

09. АВТОРСКА СПРАВКА на научните приноси във всички трудове на доц. д-р Богдан Рангелов, ИФХ, БАН

Авторската справка се базира на 41 научни труда (реферирани в базата Scopus), излезли от печат в интервала 1999 – 2020. Списък на тези 41 научни труда (с съответната им номерация) е даден в документ номер 8 – „Списък на всички публикации, които се оценяват по съвкупност“. На най-общо ниво, трудовете могат да бъдат категоризирани в областта на електронно-микроскопски (научни и научно-приложни) и симулационни изследвания на процеси на фазообразуване в кондензирана материя. Хронологичното им проследяване откроява подобластите на основен интерес, като разбира се показва както някои „моментни увлечения“, така и търсене на нови предизвикателства в близки научни проблеми. Групирането на научните трудове може да бъде направено в следните области и подобласти, като нерядко даден труд може да бъде отразен в повече от една област:

Област I: Електронно-микроскопски изследвания на процеси на фазообразуване в кондензирана материя

I.1. Електронно-микроскопски изследвания на процеси на двумерно зародишообразуване, кристален растеж (хомоепитаксия) и процеси на нестабилност върху вицинална кристална повърхност Si(111).

I.1.1. Двумерно зародишообразуване, кристален растеж (мултислоен островен и спирален) и критична ширина на терасите върху вицинална кристална повърхност Si(111). [4, 16, 20, 27]

I.1.2. Нестабилност върху вицинална кристална повърхност Si(111) – вълни на плътността на стъпалата. [29]

I.2. Електронно-микроскопски изследвания на процеси на фазообразуване и охарактеризиране на стъкло и стъкло-кристални материали, мека кондензирана материя, тънки филми и катализатори.

I.2.1. Стъкло и стъкло-кристални материали. [14, 15, 17, 25, 30, 32, 36, 40]

I.2.2. Мека кондензирана материя. [22, 37]

I.2.3. Тънки филми и катализатори. [1, 2, 3, 11, 13, 21, 26, 31, 33, 34, 41]

Област II: Симулационни и теоретични изследвания на процеси на фазообразуване в кондензирана материя

II.1. Симулационни и теоретични изследвания на нестабилност върху вицинални кристални повърхности

II.1.1. Нестабилност тип вълни на плътността на стъпалата – нестационарен модел на Бъртън-Кабрера-Франк, влияние на електромиграцията и прозрачността на стъпалата. [7, 8, 10, 29]

II.1.2. Групиране на стъпала върху вицинална кристална повърхност. [5, 12, 18]

II.1.3. Критична ширина на терасата на вицинална кристална повърхност за преход от растеж чрез движение на стъпала към двумерно зародишообразуване – влияние на прозрачността на стъпалата. [6, 9]

II.2. Монте Карло симулационни изследвания на процеси на дифузия върху вицинални кристални повърхности и влиянието на прозрачността на стъпалата [9, 23, 24, 38]

II.3. Монте Карло симулационни изследвания на термичната стабилност на метални нановерижки [28, 35]

II.4. Монте Карло симулационни изследвания на частици с анизотропни взаимодействия и дифузионно контролиран растеж в система с два типа частици [39, 19]

Основните приноси съгласно гореизброените области подобласти на научен интерес и изследвания могат да бъдат резюмирани по групи както следва:

I.1.1. Двумерно зародишообразуване, кристален растеж (мултислоен островен и спирален) и критична ширина на терасите върху вицинална кристална повърхност Si(111). [4, 16, 20, 27]

С помощта на отразителна електронна микроскопия (reflection electron microscopy - REM) са изследвани процесите на спирален растеж (и изпарение) върху вицинална кристална повърхност Si(111) във високотемпературния интервал над 830 °C (температурата на фазов преход $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$). От всички, тези изследвания са най-тясно свързани с една от основните тематики, (исторически) развивани в ИФХ, а именно механизмите на кристален растеж. Използвана е модификация на положението на флуоресцентния екран на микроскопа (т.нар. положение с малко изкривяване на изображението – LODREM (low distortion reflection electron microscopy)), като за първи път са получени изображения („неизкривени“) на монотомни спирали (с височина на стъпалото един решетъчен параметър) на растеж/изпарение (и с топологичен заряд единица) върху вицинална кристална повърхност Si(111). Т.нар. „изкривяване“ на изображенията в REM се дължи на факта, че електронният лъч пада под много малък ъгъл (под един градус) спрямо изследваната повърхност, в следствие на което разстоянията в едно от направленията на изображенията са скъсени с около 50 пъти. В сравнително широк температурен интервал и с използване на максимално постижимите стойности за пресищане (съответно подсищане) в апаратурата са изследвани процесите на кристален растеж (съответно изпарение) посредством спирален механизъм, като основен параметър на измерванията е разстоянието между две съседни витки на спиралата. Този параметър е основен за

„класическия“ модел на Бъртън-Кабрера-Франк (БКФ) за спиралния растеж. Под „класически“ модел на БКФ, тук и по-нататък ще разбираме описанието, при което адатомите върху вициналната кристална повърхност извършват дифузия докато се изпарят или докато не се вградят в стъпало в положение на половин кристал (кинк) – т.е. стъпалата „събират“ по себе си адатомите, като не се осъществява процес на масов пренос през стъпалата. В този случай имаме обратно пропорционална зависимост на първа степен между разстоянието между две съседни витки на спиралата и пресищането – зависимост, която е валидна при т.нар. „локална динамика“ на стъпалата при която няма припокриване на дифузионните полета на стъпалата. Направена е оценка на плътността на дислокационните източници, както и на броя ляво и дясно въртящи спирали, а формата на спиралите е определена като Архимедова. Както за случая на растеж, така и за случая на изпарение е получена обратно пропорционална степенна зависимост между две съседни витки на спиралата и пресищането, като степента е различна от единица (между $1/3$ и $1/2$). Това е основен резултат, който потвърждава припокриването на дифузионните полета на съседни стъпала поради големия свободен пробег на адатомите за съответния високотемпературен интервал, наличието на т.нар. back-stress ефект, както и това, че стъпалата на вициналната кристална повърхност могат да бъдат „прозрачни“ по отношение на адатомите. Под „прозрачност“ на стъпалата тук и по-нататък ще разбираме възможността на адатом да премине (пресече) контура на едно стъпало без да се вгради в него, т.е. осъществяването на пренос на маса между две тераси, разделени от монотомно стъпало.

Хомоепитаксията върху вицинална кристална повърхност Si(111) е изследвана експериментално с помощта на REM в цикъл от 3 работи [16, 20, 27], в които се използва и теоретичното разглеждане [6, 9], като по този начин се показва и връзката между чисто теоретично/симулационните изследвания и експерименталните. В основата на този цикъл от изследвания седи един в началото неуспешен опит (по-късно обаче успешен [29]) за намиране на експериментално доказателство на теоретично/симулационно „предречена“ нов тип нестабилност по време на кристален растеж, а именно т.нар. вълни на плътността на стъпалата. Основен предмет на изследванията е т.нар. критична ширина на терасата - ширината при която се осъществява преход от растеж чрез движение на стъпала към растеж чрез двумерно зародишообразуване върху терасата. Изследванията са проведени в температурен интервал под температурата на фазовия преход $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$, като за целта са създадени (използвайки процеса на групиране на стъпала, т.нар. step bunching) максимално широки атомно гладки тераси Si(111) - (7×7) . Варирани са както температурата на повърхността (чрез прав ток през кристала), така и стойността на падащия поток от силициеви адатоми. Хомоепитаксиалния растеж представлява мултислоен, мултитародишен и се проявява като формиране на динамични пирамидални структури имащи пространствена и времева периодичност. Изследванията показват съществуване на стойност на температурата на повърхността от 720°C , под която кристалния растеж се осъществява посредством кинетично ограничен режим на присъединяване на адатоми към стъпалата (attachment limited), а при температура над 720°C растежа се осъществява чрез дифузионно ограничен режим (diffusion limited). Определена е стойността на степения показател, който дава отношението (скалирането) между критичната ширина на терасата и стойността на падащия поток от адатоми, а от

него е определена и големината на критичния зародиш, както и активиращите енергии за двумерно зародишообразуване в интервалите под и над 720 °C. Тези експериментални резултати намериха и своята логична връзка с теоретичните и симулационни резултати в [6], като това позволи да бъде определен и енергетичния бариер за вграждане на адатом в „долно“ стъпало на терасата (бариер на Ерлих - Швьобел). Проведени са и изследвания с помощта на атомно силова микроскопия, които показват различна морфология на разтящите двумерни острови в интервалите под и над 720 °C, морфология която отразява различната плътност на кинковете (гладкост) и съответните особености на кинетичните и дифузионни ограничения на растеж.

Същата експериментална система е използвана и за изследване на т.нар. „прозрачност“ на стъпалата по отношение на получените пирамидални структури и зависимостта на морфологията им от баланса на потоците от адатоми, които „прескачат“ стъпалата в посока „нагоре“ или „надолу“ по стъпалата [27]. Систематично са изследвани началните етапи на кристален растеж върху най-горната тераса на образуваните пирамидални структури, както и етапите след по-дълъг във времето растеж. В този случай като основа на повърхността са използвани тераси широки Si(111) тераси, със ширини от 1 до 100 микрометра, като терасите са „оградени“ от групирани монотомни стъпала (бънчове). Самото постигане на такива широки тераси от порядъка на 100 микрометра е достатъчно сложна експериментална (макар и подготвителна) задача. В температурен интервал 600 – 750 °C е показано, че непрекъснатото (продължително време) двумерно зародишообразуване и послесващ растеж води до образуване на удължени пирамидални хребети (при $T < 720$ °C) и до отделни пирамиди (т.нар. тип wedding cake) при $T = 750$ °C, като и едните и другите представляват проява на нестабилност при растежа. Тези нестабилности са следствие от разликата в стойностите на потоците от адатоми, които могат да пресекат стъпалата и от сравнително високите стойности на бариера на Ерлих-Швьобел и плътността на кинковете по стъпалата (стените с различна кристалографска ориентация) на един двумерен остров. Промяната (скъсяването) на ширината на най-горната тераса на пирамидалните форми на растеж, както и увеличаването на броя слоеве (стъпала), участващи в пирамидалните форми, указват увеличаване на размера на критичния зародиш и съответно преимуществено наличие на поток от адатоми надолу по стъпалата за $T = 650$ °C. При температура $T > 720$ °C обаче, се установява преимуществен поток от адатоми нагоре по стъпалата, поради по-високия бариер на Ерлих-Швьобел за вграждане в горно стоящо стъпало. Тук е важно да се отбележи, че по-високия бариер за вграждане всъщност „осигурява“ по-дълъг „живот“ на адатома по челото на стъпалото (step edge), като по този начин му дава по-голям шанс да извърши прескок на по-горната тераса, което е същността на явлениято прозрачност на стъпалата. Това макар и малко преимущество в стойността на потока „нагоре“ по стъпалата води до т.нар. „зародишообразуване на втория слой“ (second layer nucleation) и е отговорно за прехода от пирамидални дълги вълнообразни хребети по дължината на терасите към отделни пирамиди.

I.1.2. Нестабилност върху вицинална кристална повърхност Si(111) – вълни на плътността на стъпалата. [29]

Тази работа е експериментално потвърждение на цикъла от теоретични и симулационни изследвания [7, 8, 10]. В основата им лежи разглеждането на нестационарно решение (за разлика от квазистатичното) на уравненията за движение на стъпала на (1+1)D вицинална кристална повърхност – по същество дифузионни уравнения за адатомната концентрация върху терасите на вициналната кристална повърхност с гранични условия в стъпалата, ограждащи всяка тераса. Теоретичните и симулационни изследвания предсказват, че при определени условия (голям падащ поток от адатоми, голяма скорост на движение на стъпалата) в кинетичен режим (бърза дифузия на адатомите по повърхността и бавно присъединяване или откъсване на адатомите към/от стъпалата) растежа ще бъде нестабилен, дори и когато липсва какъвто и да е дестабилизиращ фактор (за разлика от явлението групиране на стъпала, където дестабилизиращ фактор могат да бъдат електромиграционната сила, бариера на Ерлих-Швьобел или онечиствания по ръбовете на стъпалата – за повече подробности вж. II.1.1.). В чисто експериментален план намирането на условия за наблюдаване и доказване на тази нова кинетична нестабилност представлява предизвикателство, свързано с намирането на условия при които няма дестабилизиращи фактори и едновременно с това и използване на апаратурата REM, която е единствената възможна за наблюдение на динамика на монотомни стъпала в условия на растеж или изпарение. Изследванията са проведени върху вицинална кристална повърхност Si(111), която поради високото ниво на концентрация на адатоми се счита са особено подходяща при търсенето на експериментално доказателство за този вид нестабилност. Кристала се нагрява с помощта на прав ток. С помощта на REM и в подходящ температурен интервал (и посока на правия ток) в който електромиграционната сила действаша на адатомите не предизвиква нестабилност от типа групиране на стъпала, са проведени изследвания, които показват началните етапи на формирането на вълни на плътността на стъпала в условия на растеж (максимален възможен падащ поток от 5 слоя/сек). Наблюдаваните вълни на плътността „съществуват”, докато може да се осигури съответната стойност на падащия поток (осигуряващ високата (надкритична) стойност на движение на стъпалата, при която започват да се извяват нестационарните ефекти [7]).

I.2.1. Стъкло и стъкло-кристални материали. [14, 15, 17, 25, 30, 32, 36, 40]

Това е една значителна, интересна и важна част от изследвания, повечето от които са проведени от групата по стъкло и стъкло-керамика в ИФХ, БАН [14, 15, 17, 25, 30, 36]. В някои от тези изследвания, като цяло приноса ми е по-малък в сравнение със изследвания по други теми, споменавани в настоящата справка. В [14, 15, 17, 25] се разглежда проблема за третирането на специфични отпадни суровини след преработката им от инсинератор и използването им като немалка част (до 60%) от суровините за получаване на синтеровани стъкло-кристални материали. След получаване на т.нар. фрита (стъклен прах/зърна), същия се пресова и синтерова с различни температурни режими – скорости на нагряване и стъпала на задръжка на температурата. Могат да бъдат използвани и различни изходни фракции след филтруване (отделяне на зърна със зададен среден или максимален размер). Изследвани са термичното свиване на така новополучените материали, плътността им, водопоглъщане, морфология на повърхност и

на фрактура, структура, елементарен и фазов състав, определяне на отделена кристална фаза, както и влиянието на инертна атмосфера на синтероване. Особено внимание е обърнато на образуването на т.нар. отворена и затворена порьозности, и зависимостта ѝ от скоростта на награване. Тук е важно да се отбележи, че т.нар. микро-порьозност с размери на порите под 5 микрометъра не се счита за „дефект“ в материала, тъй като води увеличени механични показатели на материала. Не на последно място трябва да се отчита и възможния положителен екологичен ефект от тези научни изследвания. Приноса ми в тези работи е предимно в електронно-микроскопските изследвания, които пък от своя страна доведоха и до едно по-добро запознаване и изучаване на аморфните материали като цяло в личен план.

В [30, 36] се разглежда получаването и охарактеризирането на стъклокерамики, получени при имобилизиране на големи количества металургични отпадъци (основно железни оксиди) – от производството на стомана и фероникел. Железните оксиди могат да играят ролята на зародишообразуватели и да благоприятстват кристализационни процеси при термичната обработка на изходното стъкло. Изследвани са процесите на зародишообразуване в новополучените материали – определена е оптималната температура, както и времена на задръжка за получаване на кристална фаза. При изследване на стъклокерамика, получена от отпадни продукти от производство на стомана е доказано образуването на кристализационно предизвикана порьозност при обемна кристализация. Установено е, че основната структура на стъклокерамика, получена от отпадъците от производство на фероникел е резултат от протичане на течностно разслояване, което води до създаване на много фина кристална магнетитна фаза, като същата служи за основа за растежа на главната пироксенова фаза в материала. Работата [32] е посветена на синтез на $ZnTeO_3$ при кристализация на стъкла от системата Te-Bi-Zn-Nb. В тази работа приноса ми е в електронно-микроскопските изследвания. В [40] се изследва влиянието на отношението на Fe^{2+}/Fe^{3+} върху свойствата на системата Mg-Al-Si-O. Това е задача, разработена и обмислена заедно с колеги от Авейро, Португалия, при получаване на материала чрез използване на т.нар. топене с лазер в транзитната зона – Laser Floating Zone техника за получаване на стъкловидни и кристални материали. Основните изследвания са свързани с измервания на проводимостта и магнитните свойства на получените материали. Приноса ми в тази работа е както в електронно-микроскопските изследвания, така и в цялостното измисляне на експеримента и конструиране на изследователския екип.

I.2.2. Мека кондензирана материя. [22, 37]

В [37] приноса ми е в изследването на структурата на адсорбирани слоеве от дву-антенни олигоглицини (съвместна работа с групата по изследване на дисперсни системи на ИФХ) върху различни по вид подложки (ефект на омокряне/хидрофобност) и различни концентрации. Получени са широк набор от структури със специфична морфология – от плътни покрития, през мрежовидни, съставени от пръчковидни, издължени или плочковидни комплекси.

В [22] е проведено изследване на антибактериалния ефект на йонно-обменен клиноптилолит по отношение на *Escherichia coli*. Показан е антибактериалния ефект за случая на йонно-обменен клиноптилолит с Ag и Cd.

I.2.3. Тънки филми и катализатори. [1, 2, 3, 11, 13, 21, 26, 31, 33, 34, 41]

В тези работи са събрани най-общо казано изследвания по тънки филми и катализатори. В тази група са и първите ми две сериозни публикации [1 и 3], в сътрудничество с колеги от ИФХ. Разбира се, в тези две работи като млад учен (а и в някои други по-ранни работи от тази област) няма как да имам много съществен принос, но се научих/видях професионално отношение към поставен научен проблем, както и към създаването на публикация [3]. В [1] се изследват тънки филми (покрития) от CdS отложени върху подложки ZnO и ITO стъкло, чрез електроотлагане от стопилка (температури над 400 °C), като са варирани както плътността на тока, така и времената на отлагане. В [2] се изследва електрохимичното вграждане на Cu (медни клъстери) в слове (дебели) от полианилин върху подложка от Pt, като се обръща внимание на анодните пикове на окисление (потенцио-динамични криви) при различни дебелини на PAN слоевете. Различени са три „места“ на отлагане на медните клъстери в зависимост от дефектит в и окисленото състояние на слоевете.

В [3] се изследва морфологията на получените въглеродни структури (с вградено желязо), в следствие на процес на растеж далеч от равновесие – волтова дъга между два въглеродни електрода е атмосфера на Ag и фероцен. Получени са разнообразни въглеродни (нано)структури на анода и катода – нанотръбички с различна дължина и размер, топки от нанотръбички и конусообразни формирания. В [11] участието ми е по-скоро като технически изпълнител.

Работите [13, 26] са в сътрудничество с колеги от FTM, Скопие и са свързани с разширени изследвания на нестехиометрични фази на TiO₂, като „носещ“ материал (избягва се използването на платина) за катализатор кобалт за HER/OER реакции – влияние на предварителната механична обработка (с цел увеличаване на активната площ) на материала с търговско название Ебонекс. Приносите в тази работа са свързани с комбинираното микроскопско изследване – трансмисионна и електронна микроскопия. Изследван е т.нар. зол-гел метод за синтез на TiO₂, използващ прекурсор ТТIP и „прости“ лабораторни условия. След термично третиране са получени фазите анатаз/рутил. Морфологията на получените фази/агрегати, формата и размерите на получените наночастици са охарактеризирани с трансмисионна и електронна микроскопия. В [21] съм участвал в изследването на тънки молибденови филми върху стомана, получени от „спичането“ (синтероване) на прах от молибденов триоксид, с помощта на лазерен лъч. Изследван е процеса на образуване на аморфна фаза и ре-кристализация в зависимост от параметрите на лъча (продължителност, насоченост), както и от температурата.

Цикъла работи [31, 33, 34] е резултат от сътрудничество с ЦЛПФ, Пловдив и разглежда механични и структурни особености на титанови и хромни твърди покрития, получени чрез разбаласирано магнетронно разпръскване и катодно-дъгово разпръскване.

Определена е оптималната температура на отгряване за получаване на покрития CrTiAlN с висока твърдост и модул на еластичност. Изследвано е и влиянието на потока азот върху механичните свойства на покрития Ti/TiN/TiAlCrN и Cr/CrN/CrTiAlN. Изследвани са и мултислойни покрития от TiN/ZrN. Приноса ми в тези работи е свързан с електронно-микроскопските наблюдения и подготовката на експериментите.

II.1.1. Нестабилност тип вълни на плътността на стъпалата – нестационарен модел на Бъртън-Кабрера-Франк, влияние на електромиграцията и прозрачността на стъпалата. [7, 8, 10, 29]

Това е поредица от четири научни труда, първите три от които са изработени в сравнително кратък период от време - това са трудовете в които теоретично и симулационно е развита идеята за нестабилност на кристален растеж на вицинална кристална повърхност от тип поява на вълни на плътността на стъпалата, а четвъртия е свързан с намирането на експериментално доказателство за споменатия процес. Трябва да отбележа, че именно търсенето на такова експериментално доказателство доведе до развитието на друга интересна (експериментална) тематика, разгледана в [16, 20, 27]. Разглежданата система е вицинална кристална повърхност, при която имаме монотомни стъпала, разделени от гладки тераси. Процеса на кристален растеж (или изпарение) става по механизма на движение на стъпала, т.е. адатоми се присъединяват към стъпалата (или се отделят от тях), което ефективно води до движение на фронта на стъпалата, а в крайна сметка и до кристален растеж (или изпарение). В основата на трудовете [7, 8, 10] стои следния въпрос: какво ще се случи с процеса на кристален растеж/изпарение чрез движение на стъпала (step flow mode), ако скоростта на движение на стъпалата е висока? Тук под висока разбираме такава скорост, която не може да „осигури“ условията за стационарност – т.е. стойността на адатомната концентрация върху дадена тераса (започва да) зависи от времето (а не само от координатата, както е в стационарното решение на дифузионното уравнение). Тъй като дифузионните уравнения са от втори род (а те се интегрират трудно), сме използвали предпоставката за кинетичен режим, при който имаме бърза дифузия по терасите и следователно концентрацията на адатомите по терасата е постоянна. Това ни дава възможност да решим задачата за интегриране на дифузионното уравнение с две променливи, като го сведем до две уравнения (всъщност система от уравнения, тъй като за всяка тераса от кристалната стена имаме по две уравнения) от първа степен – едно за адатомните концентрации и едно за ширините на терасите, като уравненията са свързани (coupled). За да определим еволюцията с течение на времето на системата от стъпала, изследваме как се променят ширините на терасите, които се намират между стъпалата. Това става с числено интегриране на уравненията описващи ширините на терасите по метода на Рунге – Кута. Същността на разглеждания модел е, че концентрацията на адатомите върху дадена тераса е постоянна върху цялата тераса (бърза дифузия), но зависи от това, дали в предишен момент тази тераса е била „по-широка“ или „по-тясна“. Ако терасата в „миналото си“ е била по-широка, то концентрацията на адатомите (в момента) ще бъде по-ниска, и обратно – концентрацията на адатомите ще е висока, ако в „миналото си“ е била по-тясна. Всичко това като

моделно изследване отразява въпроса доколко стъпалата могат да „поемат (или отдават)“ адатомите в процеса на растеж или изпарение и как това се отразява върху морфологията на кристалната повърхност (доколко равномерно са разпределени стъпалата – намират ли се на еднакви разстояния едно от друго). Тук е мястото да споменем, че в реалния експеримент никога не може да се постигне вицинална повърхност, при която монотомните стъпала са еквиливантни, т.е. разделени от тераси с еднаква ширина. Тък като още първоначално разстоянията между стъпалата (ширините на терасите) са различни (дори да приемем, че имат малка разлика), то в процеса на растеж или изпарение, в зависимост от множество фактори системата може да изравни всички разстояния между стъпалата (това е стабилен растеж или изпарение), или където разстоянията между стъпалата са били по-малки да станат още по-малки и където са били по-големи да станат още по-големи (това е нестабилен растеж, при който системата от стъпала се „разпада“ на групи (бънчове) от стъпала много близо едно до друго и широки тераси между групите. В случая се показва, че подобна нестабилност може да възникне и при липса на каквито и да е (външни) дестабилизиращи фактори, а само поради ефектите на нестационарност. В [7] е изследвано групирането на стъпала при нестационарно решение на модела на БКФ в кинетичен режим, като намерения ефект (условията при които имаме нестабилно решение на системата) е наречено „кинетичен ефект на паметта“ на ширините на терасите. Направен е линеен анализ на стабилността (метод на Фурие пертурбации) на системата уравнения и са получени изрази за критичната скорост на движение на стъпалата над която системата от стъпала е нестабилна, т.е. малките отклонения от равновесните положения на стъпалата (равновесните положения на стъпалата са тези при които стъпалата са равноотдалечени едно от друго) ще стават все по-големи. Численото интегриране на системата уравнения (при условия на нестабилност) показва, че по вициналната кристална повърхност ще се разпространяват вълни на компресия на плътността на стъпалата. В [8], разглеждания модел е усложнен, чрез добавянето на един фактор, който в много случаи не може и не бива да бъде пренебрегван - това е т.нар. електромиграционна сила –силата, която действа върху адатомите на повърхността на кристала, ако по кристала тече прав ток. Тази сила е причината за т.нар. „дрейфова“ скорост на адатомите и която кара адатомите да бъдат „избутвани“ в посока на действие на силата. Тази сила може да създаде градиент на концентрацията на адатомите върху терасите, като обаче средната стойност на адатомната концентрация няма да зависи от стойността на електромиграционната сила – с колкото концентрацията нараства в посока на едното от стъпалата, с толкова намалява в посока към другото. Тук веднага трябва да се спомене, че тези разглеждания няма да бъдат валидни за [10], където се разглеждат прозрачни стъпала. Проведеният линеен анализ на стабилността показва, че сега, при отчитане и влиянието на електромиграционна сила, системата може да бъде нестабилна както поради вече разгледания кинетичен ефект на паметта на терасите, така и поради влиянието на електромиграцията, когато силата е с определена посока и стойност. При посока на силата надолу по стъпалата и надкритична стойност се наблюдава класическото групиране на стъпала (bunching), докато при по-ниска стойност се наблюдават вълни на плътността както за случая на растеж, така и за случая на изпарение. Именно проблема с „отделянето “ на тези два дестабилизиращи фактора един от друг седи и в идеята за експерименталните изследвания в [29].

Естественото продължение на разгледания до тук модел е да се въведе и влиянието на прозрачността на стъпалата – това означава, че скоростта на дадено стъпало в даден момент ще зависи от процеси (прескоци), случили се на „по-отдалечени стъпала” и то в предишни моменти [10]. Това е именно т.нар. „нелокална” динамика на стъпалата, за която стана дума по-горе [4] и която се изследва и в [9] по метода Монте Карло. При нелокалната динамика адатомите имат нужда от време за да пресекат известен брой стъпала, преди да се присъединят към кристала в положение кинк. Вициналната стена с прозрачни стъпала е нестабилна, когато дрейфовата скорост на адатомите умножена по относителното изменение на адатомната концентрация от равновесната е по-голяма от критичната скорост за движения на стъпалата. Получена е и зависимостта между броя тераси, които участват във вълната на нестабилност и относителната прозрачност на стъпалата (отношението между коефициентът на прозрачност и кинетичния коефициент на стъпалата).

II.1.2. Групиране на стъпала върху вицинална кристална повърхност. [5, 12, 18]

Това са цикъл моделни изследвания върху модифицирани уравнения от типа БКФ, с включени (или изключени) различни моделни параметри, като целта е да се намерят условията за нестабилност, при които стъпалата по една моделна вицинална повърхност няма да са едквилибриантни, а ще образуват т.нар. бърчове от стъпала. В [5 и 12] основната предпоставка за дестабилизация на системата от стъпала е въведената разлика в равновесната адатомна концентрация от двете страни на стъпалата – тук задължително трябва да се подчертае, че става дума за неравновесни процеси, при които такова едно допускане може да бъде оправдано. Изследвано е положението на минималното разстояние между стъпалата (най-големия наклон на повърхността) в група, както и зависимостта (степенна) на това разстояние от броя стъпала, участващи в групата. Получени са скейлинговите отношения между размера на групите стъпала (броя стъпала в дадена група), ширината на цялата група и времето. В [18] са изследвани два модела на движения на стъпала, в които скоростта на дадено стъпало се определя от степенни зависимости в които влизат единствено ширините на съседните тераси. Тези модели изглеждат абстрактно конструирани, но успяват да пресъздадат някои от характеристиките на значителното разнообразие от експериментално наблюдавано групиране на стъпала – групи стъпала в които наклона на групата е постоянен, или такива в които наклона се увеличава.

II.1.3. Критична ширина на терасата на вицинална кристална повърхност за преход от растеж чрез движение на стъпала към двумерно зародишообразуване – влияние на прозрачността на стъпалата. [6]

Отново моделно изследваната система е вицинална кристална повърхност, т.е. много на брой монотомни стъпала, които са разделени едно от друго с гладки тераси. Изследванията [6, 9] обединяват усилията за разбиране на явлениято прозрачни стъпала и влиянието му върху морфологията на растеж и по специално прехода от растеж чрез

движение на стъпала към растеж чрез двумерно зародишообразуване по терасите. Механизмът на растеж чрез движение на стъпала се осъществява, когато температурата на повърхността на кристала е достатъчно висока, така че свободния пробег на адатомите да е по-голям от средната ширина на терасите. Намаляването на температурата обаче увеличава вероятността за образуване на критичен зародиш, а от там и образуването на двумерни острови върху терасите и съответно нов тип механизъм на растеж. Кой от тези механизми ще бъде „избран“ при дадена температура – това се определя от ширината на терасите върху вициналната кристална повърхност, като преходът от единия към другия механизъм се осъществява при т.нар. критична ширина на терасата за дадената температура. В [6] е представен обобщен модел, в който се разглежда влиянието на асиметрията на кинетичните коефициенти на стъпалата ограждащи терасата (кинетични коефициенти за вграждане в долно или горно стъпало) и влиянието на прозрачността на стъпалата. Моделът е развит за случая на пълна кондензация (т.е. няма изпарение) – всички попаднали адатоми върху вициналната кристална повърхност рано или късно се вграждат в стъпалата. Получен е обобщен израз за профила на адатомната концентрация върху тераса от вициналната повърхност. Изследвано е влиянието на асиметрията (отношението) на кинетичните коефициенти за вграждане в двете стъпала ограждащи терасата – по този начин изследваме влиянието на бариера на Ерлих – Швьобел. Показано е, че увеличението на асиметрията измества положението на стойността на максимума на адатомната концентрация. Показано е, че увеличаването на прозрачността на стъпалата от своя страна намалява ефекта от асиметричността на кинетичните коефициенти. Получен е обобщен израз за критичната ширина на терасата за растеж чрез движение на стъпала при отчитане на асиметрията на кинетичните коефициенти и прозрачни стъпала. Получена е Арениусова зависимост на намаляване на критичната ширина на терасата с намаляване на температурата, като самата зависимост представлява плавно преминаване между две прави с различни наклони, отговарящи на двата гранични случая на растеж – дифузионно ограничен и кинетично ограничен (вж. и експерименталните резултати в [20]). Направена е и оценка кога влиянието на прозрачността на стъпалата е най-голяма – в среден температурен интервал между „чистите“ кинетичен и дифузионен режими. Това теоретично разглеждане е сравнено с експериментални данни за критичната ширина на терасите за Si(111)(7x7) от чужди автори използващи електронна микроскопия е ниско енергетични електрони от където е установено съществуване на обратен Ерлих-Швьобел бариер и е пресметната енергията на свързване на 3-атомен критичен зародиш.

II.2. Монте Карло симулационни изследвания на процеси на дифузия върху вицинални кристални повърхности и влиянието на прозрачността на стъпалата [9, 23, 24, 38]

В тези изследвания са представени Монте Карло симулации на дифузионни процеси на адатоми и атомни клъстери (или острови) и свързани с тях явления, като прозрачност на стъпала и промяна на формата на клъстери (острови) под действието на електромиграционна сила. В [9] се разглежда от друга гледна точка част от проблема поставен в [6, 10], а именно – ако приемем че имаме „нелокална“ динамика на стъпалата, и адатомите могат да прескачат стъпалата преди да се вградят в положение кинк, то колко нелокална е тази динамика? Или с други думи колко стъпала може да

„посети/обходи“ адатом преди да се вгради в стъпало. Разгледан е сравнително прост модел на вицинална стена - квадратна решетка с една „централна (нулева на брой)“ тераса и още подобни тераси (неограничен брой – през периодичните гранични условия и с отчитането на броя на пресичането им), които носят положителна последователна номерация ако в посока нагоре по стъпалата или отрицателна последователна номерация ако са в посока надолу по стъпалата. По стъпалата на всички тераси са генерирани независими един от друг положения кинкове, като плътността на кинковете (заграпавяването на стъпалото) е параметър. Върху нулевата тераса се поставя един адатом, който започва да извършва случайна разходка по квадратната решетка, а когато достигне до чело на стъпало може да извършва дифузия по челото на стъпалото, да се отдели от стъпалото и да се върне на терасата от която е дошъл, или да прескочи стъпалото и да отиде на съответно по-горна или по-долна тераса, като за всеки един от тези процеси е зададена предварително някаква вероятност. В този модел въвеждаме и електромиграционната сила, като можем да даваме по-голяма вероятност за дифузия на адатом в дадена посока (посоката на действие на електромиграционната сила). Показано е, че при отсъствие на електромиграционна сила и при отсъствие на Ерлих-Швьобел бариер, имаме симетрични спрямо централната (нулева) тераса криви (хистограми) на разпределението на броя прескоци през стъпалата, намиращи се по-високо и по-ниско от нея. Основен резултат тук е, че при вариране на параметрите на модела като плътност на кинковете по стъпалата, или вероятността за дифузия по челото на стъпалата, във всички случаи (осреднено) адатом посещава до 10 стъпала в околност на терасата от която е започнал дифузията си (след попадане от газова фаза). Това е важен резултат, който макар и с един опростен модел показва какъв е „размера“ на не-локалността на динамиката на стъпалата и показва „разстоянията“ от които една тераса би се влияла по отношение на масовия пренос – с други думи така определяме максималното „разстояние“ от което една тераса би могли да получи пренос на маса (адатоми), които първоначално не са били попаднали върху нея. Наличието на асиметрия в присъединяването на адатоми към стъпалата от двете страни на терасите (бариер на Ерлих-Швьобел) драстично намалява прозрачността на стъпалата (сумата от всички вероятности за възможните елементарни процеси е единица), но хистограмите на разпределението на броя прескоци през стъпалата остават симетрични. Показано е, че съществува скейлингово отношение между средния брой прескоци осъществяван от адатом и средното разстояние между кинковете по стъпалата. Ако в модела включим и действието на електромиграционна сила, която „бута“ адатоми в дадена посока (перпендикулярна на стъпалата), то се наблюдава силно разтегляне на хистограмите по посока на действие на силата (аналогично с фамилията разпределения на Пиърсън). Показано е, че дори и много малка стойност на електромиграционната сила има драматичен ефект върху траекторията на дифузия на адатом – причината е, че адатома извършва голям брой „опити“ за прескоци и в крайна сметка дори и малка стойност на електромиграционната сила започва да има значение. От основно значение е и резултата, който показва, че и при по-голяма електромиграционна (външна) сила, броя на стъпалата, които се прескачат от адатом не надвишава 10 - 15, което отново индикира областта на не-локалност на динамиката на стъпалата. Основния извод от тази работа е, че дори и да имаме прозрачност на стъпалата, то скоростта на движение на стъпалата не би трябвало

да се променя, тъй като рано или късно всички адатоми ще се присъединят към някое от стъпалата, дори и да не е първото което срещнат.

В [23] и [24] разглеждаме дифузията на адатоми върху моделна тераса с ориентация (111), като се използва т.нар. tight-binding потенциал и Метрополис Монте Карло алгоритъм. В [23] е разгледана стабилността (цялостта) на един монатомен двумерен остров върху повърхността при отчитане на действието на външна сила (електромиграционна) върху атомите на острова. Балансът между нормалните, латералните и външните сили действащи върху атомите на острова определя и критичните стойности на външната сила, при която един в началото компактен като форма остров еволюира: определени са три стойности на външната сила по отношение на морфологичната стабилност на острова – при слаба сила (само 1.5% от силата на взаимодействие между атомите на острова) се наблюдава отделяне на единични атоми от периферията на острова, но като цяло интегритета на острова се запазва. При увеличаване на външната сила първоначалния единичен остров се разпада на отделни по-малки по площ острови, докато още по-голямото увеличение на външната сила води до пълна дезинтеграция на острова на отделни адатоми. Тук е важно да се отбележи, че прехода между тези три режима не е плавен, а е по-скоро скокообразен. Същият физичен модел е използван и в [24], където се изследва влиянието на плътността на кинковете по стъпалата върху прозрачността на стъпалата при отчитане на действието на външна електромиграционна сила. Тези изследвания предлагат един възможен сценарий и модел за обяснение на „загадката“ на сложното поведение на явлението групиране на стъпала върху повърхност Si(111) в зависимост от посоката на електромиграционната сила и температурата. Моделът е обобщен, тъй като се отнася генерално за адатоми върху тераса fcc(111), без да отчита спецификите за силиций. Експериментално е доказано, че за повърхността Si(111) съществуват три последователни температурни интервала, в които се редува групиране на стъпала (нестабилност) със стабилен растеж (липса на групиране на стъпала). Теоретично (в рамките на БКФ модела) това „превключване“ от стабилен към нестабилен и обратно към стабилен растеж може да се обясни само ако се допусне съществуването на явлението прозрачност на стъпалата в средния температурен интервал. Тази работа предлага обобщен сценарий, който може да обясни защо стъпалата могат да „превключват“ последователно от режим на непропускливост (непрозрачност) към прозрачност и обратно към непрозрачност. В разгледания модел имаме адатоми, които освен термичната дифузия извършват и насочена такава, под действието на външна (например електромиграционна) сила. Тази сила действа (само) на адатомите в посока перпендикулярно към стъпало. Показано е, че при относително ниска температура (по-ниска от температурата на заграпавяване на стъпалото) и относително малка стойност на външната сила, стъпалото остава почти гладко (не се образуват термични кинкове) и адатомите не могат да прескочат/пресекат стъпалото, а го декорират. При същата температура, но при по-голяма стойност на външната сила, адатомите вече могат да прескочат стъпалото, т.е. да преминат на по-горна тераса. При увеличаване на температурата обаче и при достигане на температурата на заграпавяване, формирането на кинкове по челото на стъпалото започва да действа като „капан“ за адатомите и в резултат стъпалото започва да става все по-непрозрачно (непропускливо). При още по-голямо увеличение на температурата (но разбира се далеч

под температурата на топене), стъпалата отново могат да станат прозрачни за адатомите, които заради високата температура биха имали достатъчно термична енергия за да преодолеят бариера при стъпалото и с помощта на външната сила да успеят да го прескочат. Това е един сравнително прост модел, но той показва връзката между температура, заграпяване на стъпалата, външна действаща сила и отношението им към явлението прозрачност на стъпалата.

В [38] се използва метода на кинетично Монте Карло, с който се изследва насочената дифузия на двумерни острови и ваканционни кълъстери върху стена (111). Насочената дифузия е резултат от действието на някаква външна сила, като в повечето случаи в подобни изследвания се има предвид електромиграционната сила. В този прост модел е заложен безкраен бариер на Ерлих-Швьобел, т.е. атомите не могат да прескачат стъпала. В този смисъл модела е напълно двумерен. Основните резултати са свързани с намиране на промяната на формата на първоначално равновесните двумерни острови или ваканционни кълъстери в следствие на насоченото действие на външната сила.

II.3. Монте Карло симулационни изследвания на термичната стабилност на метални нановерижки [28, 35]

В тези изследвания са представени Монте Карло симулации на термичната стабилност на метални верижки, за случая на свободно стоящи в пространството едномерни монотомни верижки [28] и за случая на „по-дебели“ двумерни (плоски) хомоепитаксиални верижки върху повърхност fcc(111) [35]. Използван е tight-binding потенциал с параметри за мед и Метрополис Монте Карло алгоритъм и се изследва термичната стабилност на верижката, т.е. до кога тя ще запази цялостта си и ще се скъса. Важно е да се отбележи, че тук единствената причина за загубата на стабилност са термичните флуктуации на атомите, които изграждат верижката. Загубата на стабилност започва с поява на вакансии (атоми, които са отдалечени един от друг на един решетъчен параметър) и които не се възстановяват и които в крайна сметка водят до поява на дупки във верижката (атоми са отдалечени на повече от един решетъчен параметър), след което верижката се разпада на отделни кълъстери. Тук е важно да се отбележи, че верижката е свободно стояща в пространството и липсва стабилизиращия ефект от подложката [35], където все пак е възможно създадена ваканция да бъде запълнена отново. Специално внимание е обърнато на изследването на времето на живот на верижката (времето докато тя не се скъса) в зависимост от силата на взаимодействие между атомите ѝ. Оказва се, че (при дадена температура) верижката се стабилизира (остава по-дълго време цяла) при намаляване (разбира се до някаква разумна степен) на силата на взаимодействие между атомите. Този на пръв поглед странен резултат има своето обяснение – намаляването на силата на взаимодействие увеличава гъвкавостта на верижката, като позволява на атомите да заемат места, които са не са точно по една права (ос на верижката), в резултат на което могат да се появят флуктуации от тип стоящи вълни, но всъщност именно те водят до по-голямо време на живот на верижката.

В [35] разглеждаме подобен проблем, но вече отнасящ се за двумерни хомоепитаксиални ивици от атоми (тези ивици всъщност са няколко една до друга едномерни верижки)

върху повърхност (111). Изследва се механизма на скъсването им единствено под действие на термичните флуктуации. Механизма на скъсване преминава през етапите на първоначално изтъняване на ивицата до образуване на участък с едномерна верижка, формиране на ваканции, които обаче могат да бъдат отново запълнени, но след по-дълго време получаване на „дупка“ в ивицата, която не може да бъде запълнена, което в крайна сметка води до скъсване и разпадане на ивицата. Разбира се, увеличаването на ширината на ивицата (броя верижки, които участват в нея) води до силно увеличаване на времето на живот на ивицата, като в случая дори и създаване на клъстер от ваканции може да бъде впоследствие запълнен и така ивицата може да бъде „възстановена“.

II.4. Монте Карло симулационни изследвания на частици с анизотропни взаимодействия и дифузионно контролиран растеж в система с два типа частици [39, 19]

В [19] се разглежда един разширен модел на дифузионно контролираната агрегация (оригинален модел на Уитън и Сандер, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1400>). За разлика от оригиналния модел, тук се предлага въвеждането на т.нар. коефициент на присъединяване (към растящия двумерен клъстер), като по този начин чисто симулационно можем да „отместваме“ процеса от дифузионно контролиран към кинетично контролиран. Коефициентът на присъединяване отговаря на вероятността за присъединяване, щом дифундиращ „атом“ се доближи на едно решетъчно разстояние от растящия клъстер. По-малката стойност на този параметър дава „шанс“ на дифундиращия „атом“ да достигне до по-вътрешни части (по-близки до центъра) от растящия фрактален обект. Изчислени са фракталните размерности на клъстерите в зависимост от коефициента на присъединяване и е показана промяната във плътността на агрегатите. Представата за даване на „шанс (по-малък от единица)“ за присъединяване към клъстера при първото му достигане от дифундиращия „атом“ е развита във втората част на работата, където е представен модел на дифузионно контролирана агрегация в присъствието на два типа частици (условно наречени А и Б), като А се отлагат/присъединяват само до А, а Б се отлагат само до Б. Основна особеност на модела е, че ако частиците А или Б, които са пуснати от случайно място в околност на клъстера, да извършват двумерна дифузия се отдалечат много далече от растящия клъстер и нямат шанс да го достигнат, то тогава те ще бъдат пуснати отново от същото стартово място върху двумерната решетка. По този начин се дава втори, трети и т.н. шанс на „същите“ частици докато не достигнат растящия клъстер и не се присъединят към него. Този, макар и изкуствен трик, води до получаване на спирални фрактални образувания, като всяко отделно рамо на спиралата е съставено само от един тип „атоми“.

В [39] са отразени най-скорошните симулационни изследвания, в които се разглежда „по-мека“ кондензирана материя и взаимодействия между моделни молекулни комплекси, които не са пространствено симетрични, а са насочени – това е т.нар. модел на патчи (patchy) частици (модел на Doye - <https://doi.org/10.1039/B614955C>). Патчи частиците (комплексите) са неразрушими и могат да взаимодействат една със друга само посредством своите патчове – по този начин се въвежда насоченост във взаимодействията и могат да се изследват резултатите (в смисъл на образуване на

кристални/аморфни структури) и то в зависимост от специфичните геометрични подредби на пачовете. В [39] се предлага модифициран модел на Doye, при който имаме два типа патчове (А и Б, като са разрешени единствено взаимодействия А-А и Б-Б) и освен това взаимодействията могат да се различават както по своята сила (дълбочина на потенциала), така и по своята пространствена ориентация – доколко два еднотипни пача от различни частици си взаимодействат в зависимост от взаимната си ориентация. Избран е модел при който имаме частици носители (т.нар. мономери), които са „декорирани“ с по две двойки патчове (всяка двойка е раздалечена на 60 градуса и двойките са симетрични една на друга по една ос). В допълнение едната двойка патчове взаимодейства със подобните си чрез по-силен, но пространствено по-тесен потенциал, докато другата двойка патчове са по-слаби, но пространствено по-широки (в смисъл на ъгъл като разтворено ветрило в 2D). Показано е, че съществува тесен температурен интервал в който се извършва полиморфен структурен преход между ромбоедрична фаза и три-хексагонална (тип Кагоме) фаза. Причината за наблюдавания преход е в кинетиката на образуване на двете фази – първо се образува по-нестабилната ромбоедрична фаза, която служи за „резервоар“ и бавно отдава свои градивни единици (мономерите), които образуват първоначално стабилни тримери (три мономера взаимно завъртяни през 120 градуса, така, че всичките им силни връзки да се намират точно една срещу друга и по този начин да минимизират енергията на системата), и които в последствие изграждат стабилната три-хексагонална фаза. Направен е детайлен анализ на кинетиката на образуване на двете фази, както и на елементарните процеси на изграждане на фазите, влиянието на температурата и на анизотропността на взаимодействията. Тези изследвания в момента са продължени с цел симулации на процесите на ко-кристализация от два различни вида патчи частици.