

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA FYZIKY



**Předpověď struktury vrstev ZnO a ZnO_x
vytvářených atom po atomu pomocí
různých verzí klasické molekulární
dynamiky**

Diplomová práce

Vedoucí práce:

doc. Ing. Jiří Houška, Ph.D.

Vypracovala:

Bc. Kamila Hantová

Plzeň 2021

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 diplomovou práci vypracovala samostatně, pouze s využitím literatury uvedené na jejím konci.

V Plzni dne 28. května 2021

.....

Abstrakt

Tato práce se věnuje modelování tenkých vrstev ZnO a ZnO_x pomocí různých druhů klasické molekulární dynamiky. Interakce mezi atomy je popsána pomocí Buckinghamova potenciálu a reactive force field potenciálu, které byly nalezeny v literatuře. Dále byla ověřena jejich fyzikální správnost. Simulace probíhaly za využití software LAMMPS. Pro zadání jednotlivých simulací byly nalezeny parametry pro nanášení atomů na substrát. Na krystalický substrát ZnO přilétaly jednotlivé atomy zinku a kyslíku. Byly sledovány vlastnosti vzniklých tenkých vrstev v závislosti na energii přilétajících atomů, množství pomalých atomů, teplotě simulačního prostředí a poměru množství atomů kyslíku a zinku.

Ukázalo se, že jednotlivé parametry mají vliv na pórovitost a krystalitu vzniklých vrstev. V případě rozdílného množství atomů zinku a kyslíku, mělo množství kyslíku vliv na rychlost růstu a amorfnost tenké vrstvy.

Abstract

This thesis focused on modeling of ZnO and ZnO_x thin films using various types of classical molecular dynamics. The interaction between atoms is described by the empirical potential and reactive force field potential, which were found in the literature, and their physical accuracy was verified. The simulations were performed in LAMMPS software. For each simulation, the deposition parameters were found. Individual zinc and oxygen atoms were deposited on the crystalline ZnO substrate. The properties of the created thin films were observed dependent on the energy of the deposited atoms, the amount of slow atoms, the temperature of simulated area and the ratio of the number of oxygen and zinc atoms.

The simulation results imply that the individual parameters have an effect on the porosity and crystallinity of the resulting layers. In the case of different amounts of zinc and oxygen atoms, the amount of oxygen affects the growth rate and amorphousness of the thin film.

Obsah

1	Úvod	1
2	Současný stav problematiky	2
2.1	Zkoumaná látka	2
2.2	Transparentní vodivé oxidy	3
2.3	Krystalická struktura	4
2.4	Počítačové modelování pevných látek na atomární úrovni	6
2.5	Metody popisující interakce mezi atomy	6
2.5.1	Metoda empirického potenciálu	7
2.5.2	Buckinghamův potenciál	8
2.5.3	Reactive force field potenciál	9
2.6	Simulace růstu tenké vrstvy	10
2.7	Uspořádání krystalických a amorfních struktur	11
2.7.1	Uspořádání na střední vzdálenost	12
3	Cíle práce	13
4	Metody simulace	14
4.1	Buckinghamův potenciál a jeho ověření	14
4.1.1	Upravený Buckinghamův potenciál	16
4.2	Reactive force field pro ZnO	17
4.2.1	Ověření ReaxFF potenciálu	18
4.3	Ověření cutoffu	19
4.4	Simulační buňka	21
4.5	Časový krok	25
4.6	Termostat	26
4.7	Množství zamrzlých atomů	28
4.8	Urychlení výpočtů	30
4.8.1	Thermal-spike	30
4.8.2	Počet kroků simulace	36
4.9	Sticking koeficient	40

5	Výsledky a diskuze	43
5.1	Vrstvy nanesené s proměnnou energií	43
5.1.1	Sticking koeficient	48
5.1.2	Koordinační čísla	49
5.1.3	Délka vazby	52
5.1.4	Shortest path network rings	53
5.2	Závislost na množství pomalých atomů	56
5.2.1	Sticking koeficient	59
5.2.2	Koordinační čísla	61
5.2.3	Délka vazby	62
5.2.4	SP network rings	63
5.3	Nanášení vrstev za různých teplot	65
5.3.1	Sticking koeficient	68
5.3.2	Koordinační čísla	69
5.3.3	Délka vazby	70
5.3.4	SP network rings	71
5.4	Závislost na množství kyslíku ve vrstvě	73
5.4.1	Sticking koeficient	76
5.4.2	Koordinační čísla	78
5.4.3	Délka vazby	81
5.4.4	SP network rings	82
6	Závěr	83

1 Úvod

Uspořádání atomů v materiálu má zásadní vliv na jeho fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti. To platí pro krystalické i amorfni látky.

Pro pochopení souvislostí mezi vlastnostmi látek a jejich strukturou se využívá fyzika pevných látek, která popisuje dané vlastnosti na makroskopické i molekulární úrovni. Tato znalost je klíčová při vytváření nových materiálů. Největším přínosem k chodu simulací, při kterých jsou vytvářené dané materiály, byl velký nárůst výpočetní kapacity počítačů. Díky tomu je možné provádět velké množství výpočtů a simulací s různými vstupními parametry. Z výsledků mohou být následně určeny vhodné parametry pro vytvoření požadované struktury bez předešlé experimentální výroby.

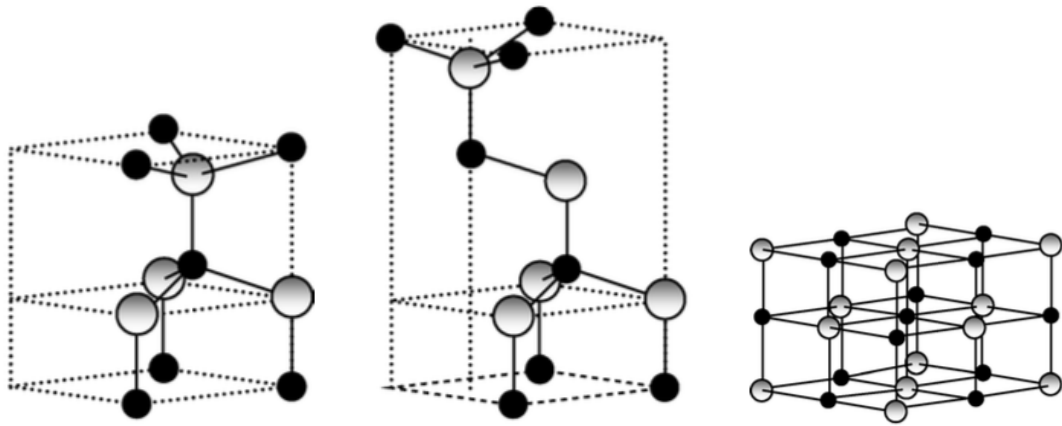
V této práci jsem vyhodnocovala vlastnosti tenkých vrstev ZnO na základě parametrů jejich růstu, kterými byla energie, teplota, množství nízkoenergetických atomů nebo rozdílné složení vrstvy ZnO_x. Struktura vrstev byla zjištěna pomocí počítačových simulací s využitím klasické molekulární dynamiky a různých typů interakčních potenciálů. Vrstva ZnO může být příkladem transparentních vodivých vrstev.

2 Současný stav problematiky

2.1 Zkoumaná látka

ZnO (oxid zinečnatý) je v přírodě vyskytující se bílá, nerozpustná krystalická látka. Vyskytuje se ve třech různých krystalických strukturách: wurtzite, zinc blende a rocksalt. Jednotlivé struktury se liší uspořádáním atomů.

Struktury rocksalt lze dosáhnout při relativně vysokých tlacích. Zinc blende struktura je metastabilní. V přírodě se ZnO vyskytuje v krystalové struktuře wurtzite. Tato struktura (wurtzite) se skládá ze dvou podmřížek hcp (hexagonal close-packed) a je charakterizována koordinačním číslem 4.



(a) Primitivní buňka struktury wurtzite [1]. (b) Primitivní buňka struktury zinc blende [1]. (c) Primitivní buňka struktury rocksalt [1].

Obrázek 1: Primitivní buňky krystalických struktur ZnO.

Vazby v této látce jsou výrazně iontového charakteru a částečně kovalentního charakteru. Šířka zakázaného pásu je pro krystalický materiál $E_f \approx 3,4eV$. [1] Ve formě tenké vrstvy je tato látka využívána například jako katalyzátor či v solárních článcích, neboť se jedná o polovodič s dobrými optoelektrickými vlastnostmi.

2.2 Transparentní vodivé oxidy

ZnO je ve formě tenké vrstvy průhledný a vodivý. Těchto vlastností se dá využít v případech, kdy je zapotřebí průhledná elektroda, například průhledné diody u plochých displejů, u elektrod solárních článků atd. [2].

Transparentní vodivé oxidy jsou obvykle sloučeniny s jedním nebo dvěma kovovými prvky. Materiály by měly být průhledné v oblasti blízkého infračerveného a viditelného spektra záření, proto je šířka zakázaného pásu zhruba 3,4 eV [1]. Vodivost těchto oxidů je závislá na množství elektronů ve vodivostním pásu a jejich omezené mobilitě. Pro zlepšení elektrických vlastností jsou vodivé oxidy obvykle dopovány jiným prvkem (např. AZO – ZnO dopované Al). Ke zlepšení vodivosti může také přispět výroba nestechiometrického oxidu, kdy k vodivosti přispívají kyslíkové vakance.

Obecně lze říci, že vysoká koncentrace volných nosičů náboje zvyšuje absorpci světla, proto je pro lepší průhlednost vhodnější mít takovýchto nosičů méně, ale s vyšší pohyblivostí. Pohyblivost nosičů náboje je ovlivněna různými faktory. Z těch nejvýznamnějších se jedná o rozptyl na defektech (ionized impurity scattering) a přechod skrz hranice zrn (grain boundary scattering). V prvním případě (rozptyl na defektech) se jedná o jev zodpovědný za samotný výskyt volných nosičů náboje. Druhý typ defektů (přechod přes zrna) způsobuje omezenost rozptylu nosičů náboje. [3]

Pro optické a elektrické vlastnosti vrstev oxidů je důležitý vliv výrobních parametrů. S rostoucí teplotou substrátu vznikají větší zrna a zvyšuje se uspořádání. Tím se sníží počet rozptylových center a zvýší se mobilita nosičů náboje a zároveň i propustnost světla. Po určité teplotě však koncentrace volných nosičů náboje klesá, jelikož nedochází ke vzniku kyslíkových vakancí. Ustálí se také propustnost světla. S klesající teplotou substrátu se zvyšuje drsnost materiálu, a tedy i propustnost světla je nižší. [4]

Jak již bylo řečeno, s rostoucími zrny, klesá rezistivita. Tento jev se uplatní hlavně pro tenké vrstvy. Pokud je materiál silnější než 200 nm, stává se rezistivita konstantní, neboť se velikost zrn již výrazně nemění. [5]

Při dopování polovodiče dochází se zvyšováním koncentrace dopantu ke zvýšení

koeficientu absorpce a ke změně šířky zakázaného pásu. Se zvýšením koncentrace příměsi dochází také ke zvýšení množství překážek, přičemž se sníží pohyblivost volných nosičů náboje a zvýší se rezistivita. [6]

2.3 Krystalická struktura

Uspořádání atomů v pevných látkách lze popsat pomocí krystalické struktury, do které se atomy uspořádají ve snaze minimalizovat Gibbsovu energii. Ideální krystaly (maximálně uspořádané) mají translační a bodovou symetrii.

Translační symetrie krystalu zajišťuje, že se krystal při posuvu o translační vektor $R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3$ nezmění. Základní translační vektory a_1, a_2, a_3 jsou jednoznačně určeny pro danou strukturu a n_1, n_2, n_3 jsou celá čísla. Pro translační symetrii je vhodné volit takovou buňku, která je primitivní, tedy má minimální objem.

Při bodové symetrii se vždy alespoň jeden bod zobrazuje sám na sebe. Tento typ symetrie má několik typů: inverze, identita, zrcadlová rovina, rotační osa, zrcadlová rotační osa a inverzní rotační osa. Celkově tak získáváme 32 bodových grup, jejichž značení závisí na konvekci. Pokud přidáme k tomuto druhu i translační symetrii, dostáváme 230 možných prostorových grup. V přírodě bylo pozorováno pouze 177 prostorových grup.

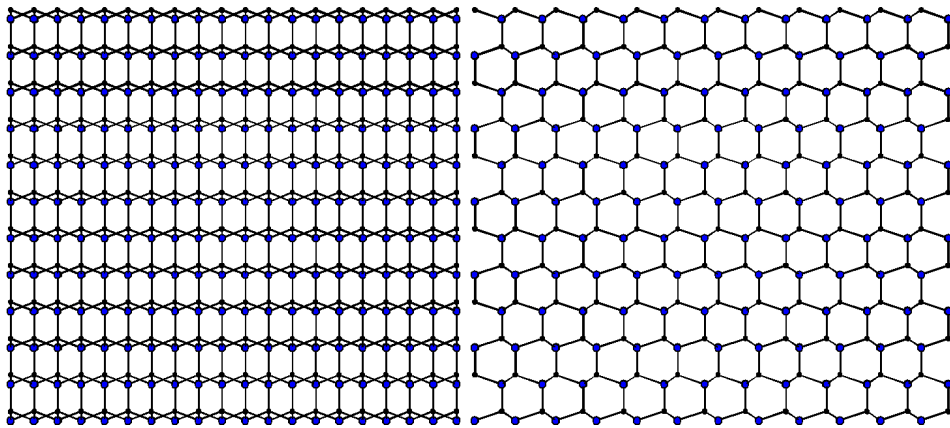
Prostorové mřížky je možné rozdělit do 14 typů (Bravaisovy mřížky), které lze rozdělit do 7 krystalických soustav. Těchto 7 krystalických soustav je zároveň elementárními buňkami tvořenými čtyřbokým hranolem s rovnoběžníkovou podstavou. Násobným opakováním se tvoří krystal. Každý takový krystal je dán třemi translačními vektory a úhly, které svírají jednotlivé vazby. Rozpoznáváme krystalickou soustavu: krychlovou, čtverečnou, kosočtverečnou, šesterečnou, jednoklonnou, trojklonnou a klencovou. Některé z těchto soustav pak mohou mít modifikace spojené s rozmístěním dalších atomů uvnitř mřížky. Vznikají tak již zmíněné Bravaisovy mřížky, mezi které patří kromě 7 primitivních krystalových mřížek: prostorově nebo plošně centrovaná krychlová, prostorově centrovaná čtverečná, bazálně nebo prostorově či plošně centrovaná kosočtverečná a bazálně centrovaná jednoklonná mřížka.

Dalším možným rozdělením je podle uspořádání buď těsné, nebo netěsné. Těsné

uspořádání udává, jak na sobě leží jednotlivé vrstvy. Rozpoznáváme tak těsně uspořádanou hexagonální strukturu (hexagonal close packed lattice - hcp) a plošně centrovanou krychlovou strukturu (cubic face centered lattice – fcc). Hcp strukturu si lze představit jako hexagonální Bravaisovu mřížku s dvouatomovou bází a sekvencí pořadí a-b-a-b-... U fcc struktury je sekvence opakování a-b-c-a-... a třetí vrstva je vůči první pootočená.

U mřížek, které mají v pozadí fcc nebo hcp strukturu, je možné nalézt dva druhy děr. Prvky, které sedí v oktahedrálních děrách se vyznačují koordinačním číslem šest a jednotlivé díry se vyskytují ve středech osmistěnů tvořených jedním prvkem. Tetrahedrální díry jsou ve středech čtyřstěnů z atomů jednoho druhu. Prvky v nich mají koordinační číslo čtyři.

Jak již bylo zmíněno, zkoumaná látka (ZnO) má strukturu wurtzite. Jde o hexagonální strukturu s těsným uspořádáním, která nemá inverzní symetrii. Jedná se tak o dvě svíse posunuté hcp mřížky, u niž je polovina tetrahedrálních děr zaplněna kationty zinku. Po obsazení obou podmřížek hcp jedním typem atomů vznikne struktura hexagonálního diamantu.



Obrázek 2: Krystalická struktura ZnO (wurtzite (0001)) 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

Modelování pevných látek na atomární úrovni lze provést s různou přesností a časovou náročností. Nejpřesnější metodou modelování a výpočtů je metoda ab-initio, která je prováděna na úrovni hustoty elektronových stavů s přesností na úrovni Schrödingerovy rovnice. Výsledky získané touto simulací odpovídají hodnotám z experimentálního pozorování. Velikost popisovaného systému je pro tento způsob modelování omezen z důvodů vysoké náročnosti na výpočetní kapacitu procesorů a paměť počítačů.

Rychlejší a méně náročné metody pro modelování jsou metody využívající klasickou molekulární dynamiku (kapitola 2.5). Tyto metody pracují s principy klasické fyziky pracující s celými homogenními atomy. Pohyb atomů je vypočten pomocí numerické integrace pohybových rovnic. Takovéto výpočty jsou poměrně rychlé, nicméně s množstvím atomů rychlost klesá. Pro výpočty pomocí empirického potenciálu je rychlost výpočtů $O(N)$, kde N je počet atomů. Pro srovnání rychlost výpočtů ab-initio je nejčastěji $O(N^3)$, kde N je počet kvantově popsanych elektronů. [7]

Při modelování krystalické látky se pracuje s danou simulační buňkou tvořenou elementární buňkou nebo jejím násobkem. Je tedy dán počet atomů, druh jednotlivých částic a následně objem buňky nebo tlak působící na stěny buňky. Při modelování mohou nastat dva případy konstantních hodnot. V prvním případě je kontrolní teplota buňky konstantní (NVT), v druhém případě je konstantní celková energie (NVE).

2.5 Metody popisující interakce mezi atomy

Jak bylo zmíněno, doba simulace roste s množstvím atomů v oblasti. Malé molekuly lze modelovat pomocí metod kvantové chemie, které jsou velmi přesné. Pro oblasti se stovkami atomů lze využít metod založených na teorii funkcionálu hustoty (DFT), které počítají vlnové funkce základních stavů systému s množstvím elektronů. Výsledkem takovýchto výpočtů jsou celková energie a meziatomární síly. Metoda těsných vazeb využívá k výpočtům aproximaci vlnové funkce systému vázaných atomů za pomoci superpozice vlnových funkcí izolovaných atomů. Metoda empirického potenciálu je využívána pro modelování velkých oblastí s více než tisíci

atomy (velikost $\approx 10^2$ Å). Tato metoda popisuje energii jako funkci poloh atomových jader.

2.5.1 Metoda empirického potenciálu

Metoda empirického potenciálu je využívána pro velké simulační oblasti. Interakce mezi atomy jsou rozděleny na krátkodosahovou a dalekodosahovou část.

Krátkodosahovou část lze rozdělit na několik typů.

Two-body potenciály jsou využívány pro relativně těsná uspořádání, u kterých je energie funkcí délky vazeb mezi jednotlivými atomy. Mezi tyto potenciály se řadí i Buckinghamův potenciál, který je v této práci využit.

Mezi multibody potenciály patří ty, u kterých energie závisí na širším okolí atomu, tedy na koordinačním čísle a úhlech. Pokud jsou zahrnuty úhly mezi vazbami, jedná se o *three-body* potenciál. Pokud se jedná o úhly mezi vazbou a danou rovinou, jedná se o *four-body* potenciál. Kovalentní potenciál (*bond-order*) je typ potenciálu, který počítá energii jako funkci závislou na koordinačních číslech jednotlivých atomů. Pokud je koordinační číslo vysoké, je energie poskytnutá do jedné vazby malá a atom již další vazby netvoří. Pokud je koordinační číslo malé, je tomu naopak. *Reactive potenciál* (ReaxFF) je sofistikovaná verze výše zmíněných typů potenciálů.

Pro popis kovových materiálů je používána metoda vestavených atomů (*EAM*). V tomto případě je látka brána jako uspořádání kladně nabitých atomů v negativně nabitém „moři elektronů“. *EAM* počítá s příspěvkem každého kladně nabitého atomu k elektronovému „moři“ a energií plynoucí z umístění atomu v něm.

Dalekodosahová (Coulombická) složka je při simulacích uvažovaná pouze, jedná-li se o nabité atomy. Pokud je v daném systému jediný prvek (náboje jsou nulové), nemá tento člen smysl. Pokud je v systému více prvků s podobnými elektronegativitami, náboje jsou téměř nulové a Coulombický člen není nutný. Pokud se elektronegativity prvků liší více, nebo jsou náboje atomů proměnné, je tento člen nutný. Pro tento člen je možné započítat i polarizovatelnost atomů, kdy jsou pevná jádra spojena se středem elektronové slupky pružinou. V takovém případě je nutné připočítat i adekvátní počet parametrů.

Mezi hlavní vstupní parametry pro modelování pomocí metody empirického potenciálu patří energie a složení částic vytvářejících vrstvu. Časový průběh je možný

sledovat až v řádech pikosekund v závislosti na použitém typu potenciálu a požadované sledovací době. Fitování daného potenciálu je složitější než pro ostatní metody, neboť je vytvářen pro každou vazbu mezi atomy zvlášť. Fitování je možné provést pomocí ab-initio modelů (kvantové výpočty) nebo experimentu, například zkoumání závislosti vazebné energie molekul na délce vazby (kovalentní vazby) nebo závislosti formovací energie na mřížkové konstantě (krystaly).

2.5.2 Buckinghamův potenciál

Pohyb atomů, a tedy jejich vzájemné silové působení, lze popsat pomocí pohybových rovnic. Působení atomů při jejich pohybu, a tedy jejich potenciální energii z toho plynoucí, lze vyjádřit jako součet krátko- a dalekodosahové složky.

Dalekodosahovou složku označujeme jako Coulombickou a lze ji napsat ve tvaru:

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

kde ϵ je elektrická permitivita prostředí, q_1 a q_2 náboje atomů a r jejich vzdálenost. Elektrická neutralita celého materiálu musí zůstat zachována.

Krátkodosahová složka se liší v závislosti na typu empirického potenciálu. Buckinghamův potenciál je typ two-body potenciálu, který nahlíží na atomy jako na homogenní tělesa s využitím klasické fyziky. Takovýto potenciál lze vyjádřit pomocí rovnice:

$$U_b(r) = a e^{-\frac{r}{\rho}} - Cr^{-6}, \quad (2)$$

kde U_b vyjadřuje krátkodosahovou složku a konstanty A , C a ρ jsou voleny pro konkrétní dvojici prvků a r je vzdálenost mezi atomy takovéto dvojice.

Tento typ potenciálu je vhodný pro popis iontových vazeb mezi atomy, kde jsou interakce závislé převážně na vzdálenosti. Díky tomu lze dosáhnout dostatečné přesnosti výpočtů i přes jednodušší vztahy pro celkovou potenciální energii. Takové výpočty jsou velmi rychlé.

Nevýhodou tohoto potenciálu je nepřesnost výpočtů při malých meziatomových vzdálenostech r .

2.5.3 Reactive force field potenciál

Reactive force field potenciály (ReaxFF) byly původně vyvinuty pro popis chování a studium uhlovodíků, oxidů a jejich rozhraní. Díky tomuto popisu lze studovat lomové charakteristiky a charakteristiky změn struktury v dynamických systémech. [8]

Tento typ potenciálu je velmi sofistikovaný multibody potenciál, který zahrnuje i bond-order model. Zahrnuje two-, three- i four-body krátkodosahové složky a zahrnuje také Coulombickou složku. Náboje atomů (jednotlivých částic) nejsou fixní jako u Buckinghamova potenciálu, ale jsou proměnné. Jejich velikost je počítána na základě konektivity a geometrie s využitím metody ekvalizace elektronegativity (Electronegativity Equalization Method – EEM) [8]. Dojde tak k přerozdělení nábojů mezi atomy materiálu, přičemž celkový náboj je zachován. Vazby, které tento typ potenciálu popisuje, mohou být iontové, kovalentní i kovové.

Parametry ReaxFF potenciálu jsou fitovány tak, aby odpovídaly sadě testovacích hodnot získaných při výpočtech kvantové mechaniky (ab-initio výpočty). Těmito parametry jsou energie, geometrie a náboj.

Celková interakční energie atomu je počítána pomocí vztahu:

$$\begin{aligned} E_{system} = & E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{lp} + E_{val} \\ & + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb}, \end{aligned} \quad (3)$$

kde E_{bond} je vazebná energie závislá na vzdálenosti, E_{over} je potenciální energie reprezentující vyšší koordinační číslo než je preferované, E_{under} potenciální energie reprezentující nižší koordinační číslo než je preferované, E_{lp} je energie volných elektronových párů (lone-pairs), E_{val} energie valenčních úhlů, E_{pen} charakterizuje zvýšení energie plynoucí z násobných vazeb, E_{tors} energie torzních úhlů, E_{conj} energie konjugovaných vazeb, $E_{vdWaals}$ energie van der Waalsových vazeb a $E_{Coulomb}$ je energie Coulombické interakce. Všechny tyto energie, kromě $E_{vdWaals}$ a $E_{Coulomb}$, jsou závislé na uspořádání vazeb mezi atomy, které přispívají k celkové energii v závislosti na okolí. Energie, které nezávisí na uspořádání ($E_{vdWaals}$ a $E_{Coulomb}$) jsou počítány pro každou dvojici atomů bez ohledu na okolní vazby. [9] [8]

2.6 Simulace růstu tenké vrstvy

Výslednou strukturu tenké vrstvy lze předpovědět pomocí simulací růstu. Použitím klasické molekulární dynamiky v simulacích předpokládáme, že se atomy budou nanášet postupně (atom po atomu) a takovéto částice budou reprezentovány homogenními kuličkami s danými parametry. Výsledné tenké vrstvy lze porovnat s daty z experimentu.

Simulované chování atomů s využitím empirického potenciálu se provádí za využití pevně dané skupiny atomů v simulační buňce (obvykle tvaru kvádru). Takováto buňka reprezentuje část systému, ve kterém se periodicky opakuje. Při modelování se tak využívá periodických okrajových podmínek. Díky těmto podmínkám atom nemůže opustit simulační oblast a pokud překročí stěnu buňky, objeví se na opačném konci této buňky. Souřadnice spodních atomů jsou zafixovány a nad substrátem (ve směru osy z) je definována vrstva vakua, ve kterém jsou generovány nově přilétající atomy.

Na začátku simulace se algoritmem nad zadaným substrátem (s periodickými okrajovými podmínkami) v dané výšce nad povrchem vygeneruje skupina atomů s náhodnými souřadnicemi x , y a danou počáteční energií. Pro následný postup simulace je využíván software LAMMPS. Atomy interagují s materiálem a dochází k výměně energie bez kontroly teploty v oblasti rostoucí vrstvy. Teplota substrátu je nadále kontrolována. Tato část simulací se nazývá *fixed-energy run* (NVE) a dochází při ní k srážkám atomů a vzniku a zániku vazeb. Následně je teplota nanesených atomů ustálena. Přebytečná energie je odstraněna a teplota kontrolované oblasti je obnovena. Tato část se nazývá *fixed-temperature run* (NVT). Nakonec jsou ze simulační oblasti odstraněny ty atomy, které nestačily utvořit vazbu, nebo se odprášily. Generování atomů a následné kroky se zopakují.

Mezi důležité parametry simulace patří tlumící doba termostatu (*damping time*), časový krok integrace (*time step*), teplota substrátu a parametry generovaných atomů (energie, typ jednotlivých atomů atd.). Tlumící doba termostatu je volena tak, aby se neprojevila vyšší než vlastní vibrační frekvence materiálu (pokud je hodnota tlumící doby příliš malá). Zároveň však nesmí docházet k pozdnímu upravování teploty (dlouhá doba). V důsledku čehož by substrát dosahoval vysokých teplot,

kteře by k požadované hodnotě klesaly velmi pomalu. Za daný časový krok by atom neměl urazit vzdálenost vyšší, než jsou jednotky procent meziatomové vzdálenosti.

2.7 Uspořádaní krystalických a amorfních struktur

U pevných látek rozeznáváme několik typů uspořádaní. Krystalické látky mají uspořádaní na dlouhou vzdálenost, která je dána symetrií krystalu a popisuje korelace mezi každými dvěma atomy. Jak již bylo zmíněno, u krystalů se vyskytuje translační a rotační symetrie. Druhá zmíněná se vyskytuje i u kvazikrystalů.

Z důvodu strukturních poruch u amorfních materiálů chybí zjednodušení, které poskytuje pravidelnost krystalů. U těchto materiálů můžeme nalézt uspořádaní na krátkou či střední vzdálenost. Uspořádaní na krátkou vzdálenost popisuje materiál vzhledem k jeho koordinačním číslům jednotlivých atomů nebo preferované délce vazby. Tyto hodnoty by si měly být podobné jak pro krystalický, tak pro amorfní materiál stejného složení. Rozdíly mezi jednotlivými hodnotami stejného typu jsou často shodné s rozdíly hodnot mezi jednotlivými krystalickými fázemi. Délka vazby, úhel mezi nimi a další vlastnosti jsou v případě amorfní látky popsány statisticky a jsou závislé na teplotě a metodice vytváření.

Existence nebo neexistence vazby je dána pomocí analýzy RDF (Radial distribution function). Tato funkce udává, jaké je rozdělení meziatomárních vzdáleností v dané zkoumané látce (či buňce). Graf této funkce udává počet dvojic atomů daných prvků v určité vzdálenosti.

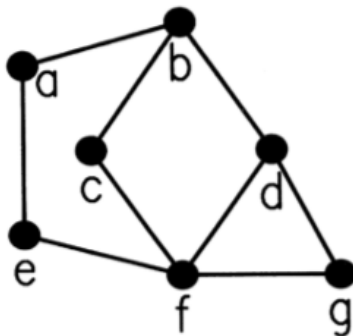
Výpočet koordinačního čísla probíhá na základě porovnání vzdáleností atomů s vhodným cutoffem (například u hcp mřížky je koordinační číslo 12). Proto se očekává, že v rámci vnitřního objemu zrna bude mít velká část atomů toto (preferované) koordinační číslo. Na hranici zrn bude takovýchto atomů méně, a tedy i koordinační číslo bude jiné. Nevýhodou této metody je stejné koordinační číslo pro různé struktury (například hcp a fcc).

2.7.1 Uspořádání na střední vzdálenost

Metoda *shortest path (SP) network rings* podává představu o struktuře materiálu pomocí využití teorie grafů. V této teorii jsou jednotlivé uzly reprezentovány jednotlivými atomy a vazby mezi uzly jsou i vazby mezi těmito atomy. K tomuto výpočtu se používá i výše zmíněná funkce RDF pro nalezení vazeb mezi atomy.

Při výpočtech SP network ring statistiky jsou hledány uzavřené cesty v grafu, které mají nejkratší možnou délku (prstence).

Pomocí této metody lze předpovědět, jak moc je daná struktura amorfni/krytalická, deformovaná atd. U amorfniích látek jsou délky prstenců větší než u krytalických látek. U amorfniích či neznámých struktur lze pomocí této metody určit, které z krytalických struktur se naše struktura podobá.



Obrázek 3: Příklad 2D struktury. SP ring jsou zde $abcfea$, $abdfea$, $bdpcb$ a $dgfd$. SP ring z důvodu existence zkratky nejsou $bdgpcb$ a $abdgfea$. [10]

K metodám zkoumajících uspořádání látky na střední vzdálenost patří také metoda CNA (*Common neighbor analysis*). Touto metodou 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 spojujícího společné sousedy. Podle četností těchto indexů je popsáno rozdělení a vlastnosti materiálu.

3 Cíle práce

1. Prostudovat literaturu zabývající se empirickými interakčními potenciály umožňujícími popis ZnO (fixní náboje) a především ZnO_x (proměnné náboje).
2. Prostudovat experimentální i teoretickou literaturu zabývající se růstem ZnO, ZnO_x a příbuzných materiálů jako je AZO.
3. Provést simulace růstu tenkých vrstev ZnO a ZnO_x v širokém rozsahu hodnot x a v širokém rozsahu procesních parametrů (např. energie rychlých částic, poměr rychlých a pomalých částic, teplota, orientace krystalů).
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)[11]. Tento program umožňuje nastavit všechny potřebné parametry, jež jsou potřebné k chodu simulací a zároveň byly objektem zájmu této práce. Tato kapitola popisuje nalezení nejvhodnějších parametrů simulace, ale i jejich teoretický popis. Pro jednotlivé typy potenciálů pracuje tento program s rozdílnými jednotkami, proto bylo vždy nutné hodnoty přepočítat.

4.1 Buckinghamův potenciál a jeho ověření

Jak již bylo zmíněno, Buckinghamův potenciál lze vyjádřit pomocí rovnice (2). Dobře naitovaný interakční potenciál by měl pro dané rozměry primitivní buňky minimalizovat potenciální energii materiálu s těmito rozměry. V literatuře byly nalezeny různé interakční potenciály s Buckinghamovým, Morseovým či kombinovaným typem potenciálu s různou velikostí nábojů atomů.

Pro výběr optimálního potenciálu byla zkoumána minimální celková energie krystalu s 2880 atomy v rozmezí 80 až 110 % experimentální velikostí rozměru buňky (a , c). Globální minimum takto získaných energií by mělo být blízké ke 100 % velikosti vzdáleností získaných z ab-initio výpočtů, které byly $a = 3,250[\text{Å}]$, $c = 5,207[\text{Å}]$ [1]. Získané hodnoty byly porovnány s těmito hodnotami.

Další metodou pro posouzení potenciálů je nalezení minimální potenciální energie zkoumaných interakčních potenciálů. Získaná hodnota byla vydělena číslem 1440, čímž byla získána hodnota potenciální energie pro dvojici atomů (energie formovací jednotky - formula unit - F.U.). Ke každé ze získaných energií byla připočtena hodnota ionizační energie kyslíku a elektronové afinity zinku, které byly pro případ, že náboje nebyly celočíselné, interpolovány. Výsledně získané kohezní energie na formovací jednotku byly porovnány s hodnotami získanými z výpočtů ab-initio. Pro ZnO se strukturou wurtzite vychází tato energie $-7,69$ eV.

Ze všech nalezených potenciálů se ukázal jako optimální právě Buckinghamův potenciál s celočíselnými náboji atomů Zn^{+2} a O^{-2} [12]. Potenciály s neceločíselnými náboji atomů [13], [14] neměly výsledné energie odpovídající očekávaným hodnotám. Ostatní potenciály s celočíselnými náboji [15], [13] měly shodu s očekávanými

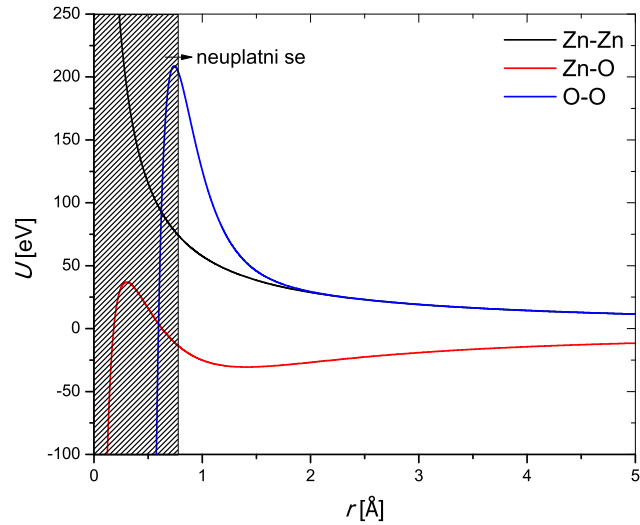
velikostmi buňky průměrně nižší než vybraný potenciál.

Vybraný potenciál je Buckinghamova typu a podrobněji byl popsán výše. Hodnoty jednotlivých konstant pro možné vazby zinku a kyslíku jsou:

potenciál	náboj Zn/O	energie/F.U. [eV]	rozdíl a [%]	rozdíl c [%]
Binks [12]	± 2	-4,72	0,88	2,16
Lewis 1. [15]	± 2	-5,90	1,12	5,32
Lewis 2. [15]	± 2	-5,66	3,21	5,32
Wang [13]	$\pm 1,14$	0,85	25,48	11,79
Pedone [14]	$\pm 1,2$	-18,84	3,24	0,82

Tabulka 1: Tabulka výsledků minimálních energií jednotlivých interakčních potenciálů získaných z literatury. Procentuální rozdíly vzdáleností a , c z výpočtů od hodnot z ab-initio výpočtů jsou udávány v absolutní hodnotě. Minimální energie je v jednotkách eV/F.U., kdy hodnota z ab-initio výpočtů je - 7,68 eV/F.U..

Hodnoty potenciální energie pro malé vzdálenosti (r) v tomto případě divergují k $-\infty$ místo k $+\infty$. Atomy jsou tedy při velmi malých vzdálenostech přitahovány, místo toho, aby se odpuzovaly. Tento jev se nesmí při výpočtech uplatnit.

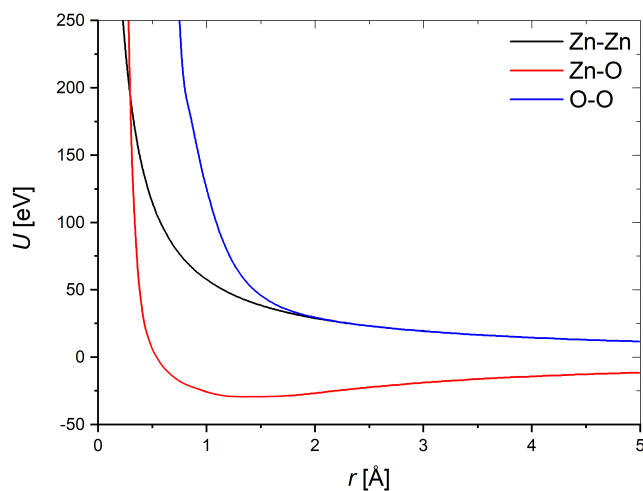


Obrázek 4: Průběh potenciální energie ($U(r)$) dvojice atomů v závislosti na vzdálenosti (r) mezi nimi s vyznačenou oblastí nefyzikálního chování pro malé meziatomární vzdálenosti r .

4.1.1 Upravený Buckinghamův potenciál

V případech, kdy se atomy v důsledku vysoké energie k sobě příliš přiblíží, dojde mezi nimi k přitahování. Atomy tak překonají energetickou bariéru, kterou je možné pozorovat z průběhu funkce $U(r)$, proto je nutné potenciál upravit.

Možným řešením je nahrazení problematické části konstantou nebo aproximace dané části exponenciální funkcí, což bylo využito v této práci. Následně byla funkce extrapolována do dané oblasti malých r . V důsledku tohoto opatření jsou velmi blízké atomy od sebe odpuzovány.



Obrázek 5: Průběh potenciální energie ($U(r)$) dvojice atomů v závislosti na vzdálenosti (r) mezi nimi po provedení úpravy Buckinghamovy krátkodosahové složky zajišťující správné chování pro malé meziatomární vzdálenosti r .

4.2 Reactive force field pro ZnO

Parametry ReaxFF jsou zjišťovány pomocí výpočtů kvantové chemie a jsou v nich zahrnuta opatření pro přenositelnost (například: nefixní náboje atomů). Parametry pro vazbu O-O jsou stejné pro všechny různé sloučeniny, což snižuje potřebný počet dat, jelikož možných sloučenin je mnoho.

Pro zjištění parametrů pro ZnO je důležité zjistit data pro pevné (dále označení s) ZnO, povrch ZnO, Zn, O a Zn s plynnou fází [8]. Takovou sadu parametrů lze využít pro modelování rozhraní kov-oxid a systémy, kde Zn nebo ZnO interaguje s jinými prvky/molekulami, pokud je taková interakce možná. V případě tohoto popisu byl ve zdrojových člancích upřednostněn popis ZnO(s) před popisem klastrů a hydroxidů v plynné fázi. [8] [16]

Parametrizace vyžaduje kompromisy z důvodů množství vazeb a prvků. Parametrizace ZnO proběhla v několika krocích, při kterých byla vybrána počáteční sada datových bodů (energie, náboj, geometrie) z výpočtů kvantové mechaniky. Následně byly vybrány vhodné energie pro rovnici (3) a přizpůsobeny parametrům sady. Poté bylo zkontrolováno, zda je soubor dat dostatečně reprodukován. Pokud tomu tak

nebylo, byl postup zopakován. Nakonec byla provedena validace dat podle výpočtů kvantové chemie. [8]

Při popisu ZnO bylo zjištěno, že některé členy v rovnici (3) jsou zanedbatelné. Výsledná rovnice popisu je:

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{val} + E_{vdWaal} + E_{coulomb} \quad (4)$$

Na základě výpočtů kvantové mechaniky pro Zn(s), ZnO(s) a zinkové hydroxidy byly zjištěny parametry vazebné energie (E_{bond}) pro Zn-O, Zn-Zn a energie valenčních úhlů (E_{val}) pro Zn-O-Zn, O-Zn-O, O-Zn-Zn a Zn-O-H. Energie Coulombické interakce ($E_{Coulomb}$) a energie van der Waalsových vazeb (E_{vdWaal}) jsou počítány pro každou dvojici atomů bez ohledu na konektivitu. Člen E_{over} (potenciální energie reprezentující vyšší koordinační číslo, než je preferované) působí jako energetická podmínka zajišťující, že se nebudou vytvářet nadměrné vazby mezi více atomy, tedy atom nebude mít vyšší koordinační číslo, než je preferované. [8]

Celkem bylo tímto způsobem vybráno 44 parametrů pro datovou sadu s 347 datovými body [8].

4.2.1 Ověření ReaxFF potenciálu

Dobře naitovaný potenciál by měl vést k minimální potenciální energii pro danou strukturu. To platí i v případě ReaxFF potenciálu. V literatuře byly nalezeny dva takovéto potenciály [16], [8]. Pro posouzení správnosti, byly spuštěny stejné simulace s daným krystalem (2880 atomů) jako pro Buckinghamův potenciál.

potenciál	energie/F.U. [eV]	rozdíl a [%]	rozdíl c [%]
Rayman [8]	-7,756	0,63	2,39
Barcaro [16]	-7,053	4,61	4,37

Tabulka 2: Tabulka výsledků minimálních energií jednotlivých ReaxFF potenciálů získaných z literatury. Procentuální rozdíly vzdáleností a , c z výpočtů od hodnot z ab-initio výpočtů jsou udávány v absolutní hodnotě. Minimální energie je v jednotkách eV/F.U., kdy hodnota z ab-initio výpočtů je - 7,68 eV/F.U..

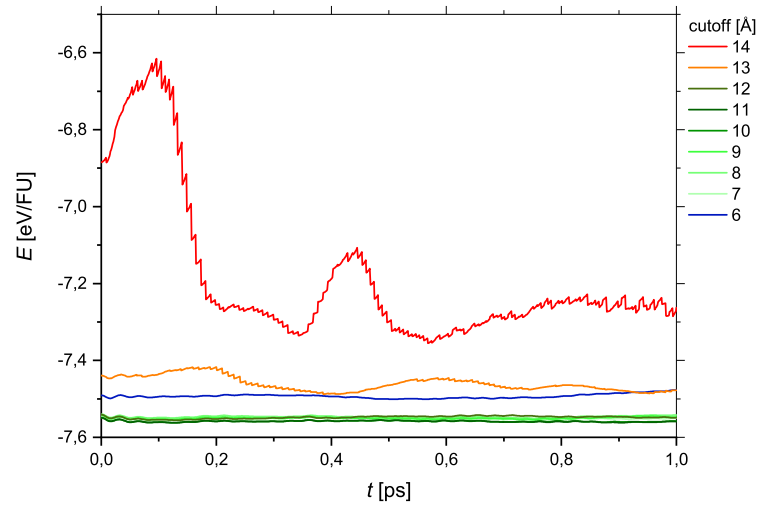
Stejně jako u ověření Buckinghamova potenciálu byly velikosti rozměrů buňky brány z ab-initio výpočtů, kde $a = 3,250[\text{Å}]$, $c = 5,207[\text{Å}]$ [1]. K těmto hodnotám měl nejbližší potenciál od autora D. Raymond [8], který měl i energii blíže té z ab-initio výpočtů ($-7,69 \text{ eV}$ [1]). Potenciál z článku G. Barcaro [16] měl výsledné hodnoty více odlišné od těch z ab-initio výpočtů.

Jelikož byly výsledné velikosti primitivní buňky a , c a energie blíže hodnotám z ab-initio výpočtů pro výpočty s potenciálem od D. Raymond [8], byl tento ReaxFF potenciál použit i pro budoucí výpočty.

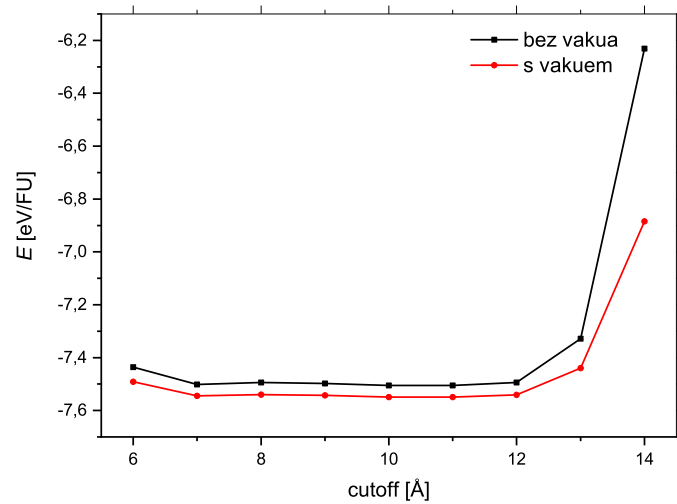
4.3 Ověření cutoffu

V hodnotách a parametrech pro ReaxFF potenciál byla doporučena hodnota cutoffu (Taper radius) 10 Å . Tato hodnota udává, na jakou maximální vzdálenost na sebe atomy působí. V případě výpočtů pomocí programu LAMMPS lze tuto hodnotu zadávat explicitně.

Tato hodnota byla ověřena zadáním vyšších i nižších hodnot cutoffu a zkoumáním průběhu potenciální energie termalizovaného substrátu (2760 atomů + 120 zamrzlých) po dobu 1ps (s krokem 0,001ps). Dále byla zkoumána počáteční potenciální energie oblasti před začátkem termalizace (0. krok), a to s vakuem nebo bez vakua nad substrátem.



Obrázek 6: Průběh potenciální energie substrátu s vrstvou vakua (31 Å) v čase a v závislosti na zadaném cutoffu v rozmezí 6 – 14 Å. Energie je přepočtena na eV na formovací jednotku.

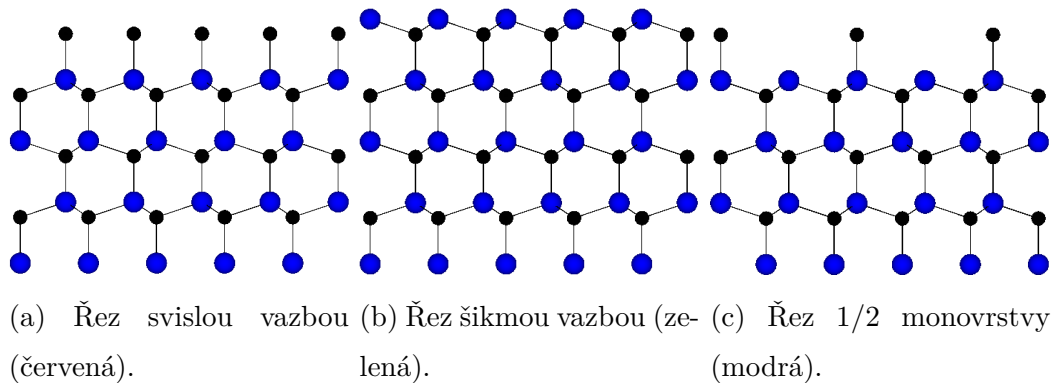


Obrázek 7: Hodnoty potenciální energie před započítáním termalizace substrátu s vrstvou vakua (31 Å) nebo bez vakua. Energie je přepočtena na eV na formovací jednotku.

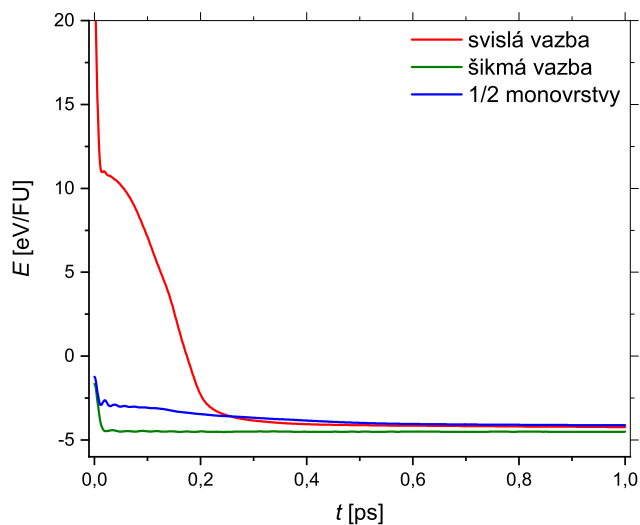
Z obrázku 6 je možné vidět, že nejvíce se vychylují hodnoty energií pro příliš malé či velké hodnoty cutoffu. Tento jev je potvrzen i v obrázku 7. V případě, že je k substrátu přidána vrstva vakua, je potenciální energie oblasti o něco menší než u substrátu bez vakua. V oblasti kolem kontrolované hodnoty (10 Å) se energie nijak výrazně nemění. Proto byla hodnota 10 Å vzata jako správná a použita i v následujících výpočtech.

4.4 Simulační buňka

Pro simulace s krystalickou látkou je velmi důležité vybrat správnou strukturu simulační buňky. S různým typem „rozříznutí“ krystalu v simulační buňce se mění množství a typ atomů na povrchu, tudíž i struktura povrchu. Pro zjištění optimálního substrátu byla daná simulační buňka struktury wurtzite 0001 složená z 2880 atomů ponechána relaxaci po dobu alespoň 1 ps při teplotě 300 K. Spodních 120 atomů bylo ponecháno s nulovou teplotou, tedy bez jakéhokoliv pohybu. Takovéto atomy jsou označovány jako zamrzlé. Celkově je tak předepsaná teplota (300 K) hlídána pouze u zbylých 2760 atomů.

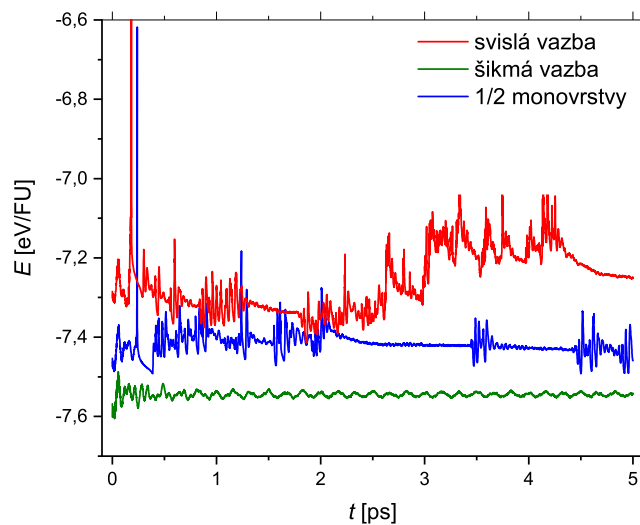


Obrázek 8: Příklad povrchu simulační buňky po řezu jednotlivými vazbami. V zá- vorce je uvedena barva odpovídající barvě v legendě následujících obrázků. Modře jsou zobrazeny atomy zinku, černě jsou zobrazeny atomy kyslíku.

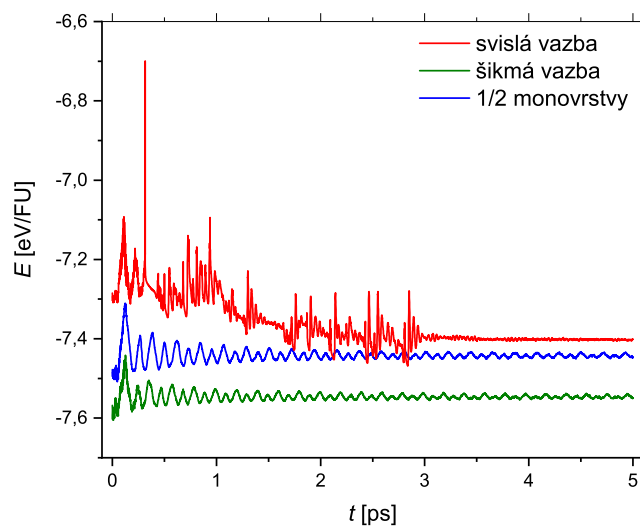


Obrázek 9: Průběh potenciální energie (E) v čase a v závislosti na typu vazby na povrchu při použití vybraného Buckinghamova potenciálu. Kontrolovaná buňka má 2880 atomů, z toho je 120 atomů zamrzlých.

Z obrázku 9 je možné vidět, že pro každou rozříznutou vazbu je uvedena pouze jedna linie grafu. Toto je způsobeno překrýváním jednotlivých křivek, jelikož výsledná energie není závislá na typu atomu na povrchu. Tento trend se u ReaxFF potenciálu neprojevil, proto je nutné zobrazit oba grafy průběhu energie v závislosti na typu atomu na povrchu.



Obrázek 10: Průběh energie (E) v čase v přepočtu na formovací jednotku pro různé typy vazeb na povrchu s atomy kyslíku na povrchu při použití vybraného ReaxFF potenciálu. Kontrolní buňka má 2880 atomů, z nichž je 120 atomů zamrzlých.



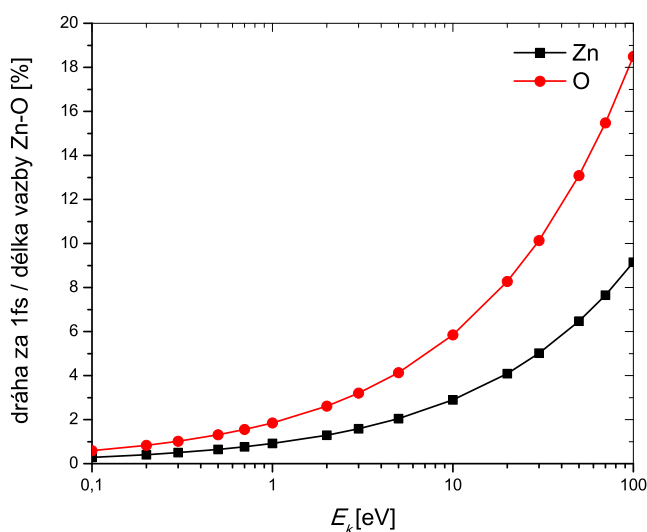
Obrázek 11: Průběh energie (E) v čase v přepočtu na formovací jednotku pro různé typy vazeb na povrchu s atomy zinku na povrchu při použití vybraného ReaxFF potenciálu. Kontrolní buňka má 2880 atomů, z nichž je 120 atomů zamrzlých.

Z obrázků 9, 10 a 11 je možné vyzorovat, že nejnižší výslednou potenciální energii měly substráty s rozříznutou svislou vazbou. Jejich povrch byl tvořen atomy zinku nebo kyslíku, které jsou spojeny šikmou vazbou s atomem druhého typu. Tento jev byl potvrzen již v bakalářské práci [17] a jeho platnost byla potvrzena i u vybraného ReaxFF potenciálu.

U průběhu energie s ReaxFF potenciálem (obrázek 10 a 11) je možné pozorovat, že průběh energie je pro některé typy substrátu komplikovanější. S ohledem na tyto výsledky a na budoucí porovnávání výsledků získaných použitím jednotlivých potenciálů byl zvolen substrát, který má na povrchu atomy zinku spojené šikmou vazbou s atomy kyslíku.

4.5 Časový krok

Pro běh simulace je nutné zvolit správný časový krok. Tato hodnota by neměla být příliš velká, aby letící atom za tuto dobu neuletěl vzdálenost větší než několik procent meziatomové vzdálenosti. Simulace s příliš vysokou hodnotou by byly nefyzikální a s příliš nízkou hodnotou jsou simulace časově náročnější. Z výpočtů z bakalářské práce [17] víme, že vhodný časový krok pro Buckinghamův potenciál je 0,001 ps (= 1 fs). Tato hodnota byla použita i pro výpočty s vybraným ReaxFF potenciálem.



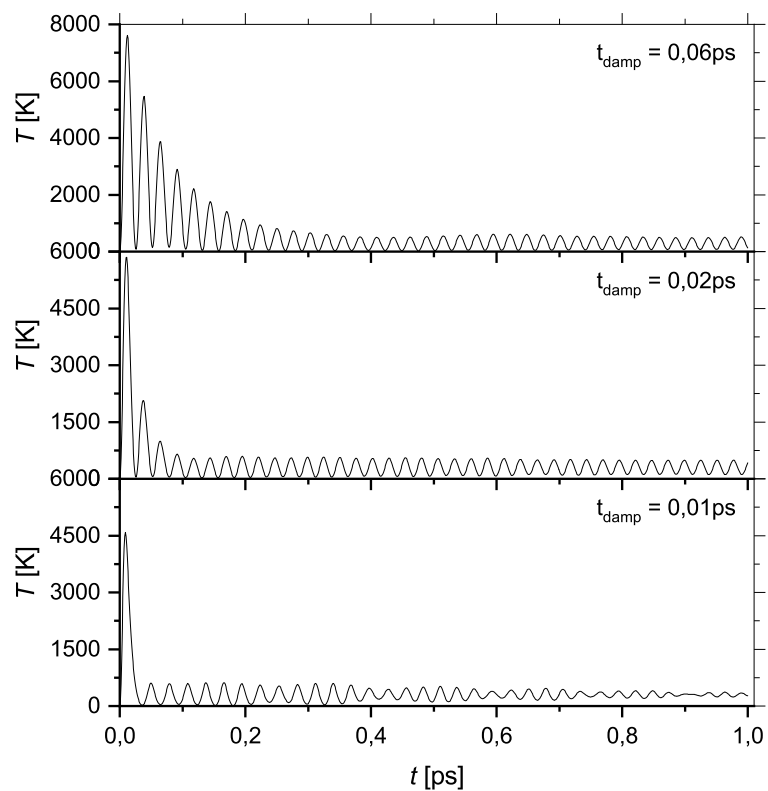
Obrázek 12: Délky vzdáleností, které jednotlivé atomy (Zn, O) urazí za dobu 1 fs v závislosti na jejich kinetické energii (E_k). Dráha je vyjádřena v procentech z kratší délky vazby mezi zinkem a kyslíkem (1,9114 Å).

Mezní hodnotou pro zjištění dráhy atomů za 1 fs byla hodnota 100 eV. Tato hodnota byla zároveň nejvyšší pro zadané výpočty. Z obrázku 12 je možné vypočítat, že pro energii vyšší než 20 eV je dráha kyslíku větší než 10 % délky vazby, proto nelze vyloučit zkreslení výsledků simulací. Většina budoucích výpočtů pracovala s energií deponovaných atomů nižší než 20 eV, proto se daná hodnota časového kroku neměnila.

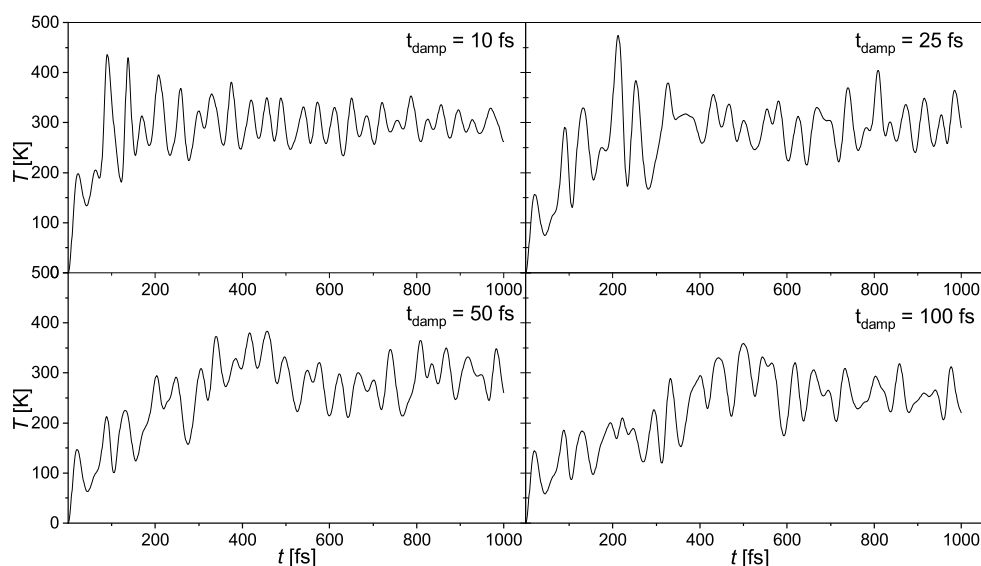
4.6 Termostat

Teplota atomů je závislá na rychlosti jejich pohybu v dané struktuře (kmity atomů). Při simulacích typu NVT je možné uměle kontrolovat teplotu simulační oblasti. To lze zajistit pomocí termostatu, který kontroluje a upravuje teplotu oblasti po uplynutí takzvané tlumící doby termostatu (damping time – t_{damp}). Pokud by tato doba byla příliš malá, dochází k vysokým oscilacím frekvence teploty a chod simulace se stává nefyzikálním v důsledku překročení vlastní vibrační frekvence materiálu. Pokud je naopak doba příliš velká, dochází k neefektivnímu upravování teploty a výsledná teplota oblasti je vysoká.

Při simulacích v programu LAMMPS je ke kontrole teploty využíván Nose-Hooverův termostat. Ten zajišťuje, aby přechod teplot byl plynulý a v rovnicích pro výpočet zrychlení atomů pracuje mimo jiné také se členem reprezentujícím tření. Znaménko tohoto přidaného členu je ovlivněno nutností teplotu zvýšit či snížit.



Obrázek 13: Časový průběh teploty pro vybrané hodnoty t_{damp} při kontrolované teplotě 300 K pro buňku s 2880 atomy, z nichž je 120 atomů zamrzlých. Průběh pro vybraný Buckinghamův potenciál.



Obrázek 14: Časový průběh teploty pro vybrané hodnoty t_{damp} při kontrolované teplotě 300 K pro buňku s 2880 atomy, z nichž je 120 atomů zamrzlých. Průběh pro vybraný ReaxFF potenciál.

Pro Buckinghamův potenciál byla vybrána hodnota $t_{damp} = 0,02$ ps z důvodu optimálního chodu, která nemění vlastní vibrační frekvenci. Pro ReaxFF potenciál byla vybrána hodnota 25,0 fs (= 0,025 ps).

4.7 Množství zamrzlých atomů

Před samotným počátkem simulace je nutné vzít v úvahu i množství zamrzlých atomů. Tedy množství atomů jejichž souřadnice v prostoru budou po celou dobu chodu simulace konstantní, jelikož jejich teplota je nastavena na hodnotu 0 K. Toto v realitě není možné, ale v případě simulací je tak nahrazováno prostorové upevnění substrátu.

Pro tento typ experimentu bylo v simulační buňce ponecháno s nulovou teplotou buď 120 (1 vrstva), nebo 240 (2 vrstvy) nejspodnějších atomů. V dostatečné vzdálenosti nad substrátem byl pak vygenerován atom s nulovou počáteční rychlostí. Následně byla zkoumána potenciální energie jednotlivých nově vygenerovaných atomů při použití vybraného Buckinghamova potenciálu.

V případě, kdy bylo ponecháno zamrzlých pouze nejspodnějších 120 atomů a jed-

nalo se tedy o jednu monovrstvu zinku, byla potenciální energie vygenerovaného atomu zinku $-14,6$ eV a atomu kyslíku $-22,9$ eV.

V případě 240 zamrzlých atomů, tedy 2 monovrstvy složené z jedné vrstvy zinku a jedné vrstvy kyslíku, byla potenciální energie atomu kyslíku $-10,4$ eV a potenciální energie atomu zinku $+2,06$ eV.

Jak je vidět z hodnot energií působících na jednotlivé atomy, v případě 240 zamrzlých atomů jsou obě hodnoty vyšší než pro 120 zamrzlých atomů. Z výsledných pohybů atomů bylo následně zjištěno, že pokud bylo zamrznuto více atomů, nedocházelo k tak rychlému poklesu vygenerovaného atomu k substrátu. V případě 240 zamrzlých atomů byl atom zinku od povrchu odpuzován.

Při pohledu na substrát se ukázalo, že při zamrznutí pouze jedné vrstvy zinku se kyslíky, které byly s touto vrstvou ve vazbě, posunuly a snížily tak svou z-souřadnici. V případě periodických okrajových podmínek tak tyto atomy vykompenzovaly náboj vrstvy, která následně působí mnohem menší přitažlivou silou na nově vygenerovaný atom. Proto bylo pro budoucí simulace zvoleno, že zamrzlých atomů bude 120. V případě, že bylo zamrznuto 240 atomů, k vykompenzování sil nedošlo a vygenerované atomy měly vyšší tendenci odléhat od povrchu substrátu, a díky periodickým okrajovým podmínkám „přistály“ na spodní části substrátu. Při zamrznutí vyššího počtu atomů (240), je tedy přilétání atomů nereálné.

4.8 Urychlení výpočtů

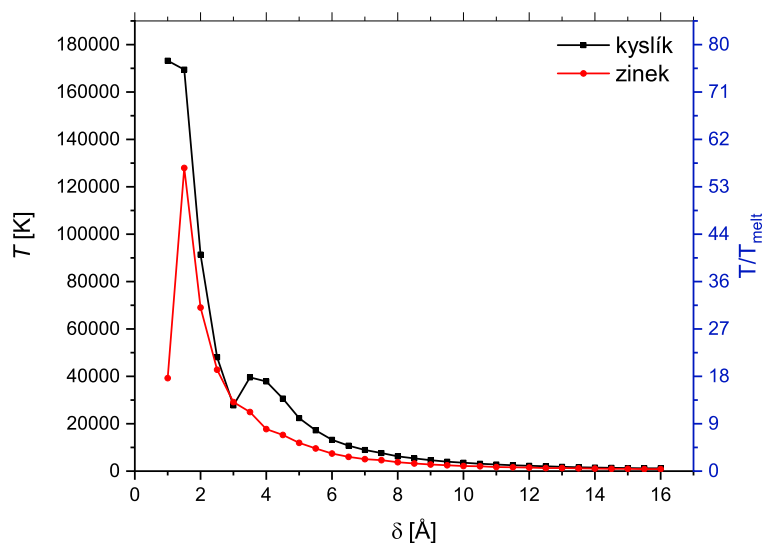
4.8.1 Thermal-spike

Pro možné urychlení výpočtů je dobré zkontrolovat, jaký nejvyšší počet atomů je možné nad substrátem najednou vygenerovat. Každý atom, který dopadne na substrát, předává svou kinetickou energii do okolí a tím ho zahřívá. Také spolu mohou jednotlivé nově vygenerované atomy interagovat. Proto je nutné počet generovaných atomů omezit, aby substrát po jejich dopadu nebyl příliš termalizovaný. Zároveň spolu tyto atomy nesmí interagovat ještě před dopadem.

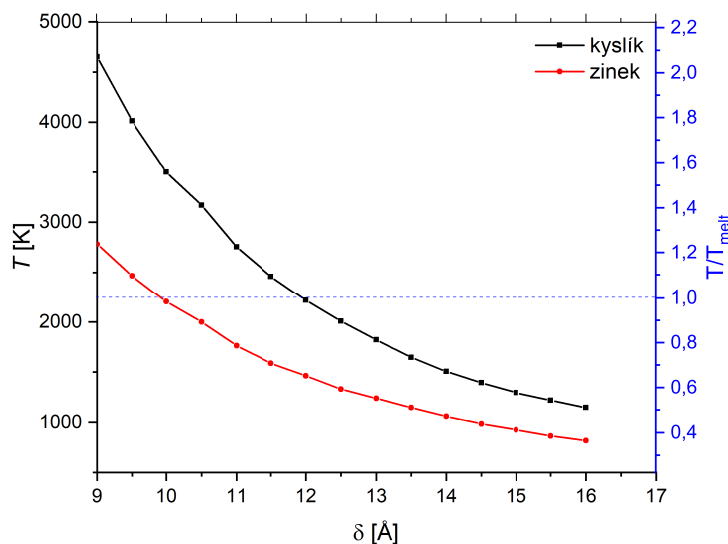
Ke zjištění možného maximálního počtu nově generovaných atomů bylo zkoumáno, od jaké vzdálenosti δ od přilétajícího atomu (zinek nebo kyslík) se sledovaná teplota ustálí, a jak velká oblast se roztaví.

Pro zajištění, aby interakční oblast (polokoule) byla dostatečně daleko od zamrznutých atomů, byl vytvořen substrát s 4320 atomy o výšce 45,99 Å. Zamrznutých bylo opět 120 atomů. Nový atom přilétal z výšky 12 Å nad substrátem a měl počáteční energii 100 eV.

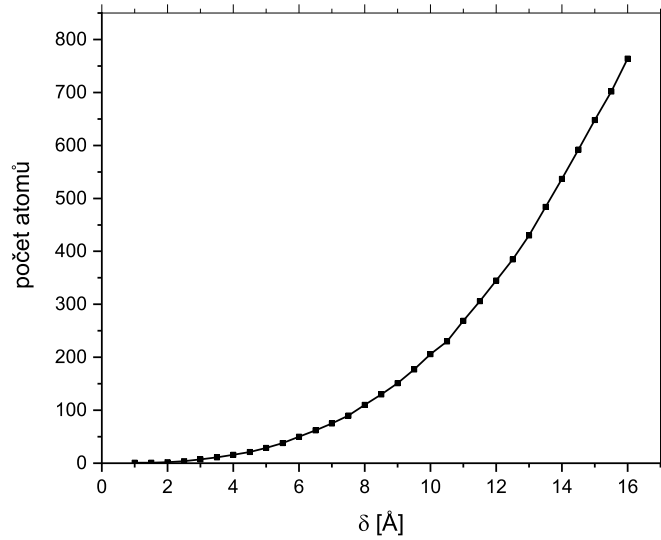
V případě substrátu s rozměry $x = 32,7$ Å a $y = 34,1$ Å je maximální velikost oblasti, se kterou by mohl atom interagovat, polovina kratší strany substrátu: $\delta_{max} \approx 16$ Å. Pro různé poloměry ($\delta = 1 - 16$ Å) byla zjištěna průměrná teplota atomů v jednotlivých časových krocích depozice (tedy po uplynutí 1 fs) a z nich byla vybrána vždy nejvyšší hodnota. Jedná se tak o hodnotu popisující, jak deponovaný atom nejvíce ovlivnil své okolí. Také bylo zjištěno množství atomů v takovéto oblasti.



Obrázek 15: Závislost hodnoty nejvyšší teploty v polokulové oblasti s poloměrem δ , se kterou deponovaný atom interaguje. Energie přilétajícího atomu (Zn nebo O) byla 100 eV. Na vedlejší ose je vyjádřen poměr teploty ku teplotě tání ZnO ($T_{melt} = 2248K$).



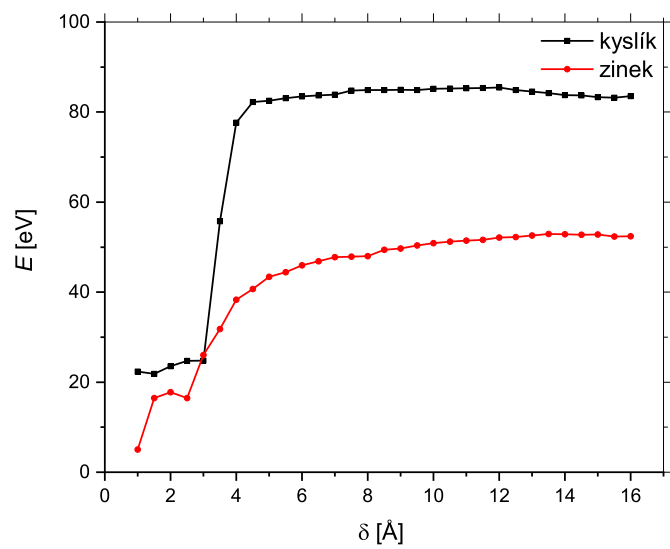
Obrázek 16: Závislost hodnoty nejvyšší teploty v polokulové oblasti s poloměrem δ , se kterou deponovaný atom interaguje. Přiblížení závislosti teploty pro poloměr $\delta > 9$. Energie přilétajícího atomu (Zn nebo O) byla 100 eV. Na vedlejší ose je vyjádřen poměr teploty ku teplotě tání ZnO ($T_{melt} = 2248K$).



Obrázek 17: Počet atomů uvnitř polokoule s poloměrem δ , se kterou deponovaný atom interaguje.

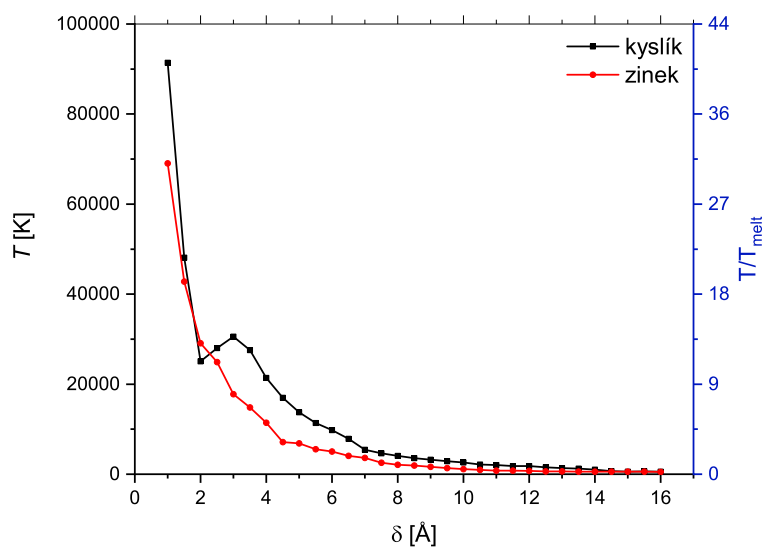
Z obrázku 15 a přiblížení hodnot na obrázku 16 je možné vypočítat, že maximální teplota částic se ustaluje až zhruba pro hodnotu $\delta > 12 \text{ \AA}$, kdy hodnota poměru teploty ku teplotě tání ZnO ($T_{melt} = 2248 \text{ K}$) klesne pod hodnotu 1,0. Atom samozřejmě interaguje s nekonečně velkou oblastí, ale ve velkých vzdálenostech se takovéto ovlivnění ztratí v běžných fluktuacích.

Na obrázku 17 je vidět, že počet atomů v polokouli s poloměrem δ se s rostoucí vzdáleností zvyšuje. To dokazuje, že atom interaguje s čím dál větší oblastí a předává jí svou energii. Z tohoto důvodu byla vypočtena energie, kterou atom předá svému okolí v závislosti na jeho velikosti (polokoule s poloměrem δ).

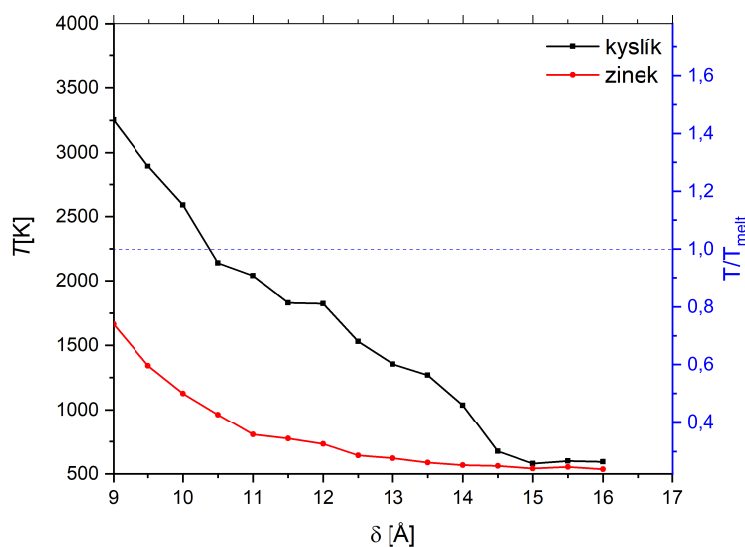


Obrázek 18: Saturace energie získané atomy v polokulovém okolí s poloměrem δ po dopadu atomu (zinek nebo kyslík) s počáteční energií 100 eV.

Na obrázku 18 je možné vidět, že k ustálení předané energie dojde pro nanesení kyslíku pro $\delta > 5 \text{ \AA}$ a pro nanesení zinku pro $\delta > 8 \text{ \AA}$.



Obrázek 19: Závislost velikosti teploty na velikosti polokulové slupky v rozmezí δ_1 a δ_2 , kde $(\delta_1 - \delta_2) = 2$ a $\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$. Na vedlejší ose je vyjádřen poměr teploty ku teplotě tání ZnO ($T_{melt} = 2248K$).



Obrázek 20: Závislost teploty na velikosti slupky polokoule v rozmezí δ_1 a δ_2 , kde $(\delta_1 - \delta_2) = 2$ a $\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$. Přiblížení závislosti teploty pro poloměr $\delta > 9$. Na vedlejší ose je vyjádřen poměr teploty ku teplotě tání ZnO ($T_{melt} = 2248K$).

Hodnoty teploty uvnitř polokulové slupky z obrázku 19 a jeho přiblížení pro

$\delta > 9$ na obrázku 20 ukazují, že pro $\delta > 10 \text{ \AA}$ se teplota okolí (vymezené oblasti) pohybuje pod teplotou tání.

V případě, že by byly naneseny dva atomy, teplota, kterou by oba předaly svému okolí (polokulová slupka), by byla nižší než teplota tání až při $\delta < 12,5 \cdot 2 (= 25) \text{ \AA}$. Polovina úhlopříčky je $23,5 \text{ \AA}$. Vygenerování dvou atomů v jednom kroku zároveň je tedy hraniční.

Pokud by byly vygenerovány více než dva atomy, mohlo by dojít k takovému zahřátí, že by teplota celého substrátu přesáhla teplotu tání (a ne, jen lokálně). Při přehřátí by mohlo dojít k nežádoucím změnám ve struktuře substrátu i vznikající vrstvě.

Z těchto závislostí bylo usouzeno, že k zamezení přílišného zahřívání substrátu a interakce mezi deponovanými atomy, bude optimální použít v každém kroku simulace pouze generování dvou nových atomů.

4.8.2 Počet kroků simulace

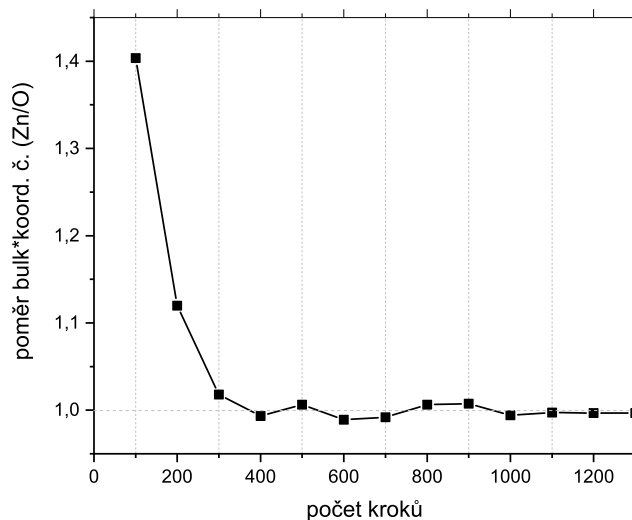
Z počátečních testů simulací bylo zjištěno, že simulace s použitím ReaxFF potenciálu trvají mnohem déle než ty s použitím Buckinghamova potenciálu. Z dřívějších výpočtů [17] bylo zjištěno, že s využitím jednoduššího typu potenciálu, trvají výpočty pro simulace s nanášením 2000 atomů (tedy 1000 simulačních kroků) zhruba dva týdny. Při pokusech s ReaxFF potenciálem bylo algoritmem odstraňováno mnohem více atomů než u Buckinghamova potenciálu. Důvod, proč se tak dělo, je například realističtější popis nábojů atomů, kdy byl povrch více obohacen atomy kyslíku, a přilétající atomy byly odpuzovány, a následně algoritmem odstraněny. Z těchto důvodů vyvstala otázka, zda existuje počet nanesených atomů (tedy počet úspěšných kroků), po kterých by tenká vrstva již výrazněji neměnila svoji morfologii.

Důležité je zmínit, že následující závislosti byly zjišťovány pro nanášení atomů s počáteční energií 10 eV.

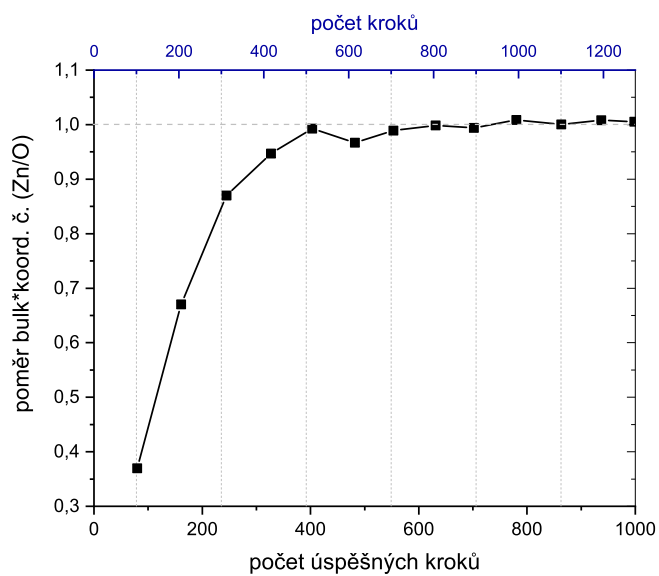
K určení minimálního počtu úspěšně nanesených atomů, byla zavedena hodnota poměru násobků atomů ve vrstvě (bulk) a průměrného koordinačního čísla daného prvku:

$$poměr = \frac{Zn_{bulk} * Zn_{coord.}}{O_{bulk} * O_{coord.}} \quad (5)$$

Tato hodnota by měla s rostoucím počtem kroků konvergovat k hodnotě 1,0. V okamžiku, kdy se tak stane, lze předpokládat, že daná vrstva již nebude výrazněji měnit své charakteristiky. Tato hodnota se mění s počtem kroků, kdy se se zvyšujícím se počtem atomů ve vrstvě snižuje vliv povrchových atomů a atomů zabudovaných do substrátu. Poměr takovýchto atomů ku počtu objemových atomů ve vrstvě se s počtem kroků zmenšuje.



Obrázek 21: Závislost hodnoty poměru na počtu nanesených atomů pro vybraný Buckinghamův potenciál.

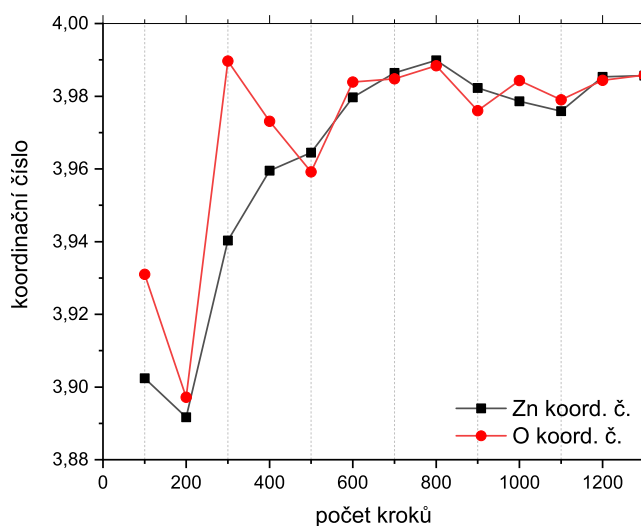


Obrázek 22: Závislost hodnoty poměru na počtu nanesených atomů a provedených výpočetních kroků pro vybraný ReaxFF potenciál.

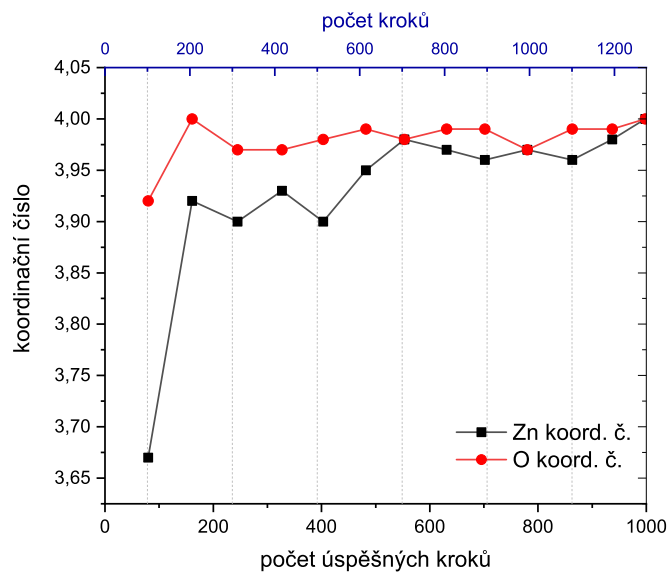
Na obrázku 21 a 22 je možné pozorovat, že průběh hodnot poměru v závislosti na počtu úspěšných kroků pro jednotlivé potenciály je rozdílný. V případě

Buckinghamova potenciálu (obrázek 21) je nanášeno z počátku více atomů zinku, proto hodnota poměru s rostoucím množstvím úspěšných kroků, a tedy i vyrovnáváním rozdílu počtu atomů Zn a O, klesá. V případě ReaxFF potenciálu je na počátku nanášeno více atomů kyslíku, proto je vývoj hodnoty poměru opačný.

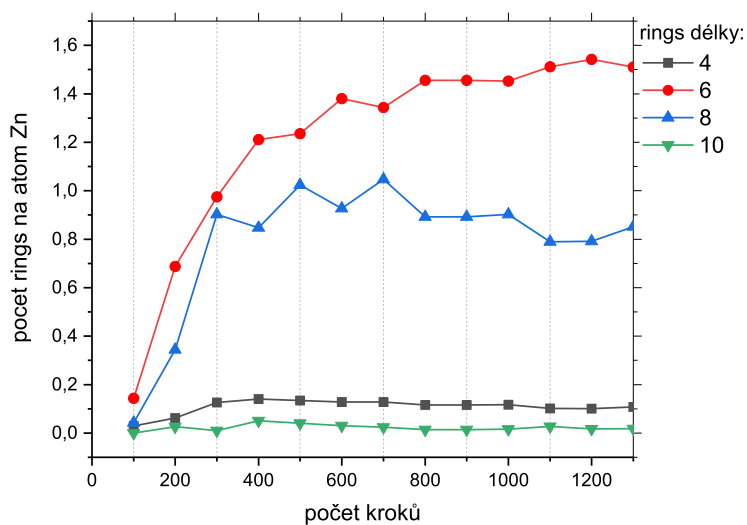
Z obrázků 21 a 22 lze vypořadovat, že již po 400 úspěšných krocích, tedy 800 nanesených atomů se hodnota poměru výrazně nemění. Po 600 úspěšných výpočetních krocích (nanesení 1200 atomů) se tato hodnota nemění téměř vůbec a lze tedy říci, že s více kroky by se tenká vrstva neměla již více měnit. Tato domněnka byla ověřena u závislosti dalších parametrů na počtu kroků.



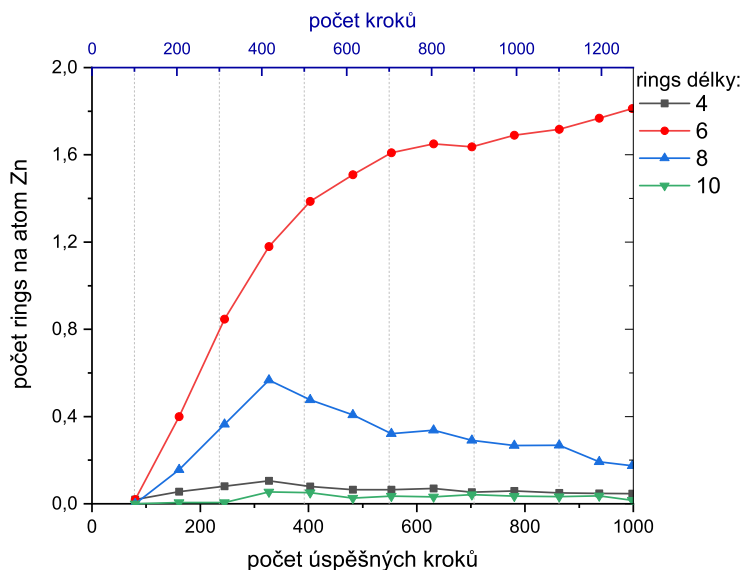
Obrázek 23: Závislost koordinačního čísla jednotlivých prvků (Zn, O) na počtu nanesených atomů a provedených výpočetních kroků pro vybraný Buckinghamův potenciál.



Obrázek 24: Závislost koordinačního čísla jednotlivých prvků (Zn, O) na počtu nanesených atomů a provedených výpočetních kroků pro vybraný ReaxFF potenciál.



Obrázek 25: Závislost SP rings na počtu nanesených atomů a provedených výpočetních kroků pro vybraný Buckinghamův potenciál.



Obrázek 26: Závislost SP rings na počtu nanesených atomů a provedených výpočetních kroků pro vybraný ReaxFF potenciál.

Domněnka, že se charakteristické vlastnosti tenké vrstvy začnou ustalovat zhruba po 400 úspěšných krocích, se potvrdila i z průběhu koordinačních čísel (obrázek 23 a 24) a počtu SP rings na atom zinku (obrázek 25 a 26). Po 600 úspěšných krocích se jednotlivé hodnoty téměř ustálily. V případech, že by simulace byly časově náročné, nebo nebylo možné nanést stejné množství atomů, stačí, aby vytvořené tenké vrstvy byly složeny z alespoň 800 atomů a nejlépe pak z 1200 atomů. Své strukturální vlastnosti pak vrstva již nemění a lze ji porovnat s ostatními vrstvami. Tato podmínka ovšem nemusí být vždy dostačující. V průběhu depozice může dojít k amorfizaci či rekrystalizaci nově vznikající vrstvy. Tyto jevy se projevují náhodně a nelze tedy s jistotou předpovědět, kdy k nim dojde. V následných simulacích je předpokládáno, že se tak nestane.

4.9 Sticking koeficient

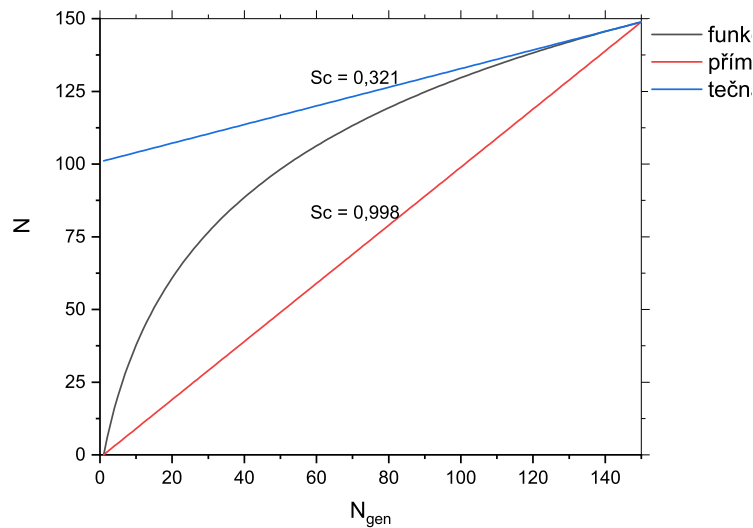
Jak již bylo řečeno, simulace růstu tenké vrstvy za použití ReaxFF potenciálu trvají déle než ty s použitím Buckinghamova potenciálu. Jedním z důvodů pomalejších výpočtů je vyšší počet algoritmem odstraněných atomů. Pro nanesení 2000 atomů je tedy (za použití ReaxFF potenciálu) nutné spustit výpočet s více výpočetními

kroky.

Pravděpodobnost úspěšného nanesení atomů za daný čas lze stanovit pomocí tzv. sticking koeficientu. Pokud tuto hodnotu označíme S_c a počet vygenerovaných atomů N_{gen} , lze počet úspěšně nanesených atomů N aproximovat podle rovnice:

$$N = S_c \cdot N_{gen} \quad (6)$$

Sticking koeficient lze určit z průběhu nanášení atomů, přesněji z jejich přibývání. Tyto hodnoty jsou vypisovány pro každý krok simulace. Pokud je průběh přibývání atomů v závislosti na počtu vygenerovaných atomů lineární, lze určit hodnotu sticking koeficientu jako směrnici přímky, která tento průběh prolíná. Pokud není průběh lineární a dochází například ke zpomalování přibývání počtu atomů, je hodnota koeficientu určena jako tečna k průběhu několika posledním krokům.



Obrázek 27: Příklad určení sticking koeficientu z průběhu nanášení atomů.

Z obrázku 27 je možné vidět, že zjištění sticking koeficientu (S_c) pomocí lineární aproximace není u tohoto průběhu vhodná, proto byla zvolena tečna, která lépe charakterizuje pokles rychlosti nanášení. V případě, že by k takovému poklesu nedošlo, bylo by možné použít právě lineární aproximaci. Při použití sticking koeficientu je ovšem nutné zohlednit, že hodnota S_c je pouze přibližná.

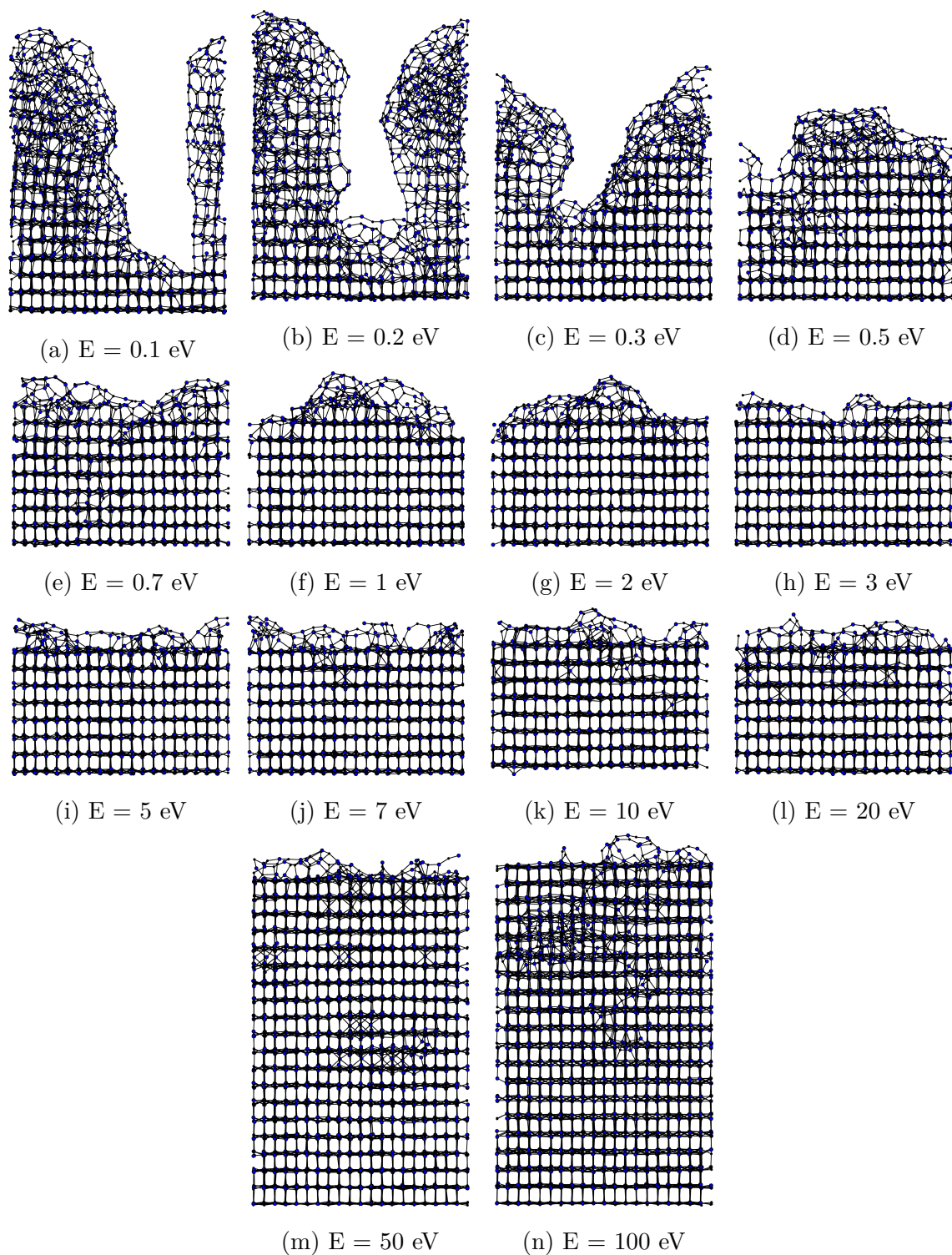
Při průběhu simulací může docházet ke zpomalení i zrychlení úspěšného nanášení atomů. Vypočtená hodnota koeficientu je tedy přibližná a lze ji brát jako průměrnou pravděpodobnost úspěšného nanesení jednoho atomu.

5 Výsledky a diskuze

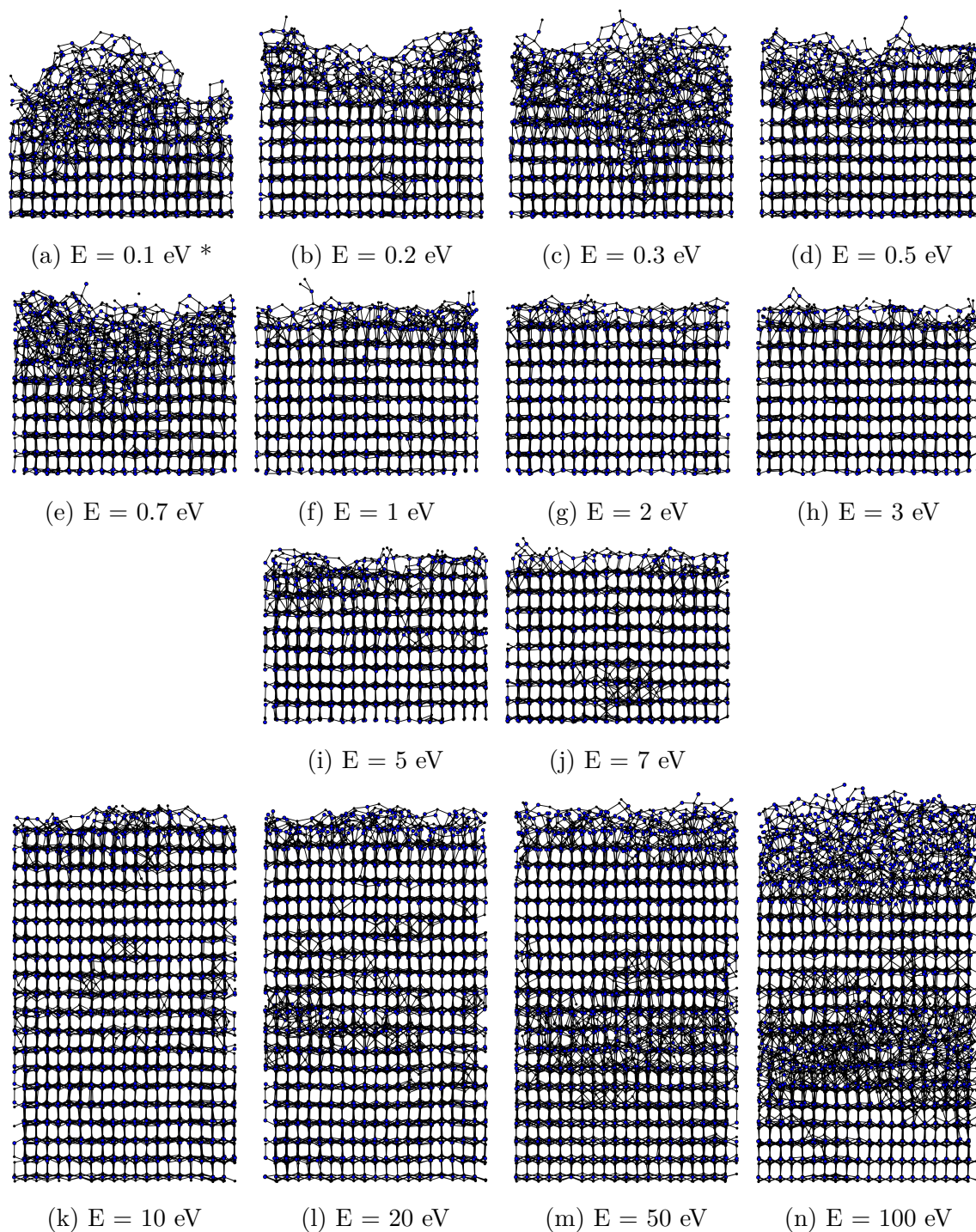
5.1 Vrstvy nanesené s proměnnou energií

V této části byly provedeny simulace nanášení 1000 atomů zinku a 1000 atomů kyslíku na krystalický substrát za použití vybraného ReaxFF a Buckinghamova potenciálu. Substrát stechiometrického ZnO 0001 byl složen z 2880 atomů (1440 zinků, 1440 kyslíků). Nejnižše položených 120 atomů (zinků) bylo ponecháno zamrzlých (při teplotě 0 K). U zbytku substrátu byla kontrolována teplota při hodnotě 300 K. Tlumící doba termostatu byla pro Buckinghamův potenciál $t_{damp} = 0,02$ ps a pro ReaxFF potenciál $t_{damp} = 0,025$ ps. Časový krok byl pro oba druhy potenciálu 0,001 ps.

Nad substrátem ve výšce 12 Å byly generovány vždy dva atomy. Počáteční energie atomů byla vždy v rámci simulace stejná a volena v rozmezí 0,1 až 100 eV. Následně byly zkoumány vlastnosti vzniklých tenkých vrstev a jejich porovnání v závislosti na použitém potenciálu.



Obrázek 28: Vrstvy vytvořené depozicí 1000 atomy Zn a 1000 atomy O s počáteční energií E (0,1 - 100 eV) při použití Buckinghamova potenciálu [17]. Vrstvy 28n a 28m jsou uvedeny se substrátem, který je vysoký 12 monovrstev.

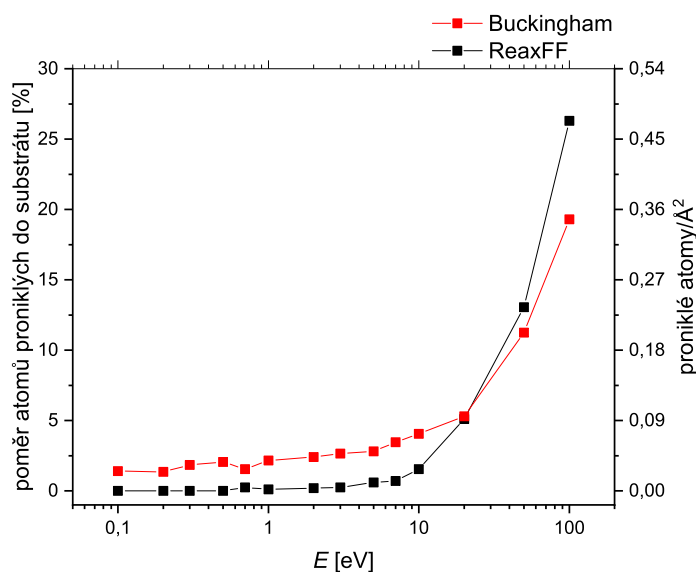


Obrázek 29: Vrstvy vytvořené depozicí 1000 atomy Zn a 1000 atomy O s počáteční energií E (0,1 - 100 eV) při použití ReaxFF potenciálu. Hvězdičkou (*) je označena vrstva, u které bylo naneseno méně atomů. Vrstvy 29k až 29n jsou uvedeny se substrátem, který je vysoký 12 monovrstev.

Na obrázku 28 je možné vidět vrstvy vzniklé depozicí 1000 atomů zinku a stejného množství atomů kyslíku za použití Buckinghamova potenciálu. Na obrázku 29 jsou možné vidět výsledné vrstvy obdobných simulací s použitím ReaxFF potenciálu. Při depozici s použitím ReaxFF potenciálu a počáteční energii 0,1 eV (obrázek 29a) nebylo nanášeno 2000 atomů, proto je označen hvězdičkou (*). Z časových důvodů bylo nanášeno méně atomů, neboť s ohledem na výsledky z kapitoly 4.8.2, je vrstva složena z alespoň 1200 atomů.

Vrstvy vzniklé použitím Buckinghamova potenciálu při nanášení atomů s počáteční energií 50 a 100 eV a vrstvy vzniklé použitím ReaxFF potenciálu při nanášení atomů s počáteční energií 10 až 100 eV jsou uvedeny se substrátem. Zbylé vrstvy jsou uvedeny bez substrátu.

U vrstev vytvořených z atomů, které měly počáteční energii nižší než 1 eV je možné pozorovat amorfnost povrchu. U vrstev vytvořených z atomů, které měly na počátku energii vyšší než 20 eV, je možné pozorovat defekty. Tyto defekty mohly vzniknout tak, že některé atomy se dostaly pod hranici substrátu ($30,6 \text{ \AA} \approx 12$ monovrstev).



Obrázek 30: Atomy proniklé do substrátu v množství na jednotku plochy substrátu a jejich poměr ku všem naprášeným atomům při použití vybraného potenciálu.

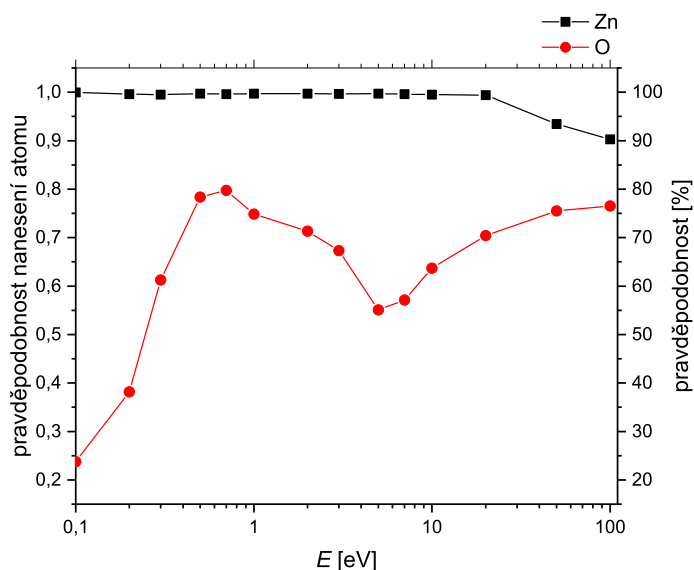
Na obráku 30 je možné vidět, že při použití ReaxFF potenciálu je pro malé ener-

gie (< 10 eV) proniklých atomů méně než u Buckinghamova potenciálu. U vyšších energií (> 20 eV) je trend opačný a množství proniklých atomů je větší.

5.1.1 Sticking koeficient

Při použití ReaxFF potenciálu nebyla vrstva složená z atomů s počáteční energií 0,1 eV tvořena 2000 atomy, jako ostatní vrstvy. To bylo zapříčiněné dlouho trvající simulací, při které bylo odstraňováno více atomů než při simulacích s atomy s vyšší počáteční energií.

V případě použití Buckinghamova potenciálu mají atomy s počáteční energií ve zkoumaném rozmezí (0,1 až 100 eV) hodnotu sticking koeficientu rovné 1, tudíž žádný atom při použití tohoto potenciálu nebyl algoritmem odstraněn.



Obrázek 31: Pravděpodobnost úspěšného nanesení atomu (sticking koeficient) v závislosti na počáteční energii atomu při použití ReaxFF potenciálu.

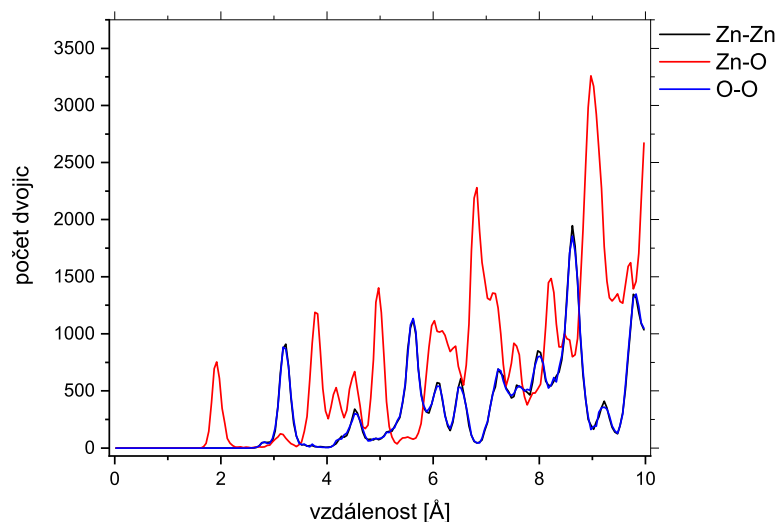
Z obrázku 31 je možné pozorovat, že sticking koeficient se pro Zn a O liší. Hodnota koeficientu pro zinek je téměř rovna 1. Z tohoto důvodu se budu více zabývat sticking koeficientem pro kyslík.

Nejnižší hodnotu sticking koeficientu mají právě atomy s počáteční energií 0,1 eV. S rostoucí energií atomů roste i hodnota koeficientu. Tento růst se zastaví kolem hodnoty 1 eV. Poté hodnota koeficientu s rostoucí krystalitou vrstvy klesá a nabývá lokálního minima pro energii kolem 4 eV. To zhruba odpovídá kohézi energii na jeden atom ve struktuře wurtzitu. Poté, co je překročena tato energie reprezentující energii vazby, roste množství atomů, které se zabudovaly pod hranici substrátu.

S tímto jevem roste i hodnota koeficientu pro kyslík. Pokud je množství atomů zabudovaných pod hranici substrátu vysoké (pro energii > 20 eV), hodnota sticking koeficientu pro zinek klesá.

5.1.2 Koordinační čísla

Pro zjištění průměrných koordinačních čísel zinku a kyslíku (počet nejbližších sousedních atomů daného atomu) u jednotlivých vrstev je nutné stanovit cutoff jednotlivých vazeb (Zn-Zn, O-O a Zn-O). Cutoff určuje maximální vzdálenost, do které jsou atomy považovány za vázané a tedy považovány za sousedy. Tuto hodnotu lze určit pomocí RDF (radiální distribuční funkce), která zobrazuje závislost vzdálenosti atomů na množství dvojic atomů právě tak vzdálených.

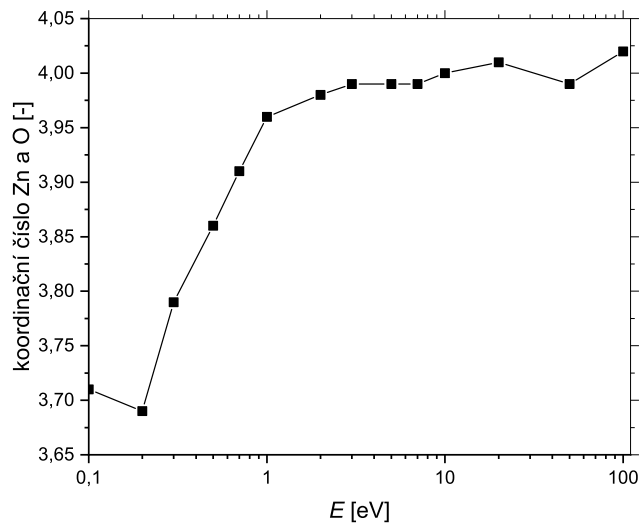


Obrázek 32: Příklad určení cutoffu z RDF pro tenkou vrstvu vzniklou z 1000 atomů Zn a stejného množství O s počáteční energií 1 eV za použití Buckinghamova potenciálu.

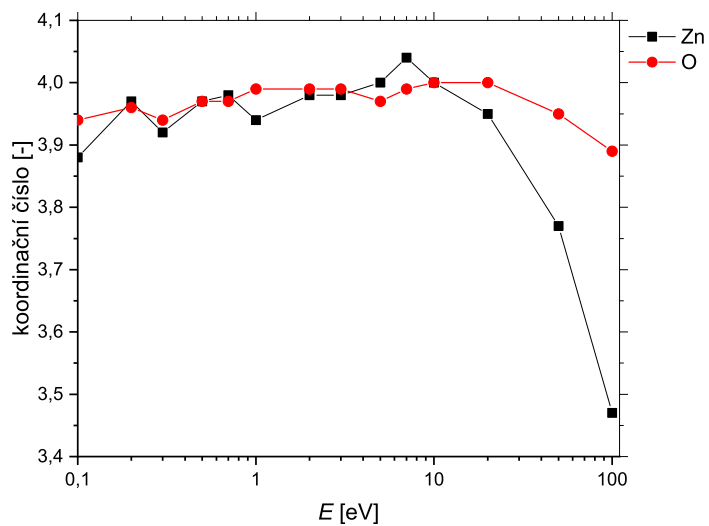
Na obrázku 32 lze pozorovat RDF pro tenkou vrstvu při použití Buckinghamova potenciálu. Pro vrstvu za použití ReaxFF by byl průběh obdobný. Vidíme, že funkce pro vazby Zn-Zn a O-O se překrývají, jelikož podmřížky zinků a kyslíků jsou totožné, pouze jsou vůči sobě posunuté.

Podle polohy minima mezi 1. a 2. píkem RDF byl určen cutoff pro Zn-O u Buckinghamova potenciálu: 2,625 Å a pro Zn-O ReaxFF potenciálu: 2,525 Å. Pro

vazbu Zn-Zn a O-O byl v obou potenciálech cutoff: 0 Å, jelikož k vazbě mezi dvěma stejnými prvky podle průběhu RDF nedocházelo.



Obrázek 33: Koordinační čísla Zn a O v závislosti na energii přilétajících atomů při použití vybraného Buckinghamova potenciálu.

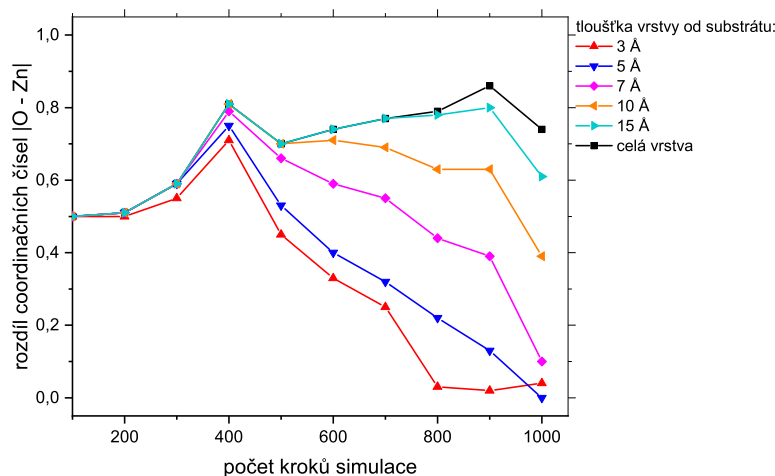


Obrázek 34: Koordinační čísla Zn a O v závislosti na energii přilétajících atomů při použití vybraného ReaxFF potenciálu.

Na obrázku 33 a 34 lze vidět vývoj koordinačního čísla zinku a kyslíku v závislosti na použitém potenciálu. V případě použití Buckinghamova potenciálu (obrázek 33) jsou koordinační čísla Zn a O stejná a s rostoucí energií se hodnota tohoto čísla zvyšuje se snižující se amorfností vrstvy. V případě použití ReaxFF potenciálu (obrázek 34) se hodnota koordinačního čísla jednotlivých prvků liší. Pro malé energie je tento rozdíl malý a zanedbatelný, v případě vyšších energií (> 10 eV) se rozdíly zvětšují, což může být způsobeno množstvím atomů zabudovaných do substrátu. Na rozdíl od průběhu koordinačního čísla při použití Buckinghamova potenciálu, koordinační číslo při použití ReaxFF potenciálu s rostoucí energií neroste, ale pro malé energie se drží v blízkosti hodnoty 4 (hodnota koordinačního čísla wurtzite mřížky). Pro energie větší než 10 eV klesá, což může být způsobeno amorfizací povrchu.

Vliv tloušťky vrstvy na koordinační číslo

Jak je možné vidět na obrázku 34, koordinační čísla zinku a kyslíku se pro energie vyšší než 20 eV liší a jejich rozdíl se s rostoucí energií zvětšuje. Z tohoto důvodu bylo ověřeno, proč k tomuto dochází. Jak již bylo zmíněno, k tomuto rozdílu může docházet z důvodu množství atomů zabudovaných do substrátu a následného vzniku defektů. Proto byl ověřen vliv tloušťky tenké vrstvy na rozdíl koordinačních čísel.

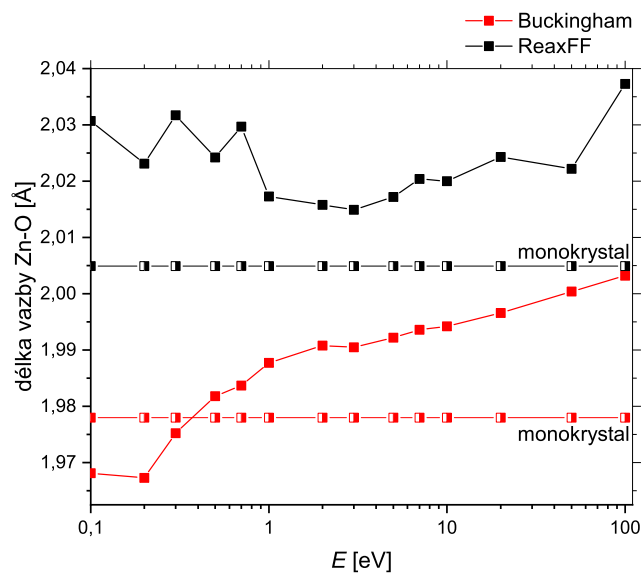


Obrázek 35: Průběh rozdílu koordinačních čísel Zn a O (v absolutní hodnotě) v závislosti na počtu kroků simulace a tloušťce vrstvy od hranice substrátu pro tenkou vrstvu vznikající z atomů o energii 100 eV za použití ReaxFF potenciálu.

Z průběhu rozdílů koordinačních čísel zobrazených na obrázku 35 můžeme pozorovat, že v případě rostoucí tloušťky vrstvy se zvětšuje i rozdíl čísel. Hodnota rozdílů se ustaluje pro vrstvy tlustší než 15 Å. Rozdíl tak může být způsoben jak defekty v substrátu, tak složením povrchu vrstvy, který je obohacen kyslíkem.

5.1.3 Délka vazby

Jednou z vlastností vzniklých vrstev sloužící k porovnání použitých potenciálů, je preferovaná délka vazby Zn-O v dané vrstvě.



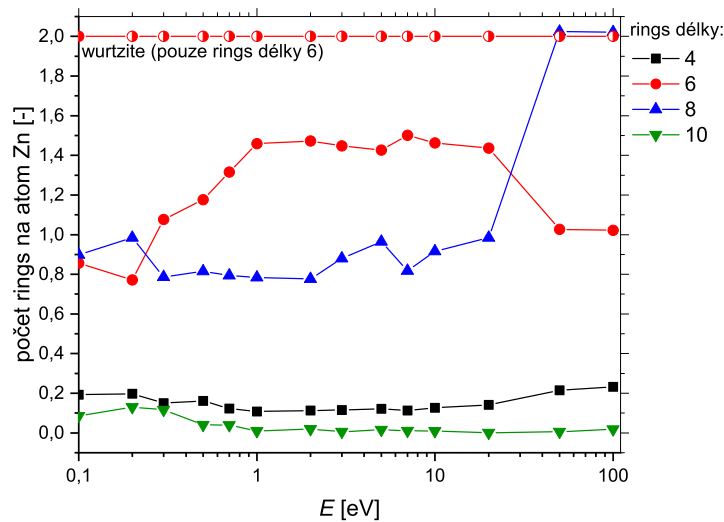
Obrázek 36: Porovnání délek vazby Zn-O v závislosti na počáteční energii přilétajících atomů a použitém potenciálu.

Na obrázku 36 můžeme vidět, že v případě ReaxFF potenciálu je preferovaná délka vazby Zn-O větší než při použití Buckinghamova potenciálu a větší než délka vazby Zn-O v monokrystalu ZnO z výsledků z kapitoly 4.2.1. S rostoucí energií přilétajících atomů (nad 0,3 eV) roste v případě použití Buckinghamova potenciálu i délka vazby, která je vyšší než délka vazby v monokrystalu nalezeného v kapitole 4.1. V případě ReaxFF potenciálu se délka vazby nemění tak výrazně. Pro energie menší než 1 eV a větší než 10 eV je průběh komplikovaný, což může být opět spojeno s větší amorfizací vrstev.

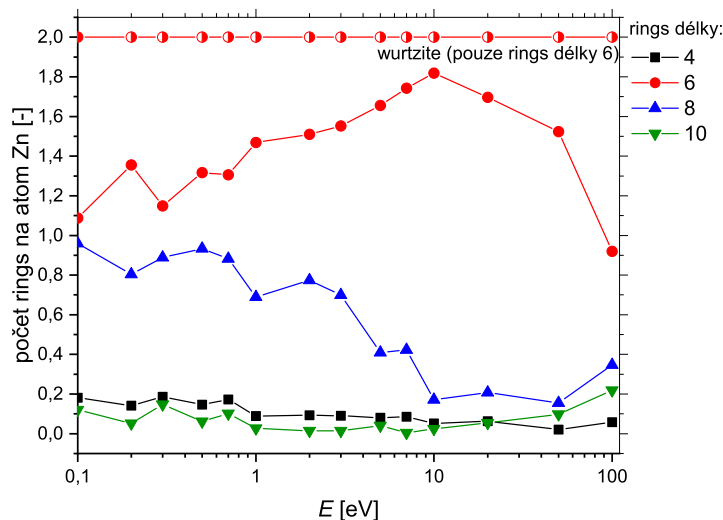
U obou potenciálů můžeme pozorovat monotónnější a hladší průběh v rozmezí energií 1 - 10 eV. V tomto rozmezí si jsou vzniklé vrstvy podobné a více krystalické než při nízkých a vysokých energiích.

5.1.4 Shortest path network rings

Pomocí analýzy SP rings můžeme určit, zda je daná vrstva amorfní či krystalická a v případě amorfních vrstev je možné určit, které krystalické struktury se struktura podobá. V případě wurtzite struktury se vyskytují pouze ringy délky 6, které jsou vždy 2 na jeden atom Zn.



Obrázek 37: Počet SP rings na atom Zn v závislosti na energii přilétajících atomů při použití vybraného Buckinghamova potenciálu.



Obrázek 38: Počet SP rings na atom Zn v závislosti na energii přilétajících atomů při použití vybraného ReaxFF potenciálu.

Z obrázku 37 a 38 můžeme pozorovat, že ringy délky 4 a 10 jsou zastoupeny nejméně. S energií blíží se zprava k 0,1 eV a zleva k 100 eV jejich počet mírně vzroste, což poukazuje na zvyšující se amorfnost. Pro vrstvy vzniklé z atomů s počáteční energií v rozmezí od 1 eV do 20 eV pak vrstvy vykazují vyšší počet ringů délky 6. Lze tedy předpokládat, že budou nejvíce krystalické a podobné struktuře wurtzite. Množství ringů délky 8 pro tenké vrstvy vzniklé za použití Buckinghamova potenciálu je převážně nižší než množství ringů délky 6, ale pro energie vyšší než 20 eV roste. Takovýchto ringů je ve vrstvách nejvíce. Naopak při použití ReaxFF potenciálu je množství ringů délky 8 vždy menší než množství ringů délky 6, ale pro energie vyšší než 20 eV jejich počet mírně roste.

Z množství ringů délky 6 je možné předpovědět, že v případě vrstev vzniklých za použití Buckinghamova potenciálu, jsou nejvíce podobné struktuře wurtzite ty, které vznikly za použití atomů s počáteční energií v rozmezí 0,3 - 20 eV. Pokud se podíváme na obrázky těchto struktur (obrázek 28b až 28l) můžeme vidět, že tomu tak je. Vrstvy vzniklé při energiích nižších než 1 eV mají tendenci být porézní, což jejich struktuře odpovídá.

Pokud stejným způsobem porovnáme vrstvy vzniklé za použití ReaxFF poten-

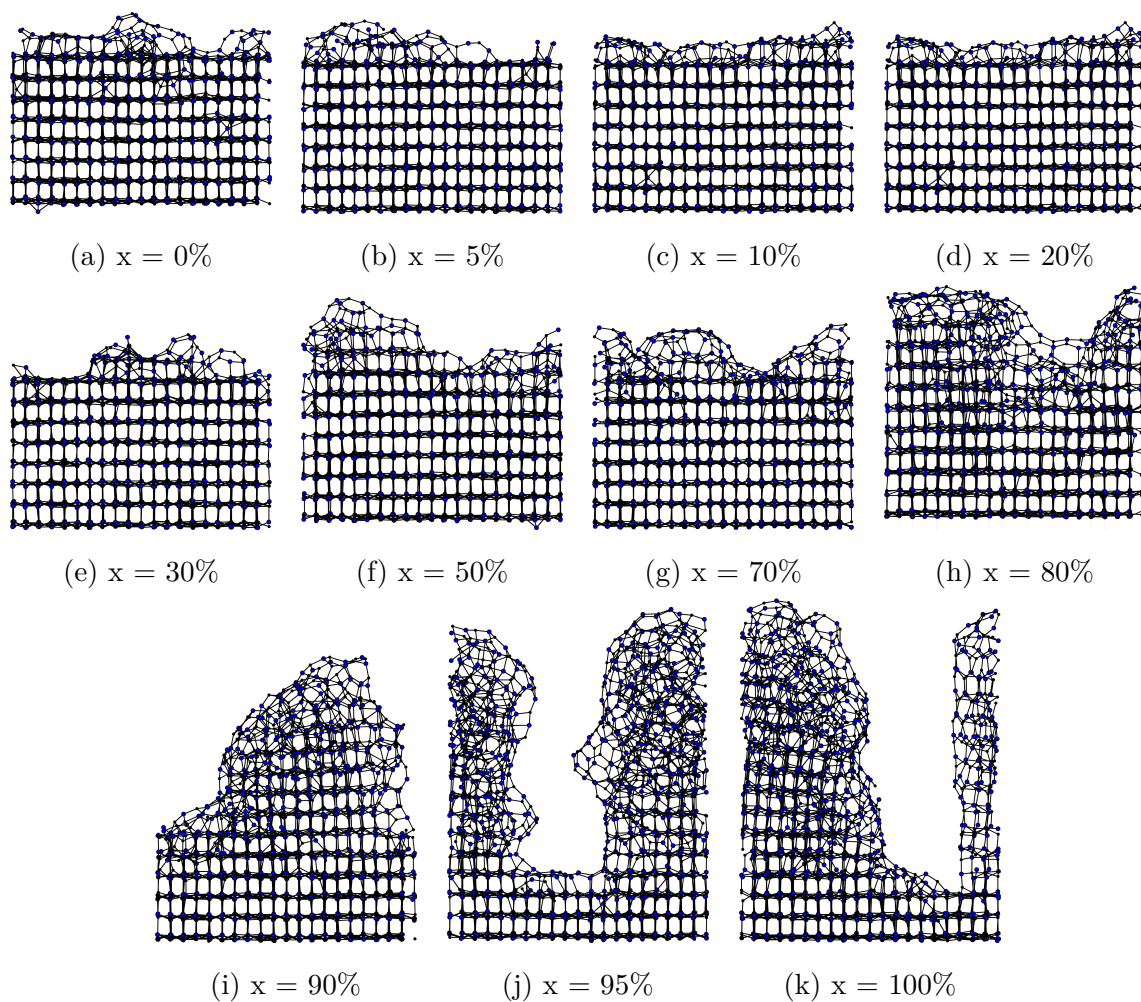
ciálu, předpokládali bychom, že nejvíce podobné struktury wurtzite budou vrstvy vzniklé z atomů s počáteční energií v rozmezí 1 - 10 eV. Při pohledu na vzniklé vrstvy na obrázku 29f až 29k můžeme vidět, že tyto vrstvy opravdu nejlépe odpovídají dané struktuře.

S ohledem na výsledky získaných z ostatních parametrů, jako jsou koordinační čísla a délky vazeb Zn-O, lze brát oba potenciály jako nejvíce podobné v případě, že vrstvy budou tvořeny atomy s počáteční energií v rozmezí 1 až 10 eV.

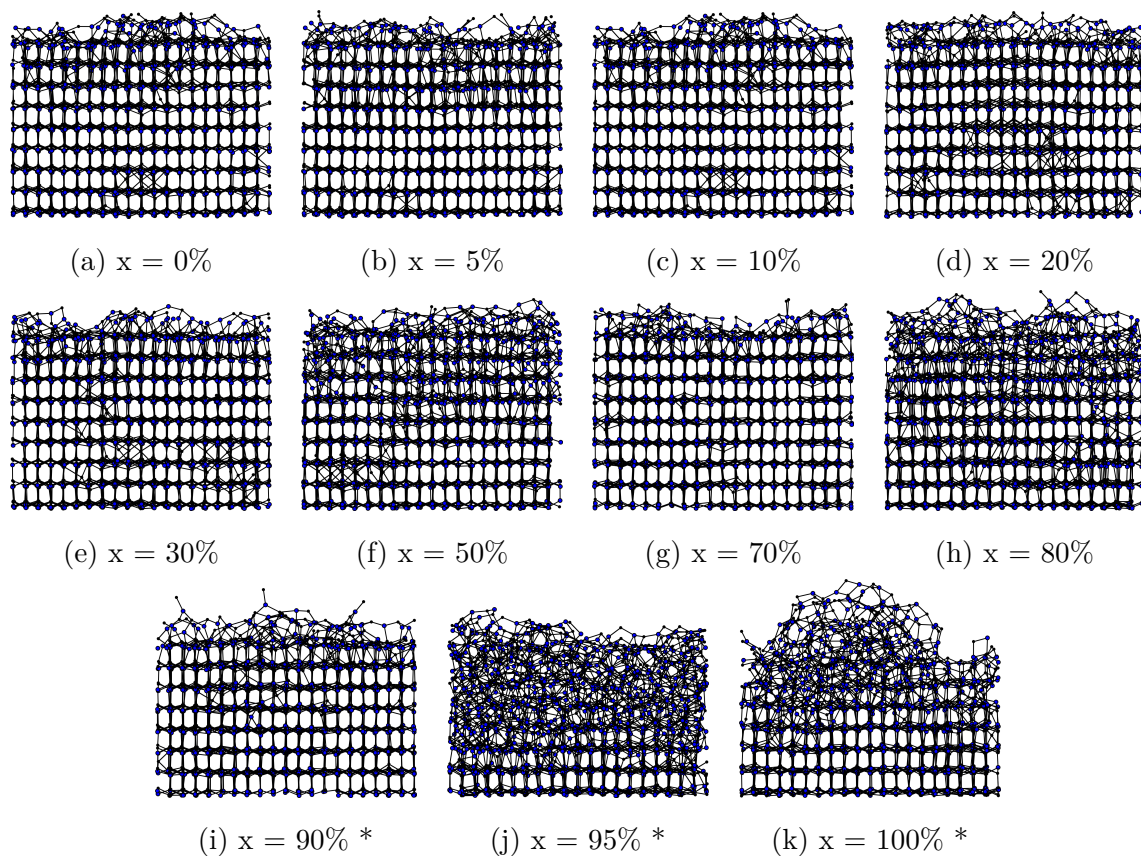
5.2 Závislost na množství pomalých atomů

V této části byly provedeny simulace nanášení 1000 atomů Zn a 1000 atomů O na krystalický substrát za použití vybraného ReaxFF a Buckinghamova potenciálu. Substrát stechiometrického ZnO 0001 byl složen z 2880 atomů (1440 atomů Zn, 1440 atomů O). 120 nejspodnějších atomů (Zn) bylo ponecháno při teplotě 0 K, u zbytku substrátu byla kontrolována teplota na hodnotě 300 K. Tlumicí doba termostatu byla pro Buckinghamův potenciál $t_{damp} = 0,02$ ps a pro ReaxFF potenciál $t_{damp} = 0,025$ ps. Časový krok byl pro oba druhy potenciálu 0,001 ps.

Nad substrátem ve výšce 12 Å byly generovány vždy dva atomy. Počáteční energie atomů byla generována tak, aby požadované množství atomů mělo počáteční energii 0,1 eV a zbylé množství mělo energii 10 eV. Méně energetické atomy (s energií 0,1 eV) jsou označovány za pomalé a atomy s vyšší energií (10 eV) jsou nazývány rychlé. Následně byly zkoumány vlastnosti vzniklých tenkých vrstev a jejich porovnání v závislosti na použitém potenciálu a množství pomalých atomů. Všechny vrstvy jsou zobrazeny bez substrátu.



Obrázek 39: Vrstvy vytvořené depozicí 1000 atomů Zn a 1000 atomů O, ze kterých bylo x % atomů s energií 0,1 eV (pomalé) a $(100-x)$ % s energií 10 eV (rychlé) při použití Buckinghamova potenciálu. Vrstvy jsou uvedeny bez substrátu.



Obrázek 40: Vrstvy vytvořené depozicí 1000 atomů Zn a 1000 atomů O, ze kterých bylo x % atomů s energií 0,1 eV (pomalé) a $(100-x)$ % s energií 10 eV (rychlé) při použití ReaxFF potenciálu. Vrstvy jsou uvedeny bez substrátu.

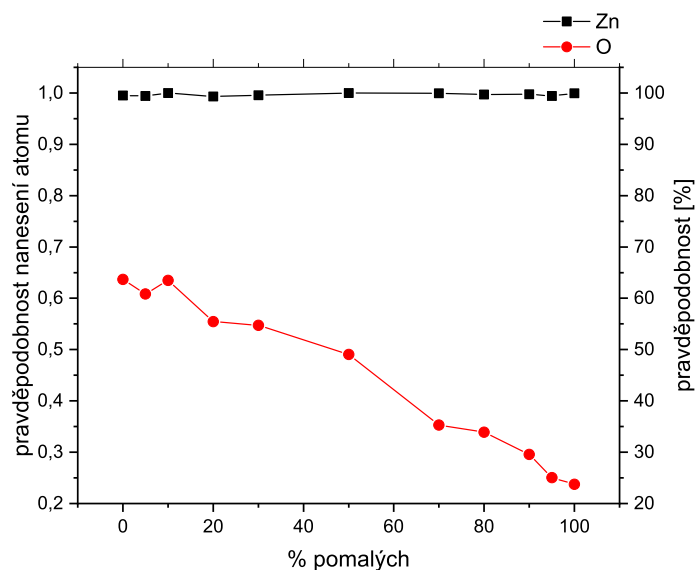
Z obrázků zobrazujících vzniklé vrstvy (obrázek 39 a 40) je možné pozorovat, že se se zvyšujícím množstvím pomalých atomů zvyšuje i amorfnost vzniklé vrstvy.

V případě použití Buckinghamova potenciálu (obrázek 39) je lépe vidět vývoj amorfnosti povrchu v závislosti na rostoucím množství pomalých atomů. U vzniklých vrstev se od 70 % pomalých atomů (z celkového množství 2000 atomů) více vytváří pór. Tento jev se u vrstev s použitím ReaxFF potenciálu neprojevuje v takové míře.

U vrstev s použitím ReaxFF potenciálu (obrázek 40) se od 70 % pomalých atomů projevuje spíše rostoucí amorfnost povrchu bez výrazně rostoucího výrůstku. U vrstev vzniklých za použití ReaxFF potenciálu a množství pomalých atomů vyšší než 90 %, nebyly vzniklé vrstvy složené z 2000 atomů, tedy neproběhlo 1000 úspěšných kroků simulace. Tyto vrstvy jsou označeny hvězdičkou (*).

5.2.1 Sticking koeficient

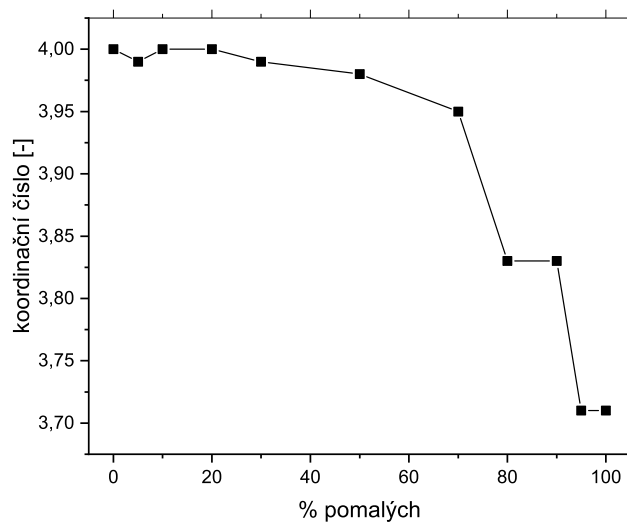
S rostoucím množstvím pomalých atomů rostla i časová náročnost jednotlivých simulací. Simulace nanášení tenkých vrstev, u kterých bylo množství pomalých atomů vyšší než 80 %, již nebyly složeny z 2000 atomů jako ostatní vrstvy. To bylo způsobené právě vysokou dobou výpočtů.



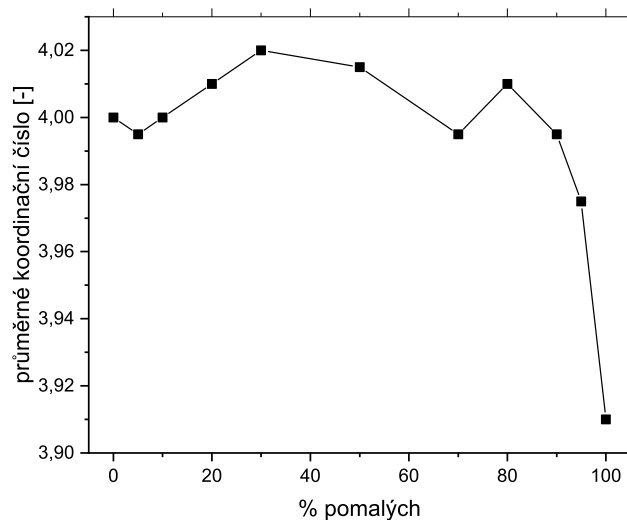
Obrázek 41: Praviděpodobnost úspěšného nanesení atomu (sticking koeficient) při použití ReaxFF potenciálu v závislosti na procentuálním množství pomalých atomů z celkového množství všech atomů, které byly naneseny.

Z obrázku 41 je možné vidět, že praviděpodobnost úspěšného nanesení atomu zinku je téměř konstantní. S rostoucím zastoupením pomalých atomů postupně klesá praviděpodobnost nanesení atomu kyslíku. Pokud je množství pomalých atomů větší než 50 %, je praviděpodobnost, že se atom kyslíku úspěšně nanese pod 50 %. Čas potřebný pro tyto simulace musí být minimálně dvakrát delší. V případě nejvyššího procentuálního množství pomalých atomů (100 %) je tato praviděpodobnost 23 %, z čehož plyne velká časová náročnost.

5.2.2 Koordinační čísla



Obrázek 42: Koordinační čísla Zn a O v závislosti na procentuálním množství pomalých atomů při použití vybraného Buckinghamova potenciálu. Pro Zn a O jsou hodnoty totožné.

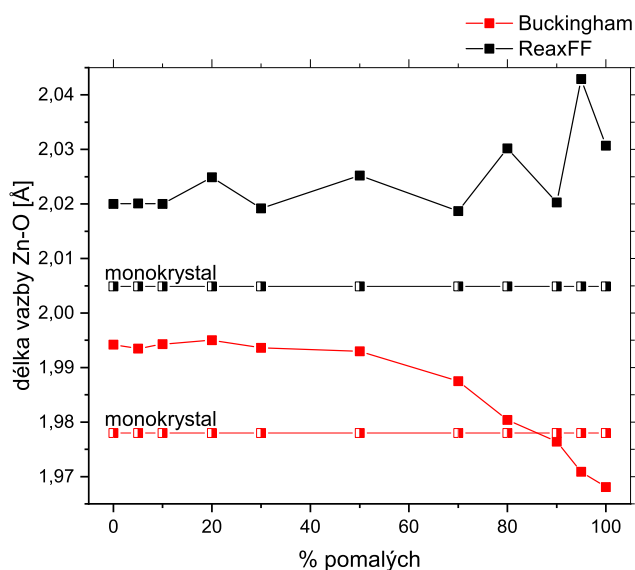


Obrázek 43: Průměrné koordinační číslo Zn a O v závislosti na procentuálním množství pomalých atomů při použití vybraného ReaxFF potenciálu.

Na obrázku 43 je zobrazena průměrná hodnota koordinačního čísla Zn a O, jelikož stejně jako při nanášení atomů s počáteční energií v rozmezí 0,1 - 100 eV (kapitola 5.1.2) byl rozdíl mezi koordinačním číslem Zn a O maximálně 0,6 (v případě 100 % pomalých atomů).

Z průběhu koordinačních čísel na obrázku 42 a 43 je možné pozorovat pokles hodnoty v případě, že množství pomalých atomů z celkového množství naprašovaných je více než 60 %. V případě použití Buckinghamova potenciálu (obrázek 42) je tento pokles ztelnější a lze pozorovat mírný pokles již od 20 % pomalých atomů. V případě použití ReaxFF potenciálu je také možné pozorovat pokles od 30 % pomalých atomů, ale v případě, kdy je pomalých atomů 80 %, průměrné koordinační číslo opět vzroste. Změna může být způsobena zvýšenou amorfností vrstvy, ale vzhledem k okolním hodnotám lze takovou odchylku považovat za zanedbatelnou.

5.2.3 Délka vazby



Obrázek 44: Porovnání délek vazby Zn-O v závislosti na procentuálním množství pomalých atomů a použitým potenciálem.

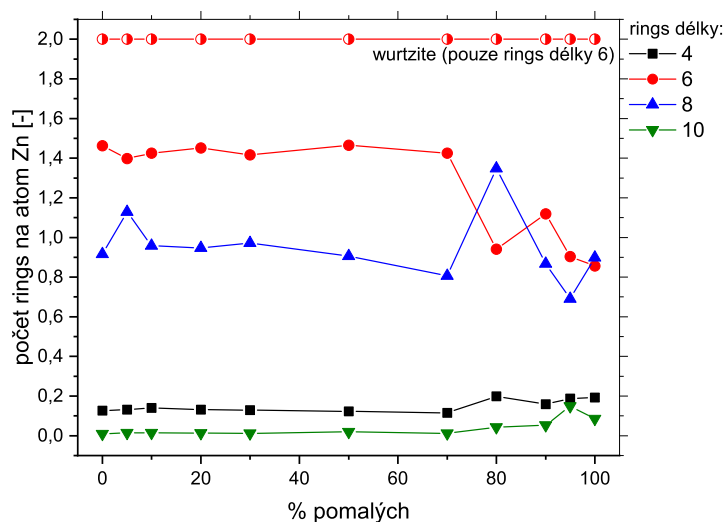
Na obrázku 44 je možné pozorovat, že vývoj délky vazby Zn-O v závislosti na procentuálním množství pomalých atomů se pro použité potenciály mění. V případě ReaxFF potenciálu se délka vazby Zn-O s rostoucím množstvím pomalých atomů

zvětšuje, což by se dalo vzhledem k hodnotám pro 100 % a 0 % předpovídat. Tato délka je vždy vyšší než délka vazby pro monokrystal nalezený v kapitole 4.2.1. Stejně tak lze z hodnot pro 0 % a 100 % pomalých atomů předpovědět i průběh délky vazby Zn-O při použití Buckinghamova potenciálu, v jehož případě se délka vazby s rostoucím množstvím pomalých atomů zmenšuje a pro množství pomalých atomů vyšší než 90 % je délka vazby menší než v monokrystalu nalezeného v kapitole 4.1.

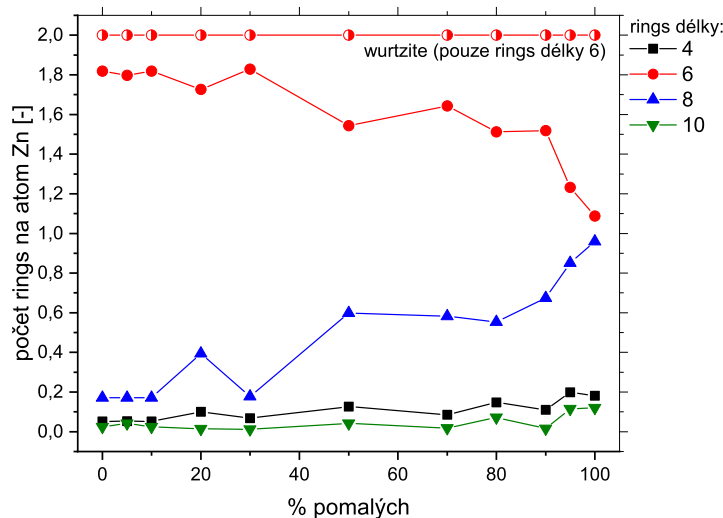
Z obrázku 44 je možné pozorovat, že k největší změně délky dochází, pokud je množství pomalých atomů vyšší než 60 %.

5.2.4 SP network rings

V případě, kdy se mění množství pomalých atomů v celkovém množství nanášených atomů, je možné pomocí SP network rings určit, jak moc se daná vrstva podobá struktuře wurtzite i přes vizuální amorfnost.



Obrázek 45: Počet SP rings na atom Zn v závislosti na procentuálním množství pomalých atomů při použití vybraného Buckinghamova potenciálu.



Obrázek 46: Počet SP rings na atom Zn v závislosti na procentuálním množství pomalých atomů při použití vybraného ReaxFF potenciálu.

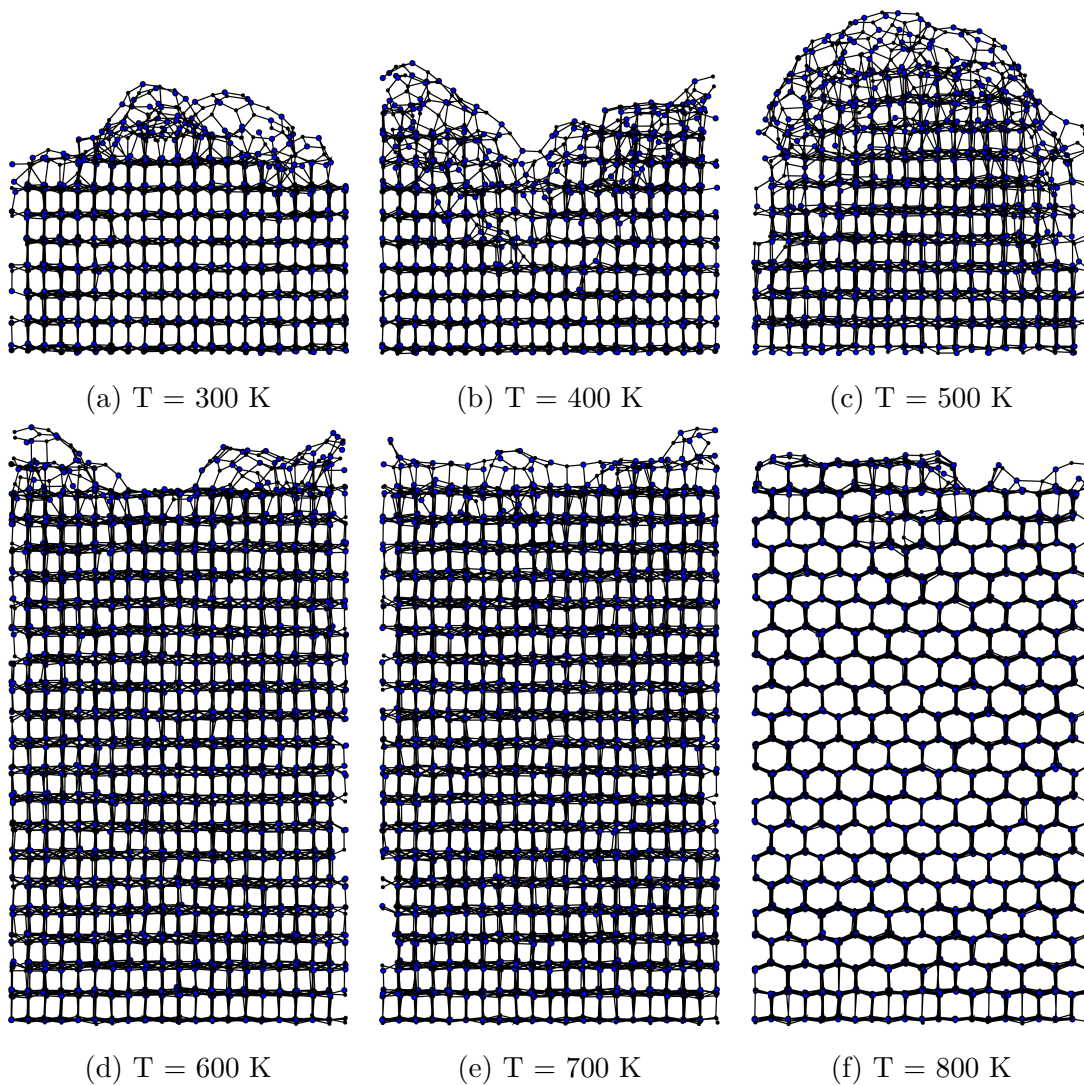
Na obrázku 45, který ukazuje množství ringů při použití Buckinghamova potenciálu, je možné vidět, že v případě, kdy je množství pomalých atomů vyšší než 70 %, poklesne množství ringů délky 6. V případě použití ReaxFF potenciálu (obrázek 46) se počet ringů délky 6 snižuje postupně od 20 % pomalých atomů z celkového množství. Množství ringů délky 6 je v případě použití ReaxFF potenciálu vyšší než při použití Buckinghamova potenciálu.

Množství ringů délky 8 je v případě použití Buckinghamova potenciálu více než při použití ReaxFF potenciálu. V případě použití Buckinghamova potenciálu se množství těchto ringů (délky 8) do 70 % pomalých atomů příliš nemění. Při použití ReaxFF potenciálu se množství ringů délky 8 postupně zvyšuje.

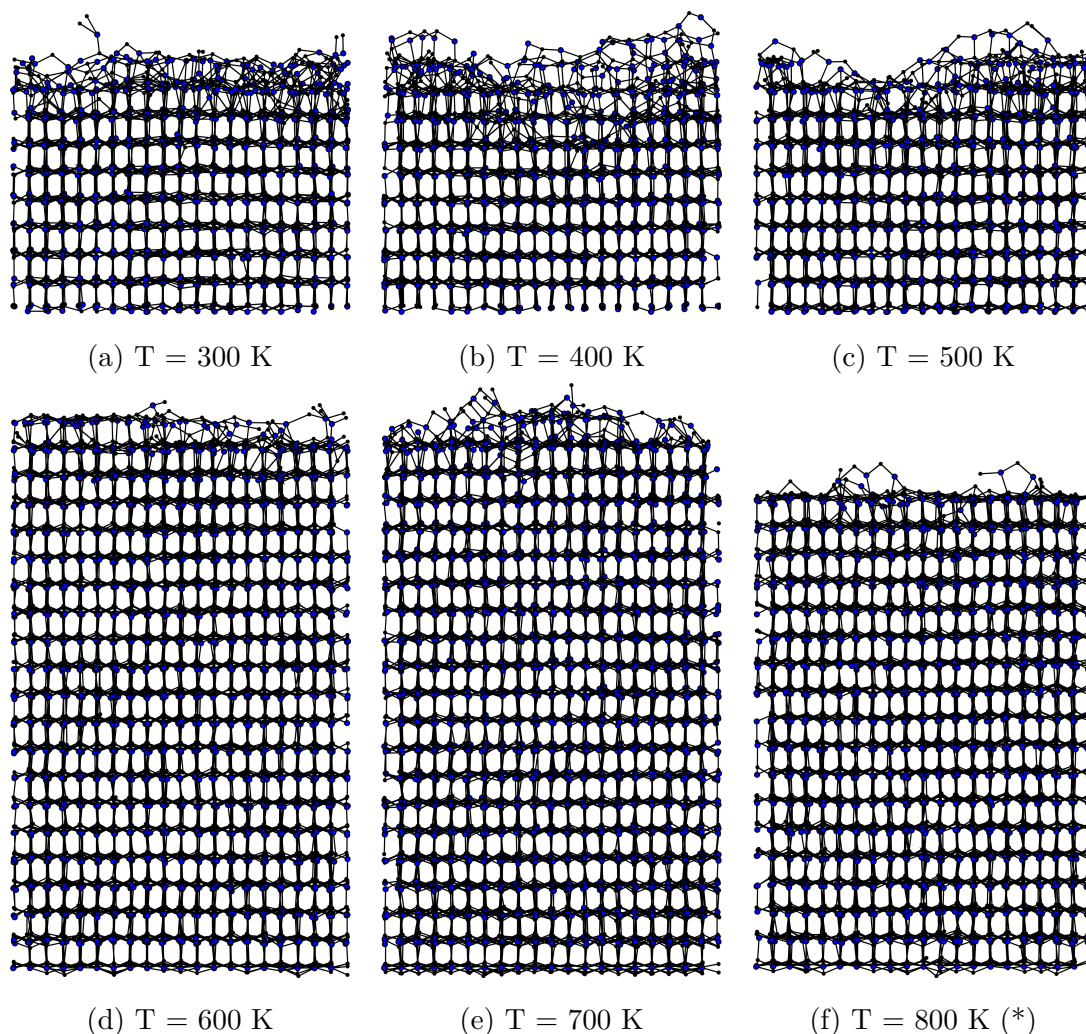
Z obrázku 46 je možné předpokládat, že nejvíce se struktury wurtzite podobají struktury, které vznikly při použití ReaxFF potenciálu, pokud bylo pomalých atomů méně než 90 % z celkového množství nanášených atomů. V případě, kdy byl použit Buckinghamův potenciál (obrázek 45), jsou nejvíce podobné struktury wurtzite vrstvy vzniklé za předpokladu, že pomalých atomů z celkového množství nanášených atomů bylo méně než 70 %. Oba z těchto předpokladů lze potvrdit při pohledu na vzniklé vrstvy na obrázcích 39a až 39g a obrázcích 40a až 40i.

5.3 Nanášení vrstev za různých teplot

V této části se budu zabývat vlastnostmi vzniklých tenkých vrstev, které byly vytvářeny za různých teplot simulační oblasti. Vrstvy byly vytvářené nanášením atomů zinku a kyslíku s počáteční energií 1 eV. Simulace byly prováděny za použití vybraného interakčního potenciálu (Buckinghamův nebo ReaxFF). Substrát byl tvořen z 1440 atomů kyslíku a 1440 atomů zinku, z čehož bylo 120 nejspodnějších atomů zamrzlých. Teplota oblasti byla volena: 300, 400, 500, 600, 700 nebo 800 K. Následně byly zkoumány vlastnosti vzniklých vrstev. V každém kroku byly generovány vždy 2 atomy a časový krok a tlumící doba termostatu byly nastaveny podle daného potenciálu na již dříve vybrané hodnoty (viz kapitola 4.6 a 4.5).



Obrázek 47: Vrstvy vytvořené depozicí 1000 atomů Zn a 1000 atomů O s hlídáním teplotou simulační oblasti v rozmezí 300 až 800 K při použití Buckinghamova potenciálu. Vrstvy 47d až 47f jsou uvedeny se substrátem, který je vysoký 12 monovrstev.



Obrázek 48: Vrstvy vytvořené depozicí 1000 atomy Zn a 1000 atomy O s hlídanou teplotou simulační oblasti v rozmezí 300 až 800 K při použití ReaxFF potenciálu. Vrstvy 48d až 48f jsou uvedeny se substrátem, který je vysoký 12 monovrstev.

Na obrázku 47 je možné pozorovat vrstvy vzniklé za použití Buckinghamova potenciálu při různých teplotách simulace. Z obrázků jednotlivých vrstev lze pozorovat snížení amorfности při teplotě vyšší než 600 K.

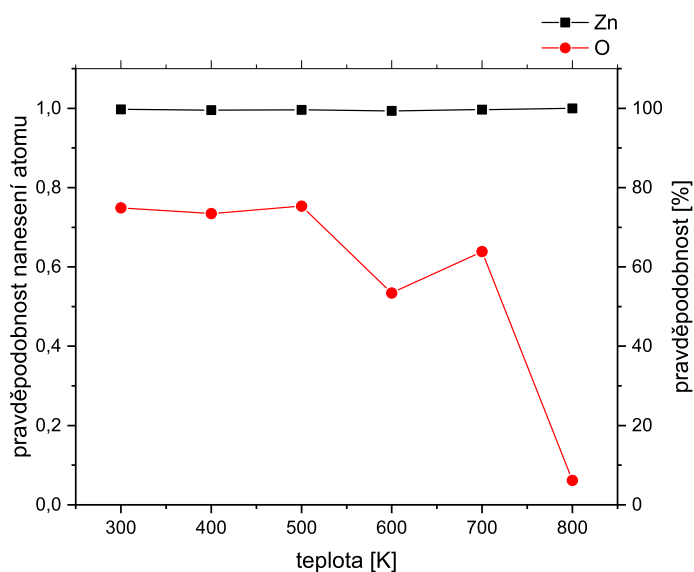
Při teplotě 800 K (obrázek 47f) se změnila struktura substrátu. Ze vzhledu této struktury lze usoudit, že tato struktura má nejbližší strukturu h-BN.

Na obrázku 48 je možné pozorovat vrstvy vzniklé při použití ReaxFF potenciálu při různých teplotách simulace. Z obrázků jednotlivých struktur je možné pozorovat snížení amorfности povrchu. V případě, kdy byla nanášena vrstva při teplotě 800 K,

nebylo naneseo 2000 atomů, ale podle předešlých výsledků, bylo naneseo více než 1200 atomů.

5.3.1 Sticking koeficient

V případě změny teploty byl čas potřebný pro jednotlivé výpočty při použití ReaxFF potenciálu různě dlouhý. Závislost pravděpodobnosti úspěšného nanesení atomů na teplotě byly vyneseny do grafu.

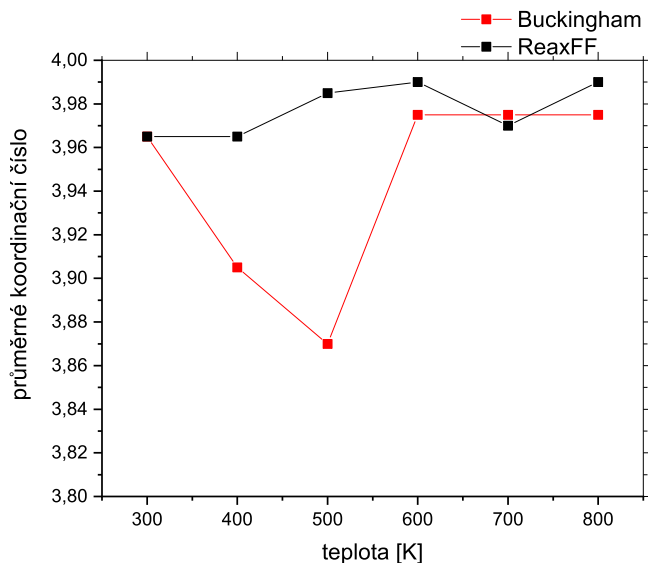


Obrázek 49: Pravděpodobnost úspěšného nanesení atomu (sticking koeficient) v závislosti na teplotě oblasti při použití ReaxFF potenciálu.

Z obrázku 49 je možné vidět, že pravděpodobnost úspěšného nanesení atomu zinku je konstantní. Hodnota koeficientu pro atom kyslíku se od 500 K snižuje. Při teplotě 700 K hodnota koeficientu opět vzroste, ale nepřesáhne hodnotu koeficientu pro 500 K. Při teplotě 800 K, je hodnota koeficientu pro kyslík nejnižší (hodnota 0,06) a rychlost růstu je tak minimální.

V případě použití Buckinghamova potenciálu, se hodnota sticking koeficientu s teplotou nemění a zůstává rovna hodnotě 1.

5.3.2 Koordinační čísla



Obrázek 50: Průměrná hodnota koordinačního čísla Zn a O v závislosti na teplotě pro vybrané interakční potenciály.

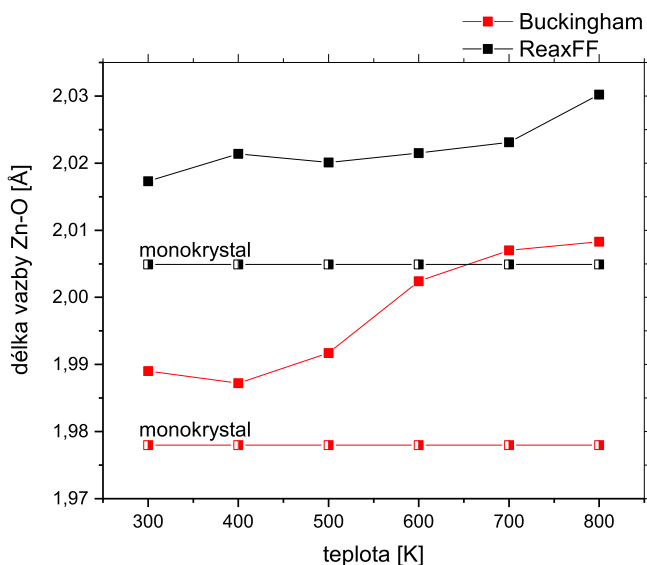
Z obrázku 50 je možné vidět, že při použití ReaxFF potenciálu se průměrné koordinační číslo pohybuje kolem hodnoty 4. Do teploty 600 K se hodnota koordinačního čísla pro ReaxFF potenciál zvyšuje, pro 700 K klesne a následně opět vzroste. Tento průběh lze vzhledem k výrazně se neměnicím vzhledům vrstev považovat za zanedbatelný.

V případě použití Buckinghamova potenciálu je průběh komplikovanější. Hodnota koordinačního čísla se mění výrazněji a v rozmezí teplot 300 až 500 K hodnota klesá. Pro rozmezí teplot 600 až 800 K je průběh obdobný pro oba použité potenciály.

Z obrázků struktur pro Buckinghamův potenciál (obrázek 47a až 47c) je možné pozorovat, jak se se zvyšující teplotou zvyšuje i amorfnost povrchu. Z předešlých simulací víme, že čím více je vrstva amorfní, tím nižší je průměrné koordinační číslo. Tento jev se zde také projevil.

Z průběhu koordinačního čísla je možné předpovídat, že více krystalický povrch budou mít vrstvy s použitím ReaxFF potenciálu.

5.3.3 Délka vazby

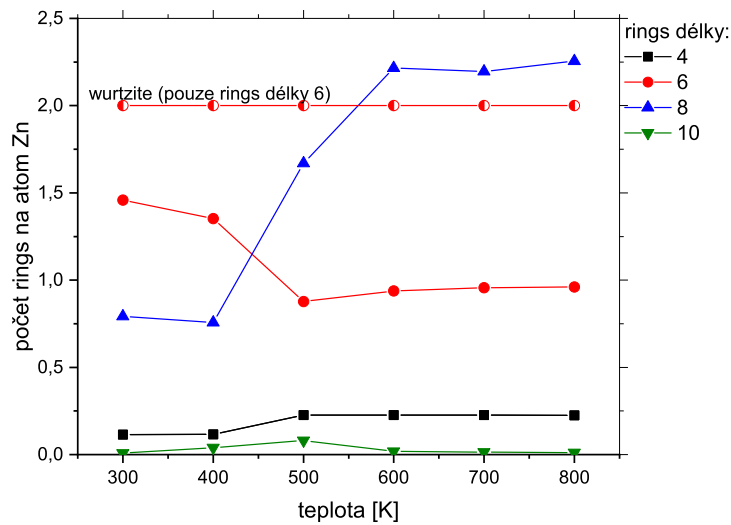


Obrázek 51: Porovnání délky vazby Zn-O v závislosti na teplotě pro vybrané interakční potenciály.

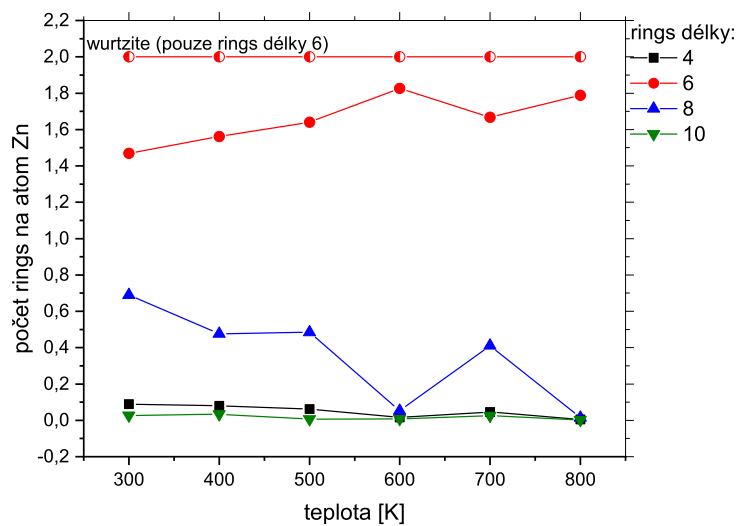
Na obrázku 51 je možné pozorovat, že délka vazby Zn-O je větší při použití ReaxFF potenciálu. V případě, kdy je použit Buckinghamův potenciál, a povrch vrstvy je amorfnější, je délka vazby menší, než když je povrch více krystalický. Obdobný trend bylo již možné pozorovat v předešlých kapitolách. V obou případech je délka vazby větší než délka vazby v monokrystalu pro daný typ potenciálu.

V případě ReaxFF potenciálu se se zvyšující se teplotou zvětšuje i délka vazby. To je způsobeno zlepšující se uniformitou povrchu vniklé vrstvy.

5.3.4 SP network rings



Obrázek 52: Počet SP rings na atom Zn v závislosti na teplotě při použití vybraného Buckinghamova potenciálu.



Obrázek 53: Počet SP rings na atom Zn v závislosti na teplotě při použití vybraného ReaxFF potenciálu.

Na obrázku 52, který popisuje vývoj množství ringů na atom Zn při použití

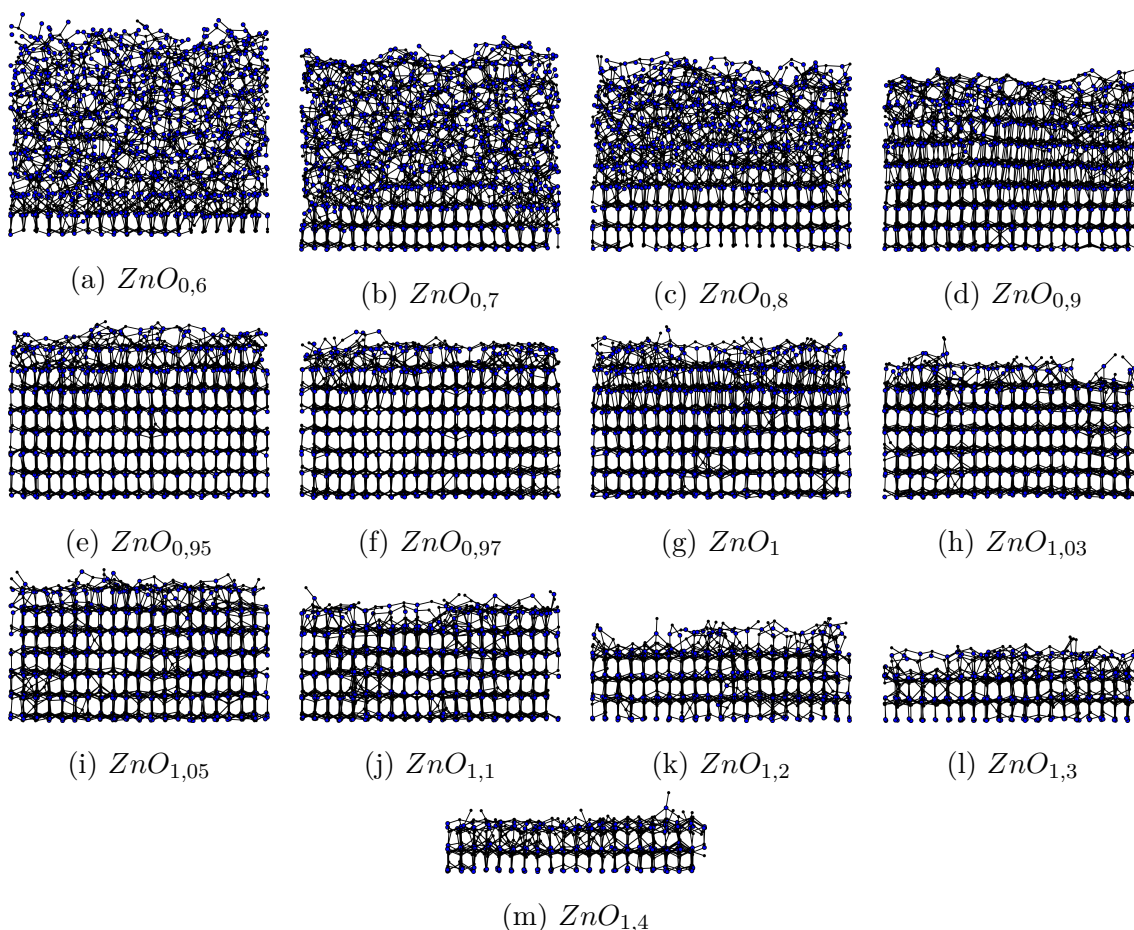
Buckinghamova potenciálu, je možné pozorovat, že se zvyšující se teplotou do 500 K se množství ringů délky 6 zmenšuje a následně (od 500 K) se nemění. Množství ringů délky 8 je ovlivněno postupnou deformací krystalické mřížky, jelikož se postupně vlivem teploty vzdalují atomy Zn a O.

Jak již bylo zmíněno, struktura vzniklá při teplotě 800 K (obrázek 47f) je podobná struktuře h-BN. Tato struktura se vyznačuje vysokým množstvím ringů délky 6 a 4. Vlivem teploty se zvětšila meziatomová vzdálenost, tudíž některé atomy nejsou již vázány. Tím došlo ke zvýšení počtu ringů délky 8.

V případě použití ReaxFF potenciálu (obrázek 53) nedochází při zvyšující se teplotě k tak výrazným deformacím mřížky, jako při použití Buckinghamova potenciálu. Množství ringů délky 6 roste s rostoucí teplotou a naopak množství ringů délky 8 klesá. To poukazuje na více krystalickou strukturu vzniklé vrstvy (obrázek 48a až 48f). U těchto vrstev se nemění délka vazby tak výrazně, jako u Buckinghamova potenciálu, a nedochází tak ke ztrátě vazeb mezi atomy a vytváření delších ringů.

5.4 Závislost na množství kyslíku ve vrstvě

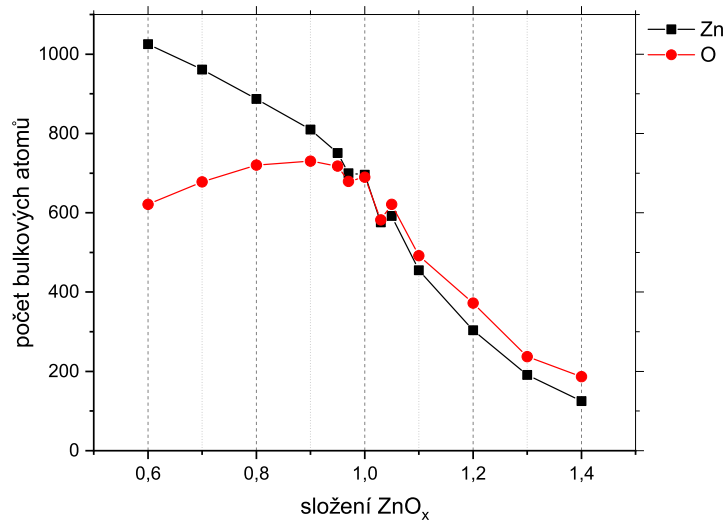
V této části se budu zabývat vrstvami ZnO_x , tedy vrstvami s různým poměrem Zn:O. Vrstvy byly vytvářeny za použití ReaxFF potenciálu při teplotě simulační oblasti 300 K, s časovým krokem 0,001 ps a s tlumící dobou termostatu 0,025 ps. Jednotlivé atomy měly počáteční energii 10 eV a byly nanášeny na substrát složeného z 1440 atomů zinku a stejného množství kyslíku, z čehož bylo 120 nejspodnějších atomů zamrzlých. Pro vytvoření každé vrstvy bylo provedeno 1000 kroků simulace a v každém kroku byly vygenerovány dva atomy. Všechny vzniklé vrstvy jsou zobrazeny bez substrátu. Jak již bylo pozorováno u předešlých simulací, některé kroky simulace nejsou úspěšné, proto se tloušťka vrstev mění.



Obrázek 54: Vrstvy vytvořené deposicí atomů Zn a O s různým poměrem při použití ReaxFF potenciálu. Vrstvy jsou uvedeny bez substrátu.

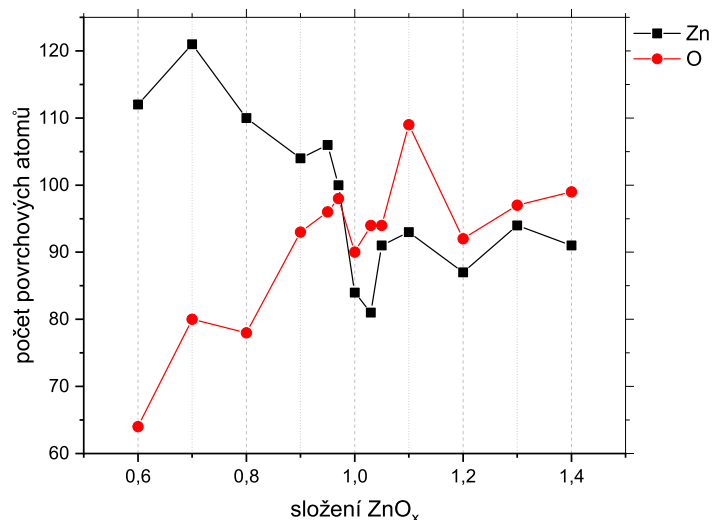
Na obrázku 54 můžeme pozorovat jednotlivé vrstvy ZnO s daným poměrem v

rozmezí od 1:0,6 do 1:1,4. Na obrázcích je možné pozorovat, že pro malé množství kyslíku (od $\text{ZnO}_{0,6}$ do $\text{ZnO}_{0,9}$) je vrstva více amorfní, ale se zvyšujícím se množstvím kyslíku se amorfnost zmenšuje. Také je možné pozorovat zmenšující se výšku vrstev, která klesá se zvyšujícím se množstvím kyslíku v zadání simulace.



Obrázek 55: Množství bulkových atomů Zn a O v jednotlivých vrstvách v závislosti na množství kyslíku v zadání simulace.

Na obrázku 55 je možné vidět, že množství atomů ve vrstvě postupně klesá. V případě malého množství kyslíku je možné pozorovat, že poměr, který je v dané simulaci zadán, je dodržen. V případě, kdy je zadané množství kyslíku vyšší než množství zinku, je vidět, že výsledný rozdíl mezi počtem Zn a O atomů se nemění tak, jak by bylo očekáváno, jelikož je nanášení nových atomů obtížnější.



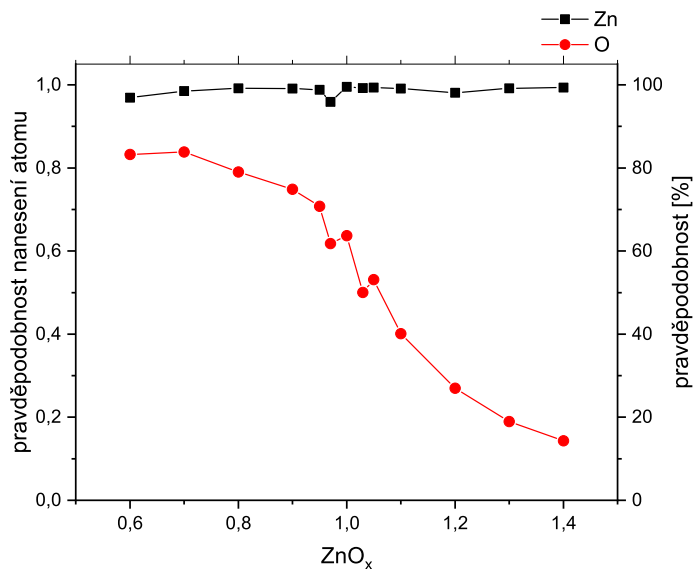
Obrázek 56: Množství povrchových atomů Zn a O v jednotlivých vrstvách v závislosti na množství kyslíku v zadání simulace.

Na obrázku 56 je možné pozorovat vývoj množství atomů jednotlivých druhů na povrchu vrstev v závislosti na množství kyslíku v zadání. V případě, kdy je kyslíku více než zinku (napravo od hodnoty 1), je na povrchu více atomů kyslíku, což způsobuje velké odpuzivé síly vůči novým atomům O. V případě, kdy je požadováno, aby se nanášelo více atomů kyslíku, je nově vygenerovaný atom kyslíku působením sil odpuzován a následně algoritmem odstraněn. Vrstva tak následně nemůže růst, což se projeví nejen na hodnotě sticking koeficientu, ale také na výsledném vzhledu.

Pokud bylo požadované složení vrstvy větší než ZnO_{1,1}, nebylo uskutečněno ani 600 úspěšných kroků simulace. Proto je u „nedokončených“ vrstev nutné zohlednit, že hodnoty koordinačního čísla, délky vazby Zn-O a množství ringů na atom Zn, mohou být zkresleny.

5.4.1 Sticking koeficient

Jak již bylo zmíněno, se zvyšujícím se množstvím kyslíku v zadání jednotlivých simulací, se snižuje výška výsledné vrstvy. Z toho důvodu je dobré zkontrolovat průběh nanášení jednotlivých atomů.

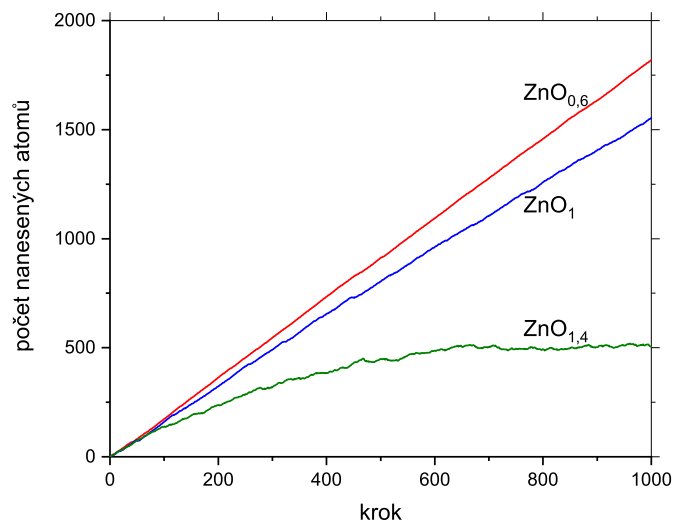


Obrázek 57: Průměrná pravděpodobnost úspěšného nanesení atomu (sticking koeficientu) v závislosti na množství kyslíku v zadání simulace.

Na obrázku 57 je možné pozorovat, že obdobně jako u předešlých simulací, hodnota sticking koeficientu pro Zn je téměř konstantní.

Hodnota sticking koeficientu kyslíku, s rostoucím množstvím kyslíku v zadání simulace, klesá. V případě nejvyššího množství kyslíku se tato pravděpodobnost dostává až k hodnotě 0,14. Jelikož má být nanášeno více atomů kyslíku než zinku, dochází tak k výraznému zpomalení simulace. To je způsobeno právě již zmíněným povrchem vrstvy, který je výrazně dopován kyslíkem a brání dalšímu nanášení.

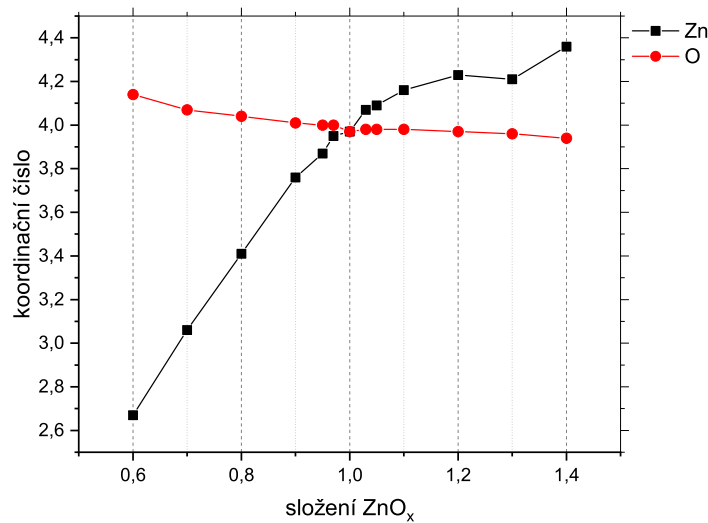
Pro porovnání se můžeme podívat na průběh nanášení atomů pro různé množství kyslíku v zadání.



Obrázek 58: Průběh nanášení atomů v závislosti na množství kyslíku v zadání simulací a krocích simulace.

Na obrázku 58 můžeme vidět to, co předpovídal již sticking koeficient. Se zvyšujícím se počtem kyslíku v simulaci, se zpomaluje rychlost nanášení atomů. V případě nejvyššího mnou zkoumaného množství kyslíku ($\text{ZnO}_{1,4}$) se nanášení atomů téměř zastaví a křivka se zploští. Pravděpodobnost by tak měla být nulová, ale i přesto je zde šance, že se nějaký atom nanese. Pravděpodobnost úspěšného nanesení je tak velmi malá, nikoliv nulová.

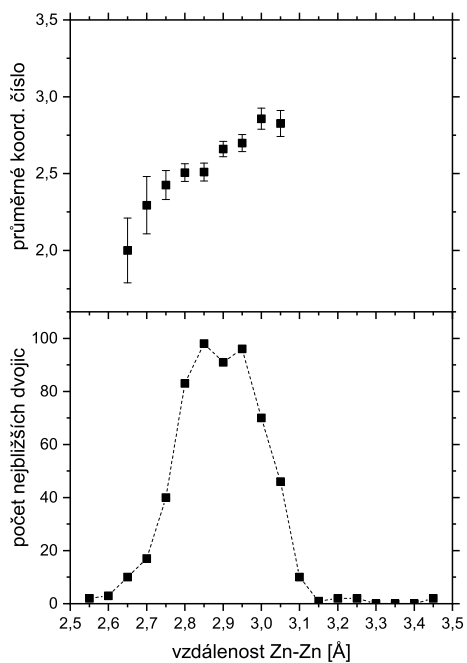
5.4.2 Koordinační čísla



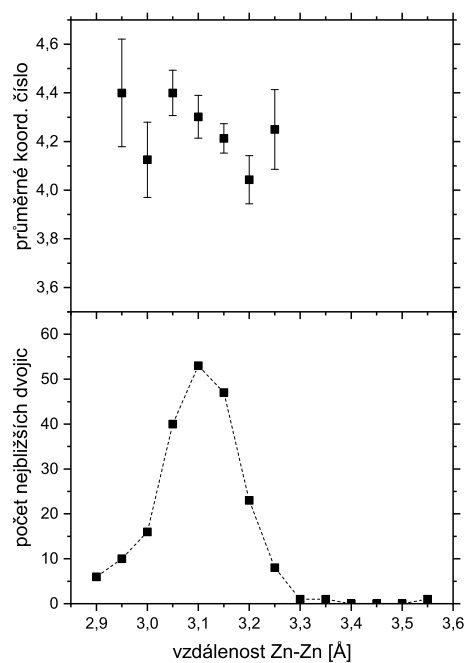
Obrázek 59: Koordinační čísla atomů v závislosti na množství kyslíku v zadání simulací a krocích simulace.

Na obrázku 59 je možné pozorovat, že koordinační číslo kyslíku se pohybuje kolem hodnoty 4, zatím co koordinační číslo zinku s rostoucím množstvím kyslíku roste. Tento růst by mohl být způsobený větší možností atomů zinku navázat se na atomy kyslíku.

Při pohledu na vzniklé vrstvy, obzvláště na ty s nižším množstvím kyslíku než zinku, vyvstává otázka, zdali není koordinační číslo zinku ovlivněné vyskytujícími se vazbami Zn-Zn. Z tohoto důvodu bylo zjištěno, kolik je nejbližších dvojic atomů Zn-Zn a jaké je jejich koordinační číslo. Také byla zjištěna vzdálenost mezi těmito dvěma atomy, která byla porovnána s délkou vazby kovového Zn-Zn, která je $a = 2,66 \text{ \AA}$ [18].



(a) Vypočteno pro vrstvu $\text{ZnO}_{0,6}$.



(b) Vypočteno pro vrstvu $\text{ZnO}_{1,2}$.

Obrázek 60: Vývoj průměrného koordinačního čísla Zn s chybou výpočtu průměrné hodnoty v závislosti na vzdálenosti nejbližší dvojice Zn-Zn. Zároveň je zobrazeno množství takovýchto dvojic v závislosti na vzdálenosti dvojice.

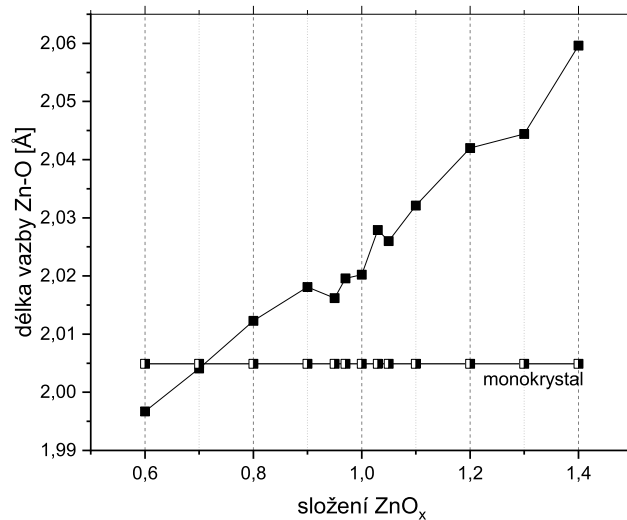
Při pohledu na obrázek 60 je nutné podotknout, že jednotlivé počty atomů s danou vzdáleností byly spočteny v intervalu o délce 0,05 Å. Na hodnotě délky vazby Zn-Zn se vyskytovalo jen velmi malé množství dvojic atomů a to pouze v případě, kdy bylo zinku více než kyslíku. Tento počet se pohyboval v rámci jednotek a nemá tedy statistický význam.

Z obrázku 60a až 60b je možné vidět, že nejvíce atomů Zn bylo vzdáleno více než 2,66 Å a tedy vazba mezi těmito atomy nemohla vzniknout. Množství nejbližších dvojic atomů v závislosti na vzdálenosti mezi nimi má průběh odpovídající normálnímu rozdělení, což by se očekávalo.

Rozdíl mezi koordinačními čísly Zn a O je tedy způsoben nemožností zinků se navázat s dostatečným počtem kyslíku (v případě kdy je kyslíku méně). Kyslíkové atomy jsou tak vázány maximálně, ale zinkové jen z části.

Pokud je kyslíkových atomů více než zinkových, vazby mezi zinkem a zinkem se také nevyskytují, ale zinky mají mnohem více možností se navázat ke kyslíkům, které ještě nebyly navázány. Dochází tak k mírnému snížení koordinačního čísla kyslíku. Samozřejmě je zde nutné ve výsledcích zohlednit malé množství nanesených atomů. Kyslíkové vazby, tedy dvojice O-O vzdálené kolem 1,2 Å [19], se v žádné vrstvě nevyskytují.

5.4.3 Délka vazby

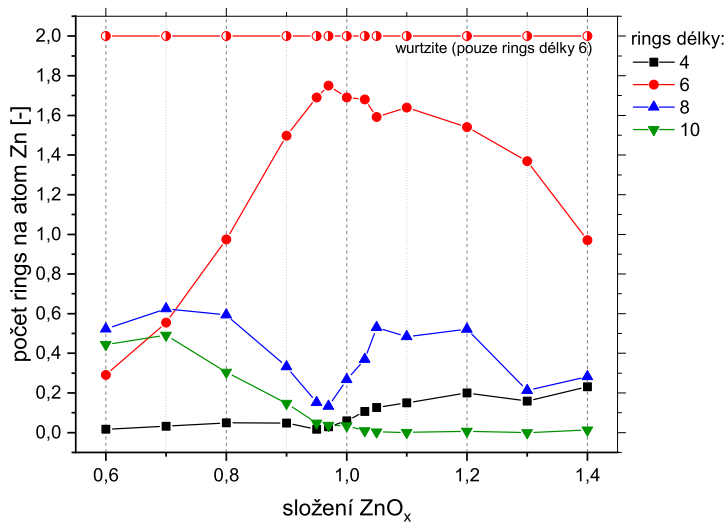


Obrázek 61: Délka vazby Zn-O v závislosti na množství kyslíku v zadání simulací.

Na obrázku 61 je možné vidět, že s rostoucím množstvím kyslíku roste i délka vazby Zn-O a pokud je poměr Zn:O vyšší než 1:0,7, je délka vazby delší než v monokrystalu. Z předešlých výsledků již víme, že pokud je vrstva amorfnější, je délka vazby Zn-O nižší. Také víme, že pokud je atomů zinku více, nedokážou navázat dostatečné množství vazeb s atomy kyslíku, které jsou rychleji „obsazeny“. Vazbu s kyslíky tak primárně vytvoří zinky, které jsou blíže.

Pokud je množství atomů kyslíku více než atomů zinku, jsou tyto kyslíky více přístupné k vazbám se zinky. Vazbu tedy mohou vytvořit i zinky, které jsou dále, a tudíž i délka vazby Zn-O je větší.

5.4.4 SP network rings



Obrázek 62: Počet SP rings na atom Zn v závislosti na množství kyslíku v zadání simulací.

Na obrázku 62 je možné pozorovat, že nejvíce se dané vrstvy přiblíží struktuře wurtzite, pokud je množství kyslíku větší než 0,8. Při vyšším množství atomů kyslíku (více než 1,2) se vlastnosti vrstvy opět zhoršují a množství ringů délky 6 klesá.

V případě ZnO_{0,6} je vrstva amorfní, a tudíž i množství jednotlivých ringů je malé. Množství ringů délky 6 (charakteristické pro strukturu wurtzite) s rostoucím množstvím kyslíku roste. V případě vrstvy ZnO_{0,7} je množství ringů délky 6 stále nižší než množství ringů délky 8, ale na povrchu substrátu již roste krystal přecházející (stejně jako ZnO_{0,6}) do struktury monoatomárních vrstev a následně do čistě amorfní struktury.

6 Závěr

Jedním z úkolů této práce bylo prostudování literatury popisující modelování tenkých vrstev na atomární úrovni pomocí metody empirického potenciálu a ReaxFF potenciálu. Dalším úkolem bylo prostudovat literaturu o růstu vrstev ZnO_x a příbuzných materiálů jako je AZO. Následně provést simulace růstu tenkých vrstev ZnO a ZnO_x za různých počátečních podmínek a nalézt korelaci mezi procesními parametry a strukturou rostoucích vrstev.

Před započítím simulací musel být vybrán vhodný interakční potenciál, jehož vhodnost byla ověřena v kapitole 4. Takovéto ověření bylo provedeno pomocí nalezení minimální potenciální energie a mřížkových konstant pro danou strukturu. Tyto hodnoty byly porovnány s hodnotami z ab-initio výpočtů nalezených v literatuře. Následně byla nalezena nejvhodnější hodnota tlumící doby termostatu (kapitola 4.6) a hodnota časového kroku (kapitola 4.5). Pro nanášení atomů pomocí Buckinghamova potenciálu byla hodnota tlumící doby 0,02 ps a pro ReaxFF potenciál 0,025 ps. Časový krok byl pro oba typy potenciálu 0,001 ps. Jelikož výpočty pomocí ReaxFF potenciálu trvají déle, byl zjištěn minimální počet atomů, pro který jsou již charakteristiky neměnné.

Výsledky simulací byly popsány v kapitole 5. V této části jsem se zabývala vlastnostmi tenkých vrstev vzniklých za různých energií (kapitola 5.1), vzniklých v závislosti na množství pomalých atomů (kapitola 5.2), vzniklých v závislosti na teplotě simulační oblasti (kapitola 5.3) a v závislosti na poměru množství kyslíku a zinku (kapitola 5.4). Ve všech částech byly atomy nanášeny na substrát krystalického ZnO složeného z 1440 atomů Zn a 1440 atomů O. Nejspodnějších 120 atomů bylo ponecháno zamrzlých.

V kapitole 5.1 jsem se zabývala vytvářením tenké vrstvy v závislosti na počáteční energii přilétajících atomů. Tato energie byla nastavena v rozmezí 0,1 až 100 eV. S rostoucí energií klesala amorfność a pórovitost vrstev pro oba typy potenciálu. Pro energie vyšší než 10 eV přibývalo atomů, které se dostaly pod hranici substrátu a tvořily tak defekty. Pokud byla energie přilétajících atomů vyšší než 1 eV vymizela, v případě Buckinghamova potenciálu, pórovitost a povrch vrstvy začal být hladký. V případě vrstev vzniklých za použití ReaxFF potenciálu a energie vyšší než 1 eV je

povrch hladký a méně amorfni než pro nižší energie. Pokud je energie vyšší než 10 eV povrch začal opět amortizovat. Z průběhu koordinačního čísla Zn a O a množství ringů délky 6 (charakteristické pro wurtzite) v závislosti na energii nových atomů bylo zjištěno, že nejvíce krystalické budou vrstvy, které vznikly z atomů s počáteční energií v rozmezí 1 až 10 eV. To platí pro oba typy potenciálu. S rostoucí energií atomů při použití ReaxFF potenciálu rostla hodnota sticking koeficientu kyslíku, a tedy i rychlost růstu vrstvy.

V kapitole 5.2 jsem se zabývala vytvářením tenkých vrstev ZnO v závislosti na množství pomalých atomů s použitím Buckinghamova a ReaxFF potenciálu. Pomalé atomy měly počáteční energii 0,1 eV a rychlé atomy měly energii 10 eV. S rostoucím množstvím pomalých atomů rostla amorfnost a pórovitost vrstev. S tímto jevem souvisí i snížení koordinačního čísla a množství ringů délky 6. Při použití ReaxFF potenciálu s rostoucím množstvím pomalých atomů klesala rychlost nanášení atomů kyslíku.

V kapitole 5.3 jsem prováděla simulace nanášení atomů za různé teploty. Všechny atomy měly počáteční energii 1 eV. Teplota byla volena od 300 K do 800 K. V případě použití Buckinghamova potenciálu je možné pozorovat, že od 300 K do 500 K je vzniklá vrstva s vyšší teplotou více amorfni. Od 500 K se povrch vrstvy výrazněji nemění, ale při teplotě 800 K se vlivem vysoké teploty změní struktura vrstvy i substrátu. Množství ringů délky 6 klesá do teploty 500 K a následně zůstává téměř neměnné. V případě použití ReaxFF potenciálu se s rostoucí energií zlepšuje krystaličnost vrstvy, ale snižuje se pravděpodobnost úspěšného nanášení atomu kyslíku. Množství ringů délky 6 s rostoucí teplotou roste a odpovídá tak zlepšujícímu se charakteru vrstev.

V kapitole 5.4 byly prováděny simulace nanášení vrstev ZnO_x , tedy nanášení vrstev s různým poměrem množství atomů kyslíku a zinku. Tyto simulace byly provedeny pouze za použití ReaxFF potenciálu. Poměr mezi atomy zinku a kyslíku byl volen od 1:0,6 do 1:1,4. Z výsledných vrstev bylo možné pozorovat, jak se se zvyšujícím se počtem atomů kyslíku snižuje amorfnost vrstev, ale také možnost nanést dostatečně tlustou vrstvu, jelikož se sticking koeficient kyslíku snižoval. Koordinační číslo kyslíku bylo pro všechny simulace kolem hodnoty 4, ale koordinační číslo zinku s rostoucím množstvím kyslíku rostlo. To bylo způsobeno rostoucí možností zinku se

navázat. I přes velké množství atomů zinku v některých vrstvách, nebyly vytvořeny vazby mezi dvěma zinky, které by mohly výrazně ovlivnit charakteristiku vrstev. Z množství ringů délky 6 a vzhledu vrstev se ukazuje, že struktura wurtzite je nejdokonalejší právě při poměru 1:0,97.

Odkazy

- [1] H. Morkoç & Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials & Device Technology*. Wiley, 2009.
- [2] Rakesh Afre & N. Sharma & Madhuri Sharon. „Transparent Conducting Oxide Films for Various Applications: A Review“. In: *Reviews on Advanced Materials Science* 53 (2018), s. 79–89.
- [3] J. Houška. *Fyzika pevných látek 2*. 2018. URL: <http://home.zcu.cz/~jhouska/FPL2.pdf>.
- [4] G. Wisz & I. Virt a P. Sagan & P. Potera & R. Yavorskyi. „Structural, Optical and Electrical Properties of Zinc Oxide Layers Produced by Pulsed Laser Deposition Method“. In: *Nanoscale Research Letters* 12.1 (2017).
- [5] Ki-Won Seo & Hyun-Su Shin & Ju-Hyun Lee & Kwun-Bum Chung. „The effects of thickness on the electrical, optical, structural and morphological properties of Al and Ga co-doped ZnO films grown by linear facing target sputtering“. In: *Vacuum* 101 (2014), s. 250–256.
- [6] Hong-ming Zhou & Dan-qing Yi & Zhi-ming Yu & Lai-rong Xiao & Jian Li. „Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties“. In: *Thin Solid Films* 515.17 (2007), s. 6909–6914.
- [7] J. Houška & T. Kozák. *Modelování plazmatu a pevných látek*. 2018. URL: <http://home.zcu.cz/~jhouska/MPPL.pdf>.
- [8] David Raymond & Adri C.T. {van Duin} & Micael Baudin & Kersti Hermansson. „A reactive force field (ReaxFF) for zinc oxide“. In: *Surface Science* 602.5 (2008), s. 1020–1031.
- [9] Thomas P Senftle & Sungwook Hong & Md Mahbubul Islam & Sudhir B Kylasa. „The {ReaxFF} reactive force-field: development, applications and future directions“. In: *npj Computational Materials* 2.1 (2016).
- [10] D. S. Franzblau. „Computation of ring statistics for network models of solids“. In: *Physical Review B* 44 (1991), s. 4925.

- [11] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. URL: <https://lammmps.sandia.gov>.
- [12] D. J. Binks & 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.
- [13] A. Pedone & G. Malavasi & M. C. Menziani & A. N. Cormack & U. Segre. „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.
- [14] S. Wang & Z. Fan & 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.
- [15] G. V. Lewis & C. R. A. Catlow. „Potential models for ionic oxides“. In: *Journal of Physics: C-Solid State Physics* 18 (1985), s. 1149–1161.
- [16] Giovanni Barcaro & Susanna Monti & Luca Sementa & Vincenzo Carravetta. „Modeling Nucleation and Growth of ZnO Nanoparticles in a Low Temperature Plasma by Reactive Dynamics“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 15.3 (2019), s. 2010–2021.
- [17] Kamila Hantová. „Předpověď struktury vrstev ZnO vytvářených atom po atomu pomocí klasické molekulární dynamiky“. Západočeská univerzita v Plzni, 2019.
- [18] Eric R. Jette a Frank Foote. „Precision Determination of Lattice Constants“. In: *The Journal of Chemical Physics* 3.10 (1935), s. 605–616.
- [19] W.J. Orville-Thomas. „A bond-order/bond-length relation for oxygen-oxygen bonds“. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 3.1-6 (1959), s. 588–591.
- [20] H. Tsuzuki & P. S. Branicio & J. P. Rino. „Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood“. In: *Computer Physics Communications* 177 (2007), s. 518–523.

- [21] R. Taziwa & L. Ntozakhe & 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.
- [22] P. Ranjan & L. Santhosh kumar & H. Suematsu & S.R. Chakravarthy & R. Jayaganthan & R. Sarathi. „Thermodynamic Analysis of ZnO Nanoparticle formation by Wire Explosion Process and Characterisation“. In: *Ceramics International 43* (2017), s. 6709–6720.
- [23] A. Pandey & H. Scherich & 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.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] J. Slavík. *Fyzika pevných látek 1*. 2002. URL: <https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/FPL1/PevlatI.pdf>.
- [27] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis Ltd, 2003.
- [28] Josef Němec. „Optimalizace naprašovaných ZnO:Al vrstev pro flexibilní nanogenerátor napětí“. Západočeská univerzita v Plzni, 2017.
- [29] Ing. Marie Netrvalová. „Studium morfolgie povrchu a optických vlastností transparentních vodivých oxidů“. Dis. pr. Západočeská univerzita v Plzni, 2012.