

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA FYZIKY



**Modelování vlivu kinetické energie atomů kovu
a kyslíku na růst krystalických oxidů**

Bakalářská práce

Vedoucí práce:
doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

Vypracoval:
Martin Matas

Plzeň 2016

Poděkování

Za systematickou pomoc a cenné rady, bez nichž by tato práce nikdy nebyla vznikla, děkuji jejímu vedoucímu, panu doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D. Nezbytné výpočetní kapacity poskytla v rámci projektu LM2015042 virtuální organizace Metacentrum. Své rodině děkuji za komplexní podporu v celém průběhu studia.

Prohlášení

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, pouze s využitím literatury uvedené na jejím konci.

V Plzni dne 30. května 2016

.....

Abstrakt

Práce za pomoci klasické molekulární dynamiky využívající Buckinghamův empirický potenciál optimalizuje některé technické parametry simulační procedury, a následně simuluje růst vrstev Al_2O_3 na substrátu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) za teploty 300 K. Byla vyhodnocena zejména krystalinita vzniklých vrstev v závislosti na poměru počtů pomalu (1 eV) a rychle dopadajících atomů. Prokázalo se, že při dodržení optimální energie rychle dopadajících atomů 60 eV a nepřítomnosti pomalých atomů může krystalická vrstva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nepřetržitě růst již za teploty 300 K. S rostoucím podílem pomalých atomů se krystalinita vrstvy snižuje; toto snížení je přítomné také v případě energie rychlých atomů zvýšené za účelem zachování průměrné hodnoty 60 eV na dopadající atom. Stejný trend byl nalezen i pro případ měněního se podílu rychlých atomů jen jednoho z prvků. Rovněž bylo odhaleno zvýšení krystalinity pro vyšší cutoff Buckinghamova potenciálu. Zjištěné poznatky tak určují možný způsob nízkoteplotní depozice krystalického $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a zároveň upozorňují na významné, ale dosud opomíjené metodologické aspekty těchto simulací.

Abstract

Classical molecular dynamics using the Buckingham empirical potential was employed to optimize some technical parameters of the simulation procedure, and then to simulate the growth of Al_2O_3 thin films on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrate at 300 K. Crystallinity of the films obtained was investigated as a function of the fast / slow (1 eV) film-forming atoms ratio. It was demonstrated that a crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film can grow even at a temperature of 300 K if the optimum arriving atom energy of 60 eV as well as zero number of slow atoms are being kept. Increasing fraction of slow atoms leads to a decreasing film crystallinity; this trend is present also in the case of energy of fast atoms enhanced in order to keep the average value of 60 eV per arriving atom. The same trend was found in the case of varying the fraction of fast atoms only for one of the elements. Furthermore, higher crystallinity was obtained for a higher Buckingham potential cutoff. The findings show a possible way towards low-temperature deposition of crystalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and in parallel call attention to important but previously neglected methodological aspects of these simulations.

Obsah

1.	Úvod	1
2.	Současný stav problematiky	1
2.1.	Zkoumaná látka.....	2
2.1.1.	Krystalická struktura a praktické využití.....	2
2.1.2.	Fázové přeměny	3
2.1.3.	Depozice vrstev Al_2O_3	4
2.2.	Počítačové simulace na atomární úrovni.....	6
2.2.1.	Simulace vlastností Al_2O_3	6
2.2.2.	Simulace růstu Al_2O_3	7
3.	Cíle bakalářské práce	8
4.	Metody zpracování	9
4.1.	Technické detaily simulace	9
4.1.1.	Interakční potenciál	9
4.1.2.	Simulační buňka	13
4.1.3.	Termostat.....	16
4.1.4.	Časový krok.....	18
4.2.	Simulační algoritmus	20
4.2.1.	Substrát s kontrolovanou teplotou	20
4.2.2.	Povrch substrátu bez kontroly teploty	23
4.2.3.	Hloubka průniku atomu.....	25
4.2.4.	Radiální distribuční funkce.....	27
5.	Výsledky a diskuse	29
5.1.	Vliv délky výpočtu (doby relaxace mezi dvěma přílety atomů) a velikosti buňky	30
5.2.	Vliv cutoffu analytického Buckinghamova potenciálu	33
5.3.	Vliv podílu rychlých atomů (fixní energie na rychlý atom); analytický potenciál	36

5.4.	Vliv podílu rychlých atomů (fixní energie na jakýkoliv atom); analytický potenciál.....	37
5.5.	Vliv podílu rychlých Al (fixní energie na rychlý Al); tabelovaný potenciál	40
5.6.	Vliv podílu rychlých O (fixní energie na rychlý O); tabelovaný potenciál.....	42
5.6.1.	Pomalé atomy Al.....	42
5.6.2.	Rychlé atomy Al.....	43
5.7.	Vliv podílu rychlých Al (fixní energie na jakýkoliv atom); tabelovaný potenciál.....	45
5.8.	Vliv podílu rychlých O (fixní energie na jakýkoliv atom); tabelovaný potenciál.....	46
6.	Závěr	49
7.	Použitá literatura	50

1. Úvod

Po celou dobu existence lidstva na Zemi je vyvíjeno úsilí o co nejefektivnější využití dostupných materiálů, jejich přizpůsobení konkrétním požadavkům a o tvorbu materiálů zcela nových. Člověk tak míří za co nejsmysluplnějším využitím svého života, jakož i za jeho usnadněním. Fyzika tenkých vrstev je jedním z odvětví, která se o dosažení takových cílů stále intenzivněji pokoušejí. Protože vnímané vlastnosti každého předmětu jsou z velké části tvořeny vlastnostmi jeho povrchu, dokáže jeho pokrytí tenkou vrstvou jiného materiálu zcela změnit celou řadu jeho mechanických, elektrických i optických vlastností. Často však naprášení vrstvy požadovaných vlastností není snadné nebo představuje velkou zátěž pro poprašované těleso i životní prostředí.

Tato práce za pomoci počítačových simulací (klasická molekulární dynamika využívající empirické potenciály) hledá cestu k usnadnění tvorby krystalické vrstvy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, materiálu proslulého svou velkou odolností proti fyzikálním i chemickým vlivům.

2. Současný stav problematiky

2.1. Zkoumaná látka

Oxid hlinitý (Al_2O_3) je pevná látka, vyskytující se v mnoha podobách. Kromě amorfni fáze je známa řada krystalických modifikací: termodynamicky stabilní, v přírodě se vyskytující fáze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a několik metastabilních fází (β -, γ -, δ -, κ -, η -, θ -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) [1]. Největší pozornost je experimentálně i teoreticky věnována modifikacím α a γ , jež mají rozsáhlé využití.

2.1.1. Krystalická struktura a praktické využití

Stabilní modifikace oxidu hlinitého, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, v přírodě se vyskytující jako nerost korund, je známa vysokou teplotou tání ($2047\text{ }^\circ\text{C}$) a velkou tvrdostí (21 GPa, na Mohsově stupnici $T = 9$) – viz např. [2] a tam obsažené reference. Monokrystal korundu (čistého nebo s některými příměsemi) je označován jako drahokam safír, s výjimkou korundu s příměsí chrómu, jehož monokrystalem je rubín. Tenké vrstvy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vykazují vysokou elektrickou rezistivitu a chemickou netečnost (antikorozivitu), díky čemuž (spolu s uvedenou tvrdostí) jsou běžně využívány na řezacích nástrojích nebo jako difúzní bariéra [3]. Tato látka je také nejběžnější žáruvzdornou keramikou [4]. Pro svou relativně obtížnou depozici se stala předmětem této práce.

Krystalizuje v trigonální (klencové) soustavě, která je speciálním případem soustavy šesterečné. V literatuře lze nalézt detailní popis krystalografické struktury $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5–7]. Mříž aniontů kyslíku vykazuje šesterečné těsné uspořádání (hexagonal close-packed, hcp), přičemž dvě třetiny oktahedrálních (s koordinačním číslem 6) intersticiálních pozic jsou obsazeny kationty hliníku. Tuto šesterečnou mřížku lze čistě geometricky převést na pravouhlou (ortorombickou) [8], čehož lze s úspěchem využít při počítačových simulacích.

Oproti tomu nejpoužívanější a nejzkoumanější metastabilní fáze, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, krystalizuje ve spinelové soustavě, jež je případem soustavy krychlové (s vakancemi na jedné devítině Al pozic, což upravuje složení spinelu Al_3O_4 na Al_2O_3). Popis této

struktury lze nalézt rovněž v práci [7]; kyslíkové anionty jsou zde opět těsně uspořádány, na rozdíl od fáze α ale v mřížce krychlové plošně centrované (face-centered cubic, fcc). Fáze γ - Al_2O_3 se nevyznačuje tak vysokým objemovým modulem pružnosti jako fáze α (předpokládáno v simulaci [4]). Lze ji však snadno připravit tak, aby vykazovala vysoký měrný povrch, díky čemuž výborně funguje jako adsorbent (byť adsorpční schopnost vykazuje i fáze α [9]). Pro tuto vlastnost se γ - Al_2O_3 využívá jako katalyzátor chemických reakcí [10]. Kromě čistého γ - Al_2O_3 se tato látka užívá i jako nosič aktivních katalyzačních látek, např. palladia [11]. V takovém případě je (pro hydrogenační schopnost katalyzátoru) rozhodující množství aktivní látky vystavené na povrchu nosiče. Je tak nezbytné podrobně studovat jeho pórovou strukturu.

Praktické využití nalézají i amorfni fáze oxidu hlinitého (α - Al_2O_3), například jako izolant pasivující látku, která je jinak polovodičem elektrického proudu [12].

2.1.2. Fázové přeměny

Každá z metastabilních fází oxidu hlinitého při dostatečném zahřátí přechází na termodynamicky stabilní fázi α - Al_2O_3 . Těmto přeměnám je dlouhodobě věnována značná pozornost na poli experimentálním [1, 2, 13–16], simulačním [17] i teoretickém [7, 18, 19]. Stejným způsobem dochází k přechodům také mezi fázemi jiných materiálů, např. transformace anatasu na rutil (pro TiO_2) nebo čtverečného ZrO_2 na jednoklonný, viz [14]. Dle této práce a v ní zmíněných referencí vede každá změna fáze pevné látky k přesunu hmoty (tzv. Hedvallův jev), což v případě transformace γ - Al_2O_3 na α - Al_2O_3 znamená ztrátu porézní struktury, a s ní schopnosti katalyzovat chemické reakce. Je tak vyvíjeno úsilí o stabilizaci porézní γ -fáze do vyšších teplot, alespoň takových, jež tato látka musí podstoupit během svého spékání z práškového materiálu do praktické podoby. Naopak v případě zájmu o vytvoření α - Al_2O_3 za nízké teploty (viz odstavec 2.1.3) je snaha tuto teplotu co možná nejvíce snížit.

K přechodu na α -fázi obecně dochází při teplotě okolo 1000 °C, přičemž již pod touto teplotou může docházet k přeměnám γ - Al_2O_3 postupně na fáze δ a θ , a teprve z nich nukleuje vlastní α - Al_2O_3 [2, 7]. V práci [2] byl při teplotě substrátu 500 °C deponován Al_2O_3 , který se následně po 5 h za různých teplot žíhal na vzduchu. Pomocí

rentgenovské difrakce bylo dokázáno, že zatímco právě deponovaný, nežíhaný vzorek obsahoval (kromě možného podílu amorfni fáze) výhradně fázi γ - Al_2O_3 , při teplotě žíhání asi $1050\text{ }^\circ\text{C}$ začala krystalizovat fáze α - Al_2O_3 , která (v případě dostatečné tloušťky vzorku) zcela převládá po žíhání při $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Mezi těmito teplotami bylo lze pozorovat úzkou oblast existence θ - Al_2O_3 , krystalizující v jednodlonné soustavě [4]. Podobných výsledků bylo dosaženo také v práci [15], kde byla pomocí rentgenovské difrakce a ramanovské spektroskopie potvrzena amorfnota nežíhaného vzorku a výrazná přítomnost α -fáze po jeho žíhání na $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Příprava amorfniho Al_2O_3 za nízkých depozičních rychlostí (a s nimi souvisejícími nízkými teplotami substrátu) a krystalického γ - Al_2O_3 za vyšších je popsána rovněž v [13].

Teplotu fázového přechodu na termodynamicky stabilní fázi lze ovlivnit například přidáním příměsí do jinak čistého Al_2O_3 . Přesné počítačové simulace [17] i experimenty [14, 16] se shodují, že většina druhů příměsí (lanthanoidy, skandium, yttrium, wolfram, molybden, křemík, bór) zvyšuje stabilitu metastabilních fází (γ nebo θ) a s nimi i porézni struktury, tj. zvyšuje teplotu transformace na stabilní α -fázi; ve prospěch α -fáze naopak pracují příměsí železa a mědi, které teplotu transformace snižují asi o $100\text{ }^\circ\text{C}$ [14]. Možné zdůvodnění poskytuje simulace [17], v níž byl za účelem vyšetření vzájemné stability fází θ - Al_2O_3 a α - Al_2O_3 každý osmý atom hliníku nahrazen atomem příslušné příměsi. Je-li atomový poloměr příměsi menší než atom Al (např. Si, B), potom tento atom upřednostňuje tetrahedrálnt (s koordinačním číslem 4) pozici, jež existuje v θ - Al_2O_3 . Je-li atom příměsi naopak větší než atom Al (např. W, Mo), potom brání výrazné denzifikaci látky, která přeměnu na α - Al_2O_3 provází. Uvedená práce dokonce předpovídá, že příměs W, Mo nebo Si v případě zachování svých atomových pozic i za vysokých teplot zcela zabrání přeměně na fázi α (nejde o pouhé zvýšení teploty, při níž k transformaci dochází).

2.1.3. Depozice vrstev Al_2O_3

Základním zdrojem pro průmyslovou výrobu objemového oxidu hlinitého je hornina bauxit, interpretovatelná jako směs nerostů gibbsitu ($\text{Al}(\text{OH})_3$ neboli $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), böhmitu (γ - $\text{AlO}(\text{OH})$), diasporu (α - $\text{AlO}(\text{OH})$), dihydrátu oxidu hlinitého ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a dalších složek, např. oxidů železa. Postup při výrobě Al_2O_3 nalézáme

např. v [10]: bauxit se za vysoké teploty a tlaku rozpouští v hydroxidu sodném (NaOH) za vzniku roztoku hlinitanu sodného (NaAlO_2), z něž se vysráží čistý gibbsit. Jeho prudké zahřátí na teplotu 400–500 °C na vlhkém vzduchu za přítomnosti alkalických kovů vede na vznik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Za dodržení přesných podmínek lze dosáhnout měrného povrchu až $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dalším zahřátím nad 1100 °C vzniká $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, jak bylo rozebráno v odstavci 2.1.2.

Tenké vrstvy tohoto materiálu mohou rovněž vykazovat různé fázové složení, především v závislosti na teplotě substrátu během depozice. Běžným způsobem přípravy tvrdého $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je chemická depozice z plynné fáze (chemical vapor deposition, CVD) [20, 21] za teplot přibližně odpovídajícím transformaci na fázi α , ale řídká není ani reaktivní nebo nereaktivní magnetronová depozice [2, 12, 22–26]. Druhým z uvedených způsobů, v současné době se intenzivně rozvíjejícím, lze dosáhnout naprášení vrstvy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i za relativně nízké teploty, což je nezbytné vzhledem k jejím aplikacím, uvedeným v odstavci 2.1.1: zejména rychlořezná ocel, hlavní materiál řezacích nástrojů tvrzených vrstvou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ztrácí své vlastnosti již při teplotě 550 °C [2].

Je popsáno několik způsobů, jak nízkoteplotní depozice tvrdého Al_2O_3 dosáhnout. Jedním z nich je epitaxní růst na vrstvě $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, čímž bylo dosaženo růstu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ již při 450 °C [22]. Při depozici $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je rovněž nutno dosáhnout nízký parciální tlak zbytkových vodních par v depoziční komoře (menší než $3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$) [24]. Magnetronová depozice umožňuje (pomocí předpětí na substrátu a výkonu ionizačního zdroje) současně přesně udržovat energii iontů (rychlých atomů) přilétajících na substrát i jejich podíl mezi všemi atomy, jež vrstvu formují. Hodnoty těchto dvou veličin jsou přitom pro charakter vznikající vrstvy klíčové [26]. Bylo pozorováno, že krystalinita vrstvy roste s rostoucím podílem přilétajících iontů – při udržení co nejvyššího toku iontů (při fixním rozprašovacím výkonu) bylo dosaženo naprášení vrstvy $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (materiál tvrdosti srovnatelné s $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dokonce při teplotě 370–430 °C [23]. Stejnou závislost prokazují i počítačové simulace zabývající se nízkoteplotní depozicí $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27]. Rozložení energií atomů formujících tenkou vrstvu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se stalo tématem této bakalářské práce.

2.2. Počítačové simulace na atomární úrovni

Nejpřesnější metodou modelování chování souboru atomů jsou výpočty *ab-initio*, jdoucí při řešení problému až na úroveň hustoty elektronových stavů a Schrödingerovy rovnice [3, 4, 8, 9, 17, 28]. Jejich výsledky se zhusta shodují s experimentálními pozorováními, ale během výpočtu kladou obrovské nároky na výkon procesorů a paměť počítačů. Velikost systému popsatelného *ab-initio* simulacemi je proto velmi omezená.

Z tohoto důvodu je nadále paralelně využívána i klasická molekulární dynamika založená na empirických potenciálech [29, 30] – metoda využívající principů klasické fyziky, tj. pracující pouze s celými homogenními atomy, jejichž trajektorie získává po numerické integraci pohybových rovnic, viz zejména odstavce 4.1.1 a 4.1.4. Výsledky výpočtů využívajících správně naftované empirické potenciály byly v mnoha případech úspěšně porovnány s experimenty, a to v oblasti depozice uhlíkových vrstev [31–35], leptání křemíku [36, 37], v chemii organických polymerů [38, 39] nebo v otázkách týkajících se oxidu hlinitého [40–42]. Této metody lze využít také pro simulaci jeho růstu atom po atomu [27, 43, 44], jakož i pro simulaci růstu zmíněných uhlíkových vrstev, vrstev ze systému Si-N-H [45] nebo oxidu titaničitého [46].

2.2.1. Simulace vlastností Al_2O_3

Práce [40] podrobně modelovala krystaly $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ za pomoci molekulární dynamiky využívající empirické potenciály. Po relaxaci geometricky dokonalého objemového krystalu (s periodickými podmínkami ve všech směrech, viz odstavec 4.1.2) byla odstraněna periodická podmínka ve svislém směru a spodní vrstva atomů byla zafixována, aby i při další simulaci reprezentovala objemovou část krystalu. Z následných simulací povrchu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) vyplynulo, že energeticky nejvýhodnější (s nejnižší povrchovou energií a nejmenším přetvořením během relaxace) je jeho terminace atomy hliníku, která je i experimentálně nejčastěji pozorována.

2.2.2. Simulace růstu Al_2O_3

Práce [43] pomocí molekulární dynamiky, jejíž výsledky okamžitě porovnávala s vlastními experimenty, zkoumala vliv podílu hořčíku na krystalinitu rostoucí vrstvy, která tak měnila své složení od oxidu hlinitého (Al_2O_3) při 0 % Mg přes spinel (MgAl_2O_4) při 40 % Mg až k oxidu hořečnatému (MgO) při 100 % Mg. Depozice probíhala za pokojové teploty (v simulaci byla teplota zvýšena na 500 K jako korekce na přítomnost horkého plazmatu v komoře) a bylo zjištěno, že krystalinita vrstvy roste s rostoucím podílem Mg při depozici, a to nezávisle na použitém substrátu, jímž byly krystalický MgO a amorfni Al_2O_3 při simulacích a krystalický Si při experimentech.

Modelováním nízkoteplotní depozice $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se zabývala např. práce [27]. Po identifikaci optimálního empirického potenciálu byl za pomoci rekurzivního simulačního protokolu, obdobnému tomu, jenž je popsán v kapitole 5, simulován růst vrstvy Al_2O_3 na krystalickém $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) substrátu za různých teplot, kinetických energií rychlých dopadajících atomů a jejich podílů mezi všemi atomy formujícími rostoucí vrstvu. Bylo zjištěno, že interval kinetických energií, při nichž rostoucí vrstva krystalizuje, je omezený a jeho poloha záleží na teplotě substrátu. Pomalé atomy totiž nejsou schopny vytvořit dostatečný počet vazeb a zatlačit atomy hliníku do oktahedrálních pozic, pro $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ typických. Naopak příliš vysoká energie iontů způsobuje kumulující se defekty a natavuje povrch vrstvy, což vzhledem k obdobnosti mezi kapalinou a amorfni pevnou látkou také odpovídá její amorfizaci. Pro teplotu 300 K byl nalezen interval 50–70 eV a pro teplotu 800 K interval 30–40 eV; měl-li každý dopadající atom Al nebo O tuto energii (tj. byl-li podíl rychlých atomů 100 %), simulace předpověděly nepřerušovaný růst krystalického $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i za takto nízkých teplot. Ve [44] je dále výslovně upozorněno na schopnost jednoho každého příliš rychle dopadajícího atomu způsobit amorfizaci celé vznikající vrstvy.

3. Cíle bakalářské práce

1. Prostudovat současnou literaturu zabývající se modelováním růstu oxidů kovů.
2. Zvládnout metodologii klasických výpočtů na atomární úrovni (molekulární dynamika využívající empirické potenciály).
3. Provést simulace růstu tenkých vrstev v širokém (a dosud tímto způsobem nezkoumaném) rozsahu procesních parametrů.
4. Pokusit se o nalezení korelace mezi procesními parametry a strukturou rostoucích vrstev.

4. Metody zpracování

Všechny výpočty byly provedeny pomocí programu LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [47, 48], umožňujícího nastavení všech simulačních parametrů, jejichž studium je předmětem této práce. Následující kapitola obsahuje nejen teoretický popis použitých metod, ale i vlastní přínos v podobě nalezení nejvhodnějších parametrů simulace (informace na rozhraní metodologie a výsledků).

4.1. Technické detaily simulace

4.1.1. Interakční potenciál

Popis silového působení atomů, tedy i jejich pohybu, se nalézá pomocí integrace pohybových rovnic. Je tak nutná znalost potenciální energie plynoucí z jejich vzájemného působení, neboť pro zrychlení každého tělesa platí

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla U(\mathbf{r}(t)) \quad , \quad (4.1)$$

kde m je hmotnost tohoto tělesa, U jeho potenciální energie a \mathbf{r} polohový vektor, přičemž poslední dvě veličiny jsou proměnné v čase.

Potenciální energie dvojice atomů má dvě složky, dalekodosahovou a krátkodosahovou. Dalekodosahová složka popisuje elektrostatické působení částic, proto ji označujeme za složku coulombickou. Lze ji určit pomocí vztahu

$$U_C(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r} \quad , \quad (4.2)$$

kde ϵ je elektrická permitivita prostředí, q_1 , q_2 náboje jednotlivých atomů a r jejich vzdálenost.

4.1.1.1. Buckinghamův potenciál

Přístup k určení krátkodosahové složky potenciální energie je několik. Jedním z nich je využití empirických potenciálů. Ty problém řeší užitím metod klasické fyziky, na atomy tak pohlížejí jako na homogenní tělesa („kuličky“) a jejich principem je vytvoření analytického předpisu pro krátkodosahovou složku potenciální energie.

Příkladem takového předpisu je tzv. Buckinghamův potenciál:

$$U_B(r) = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - Cr^{-6} \quad (4.3)$$

Kladné konstanty A , ρ a C se volí (fitují) pro konkrétní dvojice prvků, r je vzdálenost atomů.

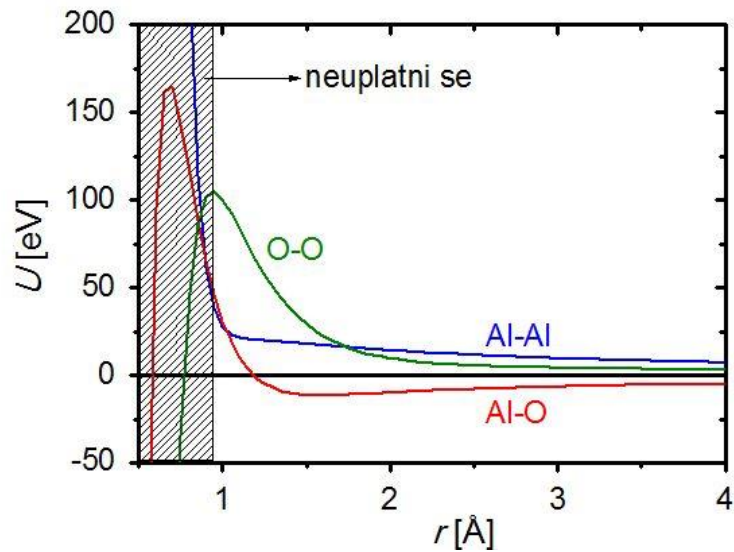
Jde o jeden z potenciálů vhodných pro popis iontově vázaných materiálů. Interakce v takovém případě závisí především na vzdálenosti (nikoliv například úhlu mezi vazbami nebo koordinačním čísle vázaných atomů jako u kovalentních vazeb), což umožňuje dosažení dostatečné přesnosti i při použití jednoduchého vzorce pro U . Důsledkem je vysoká rychlost výpočtů.

Nevýhodou Buckinghamova potenciálu jsou jeho realitě neodpovídající vlastnosti při malých r , kdy namísto k $+\infty$ diverguje k $-\infty$, protože se atomy, jež se ocitnou velmi blízko sebe, namísto odpuzování přitahují. Tento jev se při výpočtu nesmí uplatnit, viz odstavec 4.1.1.2.

Po sečtení jednotlivých složek energie U_C a U_B dostaneme celkovou vzájemnou potenciální energii U dvojice atomů. Tabulka 1 udává použité hodnoty konstant A , ρ a C pro interakce atomů hliníku a kyslíku: původně (pro jiný tvar předpisu pro $U_B(r)$) naitováno v Matsuiově práci [49], do tvaru odpovídajícího vztahu (4.3) převedeno v [27]. Obrázek 1 znázorňuje potenciální energii vzájemného působení atomů těchto prvků.

Tab. 1: Konstanty A , ρ a C pro výpočet Buckinghamova potenciálu pro atomy O a Al. Převzato z [27]

	A [eV]	ρ [Å]	C [eV·Å ⁶]
Al-Al	31574470	0.068	14.07
Al-O	28480	0.172	34.63
O-O	6463.4	0.276	85.22



Obr. 1: Potenciální energie (U) vzájemného působení dvou atomů v závislosti na jejich vzdálenosti (r); součet krátkodosahové složky (Buckinghamův potenciál, Matsuiovo fitování) a dalekodosahové coulombické interakce

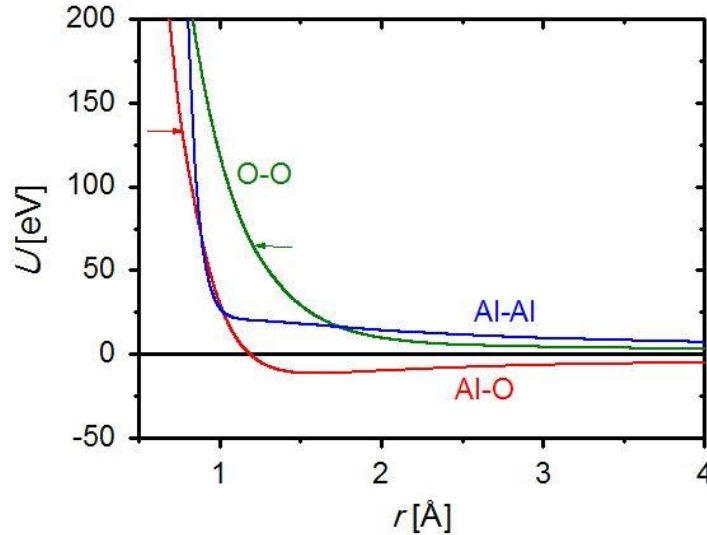
Odpovídající náboje kationtů Al a aniontů O (nedílná součást Matsuiova fitu) jsou $\text{Al}^{+1.4175}$ a $\text{O}^{-0.945}$ [49]. Nejde tedy (na rozdíl od některých jiných, v literatuře dostupných, fitů Buckinghamova potenciálu pro Al_2O_3) o plné elektrické náboje Al^{+3} a O^{-2} , ale o náboje částečné. Ty nabývají menší velikosti než plné náboje, ale zachovávají celkovou elektrickou neutralitu sloučeniny Al_2O_3 , tj. náboje iontů Al a O v poměru 3:2. Z důvodů uvedených v [27] je použití částečných nábojů výhodné zejména pro vyhnutí se nerealisticky vysoké potenciální (ionizační) energii dodané do vrstev (20 eV na jednu 5atomovou jednotku Al_2O_3 pro uvedené částečné náboje, 128 eV pro plné náboje) bez ohledu na energii kinetickou.

4.1.1.2. Upravený Buckinghamův potenciál

Obdrží-li některý z atomů vnějším vlivem dostatečnou energii, aby překonal energetickou bariéru, jejíž výška je patrna z maxim funkcí $U(r)$ na obrázku 1, a přiblížil se tak jinému atomu natolik, že jím dle Buckinghamova předpisu začne být silně přitahován, je nutno pro tuto situaci potenciál upravit.

Jednou z možností je náhrada nerealistické části Buckinghamova potenciálu konstantou, jak tomu bylo v simulaci [39]. Jinou možností je aproximace Buckinghamova

potenciálu na tom intervalu, kde jeho vlastnosti správně popisují realitu, exponenciální funkcí, a následná extrapolace této funkce do oblasti malých r . Jak je patrné z obrázku 2, vlastnosti takto upraveného potenciálu již pro všechna r odpovídají fyzikálním zákonům, neboť dvojice atomů jakýchkoli prvků se při malé vzájemné vzdálenosti odpuzuje.



Obr. 2: Potenciální energie (U) vzájemného působení dvou atomů v závislosti na jejich vzdálenosti (r) po úpravě Buckinghamovy krátkodosahové složky, tj. zajištění správného chování pro malá r . Šipky označují přechod mezi původním Buckinghamovým potenciálem a nafitovanou exponenciální funkcí

4.1.1.3. Ověření vlastností interakčního potenciálu

Dle odstavce 4.1.1.1 je dobře nafitovaný empirický potenciál (spolu s částečnými náboji pro výpočet coulombické interakce) i přes svou jednoduchost dostatečně přesný pro popis materiálu s iontovými vazbami. Jako ověření této skutečnosti může posloužit srovnání optimálních rozměrů primitivní ortorombické buňky krystalu Al_2O_3 (24 atomů Al, 36 atomů O) získaných užitím tohoto empirického potenciálu s těmi, které vyplynuly z přesnějších, ale výpočetně náročnějších *ab-initio* výpočtů [8] i z experimentu (úspěšné porovnání *ab-initio* výpočtů a experimentu také viz [8]). Byla vyhledána taková konfigurace rozměrů a , b , c primitivního kvádrů krystalu, která po relaxaci původně geometricky dokonalé 1800atomové buňky $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ povede na nejmenší potenciální energii. Jako očekávané rozměry byly zvoleny hodnoty nalezené v [8], tj. $a = 4.7269 \text{ \AA}$, $b = 8.2774 \text{ \AA}$, $c = 13.0377 \text{ \AA}$; tato buňka je využívána i dále v práci. Minimální energie

bylo dosaženo při konfiguraci $a = 4.68 \text{ \AA}$, $b = 8.19 \text{ \AA}$, $c = 13.03 \text{ \AA}$. Rozdíl mezi očekávanými a vypočítanými hodnotami a , b a c byl menší než 1.1 %, přičemž rozdíl mezi nalezenou minimální energií a energií získanou po relaxaci buňky o očekávaných rozměrech činil méně než 1 %. Z tohoto hlediska tak Buckinghamův potenciál popisuje realitu dokonale.

Popsaným postupem byla vypočtena potenciální energie (vůči nabitým atomům $\text{Al}^{+1.4175}$ a $\text{O}^{-0.945}$) 44 eV na jednu jednotku Al_2O_3 (5 atomů). Z toho 20 eV je potenciální energie ionizace (hodnota získaná interpolací mezi ionizačními energiemi a elektronovými afinitami z [50, 51]), kohezní energie (vůči neutrálním atomům) je tak při výpočtu s tímto potenciálem rovna přibližně 24 eV na jednotku Al_2O_3 . Experimentální hodnota kohezní energie 32 eV [9] se od vypočítané liší již výrazněji (o 1.6 eV na atom).

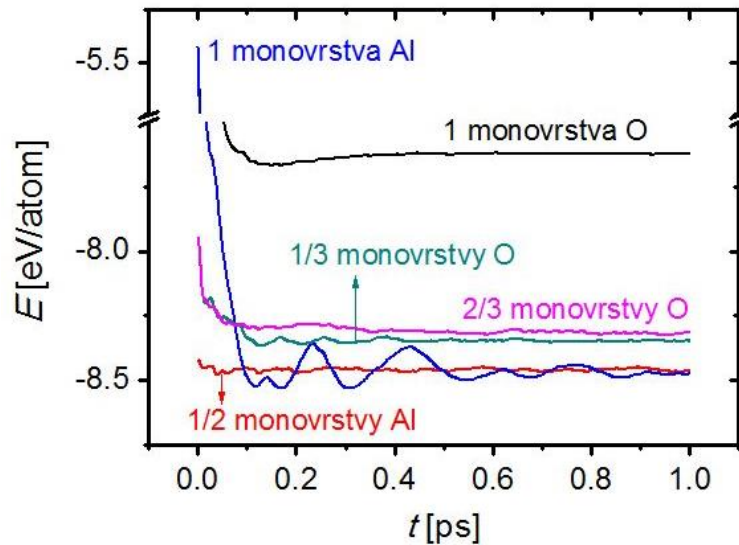
4.1.2. Simulační buňka

Simulace chování atomů se provádí s jejich malou skupinou, svými vlastnostmi plně vystihující celý popisovaný systém. Tato simulační buňka se volí obvykle ve tvaru kvádru s pevným počtem obsažených atomů. Protože reprezentuje malou část zkoumaného systému, sestávajícího z těsně vedle sebe vyrovnaných simulačních buněk, užívají se periodické okrajové podmínky. Díky nim se atom, opustivší simulační buňku na jedné straně, objevuje automaticky na její druhé straně. V této práci je ve všech případech modelován povrch krystalu, horní část simulační buňky je tak vždy tvořena silnou vrstvou vakua.

Kromě počtu atomů a objemu buňky může být při výpočtech udržována konstantní ještě další veličina, jíž bývá teplota neboli kinetická energie atomů. V případě bez její kontroly se zachovává celková energie simulační buňky, daná součtem kinetických a potenciálních energií jednotlivých atomů. Použitý program umožňuje také buňku rozdělit na části s kontrolou teploty a části bez její kontroly.

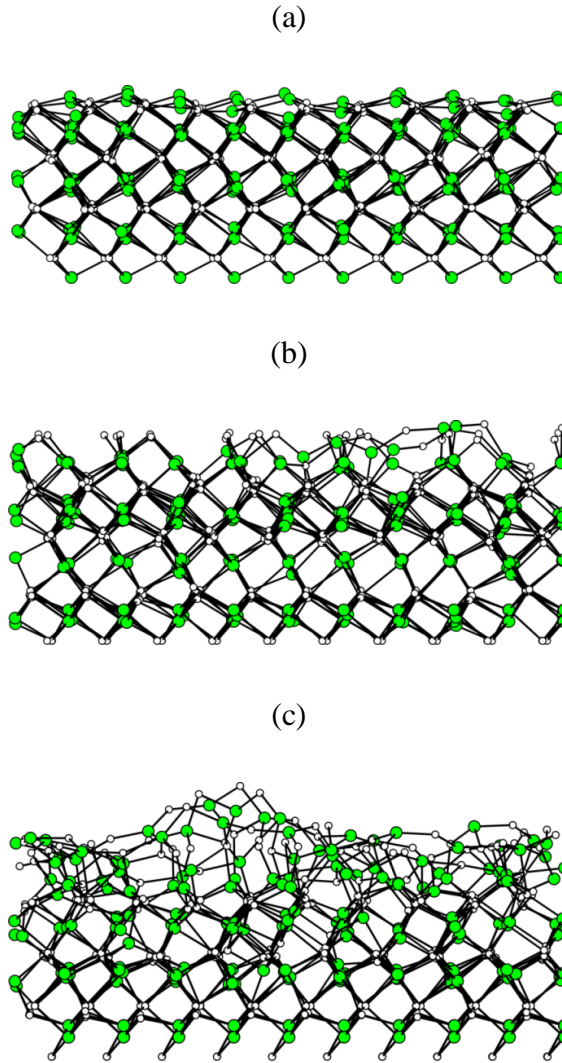
U krystalických látek je způsob výběru simulační buňky zásadní. Obrázek 3 ukazuje rozdílnost průměrné potenciální energie na 1 atom 600atomové vrstvy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (obr. 4) v závislosti na způsobu jejího „vyříznutí“ z krystalu této látky, tj. na typu a množství atomů na jejím horním povrchu. Původně geometricky dokonalý šesterečný

krystal se nechal po dobu 1 ps relaxovat za kontroly teploty, než dosáhl stavu s minimální potenciální energií. Z celkových 600 atomů byla u spodních 150 atomů udržována nulová teplota, tyto atomy byly zamrznuté, zcela bez pohybu. Zbylých 450 atomů mělo teplotu kontrolovanou na hodnotě 800 K. Z grafu je patrné, že nejnižší výchozí i výslednou potenciální energii měla simulovaná vrstva v případě, kdy byl její horní povrch tvořen 30 atomy hliníku (polovinou 60atomové monovrstvy). Obrázek 4a navíc potvrzuje, že materiál zůstal krystalický.



Obr. 3: Potenciální energie (E) při relaxaci vrstvy (600 atomů) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v závislosti na terminaci horního povrchu (tj. na způsobu „vyříznutí“ vrstvičky z nekonečného krystalu). „Monovrstva“ = 4 atomy Al nebo 6 atomů O na primitivní ortorombickou buňku (60 atomů Al nebo 90 atomů O na simulační buňku)

Podobné výsledné energie jako v případě terminace polovinou monovrstvy hliníku dosáhl substrát i při celé jedné monovrstvě hliníku na povrchu. Během pikosekundové relaxace se ale v tomto případě několik atomů hliníku od zbytku simulované vrstvy oddělilo a po svislém průletu celé simulační buňky se vlivem periodické okrajové podmínky usadilo zdola na zamrznuté atomy. K oddělení došlo i při terminaci monovrstvou kyslíku, kdy se přerušila vazba mezi zamrznutými a ostatními atomy. V případě třetiny monovrstvy kyslíku na horním povrchu bylo dosaženo jen o něco vyšší výsledné energie než při terminaci půlvrstvou hliníku, ale struktura substrátu již vykazuje mírnou amorfizaci (obr. 4b). Podobnou potenciální energii dosahuje vrstva i při terminaci horního povrchu dvěma třetinami monovrstvy kyslíku, ale jeho původně krystalický tvar je po relaxaci zcela amorfní (obr. 4c).



Obr. 4: α -Al₂O₃ (zelený Al, bílý O) po relaxaci vrstvičky terminované nahoře polovinou monovrstvy (2 atomy na primitivní buňku) Al (panel a), třetinou monovrstvy (2 atomy na primitivní buňku) O (panel b) a dvěma třetinami monovrstvy (4 atomy na primitivní buňku) O (panel c)

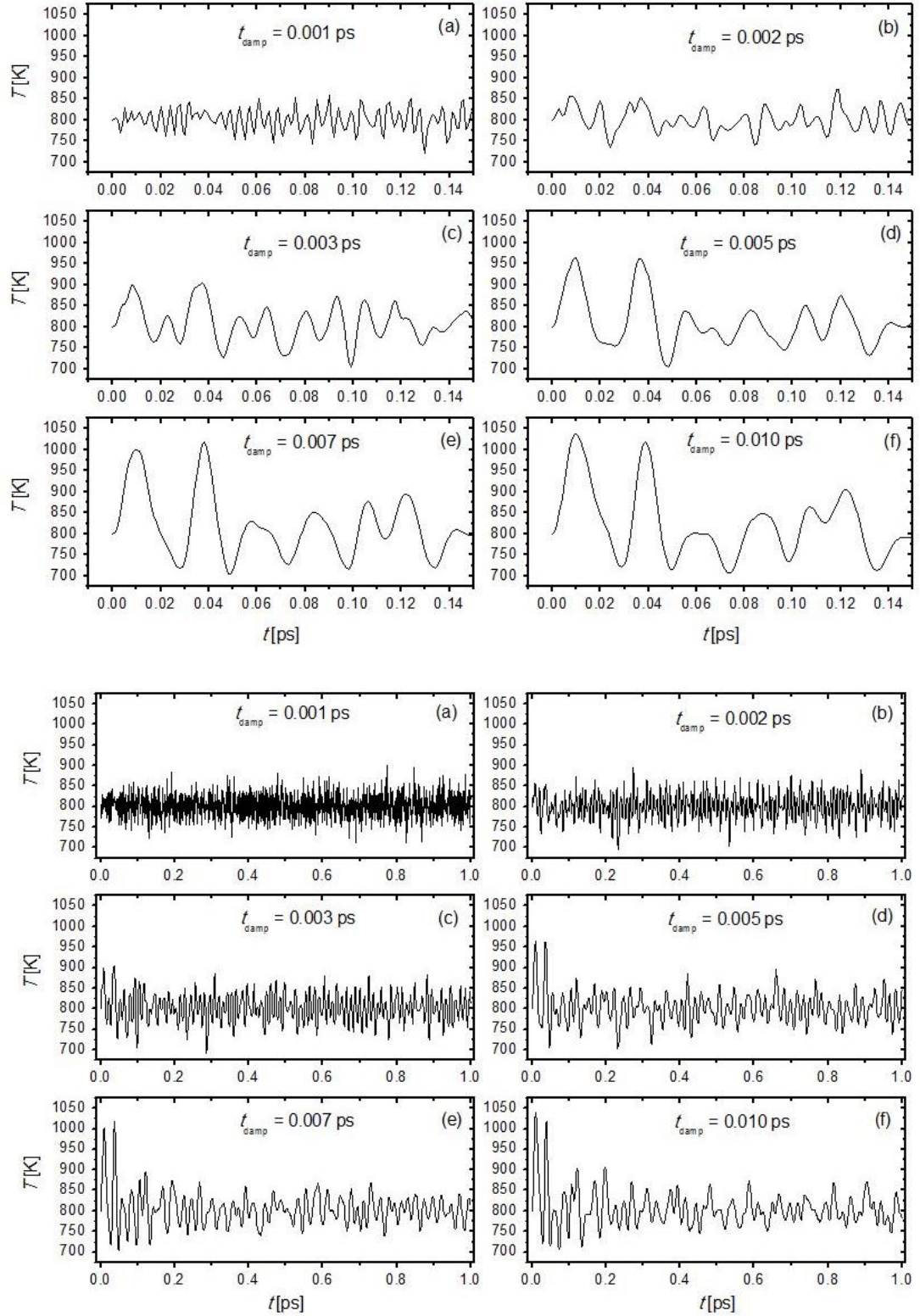
Stabilní konfigurací, použitou jako substrát pro simulace růstu Al₂O₃ atom po atomu, je tedy terminace polovinou monovrstvy Al (obr. 4a). Výsledek je konzistentní se staršími (a méně podrobnými – jen 3 místo výše zmíněných 5 terminací) simulacemi, dohledatelnými v literatuře [40].

4.1.3. Termostat

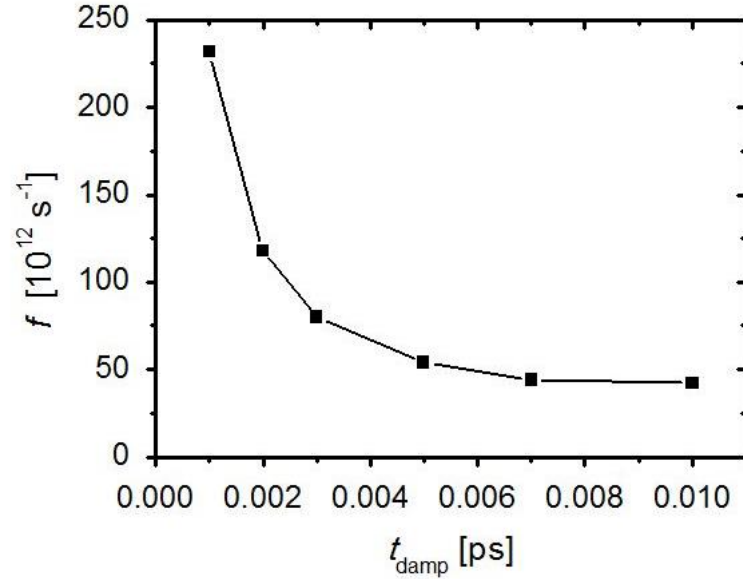
Jak bylo řečeno v odstavci 4.1.2, při simulacích chování atomů je možno (uměle) zachovávat jejich teplotu. Jelikož je teplota každého tělesa dána rychlostí kmitů jeho atomů v krystalické mřížce nebo amorfni síti, je jednou z možností, jak tuto kontrolu provádět, ve vhodných okamžicích přeskálovat – skokově změnit – rychlosti atomů, tj. také jejich kinetickou energii čili teplotu. Okamžitá změna teploty celého simulovaného systému však příliš neodpovídá fyzikálním zákonům.

Častěji jsou proto využívány tzv. termostaty, zajišťující plynulý přechod mezi teplotami. Příkladem je Nose-Hooverův termostat, který běžný vztah pro výpočet zrychlení atomu (4.1) rozšiřuje o člen, jenž svým charakterem odpovídá tření či antitření (v závislosti na potřebě snížit či zvýšit teplotu).

Veličinou charakterizující konkrétní termostat je jeho tlumicí doba (t_{damp}), určující rychlost oprav teploty. Obrázky 5 a 6 znázorňují oscilace průměrné teploty (T) 450 nezamrznutých atomů 600atomové vrstvy při její pikosekundové relaxaci za kontroly teploty na 800 K při šesti různých volbách tlumicí doby termostatu. Vývoj teploty je ovlivňován současně (i) plynulou relaxací (povrchu) vrstvy a (ii) vlastními vibracemi atomů (periodickým přeléváním energie mezi kinetickou a potenciální). Příslušné frekvence oscilací teploty (kinetické energie) jsou na obrázku 7. Obrázky ukazují, že pro dlouhé tlumicí doby (relativně slabé tření a antitření) je frekvence oscilací teploty téměř nezávislá na tlumicí době termostatu. Pro nejdelší $t_{\text{damp}} = 0.01$ ps je frekvence rovna $42 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \cong 1400 \text{ cm}^{-1}$, což i přes použití empirického potenciálu (fitovaného na zcela jiné veličiny) řádově odpovídá experimentálním hodnotám vlastních vibračních frekvencí [52]. Pro kratší tlumicí doby (příliš silné tření a antitření) frekvence změn teploty roste až na několiknásobek frekvence vlastních kmitů, tj. trajektorie atomů se stávají méně fyzikálními. Je tedy žádoucí určit vhodnou kompromisní hodnotu t_{damp} : dostatečně vysokou, aby termostat plnil svůj účel (viz růst amplitudy oscilací T s růstem t_{damp} na obr. 5), ale dostatečně nízkou, aby nevynucovala vyšší než vlastní vibrační frekvence. Na základě obrázků byla vybrána a v kapitole 5 použita hodnota $t_{\text{damp}} = 0.005$ ps.



Obr. 5 (detail pro prvních 0.15 ps výpočtu) a 6: průměrná teplota nezamrznutých atomů (T) v závislosti na čase (t) pro tlumicí doby (t_{damp}) 0.001 ps (panel a), 0.002 ps (panel b), 0.003 ps (panel c), 0.005 ps (panel d), 0.007 ps (panel e) a 0.01 ps (panel f)



Obr. 7: Frekvence oscilací teploty (f) (z počtu maxim v obr. 6) v závislosti na tlumicí době (t_{damp})

4.1.4. Časový krok

Při hledání trajektorií atomů $\mathbf{r}(t)$ je nutno integrovat pohybovou rovnici (4.1). To se numericky obvykle provádí pomocí Verletova algoritmu [53], spočívajícím v aproximaci funkce $\mathbf{r}(t)$ Taylorovými polynomy:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \cdot \ddot{\mathbf{r}}(t) \cdot (\Delta t)^2 + \mathcal{O}[(\Delta t)^3] \\ \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \cdot \ddot{\mathbf{r}}(t) \cdot (\Delta t)^2 - \mathcal{O}[(\Delta t)^3] \end{aligned} \quad (4.4)$$

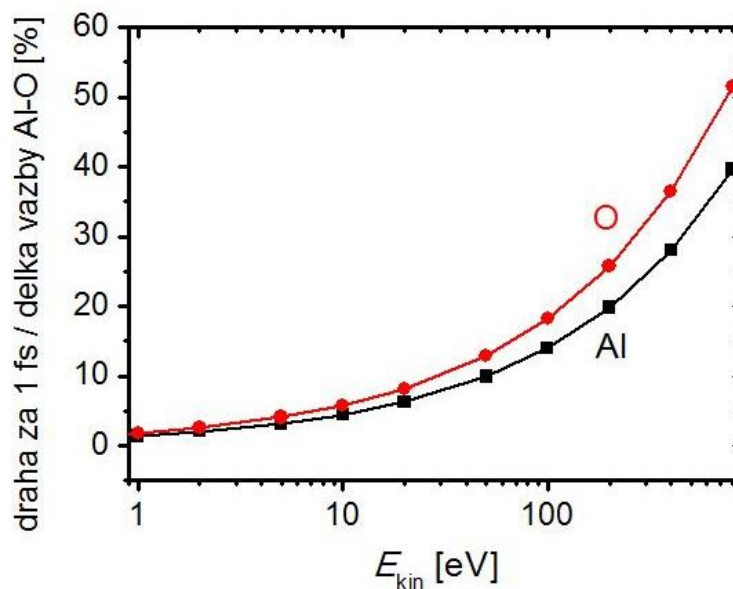
Následným sečtením dostaneme

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2 \cdot \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}(t) \cdot (\Delta t)^2 + \mathcal{O}[(\Delta t)^4] \quad (4.5)$$

Při zanedbání zbytku čtvrtého řádu tak polohu v novém čase určujeme na základě poloh ve dvou předcházejících časech a zrychlení $\mathbf{a}(t) = \ddot{\mathbf{r}}(t)$, známého z pohybové rovnice (4.1) (bez nutnosti počítat rychlost $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t)$).

Z uvedeného je patrné, že volba časového kroku Δt má při simulacích chování atomů velký význam. Pro zachování dostatečné rychlosti výpočtu je vhodné volit tento krok co nejdelší. Příliš dlouhý časový krok ovšem může vést až k nerealistickým výsledkům, zejména v situaci, kdy je dráha uražená některým z atomů za jeden časový

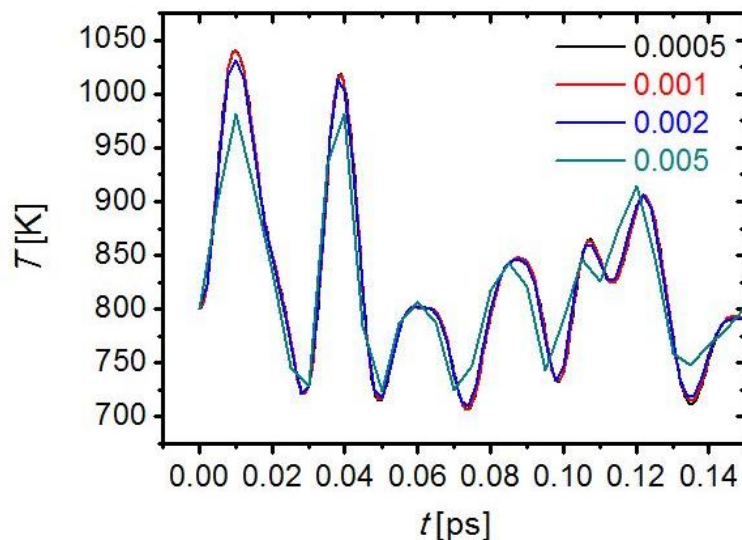
krok výpočtu srovnatelná s délkou vytvářených vazeb. Obrázek 8 znázorňuje poměr mezi dráhou uraženou atomem o dané kinetické energii za časový krok velikosti 1 fs a délkou vazby mezi atomy hliníku a kyslíku v α -Al₂O₃, pro ideální α -Al₂O₃ a mřížkové parametry z odstavce 4.1.2 [8] činící 1.91 Å (resp. 1.85 Å až 1.89 Å pro struktury diskutované v kapitole 5, viz též polohu prvního funkčního maxima v obr. 17, odst. 4.2.4).



Obr. 8: Dráha uražená atomem hliníku (černé čtverečky) a kyslíku (červené kroužky) o dané kinetické energii (E_{kin}) za 1 fs, vyjádřená v procentech délky vazby mezi atomy hliníku a kyslíku

Vliv časového kroku Δt na integraci pohybových rovnic byl rovněž testován pomocí molekulární dynamiky. Obrázek 9 ukazuje oscilace průměrné teploty 450 nezamrznutých atomů 600atomové vrstvy při její pikosekundové relaxaci za kontroly teploty na 800 K při čtyřech různých volbách časového kroku. Z obrázku je patrné, že pro dostatečně krátká Δt vývoj teploty na hodnotě Δt nezávisí a až pro velké časové kroky jsou její oscilace méně fyzikální.

Na základě obrázků byl v práci dále používán časový krok $\Delta t = 0.001$ ps = 1 fs, pouze při simulacích dopadu vysokoenergetických atomů (sekce 5.7 a 5.8) byl zkrácen na hodnotu, za kterou takový atom uletí dráhu rovnou nejvýše asi 15 % délky vazby Al-O (za účelem správné integrace pohybových rovnic, viz např. [31]).



Obr. 9: Průměrná teplota nezamrznutých atomů (T) v závislosti na čase (t) při tlumící době 0.01 ps pro časové kroky výpočtu 0.0005 ps, 0.001 ps, 0.002 ps a 0.005 ps

4.2. Simulační algoritmus

Zatímco v sekci 4.1 bylo popsáno chování systému atomů, jejichž vzájemné interakce jsou řízeny potenciální energií danou součtem empirického potenciálu a elektrostatické interakce, v situaci bez dalších (vnějších) vlivů, v kapitole 5 bude takový systém využit jako substrát pro růst další vrstvy atomů. Je tak nezbytné prozkoumat reakci již relaxované vrstvy na dopad atomu, jehož rychlost je řádově vyšší než rychlost tepelného kmitavého pohybu atomů ve vrstvě.

4.2.1. Substrát s kontrolovanou teplotou

Obrázky 10 a 12 popisují tuto reakci v případě, kdy na přibližně 8 Å vysokou 600atomovou vrstvu (substrát) α -Al₂O₃ (150 spodních atomů zamrznutých na nulové teplotě, 450 atomů povrchu s teplotou kontrolovanou na 800 K) dopadá z výšky 12 Å nad jejím povrchem atom hliníku o kinetické energii 100 eV. Tato energie (E_{kin}) je s jeho rychlostí v a hybností p svázána rovnostmi

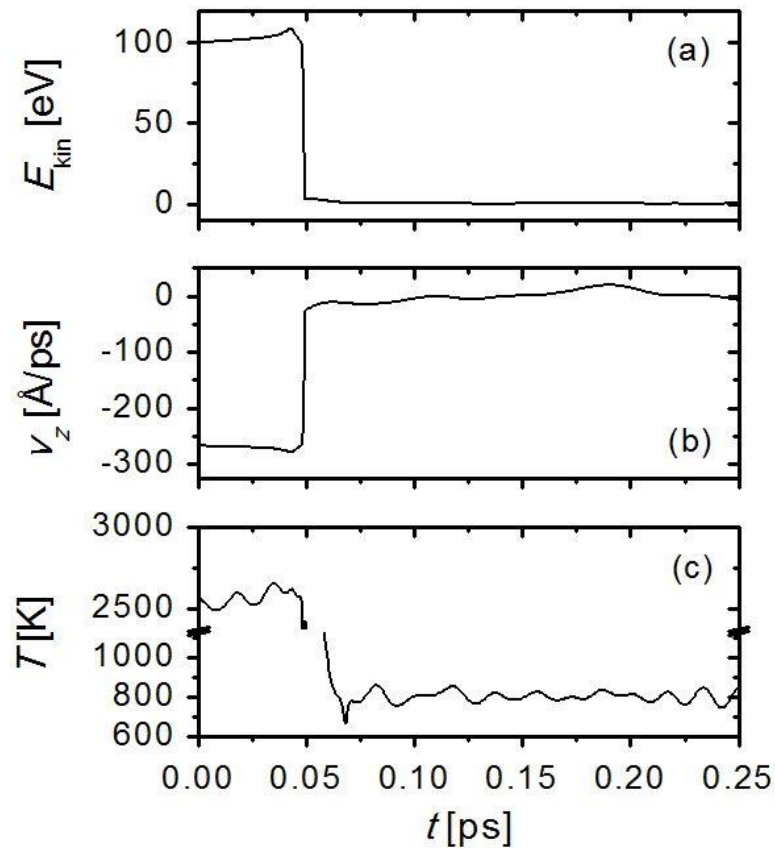
$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad (4.6)$$

kde m je hmotnost atomu, v velikost jeho rychlosti a p velikost jeho hybnosti.

Z obrázku 10 je patrné, že po dopadu na povrch substrátu tento atom svou rychlost zprudka sníží na úroveň odpovídající kmitavému tepelnému pohybu (předá většinu kinetické energie termostatovaným atomům) – dojde k navázání dopadajícího atomu na substrát. Obrázek 10c navíc dokumentuje vztah

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k T_{\text{at}} \quad , \quad (4.7)$$

kde $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ je Boltzmannova konstanta a T_{at} je „teplota“ letícího atomu o kinetické energii E_{kin} . Dle tohoto vztahu odpovídá 100eV kinetické energii atomu teplota asi $774 \times 10^3 \text{ K}$, na každý ze 450 nezamrznutých atomů tak připadá 1720 K jako přídavná teplota k 800 K, na kterých je jejich teplota udržována Nose-Hooverovým termostatem.

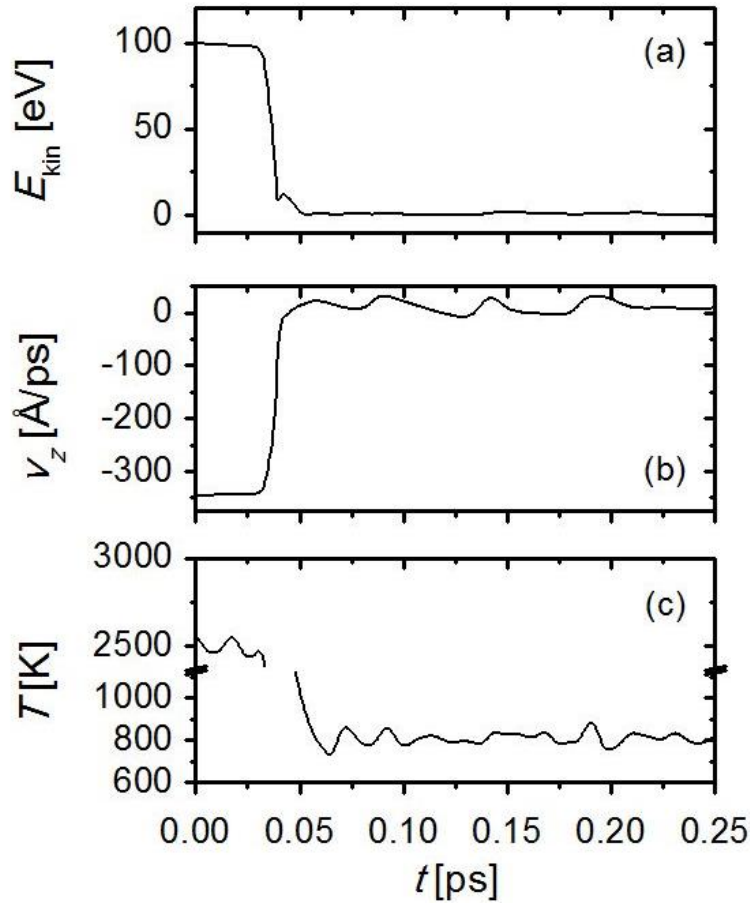


Obr. 10: Kinetická energie dopadajícího atomu (E_{kin} ; panel a), svislá složka rychlosti dopadajícího atomu (v_z ; panel b) a průměrná teplota nezamrznutých atomů (T ; panel c) po dopadu atomu Al o kinetické energii 100 eV na termostatovaný (800 K) substrát (600 atomů včetně 150 zamrznutých)

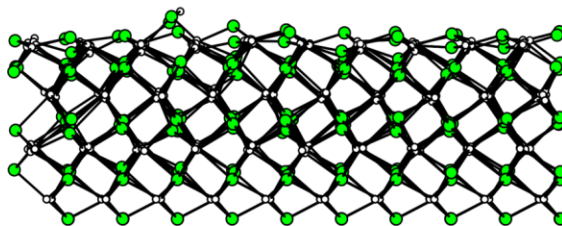
Na obrázku 12 je vrstva $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ po popsaném dopadu atomu Al. Dopadnuvší atom proniká asi 1 Å pod povrch 8 Å silného substrátu [i přes terminaci substrátu (jen) polovinou monovrstvy Al (odstavec 4.1.2), tj. dostatek místa pro Al přímo na povrchu].

Obrázky 11 a 13 vyobrazují situaci při dopadu atomu kyslíku. Vzhledem ke své nižší hmotnosti má tento atom při stejné kinetické energii nižší hybnost než atom hliníku, viz vztah (4.6). Proto atom O po dopadu s energií $E_{\text{kin}} = 100$ eV na rozdíl od atomu Al zůstává na povrchu substrátu (je vrcholovým atomem na obr. 13). Obrázek 11c opět ověřuje platnost vztahu (4.7) a ve shodě s obrázkem 10c potvrzuje schopnost termostatu vrstvu po dopadu rychlého atomu znovu ochladit na požadovanou teplotu.

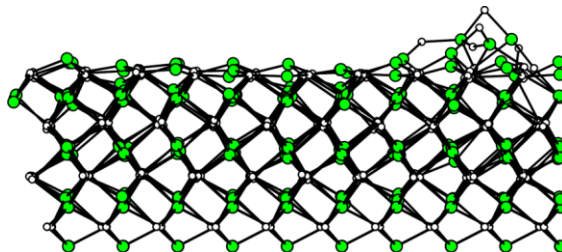
Po tomto zchlazení již teplota nezamrznutých atomů v čase osciluje s frekvencí přibližně rovnou vlastní vibrační frekvenci atomů, jako kdyby k dopadu atomu nebylo došlo, tj. stejně jako v situacích rozebraných v odstavcích 4.1.3 a 4.1.4.



Obr. 11: Kinetická energie dopadajícího atomu (E_{kin} ; panel a), svislá složka rychlosti dopadajícího atomu (v_z ; panel b) a průměrná teplota nezamrznutých atomů (T ; panel c) při dopadu atomu O kinetické energií 100 eV na termostatovaný (800 K) substrát (600 atomů včetně 150 zamrznutých)



Obr. 12: Výsledná struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (zelený Al, bílý O) po dopadu atomu Al za podmínek popsanych v popisku obr. 10



Obr. 13: Výsledná struktura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (zelený Al, bílý O) po dopadu atomu O za podmínek popsanych v popisku obr. 11

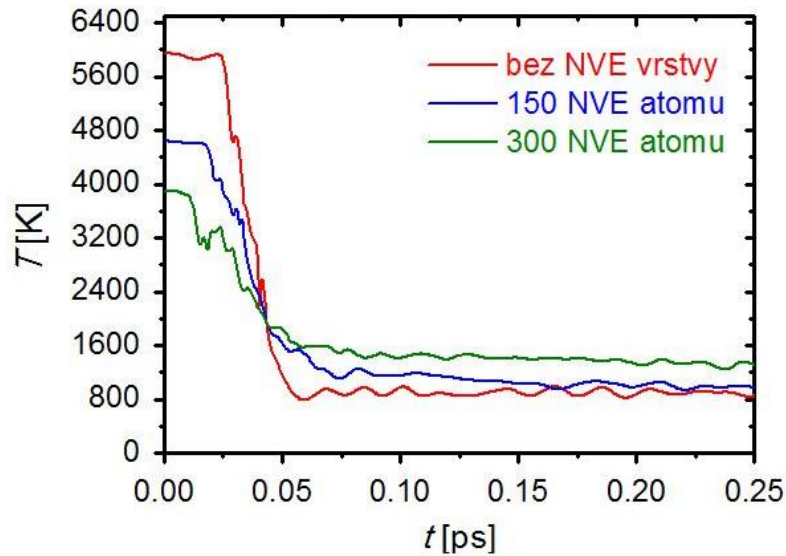
4.2.2. Povrch substrátu bez kontroly teploty

Jak říká odstavec 4.1.2, v simulační buňce lze pomocí termostatu udržovat stálou teplotu, tj. kinetickou energii (protože pak kontrolujeme počet částic v buňce, její objem a teplotu, označujeme ji jako *NVT ensemble*); v opačném případě se zachovává celková mechanická energie v simulační buňce (*NVE ensemble*). Buňku lze rovněž rozdělit na části s kontrolou teploty a části bez této kontroly. Zatímco při dějích popsanych v odstavci 4.2.1 byla kontrolována teplota všech atomů substrátu a pouze dopadající atom termostatu nepodléhal, zde bude zkoumán vliv počtu atomů bez kontroly teploty na povrchu substrátu na časový průběh průměrné teploty nezamrznutých atomů.

Byly vytvořeny vrstvy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o 600, resp. 750, resp. 900 atomech, jež se po dobu 1 ps nechaly relaxovat za kontroly teploty na 800 K, vždy se zamrznutými 150 spodními atomy. Tyto vrstvy se následně využily jako substráty pro dopad dvou atomů O a jednoho atomu Al o vzájemné horizontální vzdálenosti dostatečně velké, aby nedocházelo k jejich interakci, každý o kinetické energii 100 eV. V případě substrátu o 600 atomech byla na 800 K kontrolována teplota všech nezamrznutých atomů (jen tři dopadající atomy byly netermostatovány), u 750atomového substrátu bylo horních

150 atomů bez kontroly teploty a u 900atomového substrátu se teplota nekontrolovala u 300 povrchových atomů. 150 spodních atomů bylo vždy zamrznuto na nulové teplotě.

Na obrázku 14 je zaznamenán časový vývoj průměrné teploty (T) 453, resp. 603, resp. 753 nezamrznutých atomů. Je patrné, že při vyšším počtu nezamrznutých atomů se teplota dopadajících atomů (odpovídající jejich kinetické energii dle (4.7)) dělí mezi více atomů, a hodnota T v čase $t = 0$ tak poklesá.



Obr. 14: Průměrná teplota nezamrznutých atomů (T) při dopadu dvou atomů O a jednoho atomu Al, každý o kinetické energii 100 eV, na substrát tvořený 150 zamrznutými atomy, 450 termostatovanými atomy o teplotě 800 K (NVT ensemble) a dalšími 0 (červeně), 150 (modře) nebo 300 (zeleně) atomy bez kontroly teploty (tj. s konstantní celkovou energií – NVE ensemble)

Dalším poznatkem je, že zatímco v případě plně termostatovaného substrátu bez povrchové NVE vrstvy se substrát po dopadu atomů velmi rychle (cca za 0.05 ps, tj. desetinásobek tlumicí doby termostatu, nalezené v odst. 4.1.3) ochladí na požadovaných 800 K, v případě přítomnosti netermostatované vrstvy toto ochlazení trvá delší dobu, která se pochopitelně prodlužuje s rostoucí tloušťkou NVE vrstvy (pro 150atomovou asi 0.5 ps, pro 300atomovou již zhruba 1.2 ps). Protože při simulacích růstu vrstev Al_2O_3 v kapitole 5 bude mít tato netermostatovaná vrstva mocnost i několik tisíc atomů, byl by čas potřebný pro její úplné prochlazení NVT substrátem velmi dlouhý, čímž by se neúměrně prodlužovala potřebná doba výpočtu. Odtud plyne nutnost za každou simulaci dopadu trojice atomů, při níž je termostatován pouze původní substrát

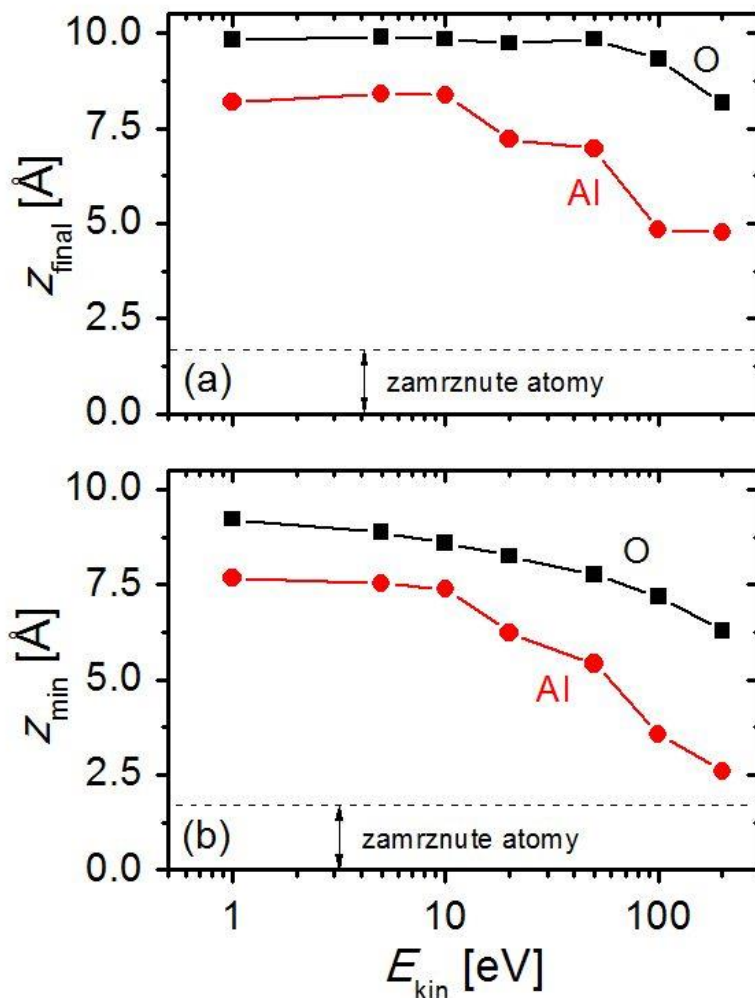
o 600 atomech včetně 150 zamrznutých, zařadit například stejnou relaxaci celého systému, jako tomu bylo v sekci 4.1 nebo před dopadem atomů v této sekci, tj. 1 ps se zamrznutými 150 spodními atomy a všemi ostatními s kontrolovanou teplotou.

4.2.3. Hloubka průniku atomu

Jak říká odstavec 4.2.1, atom Al po dopadu na povrch vrstvy proniká do jejího nitra, zatímco atom O zůstává na povrchu. V tomto odstavci je hloubka průniku atomů do substrátu vyšetřena kvantitativně v závislosti na jejich kinetické energii.

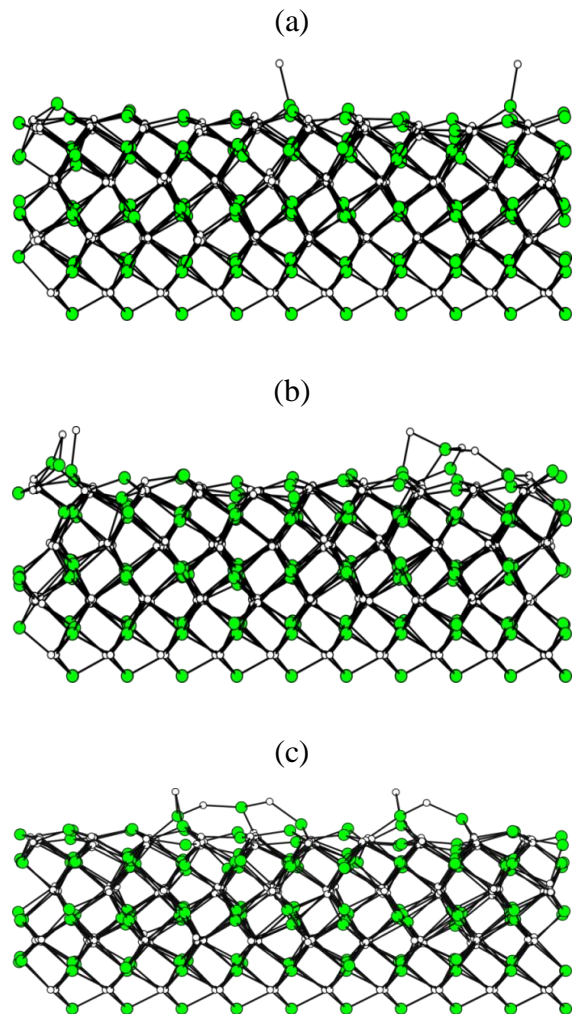
Byly simulovány dopady dvou atomů O a jednoho atomu Al z výšky 10 Å na povrch plně termostatované 600atomové vrstvy α -Al₂O₃. Pro každou kinetickou energii vybranou z intervalu od 1 eV do 200 eV byly provedeny tři pokusy s různými úvodními horizontálními souřadnicemi tří dopadajících atomů. Celkem tak byl pro každou energii šestkrát simulován dopad atomu O a třikrát dopad atomu Al, přičemž byl sledován časový průběh vertikální souřadnice (z) jednotlivých dopadajících atomů; následně se pro každý prvek mezi těmito jednotlivými pokusy zprůměrovaly jednak výsledné hodnoty z (po 3ps simulaci; z_{final}), jednak nejmenší hodnoty z , kterých atom během simulace dosáhl a které určují hloubku jeho maximálního průniku mezi atomy substrátu (z_{min}).

Obrázek 15 znázorňuje průměrné hodnoty výsledné a nejmenší vertikální souřadnice z pěti simulací dopadu atomu O (není započítán jeden atom, který se odrazil zpět do vakua) a tří simulací dopadu atomu Al. Povrch substrátu leží přibližně v úrovni $z = 8$ Å. Lze tak nahlédnout, že atom Al při vyšší kinetické energii proniká velmi hluboko do substrátu. Oproti tomu atom O za většiny energií zůstává na povrchu substrátu a jen při nejvyšších kinetických energiích se dostává do jeho nitra.



Obr. 15: Výsledná (po 3 ps) vertikální souřadnice (z_{final} ; panel a) a nejmenší vertikální souřadnice (z_{min} ; panel b) atomů O (černé čtverečky) a Al (červené kroužky) dopadajících na termostatovaný (800 K) substrát (600 atomů včetně 150 zamrznutých) v závislosti na kinetické energii (E_{kin}). Výsledky představují průměrné hodnoty z pěti (O), resp. tří (Al) simulací s různými horizontálními souřadnicemi dopadajících atomů

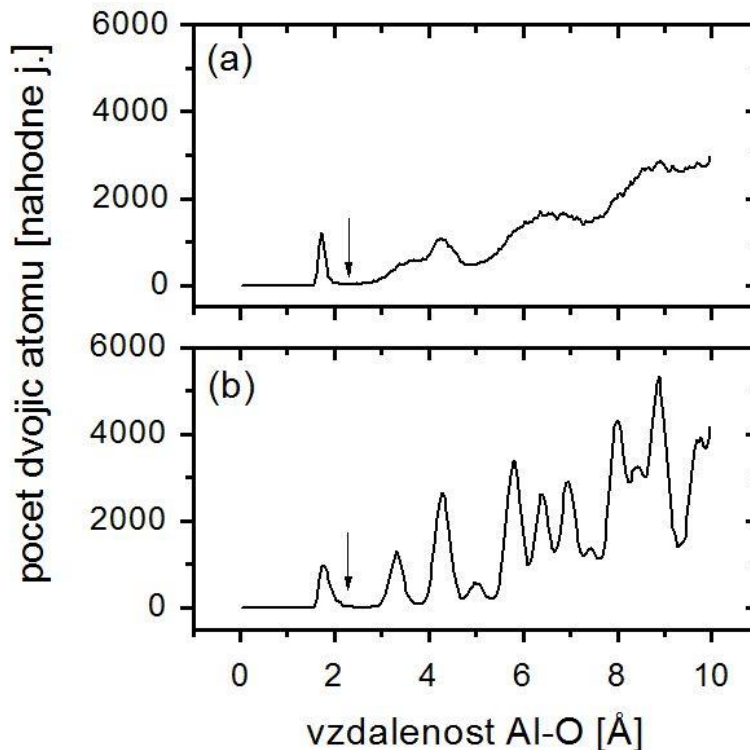
Obrázek 16 zobrazuje výslednou strukturu simulované vrstvy α -Al₂O₃ po popsaném dopadu atomů. Je patrné, jak atomy dopadající s nízkými kinetickými energiemi nepoškozují povrch substrátu (a atomy O do substrátu nepronikají, viz obr. 16a). Oproti tomu při vyšších energiích dochází ke změně struktury povrchu vrstvy a vmísení dopadnuvšího atomu mezi atomy substrátu, viz zejména obr. 16c.



Obr. 16: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (zelený Al, bílý O) po dopadu dvou atomů O a jednoho atomu Al s kinetickými energiemi 1 eV (panel a), 50 eV (panel b) a 200 eV (panel c)

4.2.4. Radiální distribuční funkce

Důležitým parametrem při simulaci růstu vrstvy a při následném zpracování výsledků je také největší vzájemná vzdálenost dvojice atomů, při níž tuto dvojici ještě považujeme za vázanou. Tato vzdálenost je obvykle označována jako *cutoff* a vhodným způsobem jejího nalezení je vyšetření radiální distribuční funkce zkoumané látky. Ta udává rozdělení meziatomárních vzdáleností ve zkoumaném systému, je grafem závislosti počtu dvojic atomů daných prvků o dané vzdálenosti na této vzdálenosti. Pro vzdálenosti Al-O v amorfní fázi (a- Al_2O_3) a krystalické fázi ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) oxidu hlinitého je tato funkce zobrazena na obrázku 17.



Obr. 17: Radiální distribuční funkce pro α - Al_2O_3 (panel a) a α - Al_2O_3 (panel b). Šipky označují vzdálenost 2.3 Å, zvolenou jako cutoff pro vazby mezi atomy Al a O

Lze nahlédnout, že (i) na nejkratších vzdálenostech se uspořádání obou struktur kvalitativně neliší, (ii) uspořádání amorfni sítě na delších vzdálenostech nedosahuje pravidelnosti krystalické mřížky a (iii) délka vazby mezi atomy Al a O v této látce, udaná polohou prvního maxima radiální distribuční funkce, vychází 1.85 Å (amorfni vrstva, hodnota v souladu s výsledky simulací uvedenými v literatuře [42], tj. $1.76 \text{ Å} \pm 0.10 \text{ Å}$) a 1.89 Å (krystalická vrstva; pro ideální krystal α - Al_2O_3 vyjde 1.91 Å). Na základě polohy opětovného poklesu hodnoty funkce za prvním maximem byl zvolen a při modelování růstu vrstev (pro účely odstraňování odprášených atomů) použit *cutoff* o velikosti 2.3 Å.

5. Výsledky a diskuse

Následující kapitola obsahuje výsledky „v úzkém slova smyslu“ (simulace provedené po optimalizaci technických parametrů simulační procedury – viz předchozí kapitolu 4). První část výsledků (sekce 5.1–5.2) popisuje přínos práce z hlediska metodologie. Nejdůležitější je významný (a v literatuře podceňovaný) vliv cutoffu empirického potenciálu na krystalinitu rostoucích vrstev. Druhá část výsledků (sekce 5.3–5.8) popisuje vliv rozložení energií přilétajících částic na krystalinitu a další charakteristiky rostoucích vrstev.

Veškeré simulace růstu vrstev v této kapitole (s výjimkou experimentu se zvětšenou simulační buňkou v sekci 5.1) probíhaly v simulační buňce o horizontálních rozměrech přibližně $24 \times 25 \text{ \AA}^2$ (5×3 primitivní buňky [8]) a byly řízeny následujícím protokolem, deponujícím celkem 3000 atomů:

1. vygenerování substrátu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o 600 atomech a dané teplotě při periodických okrajových podmínkách v horizontálních směrech a pod 5000\AA vrstvou vakua ve vertikálním směru (výška dostatečná k eliminaci nerealistických jevů způsobených periodickou okrajovou podmínkou ve vertikálním směru); zamrznutí spodních 150 atomů pro celý další postup a relaxace substrátu po 1 ps za kontroly teploty;
2. vygenerování tří nových atomů Al a O (složení voleno dle aktuální stechiometrické situace za účelem udržování poměru celkových počtů Al:O jako 2:3) ve výšce 10 \AA nad povrchem vrstvy a o náhodných horizontálních souřadnicích, dostatečně vzdálených k zamezení vzájemné interakce; jejich rychlost, směřující kolmo dolů k vrstvě, odpovídá požadované kinetické energii (E_{kin}) dle (4.6);
3. dopad tří atomů na vrstvu; optimální délka simulace identifikována v sekci 5.1; teplota kontrolována pouze u 450 nezamrznutých atomů původního substrátu (výpočet „ NVE “);
4. přeškálování rychlostí všech atomů na hodnoty odpovídající požadované teplotě;
5. relaxace za kontroly teploty celého systému po dobu 1 ps (výpočet „ NVT “);
6. odstranění případných odprášených atomů, tj. vzdálených od povrchu vrstvy více, než jaká je hodnota *cutoff* nalezená v odstavci 4.2.4;
7. posloupnost bodů 2–6 provedena celkem 1000krát.

Po provedení každé simulace růstu vrstvy dle tohoto protokolu byl výsledek zpracován za účelem zjištění (i) průměrného koordinačního čísla atomů Al [ležícího vždy mezi 4 a 6, kde hodnota 6 znamená dokonale krystalickou vrstvu α -Al₂O₃ (všechny atomy Al v oktahedrálních pozicích) a hodnota 4 vrstvu amorfni], (ii) podílu atomů odražených nebo odprášených [počet, který po vzniku vrstvy chybí do celkového počtu 3600, vydělený číslem 3000 (počet deponovaných atomů)] a (iii) celkové tloušťky vzniklé vrstvy (včetně tloušťky substrátu).

5.1. Vliv délky výpočtu (doby relaxace mezi dvěma přiletly atomů) a velikosti buňky

Před prošetřením vlivu rozložení kinetických energií přilétajících atomů na strukturu vznikající vrstvy byla testována délka výpočtu probíhajícího dle bodu 3 výše popsaného simulačního protokolu (výpočtu „NVE“), kdy byly vyzkoušeny doby 3, 4, 5 a 6 ps. Cílem bylo nejen nalezení případné závislosti charakteru rostoucí vrstvy na této době, ale zejména odhalení míry náhodnosti výsledků simulací: pro každou konfiguraci parametrů byl výpočet proveden 5krát, načež se pro zkoumanou veličinu (koordinační číslo Al) z těchto 5 pokusů vypočítal aritmetický průměr \bar{x} a standardní odchylka s_x dle vztahu

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2}{4}}, \quad (5.1)$$

kde x_i jsou hodnoty veličiny x (tj. koordinačního čísla Al) vypočítané v každém z 5 pokusů. V tomto odstavci bylo kromě průměru z pěti pokusů (výše označen \bar{x}) sledováno i maximum – nejvyšší dosažené koordinační číslo.

Simulace byly provedeny pro dvě situace: teplotu substrátu 300 K a kinetickou energii všech dopadajících atomů 60 eV a pro teplotu 800 K a energii 35 eV (energie zvoleny na základě [27]). Vzhledem k dostatečně nízkým energiím všech zúčastněných atomů byl v této sekci využit analytický Buckinghamův potenciál (odst. 4.1.1.1) o cutoffu 5 Å [vzdálenost, nad níž je krátkodosahová složka potenciální energie (tj. i síly) působící mezi dvojicí atomů prohlášena za nulovou (přestože předpis (4.3) vrací mírně nenulové

hodnoty v řádu tisícín eV); nezaměňujeme se vzdáleností *cutoff* pro vazby atomů Al a O, v odstavci 4.2.4 určenou jako 2.3 Å]. Výsledky shrnuje následující tabulka 2:

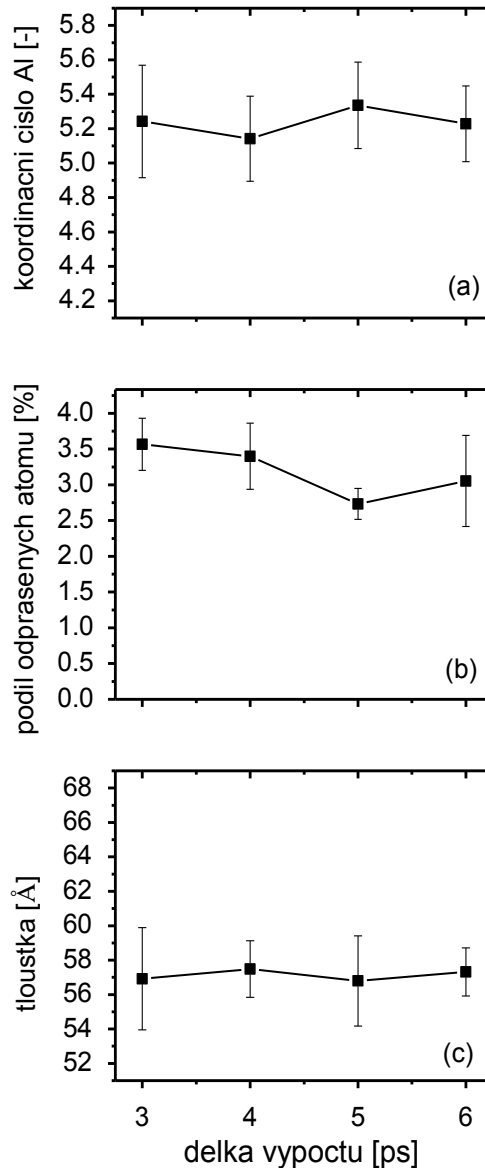
Tab. 2: Koordinační číslo Al (průměr a maximum z pěti simulací o stejných parametrech) a jeho šum v závislosti na délce simulace dopadu atomů při teplotách substrátu 300 K ($E_{\text{kin}} = 60$ eV) a 800 K ($E_{\text{kin}} = 35$ eV)

délka výpočtu		3 ps	4 ps	5 ps	6 ps
300 K 60 eV	maximum	5.44	5.40	5.48	5.41
	průměr	5.24	5.14	5.34	5.23
	odchylka	0.33	0.25	0.25	0.22
800 K 35 eV	maximum	4.69	5.11	5.38	5.02
	průměr	4.52	4.80	4.88	4.78
	odchylka	0.13	0.18	0.38	0.22

V tabulce vidíme, že maximální dosažené i průměrné koordinační číslo Al bylo pro všechny délky výpočtu v případě simulace o teplotě 300 K vyšší než při 800 K. Výsledek je v souladu se staršími simulacemi [27]. Vysvětlením rozporu se zkušeností se snazší depozicí α -Al₂O₃ za vyšších teplot je skutečnost, že provedené simulace zaznamenávají pouze růst krystalu; jeho nukleace se odehrává na řádově větších časových škálách. Možným vysvětlením jevu je větší citlivost teplejších krystalů na „nešťastný“ dopad deponovaného atomu, neboť jejich atomy kmitají s vyšší amplitudou, v průměru se tak nacházejí dále od svých rovnovážných poloh a mohou snáze opustit jejich oblast přitažlivosti.

Obrázek 18 dokumentuje nezávislost charakteru vzniklé vrstvy na době výpočtu pro případ teploty 300 K a kinetické energie dopadajících atomů 60 eV. Změny charakteristik vrstvy při změně doby výpočtu nejsou větší než statistické odchylky.

Na základě standardních odchylek z tabulky 2 a obrázku 18 byla pro výpočty v dalších sekcích (zabývající se již výhradně teplotou 300 K) zvolena doba 4 ps, jež je dobrým kompromisem mezi „přesností“ a výpočetní náročností.



Obr. 18: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii všech dopadajících atomů 60 eV a délce výpočtu „NVE“ 3, 4, 5 a 6 ps. Využit analytický Buckinghamův potenciál o cutoffu 5 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací

Standardní odchylku jsme se dále snažili minimalizovat zvětšením simulační buňky za účelem co největšího snížení vlivu dopadu každého jednoho atomu. Její horizontální rozměr byl změněn na $38 \times 41 \text{ \AA}^2$ (tj. 8×5 primitivních buněk převzatých z [8] namísto původních 5×3), substrát namísto 600 čítal 1600 atomů, jeho teplota byla 300 K, atomy dopadaly s energií 60 eV a doba výpočtu „NVE“ činila 4 ps. Pro zachování tloušťky vrstvy bylo deponováno 8000 atomů. Průměrné koordinační číslo Al z pěti

pokusů činilo 5.34 (nejvyšší dosažené 5.44, standardní odchylka 0.10), podíl odprášených atomů byl (4.74 ± 0.24) % a tloušťka (56.3 ± 0.7) Å. Je tak patrné, že šum (odchylka) v koordinačním čísle byl nejnižší z dosud provedených pokusů a že přesnost výsledků simulací se tak s rostoucí velikostí simulační buňky zvyšuje. Případný „nešťastný“ dopad jednotlivého atomu se totiž v případě většího množství atomů v buňce ve výsledcích projeví méně výrazně, nedokáže zamorfizovat celou vznikající vrstvu, neboť vzniklé poškození může být napraveno sousedními, dosud krystalickými částmi [27, 46]. Z důvodu vysoké náročnosti výpočtů s větší buňkou byly výpočty v dalších sekcích i přes popsané nevýhody prováděny se simulační buňkou původní velikosti.

5.2. Vliv cutoffu analytického Buckinghamova potenciálu

Charakter vznikajících vrstev Al_2O_3 byl rovněž testován v závislosti na velikosti cutoffu krátkodosahové složky potenciální energie (analytického Buckinghamova potenciálu, viz odstavce 4.1.1.1, zejména vztah (4.3)), tj. vzdálenosti, nad níž se meziatomové interakce považují za nulové. Byly vyzkoušeny hodnoty 5 Å a 10 Å. I přes zdánlivou zanedbatelnost (a reálnou fyzikální bezvýznamnost) síly působící mezi dvojicí atomů vzájemně vzdálených 5–10 Å [potenciální energie (bez coulombické složky) podle vztahu (4.3) -0.005 eV pro O-O, -0.002 eV pro Al-O, resp. -0.0009 eV pro Al-Al] má započtení této interakce během modelování růstu vrstvy na její krystalinitu klíčový vliv.

Kromě prodloužení cutoffu na 10 Å byla testována také možnost od krátkodosahové složky potenciálu odečíst takovou konstantu, jakou má potenciál hodnotu v místě cutoffu (tj. konstantu $U_B(5 \text{ Å})$), tzn. v místě odříznutí potenciál vynormovat na nulu. Byly provedeny simulace růstu vrstvy při teplotě 300 K, energii rychlých dopadajících atomů 60 eV a energii pomalých dopadajících atomů 1 eV. Podíl rychlých atomů mezi dopadajícími činil 20 % a 100 %, tzn. celková energie dodaná do vrstev s klesajícím podílem rychlých atomů klesala. Výsledky obsahuje tabulka 3. Při porovnání výsledků výpočtů využívajících stejný empirický potenciál a lišících se pouze podílem rychlých atomů zjišťujeme, že krystalinita vrstvy (průměrné koordinační číslo atomů hliníku) s tímto podílem roste. Takový výsledek je v souladu s experimentem [23] i v minulosti provedenými simulacemi [27] a lze jej fyzikálně vysvětlit – viz

odstavec 2.2.2. Pozorujeme rovněž, že spolu s krystalinitou vrstvy roste její hustota, tedy klesá její tloušťka (v souladu s literaturou [42]). Také nárůst počtu odprášených atomů (do něž je započítán i počet odražených přilétnuvších atomů) spolu s nárůstem počtu rychle přilétajících atomů potvrzuje očekávaný trend.

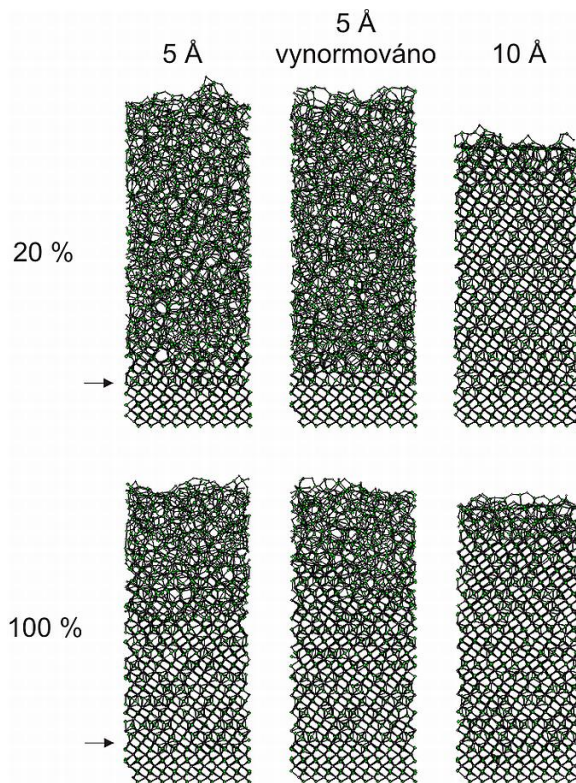
Tab. 3: Průměrné koordinační číslo Al, podíl odprášených atomů a tloušťka vrstvy Al_2O_3 při teplotě 300 K, energii dopadajících atomů 60 eV a 1 eV, délce výpočtu „NVE“ 4 ps a podílu 60eV atomů 20 % (část a) a 100 % (část b); cutoff analytického Buckinghamova potenciálu 5 Å (bez vynormování v místě cutoffu na nulu a s vynormováním) a 10 Å. Průměr a standardní odchylka z pěti simulací

a) 20 % rychlých atomů				
cutoff potenciálu		koord. č. Al	podíl odpráš. [%]	tloušťka [Å]
5 Å	průměr	4.48	0.65	64.9
	odchylka	0.09	0.20	1.0
5 Å vynormováno	průměr	4.45	0.67	64.4
	odchylka	0.05	0.11	0.4
10 Å	průměr	5.42	0.60	57.0
	odchylka	0.06	0.07	0.4
b) 100 % rychlých atomů				
cutoff potenciálu		koord. č. Al	podíl odpráš. [%]	tloušťka [Å]
5 Å	průměr	5.11	3.13	57.9
	odchylka	0.20	0.30	1.2
5 Å vynormováno	průměr	5.13	3.35	58.4
	odchylka	0.29	0.14	2.4
10 Å	průměr	5.55	2.81	54.6
	odchylka	0.04	0.21	0.2

Porovnáme-li však (zejména v tabulce 3a) výsledky simulací odlišujících se pouze cutoffem Buckinghamova potenciálu (při zachování všech ostatních parametrů včetně podílu rychlých dopadajících atomů), shledáváme nápadný nárůst krystalinity (a pokles tloušťky) u cutoffu 10 Å. Meziatomové síly (mimo coulombické interakce mezi celými ionty, jejíž popis se toto porovnání netýká) však nejsou na takto vysokých

vzdálenostech očekávány. Je proto vidět, že zdánlivě mírně přesnější simulace zde nevedou na mírné kvantitativní upřesnění výsledku, ale na nerealistický závěr. Přesto i zde je možno pozorovat správné trendy – s podílem rychlých atomů i tato neočekávaně vysoká krystalinita dále roste, tloušťka vrstvy klesá a podíl odprášených atomů roste, tj. očekávané monotónní závislosti vykazují správné chování a lze z nich vyvozovat dílčí závěry. Tak tomu bude v sekcích 5.5–5.8 této práce, kde bylo z technických důvodů (zamezení řádovému nárůstu doby výpočtu, více v sekci 5.5) nutno použít cutoff 10 Å.

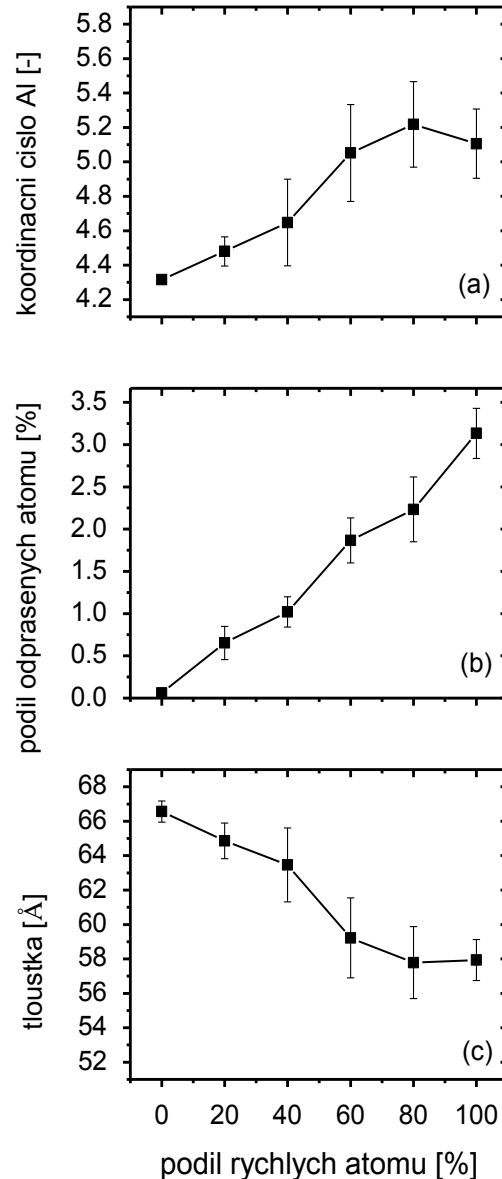
Obrázek 19 vzniklé vrstvy zobrazuje v bočním pohledu a spolu s tabulkou 3 dokazuje silnou závislost jejich charakteru na délce cutoffu krátkodosahové interakce. Zatímco pro cutoff 5 Å je vrstva při 20 % rychlých atomů amorfní a její krystalinita výrazně vzrostla s nárůstem podílu rychlých atomů na 100 %, pro cutoff 10 Å je vrstva téměř dokonale krystalická pro oba podíly rychlých atomů, přičemž při 100 % je její krystalinita jen mírně vyšší než při 20 %. Rovněž lze nahlédnout, že s rostoucí krystalinitou klesá tloušťka (výška) vrstvy a že výsledek simulace nezávisí na vynormování potenciálu na nulu v místě cutoffu.



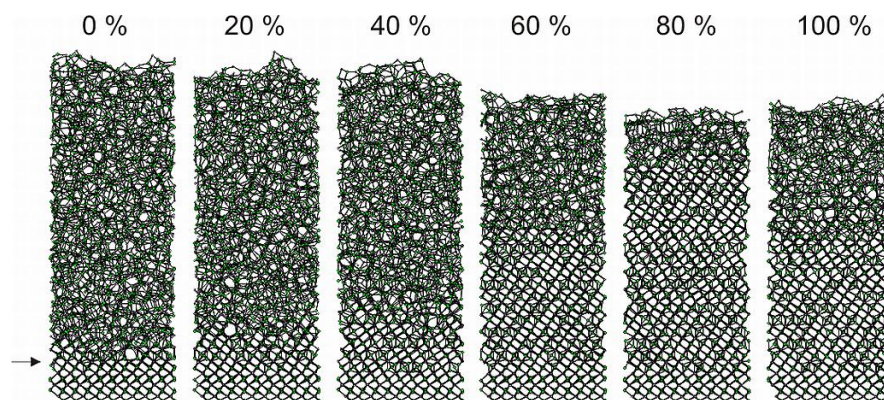
Obr. 19: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, 20 % a 100 % dopadajících atomů s energií 60 eV (zbývající s energií 1 eV) a cutoffu Buckinghamova potenciálu 5 Å (bez vynormování potenciálu na nulu v místě cutoffu a s vynormováním) a 10 Å. Šipky označují výškovou úroveň původního substrátu

5.3. Vliv podílu rychlých atomů (fixní energie na rychlý atom); analytický potenciál

V této sekci byl vliv podílu rychlých atomů vyšetřen podrobněji. S analytickým Buckinghamovým potenciálem (cutoff 5 Å) byl simulován růst vrstev při 0–100 % atomů dopadajících s energií 60 eV, zbylých s energií 1 eV. Výsledky shrnují obrázky 20 a 21:



Obr. 20: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 0–100 % atomů dopadajících s energií 60 eV. Využit analytický Buckinghamův potenciál o cutoffu 5 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací



Obr. 21: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 0–100 % atomů dopadajících s energií 60 eV. Šipka označuje výškovou úroveň původního substrátu

Obrázky potvrzují trendy, méně podrobně předpovězené v sekci 5.2. Krystalinita vrstev, kvantifikovaná průměrným koordinačním číslem atomů Al, s rostoucím podílem rychlých atomů roste, neboť 60eV atomy dokáží vznikající vrstvu správně denzifikovat a vtlačit atomy Al do oktahedrálních pozic, tj. vytvářet vrstvu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Výsledek potvrzuje také experiment [23], deponující kosočtverečný $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mírný pokles koordinačního čísla mezi 80 a 100 % rychlých atomů je menší než výše diskutovaná fluktuace (součet standardních odchylek), plynoucí z omezené velikosti buňky.

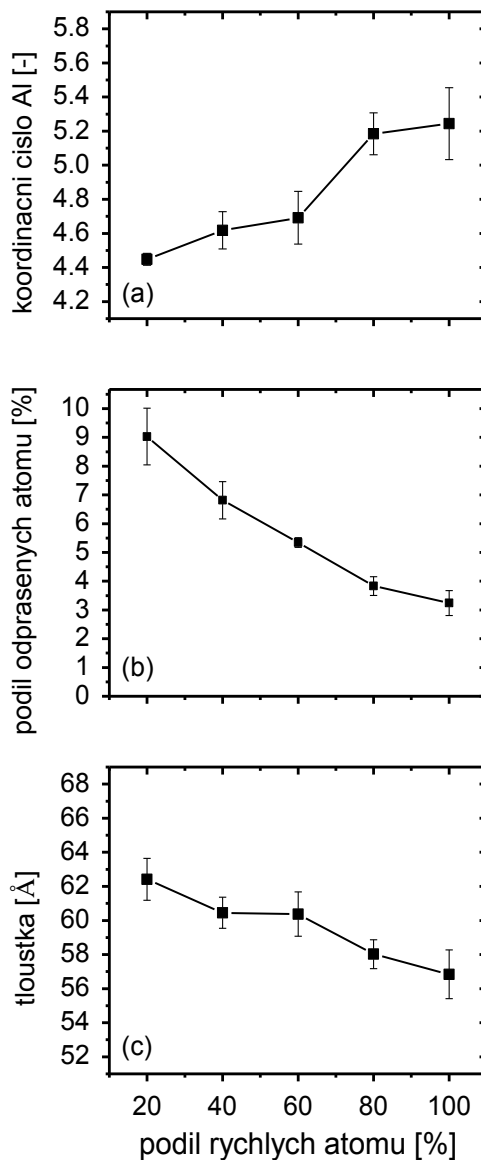
Podotkněme, že nižší tloušťka krystaličtějších vrstev není způsobena pouze menším počtem v nich obsažených atomů (větším počtem odprášených): zatímco počet atomů ve vrstvě vzniklé při 100% podílu rychlých dopadajících atomů je jen o 3.1 % menší než v té vzniklé při 0% podílu (obr. 20b), její tloušťka je menší téměř o 15 % (obr. 20c). Pokles tloušťky tak skutečně poukazuje na nárůst hustoty.

5.4. Vliv podílu rychlých atomů (fixní energie na jakýkoliv atom); analytický potenciál

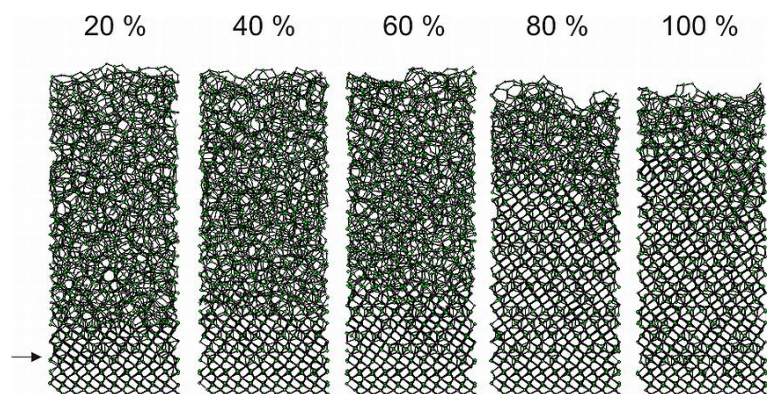
Za pomoci stejného empirického potenciálu jako v minulé sekci byla hledána závislost struktury vrstvy na podílu rychlých atomů, jejichž pohybová energie byla upravena, aby se celková energie dodaná do vrstev zachovávala na takové hodnotě, jako by každý z atomů dopadal s $E_{\text{kin}} = 60 \text{ eV}$. Při nižším podílu rychlých atomů tak tyto atomy měly vyšší energii (tabulka 4). Výsledky simulací jsou znázorněny v obr. 22 a 23.

Tab. 4: Kinetické energie rychle dopadajících atomů dle jejich podílu mezi všemi dopadajícími atomy

podíl [%]	20	40	60	80	100
energie [eV]	296.0	148.5	99.33	74.75	60.00



Obr. 22: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů dopadajících s energií zvětšenou za účelem zachování celkové energie dodané do vrstev (odpovídající 60 eV na dopadající atom, viz tab. 4). Využit analytický Buckinghamův potenciál o cutoffu 5 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací



Obr. 23: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů dopadajících s energií zvětšenou za účelem zachování celkové energie dodané do vrstev (odpovídající 60 eV na dopadající atom, viz tab. 4). Šipka označuje výškovou úroveň původního substrátu

Krystalinita a tloušťka vrstev jako funkce podílu rychlých atomů při jejich depozici vykazují stejný charakter, jaký byl nalezen v sekci 5.3. I při zachování celkové dodané energie tak podíl rychlých atomů zůstává důležitou veličinou ovlivňující vlastnosti vznikající vrstvy. Přílišná energie rychle dopadajících atomů jejich nízký počet nemůže kompenzovat, ve vrstvě způsobuje naopak defekty (lokální natavení) [27].

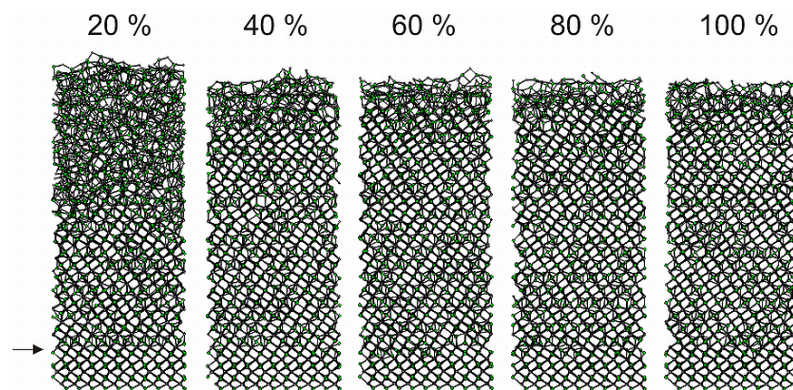
Počet odprášených atomů zde (v protikladu k výsledkům v sekci 5.3) s rostoucím podílem rychlých atomů klesá. Důsledkem je o něco menší tloušťka vrstev při stejné krystalinitě – např. při 20 % rychlých atomů byla v obou sekcích obdržena podobná koordinační čísla Al (4.48, resp. 4.45), ale tloušťka vrstvy při fixní energii 60 eV na rychlý atom činila (64.9 ± 1.0) Å, zatímco v této sekci činí (62.4 ± 1.2) Å. Klesající závislost množství odprášených atomů na množství rychlých atomů lze vysvětlit klesajícím podílem snadno odprášitelných atomů, které s nízkou energií přistály na povrchové amorfni vrstvě a jsou k ní relativně slabě vázány. S ohledem na vysoké energie (v. t. diskusi v odst. 4.1.4) byla existence maxima počtu odprášených atomů pro minimální podíl rychlých atomů potvrzena i simulacemi s kratším časovým krokem 0.25 fs místo 1 fs (hodnota maxima však poklesla z 9 % na 6 %).

Při porovnání energií z tabulky 4 s výškami maxim v obrázku 1 (odst. 4.1.1.1) lze nahlédnout, že použití analytického Buckinghamova potenciálu (vztah (4.3)) může být pro 20 a 40 % rychlých atomů nebezpečné. Pro tyto podíly tak byly provedeny simulace i s upraveným potenciálem (obrázek 2 v odst. 4.1.1.2), jež nicméně vedly na stejný trend (další podrobnosti a systematické využití upraveného potenciálu viz sekce 5.5–5.8).

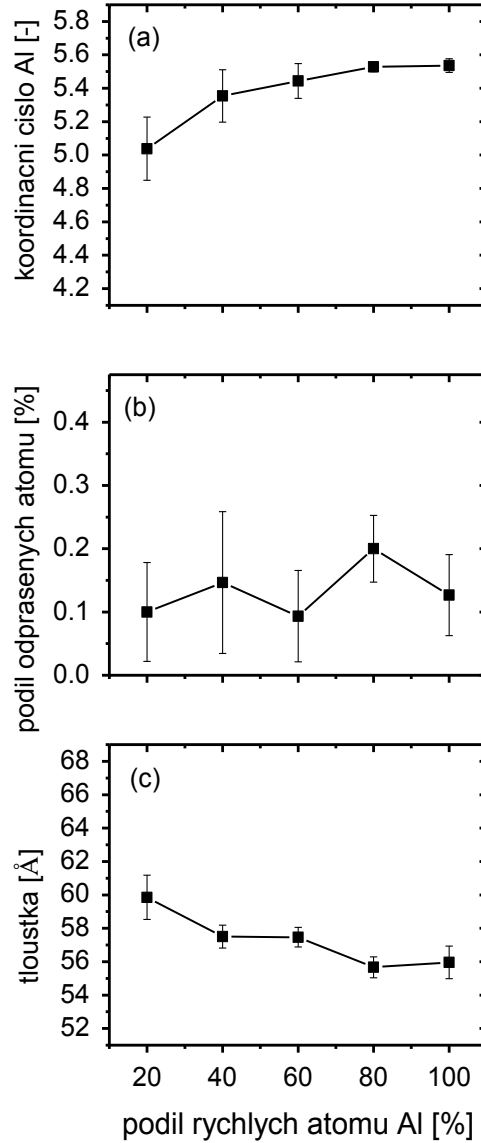
5.5. Vliv podílu rychlých Al (fixní energie na rychlý Al); tabelovaný potenciál

Ve všech následujících sekcích je simulován růst vrstev opět při teplotě 300 K a energii pomalu dopadajících atomů 1 eV; od sekcí předcházejících se liší rozdělením energií dopadajících atomů na jednotlivé prvky Al a O. Dalším rozdílem bude již systematické využití upraveného Buckinghamova potenciálu, tj. potenciálu tabelovaného (do programu LAMMPS potenciál nezadán analytickým předpisem, ale bod po bodu tabulkou), o cutoffu 10 Å. Využití původního analytického Buckinghamova předpisu není v sekcích 5.7 a 5.8 možné z důvodu přítomnosti velmi rychlých atomů a v zájmu porovnatelnosti výsledků sekcí 5.5–5.8 byl upravený potenciál nasazen i v sekcích 5.5 a 5.6. Hodnota 10 Å byla jako cutoff pro tuto krátkodosahovou složku potenciálu zvolena pro nutnost sjednocení se vzdáleností, jež odděluje reálný a reciprokový prostor při výpočtu dalekodosahové, tj. coulombické složky potenciálu. Pro toto sjednocení není fyzikální důvod, je však vyžadováno použitým programem LAMMPS a jeho případné provedení na kratší vzdálenosti 5 Å by vedlo k desetinásobnému zpomalení výpočtu coulombické interakce, tedy i celé simulace.

V této sekci dopadaly všechny atomy O s energií 1 eV a byl zkoumán vliv podílu 60eV atomů Al (zbytek rovněž 1 eV) na charakter rostoucí vrstvy (obrázky 24 a 25).



Obr. 24: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů Al dopadajících s energií 60 eV. Šipka označuje výškovou úroveň původního substrátu



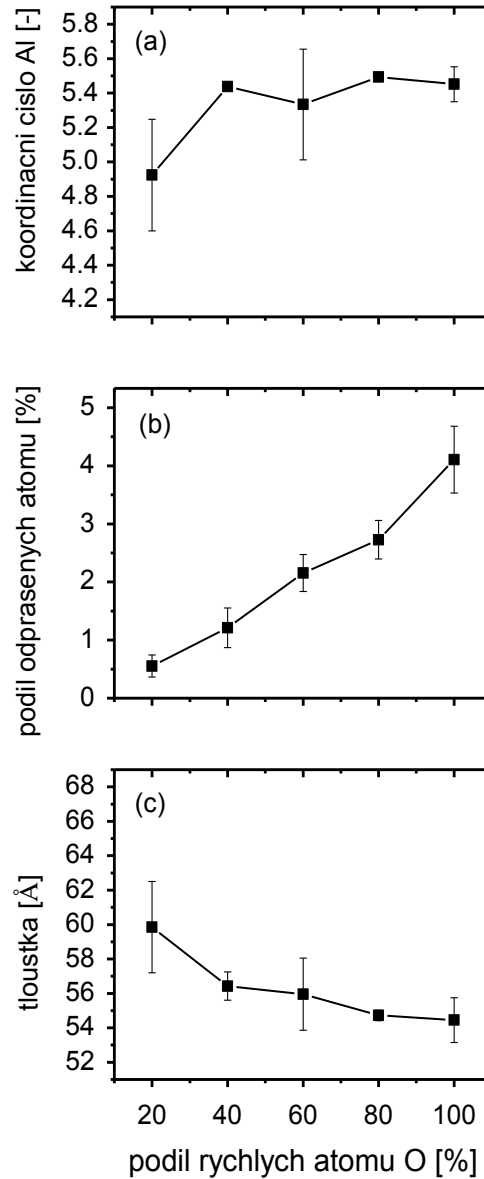
Obr. 25: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů Al dopadajících s energií 60 eV. Využit tabelovaný Buckinghamův potenciál o cutoffu 10 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací

Absolutní hodnoty krystalinity (a tloušťky) vzniklých vrstev jsou poznamenány volbou 10Å cutoffu, přesto lze pozorovat jejich nárůst (a pokles tloušťky) při nárůstu podílu 60eV atomů. Mizivý podíl odražených a odprášených atomů potvrzuje zkušenost ze sekce 4.2, tj. vzácný odraz atomu Al (odraz atomů O zde byl téměř znemožněn jejich velmi malou energií 1 eV a odprašování není při nejvyšší energii 60 eV významné).

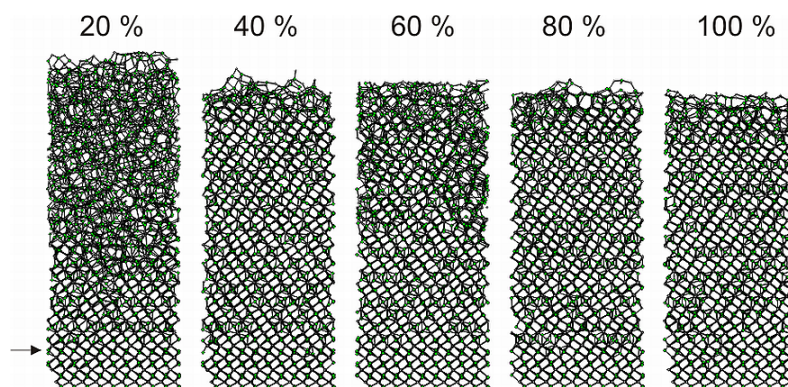
5.6. Vliv podílu rychlých O (fixní energie na rychlý O); tabelovaný potenciál

5.6.1. Pomalé atomy Al

Tento odstavec studuje situaci opačnou k sekci 5.5; všechny atomy Al dopadají s energií 1 eV a určitá procenta atomů O mají kinetickou energii 60 eV (ostatní rovněž 1 eV). Výsledky jsou shrnuty v obrázcích 26 a 27.



Obr. 26: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů O dopadajících s energií 60 eV. Využit tabelovaný Buckinghamův potenciál o cutoffu 10 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací

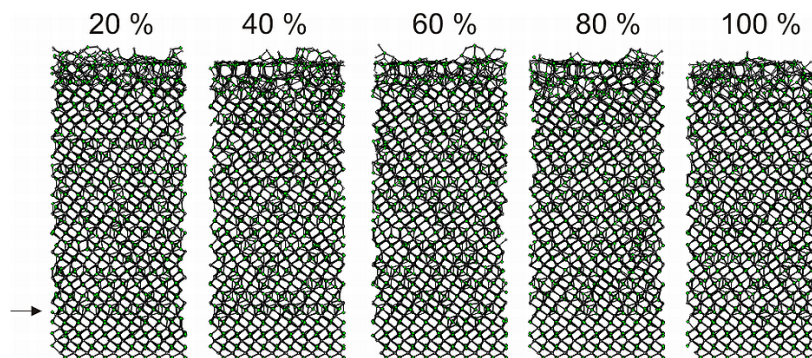


Obr. 27: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů O dopadajících s energií 60 eV. Šipka označuje výškovou úroveň původního substrátu

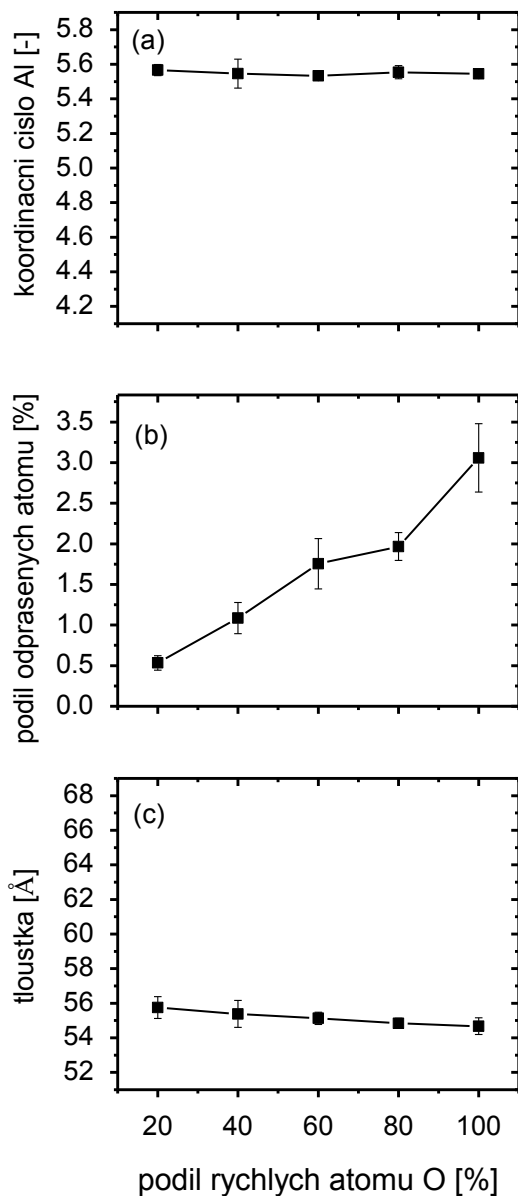
Jako v minulých sekcích, i zde výsledná krystalinita vrstev roste s podílem rychlých atomů při jejich depozici. Byť je její absolutní hodnota nepříliš realisticky zvýšena 10Å cutoffem, zejména pro 20 % rychlých atomů kyslíku je amorfizace vrstvy patrná. Zajímavé je mírně vyšší množství odprášených (popř. odražených) atomů oproti výsledkům v sekci 5.3. Např. 100 % rychlých O (60 % rychlých atomů – počty Al a O se mají jako 2:3) odpráší 4.1 % atomů (převážně O; obr. 26b), zatímco 100 % rychlých atomů odpráší 3.1 % atomů (obr. 20b). Důvodem může opět být změna struktury povrchové amorfní vrstvičky (není „udusána“ rychlými Al).

5.6.2. Rychlé atomy Al

I zde je zkoumán vliv podílu rychlých atomů O, ale všechny atomy Al jsou nyní rychlé (dopadají s energií 60 eV). Výsledky simulací zaznamenávají obrázky 28 a 29.



Obr. 28: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, energii atomů Al 60 eV a 20–100 % atomů O dopadajících s energií 60 eV (ostatní 1 eV). Šipka označuje výškovou úroveň původního substrátu

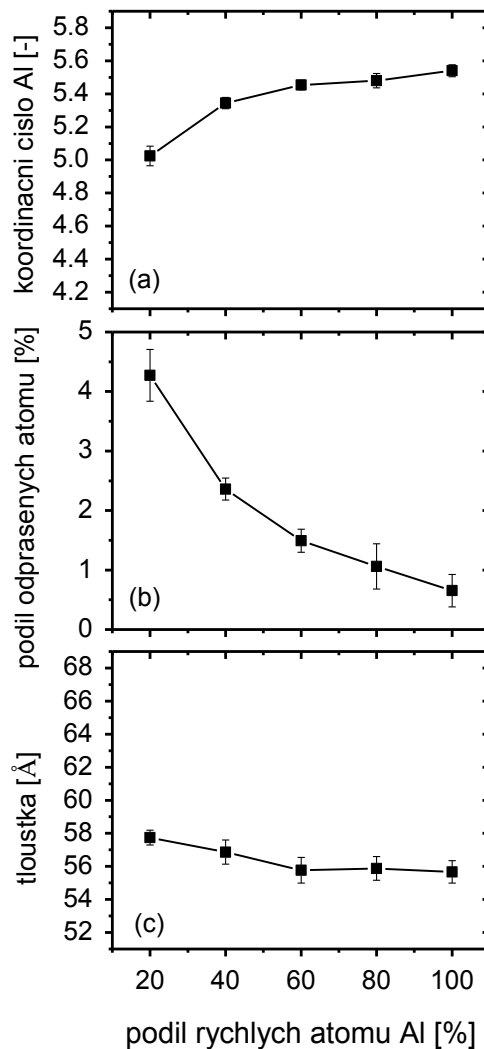


Obr. 29: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii atomů Al 60 eV a 20–100 % atomů O dopadajících s energií 60 eV (ostatní 1 eV). Využit tabelovaný Buckinghamův potenciál o cutoffu 10 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací

Obrázky ukazují naprostou nezávislost krystalinity na množství rychlých O, pokud všechny Al dopadají s $E_{\text{kin}} = 60$ eV. Obdobný trend se vyskytl i v odstavci 5.6.1 (všechny Al s $E_{\text{kin}} = 1$ eV), kde bylo jistou amorfizaci možno pozorovat pouze při nejnižším podílu (20 %) rychlých atomů O.

5.7. Vliv podílu rychlých Al (fixní energie na jakýkoliv atom); tabelovaný potenciál

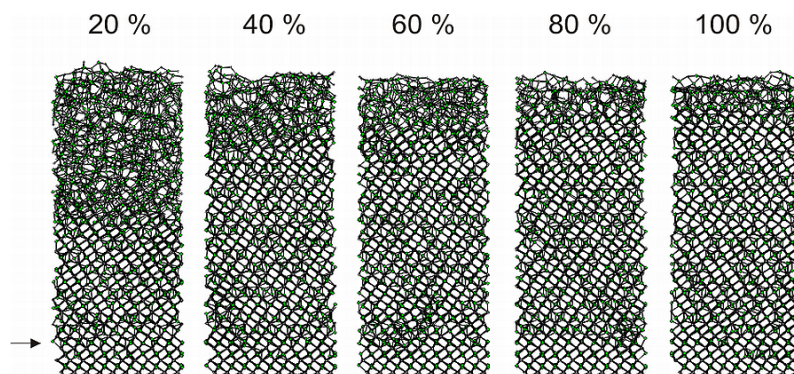
V této sekci všechny atomy O dopadají s $E_{\text{kin}} = 1$ eV a je zkoumán podíl rychlých Al mezi dopadajícími Al. Oproti sekci 5.5 je jejich energie zvýšena, aby celková energie dodaná do vrstev odpovídala případu, kdy má každý dopadající atom energii 60 eV (tab. 5). (Připomeňme, že simulace nezahrnují bombardování ionty Ar nebo přebytečnými ionty O – to by při uvedených energiích patrně vedlo k silnému resputteringu.) Kvůli velkým E_{kin} je časový krok zkrácen na 0.25 fs. Výsledky jsou na obr. 30 a 31.



Obr. 30: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů Al dopadajících s energií zvýšenou za účelem zachování celkové energie dodané do vrstev (odpovídající 60 eV na dopadající atom, viz tab. 5). Využit tabelovaný Buckinghamův potenciál o cutoffu 10 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací

Tab. 5: Kinetické energie rychle dopadajících atomů Al dle jejich podílu mezi všemi dopadajícími atomy Al

podíl [%]	20	40	60	80	100
energie [eV]	738.5	369.8	246.8	185.4	148.5



Obr. 31: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů Al dopadajících s energií zvětšenou za účelem zachování celkové energie dodané do vrstev (odpovídající 60 eV na dopadající atom, viz tab. 5). Šipka označuje výškovou úroveň původního substrátu

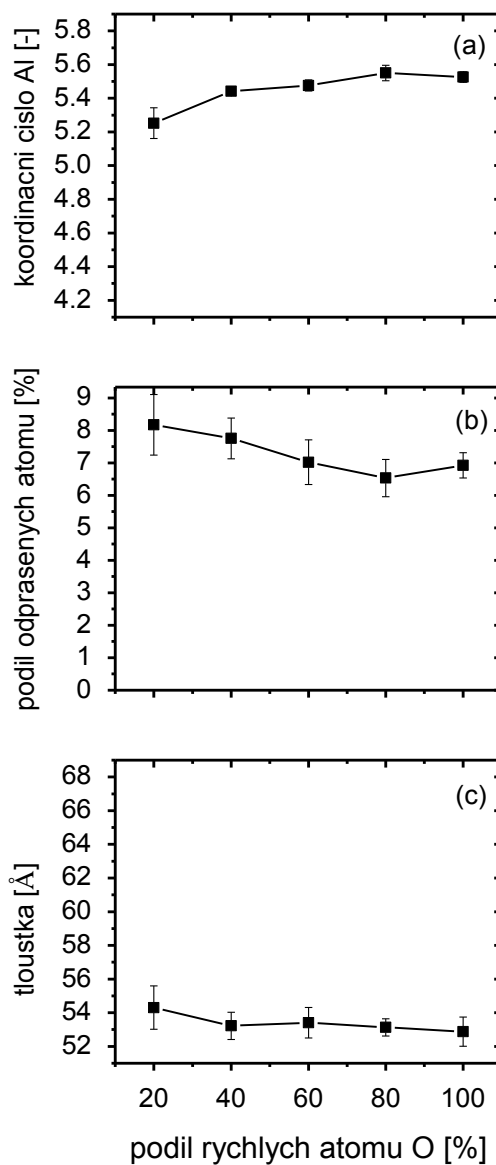
Obrázek 30b potvrzuje očekávaný nárůst podílu odprášených atomů, způsobený opravdu velkou kinetickou energií dopadajících atomů při jejich malých podílech. Tímto jevem je také zpomalen obvyklý pokles tloušťky vrstev s jejich rostoucí krystalinitou, protože méně denzifikované amorfnější vrstvy zde obsahují menší počet atomů. Pro 40–100 % rychlých Al byla kystalinita vrstev potvrzena také výpočty s časovým krokem prodlouženým na 0.5 fs (původní hodnota 0.25 fs zvolena na základě odstavce 4.1.4 zejména pro $E_{\text{kin}} = 738.5$ eV, tj. 20 % rychlých Al).

5.8. Vliv podílu rychlých O (fixní energie na jakýkoliv atom); tabelovaný potenciál

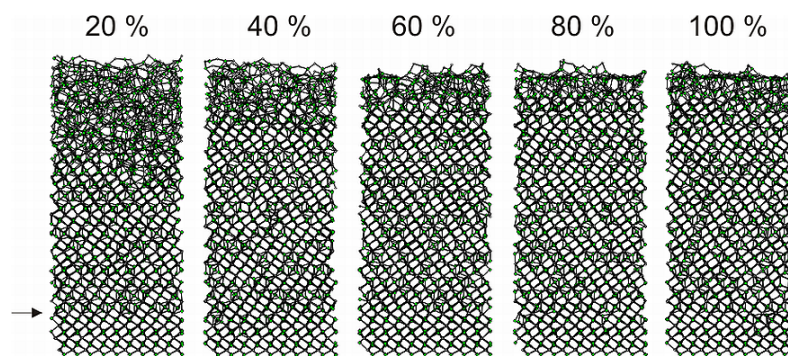
Tato sekce studuje situaci opačnou k sekci 5.7; všechny atomy Al dopadají s energií 1 eV a 20–100 % atomů O má energii zvýšenou tak, aby se celková energie dodaná do vrstev rovnala případu, kdy každý atom dopadá s energií 60 eV (tabulka 6). Zbylé atomy O dopadají rovněž s kinetickou energií 1 eV. Z důvodu velkých rychlostí atomů je časový krok zvolen jako 0.25 fs a výsledky jsou shrnuty v obrázcích 32 a 33.

Tab. 6: Kinetické energie rychle dopadajících atomů O dle jejich podílu mezi všemi dopadajícími atomy O

podíl [%]	20	40	60	80	100
energie [eV]	492.7	246.8	164.9	123.9	99.33



Obr. 32: Průměrné koordinační číslo Al (panel a), podíl odprášených atomů (panel b) a tloušťka vrstvy Al_2O_3 (panel c) při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů O dopadajících s energií zvětšenou za účelem zachování celkové energie dodané do vrstev (odpovídající 60 eV na dopadající atom, viz tab. 6). Využit tabelovaný Buckinghamův potenciál o cutoffu 10 Å. Zobrazen průměr a standardní odchylka (chybová úsečka) z pěti simulací



Obr. 33: Vrstvy Al_2O_3 po simulovaném růstu při teplotě 300 K, energii pomalu dopadajících atomů 1 eV a 20–100 % atomů O dopadajících s energií zvětšenou za účelem zachování celkové energie dodané do vrstev (odpovídající 60 eV na dopadající atom, viz tab. 6). Šipka označuje výškovou úroveň původního substrátu

Obrázky znovu potvrzují trend růstu krystalinity vrstev s růstem podílu rychlých atomů při jejich naprašování. Ani přes rostoucí krystalinitu však jejich tloušťka příliš neklesá; důvodem je opět velké množství odprášených a odražených atomů (zejména O) při depozici amorfnějších vrstev (při nižších podílech rychlých atomů O), způsobené vysokou kinetickou energií přilétajících atomů, a ještě umocněné možným odprášením slabě vázaných atomů na amorfním povrchu vrstvy.

Obrázek 32b však ukazuje velký podíl odprášených atomů i pro velké podíly rychlých O (nižší energie, větší výsledná krystalinita). Zajímavé je srovnání se sekci 5.4, kde se podíl rychle dopadajících atomů a jejich kinetická energie měnily bez rozlišení na prvky Al a O. Zatímco tam podíl odprášených atomů s nárůstem podílu rychlých atomů (a poklesem jejich energie) rapidně klesal (viz obrázek 22b), zde je závislost zřetelně konstantnější. Porovnáme-li dále situace, kdy celkový podíl rychlých atomů činil 60 % (tj. 60 % rychlých atomů v sekci 5.4 a 100 % rychlých O zde), což vedlo na energii 99.33 eV, zjistíme, že byly-li rychlé atomy pouze atomy kyslíku, atomů nezabudovaných do vrstvy bylo více než v situaci bez rozlišení chemických prvků – 6.9 % proti 5.3 % (to naznačuje, že jejich významnou část tvoří odražené rychlé O). Navíc podotkněme, že zde využitý tabelovaný potenciál vede na mírně nižší počet odprášených atomů než analytický potenciál ze sekce 5.4 – viz tabulku 3 v sekci 5.2.

Jako v minulé sekci 5.7, i zde byla simulace pro 40–100 % rychlých atomů O provedena také s delším časovým krokem 0.5 fs. Bylo dosaženo stejných výsledků jako v případě s krokem 0.25 fs, výsledky se statisticky významně nelišily ani v podílu odprášených atomů.

6. Závěr

Po prostudování relevantní literatury a seznámení se s potřebnými počítačovými programy byly provedeny simulace růstu tenkých vrstev $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pomocí klasické molekulární dynamiky.

V první části práce byla za pomoci simulací relaxace substrátu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a dopadu jednotlivých atomů optimalizována řada jejich technických parametrů. Jako energeticky optimální terminace zkoumaného povrchu (0001) byla identifikována terminace polovinou monovrstvy Al, ideální tlumicí doba použitého termostatu je 0.005 ps a časový krok pro integraci pohybových rovnic byl (pro atomy o kinetických energiích do 100 eV) zvolen jako 0.001 ps. Pro udržení teploty vrstvy na požadované hodnotě během depozice atomů byla potvrzena nutnost zařadit mezi simulace dopadů jednotlivých atomů, při nichž se kontroluje pouze teplota původního substrátu, simulaci relaxace celého systému za kontroly teploty. Bylo prokázáno, že atomy Al po dopadu na povrch $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pronikají do nitra látky, zatímco atomy O zůstávají na povrchu a jsou také náchylnější k odrazu. Vyšetřením radiální distribuční funkce $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ byla zjištěna průměrná délka vazby Al-O 1.85 Å v amorfni a 1.89 Å v krystalické vrstvě Al_2O_3 .

V druhé části byly provedeny simulace růstu vrstev Al_2O_3 na substrátu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) zejména za účelem identifikace procesních parametrů (především poměru pomalu a rychle dopadajících atomů Al a O) vedoucích na růst krystalické vrstvy. Jako ideální doba simulace dopadu atomů byly nalezeny 4 ps, pro následnou termostatovanou relaxaci postačuje 1 ps. Byla potvrzena možnost depozice krystalické vrstvy již při teplotě 300 K, bude-li mít každý dopadající atom Al i O kinetickou energii 60 eV. Při zastoupení pomalých atomů (1 eV) mezi přilétajícími se krystalinita vrstvy s jejich rostoucím podílem snižuje; toto snížení je přítomno i v případě, kdy rychle dopadající atomy mají energii navýšenou za účelem zachování hodnoty 60 eV na dopadající atom (při 300 K). Stejný trend byl nalezen i pro případ konstantního podílu rychlých atomů jednoho z prvků Al a O a měnících se podílů rychlých atomů druhého prvku.

Byla nalezena silná závislost výsledné krystalinity vrstev na cutoffu použitého Buckinghamova potenciálu; zatímco při cutoffu 5 Å dávají simulace očekávané výsledky, cutoff 10 Å vede na neodůvodnitelně vysokou krystalinitu vzniklých vrstev. Výsledky jsou proto důležité i z hlediska metodologie.

7. Použitá literatura

- [1] T. Yokokawa, O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* **68** [11] (1964) 3246–3249
- [2] J. Musil, J. Blažek, P. Zeman, Š. Prokšová, M. Šašek, R. Čerstvý, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2010) 1058–1062
- [3] R. Snyders, K. Jiang, D. Music, S. Konstantinidis, T. Markus, A. Reinholdt, J. Mayer, J. M. Schneider, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2009) 215–221
- [4] R. Ahuja, J. M. Osorio-Guillen, J. Souza de Almeida, B. Holm, W. Y. Ching, B. Johansson, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 2891–2900
- [5] M. L. Kronberg, *Acta Metall.* **5** (1957) 507–524
- [6] J. B. Bilde-Sørensen, B. F. Lawlor, T. Geipel, P. Pirouz, A. H. Heuer, K. P. D. Lagerlöf, *Acta Metall. Mater.* **44** [5] (1996) 2145–2152
- [7] I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [8] (1998) 1995–2012
- [8] D. P. Sigumonrong, D. Music, J. M. Schneider, *Comput. Mater. Sci.* **50** (2011) 1197–1201
- [9] B. Hinnemann, E. A. Carter, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 7105–7126
- [10] R. S. Schifano, R. P. Merrill, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6425–6435
- [11] N. K. Nag, *Catal. Lett.* **24** (1994) 37–46
- [12] K. Horiuchi, K. Nakada, S. Uchino, S. Hashii, A. Hashimoto, N. Aoki, Y. Ochiai, M. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **81** [10] (2002) 1911–1912
- [13] R. G. Frieser, *J. Electrochem. Soc.* **113** [4] (1966) 357–360
- [14] K.-N. P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar, J. E. Engell, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 266–270
- [15] D. Yu, Y. F. Lu, N. Xu, J. Sun, Z. F. Ying, J. D. Wu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26** [3] (2008) 380–384
- [16] L. A. Xue, I.-W. Chen, *J. Mater. Sci. Lett.* **11** (1992) 443–445
- [17] E. Wallin, J. M. Andersson, V. Chirita, U. Helmersson, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 8971–8980
- [18] W. J. Borer, H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta* **53** [5] (1970) 1043–1050
- [19] F. Liu, S. J. Song, J. F. Xu, J. Wang, *Acta Mater.* **56** (2008) 6003–6012
- [20] H. Kumagai, K. Toyoda, M. Matsumoto, M. Obara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 6137–6140
- [21] P. Kumar, M. K. Wiedmann, C. H. Winter, I. Avrutsky, *Appl. Opt.* **48** [28] (2009) 5407–5412
- [22] P. Eklund, M. Sridharan, M. Sillassen, J. Böttiger, *Thin Solid Films* **516** (2008) 7447–7450
- [23] J. M. Schneider, W. D. Sproul, A. A. Voevodin, A. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** [3] (1997) 1084–1088
- [24] E. Wallin, J. M. Andersson, M. Lattemann, U. Helmersson, *Thin Solid Films* **516** (2008) 3877–3883

- [25] E. Wallin, T. I. Selinder, M. Elfving, U. Helmersson, *EPL* **82** (2008) 36002
- [26] J. M. Andersson, E. Wallin, E. P. Münger, U. Helmersson, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 033305
- [27] J. Houška, *Surf. Coat. Technol.* **235** (2013) 333–341
- [28] J. R. Gladden, J. H. So, J. D. Maynard, P. W. Saxe, Y. Le Page, *Appl. Phys. Lett.* **85** [3] (2004) 392–394
- [29] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31** [2] (1959) 459–466
- [30] K. Scheerschmidt, *Top. Appl. Phys.* **104** (2007) 213–244
- [31] N. C. Cooper, M. S. Fagan, C. M. Goringe, N. A. Marks, D. R. McKenzie, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 723–730
- [32] E. B. Halac, M. Reinoso, A. G. Dall’Asén, E. Burgos, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 115431
- [33] H. U. Jäger, K. Albe, *J. Appl. Phys.* **88** [2] (2000) 1129–1135
- [34] M. O. Kaukonen, R. M. Nieminen, *Surf. Sci.* **331–333** (1995) 975–977
- [35] X. Li, P. Ke, H. Zheng, A. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **273** (2013) 670–675
- [36] C. F. Abrams, D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **86** [11] (1999) 5938–5948
- [37] D. Humbird, D. B. Graves, *J. Appl. Phys.* **96** [5] (2004) 2466–2471
- [38] I. Jang, S. B. Sinnott, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 18993–19001
- [39] M. Tsige, J. G. Curro, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 214901
- [40] S. Blonski, S. H. Garofalini, *Surf. Sci.* **295** (1993) 263–274
- [41] N. N. Eremin, R. A. Talis, V. S. Urusov, *Crystallogr. Rep.* **53** [5] (2008) 755–763
- [42] G. Gutiérrez, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 104202
- [43] V. Georgieva, M. Saraiva, N. Jehanathan, O. I. Lebelev, D. Depla, A. Bogaerts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** (2009) 065107
- [44] J. Houška, *Surf. Coat. Technol.* **254** (2014) 131–137
- [45] J. Houška, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinů, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 083501
- [46] J. Houška, S. Mráz, J. M. Schneider, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 073527
- [47] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117** (1995) 1–19
- [48] *LAMMPS Molecular Dynamics Simulator*, <http://lammps.sandia.gov>
- [49] M. Matsui, *Phys. Chem. Mineral.* **23** (1996) 345–353
- [50] *Aluminium: properties of free atoms* [online] [cit. 2016-04]
<https://www.webelements.com/aluminium/atoms.html>
- [51] *Electron Affinity* [online] [cit. 2016-04]
http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Physical_Chemistry/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Electron_Affinity
- [52] A. R. Chowdhuri, C. G. Takoudis, *Thin Solid Films* **446** (2004) 155–159
- [53] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** [1] (1967) 98–103