

Západočeská univerzita v Plzni

Fakulta aplikovaných věd

Katedra fyziky



Teoretický popis otráveného terče při
reaktivním rozprašování feromagnetických
kovů pod a nad Curieovou teplotou

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucímu práce Doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D. za možnost se tímto tématem zabývat, za všechen čas při konzultacích simulací i při tvorbě práce samotné a za velmi přínosné komentáře k mým myšlenkám. Dále bych chtěla poděkovat rodině a přátelům, kteří mě ve studiu podporovali.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je její součástí.

V Plzni dne 10.6.2020

.....

Tereza Lerchová

Anotace

Předkládaná diplomová práce se v úvodu věnuje aplikacím oxidů feromagnetických kovů (Fe, Co a Ni) a stručně popisuje co je to naprašování a specifika reaktivní depozice. V další kapitole popisuje kvantové výpočty a metodu DFT. Dává stručný vhled do problematiky simulací oxidace výše zmíněných prvků. Tato kapitola také obsahuje teoretický popis dalších přechodových prvků a jejich oxidace během reaktivní depozice na jejichž popis se metodologicky navazuje. Dále se předkládaná práce věnuje metodám zpracování, kde je popsána teorie potřebná pro používání programu PWscf, který byl použit pro všechny potřebné kvantové výpočty. Tato kapitola také obsahuje popis přípravných výpočtů a jejich výsledky. Ve výsledkové části je pro každý simulovaný kov uvedeno, jestli tvoří raději heterogenní směs stechiometrického oxidu + kovu nebo homogenní suboxid. Dále se diskutují maximální možná pokrytí kyslíkem a na závěr změna magnetických vlastností v důsledku oxidace povrchu kovu.

Klíčová slova

DFT, hematit, Fe_2O_3 , oxid kobaltnato-kobaltitý, Co_3O_4 , oxid nikelnatý, NiO, reaktivní naprašování, počítačové modelování, simulace oxidace, ab-initio výpočty, suboxidy, stechiometrické oxidy, feromagnetické kovy

Abstract

At the beginning, the presented thesis is focused on practical applications of ferromagnetic metals (Fe, Co, Ni) and briefly describes sputtering process and especially reactive deposition. Next, it describes quantum computing and especially DFT method. Briefly shows the current state in the field of modelling of oxidation process above mentioned metals and gives a brief look into what was already done in this field and what questions remains opened for this paper. This chapter also contains and theoretical description of behaviour of other transition metals oxidation during reactive sputtering. This work follows up the methodology and expand the list of examined metals with above mentioned three. Furthermore, the work deals with the used methodology, which presents some theory for further understanding of usage PWscf software, that was used for all quantum computing. Also, this chapter contains preparation computing details and some of their results. In the last chapter, there is summarized preference to create heterogenous mixture of stoichiometric oxide + metal or homogenous suboxide on the metal surface for each studied metal. There are also discussed maximum possible oxygen coverages for each metal and changes in magnetic properties due to oxidation of metal surface.

Key words

DFT, hematite, Fe₂O₃, cobalt(II,III) oxide, Co₃O₄, nickel(II) oxide, bunsenite, NiO, reactive sputtering, computer simulation, oxidation simulations, ab-initio computing, suboxides, stoichiometric oxides, ferromagnetic metals

Obsah

1 Úvod.....	1
1.1 Využití oxidů kovů pro výzkum nových materiálů	1
1.2 Proces naprašování tenkých vrstev	2
1.3 Magnetronové naprašování.....	3
1.4 O specifikách reaktivního naprašování a otravování kovového terče kyslíkem	4
2 Současný stav problematiky	6
2.1. Kvantové výpočty a DFT	6
<i>Atomové jednotky veličin</i>	7
<i>Definice potřebných veličin</i>	8
2.2 Simulace oxidace feromagnetických kovů.....	9
<i>Železo</i>	9
<i>Kobalt</i>	12
<i>Nikl</i>	13
2.3 Předchozí výsledky získané na KFY FAV ZČU.....	14
<i>Závislost adsorpční energie na povrchovém pokrytí kyslíkem</i>	15
<i>Závislost adsorpční energie na konfiguraci kyslíkových atomů</i>	17
<i>Shrnutí ab-initio výsledků</i>	20
3 Cíle diplomové práce	22

4 Metody zpracování.....	23
4.1 Simulace nad a pod Curieho teplotou	23
4.2 Simulované krystalové mřížky	24
4.3 Základní stav krystalů.....	26
4.4 Seznámení s PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field).....	27
4.5 Počítačové simulace pomocí PWscf.....	28
4.6 Preferované polohy atomů O a kvantifikace homogenity jejich rozmístění	29
4.7 Přípravné výpočty: optimalizace mezi přesností a rychlostí výpočtů.....	33
<i>Parametry, které byly optimalizovány pomocí přípravných simulací</i>	<i>34</i>
4.8 Výsledky přípravných výpočtů	37
5 Diskuse výsledků	39
5.1 Adsorpční energie atomů kyslíku a stechiometrie zoxidovaných povrchů	39
5.2 Závislost $E_{\text{conf}}(D)$	44
5.3 Entalpie a závislost rozsahu adsorpční energie na velikosti plochy dopadu O	48
5.4 Změna magnetických vlastností po částečné oxidaci feromagnetických povrchů.....	51
6 Závěr	53
7 Použitá literatura.....	55

1 Úvod

1.1 Využití oxidů kovů pro výzkum nových materiálů

Ve své práci se věnuji vybraným oxidům feromagnetických kovů (Fe, Co, Ni) a jejich modelování pomocí kvantových počítačových simulací aplikovatelné při reaktivním magnetronovém naprašování. Z toho důvodu níže popisuji široké využití tenkých vrstev oxidů těchto kovů. Poznatky získané simulacemi mají v současném výzkumu nových materiálů významnou roli.

Oxidy železa je možné najít v přírodě ve formě železné rudy anebo je lze vyrobit laboratorně za pomoci různých technologií přípravy oxidů kovů. Já se budu dále věnovat aplikacím tenkých vrstev oxidů kovů (Fe, Co, Ni) připravených pomocí HiPIMS. Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování (HiPIMS) je jedna z metod tvorby nových materiálů nebo vylepšení objemových materiálu povlakováním tenkými vrstvami o definovaných vlastnostech, a především jedna z aplikací, kde se dají poznatky získané simulacemi využít v praxi. Je to však pouze jedna z metod, kde je možné výsledky této práce v praxi aplikovat. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je za normálních podmínek nejvíce termodynamicky stabilní fáze [1], a proto se dnešní výzkum soustředí právě na jeho využití. Hematit se využívá v nepřeberném množství průmyslových odvětví pro své zajímavé katalytické, optické, magnetické a polovodičové vlastnosti [2] např. v biomedicíně nebo v elektronice jako úložiště dat díky svým unikátním magnetickým vlastnostem [3-4]. Dále se chová jako polovodič se zakázaným pásem v rozmezí 2,0 ÷ 2,2 eV což umožňuje absorpci zlomku slunečního spektra. Díky těmto optickým vlastnostem jej lze použít k výrobě vodíku pomocí fotokatalýzy vody (*photoelectrochemical water splitting*) [5].

Stejně jako oxidy železa mají i oxidy dalších přechodových kovů zajímavé vlastnosti jmenovitě oxidy kobaltu a niklu. Oxid kobaltnato-kobaltitý Co_3O_4 je směs oxidu kobaltnatého CoO a kobaltitého Co_2O_3 . Oxidy kobaltnato-kobaltitý stejně jako nikelnatý NiO nebo jeho substechiometrické oxidy NiO_x , kde $x > 1$ [6], jsou známy pro své polovodičové

vlastnosti a obdobně jako hematit mají široký zakázaný pás. Jsou také známy pro své optické a magnetické vlastnosti a vysokou fázovou stabilitu. Oba oxidy se hojně používají jako zařízení pracující na principu elektro-chromismu [7-9], při heterogenních katalytických procesech [10-12] a také slouží jako absorbenty v tenkovrstvých fotovoltaických člancích [13-15]. Oxidy kobaltu se dále používají jako elektrody v lithium-iontových bateriích [16-18], pevnolátkové sensory nehořlavých plynů [19-20] a v mnoha dalších aplikacích. Oxidy niklu se pak používají pro průhledné polovodičové součástky u displejů monitorů, antireflexní vrstvy a chytrá okna [21-23], dále pak jako senzory vodíku a jiných plynů, tranzistory [9] a superkondenzátory [9,24].

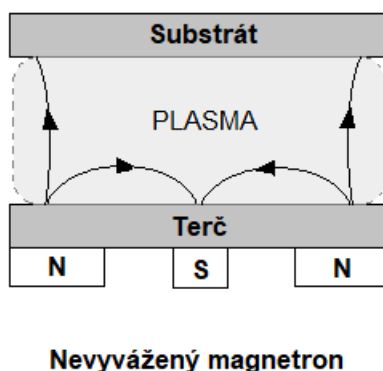
1.2 Proces naprašování tenkých vrstev

Naprašování tenkých vrstev je jeden z procesů fyzikální depozice (PVD, z angl. Physical Vapor Deposition), při kterém dochází k bombardování terče na záporném elektrickém potenciálu (katody) kladně nabitými částicemi pracovního plynu – obvykle argonu [25]. Tyto částice jsou generovány doutnavým výbojem plazmatu ve vakuu. Nabitými částicemi rozumíme ionty pracovního plynu a ionty materiálu terče. Proces bombardování terče ionty zapříčiní vyražení atomů terče, které se mohou přichytávat na substrát v podobě tenké vrstvy. Sekundární elektrony jsou emitovány z povrchu terče jako důsledek bombardování terče ionty. Tyto elektrony hrají klíčovou roli při udržování plazmatu, protože do výboje přinášejí energii získanou v potenciálovém spádu u terče.

Základní způsob naprašování je znám již řadu let a mnoho materiálů bylo úspěšně deponováno použitím této technologie. Nicméně tento proces je omezen nízkou efektivitou depozice (část atomů odletí jiným směrem než k substrátu, tím dochází ke ztrátám), nízkou efektivitou ionizace plazmatu a efekty spojené s přehřátím materiálu substrátu. Tato omezení byla překonána objevem magnetronového naprašování a zefektivněna objevem magnetronového naprašování s nevyváženým magnetronem [26].

1.3 Magnetronové naprašování

Magnetrony jsou specifické tím, že vytvářejí magnetické pole, které udržuje sekundární elektrony dále u terče. Uspořádání magnetů pro magnetron je následující: jeden pól je umístěn na ose terče a druhý je tvořen prstencem magnetů na vnějším okraji terče. Zachycení elektronů v tomto směru (od terče k substrátu) podstatně zvyšuje pravděpodobnost výskytu srážky elektronů s atomy terče a pracovního plynu. Nejvíce používaný pro svou vysokou efektivitu se používá nevyvážený magnetron s vnějším prstencem jako dominantním pólem, viz *Obr.1*. Oblast plazmatu je zde rozšířena až k substrátu, a proto má i větší proudovou hustotu iontů na substrát než vyvážený magnetron [27].



Obr.1 - Schématické znázornění nevyváženého magnetronu. Adaptováno z [26].

Kromě konvenčního naprašování je zde i HiPIMS jako jedna z vylepšených metod magnetronového naprašování. Vysokovýkonová pulzní depozice vrstev (HPPMS, z angl. High-Power Pulsed Magnetron Sputtering), také známá jako HiPIMS (z angl. High-Power Impulse Magnetron Sputtering) je technologie přípravy tenkých vrstev ve vakuu pomocí fyzikální depozice (PVD) s použitím nevyváženého magnetronu jako zdroje plazmatu. Charakteristikou HiPIMS metody je ovšem aplikace vysokého napětí v krátkých pulzech (od mikrosekund do stovek mikrosekund) s relativně nízkou opakovací frekvencí (desítky až

stovky Herz) a nízkou střídou (~1 %) a k tomu se drží stejný průměrný výkon (v daném pulzu) jako u konvenčního stejnosměrného magnetronového naprašování (dcMS). Tento proces nám zajistí generování velké hustoty elektronů, a tím pádem i zvýšenou ionizaci rozprašovaného materiálu terče [25].

Zde bych opět zdůraznila, že tato práce je však relevantní nejen pro HiPIMS, ale pro celou škálu metod využívajících reaktivního naprašování kovových oxidů.

1.4 O specifikách reaktivního naprašování a otravování kovového terče kyslíkem

Reaktivní naprašování z jednovrstvého terče závisí na: (1) reakci deponovaného materiálu s reaktivním plynem jako je kyslík nebo dusík na povrchu substrátu; (2) reakci adsorbovaného materiálu na povrchu terče; nebo (3) reakci s materiálem, který je deponován jako doplňkový materiál (např. uhlík) a formuje na substrátu sloučeninu. Reaktivní plyn se může vyskytovat v plynné formě (jako O_2 , N_2) nebo může být aktivován do více reaktivní a snáze adsorbovatelné formy (např. N , O , N^+ , O^+ , ...). Typicky mají reaktivní plyny nízkou atomovou hmotnost ($N = 14 u$, $O = 16 u$) a proto jsou samostatně nevhodné pro rozprašování těžších prvků. Z toho důvodu se míchají s inertními plyny (jako např. Ar) s vyšší atomovou hmotností ($Ar = 40 u$). S pomocí argonu se také dosáhne nejen vyražení iontů rozprašovaného materiálu terče, ale i aktivování reaktivního plynu Penningovou ionizací / excitací [28].

Během reaktivního naprašování se připouští reaktivní plyn (např. O_2) do komory s pracovním plynem (např. Ar) a pomocí chemické reakce dochází ke vzniku sloučenin materiálu rozprašovaného terče s reaktivním plynem za vzniku tenké vrstvy požadovaného chemického složení. Typické pro reaktivní naprašování je nižší depoziční rychlost z plně otráveného terče oproti depoziční rychlosti čistého kovu nebo slitiny. Poměr těchto rychlostí je pro nitridy relativně nízký (3-4), zatímco pro oxidy vysoký (10-15) [29]. Pokles depoziční rychlosti je způsoben reakcí reaktivního plynu s rozprašovaným povrchem terče a následnou přeměnou na sloučeninu (např. přeměna Ti na TiO_2 při použití kyslíku jako reaktivního plynu).

V dnešní době je již problém s nižšími depozičními rychlostmi překonán, a to zejména vhodným nastavením aparatury tak, aby se výboj v plazmatu držel v přechodovém režimu. Vhodným nastavením zde rozumíme především řízení množství reaktivního plynu uvnitř komory během naprašování tak, aby nevznikal plně otrávený terč [30-31].

Chemické reakce, během nichž vznikají sloučeniny reaktivního plynu a materiálu terče, se dějí na površích komory: na stěnách komory, držácích a příslušenství, ale hlavně také na terči a na substrátu. Reakce na substrátu zapříčiní růst požadované vrstvy, zatímco reakce na terči zapříčiní otravování terče.

Otravování terče je typickým problémem během reaktivního naprašování, způsobuje významné snížení depoziční rychlosti a efektivity [28]. Otravování terče je způsobeno dvěma mechanismy: (1) implantací iontů reaktivního plynu do materiálu terče a (2) adsorpcí stechiometrického oxidu nebo suboxidu na povrchu terče. Zatímco implantace je způsobena rychlými ionty kyslíku, adsorpce je typická pro pomalé kyslíkové ionty, které potřebují čas k reakci s rozprašovaným materiálem na povrchu terče. Taková vrstva na povrchu terče překáží dalšímu rozprašování atomů kovu anebo jej výrazně zpomaluje. Problémy způsobené otravováním terče během naprašování lze zmírnit použitím specifických konfigurací (jako např. duální katoda nebo pulzní naprašování) a řízením parciálního tlaku reaktivního plynu v komoře (příliš nízký tlak způsobí naprašování vrstvy bez přítomnosti reaktivního plynu a příliš vysoká hodnota otravuje terč) [28].

2 Současný stav problematiky

2.1. Kvantové výpočty a DFT

Modelování pevných látek je dnes již nedílnou součástí výzkumu pevných látek. Z hlediska modelování pevných látek a jejich interakcí nabízí dnešní věda hned několik možností: modelování kvantově chemické, modelování pomocí metody DFT, modelování těsné vazby a dále metody empirických potenciálů. Každá z těchto možností je vhodnější pro některé typy úloh. Metoda DFT je hojně využívána k popisu nejen kovů, ale i jejich oxidů (viz. kapitola 2.2 *Simulace oxidace feromagnetických kovů*) a ve výzkumu vlastností nových materiálů se využívá k předurčení vlastností naprášených tenkých vrstev, nebo k popisu vlastností chování již vytvořených tenkovrstvých materiálů.

Metoda DFT (z angl. Density Functional Theory = teorie funkcionálu hustoty) se využívá k výpočtům elektronové struktury. Vychází ze stacionární Schrödingerovy rovnice:

$$\hat{H}(r)\Psi(r) = E(r)\Psi(r), \quad \text{kde}$$

$\hat{H}(r)$ je Hamiltonián nezávislý na čase vyjadřující ustálený stav a

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) \cdot C e^{\frac{-iEt}{\hbar}},$$

$\Psi(r)$ odpovídá stojaté vlně nebo také orbitalu s energií E a kvadrát funkce $\Psi(r, t)$ odpovídá hustotě oblaku elektronového náboje:

$$|\Psi(r, t)|^2 = \Psi(r, t)\Psi^*(r, t).$$

Jak již název napovídá, teorie funkcionálu hustoty je metoda minimalizující energii $E(\rho_e)$, která je funkcí elektronové hustoty ρ_e nebo hustot $\rho_{e\uparrow}$ a $\rho_{e\downarrow}$ u nespárovaných spinů. Jedná se o úlohu 3-dimenzionální (funkce pouze polohy) a nikoliv 3N-dimenzionální, jako úloha řešená obdobnými metodami a minimalizující energii $E(\Psi_e)$. Důvodem, proč můžeme přejít

od minimalizace energie $E(\Psi_e)$ k minimalizaci energie $E(\rho_e)$, a tedy od systému 3N-dimenzí k systému pouze 3-dimenzí, jsou Hohenberg-Kohnovy teoremy:

1. *teorém*: elektronová hustota ρ_e jednoznačně určuje všechny ostatní charakteristiky systému

2. *teorém*: platí variační princip (to znamená, že elektronová struktura vedoucí na nejnižší energii je zároveň elektronová struktura základního stavu)

Výsledný tvar rovnic používaných v DFT metodě jsou Kohn-Shamovy rovnice:

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r), \quad \text{kde}$$

$$\hat{H}^{\text{KS}} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) + \int \frac{\rho_e(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(r)) \right].$$

První člen Hamiltoniánu $-1/2\nabla^2$ reprezentuje kinetickou energii, druhý člen $V(r)$ je Coulombická energie interakce s jádry atomů, třetí člen $\int \frac{\rho_e(r')}{|r-r'|} dr'$ je Coulombická interakce s ostatními elektrony a čtvrtý člen $\mu_{\text{xc}}(\rho_e(r))$ je výměnný a korelační funkcionál (někdy též potencionál).

Atomové jednotky veličin

V kvantových výpočtech se hojně používají atomové jednotky veličin. V angličtině se tento systém nazývá *Hartree atomic units*. Jedná se o přirozené jednotky, které jsou postaveny pouze na univerzálních fyzikálních konstantách (jako např. elementární náboj e). Zavedením těchto jednotek předcházíme opakování konstant a některých velkých exponentů a tím dosáhneme většího zpřehlednění v zápisu rovnic. Pro počítačové simulace je výhodnější použití atomových jednotek veličin oproti jednotkám SI, a proto většina simulačních softwarů podporují zadávání vstupních veličin v atomových jednotkách, a generují výstupy opět v atomových jednotkách.

Základní atomové jednotky se položí rovné jedné. Takovými jednotkami jsou:

- Hmotnost elektronu m_e
- Elementární náboj e
- Redukovaná Planckova konstanta \hbar
- Reciproká Coulombova konstanta $4\pi\epsilon_0$

Kombinací těchto veličin pak například dostaneme základní jednotku energie 1 Hartree $\approx 27,211$ eV nebo základní jednotku délky: 1 Bohr = 0,529177 Å. V ab-initio výpočtech se někdy používá přepočtení energie ze základní (1 Ha) na odvozenou (1 Rydberg = 1 Ry).

$$1 \text{ Ry} = \frac{1}{2} \text{ Ha} \approx 13,605698 \text{ eV.}$$

Definice potřebných veličin

Pro popis výsledků je zapotřebí definovat veličiny potřebné pro simulace a teoretický popis kovů a oxidace kovů. Adsorpční energie na jeden atom kyslíku (E_{ads}) je energie potřebná k vytvoření vazby kov-kyslík na povrchu kovového materiálu, někdy se bavíme o minimální adsorpční energii ($E_{\text{ads_min}}$). Minimální adsorpční energie je brána jako minimum přes neekvivalentní prostorové konfigurace vedoucí na různé adsorpční energie stejného počtu kyslíkových atomů. Např. pro dopad dvou atomů kyslíku na 16-ti místnou mřížku máme pro bcc (110) povrch až 7 možností (viz. *Tab.3 v kapitole 4.6 Preferované polohy atomů O a kvantifikace homogenity jejich rozmístění*) a každá z nich je více či méně pravděpodobná – jejich adsorpční energie nejsou stejné a proto se můžeme bavit o konfiguraci s minimální adsorpční energií $E_{\text{ads_min}}$. Další veličinou charakterizující oxidaci je povrchové pokrytí kyslíkem Θ_{O} . Tato veličina je bezrozměrná a udává nám kolik pozic je obsazeno kyslíkem ze všech možných pozic (v mé práci typicky 2/16 až 14/16, což odpovídá 12,5 % ÷ 87,5 %). Další veličinou je energie popisující, jak optimální je daná konfigurace kyslíkových atomů (E_{conf}) z hlediska vzdálenosti E_{ads} od optimální konfigurace $E_{\text{ads_min}}$:

$$E_{\text{conf}} = E_{\text{ads}} - E_{\text{ads_min}}.$$

Celková kvadratická vzdálenost (D/a^2) je celková vzdálenost kyslíkových atomů na povrchu kovu pro danou konfiguraci. V případě fcc a bcc kovů je a jejich mřížková konstanta, v případě hcp kovů jde o mřížkovou konstantu fcc mřížky se stejnou meziatomovou vzdáleností.

2.2 Simulace oxidace feromagnetických kovů

V této kapitole jsou obsaženy studie věnující se právě oxidacím feromagnetických kovů a jejich teoretickému popisu pomocí DFT metody. Důležité pro simulace pomocí ab-initio výpočtů je zachování fyzikálních vlastností, jako jsou například mřížková konstanta nebo adsorpční energie, blízké experimentálním, aby takové výpočty předpovídaly realistické chování simulovaných materiálů. Proto se autoři studií soustředí na porovnání svých výsledků s obdobnými studiemi a také s experimenty. Takto získané výsledky lze pak dále použít k predikcím chování materiálů (jako např. preferování tvorby suboxidu nebo stechiometrického oxidu na povrchu kovu [32]) anebo je lze použít do dalších simulací (např. molekulární dynamika: Monte Carlo simulace částic během naprašování [32]).

Kyslík je ve své podstatě vysoce reaktivní a jeho oxidace během naprašování je simulována jako adsorpce jednotlivých kyslíkových iontů na povrch kovu [33-35]. Mnozí autoři se věnují simulacím oxidací feromagnetických kovů, avšak každý z nich studuje jiné vlastnosti v závislosti na adsorpci kyslíkových atomů.

Železo

V první takové studii [36] se autor soustředí na porovnání chemisorpce atomů kyslíku a chloru na povrchu železa Fe (001). Porovnávat vlastnosti adsorbovaného kyslíku s chlorem z důvodu podobnosti experimentálních dat, které se chystá podpořit pomocí simulace a dále také teoreticky vysvětlit. Pro dvě různá pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 25\%$ a $\Theta_{\text{O}} = 100\%$ na povrchu 3×3 bcc Fe (001) zkoumá pomocí DFT geometrické posunutí horní vrstvy železa před a po

chemisorpci O/Cl. Dále pak změnu magnetických vlastností povrchu a v neposlední řadě vysvětluje chování chloru a kyslíku a porovnává experimentální hodnoty získané z několika měření s modelem. V závěru potvrzuje, že chování chloru je v mnoha aspektech podobné chování kyslíkového atomu po oxidaci povrchu železa, a to především pro deformaci mřížky železa po adsorpci atomů O/Cl. Magnetické vlastnosti takového povrchu jsou pro adsorpci atomu kyslíku dramatičtěji změněny oproti adsorpci atomu chloru, což opět potvrzují dříve měřené experimentální studie. Tato studie se věnovala především vysvětlení jiných vlastností atomů adsorbovaného chloru v porovnání se zoxidovaným povrchem železa. Nerozlišuje více než dvě pokrytí pro jednu konfiguraci (D/a^2). Naopak se věnuje detailně porovnání s konkrétními experimenty a jejich výsledky potvrzuje.

V podstatě jediná, nejen pro výzkum povrchu železa ale i kobaltu a niklu, kdo zkoumají více než jen jednu konfiguraci (D/a^2), jsou autoři článku [37]. I zde však používají pouze několik ze všech možných konfigurací: kolem 10 (v mé práci až 40) pro každou z více než 20 hodnot θ_O . Studují tzv. klastry, tedy předem definovaných struktury kyslíkových atomů na povrchu bcc Fe 10×11 (na rozdíl od následující citované práce [33] jde tedy o soustředění se na relativně heterogenní konfigurace). Tyto klastry jsou buď 2-, 3- nebo 4-kyslíkové. Celkový počet studovaných struktur byl 264, 271 a 256 struktur, popořadě s elektrickým polem $-0,5$; 0 ; a $+0,5$ V/Å. Hlavním cílem jejich práce pak bylo předpovědět vliv vnějšího elektrického pole na vzájemné interakce mezi atomy adsorbovaných kyslíků na povrchu železa Fe (110). Zjistili, že záporné elektrické pole zeslabuje jak přitažlivé, tak odpuzivé síly mezi atomy kyslíku, a naopak kladné elektrické pole zesiluje obě tyto interakce.

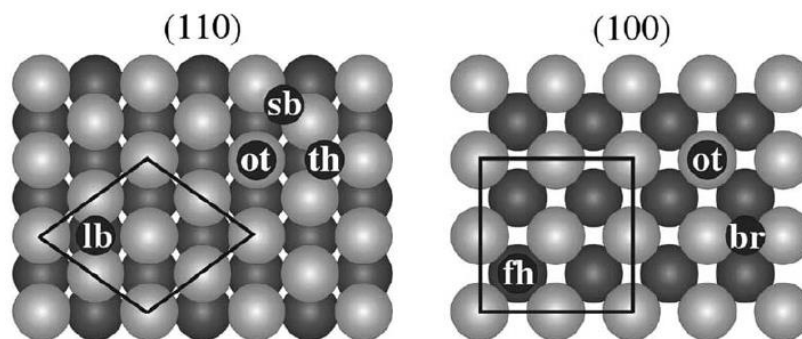
Někteří jako např. [33] zkoumají nejen elektrické, ale i magnetické vlastnosti pomocí ab-initio výpočtů. V tomto článku se autoři zaměřují na povrchovou adsorpci kyslíku pro 3 pokrytí $\theta_O = 25\%$, 50% a 100% povrchu i na jeho podpovrchovou implantaci (25% a 100%). Pro dvě různé orientace rovin bcc povrchu Fe: (110) a (100) zjišťují adsorpční energie kyslíku, preferované polohy na povrchu a mimo jiné i změnu magnetických vlastností povrchu v důsledku adsorpce a implantace kyslíkových atomů. Zde bych uvedla tabulku

s adsorpčními energiemi pro adsorpci kyslíku na povrchu (110) Fe (viz. *Tab.1*) pro porovnání s mými výsledky.

Dalším cílem bylo zjistit preferované polohy kyslíkových atomů na površích Fe (110) a Fe (100). Zde zjistili, že pro rovinu (110) povrchu bcc železa je nejpreferovanější polohou tzv. twofold long bridge a pro rovinu (100) je nejpreferovanější poloha fourfold-hollow (viz. *Obr.2*).

Surface	Coverage (ML)	Structure	E_{ad} (eV)
(110)	0.25	p(2 × 2)	-3.28
	0.5	c(2 × 2)	-2.77
	0.5	p(2 × 1)	-2.54
	1.0	p(1 × 1)	-1.49
(100)	0.25	p(2 × 2)	-3.41
	0.5	p(2 × 1)	-3.26
	0.5	c(2 × 2)	-3.22
	1.0	p(1 × 1)	-3.09

Tab.1 - Spočtené hodnoty adsorpční energie E_{ads} v závislosti na povrchovém pokrytí kyslíkem (Coverage ML). Hodnota 0,5 znamená 50 % pokrytí povrchu. Převzato z [33].



Obr.2 - Pohled shora na studované pozice: vlevo bcc (110) rovina a vpravo rovina (100) se zvýrazněnými 2×2 studovanými výřezy. Zkratky struktur jsou three- (th) a fourfold-hollow (fh), bridge (br), short (sb) a long bridge (lb), a on-top (ot). Převzato z [33].

Dále zjistili, že povrchová adsorpce kyslíkového atomu zapříčiní oddálení povrchových atomů železa od podpovrchové vrstvy. Pozorují zvýšení magnetického momentu za přítomnosti zoxidované vrstvy v porovnání s nezoxidovanou. Podpovrchová vazba kyslíku v mřížce železa je slabší v porovnání s povrchovou a implantace kyslíku zapříčiní výrazné oddálení okolních atomů železa.

Malé rozměry simulačních buněk (1 až 2 atomy kyslíku, viz. *Tab.1*) vedly pro dané Θ_{O} vždy na jedinou konfiguraci vedoucí na nejpravidelnější rozložení kyslíku na povrchu, na rozdíl od mé práce nebyl tedy zkoumán vliv jeho rozložení (já níže počítám, pro každou z 13 mnou uvažovaných hodnot Θ_{O} , energie všech možných konfigurací).

Kobalt

Kobalt byl z hlediska adsorpce kyslíku na povrchu kovu zkoumán pomocí DFT metody studii [38, 35]. První z nich [38] se věnuje adsorpci a podpovrchovou implantaci atomů kyslíku na povrchu hcp kobaltu (0001), která je nejtěsněji uspořádána. V tomto článku se autoři zaměřují na povrchovou adsorpci kyslíku pro 5 pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 11\%$, 25% , 50% , 75% a 100% v první vrstvě (adsorpce na kov) a 5 pokrytí ve druhé vrstvě (adsorpce na první vrstvu O) až do pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 100\%$ (celkem tedy 200%) povrchu. Autoři zkoumají preferované adsorpční polohy a dále pak preferenci k podpovrchové implantaci pro různá pokrytí Θ_{O} , avšak pro jednu hodnotu (D/a^2). Zjistili, že kyslík preferuje do pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 100\%$ povrchu polohy „hcp-hollow“ (tedy polohy „fcc“). Podpovrchová implantace kyslíku započne až po zformování jedolité první vrstvy oxidu na povrchu Co (0001). Při pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 25\%$ má adsorpční energie své lokální minimum a dochází k periodickému pokrytí povrchu strukturou 2×2 (1 atom kyslíku na 3 neobsazené pozice, periodicky se opakující), která je pozorována i experimentálně [39].

Druhá studie stejných autorů [35] se věnuje adsorpci atomů kyslíku na povrchu fcc kobaltu (111) a podpovrchové implantaci atomů kyslíku a na předchozí práci navazuje. Článek se věnuje jinému povrchu kobaltu (Co (111)), ale používá stejnou metodologii a porovnává výsledky s předchozí prací. Chování obou povrchů je kvalitativně stejné, a to

především v těchto zkoumaných aspektech: preferované polohy kyslíkových atomů při dopadu na povrch kobaltu, preference pokrytí celého povrchu homogenním oxidem předtím, než začne být energeticky výhodná i podpovrchová implantace a také minimum E_{ads} pro pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 25\%$. Z kvalitativního hlediska se tedy oba těsně uspořádané povrchy kobaltu chovají stejně.

Nikl

Co se týče niklu, nebyl ještě zkoumán dostatečně podrobně z hlediska oxidace pomocí ab-initio výpočtů. Jedinou takovou studii jsem dohledala z roku 2018 a zkoumá dopad jednoho kyslíkového atomu na různě orientovaný povrch niklu 2×2 a jeho adsorpci [40]. Jedná se o rozsáhlou studii zkoumající adsorpci široké škály prvků (H, C, N, O a S), molekul (CO, HCN, NH₃, N₂, a NO), a částí molekul (CH, CH₂, CH₃, CN, NH, NH₂, HCO, COH, HNO, NOH, a OH). Pro každý ze simulovaných atomů a molekul autoři počítají vazebné energie pro různé polohy dopadu na povrch niklu a určují optimální polohu dopadu. Dále používají takto zjištěnou polohu k výpočtům vibračních frekvencí a deformačních energií. Autoři potvrzují, že preferovaná poloha dopadu kyslíkového atomu na povrch fcc niklu (111) je fcc poloha, která byla zjištěna jak experimentálně [41-42], tak pomocí této studie. Na rozdíl od autorů se soustředím pouze na chování adsorbovaných kyslíkových atomů a nezkoumám celou škálu atomů, molekul a radikálů. Na druhou stranu moje práce zahrnuje podrobnější analýzu právě pro oxidaci kyslíkového atomu, adsorpční energie, magnetické vlastnosti a preferenci k tvorbě suboxidu nebo stechiometrického oxidu během depozice.

Zkoumání oxidace kobaltu a niklu pomocí DFT metod není tak široce rozšířené jako např. pro oxidaci železa a je zde prostor pro zkoumání dalších vlastností jako např. magnetického chování po chemisorpci kyslíkových atomů, detailní analýza pro širší škálu poloh dopadu kyslíkových atomů (nejen ty nejhomogennější jako ve výše zmíněných člancích) a také preferenci tvorby směsi stechiometrického oxidu a kovu nebo suboxidu. Dále je tu prostor pro studium těchto kovů nad Curieho teplotou, jenž nebylo detailně studováno.

Tyto oblasti budu zkoumat podrobněji ve své práci pro všechny zmíněné feromagnetické kovy.

2.3 Předchozí výsledky získané na KFY FAV ZČU

Nyní bych zde podrobně popsala, na jakou studii tato práce navazuje, a v jakém smyslu ji rozšiřuje. Poslední studie na téma modelování reaktivního naprašování přechodových kovů byla publikována v roce 2020 [32] a navazuje na studii z roku 2017 [43]. Obě byly vytvořeny u nás na Západočeské univerzitě na katedře fyziky autory J. Houškou a T. Kozákem.

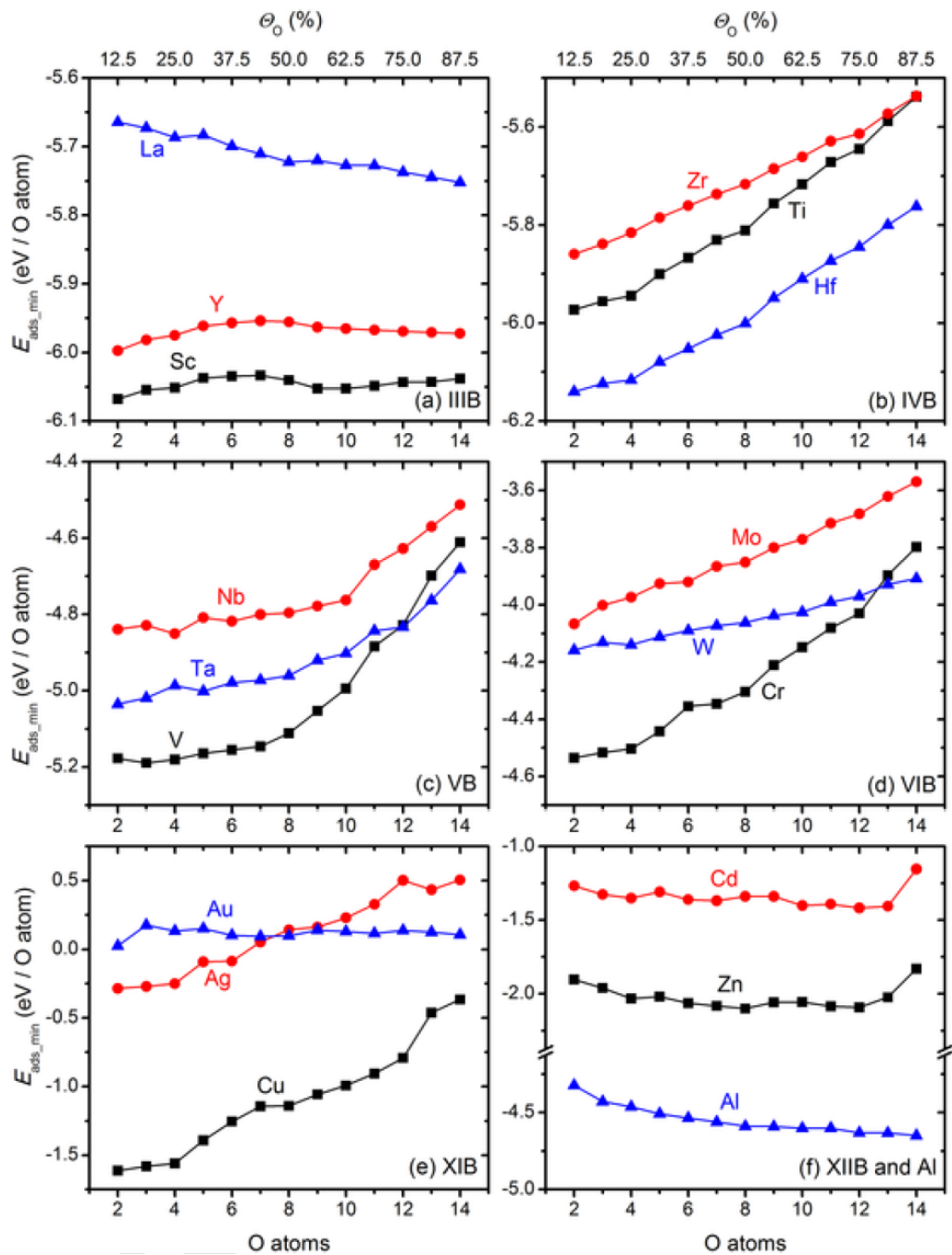
Tato práce [32] studuje široké spektrum kovových povrchů pomocí ab-initio výpočtů. Zkoumá velký rozsah kovů (Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al) a jejich povrchové pokrytí kyslíkem (Θ_O). Nejdříve se spočtou adsorpční energie na jeden atom kyslíku (E_{ads_min}) a dále se charakterizuje preferované rozložení kyslíkových atomů na částečně zoxidovaném povrchu (započteno až 329 možností rozložení kyslíkových atomů na povrchu kovu). Na závěr práce demonstruje využití takto získaných výsledků na statických a dynamických Monte Carlo simulacích naprašování a jejich výsledky. Výsledkům Monte Carlo simulací se věnovat nebudu, protože moje práce navazuje pouze na ab-initio výpočty a jejich závěry.

Metodologie této práce je téměř shodná s metodologií mé práce, a proto ji včetně některých odlišností detailně popisuji v kapitolách 4.5 *Počítačové simulace pomocí PWscf* a 4.6 *Preferované polohy atomů O a kvantifikace homogenity jejich rozmístění*.

Závislost adsorpční energie na povrchovém pokrytí kyslíkem

Spočtené závislosti adsorpčních energií kyslíku na pokrytí Θ_{O} je ukázáno závislosti $E_{\text{ads_min}}$ na počet atomů kyslíku (viz. *Obr.3*). Nejdříve je nutné identifikovat, které konfigurace oxidů mají pouze lokální (metastabilní) energetická minima. To zahrnuje nejen konfigurace s kladnou hodnotou $E_{\text{ads_min}}$ na atom, ale i všechny konfigurace s pokrytím Θ_{O} vyšším než tím, které odpovídá minimu $E_{\text{ads_min}}$ na buňku, zjištěno pro: Au pro $\Theta_{\text{O}} > 0 \%$, Ag pro $\Theta_{\text{O}} > 25 \%$, Cu pro $\Theta_{\text{O}} > 65 \%$ a Zn a Cd $\Theta_{\text{O}} > 80 \%$.

Dále *Obr.3* ukazuje, že závislost $E_{\text{ads_min}}$ na atom na Θ_{O} je kvalitativně odlišná pro různé prvky. Závislost je jednoznačně rostoucí pro prvky: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu a Ag. Závislost je jednoznačně klesající pro prvky: La a Al. Změny $E_{\text{ads_min}}$ pro Cd a Zn jsou relativně malé a jejich trend je slabě klesající zhruba k hodnotě pokrytí $\Theta_{\text{O}} \approx 80 \%$. Změny $E_{\text{ads_min}}$ pro Sc a Y jsou také velmi malé a vedou na nemonotónní trend s maximem $E_{\text{ads_min}}$ na atom pro hodnotu pokrytí $\Theta_{\text{O}} \approx 40 \%$.

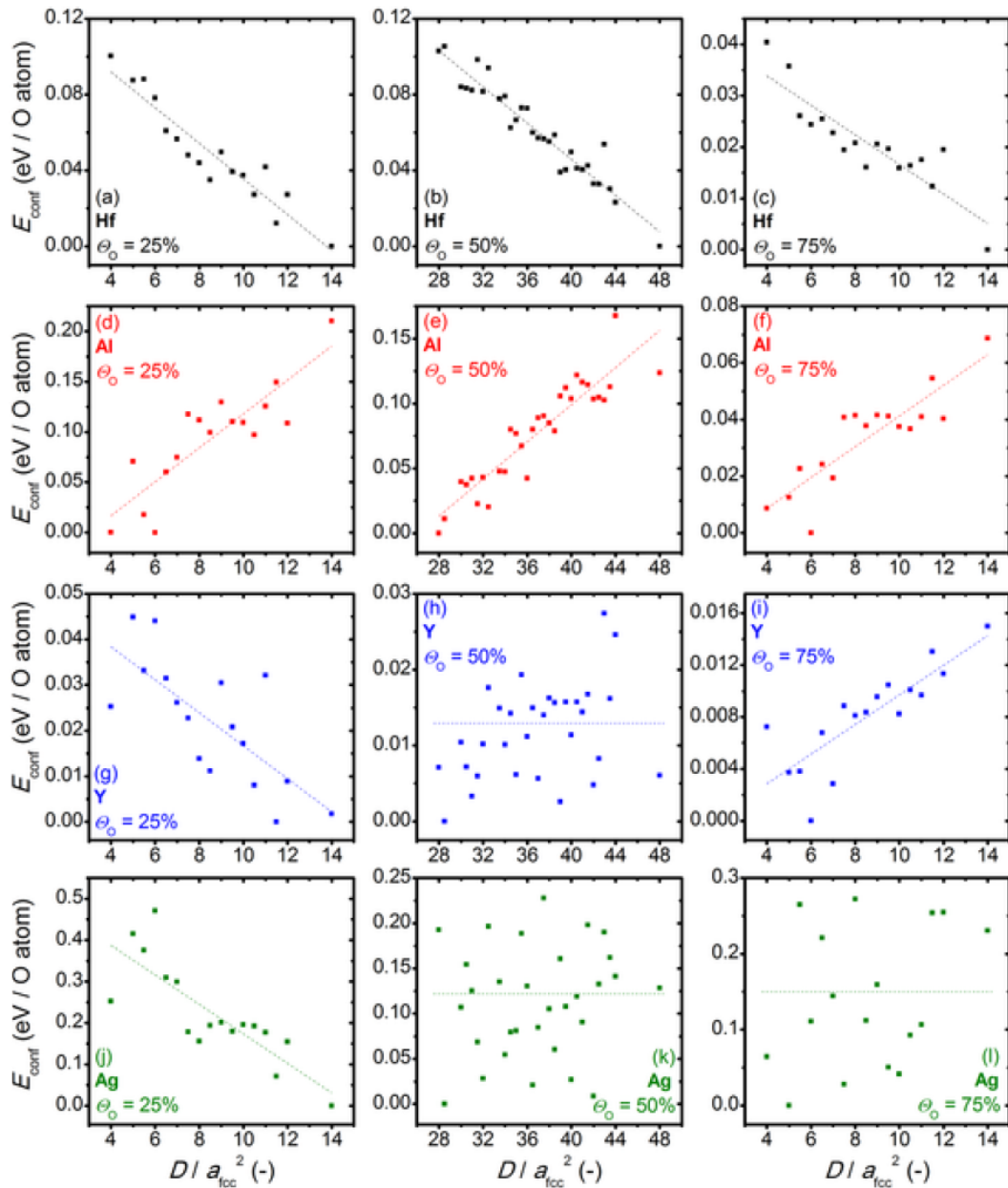


Obr.3 - Závislost adsorpční energie ($E_{\text{ads_min}}$) na povrchovém pokrytí (θ_{O}). Data jsou zobrazena pro všech 18 kovů. Energie odpovídají nejnižší energetické konfiguraci ($E_{\text{conf}} = 0$). (Převzato z [32])

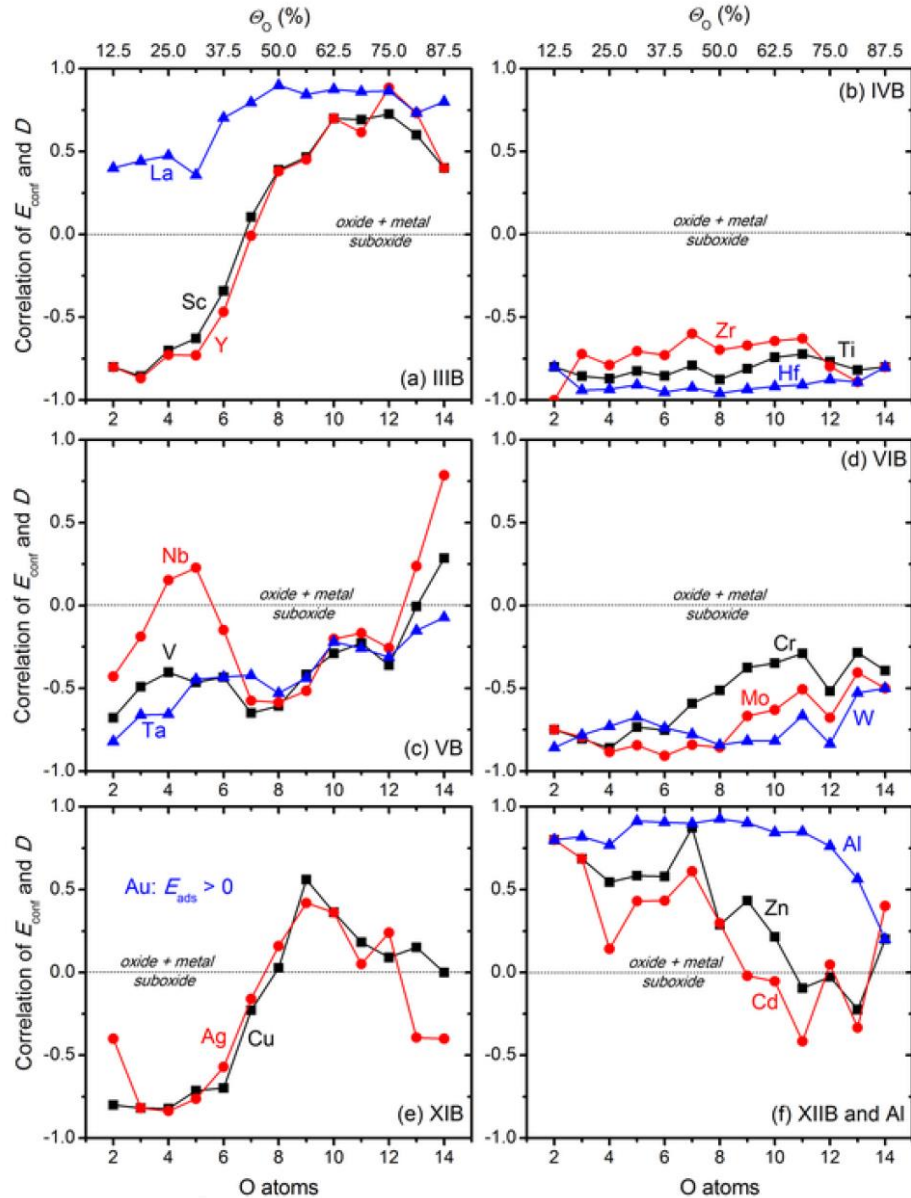
Závislost adsorpční energie na konfiguraci kyslíkových atomů

Obr.4 a *Obr.5* charakterizují konfiguraci vedoucí na nejnižší energii (tedy na $E_{\text{conf}} = E_{\text{ads}} - E_{\text{ads_min}} = 0$). *Obr.4* ukazuje z hlediska závislosti $E_{\text{conf}}(D)$ čtyři kvalitativně odlišné případy. První případ: $E_{\text{conf}}(D)$ může klesat za jakýkoliv pokrytí O (např. Hf v *Obr.4(a-c)*). Druhý případ: $E_{\text{conf}}(D)$ může růst za jakýkoliv pokrytí Θ_{O} (např. Al v *Obr.4(d-f)*). Třetí případ: trend $E_{\text{conf}}(D)$ se může měnit s pokrytím Θ_{O} nemonotónně (např. Y v *Obr.4(g-i)*) od klesání pro nízké hodnoty pokrytí do $\Theta_{\text{O}} = 25\%$, přes malou korelaci do $\Theta_{\text{O}} = 50\%$ až k růstu pro $\Theta_{\text{O}} = 75\%$. Čtvrtý případ: korelace může být malá pro metastabilní Θ_{O} (např. Ag v *Obr.4(j-l)*): klesající k $\Theta_{\text{O}} = 25\%$ a slabá korelace mezi $\Theta_{\text{O}} = 50 \div 75\%$. Pokud použijeme pojmů stechiometrický oxide a suboxide (zavedeny pro objemové materiály) k charakterizaci povrchových konfigurací kyslíkových atomů a extrapolujeme tyto trendy, vychází pro částečně ionizované povrchy následující implikace. Klesající $E_{\text{conf}}(D)$ znamená preferenci homogenního suboxidu před směsí stechiometrického oxidu a kovu (např. Hf). Rostoucí $E_{\text{conf}}(D)$ znamená preferenci směsi stechiometrického oxidu a kovu nad homogenním suboxidem (např. Al).

Podrobné trendy $E_{\text{conf}}(D)$ čtyř vybraných kovů a tří vybraných pokrytí Θ_{O} (viz. *Obr.4*) jsou doplněny o trendy všech 18 kovů a všech pokrytí Θ_{O} (viz. *Obr.5*). Zdůrazněno budiž, že trendy $E_{\text{conf}}(D)$ se nezkoumají z pohledu linearity, ale z pohledu monotónnosti. U *Obr.5* se tedy jedná o Spearmanův korelační koeficient (nikoliv Pearsonův). Nižší hodnota tohoto koeficientu odpovídá vyšší preferenci částečně zoxidovaného povrchu k homogenitě (suboxid) a naopak. Jako v předchozím případě se zde dají rozlišit čtyři kvalitativně odlišné situace. První: korelace je záporná (= homogenní suboxide) na všech pokrytích Θ_{O} (Ti, Zr, Hf, Cr, Mo a W) anebo alespoň na většině hodnotách pokrytí Θ_{O} (V, Nb, Ta). Druhá situace: korelace je kladná (stechiometrický oxide + kov) na všech pokrytích Θ_{O} (La a Al). Třetí situace: korelace monotónně roste od velmi záporné po velmi kladnou (Sc a Y). Čtvrtá situace: prvky mající maximální stabilitu Θ_{O} pod 100 % je jednoznačně zápornou (Cu a Ag) nebo jednoznačně kladnou (Zn a Cd) na nízkém (stabilním) Θ_{O} a jsou zatíženy větším šumem blíže nule a na vysokých (metastabilních) pokrytích Θ_{O} . Vynecháno je zlato, které má pozitivní hodnotu E_{conf} na všech pokrytích Θ_{O} .



Obr.4 - Závislost energie (E_{conf}) na celkové kvadratické vzdálenosti (D) 4 kyslíkových atomů (povrchové pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 25\%$; sloupec vlevo), 8 kyslíkových atomů (povrchové pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 50\%$; sloupec uprostřed) a 4 kyslíkových děr (povrchové pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 75\%$; sloupec vpravo). Data představují příklady 4 různých kovů s kvalitativně odlišným chováním. E_{conf} je zobrazena v závislosti na preferované konfiguraci a v přepočtu na jeden kyslíkový atom. Tečkovaná čára (nehorizontální) reprezentuje fit lineární regrese. Horizontální tečkovaná čára (panely h, k, l) reprezentuje slabou korelaci. (Převzato z [32])



Obr.5 - Spearmanův koeficient korelace (míra monotónnosti) mezi energií (E_{conf}) a celkovou kvadratickou vzdáleností (D) kyslíkových atomů ($\Theta_{\text{O}} \leq 50\%$) nebo děr ($\Theta_{\text{O}} > 50\%$) v širokém rozsahu pokrytí povrchu kyslíkem Θ_{O} . Data jsou zobrazena pro všech 18 kovů s výjimkou zlata (kde $E_{\text{ads_min}} > 0$ pro jakékoliv pokrytí Θ_{O}). Kladná korelace (také na Obr.4(d-f)) indikuje zóny pokryté stechiometrickým oxidem a zóny pokryté pouze kovem. Záporná korelace (také na Obr.4(a-c)) indikuje pokrytí homogenním suboxidem. Některé slabé korelace (Cu, Ag, Zn, Cd pro vysoké pokrytí Θ_{O} ; také na Obr.4(k-l)) charakterizují metastabilní Θ_{O} a jsou zde uvedeny pro úplnost. (Převzato z [32])

Shrnutí ab-initio výsledků

Tab.2 ukazuje, že v případě stabilního Θ_O rozsahu závislost $E_{\text{conf}}(\Theta_O)$ (makroskopické chování ukázáno v *Obr.3*) koreluje s preferovanou konfigurací což je indikováno závislostí $E_{\text{conf}}(D)$ (chování na atomové úrovni ukázáno v *Obr.5*). Zejména nárůst $E_{\text{conf}}(\Theta_O)$ koreluje s preferováním homogenního suboxidu, zatímco pokles $E_{\text{conf}}(\Theta_O)$ koreluje s preferováním směsi stechiometrického oxidu a kovu. Jinými slovy, preference (na atomární úrovni) tvořit směs stechiometrického oxidu a kovu spíše než homogenního suboxidu, je vyjádřitelná i tím, že preference (na makroskopické úrovni) k dokončení formování vrstvy stechiometrického oxidu je tím vyšší, čím více je tato vrstva již zformována. Částečnou výjimkou se zde jeví skupina VB s prvky V, Ta a Nb, které při vysokých hodnotách Θ_O preferují suboxid méně přesvědčivě než prvky skupin IVB a VIB. Kovy vykazující maximum $E_{\text{ads_min}}$ blízko středových hodnot rozsahu Θ_O (Sc a Y viz *Obr.3(a)*) představují zajímavý případ, který je v naprosté shodě s výše zmíněnou korelací: tedy preferují formování homogenního suboxidu za nízkých pokrytí Θ_O (viz *Obr.4(g)*) a směs stechiometrického oxidu s kovem za vyšších pokrytí Θ_O (viz *Obr.4(i)*).

Preferred configuration		$E_{ads_min}(\Theta_O)$ in stable range	Elements
Low θ	High θ		
Suboxide		Increasing	Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W
Suboxide	Weak correlation	Increasing	V, Nb, Ta
Suboxide	Metastable	Increasing	Cu, Ag
Suboxide	Oxide + metal	Slightly concave	Sc, Y
Oxide + metal		Decreasing	La, Al
Oxide + metal	Metastable	Slightly decreasing	Zn, Cd
Metastable		No stable range	Au

Tab.2 - Shrnutí chování všech 18 kovových povrchů. První a druhý sloupec ukazuje, jestli částečně zoxidovaný povrch bude spíše pokryt homogenním suboxidem anebo směsí zón stechiometrického oxidu a zón kovu. Význam nízkého a vysokého pokrytí (low / high Θ_O) je kvantifikován na Obr.5 pro jednotlivé kovy. Třetí sloupec ukazuje trend závislosti $E_{ads_min}(\Theta_O)$ v rozsahu hodnot Θ_O vedoucí na stabilní konfigurace. Konkávní závislosti (Sc, Y) představují maximum E_{ads_min} (Obr.3(a)) pro pokrytí Θ_O , kde se korelace E_{ads_min} a D (Obr.5(a)) mění ze záporné (suboxid) na kladnou (oxid + kov). (Převzato z [32]).

Moje práce rozšiřuje tuto studii o tři prvky (Fe, Co a Ni) a popisuje chování feromagnetických kovů. Dále zkoumám magnetické vlastnosti kovů a pokusím se nasimulované vlastnosti kvantitativně popsat a kvalitativně objasnit. Ve výsledkové části také shrnuji a porovnávám chování feromagnetických kovů oproti ostatním zkoumaným kovům ve 4.řádce periodické tabulky a to proto, že mají přibližně srovnatelnou velikost atomů.

3 Cíle diplomové práce

1. Seznámit se s literaturou týkající se teoretického popisu oxidace
2. Seznámit se s literaturou týkající se reaktivního rozprašování Fe, Co, Ni
3. Naučit se používat program PWscf
4. Provést výpočty adsorpční energie kyslíku na Fe, Co, Ni pro různé stupně oxidace, různé rozmístění atomů O na částečně zoxidovaném povrchu a různé magnetické stavy povrchu
5. Pokusit se najít ve výsledcích obecně platné zákonitosti a vysvětlit je

4 Metody zpracování

4.1 Simulace nad a pod Curieho teplotou

V této kapitole se budu věnovat rozdílnosti simulací pro feromagnetické kovy nad a pod Curieho teplotou. Výše zmíněné kovy a jejich oxidy (Fe, Co a Ni) byly všechny simulovány pod Curieho teplotou. V praxi to znamenalo při teplotě 0 K, což se standartně počítá pro výpočty nezahrnující tepelný pohyb atomů. Kapitola 4 se dále podrobně věnuje simulacím pod Curieho teplotou.

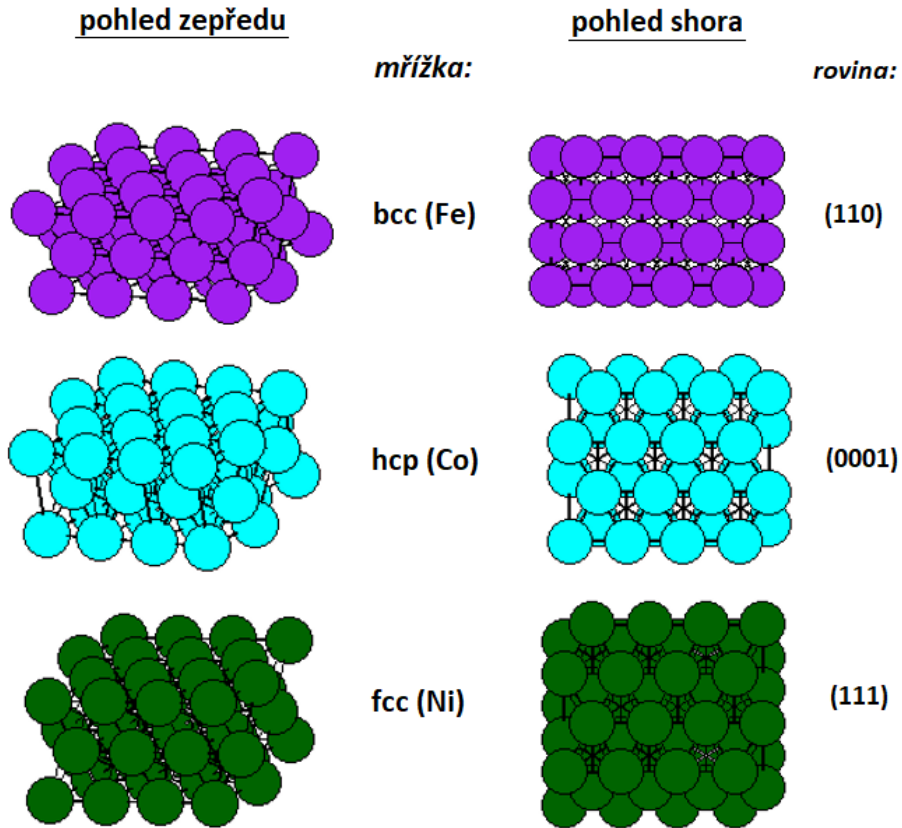
Simulace nad Curieho teplotou, změna struktury kovů a jejich magnetických vlastností z feromagnetických na paramagnetické se bohužel nepodařilo nasimulovat. I z celosvětového hlediska jde stále o náročný úkol, našla jsem jen několik málo prací zabývajících se popisem objemových vlastností paramagnetických kovů (např. [44-45]) a žádnou zabývajících se oxidací jejich povrchu. Výpočty mi skončily v nekonečné smyčce a pro zadané počáteční podmínky tedy nebyl nalezen stav systému odpovídající základnímu stavu. Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2 *Simulace oxidace feromagnetických kovů*, věnovala jsem se i studiu popisu paramagnetického stavu těchto kovů, avšak odpověď na otázku, jak popsat paramagnetický stav kovu nad Curieho teplotou, jsem nenašla.

Vstupní data pro paramagnetické konfigurace (nad Curieho teplotou) jsem připravila následovně: pro zadaných 4×4 atomů ve 3 vrstvách jsem ručně nastavila několik různých paramagnetických konfigurací (např. Co^+ byly spiny nahoru a Co^- byly spiny dolů pro soubor s kobaltem). Paramagnetickou konfiguraci jsem definovala jako pseudo-náhodné rozmístění osmi Co^+ a osmi Co^- v rámci každé ze zmíněných 3 vrstev kovu. Měnila jsem hodnoty (definice veličin viz. níže) počáteční magnetizace (např. pro $\text{Co}^+ = 0,6$ a pro $\text{Co}^- = -0,6$), zvyšovala jsem energy cut-off od hodnoty 30 Ry až k hodnotě 50 Ry, zvyšovala jsem parametr pro maximální počet kroků v rámci jedné iterace (electron maxstep), snížila jsem přesnost, s jakou budu považovat hodnotu energie za zkonvergovanou (o 2 řády) a dále jsem zkoušela snižovat mixing beta z hodnoty 0,3 až na hodnotu 0,05 a také jsem měnila hodnotu

rozmazání kolem Fermiho meze (degauss) od 0,1 eV až k 0,2 eV. Bohužel ani kombinace výše zmíněných parametrů nepřinesla ani jednu zkonvergovanou hodnotu energie. Testovala jsem pro pokrytí 2 atomů kyslíku a bez atomů kyslíku.

4.2 Simulované krystalové mřížky

Každý z výše zmíněných kovů (Fe, Co, Ni) krystalizuje v jiné krystalové mřížce. Železo krystalizuje za normálních podmínek do BCC mřížky (kubická prostorově centrovaná), kobalt krystalizuje do HCP mřížky (šesterečná těsně uspořádaná) a nikl krystalizuje do FCC mřížky (kubická plošně centrovaná) viz. „pohled zepředu“ na *Obr.6*. Povrchy těchto tří těsně uspořádaných konfigurací byly vybrány tak, aby byly nejvíce těsně uspořádané (viz. „pohled shora“ na *Obr.6*). Pro mřížku bcc se jedná o rovinu (110), pro rovinu hcp se jedná o rovinu (0001) a pro rovinu fcc se jedná o rovinu (111).



Obr.6 - Shora: Kubická prostorově centrovaná mřížka (bcc, Fe, fialově), šesterečná těsně uspořádaná mřížka (hcp, Co, tyrkysově), kubická plošně centrovaná mřížka (fcc, Ni, zeleně). Vlevo je „pohled zepředu“ na 48 simulovaných atomů a vpravo je „pohled shora“.

Rozdíly mezi simulovanými mřížkami jsou lépe vidět při pohledu shora. Zatímco bcc (110) rovina má strukturu prvních dvou vrstev obdélníkovou a roviny se střídají ABA, roviny fcc (111) a hcp (0001) při pohledu shora tvoří typické šestiúhelníkové struktury. Rovina fcc (111) střídá vrstvy kovu ABC, zatímco rovina hcp (0001) střídá vrstvy ABA a nejspodnější rovina je v zákrytu s nejvrchnější.

4.3 Základní stav krystalů

Mřížková konstanta a_0 je důležitým vstupním parametrem ostrých výpočtů oxidace a její přesné získání hraje nedílnou roli v přípravných výpočtech. Jako jedna ze tří konstant lze porovnat s experimentem a tím můžeme získat představu o přesnosti popisu materiálu za daných vstupních parametrů. Jedná se konkrétně o tyto konstanty: mřížková konstanta (a_0), formovací energie (E_f) a modul tuhosti (B). K tomu využiji v programu PWscf možnost výpočtů izolovaného atomu kovu a výpočet kovu v malé mřížce (2 nebo 4 atomy v jedné simulační buňce, periodicky se opakující). Formovací energie (E_f) se pak dopočte jako rozdíl energie atomu kovu v mřížce (E_0) a izolovaného atomu kovu (E_{izol}):

$$E_f = \frac{E_0}{N} - E_{izol} ,$$

kde N je počet atomů v mřížce. Energii izolovaného atomu a energii atomu v mřížce musím vždy simulovat pro stejné vstupní parametry, tak aby si tyto hodnoty odpovídaly (vstupními parametry rozumíme energy cut-off, density cut-off, počáteční magnetizace a stejný pseudopotenciál). Takto získaná formovací energie atomu se již dá porovnat s experimentem nebo s jinými ab-initio výpočty.

Modul tuhosti je definován následujícím vztahem:

$$B = V_0 \frac{d^2 E}{dV^2} (V_0) ,$$

Minimální energii atomu kovu v mřížce E_0 hledám tak, že měním objem simulační buňky (a tedy i vstupní hodnoty meziatomové vzdálenosti) mezi 90 ÷ 110 % objemu V . Takto získám sadu hodnot energií E_i pro různé hodnoty objemu simulační buňky V_i , tedy $E_i = f(V_i)$.

Závislost energie na objemu lze proložit tzv. Birchovou rovnicí, která jej nejlépe charakterizuje:

$$E_0 = E_i + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left(\left(\frac{V_0}{V_i} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 + \frac{9}{16} B_0 V_0 (B' - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V_i} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3.$$

Neznámé v Birchovo rovnici představují důležité parametry simulovaného materiálu. Jedná se o E_0, V_0, B_0 a B' , které hledám pomocí minimalizační úlohy. E_0 je základní stav krystalu (stav s minimální energií) a k němu odpovídající V_0 je minimální objem krystalové mřížky (a_0 je mřížková konstanta spočtená ab-initio z objemu V_0 , přičemž pro kubickou mřížku platí: $V_0 = a_0^3$). B_0 je modul tuhosti a B' je derivace B_0 podle tlaku – obvykle hodnota kolem 4.

Minimalizační úloha hledání E_0, V_0, B_0 a B' byla řešena programem, který jsem k tomuto účelu napsala v jazyce C. Pro každý typ krystalové mříže (BCC, FCC a HCP) jsem ze surových dat (E_i, V_i) dopočítala mřížkovou konstantu a_0 (pro HCP a_0 a c_0) pro minimální energii E_0 , odpovídající hodnotu modulu tuhosti B_0 a jeho derivace B' .

4.4 Seznámení s PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field)

QUANTUM ESPRESSO je integrovaný balíček Open-Source kódů pro výpočty elektronové struktury a modelování materiálů na nano škále. Princip je založen na kvantovém modelování pomocí DFT [46] (z angl. density functional theory – teorie funkcionálu hustoty), plane waves (rovinných vlnách) a pseudopotenciálech. QUANTUM ESPRESSO v současné době podporuje několik typů pseudopotenciálů: Projector-Augmented Wave (PAW), Ultrasoft (US), Norm-Conserving (NC) [47-48].

Pseudopotenciály ve správném formátu je možno najít buď na webových stránkách softwaru (<https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>), anebo v dalších webových knihovnách (jako např. <https://pseudopotentiallibrary.org>). Vstupní soubory pro výpočty spolu s pseudopotenciály jsem posílala na superpočítač spolu s příkazy žádající o čas a vyhrazenou paměť na provedení příslušných výpočtů.

4.5 Počítačové simulace pomocí PWscf

Metodologie simulací je v souladu s prací [32], jejíž výsledky pro 18 kovů jsou uvedeny v kapitole 2.3 *Předchozí výsledky získané na KFY FAV ZČU*. Atomová jádra a vnitřní elektronové slupky jsou reprezentovány Vanderbiltovým ultrasoft pseudopotenciálem [49]. Ultrasoft pseudopotenciál je rychlý a vhodný pro popis přechodových kovů, pokud je kombinován s kvantovým popisem i *semi-core* elektronů (orbital s elektrony pod valenčním pásem). Valenční a *semi-core* vrstva elektronů je popsána pomocí Kohn-Shamových rovnic s Perdew-Burke-Ernzerhofovým funkcioálem [50] reprezentující výměnný a korelační člen rovnice. Polarizace spinů je započítána při výpočtech referenční energie základního stavu před adsorpcí tripletu molekuly O₂ i při výpočtech energií jednotlivých kovů a jejich oxidů.

Přípravné výpočty jsem zahájila na minimální možné simulační buňce obsahující 2 pro BCC a HCP mřížku nebo 4 atomy kovu pro FCC mřížku (kubická simulační buňka nikoliv ještě menší rhombohedrální simulační buňka). Stanovila jsem vhodnou kombinaci vstupních parametrů (detailně popsáno níže v kapitole 4.7 *Přípravné výpočty: optimalizace mezi přesností a rychlostí výpočtů*) pro každý kov zvlášť, jenž jsou: energy cut-off, density cut-off a k-pointy. Vlnová funkce a hustota valenčních elektronů jsou rozvinuty v bázi rovinných vln s energy cut-off v rozmezí 10 ÷ 45 Ry (pro Fe) a 15 ÷ 50 Ry (pro Ni) a density cut-off v rozmezí 160 ÷ 360 Ry (pro Fe a Co) a 160 ÷ 200 Ry (pro Ni). První Brillouinova zóna je vzorkována Monkhorst-Packovou mřížkou 4×4×4 až 16×16×16 k-pointy (pro Fe, Co i Ni). Pro každou takovou konfiguraci se počítaly 3 varianty s různou počáteční magnetizací (parametr nastavitelný v PWscf, bude vysvětleno níže v kapitole 4.7 *Přípravné výpočty: optimalizace mezi přesností a rychlostí výpočtů*).

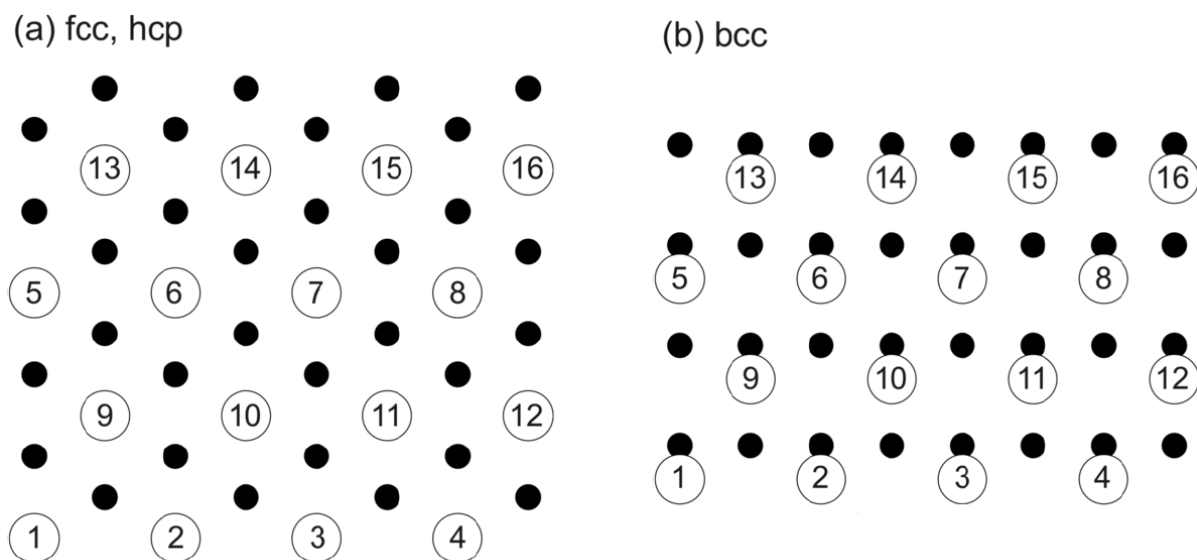
Kromě přípravných výpočtů hledajících vhodný kompromis mezi přesností a rychlostí (předchozí odstavec) byly provedeny také přípravné výpočty umožňující maximalizaci rychlosti geometrické optimalizace při dané přesnosti: adsorpční energie dvou kyslíkových atomů (jedné molekuly) jsou spočteny pro různé počáteční vertikální souřadnice kyslíkových atomů, kterým bylo povoleno měnit polohu při geometrické optimalizaci.

Ostré výpočty jsou provedeny nad simulační buňkou obsahující 48 atomů kovu ve třech monovrstvách po 16 atomech (4×4). Jak je uvedeno výše, roviny rovnoběžné s povrchem byly zvoleny za účelem maximalizace povrchové hustoty atomů: (111) fcc, (0001) hcp a (110) bcc. Jsou použity periodické okrajové podmínky v horizontálním směru a ve vertikálním byla přidána vrstva vakua o tloušťce 10 Å (což odpovídá zhruba 5-ti vrstvám kovu).

4.6 Preferované polohy atomů O a kvantifikace homogenity jejich rozmístění

Pro zmíněnou velikost simulační buňky je možné nalézt celkem 16 různých preferovaných pozic kyslíkových atomů nad mřížkou kovu. Pro kovy studované v [32] bylo zjištěno, že preferované polohy pro fcc a hcp mřížku s výše uvedenou povrchovou orientací jsou „fcc“ a pro bcc mřížku „pseudo fcc“ neboli „threefold hollow“ (viz *Obr.7*) [32]. Během simulací byly umístěny 2 kyslíkové atomy (testovací výpočty, například hledání vhodné výchozí vertikální polohy) a 2÷14 kyslíkových atomů (ostré výpočty) nad některými z těchto 16-ti pozic a bylo jim povoleno zrelaxovat (tedy najít optimální horizontální i vertikální polohu). Homogenita rozložení kyslíkových atomů na částečně zoxidovaném povrchu byla kvantifikována pomocí celkové kvadratické vzdálenosti (D , vyjádřeno v jednotkách a_{fcc}^2 nebo a_{bcc}^2) původních pozic kyslíkových atomů (pro pokrytí $\Theta_{\text{O}} \leq 50$ %) nebo kyslíkových děr (pro pokrytí $\Theta_{\text{O}} > 50$ %). Výše zvolené těsně uspořádané roviny fcc (111) a hcp (0001) jsou ekvivalentní, rozměr rovin (0001) kobaltu byl proto popsán pomocí a_{fcc} odpovídající stejné meziatomové vzdálenosti. Dále byla spočtena adsorpční energie pro každou hodnotu D . Rozsah hodnot D a také počet různých hodnot D pro pokrytí Θ_{O} v rozsahu od $2/16 = 12,5$ % do $14/16 = 87,5$ % jsou znázorněny v *Tab.3*. Hodnoty pro pokrytí Θ_{O} a $(1-\Theta_{\text{O}})$ vedly ke stejné sadě hodnot D a hodnoty pokrytí Θ_{O} pod $2/14$ a nad $14/16$ vedly pouze na jednu hodnotu D nikoliv na závislost $E_{\text{ads}}(D)$. Celkový počet výpočtů potřebných pro jeden kov je dán v tabulce jako součet počtu všech pokrytí Θ_{O} . Pro kovy s mřížkou bcc je celkový počet simulací roven 329 (plus simulace kovu bez kyslíku a simulace kyslíkové molekuly). Pro kovy s mřížkou fcc a hcp byl tento počet nižší, roven 235 simulacím. Z důvodu velké

výpočetní náročnosti celého procesu nebyly v modelu zahrnuty podpovrchové implantace kyslíkových atomů.

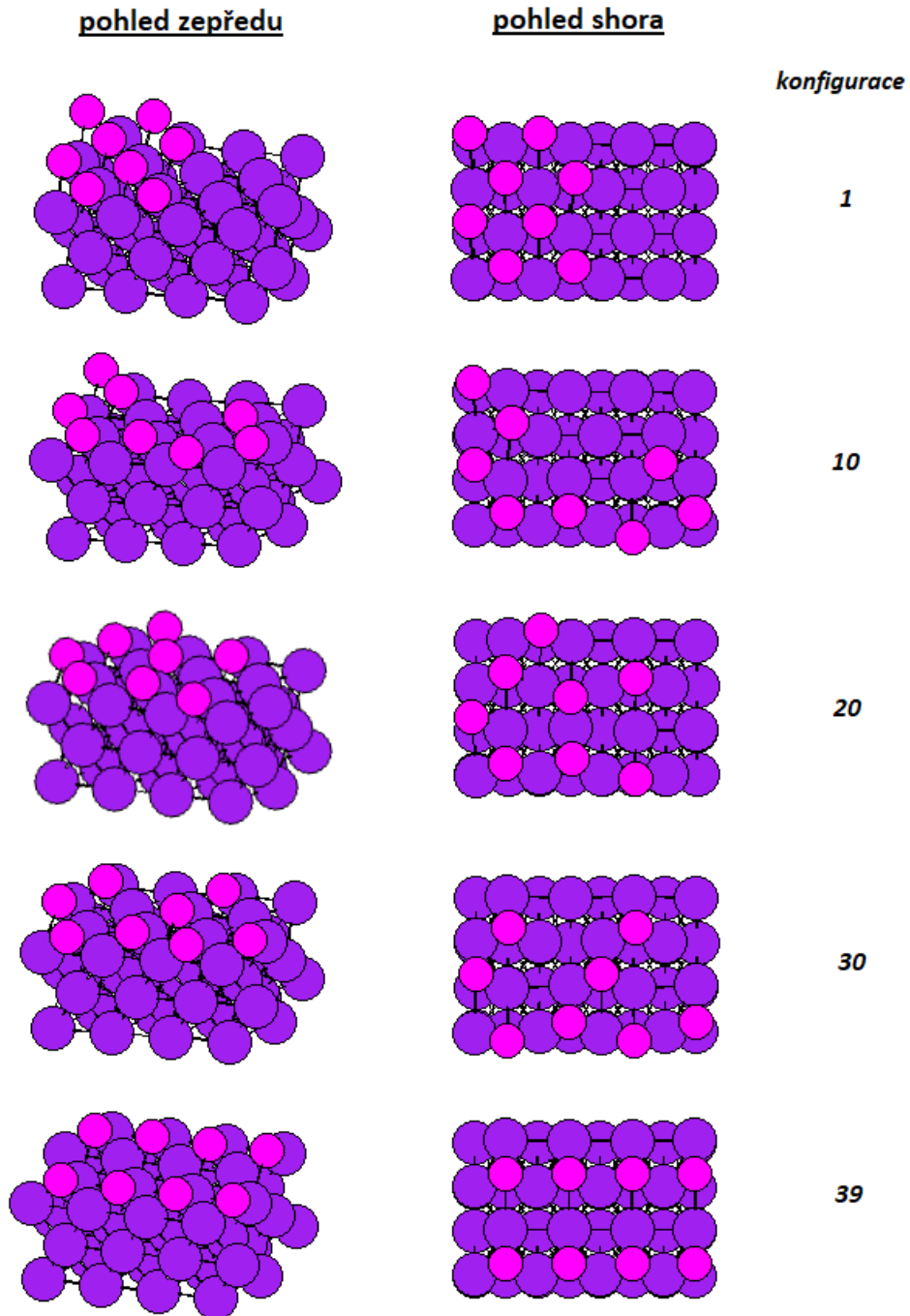


Obr.7 - Pohled shora na monovrstvu kyslíkových atomů na (111) fcc (Ni) nebo (0001) hcp (Co) rovině kovu (vlevo) a (110) bcc (Fe) rovině kovu (vpravo). Velké bílé koule symbolizují kyslíkové atomy (čísla 1÷16 jsou diskutovány v textu) a malé černé koule symbolizují kovové atomy v povrchové vrstvě a podpovrchové (s různými hodnotami vertikální souřadnice nejbližšího souseda pro fcc/hcp mřížku a prvních dvou nejbližších sousedů pro bcc mřížku). (převzato z [32])

θ_O	Configurations	D/a_{fcc}^2 range	Configurations	D/a_{bcc}^2 range
	(111) fcc, (0001) hcp		(110) bcc	
2/16 & 14/16	4	0.5–3.5	7	0.75–6.0
3/16 & 13/16	10	1.5–7.0	10	2.5–12.0
4/16 & 12/16	17	4.0–14.0	22	6.0–24.0
5/16 & 11/16	18	8.5–19.0	28	12.5–32.0
6/16 & 10/16	25	13.5–27.5	40	20.0–46.0
7/16 & 9/16	28	20.0–36.0	38	31.0–60.0
8/16	31	28.0–48.0	39	44.0–80.0
Total	235		329	

Tab.3 - Počet různých konfigurací a odpovídající rozsah hodnot D pro různé hodnoty povrchového pokrytí θ_O . Data jsou zobrazena pro (111) fcc (Ni) a (0001) hcp (Co) roviny ve sloupcích 2 a 3 a pro (110) bcc (Fe) rovinu ve sloupcích 4 a 5. D je zobrazeno v přepočtu na fcc čtvereční mřížkovou konstantu ($a_{hcp} = a_{fcc}/\sqrt{2}$ pro danou mezi rovinnou vzdálenost) nebo v přepočtu na bcc čtvereční mřížkovou konstantu. (převzato z [32])

Na Obr.8 jsou pro železo ukázány pět variant rozložení kyslíkových atomů na povrchu kovu pro pokrytí $\theta_O = 50\%$ po geometrické optimalizaci. Pro atom železa (mřížka bcc) a pokrytí 8/16 ($\theta_O = 50\%$) je celkem 39 neekvivalentních konfigurací umístění kyslíkových atomů (viz. Tab.3) – tedy s různou energií. Konfigurace označená číslem 1 je nejméně homogenní a má hodnotu kvadratické vzdálenosti mezi atomy kyslíku $D/a_{bcc}^2 = 44$. Konfigurace s číslem 39 je nejvíce homogenní s nejvyšší hodnotou $D/a_{bcc}^2 = 80$. Dále pak konfigurace č. 10, 20 a 30 jsou náhodněji uspořádány, mají $D/a_{bcc}^2 = 55,25$ (konfigurace č.10), $D/a_{bcc}^2 = 62$ (konfigurace č.20) a $D/a_{bcc}^2 = 69$ (konfigurace č.30).



Obr.8 - Geometrické rozložení atomů kyslíku (růžově) na železe (fialově) pro pokrytí $\theta_0 = 50\%$ (8/16). Vždy v řádce je jako první pohled zepředu, jako druhý pohled shora, a nakonec označení konfigurace číslem. Byly zvoleny konfigurace nejvíce a nejméně homogenní (konfigurace č. 1 a 39) a dále pak náhodně 3 konfigurace mezi nimi (konfigurace č. 10, 20 a 30).

4.7 Přípravné výpočty: optimalizace mezi přesností a rychlostí výpočtů

V případě počítačových ab-initio simulací je velmi důležité určit kompromis mezi přesností výpočtu a délkou výpočetního času. Z hlediska mé diplomové práce se jedná až o 329 výpočtů pro jeden prvek, tedy zhruba kolem 1000 ostrých výpočtů oxidů kovů. Z toho důvodu jsem simulovala velký počet přípravných výpočtů na malé mřížce, kde jsem stanovila vstupní parametry pro optimální kompromis.

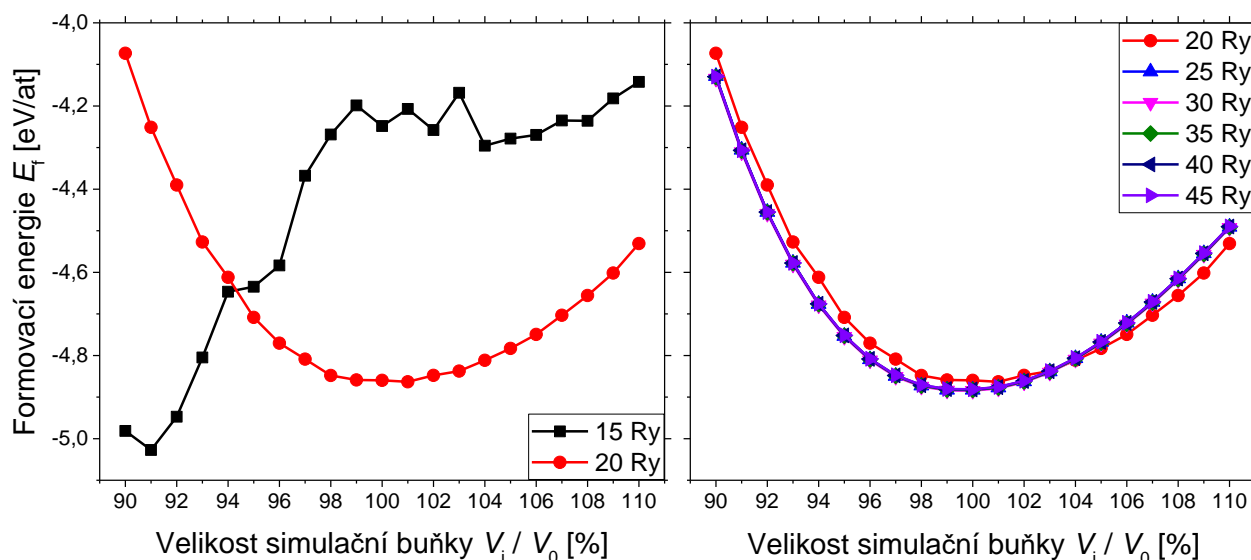
Hlavním výstupem přípravných výpočtů byla hodnota mřížkové konstanty pro každý ze simulovaných kovů. Tato hodnota musela splňovat hned několik kritérií. Mřížková konstanta musí být dostatečně blízko experimentální hodnotě. Další kritérium je rozumná hodnota formovací energie E_f , modulu tuhosti B a jeho derivace podle tlaku B' po vyřešení Birchovy rovnice. Parametry určující rychlost (počet k-pointů, energy cut-off, ...) musí být co nejnižší. Abych dosáhla dané přesnosti, použila jsem na vstupu experimentální hodnotu mřížkové konstanty a_0 a poté spustila výpočet na malé mřížce s možností relaxace (tedy změny prostorových souřadnic ve vertikálním i horizontálním směru). Pro různé hodnoty vstupních parametrů jsem vždy spočetla jak energii atomu kovu v mřížce (parametr Birchovy rovnice E_0 vydělený počtem atomů v simulační buňce), tak i izolovaného atomu kovu E_{izol} . Rozdílem těchto dvou energií jsem získala hodnotu formovací energie E_f pro danou kombinaci vstupních parametrů.

Pro hledání optimálních hodnot vstupních parametrů jsem použila široký rozsah hodnot těchto parametrů (viz. kapitola 4.5 *Počítačové simulace pomocí PWscf*). V prvním kroku jsem všechny parametry zafixovala a jeden měnila a hledala jeho optimální hodnotu. Ve druhém kroku jsem hledala kombinaci všech čtyř parametrů a hledala optimum přes tyto možnosti. Níže jsou popsány parametry, které byly optimalizovány a jaké hodnoty jsem označila jako optimální.

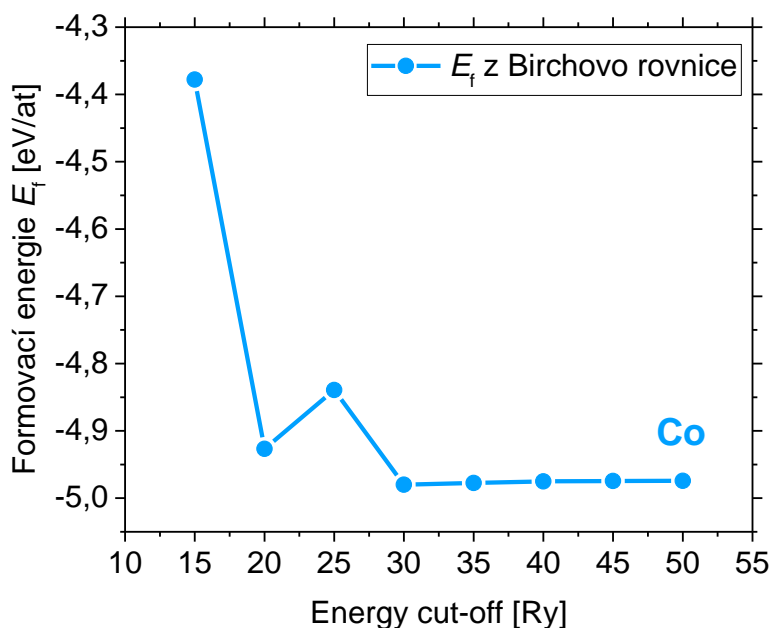
Parametry, které byly optimalizovány pomocí přípravných simulací

1) energy cut-off:

Jedná se o maximální hodnotu energie, převoditelnou na maximální délku vektoru reciproké mříže \mathbf{G} (minimální vlnovou délku rovinných vln reprezentujících vlnovou funkci valenčních elektronů). Tato hodnota se zadává v jednotkách Rydberg (typicky desítky Ry). Platí čím vyšší hodnota energy cut-off, tím delší je výpočetní čas. Naopak příliš nízké hodnoty vedou na nefyzikální průběh $E_f(V_i/V_0)$ a tedy nevedou na reálné materiály – viz. Obr.9 (příklad je zde železo). Průběh hodnoty formovací energie E_f v závislosti na změně parametru energy cut-off je znázorněn v Obr.10 (příklad je zde kobalt). Zde je vidět, že hodnota energy cut-off = 30 Ry je již zkonvergovaná a tedy lze použít pro další výpočty.



Obr.9 - Přípravné výpočty pro železo: vlevo jsou zobrazeny hodnoty $E_f = (E_i - E_{izol}) = f(V_i)$ pro hodnoty parametru energy cut-off ≤ 20 Ry (zde nevychází reálné materiály) a vpravo pro hodnoty energy cut-off parametru ≥ 20 Ry (výsledné energie pro energy cut-off > 20 Ry jsou proložitelné Birchovou křivkou).



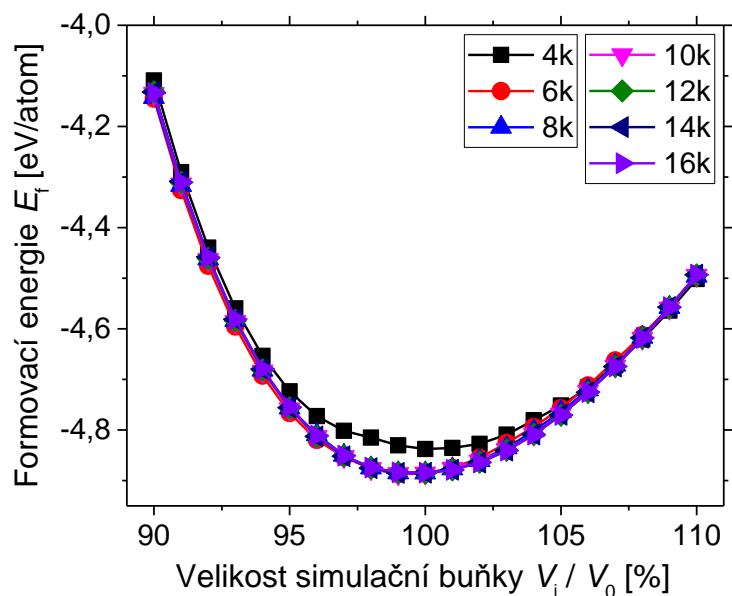
Obr.10 - Přípravné výpočty pro kobalt: závislost E_f na parametru energy cut-off $\geq 15\text{Ry}$. Zkonvergovaná až na 5 meV/at.

2) density cut-off:

Jedná se o maximální hodnotu energie, převoditelnou na přesnost popisu hustoty elektronového náboje a bývá minimálně 4×vyšší, než energy cut-off. Opět platí čím vyšší hodnota density cut-off, tím delší je výpočetní čas.

3) k-pointy:

Jedná se o počet bodů rozestých v 1.Brillouinově zóně, tedy horní hranice vlnových délek rovinných vln reprezentujících vlnovou funkci valenčních elektronů. Opět platí čím více k-pointů, tím delší je výpočetní čas. Pro k-pointy platí, že různé hodnoty k-pointů vedou na stejný výsledek, pokud nepřesáhnou minimální hodnotu pro danou kombinaci vstupních parametrů. Tato skutečnost je znázorněna na Obr.11 (příklad je zde železo).



Obr.11 - Přípravné výpočty pro železo: vliv počtu k -pointů na průběh E_f (V_i/V_0). Pro minimální hodnotu 8 k -pointů a více se již průběh křivky neměnil.

4) počáteční magnetizace:

Počáteční magnetizace se zadává jako hodnota mezi 0 (nemagnetický materiál) a 1 (všechny spiny mířící stejným směrem). Je nutné ji zadat na začátku výpočtu, pokud požadují na výstupu magnetické materiály. Pro některé hodnoty nevycházely kovy (Fe, Co, Ni) feromagnetické, tedy tato hodnota se také optimalizovala.

4.8 Výsledky přípravných výpočtů

Zkonvergovaná hodnota $E_{f_konv.}$ je taková, jenž se pro dvě po sobě jdoucí konfigurace počátečních parametrů nezměnila (vysoké hodnoty energy cut-off, k-pointů a density cut-off). Tato hodnota vede na pomalé výpočty pro větší simulační buňku a není tedy moc vhodná. Za optimální konfiguraci považuji konfiguraci, která má odchylku od zkonvergované hodnoty formovací energie $|\Delta E_f| = |E_{f_konv} - E_f| < 5$ meV/at. Pro železo byla pro optimální konfiguraci odchylka $\Delta E_f = -3,94$ meV/at, pro kobalt byla odchylka $\Delta E_f = -4,62$ meV/at a pro nikl byla odchylka $\Delta E_f = -2,42$ meV/at. V *Tab.4* uvádím nalezené optimální hodnoty vstupních parametrů a v *Tab.5* příslušné hodnoty hledaných veličin pro přípravné výpočty spolu se známými experimentálními hodnotami.

Pro ostré výpočty (simulační buňka se 48 atomy) se díky velké simulační buňce dělil počet k-pointů (4×větší simulační buňka vyžaduje 4×méně k-pointů v každém směru pro stejnou přesnost). V případě kobaltu pro ostré výpočty nebyly dostačující 2×2×1 k-pointy a tak jsem zvýšila jejich počet na 3×3×1 (jako pro nikl).

	Energy cut-off	Density cut-off	K-pointy pro přípravné výpočty	K-pointy pro ostré výpočty	Poč. magnetizace
Fe	30 Ry	160 Ry	6×6×6 (2-at. buňka)	2×2×1	0,6
Co	30 Ry	180 Ry	8×8×8 (2-at. buňka)	3×3×1	0,6
Ni	35 Ry	200 Ry	8×8×8 (4-at. buňka)	3×3×1	0,6

Tab.4 - Výsledky přípravných výpočtů: optimalizované vstupní parametry

	a_0 [Å]	a_0 exp. [Å]	c_0 [Å]	c_0 exp. [Å]	E_f [eV]	E_f exp. [eV]
Fe	2,85	2,866	-	-	-4,86	-4,28
Co	2,53	2,507	4,11	4,07	-4,95	-4,39
Ni	3,52	3,524	-	-	-4,92	-4,44

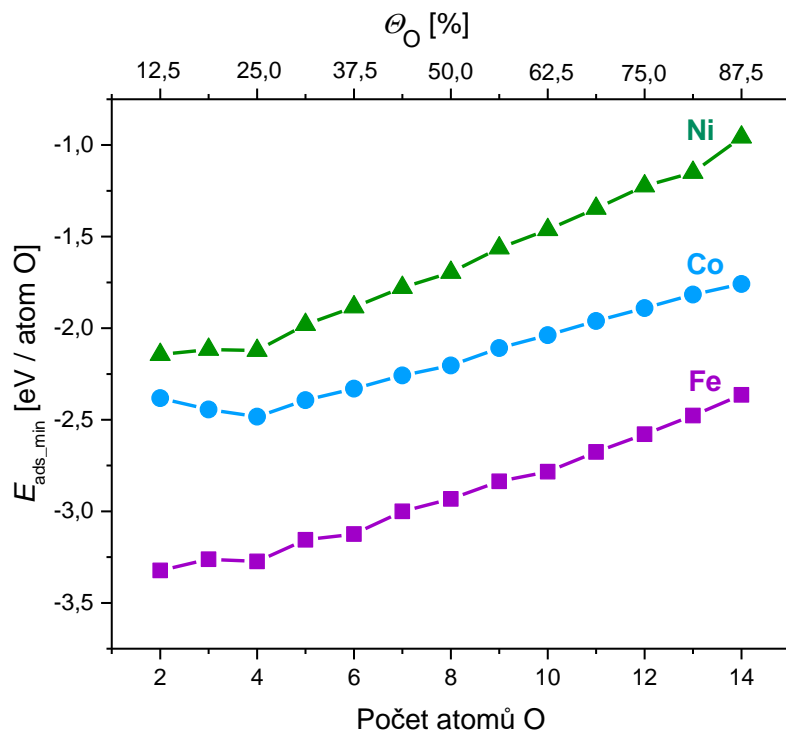
Tab.5 - Výsledky přípravných výpočtů: optimální hodnoty a_0 sloužící jako vstup pro další výpočty (v případě hexagonálního Co také c_0 , experimentální poměr c/a však výpočtem ověřován nebyl) a optimální hodnoty formovací energie E_f . Jak přesně byly tyto hodnoty získány je diskutováno v textu výše.

5 Diskuse výsledků

Zatímco výsledky přípravných výpočtů a vizualizace poloh atomů na konci ostrých výpočtů jsou zahrnuty v kapitole 4 *Metody zpracování*, v této části se budu věnovat číselným výsledkům ostrých výpočtů a pokusím se vysvětlit chování feromagnetických povrchů.

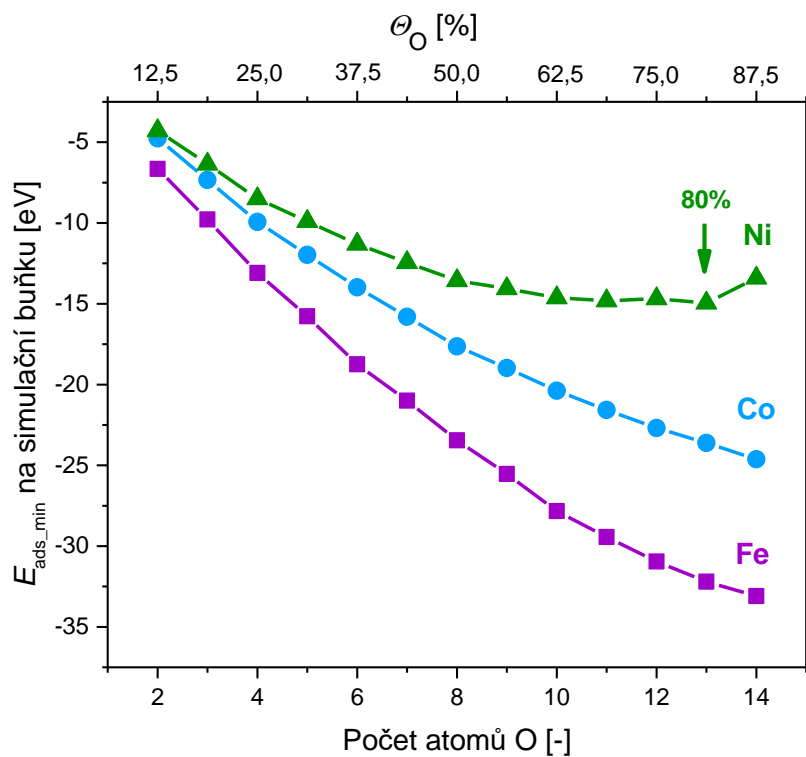
5.1 Adsorpční energie atomů kyslíku a stechiometrie zoxidovaných povrchů

Spočtená závislost adsorpční energie kyslíku na pokrytí Θ_{O} je ukázána dvěma navzájem se doplňujícími způsoby vhodnými k porovnání s [32]. První z nich je ukázán v *Obr.12* a jedná se o závislost minimální adsorpční energie $E_{\text{ads_min}}$ na pokrytí povrchu kyslíkem Θ_{O} . Minimální adsorpční energie reprezentuje energeticky nejvýhodnější stav a pro daný počet kyslíkových atomů tedy nejpreferovanější konfiguraci. Závislost je jednoznačně rostoucí pro železo a nikl, zatímco kobalt má globální minimum pro pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 25\%$ a nad 25% je také ostře rostoucí. Minimum pro pokrytí kobaltu $\Theta_{\text{O}} = 25\%$ je v souladu s teoretickou prací [35] předpokládající homogenní rozložení atomů kyslíku na jeho povrchu. Rostoucí závislost $E_{\text{ads_min}}$ na pokrytí povrchu Θ_{O} znamená že dokončení homogenní vrstvy oxidu (pokračování v oxidaci suboxidu) je méně energeticky výhodné než předchozí tvorba suboxidu. To již naznačuje skutečnost, která je podrobněji prozkoumána níže: makroskopickou preferenci tvorby homogenního suboxidu spíše než směsi stechiometrického oxidu + kovu.

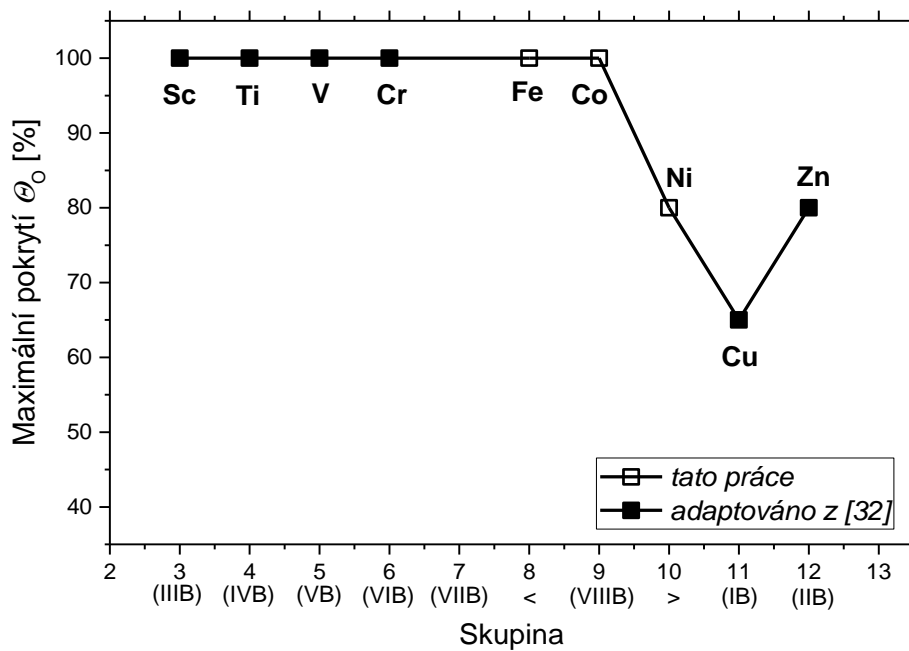


Obr.12 - Závislost adsorpční energie (E_{ads_min}) na povrchovém pokrytí (θ_O) pro Fe (fialově), Co (tyrkysově) a Ni (zeleně). Energie odpovídají nejnižší energetické konfiguraci ($E_{conf} = 0$).

Druhým způsobem je přepočtení minimální adsorpční energie E_{ads_min} na simulační buňku (tedy vynásobit počtem atomů O) a opět ukázat závislost na povrchovém pokrytí θ_O (viz. Obr.13). Závislost je ostře rostoucí pro železo a kobalt. Pro nikl je tato závislost nemonotónní a má lokální energetické minimum pro hodnotu pokrytí $\theta_O \approx 80\%$. Jinými slovy je konfigurace pokrytí $\theta_O > 80\%$ metastabilní. Tato skutečnost je sumarizována v Obr.14 a je ukázána nejen pro zkoumané kovy (Fe, Co a Ni), ale také pro všechny kovy ze 4.řádky periodické tabulky, které byly zkoumané v předešlé studii na KFY FAV ZČU [32] (viz. kapitola 2.3 *Předešlé výsledky získané na KFY FAV ZČU*).

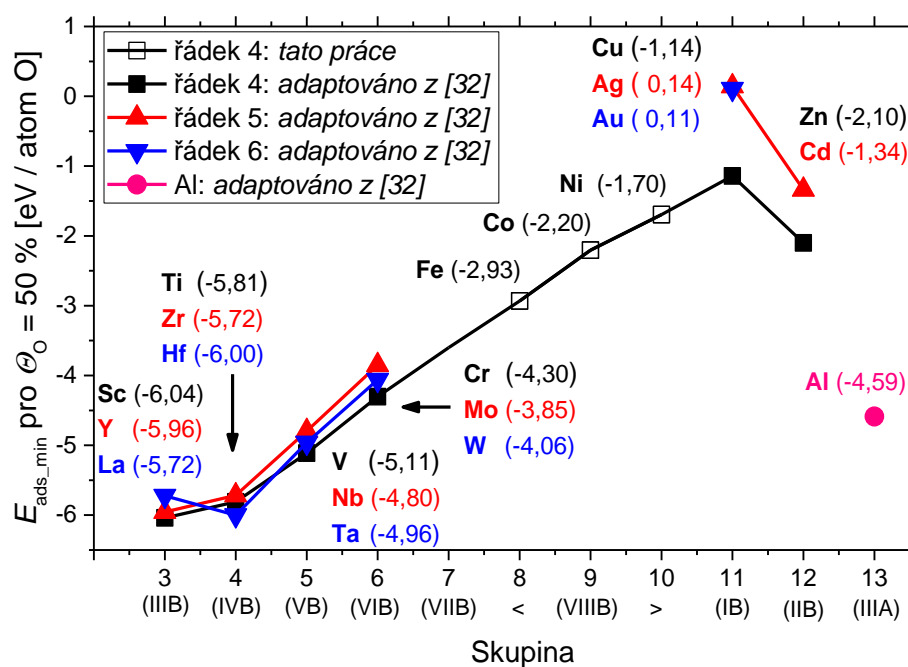


Obr.13 - Závislost adsorpční energie (E_{ads_min}) na povrchovém pokrytí (Θ_O) přepočtená na simulační buňku (tedy data z Obr.12 vynásobená počtem adsorbovaných atomů kyslíku) pro Fe (fialově), Co (tyrkysově) a Ni (zeleně). Pro nikel je závislost nemonotónní a dané minimum je označeno šipkou. Energie odpovídají nejnižší energetické konfiguraci ($E_{conf} = 0$).



Obr.14 - Závislost maximálního možného pokrytí povrchu kovu Θ_0 oxidem pro kovy ve 4. řádce periodické tabulky zobrazeny v závislosti na sloupci periodické tabulky. Prázdná značka ukazuje hodnoty pro Fe, Co a Ni a plná značka zbylé kovy ve 4.řádce periodické tabulky (Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn), které byly simulovány a adaptovány z [32].

Paralelně k informacím o změnách E_{ads_min} během oxidace povrchu kovu, data obsahují také informace o E_{ads_min} jako takové. Tato informace je kvantifikována v *Obr.15*, který ukazuje všechny prvky pokryté z 50 % (zkoumané v předchozí práci na KFY [32] a doplněné o nově zkoumané feromagnetické kovy). Můžeme nahlédnout, že E_{ads_min} závisí převážně na sloupci periodické tabulky, monotónně rostoucí od 3.skupiny k 11.skupině a klesající od 12.skupiny ke hliníku ve 13.skupině [32]. Jedinou výjimkou se zde jeví lehký pokles E_{ads_min} mezi 3. a 4.skupinou v té řádce periodické tabulky (mezi La a Hf), kde jsou tyto skupiny odděleny lanthanoidy [32]. Prvky železo, kobalt a nikl potvrzují trend zjištěný v práci [32] a krásně zapadají mezi prvky 6.skupiny a 11.skupiny.



Obr.15 - Adsorpční energie E_{ads_min} při povrchovém pokrytí 50 %. Plnou značkou je sumarizováno všech 18 kovů z referencie [32] a obrázek je rozšířen o nově simulované kovy (Fe, Co, Ni), které jsou označeny prázdnou značkou. Energie odpovídají nejnižší energetické konfiguraci ($E_{conf} = 0$).

5.2 Závislost $E_{\text{conf}}(D)$

Zatímco *Obr.12* a *Obr.13* ukazují $E_{\text{ads_min}}$ odpovídající nespécifikované konfiguraci s nejnižší energií, *Obr.16* a *Obr.17* charakterizují konfiguraci vedoucí na nejnižší energii (tedy na $E_{\text{conf}} = E_{\text{ads}} - E_{\text{ads_min}} = 0$). Na *Obr.16* je klesající trend závislosti $E_{\text{conf}}(D)$ ukázán pro vybrané pokrytí $\Theta_O = 25\%$, $\Theta_O = 50\%$ a $\Theta_O = 75\%$ pro železo a nikl. *Obr.17* ukazuje pro kobalt závislost $E_{\text{conf}}(D)$ klesající za jakéhokoliv pokrytí kyslíkem. Pro vysoká pokrytí je tato závislost slabší (nízká korelace). Protože D reprezentuje homogenitu / heterogenitu povrchu (největší D je nejhomogennější rozložení), platí tato implikace: klesající $E_{\text{conf}}(D)$ znamená preferenci homogenního suboxidu před směsí stechiometrického oxidu a kovu a rostoucí $E_{\text{conf}}(D)$ znamená preferenci směsi stechiometrického oxidu a kovu. To je v souladu s předešlými zjištěními pomocí $E_{\text{ads_min}}$, jejíž rostoucí trend pro kobalt znamenal také preferenci homogenního suboxidu. Což opět odpovídá zjištěním výše.

Podrobné trendy $E_{\text{conf}}(D)$ pro kobalt a širokou škálu pokrytí Θ_O (*Obr.17*) a pro železo a nikl pro tři vybraných pokrytí Θ_O (*Obr.16*) jsou doplněny o trendy nově zkoumaných kovů Fe, Co a Ni a 6 kovů zkoumaných v [32] ve 4.řádce periodické tabulky pro všechna pokrytí Θ_O (*Obr.18*). U *Obr.18* se zkoumá $E_{\text{conf}}(D)$ z hlediska monotónnosti (Spearmanův korelační koeficient).

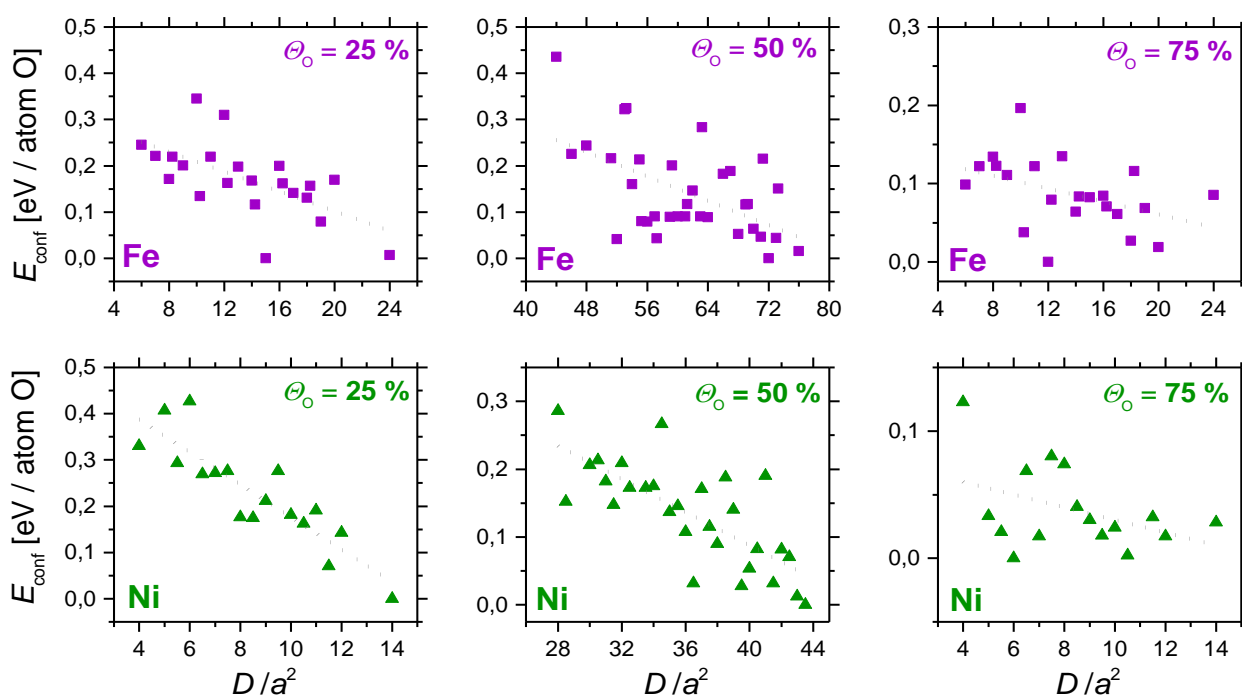
Výpočet Spearmanova korelačního koeficientu je dán tímto vzorcem:

$$r_S = \frac{\text{cov}(rg_X, rg_Y)}{\sigma_{rg_X} \sigma_{rg_Y}}, \text{ kde}$$

rg_X je pořadí proměnné X , rg_Y je pořadí proměnné Y a σ_{rg_X} a σ_{rg_Y} jsou směrodatné odchylky proměnných rg_X a rg_Y . $\text{cov}(rg_X, rg_Y)$ značí kovarianci proměnných rg_X a rg_Y . Hodnota koeficientu je mezi -1 (monotónně klesající závislost) a 1 (monotónně rostoucí závislost). V mém případě byly proměnné $X = E_{\text{conf}}$ a $Y = D$.

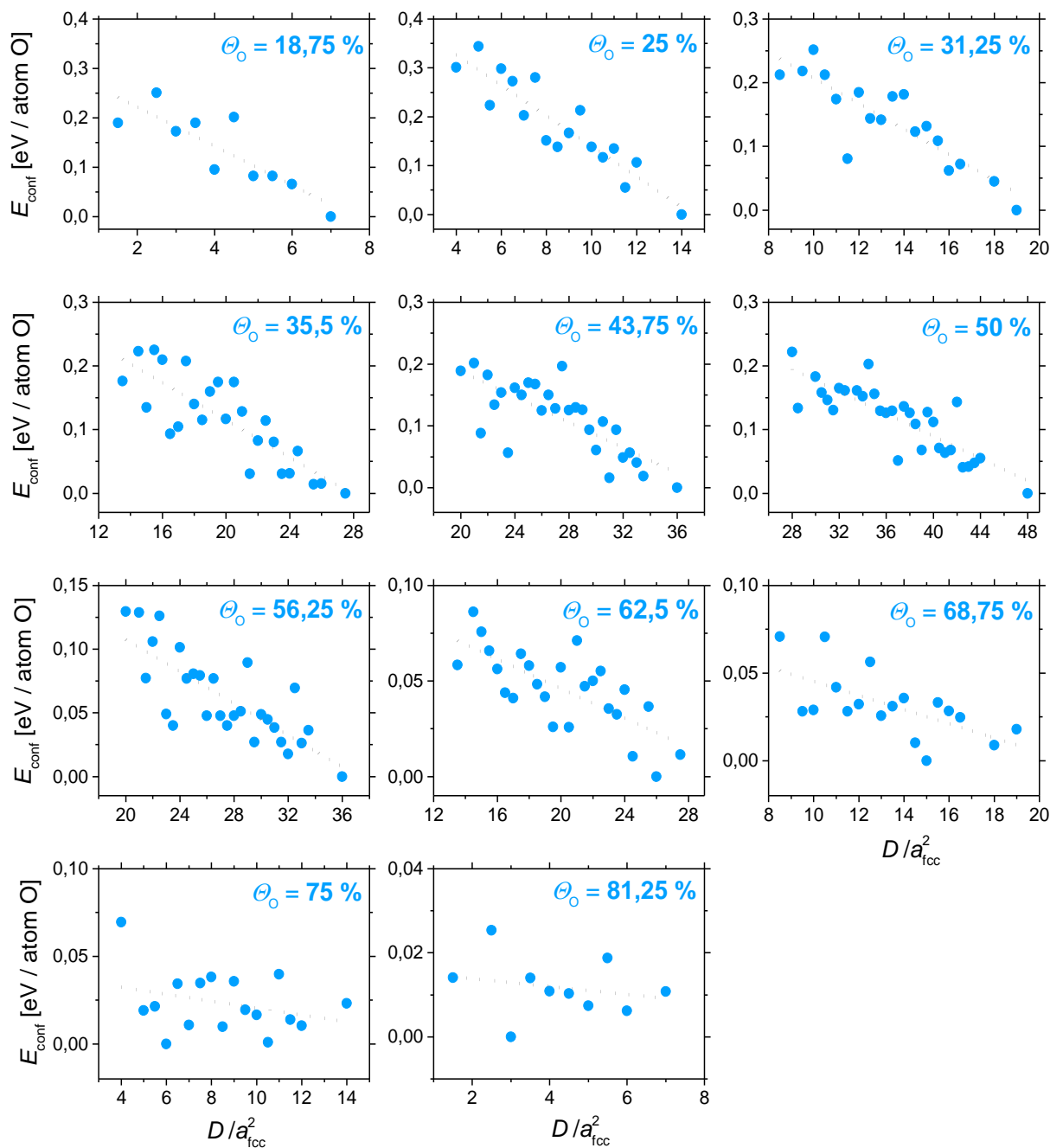
Nižší hodnota Spearmanova koeficientu odpovídá vyšší preferenci částečně zoxidovaného povrchu k homogenitě (suboxid) a naopak [32]. Dají se rozlišit čtyři kvalitativně odlišné situace (podrobně popsáno pro všech 18 kovů z [32] v kapitole 2.3

Předchozí výsledky získané na KFY FAV ZČU; zde se budu věnovat pouze kovům ve 4.řádce periodické tabulky). První: korelace je záporná (= homogenní suboxide) na všech pokrytích Θ_O (Co, Ni, Ti a Cr) anebo alespoň na většině hodnotách pokrytí Θ_O (Fe a V). Druhá situace: korelace je kladná (stechiometrický oxide + kov) na všech pokrytích Θ_O (žádný kov ve 4.řádce). Třetí situace: korelace monotónně roste od velmi záporné po velmi kladnou (Sc) [32]. Čtvrtá situace: prvky mající maximální stabilitu Θ_O pod 100 % je jednoznačně zápornou (Cu) nebo jednoznačně kladnou (Zn) na nízkém (stabilním) Θ_O a jsou zatíženy větším šumem blíže nule a na vysokých (metastabilních) pokrytích Θ_O [32].



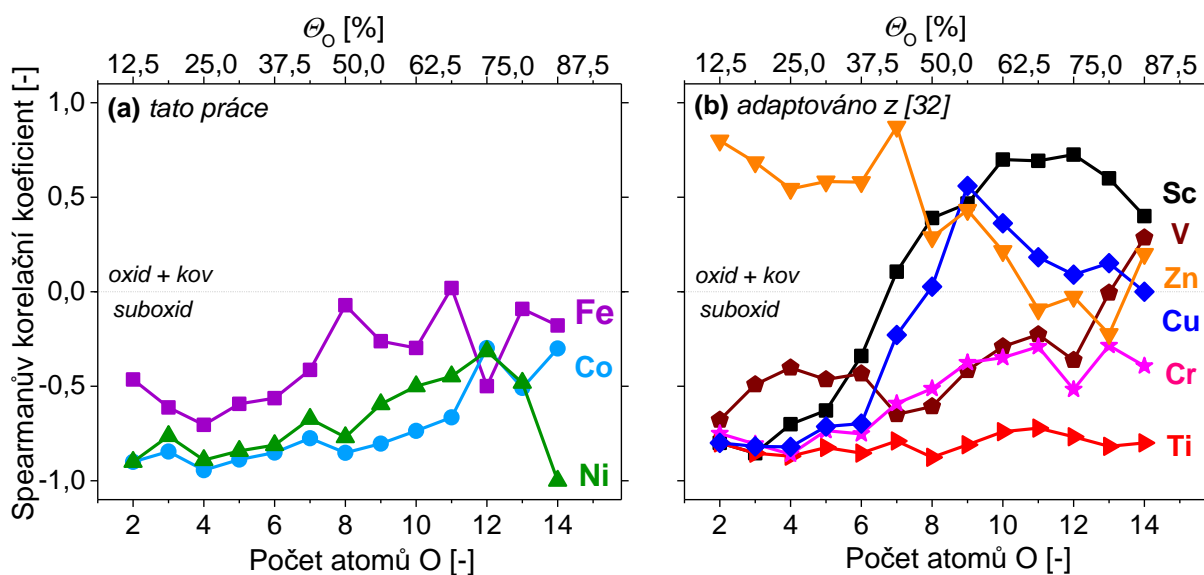
Obr.16 - Závislost energie (E_{conf}) na celkové kvadratické vzdálenosti (D) pro železo (fialově přepočteno na a_{bcc}^2 a pro nikl (zeleně) přepočteno pro a_{fcc}^2 . 4 kyslíkové atomy (povrchové pokrytí $\Theta_O = 25\%$; sloupec vlevo), 8 kyslíkových atomů (povrchové pokrytí $\Theta_O = 50\%$; sloupec uprostřed) a 4 kyslíkové díry (povrchové pokrytí $\Theta_O = 75\%$; sloupec vpravo). E_{conf} je zobrazena v závislosti na preferované konfiguraci a v přepočtu na jeden kyslíkový atom. Tečkovaná čára reprezentuje fit lineární regrese.

Co - kobalt



Obr.17 - Závislost energie (E_{conf}) na celkové kvadratické vzdálenosti (D) pro kobalt. Shora jdou popořadě pokrytí od 3 atomů O ($\Theta_{\text{O}} = 18,75\%$) vždy zleva doprava až k hodnotě pokrytí 13 atomů O ($\Theta_{\text{O}} = 81,25\%$). E_{conf} je zobrazena v závislosti na preferované konfiguraci a v přepočtu na jeden kyslíkový atom. Tečkovaná čára reprezentuje fit lineární regrese.

V případě, co ukazuje *Obr.18* nejsilnější korelaci pro $\Theta_o = 25\%$, v souladu s vizuálním dojmem i maximálním rozsahem hodnot E_{conf} v *Obr.17* a zejména v souladu s minimální hodnotou $E_{\text{ads_min}}$ v *Obr.12*. Lze říci že maximální preference oxidovat (vysoká $|E_{\text{ads_min}}|$) koreluje s maximálně silnou preferencí oxidovat správně (vysoká E_{conf} pro neoptimální konfigurace). Optimální maximálně homogenní konfigurace ($D/a_{\text{fcc}}^2 = 14$ v druhém panelu *Obr.17*) je v souladu s experimentálním pozorováním [37] pravidelně se opakujících ostrůvků 2×2 .

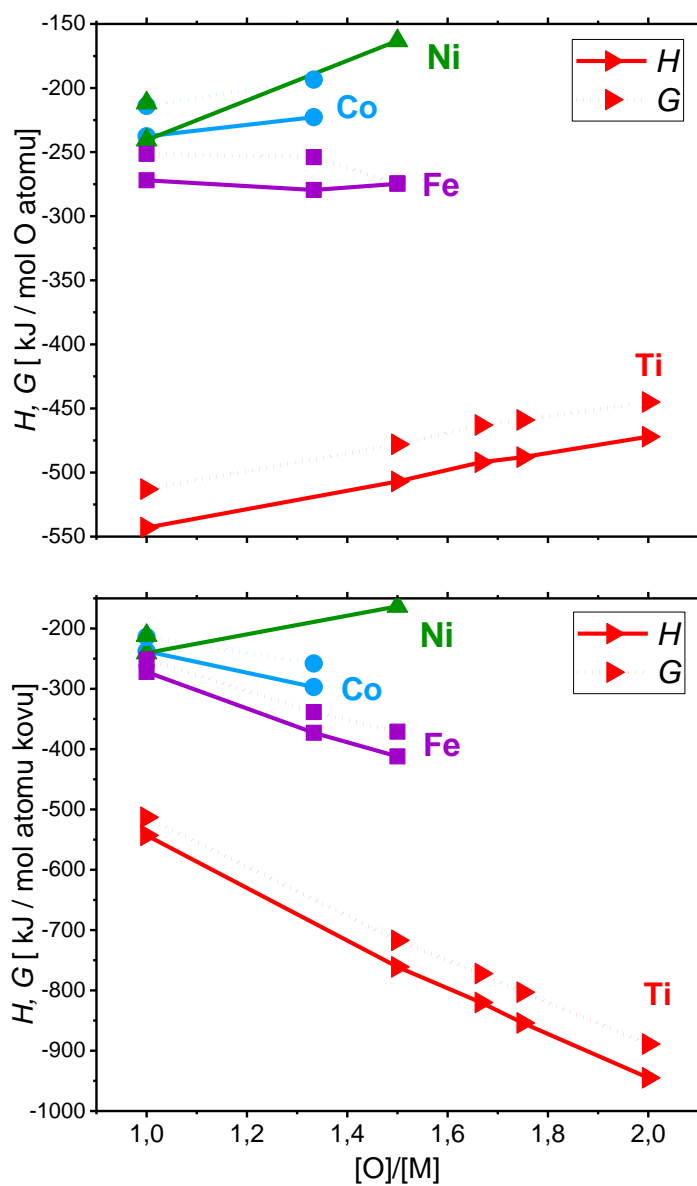


Obr.18 - Závislost Spearmanova korelačního koeficientu (udává míru monotónnosti) na počtu kyslíkových atomů na povrchu kovu (tedy na pokrytí Θ_o). Jsou zde zobrazeny 2 panely: panel (a) obsahuje výsledky mé práce (Fe, Co, Ni), panely (b) obsahuje předchozí výsledky pro zbylé simulované prvky ve 4.řádce periodické tabulky (Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn), které byly adaptovány z [32].

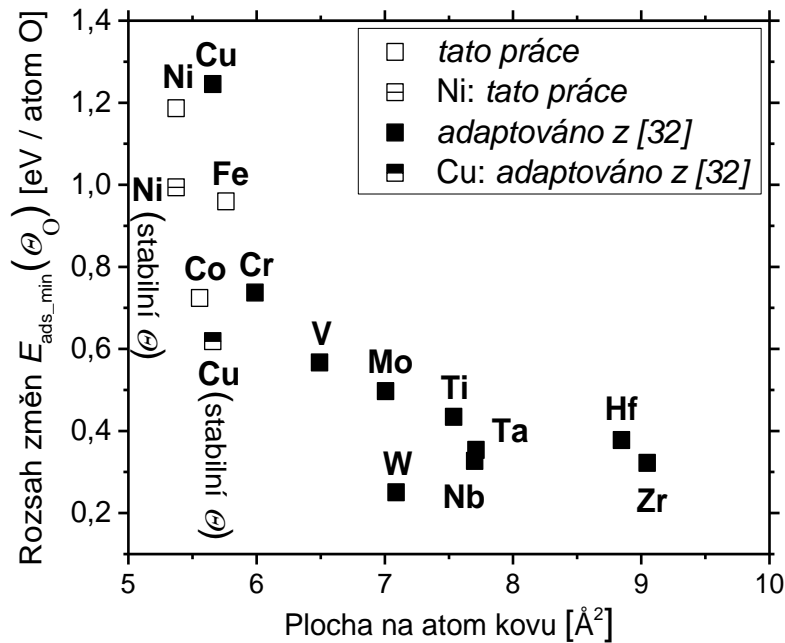
5.3 Entalpie a závislost rozsahu adsorpční energie na velikosti plochy dopadu Θ

Na *Obr.19* jsou znázorněny enthalpie H a volná enthalpie G (Gibbsova energie) pro různé stechiometricity studovaných kovů (různý poměr $[M]/[O]$, kde M je atom kovu a O je kyslíkový atom). Pro porovnání jsem přidala obrázek pro titan, jehož chování je dle *Obr.19* srovnatelné (ve smyslu preference tvorby suboxidu) a zároveň jsou pro něj dostupná data v ref. [32]. Monotónní nárůst H přepočteného na atom O (*Obr.19* nahoře) pro Co , Ni a Ti znamená preferenci tvorby suboxidu pro částečné pokrytí kyslíkem. Pro železo se závislost jeví spíše konstatní nebo lehce klesající, což odpovídá i nízké Spearmanově korelaci pro vyšší pokrytí a tedy metastabilnímu chování. Pro plně zoxidované kovy je řídicí silou H přepočteno na atom kovu (*Obr.19* dole). Minimální hodnoty předpovídají (za dostatku kyslíku) tvorbu oxidů Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO a TiO_2 . Nejnížší obsah O v preferovaném oxidu Ni odpovídá tomu, že právě Ni nedosáhne podle *Obr.13* plně zoxidovaného povrchu.

Na *Obr.20* je znázorněna závislost rozsahu změn $E_{ads_min}(\Theta_O)$ na ploše povrchu připadající na jeden atom oxidujícího kovu. Feromagnetické kovy (Fe , Co a Ni) doplňují trend zjištěný v [32] a potvrzují hypotézu, že s rostoucí plochou na atom kovu se snižuje rozsah změn $E_{ads_min}(\Theta_O)$. Tento rozsah je definovaný jako rozdíl $E_{ads_max} - E_{ads_min}$ a pro monotónní závislost $E_{ads_min}(\Theta_O)$ se jedná o rozdíl hodnot pro minimální a maximální pokrytí kyslíkem. Pro nikl, stejně jako pro měď máme dvě hodnoty, přičemž hodnota mezi minimálním a maximálním pokrytím je spíše teoretická (nad maximální (stabilní) pokrytí Θ_O je další oxidace energeticky nevýhodná). Hodnota pro stabilní pokrytí Θ_O vyjadřuje reálnou hodnotu pro oba kovy.



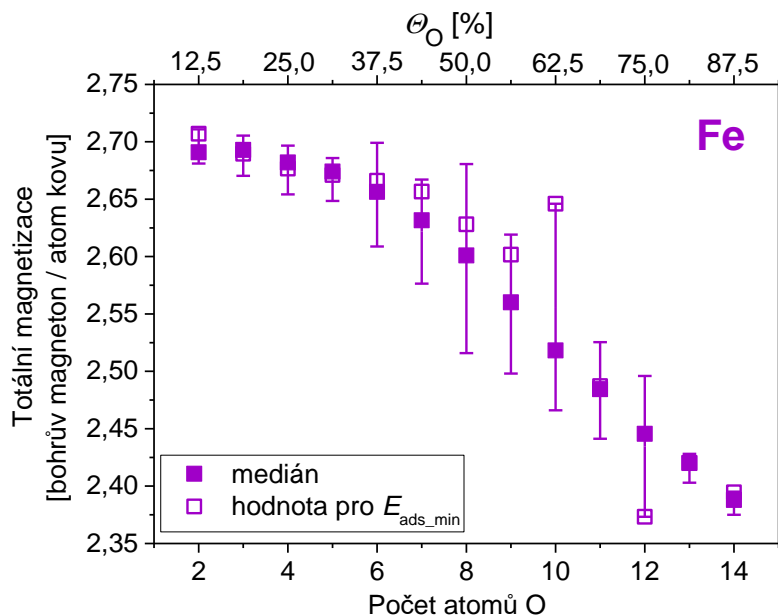
Obr.19 - Závislost entalpie H a volné entalpie G přepočtené na mol atomu kyslíku (graf nahoře) a na mol kovového atomu (graf dole) pro různé stechiometrie kovů (různý poměr atomů kyslíku na atom kovu). Titan (červeně) je pro porovnání převzat z [32] a hodnoty pro železo (fialově), kobalt (tyrkysově) a nikl (zeleně) jsou nalezeny v literatuře [51].



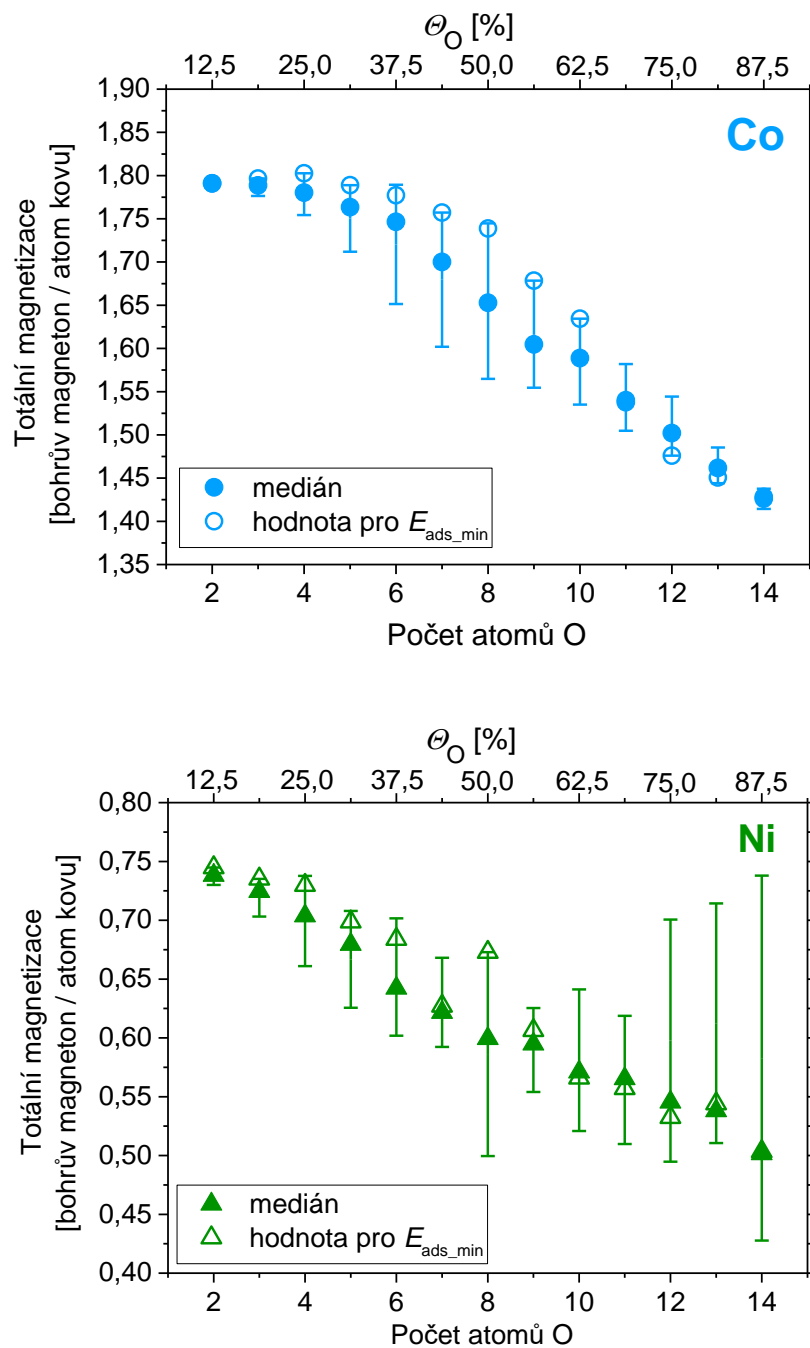
Obr.20 - Rozsah změn (tedy rozdíl maximální a minimální hodnotou) $E_{ads_min}(\Theta_0)$ zde zobrazují pro ty prvky, jež měli rostoucí funkci $E_{ads_min}(\Theta_0)$ a široký rozsah stabilních Θ_0 . Pro nově simulované kovy (Fe, Co, Ni) jsou obě podmínky splněny a ostatní kovy jsou adaptovány z Fig.3 v ref. [32] (také splňují obě tyto podmínky). Plnými značkami jsou označeny kovy adaptovány z [32], prázdnými značkami jsou označeny nově simulované kovy. Pro nikl a měď platí, že je maximální stabilní $\Theta_0 = 65\%$ pro Cu a $\Theta_0 = 80\%$ pro Ni. Z toho důvodu se v grafu objevují dva body. Jeden bod reprezentuje rozdíl mezi maximálním a minimálním pokrytím ($\Theta_0 = 12,5\%$ a $87,5\%$) a je platný pro všechny kovy a druhý bod reprezentuje rozdíl mezi $\Theta_0 = 12,5\%$ a pokrytím odpovídající nejvyššímu stabilnímu Θ_0 ($81,25\%$ pro Ni a $62,5\%$ pro Cu).

5.4 Změna magnetických vlastností po částečné oxidaci feromagnetických povrchů

Na Obr.22 a Obr.22 si můžeme povšimnout změn magnetických vlastností v důsledku oxidace povrchu kovů. Trend totální magnetizace povrchu přepočtené na atom kovu je klesající pro všechny studované kovy (Fe, Co a Ni). Tento trend je pro železo v rozporu s článkem [33], kde pozorovali nárůst magnetizace jednotlivých vrstev kovu (nejvíce při povrchu) s pokrytím povrchu θ_{O} . Kdybych vzala v potaz pouze nejhomonennější konfigurace s daným pokrytím θ_{O} (jako v článku [33]), i přesto by vyšel kvalitativně jiný trend (rozsah totální magnetizace je v znázorněn úsečkou kolem mediánové hodnoty). Pokles totální magnetizace může být způsobený geometrickými změnami po chemisorpci kyslíkových atomů (oddálení atomů kovu od sebe, a tudíž nižším působením na své okolí). Tyto geometrické změny jsou jedny z dalších výsledků mé práce a potvrzeny ab-initio studií [33]. Trend je tím silnější, čím je adsorbovaných atomů O víc.



Obr.21 - Závislost totální magnetizace po dopadu kyslíkových atomů přepočtena na atom kovu (tedy vydělena 48 atomy kovu) na pokrytí povrchu (θ_{O}). Plné značky znamenají medián přes hodnoty magnetizace všech konfigurací odpovídajících danému pokrytí, prázdné značky znamenají hodnotu magnetizace pro termodynamicky nejpreferovanější konfiguraci (tedy pro $E_{\text{ads_min}}$) a úsečky ukazují rozpětí hodnot magnetizace pro dané pokrytí (θ_{O}).



Obr.22 - Závislost totální magnetizace po dopadu kyslíkových atomů přepočtena na atom kovu (tedy vydělena 48 atomy kovu) na pokrytí povrchu (Θ_O). Plné značky znamenají medián přes hodnoty magnetizace všech konfigurací odpovídajících danému pokrytí, prázdné značky znamenají hodnotu magnetizace pro termodynamicky nejpreferovanější konfiguraci (tedy pro E_{ads_min}) a úsečky ukazují rozpětí hodnot magnetizace pro dané pokrytí (Θ_O).

6 Závěr

V úvodu práce byla prostudovaná literatura týkající se reaktivní depozice a teoretickému popisu oxidace feromagnetických kovů (Fe, Co, Ni). Je zde kapitola věnující se stručnému popisu kvantových výpočtů a popisu současné situace na poli kvantových ab-initio simulací oxidace. Dále se práce věnuje metodologii počítačových simulací, metodologii simulacím oxidace a kapitola seznamuje čtenáře s programem PWscf. Zde je detailně popsáno, jak se pomocí výpočtů Birchovy rovnice stanovily vstupní parametry pro simulace oxidace. Jaké jsou preferované polohy dopadu kyslíkových atomů na těsně uspořádané mřížky a kolik takových konfigurací bylo simulováno. Byly provedeny výpočty adsorpčních energií pro různé stupně oxidace povrchů kovů (Fe, Co, Ni), různé rozmístění atomů kyslíku na částečně zoxidovaném povrchu a pro různé magnetické stavy povrchu. Vedlejším zjištěním bylo, že pro feromagnetické kovy je důležitá i počáteční magnetizace, pokud chceme, aby výsledný simulovaný materiál vyšel feromagnetický.

Hlavními výsledky této práce jsou zjištění diskutovaná v poslední kapitole. A to především preference všech tří částečně zoxidovaných feromagnetických kovů (Fe, Co a Ni) k tvorbě homogenního suboxidu. Nejsilnější preference je pro kobalt, který má pro téměř všechna pokrytí nejvyšší absolutní hodnotu Spearmanovy korelace (E_{conf} a D) a nejslaběji vychází tato preference pro železo. Dále bylo zjištěno, že nikl má maximální pokrytí kolem $\Theta_{\text{O}} = 80 \%$, zatímco oba zbylé kovy (železo a kobalt) mají stabilní pokrytí pro adsorpci kyslíku až do pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 100 \%$ povrchu. Dalším důležitým poznatkem je zjištění, že kobalt má pro pokrytí $\Theta_{\text{O}} = 25 \%$ lokální minimum adsorpční energie, které bylo ověřeno teoretickou prací jiných autorů. Pro toto minimum je homogenní suboxid reprezentován charakteristickými strukturami 2×2 (1 atom O na 3 volná místa; periodicky se opakující), což je potvrzeno experimentálním článkem. Železo a nikl takové minimum nemají a průběhy jejich adsorpčních energií v závislosti na pokrytí povrchu oxidem jsou monotónně rostoucí, což potvrzuje tendenci tvořit homogenní suboxid na celé škále stabilních pokrytí (železo do $\Theta_{\text{O}} = 100 \%$ a nikl do $\Theta_{\text{O}} = 80 \%$ pokrytí povrchu). Pomocí experimentální hodnoty entalpií

pro různé stechiometrie kovů byla potvrzena zjištění o preferenci suboxidu. Na závěr byla zkoumána změna magnetických vlastností výše zmíněných kovů po oxidaci. Byl zjištěn pokles magnetizace s rostoucím pokrytím povrchu kovu oxidem pro všechny vyšetřované feromagnetické kovy. Byla pozorována i změna geometrické konfigurace povrchové vrstvy kovu: oddálení atomů kovu v povrchové vrstvě od první podpovrchové v důsledku adsorpce kyslíkových atomů, což je pro železo v souladu s teoretickou studií i experimentem.

7 Použitá literatura

- [1] R. Cornell a U. Schwertmann, „Introduction to iron oxides,“ v *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons, 2003, pp. 1-9.
- [2] V. Stranak, Z. Hubicka, M. Cada, R. Bogdanowicz, H. Wulff, A. Helm a R. Hippler, „Influence of reactive oxygen species during deposition of iron oxide films by high power impulse magnetron sputtering,“ *Journal of Applied Physics B*, sv. 51, č. 095205, 2018.
- [3] Q. Meng, Z. Wang, X. Chai, Z. Weng, R. Ding a L. Dong, „Fabrication of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles using electrochemical deposition,“ *Applied Surface Science*, č. 368, pp. 303-308, 2016.
- [4] U. Khan, A. Akbarb, U. Ahmadb, S. Riazb a S. Naseemb, „Magnetic behavior of iron oxide thin films for biomedical applications,“ *Materials Today: Proceedings*, sv. 10, č. II, pp. 5421-5425, 2015.
- [5] J. Krysa, M. Zlamal, S. Kment a Z. Hubicka, „Photo-Electrochemical Properties of WO₃ and α -Fe₂O₃ Thin Films,“ *Chemical engineering transactions*, sv. 41, pp. 379-384, 2014.
- [6] J. Keraudy, B. Delfour-Peyrethon, A. Ferrec, J. Molleja, M. Richard-Plouet, C. Payen, J. Hamon, B. Corraze, A. Goullet a P. Jouan, „Process- and optoelectronic-control of NiOx thin films deposited by reactive high power impulse magnetron sputtering,“ *Journal of Applied Physics*, sv. 121, č. 171916, 2017.
- [7] T. Maruyama a S. Arai, „Electrochromic Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition,“ *Journal of Electrochemical Society*, sv. 143, č. 4, pp. 1383-1386, 1996.

- [8] X. Xia, J. Tu, J. Zhang, J. Xiang, X. Wang a X. Zhao, „Cobalt Oxide Ordered Bowl-Like Array Films Prepared by Electrodeposition through Monolayer Polystyrene Sphere Template and Electrochromic Properties,“ *Applied Materials & Interfaces*, sv. 2, č. 1, p. 186–192, 2010.
- [9] M. Wang, Y. Thimont, L. Presmanes, X. Diao a A. Barnabe, „The effect of the oxygen ratio control of DC reactive magnetron sputtering on as-deposited non stoichiometric NiO thin films,“ *Applied Surface Science*, sv. 419, pp. 795-801, 2017.
- [10] X. Xie, Y. Li, Z. Liu, M. Haruta a W. Shen, „Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods,“ *Nature*, č. 458, p. 746–749, 2009.
- [11] L. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo a G. Deganello, „Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂–ZrO₂ composite catalysts for methane combustion: Correlation between morphology reduction properties and catalytic activity,“ *Catalysis Communications*, sv. 6, p. 329–336, 2005.
- [12] K. Jiráťová, R. Perekrestov, M. Dvořáková, J. Balabánová, P. Topka, M. Koštejn, J. Olejníček, M. Čada, Z. Hubička a F. Kovanda, „Cobalt Oxide Catalysts in the Form of Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering on Stainless-Steel Meshes: Performance in Ethanol Oxidation,“ *Catalysts*, sv. 5, č. 806, 2019.
- [13] B. Kupfer, K. Majhi, D. Keller, Y. Bouhadana, S. Ruhle, H. Barad, A. Anderson a A. Zaban, „Thin Film Co₃O₄/TiO₂ Heterojunction Solar Cells,“ *Advanced Energy Materials*, č. 1401007, 2014.
- [14] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima a M. Haruta, „Optical recognition of CO and H₂ by use of gas-sensitive Au–Co₃O₄ composite films,“ *Journal of Material Chemistry*, sv. 7, č. 9, p. 1779–1783, 1997.
- [15] A. Aglikova, D. Kudryashova, A. Mozharova, S. Makarov, A. Bolshakov a I. Mukhin, „Peculiarities of Magnetron Sputtering of Nickel Oxide Thin Films for Use in Perovskite Solar Cells,“ *Technical Physics*, sv. 64, č. 3, p. 422–426, 2019.
- [16] W. Li, L. Xu a J. Chen, „Co₃O₄ nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors,“ *Advanced Functional Materials*, sv. 15, č. 5, pp. 851-857, 2005.

- [17] Z. Wu, W. Ren, L. Wen, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, G. Zhou, F. Li a H. Cheng, „Graphene Anchored with Co₃O₄ Nanoparticles as Anode of Lithium Ion Batteries with Enhanced Reversible Capacity and Cyclic Performance,“ *ACS Nano*, sv. 4, č. 6, p. 3187–3194, 2010.
- [18] D. Jan, C. Lee, Y. Yu a H. Chiang, „Evaluation of lithium cobalt oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering as thin-film battery cathodes,“ *Japanese Journal of Applied Physics*, sv. 58, č. 085501, 2019.
- [19] H. Nam, T. Sasaki a N. Koshizaki, „Optical CO Gas Sensor Using a Cobalt Oxide Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition under Various Argon Pressures,“ *Journal of Physical Chemistry B*, sv. 110, pp. 23081-23084, 2006.
- [20] Y. Zhang, H. Tagawa a S. Asakura, „Solid-State CO₂ Sensor with Li₂CO₃-Li₃PO₄-LiAlO₂ Electrolyte and LiCoO₂-Co₃O₄ as Solid Reference Electrode,“ *Journal of Electrochemical Society*, sv. 144, č. 12, pp. 4345-4350, 1997.
- [21] H. Sun, T. Kuo, S. Chen, Y. Chen, H. Lin, M. Yazdi a A. Billarde, „Contribution of enhanced ionization to the optoelectronic properties of p-type NiO films deposited by high power impulse magnetron sputtering,“ *Journal of the European Ceramic Society*, sv. 39, p. 5285–5291, 2019.
- [22] A. Gandhi a S. Wu, „Strong Deep-Level-Emission Photoluminescence in NiO Nanoparticles,“ *Nanomaterials*, sv. 7, č. 231, 2019.
- [23] H. Parkhomenko, M. Solovan, A. Mostovoi, I. Orletskii, O. Parfenyuk a P. Maryanchuk, „Optical and Electrical Properties of Thin NiO Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering and Spray Pyrolysis,“ *Optics and Spectroscopy*, sv. 122, č. 6, p. 944–948, 2017.
- [24] S. Oh, Y. Park, P. Ko a N. Kim, „Effects of Rapid Thermal Treatment on Characteristics of Magnetron-Sputtered NiO Thin Films for Supercapacitor Applications,“ *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, sv. 18, p. 6213–6219, 2018.

- [25] J. Alami, S. Bolz a K. Sarakinos, „High power pulsed magnetron sputtering: Fundamentals and applications,“ *Journal of Alloys and Compounds*, sv. 483, pp. 530-534, 2009.
- [26] T. Lerchová, „Bakalářská práce: Parametrické modelování pulzního vysokovýkonového magnetronového výboje pro depozici vrstev,“ KFY FAV ZČU, Plzeň, 2017.
- [27] P. Kelly a R. Arnell, „Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,“ *Vacuum*, sv. 56, pp. 159-172, 2000.
- [28] D. Mattox, „Chapter 7 - Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering),“ v *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Second Edition)*, William Andrew, 2010, pp. 237-286.
- [29] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. Nam a J. Han, „Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends,“ *Thin Solid Films*, sv. 475, pp. 208-218, 2005.
- [30] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, R. Čerstvý a R. Bugyi, „Process stabilization and a significant enhancement of the deposition rate in reactive high-power impulse magnetron sputtering of ZrO₂ and Ta₂O₅ films,“ *Surface & Coatings Technology*, sv. 236, p. 550–556, 2013.
- [31] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák a J. Kohout, „Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films,“ *Vacuum*, sv. 114, p. 131e141, 2015.
- [32] J. Houška a T. Kozák, „Distribution of O atoms on partially oxidized metal targets, and the consequences for reactive sputtering of individual metal oxides,“ *Surface & Coatings Technology*, sv. 392, č. 125685, 2020.
- [33] P. Błonski, A. Kiejna a J. Hafner, „Theoretical study of oxygen adsorption at the Fe(110) and (100) surfaces,“ *Surface Science*, sv. 590, pp. 88-100, 2005.

- [34] Y. Bai, D. Kirvassilis, L. Xu a M. Mavrikakis, „Atomic and molecular adsorption on Ni(111),“ *Surface Science*, sv. 679, pp. 240-253, 2019.
- [35] S. H. Ma, Z. Y. Jiao, T. X. Wang a X. Q. Dai, „Ab initio study on the adsorption of oxygen on Co(111) and its subsurface incorporation,“ *The European Physics Journal B*, sv. 88, č. 4, 2015.
- [36] Š. Pick, „Comparison of chlorine and oxygen adsorption on the ferromagnetic Fe(001) surface: Density-functional theory study,“ *Surface Science*, sv. 602, p. 3733–3736, 2008.
- [37] J. Bray, G. Collinge, C. Stampfl, Y. Wang a J. S. McEwen, „Predicting the Electric Field Effect on the Lateral Interactions Between Adsorbates: O/Fe(100) from First Principles,“ *Topics in Catalysis*, sv. 61, p. 763–775, 2018.
- [38] S. H. Ma, J. Z. Y. T. X. Wang a X. Q. Dai, „First-principles studies of oxygen chemisorption on Co(0001),“ *Surface Science*, sv. 619, pp. 90-97, 2014.
- [39] T. Matsuyama a A. Ignatiev, „LEED-AES Study of the Temperature Dependent Oxidation of the Cobalt (0001) Surface,“ *Surface Science*, sv. 102, pp. 18-28, 1981.
- [40] Y. Bai, D. Kirvassilis, L. Xu a Mavrikakis M., „Atomic and molecular adsorption on Ni(111),“ *Surface Science*, sv. 679, pp. 240-253, 2018.
- [41] M. Pedio, L. Becker, B. Hillert, S. D'Addato a J. Haase, „Oxygen on Ni(111): A multiple-scattering analysis of the near-edge x-ray-absorption fine structure,“ *Physical Review B*, sv. 41, č. 11, pp. 7462-7466, 1990.
- [42] J. T. Stuckless, C. E. Wartnaby, N. Al-Sarraf, S. J. B. Dixon-Warren, M. Kovar a D. A. King, „Oxygen chemisorption and oxide film growth on Ni{100}, {110}, and {111}: Sticking probabilities and microcalorimetric adsorption heats,“ *The Journal of Chemical Physics*, sv. 106, č. 5, pp. 2012-2030, 1997.

- [43] J. Houška a T. Kozák, „Relationships between the distribution of O atoms on partially oxidized metal (Al, Ag, Cu, Ti, Zr, Hf) surfaces and the adsorption energy: A density-functional theory study,“ *Journal of Applied Physics*, sv. 121, č. 225303, 2017.
- [44] A. A. Mirzoev a D. A. Mirzaev, „Hydrogen–vacancy interactions in ferromagnetic and paramagnetic bcc iron: Ab initio calculations,“ *Physica Status Solidi B*, sv. 252, č. 9, p. 1966–1970, 2015.
- [45] A. Gopejenko, Y. A. Mastrikov, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, P. V. Vladimirov a A. Möslang, „Ab initio modelling of the Y, O, and Ti solute interaction in fcc-Fe matrix,“ *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B*, sv. 433, p. 106–110, 2018.
- [46] R. G. Parr, „Density Functional Theory of Atoms and Molecules,“ v *Horizons of Quantum Chemistry*, Springer, Dordrecht, 1980, pp. 5-15.
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car a et.al, „QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, sv. 21, č. 39, p. 19, 2009.
- [48] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra a et.al, „Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, sv. 29, č. 465901, p. 30, 2017.
- [49] K. Laasonen a R. Car, „Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab-initio molecular dynamics,“ *Physics Review B*, sv. 43, č. 8, pp. 6796-6799, 1991.
- [50] J. P. Perdew, K. Burke a M. Ernzerhof, „Generalized Gradient Approximation Made Simple,“ *Physical review letters*, sv. 77, č. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- [51] J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry (15th edition), McGraw-Hill Professional, 1999.