

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA FYZIKY



**Předpověď struktury vrstev ZnO
vytvářených atom po atomu pomocí
klasické molekulární dynamiky**

Bakalářská práce

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

Vypracovala:
Kamila Hantová

Plzeň 2019

Poděkování

Za systematické vedení, pomoc a cenné rady při psaní této práce děkuji jejímu vedoucímu panu doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D.. Děkuji též své rodině a přátelům za podporu během celého mého studia a v neposlední řadě též virtuální organizaci Metacentrum za její výpočetní kapacitu poskytnutou pro nutné výpočty.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pouze s využitím literatury uvedené na jejím konci.

V Plzni dne 30. května 2019

.....

Abstrakt

Tato práce se věnuje modelování tenké vrstvy ZnO pomocí klasické molekulární dynamiky. Interakce mezi atomy je popsána pomocí metody empirického potenciálu. Simulace probíhala za využití software LAMMPS. Na krystalický nebo amorfni substrát ZnO přilétaly jednotlivé atomy zinku a kyslíku. Byly sledovány vlastnosti vzniklých tenkých vrstev v závislosti na energii přilétajících atomů. Ukázalo se, že tento parametr má vliv především na homogenitu vzniklé vrstvy. Při vyšších energiích roste homogenita vrstvy, ale také roste počet defektů způsobených proražením rychlých atomů do vrstvy a substrátu. Struktura a růst tenkých vrstev se liší i v závislosti na typu substrátu.

Abstract

This work deals with the modeling of ZnO thin film using classical molecular dynamics. Interaction between atoms is described by the method of empirical potential. The simulation was done using LAMMPS software. Individual zinc and oxygen atoms arrived on the ZnO crystalline or amorphous substrate. The properties of the resulting thin films were observed in dependence on the energy of the incoming atoms. This parameter has an impact on the homogeneity of the resulting layers. At higher energies, the homogeneity of the layer increases, but also the number of defects caused by puncture of fast atoms into the layer and substrate increases. The structure and growth of the thin layers varies depending on the type of substrate.

Obsah

1 Úvod	1
2 Současný stav problematiky	2
2.1 Zkoumaná látka	2
2.2 Transparentní vodivé oxidy	2
2.3 Krystalická struktura	3
2.4 Počítačové modelování pevných látek na atomární úrovni	4
2.5 Metody popisující interakce mezi atomy	5
2.5.1 Metoda empirického potenciálu	5
2.6 Simulace růstu tenké vrstvy	6
2.7 Uspořádání amorfních struktur	7
2.7.1 Udpořádání na střední vzdálenost	7
3 Cíle práce	9
4 Metody simulace	10
4.1 Ověření interakčního potenciálu	10
4.2 Vybraný interakční potenciál	11
4.3 Buckinghamův potenciál	12
4.3.1 Upravený Buckinghamův potenciál	13
4.4 Simulační buňka	14
4.5 Termostat	17
4.6 Časový krok	20
4.7 Substrát s kontrolou teploty	21
5 Výsledky a diskuze	25
5.1 Závislost vlastností tenké vrstvy na energii přilétávajících atomů na krystalický substrát	25
5.1.1 Provedení simulace a vizualizace jejich výsledků	25
5.1.2 Koordinační čísla	29
5.1.3 Shortest path network rings statistic	31
5.2 Závislost vlastností tenké vrstvy na energii přilétávajících atomů na amorfni substrát	33
5.2.1 Provedení simulace a vizualizace jejich výsledků	33

5.2.2	Koordinální čísla	38
5.2.3	Shortest path network rings	40
6	Závěr	42

1 Úvod

Uspořádání atomů materiálu zásadně ovlivňuje jeho fyzikální, chemické i mechanické vlastnosti, ať už se jedná o krystalickou či amorfni látku. Nejznámějším příkladem je uhlík, jehož vlastnosti jsou dány uspořádáním atomů a vazeb mezi nimi. Výsledkem může být diamant či grafit, které se liší optickými, elektrickými i tepelnými vlastnostmi.

K porozumění souvislostí mezi vlastnostmi látek je využívána fyzika pevných látek, která nám tyto vlastnosti dokáže popsat na makroskopické i molekulární úrovni, jejichž znalost je klíčová k vytvoření nových materiálů. Největším z přínosů k chodu simulací vytváření těchto materiálů je velký nárůst výpočetní kapacity počítačů. Díky tomu tak můžeme na superpočítačích provádět velké množství výpočtů a simulací s různými vstupními parametry. Z výsledků pak mohou být určeny vhodné parametry pro vytvoření požadované struktury, aniž by před tím byla experimentálně vyráběna.

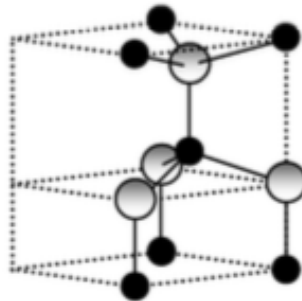
V této práci jsem vyhodnocovala vlastnosti tenkých vrstev ZnO na základě parametrů jejich růstu. Výsledná struktura byla předpovídána pomocí počítačových simulací s využitím klasické molekulární dynamiky. Vrstva ZnO může být příkladem transparentních vodivých vrstev, jejichž nejdůležitějšími vlastnostmi jsou, jak z názvu vyplývá, vodivost a průhlednost.

2 Současný stav problematiky

2.1 Zkoumaná látka

Oxid zinečnatý (ZnO) je bílá krystalická látka, jejíž krystalická struktura je známá jako wurtzite. Ve formě tenké vrstvy je díky dobrým optickým vlastnostem (průhlednost) a polovodivosti využívána například v solárních článcích.

ZnO se v přírodě vyskytuje jako nerost zinkit, ve kterém se vyskytuje oxid zinku s příměsí manganu. Tento nerost není příliš tvrdý a na Mohsově stupnici nabývá hodnot $T = 4$. Čistý ZnO je bílý nerozpustný prášek známý také jako zinková běloba a krystaluje v šesterečné soustavě (již zmíněná struktura wurtzite).



Obrázek 1: Primitivní buňka struktury wurtzite [9].

Výroba čisté látky se provádí za pomoci termického rozkladu hydroxidu zinečnatého ($Zn(OH)_2$), dusičnanu zinečnatého ($Zn(NO_3)_2$) nebo uhličitanu zinečnatého ($ZnCO_3$).

2.2 Transparentní vodivé oxidy

ZnO je ve formě tenké vrstvy transparentní a vodivý, což se může využívat hlavně tam, kde je potřeba průhledná elektroda (například ve slunečních článcích).

U těchto materiálů jsou jako u klasických vodičů za vodivost zodpovědné volné nosiče nábojů. Pro průhlednost je však lepší mít těchto nosičů méně a kompenzovat jejich nízkou koncentraci vysokou pohyblivostí. Pohyblivost nosičů je ovlivněna několika faktory. Jedním z nich je rozptyl na defektech (*ionized impurity scattering*), který však zároveň zodpovídá za samotnou přítomnost nosičů.

Dalším je obtížný přechod skrz hranici zrn (*grain boundary scattering*). Při pohlcování světla se tento typ defektu příliš neprojeví (tudíž je optická pohyblivost vyšší

než elektrická), ale výrazně se projeví při vedení proudu. Proto je důležité, aby zrna byla co největší, tj. aby hranic zrn bylo co nejméně.

2.3 Krystalická struktura

Krystalická struktura popisuje uspořádání atomů v pevných látkách. U takovýchto látek můžeme nalézt bodovou a translační symetrii. Translační symetrie nemění strukturu krystalu, pokud je posunut o vektor $\vec{R} = i\vec{a} + j\vec{b} + k\vec{c}$, kde \vec{a} , \vec{b} a \vec{c} jsou základní translační vektory a i , j , k celá čísla.

Bodová symetrie se vyznačuje tím, že se vždy alespoň jeden bod zobrazuje sám na sebe. Tato symetrie se dělí na několik typů: zrcadlová rovina, inverze, rotační osa, identita a jejich kombinace: zrcadlová rotační osa a inverzní rotační osa.

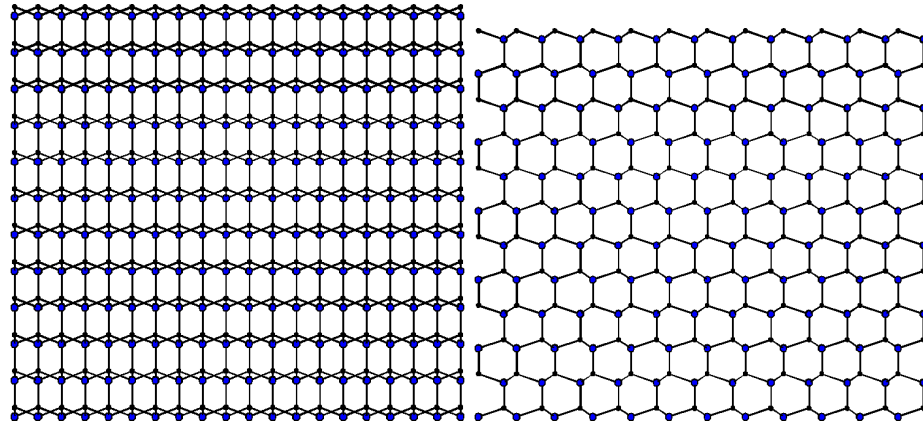
Prostorové krystalické mřížky dělíme na 14 typů rozdělených do 7 soustav podle tvaru elementární (základní) buňky. Tento typ buňky tvoří základní, nejmenší část krystalické struktury jednoznačně určenou 3 translačními vektory a úhly jimi sevřenými. Jedná se tedy o čtyřboký hranol, jehož podstavou je rovnoběžník, který mnohonásobným opakováním tvoří krystal. Podle tohoto popisu je rozeznávána krystalická struktura kubická, tetragonální, ortorombická, hexagonální, monocyklická, triklinická a trigonální.

Podle rozmístění atomů v mřížce rozeznáváme dále 4 typy buněk. Prostá buňka má atomy rozmístěné pouze v rozích. Bazálně centrovaná buňka má rozložení jako prostá, ale navíc má atomy uprostřed horní a spodní stěny. Plošně centrovaná buňka má atomy v rozích a ve středech všech stěn. Prostorově centrovaná buňka má strukturu opět jako prostá s jedním atomem centrovaným uprostřed buňky.

Dále lze krystaly rozdělit podle uspořádání atomů na těsné a netěsné. Těsné uspořádání lze dále dělit podle uspořádání vrstev ležících na sobě. Můžeme tedy rozpoznat například strukturu hexagonální s těsným uspořádáním (*hcp*) s uspořádáním a-b-a-b . . . nebo kubickou plošně centrovanou s těsně uspořádanou mřížkou (*fcc*), u které je třetí vrstva v poměru k první pootočená a střídání vrstev je tedy v pořadí a-b-c-a-b-c

Jak již bylo zmíněno, zkoumaná látka má hexagonální strukturu zvanou též wurtzite. Tento typ je vyznačován nepřítomností inverzní symetrie a krystal má hexagonální strukturu s těsným uspořádáním. Jedná se tedy o strukturu se dvěma svisle posunutými *hcp* mřížkami. Polovina tetrahedrálních děr je zaplněna atomy zinku

a při obsazení obou podmřížek stejným prvkem, vzniká struktura hexagonálního diamantu.



Obrázek 2: Krystalická struktura ZnO (wurtzite) složená z 2880 atomů ze dvou různých bočních pohledů. Modré kuličky reprezentují atomy zinku a černé kuličky atomy kyslíku.

2.4 Počítačové modelování pevných látek na atomární úrovni

Nejpřesnější metodou pro výpočet a simulaci chování atomů je metoda výpočtů *ab-initio*. Tato metoda jde při výpočtech až na úroveň hustoty elektronových stavů a Schrödingerovy rovnice. Výsledky těchto výpočtů se téměř shodují s daty získanými při experimentálních pozorováních. Jsou ovšem velmi náročné na výpočetní kapacitu procesorů a paměť počítačů, proto je velikost systému, který má být pomocí *ab-initio* simulací popsán, omezený.

Z důvodů velké náročnosti je nadále využívána i klasická molekulární dynamika, která využívá principy klasické fyziky pracující s celými homogenními atomy. Trajektorie atomů jsou získávány numerickou integrací pohybových rovnic. Díky této metodě jsou výpočty poměrně rychlé, přestože doba výpočtů stoupá s množstvím atomů v simulaci.

Při modelování krystalických látek se pracuje s elementární buňkou nebo s její celočíselným násobkem. Danou simulační buňku definuje počet a druh částic a dále buď objem nebo tlak působící na stěny buňky. V případě, kdy má buňka kontrolovanou teplotu, nazýváme takovou simulaci NVT. V případě, kdy teplota není

upravována a celková energie je zafixována, se jedná o simulaci NVE.

2.5 Metody popisující interakce mezi atomy

Jak již bylo zmíněno, čas simulace roste s množstvím atomů. Pro malé molekuly je možné využít výpočtů metody kvantové chemie. Pro buňku se stovkami atomů lze použít teorii funkcionálu hustoty, která provádí výpočty základních stavů vlnové funkce pro systém s mnoha elektrony. Z těchto výpočtů můžeme zjistit celkovou energii a síly mezi atomy. Chování valenčních elektronů je popsáno pomocí rovnice Kohn-Sham, jež využívá hustotu pravděpodobnosti výskytu. Další možností výpočtů je metoda těsných vazeb, která aproximuje vlnovou funkci systému vázaných atomů pomocí superpozice vlnových funkcí izolovaných atomů.

2.5.1 Metoda empirického potenciálu

Mnou využívaná metoda simulace využívá empirického potenciálu, který popisuje krátkodosahovou část celkové energie a u nabitých atomů počítá i s Coulombickou interakcí. Tato metoda popisuje energii jako funkci pozic atomových jader a její hlavní výhodou je velké množství simulovaných atomů v oblasti, kdy může oblast dosahovat až statisíců atomů ($\approx 10^2$ Å).

Mezi hlavní vstupní parametry pro simulaci patří složení toku částic (atomy a ionty), jejich energie a také množství iontů připadajících na jeden atom zabudovaný v materiálu. Časový průběh je možné sledovat v řádech nanosekund. Tato metoda má oproti jiným typům výpočtů náročné fitování empirického potenciálu, který je dáván pro každou vazbu mezi atomy zvlášť. Fitování je dáno pomocí *ab-initio* modelu či experimentálně, kdy se využívá závislost délky vazby na vazebné energii molekul u kovalentních vazeb a u krystalů závislost mřížkové konstanty na formovací energii.

Krátkodosahovou část empirického potenciálu lze dělit na několik typů.

Pro těsná uspořádání jsou vhodné *two-body* potenciály, u kterých je energie funkcí závislou na délce vazeb mezi atomy. K popisu využívá Lennard-Jonesovu rovnici, či Buckinghamovu, která je v této práci využívána.

Potenciály *four-* a *three-body* počítají i s úhly mezi jednotlivými vazbami a dihedrálním úhlem, popisujícím výchylku atomu z roviny, která je popsána jinými atomy.

Bond-order neboli kovalentní potenciál bere energii jako funkci závislou na koordinačním čísle vázaných atomů. Pokud je koordinační číslo vysoké, atom již žádnou další vazbu nevytvoří. Je-li malé, tvoří se dvojně nebo trojně vazby s energií vyšší, než má jednoduchá vazba.

Pro popis kovů a slitin je používána metoda vestavěných atomů. V tomto případě je látka chápána jako uskupení kladně nabitých atomů „v moři elektronů“. Tato metoda rozšiřuje *two-body* potenciál o příspěvek každého atomu k elektronovému mraku a o energii umístění tohoto atomu v něm.

2.6 Simulace růstu tenké vrstvy

Pomocí simulace růstu tenké vrstvy je možné předpovědět její výslednou strukturu. Simulace se základem v klasické molekulární dynamice reálně odpovídají ději, při kterém přilétají (jeden za druhým) jednotlivé atomy ve formě homogenních kuliček a vytvářejí tak danou strukturu materiálu. Výsledky této simulace jsou velmi názorné a mohou se tak jednoduše porovnat výsledky simulací s výsledky experimentů.

Simulace chování atomů se obvykle provádí s malou skupinou atomů s využitím empirického potenciálu. Pro takovéto výpočty je volena simulační buňka obvykle tvaru kvádru. Tato buňka s pevným počtem atomů reprezentuje malou část daného systému a v celém systému se periodicky opakuje. Pro modelaci se tedy používají periodické okrajové podmínky ve směrech osy x a y . Pomocí těchto podmínek nemůže atom opustit simulační oblast, ale objeví se na jejím opačném konci, než by systém opustil. Souřadnice spodních vrstev se zafixují a ve směru osy z nad substrátem je definována vrstva vakua, ve které se generují nově přilétající atomy.

Pro tyto simulace se využívá software LAMMPS[13], který pro růst krystalů využívá následujícího algoritmu. Nejprve je vygenerován substrát s periodickou okrajovou podmínkou ve směru os x , y . Dále je nad povrchem tenké vrstvy vygenerováno několik atomů s požadovanou počáteční energií, které následně interagují s materiálem a dochází k výměně energie bez kontroly teploty rostoucí vrstvy, ale s kontrolou teploty substrátu (NVE) (*collisional run*). Následně je teplota nanášení ustálená a kinetická energie atomů klesá. Probíhá tedy NVT simulace (*thermalization run*). Nakonec se případné odprášené atomy odstraní ze simulační buňky a generování atomů a jejich nanášení začíná znovu.

Mezi důležité parametry simulace patří tlumící doba termostatu (*damping time*) a časový krok integrace (*time step*). Časový krok je volen tak, aby atom za tuto dobu neurazil příliš velkou vzdálenost (větší než jednotky procent meziatomové vzdálenosti). Tlumící doba termostatu nesmí být příliš malá, aby se neprojevila vlastní vibrační frekvence materiálu. Zároveň však nesmí být příliš vysoká, aby k upravení teploty nedocházelo za dlouhou dobu, v důsledku čehož by termostat byl neefektivní a substrát by dosahoval vysokých teplot, které by k požadované hodnotě klesaly velmi pomalu.

2.7 Uspořádání amorfních struktur

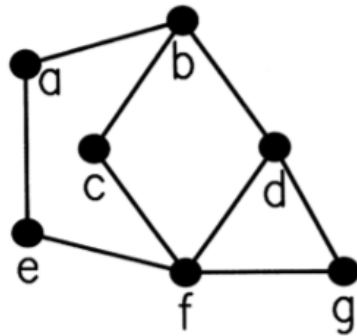
Rozpoznáváme několik základních typů uspořádání. Uspořádání na dlouhou vzdálenost rozpoznáváme podle druhu symetrie. Translační symetrie se vyskytuje pouze u krystalických látek. Rotační symetrie je kromě většiny krystalů přítomna také u kvazikrystalů, které translační symetrii nemají.

Uspořádání na krátkou vzdálenost popisuje například preferované délky vazeb, či koordinační čísla, která jsou u amorfních i krystalických struktur podobná. Rozdíly mezi nimi jsou ve stejném řádu jako mezi různými krystalickými fázemi.

Mezi uspořádání na střední vzdálenost patří CNA (*Common neighbor analysis*) a SP (*shortest path*) network rings.

2.7.1 Uspořádání na střední vzdálenost

SP hledá prstence (rings), přes které nevede žádná zkratka, tedy nejkratší cesta nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest, které vedou mezi každými dvěma atomy a je tedy součástí prstence. Pomocí této metody lze zjistit, zda-li je vzniklá struktura amorfní, krystalická, deformovaná atd. Pokud je struktura amorfnější, jsou SP rings delší než u krystalické látky. V případě, že jde o amorfní strukturu, pomáhá tato metoda určit, které z krystalických struktur se podobá.



Obrázek 3: Příklad 2D struktury. SP rings jdou zde $abcfea$, $abdfea$, $bdfcb$ a $dgfd$. SP rings z důvodu existence zkratky nejsou $bdgfcba$ a $abdgfea$. [2]

Metodou CNA jsou materiály popisovány trojicí čísel ijk , kde i je počet společných sousedů, j celkový počet vazeb mezi společnými sousedy a k je počet vazeb nejdelšího řetězce spojující společné sousedy. Výsledkem tohoto popisu je rozdělení a definování vlastností materiálu podle četností členů ijk . Obě metoda pro určení struktury látky vyžaduje pouze délky cutoff jednotlivých vazeb.

3 Cíle práce

1. Prostudovat literaturu zabývající se (*i*) empirickými interakčními potenciály popisujícími ZnO a (*ii*) modelováním růstu tenkých vrstev na atomární úrovni
2. Zvládnout metodologii klasických výpočtů na atomární úrovni (molekulární dynamika využívající uvedené empirické potenciály)
3. Provést simulace růstu tenkých vrstev ZnO v širokém rozsahu procesních parametrů
4. Pokusit se o nalezení korelace mezi procesními parametry a strukturou rostoucích vrstev

4 Metody simulace

Výpočty byly provedeny v programu LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)[13]. Tento program umožňuje nastavit všechny potřebné parametry, které byly objektem zájmu této práce. Tato kapitola popisuje nalezení nejvhodnějších parametrů simulace, ale i jejich teoretický popis.

4.1 Ověření interakčního potenciálu

Dobře nafitovaný interakční potenciál vede k minimální energii pro dané rozměry primitivní buňky a , c . Pro tuto práci byly v literatuře nalezeny různé interakční potenciály [1], [7],[11], [17] s Buckinghamovým, Morseovým, či kombinovaným typem potenciálu a celočíselnými nebo neceločíselnými náboji atomů. Pro posouzení správnosti potenciálu byly počítány minimální celkové energie substrátu (2880 atomů) v rozmezí 80 – 110 % meziatomových vzdáleností a , c . Globální minimum energií by se mělo blížit k 100% vzdálenostem získaných při přesnějších *ab-initio* výpočtech, proto byly získané hodnoty porovnány s předpokládanými.

Jako další metodou posouzení potenciálu je nalezení minimální potenciální energie zkoumaných interakčních potenciálů, která byla vydělena 1440, čímž jsem získala hodnotu potenciální energie pro dvojici atomů Zn-O (energie na formovací jednotku (F.U.)). K získaným energiím byly připočteny hodnoty ionizační energie kyslíku a elektronové afinity zinku, které v případě, že náboje nebyly celočíselné, byly interpolovány. Získané kohézní energie na formovací jednotku byly porovnány s hodnotami získanými z výpočtů *ab-initio*. Tato energie byla pro strukturu wurtzite stanovena $-7,69 \text{ eV}$. [9]

potenciál	náboj Zn/O	energie/F.U. [eV]	rozdíl a [%]	rozdíl c [%]
Binks [1]	± 2	-4,72	0,88	2,16
Lewis 1. [7]	± 2	-5,90	1,12	5,32
Lewis 2. [7]	± 2	-5,66	3,21	5,32
Wang [11]	$\pm 1, 14$	0,85	25,48	11,79
Pedone [17]	$\pm 1, 2$	-18,84	3,24	0,82

Tabulka 1: Tabulka výsledků jednotlivých potenciálů získaných z literatury. Rozdíly vzdáleností a , c jsou udávány v absolutní hodnotě.

Potenciály s neceločíselnými náboji atomů měly výsledné energie neodpovídající očekávaným hodnotám, proto byly posouzeny jako špatné a formovací energie třech zbylých potenciálů odpovídaly experimentálním hodnotám alespoň řádově. Z těchto potenciálů byl vzat k výpočtům ten, který měl lepší shodu s velikostmi meziatomárních vazeb.

Očekávané hodnoty pro rozměry primitivní buňky získané z literatury jsou $a = 3,250[\text{Å}]$, $c = 5,207[\text{Å}]$. [9] Výsledkem nejlépe vyhovujícího potenciálu z mých výpočtů jsou hodnoty $a = 3,279[\text{Å}]$, $c = 5,097[\text{Å}]$. Rozdíly mezi očekávanými a vypočtenými hodnotami jsou zhruba 1 – 2%, z toho důvodu byly tyto hodnoty s velikostí $b = a\sqrt{3}$ použity pro následnou simulaci substrátu.

4.2 Vybraný interakční potenciál

Silové působení mezi atomy, a tudíž i jejich pohyb lze popsat pomocí integrací pohybových rovnic. Proto je nutné znát potenciální energii, která plyne ze vzájemného působení, protože pro zrychlení tělesa platí:

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

kde m je hmotnost daného tělesa, U jeho potenciální energie a r polohový vektor. Poslední dvě veličiny jsou závislé na čase.

Pro zjištění působení atomů a jejich pohybu je nutné znát potenciální energii plynoucí ze vzájemného působení mezi nimi. Potenciální energie dvojice atomů má dalekodosahovou a krátkodosahovou složku. Dalekodosahovou složku označujeme jako coulombickou a lze ji popsat pomocí vztahu:

$$U_c(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r} \quad (2)$$

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

4.3 Buckinghamův potenciál

Pro nalezení krátkodosahové složky se využívá vhodného empirického potenciálu, který problém řeší pomocí metod klasické fyziky, jež nahlíží na atomy jako na homogenní tělesa.

Jedním z takovýchto popisů je tzv. Buckinghamův potenciál, který lze vyjádřit pomocí rovnice:

$$U_B(r) = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - Cr^{-6} \quad (3)$$

Konstanty A , C a ρ se volí pro konkrétní dvojici prvků a r je vzdálenost atomů dané dvojice.

	A [eV]	ρ [Å]	C [eVÅ ⁶]
Zn-Zn	0	0,5177	0
Zn-O	529,7	0,3581	0
O-O	9547,96	0,21916	32

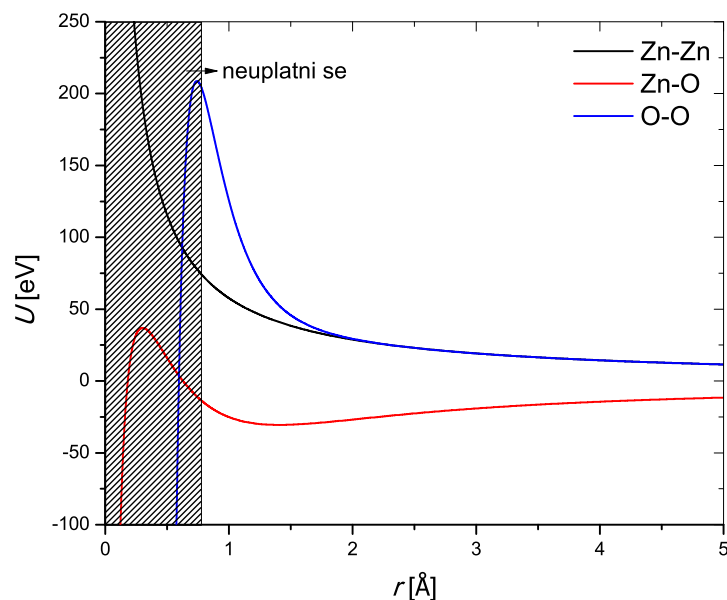
Tabulka 2: Hodnoty konstant A , C a ρ pro vybraný Buckinghamův potenciál nafi-tovaný D. J. Binksem [1].

Tento typ potenciálu je vhodný pro popis materiálů s iontovou vazbou mezi atomy. Interakce je závislá hlavně na vzdálenosti, díky čemuž je možné dosáhnout dostatečné přesnosti výpočtů i při použití jednoduchého vztahu pro U , díky čemuž je dosaženo vysoké rychlosti výpočtů.

Nevýhodou Buckinghamova potenciálu je nepřesnost výpočtů při malých vzdálenostech (r), kdy hodnoty energie U divergují k $-\infty$ namísto $+\infty$. Tento jev způsobuje, že atomy jsou příliš blízko sebe přitahovány namísto odpuzování, což se nesmí ve výpočtech uplatnit.

Po sečtení krátko- a dalekodosahové složky dostáváme celkovou potenciální energii pro dvojici atomů ($U(r)$).

Důležitým poznatkem je, že náboje kationtů zinku a iontů oxidu jsou celočíselné, tedy Zn^{+2} a O^{-2} , je tedy zachována elektrická neutralita sloučeniny.

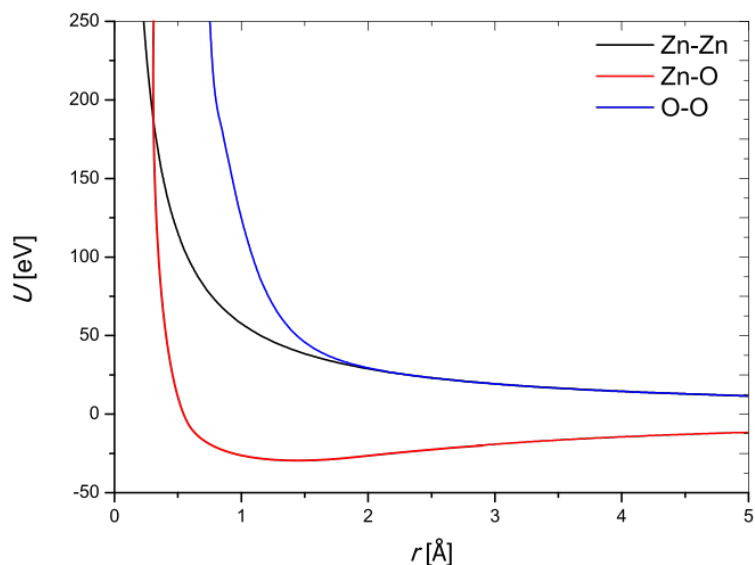


Obrázek 4: Průběh potenciální energie (U) dvojice atomů v závislosti na vzdálenosti (r) mezi nimi.

4.3.1 Upravený Buckinghamův potenciál

Jak již bylo zmíněno dříve, přiblíží-li se k sobě v důsledku velké energie dva atomy, překonají energetickou bariéru, jež je patrna z průběhu funkce $U(r)$ na obrázku 4, v důsledku čehož se začnou atomy silně přitahovat. Proto je nutné potenciál upravit.

Jednou z možností úprav je nahrazení problematické části konstantami. Dalším možným řešením je aproximace Buckinghamova potenciálu v dané oblasti exponenciálními funkcí, což je případ i této práce. Následně je funkce extrapolována do problematické oblasti (oblast malých r). V důsledku tohoto upravení se atomy přiblížené k sobě na malé vzdálenosti odpuzují.

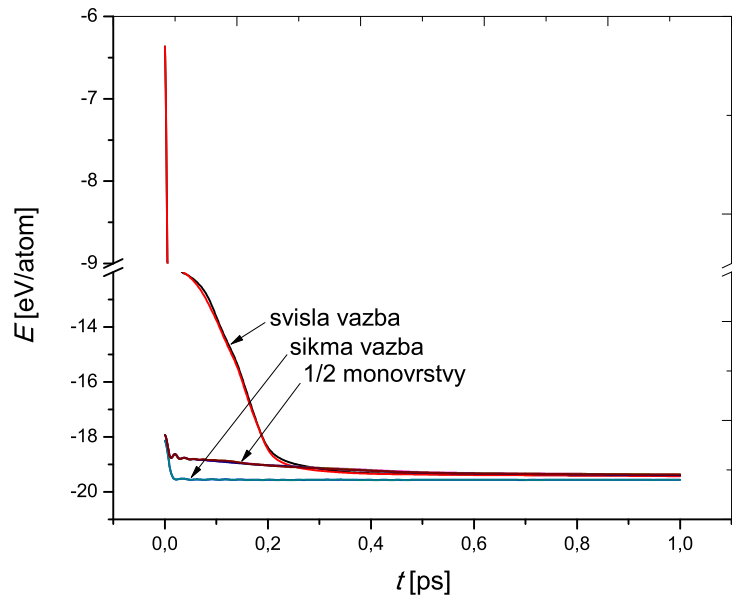


Obrázek 5: Průběh potenciální energie (U) dvojice atomů v závislosti na vzdálenosti (r) mezi nimi po úpravě Buckinghamovy krátkodosahové složky. Bylo zajištěno správné chování pro malá r .

4.4 Simulační buňka

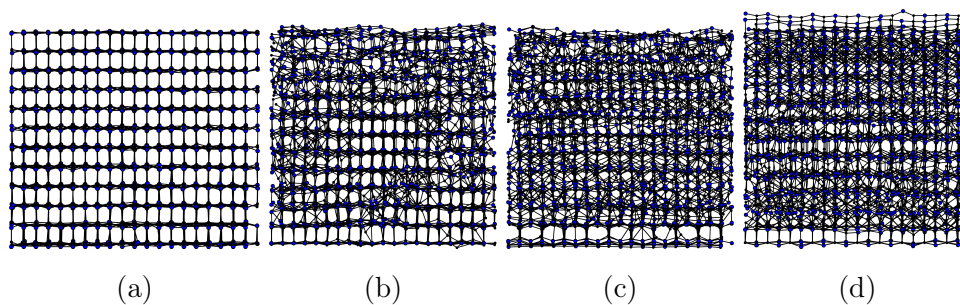
Pro výpočty lze za konstantní veličiny kromě počtu atomů uvažovat i teplotu nebo-li kinetickou energii atomů. Tuto veličinu umožňuje daný program (LAMMPS) kontrolovat v jednotlivých částech simulační buňky i v celém prostoru. Není-li teplota kontrolována je zachována celková energie, tedy součet potenciální a kinetické energie atomů.

Pro krystalické látky je velmi důležitý výběr simulační buňky. Pro různé volby „rozříznutí“ primitivní buňky krystalu se mění i struktura povrchu, tedy množství a typ atomů. Celý krystal se nechal po dobu 1 ps relaxovat, aby systém dosáhl stavu s minimální potenciální energií. Z celkových 2880 atomů bylo ponecháno spodních 120 atomů s nulovou teplotou („zamrznuté“), a tedy bez pohybu. U zbylých 2760 atomů byla hodnota kontrolované teploty 300 K.



Obrázek 6: Průběh potenciální energie na atom (E) při relaxaci vrstvy 120 atomů ZnO v závislosti na rozříznutí primitivní buňky krystalu. Jsou uvedené vždy typy vazeb v primitivní buňce, které byly rozříznuty. Závislosti energií na svrchních atomech se překrývají. Závisí tedy hlavně na typu vazby, která je na povrchu, ne na typu atomů na povrchu.

Z obrázku 6 lze vidět, že nejnižší výslednou potenciální energii měly simulované vrstvy, jejichž povrch byl tvořen atomy zinku či kyslíku, které byly spojeny šikmou vazbou s opačně nabitými atomy. Tedy byla rozříznuta svislá vazba. Tato konfigurace byla také jediná, která za podmínek, že spodních 120 atomů bylo zamrzlých a u 2760 atomů byla teplota kontrolována na 300 K, byla stále krystalická.



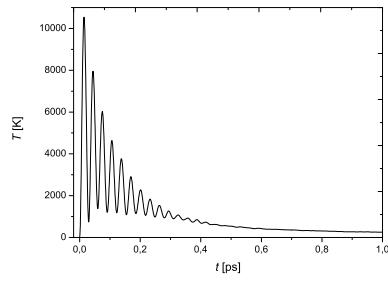
Obrázek 7: Substrát ZnO po termalizaci. *(a)* šikmá vazba na povrchu; *(b)* svislá vazba a povrchu; *(c)* polovina monovrstvy se šiknou vazbou na povrchu; *(d)* polovina monovrstvy se svislou vazbou na povrchu

Konfigurací použitou pro simulaci růstu atom po atomu je tedy vrstva, jejíž svrchní část je tvořena vrstvou zinku spojeného šikmou vazbou s atomy kyslíku. Jelikož má tato konfigurace na povrchu atomy zinku s „blízkými“ atomy kyslíku, je pro následné nanesení atomů potřebná nižší energie přilétajících atomů.

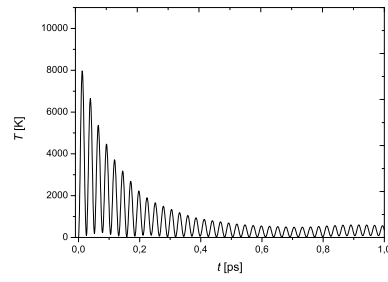
4.5 Termostat

Při simulaci je možné uměle udržovat teplotu zkoumané oblasti. Teplota jednotlivých atomů závisí na rychlosti kmitů v krystalické mřížce nebo amorfní vazbě. Jedním ze způsobů, jak tuto teplotu kontrolovat, je její změna v daných časových krocích. Tyto časové kroky, též nazývané tlumicí doba (*damping time* = t_{damp}), určují, za jakou dobu termostat upraví teplotu atomů (resp. substrátu). Je-li nastavena tlumicí doba příliš velká, je vliv termostatu malý a neefektivní, v důsledku čehož je upravování teploty malé a teplota substrátu je vysoká. Je-li naopak doba malá, dochází k zvýšení oscilace teploty. V případě velmi vysoké oscilace teploty se chování substrátu stává nefyzikální, jelikož je překročena vlastní vibrační frekvence materiálu.

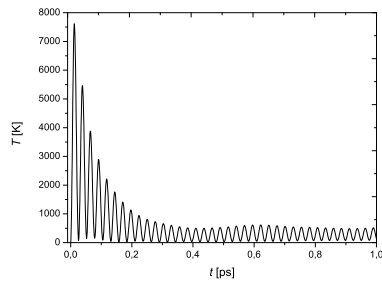
Teplota je upravována Nose-Hooverovým termostatem, který zajišťuje plynulý přechod teplot. Tento termostat rozšiřuje vztah pro výpočet zrychlení atomu (1) o člen, který odpovídá tření, jehož znaménko je ovlivněno potřebou snížit, či zvýšit teplotu.



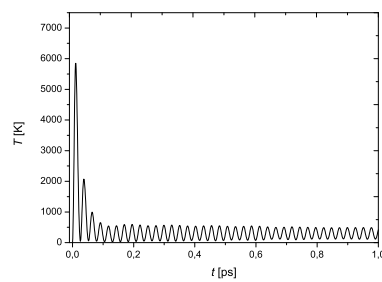
(a) $t_{damp} = 0, 12ps$



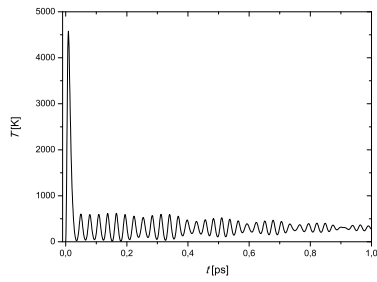
(b) $t_{damp} = 0, 1ps$



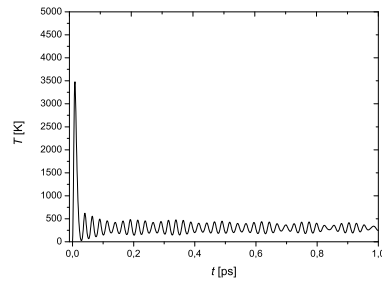
(c) $t_{damp} = 0, 06ps$



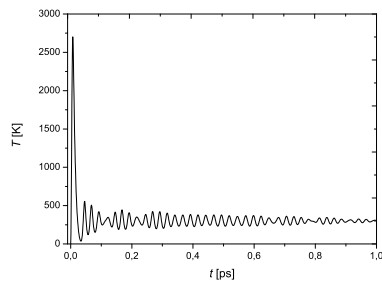
(d) $t_{damp} = 0, 02ps$



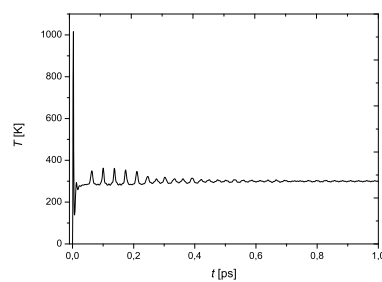
(e) $t_{damp} = 0, 01ps$



(f) $t_{damp} = 0, 008ps$

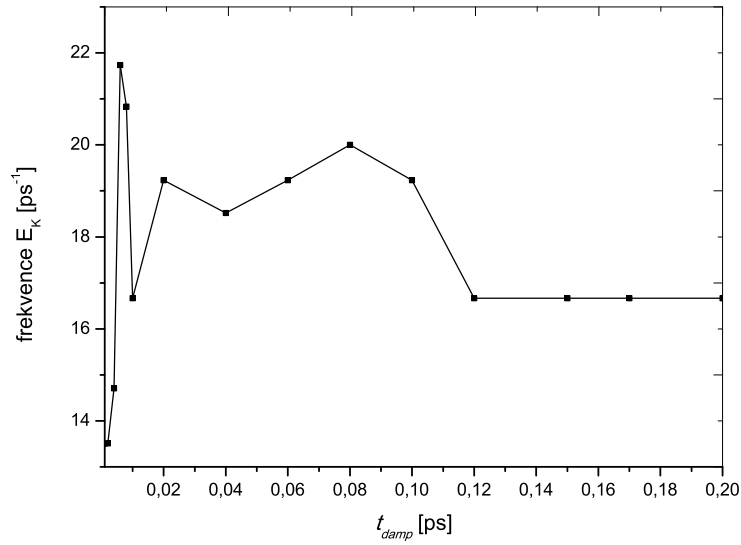


(g) $t_{damp} = 0, 006ps$



(h) $t_{damp} = 0, 002ps$

Obrázek 8: Časový průběh teploty pro vybrané hodnoty tlumící doby systému se 120 zamrzlými atomy z celkového množství 2880 atomů při kontrolované teplotě 300 K.

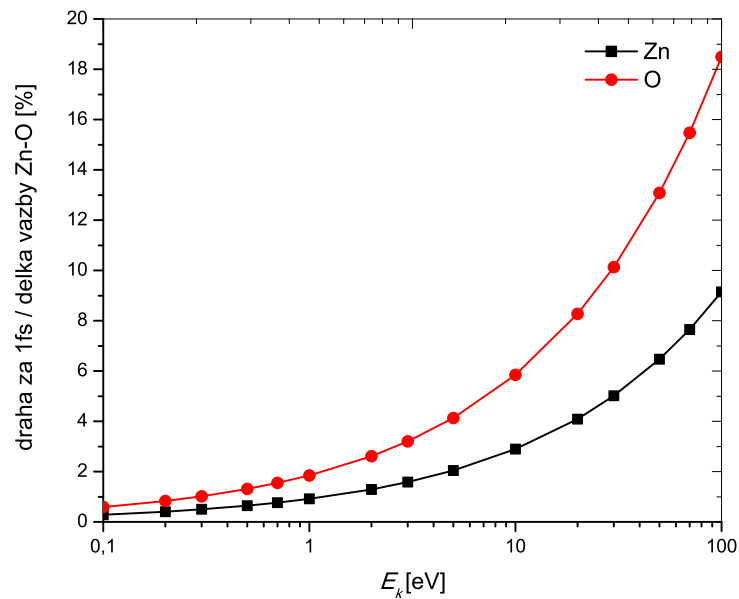


Obrázek 9: Závislost frekvence kinetické energie na hodnotě damping time.

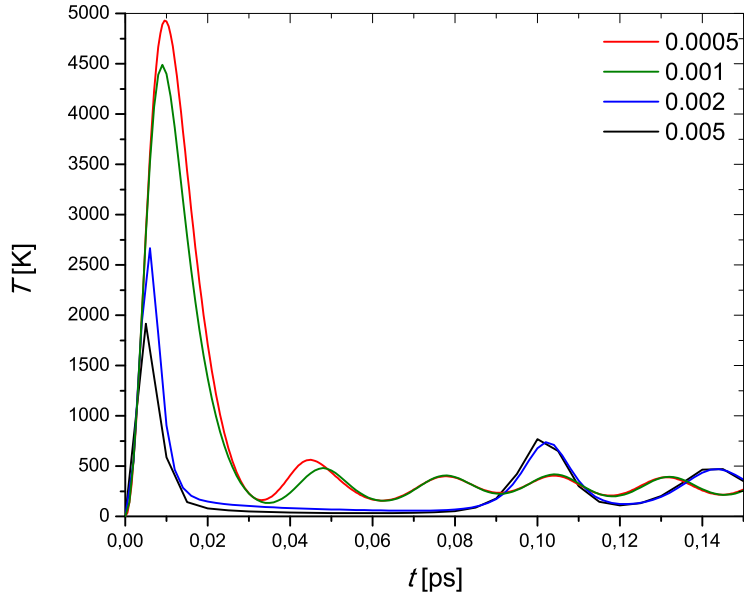
Jak je z obrázku průběhu teploty pro tlumící dobu termostatu 0,002 ps patrné, projevuje se již vliv vlastní vibrační frekvence. Z tohoto důvodu není vhodné volit takto nízké hodnoty. Pro nanášení vrstev ZnO na krystalický substrát byla zvolena hodnota $t_{damp} = 0,01$ ps, jelikož je útlum teploty rychlý a výsledná krystalická struktura není tolik ovlivněna vysokými teplotami. Pro amorfnní strukturu byl zvolen $t_{damp} = 0,02$ ps, z důvodu optimálnějšího chodu, který není ovlivněn vlastní vibrační frekvencí. Ze závislosti frekvence potenciální energie (teploty) je vidět, že pro velké hodnoty tlumící doby se frekvence kmitů nemění. Též je možné pozorovat, že frekvence kmitů atomů se pohybuje v rozmezí $8,5 - 10,5$ $ps^{-1} \approx 283 - 350$ cm^{-1} , což řádově odpovídá literatuře. [15]

4.6 Časový krok

Pro další simulace musel být vyřešen parametr časového kroku. Tento parametr udává, jak rychle bude daná simulace běžet. Čím je kratší, tím je chod pomalejší a naopak. Zároveň však nesmí být příliš dlouhý, což by vedlo k nerealistickým výsledkům, protože by dráha, kterou atom urazí za takový časový krok, byla přibližně stejná jako délka vazby mezi atomy.



Obrázek 10: Dráhy jednotlivých atomů (Zn, O) o dané kinetické energii (E_k) za 1 fs, vyjádřené v procentech délky vazby mezi zinkem a kyslíkem (1,9114 Å). Mezní energií byla hodnota 100 eV, jelikož je to i nejvyšší použitá počáteční energie.



Obrázek 11: Průběh teploty (T) nezamrznutých atomů v závislosti na čase (t) tlumící době termostatu 0,01 ps pro různé časové kroky (0,0005 ps, 0,005 ps, 0,002 ps, 0,001 ps).

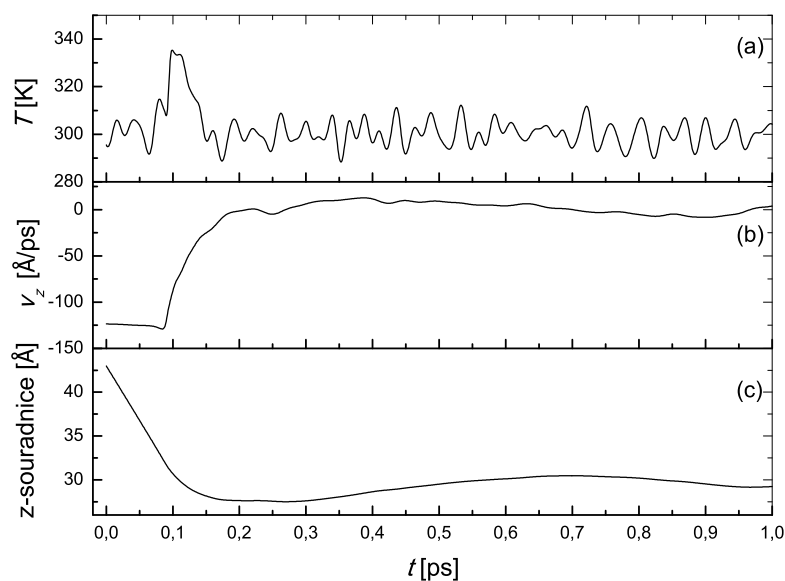
Dále byly zjištěny oscilace teploty pro 2760 nezamrznutých atomů z celkového počtu 2880 při teplotě kontrolované na hodnotě 300 K. Z obrázku je patrné, že hodnoty časového kroku vyšší než 0,001 ps vedou k nefyzikálnímu chování. Z výsledků získaných z grafů bylo vyvozeno, že jako časový krok bude zvolena hodnota 0,001 ps.

4.7 Substrát s kontrolou teploty

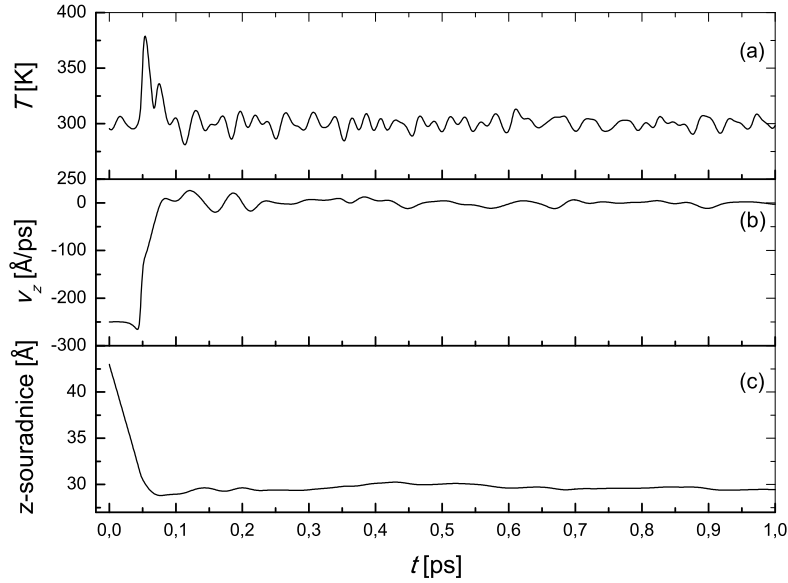
Na již vytvořený substrát o výšce zhruba 31 Å, složeného ze 120 zamrznutých a 2760 atomů s teplotou kontrolovanou na hodnotě 300 K, dopadá z výšky 12 Å nad substrátem atom zinku (což je velikost cutoff Buckinghamova potenciálu získaného z literatury [1]) s počáteční kinetickou energií $E_K(Zn) = 50 \text{ eV}$, ze které plyne rychlost atomu $\simeq 123,6 \text{ Å/ps}$, a dopadá kolmo k povrchu. Atom zinku po dopadu na vrstvu proniká zhruba 1,6 Å do substrátu a usazuje se zhruba 1 Å pod povrchem. Z obrázku průběhu rychlosti je patrné, že hodnota rychlosti je na počátku záporná, jelikož atom směřuje v daném souřadnicovém systému kolmo k povrchu, tedy ve směru záporných hodnot z . Též je možné pozorovat, že ve chvíli, kdy atom přilétne

na substrát, atom sníží svoji rychlost. V tomto okamžiku se kinetická energie přemění na tepelnou energii, což je patrné z průběhu teploty substrátu, a zpomalený atom se naváže na substrát.

Pro atom kyslíku byla provedena stejná simulace. Počáteční kinetická energie atomu byla obdobná jako u atomu zinku, ale poněvadž je kyslík lehčí, je jeho rychlost vyšší, a tedy pro $E_K(O) = 50 \text{ eV}$ je rychlost $v \approx 250 \text{ \AA/ps}$. Po dopadu na substrát atom proniká $1,4 \text{ \AA}$ a usazuje se zhruba na povrchu.



Obrázek 12: Průměrná teplota nezamrznutých atomů (T ; (a)), rychlost dopadajícího atomu ve směru osy z (v_z ; (b)), poloha atomu ve svislém směru (z -sourořadnice; (c)) v průběhu přiletu atomu Zn s počáteční kinetickou energií 50 eV na substrát kontrolovanou teplotou 300 K .



Obrázek 13: Průměrná teplota nezamrznutých atomů (T ; (a)), rychlost dopadajícího atomu ve směru osy z (v_z ; (b)), poloha atomu ve svislém směru (z -sourořadnice; (c)) v průběhu přiletu atomu O s počáteční kinetickou energií 50 eV na substrát s kontrolovanou teplotou 300 K.

Jako doba ustálení systému byla vybrána doba 5 ps. Tato doba je dostatečně dlouhá na to, aby se teplota nezamrznutých atomů ustálila, a její oscilace byla přibližně rovna vlastní vibrační frekvenci materiálu.

V obrázcích 12 a 13 závislosti rychlosti, polohy a teploty nezamrznutých atomů na čase pro oba atomy lze pozorovat, že ve chvíli, kdy atom narazí na povrch, sníží zprudka svoji rychlost na úroveň kmitavého tepelného pohybu. Tehdy atom předá část své kinetické energie atomům s kontrolovanou teplotou a dojde k navázání atomu na substrát.

Kinetickou energii, rychlost a teplotu letícího atomu můžeme popsat vztahem

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T_{atom}, \quad (4)$$

kde $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ je Boltzmanova konstanta a T_{atom} teplota letícího atomu s kinetickou energií E_K . Z této rovnosti vyplývá, že kinetické energii atomu 50 eV odpovídá teplota zhruba $387 \cdot 10^3 \text{ K}$. Ve chvíli, kdy se atom zinku dotkne substrátu, předá část (cca 1/4) své energie a tedy i teploty substrátu, čemuž odpovídá

teplota přibližně 36 K. Zbytek energie se následně postupně předá, ale uvolněné teplo je již odebráno termostatem. Pro kyslík se jedná zhruba o 1/2 energie, tudíž předává teplotu 72 K.

5 Výsledky a diskuze

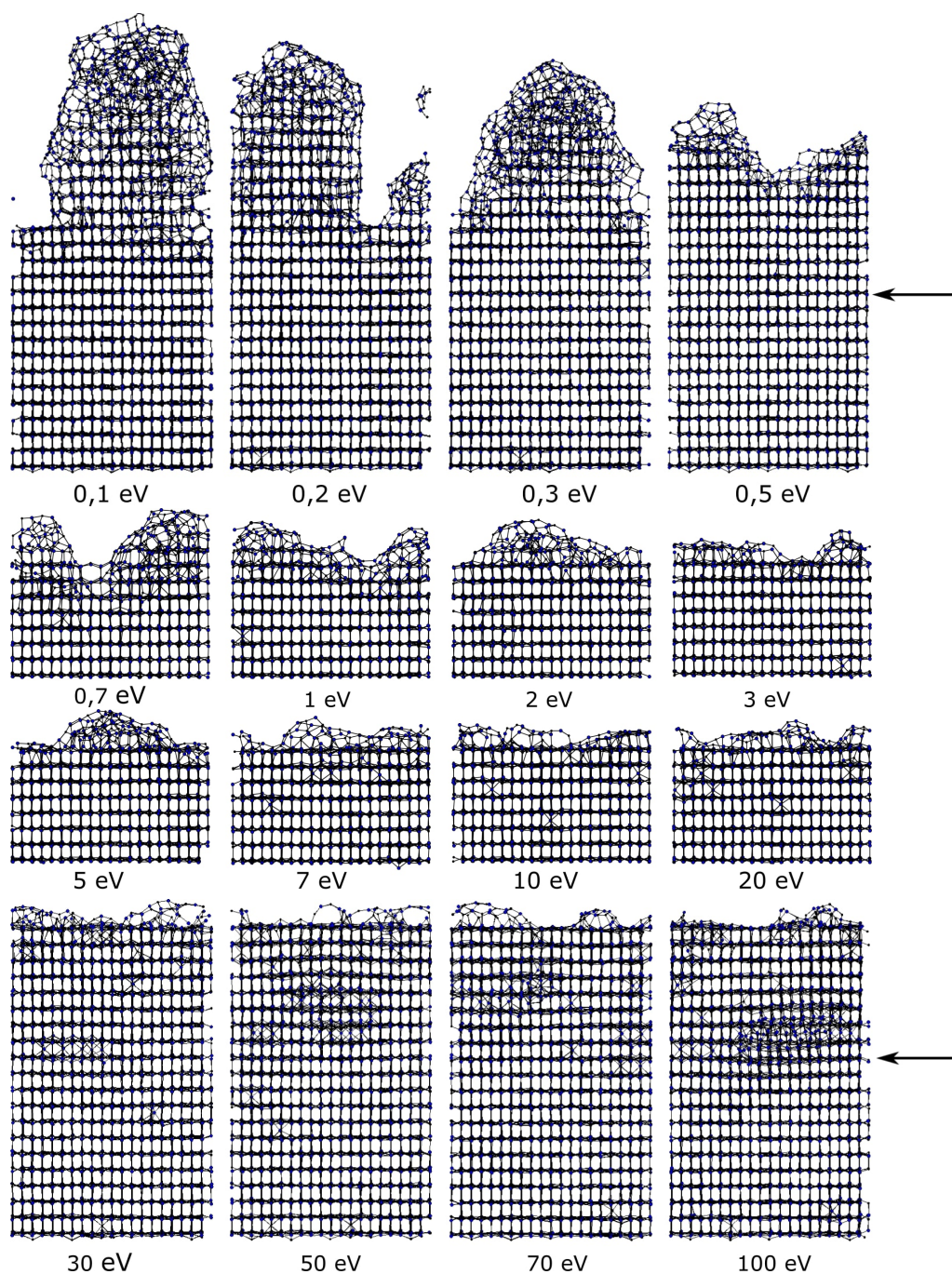
5.1 Závislost vlastností tenké vrstvy na energii přilétávajících atomů na krystalický substrát

V této části simulace bylo pracováno s krystalickým substrátem 2880 atomů stechiometrického ZnO 0001 se strukturou wurtzite. Z toho bylo 120 spodních atomů zamrznutých a 2760 atomů s kontrolovanou teplotou 300 K. Tlumicí doba byla nastavena na hodnotu 0,01 ps a časový krok 0,001 ps. Substrát měl rozměry $31,15 \times 33,13$ Å (v x-ovém a y-ovém směru) a výška substrátu 30,83 Å.

Na substrát jsem nechala přilétat 1000 atomů zinku a stejné množství atomů kyslíku a sledovala jsem vlastnosti vzniklé tenké vrstvy v závislosti na energii dopadajících atomů, které byly zkoumány pro 16 hodnot z intervalu 0,1 až 100 eV.

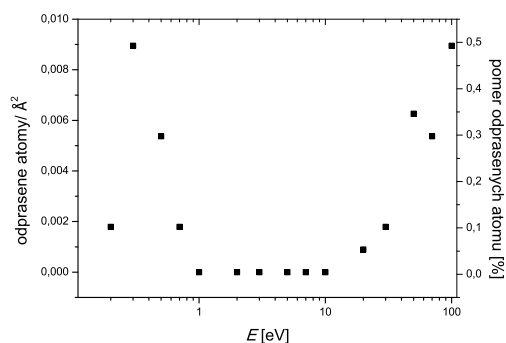
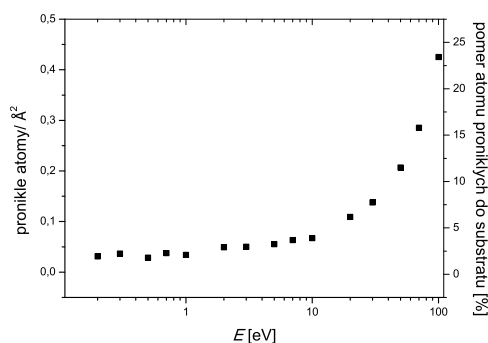
5.1.1 Provedení simulace a vizualizace jejich výsledků

Na obrázku 14 je možné vidět vizualizaci tenké vrstvy pro hodnoty přilétajících atomů 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 70 a 100 eV.



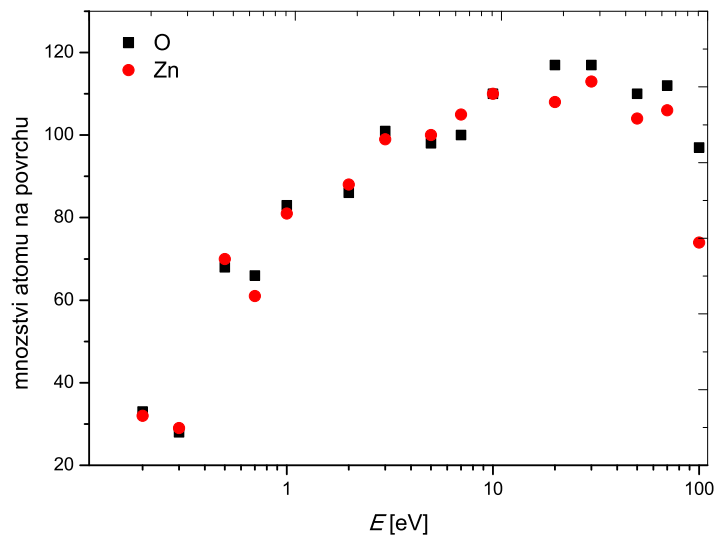
Obrázek 14: Struktura tenké vrstvy ZnO v závislosti na energii 2000 přilétávajících atomů na krystalický substrát 2880 atomů ZnO s kontrolovanou teplotou 300 K, z čehož bylo 120 atomů zamrznutých. Pro energie 0,1 - 0,5 eV a 30 - 100 eV označuje šipka hranici substrátu. Pro zbylé energie je vizualizována pouze vzniklá tenká vrstva bez substrátu.

Na obrázku 14 je možné pozorovat, jak se s rostoucí energií přilétávajících atomů snižuje amorfnost tenké vrstvy a její pórovitost. S rostoucí energií přibývá atomů, jejichž rychlost je dostatečně vysoká, aby prorazily pod povrch substrátu (30, 84 Å) a „usadily se tam“, což lze pozorovat na obrázku 15. Takto roste množství defektů ve vrstvě a později i v substrátu. Tento jev je nejlépe pozorovatelný u tenkých vrstev vzniklých při nanášení atomů s vysokými energiemi na obrázku 14, nejlépe pak pro energii 100 eV.



Obrázek 15: Atomy proniklé do substrátu a jejich poměr ku všem naprášeným atomům. Obrázek 16: Počet odprášených a odražených atomů na jednotku plochy substrátu a jejich poměr k celkovému množství 2000 atomů přilétávajících na krystalický substrát.

Na obrázku 16 můžeme vidět množství atomů, které byly odprášeny nebo odraženy od substrátu v závislosti na energii přilétávajících atomů. Toto množství je vyšší pro nízké (krajní) energie a příliš vysoké energie, u kterých dochází především k odprašování. Odprašování probíhalo u obou typů atomů stejně. U příliš nízkých energií se některé atomy nebyly schopny „přilepit“ k povrchu, a tedy vytvořit vazbu s atomy na povrchu.

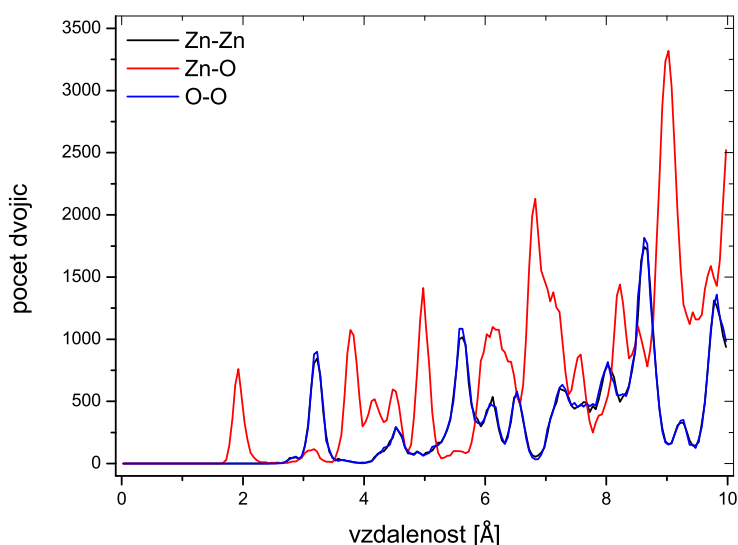


Obrázek 17: Složení povrchu tenké vrstvy v závislosti na energii naprašovaných atomů na substrát 2880 atomů ZnO s kontrolovanou teplotou 300 K, z čehož bylo 120 atomů zamrznutých.

Za povrchový atom považujeme atom, který v rozmezí 45 stupňů nad sebou nemá žádný další atom. Z obrázku 17 tak lze pozorovat, jak se se snižující amorfností vrstvy, tedy se zvyšující se rovinností povrchu, zvyšuje počet takto definovaných atomů. Jejich množství je (v závislosti na typu) přibližně stejné. U příliš vysokých energií (nad 30 eV) pak dochází k opětovnému snížení tohoto počtu a terminaci povrchu převážně atomy kyslíku.

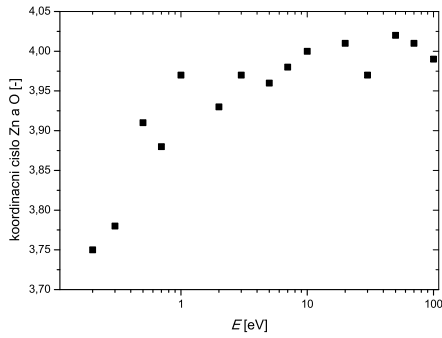
5.1.2 Koordinační čísla

Pro zjištění koordinačních čísel Zn a O (počet sousedních atomů bližších než je daná vzdálenost) se musí stanovit cutoff pro jednotlivé vazby Zn-Zn, Zn-O, O-O. Jde o maximální vzdálenost sousedících atomů, které jsou považovány za vázané. K určení cutoff byla využita radiální distribuční funkce (*Radial distribution function*). Tato funkce zobrazuje závislost vzdálenosti atomů na množství atomů s danou vzdáleností.

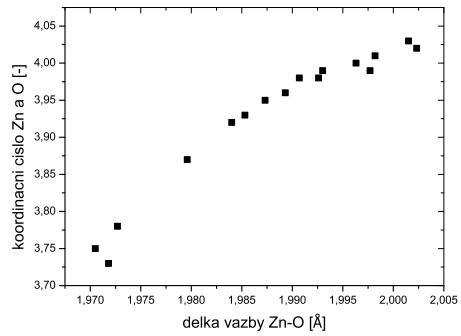


Obrázek 18: Příklad určení cutoffů z *radial distribution function* pro 2000 atomů zinku a kyslíku s počáteční energií 10 eV naprašovaných na daný krystalický substrát.

Na obrázku 18 je možné vidět průběh *radial distribution function* pro dvojici atomů Zn-Zn, O-O a Zn-O. Funkce pro vazby Zn-Zn a O-O se překrývají, jelikož jsou podmřížky pro zinek a kyslík totožné a pouze vůči sobě posunuté. Podle polohy minima mezi 1. a 2. píkem byl určen cutoff pro vazbu Zn-O: 2,425 Å a Zn-Zn a O-O: 0 Å. Takto byly určeny cutoffy pro všechny vzniklé tenké vrstvy, které se pohybovaly v rozmezí 2,375 – 2,675 Å a následně vypočteny koordinační čísla pro jednotlivé prvky, tedy průměrné množství atomů, které jsou ve vazbě (mají vzdálenost menší nebo rovnu cutoffu) s jedním atomem zinku/kyslíku.



Obrázek 19: Koordinační čísla Zn a O v závislosti na energii přilétávajících atomů na krystalický substrát.

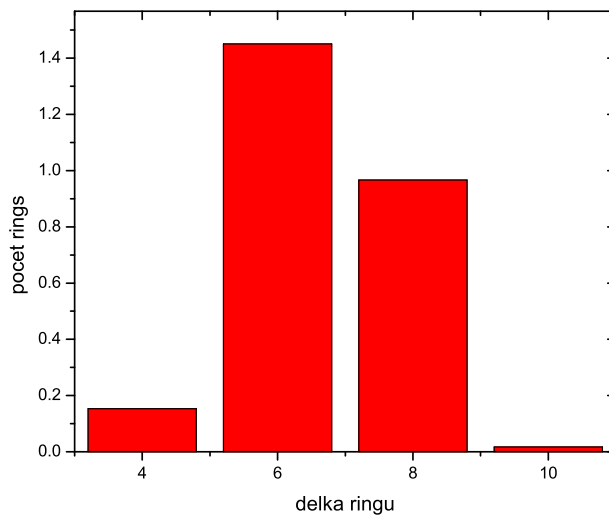


Obrázek 20: Závislost koordinačních čísel na délce vazby pro tenké vrstvy na krystalickém substrátu.

Na obrázku 19 lze vidět vývoj koordinačních čísel zinku a kyslíku v tenké vrstvě v závislosti na energii přilétávajících atomů. Je možné pozorovat, jak s rostoucí energií atomů rostou i koordinační čísla. Pro kyslík i zinek se pohybují v rozmezí 3,8 – 4,1. Z obrázků struktur tenkých vrstev je možné pozorovat, že s rostoucím koordinačním číslem roste i homogenita tenké vrstvy. Na druhou stranu v případě, kdy koordinační číslo přesáhne hodnotu 4, dochází k vyššímu navazování atomů a to vede k defektům v tenké vrstvě, které lze ve vrstvě pozorovat.

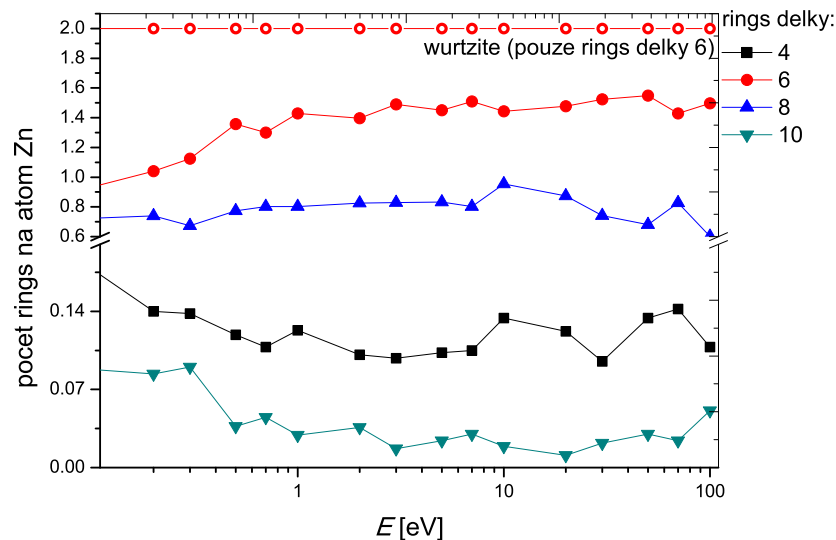
Závislost koordinačních čísel zinku a kyslíku na délce vazby, kterou můžeme pozorovat na obrázku 20 má monotónní průběh. To je způsobeno obdobnou strukturou, kterou mají všechny vzniklé vrstvy (wurtzite). Hodnota délky vazby Zn-O se od hodnoty v mřížce wurtzite (1,9758 Å) liší zhruba o 5 %, což je způsobeno tepelnou roztažností (čistá struktura wurtzite byla zkoumána při periodických podmínkách nejen pro osy xy ale také pro z při nulové teplotě).

5.1.3 Shortest path network rings statistic



Obrázek 21: Množství ringů na jeden atom zinku délky 4, 6, 8 a 10 pro tenkou vrstvu vytvořenou z atomů o počáteční energii 10 eV na krystalický substrát ZnO.

Pomocí SP rings můžeme určit, zda-li je tenká vrstva krystalická, či amorfní a zejména u amorfních vrstev lze určit, jaké krystalické fázi a jak moc se podobá. Na obrázku 21 lze pozorovat množství ringů na jeden atom Zn při energii nanášených atomů 10 eV. Víme-li, že tenká vrstva vzniklá přilétáním atomů o energii je 10 eV krystalická. Můžeme předpokládat, že počet ringů se s měnící energií nebude pro krystalické vrstvy výrazně měnit. Tento jev lze pozorovat v obrázku 22.



Obrázek 22: Vývoj množství ringů v tenké vrstvě na jeden atom Zn délky 4, 6, 8 a 10 v závislosti na energii přilétajících atomů na amorfni substrát.

Množství ringů na jeden atom zinku délky 6 roste pro nízké energie, což značí snižující se amorfnost a pórovitost vrstvy. Ve chvíli, kdy je vrstva krystalická, je množství téměř konstantní. Množství ringů délky 4 klesá se zlepšujícími se krystalickými vlastnostmi a s množstvím defektů pak opět roste, jelikož se atomy dostávají blíže k sobě, navazují se a zkracují tak možné prstence délky 6 na prstence délky 4.

Ringů délky 10 je nejméně, jelikož se jedná o defekty vzniklé na povrchu tenké vrstvy, které jsou nejlépe pozorovatelné na vrstvách vzniklých při nízkých energiích. S klesající amorfností vrstvy pak klesá i jejich množství. Ringy s délkou 12 se v tomto případě nevyskytují vůbec.

Z obrázku 22 je možné vypořadovat, že množství ringů délky 6 se s rostoucí energií přilétajících atomů zvyšuje a přibližují se tak k množství ringů struktury wurtzite. Jelikož je těchto ringů nejvíce, můžeme konstatovat, že vzniklá tenká vrstva, především ta vzniklá naprašováním atomů s energií vyšší než 1 eV, má strukturu wurtzite. Podobnost s touto strukturou je vidět i na obrázku 14 a dokazuje jí i koordinační číslo, které se pohybuje v blízkosti hodnoty 4, která je pro mřížku wurtzite charakteristická.

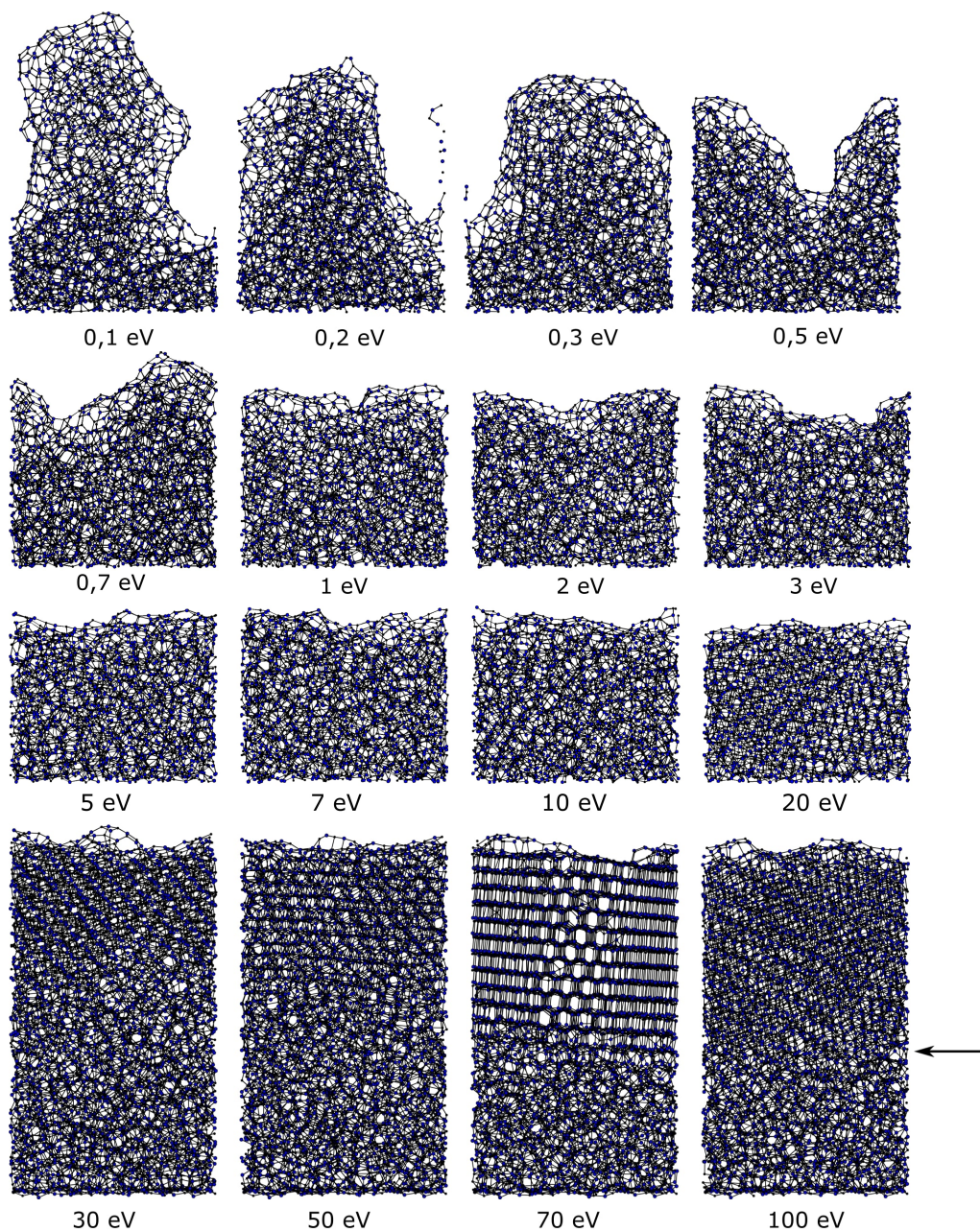
5.2 Závislost vlastností tenké vrstvy na energii přilétávajících atomů na amorfní substrát

V této části jsem pracovala s amorfním substrátem 2880 atomů ZnO, z čehož bylo nejspodnějších 120 atomů zamrznutých. Teplota byla kontrolována na hodnotě 300 K. Tlumící doba byla nastavena na 0,02 ps a časový krok simulace byl 0,001 ps. Substrát měl v x-ovém a y-ovém směru rozměry stejné jako krystalický substrát. Výška substrátu byla 32,57 Å.

Na substrát jsem nechala stejně jako u krystalického substrátu přilétat 1000 atomů zinku a kyslíku. Následně jsem sledovala vlastnosti vzniklé tenké vrstvy v závislosti na energii přilétávajících atomů, která byla nastavena v rozmezí 0,1 eV až 100 eV.

5.2.1 Provedení simulace a vizualizace jejich výsledků

Na obrázku 23 je možné vidět vizualizaci tenké vrstvy pro hodnoty přilétajících atomů 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 70 a 100 eV.

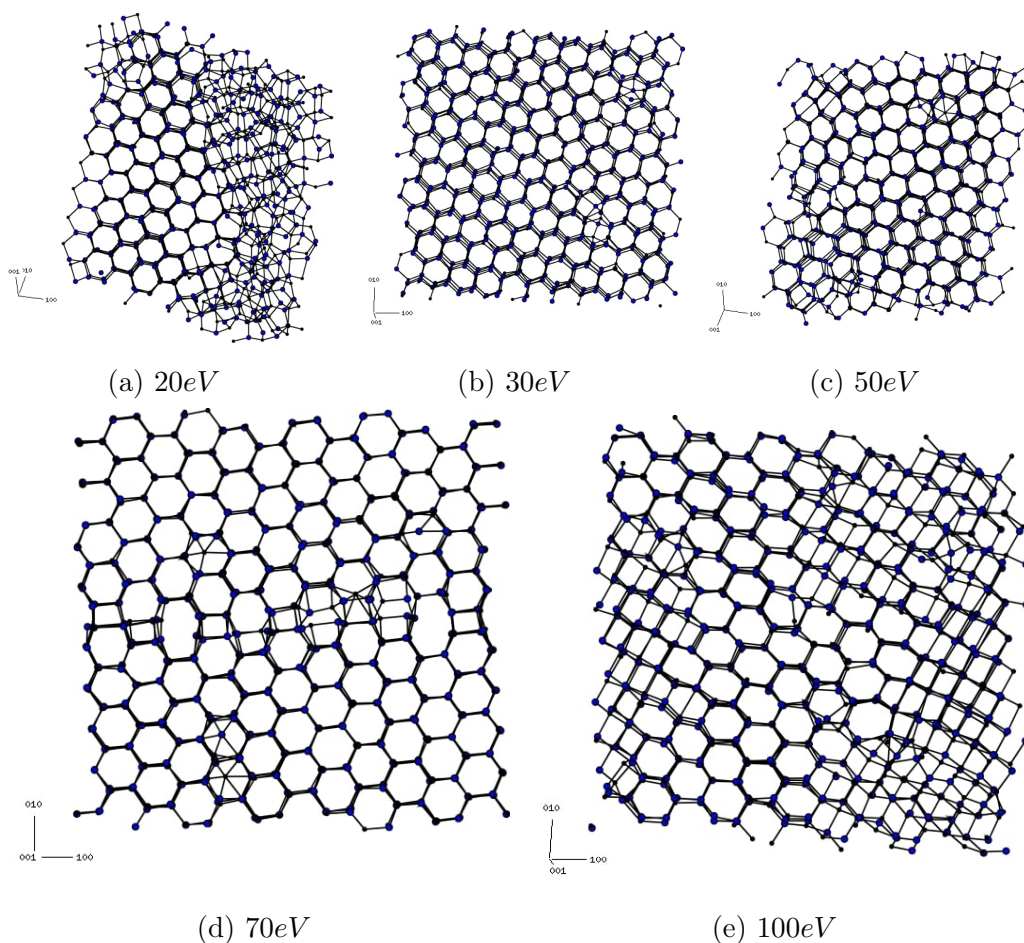


Obrázek 23: Struktura tenké vrstvy ZnO v závislosti na energii 2000 přilétávajících atomů na amorfní substrát 2880 atomů ZnO s kontrolovanou teplotou 300 K, z čehož bylo 120 atomů zamrznutých. Pro energie 0, 1 – 0,5 eV a 30 – 100 eV označuje šipka hranici substrátu. Pro zbylé energie je vizualizována pouze vzniklá tenká vrstva bez substrátu. Průřezy vrstvami pro energie 20 eV viz. obrázek 24.

Na obrázku 23 lze pro nízké energie (0,1 až 1 eV) pozorovat, že růst probíhá obdobně jako u tenkých vrstev vzniklých na krystalickém substrátu pro stejné energie s tím rozdílem, že se nezlepšuje krystalidita vrstvy. I přesto můžeme pozorovat mizící pórovitost vrstev. U vrstev vzniklých při hodnotách energií nad 20 eV je možné vidět, že se atomy uspořádaly do určité struktury, která by mohla být nazývána krystalická. Pro střední energie atomů se vrstvy nijak výrazně svou strukturou nemění.

Tenká vrstva vzniklá nanášením atomu s energií 20 eV rostla z počátku amorfně a následně se začala formovat do struktury wurtzite. U tenké vrstvy vzniklé přiletáním atomů s energií 70 eV můžeme nejlépe pozorovat vzniklou strukturu wurtzite. V této vrstvě se vytvořilo zrno, představující krystalickou strukturu, která je stejná v celé vrstvě, ale je vůči svému okolí potočená.

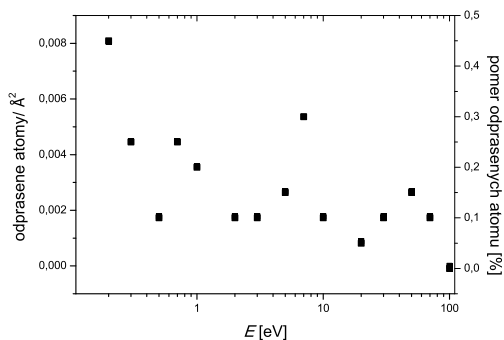
Ostatní tenké vrstvy vzniklé při vyšších energiích (nad 20 eV) mají též krystalickou strukturu wurtzite. Ta už ale na rozdíl od vrstev vzniklých na krystalickém substrátu nemá stejné prostorové natočení. Z tohoto důvodu byly vizualizovány průřezy vrstvami, které můžeme vidět na obrázku 24.



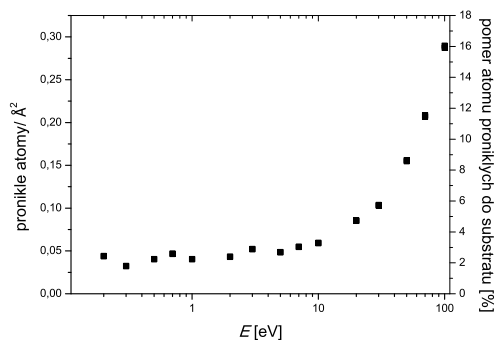
Obrázek 24: Vizualizace průřezů vzniklých vrstev pro jednotlivé energie přilétávajících atomů.

Vizualizované průřezy tenkými vrstvami pro jednotlivé energie byly vytvořeny v rozmezí 40 až 50 Å. Aby byla vzniklá struktura lépe rozeznatelná, musely být jednotlivé vrstvy ještě natočeny. Z tohoto důvodu jsou u každé struktury uvedeny souřadnice.

U obrázku 24a, který ukazuje průřez vrstvy vzniklé nanesením atomů s energií 20 eV, je možné pozorovat, jak část vrstvy je stále amorfní, ale vedle ní se již tvoří krystal. U obrázku 24d, zobrazující průřez tenkou vrstvou vytvořenou přilétáním atomů s energií 70 eV, je možné pozorovat defekty procházející prostředkem průřezu. Tyto defekty jsou tvořeny zrnem, které je v této oblasti.



Obrázek 25: Počet odprášených a odražených atomů z celkového množství 2000 přilétávajících atomů.



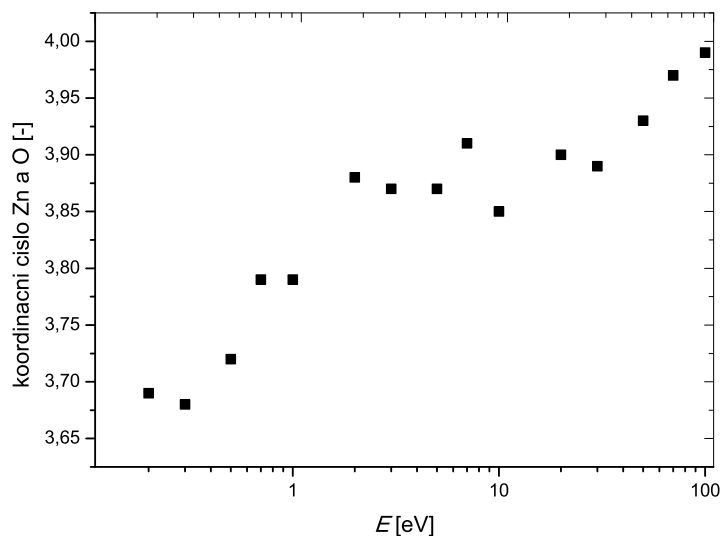
Obrázek 26: Množství atomů proniklých do amorfního substrátu z celkového množství 2000 atomů.

Na obrázku 25 je možné vidět množství atomů, které byly odprášeny nebo odraženy od substrátu v závislosti na energii přilétávajících atomů na amorfní substrát. Jejich množství se s rostoucími energiemi naprašovaných atomů postupně snižuje. Pro velmi nízké energie je tento počet nejvyšší, jelikož je energie atomů příliš nízká na to, aby byl atom schopen navázat se na vznikající vrstvu. Na rozdíl od krystalického substrátu, kde se atomy s vysokými energiemi odprašovaly opět více, u amorfního substrátu množství odprášených atomů, klesá.

Stejně tak jako u krystalického substrátu i zde s rostoucí energií proniká do substrátu (pod hranici 32,57 Å) více atomů, což lze pozorovat na obrázku 26. Množství takových atomů je zde o něco menší, jelikož amorfní substrát brání svým uspořádáním, aby atom prošel pod hranici substrátu.

Složení povrchu je podobné jako u tenké vrstvy nanesené na krystalický substrát (viz. obrázek 17). U vyšších energií je povrch terminován atomy kyslíku a u nižších energií je počet povrchových atomů zinku a kyslíku srovnatelný.

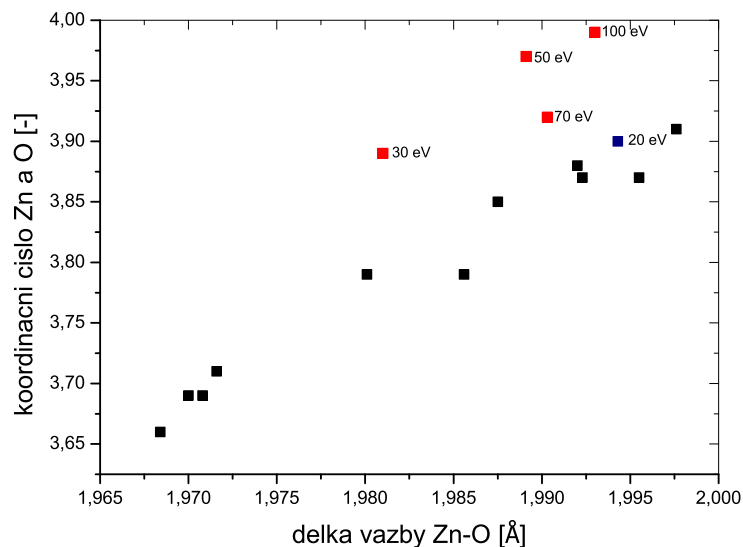
5.2.2 Koordinační čísla



Obrázek 27: Koordinační čísla Zn a O v závislosti na energii přilétávajících atomů na amorfní substrát.

Po určení cutoffů z RDF (*Radial Distribution Function*) pro jednotlivé tenké vrstvy, byly vypočteny koordinační čísla zinku a kyslíku. Jejich hodnoty jsou téměř stejné a liší se maximálně o hodnotu 0,01, což může být způsobeno chybou v zaokrouhlování výpočetního algoritmu. Na obrázku 27 je tak možné vidět vývoj průměrné hodnoty koordinačních čísel zinku a kyslíku v tenké vrstvě v závislosti na energii přilétávajících atomů. Hodnoty cutoffů se pohybují v rozmezí 2,425 – 2,775 Å. V případě, kdy by byly pro všechny vzniklé struktury použit stejný cutoff, měla by výsledná koordinační čísla odchylku $\pm 0,04$.

Hodnoty koordinačních čísel rostou s rostoucí energií atomů k hodnotě 4, která je charakteristickým koordinačním číslem struktury wurtzite. Na rozdíl od hodnot pro tenké vrstvy vzniklé na krystalickém substrátu, hodnoty čísel se stále zvyšují.

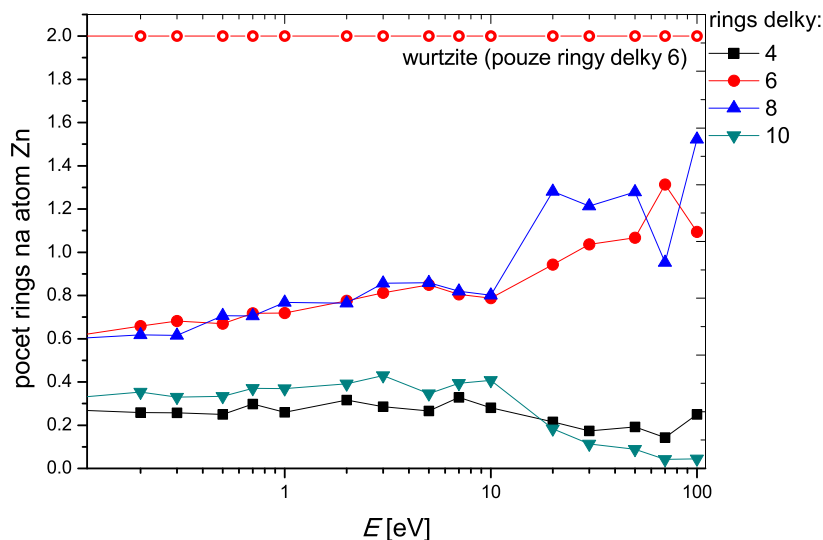


Obrázek 28: Závislost koordinačního čísla zinku na délce vazby Zn-O.

Závislost koordinačních čísel zinku (nebo též kyslíku, protože tyto hodnoty jsou téměř stejné) na délce vazby Zn-O (obrázek 28) by se dala označit za monotónní pro energie přilétávajících atomů v rozmezí 0,1 až 20 eV. Ostatní závislosti do tohoto charakteru nezapadají, jelikož je struktura vzniklých vrstev již krystalická, což je možné vidět na obrázcích 24b až 24e. Hodnota závislosti pro naprašované atomy o energii 20 eV spadá do monotónní oblasti, jelikož je vzniklá vrstva převážně amorfní. To potvrzuje i obrázek 24a, kde je tento charakter dobře pozorovatelný.

Délka vazby mezi zinkem a kyslíkem pro wurtzite je 1,9758 Å. V obrázku 28 můžeme vidět, že v okolí délky vazby charakterizující wurtzite je mezera, což značí neúplné přiblížení se k této struktuře, ale také jak již bylo zmíněno u tenkých vrstev nanesených na krystalický substrát, musíme zohlednit tepelnou roztažnost.

5.2.3 Shortest path network rings



Obrázek 29: Vývoj množství ringů v tenké vrstvě na jeden atom Zn délky 4, 6, 8 a 10 v závislosti na energii přilétajících atomů na amorfní substrát.

Na obrázku 29 je možné pozorovat, že množství ringů délky 4 a 10 je větší než u tenkých vrstev na krystalickém substrátu, ale jejich množství s rostoucí energií přilétajících atomů klesá.

Množství ringů délky 6 a 8 pro energie menší než 10 eV roste podobně, ale je jich méně než množství těchto ringů pro tenké vrstvy na krystalickém substrátu. Po energii 10 eV se začínají atomy v tenké vrstvě formovat do krystalické struktury a množství ringů se tedy začíná výrazně měnit. Počet ringů připadajících na jeden atom zinku délky 8 je větší než množství ringů délky 6. Toto se pro hodnotu energie 70 eV mění. U této vzniklé tenké vrstvy lze nejlépe pozorovat, že vzniklá struktura je podobná struktuře wurtzite.

Jak již byl zmíněno, pomocí *SP ring statistics*, můžeme říci, které z krystalických struktur se zkoumaná struktura podobá. Po zhlédnutí průřezů vrstvami s vědomím toho, že množství ringů délky 6 je charakteristické pro wurtzite, můžeme konstatovat, že tenké vrstvy vzniklé při energiích naprašovaných atomů vyšších než 10 eV mají právě tuto strukturu. Tato domněnka je potvrzena i průřezů, které je možné vidět na obrázku 24.

Množství ringů délky 8 je vyšší než množství ringů délky 6 pro energie 20, 30, 50 a 100 eV, což je způsobeno deformacemi v krystalické mřížce, které lze na obrázku 24 též vidět.

6 Závěr

Mezi úkoly pro napsání této práce patřilo nalezení a prostudování literatury popisující modelování tenkých vrstev na atomární úrovni a seznámit se s metodami výpočtů a simulací těchto procesů. Následně provést tyto simulace pro růst tenkých vrstev ZnO za různých počátečních podmínek na dva různé substráty a nalézt korelaci mezi parametry pro vytvoření vrstev a strukturou vzniklých vrstev.

Pro začátek musel být nalezen vhodný interakční potenciál, jehož vhodnost byla následně ověřena v první části kapitoly 4. To bylo provedeno pomocí nalezení minimální potenciální energie a mřížkových konstant pro danou strukturu a jejich srovnání s výsledky z ab-initio výpočtů nalezených v literatuře. Dále byla nalezena nejvhodnější délka tlumící doby, která byla popsána v kapitole 4.5. Pro nanášení atomů na krystalický substrát byla zvolena hodnota 0,01 ps a pro nanášení na amorfni substrát hodnota 0,02 ps z důvodu optimálnějšího chodu termostatu. Časový krok, jehož nalezení je popsáno v kapitole 4.6, byl pro obě simulace zvolen 0,001 ps.

Výsledky simulací jsem popsala v kapitole 5. V této části jsem se zabývala vlastnostmi tenkých vrstev vzniklých za různých energií nanášených atomů na krystalický (kapitola 5.1) nebo amorfni substrát (kapitola 5.2). V obou částech jsem na předem připravený substrát ZnO, který se skládal ze 120 zamrzlých atomů a 2760 atomů s kontrolovanou teplotou 300 K, nechala přilétat 2000 zinku a kyslíku v poměru 1:1. Energie těchto atomů byly nastaveny v rozmezí 0,1 - 100 eV, kdy v rámci jedné simulace měly naprašované atomy stejnou energii.

V kapitole 5.1 jsem se zabývala vytvářením tenké vrstvy na krystalickém substrátu. S narůstající energií naprašovaných atomů klesala amorfinita a pórovitost vrstev, přibývalo ale také atomů, které měly dostatečnou energii, aby se dostaly pod hranici substrátu a vytvářely tak defekty v substrátu i ve vznikající vrstvě. V tenkých vrstvách vzniklých při energiích nad 1 eV vymizely velké póry a při energiích nad 7 eV vymizely i malé póry a snížila se tak drsnost povrchu. Koordináční číslo zinku a kyslíku s rostoucí energií rostlo k číslu 4, což je i koordináční číslo charakterizující wurtzite. Množství ringů délky 6 bylo pro všechny takto vytvořené tenké vrstvy nejvyšší, což značí podobnost se strukturou wurtzite. Tato domněnka je potvrzena vizualizací vrstev.

V kapitole 5.2 jsem se zabývala vytvářením tenkých vrstev ZnO na amorfním substrátu ZnO. Energie přilétajících atomů zinku a kyslíku byly zvoleny stejné jako u krystalického substrátu. Výsledné tenké vrstvy byly až do energie atomů 20 eV amorfní. Klesala pouze pórovitost těchto vrstev. Při energii naprašovaných atomů nad 20 eV začalo docházet k nukleaci. K tomuto jevu docházelo pro energii 20 eV pomaleji než u vyšších energií. Množství atomů proniklých do substrátu rostlo obdobně jako u předešlého případu, ale bylo jich celkově méně, jelikož amorfní substrát svým uspořádáním brání průniku atomů. Koordinační čísla Zn a O rostly opět k hodnotě 4 a v případě krystalických vrstev bylo toto číslo vyšší než u ostatních vrstev. Struktura vzniklá naprašování atomů o energii 70 eV dobře odpovídala struktuře wurtzite, jelikož množství ringů délky 6 bylo vyšší než množství ringů délky 8. U struktur vzniklých při energiích nižších než 20 eV bylo množství těchto ringů (délky 6 a 8) srovnatelné. Pro energie 20, 30, 50 a 100 eV bylo více ringů délky 8. Při pohledu na průřezy vrstvami bylo ovšem vypořováno, že i tyto vrstvy mají strukturu wurtzite. Vysoký počet ringů délky 8 byl zapříčiněn chybami ve vzniklé struktuře.

Odkazy

- [1] D. J. Binks a R. W. Grimes. „Incorporation of monovalent ions in ZnO and their influence on varistor degradation“. In: *Journal of the American Ceramic society* 76 (1993), s. 2370–2372.
- [2] D. S. Franzblau. „Computation of ring statistics for network models of solids“. In: *Physical Review B* 44 (1991), s. 4925.
- [3] J. Houska. „Pathway for a low-temperature deposition of $\alpha - Al_2O_3$: A molecular dynamics study“. In: *Surface & Coatings Technology* 235 (2013), s. 333–341.
- [4] J. Houska. „Quantitative investigation of the role of high-energy particles in Al_2O_3 thin film growth: A molecular-dynamics study“. In: *Surface & Coatings Technology* 254 (2014), s. 131–137.
- [5] J. Houška. *Fyzika pevných látek 2*. 2018. URL: <http://home.zcu.cz/~jhouska/FPL2.pdf>.
- [6] J. Houška a T. Kozák. *Modelování plazmatu a pevných látek*. 2018. URL: <http://home.zcu.cz/~jhouska/MPPL.pdf>.
- [7] G. V. Lewis a C. R. A. Catlow. „Potential models for ionic oxides“. In: *Journal of Physics: C-Solid State Physics* 18 (1985), s. 1149–1161.
- [8] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Ltd, 2003.
- [9] H. Morkoç a Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley, 2009.
- [10] A. Pandey, H. Scherich a D.A. Drabold. „Density functional theory model of amorphous zinc oxide (a-ZnO) and a- $X_{0.375}Z_{0.625}O$ (X= Al, Ga and In)“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 455 (2017), s. 98–101.
- [11] A. Pedone et al. „A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silica-Based Glasses“. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), s. 11780–11795.
- [12] P. Ranjan et al. „Thermodynamic Analysis of ZnO Nanoparticle formation by Wire Explosion Process and Characterisation“. In: *Ceramics International* 43 (2017), s. 6709–6720.

- [13] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <https://lammps.sandia.gov>.
- [14] J. Slavík. *Fyzika pevných látek 1*. 2002. URL: <https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/FPL1/PevlatI.pdf>.
- [15] R. Taziwa, L. Ntozakhe a E. Meyer. „Structural, Morphological and Raman Scattering Studies of Carbon Doped ZnO Nanoparticles Fabricated by PSP Technique“. In: *Journal of Nanoscience & Nanotechnology Research 1* (2017), s. 1–8.
- [16] H. Tsuzuki, P. S. Branicio a J. P. Rino. „Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood“. In: *Computer Physics Communications 177* (2007), s. 518–523.
- [17] S. Wang, Z. Fan a R. S. Koster. „New Ab Initio Based Pair Potential for Accurate Simulation of Phase Transitions in ZnO“. In: *Journal of Physical Chemistry C 118* (2014), s. 11050–11061.