

Piotr Traczykowski

Wykorzystanie statyki molekularnej do modelowania procesów
deformacji kryształów półprzewodnikowych

Praca doktorska

wykonana pod kierunkiem dr hab. inż. Pawła Dłużewskiego

Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk

Warszawa 2005

Spis treści

1	Wstęp	4
1.1	Wprowadzenie	5
1.1.1	Cel pracy	7
1.1.2	Zakres pracy	8
1.2	Przegląd literatury	9
1.2.1	Dynamika molekularna	9
1.2.2	Statyka molekularna	13
1.2.3	Statyka molekularna i MES	15
2	Podstawowe informacje o półprzewodnikach	16
2.1	Ogólne właściwości półprzewodników	16
2.2	Budowa kryształów półprzewodnikowych	20
2.2.1	Półprzewodniki pierwiastkowe	24
2.2.2	Półprzewodniki złożone	24
2.2.3	Struktura pasmowa	25
2.2.4	Półprzewodniki zdegenerowane i niezdegenerowane	26
2.2.5	Defekty w sieci krystalicznej	28
2.2.6	Dyslokacje	30
3	Podstawy teoretyczne statyki	
	i dynamiki molekularnej	33
3.1	Oddziaływania międzyatomowe	33
3.2	Potencjały oddziaływań atomowych	35

3.2.1	Potencjał Lennarda–Jonesa	35
3.2.2	Potencjał Tersoffa	36
3.2.3	Potencjał Stillinger–Webera	37
3.2.4	Metoda Atomów Osadzonych (Embedded Atom Method)	39
4	Nieliniowa sprężystość	44
4.1	Równania konstytutywne hipersprężystości	46
4.2	Kontynualny potencjał sprężysty	49
4.3	Statyka molekularna z więzami kinematycznymi	51
5	Modelowanie metodami statyki molekularnej	54
5.1	Metoda generacji siatki	56
5.2	Modelowanie kropek kwantowych	58
5.2.1	Pojedyncza kropka kwantowa	58
5.2.2	Układy kropek kwantowych	64
5.2.3	Komputerowa symulacja wysokorozdzielczych obrazów transmisyj- nej mikroskopii elektronowej – HRTEM	68
5.2.4	Kropki kwantowe z warstwą zwilżającą	70
5.2.5	Uwagi na temat zbieżności	74
6	Podsumowanie i wnioski	79
A	Kody źródłowe	95

Rozdział 1

Wstęp

Statyka molekularna w porównaniu z dynamiką molekularną jest metodą wykorzystywaną w obliczeniach numerycznych znacznie rzadziej. Dla porównania, wpisując hasło *molecular dynamics* w wyszukiwarce INSPEC (Institution of Electrical Engineers), otrzymujemy 31 tys. znalezionych odnośników, natomiast dla hasła *molecular statics* otrzymujemy tylko 204. Oznacza to, że statystycznie na jedną pracę ze statyki molekularnej przypada ponad 150 prac z dynamiki molekularnej. Nie oznacza to bynajmniej, że statyka molekularna jest marginalną i niewartą rozwijania metodą obliczeniową. Te kilkaset prac z zakresu statyki molekularnej znajdujemy na stronach jednych z najbardziej znanych placówek naukowo-badawczych jak MIT, Lawrence Lab czy Virginia Tech, a są one opublikowane w prestiżowych czasopismach takich jak *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *Physical Review Letters* czy *Physical Review B* (Kellogg i Voter, 1991; Liu i Plimpton, 1995; Jiankuai i in., 2004). Warto więc zadać pytanie, dlaczego w porównaniu do prac z dynamiki molekularnej tak mało jest prac ze statyki molekularnej? Pozornie mogłoby się wydawać, że obliczenia statyką molekularną (jako „niepełną” dynamiką molekularną) łatwiej przeprowadzić oraz łatwiej zaimplementować tę metodę numerycznie niż dynamikę, w której teoretycznie powinniśmy śledzić w czasie położenia cząstek. W rzeczywistości w dynamice molekularnej, ze względu na dużą sztywność struktur atomowych częstości drgań własnych tych układów są rzędu $10^{-13} \div 10^{-14} s$, z kolei rzeczywiste procesy deformacji jak np. deformacje plastyczne wywołane ruchem dyslokacji zachodzą w czasie liczo-

nym często w sekundach. Jeżeli dodamy do tego wymiar sieci atomowej rzędu co najmniej $1000 \times 1000 \times 1000 \times 3D$ atomów to otrzymamy układ o około 10^{10} stopniach swobody, w którym krok całkowania po czasie nie może przekroczyć ułamka $10^{-13}s$, albowiem w tym czasie następuje pełny cykl jednego drgania cieplnego atomów w sieci krystalicznej. Analizując taki układ staje się jasne, że metody dynamiki molekularnej, nie są w stanie całkować po czasie tak sztywnych układów zapewniając jednocześnie symulacje rzeczywistych trajektorii ruchu. Stąd też dynamika molekularna zwykle rezygnuje z „dokładnego” całkowania po czasie, wykorzystując krok całkowania znacznie dłuższy niż $10^{-13}s$ przy zastosowaniu jawnych metod całkowania. W ten sposób, ani nie zachowuje energii na pojedynczym kroku całkowania, ani też nie pretenduje do rangi metody symulującej w czasie rzeczywiste trajektorie atomów. Układy konfiguracji atomów w takich „testach numerycznych” częstokroć nie posiadają swojej równowagi statycznej. W przeciwieństwie do dynamiki molekularnej statyka żąda otrzymania jednoznacznej statycznej konfiguracji równowagowej atomów, co w wielu przypadkach okazuje się niemożliwym do spełnienia warunkiem jak np. w przypadku rdzeni dyslokacji z wieloma metastabilnymi położeniami atomów. W przeciwieństwie do dynamiki molekularnej, statyka wymaga odwracania macierzy odpowiadających układom równań np. rzędu 10^6 stopni swobody. Stąd też statyka molekularna jest często wykorzystywana jako metoda „twardej” weryfikacji (Quesnel i Mazlout, 1988) sprawdzającej czy rozwiązanie uzyskane dynamiką molekularną np. dla konfiguracji atomowej rdzenia dyslokacji jest rzeczywiście konfiguracją równowagową, a nie tylko jedną z kolejnych chwilowych nierównowagowych konfiguracji.

1.1 Wprowadzenie

Od pradawnych metod wytwarzania stopów metali do odkrycia plastików na początku XX wieku, od mikroelektroniki bazującej na związkach krzemu do dzisiejszej nanoinżynierii, technologia obróbki, wytwarzania i zastosowanie nowych związków wpływa na nasze życie codzienne. Podczas gdy konwencjonalne metody badawcze bazują głównie na badaniach eksperymentalnych, w ostatnim dziesięcioleciu komputerowe badania materiałowe zyskują coraz większą efektywność, a co za tym idzie stają się istotnym narzędziem w

rękach naukowców. Wykorzystanie metod komputerowych w nauce o materiałach do niedawna będące tylko jedną z wielu możliwości zastosowania komputerów, stało się jedną z głównych gałęzi dzisiejszych nauk komputerowych. Poprzez modelowanie struktur na najbardziej podstawowych poziomach naukowcy dążą do zrozumienia zachowania się materiałów pod wpływem różnych czynników. Badania takie umożliwiają przewidywanie zachowania się materiału w szerszym niż możliwe do zbadania eksperymentalnie spektrum zastosowań lub wytworzenie materiałów o lepszych parametrach. Symulacje komputerowe mogą być traktowane jako wirtualne doświadczenia. Mają one kilka zalet których brak klasycznym doświadczeniom. W chwili obecnej nawet bardzo duże zapotrzebowanie na moc obliczeniową komputera, którego wymagają symulacje z wykorzystaniem złożonych oddziaływań atomowych (np. DFT – Density Functional Theory lub inne metody bazujące na podejściu *ab initio*) można spełnić rozsądnymi kosztami. Spadek cen sprzętu elektronicznego oraz jego ciągły wzrost mocy obliczeniowej umożliwia przeprowadzenie symulacji coraz większych układów, z większą dokładnością. Podczas gdy w laboratorium mamy częstokroć ograniczoną kontrolę nad początkowym stanem eksperymentu, w symulacji komputerowej możemy ustalić wszystko niemalże perfekcyjnie tak, jak wymaga tego przeprowadzany eksperyment. Z punktu widzenia teorii, bardzo istotnym czynnikiem jest możliwość dokładnego zbadania próbki podczas eksperymentu jak i po zakończeniu. W badaniach eksperymentalnych często zdarza się, że wykorzystujemy procesy zmieniające strukturę materiału lub w trakcie przygotowania do pomiaru materiał zostanie poddany obróbce uniemożliwiającej jego zbadanie inną metodą (Oleś, 1998). Należy jednak dodać, że symulacja nigdy nie zastąpi eksperymentu. Symulacja komputerowa ma za zadanie ograniczyć ilość kosztownych eksperymentów lub pomóc przygotować czasochłonny eksperyment.

Głównymi barierami molekularnych symulacji komputerowych są rozmiary badanych próbek oraz czas w jakim ma się odbywać symulacja – częstokroć analiza zachowania się badanego materiału w czasie dłuższym niż kilka milisekund przekracza możliwości obliczeniowe dzisiejszych komputerów. Materiały, które nie były dotąd badane eksperymentalnie mogą powstać w wirtualnym laboratorium. Ponieważ dla takich materiałów często nie ma da-

nych eksperymentalnych, można do obliczeń komputerowych użyć pierwszych zasad tzw. podejścia *ab initio*, które używa złożonych modeli matematycznych i fizycznych bazujących na mechanice kwantowej. Niestety, takie obliczenia są wyjątkowo wymagające, dziś obliczanie oddziaływań więcej niż kilkuset atomów tymi metodami jest bardzo czasochłonne nawet dla superkomputerów. Możliwe jest, że czasami kilkaset atomów wystarczy do wyznaczenia takich parametrów jak stałe sztywności, przewodność elektryczna, współczynnik odbicia kryształu doskonałego, jednak wiele interesujących procesów jak np. pękanie, rekonstrukcja powierzchni, przemiany fazowe wymaga wykonania obliczeń dla kilkuset tysięcy lub nawet kilku milionów atomów. Jest to jedno z wyzwań dzisiejszej nauki – jak używając praw rządzących pojedynczymi cząstkami, zbadać złożone struktury występujące w otaczającej nas rzeczywistości. Szybsze komputery z pewnością pomogą, ale wymagają umiejętnego spożytkowania ich mocy obliczeniowych poprzez zastosowanie odpowiedniej teorii.

Do opisu zachowania się większych układów wskazane byłoby stworzenie modeli hybrydowych, gdzie metody dyskretne jak dynamika i statyka molekularna łączone są z metodą elementów skończonych, opisującą materiał jako kontinuum na poziomie pojedynczych problemów brzegowych. Limit czasu oraz skali obliczeń zostałyby wyeliminowane poprzez połączenie odpowiedniej teorii ze skalą badanego modelu. Jest to tzw. podejście wieloskalowe (multiscale approach) (King i in., 1995). W ostatnich kilku latach wiele ośrodków badawczych stara się połączyć obliczenia na poziomie molekularnym (zarówno dynamiką i statyką molekularną jak i *ab initio*) z metodami kontinuum. Niniejsza praca doktorska prezentuje jedno z możliwych podejść zastosowania pakietu metody elementów skończonych do obliczeń (dyskretnych) na poziomie atomowym, a co za tym idzie daje potencjalne możliwości wykonywania obliczeń hybrydowych, w których część badanego obszaru jest zdyskretyzowana za pomocą układu atomów, a część klasycznie za pomocą kontynualnych elementów skończonych.

1.1.1 Cel pracy

Celem pracy było zbudowanie narzędzia numerycznego do przeprowadzenia obliczeń komputerowych z wykorzystaniem statyki molekularnej, które z jednej strony uwzględniłoby przestrzenny rozkład atomów w kryształach, a z drugiej dało w przyszłości możliwość wykorzystania opisanych tu procedur numerycznych do rozwiązywania pojedynczych zadań hybrydowych złożonych odpowiednio z obszarów zdyskretyzowanych statyką molekularną i MESem. Metoda ta miała służyć do wyznaczania konfiguracji równowagowej atomów w strukturach kryształów półprzewodnikowych, w których początkowa konfiguracja była idealnym układem atomów z niejednorodnym składem chemicznym lub dowolnym układem atomów. Dane wejściowe dla opracowanego programu stanowiły pozycje atomów, które zostały określone w toku analizy zdjęć transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

1.1.2 Zakres pracy

W rozprawie przedstawiono opracowaną przez autora oryginalną metodę wykorzystania statyki molekularnej do wyznaczania konfiguracji równowagowych układów atomowych z wykorzystaniem solwera metody elementów skończonych. Przedstawiona w kolejnych rozdziałach metoda składa się z następujących etapów:

- Opis opracowanego algorytmu statyki molekularnej i jego implementacji numerycznej w formie pseudoelementów (dwu- i trzywęzłowe modelujące odpowiadające im oddziaływania międzyatomowe) w solwerze programu FEAP.
- Generacja pozycji atomowych dla konfiguracji początkowej jako danych wejściowych do generatora siatek. Proces ten można wykonać przy pomocy dowolnego oprogramowania, w którym jest możliwość zadania współrzędnych atomów, ich typu oraz zapisać dane do pliku. Wygenerowanie na podstawie pozycji atomowych, odpowiednich danych wejściowych do solwera metody elementów skończonych – na proces ten składa się wczytanie dostarczonych pozycji atomowych, oraz wygenerowanie siatki pseudoelementów. W etapie tym należy również określić rodzaj używanego potencjału międzyatomowego, gdyż ściśle determinuje on powstałą siatkę oddziaływań

międzyatomowych, np. w przypadku potencjału Stillingera–Webera generowana jest siatka połączeń dwu- i trzywęzłowych.

- Wyznaczenie konfiguracji równowagowej dla przygotowanych danych wejściowych. W etapie tym solver metody elementów skończonych, bazując na opracowanych podprogramach wykorzystujących statykę molekularną, jest użyty do wyznaczenia równowagi statycznej startując z konfiguracji początkowej. Efektem są mapy przemieszczeń, oraz pozycje atomowe odpowiadające równowadze statycznej zadanej konfiguracji materiałowej.
- Przeprowadzenie symulacji numerycznej obrazów z wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego dla konfiguracji równowagowych otrzymanych w poprzednim etapie.

Każdy z wyżej wymienionych etapów wymagał opracowania nowych programów (generator siatek) i podprogramów (pseudoelementy) oraz wykorzystania bądź opracowania wielu narzędzi niezbędnych do przeprowadzenia zintegrowanej analizy numerycznej: statyka molekularna → solver MES → numeryczna symulacja obrazów HRTEM. Praca doktorska powstała w ramach projektu sfinansowanego przez Komitet Badań Naukowych o numerze 4T07A03726, pod tytułem „Wykorzystanie statyki molekularnej do modelowania procesów deformacji kryształów półprzewodnikowych”.

1.2 Przegląd literatury

1.2.1 Dynamika molekularna

Przytoczmy za F. Ercolessim znaną definicję dynamiki molekularnej:

Definicja *Dynamiką molekularną nazywamy komputerowe symulacje, w których badamy zachowanie się w czasie układu oddziaływujących ze sobą atomów poprzez całkowanie ich równań ruchu.*

U podstaw dynamiki molekularnej leży wykorzystanie wewnętrznej dynamiki modelu do

przemieszczania układu cząstek w przestrzeni. Metodzie tej poświęcono wiele publikacji oraz książek jak np. (Allen i Tildesley, 1987; Frenkel i Smit, 2002). W metodzie tej formułuje się równania ruchu dla cząstek, a następnie poddaje je całkowaniu po czasie. W przypadku obliczeń dokonywanych na cząstkach podlegających prawom mechaniki klasycznej prowadzi to do wyznaczenia ich „trajektorii” w przestrzeni przy ustalonych położeniach i prędkościach początkowych. W celu określenia siły oddziaływań międzyatomowych stosuje się podejście energetyczne, w którym potencjały międzyatomowe, są w pewnych określonych zakresach obliczeniowych zbliżone z rozwiązaniami mechaniki kwantowej i wynikami eksperymentalnymi. Podobnie jak w hipersprężystości w celu określenia sił oddziaływania, definiuje się funkcję potencjału międzyatomowego. Różniczkując następnie tę funkcję po przemieszczeniu atomów określa się siły wzajemnych oddziaływań. Potencjały te odzwierciedlają oddziaływanie pomiędzy atomami i zwykle biorą pod uwagę oddziaływania tylko najbliższych sąsiadów. Obliczanie oddziaływań atomowych wszystkich atomów układu (każdy z każdym, bez względu na dzielący je dystans) powoduje ogromne obciążenie komputerów, a co za tym idzie, limituje całkowitą ilość atomów w układzie do około 200 na superkomputerach. Potencjały atomowe mogą zawierać wiele parametrów, takich jak: ładunki elektryczne, polarność lub lokalną gęstość elektronów wynikającą z obliczeń bazujących na elementach mechaniki kwantowej (potencjał EAM). Siły oddziaływań między atomami, przyspieszenia i prędkości są obliczane w każdym kroku i na podstawie obliczeń wykonywanych odpowiednim algorytmem numerycznym (np. metodą Newmarka, metodą drugiej pochodnej, algorytmem Verleta) dokonuje się odpowiednich korekt położenia atomów. Wybór odpowiedniej metody zależy od skali obliczeń, możliwości obliczeniowych oraz wymaganej precyzji.

Wiązania atomowe w ciele stałym określają jego strukturę, mechaniczne oraz elektromagnetyczne właściwości. W fizyce ciała stałego wyróżniamy cztery typy możliwych wiązań atomowych – metaliczne, jonowe, kowalencyjne oraz van der Waalsa. Poza wyjątkowymi przypadkami, jak na przykład kohezja pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami w graficie, oddziaływania van der Waalsa mają niewielki wkład i są częstokroć pomijane w symulacjach właściwości badanych materiałów. Pozostałe typy można sklasyfikować jako wiązania de-

lokalizujące elektrony w niestacjonarne stany, tworzące duże orbitale atomowe (wiązania metaliczne i kowalencyjne), oraz wiązania jonowe. W rzeczywistych układach mamy zwykle do czynienia z kilkoma typami wiązań koegzystujących ze sobą. Potencjały dynamiki molekularnej starają się jak najdokładniej opisać charakterystykę wiązania międzyatomowego tak, aby wyniki otrzymane przy pomocy danego potencjału były jak najbardziej zbliżone do wyników doświadczalnych (Stillinger i Weber, 1985). Z tego względu funkcja opisująca potencjał posiada zwykle kilka do kilkunastu parametrów związanych ze stałymi materiałowymi danego układu.

Po raz pierwszy metody zbliżone do dynamiki molekularnej zastosowano pod koniec lat 50-tych (Alder i Wainwright, 1957, 1959), metodę zastosowano do badania oddziaływań atomów tzw. metodą twardych sfer. W metodzie tej, cząstki oddziałują poprzez ciągłe zderzenia, a w przypadku braku zderzenia przemieszczają się jako cząstki swobodne. Obliczeń dokonano na komputerach UNIVAC oraz IBM 704.

Za pierwszą pracę przedstawiającą wyniki symulacji dokonanej dynamiką molekularną z wykorzystaniem ciągłego potencjału oddziaływań atomowych uważa się artykuł *Dynamics of radiation damage* (Gibson i in., 1960), w którym dokonano symulacji oddziaływań 500 atomów. Kolejny krok zrobiono w roku 1964 (Rahman, 1964), w pracy tej Rahman po raz pierwszy przeprowadził symulację używając potencjału oddziaływań międzyatomowych Lennarda–Jonesa dla ciekłego argonu. Pierwsza symulacja dynamiką molekularną dla realnego układu atomowego została przeprowadzona w 1971 (Rahman i Stillinger, 1971). Była to symulacja oddziaływań atomowych w wodzie, poprawiona wersja tego eksperymentu została opublikowana w roku 1974 (Stillinger i Rahman, 1974). Częstym zastosowaniem symulacji dynamiki molekularnej jest badanie różnych związków stosowanych w biochemii. Pierwszą symulację protein udało się wykonać w roku 1977 (McCammon i in., 1977). Do dziś dynamika molekularna znalazła powszechne zastosowanie w chemii, fizyce oraz biologii. Z pomocą dynamiki molekularnej można badać zarówno procesy w związkach poddanych różnym oddziaływaniom zewnętrznym, stabilność nowych formuł chemicznych, związków półprzewodnikowych czy też procesy zarządzające powstawaniem różnych struktur. Przykładem zastosowania dynamiki molekularnej w fizyce ciała sta-

łego i mechanice mogą być symulacje złożonego procesu nanoindentacji (Szlufarska i in., 2005). Przeprowadzenie symulacji numerycznej tego złożonego procesu pozwala częściej odkryć oraz lepiej zrozumieć sprężyste właściwości badanego kryształu (Zhu i in., 2004). Bardzo szerokie zastosowanie znalazła dynamika molekularna w naukach biologicznych, wiele interesujących artykułów można znaleźć w czasopiśmie *Journal of Molecular Modeling*. Ciągły wzrost mocy obliczeniowej komputerów oraz spadek ich cen, umożliwiają większe upowszechnienie się metod dynamiki molekularnej, dokonywanie bardziej złożonych eksperymentów numerycznych oraz stosowanie bardziej złożonych potencjałów oddziaływań międzyatomowych. Prowadzi to do większej zgodności wyników numerycznych z wynikami eksperymentu, a co za tym idzie do większej wiarygodności komputerowego laboratorium. Opisanie wszelkich możliwych zastosowań dynamiki molekularnej nie jest celem niniejszej pracy doktorskiej, można jednak spróbować opisać główne dziedziny stosowania tej metody:

- Defekty – jest to obecnie jeden z głównych tematów stosowania dynamiki molekularnej w mechanice ciała stałego, defekty w kryształach ściśle określają ich właściwości mechaniczne, obecne dążenie do produkcji bardziej niezawodnych urządzeń półprzewodnikowych wymaga ciągłego doskonalenia procesu produkcji. Symulacja komputerowa pomaga w analizie procesu produkcji kryształów półprzewodnikowych (i nie tylko) (Ciccotti i in., 1987; Weinan i Zhongyi, 2002; Doan, 1988; Weber i in., 2000; Chakarova i Pázsit, 2001). Należy jednak podkreślić, że potencjały atomowe stosowane do tej pory przy symulacji ruchu defektów, często nie dają poprawnych wyników, gdyż potencjały te nie uwzględniają we właściwy sposób np. energii atomów znajdujących się na powierzchni.
- Mechanika pęknięcia – to kolejne zastosowanie dynamiki molekularnej, umożliwiające analizę w skali atomowej procesów pęknięcia oraz zależności od różnych parametrów materiału jak i środowiska, w którym materiał się znajduje (Inoue i in., 1995; Abraham, 2001; Li i in., 2001; Nishimura i Miyazaki, 2004; Rudhart i in., 2004).
- Zjawiska powierzchniowe – po wynalezieniu w latach 80-tych skaningowego mikro-

skopu elektronowego (STM), świat fizyki otrzymał doskonałe narzędzie do badania powierzchni materiałów. Symulacje komputerowe pomagają zrozumieć np. mechanizmy rekonstrukcji i topnienia powierzchni, dyfuzji powierzchniowej i wielu innych zjawisk (Fuji i in., 2000; Yamaguchi i Gspann, 2001; Wong i Montgomery Pettitt, 2001; Smith i in., 2003; Fisher, 2004).

- Biologia (biochemia, biomechanika) – obecnie jedno z największych zastosowań dynamiki molekularnej, która umożliwia symulacje dużych makromolekuł (protein, kwasów DNA i RNA), membran itp.. Procesy dynamiczne na poziomie atomowym odgrywają ważną rolę w zachowaniu się protein. Pakiety oprogramowania jak np. *Materials Studio* umożliwiają tzw. *drug design* – metodę używaną w przemyśle farmaceutycznym do testowania właściwości oraz zachowania się nowych molekuł bez potrzeby czasochłonnego i kosztownego syntetyzowania ich w laboratorium (Berendsen, 1987; Lorenzo i Caffarena, 2005; Grimm i in., 2003; Bates i Harauz, 2003; Chen i in., 2004).
- Właściwości elektroniczne i dynamiczne – jedną z powszechnie stosowanych metod do badania właściwości elektronicznych jest metoda Car–Parrinello (Car i Parrinello, 1985), w której siły działające na atomy wynikają ze równań określających strukturę elektroniczną kryształu (wykorzystano elementy Teorii Funkcjonałów Gęstości – ang. DFT (Hohenberg i Kohn, 1964; Kohn i Sham, 1965; Parr i Yang, 1989; Koch i Holthausen, 2001)), a nie z empirycznych potencjałów międzyatomowych jak np. potencjał Stillinger–Webera. Takie podejście umożliwia przeprowadzenie bardziej dokładnych symulacji bazujących na podejściu *ab initio* (Dean i Chelikowsky, 1998; Hohl, 1995; Wolf i Herzig, 2003; Song i in., 2003; Kobayashi i Nakayama, 2005).
- Ciecze – pierwsze zastosowanie dynamiki molekularnej do dziś pozostaje jednym z istotniejszych, służy do badania m.in. mikroprzepływów, lepkości oraz transferu ciepła (Ciccotti i Hoover, 1986; Kinjo i in., 2000; Bagchi i in., 1997; Hedman i Laaksonen, 1993; Brakkee i de Leeuw, 1990).

1.2.2 Statyka molekularna

Statyka molekularna w porównaniu z dynamiką molekularną jest metodą wykorzystywaną znacznie rzadziej. Dla porównania, wpisując hasło *molecular dynamics* w wyszukiwarce Yahoo, otrzymujemy 456 tys. znalezionych odnośników, natomiast dla hasła *molecular statics* otrzymujemy tylko 537. Wynik taki oznacza, że statystycznie na jedną pracę ze statyki molekularnej przypada tu około 800 prac z dynamiki molekularnej. Rezultat ten może się zmienić zależnie od wybranej przez nas wyszukiwarki (INSPEC, Ovid, Yahoo, Google itp.) , zawsze jednak stosunek ilościowy prac z dynamiki molekularnej do prac ze statyki molekularnej jest bardzo wysoki, rzędu $1 : 50 \div 1 : 150$, na niekorzyść statyki. Nie oznacza to bynajmniej, że metoda statyki molekularnej jest marginalną i niewartą rozwijania metodą obliczeniową. Te kilkaset prac z zakresu statyki molekularnej znajdujemy na stronach jednych z najbardziej znanych placówek naukowo-badawczych jak MIT, Lawrence Lab czy Virigina Tech, a są one opublikowane w prestiżowych czasopismach takich jak *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, *Physical Review Letters* czy *Physical Review B* (Kellogg i Voter, 1991; Liu i Plimpton, 1995; Jiankuai i in., 2004). Warto więc zadać pytanie, dlaczego w porównaniu do prac z dynamiki molekularnej tak mało jest prac ze statyki molekularnej? Pozornie mogłoby się wydawać, że obliczenia statyką molekularną (jako „niepełną” dynamiką molekularną) łatwiej przeprowadzić oraz łatwiej zaimplementować tę metodę numerycznie niż dynamikę, w której teoretycznie powinniśmy śledzić w czasie położenia cząstek. W rzeczywistości w dynamice molekularnej ze względu na dużą sztywność struktur atomowych częstości drgań własnych tych układów są rzędu $10^{-13} \div 10^{-14} s$, z kolei rzeczywiste procesy deformacji np. deformacja plastyczna wywołana ruchem dyslokacji zachodzi w czasie liczonym często w sekundach. Jeżeli dodamy do tego wymiar sieci atomowej rzędu co najmniej $1000 \times 1000 \times 1000 \times 3D$ atomów to otrzymamy układ o około 10^{10} stopniach swobody, w którym krok całkowania po czasie nie może przekroczyć ułamka $10^{-13} s$, gdyż w tym czasie następuje pełny cykl jednego drgania cieplnego atomów w sieci krystalicznej. Analizując taki układ staje się jasne, że metody dynamiki molekularnej nie są w stanie całkować po czasie tak sztywnych układów zapewniając jednocześnie symulacje rzeczywistych trajektorii ruchu. Stąd też, dynamika

molekularna zwykle rezygnuje z „dokładnego” całkowania po czasie wykorzystując krok całkowania znacznie dłuższy niż 10^{-13} s przy zastosowaniu jawnych (!) metod całkowania. W ten sposób, ani nie zachowuje energii na pojedynczym kroku całkowania, ani też nie pretenduje do rangi metody symulującej w czasie rzeczywiste trajektorie atomów. Układy konfiguracji atomów w takich „testach numerycznych” częstokroć nie posiadają swojej równowagi statycznej. W przeciwieństwie do dynamiki molekularnej, statyka żąda otrzymania jednoznacznej statycznej konfiguracji równowagowej atomów, co w wielu przypadkach okazuje się niemożliwym do spełnienia warunkiem jak np. w przypadku rdzeni dyslokacji z wieloma metastabilnymi położeniami atomów. W przeciwieństwie do dynamiki molekularnej, statyka wymaga odwracania macierzy odpowiadających układom równań np. rzędu 10^{10} stopni swobody. Stąd też statyka molekularna jest często wykorzystywana jako metoda weryfikacji sprawdzającej czy rozwiązanie uzyskane dynamiką molekularną np. dla konfiguracji atomowej rdzenia dyslokacji jest rzeczywiście konfiguracją równowagową, a nie jedną z kolejnych chwilowych nierównowagowych konfiguracji (Quesnel i Mazlout, 1988).

1.2.3 Statyka molekularna i MES

W metodzie statyki molekularnej dążymy do znalezienia minimum energetycznego rozpoczynając obliczenia zwykle z konfiguracji atomów mającej niewiele wspólnego z konfiguracją równowagową. Często stosuje się tu algorytmy zbliżone do algorytmów wykorzystywanych w Metodzie Elementów Skończonych (Shenoy i in., 1999). Połączenie metod statyki molekularnej oraz metody elementów skończonych w jednym pakiecie umożliwia rozwiązywanie złożonych przykładów, w których łączy się zalety obu metod. Publikacją, która prezentuje jedno z podejść do połączenia metod dyskretnych oraz kontinuum jest praca (Knap i Ortiz, 2001). Wykorzystano w niej metodę quasikontinuum zaproponowaną przez (Tadmor i in., 1996b,a). Metoda quasikontinuum umożliwia połączenie części kontynualnej oraz atomowej w jednym zadaniu. Metoda jest zbliżona do metody elementów skończonych. Główna różnica polega na tym, że w w obszarach gdzie jest to pożądane zagęszcza się odpowiednio siatkę oraz nakłada odpowiednie więzy kinematyczne. W pracy

tej wykorzystano zasadę Cauchy–Borna. Takie podejście upraszcza obliczenia, często jednak energia sieci krystalicznej uzyskana w ten sposób różni się od minimum energetycznego uzyskanego pełną statyką molekularną. Problem ten został ukazany w rozdziale 4.3. Wymieniona wyżej metoda różni się jednak zasadniczo od prezentowanej w tej pracy doktorskiej tym, iż obliczenia na poziomie atomowym są prowadzone wewnątrz elementów zbudowanych na bazie elementów MES, każdy z tych elementów zawiera pewną (zależną od objętości elementu) liczbę atomów. Oddziaływania międzyatomowe wyznaczone z potencjałów dynamiki molekularnej uzyskują znaczenie dopiero wewnątrz elementu.

W niniejszej pracy, metoda statyki molekularnej jest zastosowana bardziej „jawnie”, atomy są tożsame z węzłami siatki pseudoelementów skończonych modelujących tu oddziaływania międzyatomowe.

Rozdział 2

Podstawowe informacje o półprzewodnikach

Dzisiejszy przemysł zaawansowanych technologii bazuje głównie na technologii półprzewodnikowej. Od czasu wynalazku tranzystora w roku 1948 elektronika z każdym dniem ma większe udziały w naszym życiu codziennym. Przemysł elektroniczny i optoelektroniczny stawia jednak coraz większe wymagania dotyczące jakości oraz parametrów materiałów półprzewodnikowych, z każdym dniem w laboratoriach powstają związki o nowych właściwościach, bądź związki, które do tej pory nie istniały w naturze. Kluczową rolę w dzisiejszej elektronice zajmują materiały półprzewodnikowe na czele z krzemem, używanym w produkcji mikroprocesorów. Trochę inaczej ma się sprawa w przemyśle optoelektronicznym, gdzie istotna jest długość emitowanej, bądź absorbowanej fali. W tej gałęzi dąży się do produkowania półprzewodników o ściśle określonej strukturze pasmowej, a co za tym idzie o dokładnie zdefiniowanych właściwościach optoelektronicznych (Herman, 1980).

2.1 Ogólne właściwości półprzewodników

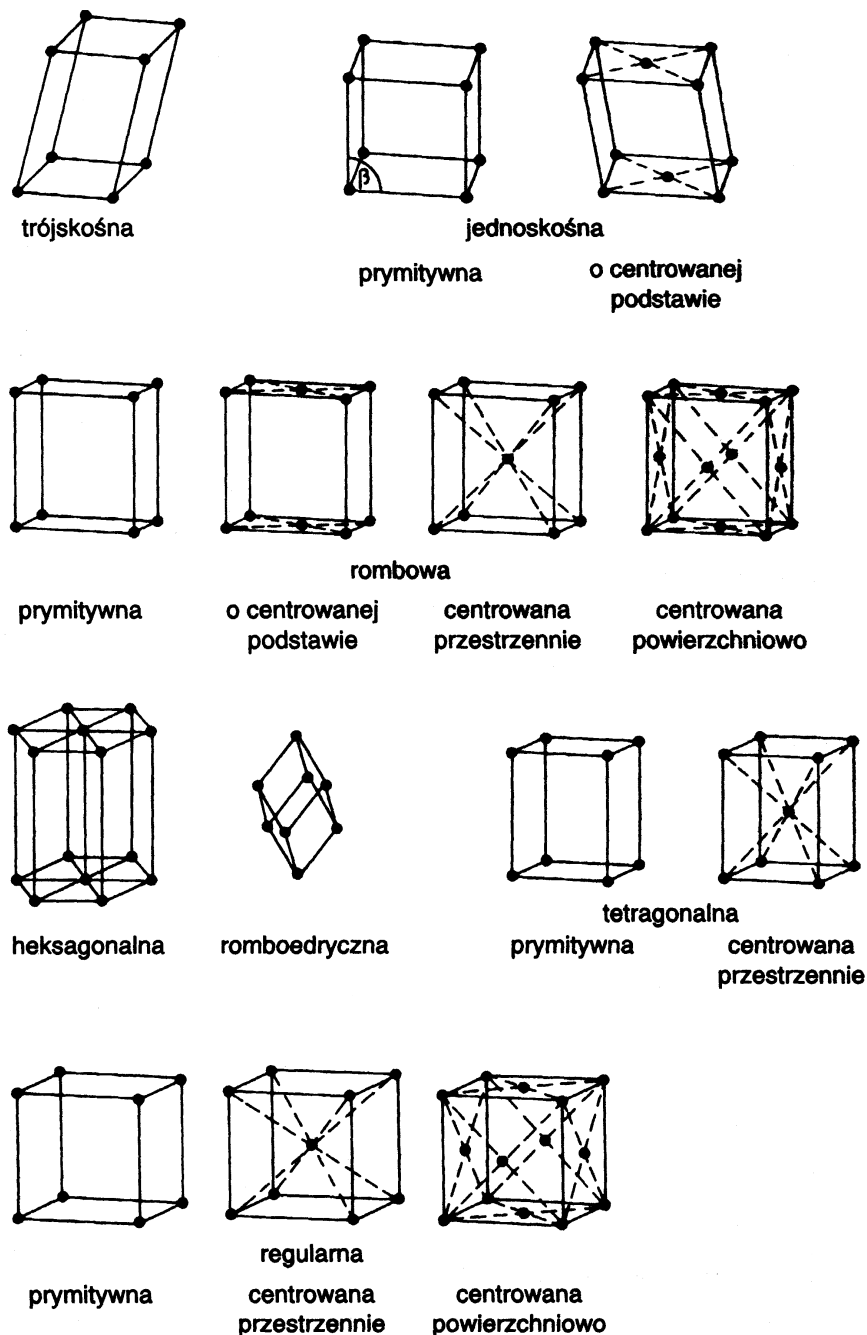
W obecnej technologii półprzewodnikowej największe zainteresowanie budzą związki będące pierwiastkami grupy IV układu okresowego, oraz związki złożone z pierwiastków grup III i V (Mroziewicz i in., 1991). Poza szklami półprzewodzącymi, półprzewodniki

będące w centrum zainteresowań mają strukturę krystaliczną. Charakter tej struktury ma kluczowy wpływ na właściwości półprzewodnika. Biorąc pod uwagę kształt komórki elementarnej kryształu, wyróżniamy 7 układów krystalograficznych, zgodnie z względnymi długościami trzech osi i kątami pomiędzy nimi:

- trójskośny, trzy osie różnej długości, które nie są prostopadłe do siebie
- jednoskośny, trzy osie o różnej długości tworzące dwa kąty proste i jeden różny od prostego
- rombowy, trzy osie różnej długości wzajemnie do siebie prostopadłe
- romboedryczny, trzy osie jednakowej długości tworzące kąty równe sobie, jednak różne od kąta prostego
- heksagonalny, trzy osie równej długości położone w jednej płaszczyźnie i tworzące kąty 120° i prostopadłe do trzeciej osi o innej długości
- tetragonalny, trzy wzajemnie prostopadłe osie, dwie z nich równej długości
- regularny (kubiczny) trzy osie jednakowej długości i wzajemnie do siebie prostopadłe.

Biorąc pod uwagę centrowanie, możemy skonstruować wszystkie dopuszczalne układy trójwymiarowe. Poza centrowaniem powierzchniowym możliwe jest także centrowanie objętościowe, co daje nam możliwość skonstruowania czternastu układów jak na Rys. 2.1 (Ibach i Luth, 1996). Taka klasyfikacja daje oczywiście ograniczony opis właściwości fizycznych kryształów. Przy opisie elektrycznych i pozostałych cech fizycznych półprzewodnika, niezbędna staje się klasyfikacja uwzględniająca energie wiązań pomiędzy atomami w kryształach, możemy tu wyróżnić:

- Wiązanie Van der Waalsa, bardzo słabe wiązanie za pomocą sił Van der Waalsa. Kryształ, w którym występują takie wiązania charakteryzuje się niską temperaturą topnienia i wrzenia, małą twardością i łatwą ściśliwością. Przykładem są związki organiczne.



Rysunek 2.1: Czternaście sieci Bravais'go.

- Wiązanie dipolowe (wodorowe), jest to słabe wiązanie za pomocą stałych dipoli grup molekularnych lub mostków wodorowych, jest to wiązanie niezlokalizowane. Kryształ ma tendencje do budowania dużych molekuł, jest izolatorem elektrycznym,

dielektrykiem, optycznie przezroczysty. Przykładem może być HF i lód.

- Wiązanie metaliczne, wiązanie jest zbudowane przez swobodne elektrony, oddzielone podczas powstawania kryształu, wiązanie jest niezlokalizowane. Kryształ posiada dużą przewodność (swobodne elektrony), silnie odbija podczerwień i światło widzialne, jest przezroczysty dla fal nadfioletu. Tego typu wiązania występują w kryształach zbudowanych np. ze związków Na, Ag i Fe.
- Wiązanie kowalencyjne, wiązanie powstaje ze wspólnego posiadania elektronów dostarczonych przez jeden lub oba atomy, wspólnota elektronów wynika z zachodzenia na siebie orbit sąsiadujących atomów, są to te same siły które wiążą identyczne atomy w molekule, jest to wiązanie silnie zlokalizowane. Kryształy w niskiej temperaturze mają zanedbywalnie niskie przewodnictwo. W podczerwieni są przezroczyste, charakteryzują się dużą twardością, często posiadają bardzo wysoką temperaturę topnienia, są izolatorami elektrycznymi lub półprzewodnikami z jednym elektronem walencyjnym z jednego spośród czterech sąsiadujących atomów, chemicznie obojętne. Takie wiązanie występuje np. w diamencie, Si, InSb.
- Wiązanie jonowe występuje jeżeli jeden z wzajemnie oddziaływujących atomów jest elektrododatni, a drugi elektroujemny, jeden z nich oddaje elektron walencyjny drugiemu. Jest to silne wiązanie elektrostatyczne, kryształ jest zbudowany z jonów dodatnich i ujemnych. Kryształ silnie absorbuje promieniowanie podczerwone, jego przewodnictwo elektryczne wzrasta wraz z temperaturą. Przykładami mogą być NaCl, LiF.

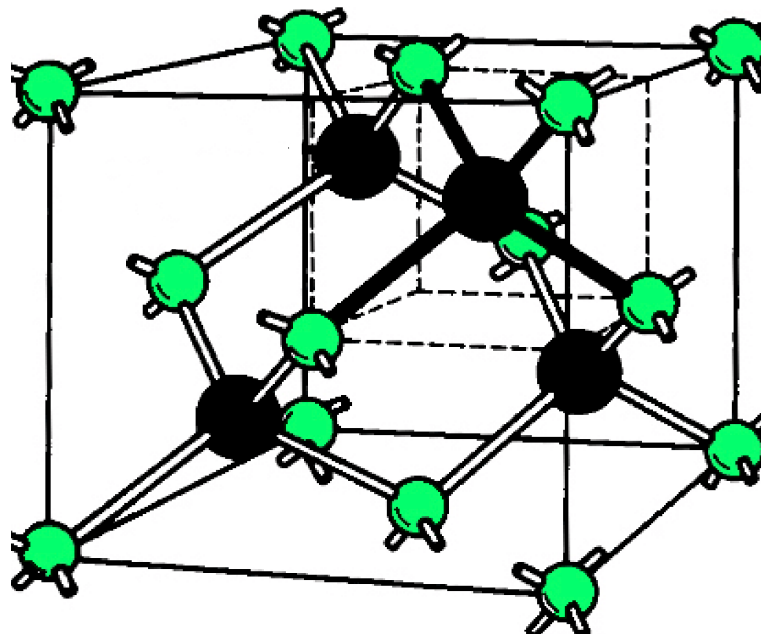
Energia wiązań lub energia sieci jest definiowana, jako energia potrzebna do rozdzielenia atomów. Na jej podstawie kryształy można podzielić na pięć grup, nie jest to jednak klasyfikacja jednoznaczna, np. krzem i german mają wiązania kowalencyjne, lecz mechanizm przewodzenia jest zbliżony do mechanizmu przewodzenia w metalach (nośniki swobodne). Wymienione typy wiązań to przypadki graniczne, pomiędzy nimi występuje wiele form przejściowych lub wiązania te koegzystują w kryształach (Ibach i Luth, 1996).

Zależnie od tego jakie składniki występują w danej sieci krystalicznej, lub jakie są między nimi siły wyróżniamy dwa podstawowe rodzaje wiązań:

- Wiązanie heteropolarne (jonowe) – istnieje pomiędzy jonami o przeciwnych ładunkach i jest spowodowane siłami kulombowskimi. Zwykle występuje w kryształach, w których jeden z atomów ma duży, a drugi znacznie mniejszy stopień elektroujemności. Atom o większej elektroujemności przyciąga do siebie elektron z drugiego atomu naładowując się ujemnie, przy czym jako jon ujemny przyciąga właśnie powstały jon dodatni.
- Wiązanie homopolarne (kowalencyjne) – występuje pomiędzy atomami i jonami o tym samym charakterze, mającymi wspólne elektrony walencyjne. Wiązanie to nie posiada stałego momentu elektrycznego. Głównie występuje w molekułach składających się z identycznych atomów. Jest rezultatem wymiany elektronów pomiędzy jednakowymi jądrami atomowymi. Wymiana taka zwana jest rezonansem kwantowo–mechanicznym, prowadzącym do sprzężenia energii.

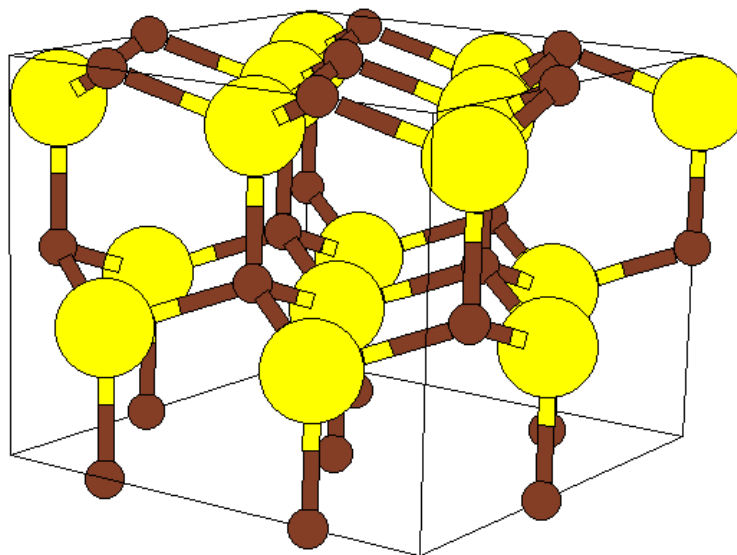
2.2 Budowa kryształów półprzewodnikowych

Większość półprzewodników, zarówno pierwiastkowych jak i wieloskładnikowych, ma przeciętnie cztery elektrony walencyjne na atom. Takie atomy tworzą najchętniej struktury tetraedru, każdy z atomów ma czterech równoodległych sąsiadów, leżących w narożach czworościanu. Najczęściej spotykane sieci tetraedryczne to struktura diamentu, blendy cynkowej (sfaleryt) i wurcyt. W sieci diamentu każdy z atomów leży w środku geometrycznym czworościanu utworzonego przez czterech najbliższych sąsiadów, dwa sąsiednie czworościany są obrócone względem siebie o 60° . Taką sieć można też opisać jako dwie przenikające się sieci kubiczne powierzchniowo centrowane. Sieć blendy cynkowej (sfaleryt) jest tworzona identycznie jak sieć diamentu, z tą różnicą, że dwa sąsiadujące węzły są zajęte przez atomy różnych pierwiastków. Strukturę diamentu mogą mieć zatem tylko kryształy pierwiastkowe, natomiast blendy cynkowej związki składające się z co najmniej dwóch składników. Sieć wurcytu można interpretować jako dwie przenikające się sieci



Rysunek 2.2: Sieć blendy cynkowej.

heksagonalne ścisłego upakowania. W sieć tego typu krystalizują tylko związki dwuskładnikowe. Istnieją związki półprzewodnikowe, które tworzą modyfikacje wymienionych tu trzech najczęściej spotykanych sieci. Występują także związki, których struktura nie ma nic wspólnego z fazą tetraedru. Przykładem takiego związku może być azotek boru (BN), gdzie sieć jest tworzona przez przekształcenie sieci wurcytu w taki sposób, że trzy z czterech atomów leżą w jednej płaszczyźnie co dany atom, czwarty natomiast jest ustawiony pod kątem prostym do takiej płaszczyzny. Półprzewodniki składające się z jednego pierwiastka tworzą zwykle sieć diamentu np. Si i Ge. Związek węgla krzemu (SiC) występuje w strukturze blendy cynkowej. Spośród związków grup III-V fosforki, antymonki oraz arsenki boru, glinu, galu lub indu mają strukturę blendy cynkowej. Większość innych związków grup III-V ma strukturę NaCl. Związki II-VI czyli np. tlenki berylu i cynku oraz siarczki, selenki i tellurki berylu, cynku, kadmu czy rtęci posiadają struktury wurcytu lub blendy cynkowej. Półprzewodniki krystaliczne stanowią jeden z krańcowych przypadków w grupie materiałów półprzewodnikowych, drugi koniec reprezentują półprzewodniki amorficzne (gdzie średnie położenie atomów nie daje określonej struktury).



Rysunek 2.3: Sieć wurecytu.

Pomiędzy nimi znajdują się półprzewodniki polikrystaliczne, które reprezentują cechy pośrednie, zależnie od strukturalnego nieuporządkowania. Właściwości elektryczne dielektryków krystalicznych oraz półprzewodników amorficznych i polikrystalicznych możemy opisać następująco:

- Dielektryki krystaliczne, posiadają szerokie przerwy energetyczne (kilka eV), dużą ruchliwość nośników (10 do 10^3 cm^2/Vs), natomiast niska jest koncentracja nośników wygenerowanych termicznie. Związki tego typu charakteryzują się dużymi gęstościami zlokalizowanych poziomów pałpkowych, zwykle rozrzuconych szeroko w pasmie wzbronionym.
- Półprzewodniki amorficzne – właściwości elektryczne takich związków można opisać tylko wtedy, gdy pojęcia pasm energetycznych, pasma wzbronionego, mechanizmu przewodzenia itp. zostaną zmodyfikowane. Struktura w wymienionych półprzewodnikach zależy głównie od rozmieszczenia najbliższych sąsiadów. Krawędzie pasm są rozmyte, co daje stopniowe przejście od stanów przewodnictwa do głębokich stanów pałpkowych, w których nośniki są ściśle zlokalizowane. Przewodnictwo następuje wskutek mniej lub bardziej zlokalizowanych nośników przechodzących tunelowo z

jednego miejsca w inne, zwykle przy udziale aktywacji termicznej. Energia takiej aktywacji nie jest określona, gdyż ruch ten jest rozłożony przypadkowo w przestrzeni jak i względem energii. Półprzewodniki amorficzne można podzielić na trzy grupy, zależnie od rodzaju strukturalnego nieuporządkowania

- Półprzewodniki pierwiastkowe (Si, Ge, Sn), rodzaje nieuporządkowania mają charakter translacyjny i konfiguracyjny. Rozkład stanów zlokalizowanych osiąga swoje maksimum dla jednej lub kilku energii wewnątrz pasma wzbronionego. Mały stopień uporządkowania rozciąga się na dużej przestrzeni kryształu.
- Półprzewodniki kowalencyjne złożone, w tej grupie znajdziemy najprostsze amorficzne półprzewodniki złożone, tzn. wieloskładnikowe szkła stopowe powstałe z pierwiastków grup IV, V i VI (szkła halogenkowe). Nieuporządkowanie poza charakterem translacyjnym i konfiguracyjnym ma też charakter składnikowy. Charakter składnikowy nieuporządkowania umożliwia wszystkim atomom spełniać ich lokalne wymagania dotyczące wiązań kowalencyjnych. Rozkład stanów zlokalizowanych jest ciągły w pasmie wzbronionym.
- Jonowe lub ściśle związane materiały, grupa zawiera szkła krzemowe. np. SiO , Al_2O_3 , Ta_2O_5 . Szerokość przerwy energetycznej w tych związkach jest zwykle większa niż $2eV$. Nieuporządkowanie ma charakter translacyjny, ale atomy domieszki lub odchylenia od stechiometrii mogą spowodować znaczny nieład. Stany zlokalizowane posiadają charakter donorowy lub akceptorowy, tworzą wąskie pasmo w przerwie energetycznej.
- Półprzewodniki polikrystaliczne – właściwości takich półprzewodników są zbliżone do cech materiałów monokrystalicznych, ponieważ obszary krystaliczne (domeny) mają pewien mały stopień uporządkowania lub małą periodyczność. Można uważać je za quasi-periodyczne. Mimo pewnych właściwości materiałów krystalicznych, gęstości stanów są jednak nieokreślone i rozmyte.

2.2.1 Półprzewodniki pierwiastkowe

Półprzewodniki IV grupy, zwane półprzewodnikami pierwiastkowymi, mają strukturę krystaliczną diamentu. Struktura ta charakteryzuje się wyjątkowo dużą trwałością z uwagi na to, iż jakakolwiek siła działająca na jeden atom, jest rozkładana na jego czterech najbliższych sąsiadów, rozmieszczonych w czterech różnych kierunkach. Atomy w kryształach są związane homopolarnymi siłami kohezji (spójności). Siły kohezji powstają dzięki dwu elektronom z zewnętrznych powłok każdego atomu, atomy te nie uczestniczą w przewodnictwie elektrycznym. Homopolarny charakter wiązania oraz mała masa efektywna nośników są odpowiedzialne za dużą ruchliwość nośników w sieci diamentu. Wytrzymałość pojedynczych wiązań kowalencyjnych pomiędzy atomami pierwiastków z grupy IV, a atomami pierwiastków z innych grup maleje zwykle wraz ze wzrostem liczby atomowej. Inną istotną cechą pierwiastków z grupy IV jest możliwość domieszkowania innymi pierwiastkami, zwłaszcza z grup III i V. Z uwagi na to, że domieszki te powodują powstanie nadmiaru lub braku jednego elektronu na atom to ich zachowanie można opisać przez model quasi-wodorowy.

2.2.2 Półprzewodniki złożone

Półprzewodniki złożone to głównie układy wytworzone z Al, Ga, In (III grupa) oraz P, As, Sb (V grupa). Utworzone z ich kombinacji dziewięć związków GaAs, GaP, GaSb, AlP, AlAs, InP, InAs, InSb) ma strukturę blendy cynkowej. W pierwszym przybliżeniu związki te mają tak jak półprzewodniki pierwiastkowe (IV grupa) wiązania homopolarne, jednak z uwagi na to, że pierwiastki III grupy są bardziej elektrododatnie, natomiast pierwiastki z V grupy bardziej elektroujemne niż pierwiastki grupy IV, wiązanie powstałe w związkach III-V ma charakter bardziej heteropolarny niż wiązanie w pierwiastkach IV grupy. W wyniku siły kohezji są nieco większe z uwagi na dodatkowy człon jonowy. Przykładem takim może być InSb i Sn, oba związki posiadają tę samą stałą sieci, zbliżoną masę atomową i gęstość, ale z powodu rezonansu kwantowo-mechanicznego siły wiązań w związku są większe niż w pierwiastku, powoduje to m.in. zmniejszenie drgań w związku w stosunku do pierwiastka. Główna różnica pomiędzy związkami półprzewodnikowymi, a pierwiast-

kami półprzewodnikowymi polega na tym, że w związkach część ich wiązań ma charakter jonowy. Z tego powodu rozpraszanie elektronów przez fonony optyczne może odgrywać ważną rolę w zjawiskach transportu w związkach. W odróżnieniu od półprzewodników pierwiastkowych nie mają one parabolicznego kształtu pasma przewodnictwa. Przechodząc od pierwiastków IV grupy do związków III-V, II-VI i I-VIII zauważa się także wzrost heteropolarnego charakteru wiązań, co daje początkowy wzrost ruchliwości, który jednak przechodzi w drastyczny spadek.

2.2.3 Struktura pasmowa

Badaniom struktury pasmowej poświęcono wiele literatury (Ginter, 1979; Wilkes, 1979; Feynman i in., 1963). Biorąc pod uwagę teorie kwantowe (Birula-Białyński i in., 1991) można stwierdzić, że w danej strukturze atomowej, elektrony posiadają ściśle określone dyskretne poziomy energetyczne. Tak jest w rzeczywistości w przypadku atomów izolowanych, dodatkowo okazuje się, że dyskretne poziomy energetyczne odpowiadają poszczególnym powłokom elektronowym. Nieco inaczej przedstawia się to zagadnienie w strukturze krystalicznej. Mamy w tym przypadku do czynienia, z układem wielu atomów znajdujących się bardzo blisko siebie, a co za tym idzie oddziaływujących na siebie wzajemnie. Takie oddziaływanie prowadzi do tego, iż dyskretne poziomy energetyczne samotnego atomu w obecności wielu sąsiadów przekształcają się w wiele oddzielnych poziomów umieszczonych bardzo blisko siebie – tak blisko, że wygodniej jest rozpatrywać je jako pasma energetyczne. Strukturę taką dzieli się na dwa pasma:

- pasmo walencyjne – jest to pasmo, na które rozszczepia się poziom walencyjny stanu podstawowego,
- pasmo przewodnictwa – jest to pasmo położone wyżej (w sensie energetycznym) od pasma walencyjnego, jest to pasmo odpowiadające pierwszemu stanowi wzbudzonemu w atomie.

Pomiędzy wierzchołkiem pasma walencyjnego, a dnem pasma przewodnictwa znajduje się przerwa energetyczna. Z uwagi na wielkość przerwy energetycznej można podzielić ciała

stałe na takie, w których pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione i oddzielone od pasma przewodnictwa przerwą energetyczną, oraz takie, w których pasmo walencyjne jest tylko częściowo wypełnione lub zachodzi na częściowo wypełnione pasmo przewodnictwa. Do pierwszej grupy można zaliczyć półprzewodniki oraz izolatory, do drugiej zaliczamy metale. Tym co odróżnia półprzewodniki od izolatorów jest szerokość przerwy energetycznej, dla izolatorów szerokość przerwy energetycznej wynosi około $5eV$, podczas gdy w typowym półprzewodniku zawiera się w przedziale $1 - 2eV$. Z punktu widzenia fizyki półprzewodników interesujące modele matematyczno-fizyczne teorii pasmowej, np. model Kroniga-Penneya, przedstawione są w (Yepifanov, 1974). Należy tutaj dodać, że struktura pasmowa (kształt pasm, wielkość przerwy energetycznej) determinuje w sposób wyraźny właściwości elektrooptyczne półprzewodnika. Każda domieszka obcych atomów może zmienić tę strukturę w odczuwalny dla badacza sposób. W taki właśnie sposób można konstruować diody półprzewodnikowe lub lasery o określonej barwie światła emitowanego (lub absorbowanego), stosując domieszkowanie półprzewodnika np. selenek cynku domieszkowany magnezem (Głowacki i in., 1998).

2.2.4 Półprzewodniki zdegenerowane i niezdegenerowane

Spośród różnic pomiędzy półprzewodnikami słabo i silnie domieszkowanymi wyróżniamy dwa charaktery różnic, elektronowy i atomowy. Różnice atomowe są powodowane przez wzrost koncentracji domieszek (donory bądź akceptory) do bardzo wysokiego poziomu. Powoduje to tworzenie się pasm domieszkowych wskutek wzrostu oddziaływania pomiędzy sąsiadującymi atomami, ale także powstawanie skupisk atomowych (atomów domieszek lub związków atomów domieszek i natywnych atomów sieci). Związki te mogą spowodować wytrącenie się w półprzewodniku drugiej fazy. Gdy koncentracja jest niższa niż poziom przy którym następuje wytrącenie się drugiej fazy, skupiska atomów w roztworze jednofazowym mogą mieć istotny wpływ na wszystkie właściwości kryształu. Wpływ na właściwości wynika z oddziaływania defektów strukturalnych lub tworzenia się elektrycznie nieczynnych obszarów. Pasma wzbronione (przerwa energetyczna) idealnego, nieskończonego kryształu półprzewodnikowego nie zawiera elektronowych poziomów ener-

getycznych. W kryształach rzeczywistych mamy jednak zwykle do czynienia z odchyleniami od periodyczności pola. Takie zlokalizowane odchylenia wynikają z kilku różnych powodów. Jednym z najbardziej oczywistych są atomy domieszek, mimo że ich koncentracja jest niska w stosunku do atomów w kryształach, nawet w stanie zdegenerowanym, posiadają ogromny wpływ na właściwości kryształu półprzewodnikowego. Duży stopień domieszkowania wpływa na odległości międzyatomowe w sieci krystalicznej (stała sieci) w podobny sposób jak ściśnięcie w kilku kierunkach – wynika to z różnicy oddziaływania pomiędzy atomem domieszki, a natywnymi atomami kryształu. Różnice elektronowe, także powodowane przez wzrost koncentracji domieszek, zmieniają koncentracje nośników w kryształach. Przy niskiej koncentracji domieszek, w pasmie wzbronionym powstają lokalne stany energetyczne. Ponieważ atomy domieszek są od siebie znacznie oddalone (koncentracja mniejsza o kilka rzędów wielkości w stosunku do koncentracji rodzimych atomów), nie ma pomiędzy nimi oddziaływań i rozkład koncentracji nośników podlega statystyce Boltzmana. Przy wyższej koncentracji domieszek, kiedy oddziaływanie pomiędzy atomami domieszek nie może być już pominięte, funkcje falowe elektronów sąsiadujących atomów domieszek zachodzą na siebie rozszerzając symetrycznie lokalne poziomy energetyczne ponad i poniżej swoich pierwotnych położań tworząc pasma domieszkowe. W rezultacie mamy do czynienia ze spadkiem energii jonizacji atomów domieszek. W przypadku dużej koncentracji domieszek, energia jonizacji staje się bardzo mała, pasmo domieszkowe łączy się z pasmem przewodnictwa lub z pasmem walencyjnym tworząc pojedyncze pasmo dozwolone. W półprzewodniku z wysoką koncentracją domieszek duża koncentracja nośników wymaga użycia w obliczeniach statystyki Fermiego–Diraca, półprzewodnik taki nazywamy zdegenerowanym. Wzrost temperatury powoduje znaczne zwiększenie się koncentracji samoistnej nośników, w taki sposób, że półprzewodnik zdegenerowany w temperaturze pokojowej, może stać się półprzewodnikiem samoistnym w wyższej temperaturze, pomimo braku zmiany w koncentracji domieszek. W przypadku wysokiego poziomu domieszkowania, atomy domieszek są całkowicie zjonizowane, a duża ilość jonów wpływa na zachowanie się nośników m.in. powodując ich rozpraszanie. Znaczny wzrost koncentracji atomów domieszki powoduje wzrost koncentracji nośników swobodnych, a w rezultacie

silniejsze ekranowanie centrów domieszkowych przez elektrony. Wskutek tego ekranowania poziomy domieszkowe mogą zniknąć bez stworzenia pasma domieszkowego. W takim przypadku zakres energii w pasmie wzbronionym, w którym gęstość stanów jest różna od zera, uważa się za pasmo domieszkowe.

2.2.5 Defekty w sieci krystalicznej

Kryształem idealnym nazywamy taki kryształ, w którym występuje regularne ustawienie atomów (lub jonów), natomiast siły wiązań są funkcją właściwości składników sieci i rodzaju występujących w niej wiązań. Właściwości kryształu rzeczywistego różnią się od właściwości kryształu idealnego, który nie występuje, ani naturalnie w przyrodzie, ani nie jesteśmy w stanie wyprodukować go żadną z obecnie znanych metod. W najczystszych kryształach krzemu (technologia produkcji krzemu należy do najbardziej zaawansowanych) koncentracja domieszek w przybliżeniu wynosi 1 defekt na 10^{14} atomów. Kryształ idealny występuje jedynie w symulacjach komputerowych, oraz w obliczeniach numerycznych w celu uproszczenia analizy oraz skrócenia czasu obliczeń dla badanego modelu. Poza przypadkowym ruchem termicznym atomów wokół punktów równowagi (drgania sieci zależne od temperatury i innych czynników zewnętrznych) w kryształach występują trzy główne typy defektów. Ich obecność wpływa w ogromnym stopniu na właściwości kryształu. Najbardziej podatne na zmiany są właściwości elektryczne kryształu takie jak rezystywność, ruchliwość nośników i czas ich życia. Obecność defektów zmienia wewnętrzną energię kryształu i jego entropię. Wskutek tego, koncentracja defektów zależy od energii ich wytworzenia i temperatury równowagi. Wpływ defektu na właściwości kryształu zależy od *wymiaru* defektu, poprzez *wymiar* rozumiemy liczbę wymiarów przestrzeni, względem których defekt ma rozmiary makroskopowe. Najprostszym rodzajem defektu jest defekt punktowy (zerowymiarowy). Jest to zaburzenie sieci krystalicznej znajdujące się w objętości przypadającej na jeden atom, czyli jest to defekt zlokalizowany w obszarze jednego atomu. Jeżeli idealny układ atomów jest zaburzony w sąsiedztwie jednej linii, to taki defekt będziemy nazywać liniowym (jednowymiarowym). Kolejnym rodzajem, jest zaburzenie poprawnego rozkładu atomów w sieci znajdujące się wzdłuż

obszaru pewnej powierzchni, obejmujące warstwę grubości rzędu odległości międzyatomowych, taki defekt zwany jest defektem powierzchniowym (dwuwymiarowym). Każdy z wymienionych defektów może występować w podwójnej roli, wynika to z tego, że w sąsiedztwie defektu powstaje przylegający do niego odkształcony obszar kryształu. Defekt jest zatem obserwowalny jako lokalna niejednorodność kryształu. Dodatkowy efekt jest taki, że obecność defektu powoduje także zaburzenie w dużej odległości od niego, które polega na przemieszczeniu atomów z położenia równowagi. Przesunięcie takie jest tym większe, im bliżej znajdujemy się defektu, każda kolejna odległość pomiędzy atomami kompensuje niejednorodność rozkładu atomów w sieci (Yepifanov, 1974). Najprostszym rodzajem wspomnianych defektów, są defekty punktowe. Są nimi:

- atomy międzywęzłowe kryształu – atomy znajdujące się pomiędzy położeniami atomów w sieci idealnej,
- luki – węzły w sieci kryształu, w których brak jest atomów,
- domieszki wtrącone – atomy inne niż kryształu zajmujące położenia między węzłami sieci idealnej,
- domieszki podstawieniowe – atomy inne niż kryształu, znajdujące się w węzłach sieci kryształu.

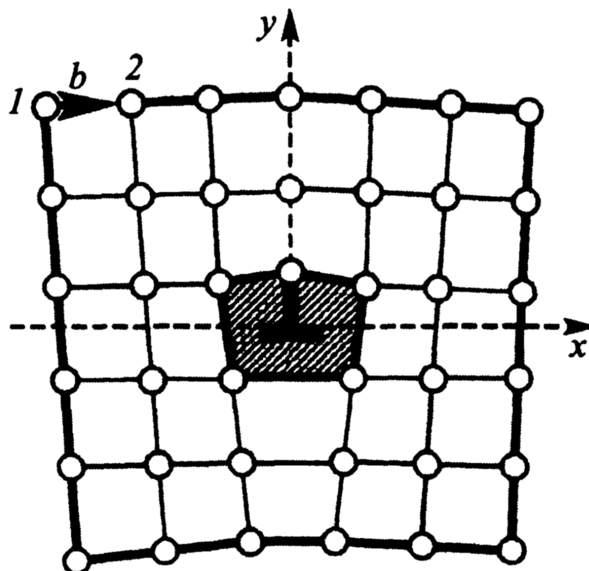
Pierwsze dwa typy to tzw. defekty własne, wywołane przez nadmiar, bądź brak atomów kryształu, dwa kolejne to defekty domieszkowe – atom powodujący zaburzenie nie pochodzi z sieci kryształu (np. domieszki podstawieniowe boru w krzemie, mające na celu stworzenie kryształu typu p lub fosforu tworzącego kryształ typu n). Defekty punktowe mogą powstawać wskutek kilku czynników:

- promieniowanie – cząstki o dużej energii wybijają atomy z ich położenia równowagi,
- oddziaływanie mechaniczne – odkształcenie plastyczne może doprowadzić do powstania wakansów i atomów międzywęzłowych,
- poprzez wzrost temperatury – wzrost amplitudy drgań cieplnych powoduje wzrost prawdopodobieństwa powstania defektu.

Najprostszy mechanizm powstawania defektów jest taki, że atom porzuca swoje położenie równowagi i przemieszcza się w położenie międzywęzłowe – w ten sposób powstaje para defektów – jest to tzw. para Frenkla, taka para powstaje zwykle wskutek napromienienia kryształu cząstkami o wysokiej energii. W szczególności może dojść do anihilacji obu defektów – atom wróci do siebie właściwego węzła w sieci. Podobnym defektem jest defekt Schottky'ego, powstaje tutaj para luk, z których jedna jest otoczona anionami, a druga kationami. Odpowiadające im kation i anion dyfundują ku powierzchni kryształu, gdzie następuje dobudowanie nowych atomów sieci (Kittel, 1970).

2.2.6 Dyslokacje

Najważniejszym typem defektów liniowych są dyslokacje (Hirth i Lothe, 1982), odgrywają one w teorii kryształów rzeczywistych bardzo istotną rolę, porównywalną z tą jaką w teorii metali odgrywają elektrony. Najprostszym mikroskopowym modelem dyslokacji jest linia dyslokacyjna, jest to krawędź wsuniętej (lub usuniętej) do kryształu dodatkowej półpłaszczyzny krystalograficznej. Na Rys. 2.4 jest przedstawiony przekrój sieci krystalicznej, gdzie wstawiona półpłaszczyzna pokrywa się z osią Y. Linie, która ogranicza



Rysunek 2.4: Rozkład atomów w pobliżu dyslokacji krawędziowej.

tę dodatkową półpłaszczyznę nazywamy *dyslokacją krawędziową*. Na Rys. 2.4 dyslokacja krawędziowa skierowana jest wzdłuż osi Z, prostopadle do płaszczyzny rysunku. Deformacja struktury w obecności dyslokacji występuje jedynie w bliskim otoczeniu wyróżnionej linii tzw. *osi dyslokacji*, natomiast rozmiar nieregularnego ułożenia atomów rozciągnięty wzdłuż osi dyslokacji ma rozmiary poprzeczne rzędu stałej sieciowej kryształu. Jeżeli dyslokację otoczmy wielokątem o promieniu rzędu kilku odległości międzyatomowych, to można przyjąć, że na zewnątrz wielokąta struktura kryształu podlega jedynie deformacji sprężystej (płaszczyzny krystalograficzne są ułożone prawie idealnie). Natomiast wewnątrz wielokąta atomy są poprzysuwane ze swoich położenia równowagowych i tworzą *jądro dyslokacji* – na Rys. 2.4 atomy jądra są położone na krawędziach zaciętego wielokąta. *Wektor Burgersa* wskazuje kierunek oraz wielkość przesunięcia atomów w dyslokacji. Kierunek oraz zwrot można wyznaczyć przy pomocy tzw. konturu Burgersa. W pobliżu dyslokacji wybieramy jeden z atomów jako punkt początkowy – atom nr.1 na Rys. 2.4. Idąc zgodnie z ruchem wskazówek zegara od atomu do atomu nr.1 po konturze zewnętrznym, zapamiętujemy liczbę przeskoków pomiędzy atomami (lub liczbę atomów), wyznaczamy kontur Burgersa. Możemy teraz *przenieść* ilość przeskoków na strukturę idealną kryształu i porównać czy kontur zamknął się w tym samym atomie, z którego rozpoczęliśmy. Różnica to właśnie wektor Burgersa, na Rys. 2.4 oznaczony przez **b**. Jeżeli poprzez τ oznaczymy wektor styczny do linii dyslokacji, to w przypadku dyslokacji krawędziowej $\tau \perp \mathbf{b}$. Dlatego też, dyslokację krawędziową oznaczamy symbolem \perp .

Jeżeli $\tau \parallel \mathbf{b}$ to mamy do czynienia z przypadkiem *dyslokacji śrubowej*. Jest to taka dyslokacja, która jest osią spirali płaszczyznowej, powstałej w wyniku przesunięcia części atomów płaszczyzny sieciowej względem pozostałych. Jeżeli część dyslokacji nie jest ani równoległa, ani prostopadła do wektora Burgersa, to nazywamy ją dyslokacją mieszaną.

Wszystkie z opisywanych właściwości kryształów mają bezpośredni wpływ na jego właściwości optyczne i elektroniczne. Oczywiście rozdział ten nie wyczerpuje tematyki związanej z opisem kryształów półprzewodnikowych, ma jedynie na celu krótką charakterystykę możliwych do badania oraz modyfikacji właściwości kryształów. Wiele z tych właściwości

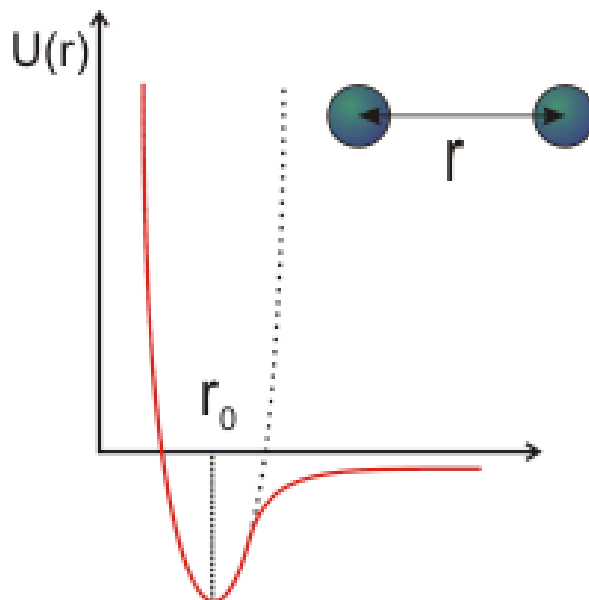
w sposób jawny zależy od typu sieci, wiele zależy od składu chemicznego. Część z nich możliwa jest do zamodelowania i zbadania metodami dynamiki lub statyki molekularnej z wykorzystaniem omówionych w poprzednich rozdziałach potencjałów, jednak wiele parametrów związanych z elektronową strukturą kryształu wymaga bądź zastosowania bardziej zaawansowanych potencjałów, bądź metod obliczeniowych bardziej zależnych od struktury elektronowej badanego materiału.

Rozdział 3

Podstawy teoretyczne statyki i dynamiki molekularnej

3.1 Oddziaływania międzyatomowe

Podstawą właściwości każdego związku, zarówno ciał stałych jak i cieczy, są oddziaływania pomiędzy atomami tego związku. Oddziaływania te definiują wszelkie właściwości fizyczne, w strukturze istotne jest zarówno wzajemne położenie atomów jak i ich rodzaj (możemy mieć kilka identycznych struktur krystalicznych jednak z różnym składem chemicznym lub odwrotnie, ten sam pierwiastek chemiczny może krystalizować w różnych układach krystalograficznych jak np. diament, grafit czy fullereny - wszystkie te związki składają się wyłącznie z atomów węgla lecz różnią się strukturą). Jeżeli zbliżamy do siebie dwie cząstki na odpowiednio małą odległość to powstanie między nimi siła oddziaływania. Niezależnie od natury tych sił, ich ogólny charakter zawsze jest taki sam. W przypadku odpowiednio dużych odległości pomiędzy oddziaływującymi atomami powstaje siła przyciągania F_{prz} , która rośnie szybko wraz ze zmniejszaniem się odległości r pomiędzy cząstkami. Przy dostatecznie małej odległości r powstaje siła odpychania F_{odp} , która rośnie szybciej niż siła przyciągania wraz ze spadkiem odległości r . W odległości $r = r_0$ siły odpychania i przyciągania równoważą się i wypadkowa siła F staje się równa zero. Energia oddziaływania przyjmuje wartości minimalną U_0 , dlatego stan czą-



Rysunek 3.1: Typowa zależność energii wiązania dwóch atomów i odległości pomiędzy nimi.

stek znajdujących się w odległościach r_0 od siebie nazywamy stanem równowagi. Z tego też powodu cząstki w przypadku braku oddziaływań zewnętrznych powinny się ułożyć w ściśle określony sposób w odległościach równowagowych tworząc ciało o uporządkowanej strukturze atomowej - kryształ. Struktura ta zostanie zachowana dopóki energia wiązań będzie większa od ruchu cieplnego cząstek w sieci krystalicznej. Należy tu jednak dodać, że proces porządkowania się struktury zachodzi również w specyficznych warunkach, proszki krzemu w temperaturze pokojowej i w obecności ciśnienia atmosferycznego nie dokonają uporządkowania w większą strukturę krystaliczną (monokryształ) w krótkim okresie czasu – atomom trzeba umożliwić możliwość swobodnego przemieszczania się, można to zrobić zwiększając temperaturę oraz ciśnienie, dokonując w ten sposób przetopienia materiału, a następnie w procesie schładzania wykryształizować bloki czystego krystalicznego krzemu. Jedną z metod produkcji kryształów jest opracowana w 1918 przez Jana Czochralskiego metoda wyciągania z fazy ciekłej, nazywana także od nazwiska jej twórcy *metodą Czochralskiego* (Scheel i Fukuda, 2003).

Punktem wyjściowym dla metod dynamiki molekularnej jest dobrze określony opis układu fizycznego atomów. Może to być układ złożony z kilku lub nawet kilku milionów obiektów.

Opis ten można przedstawić w postaci równań Hamiltona, Lagrange’a bądź bezpośrednio za pomocą równań Newtona. W dwóch pierwszych przypadkach należy otrzymać równania ruchu poprzez zastosowanie znanych formalizmów. Metoda dynamiki molekularnej pozwala scharakteryzować badany materiał na podstawie odpowiednich równań ruchu, co pozwala wyznaczyć zarówno statyczne jak i dynamiczne właściwości badanego obiektu.

3.2 Potencjały oddziaływań atomowych

Zarówno w statyce jak i dynamice molekularnej kluczową rolę odgrywa potencjał oddziaływań międzyatomowych. Określa on sposób oddziaływania pomiędzy atomami oraz m.in. położenie minimum energetycznego. Kształt krzywej potencjału ma bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne materiału (np. stałe sztywności otrzymywane są za pomocą drugich pochodnych energii po zmianach położenia atomów w kryształach). Wybór potencjału jest ściśle związany z badanym materiałem. Najprostsze potencjały uwzględniają oddziaływania dwuatomowe tylko najbliższych sąsiadów, bardziej złożone uwzględniają oddziaływania dalszych sąsiadów, lecz zwykle tylko oddziaływania par atomowych. Potencjały najbliższe fizycznej rzeczywistości (wywodzące się z uproszczonych modeli mechaniki kwantowej) biorą pod uwagę oddziaływania większej ilości atomów (trzy i więcej), w ten sposób niejednokrotnie uwzględniana jest struktura krystaliczna danego materiału (np. układ atomów w sieci blendy cynkowej) lub unikalne właściwości (piezoelektryczność, właściwości magnetyczne itp.). W poniższych podrozdziałach przedstawione zostanie kilka potencjałów spośród wielu obecnie stosowanych w obliczeniach statyką i dynamiką molekularną.

3.2.1 Potencjał Lennarda–Jonesa

Najprostszym potencjałem używanym w obliczeniach molekularnych jest zaproponowany w (Lennard-Jones, 1931) potencjał Lennarda–Jonesa. Jest to potencjał dwuatomowy, którego równanie przyjmuje następującą postać:

$$E(r) = C_1 r^{-6} + C_2 r^{-12} \quad (3.1)$$

Stałe C_1 oraz C_2 uzyskujemy z dopasowania do makroskopowych właściwości ciała stałego. Potencjał ten jest potencjałem sił centralnych, pierwotnie przeznaczony do obliczeń w gazach szlachetnych, dziś używany także w obliczeniach dotyczących cieczy, związków o prostej strukturze i małej ilości najbliższych sąsiadów. Wielokrotnie okazuje się, iż nawet zastosowanie potencjału o tak prostych oddziaływaniach daje oczekiwane i interesujące wyniki.

3.2.2 Potencjał Tersoffa

Kolejnym przykładem potencjału dla dynamiki molekularnej jest zaproponowany w 1986 roku potencjał Tersoffa (Tersoff, 1986). Tak jak większość potencjałów dynamiki molekularnej, potencjał Tersoffa bierze pod uwagę tylko oddziaływania znajdujące się w pewnym, ściśle zdefiniowanym zasięgu od badanego atomu – określa to parametr odcięcia. Potencjał Tersoffa różni się jednak tym od najprostszych potencjałów dynamiki molekularnej, że wartości energii nie zależą tylko od odległości między atomami, ale także od ich wzajemnej konfiguracji – w ten sposób unika się obliczania oddziaływań centralnych (Raabe, 1998). Aby zredukować liczbę możliwych ustawień geometrycznych wprowadzono kąt θ zawarty pomiędzy dwoma wiązaniami (np. Ga–As i As–Ga, w kryształach tego typu jest dokładnie znany), bez tego parametru ilość możliwych ustawień dwóch wiązań jest praktycznie nieograniczona. Funkcja energii dla potencjału Tersoffa to

$$E = \sum_i \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}, \quad (3.2)$$

gdzie V_{ij} jest energią wiązania atomów i oraz j ,

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[f_B(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})]. \quad (3.3)$$

funkcje f_A oraz f_B to odpowiednio przyciągająca i odpychająca część potencjału opisującego wiązanie dwóch atomów. Funkcja f_C jest odpowiedzialna za limitowanie długości wiązania (parametr odcięcia) oraz za gładkie odcięcie po przekroczeniu przez długość wiązania dozwolonej wartości. Parametry R oraz D służą do limitowania oddziaływań tylko

w obrębie najbliższych sąsiadów

$$f_A(r) = -Be^{-\lambda_2 r}, \quad (3.4)$$

$$f_B(r) = Ae^{-\lambda_1 r}, \quad (3.5)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & \text{dla } r < R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \frac{\pi(r-R)}{2D} & \text{dla } R - D < r < R + D, \\ 0 & \text{dla } r > R + D, \end{cases} \quad (3.6)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (3.7)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq (i,j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) e^{\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3}. \quad (3.8)$$

Czynnik b_{ij} jest odpowiedzialny za siłę wiązań, która to siła zależy od ilości sąsiadów. Parametry do potencjału dobiera się na podstawie danych uzyskanych eksperymentalnie lub metodami przybliżonymi mechaniki kwantowej (Tersoff, 1988).

3.2.3 Potencjał Stillinger–Webera

Potencjał Stillinger–Webera (Stillinger i Weber, 1985) został zaproponowany w 1985 roku przez Franka H. Stillinger i Thomasa A. Webera. Pierwotnym zastosowaniem tego modelu był opis przemian fazowych w krzemie (przemiana z fazy ciekłej do fazy krystalicznej). Istotną cechą tego potencjału jest to, że wnosi on poza oddziaływaniami dwuatomowymi także oddziaływania trójatomowe – jest to czynnik odpowiedzialny za geometrię kryształu. Negatywną cechą tego potencjału jest to, że nadaje się on w zasadzie do obliczeń jedynie struktur opartych na sieci krystalicznej diamentu. Istnieją jednak modyfikacje umożliwiające obliczanie struktur heksagonalnych (np. azotek galu). Potencjał Stillinger–Webera nie jest tak złożony matematycznie jak np. MEAM, co przyspiesza obliczenia komputerowe, jednak limituje jego zastosowania. Autorzy wyszli z założenia, że każdy potencjał opisujący energię pomiędzy N identycznymi atomami można zapisać jako oddziaływania, jedno-, dwu- i więcej ciałowe:

$$\Psi(1, \dots, N) = \sum_i v_1(i) + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} v_2(i, j) + \sum_{\substack{i,j,k \\ i < j < k}} v_3(i, j, k) + \dots + v_N(1, \dots, N). \quad (3.9)$$

Potencjał Stillinger–Webera uwzględnia jedynie oddziaływania dwu- i trzy-atomowe:

$$v_2(r_{ij}) = \epsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (3.10)$$

$$v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \epsilon f_3(\mathbf{r}_i/\sigma, \mathbf{r}_j/\sigma, \mathbf{r}_k/\sigma), \quad (3.11)$$

gdzie ϵ jest dobrane tak, aby odpowiednio wyskalować f_2 , natomiast σ ma powodować zniknięcie $f_2(2^{\frac{1}{6}})$. Funkcja f_2 musi być jedynie zależna od odległości pomiędzy dwoma atomami, natomiast f_3 musi posiadać pełną symetrię translacyjną i obrotową. Funkcję oddziaływania dwuatomowego zdefiniowano jako:

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q})e^{\frac{1}{r-a}} & \text{dla } r < a, \\ 0 & \text{dla } r \geq a, \end{cases} \quad (3.12)$$

gdzie A, B, p oraz a są dodatnimi stałymi parametrami dla danego związku. Parametr a jest tak zwanym parametrem odcięcia, innymi słowy jest to odległość pomiędzy atomami powyżej której obliczenia energii nie są wykonywane (energia wybosi zero). Równanie opisujące potencjał trójatomowy przedstawia się następująco:

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \Theta_{jik}) + h(\mathbf{r}_{ji}, \mathbf{r}_{jk}, \Theta_{ijk}) + h(\mathbf{r}_{ki}, \mathbf{r}_{kj}, \Theta_{ikj}), \quad (3.13)$$

gdzie Θ_{jik} jest kątem zawartym pomiędzy trzema atomami z atomem i w wierzchołku trójkąta. Zakładając, że spełnione są warunki parametru odcięcia (co najmniej dwie z trzech odległości pomiędzy atomami spełnia warunek $r \leq a$, funkcja $h(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \Theta_{jik})$ opisana jest jako:

$$h(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}, \Theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda e^{\frac{\gamma}{r_{ij}-a} + \frac{\gamma}{r_{ik}-a}} (\cos \Theta_{jik} + \frac{1}{3}) & \text{dla } r_{ij}, r_{ik} < a, \\ 0 & \text{dla } r \geq a. \end{cases} \quad (3.14)$$

gdzie γ oraz λ są parametrami materiałowymi. Należy tutaj zwrócić uwagę na kąt Θ_{jik} , w przypadku idealnej struktury kryształu diamentu wartości $\cos(\Theta_{jik})$ wynosi $\frac{1}{3}$ co powoduje, że energia pochodząca z części trójatomowej znika i wkład w energię układu dają jedynie oddziaływania dwuatomowe.

3.2.4 Metoda Atomów Osadzonych (Embedded Atom Method)

Z uwagi na rosnące wymagania co do jakości obliczeń oraz możliwości obliczeniowe komputerów stało się możliwe użycie bardziej skomplikowanych matematycznie potencjałów międzyatomowych. W roku 1984 M.I. Baskes i M.S. Daw (Baskes i Daw, 1984) zaproponowali Metodę Atomów Osadzonych (Embedded Atom Method) zwaną potocznie EAM. W przeciwieństwie do potencjałów czysto empirycznych, EAM używa elementów teorii gęstości funkcjonalów (DFT – Density Functional Theory), która to teoria wywodzi się z mechaniki kwantowej. W modelu tym energia wymagana do utrzymania atomu w określonym miejscu jest definiowana poprzez zależności wynikające z gęstości elektronowej pochodzącej od sąsiadujących w badanym materiale atomów. Podstawowym równaniem metody EAM jest:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{i,j}(R_{i,j}) \quad (3.15)$$

gdzie

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}) \quad (3.16)$$

E_{tot} jest energią całkowitą układu atomów, $\rho_{h,i}$ jest przybliżoną sumą gęstości elektronowej. $F_i(\rho_{h,i})$ jest energią i -tego atomu dla gęstości elektronowej $\rho_{h,i}$ pochodzącej od atomów sąsiadujących, ρ_j^a wkładem do gęstości elektronowej od atomu j , a $\phi_{i,j}$ jest dwuatomowym potencjałem krótkiego zasięgu (zasięg oddziaływania obejmuje tylko pierwszych sąsiadów). Wyniki uzyskane z wykorzystaniem EAM są dla określonych struktur zbliżone do wyników otrzymanych eksperymentalnie (Baskes i Daw, 1984; Foiles i in., 1986).

Znacznie rozszerzona wersja EAM została zaproponowana przez Michaela Baskesa w (Baskes, 1992) jako MEAM (Modified EAM). W odróżnieniu od klasycznej EAM, w której potencjał dwuatomowy Φ był przyjmowany jako oddziaływanie całkowicie odpychające, w MEAM potencjał ten zawiera zarówno część odpychającą jak i przyciągającą co wpływa na jakość uzyskiwanych wyników. Drugą podstawową różnicą jest opis gęstości elektronowej $\bar{\rho}$. W oryginalnej koncepcji EAM, $\bar{\rho}$ jest określone poprzez liniową superpozycję sferycznie uśrednionych gęstości elektronowych, podczas gdy w MEAM $\bar{\rho}$ zawiera zależ-

ności kątowe pomiędzy oddziałującymi ze sobą każdymi trzema atomami (Baskes, 1987; Baskes i in., 1989). Podstawowe równanie MEAM pozostaje niezmienione w stosunku do EAM:

$$E = \sum_i (F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2}\Phi_{ij}(R_{ij})) \quad (3.17)$$

z kolei energia wnoszona do układu przez i -ty atom wynosi tu:

$$E_i = F_i\left(\frac{\bar{\rho}_i}{Z_i}\right) + \frac{1}{2}\Phi_{ij}(R_{ij}) \quad (3.18)$$

Dla uproszczenia znormalizowano gęstość elektronową tła w zależności od liczby najbliższych sąsiadów Z_i . Energię $F(\bar{\rho})$ wymaganą do osadzenia atomu w określonej pozycji definiujemy równaniem

$$F_i(\bar{\rho}_i) = A_i E_i^0 \frac{\bar{\rho}_i}{\rho_i^0} \ln \frac{\bar{\rho}_i}{\rho_i^0} \quad (3.19)$$

gdzie A_i jest parametrem dopasowania funkcji, E_i jest energią kohezji danego pierwiastka. W punkcie równowagi $\frac{\bar{\rho}_i}{\rho_i^0} = 1$, wymaga to wyznaczenia ρ_i^0 dla konfiguracji idealnej (odległości i kąty pomiędzy atomami w położeniu równowagi). Jak wspomniano na początku, w EAM używa się liniowej superpozycji sferycznie uśrednionych gęstości elektronowych. W (Daw, 1989) wykazano, że EAM można poprawić dodając korekty wyższego rzędu do prostej gęstości elektronowej. Stąd pierwsza część gęstości elektronowej opisywana jest poniższą zależnością

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{i(\neq j)} \rho_j^{a(0)}(R_{ij}) \quad (3.20)$$

gdzie $\rho_j^{a(0)}(R_{ij})$ opisuje gęstość elektronową atomu j w odległości od miejsca i . Uogólniając to wyrażenie definiuje się serię równań dla częściowych gęstości elektronowych:

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left(\sum_{j(\neq i)} \chi_{ij}^{\alpha} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \right)^2 \quad (3.21)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha\beta} \left(\sum_{j(\neq i)} \chi_{ij}^{\alpha} \chi_{ij}^{\beta} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right)^2 \quad (3.22)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha\beta\gamma} \left(\sum_{j(\neq i)} \chi_{ij}^{\alpha} \chi_{ij}^{\beta} \chi_{ij}^{\gamma} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right)^2 \quad (3.23)$$

gdzie $\chi_{ij}^\alpha = \frac{R_{ij}^\alpha}{R_{ij}}$, natomiast R_{ij}^α jest składową α wektora łączącego atomy i oraz j . Taka forma równań uniezależnia gęstości elektronowe od translacji sieci krystalicznej. Powyższe równania zawierają kątowy charakter MEAM umożliwiającą symulowanie struktur, w których kąty pomiędzy wiązaniami w strukturze idealnej są znane. Z uwagi na to, że w żadnym z równań nie musimy obliczać oddziaływań trójatomowych (dopiero suma daje nam pełen energetyczny obraz struktury atomowej) procedura jest wydajniejsza numerycznie niż tożsame równania zaprezentowane poniżej.

W pracy (Baskes i in., 1989) pokazano, że powyższe równania są równoznaczne z zależnościami trójatomowymi \cos , \cos^2 oraz \cos^3 . Po rozwinięciu otrzymujemy odpowiednio:

$$(\rho_i^{(0)})^2 = \sum_{j,l(\neq i)} \rho_j^{a(0)}(R_{ij}) \rho_l^{a(0)}(R_{il}) \quad (3.24)$$

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{j,l(\neq i)} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \rho_l^{a(1)}(R_{il}) \cos(\Theta_{jil}) \quad (3.25)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{j,l(\neq i)} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \rho_l^{a(2)}(R_{il}) (\cos^2(\Theta_{jil}) - \frac{1}{3}) \quad (3.26)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{j,l(\neq i)} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \rho_l^{a(3)}(R_{il}) \cos^3(\Theta_{jil}) \quad (3.27)$$

gdzie Θ_{jil} jest kątem zawartym pomiędzy trzema atomami j, i, l . Użycie tych równań w programie jest prostsze numerycznie, jednak wydłuża czas obliczeń (pętle trzykrotne wobec dwukrotnych). W każdym z równań występuje czynnik gęstości elektronowej mający postać eksponencjalną:

$$\rho_i^{a(l)}(R) = e^{-b^*} \quad (3.28)$$

gdzie

$$b^* = \beta_i^{(l)} \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \quad (3.29)$$

$\beta_i^{(l)}$, $l = 0 \div 3$ jest parametrem dopasowania funkcji. Po obliczeniu cząstkowych gęstości elektronowych, możemy za pośrednictwem równania

$$(\bar{\rho}_i)^2 = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} (\rho_i^{(l)})^2 \quad (3.30)$$

wyznaczyć całkowitą gęstość elektronową pochodzącą od i -tego atomu i podstawić do wzoru (3.19). Parametry $t_i^{(l)}$ można potraktować jako funkcje wagowe kolejnych cząstkowych gęstości elektronowych.

Funkcja $\Phi_{ij}(R)$ oddziaływań dwuatomowych dla dwóch różnych typów atomów jest zdefiniowana jako:

$$\Phi_{ij}(R) = \frac{1}{Z_{ij}} \left(2E_{ij}^u(R) - F_i \left(\frac{Z_{ij}\rho_j^{a(0)}(R)}{Z_i} \right) - F_j \left(\frac{Z_{ij}\rho_i^{a(0)}(R)}{Z_j} \right) \right) \quad (3.31)$$

Poprzez Z_{ij} oraz Z_i oznaczamy ilość najbliższych sąsiadów dla atomu i lub j . W przypadku gdy atomy są tego samego typu (np. krzem) powyższe równanie przyjmuje postać:

$$\Phi_{ii}(R) = \frac{2}{Z_i} \left(E_i^u(R) - F_i \left(\frac{\bar{\rho}_i^0(R)}{Z_i} \right) \right) \quad (3.32)$$

Do obliczenia energii E_{ij}^u oraz E_i^u używamy uniwersalnego równania Rose'a (Rose i in., 1984), w przypadku E_{ij}^u równanie należy przystosować do obliczenia dwóch różnych atomów

$$E_{ij}^u = -E_{ij}^0(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (3.33)$$

$$a^* = \alpha_{ij} \left(\frac{R}{R_{ij}^0} - 1 \right) \quad (3.34)$$

gdzie E_{ij}^0 jest funkcją opisaną równaniem

$$E_{ij}^0 = (E_i^0 + E_j^0)/2 - \Delta_{ij}, \alpha_{ij} = (\alpha_i + \alpha_j)/2 \quad (3.35)$$

Natomiast R_{ij}^0 powinno zostać wyznaczone z równowagi objętościowej danego związku. W skrajnym przypadku można się posłużyć zależnością $R_{ij}^0 = (R_i + R_j)/2$. Parametry E_i, R_i , to odpowiednio energia kohezji oraz odległość do najbliższego sąsiada dla danego typu atomu. Parametr α_i jest parametrem dopasowania funkcji natomiast Δ_{ij} energią formowania (eV/atom) dla dwóch różnych typów atomów (Baskes, 1992). Należy tutaj dodać, że większość parametrów zarówno EAM jak i MEAM wynika z rzeczywistych fizycznych zależności i nie jest jedynie prostym dopasowywaniem krzywych potencjału do danych eksperymentalnych. Drugą istotną różnicą w stosunku do potencjałów typu Lennard–Jones, Tersoff czy Stillinger–Weber jest to, że w EAMie nie modelujemy połączeń pomiędzy atomami, a pola gęstości elektronowej wnoszone przez kolejne atomy do układu,

umożliwia to tworzenie i modelowanie większej ilości związków i prostszą implementację numeryczną niż w przypadku potencjałów wyżej wymienionych. Tak jak i inne potencjały dynamiki molekularnej, w EAM i MEAM wykorzystuje się parametr odcięcia (cut-off) do ograniczenia możliwych połączeń. Parametr ten definiujemy jednak sami, wymaga on jedynie aby w zasięgu oddziaływania atomu, znajdowali się jedynie sąsiedzi. Zwykle jednak parametr odcięcia ustala się na $1.5x$ gdzie x oznacza odległość do najbliższego sąsiada w danej strukturze.

Rozdział 4

Nieliniowa sprężystość

W ostatnich latach opracowano wiele modeli matematycznych i fizycznych umożliwiających opis deformacji kryształów na poziomie oddziaływań atomowych. Dostępnych jest wiele modeli opartych na termodynamice kontinuum. Powstaje zatem pytanie jakie są wzajemne relacje pomiędzy nieliniowym zachowaniem sprężystym tych modeli. Wiadomo na przykład, że relacja naprężenie–deformacja modeli nieliniowej sprężystości zależy bardzo silnie od wybranej miary odkształcenia, pokazali to m.in. (Anand, 1979; Dłużewski, 2000). Na przykład z liniowej zależności konstytutywnej dla naprężenia skoniugowanego z odkształceniem Almansiego wynika, że podczas rozciągania zmniejsza się sztywność materiału, natomiast podczas ściskania materiały stają się sztywniejsze (chwilowy wzrost tensora sztywności – instantaneous stiffness). Podczas gdy analogiczna relacja dla naprężenia Piola–Kirchhoff skoniugowanego z miarą odkształceń Greena daje wyniki zupełnie odwrotne – ciało jest bardziej *podatne* na ściskanie niż na rozciąganie.

Modelowanie na poziomie atomowym deformacji w kryształach można podzielić na metody bazujące na potencjałach empirycznych oraz na metodach bazujących na rozwiązywaniu potencjałów podstawowych. Metody bazujące na potencjałach podstawowych korzystają z rozwiązań równania Schrödingera dla układów wieloelektronowych, są to metody dokładniejsze, ale zarazem obliczenia są dużo bardziej czasochłonne niż dla potencjałów empirycznych. Potencjały empiryczne bazują z reguły na dopasowaniu właściwości fizycznych kryształu do funkcji opisującej oddziaływania międzyatomowy, brak

jest tutaj skomplikowanych teorii opisujących każdy elektron z osobna. Obliczenia dokonane za pomocą potencjałów empirycznych są wielokrotnie szybsze (nawet kilka tysięcy razy) od obliczeń z zależności podstawowych. Wyniki jednak mogą nie być tak dokładne, można jednak wykazać, że w pewnych zakresach obliczeń oba podejścia są jednakowo dobre (Raabe, 1998; Baskes i Daw, 1984). Analogia ta wynika z rozwinięcia rozwiązania analitycznego na zależne i niezależne od czasu. Można przyjąć, że rozwiązanie niezależne od czasu koresponduje tylko i wyłącznie z położeniami atomów w przestrzeni. Potencjały empiryczne można z kolei podzielić na potencjały biorące pod uwagę tylko oddziaływania dwuatomowe (np. Lennard–Jones, Morse) oraz potencjały wieloatomowe (np. Tersoff, Stillinger–Weber). Potencjały wieloatomowe są potencjałami sił niecentralnych, redukuje to znacznie ilość możliwych konfiguracji atomowych w przestrzeni posiadających tę samą energię całkowitą.

Modele kontynualne zachowanie się sieci krystalicznej mogą zostać podzielone na liniowe oraz nieliniowe modele konstytutywne, w których rozróżniamy różniczkowanie pole przemieszczeń w konfiguracji aktualnej i początkowej. W liniowej teorii sprężystości poprzez zapis $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_i u_j + \nabla_j u_i)$ nie określamy, na której konfiguracji wykonano różniczkowanie tzn. czy w aktualnej, czy w początkowej. Nie bierzemy tego pod uwagę, gdyż nie ma to większego znaczenia. W teorii nieliniowej, zanim zdefiniujemy gradient przemieszczeń, musimy precyzyjnie ustalić po jakiej konfiguracji dokonujemy różniczkowania. Anizotropowe modele nieliniowej sprężystości są wąską grupą w szerokiej gamie modeli kontynualnych opisujących sprężyste zachowanie się materiałów. Należy tutaj zauważyć, że najbardziej znane anizotropowe hipersprężyste modele, takie jak St.-Venant–Kirchhoff czy Biot, zmieniają mocno swoją chwilową sztywność w przypadku dużych odkształceń. Co więcej, zmiana taka jest często niezgodna z zachowaniem się rzeczywistych materiałów. Pomijając anomalie, biorąc pod uwagę efekty molekularne możemy przyjąć, że chwilowa sztywność kryształu wzrasta podczas ściskania, a maleje w przypadku rozciągania. Efekt nieliniowej sprężystości jest odpowiedzialny za wiele zjawisk obserwowanych eksperymentalnie. Na przykład z powodu różnic w reakcji naprężenie–odkształcenie w ściskanych i rozciąganych fragmentach kryształu, pojedyncza dyslokacja krawędziowa powoduje roz-

ciągnięcie objętości sieci krystalicznej (Horodon i Averbach, 1961; Spaepen, 2000). Asymetria sprężysta materiałów objawia się w badaniach eksperymentalnych poprzez ujemne wartości stałych sprężystych trzeciego rzędu dla zdecydowanej większości rzeczywistych struktur krystalicznych (Vaidya i Kennedy, 1970, 1972; Teodosiu, 1982). Dlatego stosowanie modeli takich jak np. St.-Venant–Kirchhoff lub Biot, które zachowują się przeciwnie do rzeczywistych materiałów może być przyczyną wielu niepożądanych efektów jak niewłaściwe proporcje pomiędzy wartościami naprężeń i rozmiarami obszarów ściskanych i rozciąganych w pobliżu pojedynczej dyslokacji krawędziowej co powoduje dodatnią lub ujemną zmianę objętości w ośrodku sprężystym. Z tego właśnie powodu wskazane jest stosowanie i opracowywanie konstytutywnych modeli sprężystych i sprężysto–plastycznych, których zachowanie można lepiej dostosować do nieliniowego zachowanie się rzeczywistych struktur krystalicznych.

4.1 Równania konstytutywne hipersprężystości

Praca poświęcona jest statyce molekularnej, jednak z uwagi na przeprowadzone przez autora doświadczenie numeryczne mające związek z hipersprężystością poniżej przedstawiono podstawowe równania. Nawiązując do twierdzenia o rozkładzie polarnym, gradient deformacji \mathbf{F} można rozłożyć na tensor obrotu \mathbf{R} oraz na lewy i prawy tensor rozciągnięcia, odpowiednio \mathbf{U} i \mathbf{V} , $\mathbf{F} = \mathbf{R}\mathbf{U} = \mathbf{V}\mathbf{R}$.

Definicja *Pod pojęciem tensorów odkształceń Lagrangea i Eulera rozumiemy dwie funkcje*

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \stackrel{df}{=} f(u_i) \mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i \quad \text{oraz} \quad \boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{df}{=} f(v_i) \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i, \quad (4.1)$$

gdzie $u_i, \mathbf{u}_i, v_i, \mathbf{v}_i$ oznaczają odpowiednio i -te wartości i wektory własne prawego i lewego tensora rozciągnięć, podczas gdy $f(x) : \mathbb{R}^+ \ni x \rightarrow f \in \mathbb{R}$ oznaczają wybraną monotonicznie rosnącą funkcję klasy C^1 która spełnia warunki $f(x)|_{x=1} = 0$ oraz $\frac{df(x)}{dx}|_{x=1} = 1$.

W powyższej definicji zawarta jest dobrze znana rodzina miar odkształceń opisana po raz pierwszy przez Seta w 1964, tak jak wiele innych. Rodzina tych miar została szeroko spopularyzowana przez Hilla w pracach (Hill, 1970, 1978).

$$\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}} \stackrel{df}{=} \begin{cases} \frac{1}{m}(\mathbf{U}^m - \mathbf{1}) & \text{dla } m \neq 0, \\ \ln \mathbf{U} & \text{dla } m = 0, \end{cases} \quad \text{oraz} \quad \boldsymbol{\varepsilon} \stackrel{df}{=} \begin{cases} \frac{1}{m}(\mathbf{V}^m - \mathbf{1}) & \text{dla } m \neq 0, \\ \ln \mathbf{V} & \text{dla } m = 0, \end{cases} \quad (4.2)$$

gdzie m należy do liczb rzeczywistych. Formuła ta uwzględnia najbardziej znane miary odkształceń, w tym:

- $m = -2$ miara odkształceń Almansi
- $m = 0$ miara odkształceń Hencky'ego
- $m = +1$ miara odkształceń Biota
- $m = +2$ miara odkształceń Greena

Rodzina miar odkształceń Seta–Hilla nie bierze pod uwagę wielu miar, które spełniają powyższą definicję, np. $\widehat{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{1}{4}\mathbf{U}^2 + \frac{1}{2}\mathbf{U} - \frac{3}{4}\mathbf{1}$.

Dowolny proces deformacji sprężystej powinien spełniać następujące równania różniczkowe wynikające z praw bilansu:

- równanie ciągłości

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (4.3)$$

gdzie ρ jest gęstością masy, a \mathbf{v} prędkością ruchu cząstki kontinuum.

- równania ruchu (równanie pędu, równanie momentu pędu)

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f} = \rho \dot{\mathbf{v}}, \quad \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T \quad (4.4)$$

gdzie $\boldsymbol{\sigma}$ jest naprężeniem Cauchy'ego, \mathbf{f} wektorem sił masowych, $\dot{\mathbf{v}}$ wektorem przyspieszenia.

- równanie bilansu energii

$$\rho\psi = \boldsymbol{\sigma} : (\nabla \mathbf{v} + \nabla^T \mathbf{v}) \quad (4.5)$$

gdzie ψ jest energią właściwą odkształcenia lub w skrócie energią odkształcenia.

Ze względu na to, że opisujemy procesy sprężyste pomijamy tu procesy przenoszenia ciepła i nierówność Clausiusa–Duhema.

Definicja *Ciało nazywamy hipersprężystym (lub równoważnie sprężystym w sensie Gre-ena), jeżeli energia odkształcenia jest funkcją tensora odkształceń Lagrangea $\psi(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})$.*

Wykorzystując równania bilansu (4.3) – (4.5) można udowodnić, że aby bilans energii dla dowolnie wybranego procesu deformacji był spełniony, naprężenia Cauchy muszą spełnić poniższy warunek

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{R}(\hat{\mathcal{A}} : \hat{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}}) \mathbf{R}^T \det \mathbf{F}^{-1}. \quad (4.6)$$

gdzie tensor czwartego rzędu $\hat{\mathcal{A}}$ rozłożony w bazie wektorowej $\{\mathbf{u}_K\}$ składającej się z wektorów własnych prawego tensora rozciągnięcia jest reprezentowany poprzez następujące nie znikające składowe:

$$\hat{\mathcal{A}}_{IJJ} = \hat{\mathcal{A}}_{IJJ} = \begin{cases} \delta_{IJ} u_I f'(u_I) & \text{dla } u_I = u_J, \\ \frac{u_I u_J [f(u_I) - f(u_J)]}{u_I^2 - u_J^2} & \text{dla } u_I \neq u_J, \end{cases} \quad (4.7)$$

gdzie $\hat{\rho} = \rho \det \mathbf{F}$, $f'(u_I) = \frac{df(u)}{du} \Big|_{u=u_I}$, porównaj (Ogden, 1984). Rozważmy hiperelastyczny materiał opisany następującą relacją konstytutywną dla energii właściwej odkształcenia

$$\psi = \frac{1}{2\hat{\rho}} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} : \hat{\mathbf{c}} : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}, \quad (4.8)$$

gdzie $\hat{\mathbf{c}}$ jest tensorem sztywności (tensorem czwartego rzędu). Podstawienie do (4.6) prowadzi do następującego związku

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{R}(\hat{\mathcal{A}} : \hat{\mathbf{c}} : \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}) \mathbf{R}^T \det \mathbf{F}^{-1}. \quad (4.9)$$

Pokazany model konstytutywny bazujący na uogólnionej mierze odkształceń bierze pod uwagę większość znanych modeli anizotropowej hipersprężystości. Z oczywistych powodów modele które nie spełniają zasady (perpetuum mobile) zachowania energii nie są tu brane pod uwagę.

4.2 Kontynuálny potencjał sprężysty

Jednym z przeprowadzonych testów numerycznych było porównanie wyników obliczeń wykonanych za pomocą potencjału Stillinger–Webera z wynikami uzyskiwanymi przy pomocy procedur numerycznych wykorzystujących uogólnione miary odkształceń (Dłużewski i Traczykowski, 2003).

Aby uzyskać relację naprężenie–odkształcenie struktury atomowej na podstawie jej energii wewnętrznej skorzystaliśmy z relacji:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}}_I = \hat{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{F}}, \quad (4.10)$$

gdzie $\hat{\boldsymbol{\sigma}}_I$ oznacza pierwszy tensor naprężeń Piola–Kirchhoffa, a ψ oznacza energię kryształu (na jednostkę masy). Energia zależy od odległości, a co za tym idzie od położenia pomiędzy atomami w sieci krystalicznej $\psi = \psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N)$. Biorąc pod uwagę to, iż bieżący wektor pozycji atomowej $\vec{\mathbf{r}}_i$ zależy od gradientu deformacji \mathbf{F} i od odpowiadającego mu wektora położenia w konfiguracji odniesienia $\vec{\mathbf{R}}_i$, otrzymujemy

$$\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{F}} = \sum_i \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vec{\mathbf{r}}_i} \frac{\partial(\mathbf{F}\vec{\mathbf{R}}_i)}{\partial \mathbf{F}} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vec{\mathbf{r}}_i} \otimes \vec{\mathbf{R}}_i \right), \quad (4.11)$$

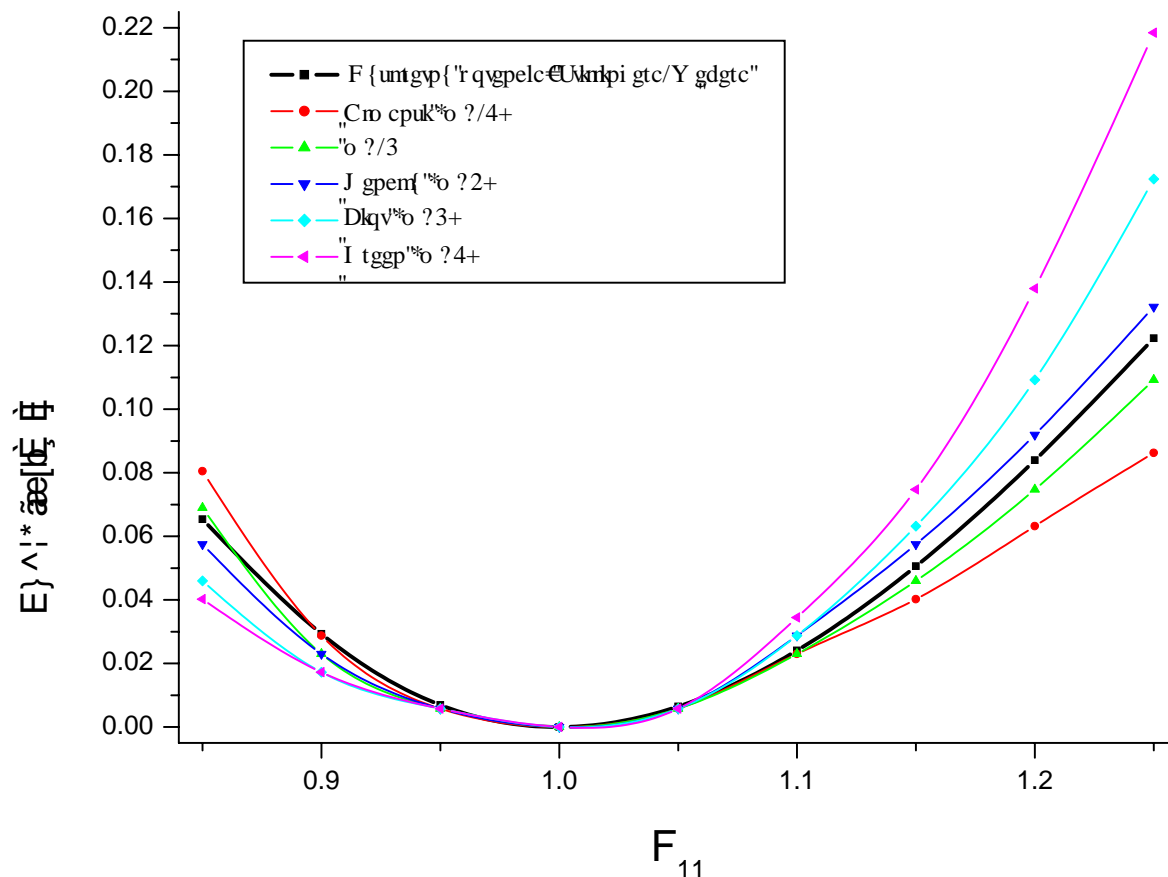
gdzie $\vec{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}\vec{\mathbf{R}}_i$. Podstawiając (4.11) do (4.10) otrzymujemy tensor naprężeń Cauchy’ego odpowiadający energii wynikającej z potencjału Stillinger–Webera

$$\boldsymbol{\sigma} = \hat{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{F}} \mathbf{F}^T \det \mathbf{F}^{-1}. \quad (4.12)$$

Opisana tutaj procedura jest bardzo zbliżona do zaproponowanej w (Yashiro i Tomita, 2001). Ponieważ obliczenia naprężeń poprzez numeryczne różniczkowanie wszystkich wyrażań dwu- i trzyatomowych pochodzących z potencjału Stillinger–Webera okazały się bardzo czasochłonne, wykorzystano nieliniowy hipersprężysty model konstytutywny bazujący na funkcji niemonotonicznej. Ostatecznie, funkcje opisujące uciąglony potencjał Stillinger–Webera otrzymały następującą postać:

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} = \sum_{i=1}^3 \ln u_i e^{-\frac{n}{2}(u_i^2-1)} \mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i, \quad (4.13)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \sum_{i=1}^3 \ln v_i e^{-\frac{n}{2}(v_i^2-1)} \mathbf{v}_i \otimes \mathbf{v}_i, \quad (4.14)$$

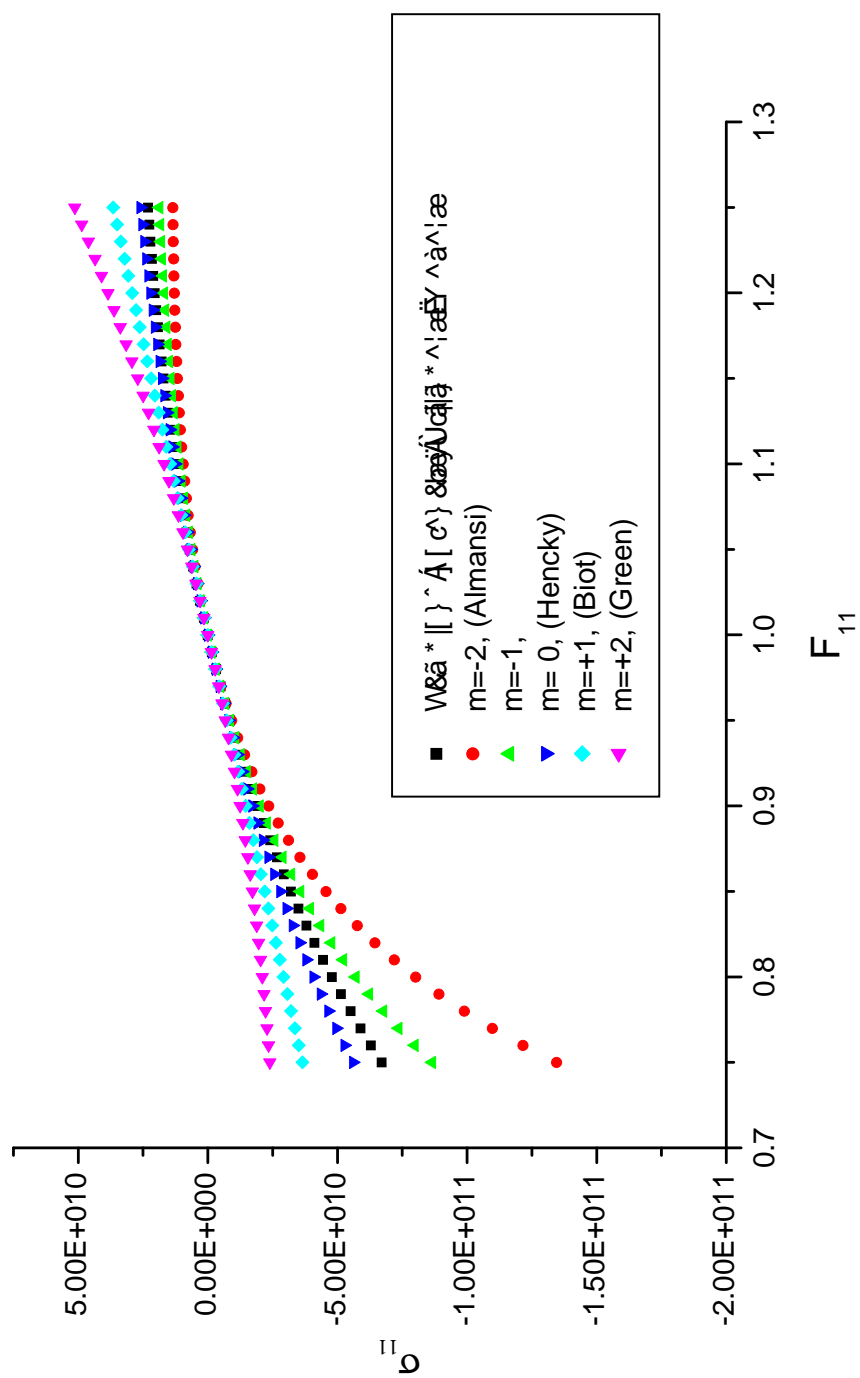


Rysunek 4.1: Energie modeli hipersprężystych bazujących na uogólnionej mierze odkształceń i energia z dyskretnych oddziaływań potencjału Stillinger–Webera w teście jednoosiowego rozciągania.

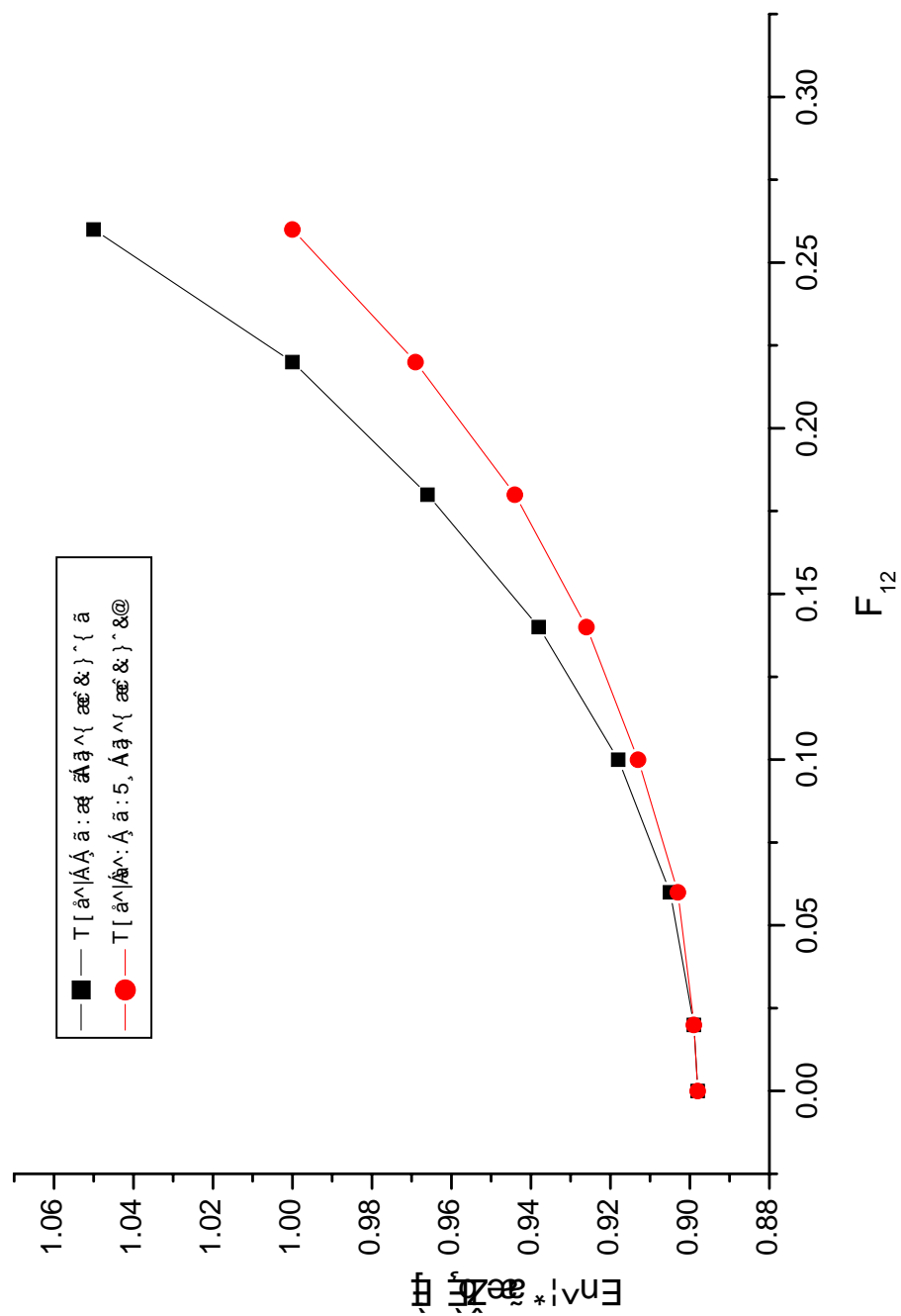
gdzie n jest parametrem dopasowywania krzywej odkształcenia. W toku przeprowadzonego eksperymentu numerycznego okazało się, że dla związków GaAs parametr n powinien wynosić 0.57. Rezultaty otrzymane przy użyciu tak uciślonej funkcji są przedstawione na Rys. 4.2. Model dopasowany różni się od modelu dyskretnego w wartościach energii o około 3%. W teście rozciągania atomy nie miały nałożonych więzów kinematycznych.

4.3 Statyka molekularna z więzami kinematycznymi

W teście prostego ścinania dokonano porównania wartości energii w przypadku kiedy atomy podlegały więzom kinematycznym oraz przypadkiem, w którym atomy mogły dokonać reorganizacji swoich położań, a tym samym znaleźć lokalne minimum energetyczne. Podejście, w którym na atomy nałożone są więzy kinematyczne jest analogiczne do zasady Cauchy–Born (Zanzotto, 1996; Friesecke i Theil, 2002), w którym atomy sieci krystalicznej są zmuszone do jednorodnej deformacji identycznej z gradientem deformacji zaczerpniętym z kontinuum. Zadanie bez więzów kinematycznych pozwala atomom wewnątrz kryształu na reorganizację w celu osiągnięcia minimum energetycznego. Wyniki ukazują, że im większa zachodzi deformacja, tym większa jest różnica energii pomiędzy położeniami wynikającymi z prostego zadania gradientu deformacji na blok kryształu (Cauchy–Born), a energią bloku kryształu o tym samym kształcie, rozmiarach zewnętrznych, liczbie atomów i objętości, lecz z możliwością przyjmowania lokalnych położań wewnątrz struktury kryształu odbiegających od więzów kinematycznych. Na podstawie tych wyników możemy stwierdzić, że modelowanie deformacji w kryształach z użyciem więzów kinematycznych (a zatem przyjęcie hipotezy Cauchy–Born), lub przyjęcie, że lokalne przemieszczenia atomów w zdeformowanym kryształe można opisać gradientem deformacji globalnym dla całego kryształu może prowadzić do błędnych wyników. W naszym wypadku było to szczególnie widocznie dla testu ścinania Rys. 4.3. Jak można zauważyć, dla poziomego odkształceń 20% różnica w energii pomiędzy oboma kryształami (z więzami i bez) wyniosła około 60%. Co więcej, chwilowy moduł sztywności (instantaneous stiffness) zmienił się o 100% !



Rysunek 4.2: Naprężenia hipersprężystych modeli bazujących na uogólnionej mierze odkształceń w porównaniu do modelu uciągniętego potencjału Stillingera–Webera w teście jednoosiowego rozciągania.



Rysunek 4.3: Zależność energii kryształu od odkształcenia, dla modeli z więzami kinematycznymi oraz bez tych więzów w teście prostego ścinania.

Rozdział 5

Modelowanie metodami statyki molekularnej

Prezentowany w pracy doktorskiej algorytm, ma za zadanie połączyć obliczenia na poziomie atomowym (dynamika molekularna) z pakietem metody elementów skończonych (FEAP). Takie połączenie umożliwia późniejsze obliczenia przy użyciu zarówno nano- jak i mikroskalowalnych elementów. Przy opracowywaniu metody wzięto pod uwagę potencjał Stillinger–Webera. Potencjał ten omówiony w poprzednich rozdziałach jest opisany dwoma głównymi równaniami odpowiedzialnymi za oddziaływania dwu- i trzy-atomowe. W przypadku obu równań zasięg oddziaływania pomiędzy atomami jest ograniczony parametrem zależnym od badanego materiału, ogranicza to istotnie ilość możliwych połączeń międzyatomowych w badanej próbce materiału krystalicznego. Jest to niezbędne w przypadku obliczeń w skali atomowej. O ile w przykładzie zawierającym kilkadziesiąt atomów ilość możliwych połączeń „każdy z każdym” jest jeszcze do wyobrażenia (należy tu dodać, że są to połączenia zarówno dwóch atomów jak i trzech, a więc są to kombinację dwuelementowe, oraz trzejelementowe bez powtórzeń), o tyle w przypadku 100 000 atomów ilość kombinacji jest na tyle duża, że rozwiązanie zadania w skończonym czasie staje się bardzo trudne. Metoda elementów skończonych bazuje na dyskretyzacji zadania, przekształca opis pola wyrażony przy pomocy nieskończonej liczby parametrów w opis wyrażony przez skończoną liczbę wartości zlokalizowanych w kluczowych punktach (węzłach) badanego

materiału. Prócz określenia parametrów materiałowych oraz węzłów, należy jeszcze dodać opis zmienności pola pomiędzy węzłami, jest to tzw. funkcja kształtu. Dyskretyzacja zadania polega na podziale badanego kontinuum na skończoną liczbę elementów o podobnym kształcie, połączeniu tych elementów w węzłach i założeniu funkcji kształtu (funkcji interpolacyjnych) oraz ustaleniu parametrów materiałowych. W odróżnieniu od MES, w proponowanej metodzie dynamiki i statyki molekularnej, rozkład węzłów jest z góry narzucony, jeden węzeł reprezentuje jeden atom. Chcąc zaimplementować statykę molekularną w MES, musimy przyjąć, że liczba węzłów jest równa liczbie atomów w badanym układzie. Teraz należy opisać oddziaływania pomiędzy węzłami tak, aby można było wykorzystać to w MES. Kluczową rolę w MES pełni macierz sztywności – z punktu widzenia fizyki, macierz sztywności jest macierzą wiążącą zależności sił od położenia węzłów. Z uwagi na to, że w zaproponowanej metodzie węzły są tożsame z atomami, należy powiązać siły działające pomiędzy atomami z energią obliczaną za pomocą potencjałów atomowych. Z pomocą przychodzi powszechnie znana zależność siły działającej na pojedynczy atom:

$$-F(r)_i = \frac{dU}{dr} \quad (5.1)$$

gdzie U oznacza energię całkowitą danej konfiguracji atomowej. Kolejną istotną sprawą jest to, że w MES mamy do czynienia z kontinuum, a więc ciągłym rozkładem zarówno masy jak i energii. W przypadku obliczeń w skali atomowej nie mamy kontinuum, lecz dyskretny rozkład atomów w przestrzeni i łączące je oddziaływania. Wypadkowa siła działająca na każdy z węzłów jest superpozycją sił pochodzących z obliczenia pochodnej energii całkowitej lub dodaniu sił wynikających z pochodnej energii oddziaływania dwuatomowego, oraz trzyatomowego.

$$-F_{\text{cakowite}} = \frac{dU_{\text{cakowite}}}{dr} \quad (5.2)$$

lub

$$-F_{\text{cakowite}} = \frac{dU_{\text{dwuatomowe}}}{dr} + \frac{dU_{\text{trzyatomowe}}}{dr} \quad (5.3)$$

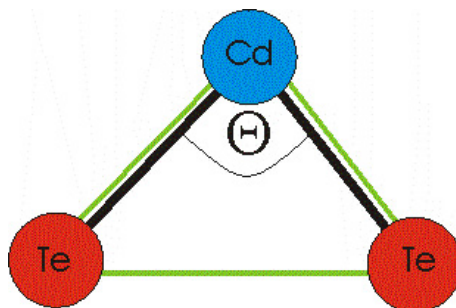
Z punktu widzenia komplikacji algorytmu lepiej byłoby policzyć energię całkowitą trójek atomów, w której zawarte będą także oddziaływania dwuatomowe (jeden trójkąt i trzy

parę) i później ją zróżniczkować, jednakże należy brać pod uwagę, iż niektóre atomy mające połączenie jedynie z innym sąsiadem (tylko jeden atom sąsiadujący) nie byłyby wzięte pod uwagę. Dlatego też, zastosowano podejście w którym jedne procedury obliczają energię dwuatomowe i ich pochodne, a inne energie trzypięciatomowe i ich pochodne. Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzenia można opisać proponowany model przy pomocy pseudoelementów dwu- i trzywęzłowych. Pseudoelementów z uwagi na brak kontinuum, funkcji kształtu i innych parametrów definiujących elementy skończone. Program do MES, posłuży jedynie jako program wyznaczający równowagę statyczną układu atomów na podstawie wiążących je sił. Zastosowane w przykładach pseudoelementy są dwu- i trzywęzłowe z uwagi na zastosowany potencjał, w którym są człony dwu- i trzyatomowe. Można przyjąć jedynie elementy trzyatomowe i w nich zawrzeć oddziaływania dwuatomowe, tak należy postąpić w przypadku używania potencjału MEAM.

5.1 Metoda generacji siatki

Kluczowym zagadnieniem pozostaje wygenerowanie siatki pseudoelementów w taki sposób, aby odzwierciedlała ona połączenia dopuszczalne i zarazem wymagane przez zastosowany potencjał atomowy, w tym wypadku potencjał Stillinger–Webera. Siatka nie jest wymogiem potencjałów atomowych, lecz wymaga jej użyty do obliczeń solver MES. Pierwszy krok, to rozłożenie energii całkowitej na podenergie dwu- i trzyatomowe, tak jak to jest zakładane w równaniach potencjału. Ilość typów elementów jest determinowana przez użyty przez nas potencjał. W przypadku Stillinger–Webera, możemy rozbić sumaryczne równanie energii na równanie opisujące oddziaływanie dwóch atomów oraz osobne równanie opisujące oddziaływanie trzech atomów. Na podstawie tych energii obliczane są siły w węzłach, solver MES dokonuje superpozycji sił w węzłach i dokonuje odpowiedniego przesunięcia danego węzła–atomu. Zamiast stosować dwa rodzaje elementów (dwu- i trzywęzłowy) można zastosować jeden element trzywęzłowy (na każdy element trzywęzłowy przypadają co najmniej dwa elementy dwuwęzłowe tak jak na Rys. 5.1), spowoduje to jednak utratę w procesie generacji tych atomów, które mają kontakt tylko z jednym sąsiadem – nie zostaną włączone do żadnego z elementów trzywęzłowych. Roz-

wiązanie takie, ogranicza liczbę elementów w zadaniu, jednak w przypadku jeżeli zadanie rozpoczyna się od konfiguracji dalekiej od równowagi, może spowodować błędne obliczenia (lub nawet niemożliwość rozwiązania) z wyżej wymienionego powodu. Generujemy zatem elementy dwuatomowe i trzyatomowe. Pierwszym kryterium tworzenia się elementu jest



Rysunek 5.1: Schemat ilustrujący związek pseudoelementów oraz atomów-węzłów

kryterium odległościowe, jest powiązane z parametrem odcięcia potencjału. Parametr ten jest ściśle powiązany z użytym przez nas potencjałem, a także z materiałem, który wybraliśmy jako cel naszych obliczeń. Generujemy zatem tylko te połączenia wychodzące z atomu, w których odległość między atomami jest mniejsza lub równa parametrowi odcięcia. Drugim kryterium jest skład chemiczny oraz to, jakich parametrów potencjału użyliśmy. Zasadniczo można przyjąć, że w strukturach składających się z więcej niż jednego typu atomu istnieją tylko połączenia dwóch różnych typów atomów (np. GaAs tylko Ga-As). Są jednak przypadki w których musimy wygenerować połączenia dwóch atomów tego samego typu np. Ga-Ga bądź As-As (Grein i in., 1997). Taki rodzaj elementów niezbędny jest zwykle w obliczeniach dotyczących silnie zdeformowanych struktur gdzie atomy zbliżają się do siebie na bardzo małe odległości. Podobne założenia stosujemy w przypadku generacji połączeń trzech atomów jednocześnie, z tą różnicą, że w takim trójkącie dwa atomy muszą być jednego typu (A), natomiast trzeci innego (B). Dodatkowo, odległości A-B i B-A muszą spełniać warunek odległościowy (parametr odcięcia). Nie interesuje nas natomiast odległość B-B. Odległość B-B zostanie włączona do obliczeń elementem dwuatomowym dopiero wtedy, gdy atomy te zbliżą się do siebie na odpowiednią odległość, w przypadku struktur blendy cynkowej staje się to dopiero w przypadku dosyć

silnej deformacji. Odrębnym zagadnieniem są struktury oparte na jednym typie atomu np. krzem, w tym wypadku należy kierować się tylko kryterium odległości.

5.2 Modelowanie kropek kwantowych

W poniższym rozdziale zaprezentowane zostaną przykładowe obliczenia wykonane z użyciem statyki molekularnej. Przykładowe zadania to eksperymenty komputerowe mające na celu zbadanie różnych rozkładów atomowych w półprzewodnikach. Prezentowane rozkłady materiału wynikają z analizy obrazów uzyskanych za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) lub bazują na pracach innych autorów. W przykładach wykorzystane zostały związki półprzewodnikowe CdTe oraz ZnTe, oba związki krystalizują w strukturze blendy cynkowej, różnią się przerwą energetyczną, która w CdTe wynosi $E_g = 1.56eV$ wobec $E_g = 2.393eV$ w ZnTe. W przeprowadzonych strukturach bardzo istotne jest niedopasowanie sieci w obu związkach wynoszące około 6 procent, wynikające z różnych stałych sieciowych, które wynoszą dla CdTe $a = 0.6482nm$ oraz $a = 0.6103nm$ dla ZnTe.

5.2.1 Pojedyncza kropka kwantowa

Kropki kwantowe to obecnie jedne z ciekawszych obiektów badawczych w skali nano. Kropka kwantowa powstaje podczas wzrostu kryształu, często są one celowo fabrykowane w procesie wzrostu kryształu. Rozmiary kropek kwantowych wahają się w zakresie od kilku nanometrów do kilku mikrometrów. Ich rozkład oraz kształt może być częściowo kontrolowany w procesie zaawansowanego wzrostu. Kropki kwantowe można rozpatrywać jako wytrącenia jednego typu materiału w innym, zwykle oba materiały mają tę samą strukturę krystaliczną, różnią się jednak stałą sieciową oraz właściwościami elektrycznymi, optycznymi i mechanicznymi. Istnieje wiele metod produkcji kropek kwantowych, najstarszą jest wytrawianie litograficzne inne możliwości to np. dyfuzja atomów z bariery do studni, wzrost z użyciem maski, oraz wzrost kropek samoorganizujących się. Teorię dotyczącą wzrostu struktury samoorganizujących się opracowali Stranski i Krasta-

now (Stranski i Krastanow, 1937). Jedną z metod produkcji kropek samoorganizujących się jest szeroko stosowana epitaksja z wiązek molekularnych (MBE – Molecular Beam Epitaxy). Metoda ta polega na precyzyjnym podawaniu pierwiastków składowych półprzewodnika (w naszym przypadku są to: Cd, Zn, Te) na odpowiednio przygotowane podłoże. Cały proces zachodzi w próżni. Poprzez odpowiednie sterowanie komórkami efuzyjnymi operator jest w stanie bardzo dokładnie kontrolować wzrost kryształu (często z dokładnością do jednej warstwy atomowej). Wytworzone w ten sposób struktury mogą zawierać kropki kwantowe. Ilość oraz rozmiary kropek zależą zarówno od typu kryształu jak i warunków wzrostu. Kropki kwantowe mają wiele zastosowań, jednym z nich jest poprawienie właściwości emisyjnych fotonów w półprzewodnikowych przyrządach optoelektronicznych, zachodzi to wskutek zmiany prędkości rekombinacji nośników. Zwiększenie ruchliwości nośników umożliwia także produkcję szybszych tranzystorów. Interesującym zagadnieniem jest też zastosowanie kropek kwantowych w laserach półprzewodnikowych. Z uwagi na konieczność wytworzenia inwersji obsadzeń (warunek akcji laserowej) stosuje się kropki kwantowe, które zmniejszają gęstość stanów, a to z kolei ułatwia zajście akcji laserowej.

W ramach wykonanej pracy doktorskiej oprogramowano procedury numeryczne pozwalające wykorzystywać solver metody elementów skończonych FEAP (Zienkiewicz i Taylor, 1991) do rozwiązywania zadań ze statyki molekularnej opartej na potencjale Stillinger–Webera. Należy tutaj dodać, iż mimo użycia pakietu MES, procedury te nie są elementami skończonymi gdyż nie wykorzystują funkcji kształtu, nazywamy je pseudo-elementami. W proponowanym podejściu, użyto procedur modelujących oddziaływanie dwu- i trzyatomowe zgodnie ze state-of-the-art statyki molekularnej. Podstawową różnicą pomiędzy opisywanym podejściem, a MES jest to, iż pseudoelementy nie zawierają procedur obliczeniowych dla ciągłego rozkładu masy oraz naprężeń wewnątrz elementów. Nowe procedury bazują natomiast na równowadze sił węzłowych wynikających ze zmian energii potencjału międzyatomowego. Podstawowym warunkiem, który musi zostać speł-

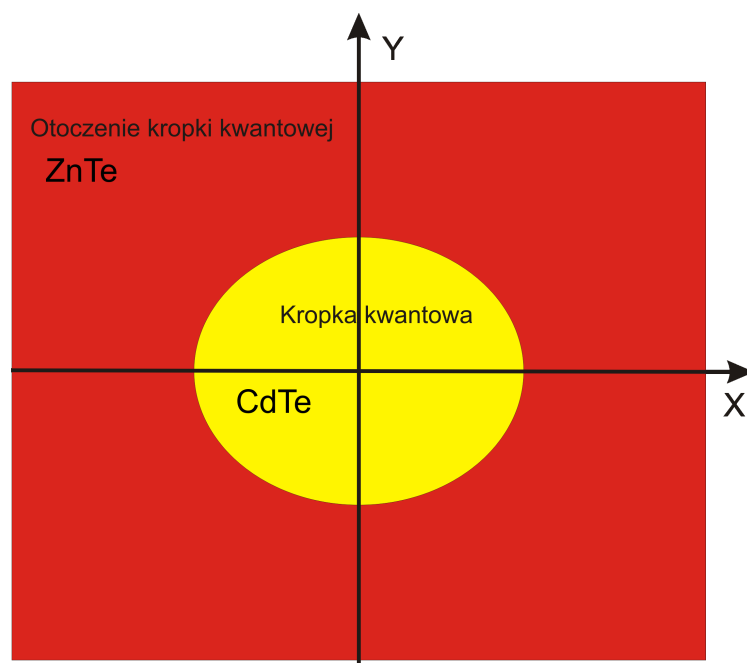
niony jest tutaj równanie

$$f_n = \frac{\partial v}{\partial r_n} \quad (5.4)$$

gdzie f_n oznacza siły w każdym z węzłów. Nawiązując do (Yashiro i Tomita, 2001), możemy obliczyć superpozycję oddziaływań sąsiednich węzłów

$$f_n^2 = \frac{\partial v_2}{\partial r_n} \quad \text{oraz} \quad f_n^3 = \frac{\partial v_3}{\partial r_n} \quad (5.5)$$

gdzie f^2 i f^3 to odpowiednio siły wynikające z oddziaływań dwu- i trzyatomowych funkcji energii v_2 i v_3 . Innymi słowy, w klasycznej MES energia, masa oraz siły posiadają wewnątrz elementów ciągły rozkład swoich wartości, podczas gdy w zaproponowanym tutaj podejściu brak jest ciągłości wymienionych wartości. Taki sposób implementacji nie wymaga żadnych zmian w innych procedurach programu FEAP. Siatka elementów, podobna do siatki elementów skończonych, jest graficzną reprezentacją wszystkich połączeń pomiędzy atomami wynikającymi z zastosowanego potencjału (tutaj Stillingera–Webera). Użycie solwera FEAP, umożliwia przeprowadzenie obliczeń zarówno dla procesów statycznych jak i dynamicznych (zależnych od czasu). Z kolei postprocessor graficzny MES pozwala na wizualizację wygenerowanych położeń atomów oraz otrzymanych wyników. Na podstawie obserwacji niskowymiarowych struktur kropek kwantowych (Kret i in., 2001) założono trójwymiarowy rozkład materiału. W poniższym przykładzie, pozycje atomów kropki CdTe w ZnTe zostały potraktowane jako dane wejściowe do programu generującego siatki dla pakietu FEAP. Generator siatek tworzy blok kryształu na podstawie danych wejściowych, w których muszą być położenia atomów w sieci oraz typ atomu. Drugim kryterium na podstawie którego została wygenerowana siatka jest zastosowany potencjał i jego parametry materiałowe. W tym przykładzie posłużono się potencjałem Stillingera–Webera, natomiast parametry materiałowe zaczerpnięto z literatury (Angelo i Mills, 1995; Grein i in., 1997). W pierwszym przybliżeniu model komputerowy kropki kwantowej składał się z 40300 atomów, aby skrócić czas obliczeń oraz ograniczyć użycie pamięci komputera, z uwagi na symetrię badanej kropki widoczną na Rys. 5.2 możliwe stało się obliczenie jedynie ćwiartki całego układu atomów.

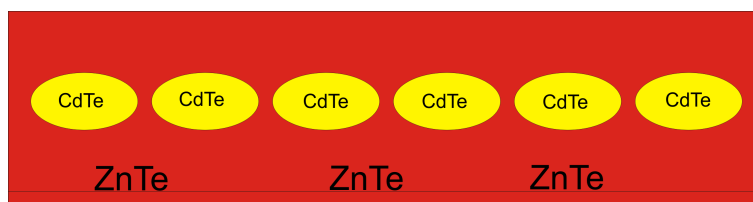


Rysunek 5.2: Komputerowy model kropki kwantowej CdTe/ZnTe i jej osie symetrii

Warunki brzegowe

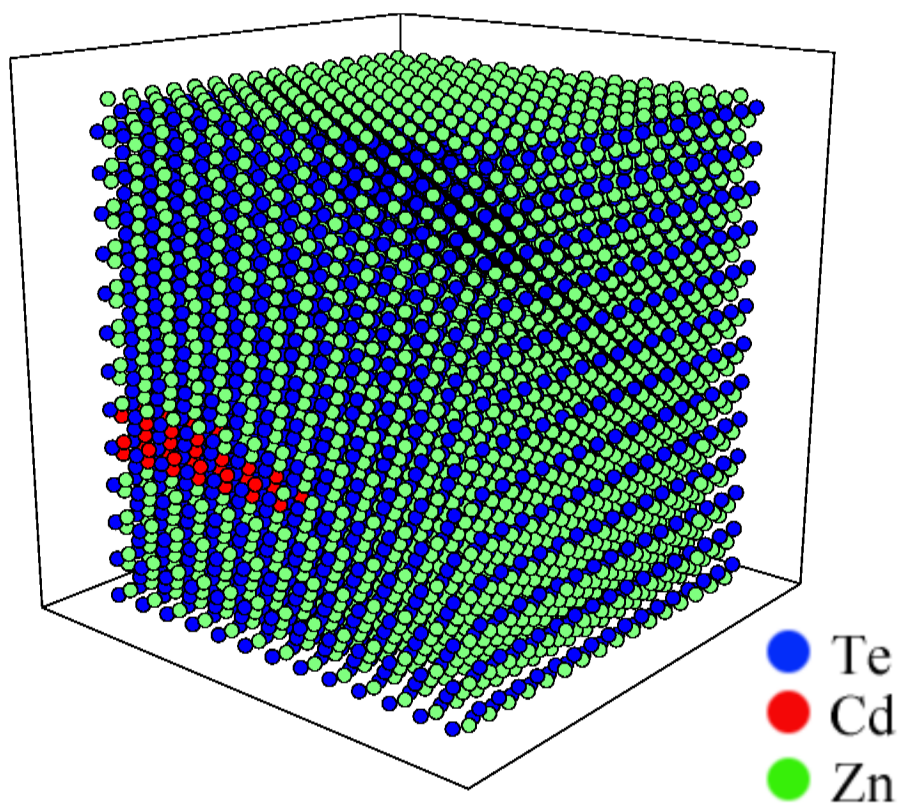
Opisane powyżej podejście redukujące rozmiar zadania wymagało zastosowania odpowiednich warunków brzegowych. W tym przykładzie zablokowano atomy znajdujące się na ścianach wzdłuż których wycięto próbkę, w ten sposób, że mogą się one poruszać wzdłuż osi prostopadłej do płaszczyzny cięcia jedynie razem (jako cała warstwa atomów), ruchy w pozostałych płaszczyznach są natomiast swobodne. Następnym z kolei warunkiem symetrii było przyjęcie, że kropka nie jest sama w otoczeniu materiału innego typu, lecz jest to układ periodycznie rozmieszczonych w przestrzeni identycznych kropek. Z tego względu także przyjęto podobne, jak w przypadku redukcji rozmiaru zadania, warunki brzegowe na ścianach próbki. Prezentowany blok atomów jest modelem nieskończenie długiej warstwy kropek kwantowych wzdłuż osi Y tak jak jest to na Rys. 5.3. Dlatego też, z uwagi na symetrię zadania przyjęto, że ostatni rząd atomów w tym kierunku nie ma możliwości poruszania się wzdłuż osi Y. W strukturach rzeczywistych, tuż za ostatnim rzędem atomów znajduje się kolejna kropka kwantowa (Kret i in., 2001), *oddziaływująca* w przeciwnym

kierunku. Rezultaty takich obliczeń mogą zostać użyte w programach do symulacji obrazów z wysokorozdzielczych mikroskopów elektronowych (HRTEM). W ten sposób można zweryfikować, czy zadany rozkład materiału odpowiada obserwacjom eksperymentalnym. Ostatecznie zredukowane zadanie składało się z 10075 atomów, i prezentowało się tak jak



Rysunek 5.3: Układ kropek kwantowych odpowiadający przyjętym warunkom brzegowym.

na Rys. 5.4



Rysunek 5.4: Rozkład materiału w przyjętym modelu kropki kwantowej

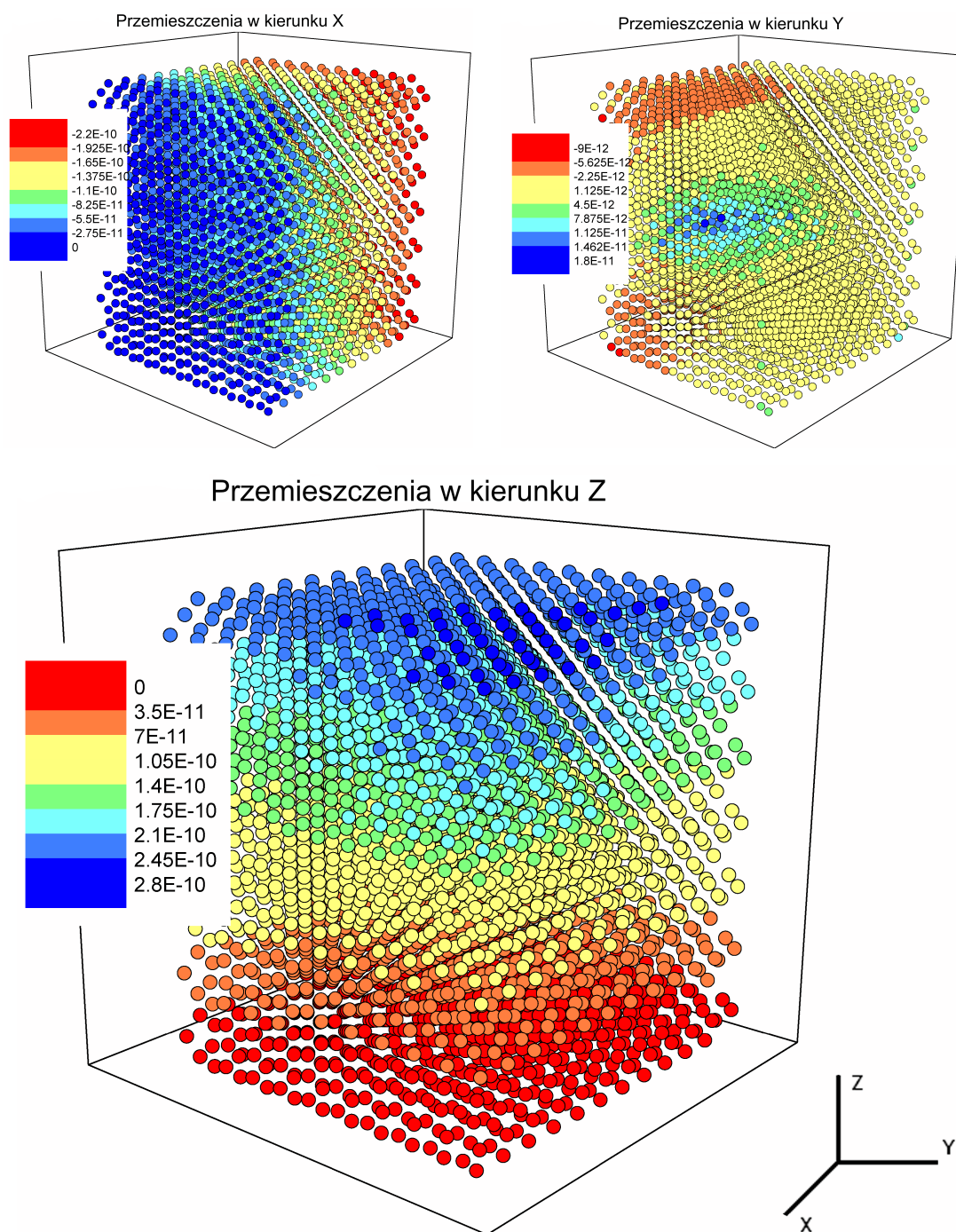
Wyniki obliczeń

W konfiguracji początkowej wszystkie atomy próbki są rozmieszczone ze stałą siecią odpowiadającą stałej otoczenia kropki, w tym wypadku ZnTe. Ponieważ CdTe stanowiący materiał kropki kwantowej ma stałą sieci większą niż ZnTe możemy oczekiwać, iż obszar pojedynczej kropki zwiększy swoją objętość jednocześnie rozpychając otoczenie. Taki efekt możemy zaobserwować na Rys. 5.5, które prezentują otrzymane przemieszczenia w kierunkach X, Y i Z. Możemy łatwo zauważyć, że przemieszczenia przyjmują najwyższe wartości w kierunkach X (około 0.22nm) oraz Z (około 0.28nm), co jest spowodowane m. in. obecnością wspomnianych warunków brzegowych.

5.2.2 Układy kropek kwantowych

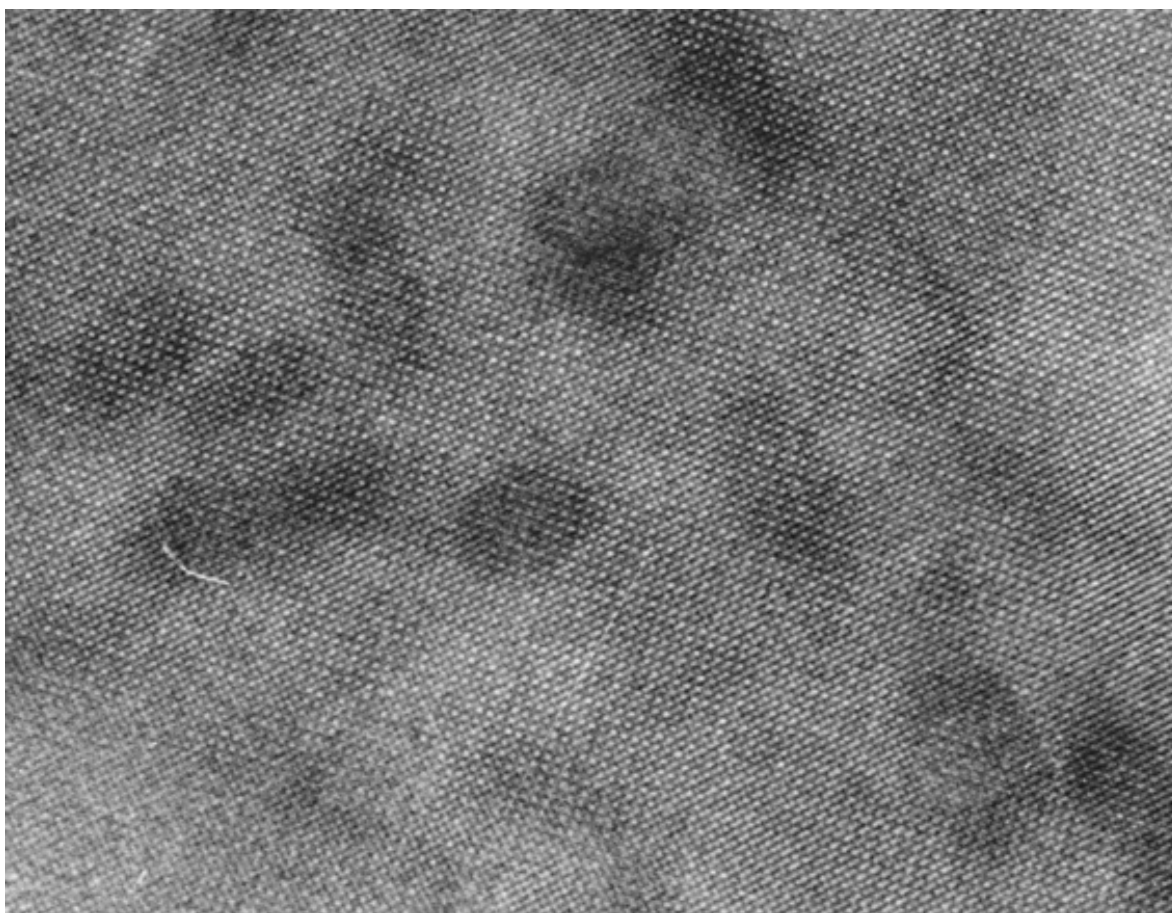
Analiza wyników eksperymentalnych

Bardziej interesującym z punktu widzenia fizyki i mechaniki przykładem jest zbadanie różnych konfiguracji kropek kwantowych, ze zmiennym rozkładem koncentracji atomów, różną geometrią kropek oraz różnicami we wzajemnej orientacji pomiędzy kropkami. Patrząc na obrazek Rys. 5.6 pochodzący z mikroskopu elektronowego, możemy zaobserwować kilka kropek o różnym kształcie oraz orientacji. Warto w tym miejscu wspomnieć, że obrazy transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) są jedynie rzutem skomplikowanej struktury trójwymiarowej na płaszczyznę, nie jesteśmy więc w stanie precyzyjnie określić kształtu przestrzennego obserwowanej próbki. Możemy jedynie na podstawie zmian kontrastu, zagęszczenia atomów bądź rozmycia przyjmować hipotetyczne rozkłady i kształty kropek kwantowych. Biorąc jednak pod uwagę, iż możemy produkować struktury zbliżone parametrami i obserwować je z różnych stron (niestety wykonanie zdjęcia tej samej próbki z innej orientacji niż pierwotna jest bardzo trudne) możemy wyobrazić sobie przybliżony kształt badanych kropek kwantowych i założyć ich rozkład przestrzenny. Na Rys. 5.6 przedstawiony był widok *z góry*. Z badanej próbki możemy wyciąć do obserwacji w mikroskopie elektronowym jednak inny fragment i obejrzeć go *z boku*. Taki przykład jest



Rysunek 5.5: Przemieszczenia atomów w modelowanej kropce kwantowej.

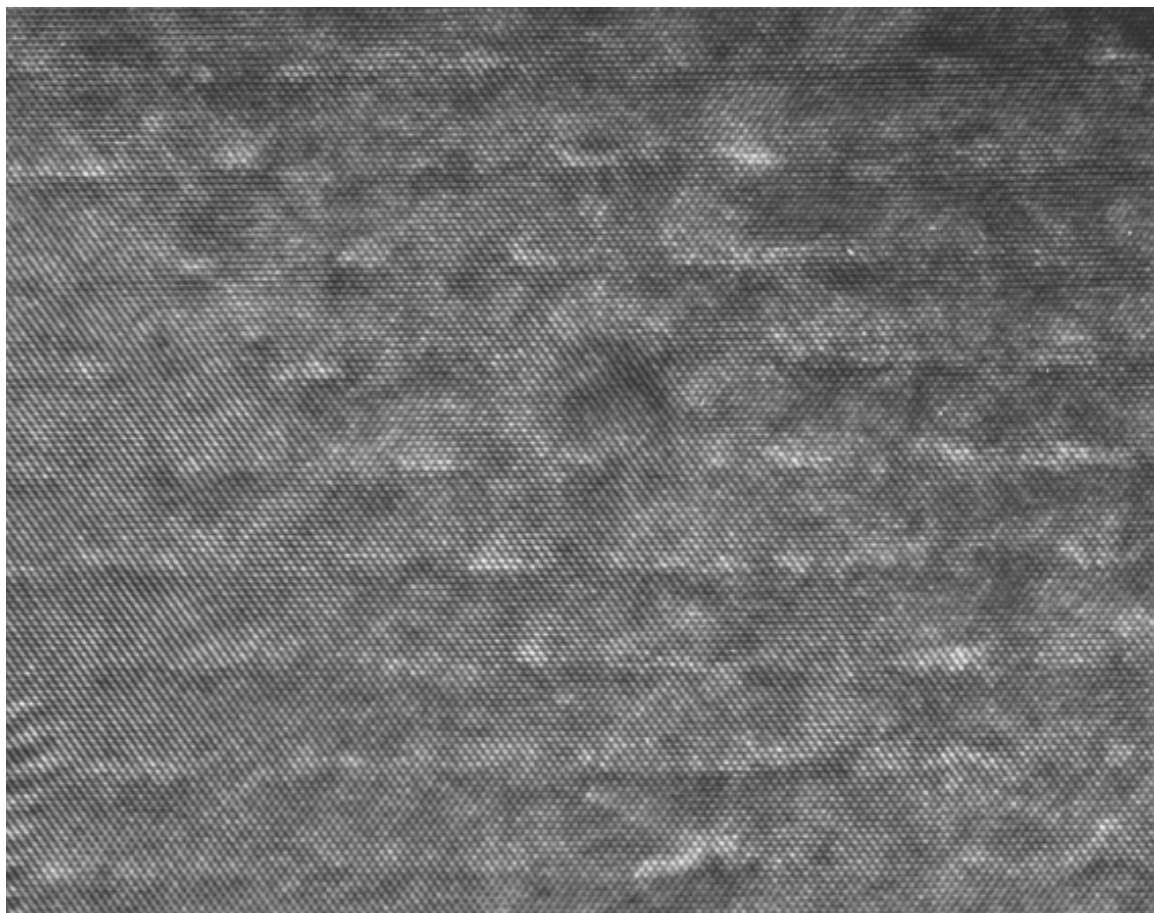
pokazany na Rys. 5.7.



Rysunek 5.6: Kropki kwantowe przekrój wzdłuż warstwy

Warunki brzegowe zadania

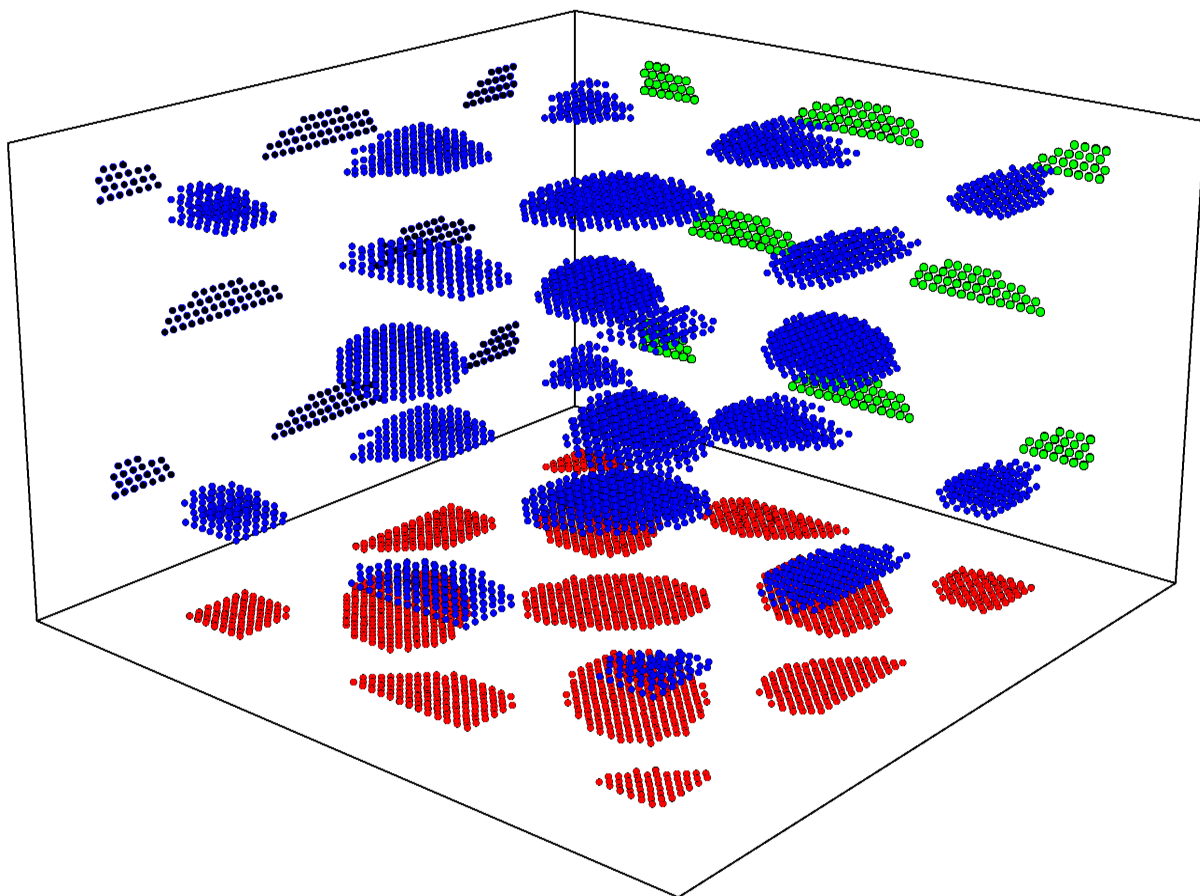
Biorąc pod uwagę te dwa obrazki możemy pokusić się o nakreślenie przybliżonej konfiguracji przestrzennej atomów. Z obrazu przedstawiającego próbkę *od góry* wynika, że kropki mają eliptyczny kształt i są rozmieszczone w miarę periodycznie. Z obrazu przedstawiającego podobną próbkę, lecz tym razem w przekroju poprzecznym, możemy wywnioskować, że kropki są spłaszczone od dołu, natomiast ich górna część ma kształt eliptyczny. Ich rozmieszczenie jest również periodyczne. Dodać tu należy, że pojęcie góry i dołu jest w takich próbkach względne, w prezentowanych tu przykładach kropki obserwowane na eksperymentalnych obrazach HRTEM pochodzą z wzrostu epitaksjalnego (MBE), poprzez *dół* rozumiemy warstwy, które zostały naniesione jako pierwsze - metoda MBE umożliwia



Rysunek 5.7: Obraz HRTEM kropek kwantowych przekrój poprzeczny

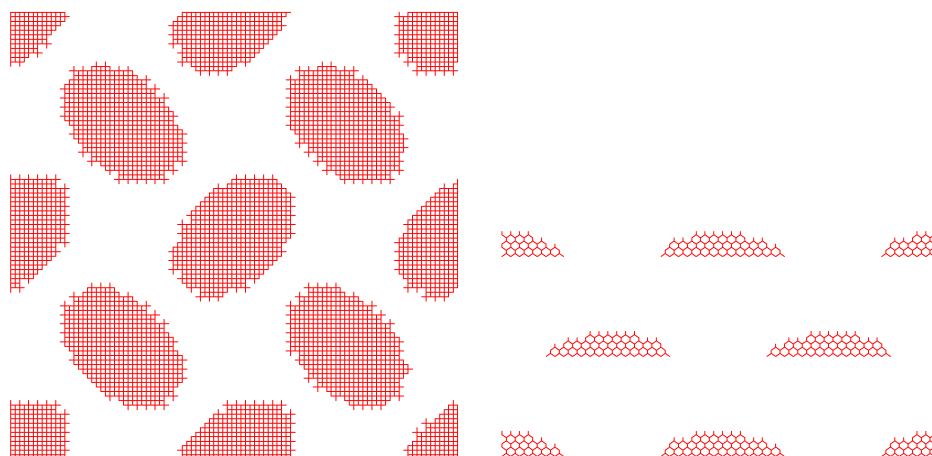
kontrolowanie procesu wzrostu w bardzo dokładny sposób.

Podsumowując powyższe obserwacje możemy zatem przyjąć, że przestrzenny obraz próbki wygląda w przybliżeniu jak na Rys. 5.8. Jest to oczywiście lekko wyidealizowany przykład, periodyczność zachodzi zarówno w osiach X,Y oraz Z. Przybliżenia takiego dokonano celowo, aby uprościć późniejszą analizę wyników i ułatwić ewentualne wprowadzenie zmian. Dokonanie od razu obliczeń na strukturze ze zmienną koncentracją atomów cynku pomiędzy kropkami kwantowymi, rozorientowaniem ich, zaburzeniem periodyczności prowadziłyby niewątpliwie do urealnienia przykładu jednak analiza wyników byłaby mocno utrudniona. Mogłoby to nawet doprowadzić do wysnucia fałszywych wniosków co do efektów spowodowanych taką, a nie inną orientacją atomów. Bardziej złożony przykład (z warstwami zwilżającymi ang. *wetting layer*) zostanie pokazany w następnym rozdziale.



Rysunek 5.8: Zakładany przestrzenny obraz kropek kwantowych

Pozostaje jedynie wygenerować żądany rozkład atomów oraz na jego podstawie stworzyć przy użyciu opisanego w poprzednich rozdziałach potrzebną siatkę elementów. Fragmenty takiej siatki przedstawiające jedynie materiał kropek kwantowych (bez otoczenia) przedstawione są na Rys. 5.9. Tak samo jak w zadaniu poprzednim startujemy z rozkładu atomów, w którym stała sieciowa całego poddanego obliczeniom obszaru jest stałą sieciową otoczenia kropki – w tym przykładzie również jest to ZnTe, natomiast materiałem kropki jest CdTe. Podczas rozwiązywania zadania materiał kropek zwiększa swoją objętość deformując (rozpychając) zarówno obszar zajmowany przez atomy kropki kwantowej (CdTe) jak i sąsiadujący obszar składający się z czystego ZnTe. W trakcie trwania iteracji oraz po ich przeprowadzeniu możemy obserwować mapy przemieszczeń podobne do tych prezentowanych na Rys. 5.10.



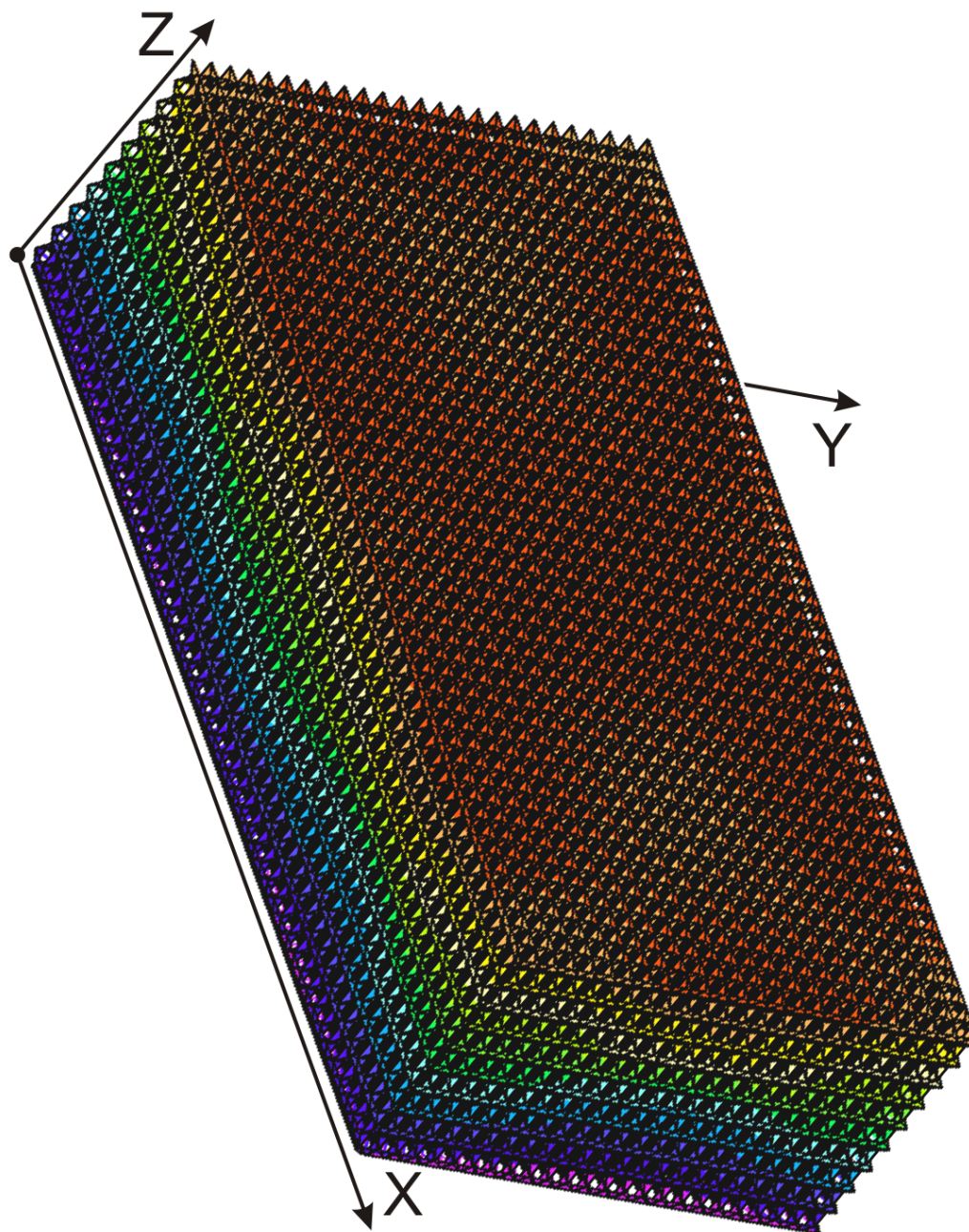
Rysunek 5.9: Siatka elementów próbki kropek kwantowych. Rzut z góry, oraz rzut z boku.

Wyniki obliczeń

Mapy przemieszczeń dają nam pewne wyobrażenie o tym jak deformuje się struktura, wygodniej jest jednak zapisać do pliku przemieszczenia węzłów (umożliwia to solver FEAP) i dokonać dalszej obróbki w dowolnym zewnętrznym oprogramowaniu, np. Microcal Origin lub RasMol, skąd możemy uzyskać obrazy bardziej dla nas czytelne jak np. te prezentowane na Rys. 5.5.

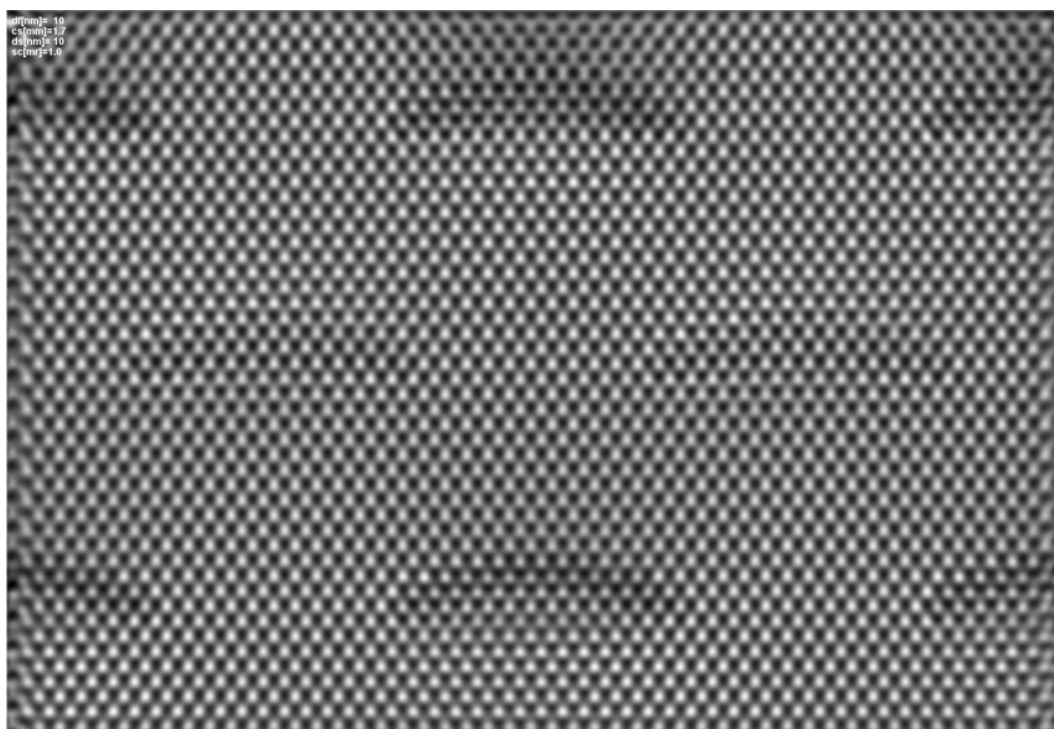
5.2.3 Komputerowa symulacja wysokorozdzielczych obrazów transmisyjnej mikroskopii elektronowej – HRTEM

Interesującym zastosowaniem opisywanej tu metody było także zasymulowanie, na podstawie danych wyjściowych ze statyki molekularnej obrazu HRTEM, pól przemieszczeń i porównanie tych obrazów z materiałem doświadczalnym. Do wykonania symulacji obrazu HRTEM wykorzystano pakiet oprogramowania EMS (Stadelmann, 1987). Pakiet ten wykorzystuje do obliczeń tzw. metodę „multislice”. Metoda ta bazuje na podejściu optycznym, polega ona na podzieleniu kryształu na wiele cieniutkich fragmentów (plastrków). Dla każdego z tych fragmentów wykonywane jest po kolei obliczenia dotyczące przejścia przez niego fali (metodą fal Blocha), natomiast obszar (bardzo cienki) pomiędzy kolejnymi plastrami (slices) jest traktowany jako próżnia. W ten sposób, każdy kolejny



Rysunek 5.10: Mapy przemieszczeń atomów zwizualizowane w postprocessorze programu FEAP.

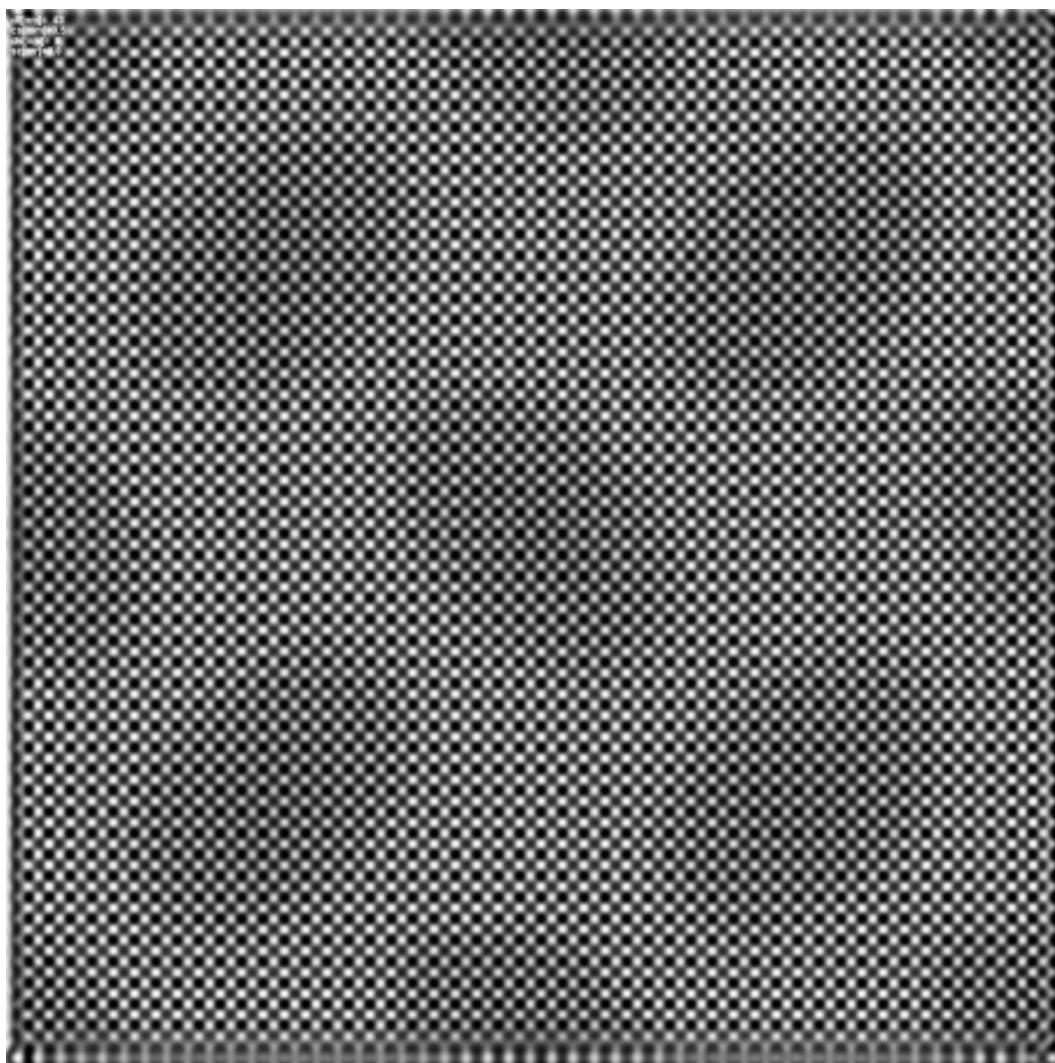
fragment otrzymuje jako „dane wejściowe” fale z poprzednika. Prezentowane symulacje obrazów HRTEM wykonano dla mikroskopów JEOL 2000EX (przekrój wzdłuż warstwy) oraz TOPCON 2B (przekrój poprzeczny próbki). Jednym z przykładów takiego obrazu jest próbka opisywana w poprzednim rozdziale, składająca się ze 240 tysięcy atomów. Wyniki symulacji obrazu HRTEM są widoczne na Rys. 5.11 oraz Rys. 5.12, natomiast na Rys. 5.13 przedstawione są pola przemieszczeń symulowanego obrazu HRTEM.



Rysunek 5.11: Symulacja obrazu HRTEM - kropki kwantowe CdTe w ZnTe, przekrój poprzeczny, 240 000 atomów.

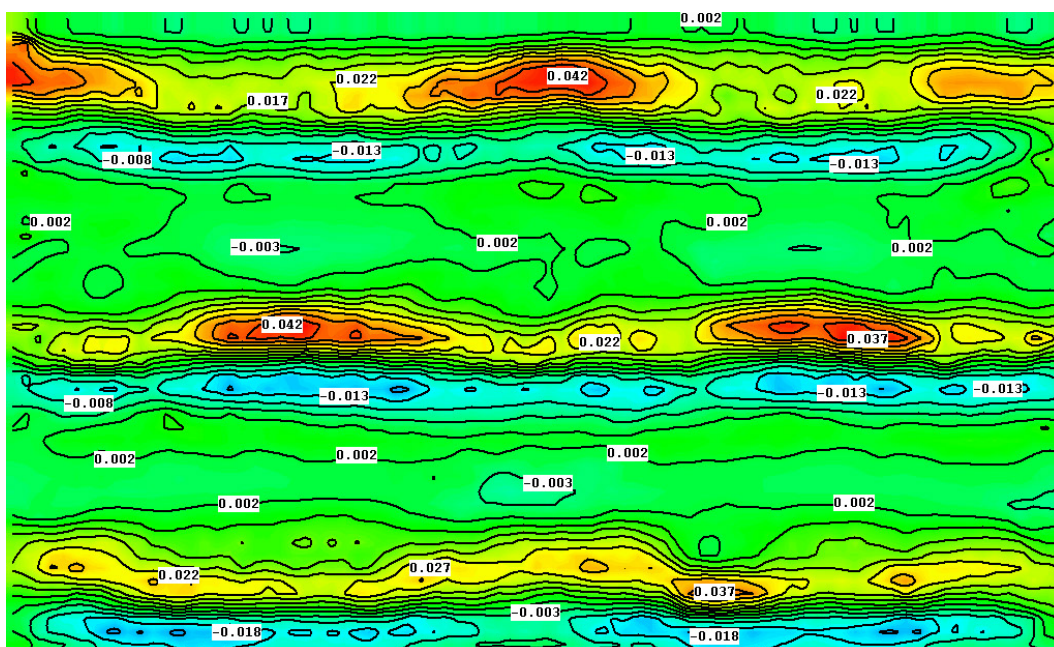
5.2.4 Kropki kwantowe z warstwą zwilżającą

Kolejnym krokiem w przeprowadzonych obliczeniach było dokonanie analizy przemieszczeń atomów w układzie kropek kwantowych analogicznym jak w poprzednim rozdziale jednak z dodatkiem tzw. *warstwy zwilżającej*. Istnieje kilka teorii dotyczących wzrostu kropek kwantowych w półprzewodnikach, są to modele:



Rysunek 5.12: Symulacja obrazu HRTEM - kropki kwantowe CdTe w ZnTe, przekrój wzdłuż warstwy, 240 000 atomów.

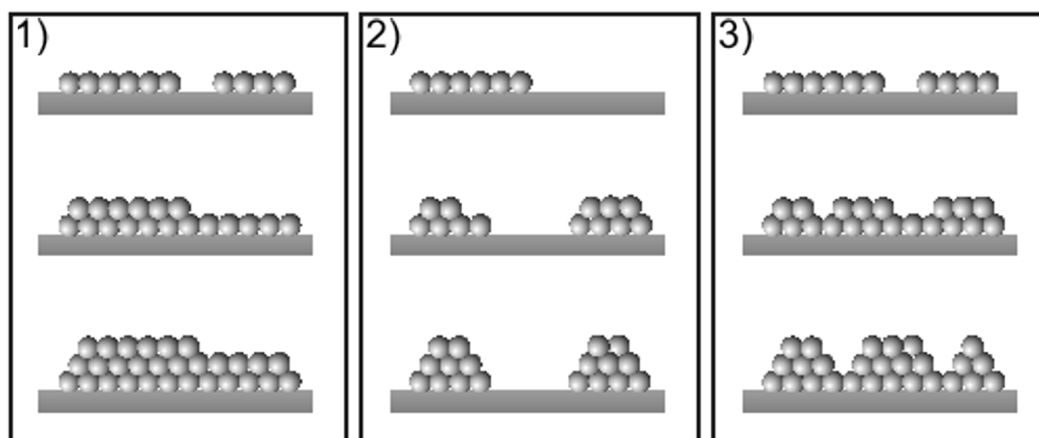
- Frank – van der Merve (1), w którym oddziaływanie pomiędzy atomami podłoża i atomami warstwy jest od oddziaływań atomów sąsiadujących w warstwie, powoduje to, iż wzrost nowej warstwy następuje dopiero po ukończeniu wzrostu pozostałej (Frank i van der Merve, 1949).
- Volmer – Weber (2), w którym oddziaływanie pomiędzy sąsiadującymi atomami jest większe od oddziaływania atomów z podłożem, prowadzi to do wzrostu trójwymiarowych wysp (kropek) (Volmer i Weber, 1926).



Rysunek 5.13: Pola przemieszczeń wynikające z symulacji obrazu HRTEM otrzymanych na podstawie obliczeń statyka molekularną - kropki kwantowe CdTe w ZnTe, 240 000 atomów.

- Stranski – Krastanow (3), jest to wzrost mieszany, warstwowo – wyspowy, w którym po utworzeniu się jednej lub kilku warstw następuje wzrost wyspowy, trójwymiarowe wyspy wzrastają na podłożu jednej lub kilku warstw nanoszonego na podłoże materiału (Stranski i Krastanow, 1937).

Schematy ilustrujące wymienione możliwości wzrostu epitaksjalnego kropek kwantowych są przedstawione na Rys. 5.14. Każdy z tych modeli ma swoje uzasadnienie fizyczne, chemiczne bądź mechaniczne. W naszym przykładzie posłużymy się modelem Stranski – Krastanow, w którym występuje wspomniana warstwa zwilżająca. Warstwą tą nazywamy obszar zawarty pomiędzy kropkami kwantowymi, jednak zamiast jak w poprzednich przykładach składać się tylko i wyłącznie z materiału otoczenia kropek, w tym przypadku niektóre atomy są zamienione na identyczne jak w kropce. W przykładzie tym, zamiast skokowego rozkładu materiału jak w poprzednich zadaniach (kropka-otoczenie-kropka) mamy do czynienia z płynnym przejściem koncentracji atomów domieszki od jednej kropki do drugiej – sąsiadującej. Maksimum koncentracji (100 procent) jest osiągnięte w obszarze



Rysunek 5.14: Możliwe schematy wzrostu epitaksjalnego: (1) Frank – van der Merve, (2) Volmer – Weber, (3) Stranski – Krastanow.

kropki i maleje stopniowo wraz ze wzrostem odległości od hipotetycznej granicy zaznaczającej obszar kropki, aby ponownie zacząć wzrastać w miarę przybliżania się do sąsiedniej kropki. Możemy przyjąć, że minimum koncentracji jest osiągnięte w połowie dystansu oddzielającego dwie kropki od siebie, tak jednak do końca nie jest, gdyż rozkład koncentracji jest zadany zarówno gradientowo, ale i losowo, stąd w niektórych obszarach mogą wystąpić lokalne wysokie koncentracje atomów domieszki.

Przykład składał się ze 170 tysięcy atomów, wymiary próbki to około $10 \times 10 \times 5$ nm. Tak jak w poprzednich przykładach materiałem kropek kwantowych był tellurek kadmu (CdTe) natomiast otoczenie to tellurek cynku (ZnTe). Z uwagi na to, iż w warstwie zwilżającej część atomów cynku z ZnTe została podmieniona na atomy kadmu, nie ma tam ostrego przejścia materiałowego jak w poprzednich przykładach. Graficzny rozkład materiału pochodzący z pre-postprocessora graficznego FEAP jest przedstawiony na Rys. 5.15. Niebieskim kolorem zaznaczone są pseudoelementy w których występuje kadm, natomiast na żółto pseudoelementy z cynkiem. Na schemacie widoczne są jedynie pseudoelementy trójwęzłowe. Warunki brzegowe w tym przykładzie były podobne jak w poprzednich, swobodne pozostały węzły ograniczające blok atomów z góry i z dołu, natomiast atomy na płaszczyznach bocznych zostały połączone przy użyciu komendy LINK i dopuszczano jedynie przemieszczanie się całej płaszczyzny prostopadle do jej powierzchni. Ten spo-

sób zadania warunków brzegowych umożliwi zrelaksowanie domieszek za pomocą zmiany objętości bryły jednak bez zmiany kształtu jej bocznych krawędzi. Można się domyślić, że tak jak w poprzednich przypadkach i tutaj dojdzie do zmiany objętości próbki spowodowanej dążeniem materiału kropek kwantowych do swojej naturalnej stałej sieciowej. Przemieszczenia te możemy zaobserwować na zestawie rysunków Rys. 5.16.

Ostatecznie, można dokonać symulacji obrazu z HRTEM dla końcowej konfiguracji atomów otrzymanej z obliczeń statyką molekularną i porównać go z danymi eksperymentalnymi jak np. te na Rys. 5.6 i Rys. 5.7. Po porównaniu wyników, dokonano odpowiednich korekt składu chemicznego i powtórzono obliczenia statyką molekularną oraz przeprowadzono ponownie symulacje obrazu HRTEM dla nowych wyników. Proces ten powtarzano, aż do uzyskania żądanej zgodności obrazów obserwowanych eksperymentalnie z symulacjami obrazów HRTEM bazującymi na danych z obliczeń statyką molekularną. Otrzymane wyniki prezentuje Rys. 5.17. Możemy na nim zaobserwować charakterystyczne rozmycie w obszarze, w którym pierwotnie umieściliśmy kropki kwantowe. Takie rozmycie i zaburzenie obrazu świadczy o tym, iż struktura ma w tym miejscu niejednorodną stałą sieciową wzdłuż kierunku padania elektronów z mikroskopu TEM. W tym wypadku rozmycie nie ogranicza się jedynie do obszaru kropek kwantowych, ale również do obszarów między kropkami, jest to spowodowane umieszczeniem przez nas w przykładzie warstwy zwilżającej (układ wynikający z modelu wzrostu typu Stranski–Krastanow). W tym wypadku jednak rozmycie wydaje się być zbyt duże, przypomina to bardziej studnie kwantowe niż kropki z warstwą zwilżającą. Może to świadczyć to o tym, iż koncentracja atomów w warstwie zwilżającej jest zbyt duża.

5.2.5 Uwagi na temat zbieżności

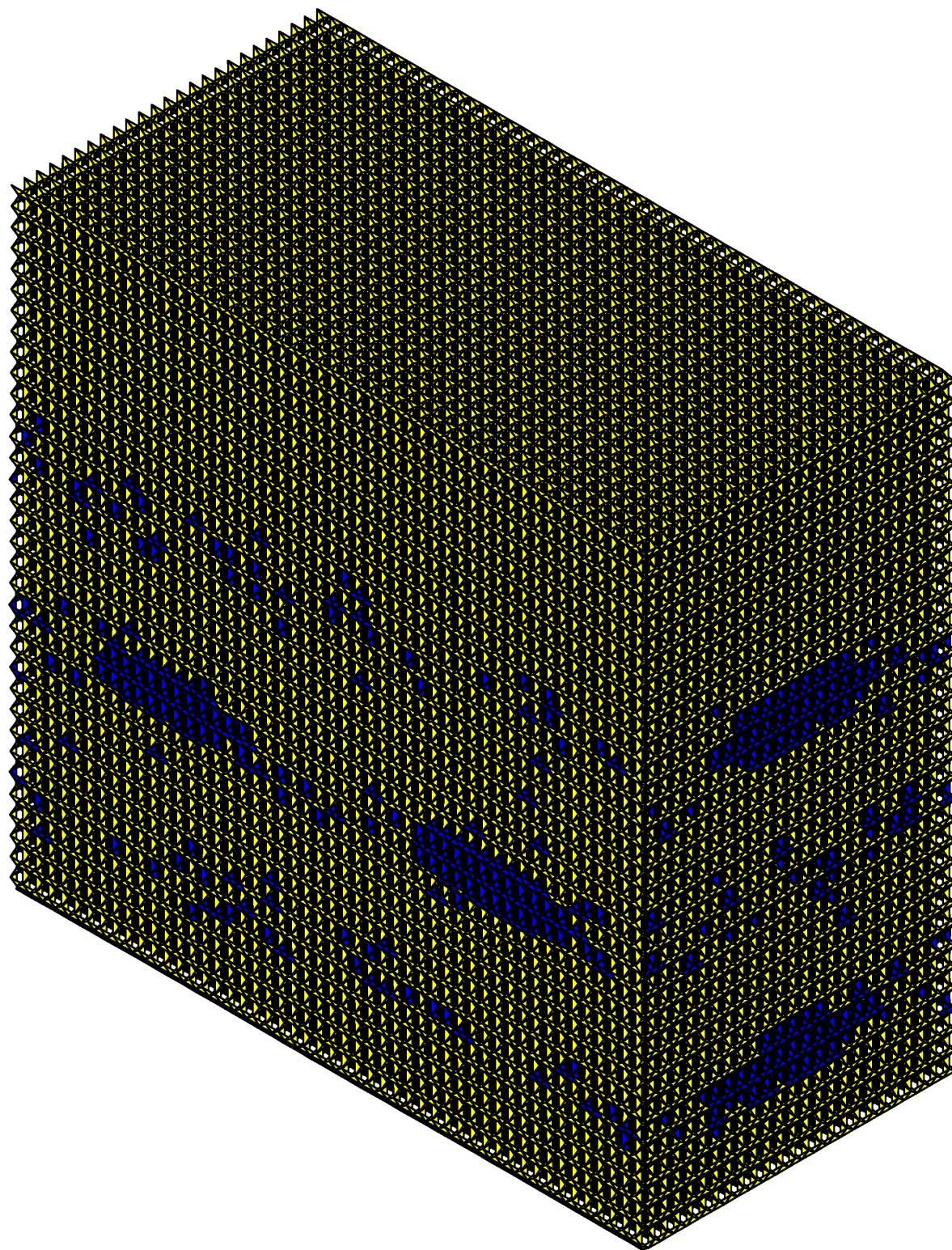
We wszystkich przykładach obliczeniowych stosowano pakiet FEAP w wersji 7.1. Zgodnie z instrukcją (Taylor, 1991) wykorzystano algorytm Newtona używając następujących komend w sekcji BATCH pliku wejściowego:

LOOP, , 20

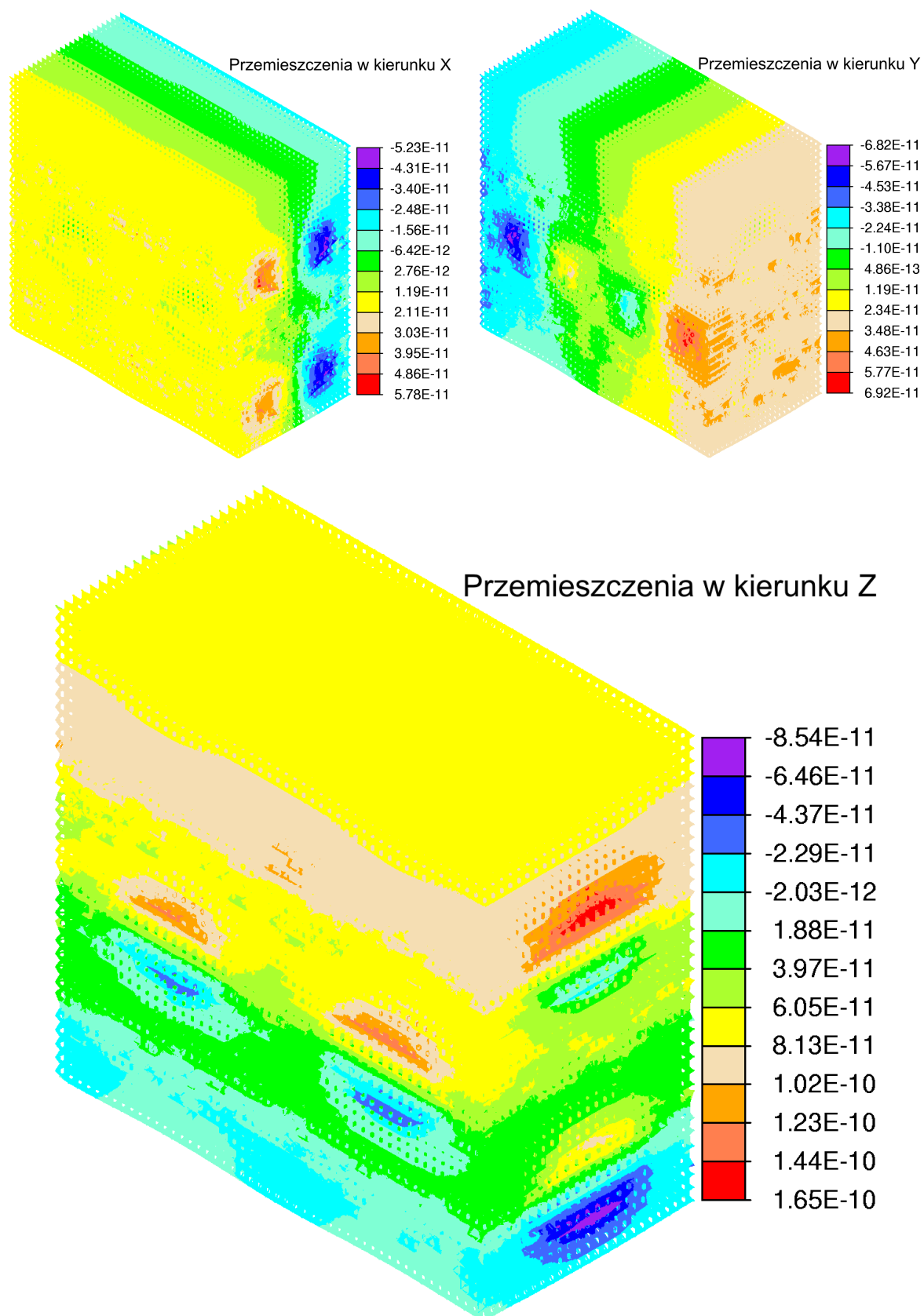
TANG, , 1

NEXT

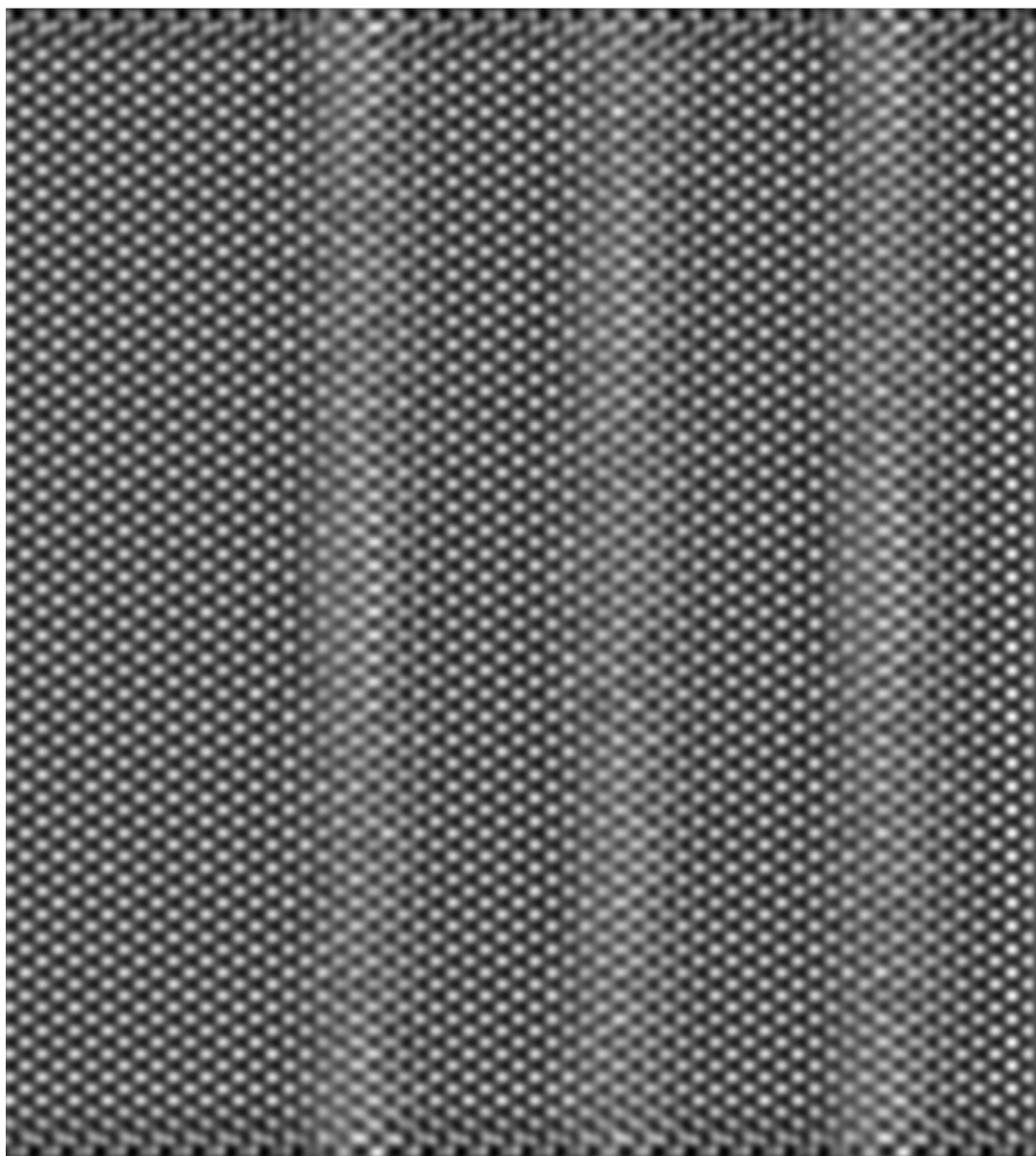
Dodatkowo, na wstępie obliczeń ustawiono komendą TOL dokładność tolerancji rozwiązania na 10^{-16} . Wszystkie zadania spełniły zadany próg tolerancji po 8 lub 9 krokach, uzyskując tym samym wymaganą zbieżność. Proces zbieżności był analizowany na podstawie danych z pliku wyjściowego programu FEAP. W przypadku zadań o liczbie węzłów powyżej 100 tysięcy względna zbieżność (energy convergence test) zadania wzrastała o 10^{-2} na każdym kroku co po około 8 krokach oznaczało osiągnięcie zadanego progu tolerancji 10^{-16} . Wielkość zadania wpływała nieznacznie na proces zbieżności, zadanie składające się z 18 tysięcy węzłów oraz zadanie z 5 tysiącami węzłów uzyskały rozwiązania również po 8 krokach. Ilość pseudoelementów wygenerowanych na podstawie położenia atomów (węzłów), wynosiła zwykle $n \times \text{ilość węzłów}$, gdzie n w przybliżeniu wynosiło 7.65. Przykładowo zadanie składające się ze 170 tysięcy węzłów posiadało 1309884 pseudoelementów, w tym 332450 stanowiły pseudoelementy dwuwęzłowe, a pozostałą część trójwęzłowe. Z uwagi na to, iż macierz sztywności była symetryczna, stało się możliwe użycie metody gradientów sprzężonych, również dostępnej w pakiecie FEAP (komenda `iter,bpcg`, należy tu dodać, że metoda gradientów sprzężonych w pakiecie FEAP została oprogramowana wyłącznie dla zadań z symetrycznymi macierzami sztywności) – wydatnie zredukowało to zapotrzebowanie na pamięć operacyjną (około ośmiokrotnie), a co za tym idzie skrócił się również czas obliczeń.



Rysunek 5.15: Rozkład materiału w przykładzie z warstwą zwilżającą.



Rysunek 5.16: Przemieszczenia atomów w próbce kropek kwantowych z dyfuzją.



Rysunek 5.17: Symulacja obrazu HRTEM na podstawie wyników uzyskanych ze statyki molekularnej.

Rozdział 6

Podsumowanie i wnioski

Zaprezentowana metoda otwiera nowe możliwości modelowania komputerowego wynikające z połączenia modelowania statyką molekularną z programem metody elementów skończonych. W odróżnieniu od metod numerycznych mechaniki i fizyki kontinuum, takich jak MES i MRS, statyka molekularna zachowuje pełną geometrię przestrzenną oddziaływań atomowych. Zamiast ciągłych pól cząstek materialnych, mamy tu do czynienia z dyskretnym rozkładem atomów. Możemy więc określić przemieszczenie, siłę i energię dowolnego układu atomów w przykładowej sieci krystalicznej. Precyzję obliczeń determinuje zastosowany potencjał, który w prosty sposób możemy wymienić na inny. Z praktycznego punktu widzenia zaprezentowana metoda numerycznie jest bardziej skomplikowana od dynamiki molekularnej, gdyż wymaga odwrócenia nieliniowego układu równań. Wynik otrzymujemy dopiero wtedy, kiedy pomiędzy wszystkimi (!) atomami zachodzi równowaga sił. Dla porównania w dynamice molekularnej, albo określamy po jakim czasie zatrzymujemy proces, albo skalując energię skalujemy drgania atomów do żądanego poziomu energetycznego – w tym wypadku, energia kryształu nie bilansuje się. Zaletą opracowanego oprogramowania jest również jego elastyczność co do wyboru potencjału odpowiedzialnego za oddziaływanie pomiędzy węzłami sieci (atomami). Do chwili obecnej autor rozprawy oprogramował odpowiednie procedury dla potencjałów Stillinger–Webera, MEAM oraz TB–SMA (Clari i Rosato, 1993). W pracy prezentowane są jedynie wyniki obliczeń dla Stillinger–Webera z uwagi na ich praktyczną weryfikację związaną ze współpracą autora

z dr Sławomirem Kretem z Zespołu Mikroskopii Elektronowej Instytutu Fizyki PAN, we współpracy z którym powstały symulacje obrazów HRTEM.

Prezentowana tu metoda ma jednak także wiele wad. Największym problemem jest zakres dopuszczalnych przemieszczeń atomów. Z uwagi na silnie nieliniowy i niemonotoniczny charakter zależności siła–przemieszczenie atomu, opisana metoda pracuje efektywnie jeżeli odległość pomiędzy atomami odbiega od odległości równowagowej nie więcej niż $10 \div 20\%$. Aby zwiększyć ten zakres, a jednocześnie znaleźć rozwiązanie odpowiadające lokalnemu minimum energii, można proces iteracji podzielić na kilka etapów. W pierwszym etapie rozwiązać układ zastępując „rzeczywisty” potencjał atomowy przybliżoną paraboliczną funkcją energii, a po uzyskaniu takiego wstępnego rozwiązania zmienić potencjał z parabolicznego na „rzeczywisty” i kontynuować iteracje, aż do osiągnięcia metastabilnego rozwiązania. Są to jednak półśrodki, gdyż w wielu wypadkach nie dają one oczekiwanych wyników. Autor podejmował próby wykonania takich obliczeń dla rdzeni dyslokacji w krzemie przy użyciu opracowanej metody. Niestety mimo wykonania dużej ilości prób, zakończyło się to fiaskiem. Problemem były m.in. atomy w rdzeniu dyslokacji, które z uwagi na brak wszystkich połączeń (w krzemie atom powinien łączyć się z czterema najbliższymi sąsiadami, w przypadku konfiguracji dalekiej od równowagi połączeń tych może być mniej) miały możliwość przyjęcia wielu równoważnych energetycznie konfiguracji.

Kolejnym problemem jest regeneracja siatki. Łatwo stworzyć przykład, w którym dochodzi do zerwania wiązań i ewentualnego powstania nowych. Proces taki zachodzi w czasie ruchu dyslokacji. Na obecnym etapie rozwoju przedstawionej tu implementacji numerycznej niemożliwe jest przeprowadzenie takiej sytuacji w jednym procesie obliczeniowym, można natomiast co kilka kroków regenerować siatkę tak, aby powstały nowe połączenia, i kontynuować obliczenia dla nowych połączeń atomów. Uzupełnienie obecnego algorytmu o procedury umożliwiające automatyczną adaptację sieci otworzy dodatkowe możliwości prowadzenia symulacji dynamika molekularną z wykorzystaniem zaawansowanych (niejawnych) metod całkowania po czasie stosowanych w solverach MES, np. w tym metoda Newmarka, energy conserving method i inne.

Podsumowując możemy stwierdzić, że:

- Opracowano nowy sposób modelowania numerycznego zagadnień z pogranicza metody elementów skończonych i statyki molekularnej — w tym opracowano nowy rodzaj podprogramów (pseudoelementów) do solwera metody elementów skończonych. Podprogramy te bazują na dyskretnych oddziaływaniach molekularnych
- Zastosowano praktycznie opracowane oprogramowanie i dokonano obliczeń statyką molekularną przemieszczeń atomów w układach kropek kwantowych CdTe/ZnTe
- Wyniki z wyżej wymienionych obliczeń posłużyły do wykonania symulacji obrazów HRTEM i porównania ich z danymi eksperymentalnymi. Na tej podstawie zmieniono skład chemiczny i ponownie przeprowadzono obliczenia statyką molekularną oraz symulacje obrazu HRTEM. Proces powtarzano, aż do uzyskania zadowalającej zgodności z rzeczywistymi obrazami HRTEM.
- Wysiłek związany z oprogramowaniem tu całej grupy procedur numerycznych otwiera duże możliwości wykorzystania ich do obliczeń układów hybrydowych, w których część obszaru jest modelowana za pomocą struktury atomowej, a część kontynualnie za pomocą tradycyjnych elementów skończonych.

Dodatkowym wynikiem pracy jest doświadczenie autora dające m.in. odpowiedź na pytanie: – dlaczego tak atrakcyjne wydawałoby się narzędzie numeryczne, jakim jest statyka molekularna, jest tak rzadko wykorzystywane w praktyce? Wynika to z kilku powodów:

- trudno uzyskać rozwiązanie dla lokalnie nieuporządkowanej struktury krystalicznej,
- problemem jest silna nieliniowość potencjałów atomowych (brak wypukłości funkcji opisującej energię układu atomów).
- w przeciwieństwie do dynamiki molekularnej statyka wymaga odwracania bardzo dużych, silnie nieliniowych układów równań.

Po zakończeniu tej pracy doktorskiej, autora nie dziwi fakt, że stosunek liczby prac publikowanych z zakresu statyki molekularnej do liczby prac publikowanych z dynamiki molekularnej wynosi co najmniej jak 1 : 100.

Spis rysunków

2.1	Czternaście sieci Bravais'go.	18
2.2	Sieć blendy cynkowej.	21
2.3	Sieć wurcytu.	22
2.4	Rozkład atomów w pobliżu dyslokacji krawędziowej.	30
3.1	Typowa zależność energii wiązania dwóch atomów i odległości pomiędzy nimi.	34
4.1	Energie modeli hipersprężystych bazujących na uogólnionej mierze odkształceń i energia z dyskretnych oddziaływań potencjału Stillinger–Webera w teście jednoosiowego rozciągania.	50
4.2	Napężenia hipersprężystych modeli bazujących na uogólnionej mierze odkształceń w porównaniu do modelu uciągniętego potencjału Stillinger–Webera w teście jednoosiowego rozciągania.	52
4.3	Zależność energii kryształu od odkształcenia, dla modeli z więzami kinematycznymi oraz bez tych więzów w teście prostego ścinania.	53
5.1	Schemat ilustrujący związek pseudoelementów oraz atomów–węzłów	57
5.2	Komputerowy model kropki kwantowej CdTe/ZnTe i jej osie symetrii	61
5.3	Układ kropek kwantowych odpowiadający przyjętym warunkom brzegowym.	62
5.4	Rozkład materiału w przyjętym modelu kropki kwantowej	62
5.5	Przemieszczenia atomów w modelowanej kropce kwantowej.	63
5.6	Kropki kwantowe przekrój wzdłuż warstwy	64
5.7	Obraz HRTEM kropek kwantowych przekrój poprzeczny	65

5.8	Zakładany przestrzenny obraz kropek kwantowych	67
5.9	Siatka elementów próbki kropek kwantowych. Rzut z góry, oraz rzut z boku. . .	67
5.10	Mapy przemieszczeń atomów zwizualizowane w postprocessorze programu FEAP.	69
5.11	Symulacja obrazu HRTEM - kropki kwantowe CdTe w ZnTe, przekrój poprzeczny, 240 000 atomów.	70
5.12	Symulacja obrazu HRTEM - kropki kwantowe CdTe w ZnTe, przekrój wzdłuż warstwy, 240 000 atomów.	71
5.13	Pola przemieszczeń wynikające z symulacji obrazu HRTEM otrzymanych na pod- stawie obliczeń statyka molekularną - kropki kwantowe CdTe w ZnTe, 240 000 atomów.	72
5.14	Możliwe schematy wzrostu epitaksjalnego: (1) Frank – van der Merve, (2) Volmer – Weber, (3) Stranski – Krastanow.	72
5.15	Rozkład materiału w przykładzie z warstwą zwilżającą.	76
5.16	Przemieszczenia atomów w próbce kropek kwantowych z dyfuzją.	77
5.17	Symulacja obrazu HRTEM na podstawie wyników uzyskanych ze statyki mole- kularnej.	78

Bibliografia

- Abraham F. F. (2001). Crack dynamics in brittle fracture: An atomistic study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **180**, 72.
- Alder B. i Wainwright T. (1957). Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemical Physics*, **27**, 1208.
- Alder B. i Wainwright T. (1959). Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *Journal of Chemical Physics*, **31**, 459.
- Allen M. P. i Tildesley D. J. (1987). *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, Oxford.
- Anand L. (1979). On H. Hencky's approximate strain-energy function for moderate deformations. *Transactions of ASME*, **46**, 78–82.
- Angelo J. E. i Mills M. J. (1995). Investigations of the misfit dislocation structure at a CdTe(001)/GaAs(001) interface using Stillinger-Weber potentials and high-resolution transmission electron microscopy. *Philosophical Magazine A*, **72**(3), 635–649.
- Bagchi K., Balasubramanian S. i Klein M. L. (1997). The effects of pressure on structural and dynamical properties of associated liquids: molecular dynamics calculations for the extended simple point charge model of water. *Computer Physics Communications*, **107**, 8561.
- Baskes M. i Daw M. (1984). Embedded-atom-method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, **29**, 6443.

- Baskes M., Nelson J. i Wright A. (1989). Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium. *Physical Review B*, **40**, 6085.
- Baskes M. (1987). Application of the embedded-atom method to covalent materials: A semiempirical potential for silicon. *Physical Review Letters*, **59**, 2666.
- Baskes M. (1992). Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, **46**, 2727.
- Bates I. R. i Harauz G. (2003). Molecular dynamics exposes α -helices in myelin basic protein. *Journal of Molecular Modeling*, **9**, 290.
- Berendsen H. J. C. (1987). Biophysical applications of molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, **44**, 233.
- Birula-Białynicki I., Cieplak M. i Kamiński J. (1991). *Teoria kwantów*. PWN, Warszawa.
- Brakkee M. J. D. i de Leeuw S. W. (1990). Dynamic properties of supercooled Lennard-Jones liquids: a molecular-dynamics study. *Journal of Physics: Condensed-Matter*, **22**, 4991.
- Car R. i Parrinello M. (1985). Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, **55**, 2471.
- Chakarova R. i Pázsit I. (2001). Evolution of ion induced point defects in silicon. *Radiation Physics and Chemistry*, **61**, 541.
- Chen X., Weber I. T. i Harrison R. W. (2004). Molecular dynamics simulations of 14 HIV protease mutants in complexes with indinavir. *Journal of Molecular Modeling*, **10**, 373.
- Ciccotti G. i Hoover W. (1986). *Molecular dynamics of statistical-mechanical systems*. North-Holland.
- Ciccotti G., Frenkel D. i McDonald I. (1987). *Simulations of liquids and solids*. North-Holland.

- Cleri F. i Rosato V. (1993). Tight-banding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, **48**, 22.
- Daw M. (1989). Model of metallic cohesion: The embedded-atom method. *Physical Review B*, **39**, 7441.
- Dean D. W. i Chelikowsky J. R. (1998). First principles calculation of the thermodynamic properties of silicon clusters. *Theoretical Chemistry Accounts*, **99**, 18.
- Doan N. V. (1988). Molecular dynamics and defects in metals in relation to interatomic force laws. *Philosophical Magazine A Physics of Condensed-Matter, Defects and Mechanical Properties*, **58**, 179.
- Dłużewski P. i Traczykowski P. (2003). Numerical simulation of atomic positions in quantum dot by means of molecular statics. *Archives of Mechanics*, **55**, 501.
- Dłużewski P. (2000). Anisotropic hyperelasticity based upon general strain measures. *Journal of Elasticity*, **60**(2), 119–129.
- Feynman R. P., Leighton R. B. i Sands M. (1963). *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley.
- Fisher C. A. J. (2004). Molecular dynamics simulations of reconstructed NiO surfaces. *Scripta Materialia*, **50**, 1045.
- Foiles S., Baskes M. i Daw M. (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, **33**, 7983.
- Frank F. C. i van der Merve J. (1949). *Proceedings of the Royal Society A*, **198**, 205.
- Frenkel D. i Smit B. (2002). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, London.
- Friesecke G. i Theil F. (2002). Validity and failure of the Cauchy–Born hypothesis in a two-dimensional mass-spring lattice. *Journal of Nonlinear Science*, **12**, 445.

- Fuji M., Ueno S., Takei T., Watanabe T. i Chikazawa M. (2000). Surface structural analysis of fine silica powder modified with butyl alcohol. *Colloid and Polymer Science*, **278**, 30.
- Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M. i Vineyard G. H. (1960). Dynamics of radiation damage. *Physical Review*, **120**, 1229.
- Ginter J. (1979). *Wstęp do fizyki atomu, cząsteczki i ciała stałego*. PWN, Warszawa.
- Głowacki G., Gapiński A., Derkowska A., Bała W. i Saharoui B. (1998). Optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xSe$ epilayers studied by spectroscopy methods. *Acta Physica Polonica A*, **94**, 321.
- Grein C., Faurie J., Bousquet V., Tournie E., Benedek R. i de la Rubia T. (1997). Simulations of ZnSe/GaAs heteroepitaxial growth. *Journal of Crystal Growth*, **178**, 258–267.
- Grimm H. P., Verkhovsky A. B., Mogilner A. i Meister J. J. (2003). Analysis of actin dynamics at the leading edge of crawling cells: implications for the shape of keratocyte lamellipodia. *European Biophysics Journal*, **32**, 563.
- Hedman F. i Laaksonen A. (1993). Data parallel large-scale molecular dynamics for liquids. *International Journal of Quantum Chemistry*, **46**, 27.
- Herman M. A. (1980). *Optoelectronics materials and devices*. J. Wiley, Chichester.
- Hill R. (1970). Constitutive inequalities for isotropic solids under finite strain. *Proceedings of Royal Society of London A*, **314**, 457–472.
- Hill R. (1978). Aspects of invariance in solid mechanics. *Advances in Applied Mechanics*, **18**, 1–75.
- Hirth J. P. i Lothe J. (1982). *Theory of Dislocations*. Wiley, New York.
- Hohl D. (1995). Ab initio molecular dynamics - applications to the molecular and solid state physics of phosphorus. *Theoretica Chimica Acta*, **91**, 237.

- Hohnenberg P. i Kohn W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, **136**, B864.
- Horodon M. J. i Averbach B. (1961). X-ray measurements of dislocation density in deformed copper and aluminum single crystals. *Acta Metallurgica*, **9**, 247.
- Ibach H. i Luth H. (1996). *Fizyka ciała stałego*. PWN, Warszawa.
- Inoue H., Akahoshi Y. i Harada S. (1995). A molecular dynamics-aided fracture mechanics parameter and its application to a tensile problem. *Computational Mechanics*, **16**, 217.
- Jiankuai D., Gall K. i Dunn M. L. (2004). Atomistic simulation of the structure and elastic properties of gold nanowires. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **52**, 1935.
- Kellogg G. L. i Voter A. F. (1991). Surface diffusion modes for Pt dimers and trimers on Pt(001). *Physical Review Letters*, **67**, 622.
- King W., Campbell G., Gonis T., Henshall G., Lesuer D., Zywicz E. i Foiles S. (1995). Theory, simulation, and modeling of interfaces in materials – bridging the length-scale gap – a workshop report. *Materials Science and Engineering A*, **191**, 1.
- Kinjo T., Guang T. G. i Xiao C. Z. (2000). Bubble nucleation in confined liquids: molecular dynamics study. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, **138**, 732.
- Kittel C. (1970). *Wstęp do fizyki ciała stałego*. PWN, Warszawa.
- Knap J. i Ortiz M. (2001). An analysis of the quasicontinuum method. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **49**, 1899–1923.
- Kobayashi R. i Nakayama T. (2005). First-principles study on crystal and electronic structures of stacking-fault tetrahedra in epitaxialized Si films. *Journal of Crystal Growth*, **278**, 500.
- Koch W. i Holthausen M. (2001). *A Chemist Guide to Density Functional Theory*. Wiley–VCH, Weinheim.

- Kohn W. i Sham L. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, **140**, A1133.
- Kret S., Dłużewski P., Sobczak E., Szczepańska A., Maćkowski S., Wojtowicz T., Karczewski G., Kossut J. i Ruterana P. (2001). Electron microscopy study of ZnTe/CdTe superlattice with high density of quantum dots,. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **642**.
- Lennard-Jones J. (1931). *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **27**, 469.
- Li S., Gao K. W., Qiao L. J., Zhou F. X. i Chu W. Y. (2001). Molecular dynamics simulation of microcrack healing in copper. *Computational Materials Science*, **20**, 143.
- Liu C. i Plimpton S. J. (1995). Molecular-statics and molecular-dynamics study of diffusion along [001] tilt grain boundaries in Ag. *Physical Review B*, **51**, 4523.
- Lorenzo A. C. i Caffarena E. R. (2005). Elastic properties, young's modulus determination and structural stability of the tropocollagen molecule: a computational study by steered molecular dynamics. *Journal of Biomechanics*, **38**, 1527.
- McCammon J. A., Gelin B. R. i Karplus M. (1977). Dynamics of folded proteins. *Nature*, **267**, 585.
- Mroziewicz B., Bugajski M. i Nakwasaki W. (1991). *Physics of Semiconductor Lasers*. North-Holland.
- Nishimura K. i Miyazaki N. (2004). Molecular dynamics simulation of crack growth under cyclic loading. *Computational Materials Science*, **31**, 269.
- Ogden R. W. (1984). *Non-Linear Elastic Deformations*. Ellis Horwood Ltd., Chichester.
- Oleś A. (1998). *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*. WNT, Warszawa.
- Parr R. G. i Yang W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Clarendon, Oxford.

- Quesnel D. J. i Mazlout L. (1988). Molecular statics of polymer configurations. *Journal of Materials Research*, **3**, 1414.
- Raabe D. (1998). *Computational Material Science. The Simulations of Materials and Properties*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Rahman A. i Stillinger F. H. (1971). Molecular dynamics study of liquid water. *Journal of Chemical Physics*, **55**, 3336.
- Rahman A. (1964). Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review*, **A136**, 405.
- Rose J., Smith J., Guinea F. i Ferrante J. (1984). Universal features of the equation of state of metals. *Physical Review B*, **29**, 2963.
- Rudhart C., Trebin H. i Gumbsch P. (2004). Crack propagation in perfectly ordered and random tiling quasicrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **334-335**, 453.
- Scheel H. i Fukuda T. (2003). *Crystal Growth Technology*. John Wiley and Sons Ltd.
- Seth B. R. (1964). Generalized strain measure with applications to physical problems. W: Reiner M. i Abir D., ed., *Second-Order Effects in Elasticity, Plasticity and Fluid Dynamics*, Oxford. Pergamon Press. Proc. Int. Symp., Haifa, April 23-27, 1962.
- Shenoy V. B., Miller R., Tadmor E. B., Rodney D., Phillips R. i Ortiz M. (1999). An adaptive finite element approach to atomic-scale mechanics – the quasicontinuum method. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **47**, 611–642.
- Smith K. M., Hussaini M. Y., Gelb L. i Allen S. (2003). Modeling laser-assisted particle removal using molecular dynamics. *Applied Physics A*, **77**, 877.
- Song B., Cao P. i Li B. (2003). Theoretical study of the structure of a Ga_6N_6 cluster. *Physics Letters A*, **315**, 308.
- Spaepen F. (2000). Interfaces and stresses in thin films. *Acta Materialia*, **48**, 31–42.

- Stadelmann P. A. (1987). EMS - A software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, **21**, 131.
- Stillinger F. i Weber T. (1985). Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, **31**(8).
- Stillinger F. H. i Rahman A. (1974). Improved simulation of liquid water by molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, **60**, 1545.
- Stranski I. N. i Krastanow L. (1937). *Sitzungsberichte der Akadademie der Wissenschaften in Wien*, **146**, 797.
- Szlufarska I., Kalia R., Nakano A. i Vashishta P. (2005). Atomistic mechanisms of amorphization during nanoindentation of SiC: A molecular dynamics study. *Physical Review B*, **71**.
- Tadmor E. B., Philips R. i Ortiz M. (1996a). Mixed atomistic and continuum models of deformation in solids. *Langmuir*, **12**, 4529.
- Tadmor E. B., Ortiz M. i Philips R. (1996b). Quasicontinuum analysis of defects in solids. *Philosophical Magazine*, **73**, 1529.
- Taylor R. L. (1991). *FEAP - A Finite Element Analysis Program*.
- Teodosiu C. (1982). *Elastic Models of Crystal Defects*. Springer-Verlag and Editura Academiei, Berlin and București.
- Tersoff J. (1986). New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, **56**, 6329.
- Tersoff J. (1988). Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, **61**, 2879.
- Vaidya S. N. i Kennedy G. C. (1970). Compressibility of 18 metals to 45kb. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **31**, 2329–2345.

- Vaidya S. N. i Kennedy G. C. (1972). Compressibility of 22 elemental solids to 45kb. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **33**, 1377–1389.
- Volmer M. i Weber A. (1926). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **119**, 277.
- Weber B., Stock D. M. i Gärtner K. (2000). Defect-related growth processes at an amorphous/crystalline interface: a molecular dynamics study. *Materials Science and Engineering: B*, **71**, 213.
- Weinan E. i Zhongyi H. (2002). A dynamic atomistic-continuum method for the simulation of crystalline materials. *Journal of Computational Physics*, **182**, 234.
- Wilkes P. (1979). *Fizyka ciała stałego*. PWN, Warszawa.
- Wolf W. i Herzig P. (2003). Energetics, electric-field gradients and optical properties of $YH_3(YD_3)$ by first-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, **356-357**, 73.
- Wong K. i Montgomery Pettitt B. (2001). A study of dna tethered to a surface by an all-atom molecular dynamics simulation. *Theoretical Chemistry Accounts*, **106**, 233.
- Yamaguchi Y. i Gspann J. (2001). Large-scale molecular dynamics simulations of high energy cluster impact on diamond surface. *The European Physical Journal D*, **16**, 103.
- Yashiro K. i Tomita Y. (2001). Local lattice instability at dislocation nucleation and motion. *Journal of Physics IV France*, **11**, PR5–3.
- Yepifanov G. (1974). *Physical principles of microelectronics*. Mir Publishers, Moscow.
- Zanzotto G. (1996). The Cauchy-Born Hypothesis, Nonlinear Elasticity and Mechanical Twinning in Crystals. *Acta Crystallographica*, **A52**, 839.
- Zhu T., Li J., Van Vliet K. J., Ogata S., Yip S. i Suresh S. (2004). Predictive modeling of nanoindentation-induced homogeneous defect nucleation in copper. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **52**, 691–724.

Zienkiewicz O. C. i Taylor R. J. (1991). *The Finite Element Method*. McGraw-Hill, London.

Dodatek A

Kody źródłowe

Poniżej przedstawiono kody źródłowe wybranych procedur numerycznych opracowanych w ramach przygotowania niniejszej pracy doktorskiej.

Pseudoelement dwuwęzłowy

```
subroutine elmt02(d,ul,xl,ix,tl,s,p,ndf,ndm,nst,isw)
implicit none
c Element dwuwzlowy c      Piotr Traczykowski IPPT PAN – 2004
include 'bdata.h'
include 'cdata.h'
include 'eldata.h'
include 'eltran.h'
include 'hdata.h'
include 'iofile.h'
include 'prstrs.h'
include 'comblk.h'
logical errck, pinput
integer ndf,ndm,nst,isw,i,j,k,l,m,lint,k1,k2,ii,jj,kk,i1,j1,i2,
* ix(*),inx1(9),inx2(9),inxv(3,3),mx(3),my(3),m1,m2,n1,n2
real*8 rho,rd,detf,detfe,dvol,fi,xl,x2,rdel,fx(2,3,3),f1(3,2),
* f2(3,2),xl(ndm,*),xu(3,2),tl(*),d(*),ul(ndf,*),s(nst,nst)
* ,p(*),sg(3,16),xsj(9),shp(3,9,9),dist,delta_e,delta_2e,
* cc(12),cc0(12,7),sig(4),sigv(3,3),sigp(9,9),f3(3,2),
* shp_u(2,9,6,9),sig_fe(4,4),sigv_u(2,2,6,9),fe_u(4,6),
* f(3,2),fe(2,3),re(3,3),ue(3,3),f_u(3,2,3,2),
* fp(2,2),fpinv(3,3,4),ENG1,ENG2,energia,ENG3,ENG4,
* alpha(2),al_f(2,2,2),al_gf(2,2,2,3),wykl,
* acrys(7),xmill(3),ymill(3),a,rde0(7),
* sigma_a(10),A_A(10),B_B(10),aa(10),eps_a(10)
save sg,xsj,shp,acrys,xmill,ymill
data sigv/9*0.d0/,inxv/1,2,3,4,5,6,7,8,9/,rd/0.d0/
* inx1/1,2,3,1,2,3,1,2,3/,inx2/1,1,1,2,2,2,3,3,3/
1000 format('isw= ',i2)
```



```

c   Czytanie stałych dla Stillingera Webera
c   dotyczących oddziaływan 2 atomowych
      if (isw.eq.1) then
        errck=pinput(d,3)
        l = d(1)
        k = d(2)
        rho = d(3)
        d(1) = max(2, min(3, l))
        d(2) = max(1, min(2, k))
        d(3) = rho
        write(iow,2000) int(d(1)),int(d(2)),d(3)
        lint = 0
        mct = 4
c   Parametry do potencjaly Stillingera-Webera
        errck=pinput(d,5)
        sigma_a(ma)=d(1)
        A_A(ma)=d(2)
        B_B(ma)=d(3)
        aa(ma)=d(4)
        eps_a(ma)=d(5)
      elseif((isw.eq.2).or.(isw.eq.7)) then
c... modelowanie oddziaływan dwuatomowych
      elseif((isw.eq.3).or.(isw.eq.6)) then
c   Ustawianie liczby punktow Gaussa c      l = d(1) c      if(l*.l.ne.lint)
      call int2d(l, lint, sg)
      do 311 i = 1, ndm
      do 310 j = 1, 2
        xu(i, j) = xl(i, j) + ul(i, j)
310   continue
311   continue
c.... Obliczanie Residuum P
c   Delta dla pochodnej po energii
      delta_e=5.d-14
c   PIERWSZA POCHODNA ENERGII
      do i=1,2
      do k=1, ndm
        xu(k, i)=xu(k, i)+(delta_e)
        call fcja_energii(ma,xu,energia, sigma_a, A_A, B_B, aa, eps_a)
        ENG1=energia
        xu(k, i)=xu(k, i)-(2.d0*delta_e)
        call fcja_energii(ma,xu,energia, sigma_a, A_A, B_B, aa, eps_a)
        ENG2=energia
        xu(k, i)=xu(k, i)+(delta_e)
        f(k, i)=(ENG1-ENG2)/(2.d0*delta_e)
      enddo
      enddo
c   DRUGA POCHODNA ENERGII
      do i=1,2
      do j=1,2
      do jj=1, ndm
      do ii=1, ndm
        xu(ii, i)=xu(ii, i)+delta_e
        xu(jj, j)=xu(jj, j)+delta_e

```

```

    call fcja_energii(ma,xu,energia,sigma_a,A_A,B_B,aa,eps_a)
    ENG1=(energia)
    xu(ii,i)=xu(ii,i)-delta_e
    xu(jj,j)=xu(jj,j)-delta_e
    xu(ii,i)=xu(ii,i)-delta_e
    xu(jj,j)=xu(jj,j)+delta_e
    call fcja_energii(ma,xu,energia,sigma_a,A_A,B_B,aa,eps_a)
    ENG2=(energia)
    xu(ii,i)=xu(ii,i)+delta_e
    xu(jj,j)=xu(jj,j)-delta_e
    xu(ii,i)=xu(ii,i)+delta_e
    xu(jj,j)=xu(jj,j)-delta_e
    call fcja_energii(ma,xu,energia,sigma_a,A_A,B_B,aa,eps_a)
    ENG3=(energia)
    xu(ii,i)=xu(ii,i)-delta_e
    xu(jj,j)=xu(jj,j)+delta_e
    xu(ii,i)=xu(ii,i)-delta_e
    xu(jj,j)=xu(jj,j)-delta_e
    call fcja_energii(ma,xu,energia,sigma_a,A_A,B_B,aa,eps_a)
    ENG4=(energia)
    xu(ii,i)=xu(ii,i)+delta_e
    xu(jj,j)=xu(jj,j)+delta_e
    f_u(ii,i,jj,j)=(ENG1-ENG2-ENG3+ENG4)/
      *(4.d0*delta_e*delta_e)
  enddo
enddo
enddo
enddo
k1=0
  do 365 k =1,2
  do 360 kk=1,ndm
360  p(k1+kk) = p(k1+kk) - f(kk,k)
363  continue
    k1 = k1 + ndf
365  continue
  if(isw.eq.6) go to 330
    i1=0
  do 395 i=1,2
    j1=0
  do 390 j = 1,2
    do 387 ii = 1,ndm
      do 386 jj = 1,ndm
386  s(i1+ii,j1+jj) = s(i1+ii,j1+jj) + f_u(ii,i,jj,j)
387  continue
387  continue
      j1 = j1 + ndf
390  continue
    i1 = i1 + ndf
395  continue
330  continue
  elseif((isw.eq.4).or.(isw.eq.8)) then
    l = d(1)
    if(isw.eq.8) l = d(2)

```

```

        if (l*.ne.lint) call int2d(l,lint,sg)
        do 411 i = 1,ndm
        do 410 j = 1,nel
xu(i,j) = xl(i,j) + ul(i,j)
410 continue
411 continue
        do 420 l = 1,lint
        call shp2d(sg(1,l),xu,shp(1,1,l),xsj(1),ndm,nel,ix,.false.)
c.... Obliczanie tensorow deformacji c = F, Fp^-1,
c      Fe, Re, Ue, GradFp^-1, Alpha_p
        call f3d(shp(1,1,l),ul,f,detf,f_u,ndf,nel,2)
        a=acrys(1)/acrys(ma)
        do 423 i=1,ndm
        do 421 j=1,ndm
fpinv(i,j,3)=0.d0
        do 421 m=1,nel
421 fpinv(i,j,3) = fpinv(i,j,3) + shp(3,m,l)*a*ul((ndm+inxv(i,j)),m)
423 fpinv(i,i,3) = fpinv(i,i,3) + a
        do 426 i=1,ndm
        do 426 j=1,ndm
        fe(i,j)=0.
        do 426 k=1,ndm
426 fe(i,j) = fe(i,j) + f(i,k)*fpinv(k,j,3)
        detfe = fe(1,1) * fe(2,2) * fe(3,3) + fe(2,1) * fe(3,2) * fe(1,3)
* + fe(3,1) * fe(1,2) * fe(2,3) - fe(1,3) * fe(2,2) * fe(3,1)
* - fe(2,3) * fe(3,2) * fe(1,1) - fe(3,3) * fe(1,2) * fe(2,1)
c.... Obliczenia orientacji sieci
        call polard(fe,re,ue)
        fi = datan2(re(2,1),re(1,1)) * 45./datan(1.d0)
        do 427 i=1,ndm
        do 427 j=1,ndm
        do 427 k=1,ndm
fpinv(i,j,k)=0.d0
        do 427 m=1,nel
        do 427 k1=1,ndm
427 fpinv(i,j,k) =
*fpinv(i,j,k) + shp(k1,m,l)*a*ul(ndm+inxv(i,j),m)*fe(k1,k)
        call alpha2d(fpinv(1,1,3),fpinv,alpha,al_f,al_gf,isw)
        rd=dsqrt(alpha(1)**2+alpha(2)**2)
c.... Obliczanie wartosci naprezenia
        rdel=dexp(-rde0(ma)*acrys(ma)*rd)
        do i=1,12
        cc(i)=rdel*cc0(i,ma)
        enddo
        call sigma(cc,fe,wykl,sig,sig_fe,isw)
        if (isw.ne.8) then
412 continue
c      Obliczanie naprezen
        mct = mct - 2
        if (mct.gt.0) go to 430
        write(iow,2001) o,head
        if (ior.lt.0) write(*,2001) o,head
        mct = 60

```

```

430     write(iow,2002) n,ma,sig(1),sig(3),sig(2),sig(4),rd,fi
        if(ior.lt.0)
*       write(*,2002) n,ma,sig(1),sig(3),sig(2),sig(4),rd,fi
        else
        sigp(1,1) = sig(1)
        sigp(2,1) = sig(2)
        sigp(3,1) = sig(3)
        sigp(4,1) = sig(4)
        sigp(5,1) = rd
        endif
420     continue
        if(isw.eq.8)
*       call stcn2d(ix,sigp,shp,xsj,hr(nph),hr(nph+numnp),hr(ner),
*               erav,lint,nel,9,numnp)
c....   Macierz rozkladu masy
        elseif(isw.eq.5) then
2000    format(/5x,'4/9 Hiperelastic - dislocated element:',/
*       10x,'Number of Gaussa points = ',i4/
*       10x,'Number of Gaussa points for stresses = ',i4,/
*       10x,'Mass density = ',g10.3,/)
2001    format(a1,20a4//5x,'Element: Cauchy Stress',//' Elmt Mat1'
*           ,2x,8hSigma-11,2x,8hSigma-12,2x,8hSigma-22,2x,
*           8hSigma-33,2x,7hDisloc.,3x,7hOrient.)
2002    format(i5,i4,1x,6(1pe10.2))
        endif
        end

```

C PODPROGRAMY OBLICZAJACE ENERGIE

```

c   Procedura obliczajaca energie paraboliczna
subroutine fcja_energiil(ma,xu,energia,sigma_a,A_A,B_B,aa
*,eps_a)
implicit none
real*8 xu(3,2),energia,r,sigma_a,A_A,B_B,aa,eps_a
INTEGER ma
r=dsqrt((xu(1,1)-xu(1,2))**2.d0+(xu(2,1)-xu(2,2))**2.d0
*+(xu(3,1)-xu(3,2))**2.d0)
energia=((r-2.35d-10)**2.d0)/(3.5d-7)
end

subroutine fcja_energii(ma,xu,energia,sigma_a,A_A,B_B,aa
*,eps_a)
c   Procedura obliczajaca energie Stillingera-Webera
implicit none
integer ma
real*8 xu(3,2),r,energia,sigma_a(10),A_A(10),B_B(10),aa(10)
*,eps_a(10)
c   Obliczenie odleglosci miedzyatomowej
r=dsqrt((xu(1,1)-xu(1,2))**2.d0+(xu(2,1)-xu(2,2))**2.d0
*+(xu(3,1)-xu(3,2))**2.d0)
if((r/sigma_a(ma)).lt.aa(ma)) then
c   Obliczenie energii na podstawie
c   parametrow materialowych i odleglosci
energia=0.5d0*1.6d-19*(eps_a(ma)*A_A(ma)*((B_B(ma))*((r/sigma_a(ma)

```

```

    )**(-4.d0))-1.d0)*
    *(Dexp((((r/sigma_a(ma))-aa(ma))**(-1.d0))))))
else
energia=0.d0
endif
end

```

Pseudolement trójwęzłowy

```

subroutine elmt03(d,ul,xl,ix,tl,s,p,ndf,ndm,nst,isw)
implicit none
c Element trojwezlowy c Piotr Traczykowski IPPT PAN – 2004
include 'bdata.h'
include 'cdata.h'
include 'eldata.h'
include 'eltran.h'
include 'hdata.h'
include 'iofile.h'
include 'prstrs.h'
include 'comblk.h'
logical errck, pinput
integer ndf,ndm,nst,isw,i,j,k,l,m,lint,k1,k2,ii,jj,kk,i1,j1,i2,
* ix(*),inx1(9),inx2(9),inxv(3,3),mx(3),my(3),m1,m2,n1,n2
real*8 rho,rd,detf,detfe,dvol,fi,x1,x2,rdel,f1(3,3),f2(3,3),
* xl(ndm,*),xu(3,3),tl(*),d(*),ul(ndf,*),s(nst,nst),p(*),
* sg(3,16),xsj(9),shp(3,9,9),dist,delta_e,
* cc(12),cc0(12,7),sig(4),sigv(3,3),sigp(9,9),fx(3,3,3),
* shp_u(2,9,6,9),sig_fe(4,4),sigv_u(2,2,6,9),fe_u(4,6),
* f(3,3),fe(3,3),re(3,3),ue(3,3),f_u(3,3,3,3),
* fpinv(3,3,4),ENG1,ENG2,energia,ENG3,ENG4,
* alpha(2),al_f(2,2,2),al_gf(2,2,2,3),wykl,
* acrys(7),xmill(3),ymill(3),a,rde0(7),
* ni(10),lambda(10),sigma_a(10),aa(10),eps_a(10)
save sg,xsj,shp,acrys,xmill,ymill
data sigv/9*0.d0/,inxv/1,2,3,4,5,6,7,8,9/,rd/0.d0/
* inx1/1,2,3,1,2,3,1,2,3/,inx2/1,1,1,2,2,2,3,3,3/
1000 format('isw= ',i2)
wykl=-1.d0
c Czytanie stałych dla Stillingera Webera
c dotyczących oddziaływan trójatomowych
if(isw.eq.1) then
errck=pinput(d,3)
l=d(1)
k=d(2)
rho=d(3)
d(1)=max(2,min(3,l))
d(2)=max(1,min(2,k))
d(3)=rho
write(iow,2000) int(d(1)),int(d(2)),d(3)
lint=0
mct=4
errck=pinput(d,5)

```

```

sigma_a(ma)=d(1)
ni(ma)=d(2)
aa(ma)=d(3)
lambda(ma)=d(4)
eps_a(ma)=d(5)
  elseif((isw.eq.2).or.(isw.eq.7)) then
c... Modelowanie oddziaływan trojatomowych
  elseif((isw.eq.3).or.(isw.eq.6)) then

      do 311 i = 1,ndm
      do 310 j = 1,3
xu(i,j) = xl(i,j) + ul(i,j)
310 continue
311 continue
c.... Obliczanie Residuum P
ENG1=0.d0
ENG2=0.d0
delta_e=5.d-14
c PIERWSZA POCHODNA
  do i=1,3
  do k=1,ndm
xu(k,i)=xu(k,i)+(delta_e)
  call fcen(ma,xu,energia,sigma_a,ni,aa,lambda,eps_a)
ENG1=energia
xu(k,i)=xu(k,i)-(2.d0*delta_e)
  call fcen(ma,xu,energia,sigma_a,ni,aa,lambda,eps_a)
ENG2=energia
xu(k,i)=xu(k,i)+(delta_e)
f(k,i)=(ENG1-ENG2)/(2.d0*delta_e)
energia=0.d0
  enddo
  enddo
c DRUGA POCHODNA
  do i=1,3
  do j=1,3
  do jj=1,ndm
  do ii=1,ndm
xu(ii,i)=xu(ii,i)+delta_e
xu(jj,j)=xu(jj,j)+delta_e
  call fcen(ma,xu,energia,sigma_a,ni,aa,lambda,eps_a)
ENG1=energia
xu(ii,i)=xu(ii,i)-delta_e
xu(jj,j)=xu(jj,j)-delta_e
xu(ii,i)=xu(ii,i)-delta_e
xu(jj,j)=xu(jj,j)+delta_e
  call fcen(ma,xu,energia,sigma_a,ni,aa,lambda,eps_a)
ENG2=energia
xu(ii,i)=xu(ii,i)+delta_e
xu(jj,j)=xu(jj,j)-delta_e
xu(ii,i)=xu(ii,i)+delta_e
xu(jj,j)=xu(jj,j)-delta_e
  call fcen(ma,xu,energia,sigma_a,ni,aa,lambda,eps_a)
ENG3=energia

```

```

xu(ii , i)=xu(ii , i)-delta_e
xu(jj , j)=xu(jj , j)+delta_e
xu(ii , i)=xu(ii , i)-delta_e
xu(jj , j)=xu(jj , j)-delta_e
call fcen (ma,xu,energia ,sigma_a ,ni ,aa ,lambda ,eps_a)
ENG4=energia
xu(ii , i)=xu(ii , i)+delta_e
xu(jj , j)=xu(jj , j)+delta_e
f_u(ii , i , jj , j)=(ENG1-ENG2-ENG3+ENG4)/
  *(4.d0*delta_e*delta_e)
enddo
enddo
enddo
enddo
k1=0
do 365 k =1,3
do 360 kk=1,ndm
360   p(k1+kk) = p(k1+kk) - f(kk,k)
363   continue
k1 = k1 + ndf
365   continue
if (isw.eq.6) go to 330
i1=0
do 395 i=1,3
j1=0
do 390 j = 1,3
do 387 ii = 1,ndm
do 386 jj = 1,ndm
do 386 kk=1,3
s(i1+ii , j1+jj) = s(i1+ii , j1+jj) + f_u(ii , i , jj , j)
386   continue
387   continue
j1 = j1 + ndf
390   continue
i1 = i1 + ndf
395   continue
330   continue
elseif ((isw.eq.4).or.(isw.eq.8)) then
l = d(1)
if (isw.eq.8) l = d(2)
if (l*l.ne.lint) call int2d(l , lint , sg)
do 411 i = 1,ndm
do 410 j = 1,nel
xu(i , j) = xl(i , j) + ul(i , j)
410   continue
411   continue
do 420 l = 1 , lint
call shp2d (sg (1 , l) , xu , shp (1 , 1 , l) , xsj (1) , ndm , nel , ix , . false .)
c.... Obliczanie tensorow deformacji c F, Fp^-1,
c Fe, Re, Ue, GradFp^-1, Alpha_p
call f3d (shp (1 , 1 , l) , ul , f , detf , f_u , ndf , nel , 2)
a=acrys (1)/acrys (ma)
do 423 i=1,ndm

```

```

do 421 j=1,ndm
  fpinv(i,j,3)=0.d0
  do 421 m=1,nel
421  fpinv(i,j,3) = fpinv(i,j,3) + shp(3,m,1)*a*ul((ndm+inxv(i,j)),m)
423  fpinv(i,i,3) = fpinv(i,i,3) + a
  do 426 i=1,ndm
  do 426 j=1,ndm
    fe(i,j)=0.
  do 426 k=1,ndm
426  fe(i,j) = fe(i,j) + f(i,k)*fpinv(k,j,3)
    detfe = fe(1,1) * fe(2,2) * fe(3,3) + fe(2,1) * fe(3,2) * fe(1,3)
    * + fe(3,1) * fe(1,2) * fe(2,3) - fe(1,3) * fe(2,2) * fe(3,1)
    * - fe(2,3) * fe(3,2) * fe(1,1) - fe(3,3) * fe(1,2) * fe(2,1)
c.... Obliczenia orientacji sieci
  call polard(fe,re,ue)
  fi = datan2(re(2,1),re(1,1)) * 45./datan(1.d0)
do 427 i=1,ndm
  do 427 j=1,ndm
  do 427 k=1,ndm
    fpinv(i,j,k)=0.d0
  do 427 m=1,nel
  do 427 k1=1,ndm
427  fpinv(i,j,k) =
    *fpinv(i,j,k) + shp(k1,m,1)*a*ul(ndm+inxv(i,j),m)*fe(k1,k)
    call alpha2d(fpinv(1,1,3),fpinv,alpha,al_f,al_gf,isw)
    rd=dsqrt(alpha(1)**2+alpha(2)**2)
c.... Obliczanie wartosci naprezenia
  rdel=dexp(-rde0(ma)*acrys(ma)*rd)
  do i=1,12
    cc(i)=rdel*cc0(i,ma)
  enddo
  call sigma(cc,fe,wykl,sig,sig_fe,isw)
  if(isw.ne.8) then
412  continue
c  Obliczanie naprezen
  mct = mct - 2
  if(mct.gt.0) go to 430
  write(iow,2001) o,head
  if(ior.lt.0) write(*,2001) o,head
  mct = 60
430  write(iow,2002) n,ma,sig(1),sig(3),sig(2),sig(4),rd,fi
  if(ior.lt.0)
  *  write(*,2002) n,ma,sig(1),sig(3),sig(2),sig(4),rd,fi
  else
    sigp(1,1) = sig(1)
    sigp(2,1) = sig(2)
    sigp(3,1) = sig(3)
    sigp(4,1) = sig(4)
    sigp(5,1) = rd
  endif
420  continue
  if(isw.eq.8)
  * call stcn2d(ix,sigp,shp,xsj,hr(nph),hr(nph+numnp),hr(ner),

```



```

*          erav , lint , nel , 9 , numnp)
c . . . . Macierz rozkladu masy
      elseif (isw . eq . 5) then
2000 format (/5x, '4/9 Hiperelastic - dislocated element:', /
* 10x, 'Number of Gaussa points = ', i4 /
* 10x, 'Number of Gaussa points for stresses = ', i4, /
* 10x, 'Mass density = ', g10.3, /)
2001 format (a1, 20 a4 / / 5x, 'Element: Cauchy Stress', // ' Elmt Mat1'
*      , 2x, 8 hSigma - 11, 2x, 8 hSigma - 12, 2x, 8 hSigma - 22, 2x,
*      8 hSigma - 33, 2x, 7 hDisloc . , 3x, 7 hOrient .)
2002 format (i5 , i4 , 1x, 6(1 p e10 . 2))
      endif
      end
      subroutine fcen (ma, xu, EC2, sigma_a, ni , aa, lambda, eps_a)
c  Procedura obliczajaca energie przy uzyciu
c  potencjalu Stillingera - Webera
      implicit none
      real*8 xu(3,3), r1, r2, r3, c_th1, c_th2, c_th3, E2, EC2
      real*8 sigma_a(10), ni(10), aa(10), lambda(10), eps_a(10)
      integer i, j, k, num, ma
      EC2 = 0.d0
c  Obliczenie odleglosci pomiedzy trzema atomami
      r1 = (dsqrt (((xu(1,3) - xu(1,1))**2.d0) + (xu(2,3) - xu(2,1))**2.d0 +
* (xu(3,3) - xu(3,1))**2.d0))
      r2 = (dsqrt (((xu(1,1) - xu(1,2))**2.d0) + (xu(2,1) - xu(2,2))**2.d0 +
* (xu(3,1) - xu(3,2))**2.d0))
      r3 = (dsqrt (((xu(1,2) - xu(1,3))**2.d0) + (xu(2,2) - xu(2,3))**2.d0 +
* (xu(3,2) - xu(3,3))**2.d0))
      c_th3 = ((r1*r1) - (r2*r2) - (r3*r3)) / (-2.d0*(r2)*(r3))
      c_th2 = ((r3*r3) - (r1*r1) - (r2*r2)) / (-2.d0*(r1)*(r2))
      c_th1 = ((r2*r2) - (r1*r1) - (r3*r3)) / (-2.d0*(r3)*(r1))

c  Sprawdzenie warunkow zasiegu oddziaływania
c  Obliczanie energii
      if (((((r1/sigma_a(ma)). lt . aa(ma))). and .
* (((r3/sigma_a(ma)). lt . aa(ma))))). then
      E2 = lambda(ma)*Dexp (ni(ma))* (1.d0 / (r1/sigma_a(ma) - aa(ma))) +
* ni(ma)* (1.d0 / (r3/sigma_a(ma) - aa(ma))) * (c_th1 + (1.d0/3.d0))**2.d0
      else
      E2 = 0.d0
      endif
      EC2 = E2 + EC2

      if (((((r1/sigma_a(ma)). lt . aa(ma))). and .
* (((r2/sigma_a(ma)). lt . aa(ma))))). then
      E2 = lambda(ma)*Dexp (ni(ma))* (1.d0 / (r1/sigma_a(ma) - aa(ma))) +
* ni(ma)* (1.d0 / (r2/sigma_a(ma) - aa(ma))) * (c_th2 + (1.d0/3.d0))**2.d0
      else
      E2 = 0.d0
      endif
      EC2 = E2 + EC2

      if (((((r2/sigma_a(ma)). lt . aa(ma))). and .

```

```

    *(((r3/sigma_a(ma)).lt.aa(ma)))) then
E2=lambda(ma)*Dexp(ni(ma)*(1.d0/(r2/sigma_a(ma)-aa(ma)))+
    *ni(ma)*(1.d0/(r3/sigma_a(ma)-aa(ma))))*(c_th3+(1.d0/3.d0))**2.d0
else
E2=0.d0
endif
EC2=E2+EC2
c Skalowanie energii do jednostek SI
EC2=EC2*1.6d-19*eps_a(ma)*(1.d0/3.d0)
end

```

Generator siatek pseudoelementów

```

program generator
! Program do generowania siatek skaldajacych sie z trzech
! typow atomow (0,1,2)

! Program zoptymalizowany na ilosc atomow w warstwie
real*8, allocatable :: x(:),y(:),z(:),r_r(:,:)
real*8, allocatable :: xn(:),yn(:),zn(:)
real*8 ENG
integer, allocatable :: mate(:),maten(:)
integer*8 i,num,ILOSC,LICZNIK,SKIP,dumb

write(*,*) 'Podaj ilosc danych do wczytania z pliku: '
read(*,*) ILOSC
write(*,*) ' Podaj zmienna SKIP'
read(*,*) SKIP
LICZNIK=0
allocate (x(ILOSC),y(ILOSC),z(ILOSC),mate(ILOSC))
allocate (xn(ILOSC),yn(ILOSC),zn(ILOSC))
allocate (r_r(ILOSC,3),maten(ILOSC))
open (10,file='INPUT.TXT')
open (30,file='OUTPUT.TXT')
do i=1,ILOSC
! Format danych X,Y,Z,Material
read(10,*) x(i),y(i),z(i),mate(i)

enddo
close(10)

! Skalowanie do nanometrow
do i=1,ILOSC
x(i)=(x(i)*1.d-9)
y(i)=(y(i)*1.d-9)
z(i)=(z(i)*1.d-9)
enddo

! Wycinanie interesujacego nas bloku z wczytanych danych
do i=1,ILOSC

```

```

    LICZNIK=LICZNIK+1
    xn(LICZNIK)=x(i)
    yn(LICZNIK)=y(i)
    zn(LICZNIK)=z(i)
    maten(LICZNIK)=mate(i)
    enddo

!   Zmiana tablicy oraz wypisanie wezlow do pliku
do i=1,LICZNIK
    write(30,151) i,xn(i),yn(i),zn(i)
151 format(I8,' ',0,' ',E14.6,' ',',',E14.6,' ',',',E14.6)
    enddo
    write(*,*) 'ILOSC WEZLOW:',LICZNIK

!   Przyporzadkowanie pozycji x,y,z do wektorow r_r(i,j)
do i=1,LICZNIK
    r_r(i,1)=xn(i)
    r_r(i,2)=yn(i)
    r_r(i,3)=zn(i)
    enddo

!   Deallokacja tablic
deallocate (x,y,z,mate)
deallocate (xn,yn,zn)

write(30,*)
write(30,*) 'ELEM,OLD'

!   Obliczenie elementow dwuwezlowych bez powtorzen
!   Elementy dwuwezlowe
num=1
do i=1,LICZNIK
    if (i.lt.LICZNIK-SKIP) then
        do j=i+1,i+SKIP
            ENG=0.d0
            r1=(Dsqrtd(((r_r(i,1)-r_r(j,1))*2.d0)+(r_r(i,2)-r_r(j,2))&
            **2.d0+(r_r(i,3)-r_r(j,3))*2.d0))
            if (((r1/0.16d-9).lt.1.863d0).and.(maten(i).ne.maten(j)))&
            then

!   Material numer jeden
            if (((maten(i).eq.1).and.(maten(j).eq.2)).or.((maten(i)&
            .eq.2).and.(maten(j).eq.1))) then
                write(30,152) num,i,j
152 format(I8,' ',1,' ',I6,' ',',',I6)
                num=num+1

!   Material dumer dwa
            elseif (((maten(i).eq.0).and.(maten(j).eq.1)).or.((maten(i)&
            .eq.1).and.(maten(j).eq.0))) then
                write(30,156) num,i,j
156 format(I8,' ',2,' ',I6,' ',',',I6)
                num=num+1
            else

```

```

endif
else
ENG=0.d0
endif
enddo
else
! Po wyczerpaniu limitow narzuconych przez zmienna SKIP
do j=i+1,LICZNIK
ENG=0.d0
r1=(Dsqr((r_r(i,1)-r_r(j,1))*2.d0)+(r_r(i,2)-r_r(j,2))&
**2.d0+(r_r(i,3)-r_r(j,3))*2.d0))
if (((r1/0.16d-9).lt.1.863d0).and.(maten(i).ne.maten(j)))&
then
! Material numer jeden
if (((maten(i).eq.1).and.(maten(j).eq.2)).or.((maten(i).eq.2)&
.and.(maten(j).eq.1))) then
write (30,152) num,i,j
num=num+1
! Material dumer dwa
elseif (((maten(i).eq.0).and.(maten(j).eq.1)).or.((maten(i).eq.1)&
.and.(maten(j).eq.0))) then
write (30,156) num,i,j
num=num+1
else
endif
else
ENG=0.d0
endif
enddo
endif
enddo
write (*,*) 'ILOSC ELEMENTOW DWUWEZLOWYCH: ',num-1

! Obliczenie elementow trojwezlowych bez powtorzen
! Elementy trojwezlowe
do i=1,LICZNIK
if (i.lt.LICZNIK-(2.d0*SKIP)) then
do j=i+1,i+SKIP
do k=j+1,j+SKIP
E2=0.d0
r1=(dsqr(((r_r(i,1)-r_r(j,1))*2.d0)+(r_r(i,2)-r_r(j,2))&
**2.d0+(r_r(i,3)-r_r(j,3))*2.d0))
r2=(dsqr(((r_r(j,1)-r_r(k,1))*2.d0)+(r_r(j,2)-r_r(k,2))&
**2.d0+(r_r(j,3)-r_r(k,3))*2.d0))
r3=(dsqr(((r_r(k,1)-r_r(i,1))*2.d0)+(r_r(k,2)-r_r(i,2))&
**2.d0+(r_r(k,3)-r_r(i,3))*2.d0))

if ((((((r1/0.16d-9).lt.1.863d0).and.((r2/0.16d-9).lt.1.863d0)).or.&
(((r2/0.16d-9).lt.1.863d0).and.((r3/0.16d-9).lt.1.863d0)).or.&
(((r1/0.16d-9).lt.1.863d0).and.((r3/0.16d-9).lt.1.863d0))).and.&
((maten(i).ne.maten(j)).or.(maten(i).ne.maten(k)).or.&
(maten(j).ne.maten(k)))) then

```

```

!   Material numer trzy (jeden)
!   Sprawdzenie warunku odleglosciowego
if (((maten(i).eq.1).and.(maten(j).eq.2)).or.((maten(i).eq.2)&
.and.(maten(j).eq.1)).or.&
      ((maten(i).eq.1).and.(maten(k).eq.2)).or.((maten(i).eq.2)&
.and.(maten(k).eq.1)).or.&
      ((maten(j).eq.1).and.(maten(k).eq.2)).or.((maten(j).eq.2)&
.and.(maten(k).eq.1)))) then
write (*,161) num,i,j,k
write (30,161) num,i,j,k
161 format(I8,' ',3,' ',I6,' ',',',I6,' ',',',I6)
EC2=(E2/2.d0)+EC2
num=num+1

!   Material numer cztery (dwa)
!   Sprawdzenie warunku odleglosciowego
elseif (((maten(i).eq.0).and.(maten(j).eq.1)).or.((maten(i).eq.1)&
.and.(maten(j).eq.0)).or.&
      ((maten(i).eq.0).and.(maten(k).eq.1)).or.((maten(i).eq.1)&
.and.(maten(k).eq.0)).or.&
      ((maten(j).eq.0).and.(maten(k).eq.1)).or.((maten(j).eq.1)&
.and.(maten(k).eq.0)))) then
write (*,163) num,i,j,k
write (30,163) num,i,j,k
163 format(I8,' ',4,' ',I6,' ',',',I6,' ',',',I6)
num=num+1
else
endif
else
ENG=0.d0
endif
enddo
enddo
else

!   Po wyczerpaniu limitow narzuconych przez zmienna SKIP
do j=i+1,LICZNIK
do k=j+1,LICZNIK
E2=0.d0
r1=(dsqrt(((r_r(i,1)-r_r(j,1))*2.d0)+(r_r(i,2)-r_r(j,2))&
**2.d0+(r_r(i,3)-r_r(j,3))*2.d0))
r2=(dsqrt(((r_r(j,1)-r_r(k,1))*2.d0)+(r_r(j,2)-r_r(k,2))&
**2.d0+(r_r(j,3)-r_r(k,3))*2.d0))
r3=(dsqrt(((r_r(k,1)-r_r(i,1))*2.d0)+(r_r(k,2)-r_r(i,2))&
**2.d0+(r_r(k,3)-r_r(i,3))*2.d0))

if ((((((r1/0.16d-9).lt.1.863d0).and.((r2/0.16d-9).lt.1.863d0)).or.&
(((r2/0.16d-9).lt.1.863d0).and.((r3/0.16d-9).lt.1.863d0)).or.&
(((r1/0.16d-9).lt.1.863d0).and.((r3/0.16d-9).lt.1.863d0))).and.&
((maten(i).ne.maten(j)).or.(maten(i).ne.maten(k)).or.(maten(j)&
.ne.maten(k)))) then

!   Material numer trzy (jeden)

```

```
! Sprawdzenie warunku odleglosciowego
if (((maten(i).eq.1).and.(maten(j).eq.2)).or.((maten(i).eq.2)&
.and.(maten(j).eq.1)).or.&
((maten(i).eq.1).and.(maten(k).eq.2)).or.((maten(i).eq.2)&
.and.(maten(k).eq.1)).or.&
((maten(j).eq.1).and.(maten(k).eq.2)).or.((maten(j).eq.2)&
.and.(maten(k).eq.1)))) then
write (*,161) num,i,j,k
write (30,161) num,i,j,k

EC2=(E2/2.d0)+EC2
num=num+1

! Material numer cztery(dwa)
! Sprawdzenie warunku odleglosciowego oraz materialowego
elseif (((maten(i).eq.0).and.(maten(j).eq.1)).or.((maten(i).eq.1)&
.and.(maten(j).eq.0)).or.&
((maten(i).eq.0).and.(maten(k).eq.1)).or.((maten(i).eq.1)&
.and.(maten(k).eq.0)).or.&
((maten(j).eq.0).and.(maten(k).eq.1)).or.((maten(j).eq.1)&
.and.(maten(k).eq.0)))) then
write (*,163) num,i,j,k
write (30,163) num,i,j,k

num=num+1
else
endif
else
ENG=0.d0
endif
enddo
enddo
endif
enddo

! Deallokacja tablic
deallocate (r_r,maten)
end
```