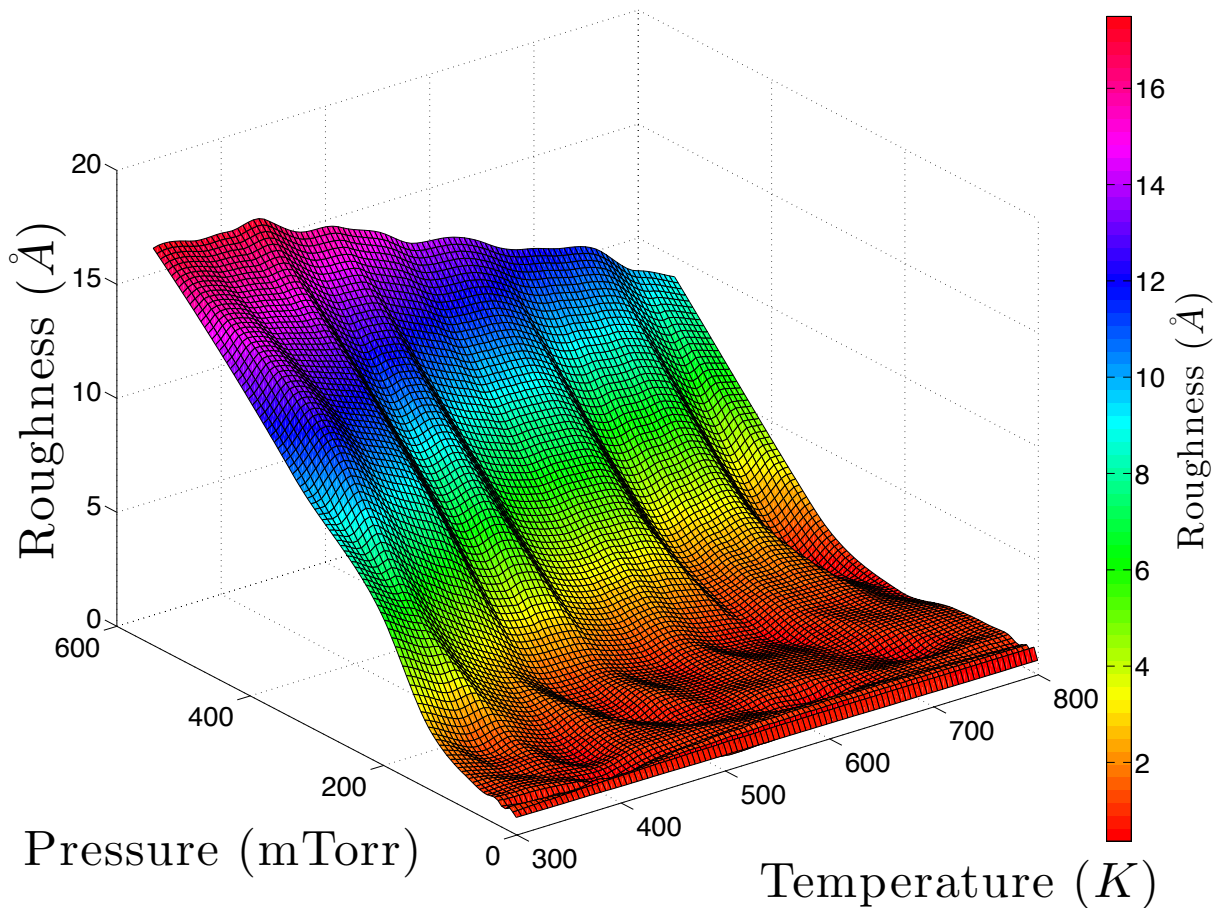
Για τον υπολογισμό της τραχύτητας υπάρχουν διάφορες σχέσεις στη βιβλιογραφία [93]. Στη συγκεκριμένη εργασία επελέγη η σχέση που ταυτίζει την τραχύτητα με την τυπική απόκλιση του ύψους στην κατανομή. Επομένως αυτή υπολογίστηκε από την κατανομή του υψών στην επιφάνεια με βάση τη σχέση

$$R_q = \sqrt{\sum_{i=0}^{\infty} (h_i - \bar{H})^2 \cdot f_i} \quad (7.2)$$

όπου R_q η ριζική μέση τετραγωνική τραχύτητα.

Τα αποτελέσματα που ακολουθούν λήφθηκαν υπό έναν σταθερό, ενδεικτικό χρόνο απόθεσης της τάξεως του 1 ms, στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων με το μέσο ύψος, 300 K έως 800 K και 1 mTorr έως 600 mTorr αντίστοιχα. Το σχήμα 7.3 περιέχει τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Όπως παρατηρούμε από το διάγραμμα, σε σχετικά χαμηλές πιέσεις η τραχύτητα είναι σχεδόν μηδενική. Το γεγονός αυτό εξηγείται, καθώς σε μικρές πιέσεις, ο



Σχήμα 7.3: Τραχύτητα συναρτήσει πίεσης και θερμοκρασίας.

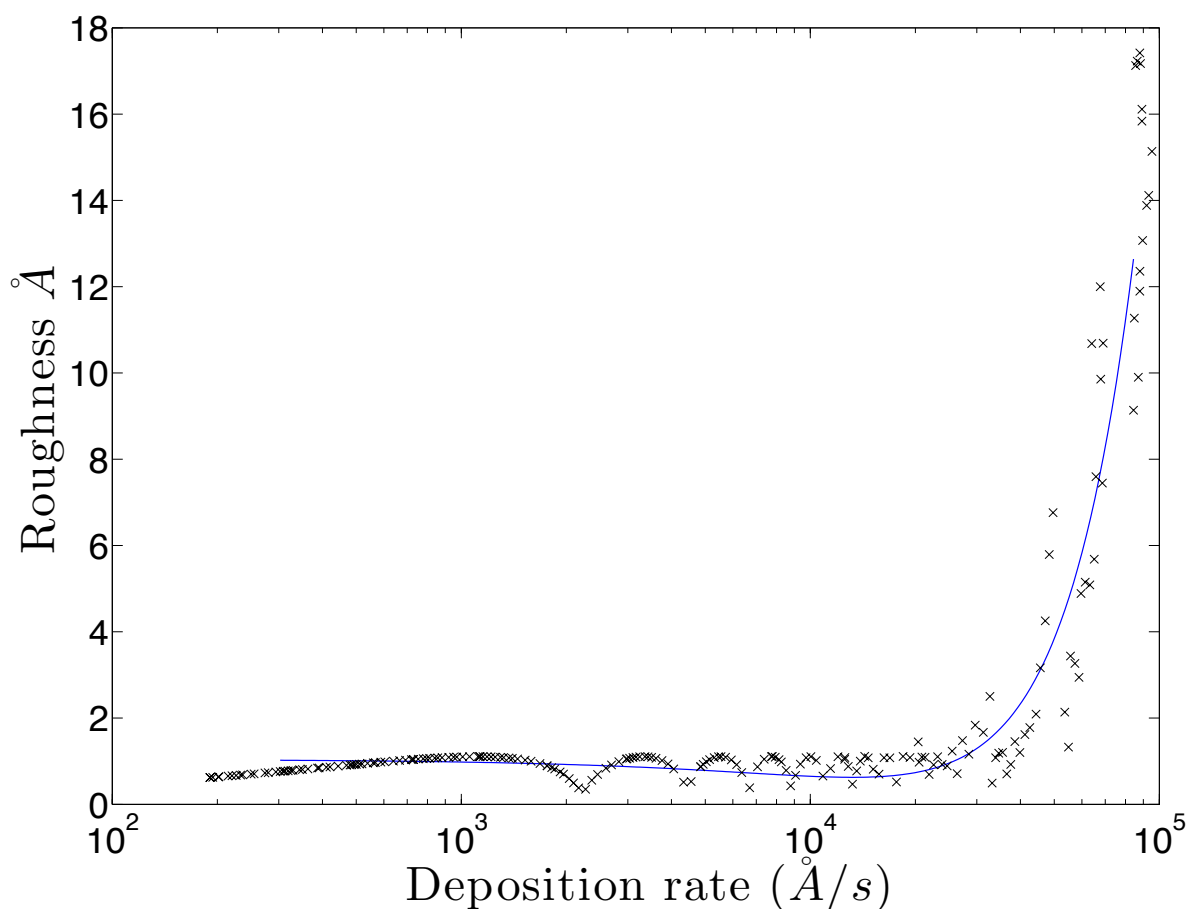
χαμηλός ρυθμός απόθεσης ατόμων δίνει τη δυνατότητα στη διάχυση να καταναίμει τα άτομα ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια και να μειώσει έτσι την τραχύτητα (ανάπτυξη FM, κεφ. 2.2). Αντίθετα σε μεγαλύτερες πιέσεις, η απόθεση υπερισχύει της διάχυσης. Επομένως, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η διάχυση ευνοείται έναντι της απόθεσης, αυτή δεν προλαβαίνει να διασπείρει τα άτομα στην επιφάνεια και να προλάβει τη δημιουργία τραχύτητας. Συνεπώς, αυτή αυξάνεται απότομα λόγω της ταχύτατης απόθεσης ατόμων με αποτέλεσμα τη δημιουργία αρκετά ανομοιόμορφων επιφανειών (ανάπτυξη VW, κεφ. 2.2).

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η τραχύτητα του υμενίου συναρτήσει του ρυθμού απόθεσης. Ο ρυθμός απόθεσης υπολογίστηκε με τεχνικές στατιστικής μηχανικής

σύμφωνα με τη σχέση 3.14 ως εξής

$$F_{dep} = \frac{NA_{st}P_{Cu}}{\sqrt{2\pi m_{Cu}k_B T}} \quad (7.3)$$

όπου N ο αριθμός διαθέσιμων θέσεων προς απόθεση στην επιφάνεια. Στο διάγραμμα 7.4 φαίνεται η εξάρτηση της τραχύτητας από το ρυθμό απόθεσης για ένα εύρος από 10^2 \AA/s έως 10^5 \AA/s και για έναν ενδεικτικό, σταθερό χρόνο απόθεσης της τάξεως του 1 ms .

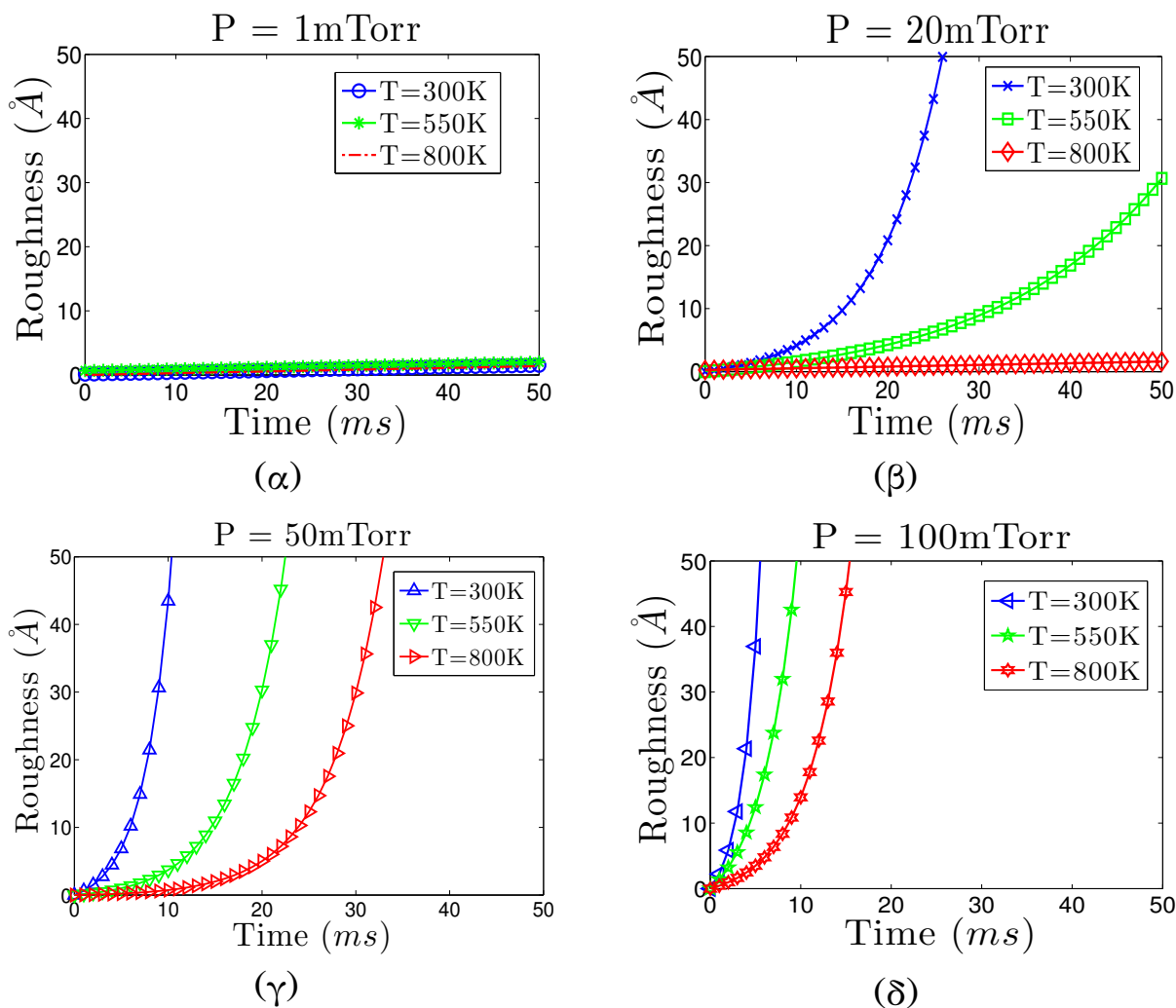


Σχήμα 7.4: Τραχύτητα συναρτήσει του ρυθμού απόθεσης μετά από 1 ms απόθεσης.

Όπως μπορούμε να δούμε από το σχήμα, η εξάρτηση της τραχύτητας από το ρυθμό απόθεσης παρουσιάζει μία διττή συμπεριφορά. Για ρυθμούς χαμηλότερους από μία κρίσιμη τιμή της τάξεως των $2 \times 10^4 \text{ \AA/s}$, η τραχύτητα είναι σχεδόν μηδενική, ενώ για τιμές μεγαλύτερες από την κρίσιμη, η τραχύτητα αυξάνεται απότομα.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στον ανταγωνισμό που υπάρχει ανάμεσα στα φαινόμενα διάχυσης που ελαττώνουν την τραχύτητα και στα φαινόμενα απόθεσης που την αυξάνουν. Για μεγάλες τιμές του ρυθμού, η έντονη απόθεση σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τρισδιάστατων νησίδων και τη σταδιακή δημιουργία ανωμαλιών στην επιφάνεια.

Τέλος, όπως και στο μέσο ύψος μετρήθηκε ο τρόπος με τον οποίο εξαρτάται η τραχύτητα του υμενίου από το χρόνο για διάφορες συνθήκες απόθεσης. Τα δεδομένα λήφθηκαν για πιέσεις από 1 mTorr έως 100 mTorr και θερμοκρασίες από 300 K έως 800 K. Ο χρόνος απόθεσης ήταν 50 ms, ενώ οι μετρήσεις λήφθηκαν ανά 1 ms.



Σχήμα 7.5: Τραχύτητα συναρτήσεϊ του χρόνου για διάφορες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.

Όπως μπορούμε να δούμε από το παραπάνω διάγραμμα, η συμπεριφορά της τραχύτητας περιγράφεται από δύο διαφορετικές περιοχές. Για χαμηλές πιέσεις μικρότερες των 10 mTorr, η τραχύτητα είναι σχεδόν μηδενική και αυξάνεται ανεπαίσθητα με το χρόνο. Το γεγονός αυτό εξηγείται από το μηχανισμό FM που ακολουθεί η κρυσταλλική ανάπτυξη. Το ίδιο συμβαίνει και σε σχετικά μεγαλύτερες πιέσεις της τάξης των 20 mTorr και αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, όπου ο ρυθμός απόθεσης είναι παρόμοιος και ο μηχανισμός κρυσταλλικής ανάπτυξης και πάλι FM. Όμως για πιέσεις υψηλότερες των 20 mTorr, η απόθεση είναι τόσο έντονη ώστε ο σχηματισμός νησίδων κατά VW αυξάνει την τραχύτητα πολύ απότομα με την πάροδο του χρόνου.

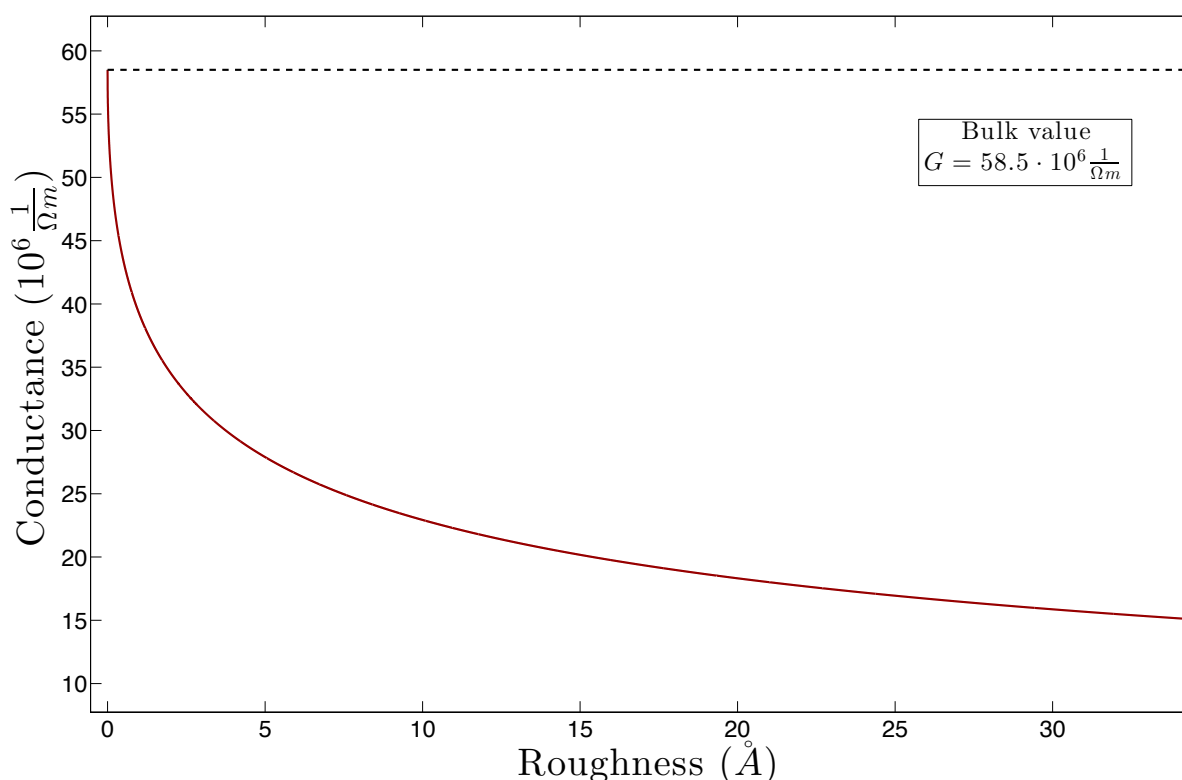
7.3 Αγωγιμότητα

Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των μεταλλικών υμενίων είναι η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα (electrical conductance). Ιδιαίτερα σε εφαρμογές του τομέα της μικροηλεκτρονικής, η υψηλή ικανότητα αγωγής του ηλεκτρισμού από τα μεταλλικά υμένια αποτελεί την πιο σημαντική προδιαγραφή κατασκευής κατά την παραγωγική διαδικασία. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μετρείται συνήθως πειραματικά ως το αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο της βιβλιογραφίας [94] για τη συσχέτιση της λεγόμενης αγωγιμότητας κατά Sharvin [95] με την τραχύτητα του υμενίου. Η αγωγιμότητα στο μοντέλο αυτό υπολογίστηκε με βάση τη σχέση Landauer-Buttiker ως [96]

$$G(\tilde{n}) = \frac{e^2}{h} \sum_{\nu} N_{\nu}(\tilde{n}) = \frac{e^2 A}{8h\pi^2} \sum_{\nu} S_{\nu}(\tilde{n}) \quad (7.4)$$

όπου G η αγωγιμότητα, $N_{\nu}(\tilde{n})$ ο αριθμός των αγωγίμων καναλιών κατά τη διεύθυνση \tilde{n} για την ταινία με δείκτη ν , ενώ $S_{\nu}(\tilde{n})$ είναι η προβολή της επιφάνειας Fermi πάνω στην επιφάνεια κάθετη στη διεύθυνση αγωγής. Με βάση το παραπάνω μοντέλο εξήχθη με μεθόδους *ab-initio* μία σχέση που συνδέει την αγωγιμότητα με την τραχύτητα του υμενίου και η οποία ελήφθη από τη βιβλιογραφία [94] μετά από κατάλληλη

προσαρμογή για τις προσομοιώσεις αυτής της εργασίας. Τα αποτελέσματα για το σύστημά μας φαίνονται στο σχήμα 7.6.



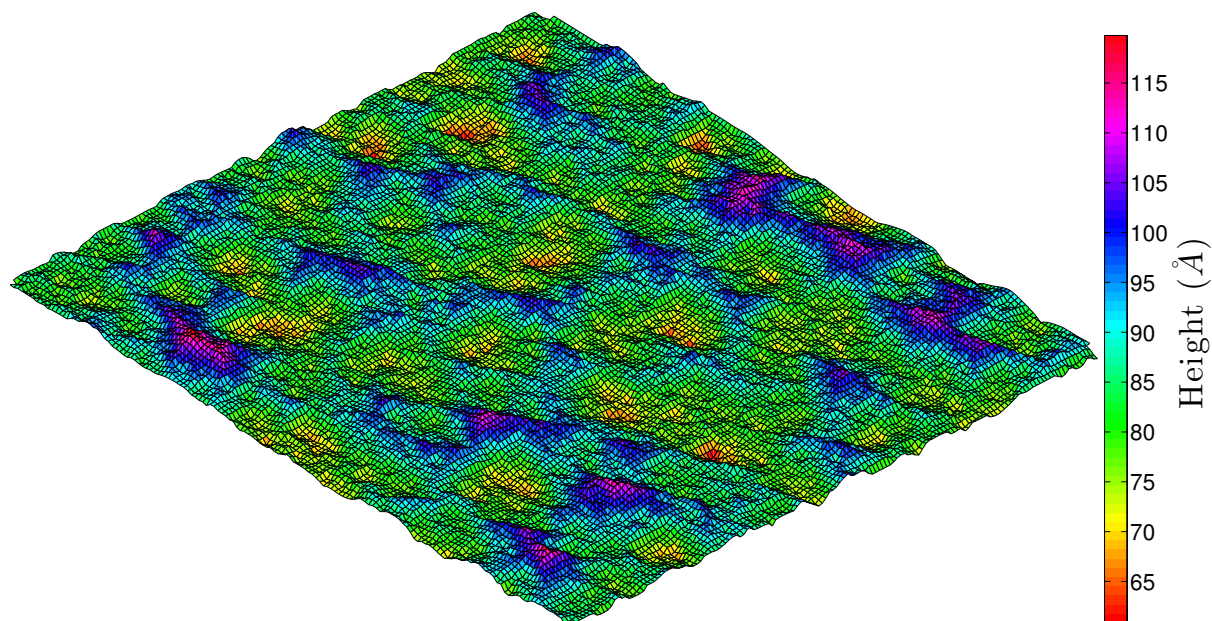
Σχήμα 7.6: Αγωγιμότητα συναρτήσει της τραχύτητας του υμενίου.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, η αγωγιμότητα πέφτει κατακόρυφα από τη μέγιστη τιμή της $58 \times 10^6 \Omega^{-1} m^{-1}$ για λείες επιφάνειες, καθώς η τραχύτητα αυξάνεται. Το γεγονός αυτό αναδεικνύει και πάλι τη σημασία της μορφολογίας της επιφάνειας στις λειτουργικές ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος. Η χαμηλή τραχύτητα αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την παραγωγή μεταλλικών υμενίων υψηλής ποιότητας για εφαρμογές μικροηλεκτρονικής.

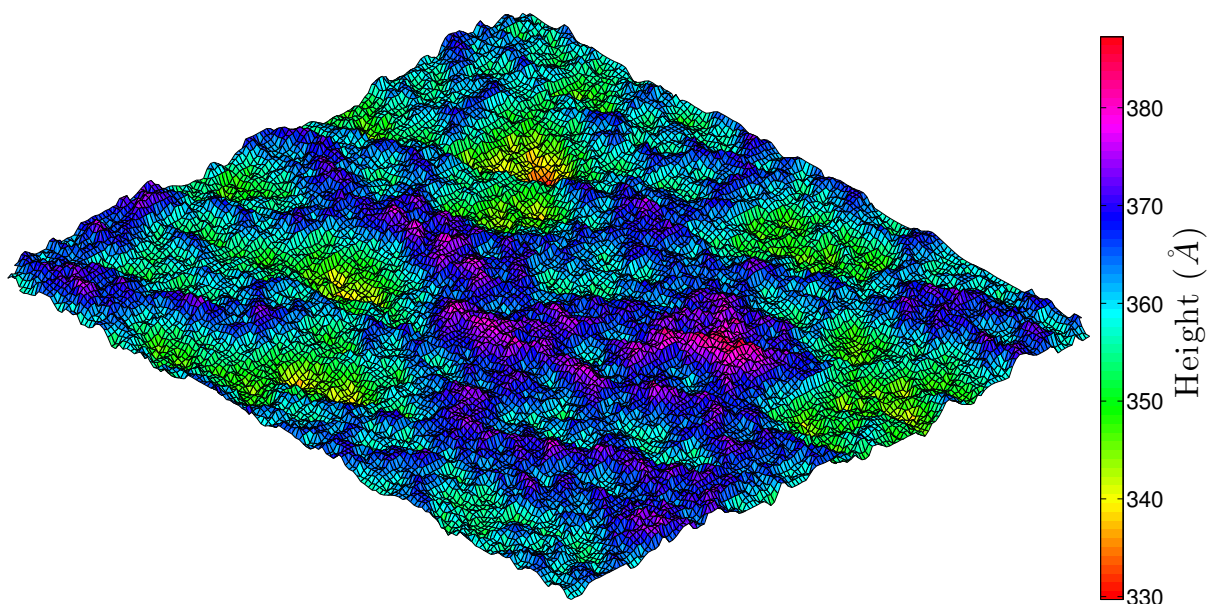
7.4 Ενδεικτικές επιφάνειες

Στην τελευταία ενότητα των αποτελεσμάτων παρουσιάζονται ορισμένα στιγμιότυπα επιφανειών για μία πιο αντιπροσωπευτική περιγραφή των διαφόρων μορφολογιών που σχηματίζονται. Στην εικόνα 7.7 παρουσιάζεται μία επιφάνεια ενδιάμεσης

τραχύτητας, ενώ στην εικόνα 7.8 μία επιφάνεια σχετικά υψηλής τραχύτητας, στην οποία οι διάφορες ανωμαλίες εμφανίζονται με έντονο χρώμα.

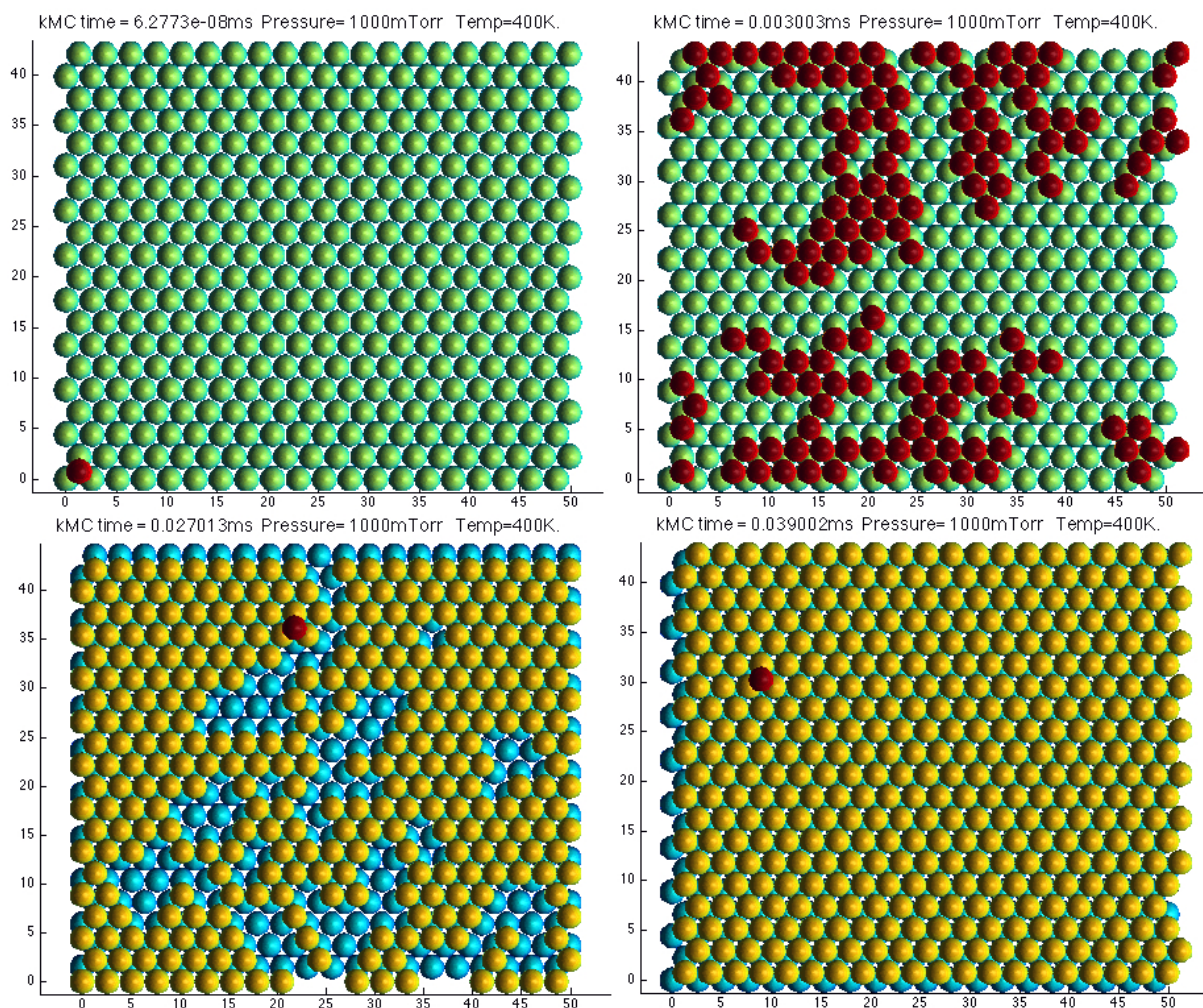


Σχήμα 7.7: Στιγμιότυπο επιφάνειας ενδιάμεσης τραχύτητας μετά από 1 ms απόθεσης, ανεπτυγμένη υπό πίεση 546 mTorr και θερμοκρασία 300 K.



Σχήμα 7.8: Στιγμιότυπο επιφάνειας σχετικά υψηλής τραχύτητας μετά από 1 ms απόθεσης, ανεπτυγμένη υπό πίεση 3793 mTorr και θερμοκρασία 550 K.

Τέλος παρουσιάζονται τέσσερα διαφορετικά στιγμιότυπα από δύο προσομοιώσεις που αναδεικνύουν τους διαφορετικούς μηχανισμούς ανάπτυξης που ακολουθούνται ανάλογα με τις συνθήκες. Το σχήμα 7.9 περιέχει στιγμιότυπα από την απόθεση και την κρυσταλλική ανάπτυξη για μία προσομοίωση υπό χαμηλή πίεση. Τα στιγμιότυπα ελήφθησαν στο χρονικό διάστημα 0 ms έως 0.05 ms για απόθεση σε πίεση 1000 mTorr και θερμοκρασία 400 K.

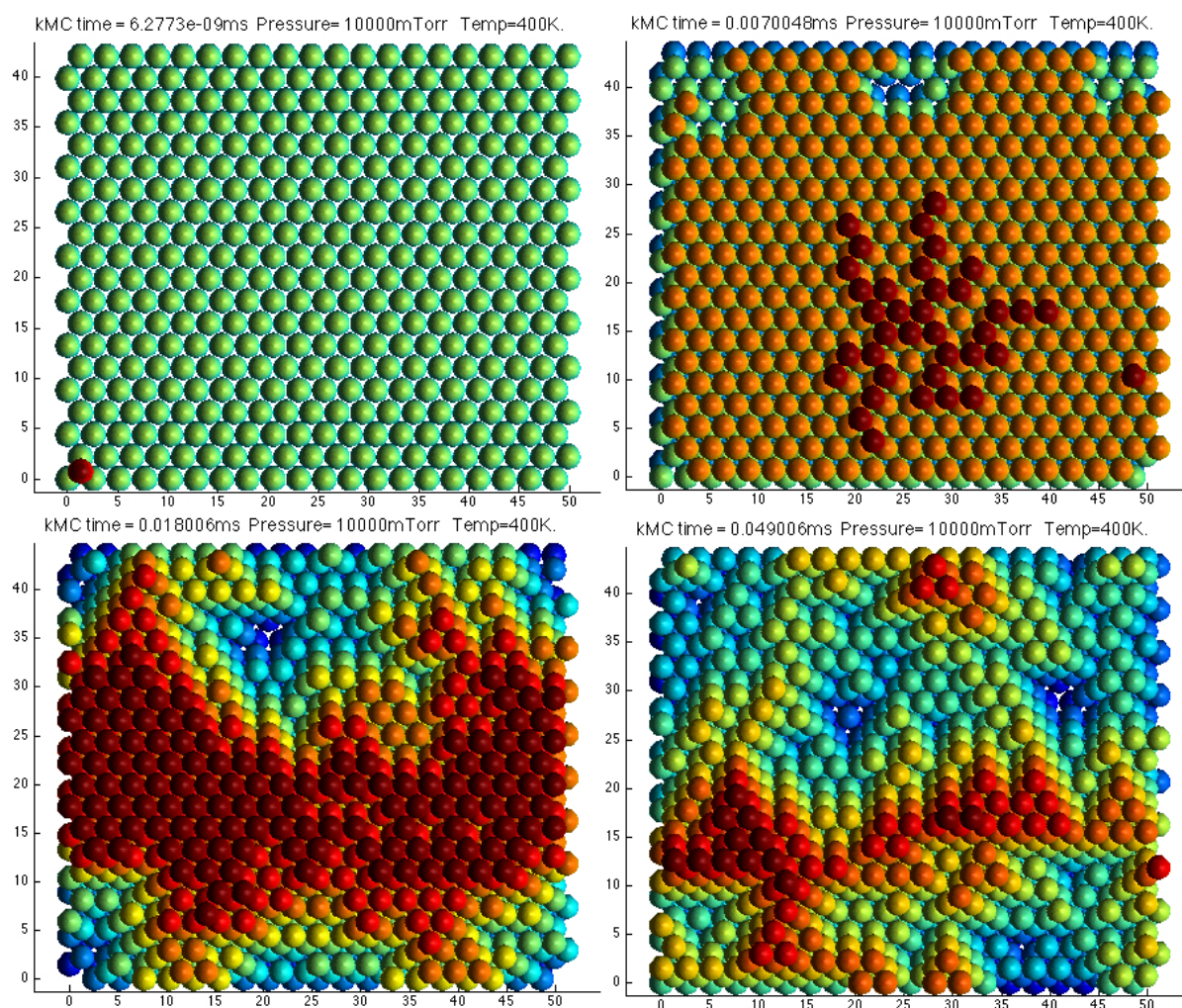


Σχήμα 7.9: Τέσσερα στιγμιότυπα κρυσταλλικής ανάπτυξης υπό χαμηλή πίεση απόθεσης. Ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι FM.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, η ανάπτυξη πραγματοποιείται στρώμα-στρώμα ακολουθώντας το μηχανισμό FM. Σύμφωνα με αυτόν, μετά την απόθεση των

ατόμων, αυτά διαχέονται διαρκώς στην επιφάνεια σχηματίζοντας συμπλέγματα μέχρι την ολοκλήρωση της κάλυψης όλου του στρώματος. Στη συνέχεια, ξεκινάει με τον ίδιο τρόπο η κάλυψη του επόμενου στρώματος, διαδικασία που επαναλαμβάνεται μέχρι την παραγωγή μίας ομοιόμορφης επιφάνειας στο τέλος. Το γεγονός αυτό καθιστά το μηχανισμό αυτό ως τον επιθυμητό τρόπο ανάπτυξης λείων υμενίων.

Η τελευταία εικόνα περιέχει στιγμιότυπα από την κρυσταλλική ανάπτυξη μετάλλου υπό υψηλή πίεση απόθεσης και την παραγωγή μεταλλικού υμενίου με υψηλή τραχύτητα. Τα στιγμιότυπα ελήφθησαν στο χρονικό διάστημα 0 ms έως 0.05 ms για απόθεση σε πίεση 10 000 mTorr και θερμοκρασία 400 K.



Σχήμα 7.10: Τέσσερα στιγμιότυπα κρυσταλλικής ανάπτυξης υπό υψηλή πίεση απόθεσης. Ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι VW.

Όπως μπορούμε να δούμε από τα παραπάνω στιγμιότυπα, η ανάπτυξη ακο-

λουθεί μηχανισμό VW με σχηματισμό τρισδιάστατων νησίδων. Η έντονη απόθεση ατόμων δημιουργεί σταδιακά δισδιάστατες νησίδες όπως φαίνονται στο δεύτερο στιγμιότυπο και στη συνέχεια τρισδιάστατες νησίδες όπως φαίνονται στο τρίτο και τέταρτο. Αποτέλεσμα είναι η παραγωγή υμενίων με ανωμαλίες και υψηλή τραχύτητα, γεγονός που καθιστά αυτό το μηχανισμό κρυσταλλικής ανάπτυξης ακατάλληλο.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα-Προοπτικές

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Επίσης, παρατίθενται προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.

8.1 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή αναπτύχθηκε ένα μοντέλο περιγραφής του συστήματος φυσικής απόθεσης χαλκού σε υπόστρωμα πυριτίου με τη μέθοδο της κονιορτοποίησης. Βασικός στόχος ήταν η συσχέτιση των συνθηκών της απόθεσης με τις τελικές ιδιότητες του παραγόμενου μεταλλικού υμενίου μετά από ανάλυση των θεμελιωδών γεγονότων που πραγματοποιούνται στη νανοκλίμακα. Για την προσομοίωση της χρονικής εξέλιξης του συστήματος χρησιμοποιήθηκε στοχαστικός αλγόριθμος της κατηγορίας kinetic Monte Carlo.

Η πρώτη ιδιότητα που μελετήθηκε ήταν το μέσο ύψος ή πάχος του υμενίου. Όπως παρουσιάστηκε, η εξάρτησή του από τη μερική πίεση του αερίου χαλκού, καθώς και από το χρόνο απόθεσης είναι γραμμική. Το μέσο ύψος είναι αντιστρόφως ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της θερμοκρασίας και μειώνεται με την αύξησή της. Με βάση τα συμπεράσματα αυτά, μπορούμε να ρυθμίσουμε τις συνθήκες της απόθεσης και να υπολογίσουμε τον απαιτούμενο χρόνο για την παραγωγή υμενίων επιθυμητού

πάχους για τις αντίστοιχες εφαρμογές.

Παρ'όλα αυτά, η βασική ιδιότητα που χαρακτηρίζει ποιοτικά το υμένιο είναι η τραχύτητά του. Η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία, την πίεση και το χρόνο απόθεσης είναι σχετικά πολύπλοκη. Σε χαμηλές πιέσεις ($P_{Cu} < 20$ mTorr), η τραχύτητα είναι πρακτικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και παραμένει σε αρκετά χαμηλές τιμές λόγω της υπερίσχυσης της επιφανειακής διάχυσης. Ο μηχανισμός κρυσταλλικής ανάπτυξης που ακολουθείται σε αυτή την περίπτωση είναι FM ή ανάπτυξη στρώμα-στρώμα. Σε μέσες πιέσεις (20 mTorr $< P_{Cu} < 50$ mTorr), η τραχύτητα εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία. Χαμηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης και ταχύτατη απόθεση με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μέσω μηχανισμών SK και VW, τη δημιουργία ανωμαλιών στην επιφάνεια και την αύξηση της τραχύτητας. Αντίθετα, υψηλές τιμές θερμοκρασίας ευνοούν τη διάχυση, η οποία κατανέμει τα άτομα ομοιόμορφα στην επιφάνεια και συμβάλει στη δημιουργία λείων επιφανειών.

Η συμπεριφορά της τραχύτητας συναρτήσει του ρυθμού απόθεσης περιγράφεται από δύο διαφορετικές περιοχές. Για τιμές ρυθμών απόθεσης χαμηλότερες από 10^3 nm /s, η τραχύτητα παραμένει αρκετά χαμηλή, ενώ αντίθετα για μεγαλύτερες τιμές αυτή αυξάνεται απότομα. Τέλος, σε χαμηλές πιέσεις και αντίστοιχα χαμηλούς ρυθμούς απόθεσης, η τραχύτητα είναι ανεξάρτητη του χρόνου απόθεσης και παραμένει σε χαμηλά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Αντίθετα, σε υψηλούς ρυθμούς απόθεσης, αυτή αυξάνεται απότομα με την πάροδο του χρόνου και έχει ως αποτέλεσμα δημιουργία αρκετά ανομοιόμορφων επιφανειών.

Όπως περιγράφηκε νωρίτερα, η αγωγιμότητα του υλικού εξαρτάται έντονα από τη μορφολογία της επιφανειάς του. Το γεγονός αυτό καθιστά την ομοιομορφία του υμενίου και τη χαμηλή τραχύτητά του ως τις πιο σημαντικές προδιαγραφές κατασκευής για εφαρμογές μικροηλεκτρονικής. Για το λόγο αυτό, συνιστάται κατά το σχεδιασμό της διεργασίας απόθεσης η ρύθμιση της πίεσης σε χαμηλές τιμές της τάξεως των 1 – 20 mTorr και θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 K. Με τον τρόπο αυτό, η κρυσταλλική ανάπτυξη ακολουθεί μηχανισμό FM, ο οποίος αναπτύσσει το

κρυσταλλικό πλέγμα στρώμα-στρώμα και είναι ο επιθυμητός για τη δημιουργία λείων λεπτών υμενίων.

Αναφορικά με τον αλγόριθμο που χρησιμοποιήθηκε και το υπολογιστικό του κόστος, υψηλές τιμές πίεσης έχουν ως αποτέλεσμα ραγδαία αύξηση των υπολογιστικών απαιτήσεων. Η παραλληλοποίησή του συνεισέφερε στην επιτάχυνση των υπολογισμών και στη μείωση των απαιτήσεων μνήμης με αποτέλεσμα τη δυνατότητα προσομοίωσης μεγαλύτερων πλεγμάτων και για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα απόθεσης. Παρ' όλα αυτά, το υψηλό κόστος επικοινωνίας περιορίζει την παράλληλη απόδοση, γεγονός που καθιστά αναγκαία την ανάπτυξη ενός διαφορετικού πλαισίου επικοινωνίας.

8.2 Προοπτικές

Η ακρίβεια του μοντέλου μας θα μπορούσε να βελτιωθεί με τη χρήση *ab-initio* μεθόδων για τον υπολογισμό των ενεργειακών αλληλεπιδράσεων στο σύστημά μας. Η εφαρμογή της μεθόδου Density Functional Theory (DFT) σε συνδυασμό με τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης θα επέτρεπε τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης και της ενέργειας του συστήματος με αρκετά μεγάλη ακρίβεια, θυσιάζοντας όμως αρκετό υπολογιστικό χρόνο κατά την προσομοίωση. Επίσης, η χρήση της θεωρίας κανονικών ιδιομορφών (normal modes) θα έδινε τη δυνατότητα υπολογισμού των προεκθετικών συντελεστών στις εκφράσεις των κινητικών σταθερών χωρίς τη χρήση των προσεγγίσεων αυτής της εργασίας. Τέλος, ένα πιο ευέλικτο πλέγμα που περιλαμβάνει εκτός από θέσεις FCC και θέσεις HCP θα μπορούσε να αποκαλύψει σύνθετους μηχανισμούς πραγματοποίησης θεμελιωδών γεγονότων που πραγματοποιούνται σε περισσότερα του ενός στάδια. Επίσης θα καθιστούσε δυνατή τη χρησιμοποίηση του υπολογιστικού πλαισίου που αναπτύχθηκε σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών σε τομείς όπως η μοντελοποίηση της χημικής απόθεσης από ατμό και η κατάλυση.

Αναφορικά με την παραλληλοποίηση του αλγορίθμου, η μεγαλύτερη πρόκληση

που προκύπτει από τα αποτελέσματα είναι η μείωση του μεγάλου χρόνου επικοινωνίας. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με κατάλληλη μετατροπή του αλγορίθμου για την απαίτηση λιγότερο συχνής επικοινωνίας, είτε με την βελτιστοποίηση της ανταλλαγής πληροφοριών. Εναλλακτικά, η μεγάλη ανάπτυξη των τεχνικών επεξεργασίας σε κάρτες γραφικών για γενικούς σκοπούς (General Purpose GPU - GPGPU) καθιστά την εκτέλεση αλγορίθμων σε αυτές πολύ ελκυστική. Παρ' όλα αυτά, η παραλληλοποίηση αλγορίθμων kinetic Monte Carlo για χρήση σε κάρτες γραφικών βρίσκεται ακόμα σε εμβρυικό στάδιο με αρκετό όμως ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα.

Παράρτημα

Εξαγωγή εξίσωσης Chapman-Kolmogorov

$$\begin{aligned}P_3(w_1, t_1; w_2, t_2; w_3, t_3) &= P_1(w_1, t_1) P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1) P_{1|1}(w_3, t_3|w_2, t_2) \\ \int P_3(w_1, t_1; w_2, t_2; w_3, t_3) dw_2 &= \int P_1(w_1, t_1) P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1) P_{1|1}(w_3, t_3|w_2, t_2) dw_2 \\ P_2(w_1, t_1; w_3, t_3) &= P_1(w_1, t_1) \int P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1) P_{1|1}(w_3, t_3|w_2, t_2) dw_2 \\ P_{1|1}(w_3, t_3|w_1, t_1) P_1(w_1, t_1) &= P_1(w_1, t_1) \int P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1) P_{1|1}(w_3, t_3|w_2, t_2) dw_2 \\ P_{1|1}(w_3, t_3|w_1, t_1) &= \int P_{1|1}(w_2, t_2|w_1, t_1) P_{1|1}(w_3, t_3|w_2, t_2) dw_2\end{aligned}$$

Εξαγωγή εξίσωσης Master

Η εξίσωση 4.8 πρέπει να ικανοποιεί την κανονική ιδιότητα. Για αυτό το λόγο, το ολοκλήρωμά της ως προς w_3 πρέπει να ισούται με τη μονάδα. Επομένως, η εξίσωση πρέπει να διορθωθεί με την εισαγωγή ενός παράγοντα διόρθωσης ως εξής:

$$R_{\tau'}(w_3|w_2) = (1 - \alpha_0\tau')\delta(w_2 - w_3) + \tau'T(w_3|w_2) + \mathcal{O}(\tau'^2)$$

όπου ο παράγοντας $(1 - \alpha_0\tau')$ εκφράζει την πιθανότητα να μην έχει συμβεί καμία μετάβαση. Για το λόγο αυτό ισχύει:

$$\alpha_0(w_2) = \int T(w_3|w_2)dw_3.$$

Συνδυάζοντας την πρώτη σχέση με την εξίσωση 4.7, διαιρώντας με τ' και παίρνοντας το όριο για $\tau' \rightarrow 0$ παίρνουμε τη διαφορική μορφή της εξίσωσης Chapman-Kolmogorov η οποία ονομάζεται εξίσωση master:

$$\begin{aligned}
R_{\tau+\tau'}(w_3|w_1) &= \int R_{\tau'}(w_3|w_2)R_{\tau}(w_2|w_1)dw_2 \\
&= \int [(1 - \alpha_0\tau')\delta(w_2 - w_3) + \tau'T(w_3|w_2)] R_{\tau}(w_2|w_1)dw_2 \\
&= \int R_{\tau}(w_2|w_1)\delta(w_2 - w_3)dw_2 - \tau' \int \alpha_0(w_2)\delta(w_2 - w_3)R_{\tau}(w_2|w_1)dw_2 \\
&\quad + \tau' \int T(w_3|w_2)R_{\tau}(w_2|w_1)dw_2 \\
&= R_{\tau}(w_3|w_1) - \tau' \int T(w_2|w_3)R_{\tau}(w_3|w_1)dw_2 + \tau' \int T(w_3|w_2)R_{\tau}(w_2|w_1)dw_2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{R_{\tau+\tau'}(w_3|w_1) - R_{\tau}(w_3|w_1)}{\tau'} &= \int [T(w_3|w_2)R_{\tau}(w_2|w_1) - T(w_2|w_3)R_{\tau}(w_3|w_1)] dw_2 \\
\frac{\partial R_{\tau}(w_3|w_1)}{\partial \tau} &= \int [T(w_3|w_2)R_{\tau}(w_2|w_1) - T(w_2|w_3)R_{\tau}(w_3|w_1)] dw_2
\end{aligned}$$

Ευρετήριο όρων

- Arrhenius, σχέση, 40
- binary heap, 73
- Chapman-Kolmogorov, εξίσωση, 53
- columnar growth, 29
- conductance, 94
- Embedded Atom Model, 67
- FCC, 60
- First Reaction Method, 70
- Frank-van der Merwe, 27
- height, 87
- Ising, 68
- kinetic Monte Carlo, 47
- lattice, 59
- Master, εξίσωση, 54
- misfit, 25
- molecular simulations, 32
- Nudged Elastic Band, 44
- Poisson, διαδικασία, 57
- Potential Energy Surface, 32
- roughness, 90
- spiral island, 29
- sputtering deposition, 17
- step bunching, 29
- Stranski-Krastanov, 27
- transition state theory, 37
- vapor deposition, 13
- Volmer-Weber, 27
- αγωγιμότητα, 94
- απόθεση από ατμό, 13
- απόθεση μέσω κωνιορτοποίησης, 17
- αρμονική προσέγγιση, 42
- δεσμευμένη πιθανότητα, 52
- διαδικασίες Markov, 51
- δυναμικός σωρός, 73
- ενέργεια αντίδρασης, 38
- ενέργεια ενεργοποίησης, 38
- ενσωματωμένου ατόμου, μοντέλο, 67
- επίταξη, 24
- επικάλυψης, διεργασία, 13
- επιφάνεια δυναμικής ενέργειας, 32
- επιφανειακή ενέργεια, 28

- επιφανειακή μηχανική, 13
επιφανειακή τροποποίηση, 13
θεμελιώδες γεγονός, 63
θεωρία μεταβατικής κατάστασης, 37
ιδιότητα Markov, 52
κολωνοειδή ανάπτυξη, 29
λεπτομερής ισορροπία, 56
μέθοδος πρώτης αντίδρασης, 70
μέσο ύψος, 87
μεταβλητή κατάσταση, 61
μηχανισμοί, επίταξης, 26
μοντέλο πλέγματος, 59
μοριακές προσομοιώσεις, 32
μοριακή δυναμική, 36
μόνιμη κατάσταση, 56
ομογενείς Μαρκοβιανές διαδικασίες, 54
ομοεπίταξη, 25
πίεση, 26
παράλληλος αλγόριθμος, 77
παράμετρος ασυμφωνίας, 25
πηγάδι δυναμικού, 35
πολλαπλές κλίμακες, 20
πρωταρχικό κελί, 61
πυρήνωση, 30
στοχαστικές διεργασίες, 49
στοχαστικές μεταβλητές, 50
στοχαστική διαδικασία, 50
συντεταγμένη αντίδραση, 37
τραχύτητα, 90
υπερκορεσμός, 26
υπολογιστικός χρόνος, 74
φυσική απόθεση, 15
χρόνοι άφιξης, 57
ωθούμενη ελαστική ζώνη, 44

Βιβλιογραφία

- [1] Mattox D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1998.
- [2] Lin J.C. and Lee C. Nucleation and growth of cu thin films on silicon wafers deposited by radio frequency sputtering. *Thin Solid Films*, **307**, (1997) 96-99.
- [3] Jackson R.K., Broadbent E., Cacouris T., Harrus A., Biberger M, Patton E., and Walsh T. Processing and integration of copper interconnects. *Solid State Technol.*, **41**, (1998) 49.
- [4] Ansari Z.A., Hong K., and Lee C. Structural and electrical properties of porous silicon with rf-sputtered cu films. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **90**, (2002) 103.
- [5] Morosanu G.E. *Thin Films by Chemical Vapor Deposition*. Elsevier, 1990.
- [6] Pierson H.O. *Handbook of Chemical Vapor Deposition principles, Technology and applications*. William Andrew Publishing/Noyes, 1999.
- [7] Xu Y. and Yan X.T. *Chemical vapor Deposition, An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. Springer Publications, 2010.
- [8] Χειμαριός Ν. Προσομοίωση πολλαπλών χωρικών κλιμάκων και συστημική ανάλυση διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό. PhD thesis, ΕΜΠ, 2012.
- [9] Ohring M. *Materials Science of Thin Films - Deposition & Structure*. Academic Press, 2nd edition, 2001.

- [10] Wehner G.K. *Advances in Electronics and Electron Physics*, volume 7. Academic Press, Inc, New York, 1955.
- [11] Kay E. *Advances in Electronics and Electron Physics*, volume 17. Academic Press, Inc, New York, 1962.
- [12] Maissel L.I. *The Deposition of Thin Films by Cathode Sputtering*, volume 3. Physics of Thin Films, New York, 1966.
- [13] Holland L. *Vacuum Deposition of Thin Films*. Chapman Hall, New York, 1961.
- [14] Mattox D.M. The historical development of controlled ion-assisted and plasma-assisted pvd process. In *Proceedings of the 40th Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters*, page 109, 1997.
- [15] Venables J.A., Spiller G.D., and Hanbuchen M. Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.*, **47**, (1984) 399.
- [16] Kern R., Le Lay G., and Metois J.J. *Current Topics in Materials Science*, vol. 3. North Holland, Amsterdam, 1979.
- [17] Zinke-Allmang M., Feldman L.C., and Grabow M.H. *Surf. Sci. Rep.*, **16**, (1992) 377.
- [18] Chen C.J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. University Press, Oxford, 1993.
- [19] Van Hove M.A., Weinberg W.H., and Chan C.M. *Low Energy Electron Diffraction*. Springer, Berlin, 1986.
- [20] Larsen P.K. and Dobson P.J. *RHEED and Reflection Energy Imaging of Surfaces*. Plenum, New York, 1990.
- [21] Zabel H. and Robinson I.K. *Surface X-ray and Neutron Scattering*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.

- [22] Kornich G.V., Betz G., Zaporojtchenko V., Bazhin A.I., and Faupel F. Molecular dynamics simulations of low energy ion sputtering of copper nano-dimensional clusters on graphite substrates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **227**, (2005) 261-270.
- [23] Karolewski M.A. Simulation of sputtering from epitaxial metal overlayers: Ni/cu(100) and cu/ni(100). *Surf. Sci.*, **440**, (1999) 87-102.
- [24] Gilmer G.H. and Grabow M.H. Modeling of optical thin films. *SPIE*, **821**, (1987) 56.
- [25] Stamatakis M. and Vlachos D.G. A graph-theoretical kinetic monte carlo framework for on-lattice chemical kinetics. *J Chem Phys*, **134**, (2011) 214115.
- [26] Landau D.P. and Binder K. *A Guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Cambridge UP, Cambridge, 2003.
- [27] Wang L. and Clancy P. Kinetic monte carlo simulation of the growth of polycrystalline cu films. *Surf. Sci.*, **473**, (2001) 25-38.
- [28] Yang Y.G., Johnson R.A., and Wadley H.N.G. Kinetic monte carlo simulation of heterometal epitaxial deposition. *Surf. Sci.*, **499**, (2002) 141-151.
- [29] Zheng Z., Stephens R.M., Braatz R.D., Alkire R.C., and Petzold L.R. A hybrid multiscale kinetic monte carlo method for simulation of copper electrodeposition. *J. Comp. Phys.*, **227**, (2008) 5184-5199.
- [30] Saliccioli M., Stamatakis M., Caratzoulas S., and Vlachos D.G. A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior. *Chem. Eng. Sci.*, **66**, (2011) 4319-4355.
- [31] Parr R.G. and Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.

- [32] Hammond B.L, Lester W.A., and Reynolds P.J. *Monte Carlo Methods in Ab Initio Chemistry*. World Scientific, 1994.
- [33] Liu C.S., Chen W.J., and Chen L.J. Epitaxial growth of cu thin films on atomically cleaned (111) si at room temperature. *Mat. Chem. Phys.*, **36**, (1993) 170-173.
- [34] Smith D. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill, 1995.
- [35] Cho A.Y. Molecular beam epitaxy. *Prog. Solid State Chem.*, **10**, (1975) 157-192.
- [36] Pashley D.W. The study of epitaxy in thin surface films. *Advan. Phys.*, **5**, (1956) 173-240.
- [37] Brune H. Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surf. Sci. Rep.*, **31**, (1998) 121.
- [38] Voigtlander J. Fundamental processes in si/si and ge/si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth. *Surf. Sci. Rep.*, **43**, (2003) 127.
- [39] Evans J.W., Thiel P.A., and Bartelt M.C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2d islands and 3d mounds. *Surf. Sci. Rep.*, **61**, (2006) 1-128.
- [40] Bauer E. Phaenomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflaechen i. *Zeitschrift für Kristallographie*, **110**, (1958) 372-394.
- [41] Venables J.A. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [42] Volmer M. *Kinetik der Phasenbildung*. Theodor Steinkopf, 1939.
- [43] Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., and Katayama M. *Surface Science: An Introduction*. Springer, Berlin, 2003.
- [44] Pimpinelli A. and Jacques V. *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998.

- [45] Krug J. Four lectures on the physics of crystal growth. *Physica A*, **313**, (2002) 47-82.
- [46] Lewis B. and Anderson J.C. *Epitaxial Deposition in Nucleation and Growth of Thin Films*. Academic Press, Boston, MA, 1978.
- [47] Fukuda T. *Crystal Growth Technology*. Willey, New York, 2003.
- [48] Sheel H.J. Yacobi B.G. *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*. 2003.
- [49] Mezey P.G. *Potential energy hypersurfaces*. Elsevier, New York, 1987.
- [50] Theodorou D.N. and Chakraborty A.K. *Applied Molecular Theory for Chemical Engineers, a set of class notes*. U.C. Berkeley, 1993.
- [51] Huang K. *Statistical Mechanics*. Wiley, 2nd edition, 1987.
- [52] Eyring H. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, **3**, (1935) 107-115.
- [53] Pechukas P. *Dynamics of Molecular Collisions Part B*, edited by W. H. Miller. Plenum Press, New York, 1976.
- [54] McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1976.
- [55] Hangi P., Talkner P., and Borkovec M. Reaction-rate theory: fifty years after kramers. *Reviews of Modern Physics*, **62**, (1990) 251-343.
- [56] Reuter K. and Scheffler M. First-principles kinetic monte carlo simulations for heterogeneous catalysis: Application to the co oxidation at ruo₂(110). *Phys. Rev. B*, **73**, (2006).
- [57] Eley D.D. The absolute rate of conversion of parahydrogen by metallic catalysts. *Transactions of the Faraday Society*, **44**, (1948) 216-226.

- [58] Voter A.F. Classically exact overlayer dynamics: Diffusion of rhodium clusters on rh(100). *Phys. Rev. B*, **34**, (1986) 6819–29.
- [59] Henkelman G. and Jonsson H. Long time scale kinetic monte carlo simulations without lattice approximation and predefined event table. *J. Chem. Phys.*, **21**, (2001) 9657-9666.
- [60] Grabow L.C., Gokhale A., Evans S.T., Dumesic J.A., and Mavrikakis M. Mechanism of the water gas shift reaction on pt: First principles, experiments, and microkinetic modeling. *J. Phys. Chem. C*, **112**, (2008) 4608.
- [61] Fichthorn K.A., Merrick M.L., and Scheffler M. A kinetic monte carlo investigation of island nucleation and growth in thin-film epitaxy in the presence of substrate-mediated interactions. *Appl. Phys. A*, **75**, (2002) 17-23.
- [62] Henkelman G. and Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000) 9978.
- [63] Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., and Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, **21**, (1953) 1087.
- [64] Gillespie D.T. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *J. Phys. Chem.*, **81**, (1977) 2340-2361.
- [65] Voter A.F. Introduction to the kinetic monte carlo method. Los Alamos National Laboratory.
- [66] Gillespie D.T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. *J. Comp. Phys.*, **22**, (1976) 403-434.
- [67] Bortz A.B, Kalos M.H., and Lebowitz J.L. A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems. *J. Comp. Phys.*, **17**, (1975) 10.

- [68] Gardiner C.W. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer, Berlin, 3rd edition, 2004.
- [69] Van Kampen N.G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland Personal Library, 3rd edition, 2007.
- [70] Hizanidis J. The master equation. Seminar talk, 2003.
- [71] Papoulis A. *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*. McGraw-Hill, Tokyo, 1965.
- [72] Theodorou D.N. Tracking the dynamics of systems evolving through infrequent transitions in a network of discrete states. Unpublished review paper.
- [73] Biehl M. *Multiscale Methods in Epitaxial Growth*. Birkhauser, 2005.
- [74] Hook J.R. and Hall H.E. *Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Manchester, 2nd edition, 2010.
- [75] Kohn W. and Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**, (1965).
- [76] Daw M.S. and Baskes M.I. Embedded-atom model: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, **29**, (1984) 12.
- [77] Clementi E. and Roetti C. Roothaan-hartree-fock atomic wavefunctions. *Data Nucl. Data Tables*, **14**, (1974) 177-478.
- [78] McLean A.D. and McLean R.S. Roothaan-hartree-fock atomic wave functions slater basis-set expansions. *Data Nucl. Data Tables*, **26**, (1981) 197-381.
- [79] Lenz W. Beiträge zum verständnis der magnetischen eigenschaften in festen körpern. *Physikalische Zeitschrift*, **21**, (1920) 613-615.
- [80] Chandler D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 2nd edition, 1987.

- [81] Atkinson M.D, Sack J.R., Santoro N., and Strothotte T. Min-max heaps and generalized priority queues.”. programming techniques and data structures. *Comm. ACM*, **29**, (1986) 996-1000.
- [82] Legion @ UCL. http://www.ucl.ac.uk/isd/staff/research_services/research-computing/services/legion-upgrade, 2013.
- [83] Lubachevsky B.D. Efficiency parallel simulations of dynamics using spring systems. *J. Comp. Phys.*, **75**, (1988) 103-122.
- [84] Korniss G., Novotny M.A, and Rikvold P.A. Parallelization of a dynamics monte carlo algorithm: A partially rejection-free conservative approach. *J. Comp. Phys.*, **153**, (1999) 488-508.
- [85] Shim Y. and Amar J.G. Hybrid asynchronous algorithm for parallel kinetic monte carlo simulations of thin film growth. *J. Comp. Phys.*, **212**, (2006) 305-317.
- [86] Lubachevsky B.D. and Weiss A. Synchronous relaxation for parallel ising spin simulations. *CoRR*, **cs.DC/0405053**, (2004).
- [87] Shim Y. and Amar J.G. Rigorous synchronous relaxation algorithm for parallel kinetic monte carlo simulations of thin film growth. *Phys. Rev. B*, **71**, (2005) 115436.
- [88] Merrick M and Fichtorn K.A. Synchronous relaxation algorithm for parallel kinetic monte carlo simulations of thin film growth. *Phys. Rev. E*, **75**, (2007) 011606.
- [89] Martinez E, Marian J., and Kalos M.H. Synchronous parallel kinetic monte carlo. *J. Comp. Phys.*, **227**, (2008) 3804-3823.
- [90] Martinez E, Monasterio P.R., and Marian J. Billion-atom synchronous parallel kinetic monte carlo simulations of critical 3d ising systems. *J. Comp. Phys.*, **230**, (2011) 1359-1369.

- [91] Open mpi. <http://www.open-mpi.org/>, 2013.
- [92] Andromeda cluster. <http://febui.chemeng.ntua.gr/andromeda.htm>, 2013.
- [93] DeGarmo E.P, Black J.T., and Kohser R.A. *Materials and processes in manufacturing*. Macmillan Pub. Co., New York, 1988.
- [94] Timoshevskii V., Ke Y., Guo H., and Gall D. The influence of surface roughness on electrical conductance of thin cu films: An ab initio study. *J. App. Phys.*, **103**, (2008) 113705.
- [95] Sharvin Y.V. On the possible methods for studying fermi surfaces. *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, **48**, (1965) 984.
- [96] Datta S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.