

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA FYZIKY



**Předpověď struktur multiprvkových kovových
vrstev vytvářených atom po atomu pomocí
klasické molekulární dynamiky**

Bakalářská práce

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

Vypracovala:
Pavla Macháňová

Plzeň 2017/2018

Poděkování

Za systematické vedení, předávání svých zkušeností a trpělivost děkuji panu doc. Ing. Jiřímu Houškovi, Ph.D. Mé poděkování patří také mé rodině a přátelům za podporu během celého bakalářského studia.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením a odborným dohledem pana doc. Ing. Jiřího Houšky, Ph.D. Použité zdroje informací jsou uvedeny na konci textu.

V Plzni dne 25. května 2018

.....

Pavla Macháňová

Abstrakt

Tato práce se věnuje modelování tenké vrstvy CuZr pomocí klasické molekulární dynamiky. Interakce mezi atomy byly popsány metodou empirického potenciálu. Simulace probíhaly s využitím programu LAMMPS. Na krystalický měděný substrát přilétaly jednotlivé atomy Cu a Zr. Sledovala jsem závislost struktury tenké vrstvy na parametrech jejího vytváření. Zkoumané parametry byly energie přilétajících atomů a podíl Cu a Zr mezi přilétajícími atomy. Ukázalo se, že energie má vliv především na homogenitu. Pro vyšší energii přilétajících atomů byla vzniklá tenká vrstva homogennější, což se projevilo i na hodnotě koordinačních čísel Cu a Zr a na podílu jednotlivých vazeb (Cu-Cu, Cu-Zr, Zr-Zr). Podíl Cu a Zr mezi přilétajícími atomy měl vliv především na strukturu. Na základě simulací jsem stanovila, že vrstva CuZr má amorfni strukturu pro podíl Cu mezi přilétajícími atomy 20–90 %. Pro podíl 10 % Cu (tj. 90 % Zr) je vrstva krystalická. Tento závěr je v souladu s již dříve provedeným experimentem.

Abstract

This paper presents modeling of thin layer CuZr using classical molecular dynamics. Interactions among atoms were described with empirical potentials. The simulations were done using the LAMMPS program. Single atoms Cu and Zr were deposited on crystalline Cu substrate. I focused on dependence of the thin layer properties on the parameters of its growth. The studied parameters were the energy of the arriving atoms and the fraction of Cu and Zr among them. I found that energy primarily affects homogeneity. For the higher energy of the arriving atoms the resulting thin layer was more homogenous, which was also reflected on the value of the coordinate numbers Cu and Zr and on the fraction of individual bonds (Cu-Cu, Cu-Zr, Zr-Zr). The fraction of Cu and Zr among arriving atoms had influence on the structure of the thin layer. On the basis of the simulations I determined that the CuZr layer is amorphous for the Cu fraction among arriving atoms 20–90 %. The layer is crystalline for fraction 10 % Cu (90 % Zr). This result is in line with an experiment that has already been carried out.

Obsah

1	Úvod	1
2	Současný stav problematiky	2
2.1	Zkoumaná látka	2
2.1.1	Kovová skla	2
2.1.2	Krystalické struktury	4
2.2	Modelování pevných látek	6
2.2.1	Metody popisu interakcí mezi atomy	7
2.2.1.1	Metoda empirického potenciálu	7
2.2.2	Simulace růstu tenké vrstvy	9
2.2.3	Common neighbor analysis	10
3	Cíle práce	12
4	Metody simulace	13
4.1	Ověření empirického potenciálu	13
4.2	Termostat	17
4.3	Časový krok	20
4.4	Vrstva NVE	23
5	Výsledky a diskuze	27
5.1	Závislost struktury tenké vrstvy na energii atomů přilétávajících v poměru 50 % Cu a 50 % Zr	27
5.1.1	Provedené simulace a vizualizace jejich výsledků	27
5.1.2	Koordinační čísla	29
5.1.3	Podíl vazeb	31
5.1.4	Složení povrchu	33
5.1.5	Common neighbor analysis	34
5.1.6	Homogenita tenké vrstvy	36
5.2	Závislost struktury tenké vrstvy na poměru toků atomů Cu a Zr přilétávajících s energií 1 eV	38

5.2.1	Provedené simulace a vizualizace jejich výsledků	38
5.2.2	Koordináční čísla	40
5.2.3	Složení povrchu	41
5.2.4	Common neighbor analysis	42
5.2.5	Homogenita tenké vrstvy	45
6	Závěr	47
7	Seznam použité literatury	50

1 Úvod

Vlastnosti všech materiálů jsou zásadně ovlivněny jejich strukturou. Ať už se jedná o krystalickou nebo amorfni látku, uspořádání atomů ovlivňuje fyzikální, chemické i mechanické vlastnosti. Typickým a i laické veřejnosti známým příkladem je uhlík, jehož vlastnosti se radikálně mění právě díky změně uspořádání atomů a vazeb mezi nimi. Rozdíl mezi grafitem a diamantem je výrazný v optických vlastnostech, tvrdosti a vodivosti elektrického proudu i tepla.

Fyzika pevných látek si klade za cíl porozumět souvislostem mezi vlastnostmi látek na molekulární a makroskopické úrovni. Pochopení těchto principů je zásadní pro vytváření nových materiálů. Díky velkému nárůstu výpočetní kapacity počítačů v posledních desetiletích se proces navrhování nových materiálů výrazně zjednodušil. Díky superpočítačům máme možnost provést velký počet simulací s různými vstupními parametry, aniž bychom museli vytvářet reálné materiály. Ze získaných dat jsme schopni určit vhodné parametry pro požadovanou strukturu a s nimi již experimentální fyzici mohou pracovat při vytváření nového materiálu.

V této práci jsem se zabývala závislostí vlastností tenké vrstvy CuZr na parametrech jejího vytváření. Předpověď struktury jsem prováděla na základě počítačových simulací prováděných pomocí klasické molekulární dynamiky. Materiál CuZr může být pro určité složení příkladem kovového skla, které má řadu užitečných vlastností. Ty jsou dobrým důvodem k zkoumání tohoto materiálu.

2 Současný stav problematiky

2.1 Zkoumaná látka

Tenká vrstva CuZr, se kterou jsem se zabývala v této práci, byla již v minulosti připravována pomocí impulsního magnetronového naprašování. [1] Pozorované vlastnosti vzniklé tenké vrstvy odpovídaly za určitých podmínek kovovému sklu. Materiál vykazoval vysokou tvrdost (> 7 GPa), hladkost (drsnot povrchu menší než 1 nm) a hydrofóbní povrch (kontaktní úhel vody $> 100^\circ$). Struktura a vlastnosti kovových skel jsou popsány v oddíle 2.1.1. Měď (Cu) a zirkonium (Zr) se běžně vyskytují v krystalické struktuře, kterou může v některých případech nabývat i vrstva CuZr. Krystalické struktury a jejich typy jsou popsány v oddíle 2.1.2.

2.1.1 Kovová skla

Struktura amorfních látek není charakterizovaná ani dalekodosahovým periodickým uspořádáním, jako je tomu u krystalických látek, ani naprosto náhodným rozmístěním atomů. Nedávné simulace pomocí klasické molekulární dynamiky ukázaly u kovových skel kromě krátkodosahových i střednědosahové atomární uspořádání. [2] Krátkodosahové uspořádání bylo pozorováno i přímo na slitině CuZr. [3]

U amorfních kovů nejsou základními konstrukčními jednotkami elementární buňky, jako je tomu u krystalů, ale různé druhy polyhedrálních klastrů. Často je základní konstrukční jednotkou ikosahedrální klastř, který je složen z jednoho centrálního atomu obklopeného 12 dalšími. [4] Některé klastry mohou tvořit skupiny a vytvářet superklastrové struktury. [5] Přítomnost těchto specifických strukturních jednotek založených na klastrech zvyšuje výjimečné fyzikální vlastnosti amorfních kovů ve srovnání s jejich krystalickými ekvivalenty.

Kovová skla v sobě spojují výhodné vlastnosti dříve zdánlivě neslučitelné. Stejně jako kovy jsou kovová skla neprůhledná, lesklá a dobře vedou teplo a elektrický proud. Další užitečná vlastnost je vysoká hodnota meze kluzu, vysoké elastické napětí, tvrdost, vysoká magnetická permeabilita, elektrický odpor nezávislý

na teplotě, nízká opotřebovatelnost, odolnost vůči korozi a výborná povrchová úprava. [7]

Kovová skla mají schopnost uložit a uvolnit elastickou energii. Mechanickou práci za studena u nich totiž nedochází ke zvýšení meze elasticity, ale naopak ke snížení. Díky tomu mají výborné předpoklady pro výrobu sportovního vybavení, například tenisové rakety nebo golfové hole. U některých kovových skel byla také sledována dobrá biokompatibilita, která by mohla vést k řadě medicínských aplikací. [8]

I přes svou velkou pevnost za pokojové teploty kovová skla výrazně změknou při zvýšení teploty o několik set stupňů a je tedy možné je snadno tvarovat. Tyto unikátní vlastnosti jsou důsledkem jedinečné atomární struktury. Většina kovů je v pevném stavu krystalická. Jednotlivé atomy jsou uspořádány v krystalických mřížkách. Pevně daná krystalická mřížka se naruší při zvýšení teploty. Atomy se začnou pohybovat nahodile. Při opětovném snížení teploty se ale opět vrátí do krystalické struktury.

Pokud ale zchlazení proběhne velice prudce, atomům se nepodaří se pravidelně uspořádat, ale zachovávají si amorfní neuspořádanou strukturu podobnou podchlazené kapalině. Tak vzniká kovové sklo, které má výhodu plynoucí z nepřítomnosti krystalových poruch jako je hranice zrn, která v krystalové struktuře způsobuje větší náchylnost k poškrábání nebo korozi.

Aby nedošlo během zchlazování ke krystalizaci, musí proces proběhnout velice rychle v řádech milionů Kelvinů za sekundu. Kvůli této náročnosti byla první vyráběná kovová skla tlustá jen stovky mikrometrů. Tento rozměr není dostačující pro většinu praktických využití. Pro možnost vytvořit tlustší vrstvy je třeba použít více kovů, které jdou snadno sloučit, ale nemohou spolu jednoduše krystalizovat, obvykle proto, že mají rozdílné velikosti atomů. Takováto sloučenina krystalizuje mnohem pomaleji. Ochlazování tedy nemusí probíhat tak rychle. Výsledkem je pak tlustší vrstva kovového skla již v řádech centimetrů. Tyto materiály se pak nazývají objemová kovová skla (*Bulk Metallic Glasses*).

Za pokojové teploty mají kovová skla omezenou tvarovatelnost. Kvůli smykovému deformačnímu pásu, který mají objemová kovová skla silně lokalizována

během působícího napětí dochází k neočekávanému okamžitému prasknutí. [9] Tato nevýhoda stojící v cestě plošnějšímu využití je předmětem řady studií, hledajících cestu k jejímu odstranění. Částečně je tento problém překonán snížením tloušťky kovového skla pod kritickou hodnotu, což má za výsledek zvýšenou plasticitu a odolnost vůči namáhání. [10]

Dalším problémem, který stojí v cestě širšímu praktickému využití těchto materiálů, je velmi vysoká cena jednotlivých kovů, ze kterých je sloučenina vytvořena, a nutnost jejich vysoké ryzosti.

2.1.2 Krystalické struktury

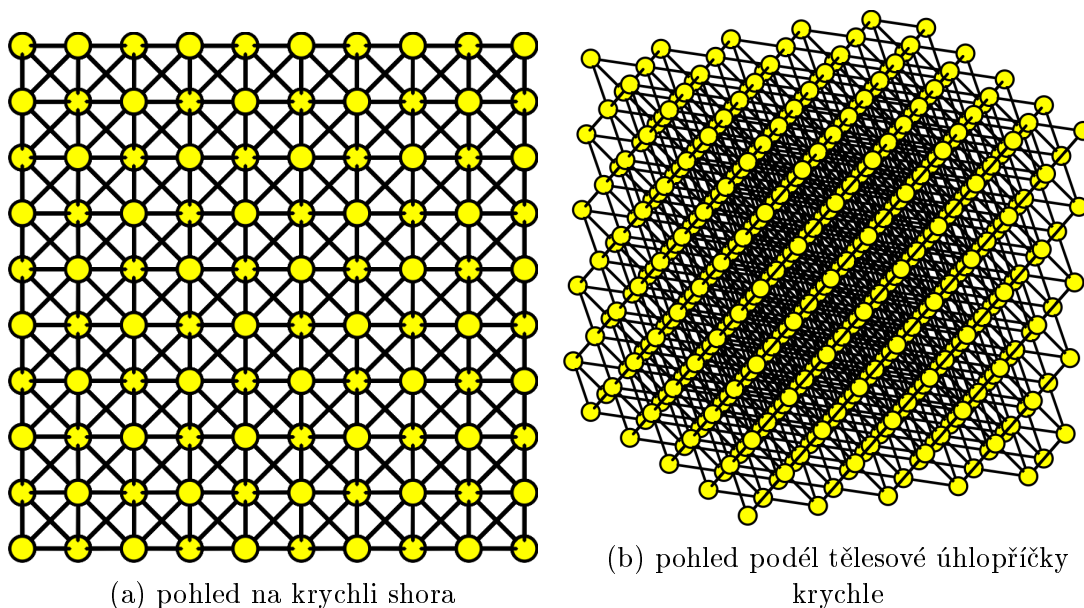
Krystalická struktura je typ uspořádání atomů v pevných látkách. U ideálních krystalů najdeme translační a bodovou symetrii. Translační symetrie znamená, že krystal se nezmění, když ho posuneme o vektor $\mathbf{R} = i\mathbf{a} + j\mathbf{b} + k\mathbf{c}$, kde \mathbf{a} , \mathbf{b} a \mathbf{c} jsou základní translační vektory a i , j , k jsou celá čísla. [11]

Bodová symetrie znamená, že se alespoň jeden bod krystalu zobrazuje sám na sebe. Existuje řada typů bodové symetrie, mezi které patří: rotační osa, zrcadlová rovina, inverze, identita, zrcadlová rotační osa a inverzní rotační osa.

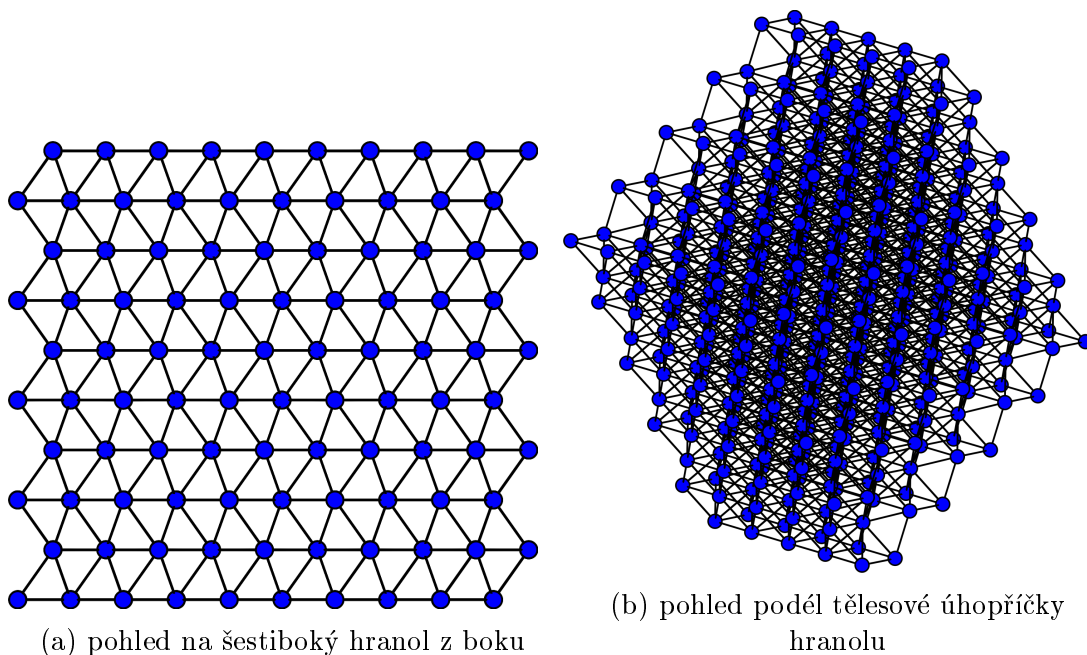
U krystalických mřížek v prostoru rozlišujeme 14 typů, které můžeme rozdělit na 7 soustav podle toho, jaký tvar má elementární buňka. Elementární nebo také základní buňka označuje nejmenší část krystalické struktury. Jedná se o rovnoběžnostěn. Jednoznačně ho určují 3 translační vektory a úhly mezi nimi sevřené. Krystal je tvořen mnohonásobným opakováním elementární buňky. Soustava krystalu závisí na poměru mezi jednotlivými translačními vektory a úhlech mezi nimi sevřenými. Podle toho rozlišujeme krystaly kubické, trigonální, tetragonální, hexagonální, ortorombické, monoklinické a triklinické.

Podle hustoty atomů v elementární buňce rozlišujeme 4 typy buněk. Prvním je prostá buňka. V ní jsou atomy pouze v rozích rovnoběžnostěnu. Dalším typem je bazálně centrovaná buňka, která má oproti prosté navíc atomy uprostřed horní a dolní stěny buňky. Dále existuje plošně centrovaná buňka, která má atomy v rozích a středech stěn rovnoběžnostěnu, a nakonec prostorově centrovaná, která má atomy v rozích a uprostřed buňky.

Krystaly můžeme dále rozlišit podle toho, zda je uspořádání atomů v nich těsné nebo netěsné. Oba prvky, které jsem zkoumala v této práci, mají těsné uspořádání, které se dále rozděluje podle toho, jakým způsobem jsou uspořádány na sobě jednotlivé vrstvy. Pokud platí, že liché vrstvy leží nad sebou se sledem a-b-a-b... jedná se o hexagonální těsné uspořádání. Pokud je třetí vrstva oproti první pootočená a platí tedy, že neleží nad sebou, ale střídá se a-b-c-a-b-c... mluvíme o kubické plošně centrované těsně uspořádané mřížce. Oba tyto typy mají koeficient zaplnění přibližně 74 %. Většího zaplnění v praxi dosáhnout nelze. Koeficient zaplnění je dán podílem objemu atomů (počítáme jako objem koulí) a celkového prostoru, který zabírají (objem hranolu). Měď je příkladem kubické plošně centrované těsně uspořádané mřížky (*fcc = face centred cubic*). Zirkonium má hexagonální těsně uspořádanou mřížku (*hcp = hexagonal close packed*). Vizualizace těchto uspořádání můžeme vidět na Obrázku 1 a 2.



Obrázek 1: *Struktura 500 atomů Cu uspořádaných v fcc: kubické plošně centrované mřížce.*



Obrázek 2: *Struktura 500 atomů Zr uspořádaných v hcp: hexagonální těsně uspořádané mřížce.*

2.2 Modelování pevných látek

Pevné látky je možno simulovat na základě klasické molekulární dynamiky atom po atomu. Díky této metodě můžeme spočítat chování během interakcí mezi klasickými částicemi. [12] Studie zabývající se systémy tvořenými mnoha atomy jsou zjednodušeny s využitím výpočetní techniky, která numericky řeší rovnice popisující pohyb simulovaných atomů.

Při modelování pracujeme s jednotlivými simulačními buňkami. U krystalických látek se jedná o elementární buňku či její celočíselný násobek. U jiných materiálů se jedná o „vyříznutou“ část většinou s krychlovým tvarem. [13]

Simulační buňku můžeme nadefinovat počtem a druhem částic, případně i tlakem, který působí na stěny buňky. Simulační buňku můžeme rozlišit podle toho, zda má kontrolovanou teplotu (odpovídá kinetické energii), pak hovoříme o NVT simulaci. Další možností je, že teplota v průběhu simulace není upravována, ale zafixována se celková energie simulační buňky. Pak simulaci označujeme NVE.

2.2.1 Metody popisu interakcí mezi atomy

Čas simulace roste podle množství atomů, které jsou simulovány. Následující metody jsou seřazeny vzestupně podle množství atomů, které je možno touto metodou v rozumném čase simulovat. [13]

a) Metody kvantové chemie (*Quantum Chemistry*) popisují jen velmi malé molekuly.

b) Teorie funkcionálu hustoty (*Density Functional Theory*) již umožňuje simulovat řádově stovky atomů. Provádí se výpočty základních stavů vlnové funkce systému s mnoha elektrony. Je možné zjistit celkovou energii a sílu působící mezi atomy. Valenční elektrony jsou popsány pomocí Kohn-Shamovy rovnice využívající hustotu pravděpodobnosti výskytu. Jedno elektronové rovnice jsou vzájemně svázány celkovou elektronovou hustotou.

c) Metody těsných vazeb (*Tight binding*) aproximují vlnovou funkci systému vázaných atomů superpozicí vlnových funkcí izolovaných atomů.

d) Empirický potenciál popisuje krátkodosahovou část celkového potenciálu (v řádech jednotek Angströmů). Rozlišujeme různé typy empirického potenciálu pro různé materiály a přesnosti, kterou od výpočtu požadujeme. V této práci jsem pracovala se simulacemi využívající empirický potenciál, proto tuto metodu rozeberu podrobněji v následujícím oddíle.

2.2.1.1 Metoda empirického potenciálu

Empirický potenciál je energie popsána jako funkce pozic jader atomů. Celkovou energii molekuly rozbijeme na menší části, ty spočítáme a výsledek posčítáme. Uvažujeme tu část síly, která působí na malé vzdálenosti v řádech Å. U nabitých atomů uvažujeme i Coulombické interakce (dalekodosahová část empirického potenciálu).

Klíčové vstupní parametry simulace jsou tok částic na rostoucí vrstvu, energie atomů bombardujících rostoucí vrstvu a množství iontů na 1 atom zabudovaný do materiálu.

Mezi výhody metod založených na empirickém potenciálu patří ve srovnání

s jinými metodami množství atomů, které můžeme modelovat. S dostatečným hardwarem můžeme simulovat až statisíce atomů, což je již dostatečné množství i na popis nanokompozitních materiálů nebo složitějších molekul z organické chemie. Časový průběh můžeme sledovat řádově nanosekundy, oproti pikosekundám u jiných metod. Metody založené na empirickém potenciálu mají jednodušší implementaci, jelikož jejich princip spočívá v integraci pohybových rovnic. Na rozdíl od jiných metod můžeme určit např. velikost pórů větších než 1 atom či pravděpodobnost ulpění různých atomů nebo molekul na povrchu rostoucí vrstvy.

Uvedeme-li nevýhody těchto metod oproti jiným typům jde o náročné fitování empirických potenciálů závislého na mnoha parametrech. Zdlouhavá je také nutnost fitovat empirický potenciál většinou pro každý materiál zvlášť. Fitování potenciálu může probíhat experimentálně nebo pomocí ab-initio modelu.

1. experimentální vlastnosti

Pro kovalentní vazby se využívá závislost vazebné energie na délce vazby u molekul. U krystalů pak závislosti formovací energie na mřížkové konstantě. Krystalová fáze musí být pro daný potenciál alespoň lokální energetické minimum.

2. ab-initio energie

Energie, na které povede empirický potenciál, naitujeme na přesné energie ab-initio metodou.

Část empirického potenciálu, která je přítomná vždy, se nazývá krátkodosahová. Můžeme ji rozdělit na několik druhů.

a) *Two-body* potenciály jsou vhodné pro těsná uspořádání. Energie je popsána jako funkce závislá na délce vazeb mezi atomy. K popisu používáme rovnice Lennard-Jones nebo Buckingham, která je rozšířenější a fyzikálnější. Tato rovnice vypadá následovně

$$U(r) = Ae^{\frac{-r}{\rho}} - Cr^{-6}$$

Konstanty A , ρ a C jsou kladné a musí být vhodně naitovány pro konkrétní

dvojici prvků. Parametr r je vzdálenost mezi atomy.

b) *Three-body* a *four-body* potenciály zahrnují i vliv úhlů mezi vazbami (Ter-soffův popis) a dihedrální úhel, který popisuje výchylku atomu z roviny popsané jinými atomy.

c) Kovalentní potenciály (*bond-order*) uvažují energii jakožto funkci závislou také na koordinačním čísle vázaných atomů. Nižší koordinační číslo značí vytvoření dvojně nebo trojně vazby, které mají vyšší energii než vazba jednoduchá. Vyšší koordinační číslo nasvědčuje, že atom již další vazbu nevytvoří.

d) Metoda vestavěných atomů (*EAM = embedded atom method*) se používá pro popis kovů a slitin a tuto metodu jsem tedy využila v této práci zabývající se kovovou vrstvou CuZr. Látku si představujeme jako kladně nabitě atomy „uložené v moři elektronů“. Tato metoda je rozšířením párového potenciálu, kdy uvažujeme navíc příspěvek každého atomu k elektronovému oblaku a energii plynoucí z faktu, že atom v tomto oblaku sedí. Princip této metody je implementován v programu LAMMPS, který jsem ve své práci využívala. [14]

2.2.2 Simulace růstu tenké vrstvy

Strukturu materiálu můžeme předpovídat pomocí simulace jeho růstu. Simulace na základě klasické molekulární dynamiky odpovídají reálně probíhajícímu ději přilétání jednotlivých „kuliček“ atomů jeden po druhém. Z tohoto důvodu je tato metoda velmi žádaná u experimentálních fyziků, pro svou názornost a jednoduchost porovnání simulovaných a experimentem získaných dat.

Při simulaci substrátu zafixujeme souřadnice spodních vrstev atomů. Vzájemné interakce mezi atomy popisujeme pomocí empirického potenciálu. Při modelování povrchu tenké vrstvy se nadefinuje periodická okrajová podmínka ve dvou směrech (osy x a y). Nad substrátem (souřadnice osy z) se nachází vakuum, ve kterém se generují nové atomy. [15] Jeden z programů, který slouží pro modelování pevných látek a se kterým jsem v této práci prováděla výpočty, je LAMMPS. Protokol pro růst krystalů, má následující předpis. [16]

- 1) generování substrátu s periodickou okrajovou podmínkou v horizontálním směru
- 2) vytvoření několika nových atomů nad povrchem tenké vrstvy s požadovanou energií
- 3) *collisional run*: interakce nových atomů s materiálem, dochází k výměně energie bez kontroly teploty, tj. NVE simulace (konstantní celková energie)
- 4) *thermalization run*: molekulová dynamika s kontrolou teploty, tj. NVT simulace, ustálení teploty nanášení, klesá kinetická energie
- 5) odstranění odprášených atomů, které se uvolnily z materiálu, pryč ze simulační buňky a návrat ke kroku (2)

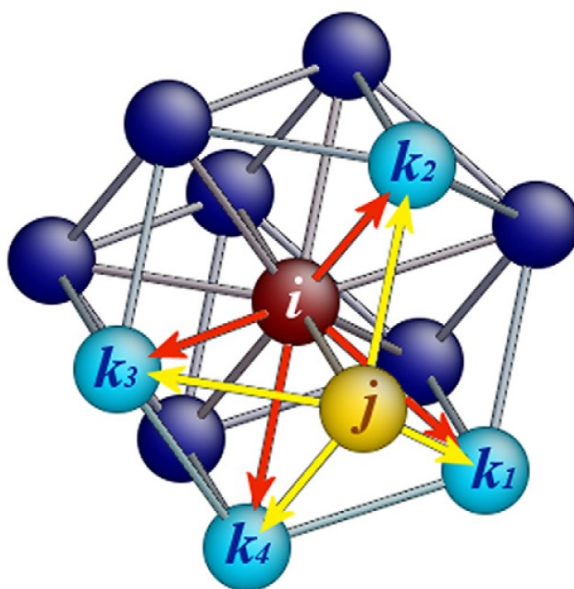
Důležitým parametrem simulace je tlumící doba termostatu (*damping time*), která stanovuje, jak rychle upravuje termostat teplotu simulovaného systému. Pro příliš vysokou hodnotu tlumící doby je činnost termostatu neefektivní, protože k úpravě teploty dochází příliš pomalu. Naopak příliš krátká tlumící doba může mít za následek narušení vlastní vibrační frekvence simulovaných atomů. Každá vazba vibruje na jiné frekvenci. Vlastní vibrační frekvence odpovídá hmotnosti a síle mezi atomy.

Druhý důležitý parametr je časový krok integrace (*time step*). Výsledek nesmí záviset na zkracování časového kroku. Během 1 časového kroku atom nesmí urazit příliš dlouhou vzdálenost (jen jednotky procenta z meziatomární vzdálenosti).

2.2.3 Common neighbor analysis

Strukturu amorfních látek popisujeme pomocí uspořádání na střední vzdálenosti (*CNA = Common neighbor analysis*). Pomocí ní dokážeme rozlišit materiály, které se liší uspořádáním atomů, i když mají například stejnou hustotu a vzdálenosti mezi atomy. Princip této metody spočívá v hledání nejbližších sousedů atomů. [17] CNA popisuje společné sousedství dané dvojice nejbližších sousedů. Vazbu mezi atomy definujeme tehdy, pokud je jejich vzdálenost menší než „cutoff“, který určíme na základě pozice prvního lokálního minima v radiální distribuční funkci (*Radial distribution function*). [18]

Pomocí metody CNA popisujeme materiály trojicí ijk . Jedná se o 3 čísla, která jsou popsána takto: i je počet společných sousedů, j je celkový počet vazeb mezi společnými sousedy a k je počet vazeb v nejdelším řetězci, který spojuje společné sousedy. Cílem tohoto popisu je rozdělit a definovat vlastnosti materiálů podle četnosti jednotlivých členů ijk . CNA definuje strukturu látky a jako vstupní informaci vyžaduje pouze znalost délky cotoffů jednotlivých vazeb v materiálu. Příklad určení jednoho členu ijk je znázorněn na Obrázku 3.



Obrázek 3: *Ilustrace Common neighbor analysis pro hcp centrální atom. [17]*

Na Obrázku 3 můžeme vidět příklad uspořádání na střední vzdálenost pro hexagonální mřížku. Centrální atom je zde obklopen 12 sousedy. Počet společných sousedů atomů i a j je 4 (k_1, k_2, k_3, k_4), vazby mezi nimi jsou 2 (k_1-k_4, k_3-k_4) a nejdelší řetěz je dlouhý 2 vazby ($k_1-k_4-k_3$). Proto bude $ijk = 422$.

3 Cíle práce

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

4 Metody simulace

4.1 Ověření empirického potenciálu

Pro ověření správného nařizování empirického potenciálu [19] využijeme funkci v LAMMPS, která vypočítává potenciální energii materiálu. Vytvořila jsem program pro generování souřadnic Cu a Zr v kubické plošně centrované a hexagonální mřížce. Provedla jsem několik simulací s různou hodnotou mřížkové konstanty. Zkoumala jsem, kdy bude potenciální energie minimální. Nejprve jsem simulace provedla pro Cu plošně centrovanou kubickou mřížku a Zr hexagonální těsně uspořádanou mřížku, jelikož v této podobě se tyto látky běžně vyskytují.

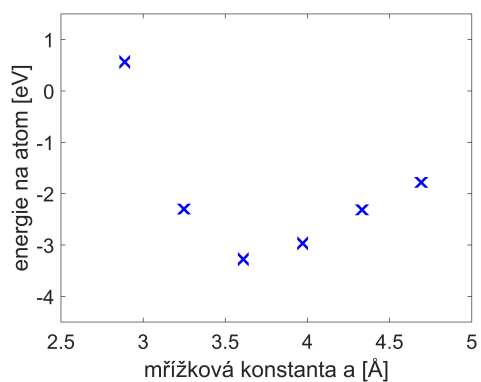
Zkoumala jsem vždy nejprve okolí tabulkové hodnoty mřížkové konstanty s větším krokem (10% hodnoty mřížkové konstanty). Následně jsem provedla simulace s krokem 2% hodnoty mřížkové konstanty v oblasti, kde byla v prvním kroku minimální energie. Výslednou hodnotu mřížkové konstanty při minimální energii jsem určila s přesností na 1%.

U obou prvků jsem provedla simulace zkoumající závislost potenciální energie na velikosti mřížkové konstanty i pro druhý typ mřížky, tedy u Cu pro hexagonální těsnou mřížku a u Zr plošně centrovanou kubickou mřížku. Opět jsem hledala hodnotu mřížkové konstanty pro minimální energii, u které jsem očekávala, že oproti simulaci s prvním typem mřížky bude vyšší, jelikož nejpravděpodobnější uspořádání systému je při minimální energii.

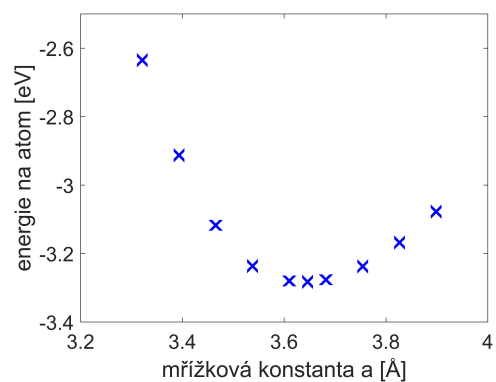
Hexagonální mřížka nemá tvar kvádrů. Kromě parametru mřížkové konstanty a má ještě v z-ovém směru parametr c . Tento rozměr je ale pro těsné uspořádání konstantní násobek mřížkové konstanty a . Konkrétně je v tomto případě jejich závislost popsána vztahem $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$. Proto stačí hledat minimum potenciální energie pouze v závislosti na parametru a .

Na Obrázku 4 je vyobrazena závislost energie atomu Cu na mřížkové konstantě při plošně centrované kubické mřížce. Na Obrázku 5 je tato závislost pro Cu při hexagonální těsné mřížce. Analogicky pro Zr je tato závislost pro hexagonální těsnou mřížku na Obrázku 6 a pro plošně centrovanou kubickou mřížku na Obrázku 7. Přesné hodnoty nalezených minimálních energií a jim odpovídá-

ující mřížkové konstanty pro oba prvky a typy mřížek porovnané s tabulkovými hodnotami jsou uvedeny v Tabulce 1.

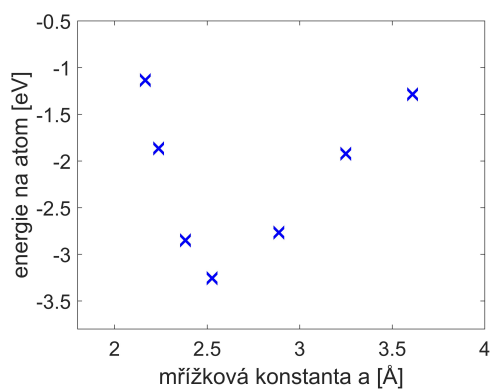


(a) Krok 10 % mřížkové konstanty

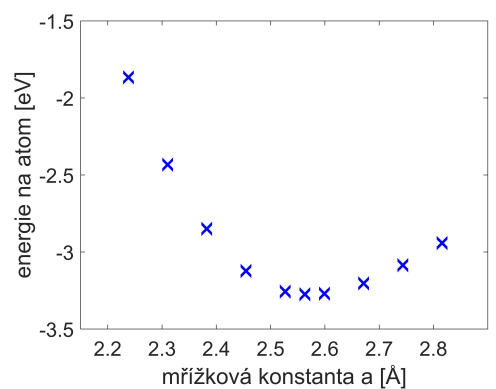


(b) Krok 1-2 % mřížkové konstanty

Obrázek 4: Závislost energie atomu Cu v plošně centrované kubické mřížce na velikosti mřížkové konstanty.

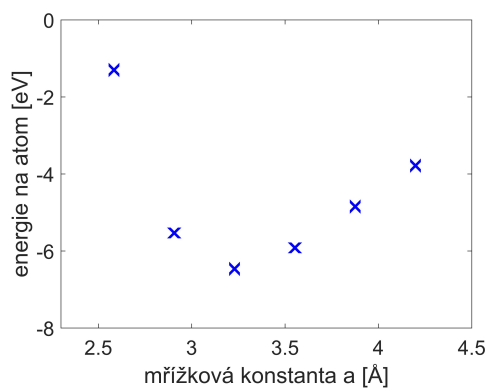


(a) Krok 10 % mřížkové konstanty

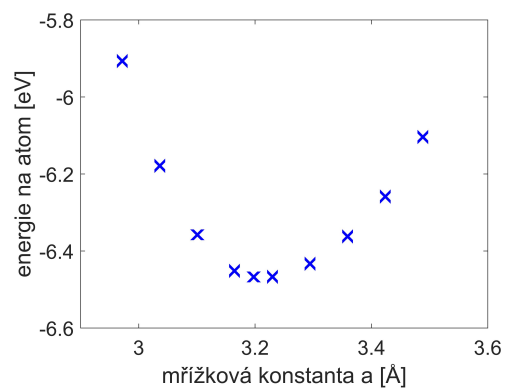


(b) Krok 1-2 % mřížkové konstanty

Obrázek 5: Závislost energie atomu Cu v hexagonální těsné mřížce na velikosti mřížkové konstanty.

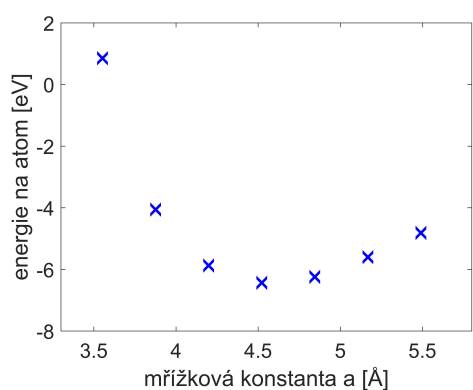


(a) Krok 10 % mřížkové konstanty

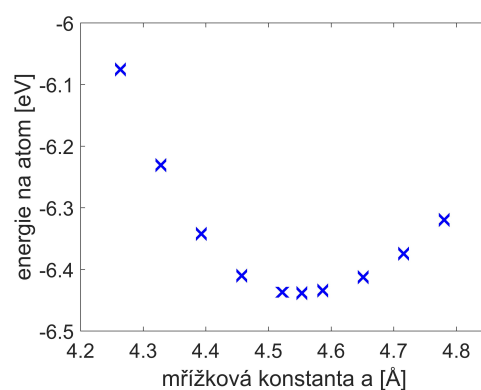


(b) Krok 1-2 % mřížkové konstanty

Obrázek 6: Závislost energie atomu Zr v hexagonální těsné mřížce na velikosti mřížkové konstanty.



(a) Krok 10 % mřížkové konstanty



(b) Krok 1-2 % mřížkové konstanty

Obrázek 7: Závislost energie atomu Zr v plošně centrované kubické mřížce na velikosti mřížkové konstanty.

materiál	formovací energie na 1 atom [eV]	mřížková konstanta [Å]
Cu fcc EAM	-3.283	3.646
Cu hcp EAM	-3.275	2.563
Cu fcc exp.	-3.110 – -3.504	3.61
Zr hcp EAM	-6.467	3.198
Zr fcc EAM	-6.439	4.554
Zr hcp exp.	-6.012 – -6.271	3.23

Tabulka 1: *Minimální energie a jím odpovídající mřížkové konstanty pro krystalické plošně centrované a hexagonální těsné uspořádání Cu a Zr: zjištěno metodou Embedded atom method a srovnání s experimentálními hodnotami. [20]*

Simulace, které jsem provedla v tomto oddíle potvrdily, že nafitovaný empirický potenciál vede na správný typ mřížky u obou prvků. V případě Cu jde o kubickou plošně centrovanou mřížku a u Zr se jedná o hexagonální těsnou mřížku. Pro tato uspořádání vyšlo nejmenší minimum potenciální energie. Pro Cu vyšla tato hodnota -3.283 eV, což je uprostřed intervalu z tabulkových hodnot. [20] Pro Zr vyšlo minimum potenciální energie -6.467 eV, což je méně než minimum intervalu stanoveného v tabulkách. Rozdíl byl ale pouze v řádech jednotek procent.

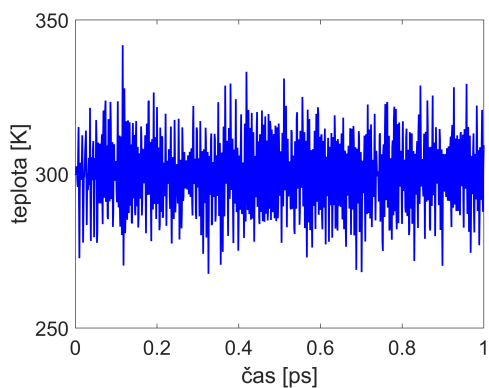
Dále jsem pomocí minima potenciální energie ověřila správnou mřížkovou konstantu. Pro Cu mi vyšla hodnota 3.646 Å, což je 101% tabulkové hodnoty 3.61 Å. Pro Zr vyšla minimální potenciální energie pro mřížkovou konstantu 3.198 Å, což je 99% tabulkové hodnoty 3.23 Å. [20]

Mé výsledky tedy při srovnání s tabulkovými hodnotami vyznívají správně a odpovídají fyzikální realitě, kdy se atomy snaží uspořádat do stavu s minimální energií. Na základě těchto simulací jsem ověřila, že empirický potenciál, se kterým budu dále pracovat, je dobře nafitovaný.

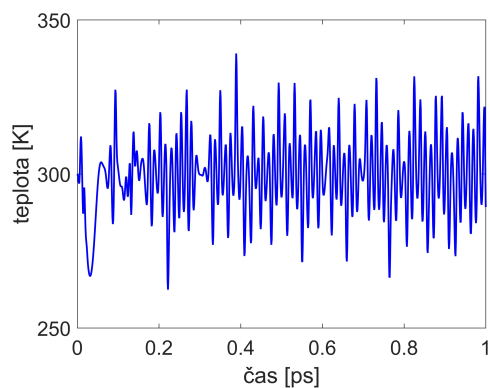
4.2 Termostat

V další části měření jsem provedla simulace s různými hodnotami tlumící doby (*damping time*). Tento parametr určuje, jak rychle upravuje termostat teplotu substrátu. V případě nastavení příliš dlouhé tlumící doby je funkčnost termostatu neefektivní, jelikož k upravování teploty dochází příliš pomalu. Nižší hodnota má zase za důsledek zvýšení frekvence oscilace teploty. Při příliš vysoké frekvenci může být chování substrátu nefyzikální kvůli překročení vlastní vibrační frekvence.

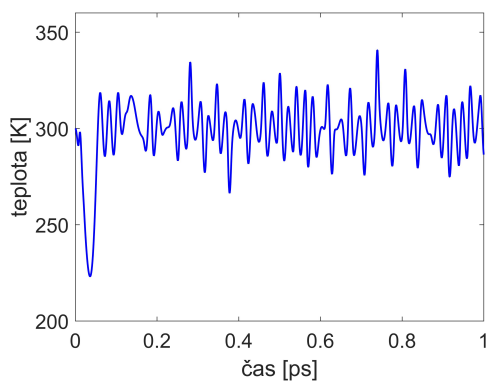
Na Obrázku 8 je možno vidět časové průběhy oscilující teploty pro vybrané hodnoty tlumící doby nastavené v rozmezí 0.001 ps až 0.02 ps. Simulaci jsem prováděla se substrátem 500 atomů mědi, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K. Časový krok byl během těchto simulací nastaven na 0.001 ps.



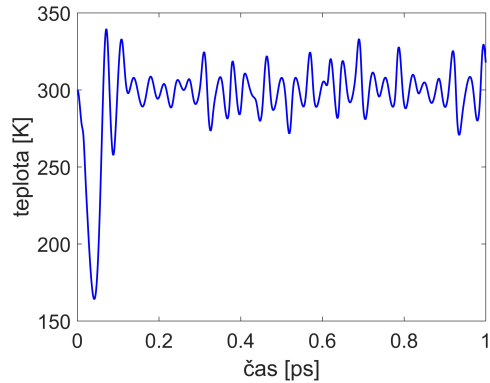
(a) tlumící doba 0.001 ps



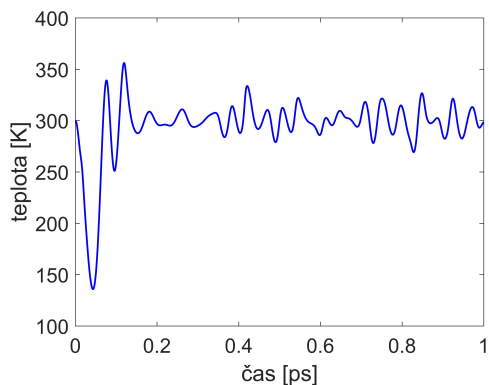
(b) tlumící doba 0.003 ps



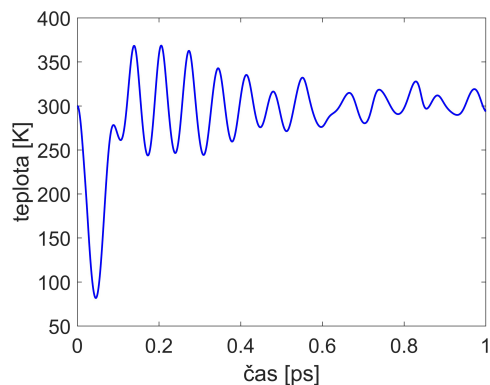
(c) tlumící doba 0.005 ps



(d) tlumící doba 0.008 ps



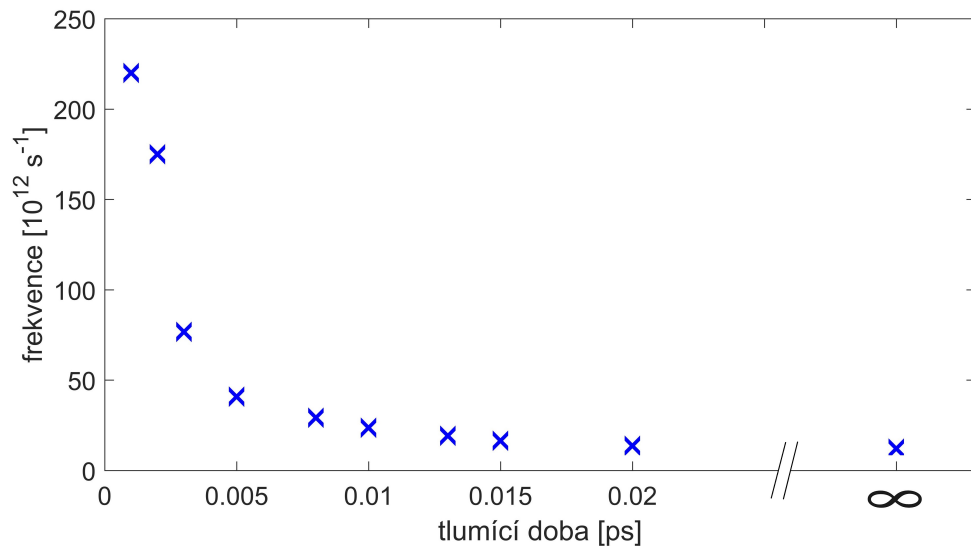
(e) tlumící doba 0.01 ps



(f) tlumící doba 0.02 ps

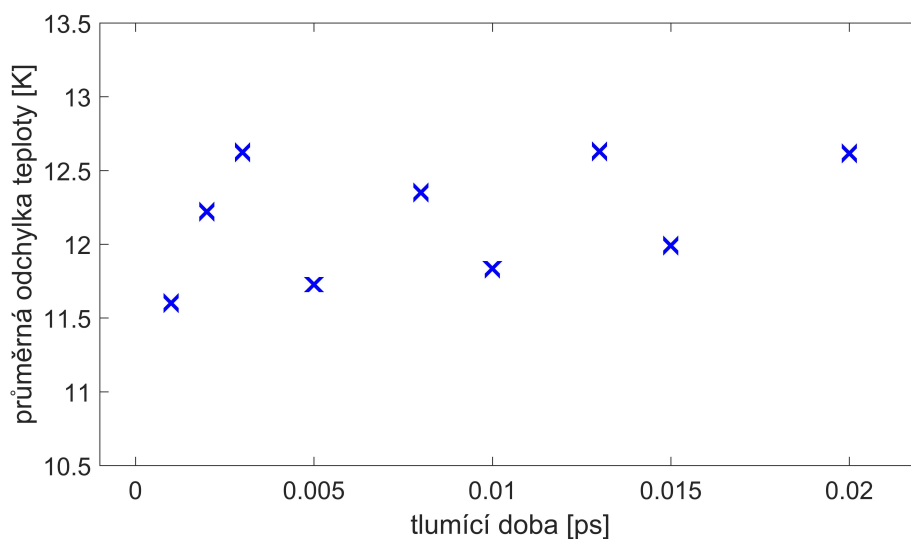
Obrázek 8: Časový průběh oscilující teploty při vybraných hodnotách tlumící doby termostatu pro systém 500 atomů Cu, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K.

Z průběhů na Obrázku 8 je vidět, že pro rostoucí hodnotu tlumící doby se frekvence oscilující teploty snižuje. Velikost této frekvence jsem spočítala pro všechny simulované případy. Na Obrázku 9 je vidět závislost frekvence oscilující teploty na hodnotě tlumící doby. Provedla jsem také simulaci bez kontroly teploty termostatem. Hodnota frekvence oscilující teploty z této simulace odpovídá tlumící době rovno nekonečno. Tato minimální frekvence má pro daný systém hodnotu 12.1 ps^{-1} . Tento výsledek je řádově shodný s maximální experimentální hodnotou uvedenou ve zdroji [21], kde vlastní vibrační frekvence Cu dosahuje až 8 ps^{-1} . Pro rozšíření algoritmu na vrstvu CuZr je důležité, že přibližně stejná (6 ps^{-1}) je i maximální vibrační frekvence Zr [22].



Obrázek 9: *Závislost frekvence oscilující teploty na hodnotě tlumící doby pro systém 500 atomů Cu, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K (nekonečno odpovídá simulaci systému bez termostatu).*

Další jev, který jsem sledovala, byla závislost průměrné odchylky teploty od průměrné teploty systému na hodnotě tlumící doby. Jak je vidět na Obrázku 10, pro různé hodnoty tlumící doby nedocházelo k výrazné změně této veličiny.



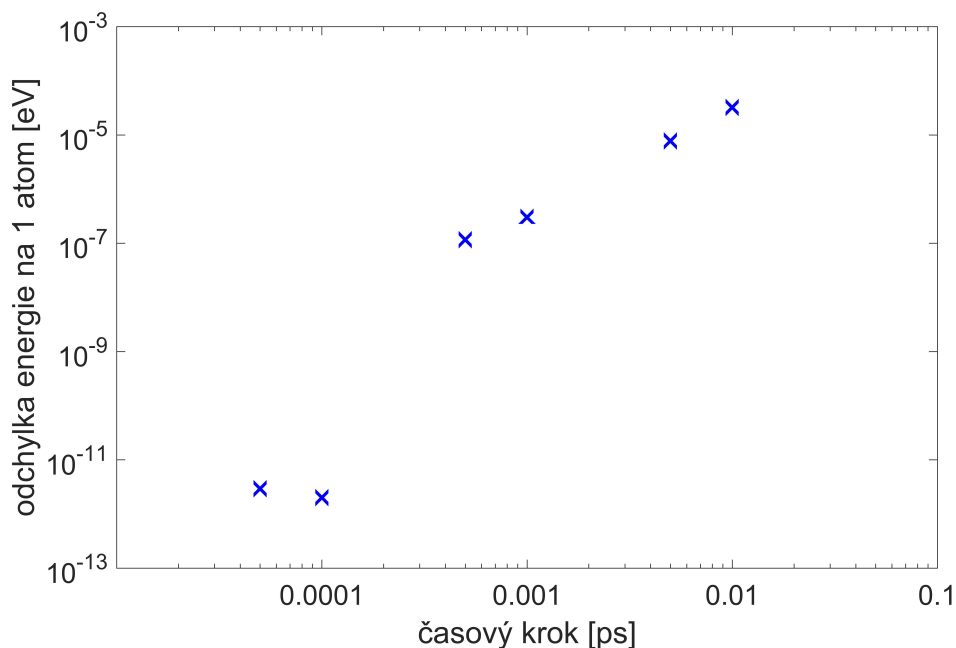
Obrázek 10: Závislost průměrné absolutní hodnoty oscilací teploty od průměrné teploty na hodnotě tlumící doby pro systém 500 atomů Cu, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K.

Na základě provedených simulací jsem zvolila tlumící dobu termostatu pro další simulace 0.01 ps. Tato hodnota je kompromisem mezi snahou upravovat teplotu substrátu dostatečně efektivně, ale zároveň nenarušit vlastní vibrační frekvenci.

4.3 Časový krok

V další části simulací jsem pro daný systém vyšetřila parametr časový krok (*time step*). Pro co nejrychlejší výpočet simulací je výhodné mít časový krok co nejdelší. Zároveň ale během této doby nesmí atom přilétající na substrát urazit příliš dlouhou vzdálenost (maximálně 10 % z meziatomové vzdálenosti).

Simulaci jsem prováděla se substrátem tvořeným 500 atomy mědi, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K s tlumící dobou termostatu nastavenou na 0.01 ps. Časový krok jsem nastavovala v intervalu od 0.00005 ps až po 0.01 ps. Na Obrázku 11 je možno vidět, jak se s různě zvoleným časovým krokem mění odchylka energie na 1 atom substrátu od průměrné hodnoty energie.



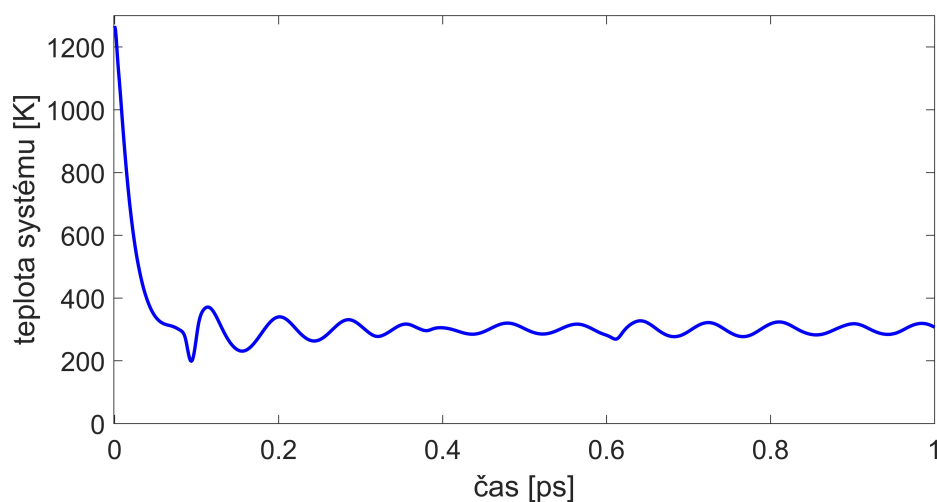
Obrázek 11: Závislost průměrné absolutní odchylky oscilací energie od průměru energie na časovém kroku po dopadu 1 atomu Cu na substrát tvořený 500 atomy Cu, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K s tlumící dobou 0.01 ps.

Z průběhu na Obrázku 11 je vidět, že i pro nejdelší zvolený časový krok je odchylka energie v řádech 10^{-4} eV, což je pro mé simulace dostačující. Z provedených simulací jsem dále zjistila, že časový krok neovlivnil frekvenci ani průměrnou absolutní odchylku oscilující teploty.

Časový krok pro další simulace jsem tedy zvolila s ohledem na podmínku maximální dráhy, kterou může během jednoho kroku urazit přilétající atom. Největší energie, se kterou jsem nechala atomy přilétat, byla 100 eV. Pro atom mědi, který je lehčí než zirkonium, tato energie odpovídá rychlosti 174.23 \AA /ps . Při vzdálenosti mezi atomy mědi v kubické plošně centrované mřížce 1.806 \AA je maximální možný časový krok 0.001 ps. Časový krok jsem tedy zvolila nižší a to 0.0005 ps.

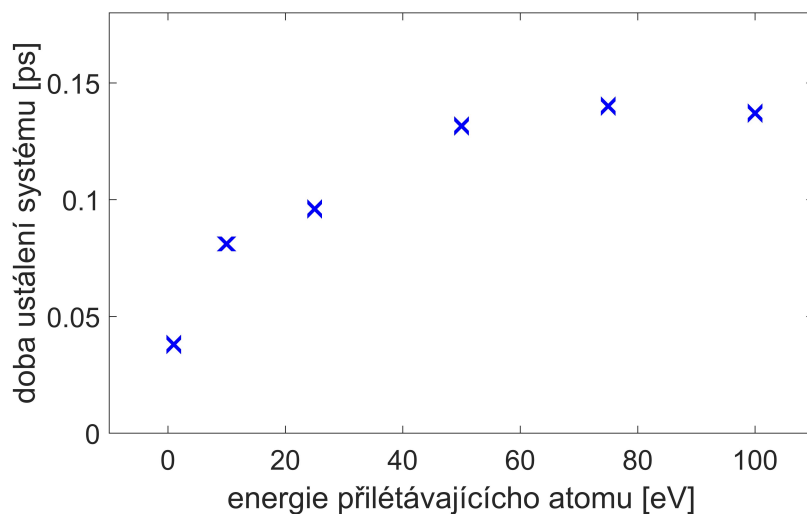
Otestovala jsem, zda tato volba časového kroku bude vyhovující pro simulaci přiletu atomů na substrát. Na substrát tvořený 500 atomy mědi, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K s tlumící dobou

termostatu nastavenou na 0.01 ps s časovým krokem 0.0005 ps jsem nechala dopadat 1 atom mědi postupně s energií od 1 do 100 eV. Sledovala jsem, za jak dlouho dojde k ustálení teploty systému. Na Obrázku 12 můžeme vidět příklad jednoho časového průběhu oscilující teploty, v tomto případě s energií přilétajícího atomu 50 eV.



Obrázek 12: Časový průběh teploty po přiletu 1 atomu Cu o energii 50 eV na substrát tvořený 500 atomy Cu, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K s tlumící dobou 0.01 ps.

Na Obrázku 13 můžeme vidět, jak se doba ustálení teploty systému měnila při rostoucí energii dopadajícího atomu.



Obrázek 13: *Závislost doby ustálení systému (500 atomů Cu, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, při kontrolované teplotě 300 K s tlumicí dobou 0.01 ps) po přiletu 1 atomu Cu v závislosti na jeho energii.*

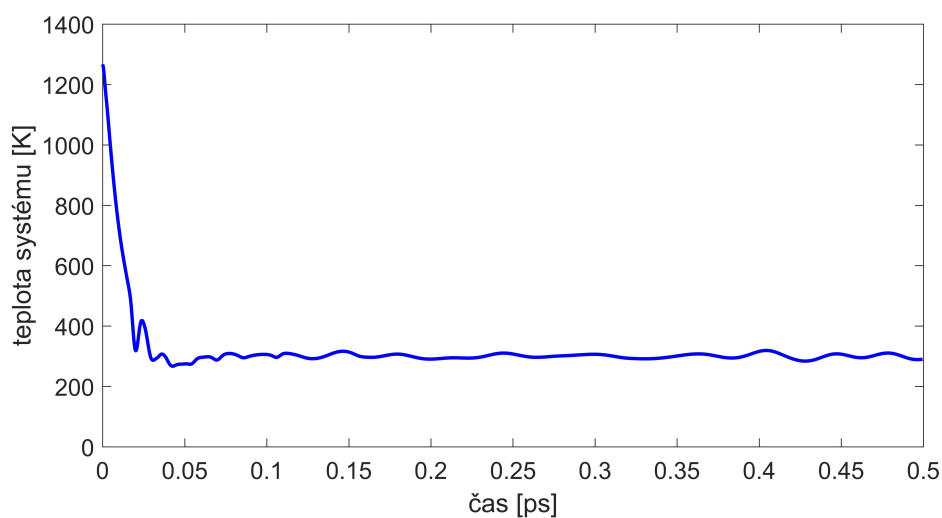
Z hodnot na Obrázku 13 můžeme vidět, že i pro nejvyšší energii dopadajícího atomu nepřesáhne doba ustálení teploty systému 0.15 ps. Při volbě časového kroku 0.0005 ps, kterých proběhne v jednom příkazu před přiletem dalšího atomu 3000 je, délka simulovaného času 1.5 ps. Ustálení systému pak zabere méně než 10 % této doby. Volba časového kroku 0.0005 ps se tedy ukázala vyhovující i pro tuto simulaci.

4.4 Vrstva NVE

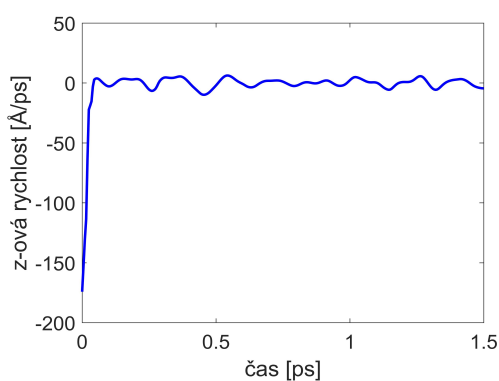
V oddíle 4.3 jsem stanovila časový krok, který vyhovoval simulaci samotného substrátu a jednoho přilétajícího atomu. Při dalších simulacích budou na substrát přilétat atomy v řádech tisíců a kromě části substrátu s regulovanou teplotou bude součástí i postupně rostoucí tenká vrstva bez regulace teploty (NVE vrstva). V této části práce jsem zjišťovala, zda časový krok 0.0005 ps je dobře zvolený i v případě rostoucí vrstvy bez regulace teploty.

V této simulaci byl substrát složen z části regulované termostatem (kontrolovaná teplota 300 K s tlumicí dobou 0.01 ps) tvořené 500 atomy mědi (z toho

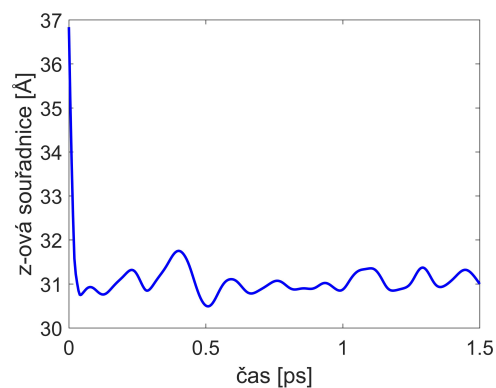
100 zamrzlých a 400 nezamrzlých) a z NVE vrstvy tvořené 0 až 3000 atomy. Na tento substrát jsem opět nechala dopadat 1 atom mědi tentokrát vždy se stejnou energií 100 eV. Kromě průběhu teploty (viz Obrázek 14) jsem k určení doby ustálení systému brala v úvahu i průběh přilétání atomu, kdy jsem sledovala, za jak dlouho se ustálí jeho z-ová rychlost a souřadnice (viz Obrázek 15).



Obrázek 14: Časový průběh teploty systému zahrnujícího 900 atomů Cu [z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, s kontrolovanou teplotou 300 K a 400 NVE (bez kontroly teploty)] a 1 přilétající atom Cu s energií 100 eV



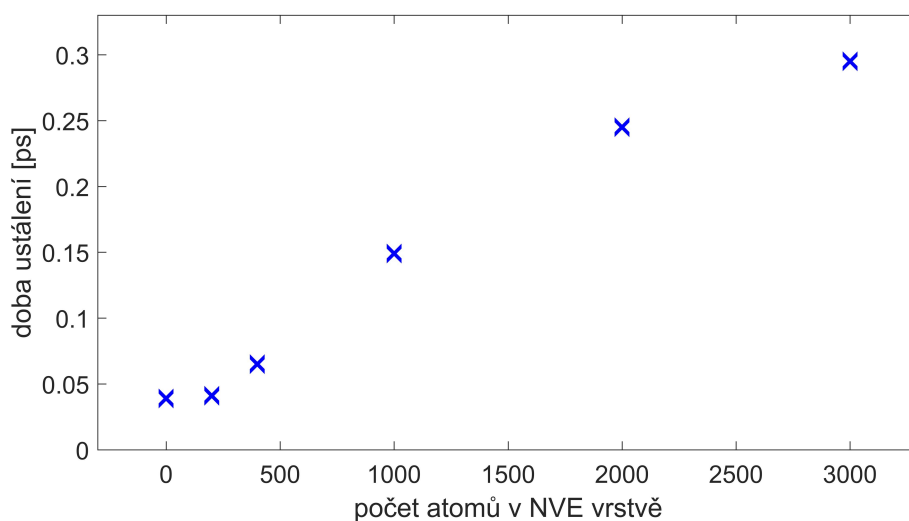
(a) Průběh rychlosti v z-ové ose přilétávajícího atomu



(b) Průběh z-ové souřadnice přilétávajícího atomu

Obrázek 15: *Průběh přilétání 1 atomu s energií 100 eV Cu na substrát s 900 atomy Cu z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých (s kontrolovanou teplotou 300 K) a 400 atomy NVE (bez kontroly teploty).*

Na Obrázcích 14 a 15 můžeme vidět příklad zkoumaných časových průběhů pro vrstvu 900 atomů (z toho 400 NVE), ze které jsem stanovila dobu ustálení systému. Na Obrázku 16 můžeme vidět, jak se tato doba mění v závislosti na tloušťce NVE vrstvy na substrátu.



Obrázek 16: *Závislost doby ustálení systému [500 atomů Cu, z toho 100 zamrzlých a 400 nezamrzlých, s kontrolovanou teplotou 300 K + vrstva NVE atomů Cu (bez kontroly teploty) + přilétající atom s energií 100 eV] na tloušťce NVE vrstvy.*

Na Obrázku 16 můžeme vidět, že doba ustálení systému v závislosti na tloušťce NVE vrstvy roste, ale pro tlusté vrstvy pomaleji než lineárně. I pro nejtlustší NVE vrstvu tvořenou 3000 atomy je doba ustálení 0.3 ps, což je výrazně méně než doba sledování systému před přiletem dalšího atomu 1.5 ps (3000 kroků s délkou 0.0005 ps). Při simulacích v oddíle 5.1 a 5.2 bude na substrát přilétat maximálně 3000 atomů. Na simulacích v této části práce jsem ukázala, že ani pro takto tlustou vrstvu NVE nevede mnou zvolený časový krok 0.0005 ps na příliš dlouhou dobu ustálení systému a mohu ho tedy použít.

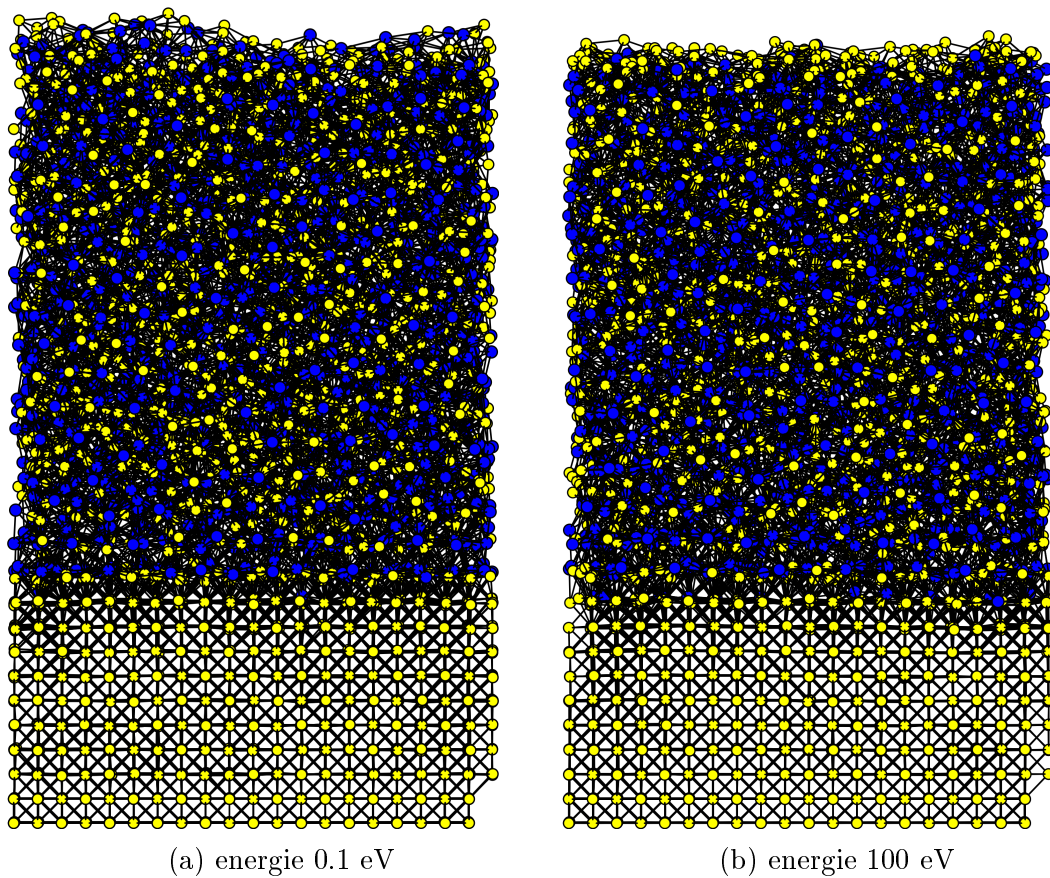
5 Výsledky a diskuze

5.1 Závislost struktury tenké vrstvy na energii atomů přilétávajících v poměru 50 % Cu a 50 % Zr

V této části simulací jsem pracovala se substrátem tvořeným 2000 atomy mědi z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých, s regulovanou teplotou 300 K, s tlumicí dobou 0.01 ps a s časovým krokem 0.0005 ps. Měď měla krystalickou strukturu, konkrétně se jednalo o kubickou plošně centrovanou mřížku. Tento substrát byl oproti tomu, se kterým jsem pracovala v oddíle 4, dvakrát delší v x-ovém a y-ovém směru (36.1 x 36.1 Å). Výška v z-ovém směru byla zachována (18.05 Å). Na substrát jsem nechala přilétat 3000 atomů mědi a zirkonia v poměru 1:1. Sledovala jsem, jak se mění vlastnosti vznikající tenké vrstvy v závislosti na energii dopadajících atomů, kterou jsem vyšetřovala pro 7 hodnot v intervalu 0.1 až 100 eV.

5.1.1 Provedené simulace a vizualizace jejich výsledků

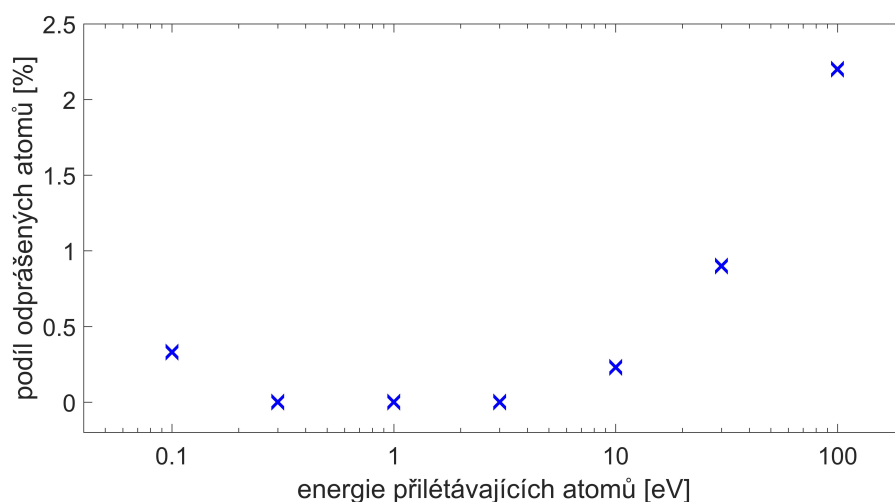
Na Obrázku 17 můžeme vidět vizualizaci vzniklé tenké vrstvy pro dvě krajní hodnoty zkoumané energie přilétajícího atomu a to 0.1 a 100 eV.



Obrázek 17: *Struktura tenké vrstvy v závislosti na energii 3000 přilétávajících atomů Cu a Zr v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých). Na obrázku je Cu znázorněno žlutě a Zr modře.*

Z Obrázku 17 vidíme, že na krystalickém měděném substrátu vznikla amorfni vrstva, která se vizuálně neliší pro rozdílnou energii přilétajících atomů.

Na Obrázku 18 můžeme vidět kolik procent z 3000 přilétajících atomů nevytvořilo tenkou vrstvu v závislosti na jejich energii při přilétání.

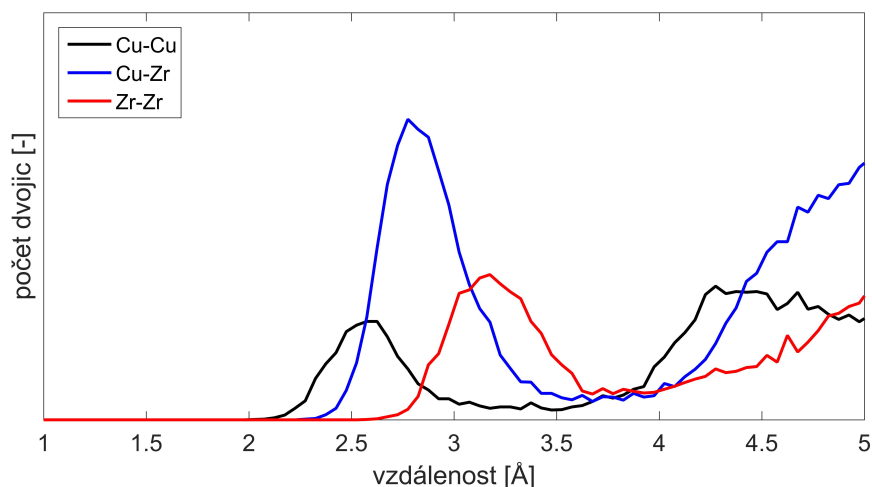


Obrázek 18: Podíl odprášených atomů ($1 -$ koeficient ulpění) mezi 3000 atomy Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 v závislosti na jejich energii při přilétání na substrát tvořený 2000 atomy Cu, z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých.

Body znázorňující závislost podílu odprášených atomů na energii přilétávajících atomů na Obrázku 18 leží na křivce s konvexním tvarem. Podíl odprášených atomů je vyšší pro krajní hodnoty zvoleného intervalu energií. Pro příliš vysokou energii dopadajících atomů dojde u části z nich k odprášení. Převážně docházelo k odprašování mědi, což má souvislost s jejím většinovým zastoupením na povrchu, viz Obrázek 22. Příliš nízká energie zase vede k tomu, že přilétávající atomy neulpí na povrchu, jelikož nemají dostatek energie pro vytvoření vazby s atomy na povrchu tenké vrstvy.

5.1.2 Koordinační čísla

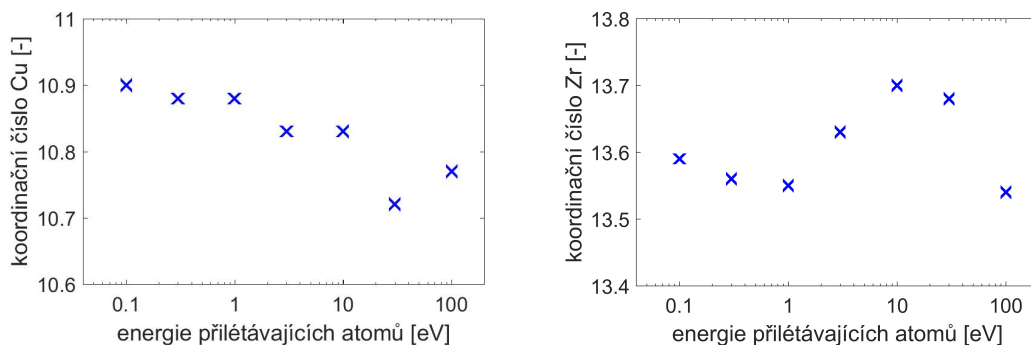
Pro zjištění koordinačních čísel (počet sousedů bližší než daná vzdálenost) Cu a Zr musíme stanovit cutoffy pro jednotlivé vazby Cu-Cu, Cu-Zr a Zr-Zr, tedy maximální vzdálenosti sousedních atomů, které budeme ještě považovat za vázané. K určení cutoffů jsem použila radiální distribuční funkce (*Radial distribution functions*), které ukazují závislost množství sousedů s danou vzdáleností na vzdálenosti atomů. Výsledek pro simulace z oddílu 5. 1 pro energii dopadajících atomů 1 eV můžeme vidět na Obrázku 19.



Obrázek 19: *Určení cutoffů z radiálních distribučních funkcí vypočítaných pro 3000 atomů Cu a Zr přilétajících v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých). Zde ukázáno pro energii dopadajících atomů 1 eV.*

Na Obrázku 19 jsou vidět průběhy radiálních distribučních funkcí, ze kterých jsem určila na základě polohy minima mezi 1. a 2. píkem cutoffy pro vazby Cu-Cu: 3.2 Å, Cu-Zr: 3.6 Å a Zr-Zr: 3.8 Å. Tyto hodnoty cutoffů budou stejné i pro ostatní zde simulované energie přilétávajících atomů.

Na Obrázku 20 můžeme vidět, jak se mění hodnota koordinačního čísla Cu a Zr v tenké vrstvě v závislosti na energii přilétávajících atomů.



Obrázek 20: *Koordinační čísla Cu a Zr v závislosti na energii 3000 atomů Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).*

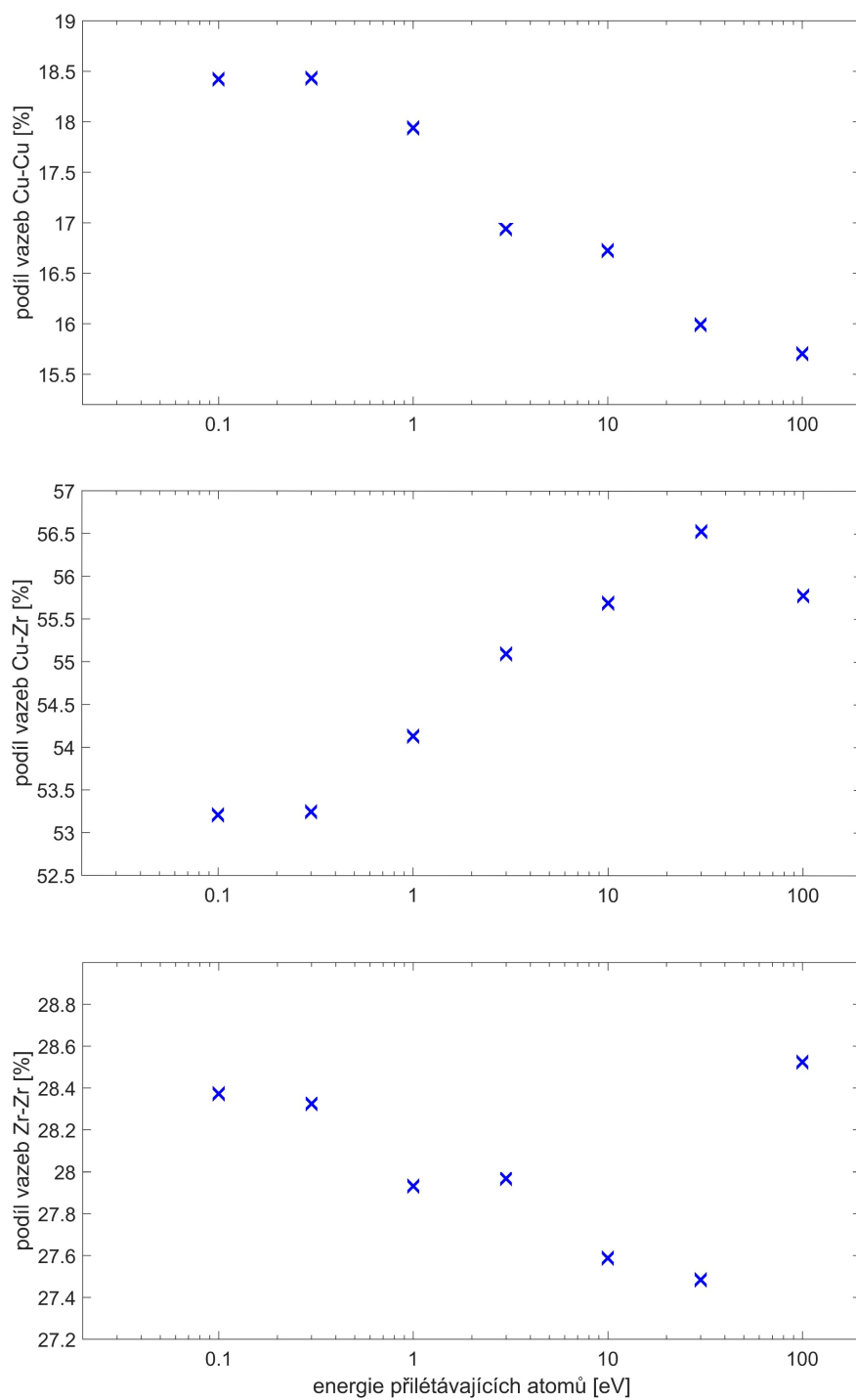
Z hodnot na Obrázku 20 můžeme říci, že v obou případech se hodnoty koordinačního čísla měnily pouze v intervalu užším než 0.2. V případě Cu nabývalo koordinační číslo hodnot od 10.72 do 10.90. V případě Zr pak od 13.54 do 13.70.

Koordinační číslo Cu klesá s rostoucí energií přilétajících atomů. Závislost koordinačního čísla Zr má spíše oscilující charakter. Minimální hodnota koordinačního čísla Cu byla pro energii přilétávajících atomů 30 eV. Maximální hodnota koordinačního čísla Zr byla pro energie 10 a 30 eV. U těchto energií vyšla zároveň největší homogenita (viz diskuze 5.1.6), čemuž tyto trendy odpovídají.

Atom Cu je menší než atom Zr. Vyšší homogenita znamená, že jsou atomy Cu a Zr rozloženy rovnoměrně a nesegregují se oblasti s více Cu nebo s více Zr. Pro homogenější vrstvu je atom Cu obklopen nejen dalšími atomy Cu, ale i většími atomy Zr, kterých se kolem něj vejde méně. Z toho důvodu má Cu sousedů méně, než kdyby byl obklopen pouze malými Cu, a má nižší koordinační číslo. Pro Zr platí stejný princip. V homogenní vrstvě je atom Zr obklopen více malými atomy Cu a má tedy více sousedů a tedy vyšší koordinační číslo.

5.1.3 Podíl vazeb

Na Obrázku 21 je vykreslen podíl jednotlivých vazeb: Cu-Cu, Cu-Zr a Zr-Zr ku celkovému počtu vazeb. Pro definici vazby jsem opět použila hodnoty cutoffů získaná z radiálních distribučních funkcí, viz Obrázek 19.

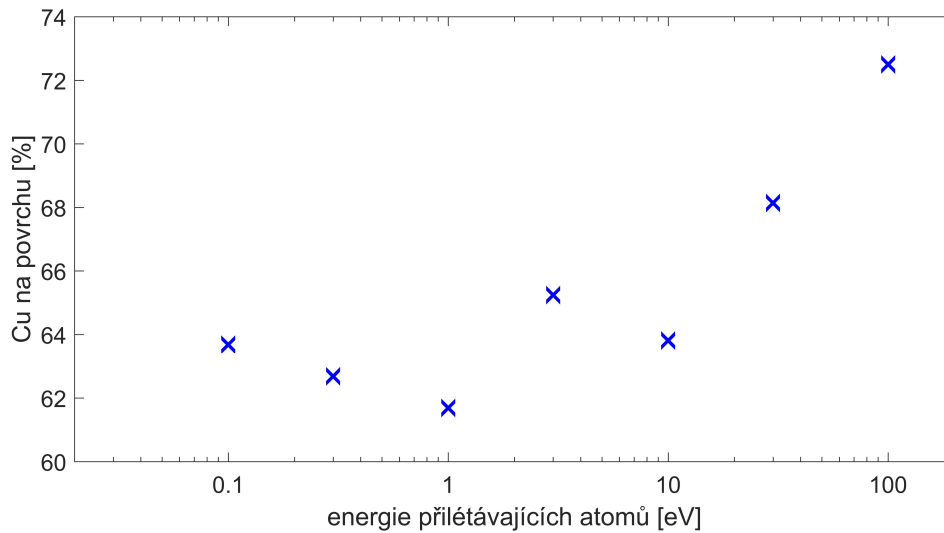


Obrázek 21: Závislost podílu vazeb Cu-Cu, Cu-Zr a Zr-Zr na energii 3000 atomů Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

Podle Obrázku 21 klesá s rostoucí energií dopadajících atomů podíl vazeb Cu-Cu (v celém rozsahu 0.1 – 100 eV) i Zr-Zr (kromě energie 100 eV). Oproti tomu podíl vazeb Cu-Zr se s rostoucí energií zvyšuje. Toto chování souvisí s proměnnou homogenitou (viz oddíl 5.1.6), kdy pro rostoucí energie přilétajících atomů se materiál stává homogenější. Snížením procentuálního zastoupení vazeb mezi stejnými prvky (Cu-Cu a Zr-Zr) se méně segreguje Cu a Zr.

5.1.4 Složení povrchu

Na vizualizacích na Obrázku 17 je možné si všimnout zvýšeného výskytu atomů Cu na povrchu tenké vrstvy oproti atomům Zr. Toto pozorování jsem doplnila o výpočet podílu atomů Cu na povrchu. Jako povrchový atom byl definován ten, který nemá žádné vazby nad sebou v prostorovém úhlu 45° , a všechny další, které jsou s ním ve vazbě a nejsou pod ním (nemají menší z-ovou souřadnici). Podíl atomů Cu na povrchu tenké vrstvy v závislosti na energii přilétajících atomů můžeme vidět na Obrázku 22.

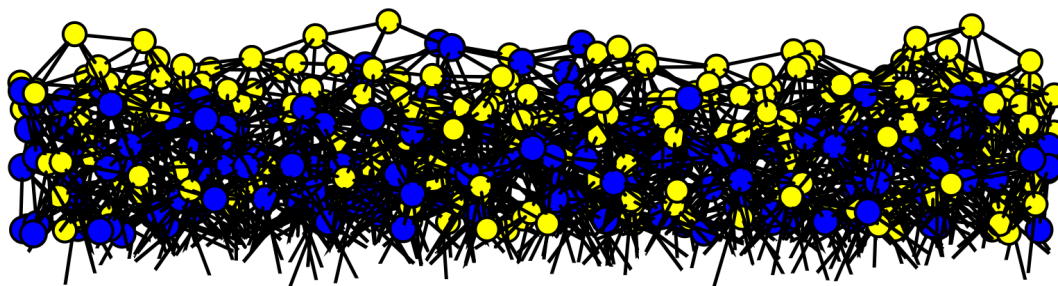


Obrázek 22: Závislost podílu Cu na povrchu tenké vrstvy na energii 3000 atomů Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

Na substrát 2000 atomů Cu jsem nechala dopadnout 3000 atomů Cu a Zr v poměr 1:1. Při homogenním rozložení atomů by tedy podíl Cu na povrchu byl 50 %. Z hodnot na Obrázku 22 ale můžeme vidět, že pro všechny simulované energie přilétání je tento podíl přes 60 %. Pro rostoucí energii se tato hodnota ještě zvyšuje. Pro nejvyšší simulovanou energii přilétajících atomů 100 eV je podíl Cu na povrchu dokonce až 72.5 %.

Pro rostoucí energii přilétávajících atomů se stává povrch tenké vrstvy více heterogenní. Oproti tomu výsledky uvedené v oddílech 5.1.2, 5.1.3 a 5.1.6 ukazují, že se vrstva stává homogennější ve svém objemu (viz např. Obrázek 27). Homogenita vrstvy se tedy v závislosti na energii přilétávajících atomů mění jinak v objemu a jinak na povrchu vzniklé tenké vrstvy.

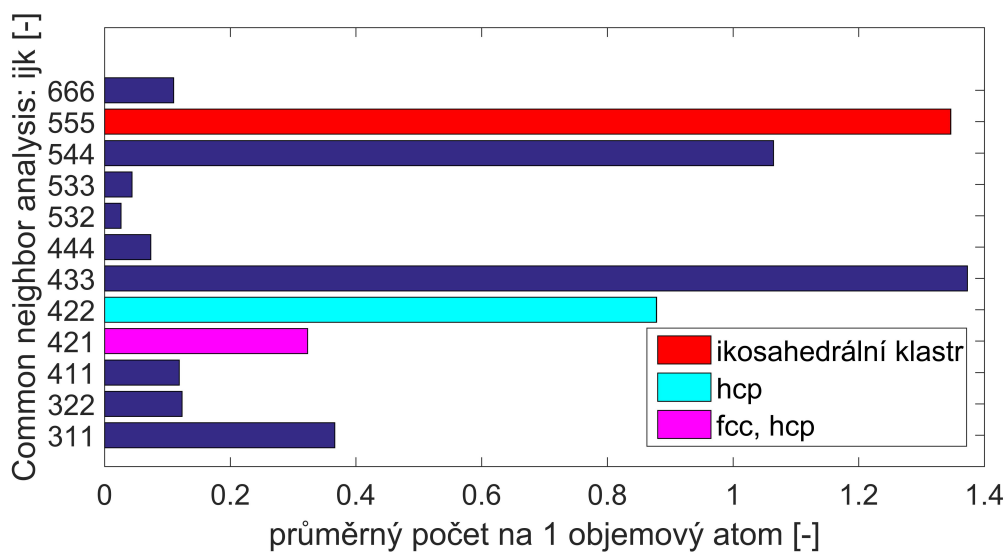
Příklad detailnějšího zobrazení povrchu s převážným zastoupením Cu můžeme pro energii dopadajících atomů 30 eV vidět na Obrázku 23.



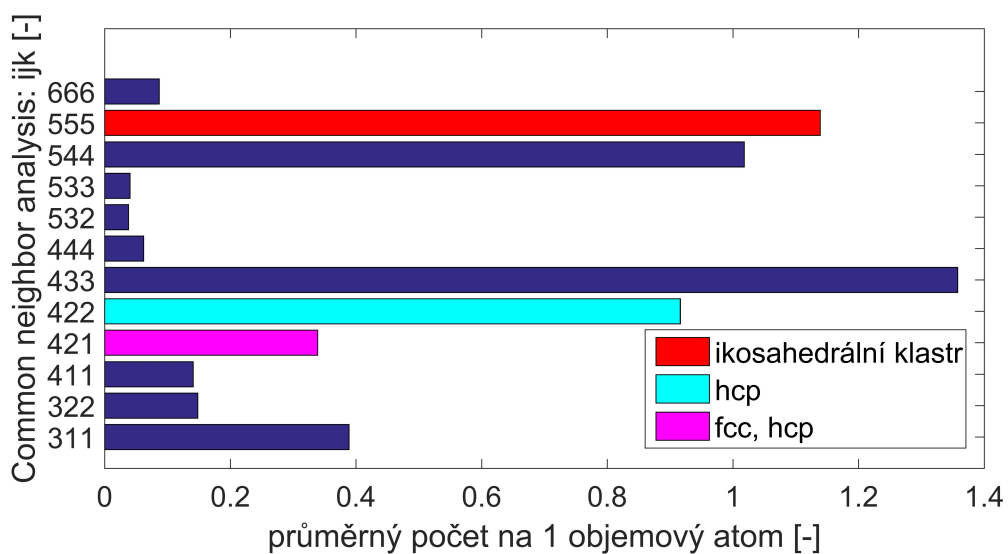
Obrázek 23: Vizualizace většinového zastoupení Cu na povrchu vzniklé tenké vrstvy po přilétání 3000 atomů Cu a Zr v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých). Zde příklad pro energii přilétávajících atomů 30 eV.

5.1.5 Common neighbor analysis

Tenké vrstvy vzniklé v oddíle 5.1 jsou amorfni látky. Ty můžeme popsat pomocí metody Common neighbor analysis (CNA) rozebrané v oddílu 2.2.3. Na Obrázku 24 můžeme vidět četnost jednotlivých členů ijk CNA pro dvě krajní simulované energie přilétajících atomů.



(a) energie 0.1 eV

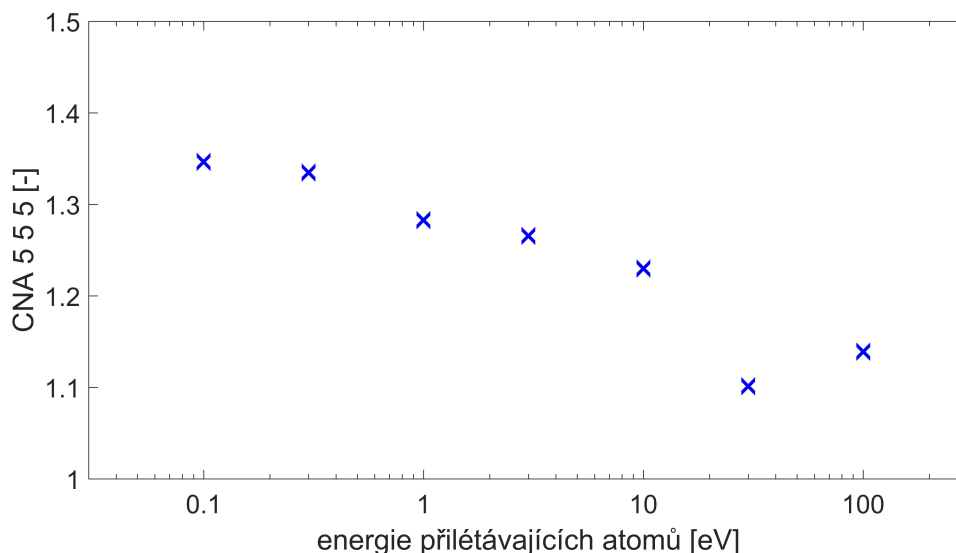


(b) energie 100 eV

Obrázek 24: *Common neighbor analysis pro 2 krajní simulované hodnoty energie 3000 atomů Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).*

Na Obrázku 24 můžeme vidět, že pro rozdílnou energii dopadajících atomů se většina členů CNA příliš nemění. Nejvýrazněji se liší člen 555 odpovídající ikosahedrálmu klastru. Závislost hodnoty tohoto členu CNA na energii dopa-

dajících atomů můžeme vidět na Obrázku 25. Kromě *ijk*: 555 je v této amorfní látce nejvýraznější člen 544, 433 a 422.

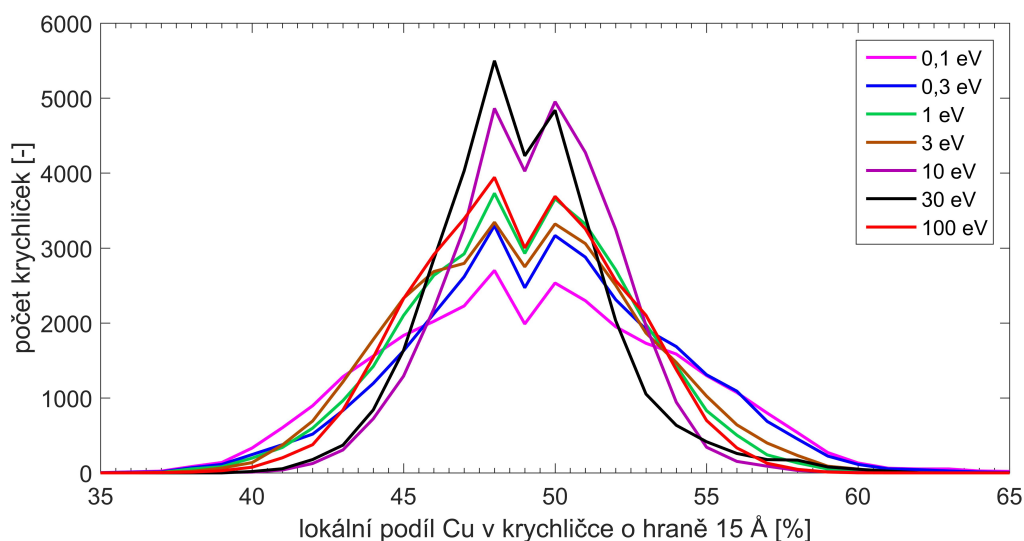


Obrázek 25: Závislost průměrného počtu *ijk*: 555 jednoho objemového atomu na energii 3000 atomů Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

Z hodnot na Obrázku 25 můžeme vidět, že pro rostoucí energii přilétajících atomů klesá hodnota CNA 555, tedy v amorfní látce je menší zastoupení ikosa-hedrálních klastrů.

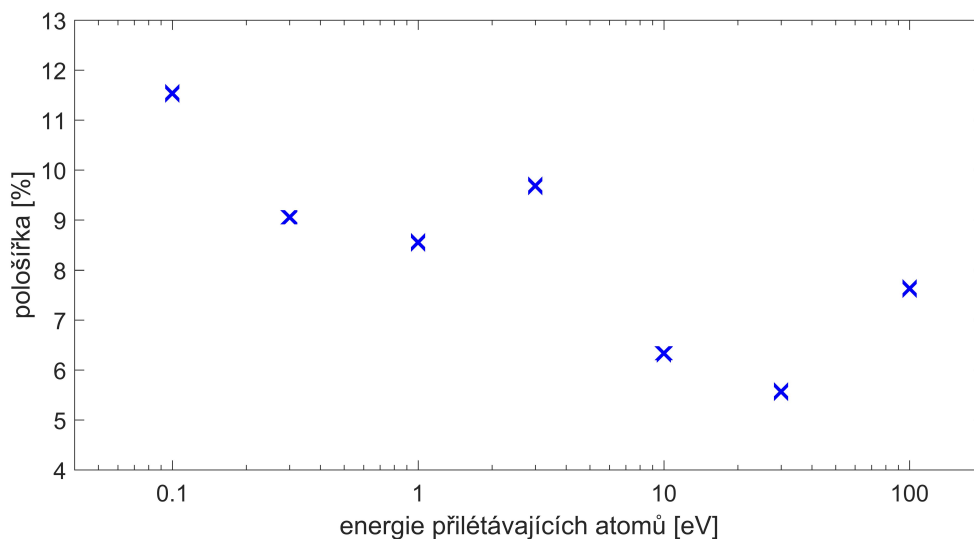
5.1.6 Homogenita tenké vrstvy

Další sledovanou vlastností byla homogenita vzniklé tenké vrstvy. Nechala jsem spočítat podíl Cu mezi atomy v krychličce o hraně 15 Å posouvané s krokem 1 Å v celé tenké vrstvě kromě všech atomů nad povrchovým atomem s nejnižší z-ovou souřadnicí. Rozložení zastoupení krychliček s jednotlivými procentuálními podíly Cu jsou na Obrázku 26.



Obrázek 26: Závislost homogenity vzniklé tenké vrstvy na energii 3000 atomů Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 na substrát s 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

Obrázek 27 ukazuje, jak se mění pološířka (*full width at half maximum*) průběhu funkce z Obrázku 26 v závislosti na energii přilétávajících atomů.



Obrázek 27: Závislost pološířky (*full width at half maximum*) na energii 3000 atomů Cu a Zr přilétávajících v poměru 1:1 na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

Trend na Obrázcích 26 a 27 je i přes odchylky pro energie přilétajících atomů 3 a 100 eV takový, že s rostoucí energií přilétávajících atomů je větší homogenita tenké vrstvy, tj. klesá pološířka. Tomuto výsledku odpovídají i závěry z oddílu 5.1.2 a 5.1.3. Nejvíce homogenní vrstva vznikla při energii přilétávajících atomů 30 eV.

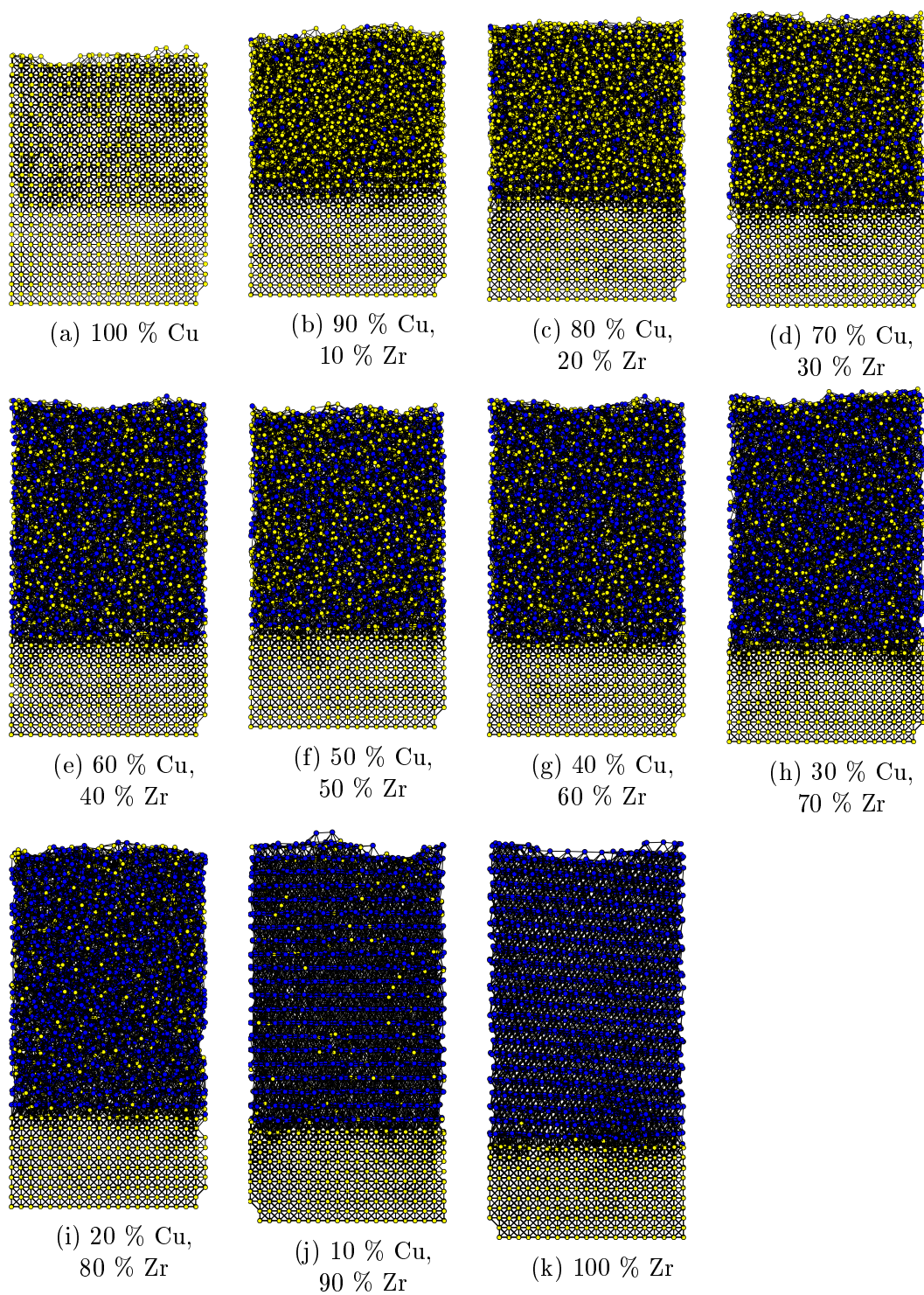
Pro vyšší energii atomů přilétávajících na substrát jsou vyšší maxima průběhu funkce na Obrázku 26. Kromě předpokládaného maxima v 50 % se ukázalo ještě 2. maximum pro hodnotu 48 %. Není jasné, proč se jedná přesně o tuto hodnotu. Fakt, že jde o hodnotu menší než 50 %, se dá odůvodnit s odkazem na Obrázek 22, ze kterého plyne, že na povrchu se nachází Cu atomy ve větším než padesátiprocentním zastoupení. Jelikož jsem vyšetření homogenity prováděla bez povrchových atomů, je tedy v materiálu v průměru menší zastoupení atomů Cu.

5.2 Závislost struktury tenké vrstvy na poměru toků atomů Cu a Zr přilétávajících s energií 1 eV

V této části simulací jsem pracovala se stejným substrátem jako v oddíle 5.1 (krystalický substrát tvořený 2000 atomy mědi, z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých, s regulovanou teplotou 300 K, s tlumicí dobou 0.01 ps a s časovým krokem 0.0005 ps). Na substrát jsem nechala přilétat 3000 atomů mědi a zirkonia tentokrát všechny se stejnou energií 1 eV. Sledovala jsem, jak se mění vlastnosti vznikající tenké vrstvy v závislosti na poměru dopadajících atomů. Vyšetřila jsem všechny poměry od 100 % Zr až po 100 % Cu s krokem 10 %.

5.2.1 Provedené simulace a vizualizace jejich výsledků

Na Obrázku 28 můžeme vidět vizualizaci vzniklé tenké vrstvy na měděném substrátu při příletu atomů 100 % Cu až 100 % Zr s krokem 10 %.

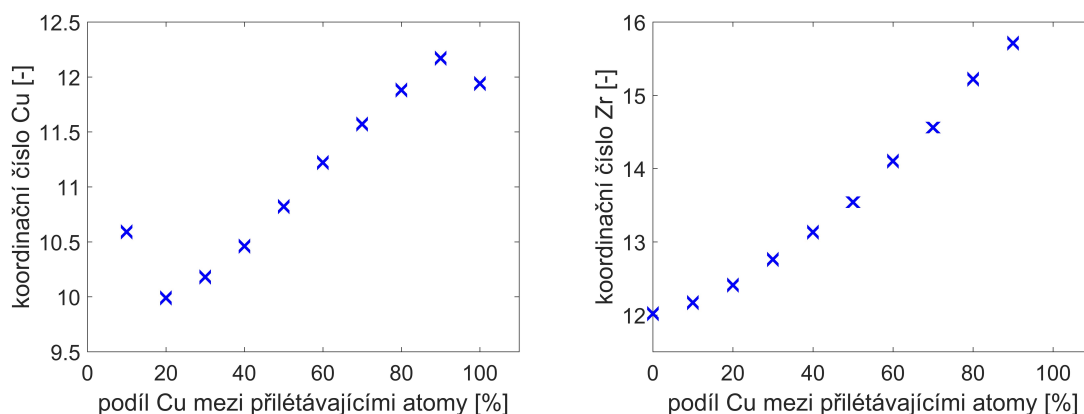


Obrázek 28: *Struktura tenké vrstvy v závislosti na poměru Cu a Zr mezi 3000 atomy přilétávajícími na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).*

Na vizualizacích zobrazených na Obrázku 28 je patrné, že struktura mnou simulované tenké vrstvy tvořené Cu a Zr je amorfni pro podíl mědi 20-90 %. Pro podíl mědi 10 % si vrstva zachovala krystalickou strukturu. Tento výsledek je v souladu se závěrem práce [1]. V této publikaci můžeme vidět konkrétně na Fig. 3 výsledky získané pomocí rentgenové difrakce. Pro zde zkoumaný podíl Cu 12 % vyšla struktura tenké vrstvy CuZr krystalická, zatímco pro podíl 18 % a vyšší již vyšla vrstva amorfni.

5.2.2 Koordinační čísla

Na Obrázku 29 můžeme vidět závislost koordinačního čísla Cu a Zr na podílu Cu mezi přilétajícími atomy.



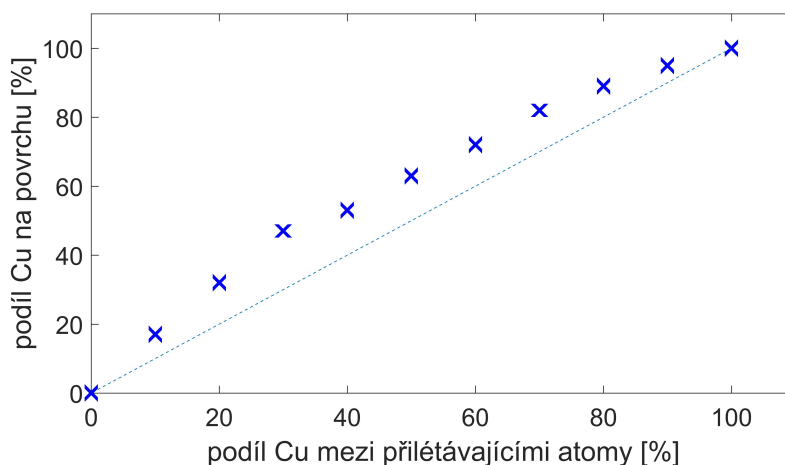
Obrázek 29: *Koordinační čísla Cu a Zr v závislosti na podílu Cu mezi 3000 přilétávajícími atomy Cu a Zr na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).*

Na Obrázku 29 je vidět, že koordinační číslo Cu i Zr se s rostoucím zastoupením Cu zvyšuje. Pro čistou měď i zirkonium se ustálí blízko hodnoty 12, což odpovídá těsně uspořádané mřížce (kubické nebo hexagonální). Konkrétně pro 100 % Cu vyšlo koordinační číslo 11.94 a pro 100 % Zr (na Obrázku 29 odpovídá 0 % Cu) vyšlo 12.02. Pro menší zastoupení Cu vychází pro Cu nižší koordinační číslo, jelikož jednotlivé atomy Cu jsou obklopeny více Zr, které mají větší rozměry než Cu, a proto se jich kolem centrálního atomu Cu vejde méně. Stejným způ-

sobem můžeme zdůvodnit vyšší koordinační číslo Zr. Když je atom Zr obklopen více atomy Cu, které jsou menší než Zr, vytvoří vazbu s více atomy a tím pádem má vyšší koordinační číslo. Koordinační číslo Cu se mění v rozsahu 9.99 – 12.17, což je menší interval než koordinační číslo Zr, které nabývá hodnot 12.02 – 15.71.

5.2.3 Složení povrchu

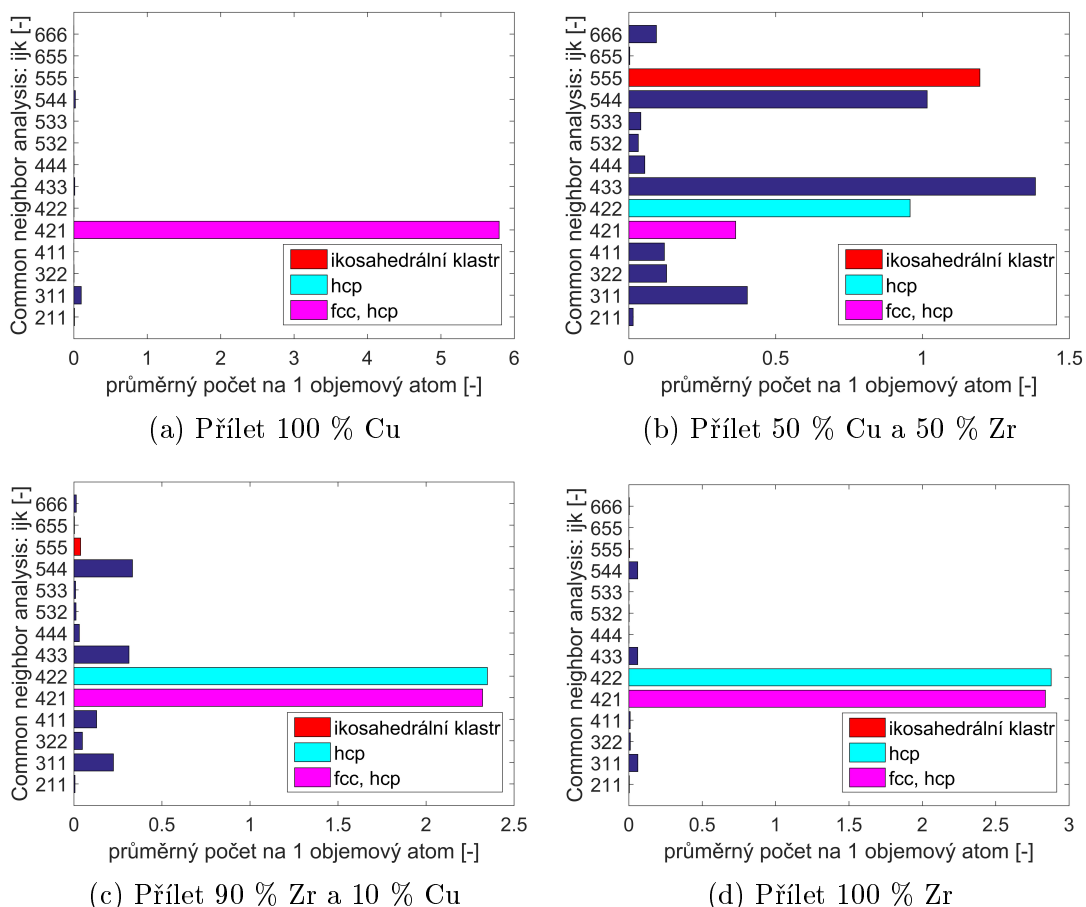
Stejně jako v oddílu 5.1 jsem i v této části práce zaznamenala zvýšený výskyt Cu na povrchu vzniklé tenké vrstvy. S rostoucím podílem Cu mezi přilétávajícími atomy se zastoupení Cu na povrchu přirozeně zvyšovalo. Jak je vidět na Obrázku 30 nedocházelo ale k lineárnímu růstu. Body v grafu leží na konkávní křivce. Je tedy patrné, že podíl Cu na povrchu je ve všech případech simulace vyšší než je jeho průměrné zastoupení ve vzniklé tenké vrstvě.



Obrázek 30: Závislost podílu Cu na povrchu tenké vrstvy na podílu Cu mezi 3000 přilétávajícími atomy Cu a Zr na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

5.2.4 Common neighbor analysis

Na Obrázku 31 můžeme vidět Common neighbor analysis pro vybrané podíly Cu a Zr mezi přilétávajícími atomy.



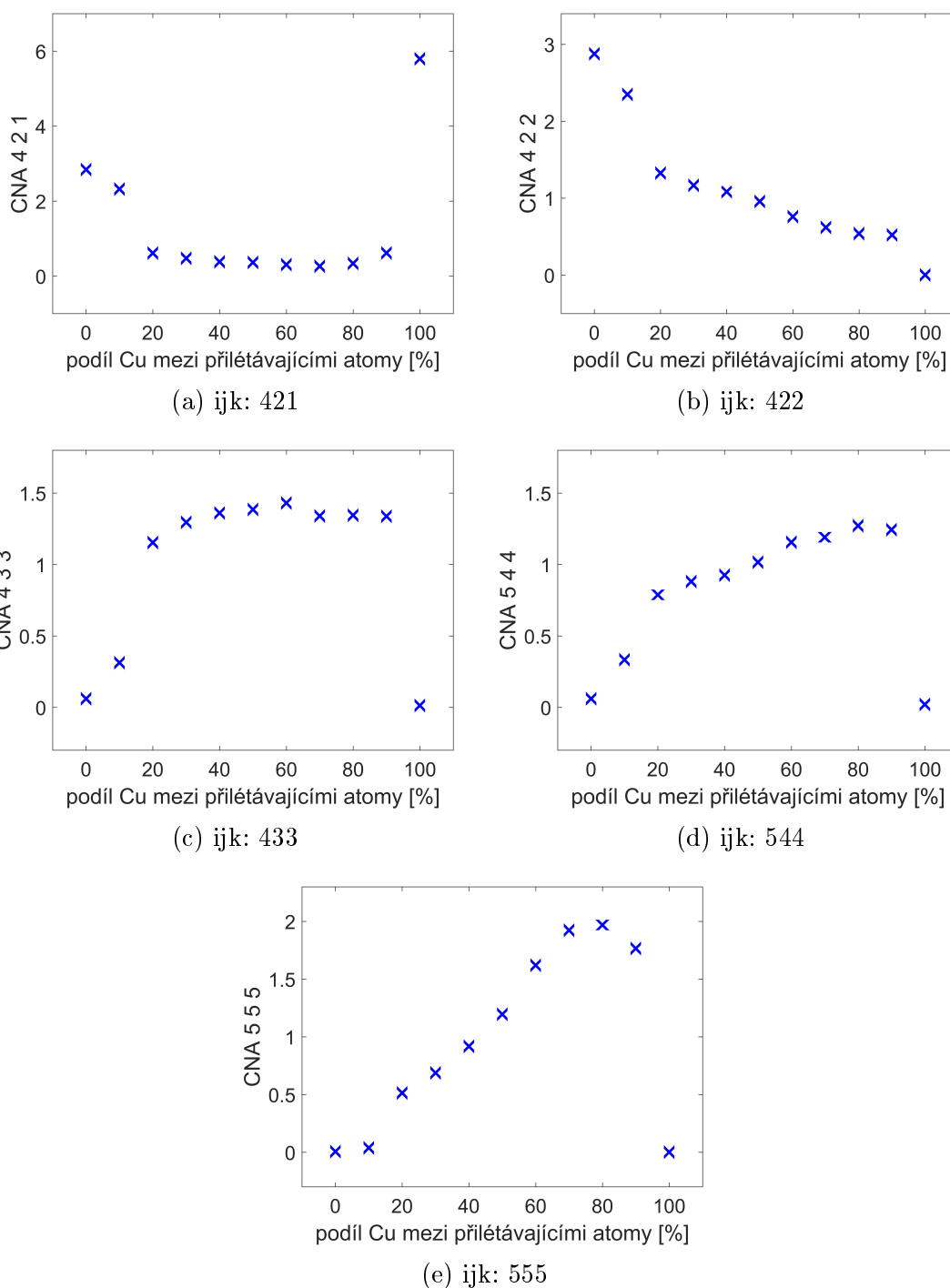
Obrázek 31: *Common neighbor analysis pro různé složení 3000 přilétávajících atomů na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).*

Na Obrázku 31a můžeme vidět, že pro 100 % Cu je převážné zastoupení 421, což odpovídá plošně centrované kubické mřížce Cu. Pro 100 % Zr na Obrázku 31d převažuje 421 a 422. Obě tyto trojice odpovídají hexagonální mřížce Zr. Tyto výsledky jsou v souladu se známou strukturou mědi a zirkonia, kterou jsem také ověřovala v oddíle 4.1. Pro poměr mezi přilétávajícími atomy Cu a Zr 50:50 můžeme

na Obrázku 31b vidět výraznější zastoupení struktur 555, 544, 433 a 422.

Zajímavý je případ příletu 90 % Zr a 10 % Cu. Materiál si i přes deseti-procentní zastoupení mědi udržel výraznou krystalickou strukturu odpovídající hexagonální mřížce. Můžeme tak sledovat vysokou četnost CNA 422 a 421. Tento výsledek se shoduje s vizualizací na Obrázku 28j.

Na Obrázku 32 můžeme vidět, jak se mění jednotlivé vybrané složky CNA v závislosti na podílu Cu mezi přilétávajícími atomy.

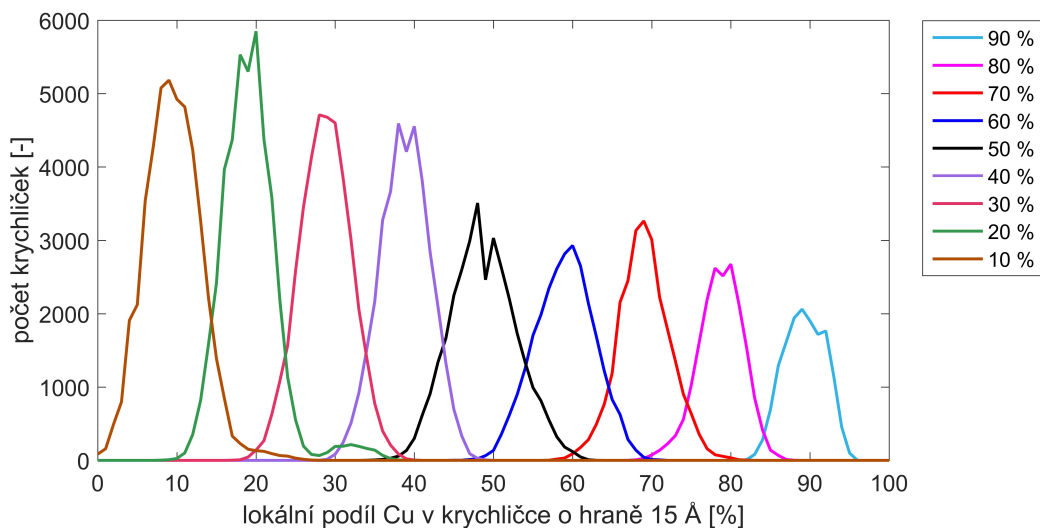


Obrázek 32: Závislost změny četnosti jednotlivých členů ijk Common neighbor analysis na podílu Cu mezi 3000 přilétávajícími atomy Cu a Zr na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

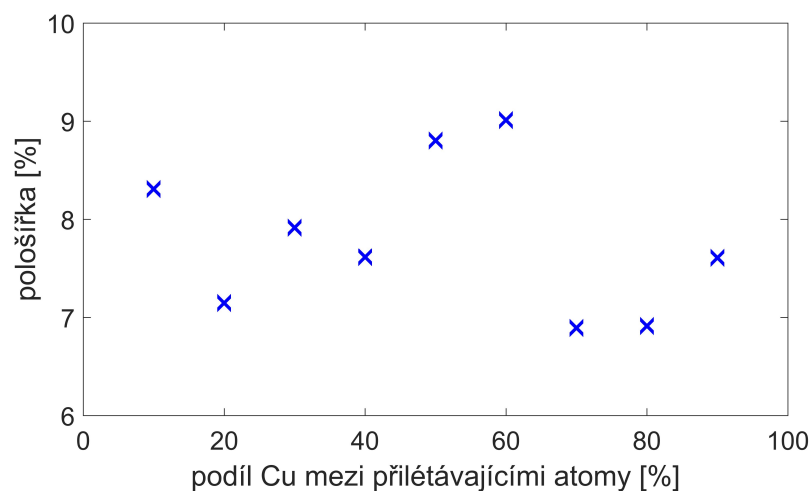
Na základě Obrázku 32 můžeme říci, že krystalická struktura se ve vzniklé tenké vrstvě objevuje pro podíl přilétávajících atomů 100 % Cu, 100 % Zr a 10 % Cu + 90 % Zr. Člen 421, který odpovídá kubické plošně centrované i hexagonální mřížce, má vysoké zastoupení pro podíl Cu 0, 10 a 100 %. Člen 422, který odpovídá hexagonální mřížce, má nejvyšší zastoupení pro podíl Cu 0 a 10 % (tedy 100 a 90 % Zr). S rostoucím podílem Cu klesá zastoupení členu 422. Členy 433 a 554 jsou nejvyšší při amorfni struktuře, tedy pro podíl Cu 20 až 90 %. Člen 433 má v tomto intervalu přibližně konstantní hodnotu mezi 1.154 a 1.430. Člen 544 s rostoucím podílem Cu roste od 0.060 až po 1.244. Nejvýraznější nárůst v oblasti s amorfni charakterem je pak u členu 555, který odpovídá ikosahedrálmu klastru. Z hodnoty 0.038 roste až do 1.970.

5.2.5 Homogenita tenké vrstvy

Na Obrázku 33 můžeme vidět graf znázorňující homogenitu stejným způsobem, jako jsem si ji nadefinovala v oddíle 5.1.6. Na Obrázku 34 je závislost změny pološířky jednotlivých funkcí z Obrázku 33 na podílu Cu mezi přilétávajícími atomy.



Obrázek 33: Závislost homogenity vzniklé tenké vrstvy na složení 3000 přilétávajících atomů Cu a Zr na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).



Obrázek 34: Závislost pološířky (*full width at half maximum*) na podílu Cu a Zr mezi 3000 přilétávajícími atomy na substrát tvořený 2000 atomy Cu (z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých).

Na Obrázku 33 můžeme vidět, že fenomén 2 píků energií, který jsem sledovala již v oddílu 5.1.6 pro podíl Cu a Zr 1:1 se opakuje i u několika dalších poměrů mezi přilétávajícími atomy. Z hodnot na Obrázku 34 není patrná závislost mezi homogenitou a podílem Cu mezi přilétávajícími atomy.

6 Závěr

V této práci bylo mým úkolem se seznámit s literaturou zabývající se modelováním růstu tenkých vrstev na atomární úrovni, seznámit se s metodologií klasických výpočtů na atomární úrovni, provést simulace růstu tenkých vrstev CuZr s různými vstupními parametry a pokusit se nalézt závislost mezi nimi a vlastnostmi (strukturou) vzniklé tenké vrstvy.

Získané teoretické poznatky jsem popsala v oddíle 2.2. V oddíle 4 jsem provedla základní simulace s mnou zkoumaným materiálem. V oddíle 4.1 jsem ověřila správné nafitování empirického potenciálu pomocí hledání minima potenciální energie v závislosti na délce mřížkové konstanty. V oddíle 4.2 jsem stanovila vhodnou délku tlumicí doby termostatu pro mnou zvolený substrát. Nadále jsem simulovala s tlumicí dobou 0.01 ps. V oddíle 4.3 jsem stanovila vhodnou délku časového kroku na 0.0005 ps. V oddíle 4.4 jsem ověřila, že takto zvolené parametry jsou vhodné i pro případ přilétání tisíce atomů, kdy se tvoří vrstva NVE (bez regulace teploty termostatem).

V oddíle 5 jsem popsala výsledky svých simulací, při kterých jsem sledovala závislost mezi vlastnostmi tenké vrstvy a energií přilétávajících atomů (oddíl 5.1) a podílu Cu a Zr mezi přilétávajícími atomy (oddíl 5.2). V obou částech vznikala tenká vrstva na krystalickém substrátu Cu tvořeného 2000 atomy, z toho 400 zamrzlých a 1600 nezamrzlých při kontrolované teplotě 300 K. Atomy Cu v substrátu měly strukturu krystalické plošně centrované kubické mřížky. Na substrát následně přilétalo 3000 atomů.

V oddíle 5.1 přilétaly atomy Cu a Zr v poměru 1:1 a zkoumala jsem rozsah energií od 0.1 eV až po 100 eV. Ve všech případech vznikla amorfní tenká vrstva. Koordináční číslo Cu nabývalo hodnot od 10.72 do 10.90 a s rostoucí energií přilétávajících atomů klesalo. Koordináční číslo Zr se měnilo v intervalu 13.54 až 13.70. Minimální koordináční číslo Cu a druhé nejvyšší Zr vyšlo pro energii 30 eV, což má souvislost s homogenitou vrstvy, viz níže. S rostoucí energií přilétávajících atomů rostl podíl vazeb Cu-Zr a naopak klesal podíl vazeb Cu-Cu a Zr-Zr. To nasvědčuje zvyšování homogenity látky. Ukázalo se, že povrch tenké vrstvy je převážně tvořen atomy Cu. Tento podíl vyšel nejméně 61.69 %. Maximální podíl

byl pro nejvyšší energii přilétajících atomů dokonce 72.50 %. Vzniklou amorfni látku jsem zkoumala metodou Common neighbor analysis. Nejvýraznější zastoupení měly členy 555, 433, 544 a 422. V závislosti na energii přilétávajících atomů se nejvýrazněji měnil člen 555 odpovídající ikosahedrálmu klastru. S rostoucí energií se snižovalo zastoupení ikosahedrálmu klastru v tenké vrstvě.

Poslední zkoumanou vlastností byla homogenita vzniklé tenké vrstvy. Ukázalo se, že pro rostoucí energii přilétávajících atomů se stává vzniklá vrstva homogennější. Nejhomogennější vrstva vznikla pro energii přilétávajících atomů 30 eV. Energie vedoucí na nejvyšší homogenitu zároveň odpovídala i extrémům koordinačních čísel a podílu vazeb. Pro energii 30 eV bylo nejnižší koordinační číslo Cu, druhé nejvyšší koordinační číslo Zr a nejvyšší procentuální zastoupení vazeb Cu-Zr. Zajímavým fenoménem byla pak existence 2 maxim v rozložení zastoupení jednotlivých procentuálních podílech Cu v tenké vrstvě. Kromě předpokládané hodnoty 50 % bylo druhé maximum u všech energií také pro hodnotu 48 %.

V oddíle 5.2 přilétaly atomy Cu a Zr s energií 1 eV v proměnném poměru od 100 % Cu s krokem 10 % až po 100 % Zr. Ukázalo se, že vzniklá tenká vrstva je amorfni pro podíl Cu 20 – 90 %. Pro poměr 10 % Cu + 90 % Zr si zachovává tenká vrstva krystalickou strukturu odpovídající hexagonální mřížce. Tento závěr je v souladu s výsledky získanými rentgenovou difrakcí v práci [1]. Při rostoucím podílu Cu mezi přilétajícími atomy stoupá koordinační číslo Cu i Zr. Pro stoprocentní vrstvu Cu nebo Zr se obě koordinační čísla rovnají přibližně 12. I u těchto simulací se ukázalo, že na povrchu je většinové zastoupení Cu. Pro všechny podíly Cu 10 – 90 % ve vzniklé tenké vrstvě byl vždy podíl Cu na povrchu vyšší než v celém objemu vrstvy.

Vyhodnocení vlastností tenké vrstvy pomocí metody Common neighbor analysis přineslo výsledky v souladu s grafickou vizualizací. Vrstva 100 % Cu má nejvýraznější člen 421 odpovídající pro Cu kubické plošně centrované mřížce. Vrstva 100 % Zr má nejvýraznější členy 421 a 422, které odpovídají pro Zr hexagonální mřížce. Podobné výsledky vyšly i pro podíl 10 % Cu + 90 % Zr, kdy si vrstva zachovala krystalickou strukturu s hexagonální mřížkou. Pro amorfni vrstvu při 20 – 90 % Cu vyšel výrazný člen 433, který byl v daném intervalu

přibližně konstantní, a člen 544, který v daném intervalu rostl. Nejvýraznější nárůst v intervalu s amorfni strukturou měl člen 555. Pro vyšší podíl Cu v amorfni vrstvě je větší zastoupení ikosahedrálních klastrů. Vyšetření homogenity vzniklé tenké vrstvy nepřineslo viditelnou závislost na podílu Cu a Zr mezi přilétajícími atomy. Stejně jako v oddílu 5.1 pro podíl 50:50 se i pro několik dalších podílů Cu a Zr zopakoval fenomén 2 maxim při rozložení zastoupení procentuálních podílů Cu.

7 Seznam použité literatury

- [1] P. Zeman, M. Zítek, Š. Zuzjaková and R. Čerstvý, Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior, *Journal of Alloys and Compounds* 696, 1298-1306, (2017)
- [2] H. W. Shenn, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai and E. Ma, Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses, *Nature* 439, 419-425, (2006)
- [3] N. Mattern, P. Jóvári, I. Kaban, S. Gruner, A. Elsner, V. Kokotin, et al., Short-range order of Cu-Zr metallic glasses, *Journal of Alloys and Compounds* 485, 163-169, (2009)
- [4] W. K. Luo, H. W. Sheng, F. M. Alamgir, J. M. Bai, J. H. He and E. Ma, Icosahedral Short-Range Order in Amorphous Alloys, *Physical Review Letters* 92, 145502, (2000)
- [5] J. Zemp, M. Celino, B. Schönfeld and J. F. Löffler, Icosahedral superclusters in $Cu_{64}Zr_{36}$ metallic glass, *Physical Review Letters* B 90, 144108, (2014)
- [6] S. Y. Luo, Y. Y. Cui, Y. Dai, J. H. Li and B. X. Liu, Interatomic potential to predict the favored and optimized compositions of ternary Cu-Zr-Hf metallic glasses, *Journal of Applied Physics* 112, 103518, (2012)
- [7] M. F. Ashby and A. L. Greer, Metallic glasses as structural materials, *Scripta Materialia* 54, 321-326, (2006)
- [8] J. Schroers, G. Kumar, T. M. Hodges, S. Chan and T. R. Kyriakides, Bulk metallic glasses for biomedical applications, *JOM* 61, 21-29, (2009)
- [9] L. A. Davis, Fracture toughnesses of metallic glasses, *Metallurgical and Materials Transactions A* 10, 235-240, (1979)
- [10] D. Jang and J. R. Greer, Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses, *Nature Materials* 9, 1-5, (2010)
- [11] J. Slavík, Fyzika pevných látek, 11-19, (2002)
<https://kfy.zcu.cz/export/sites/kfy/dokumenty/FPL1/PevlatI.pdf>
- [12] B. J. Alder and T. E. Wainwright, Studies in Molecular Dynamics. I. General Method, *Journal of Chemical Physics* 31, 459, (1959)

- [13] J. Houska, T. Kozák, Modelování plazmatu a pevných látek
<http://home.zcu.cz/~jhouska/MPPL.pdf>
- [14] S. J. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics* 117, 1-19, (1995),
<http://lammps.sandia.gov/>
- [15] J. Houska, Molecular dynamics study of the growth of crystalline ZrO₂, *Surface & Coatings Technology* 304, 23-30, (2016)
- [16] J. Houska, S. Mraz and J. M. Schneider, Experimental and molecular dynamics study of the growth of crystalline TiO₂, *Journal of Applied Physics* 112, 073527, (2012)
- [17] H. Tsuzuki, P. S. Branicio and J. P. Rino, Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood, *Computer Physics Communications* 177, 518-523, (2007)
- [18] E. U. Bañuelos, C. C. Aburto and A. M. Arce, A common neighbor analysis of crystallization kinetics and excess entropy of charged spherical colloids, *Journal of Chemical Physics* 144, 094504, (2016)
- [19] M. I. Mendeleev, D. J. Sordelet and M. J. Kramer, Using atomistic computer simulations to analyze x-ray diffraction data from metallic glasses, *Journal of Applied Physics* 102, 043501, (2007)
- [20] <https://www.webelements.com/>
- [21] P. L. Srivastava and B. Dayal, Phonon Spectrum and Specific Heats of Copper Using Baily's Effective Matrix Element, *Physical Review* 140, 1014-1019, (1965)
- [22] T. P. Chernyayeva and A. V. Ostapov, Hydrogen in zirconium, Part 2: State and dynamics of hydrogen in zirconium, *Problems of Atomic Science and Technology* 90, 3-16, (2014)