

TARTU ÜLIKOOL

FÜÜSIKA INSTITUUT

MAGISTRITÖÖ (30EAP)

**Nanokristalse vase
pinnadeformatsioonide
simulatsioonid kõrgetes
elektriväljades**

Autor:

Kristian KUPPART

Juhendaja:

Vahur ZADIN, PhD

Tartu 2017

Nanokristalse vase pinnadeformatsioonide simulatsioonid kõrgetes elektriväljades

Lineaarkiirendites ja muudes kõrgetel energiatel töötavatel seadmetel on oluliseks probleemiks vaakumläbilöögid. On näidatud, et need on otseselt seotud kiirendavate struktuuride materjali kristallstruktuuri ja materjali pinna omadustega. Käesolevas magistritöös viidi läbi molekulaardünaamika simulatsioonid uurimaks tugevate elektriväljade mõju nanokristalse vase pinnale. Uuriti nanokristalse vase pinnadeformatsioonide teket elektriväljast põhjustatud mehaanilise pinge tõttu erinevatel füüsikalistel tingimustel. Leiti, et oluliseks pinnadeformatsiooniks vaja minev mehaaniline pingeline kahaneb temperatuuriga lineaarselt. Kirjeldati pinnadifusiooni mõju deformatsioonide tekkele ning kirjeldati kvalitatiivselt deformatsioonimehhanisme.

Märksõnad *molekulaardünaamika, vaakumläbilöögid, polükristall, pinnadifusioon*

P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, faasisiirded

Nanocrystalline copper surface deformation simulations in high electric fields

Vacuum breakdowns occurring in linear accelerators and other high energy devices is a recurring problem in the operation of those devices. A clear link has been established between these occurrences and the material and surface structure of the accelerating structures. In this thesis, molecular dynamics simulations were conducted to study the effect of strong electric fields on nanocrystalline copper surfaces. The growth and evolution of surface protrusions was characterized at different electrostatic stress and temperature values. A decreasing linear relationship was established between the critical electrostatic stress and the temperature of the system. The role of surface diffusion in the evolution of surface protrusions was discussed. A general, qualitative discussion of the surface deformation mechanisms was presented.

Keywords *molecular dynamics, vacuum breakdown, polycrystal, surface diffusion*

P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria

Terminite tõlked ja tähistused

heksagonaalne tihepakendatud (htp) võre	<i>hexagonal close-packed (hcp) lattice</i>
kristalliit	<i>grain</i>
kristalliitide piirpind	<i>grain boundary</i>
lauskristall	<i>bulk crystal</i>
Lähima Naabri analüüs (LNA)	<i>Common Neighbor Analysis (CNA)</i>
Lõplike elementide meetod	<i>Finite element method</i>
mehaaniline pinge	<i>(mechanical) stress</i>
molekulaardünaamika	<i>molecular dynamics</i>
nanokristalne	<i>nanocrystalline</i>
plastsuspiir	<i>yield strength</i>
radiaalne tihedusfunktsioon	<i>radial distribution function</i>
ruumkeskendatud kuubiline (rkk) võre	<i>body-centered cubic (bcc) lattice</i>
tahkeskendatud kuubiline (tkk) võre	<i>face centered cubic (fcc) lattice</i>
Tihedusfunktsionaali teooria	<i>density functional theory</i>
vaakumläbilöök	<i>vacuum breakdown</i>
väljaemissioon	<i>field emission</i>
väljavõimendustegur β	<i>field enhancement factor</i>

Sisukord

Terminite tõlked ja tähistused	2
Sissejuhatus	4
1 Teoreetiline ülevaade	8
1.1 Metallide kristallstruktuur	8
1.1.1 Kristallvõre ühikrakk	9
1.1.2 Milleri indeksid	9
1.2 Materjalidefektid metallides	9
1.2.1 Dislokatsioonid	10
1.2.2 Kristallitide piirpinnad	10
1.3 Metallide pinnad	11
1.3.1 Pinna-aatomite termilised võnkumised	11
1.3.2 Pinnadifusioon	12
1.4 Metallid elektriväljas	12
2 Metoodika	14
2.1 Klassikaline molekulaardünaamika	14
2.2 Molekulaardünaamika potentsiaalid	15
2.2.1 Klasterpotentsiaalid	16
2.2.2 Kahe keha potentsiaalid	16
2.2.3 EAM-potentsiaal	17
2.3 Potentsiaali äralõikepiir	18
2.4 Perioodilised ääretingimused	19
2.5 Numbrilised integreerimismeetodid molekulaardünaamikas	19
2.6 Termostaadid	21
2.6.1 Langevin'i termostaat	22
2.6.2 Nose-Hooveri termostaat	22
2.7 Molekulaardünaamika simulatsioonide analüüsimeetodid	23
2.7.1 Lähima Naabri Analüüs (LNA)	23
2.7.2 Koordinatsioonianalüüs	25
2.7.3 Voronoi tesselatsioon	25
2.7.4 Simulatsioonitulemuste visualiseerimine	26
2.8 Elektrivälja mõju	26
2.8.1 Pinna-aatomite tuvastamine	27
2.8.2 Pinnadeformatsioonide karakteriseerimine	27
2.9 Kasutatud tarkvara	28

3	Simulatsioonid	29
3.1	Polükristalli mudeli loomine	29
3.2	Süsteemide ettevalmistamine	30
3.2.1	Energia minimeerimine	30
3.2.2	Kiiruste genereerimine ja temperatuuri tõstmine	31
3.2.3	Vaba pinna tekitamine ning relaksatsioon	31
3.3	Elektriväljast põhjustatud mehaaniline pinge	32
3.3.1	Lineaarselt kasvav mehaaniline pinge	32
3.3.2	Konstantne mehaaniline pinge	33
3.4	Monokristalse pinna potentsiaalibarjääri arvutamine	33
4	Tulemused ja analüüs	34
4.1	Monokristalli pinna potentsiaalibarjääri arvutamine	34
4.2	Polükristalli ettevalmistamine	35
4.3	Lineaarselt kasvav mehaaniline pinge	36
4.3.1	Kriitilise mehaanilise pinge sõltuvus temperatuurist	37
4.3.2	Elastsusmooduli sõltuvus temperatuurist	37
4.4	Konstantne mehaaniline pinge	40
4.5	Analüüs	41
4.5.1	Kriitilise mehaanilise pinge temperatuurisõltuvus	41
4.5.2	Deformatsiooniaja sõltuvus mehaanilisest pingest	43
	Kokkuvõte	48

Sissejuhatus

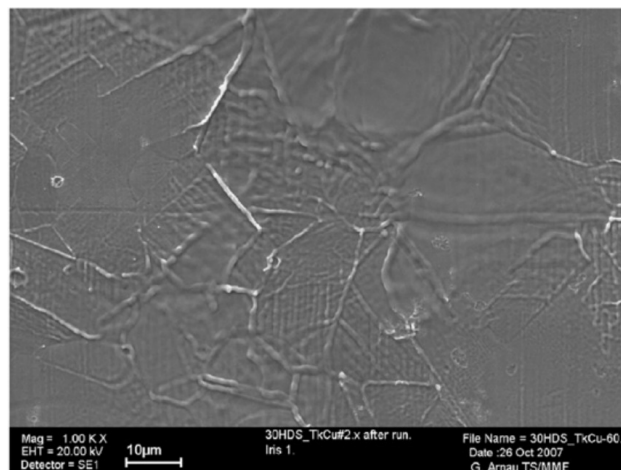
Viimaste aastakümnete jooksul on traditsiooniliste teoreetilise- ja eksperimentaalfüüsika meetodite kõrvale tugevasti tõusnud arvutus- ja simulatsioonifüüsika [1]. See on tingitud nii arvutusvõimsuse eksponentsiaalsest kasvust kui täiustatud simulatsioonimeetodidest ning on osutunud kasulikuks täiendavaks uurimismeetodiks nii füüsikas, keemias, materjaliteaduses kui ka nende kokkupuutealadel.

Üheks näiteks, kus simulatsioonimeetodid on osutunud kasulikuks, on vaakumläbilöökid ja kiirguskahjustuste mõju uurimine osakeste kiirendites. CLIC (*Compact Linear Collider* [2]) on uus CERN-i kavandatav lineaarkiirendi, kus elektronide positronide põrgete massikeskme energiaks kavatakse saavutada kuni 3 TeV ja kiirendava raadiosagedusliku elektrivälja väärtuseks kuni $150 \frac{\text{MV}}{\text{m}}$ [3]. Võimalikke saavutatavaid energiad piiravad eelkõik kiirendi kiirendavates struktuurides tekkivad vaakumläbilöögid, mis võivad kiirendi struktuuri kahjustada või kallutada elektronkiir kursilt kõrvale [4]. Vaakumläbilöökid tekkele kaasa aitavaid võimalikke protsesse on mitmeid, kuid nende tekke täpne mehhanism ning nende teket põhjustavate protsesside ja nähtuste suhteline osakaal nende tekkes ei ole lõpuni teada ning selle osas käib aktiivne teadustöö [5]. Üldiselt eeldatakse, et vaakumläbilöögi tekkeks on vajalik aatomite aurustumine pinnalt elektrivälja toimel. Ometi on teoreetilistest arvutustest teada [6], et elektrivälja tugevuse $150 \frac{\text{MV}}{\text{m}}$ juures ei toimu tasaselt pinnalt arvestatavat aurustumist. Seda asjaolu saab seletada sellega, et lokaalne elektrivälja tugevus pinna kohal on alati suurem makroskoopilisest elektriväljast teatud faktori β korda, mida nimetatakse väljavõimendusteguriks. Seda suurust on võimalik arvutada mõõtes emissioonivoolu rakendatud elektrivälja väärtuse juures ning on leitud, et selle väärtus kõigub tugevasti, kuid on alati vähemalt 10, jäädes tavapäraselt vahemikku 10 – 150. Samuti on leitud alalispinge eksperimentidest [7] [8], et suurus $E_b = \beta E_k$, kus E_k on keskmine makroskoopiline elektrivälja, on konkreetse materjali jaoks vahetult enne läbilöögi toimumist konstantne, konkreetset väärtust vahel $10,8 \frac{\text{GV}}{\text{m}}$ [5]. See viitab asjaolule, et vaakumläbilöök toimub konkreetsele materjalile vastava konkreetse kriitilise lokaalse elektrivälja tugevuse juures.

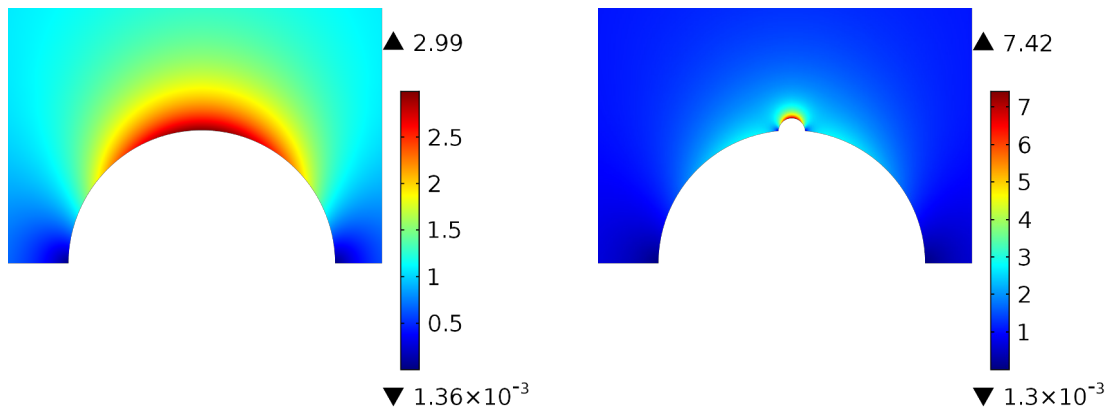
Igasugune seletus vaakumläbilöökid tekemehhanismide kohta peab endas tingimata sisaldama seletust selle väljavõimendusteguri tekkimise kohta. Tavapäraselt on eeldatud [8] [9], et see väljavõimendustegur on alalispinge eksperimentides põhjustatud staatilistest katoodil paiknevatest geomeetristest ebatasasustest, nn väljaemitteritest. Selle hüpoteesi järgi nendes piirkondades esineb tugevnenud elektrivälja tõttu tugev emissioonivool, mis aurustab ja ioniseerib emitteri aatomid. Emissioonivoolude rolli tähtsusele viitab ka asjaolu, et alalispingeksperimentides, kus elektroodid on erinevast materjalist, määrab läbilöögi vajaliku kriitilise lokaalse elektrivälja tugevuse väga sageli ära just katoodi materjal [10].

Selle hüpoteesi vastu räägib asjaolu, et puhtalt geomeetristest efektidest tingituna peaksid eksperimentaalselt mõõdetud lokaalse elektrivälja võimenduse tekitamiseks väljaemitteri geomeetriselised proportsioonid olema samas suurusjärgus mõõdetud väljavõimendusteguriga, ehk $h/d \approx 100$, kus h on emitteri kõrgus ja d on tema diameeter [9]. Ometi peaksid piisavalt kõrged, suurusjärgus $1 \mu\text{m}$ emitterid olema nii optilise- kui elektronmikroskoobi all näha, kuid sellised struktuure ei ole eksperimentaalselt täheldatud [10]. Samuti saab termodünaamilistele argumentidele toetudes väita, et sellest väiksemad emitterid peaksid pindpinevusjõudude tõttu kokku vajuma. Selle asemel on välja pakutud, et elektriväljas pinnale mõjuva elektrostaatilise rõhu, emissioonivoolude poolt tekitatud soojenemise tõttu suurenenud pinnadiffusiooni, elektromigratsiooni ja muude faktorite koosmõjul tekivad sellised struktuurid dünaamiliselt, kiirendi töö käigus [7] [11] [12]. Lihtsa, kuid osalise seletuse selle väljavõimendusteguri tekkele annab lisaks eespool nimetatutele veel nn Schottky reegel, mis väidab, et kui üks väljaemitter asub teise peal ja nende mõõtmised erinevad ligikaudu ühe suurusjärgu võrra, siis summaarne väljavõimendustegur väiksema emitteri asukohas on nende üksikute väljavõimendustegurite korrutis. Kuna kiirendavate struktuuride pinnal võivad isegi pärast töötlust esineda ebataasasused mõõtmetega mitmest μm paari nm-ni, võib üksikuid laugeid pinnadeformatsioone esineda mitmetel pikkuseskaaladel, mis võivad summaarselt anda olulise panuse väljavõimendusteguri suurenemisele. Lihtne näide sellisest mehhanismist on kujutatud joonisel 2.

On loomulik eeldada, et ühe või teise materjali vastupidavus vaakumläbilöökidete tekkele on mõjutatud paljudest materjaliomadustest, näiteks soojusjuhtivustegur, sulamistemperatuur, sulamissoojus, elektrijuhtivus, pindpinevustegur ja paljud muud võivad olla määravad [8]. Ometi järjestades erinevad materjalid kriitilise välja E_b väärtuse järgi on näha [8], et see sõltub oluliselt ja selgelt konkreetse metalli kristallstruktuurist, olles madalaim tahkkeskendatud ruumilise võrega metallide jaoks, keskmine ruumkeskendatud võrega metallide jaoks ning kõige kõrgem heksagonaalse võrega metallide jaoks. See järjestus on ka sama dislokatsioonide liikuvuse jaoks vastavates kristallvõredes, mis viitab veelgi enam võimalusele, et kõrget väljavõimendustegurit tekitavad struktuurid võivad tekkida plastse deformatsiooni tulemusena kiirendi töö käigus. Samuti võib olla siinkohal tegemist mõne teise, konkreetse metalli kristallstruktuuri omadusega. Peale kristallstruktuuri enda võib oluliseks teguriks



Joonis 1: Kõrgendikud vase pinnal [7]



(a) Sfääriline emitter

(b) Sfääriline emitter koos 10 korda väiksema emitteriga

Joonis 2: Väljavõimendustegurite võrdlused kahel juhul.

metalli pinna omadustele olla ka nende kristallstruktuurides esinevad defektid. On spekuleeritud [7], et materjali pinnal asuvad kristallitide piirpinnad võivad lokaalselt madalama pinnadifusioonikoefitsiendi tõttu olla eelistad piirkonnad, kuhu kogunevad erinevad lisandid, ja kuhu võivad teatud tingimustel tekkida kõrgendikud.

Varasemalt on simulatsioonidega näidatud [13], et vahetult materjali pinna all paiknev tühimik võib pinnale mõjuva elektrostaatilisest rõhu tingimustes tekitada enda kohale tugeva lokaalse pinnadeformatsiooni. Samuti on näidatud, et erinevad lisandid, konkreetselt nanoskaalas raualisand vase maatriksis võib samadel tingimustel samuti lisandi kohale tekitada kõrgendikke [14]. Uuritud on ka vase nanotraatide stabiilsust tugevates elektriväljades [15] ja emissioonivoolude mõju vase pinnal asuvate väljaemitterite stabiilsusele [16].

Käesolev magistritöö keskendub nanokristallitse vase pinnadeformatsioonide tekke atomistlikele simulatsioonidele tugevate elektriväljade poolt põhjustatud elektrostaatilisest rõhu tingimustes. Töös rakendatakse ja arendatakse edasi autori poolt bakalaureusetöös elektriväljade mõju arvestamiseks välja töötatud meetodikat. Töö eesmärgid on järgmised:

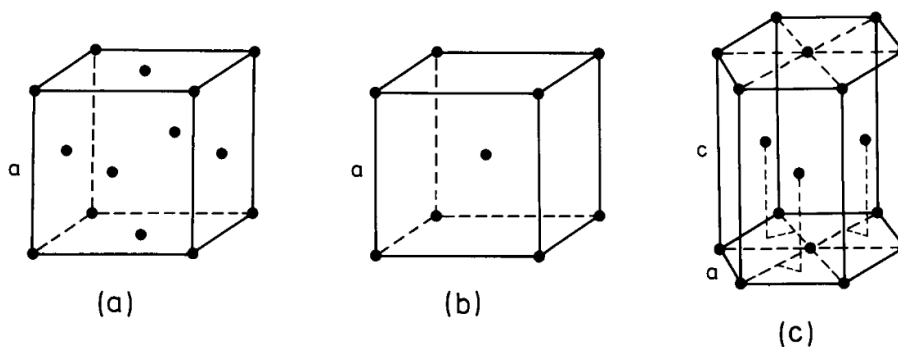
- Luua simulatsioonides kasutatava nanokristalse vase arvutimudelid ning need ette valmistada edasisteks simulatsioonideks
- Üles seada ja läbi viia molekulaardünaamika simulatsioonid uurimaks elektriväljade mõju nanokristalse vase pinnale
- Saadud simulatsioonitulemuste abil uurida kvalitatiivselt ja kvantitatiivselt nanokristalse vase pinnadeformatsioonide tekkemehhanisme erinevatel tingimustel, see tähendab erineva rakendatud elektriväljast põhjustatud mehaanilise pinge väärtuste ja temperatuuride korral.

Töö on jagatud nelja osasse: esimeses osas avatakse käesolevas töös käsitlemist leidvate materjaliteaduse mõistete teoreetiline taust. Teises osas kirjeldatakse töös kasutatavat molekulaardünaamika simulatsioonimeetodit ning autori poolt loodud mudelit käesoleva probleemi kirjeldamiseks. Kolmas osa kirjeldab läbiviidud simulatsioonide tehnilist külge ning neljas toob välja saadud tulemused ja nende analüüsi.

Peatükk 1

Teoreetiline ülevaade

1.1 Metallide kristallstruktuur

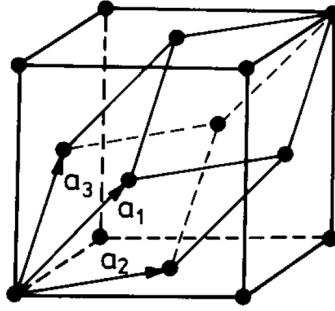


Joonis 1.1: 3 levinumat metallide kristallstruktuuri [17]. a) tahkkeskendatud kuubiline, b) ruumkeskendatud kuubiline, c) heksagonaalne tihepakend

Tahketele metallidele on omane regulaarne kristallstruktuur.. Perfektset, lõpmatut kristalli iseloomustab aatomite paiknemine korrapärase kolmemõõtmelises struktuuris. Seda struktuuri saab iseloomustada 3 translatsioonivektoriga \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Kristallide translatsioonilist sümmeetriat iseloomustab asjaolu, et iga kohavektoriga \mathbf{r} defineeritud punkt on ekvivalentne punktiga \mathbf{r}' , mis on nihutatud translatsioonivektori võrra:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

Kus $n_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Punktihulk, mis koosneb kõikvõimalikest sellistest translatsioonivektoritest, moodustab korrapärase kolmemõõtmelise võre, mida nimetatakse Bravais' võreks. Enamik metalle kuulub ühte kolmest järgnevast tihepakendatud võretüübist - tahkkeskendatud kuubiline (tkk), ruumkeskendatud kuubiline (rkk) või heksagonaalne tihepakend (htp). Normaaltingimustel on tkk tüüpi võre näiteks vask, kuld, hõbe ja alumiinium, rkk tüüpi on näiteks raud ja volfram, htp tüüpi võre näideteks on tsink, koobalt ja magneesium.



Joonis 1.2: tkk võre primitiivne ühikrakk kirjeldatud vektoritega \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 ning konventsionaalne ühikrakk, mis näitab ära kuubilise sümmeetria. Võrekonstantiks on kuubi küljepikkus. [6]

1.1.1 Kristallvõre ühikrakk

Võre translatsioonivektorite valik ei ole ühene. Kui valida \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 nii, et need oleksid minimaalse võimaliku pikkusega, kuid nii, et võrrand 1.1 kehtiks, nimetatakse neid kolme vektorit primitiivseteks võrevektoriteks ning nende poolt defineeritud ühikrakku primitiivseks ühikrakkuks. Primitiivsed võrevektorid koos primitiivse ühikrakkuks annavad ainult minimaalse vajaliku kirjelduse võrest. Sageli on otstarbekam kasutada mitteprimitiivset ühikrakku, mis kirjeldab paremini võre sümmeetriat. Selleks kasutatakse sagedamini nn tavapärasest ühikrakku ehk Bravais' ühikrakku. Sellise raku külgi nimetatakse ka võrekonstanditeks või võre parameetriteks. Edaspidi mõeldakse käesolevas töös kristalli ühikraku all just tavapärasest ühikrakku.

1.1.2 Milleri indeksid

Kristallvõrest on võimalik mõelda kui koosnevat hulgast erinevalt orienteeritud paralleelsetest tasanditest. Iga sellise tasandi jaoks on võimalik leida punktid, kus tasand lõikab võre ühikraku külgedega defineeritud suundasid. Need punktid asuvad telgedel 0 punktist mingi vastava võreparameetri täisarvulise kordaja kaugusel. Et kirjeldada vastavat tasandit, võetakse need kolm saadud kaugust, võetakse nende pöördväärtus ja taandatakse need väikseimaks võimalikuks täisarvuliseks kolmikuks (hkl). Sellist arvukolmikut nimetatakse selle tasandi Milleri indeksiks ja tähistatakse ümarsulgudega. Kuubilise kristallvõre korral tähistatakse tasandile indeksitega (hkl) ristiolevat suunda kandiliste sulgudega $[hkl]$, kusjuures selle pinna normaalvektori komponendid on samuti (h,k,l) .

1.2 Materjalidefektid metallides

Väga paljusid materjalide omadusi, näiteks makroskoopise kristalli elastseid omadusi on võimalik tuletada otseselt materjali kristallstruktuurist. Samas, see ei ole kindlasti ainuke faktor, mis mõjutab makroskoopilise kristallilise aine käitumist. Suur roll on materjalidefektidel, mida võib konditsionaalsuse järgi jaotada klassidesse. 0D ehk punktdefektid on näiteks vakantsid ja võrevahelised aatomid ehk interstitsiaalid.

1D ehk joondefektideks on dislokatsioonid, ja 2D defektideks materjali pinnad ja kristalliitide piirpinnad.

1.2.1 Dislokatsioonid

Dislokatsioon on joondefekt, mööda mida on kristallstruktuur lokaalselt häiritud. Kõige lihtsamat, ehk servdislokatsiooni võib mõtteliselt konstrueerida nii: eraldame perfektse kristalli mingi lõpmatu tasandi A_1 abil mõtteliselt kaheks osaks. Ühes osas neist võtame tasandiga A_1 risti oleva pooltasandi, millel paiknevad aatomid eemaldame kristallist ja laseme ülejäänud aatomitel relakseeruda. Eemaldatud pooltasandi ja algse tasandi lõikejoont nimetataksegi dislokatsiooniks.

Metallides toimuvad plastsed deformatsioonid üldiselt dislokatsioonide liikumise vahendusel. Selle põhjuseks on asjaolu, et kahte terve aatomtasandi üksteise suhtes nihutamiseks on vaja materjalile rakendada oluliselt suuremat mehhaanilist pinget, kui üksiku dislokatsiooni liikumapanemiseks või tekitamisest. Seetõttu on materjalide plastsete deformatsioonide uurimisel dislokatsioonide uurimine ääretult oluline.

1.2.2 Kristalliitide piirpinnad

Metallide tahkumisel sulast olekust tekivad materjali kristalliseerumistsentrid ning nende ümber hakkavad kasvama väikesed kristallid ehk kristalliidid. Metallil lõplikul tahkumisel kasvavad need kristallid kokku ja tekib polükristalne mikrostruktuur, kus naaberkristalliidid on üldjuhul erinevalt orienteeritud. Naaberkristalliitide vahele tekivad piirkonnad, kus kristallstruktuur on naabrite orientatsioonide erinevuse tõttu häiritud. Sellised piirkondi nimetatakse kristalliitide piirpindadeks (*grain boundary*) ning nende esinemine ja hulk mõjutab oluliselt kristalli plastseid omadusi. Lõpliku polükristalse struktuuri omadused sõltuvad suuresti tingimustest, millel tahkumine toimub, eelkõige metalli jahtumise kiirusest. Sõltuvalt töötlustest, on võimalik luua väga suurte kristalliitidega materjale, kus kristalliidi keskmine läbimõõt on suurusjärgus 1 mm, samas teiselt poolt on võimalik luua nanokristalse struktuuriga materjale, kus kristalliidi läbimõõt on suurusjärgus kuni 10 nm [18]. Polükristalsete materjalide omadused sõltuvad tugevasti kristalliitide suurusest. Näiteks polükristalsete materjalide plastsuspiir sõltub otseselt kristalliitide keskmisest läbimõõdust [19]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_{hp}}{\sqrt{d}} \quad (1.2)$$

Kus σ_y on plastsuspiir, σ_0 on dislokatsioonide tekkeks vajaminev mehaaniline pinge ja d on kristalliitide keskmine diameeter. K_{hp} on parameeter, mis iseloomustab konkreetset materjali. Seda sõltuvust saab seletada asjaoluga, et kristalliitide piirpinnad takistavad dislokatsioonide liikumist, mis on kristallides põhiline plastse deformatsiooni mehhanism [20].

Kristalliitide keskmise suuruse vähenemisega suureneb kristalliitide piirpindadel asuvate aatomite hulk. Nanokristalsetes materjalides, kus kristalliidi läbimõõt on 10 nm ja kristalliidi piirpinna paksus 1 nm, asub arvestav osa aatomeid kristalliitide piirpindadel ja need annavad suure panuse materjali kui terviku omadustesse.

1.3 Metallide pinnad

Ükski reaalne kristall ei saa definitsiooni kohaselt olla lõplik, ja seetõttu esinevad kõikidel materjalidel vabad pinnad, kus translatsiooniline sümmeetria on rikutud. Pinda kui sellist võib vaadata kristallstruktuuri teatud tüüpi kahemõõtmelist defekti. Atomaarsel tasemel ei saa pinnana üldjuhul vaadelda ainult pealmist aatomkihti, vaid pinnaks arvestatakse 2-3 pealmist aatomkihti, kus lokaalne geomeetiline- ja elektronstruktuur on oluliselt häiritud. Üldiselt eeldatakse, et pinna-aatomite struktuur on sarnane pinnaga paralleelsetel tasanditel asuvate aatomitega aatomvõres. Kuid pinna-aatomite jaoks on aatomi lokaalne naabruskond oluliselt erinev materjalis sees paiknevast aatomist. Näiteks tkk-metallide puhul on pinna-aatomi naabrite arv 7,8,9 vastavalt (110), (100) ja (111) pinna jaoks, erinevalt 12, mis on aatomi naabritel arv tkk võres materjalis sees. Samuti mõjutavad pinna-aatomit naabrid ainult ühelt poolt, mistõttu kahe viimase aatomikihi vaheline kaugus väheneb. Seda efekti nimetatakse pinnarelaksatsiooniks.

1.3.1 Pinna-aatomite termilised võnkumised

Kuna pinna-aatomite lokaalne struktuur on häiritud, on ka nende energia kõrgem lauskristallis paiknevates aatomitest. Sellest järeldeb muuhulgas ka asjaolu, et pinna-aatomite võngete amplituud on suurem, kui lauskristallis paiknevate aatomite võnkeamplituudid. Debye teooria järgi avaldub ruutkeskmise võnkeamplituud nii: [21]

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar T}{M k_b \theta_b^2} \quad (1.3)$$

Kus T on temperatuur, M on aatomi mass ja θ_b on materjali Debye temperatuur, mis on seotud võre suurima võimaliku võnkesagedusega: $\theta_b = \frac{\hbar \omega_{max}}{k_b}$

harmoonilises lähenduses võib kirjutada võnkumise keskmise potentsiaalse energia nii:

$$\frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle \approx \frac{1}{2} k_b T \quad (1.4)$$

Et ligikaudselt hinnata kuidas muutuvad pinna-aatomite võnkeamplituudid, võime eeldada, et pinna-aatomite jaoks on jõukonstandi väärtus pinnaga risti olevas suunas pool lauskristalli aatomite jõukonstandi väärtusest.

Niisiis saame pinna-aatomite keskmiseks võnkeamplituudiks:

$$\langle u_s^2 \rangle \approx 2 \langle u_b^2 \rangle \quad (1.5)$$

Näeme, et pinna-aatomite keskmise võnkeamplituud on lauskristalli aatomite omast suurem. Eelnev kehtib madalate temperatuuride kohta, kus temperatuuri tõusust tingitud anharmoonilised efektid ei ole tugevad. Samas saab siiski harmoonilise lähenduse tingimustes teha mõned järeldused ka kõrgemate temperatuuride kohta. On teada, et ligikaudu kehtib nn Lindemanni kriteerium, mis väidab, et kristall hakkab

sulama, kui võnkumiste keskmine amplituud saavutab mingi kriitilise murrulise väärtuse aatomite vahelisest keskmisest kaugusest:

$$\gamma_c = \frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{d} \quad (1.6)$$

Tavapäraselt kristallides $\gamma_c \approx 0.08 - 0.12$.

1.3.2 Pinnadifusioon

Difusiooni all mõeldakse üldiselt aatomite või molekulide liikumist suurema kontsentratsiooniga piirkonnast madalama kontsentratsiooniga piirkonda. Peale kontsentratsioonigradiendi võib difusiooni esile kutsuda ka temperatuurigradient (termomigratsioon) ning elektriväli (elektromigratsioon). Difusioon kui fenomen on otseselt tingitud osakeste soojusliikumisest. Üldiselt pannakse difusioonivõrrand kirja nii:

$$J = -D\nabla c \quad (1.7)$$

Kus J on difundeeruva aine voog, D on difusioonikoefitsient ning c on kontsentratsioon. Enesedifusiooniks nimetatakse protsessi, kus aineosakesed liiguvad sama aine keskkonnas, erinevalt juhust kus mingi osake, näiteks lisand tahkises liigub muu aine keskkonnas. Samuti saab tahkistes eristada ruumdifusiooni ja pinnadifusiooni. Eksperimentaalselt sõltub difusioonikoefitsient temperatuurist Arrheniuse tüüpi võrrandi järgi:

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \quad (1.8)$$

Kus Q on difusiooniprotsessi aktivatsioonienergia ja D_0 on konstant. Kuna pinnal on aatom oma naaberaatomitega oluliselt nõrgemini seotud, on ka pinnadifusiooni aktivatsioonienergiad oluliselt madalamad, kui ruumdifusiooni aktivatsioonienergiad. Näiteks vase puhul on ruumdifusiooni aktivatsioonienergia umbes 2 eV aatomi kohta, samas kui pinnadifusiooni aktivatsioonienergia on umbes 0,5 eV aatomi kohta kuni 0,9 eV aatomi kohta, sõltudes gaasikeskkonnast ja konkreetsest mehhanismist [22].

1.4 Metallid elektriväljas

Elementaarfüüsikast on teada, et elektrostaatika tingimustes on metalli pind ekvipotentsiaalpind, mis tähendab, et metalli sisemuses elektriväli puudub ja vahetult pinna kohal on elektriväli pinnaga risti. Väline väli indutseerib pinnale pindlaengu tihedusega $\sigma = \frac{E}{\epsilon_0}$, kus E on elektrivälja tugevus ja ϵ_0 on vaakumi dielektriline läbitavus. Välises väljas mõjub juhi pinna punktile elektrostaatiline rõhk [23]:

$$p_{el} = \frac{\epsilon_0 E^2}{2} \quad (1.9)$$

Kus E on elektrivälja tugevus vahetult pinna punkti kohal.

Klassikalises elektromagnetismis eeldatakse, et pind on lõpmatult õhuke matemaatiline tasand ja et elektrivälja väärtus muutub seal katkevalt 0-ks. Tegelikuses muutuvad elektriväli ja indutseeritud laengujaotus sujuvalt 0-ks paari aatomkihi sügavusel [23]. Elektrostaatikas on üldiselt teada, et väiksema kõverusraadiusega pinna punktides on elektriväli tugevam. See on ka näiteks põhjus, miks piksevar-dad tehakse teravad ja miks kõrgepinge trafodes välditakse teravaid välja ulatuvaid servi. Konkreetse terava tipu vahetus läheduses oleva elektrivälja tugevuse väärtuse E_t ja tipust kaugel punktis mõõdetud elektrivälja tugevuse jagatist nimetatakse väljavõimendusteguriks:

$$\beta = \frac{E_t}{E_0} \quad (1.10)$$

Üheks olulisimaks viisiks, kuidas elektriväli mõjutab metalli pindasid on asjaolu, et tugeva elektrivälja või kõrge temperatuuri mõjul võib tekkida emissioonivool. See tähendab, et elektronid võivad tunneleeruda läbi pinna potentsiaalibarjääri. Seda protsessi ehk väljaemissiooni kirjeldab madalate temperatuuride korral Fowler-Nordheimi võrrand [9]:

$$j = \frac{C_1 E^2}{\phi} \exp\left(\frac{-C_2 \phi^{\frac{3}{2}}}{E}\right) \quad (1.11)$$

Kus j on pinnast väljuv voolutihedus pinna punktis, kus elektrivälja väärtus on E . Materjali väljumistöö on ϕ ja C_1 ja C_2 on teada olevad fundamentaalkonstandid. Näeme, et voolutihedus sõltub väga tugevasti rakendatud elektrivälja väärtusest. Seetõttu sõltuvad väga tugevasti ka voolutiheduse suurenemise pool põhjustatud efektid, näiteks pinna soojenemine ja elektromigratsioon.

Peatükk 2

Metoodika

2.1 Klassikaline molekulaardünaamika

Materjalisimulatsioonide tegevusala hõlmab kümneid ruumi- ja ajasuurusjärke, mistõttu ühtset, kõikvõimalikele simuleerida soovitavatele süsteemidele sobivat simulatsioonimeetodit ei ole võimalik luua [24]. Seetõttu on ajapikku välja arendatud terve müriaad simulatsioonimeetodeid, alustades kvantkeemiliste meetoditega üksikute molekulide või perioodiliste kristallide omaduste uurimiseks, näiteks Hartree-Fock'i meetod ja tihedusfunktsionaali teooria (*Density functional theory*) [25], ning lõpetades pideva keha dünaamikat arvestavate meetoditega, näiteks Lõplike elementide meetod (*FEM*), Arvutuslik vedelikudünaamika (*CFD*). Tänapäevased kvantmehaanilised simulatsioonimeetodid arvutavad paljusid molekulide ja kristallide omadusi väga täpselt, kuid on siiski arvutuslikult piiratud lühikeste ajavahemikega (kuni 1 fs) ja süsteemi suurusega kuni 1 mln. aatomit. Seetõttu on laialt kasutusel ligikaudsed, empiirilised atomistlikud simulatsioonimeetodid nagu Molekulaardünaamika, mis võimaldavad simuleerida suuremaid süsteeme pikema ajavahemiku jooksul, võttes siiski arvesse süsteemi atomaarset loomust.

Molekulaardünaamika (MD) on atomistlik simulatsioonimeetod, kus aatomeid käsitletakse punktmassidena, mille trajektoor ajas areneb klassikalise mehaanika, st Newtoni seaduste järgi ning mis interakteeruvad omavahel empiirilisel leitud potentsiaalfunktsiooni mõjul. Täpsemalt vaadeldakse aatomina siinkohal eelkõige aatomrümpe, st. aatomituuma koos sisekihtide elektronidega. Väliskihi elektrone eksplitsiitselt ei simuleerita - neid võetakse arvesse eelkõige defineeritud potentsiaalifunktsiooni rollis keemilise sideme moodustajana ning mõnedes mudelites esineva aatomite osalaengutena [26].

Molekulaardünaamika teoreetilised alused on võimalik tuletada kasutades Born-Oppenheimeri lähendusest, mis väidab, et elektronide ja tuumade alamsüsteemid on efektiivselt eraldatud - elektronid reageerivad hetkeliselt tuumade koordinaatide muutustele. Sealt on võimalik tuletada [24] Schrödingeri võrrand tuumade alamsüsteemi jaoks:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_i^2 \psi^{nuc}}{m^\alpha} + (U^{zz}(\mathbf{r}) + \epsilon_0(\mathbf{r})) \psi^{nuc} = i\hbar \frac{\partial \psi^{nuc}}{\partial t} \quad (2.1)$$

Näeme, et tuumade lainefunktsioonid sõltuvad otseselt ainult tuumakoordinaatidest efektiivses potentsiaalis

$$U(\mathbf{r}) = U^{zz}(\mathbf{r}) + \epsilon_0(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Siin $U^{zz}(\mathbf{r})$ kvantmehaaniline tuumade vahelise interaktsiooni potentsiaalne energia. Kogu elektronide mõju tuumade alamsüsteemile on kokku võetud ühte (esialgu tundmatusse) funktsiooni $\epsilon_0(\mathbf{r})$. Kui oleks võimalik käsitleda aatomeid klassikaliste osakestena, saaksime asendada potentsiaalse energia klassikalise mehaanika potentsiaalse energiaga $U^{zz}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathcal{V}(\mathbf{r})$ ning meil oleks vähemalt mõningane teoreetiline alus aatomituumi klassikaliselt kirjeldada. Selleks võrdleme näiteks vases toatemperatuuril aatomite soojusliku De Broglie lainepikkust:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \quad (2.3)$$

Kus m on vase aatomi mass. Näeme, et toatemperatuuril on see pikkus $\Lambda_{Cu} = 0.13\text{\AA}$, mis on oluliselt väiksem vase võrekonstantist: $a_{Cu} \approx 3.62\text{\AA}$. Sellest saab järeldada, et toatemperatuuril on aatomite lainefunktsioonid küllalt hästi lokaliseerunud võresõlmedesse, ning neid on võimalik kirjeldada klassikaliste osakestena. Samuti paneme tähele, et aatomite interaktsioonide kirjeldamiseks kasutatav klassikaline potentsiaalifunktsioon $\mathcal{V}_k(\mathbf{r})$ sisaldab endas nii kulonilist tuumade interaktsiooni potentsiaalset energiat, kui ka oma põhiolekus olevate elektronide potentsiaalset ja kineetilist energiat.

Olles veendunud, et vähemalt mingitel tingimustel saame atomaarset süsteemi käsitleda klassikaliselt, saame formaalselt iga aatomi kohta kirjutada välja Newtoni II s nii:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Kus i on aatomi indeks. Kui potentsiaalifunktsioon \mathcal{V} on teada, siis on võimalik saadud diferentsiaalvõrrandite süsteem erinevate numbriliste integreerimisalgoritmide abil lahendada, saades süsteemi dünaamilise trajektoori, ehk $\mathbf{r}(t)$.

2.2 Molekulaardünaamika potentsiaalid

Kogu süsteemi kirjeldamiseks vajalik füüsikaline sisu paikneb potentsiaalifunktsioonis $\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$, mille võimalikult täpne kirjeldamine on empiiriliste atomistlike simulatsioonimeetodite, sh molekulaardünaamika kasutamise eelduseks. potentsiaalifunktsioonis esinevad empiirilised parameetrid saadakse tavaliselt kas eksperimendist või täpsematest, kvantmehaanilistest arvutusmeetoditest, põhiliselt tihedusfunktsionaali teooriast. Formaalselt võime osakeste süsteemi potentsiaalse energia jagada süsteemi siseseks -ja väliseks osaks:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \mathcal{V}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) + \mathcal{V}_v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \quad (2.5)$$

Kuigi iga aatomi potentsiaalse energia arvutamine välises väljas võib olla raskendatud (näiteks juhul, kui väline elektriväli polariseerib aatomeid nii, et need omakorda mõjutavad oma lähiümbrust), on võimalik selle panus arvutada muudest kaalutlustest lähtuvalt. Kuni peatüki lõpuni keskendumegi ainult süsteemi sisesele potentsiaalsele energiale $\mathcal{V}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$, ning vajaduse korral võtame välise potentsiaalse energia mõju eraldi arvesse.

Üldiselt sõltub süsteemi sisene potentsiaalifunktsioon \mathcal{V}_s kõigi N aatomi koordinaatidest \mathbf{r} . Millised on selle funktsiooni võimalikud matemaatilised kujud? Esiteks, et tegemist oleks konservatiivse potentsiaaliväljaga, ei tohi see funktsioon sõltuda ei koordinaatide ajalistest tuletistest ega ka ilmutatud kujul ajast. Veel on võimalik näidata [24], et see funktsioon tohib sõltuda ainult aatomite vahelistest kaugustest $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{ij}$. Nendest piirangutest hoolimata on praktiliselt võimatu isegi väga täpse parametriseerimise korral koostada universaalset funktsionaalset kuju, mis oleks raskendatav kõikvõimalike molekulaarsete ning kristalsete süsteemide modelleerimiseks.

2.2.1 Klasterpotentsiaalid

Üks võimalus süsteemi potentsiaalset energiat \mathcal{V} üldistatult kirja panna on järgmine rittaarendus: [24]:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \phi_0 + \sum_{\alpha}^N \phi_1(\mathbf{r}_{\alpha}) + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}}^N \phi_2(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma}}^N \phi_3(\mathbf{r}_{\alpha\beta}, \mathbf{r}_{\alpha\gamma}, \mathbf{r}_{\beta\gamma}) + \dots \quad (2.6)$$

Siin liige ϕ_0 on mitteoluline referentsväärtus mille võib sageli nulliks võtta, ning liige $\sum_{\alpha}^N \phi_1(\mathbf{r}_{\alpha})$ on aatomi koordinaadist sõltuv potentsiaalne energia välises väljas. Niisiis süsteemisisene potentsiaalne energia avaldub:

$$\mathcal{V}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}}^N \phi_2(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma \\ \alpha \neq \beta \neq \gamma}}^N \phi_3(\mathbf{r}_{\alpha\beta}, \mathbf{r}_{\alpha\gamma}, \mathbf{r}_{\beta\gamma}) + \dots \quad (2.7)$$

Füüsikaline intuitsioon nende liikmete taga on järgmine: liige ϕ_2 võtab arvesse kõigi aatomite paaride interaktsiooni energiat. Liige ϕ_3 võtab arvesse kõigi kolmest aatomist koosnevate aatomklastrite lisaenergiat, mis ei avaldu paaris-liikmete kaudu. Üldjuhul liige ϕ_n võtab arvesse n -st aatomist koosneva klatri energiat, mis ei võta arvesse $n - 1$ liikmete panust. Teoreetiliselt jätkub see rida kuni indeksini ϕ_N , kus N on aatomite arv, praktilistes kasutustes võetakse sageli sellest reast paar esimest liiget.

2.2.2 Kahe keha potentsiaalid

Kui võtta eelmises lõigus saadud avaldisest ainult esimene liige, saame nõ paaris-potentsiaali, st mudeli, kus võetakse arvesse ainult osakeste paaride potentsiaalset

energiat:

$$\mathcal{V}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}}^N \phi_2(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) \quad (2.8)$$

Juhul kui interaktsioon toimubki punktmasside või punktlaengute vahel ainult gravitatsiooniliselt või kuloniliselt potentsiaalis $U = \frac{K}{r_{ab}}$, siis muutub eelpool antud lähendus täpseks. Üldjuhul materjalide modelleerimisel see siiski nii ei ole ning on vaja täpsemaid mudeleid, samas paaris-potentsiaalid on sageli oluline algpunkt. Üks laialdasemalt kasutatud paaris-potentsiaal on Lennard-Jones'i potentsiaal [27]:

$$\mathcal{V}_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Kus parameetrid ϵ ja r_m on vastavalt potentsiaaliaugu sügavus ja aatomite tasakaaluline kaugus, mis leitakse konkreetse aine jaoks kas eksperimentaalsetest andmetest või kvantkeemilistest arvutustest. $\frac{1}{r^6}$ -ga võrdelist tõmbejõudu võib teoreetiliselt seostada Van der Waalsi jõududega, $\frac{1}{r^{12}}$ - ga võrdeline liige on lühema ulatusega tõukejõud, mille astmenäitaja võetakse arvutusliku mugavuse huvides 12-ks. Tuleb märkida, et enamike ainete jaoks on LJ -potentsiaal küllaltki ebatäpne mudel, häid tulemusi annab see ainult väärisgaaside kristallides väga madalatel temperatuuridel, kus põhiliseks tõmbejõuks ongi Van der Waalsi jõud.

2.2.3 EAM-potentsiaal

Üheks levinud mudeliks aatomite efektiivsest keskkonnast tingitud energeetilise panuse arvutamiseks on nn *EAM*-potentsiaalid (*Embedded Atom Method*) [28] [29] [30]. Nende potentsiaalide funktsionaalse kuju võib tuletada erinevatest füüsikalistest kaalutlustest, kuid lõppvorm on sama:

$$\mathcal{V}_s = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha \neq \beta}}^N \phi(\mathbf{r}_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha}^N U_{\alpha}(\rho_{\alpha}) \quad (2.10)$$

Kus esimene liige on tavapärase paaris-potentsiaali osa, ning teises liikmes funktsioon U_{α} võtab arvesse energiapanust, mis seostub aatomi α asetsemisega punkti, mille keskkond on defineeritud funktsiooniga ρ_{α} . Funktsioon ρ_{α} on ise funktsioon aatomite omavahelistest kaugustest:

$$\rho_{\alpha} = \sum_{\substack{\beta \\ \alpha \neq \beta}} g_{\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (2.11)$$

Kus funktsioon g_{β} on omakorda funktsioon aatomite vahelistest kaugustest $r_{\alpha\beta}$. Seetõttu nimetatakse sarnaseid mudeleid ka paar- funktsionaalideks (*pair functional*). Mõtteliselt võime jagada sellise süsteemi koguenergia aatomite vahel ära:

$$\mathcal{V}_{\alpha} = U_{\alpha}(\rho_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\beta \\ \alpha \neq \beta}} \phi(r_{\alpha\beta}) \quad (2.12)$$

Kuid kuna selline süsteemi potentsiaalse energia rittaarendus ei ole ühene, peab ettevaatlik olema avaldise 2.12 tõlgendamisel üksiku aatomi potentsiaalse energiana.

Sõltuvalt teoreetilistest kaalutlustest millest see potentsiaal on tuletatud, võib anda funktsioonidele U_α , ρ_α ja g_β erineva füüsikalise sisu. Üks intuiitsemaid on arusaam, et U_α on energia mis on seotud aatomi α asetamisega punkti homogeenses elektrongaasis lokaalse elektrontihedusega ρ_α . On loomulik eeldada, et see elektrontihedus sõltub naabruses paiknevate aatomite kaugustest ning siinkohal võetaksegi see lihtsalt lineaarseks superpositsiooniks naabruses paiknevate aatomite elektrontihedustest funktsiooni g_β abil. Siinkohal peab tähele panema, et funktsioon g_β on funktsioon ainult kaugusest aatomite vahel, ehk kujutab endast sfääriliselt keskmistatud elektrontihedusest aatomi β ümber. Selline lähendus kehtib hästi puhul, kus välise elektronikihi elektronid paiknevad kas s - orbitaalil või omavad täidetud d -orbitaale. Sellele kriteeriumile vastavad paljud metallid, näiteks käesolevas töös simuleeritakse vaske, mille elektronstruktuur on $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, kus mõlemad tingimused on täidetud. Käesolevas töös kasutatakse *Mishin et. al* pool välja töötatud [31] EAM-potentsiaali vase jaoks.

2.3 Potentsiaali äralõikepiir

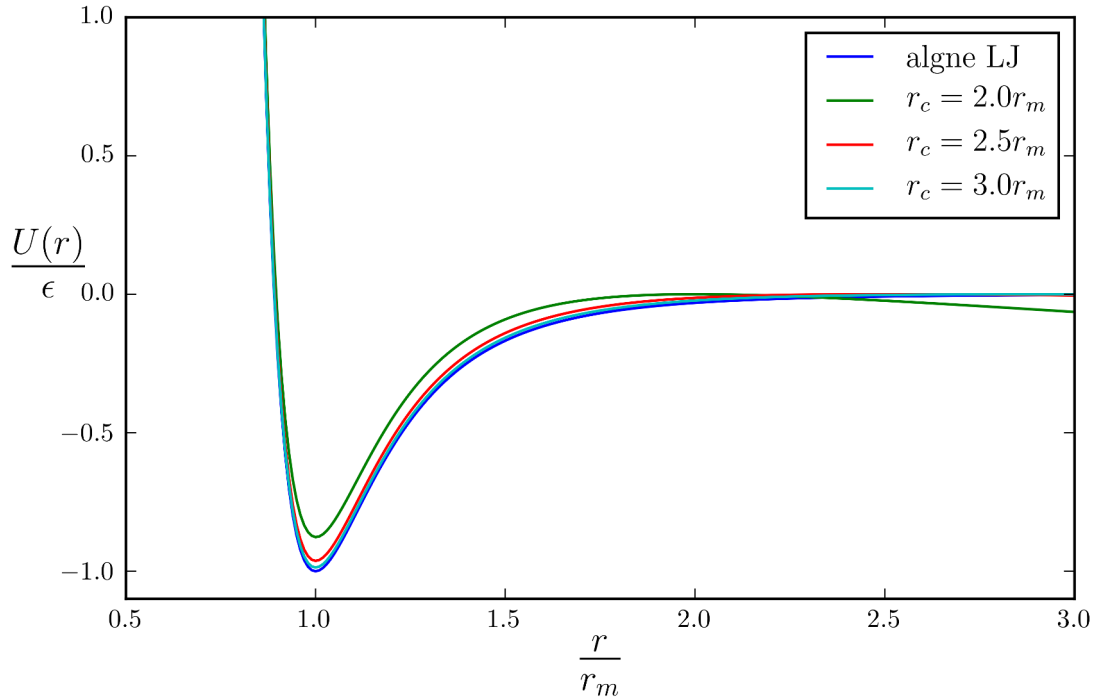
Üldjuhul skaleerub molekulaardünaamika simulatsioonide arvutuslik kompleksus kui $O(n^2)$, kus n on aatomite arv ja seda isegi kõige lihtsamate, paaris-potentsiaalide puhul. On küllalt lihtne näha, miks see nii on - iga aatomi jaoks on vaja arvestada interaktsioone kõigi teiste aatomitega. Enamik molekulaardünaamika potentsiaale on lühikese ulatusega, mõjutades efektiivselt ainult 1-2 lähimat naabrit. Seetõttu on võimalik kasutusele võtta nn potentsiaali äralõike väärtus (*cut-off value*), mis on lihtne viis arvutusaega oluliselt vähendada [27]:

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} \mathcal{V}(r), & r < r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (2.13)$$

Kus r_c on parameeter, mis on vaja valida nii, et dünaamika oleks võimalikult vähe häiritud. Niimoodi toimides on aga probleemiks, et aatomite vahelise kauguse r_c puhul on nii potentsiaalne energia kui aatomitele mõjuv jõud mittepidev, mis tekitab probleeme nii energia jäävusega kui ka muudab aatomite trajektoore. Üks võimalus seda vältida on muuta esialgset potentsiaali näiteks nii [27]:

$$\mathcal{V}_1(r) = \mathcal{V}(r) - \mathcal{V}(r_c) - \mathcal{V}'(r_c)(r - r_c) \quad (2.14)$$

mis garanteerib, et nii potentsiaali kui ka selle tuletise ehk jõu väärtus läheb kauguse lähenedes väärtusele r_c sujuvalt nulli. Niimoodi toimides tuleb võtta äralõike piiri piisavalt suur, kuna me muudame tervet potentsiaali kuju. Joonisel 2.1 on ära toodud valemi 2.14 Järgi muudetud Lennard-Jones'i potentsiaali väärtus erinevatel äralõikepiiri väärtustel. On näha, et suuremad äralõikepiirid muudavad algset potentsiaali vähem, praktilistes arvutustes kasutatakse sageli väärtust $r_c = 2.5r_m$ [27].



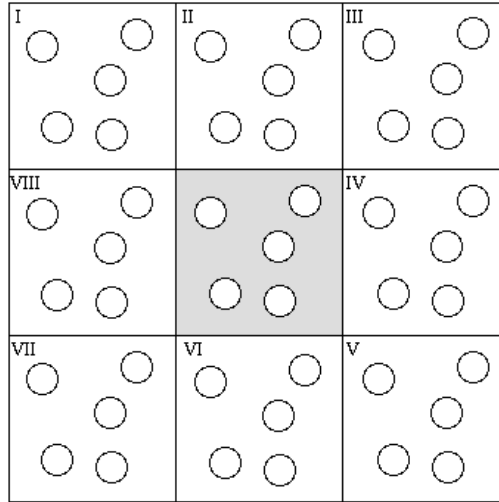
Joonis 2.1: muudetud Lennard-Jones'i potentsiaal sõltuvalt äralõikepiiri väärtusest

2.4 Perioodilised ääretingimused

Materjalisimulatsioonides soovime sageli arvutada lõpmatu perioodilise kristalli tasakaalulisi omadusi. Ometi saab simuleerida ainult piiratud hulka aatomeid, suurimates tänapäeval läbiviidavates simulatsioonides aatomite arv on ligikaudu 10^7 . Selle probleemi lahendamiseks kasutatakse sageli molekulaardünaamika simulatsioonides perioodilisi ääretingimusi - simulatsioonikast koos seal paiknevate aatomitega võetakse ühikrakuks, mida korratakse perioodiliselt igas suunas, nii et simulatsioonikasti äärel paiknev aatom interakteerub vastasääre lähedal oleva aatomi kujutisega. Sedaviisi toimides on võimalik simuleerida makroskoopilist, perioodilist süsteemi ja vältida ebasoovitavaid pinnaefekte. Vajadusel saab ka simuleerida kahes suunas perioodilisi struktuure - pindasid ja nanokilesid ning ühes suunas perioodilisi struktuure - nanovardaid. Hoolimata oma eelistest, võib perioodiliste ääretingimuste kasutamine tekitada arvutuslike artefakte, näiteks simuleerides suure ulatusega materjalidefekt, mis võib interakteeruda iseenese perioodilise kujutisega. Seepärast on sageli vajalik kontrollida, kas simulatsioonikasti mõõtmete suurendamisega tulemused jäävad samaks.

2.5 Numbrilised integreerimismeetodid molekulaardünaamikas

Arvutusmeetodeid harilike diferentsiaalvõrrandite lahendamiseks on loodud väga erinevaid, erinedes nii arvutusliku kompleksuse, täpsuse kui ka muude sisemiste



Joonis 2.2: Perioodilised ääritingimused [32]. Kujutatud on simulatsioonikasti ja selle 8 perioodilist kujutist.

omaduste poolest. Lihtsaimaks meetodiks võib ilmselt pidada 1. järku Euleri meetodit, keerulisematel puhkudel kasutatakse erinevat järku Runge-Kutta meetodeid [24]. Samas, molekulaardünaamikas kasutamiseks peab meetod omama hulka füüsikalistest kaalutlustest lähtuvaid omadusi ning ka olema arvutuslikult efektiivne. Eelkõige peab meetod võimalikult täpselt järgima valemi 2.4 ehk Newtoni 2. seaduse omadusi:

- Algoritm peab säilitama võimalikult täpselt süsteemi koguenergiat, sest valemist 2.4 tuleneb otseselt süsteemi mehaanilise energia jäävus. See nõue ei ole kuidagi triviaalne, näiteks Euleri meetodid kasutades esineks juba suhteliselt lühikese simulatsiooni jooksul oluline energiatriiv [24].
- Algoritm peab olema ajas pööratav, see tähendab, et alustades mingist lõppolekust ja liikudes ajas tagasi, peab süsteem täpselt järgima algset, edaspidi trajektoori.
- Algoritm peab olema sümplektiline, see tähendab, et peab järgima Liouville'i võrrandit faasiruumi ruumala kohta.

On olemas mitmeid neid tingimusi täitvaid algoritme, siinkohal keskendume käesolevas töös põhilist rakendust leidvale, ehk *Verlet*-i algoritmile. Arendame kohavektori kuni 2. liikmeni Taylori ritta ning asendame pideva aja funktsiooni diskreetsega $\mathbf{r}(t) \rightarrow \mathbf{r}_t$:

$$\mathbf{r}_{t+\Delta t} \approx \mathbf{r}_t + \mathbf{v}_t \Delta t + \mathbf{a}_t \frac{\Delta t}{2} \quad (2.15)$$

Selles võrrandis esineva kiirenduse saame otseselt kätte defineeritud potentsiaalst:

$$\mathbf{a}_t = \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}_t)}{m} = \frac{-\nabla \mathcal{V}}{m} \quad (2.16)$$

Samuti kirjutame lineaarse lähenduse kiiruse jaoks:

$$\mathbf{v}_{t+\Delta t} \approx \mathbf{v}_t + \mathbf{a}_t \Delta t \quad (2.17)$$

Sarnaselt saame kirjutada lineaarse lähenduse kiiruse jaoks ajas tagurpidi liikudes:

$$\mathbf{v}_t \approx \mathbf{v}_{t+\Delta t} - \mathbf{a}_{t+\Delta t} \Delta t \quad (2.18)$$

Tõstes liikmeid ümber ja võttes võrranditest 2.17 ja 2.18 aritmeetilise keskmise, saame ajas sümmeetrilise lähenduse $\mathbf{v}_{t+\Delta t}$ jaoks:

$$\mathbf{v}_{t+\Delta t} = \mathbf{v}_t + \frac{\mathbf{a}_t + \mathbf{a}_{t+\Delta t}}{2} \Delta t \quad (2.19)$$

Niimoodi keskmistades kindlustame, et algoritm on ajas pööratav.

Paneme tähele, et selles avaldises esinevad nii kiirendus ajahetkel t kui $t + \Delta t$, mis tähendab, et enne kiiruste uuendamist on vaja arvutada kiirendus uuel ajasammul, mille jaoks on vaja arvutada jõud uuel ajasammul ja selle jaoks omakorda kohavektorid uuel ajasammul.

On võimalik näidata [33], et selliselt defineeritud algoritm säilitab nn vari-hamiltoniaani (*shadow hamiltonian*) mis on "eksponentsiaalselt lähedane" süsteemi tõelisele Hamiltoniaanile:

$$\tilde{H} = H + O(\Delta t^p) \quad (2.20)$$

Kus Δt on kasutaja poolt valitud ajasamm. Nagu näha võrrandist 2.20, on ajasammu piisavalt väike valik otseselt seotud energia jäävuse tingimuse täitmisega simulatsioonis.

2.6 Termostaadid

Osas 2.5 kirjeldatud Verlet'i algoritm sobib eelkõige integreerimaks liikumisvõrrandeid süsteemis, kus koguenergia, osakeste arv ja süsteemi ruumala on jääv, see tähendab süsteemis, mis järgib mikrokanoonilist ansamblit. Ometi saab reaalseid süsteeme väga harva käsitleda täiesti isoleeritutena, oluliselt levinum on tingimus, et temperatuur on konstantne. Selle tingimuse simuleerimiseks kasutatakse molekulaardünaamika spetsiifilisi termostaatalgoritme, mis hoiavad süsteemi temperatuuri konstantsena.

Süsteemi temperatuuri on võimalik avaldada nii [24]:

$$T = \frac{2}{3Nk} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m |\mathbf{v}_i|^2 \right\rangle \quad (2.21)$$

Kus N on osakeste arv, \mathbf{v}_i on osakese i kiirus süsteemi masskeskme taustsüsteemis ning nurksulud tähistavad keskmistamist üle aja. Siinkohal oleme kasutanud ergoodilist hüpoteesi ja eeldanud, et saame asendada keskmistamise üle faasiruumi keskmistamisega üle aja.

Temperatuur on statistiline suurus, ja üldjuhul temperatuuri arvutamiseks ongi vaja keskmistada. Sellegipoolest on mõnikord kasulik defineerida hetkeline temperatuur:

$$T_h = \frac{2}{3Nk} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} |\mathbf{v}_i|^2 \right) \quad (2.22)$$

Selliselt defineeritud temperatuur fluktuereib süsteemi tõelise temperatuuri ümber.

2.6.1 Langevin'i termostaat

Langevin'i termostaati nimetatakse ka stohhastiliseks termostaadiks, temas esineva stohhastilise liikme järgi. Seetõttu kasutataksegi seda sageli olukordades, kus soovitakse vältida simulatsiooni deterministlikust. Teistel juhtudel on selline stohhastilisus jällegi puuduseks - saadavad liikumisvõrrandid ei ole ajas pööratavad. [24]

Langevini termostaadi mudelis eeldatakse, et igale aatomile mõjub peale tavapäraste aatomite vaheliste jõudude veel

- iga aatomi kiirusega võrdeline ja vastassuunaline jõud
- väike, ajast sõltuv suvalises suunas mõjuv jõud.

Selline mudel on võimeline kirjeldama molekulaarses simulatsioonis solventi, millega toimub soojusvahetus, või kristallide puhul soojusvahetust elektroonselt alamsüsteemist koosneva soojusreservuaariga [34].

Nende muudatustega võime NIIs kirja panna nii:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i - \gamma_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{G}_i(t) \quad (2.23)$$

Kus \mathbf{f}_i on tavapärane kasutatavast potentsiaalifunktsioonist tuletatud jõud, γ on sumbetegur, mis on simulatsiooni sisendparameetriks ning $\mathbf{G}(t)$ on ajast sõltuv stohhastiline jõud. On võimalik näidata [24], et selliselt defineeritud liikumisvõrrandeid järgivad aatomid moodustavad kanoonilise ansambli, kui on täidetud järgnevad tingimused:

- $\mathbf{G}_i(t)$ iga komponendi ajaline keskvärtus on 0
- $\mathbf{G}_i(t)$ iga komponent on võetud Gaussi jaotusest dispersiooniga $\frac{2\gamma m_i kT}{\Delta t}$

Saab näidata, et Langevini termostaat säilitab kanoonilise jaotuse suvalise γ väärtuse puhul. Praktiliset küljest aga ei võimalda liiga väike γ adekvaatset kontrolli temperatuuri üle, samas selle liiga suur väärtus muudab oluliselt liikumisvõrrandeid ja seega hakkab segama dünaamikat.

2.6.2 Nose-Hooveri termostaat

Teine molekulaardünaamikas sagedasti kasutatud termostaat on Nose-Hooveri termostaati, töötatud välja Nose poolt [35] ja täiendatud Hooveri poolt [36]. Seal täiendatakse N aatomist koosneva süsteemi Hamiltoniaani fiktiivse osakesega, millele omistatakse fiktiivne mass M , fiktiivne ühemõõtmeline impulss P ja koordinaat Q . Kogu süsteemi hamiltoniaan pannakse siis kirja nii:

$$H_{NH} = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{r}) + \frac{P^2}{2M} + 3NkT \ln Q \quad (2.24)$$

Nose tõestas [36], et niiviisi defineeritud laiendatud hamiltoniaaniga süsteem järgib mikrokanoonilist jaotust koordinaatides $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, Q, P)$ ning kanoonilist jaotust koordinaatides $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$.

Võrrandist 2.24 on võimalik tuletada liikumisvõrrandid aatomite jaoks:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i - \gamma m_i \dot{\mathbf{r}}_i \quad (2.25)$$

Siin \mathbf{f}_i on tavapärase, potentsiaalifunktsioonist saadav aatomite vaheline jõud $\mathbf{f}_i = -\nabla \mathcal{V}(\mathbf{r})$ ning gamma on "sumbetegur", mille ajaline evolutsioon on kirjeldatav valemiga:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{M} \left(\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{m_i} - 3NkT \right) \quad (2.26)$$

Kirjutades selle võrrandi ümber kasutades hetkelise temperatuuri mõistet, saame:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\widetilde{M}} (T_h - T) \quad (2.27)$$

Kus $\widetilde{M} = \frac{3k}{N} M$.

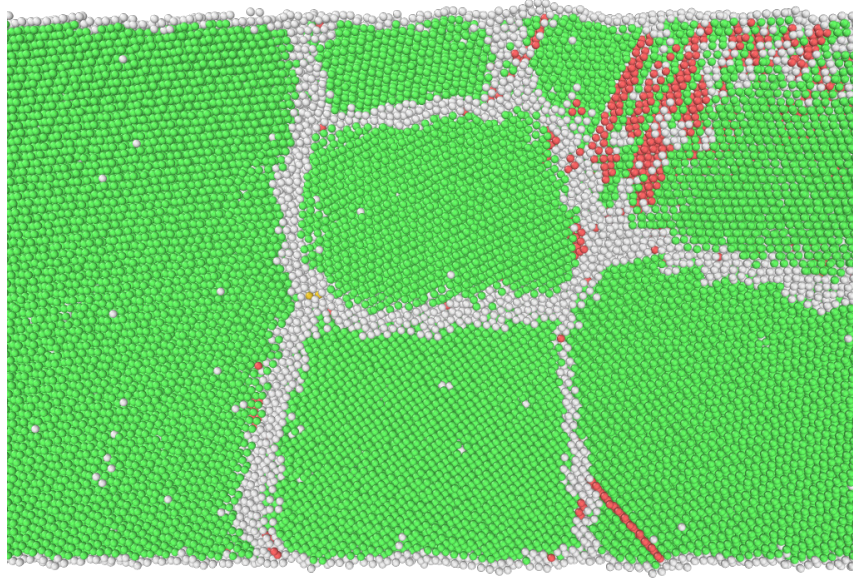
Näeme, et sõltuvalt süsteemi temperatuurist võib γ olla nii negatiivne kui positiivne.

2.7 Molekulaardünaamika simulatsioonide analüüsimetodid

Molekulaardünaamika simulatsioonide väljund on formaalselt iga aatomi koordinaat, kiirus ning sellele mõjuv jõud simulatsiooni igal ajasammul, mille põhjal on võimalik visualiseerida süsteemi ajalist trajektoori. Üldjuhul soovime süsteemi lisaks visualiseerimisele ka süsteemi kvantitatiivselt iseloomustada. Selle jaoks on vaja neid andmeid töödelda, et saada kätte huvipakkuvad tervet süsteemi keskmisena või üksikut aatomit aja jooksul kirjeldavad parameetrid. Molekulaardünaamika kui meetodi arenguga on oluliselt edasi arenenud ka analüüsimetodid, mis on võimelised kirjeldama näiteks süsteemi kristallstruktuuri [37], süsteemi sisepingeid [38], atomaarseid deformatsioone [39], dislokatsioone [40] ning palju muud. Järgnevas kirjeldataksegi käesolevas töös kasutuses olevaid analüüsimetodeid.

2.7.1 Lähima Naabri Analüüs (LNA)

Et kirjeldada atomaarse süsteemi kristallstruktuuri, on tänapäeval laialt kasutusel molekulaardünaamika simulatsioonides meetod nimega Lähima Naabri Analüüs



Joonis 2.3: Näide aatomite jaotamisest kristallvõre tüübi järgi LNA meetodil. Roheline - tkk aatomid, punane - hcp ehk pakkedefekti moodustavad aatomid, hall - kristallitide piirpinnad ja vabad pinnad.

(LNA) ning selle modifikatsioonid. See meetod seisneb järgnevas: igale aatomile määratakse kõigepealt tema lähimad naabrid ehk aatomid, millega keskne aatom on seotud. See tehakse nii, et naabriteks loetakse kõik aatomid, mis on kesksele aatomile lähemal kui teatud äralõikepiir r_c . Selle väärtus võetakse tavaliselt tkk kristallide puhul esimese ja teise naaberkihi poole peale [37], ehk

$$r_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \right) a \quad (2.28)$$

Kus a on kristalli võrekonstant. Nüüd arvutatakse kõigi keskse aatomi N naaberaatomi jaoks 3 karakteristliku numbrit:

- n_1 - keskse aatomi ja tema naaberaatomi ühiste naabrite arv
- n_2 - nende ühiste naabrite vahel olevate sidemete arv
- n_3 - sidemete arv pikimas ketis, mis on võimalik nendest ühistest naabritest moodustada.

Niiviisi saadakse N kolmikut (n_1, n_2, n_3) , mida võrreldakse referentssignatuuridega, ning määratakse keskse aatomi võretüüp - kas tkk, hcp, rkk, tetragonaalne võre või määramata. Seda protsessi korratakse kõigi aatomite jaoks. Tasub märkida, et käesolevas töös olulised defektid, ehk materjali pinnad ning kristallitide piirpinnad registreeritakse mõlemad "määramata" tüübiga aatomiteks.

Käesolevas töös leiab see meetod laia kasutust. Näide LNA meetodil aatomite jaotamisest võretüüpide järgi on ära toodud joonisel 2.3.

Üheks selle meetodi puuduseks on, et kõrgematel temperatuuridel võib esineda olulisel määral termilist müra, mis raskendab kristallstruktuuri visualiseerimist. Selle

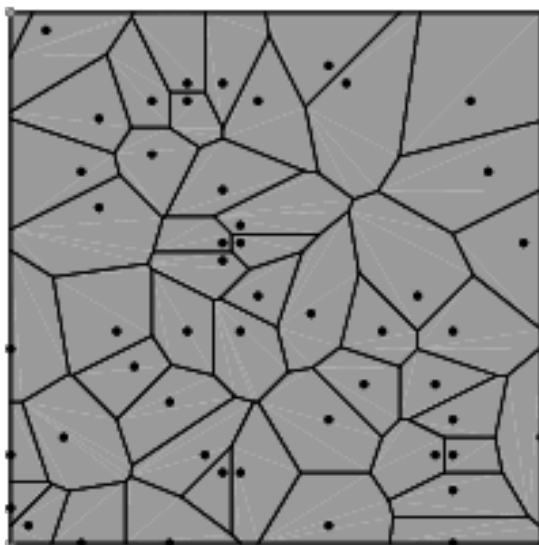
vältimiseks kasutatakse käesolevas töös ka LNA meetodi modifikatsiooni nimega *Polyhedral Template Matching*. On näidatud [41], et see meetod suudab kõrgematel temperatuuridel ning suurte plastsete deformatsioonide korral oluliselt robustsemalt võrestruktuure tuvastada.

2.7.2 Koordinatsioonianalüüs

Koordinatsioonianalüüs on meetod, kus loetakse kokku iga aatomi naabrite arv, mingi raadiusega r_c aatomit ümbritsevas sfääris. Käesolevas töös leiab see meetod põhiliselt kasutust pinna-aatomite tuvastamisel osas 2.8.1 kirjeldatud viisil. Koordinatsioonianalüüsiga tihedalt seotud mõiste on radiaalne tihedusfunktsioon, mis näitab aatomite vaheliste kauguste jaotust süsteemis. Radiaalse jaotusfunktsiooni maksimumi asukoht näitab naaberaatomite keskmist kaugust üksteisest, mis tkk kristalli puhul avaldub kui $\frac{\sqrt{2}}{2}a$, kus a on võrekonstant, vase puhul $a = 3,60 \text{ \AA}$. Peale võrekonstandi on radiaalsest jaotusfunktsioonist võimalik arvutada ka erinevaid teisi süsteemiparameetreid, näiteks struktuurifaktoreid [34] ja muud.

2.7.3 Voronoi tessellatsioon

Voronoi tessellatsioon on meetod teatud ruumiosa seal paikneva punktihulga ehk võresõlmede vahel ära jagamiseks. Seda tehakse nii, et iga sõlme jaoks määratakse punktid, mis asuvad sellele sõlmele lähemal, kui mistahes teisele sõlmele. Niimoodi moodustub sõlme ümber Voronoi rakk, ehk sellele sõlmele "kuuluv" ruumiosa. Molekulaardünaamikas kasutatakse sageli Voronoi tessellatsiooni aatomi ruumala hindamiseks, mis on vajalik näiteks atomaarse mehaanilise pinge arvutamiseks [24]. Käesolevas töös kasutatakse seda polükristalse vase mudeli loomiseks. Voronoi tessellatsiooni 2D näidis on toodud joonisel 2.4.



Joonis 2.4: Voronoi tessellatsioon
[42]

2.7.4 Simulatsioonitulemuste visualiseerimine

Et võrrelda molekulaardünaamika simulatsioonide tulemusi eksperimendi või muude arvutusmeetoditega, ning et nende põhjal teha füüsikalisi järeldusi, on tingimata vajalik simulatsioonitulemuste kvantitatiivne analüüs. Sellegipoolest on tänapäeva molekulaardünaamika simulatsioonide analüüsimise ja numbriliste tulemuste tõlgendamise juures asendamatuks abiliseks simulatsiooni dünaamilise trajektoori visualiseerimine arvutigraafika vahenditega. See kasutab inimese loomulikku nägemisse sisseehitatud mustrituvastusvõimet, mis sageli võimaldab lihtsasti visuaalselt eraldada süsteemi ajalise arengu mehhanisme ning trende, mis arvarakteristikutes ei pruugi selgelt avalduda. Samuti võimaldab see sageli simulatsioonide ülesseadmisel kiiresti analüüsida simulatsiooni sisendparameetreid, ning eksimuse korral neid koheselt muuta, hoides kokku töö- ja arvutusaega.

Süsteemi mudeli visualiseerimise juures on oluline, et süsteemist oleks kiiresti võimalik luua täpne kolmemõõtmeline kujutis, et oleks võimalik visualiseerida ainult osa süsteemist ning et oleks võimalik aatomeid kirjeldavaid parameetreid visualiseerida, tavapäraselt võimalik kontrastsel värvusskaalal. See on ala, mis on viimase 10 aasta jooksul väga oluliselt edasi arenenud

2.8 Elektrivälja mõju

On teada, et elektrostaatilisest väljas mõjub elektrijuhile pinnale elektrostaatiline rõhk: [43]:

$$p_{el} = -\frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \quad (2.29)$$

Kus ε_0 on vaakumi dielektriline läbitavus, ja E on elektrivälja tugevus vahetatult pinna kohal. Seda rõhku nimetatakse mõnedes allikates ka Maxwelli rõhku. Kui pind on tasane, on summaarne pinnale mõjuv jõud pinnanormaali suunaline ning selle moodul on $p_{el}l_xl_y = p_{el}S$, kus l_x ja l_y on simulatsioonikasti mõõtmed x - ja y suunas, eeldades et pinnanormaal on z telje sihis. Kuna on teada, et elektrivälja ulatub juhi sisse 1-2 aatomkihti [6], siis üksikule pinna-aatomile mõjuva jõu saame, kui jagame selle summaarse jõu pinnaaatomite arvuga [14]

$$\mathbf{f}_{el} = \frac{\varepsilon_0 E^2}{2} \frac{S}{N} \hat{\mathbf{z}} \quad (2.30)$$

Sellisel lähenemisel on mõningad piirangud. Esiteks eeldab see, et elektrivälja mõjutab kõiki pinnaatomeid sama tugeva jõuga. On teada [6], et atomaarselt teravatel servadel ja äärtel paiknevatele aatomite mõjub elektrivälja poolt oluliselt suurem jõud ja justnimelt sarnastelt kohtadelt hakkab pihta aatomite aurustumine elektriväljas.

Teiseks, selline lähenemine ei ole võimeline täpselt arvutama deformeerunud geometriaga pinnale mõjuvaid jõudusid ja seda kolmel põhjusel: esiteks ei ole sellisel viisil määratud jõud tugevalt deformeerunud pinna puhul risti pinnaga, teiseks ei võta see arvesse deformeerunud pinna tõttu tekkinud väljavõimendust. Kolmandaks on

sellise skeemi puhul võimalik tuvastada pinna-aatomitena teineteise kohal paiknevaid aatomeid, mistõttu on lokaalne elektrivälja poolt põhjustatud jõud pisut suurem.

2.8.1 Pinna-aatomite tuvastamine

Et elektrostaatiline väli mõjub ainult materjali pinnale, on vaja simulatsiooni käigus tuvastada, mis aatomid moodustavad pinna. Tasase pinna ja madalate temperatuuride puhul ei ole see probleem - on võimalik eraldada pinnalt mõne Å paksune piirkond, milles paiknevad aatomid moodustavadki pinna, millele jõudu rakendada. Ebatasaste pindade puhul kõrgematel temperatuuridel on selline lähenemine raskendatud, samuti võivad soojusliikumise tulemusena aatomid ümber paikneda nii, et varem pinnal viibinud aatom liigub materjali sisse ja vastupidi.

Dünaamiliselt pinnaaatomite leidmiseks kasutatakse käesolevas töös koordinaatsiooni-analüüsi. See tähendab, et loetakse kokku iga aatomi ümber sfääris raadiusega r_c paiknevate aatomite arv ja võrreldakse referentsväärtusega. Idee sellise lähenemise taga pinna-aatomite leidmiseks on lihtne - pinnal paiknevatel aatomitel on keskeltläbi poole vähem naabreid, kui materjalisisestel paiknevatel aatomitel. Et pinna-aatomeid õigesti tuvastada ka deformeerunud konfiguratsioonide puhul, tuleks koordinaatsioonisfäär iga aatomi ümber võtta võimalikult suur - käesolevas töös on kasutatud väärtust $r_c = 5 \text{ \AA}$, mis on väga lähedane kasutatava potentsiaali ärälõikepiiri väärtusele. Sellisel pinna-aatomite tuvastamismeetodil on vabaks parameetrik vastava r_c puhul kriitiline naabrite hulk, alla mille loetakse aatom pinnale kuuluvaks. Käesolevas töös on valitud selleks piiriks 5 \AA raadiusega sfääri puhul väärtus $n = 37$. Parameetri tundlikkuse määramiseks viidi läbi katsesimulatsioonid osas 3.3.1 kirjeldatud viisil sellele n -i väärtusele lähedal olevate väärtustega ning täheldati, et nende simulatsioonide raames huvipakkuvad tulemused muutusid vähe, $\approx 5\%$, mis on samas lähedane simulatsioonide statistilisest hajuvusest tulenevatele määramatustele.

2.8.2 Pinnadeformatsioonide karakteriseerimine

Et uurida elektrivälja mõju pinnadeformatsioonide tekkimisel, on vaja tekkinud deformatsioone kvantifitseerida. Selleks peab arvestama simulatsioonist saadaolevaid andmeid, ehk pinna-aatomite koordinaadid. Üks viis, kuidas karakteriseerida suuri pinnadeformatsiooni, on pinna-aatomite maksimaalse koordinaadi ja keskmise koordinaadi erinevus:

$$\delta_z = z_{max} - \langle z \rangle \quad (2.31)$$

Seda suurust kasutatakse käesolevas töös laialdaselt, et kirjeldada, millal deformatsioon on saavutanud piisavalt suure väärtuse. Kuna atomaarsetes andmetes esineb küllalt tugev termineline müra, on seda parameetrit sageli vaja keskmistada teatud aknalaiusega Δt .

Teine viis, kuidas väljendada süsteemi makroskoopilist deformatsiooni, on süsteemi suhteline pikenemine mingis suunas. Seda suurust saame atomaarsetest andmetest arvutada kui pinna-aatomite koordinaatide keskvaertuse suhtelist muutust:

$$\varepsilon = \frac{\langle z \rangle - \langle z_0 \rangle}{\langle z_0 \rangle} \quad (2.32)$$

2.9 Kasutatud tarkvara

Suurem osa käesolevast tööst on läbi viidud kasutades molekulaardünaamika tarkvara **LAMMPS** (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [44]. Selle eelteks on eelkõige väga efektiivsed ja hästi paralleelarvutuseks sobivad põhiritiimid, ning tema väga modulaarne ülesehitus - umbes 80% LAMMPSi koodist on kirjutatud tema kasutajate poolt. Võib öelda, et viimase 5 aasta jooksul on LAMMPS saanud *de facto* standardiks molekulaardünaamikaks kasutava tarkvara hulgas.

Tulemuste visualiseerimiseks on kasutatud tarkvara nimega **OVITO** [45], mis võimaldab nii simulatsioonidest saadud andmete töötlemist ja visualiseerimist, kui ka täiendavaid analüüse. Nanokristalse vase atomistlike mudelite loomiseks kasutati tarkvara nimega **Atomsk** [46]. Lisaks eelpool nimetatutele kasutati töös graafikute joonistamiseks ja andmeanalüüsiks pythonit ja selle erinevaid pakette.

Peatükk 3

Simulatsioonid

3.1 Polükristalli mudeli loomine

Et luua võimalikult realistlikut polükristalli mudelit, on vaja, et see koosneks võimalikult juhusliku suuruse, orientatsiooni ja ruumilise paigutusega kristalliitidest. Üks sagedamini selletarbeks kasutatud meetodeid on Voronoi tessellatsioon [47] [20] [18] ning see on ka meetod, mida on kasutatud käesolevas töös. Et süsteemis esineksid võimalikult erinevate orientatsioonide ja suurusega kristalliitide on vaja, et kristalliite oleks süsteemis mõistlikult palju. Samuti ei tohi süsteem ise oli liiga väike, kuna sel juhul oleks kristalliitide piirpindadel paiknevate aatomite osakaal ebamõistlikult suur. Samuti ei ole tingimata huvipakkuvad ühe konkreetse süsteemi mehaanilised karakteristikud, vaid pigem statistilised suurused, mis on saadud paljude, sama kristalliidi diameetriga konfiguratsioonide omaduste keskmistamisel. Niimoodi saame vaadelda justkui oluliselt suurema polükristalli pinna omadusi.

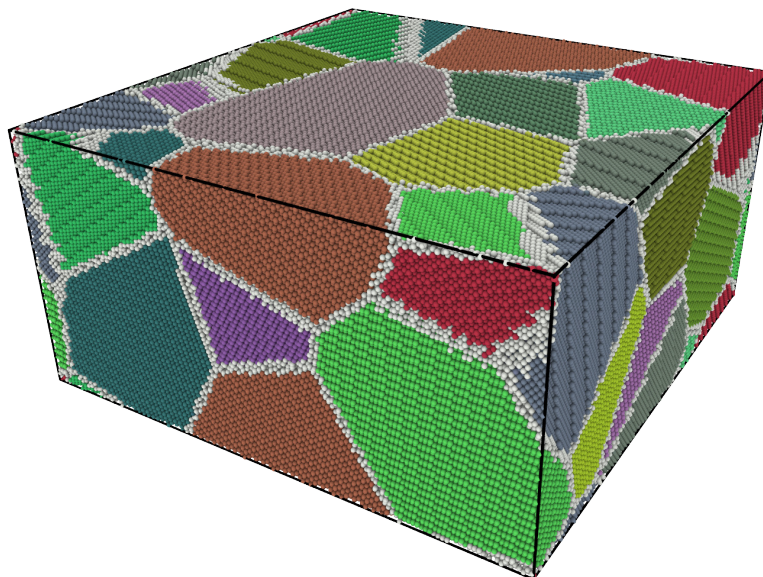
Käesolevas töös loodi Voronoi tessellatsiooni meetodil kokku 20 kristalliitide orientatsiooni ja suuruse poolest erinevat nanokristalse vase konfiguratsiooni mõõtmetega 300 \AA x -ja y suunas ning 150 \AA z suunas. Neist 10 konfiguratsiooni loodi sisaldamaks 18 kristalliiti ning ülejäänud 10 sisaldasid 9 kristalliiti. Algselt olid kõik süsteemid kõigis suundades perioodilised.

Konkreetsele süsteemile vastava kristalliidi keskmise diameetri saame, kui arvutame keskmise kristalliidi ruumalaga sfääri diameetri [48]:

$$d = 2\sqrt[3]{\frac{4}{3}\frac{V}{\pi N}} \quad (3.1)$$

Kus V on süsteemi koguruumala ning N on vastava süsteemi kristalliitide arv. Niimoodi arvutades saame süsteemide vastavateks kristalliidi diameetriteks vastavalt 11 nm ja 14 nm. Üks konkreetne loodud polükristalli mudel on visualiseeritud joonisel 3.1. Tuleb märkida, et sellisel viisil loodud polükristalli mudelid ei ole kuidagi tasakaalulises olekus, ehk energiamiinimumis. Seetõttu on enne deformatsioonisimulatsioonide läbiviimist vajalik nende korralik ettevalmistamine.

Joonis 3.1: Loodud polükristalse vase mudeli näidis. Halliga on tähistatud kristalliitide piirpinnad.



3.2 Süsteemide ettevalmistamine

Saadud süsteemide ettevalmistamine deformatsioonisimulatsioonideks koosnes kolmest sammust:

- Süsteemide energia minimeerimine 0 K juures mittelineaarse kaasgradientide meetodil [49]
- Madalale temperatuurile vastavate aatomite kiiruste genereerimine ning temperatuuri tõstmine Nose-Hooveri termostaadiga
- Perioodilise süsteemi muutmine nii, et see omaks vaba pinda ning selle relaksatsioon, ääretingimuste seadmine.

3.2.1 Energia minimeerimine

Energia minimeerimine on eelkõige vajalik selleks, et aatomid võtaksid kristalliitide piirpindadel lokaalsele energiamiinimumile vastava konfiguratsiooni, vastasel juhul võib hiljem tekkida vale dünaamiline käitumine. Samuti on vaja lasta minimeerimise käigus simulatsioonikasti mõõtmetel muutuda, et süsteem saaks võtta kasutatud potentsiaalile vastava tasakaalulise võrekonstandi väärtuse. Vastasel korral tekitab isegi väike erinevus tasakaalulisest võrekonstandist väga suure süsteemisese mehaanilise pinge.

Süsteemi energia minimeerimine viidi läbi mittelineaarse kaasgradientide meetodil [49] ja algoritmi jaoks valiti järgmised parameetrid: maksimaalne energiatolerants $etol = 10^{-8}$, jõutolerants $ftol = 10^{-8}$, maksimaalne iteratsioonide arv $maxiter = 10^4$, maksimaalne jõuiteratsioonide arv $maxeval = 10^6$. Samuti lubati igas suunas si-

mulatsioonikasti mõõtmel muutuda nii, et see vastaks välisele avaldatud rõhule $p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} = 0$. Et aatomid ei liiguks ühe iteratsiooni jooksul liialt palju, seati lisatingimus, et koguruumala tohib ühe iteratsiooni jooksul maksimaalselt muutuda kuni 0,1 %.

Tasub märkida, et sellisel viisil läbiviidud minimeerimine ei ole rangelt võttes matemaaliselt hästi defineeritud probleem [50] - seda eelkõige kuna välist rõhku konstantselt 0 juures hoides muutuvad simulatsioonikasti mõõtmel, ning seetõttu muutub ka minimeeritav funktsioon. Seetõttu tuleb kindlustada, et minimeerimine koonduks soovitava energiatolerantsini ning et väline rõhk koonduks soovitava väärtuseni. Selle jaoks on mõnedel juhtudel vaja viia läbi mitu järjestikust energiaminimeerimist, kus järgnevad on eelnevate alguspunktiks. Praeguste simulatsioonide juures koondusid energia ja rõhukomponendid soovitava väärtuseni, ning seda vaja ei olnud.

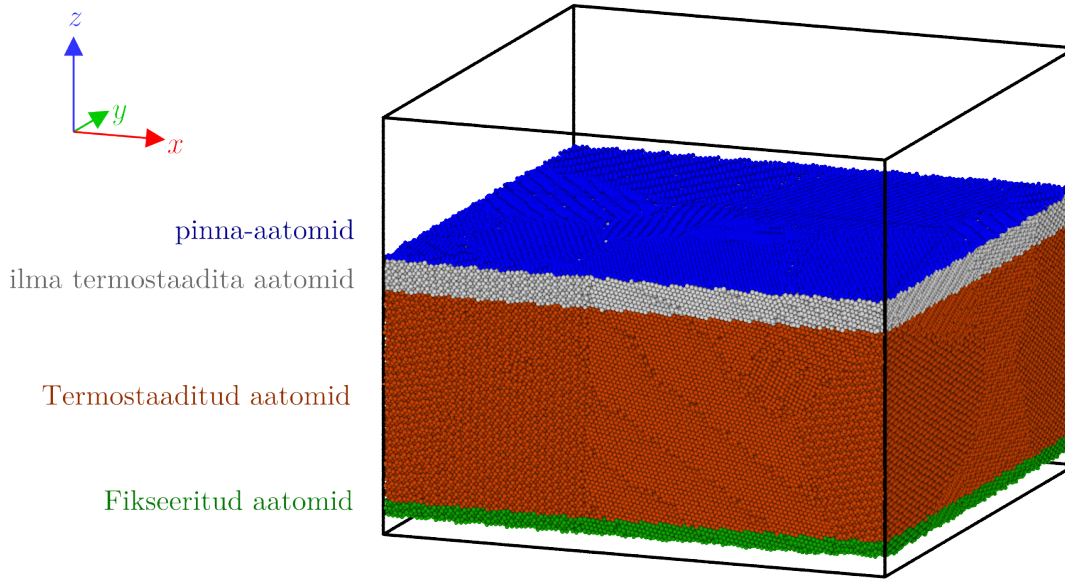
3.2.2 Kiiruste genereerimine ja temperatuuri tõstmine

Energia minimeerimise algoritmid töötavad molekulaardünaamikas alati 0 K juures, see tähendab, et need kasutavad ainult aatomite koordinaate potentsiaalse energia minimeerimiseks ning ei oma teadmist aatomite kiirustest. Et tõsta süsteemi temperatuuri töötemperatuurile, on vaja kasutada termostaati. Tehnilistel põhjustel ei ole võimalik LAMMPS-is termostaadi algtemperatuuriks valida 0 K, seega genereeriti aatomitele 10 K vastavad kiirused nii, et iga komponent järgiks Gaussi jaotust. Arvutusvigade tõttu võib siiski juhtuda, et süsteem saab sellisel viisil kiiruseid genereerides nullist erineva massikeskme impulsi või impulssmomendi; selle vältimiseks seati need eraldi nulliks.

Temperatuuri tõsteti Nose-Hooveri termostaadiga 10^5 ajasammu jooksul lineaarselt lõpptemperatuurini, kasutatava ajasammu pikkuseks valiti kõigis simulatsioonides $\Delta t = 2$ fs. Töös uuriti süsteeme 7 erineval temperatuuril 300 K, 450 K, ... 1200 K. Temperatuuri relaksatsiooniajaks valiti 0,1 ps ehk 50 ajasammu. Et süsteemi temperatuuri tõstmisel saaks toimuda soojuspaisumine, on vaja lasta simulatsioonikasti mõõtmel muutuda. Selleks kasutati käesolevas töös Nose-Hooveri barostaati, hoides temperatuuri tõstmise ajal välised rõhukomponendid $p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} = 0$. Barostaadi relaksatsiooniajaks valiti 1 ps ehk 500 ajasammu.

3.2.3 Vaba pinna tekitamine ning relaksatsioon

Pärast temperatuuri tõstmist vastavale lõpptemperatuurile suurendati z -suunas simulatsioonikasti mõõtmeid 100 Å võrra. Selletõttu süsteemi ülemine äär enam alumise äärega ei interakteerunud ning tekkis 2 vaba pinda. Simulatsiooni ääretingimused jäeti z -suunas perioodiliseks, kuid kasutatava potentsiaali lühikese äralõikepiiri väärtuse $r_c \approx 5,5$ Å tõttu tekib efektiivselt z -suunas õhuke ning x ja y suunas lõpmatu süsteem. Et süsteem saaks võtta lõpliku, lõpptemperatuurile vastava tasakaalulise oleku, lasti süsteemil 10^5 ajasammu jooksul relakseeruda. Temperatuuri hoiti vastava lõpptemperatuuri juures, kasutades Nose-Hooveri termostaati. Seejuures barostaati siinkohal ei kasutatud, kuna simulatsioonikasti mõõtmete relakseerumisega relakseeruks ka vaba pinna loomisega tekkinud pinna sisepinge.



Joonis 3.2: Ääritingimused

3.3 Elektriväljast põhjustatud mehaaniline pinge

3.3.1 Linearselt kasvav mehaaniline pinge

Et uurida elektrivälja rõhu poolt põhjustatud pinnadeformatsioone, kasutati punktis 2.8 kirjeldatud meetodit. Et vältida lööklaine teket [11], tõsteti rõhku ajas linearselt kiirusega $0,012 \frac{\text{GPa}}{\text{ps}}$. Süsteemi alumised 3 aatomkihti fikseeriti paika konkreetsele temperatuurile vastava tasakaalulise võrekonstantiga, et simuleerida lõpmatu, makroskoopilise polükristalli pinnakihti. Pinna-aatomid leiti dünaamiliselt simulatsiooni käigus iga 20 ajasammu järel punktis 2.8.1 kirjeldatud meetodil ning igale pinna-aatomile rakendati z -suunas punktis 2.30 kirjeldatud jõud. Temperatuuri hoiti konstantsena kasutades Langevini termostaati sumbumisparameetriga $\gamma = 0.1$, et vältida simulatsiooni deterministlikust ja et oleks võimalik kordussimulatsioone statistiliselt analüüsida. Kuna Langevini termostaat kasutab pseudojuhuslike arvude generaatorit, loodi igale simulatsioonile eraldi juhuslik algseeme. 20 \AA paksuses pinnakihis, mis vastab umbes 6 aatomkihile termostaati ei rakendatud, et võimalikult vähe häirida simulatsiooni käigus pinna-aatomite dünaamikat. Simulatsiooni ääritingimused on ära toodud joonisel 3.2. Simulatsioonid viidi läbi kokku 20 erineva - 10 suurema ja 10 väiksema kristalliidi keskmise suurusega süsteemi jaoks. Iga süsteemi simuleeriti kõigil käesoleva peatüki alguses kirjeldatud temperatuuridel.

Simulatsioon lõpetati, kui alapunktis 2.8.2 kirjeldatud maksimaalne deformatsioon δ_z sai suuremaks valitud kriitilisest väärtusest ning sellele vastav mehaaniline pinge loeti selle konkreetse konfiguratsiooni jaoks konkreetse temperatuuril kriitiliseks mehaaniliseks pingeks σ_c .

3.3.2 Konstantne mehaaniline pinge

Et uurida, kuidas mõjub pinnale punktis 3.3.1 kirjeldatud kriitilisest mehaanilisest pingest σ_c konstantne, madalam pinge, kasutati eelmise punktiga samal viisi ettevalmistatud süsteeme. Selle tarbeks valiti välja üks konkreetne konfiguratsioon konkreetse temperatuuril, milleks valiti $T = 900$ K. Et määrata täpselt selle konkreetse süsteemi jaoks kriitilist pinget σ_c sellel temperatuuril, tehti 4 kordussimulatsiooni, mille tõttu selle süsteemi sellel temperatuuril määratud kriitiline pinge täpsustus $\approx 5\%$.

Pinnale mõjuvat mehaanilist pinget tõsteti ajas lineaarselt sama kiirusega mis eelmises punktis, kuid seekord lõpetati see teatud murrulise mehaanilise pinge väärtuse σ_f juures kriitilisest pingest σ_c . Seejärel hoiti mõjuvat mehaanilist pinget konstantsena ning mõõdeti aega, mis kulus et konstantse pinge juures saavutaks deformatsioon kriitilise väärtuse $\delta_z = 10$ Å. Kõik muud süsteemi piirangud ja tingimused olid samad, mis punktis 3.3.1 kirjeldatud simulatsioonides. Simulatsioonid piirati arvutusressursi piiramiseks $10 \cdot 10^6$ ajasammuga. Simulatsioonid viidi läbi 12 erineva murrulise pinge σ_f väärtuse puhul vahemikus $\frac{\sigma_f}{\sigma_c} = 0.4, 0.45 \dots 0.9, 0.95$. Iga murrulise väärtuse juures viidi statistilise hajuvuse vähendamiseks läbi 4 simulatsiooni.

3.4 Monokristalse pinna potentsiaalibarjääri arvutamine

Hilisemate tulemuste näitlikustamiseks arvutati üksiku pinna-aatomi energia kasutatava EAM potentsiaali puhul sõltuvalt kaugusest pinnast 0 K juures. Selle tarbeks loodi 3 erinevat, ≈ 500 aatomist koosnev monokristalse vase mudelit nii, et vabad pinnad asusid vastavalt [100], [110] ja [111] suundades, mis võeti z -teljega paralleelseks. Algses süsteemis viidi läbi lühike energia minimeerimine, et süsteem relakseeruks. Seejärel valiti välja üksik aatom, mille z -koordinaati hakati 200 sammu jooksul lineaarselt muutma, igal sammul arvutades kogu süsteemi potentsiaalset energiat. Aatomi seoseenergia avaldub sellisel puhul kui:

$$E_a(z) = \Pi(z) - \Pi(z=0) \quad (3.2)$$

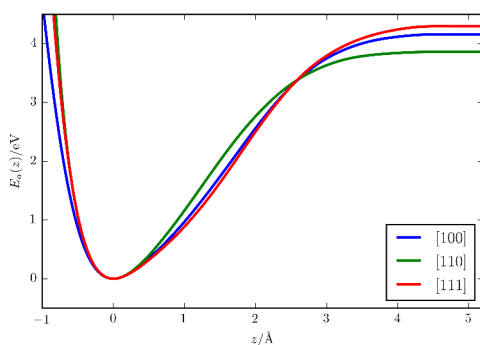
kus $\Pi(z)$ on süsteemi koguenergia, kui üksik aatom asub pinnast kaugusel z . Paneme tähele, et niiviisi defineeritud seoseenergia nullpunkt ehk potentsiaaliaugu sügavus asub nullis ning kasvab väärtuseni E_c kaugusel r_c , kus r_c on kasutatava potentsiaali äralõikepiir.

Peatükk 4

Tulemused ja analüüs

4.1 Monokristalli pinna potentsiaalibarjääri arvutamise

Pinna-aatomile mõjuv potentsiaalkõver arvutati punktis 3.4 kirjeldatud viisil (100), (110) ja (111) pindade jaoks ja on kujutatud joonisel 4.1. on näha, et kõverad on suhteliselt sarnased, erinedes peamiselt asümptoodi, ehk seoseenergia väärtuse poolest. Seoseenergia väärtused on vastavalt $E_{100} = 4,16$ eV, $E_{110} = 3,85$ eV, $E_{111} = 4,29$ eV. Nagu näha, on kõrgeim pinna potentsiaalibarjäär tihepakendatud ehk [111] suunas. See tulemus läheb ka kokku üldiste teadmistega tkk kristalli pindade kohta - (111) pinna puhul on pinna-aatomil 9 naabrit, (100) pinna puhul 8 ja (110) pinna puhul 7 naabrit.

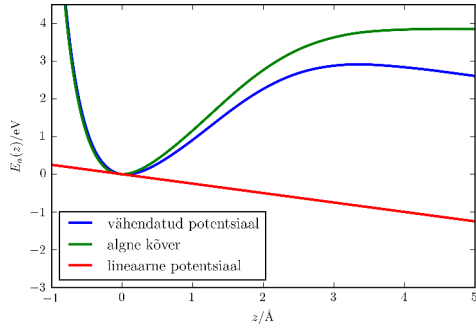


Joonis 4.1: Pinna potentsiaalkõverad [100],[110] ja [111] pindade puhul.

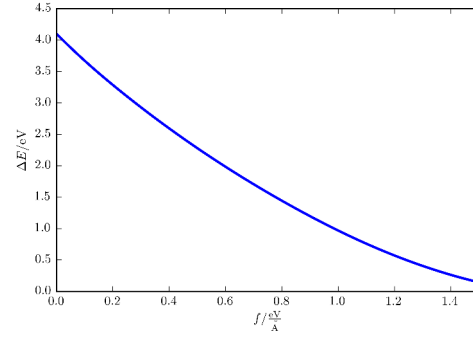
Potentsiaalibarjääri alanemist välise jõu korral saab leida järgnevast mudelist. Kuna pinna-aatomitele mõjub simulatsioonis z - telje suunaline konstantne jõud, siis selle jõuga seotud potentsiaalne energia avaldub kui:

$$V_f = -f_a (z - z_0) \quad (4.1)$$

Kus z_0 on aatomi algne, tasakaaluasendile vastav z - koordinaat. Aatomile mõjuv efektiivne potentsiaal on lineaarse potentsiaali ja algse potentsiaalkõvera superpositsioon,



(a) Potentsiaalibarjääri vähenemine pinna-aatomile mõjuva jõu $f_a = 0,25 \frac{\text{eV}}{\text{Å}}$ korral.



(b) Barjääri kõrguse sõltuvus pinna-aatomile mõjuvast jõust

ehk

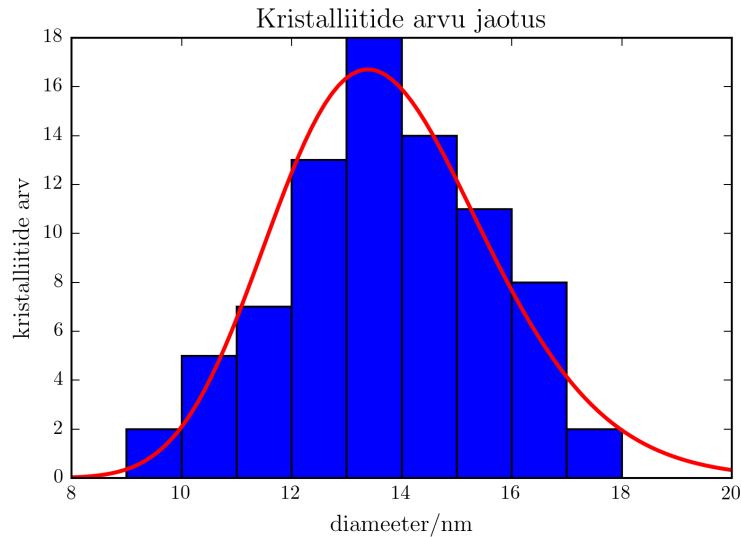
$$V_{eff} = E_a + V_f = E_a(z) - f_a(z - z_0) \quad (4.2)$$

Joonisel 4.2a on [110] pinna jaoks ära toodud algne kõver, jõule $f_a = 0,25 \frac{\text{eV}}{\text{Å}}$ vastav lineaarne potentsiaal ning summaarne, vähendatud potentsiaal. Näeme, et konkreetsele jõu väärtusele vastab konkreetne potentsiaalibarjääri kõrgus, mis on defineeritud kui potentsiaaliaugu sügavuse ja potentsiaali maksimumi erinevus. Igale jõu väärtusele saab vastavusse seada potentsiaalibarjääri kõrguse, see sõltuvus on ära toodud joonisel 4.2b. Hilisemaks võrdluseks polükristalliga on joonisel kujutatud [100], [110] ja [111] pindade barjääride keskmise sõltuvust mõjuvast jõust. Näeme, et suhteliselt laias pinnale mõjuvate jõudude vahemikus alaneb barjääri kõrgus mõjuva jõuga lineaarselt.

4.2 Polükristalli ettevalmistamine

Polükristalli mudelid loodi osas 3.1 kirjeldatud meetodil. Joonisel 4.3 on ära toodud 10 loodud süsteemi kristalliitide summaarne jaotus. Igas süsteemis oli kokku 9 kristalliiti. Kristalliitide diameetrid on arvatud iga süsteemi iga kristalliidi sfäärile taandatud ruumalast. Üle kõikide 9 kristalliidiga süsteemide oli keskmine kristalliidi diameeter $d_k = 13,7 \text{ nm}$. Üldiselt on teada [18], et kristalliitide diameetrite jaotus polükristallides järgib log-normaalset jaotust. Joonisel 4.3 on ka kujutatud nende andmete põhjal lähendatud log-normaalne jaotusfunktsioon, näeme, et hoolimata väikesest kristalliitide koguarvust langeb lähenduskõver küllaltki hästi kokku. Lähendatud jaotusfunktsiooni keskvärtus on $d_{kl} = 13,8 \text{ nm}$, mis on väga lähendame otse arvatud väärtusele.

Energia minimeerimine viidi läbi osas 3.2.1 kirjeldatud meetodil. Keskmiselt kulus 4000 – 5000 minimeerimisalgoritmi iteratsiooni, et jõuda soovitud energiatolerantsini 10^{-8} . Simulatsioonikasti mõõtmete relakseerimisega kahanes väline rõhk p_{ii} väärtuselt 10 GPa väärtuseni 50 MPa. Nagu näha, olid süsteemid algselt polükristalse struktuuri tekitamisel väga suure rõhu all - ilma vastava relaksatsioonita ei oleks olnud võimalik korrektset dünaamikat läbi viia, veelgi enam, süsteem oleks eeldatavasti lihtsalt laiali lennanud. Järgnevad sammud, temperatuuri tõstmine, vaba pinna tekitamine ning

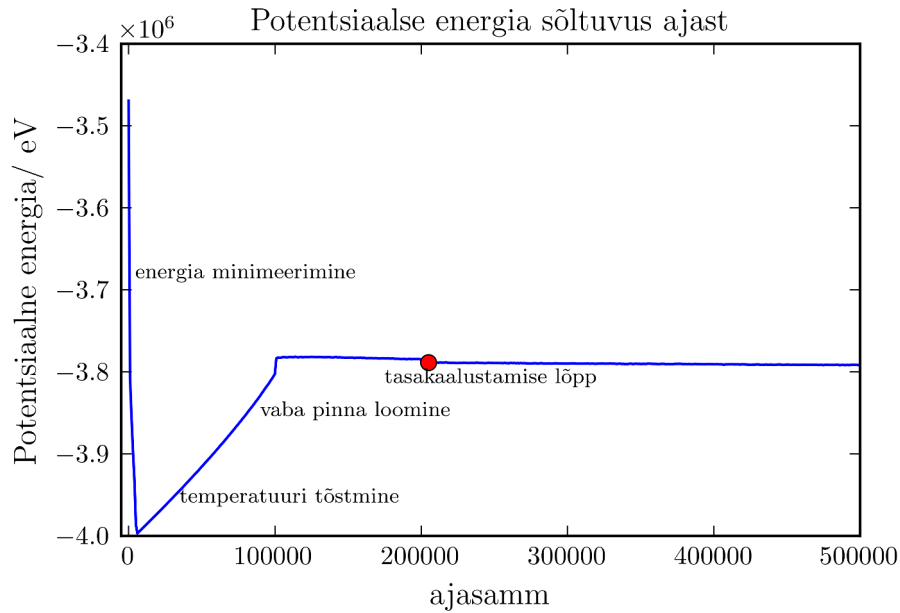


Joonis 4.3: summaarne kristalliitide arvu jaotus 9 kasutatud süsteemi jaoks. Igas süsteemis oli 9 kristalliiti keskmise diameetriga 13,7 nm

tasakaalustamine viidi läbi osas 3.2 kirjeldatud viisil. Koguenergia sõltuvus ajast ühe konkreetse süsteemi jaoks koos ettevalmistussammudega on kujutatud joonisel 4.4. Nagu jooniselt näha, siis algselt potentsiaalne energia langeb tugevasti minimeerimise käigus ja temperatuuri tõstmisel kasvab lineaarselt. Vaba pinna tekitamine samuti kasvatab potentsiaalset energiat. Järgneva tasakaalustamise käigus potentsiaalne energia pisut langeb, nagu võib ka eeldada. Tasakaalustamise kvaliteeti kontrolliti ühe konkreetse konfiguratsiooni jaoks nii, et pikendati tasakaalustamise aega $4 \cdot 10^5$ ajasammuni ehk 0,8 ns -ni, võrreldes muude konfiguratsioonide jaoks kasutatava 10^5 ajasammuga. Kui selle käigus oleks potentsiaalne energia oluliselt vähenenud võiks öelda, et süsteem ei olnud tasakaalus või süsteemis kristalliidid oluliselt kasvasid. Kuna koguenergia langes selle käigus ainult $\Delta U = 0,2\%$, siis võib öelda, et niimoodi ettevalmistatud süsteemid on tasakaalulised.

4.3 Lineaarselt kasvav mehaaniline pinge

Simulatsioonid modelleerimaks elektrivälja mõju vase pinnale viidi läbi alapunktis 3.3.1 kirjeldatud viisil. Kriitiliseks deformatsiooniparameetriks δ_z , mille puhul simulatsioon lõpetati, valiti 10 Å. See vastab umbes 3 aatomkihile ja on valitud selliselt, et esineks selgelt eristatav tugev pinnadeformatsioon, kuid pinna-aatomid veel ei auruks. See suurus on ka väga lähedal kasutatud meetodika valiidsuspiirile. Joonisel 4.5 on kujutatud ühte konkreetset süsteemi koos pinnal esineva koonusekujulise deformatsiooniga kriitilise δ_z väärtuse korral. Jooniselt on näha, et pinnadeformatsioonid hakkavad kasvama kristalliitide piirpindadel või nende kokkupuutepunktidest, nn kolmikpunktidest (konkreetsel juhul nelikpunktist). See tulemus oli universaalne üle simulatsioonide - üheski läbi viidud ≈ 150 simulatsioonis ei täheldatud märgatavat pinnadeformatsiooni kristalliitide sisemuse kohalt. Seda asjaolu võib seletada faktiga, et kristalliitide piirpindadel olevate aatomite energia on kõrgem, kui kristallvõre aatomite oma, mistõttu on piirpindade aatomid oluliselt liikuvamad.



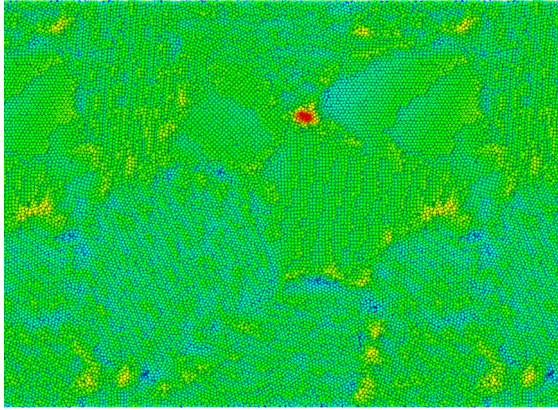
Joonis 4.4: Potentsiaalse energia erinevatel ettevalmistusetappidel

4.3.1 Kriitilise mehaanilise pinge sõltuvus temperatuurist

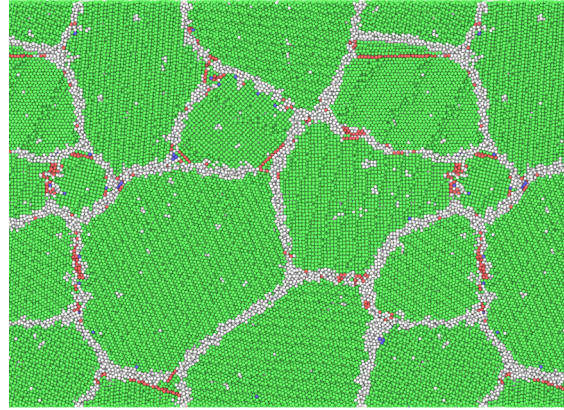
Joonisel 4.6 On kujutatud üle konfiguratsioonide keskmistatud kriitilise mehaanilise pinge sõltuvus temperatuurist kahe erineva kristalliidi keskmise diameetri korral koos lähendussirgetega. Kriitiline mehaaniline pinge σ_c on siinkohal defineeritud kui konkreetsele konfiguratsioonile ja temperatuurile vastav mehaaniline pinge, mille puhul δ_z väärtus kasvab 10 \AA -ni. Ristidega on graafikule märgitud kriitilise mehaanilise pinge standardhälve üle konfiguratsioonide. Näeme, et neile kahele keskmise diameetrile vastavad tulemused erinevad vähe, mistõttu järgnevas analüüsimine ainult ühele, see tähendab $13,7 \text{ nm}$ keskmisele diameetrile vastavaid süsteeme. Graafikult on näha, et seos on väga heas lähenduses lineaarne. Kriitiline mehaaniline pinge väheneb lineaarselt temperatuuri kasvamisega, saades nulliks mingil temperatuuril T_c . Graafiku vabaliige on $\sigma_{c0} = 8,61 \text{ GPa}$, tõus $-6,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{GPa}}{\text{K}}$ ja lõikepunkt x -teljega $T_c = 1424 \text{ K}$, mis on mõnevõrra kõrgem, kui kasutatud potentsiaalile vastav sulamistemperatuur [31].

4.3.2 Elastsusmooduli sõltuvus temperatuurist

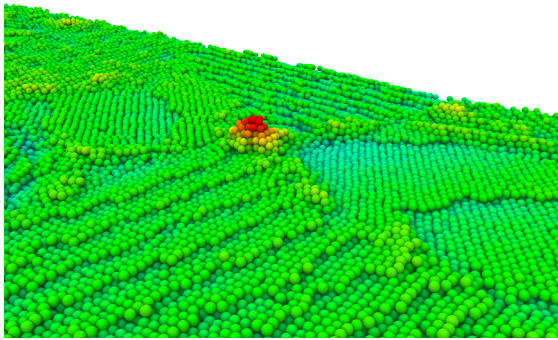
Üheks lisatulemuseks, mida saame arvutada eelnevalt simulatsioonist saadud andmete põhjal on konkreetsete süsteemide Youngi moodul ehk elastsusmoodul. Selle arvutamiseks vajalik suhteline deformatsioon arvutati punktis 2.8.2 kirjeldatud viisil. Süsteemile avaldatud mehaaniline pinge oli simulatsiooni sisendparameetriks. Joonisel 4.7 on kujutatud ühe konkreetse süsteemi mehaanilise pinge - suhtelise deformatsiooni graafikuid erinevatel temperatuuridel koos lähendussirgega elastsusmooduli arvutamiseks. Graafikutelt on näha, et materjali pind ei reageeri avaldatud



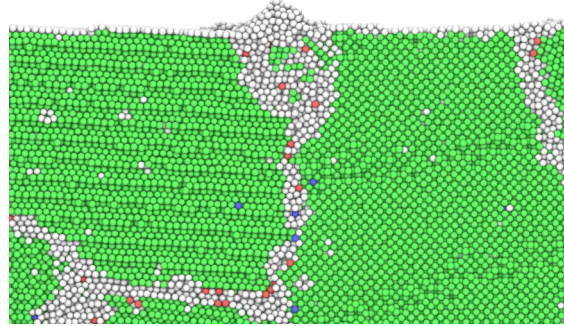
(a) pealtvaade pinnast. Aatomid on värvitud z -koordinaadi järgi



(b) Pealtvaade pinna-alusest kristalliidi-
struktuurist. Aatomid on värvitud LNA pa-
rameetri järgi.

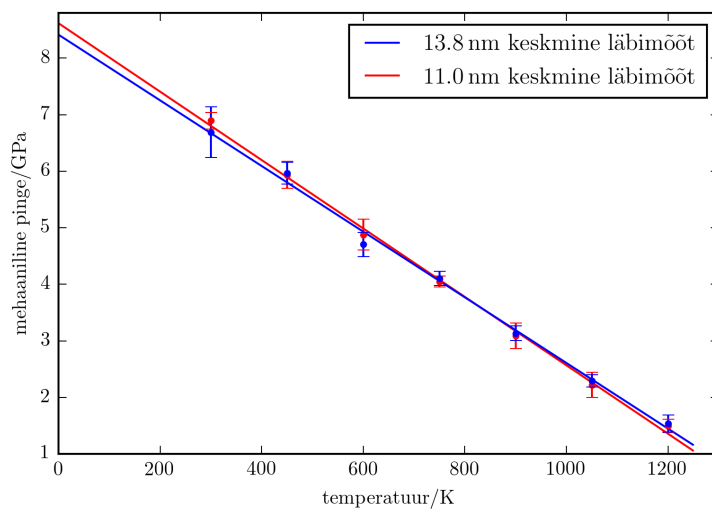


(c) perspektiivvaade pinnast. Aatomid on
värvitud z -koordinaadi järgi

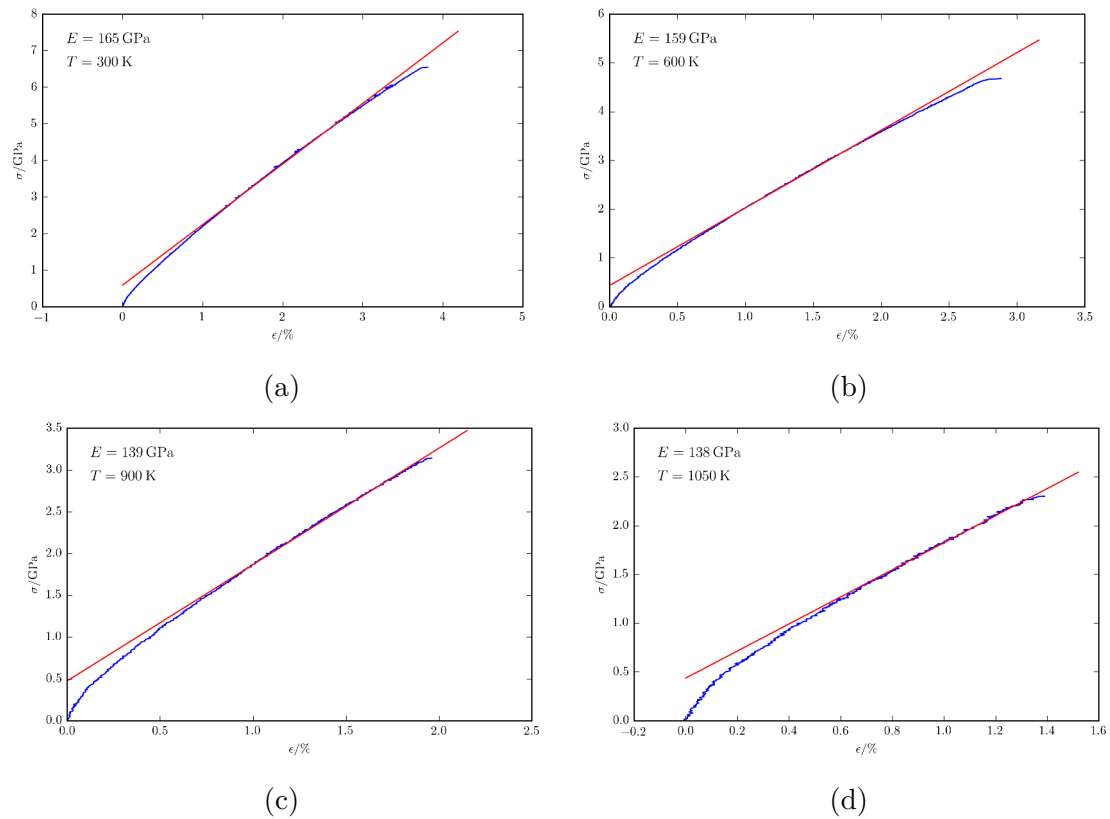


(d) Külgvaade pinnadeformatsioonist. Aato-
mid on värvitud LNA parameetri järgi.

Joonis 4.5: Üks näidis pinnale mõjuva mehhaanilise pinge korral pinnal tekkivatest defor-
matsioonidest. Konkreetse süsteemi temperatuur $T = 900$ K.

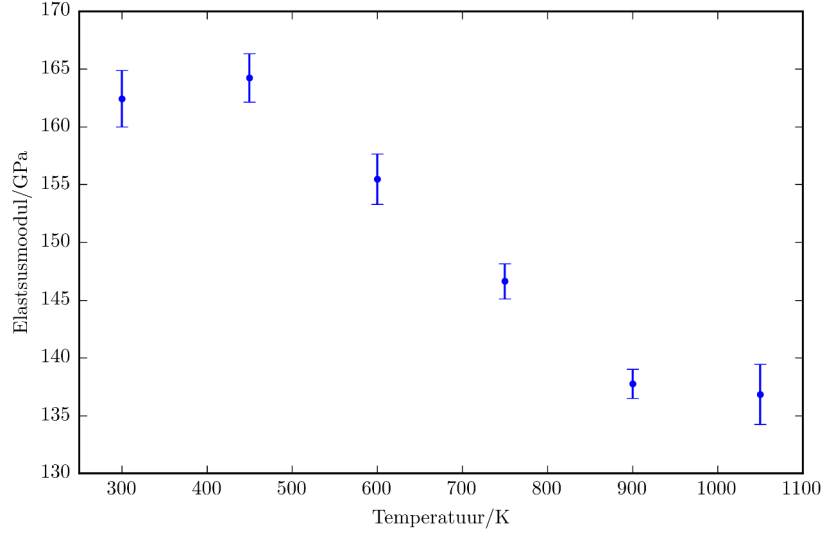


Joonis 4.6: Kriitilise mehhaanilise pinge sõltuvus temperatuurist.

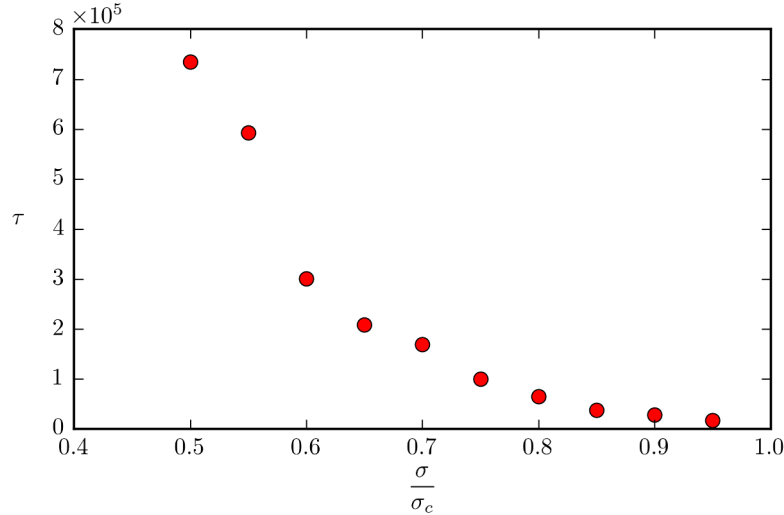


Joonis 4.7: mehaanilise pinge - suhtelise deformatsiooni graafikud ühe konkreetse näidissüsteemi jaoks erinevatel temperatuuridel

pingele koheselt, esineb mõningane viskoelastne käitumine, ehk kulub mingi aeg kuni süsteem jõuab lineaarse koste režiimi. Müra hulk suhtelise deformatsiooni arvutamises graafikul suureneb temperatuuri kasvuga, nagu on ka eeldada. Graafiku andmepunktide lõpp vastab simulatsiooni lõpule, ehk eelmistes punktides kirjeldatud kriitilise pinnadeformatsiooni tekkele. Seetõttu graafiku viimased punktid on ebatäpsed - üksik piirkond panustab ebaproportsionaalselt palju keskmisesse väärtusesse. Huvitav on märkida, et üldiselt on need graafikud simulatsioonide lõpuni lineaarsed - see viitab asjaolule, et suurejooneliselt plastset deformatsiooni ei ole veel toimunud. Et arvutada simuleeritud nanokristalse vase struktuuride keskmise elastsusmoodi sõltuvust temperatuurist, keskmistati igal temperatuuri jaoks elastsusmoodulid üle 5 erineva struktuuri ning see sõltuvus on toodud joonisel 4.8. Näeme, et simuleeritud nanokristalliliste struktuuride elastsusmoodul temperatuuri tõustes kahaneb, mis on kooskõlaline varasemate tulemustega. Sellisel viisil arvatud elastsusmoodulite arväärtused on mõõdukalt palju kõrgemad eksperimentaalsetest väärtustest nanokristalse vase jaoks [51] [52]. Sellel võib põhjuseid olla erinevaid. Esiteks oli käesolevas töös simulatsioonide algkonfiguratsioonid defektivabad, kui kristallitide piirpinnad hetkel välja jätta, samas kui eksperimentaalses materjalis on alati vastaval temperatuuril tasakaaluline hulk defekte. Samuti on nanomaterjalid eksperimentaalsed uuringud väga tundlikud nende valmistamisviisile. Kolmandaks on molekulaardünaamika simulatsioonide ajapiirangute tõttu simulatsioonis esinevad deformatsioonikiirused palju suurusjärke suuremad, mis tekitab alati teatud viskoelastse reaktsiooni.



Joonis 4.8: Elastusmooduli sõltuvus temperatuurist

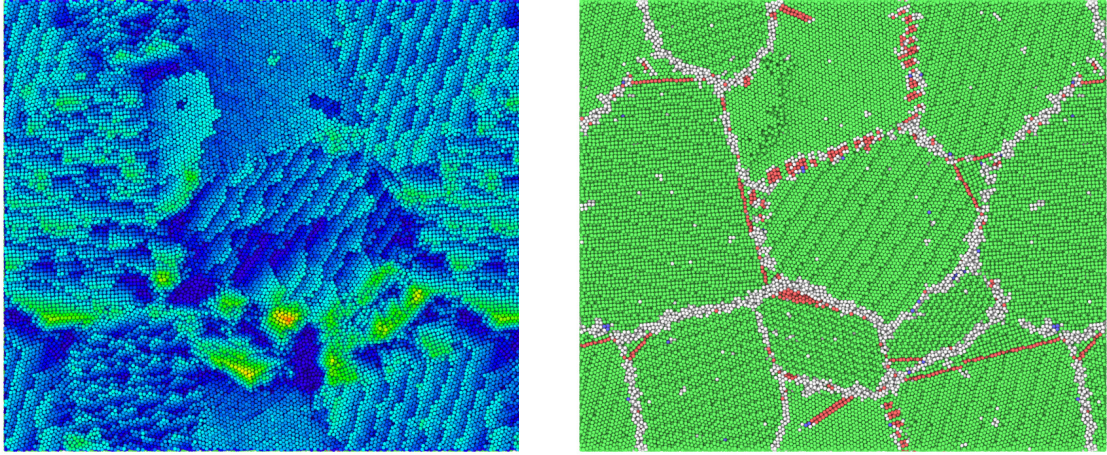


Joonis 4.9: Pinnadeformatsiooni tekkimise aeg sõltuvalt mehaanilisest pingest

4.4 Konstantne mehaaniline pinge

Konstantse, σ_c -st madalama pinnale mõjuva mehaanilise pingega simulatsioonid viidi läbi alapunktis 3.3.2 kirjeldatud viisil. Konstantse mehaanilise pinge juures kriitilise deformatsiooni saavutamiseks kulunud aeg sõltuvalt pingest on kujutatud joonisel 4.9. See mehaaniline pinge on esitatud murruna konkreetsele süsteemile sellel temperatuuril ehk 900 K-le vastavast kriitilisest mehaanilisest pingest σ_c , mis saadi punktis 4.3.1 kirjeldatud simulatsioonitulemustest. Et täpselt määrata σ_c , korraldi konkreetse süsteemi jaoks seda simulatsiooni 4 korral ja saadi tulemuseks 3,06, 2,952, 3,072, 3,00, GPa keskvaertusega $\sigma_c = 3,07$ GPa, mis oli tulemus, mida kasutati käesolevas punktis.

Jooniselt 4.9 on näha, et madalama pinnale mõjuva konstantse pingest korral kasvab deformatsiooni tekkeks vajaminev aeg eksponentsiaalselt. Kõige madalama simuleeritud konstantse pingest $\sigma_f = 0.4\sigma_c$ juures simulatsiooni maksimaalse kestuse ehk $1 \cdot 10^6$



(a) pealtvaade pinnast. Aatomid on värvitud z -koordinaadi järgi. (b) Pealtvaade pinnaalusest kristallidstruktuurist. Aatomid on värvitud LNA parameetri järgi.

Joonis 4.10: Pealtvaade pinnast konstantse, kriitilisest mehaanilisest pingest madalama pinge korral tekkivatest pinnadeformatsioonidest. On näha, et kristalliitide piirpindadele tekib deformatsioonide rida.

ajasammu jooksul deformatsioon etteantud suuruse δ_z -ni ei kasvanud.

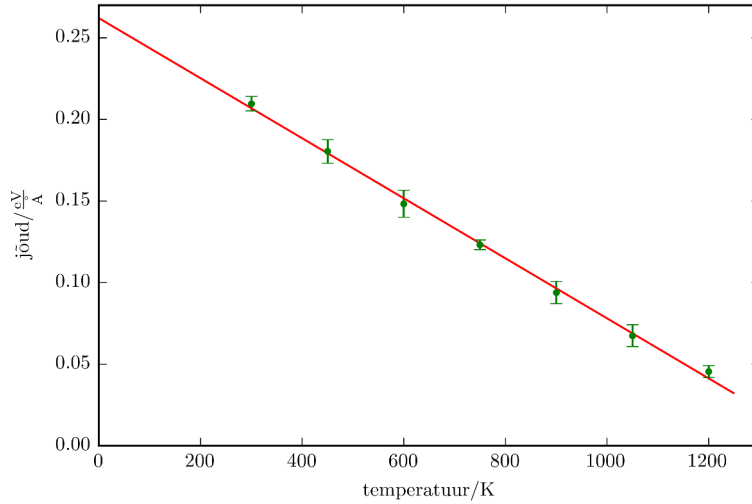
4.5 Analüüs

4.5.1 Kriitilise mehaanilise pinge temperatuurisõltuvus

Et osas 4.3.1 saadud lineaarset sõltuvust edasi analüüsida, taandame graafikul 4.6 olevad suurused 1 aatomile. Ühele aatomile mõjuv jõud kriitilise deformatsiooni korral on $f_c = \frac{\sigma_c S}{N}$, kus S on pinna kogupindala, praegusel juhul $S \approx 300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ ja N on keskmine pinna-aatomite arv simulatsioonis, praegusel juhul $N \approx 18500$. Samuti teeme analüüsi lihtsustamiseks ühikute teisenduse $\frac{\text{eV}}{\text{\AA}^3} = 160,218 \text{ GPa}$. Skaleerides nii viisi suurused ümber, saame uue graafiku 4.11. Selle graafiku vabaliige, ehk ekstrapoleeritud kriitilise jõu väärtus, mille puhul tekib pinnadeformatsioon on $0,26 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$. Seda suurust võib tõlgendada kui jõudu aatomi kohta, mis peab 0 K juures süsteemile avaldama, et tekiks sellised pinnadeformatsioonid. Seda jõudu võib võrrelda graafikult 4.2b saaduga. Jõud, mis on vajalik, et aatom pinnalt lahti rebida, on seal graafikul kujutatud jõu väärtus, mille juures potentsiaalibarjäär läheb 0-i. Graafikult näeme, et selle jõu väärtus on $\approx 1,6 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$. Seetõttu võib öelda, et selliste klastrite tekkimine pinnale on dünaamiliselt oluliselt eelistatud. Seda on ka varem täheldatud elektrivälja pinnaaurustumise simulatsioonides [53]. [48].

Samuti saame graafikult leida tõusu, mis väljendab, kui tugevasti temperatuuri tõstmine alandab deformatsiooni tekkeks vajaminevat jõudu. Selle arv väärtus graafikult on $a_1 = -1,84 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{\AA} \cdot \text{K}}$.

Et tõlgendada seda suurust, ehk kriitilise ühele aatomile mõjuva jõu sõltuvust



Joonis 4.11: Kriitilisele mehhaanilisele pingele vastava jõu väärtus aatomi kohta sõltuvalt temperatuurist

temperatuurist, on vaja teha mõningad eeldused. Esiteks eeldame, et selliste pinnadeformatsioonide teke on kirjeldatav kui termiliselt aktiveeritud difusiooniprotsess, mingisuguse keskmise aktivatsioonienergiaga aatomi kohta $Q(f)$. Tegelikult vastab sellise pinnadeformatsiooni tekkele terve hulk diskreetseid aatomhüppeid rakendatud jõu mõjul. Teiseks eeldame, et see aktivatsioonienergia kahaneb aatomile mõjuva jõuga lineaarselt:

$$Q(f) = Q_0 - c_1 f \quad (4.3)$$

Kus c_1 on mingi pikkuse dimensiooniga konkreetset protsessi iseloomustav konstant ja Q_0 deformatsiooni struktuurne potentsiaalse energia muutus pinnadeformatsiooni tekkimisel. Seda eeldust toetavad üldised dimensioonianalüüsil põhinevad argumendid, samuti on näidatud [54], et pinnadifusiooni jaoks metallide pinnal välises elektriväljas avaldab aktivatsioonibarjäär elektrivälja tugevuse F kaudu nii:

$$Q = Q_0 - \frac{1}{2} \alpha F^2 - \mu F \quad (4.4)$$

Kus α on efektiivne pinna-aatomite polariseeritavus ja μ on pinna dipoolmoment. Praeguses käsitluses teist elektriväljast sõltuvat liiget ei arvestada, samuti võib eeldada et piisavalt tugevate väljade puhul esimene liige domineerib. Esimene liige ongi võrdeline aatomile mõjuva elektrostaatilisega jõuga, sest $F^2 \sim p_{el} \sim f$, kus p_{el} on pinnale mõjuv elektrostaatiline rõhk. Samuti eeldame, et tugevate pinnadeformatsioonide teke hakkab pihta siis, kui pinna difusioonikoefitsient saavutab mingi kriitilise väärtuse D_{sc} . Niisiis eeldame, et saame panna kirja Arrheniuse tüüpi võrrandi nii [54]:

$$D_{sc} = \nu_0 a^2 \exp\left(\frac{-Q(f_c)}{k_b T}\right) \quad (4.5)$$

Kus $Q(f_c)$ on aktivatsioonienergia kriitilise jõu f_c väärtuse juures, ν_0 on sagedusfaktor, mis võetakse üldjuhul samaks aatomi ligikaudse võnkesagedusega, $\nu_0 \approx 1 \cdot 10^{13} \frac{1}{s}$ ja

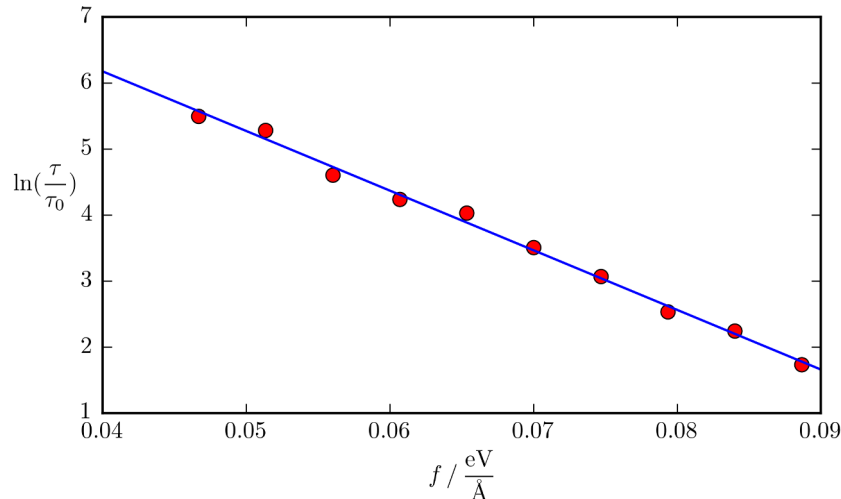
a on ligikaudselt võrdne ühe aatomi hüppe pikkusega, ehk $a \approx 3 \text{ \AA}$. Eelnevat arvesse võttes ja mõned teisendused tehes saame seosed:

$$c_1 f = Q_0 + k_b T \ln \left(\frac{D_{sc}}{\nu_0 a^2} \right) \quad (4.6)$$

$$f = \frac{Q_0}{c_1} + \frac{k_b T}{c_1} \ln \left(\frac{D_{sc}}{\nu_0 a^2} \right) \quad (4.7)$$

Näeme, et see avaldis on täpselt kujul, mis vastab graafikule 4.11. Kasutades sealt saadud andmeid ja Boltzmanni konstandi väärtust nendes ühikutes $k_b = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$, saame hinnata parameetreid: $\frac{Q_0}{c_1} = 0,26 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$, $\frac{1}{c_1} \ln \left(\frac{D_{sc}}{\nu_0 a^2} \right) = -2,1 \frac{1}{\text{\AA}}$. Mõnes mõttes on loomulik eeldada, et suurus c_1 on ühe võrekonstandi suurusjärgus, ehk $c_1 \approx 3 \text{ \AA}$, nagu seda tehakse sarnaste suuruste korral paljudes pinnadifusiooni mudelites eeldades üksikuid aatomhüppeid [54], kuid siinkohal võib pigem olla ettevaatlik sellele suursele mingi konkreetse füüsikalise sisu omistamisega. Ometi seda tehes, võime arvuta välja väärtused $Q_0 = 0,78 \text{ eV}$ ja $D_{sc} = 1,65 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Näeme, et aktivatsioonienergia Q_0 on samas suurusjärgus käesolevates simulatsioonides oluliste protsesside ehk pinnadifusiooni ja kristalliitide piirpinnal toimuva difusiooni aktivatsioonienergiatega, olles väga lähedane pinnadifusiooni aktivatsioonienergiaga ja pisut madalam kristalliitide piirpindade difusiooni aktivatsioonienergiast [7]. On teada, et kriitiline pinnadifusiooni koefitsient, mille juures tekib pinna eelsulamine on metallidel ligikaudu $2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. See on küllalt lähedane leitud väärtusele, mis annab mõningase aluse väita, et pinnadifusioon on praeguses töös deformatsioonide tekkel limiteeriv faktor.

4.5.2 Deformatsiooni aja sõltuvus mehaanilisest pingest



Joonis 4.12: Pinnadeformatsiooni tekkimise aja logaritmi sõltuvalt mehaanilisest pingest

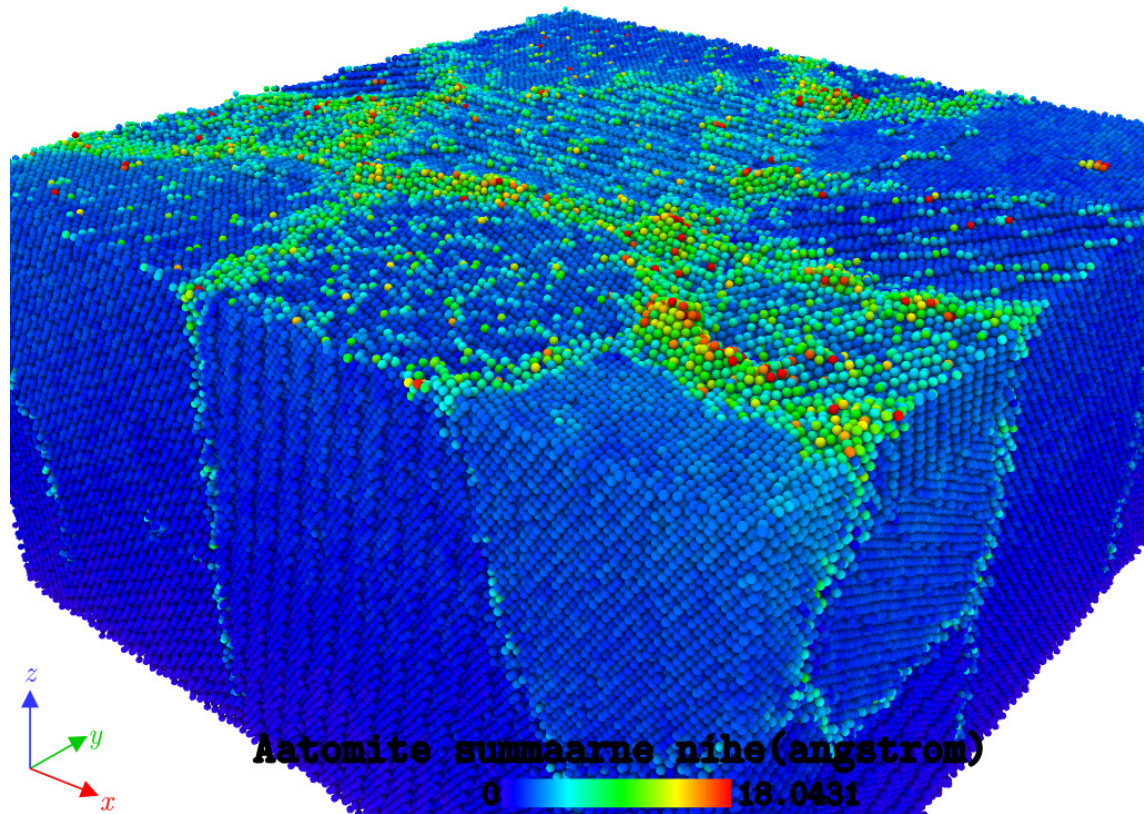
Eeldame, et kriitilise deformatsiooni δ_z saavutamiseks kulunud aeg avaldub sarnase võrrandi kaudu:

$$t = t_0 \exp \left(\frac{Q(f)}{k_b T} \right) \quad (4.8)$$

Kus $Q(f) = Q_0 - c_2 f$ ja t_0 on lõplik aeg, mis kulub pinnadeformatsiooni tekkimiseks juhul, kui $Q(f) = 0$. Hindame, et praegustes simulatsioonides $t_0 \approx 3000$ ajasammu. Sel juhul saame selle avaldise ümber kirjutada:

$$\ln\left(\frac{t}{t_0}\right) = \frac{Q_0}{k_b T} - \frac{c_2}{k_b T} f \quad (4.9)$$

Näeme, et logaritmilisel graafikul peaks kriitilise deformatsiooni saavutamiseks kulunud aeg sõltuma rakendatud jõust lineaarselt. Graafikul 4.12 on kujutatud seda sõltuvust. Näeme, et graafik on küllalt heas lähenduses lineaarne. Eelnevat arvesse võttes saame selle konkreetse protsessi jaoks graafikult järgmised parameetrid: vabaliige $\frac{Q_0}{k_b T} = 9.79$ ja graafiku tõus $\frac{c_2}{k_b T} = 90.5$. Arvestades, et need simulatsioonid toimusid konstantsel temperatuuril $T = 900$ K, saame parameetriteks $Q_0 = 0,76$ eV ja $c_2 = 7,02$ Å. Näeme, et Q_0 langeb väga hästi kokku eelmises punktis arvatuga.



Joonis 4.13: Aatomite summaarsed nihked kriitilise mehaanilise pinge juures

Kõikides läbiviidud ≈ 200 simulatsioonis oli kvalitatiivselt näha väga sarnaseid tendentse. Materjali pinna deformeerumine toimus aatomite kuhjumisega pinnadifusiooni toimel kristallitide piirpindade ja kolmikpunktide kohale, kusjuures konkreetne punkt, mille kohale hakkas deformatsioon tekkima ei olnud deterministlik, sõltudes temperatuurist ja kohati erinedes ka erinevatel kordussimulatsioonidel. Samuti oli näha, et madalamatel temperatuuridel tekkivad deformatsioonid olid teravamad, tekkides konkreetse konfiguratsiooni jaoks praktiliselt alati samasse pinnapunkti, samas kui muu pind jäi küllaltki siledaks. Kõrgematel temperatuuridel tekkivad deformatsioonid olid laiemad, samuti oli kõrgematel temperatuuridel suurem tõenäosus, et tekib pinna eri piirkondadesse mitu konkureerivat deformatsiooni.

Konstantse, madalama jõu juures olid need efektid veelgi rõhutatud. Sellel on eeldatavasti mitmeid põhjuseid. Esiteks, konstantse jõu simulatsioonid viidi läbi madalama pinnale mõjuva jõu juures, kui lineaarselt kasvava jõuga simulatsioonid, mistõttu said pinnadeformatsioonid kauem areneda. Teiseks, konstantse jõu juures oli simulatsioonide pikkus samuti suurem. Joonisel 4.10 on näha süsteemi pealtvaade konstantse mehaanilise pingega simulatsioonides. On näha, et erinevalt lineaarselt kasvava pingega juhust joonisel 4.5 kasvavad deformatsioonid mitmesse eri kohta kogu kristalliidi piirpinna ulatuses. Joonisel 4.13 on kujutatud aatomite summaarseid nihkeid simulatsiooni käigus vahetult enne kriitilise kõrgusega pinnadeformatsiooni teket. Nagu jooniselt näha, on aatomid kõige liikuvamad kristalliitide piirpindadel, olles eriti liikuvad kohtades, kus kristalliitide piirid jõuavad pinnale.

Võrreldes simulatsioonist saadud joonist 4.10a ja eksperimentaalset pilti polükristalse vase pinnast (sissejuhatuses joonis 1), võib näha mõningaid sarnasusi, kuigi joonisel 1 on polükristalli mõõtmed oluliselt suuremad. Mõlemal juhul on näha, et kristalliitide piirpindadel esinevad kõrgendikud. Need tulemused annavad teatud aluse väita, et teatud juhtudel võivad areneda väljaemitterid pinnale tekkida rakendatud elektrivälja mõjul pinnaprotsesside käigus.

Kõige madalam mehhaaniline pinge osas 4.4 kirjeldatud tulemustest, mille juures pinnadeformatsioonid tekkisid oli $\sigma_c = 0.5 \cdot 3,07 \text{ GPa}$. Sellele vastav elektrivälja tugevus on $E = \sqrt{\frac{2\sigma_c}{\epsilon_0}} = 18,4 \frac{\text{GV}}{\text{m}}$. Näeme, et see on kõrgem vase pinnal vaakumläbilöögi tekkeks vajalikust elektriväljast $10,8 \frac{\text{GV}}{\text{m}}$. Reaalsuses esineksid sellise elektrivälja väärtuse juures ka väga tugevad emissioonivoolud. Sellel on mitu põhjendust. Esiteks on molekulaardünaamika simulatsioonides ajavahemikud väga lühikesed, käesoleval juhul kuni 1 ns. See tähendab, et simulatsioonis peavad olema kasutatavad jõud kunstlikult tugevamad, et simulatsiooni aja jooksul meid huvitav dünaamika toimuda saaks. Alapunktis 4.5.2 kirjeldatud tulemused näitavad, et vähemalt mingis piirkonnas suureneb deformatsiooniks vaja minev aeg eksponentsiaalselt pinnale mõjuva mehaanilise pinge vähenemisega. See tähendab, et on võimalik, et sarnased protsessid siiski toimuvad ka kordades madalamate mehaaniliste pingete juures, võttes aga simulatsiooni kestusest suurusjärgudes kauem aega. Teiseks ei võta käesolevas töös kasutatud elektrivälja mudel arvesse pinnadeformatsioonide poolt tekitatud väljavõimendust, mis tähendab, et need simulatsioonid ülehindavad deformatsioonide tekkeks vaja minevat elektrivälja väärtust. On võimalik, et atomaarne ebataasus pinnal võimendab oluliselt madalamate väljade juures elektrivälja väärtuseni, mis on piisav lokaalse deformatsiooni edasiarenguks, mis viib positiivselt tagasisidestatud protsessini. Kolmandaks on võimalik, et olulist rolli mängivad protsessid, mida praegustes simulatsioonides ei arvestada. Üheks selliseks näiteks on elektromigratsioon, see tähendab aatomite või vakantside difusiooniprotsessi elektrivoolu toimel. Üldjuhul mõõdukate voolutiheduste korral on see protsess aeglane, kuid see võib toimuda väga kiiresti emissioonivoolude mõjul, millel on väga suur voolutihedus. On teada [7], et elektromigratsioon mõjutab väga tugevasti just kristalliitide piirpindu. Samuti on teada [55], et teatud juhtudel võib emissioonivoolude poolt tekitatud elektromigratsioon põhjustada materjali katastroofilist plastset deformatsiooni. Kristalliitide piirpindadele kogunevad üldjuhul ka erinevad lisandid, vakantsid ja muud defektid, mis kõik võivad potentsiaalselt olla olulised vaakumläbilöökidete tekkel. Seda enam on kasulik omada head ülevaadet kristalliitide piirpindadel toimuvatest pinnaprotsessidest.

Kokkuvõte

CLIC on uus kavandatav lineaarkiirendi, mille töös on oluliseks segavaks faktoriks vaakumläbilöögid kiirendi kiirendavates struktuurides. Varasemalt on välja pakutud, et suur roll nende tekkes on dünaamiliselt kiirendi töö käigus kiirendavate struktuuride pindadele tekkivad pinna ebatasasused. Samuti on välja pakutud, et teatud tingimustel võivad sellised ebatasasused tekkida polükristalse materjali kristalliitide piirpindadele.

Käesolevas magistritöös uuriti molekulaardünaamika simulatsioonidega nanokristalse vase pinnadeformatsioonide teket tugevates elektriväljades. Loodi hulk polükristalse vase atomistlike arvutimudeleid, mida valmistati simulatsioonide abil ette tasakaaluliste algkonfiguratsioonide loomiseks. Elektrivälja mõju arvestamiseks simulatsioonides kasutati töö autori poolt bakalaureusetöös välja töötatud simulatsioonimeetodeid.

Töö tulemusena leiti, et välisest elektriväljast põhjustatud mehaanilise pinge rakendamisel polükristalse vase pinnale tekib alates teatud mehaanilise pinge väärtusest tugevad pinnadeformatsioonid, mis tekivad materjali pinnal asuvate kristalliitide piirpindade kohale. Töös leiti, et keskmistades üle erineva orientatsiooniga polükristallide konfiguratsioonide, kahaneb selliste deformatsioonide tekkeks vajaliku mehaanilise pinge väärtus lineaarselt süsteemi temperatuuriga. Töös esitati hüpotees, et see sõltuvus võib olla tingitud välise mehaanilise pinge rakendamisel alanenud pinnadifusiooni aktivatsioonienergiast, samuti difusioonikoeffitsiendi teada olevast eksponentsiaalsest sõltuvusest temperatuurist. Saadud simulatsioonitulemuste abil arvutati pinnadifusiooniprotsesside parameetrid, mis leiti olevat heas vastavuses teada olevate väärtustega. Samuti leiti, et konstantse pinnale mõjuva mehaanilise pinge korral suureneb pinnadeformatsiooni tekkeks vaja minev aeg sõltuvalt mehaanilisest pingest eksponentsiaalselt, mis annab veelgi alust eeldada, et tegemist on termiliselt aktiveeritud protsessidega. Aatomite suurenenud liikuvust materjali pinnal asuvate kristalliitide piirpindadel näidati ka otsese visualiseerimise teel. Lisatulemusena arvutati kasutatud polükristalsete süsteemide elastsusmoodulid ja leiti, et need keskmiselt vähenevad temperatuuriga.

Nende simulatsioonidega näidati ära, et polükristalse vase puhul on kristalliitide piirpindadel oluline roll pinnadeformatsioonide tekkel. Edasise töö käigus on võimalik uurida näiteks kristalliitide suuruse mõju sarnaste deformatsioonide tekkele. Samuti on võimalik kasutusele võtta keerulisemad elektrivälja mudelid.

Tänuõnad

Soovin tänada oma juhendajat Vahur Zadinit, kes on mind aastaid juhendanud ja olnud alati ääretult toetav. Ma olen temalt väga palju õppinud.

Samuti soovin tänada oma laborikaaslasid ja kaastudengeid, Kristjan Eimret, Simon Vigonskit ja Robert Aaret sisukate ja huvitavate arutelude eest vaakumläbilöökidest ja nende modelleerimise teemal. Ilma nende aruteludeta mõistaksin ma seda teemat oluliselt kehvemini ja need on olnud suurepärane viis kuidas mõista, et ma mingist asjast aru ei saa.

Lõpetuseks olen igavesti tänulik oma sõpradele ja perekonnale, kes on alati minu jaoks olemas olnud terve minu ülikoolis õppimise aja.

Viited

1. Gerbrand Ceder & Kristin Persson. *How Supercomputers Will Yield a Golden Age of Materials Science* <<http://www.scientificamerican.com/article/how-supercomputers-will-yield-a-golden-age-of-materials-science/>> (2015).
2. Aicheler, M. & European Organization for Nuclear Research. *A Multi-TeV Linear Collider Based on CLIC Technology: CLIC Conceptual Design Report* ISBN: 978-92-9083-379-6 92-9083-379-3 (CERN, Geneva, 2012).
3. Wuensch, W. Observations about RF Breakdown from the CLIC High Gradient Testing Program. 00011. ISSN: 0094-243X. doi:[10.1063/1.2409116](https://doi.org/10.1063/1.2409116) (2006).
4. Sjøbaek, K. N. Avoiding Vacuum Arcs in High Gradient Normal Conducting RF Structures (2016).
5. Descoedres, A., Ramsvik, T., Calatroni, S., Taborelli, M. & Wuensch, W. Dc Breakdown Conditioning and Breakdown Rate of Metals and Metallic Alloys under Ultrahigh Vacuum. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **12**, 032001 (Mar. 24, 2009).
6. Kiejna, A. & Wojciechowski, K. F. *Metal Surface Electron Physics* 1. ed. 303 pp. ISBN: 978-0-08-042675-4 0-08-042675-1 (Pergamon, Oxford, 1996).
7. Antoine, C. Z., Peauger, F. & Le Pimpec, F. Electromigration Occurrences and Its Effects on Metallic Surfaces Submitted to High Electromagnetic Field: A Novel Approach to Breakdown in Accelerators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **665**, 54–69. ISSN: 0168-9002 (Feb. 11, 2011).
8. Calatroni, S. *et al.* Breakdown Studies for the CLIC Accelerating Structures. *Proceedings LINAC2010, Tsukuba, Japan* (2010).
9. *High Voltage Vacuum Insulation: Basic Concepts and Technological Practice* (ed Latham, R. V.) 00336 (Acad. Press, London, 1995). 568 pp. ISBN: 978-0-12-437175-0 0-12-437175-2.
10. Shipman, N. C. *Experimental Study of DC Vacuum Breakdown and Application to High-Gradient Accelerating Structures for CLIC* (The University of Manchester, 2014).
11. Djurabekova, F., Parviainen, S., Pohjonen, A. & Nordlund, K. Atomistic Modeling of Metal Surfaces under Electric Fields: Direct Coupling of Electric Fields to a Molecular Dynamics Algorithm. *Phys. Rev. E* **83**. 00026, 026704 (Feb. 14, 2011).
12. Pohjonen, A. S., Parviainen, S., Muranaka, T. & Djurabekova, F. Dislocation Nucleation on a near Surface Void Leading to Surface Protrusion Growth under an External Electric Field. *Journal of Applied Physics* **114**. 00009, 033519. ISSN: 0021-8979, 1089-7550 (July 21, 2013).

13. Pohjonen, A. S., Djurabekova, F., Nordlund, K., Kuronen, A. & Fitzgerald, S. P. Dislocation Nucleation from near Surface Void under Static Tensile Stress in Cu. *Journal of Applied Physics* **110**, 00025, 023509. ISSN: 0021-8979, 1089-7550 (July 15, 2011).
14. Vigonski, S., Djurabekova, F., Veske, M., Aabloo, A. & Zadin, V. Molecular Dynamics Simulations of Near-Surface Fe Precipitates in Cu under High Electric Fields. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **23**, 00003, 025009. ISSN: 0965-0393 (Mar. 1, 2015).
15. Veske, M., Parviainen, S., Zadin, V., Aabloo, A. & Djurabekova, F. Electrodynamics—molecular Dynamics Simulations of the Stability of Cu Nanotips under High Electric Field. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 215301. ISSN: 0022-3727 (2016).
16. Eimre, K., Parviainen, S., Aabloo, A., Djurabekova, F. & Zadin, V. Application of the General Thermal Field Model to Simulate the Behaviour of Nanoscale Cu Field Emitters. *Journal of Applied Physics* **118**, 033303. ISSN: 0021-8979 (July 21, 2015).
17. Kiejna, A. & Wojciechowski, K. F. in *Metal Surface Electron Physics* (eds Kiejna, A. & Wojciechowski, K. F.) 00000, 187–202 (Pergamon, Oxford, 1996). ISBN: 978-0-08-042675-4.
18. Cherkaoui, M. & Capolungo, L. *Atomistic and Continuum Modeling of Nanocrystalline Materials* ISBN: 978-0-387-46765-8 978-0-387-46771-9 (Springer US, Boston, MA, 2009).
19. Schiøtz, J. & Jacobsen, K. W. A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper. *Science* **301**, 1357–1359. ISSN: 1095-9203 (Sept. 5, 2003).
20. Derlet, P. M. & Van Swygenhoven, H. Atomic Positional Disorder in Fcc Metal Nanocrystalline Grain Boundaries. *Phys. Rev. B* **67**, 014202 (Jan. 21, 2003).
21. Kiejna, A. & Wojciechowski, K. F. in *Metal Surface Electron Physics* (eds Kiejna, A. & Wojciechowski, K. F.) 00000, 95–102 (Pergamon, Oxford, 1996). ISBN: 978-0-08-042675-4.
22. Bonzel, H. P. & Gjostein, N. A. Surface Self-Diffusion Measurements on Copper. *phys. stat. sol. (b)* **25**, 209–222. ISSN: 1521-3951 (Jan. 1, 1968).
23. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics* 3rd ed. 40535. 808 pp. ISBN: 0-471-30932-X (Wiley, New York, 1999).
24. Tadmor, E. B. *Modeling Materials: Continuum, Atomistic, and Multiscale Techniques* in collab. with Miller, R. E. 759 pp. ISBN: 978-0-521-85698-0 (Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2011).
25. Lang, N. D. & Kohn, W. Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy. *Phys. Rev. B* **1**, 4555–4568 (June 15, 1970).
26. Rappe, A. K. & Goddard, W. A. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem.* **95**, 3358–3363. ISSN: 0022-3654 (Apr. 1, 1991).
27. Rapaport, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation* 2nd ed. 549 pp. ISBN: 0-521-82568-7 (Cambridge University Press, Cambridge, UK ; New York, NY, 2004).
28. Daw, M. S. & Baskes, M. I. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals. *Phys. Rev. B* **29**, 6443–6453 (June 15, 1984).

29. Finnis, M. W. & Sinclair, J. E. A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals. *Philosophical Magazine A* **50**, 45–55. ISSN: 0141-8610 (July 1, 1984).
30. Daw, M. S., Foiles, S. M. & Baskes, M. I. The Embedded-Atom Method: A Review of Theory and Applications. *Materials Science Reports* **9**, 251–310. ISSN: 0920-2307 (7–8 Mar. 1993).
31. Mishin, Y., Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, D. A., Voter, A. F. & Kress, J. D. Structural Stability and Lattice Defects in Copper: Ab Initio, Tight-Binding, and Embedded-Atom Calculations. *Phys. Rev. B* **63**, 224106 (May 21, 2001).
32. *Periodic Boundaries for Off-Lattice Simulations. Potential Cut-Off.* <<http://borisv.lk.net/matsc597c-1997/simulations/Lecture3/node2.html>> (2017).
33. Hairer, E. & Lubich, C. Long-Term Analysis of the Störmer–Verlet Method for Hamiltonian Systems with a Solution-Dependent High Frequency. *Numerische Mathematik* **134**, 119–138 (2016).
34. Frenkel, D. & Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* 2nd ed. *Computational science series* **1**. 11005. 638 pp. ISBN: 0-12-267351-4 (Academic Press, San Diego, 2002).
35. Nosé, S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 511–519. ISSN: 0021-9606, 1089-7690 (July 1, 1984).
36. Hoover, W. G. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions. *Phys. Rev. A* **31**. 09395, 1695–1697 (Mar. 1, 1985).
37. Stukowski, A. Structure Identification Methods for Atomistic Simulations of Crystalline Materials. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **20**, 045021. ISSN: 0965-0393 (June 1, 2012).
38. Thompson, A. P., Plimpton, S. J. & Mattson, W. General Formulation of Pressure and Stress Tensor for Arbitrary Many-Body Interaction Potentials under Periodic Boundary Conditions. *J Chem Phys* **131**. 00063, 154107. ISSN: 1089-7690 (Oct. 21, 2009).
39. Falk, M. L. & Langer, J. S. Dynamics of Viscoplastic Deformation in Amorphous Solids. *Phys. Rev. E* **57**, 7192–7205 (June 1, 1998).
40. Stukowski, A., Bulatov, V. V. & Arsenlis, A. Automated Identification and Indexing of Dislocations in Crystal Interfaces. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **20**, 085007. ISSN: 0965-0393 (2012).
41. Larsen, P. M., Schmidt, S. & Schiøtz, J. Robust Structural Identification via Polyhedral Template Matching. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **24**, 055007. ISSN: 0965-0393 (2016).
42. Weisstein, E. W. *Voronoi Diagram* <<http://mathworld.wolfram.com/VoronoiDiagram.html>> (2017).
43. Griffiths, D. J. *Introduction to Electrodynamics* Fourth edition. 599 pp. ISBN: 978-0-321-85656-2 (Pearson, Boston, 2013).
44. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* **117**, 1–19. ISSN: 0021-9991 (Mar. 1, 1995).
45. Stukowski, A. Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012. ISSN: 0965-0393 (Jan. 1, 2010).

46. Hirel, P. AtomsK: A Tool for Manipulating and Converting Atomic Data Files. *Computer Physics Communications* **197**, 212–219. ISSN: 0010-4655 (Dec. 2015).
47. Beckmann, N. *et al.* Origins of Folding Instabilities on Polycrystalline Metal Surfaces. *Phys. Rev. Applied* **2**, 064004 (Dec. 4, 2014).
48. Gao, G.-J. J., Wang, Y.-J. & Ogata, S. Studying the Elastic Properties of Nanocrystalline Copper Using a Model of Randomly Packed Uniform Grains. *Computational Materials Science* **79**, 56–62. ISSN: 0927-0256 (Nov. 2013).
49. Polak, E. *Optimization: Algorithms and Consistent Approximations Applied mathematical sciences* **124**. 779 pp. ISBN: 0-387-94971-2 (Springer-Verlag, New York, 1997).
50. *Fix Box/Relax Command — LAMMPS Documentation* <http://lammps.sandia.gov/doc/fix_box_relax.html> (2017).
51. Siow, K. S., Tay, A. A. O. & Oruganti, P. Mechanical Properties of Nanocrystalline Copper and Nickel. *Materials Science and Technology* **20**, 285–294. ISSN: 0267-0836, 1743-2847 (Mar. 2004).
52. Sanders, P. G., Eastman, J. A. & Weertman, J. R. Elastic and Tensile Behavior of Nanocrystalline Copper and Palladium. *Acta Materialia* **45**, 4019–4025. ISSN: 1359-6454 (Oct. 1, 1997).
53. Insepov, Z., Norem, J. H. & Hassanein, A. New Mechanism of Cluster-Field Evaporation in Rf Breakdown. *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **7**. 00035, 122001 (Dec. 22, 2004).
54. Binh, V. T., Garcia, N. & Purcell, S. T. Electron Field Emission from Atom-Sources: Fabrication, Properties, and Applications of Nanotips. *Advances in Imaging and Electron Physics* **95**, 63–153. ISSN: 1076-5670 (Jan. 1, 1996).
55. Bramanti, A. *et al.* Field-Emission Breakdown and Electromigration in Insulated Planar Nanoscopic Contacts. *IEEE Transactions on Electron Devices* **53**, 2958–2964. ISSN: 0018-9383 (Dec. 2006).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristian Kuppert,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Nanokristalse vase pinnadeformatsioonide simulatsioonid kõrgetes elektriväljades”

mille juhendaja on Vahur Zadin,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 28.05.2017