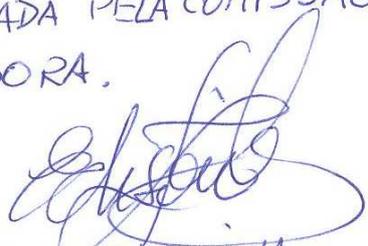


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Estudos de Dinâmica Molecular Aplicados ao Crescimento Epitaxial e Nanoindentação

Zenner Silva Pereira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE
À REDAÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DE MESTRADO DEFENDIDA PELO
ALUNO ZENNER SILVA PEREIRA
E APROVADA PELA COMISSÃO
JULGADORA.


EDISON Z. DA SILVA
17/04/2009

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade Estadual de Campi-
ninas para obtenção do título de Mestre
em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva*

Campinas - 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

| | |
|-------|---|
| P414e | Pereira, Zenner Silva Estudos de dinâmica molecular aplicados ao crescimento epitaxial e nanoindentação / Zenner Silva Pereira. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009. |
| | Orientador: Edison Zacarias da Silva. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". |
| 1 | 1. Filmes finos. 2. Crescimento epitaxial. |
| 2 | 3. Nanoindentação. I. Silva, Edison Zacarias da. |
| 3 | II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física |
| 4 | "Gleb Wataghin". III. Título. |
| | 5 (vsv/ifgw) |

- **Título em inglês:** Studies of molecular dynamics applied to the epitaxial growth and nanoindentation
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Thin films
 2. Epitaxial growth
 3. Nanoindentation
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
Prof. Edison Zacarias da Silva
Prof. Antonio José Roque da Silva
Prof. Abner de Siervo
- **Data da Defesa:** 06/03/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ZENNER SILVA PEREIRA – RA 069833** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 06 / 03 / 2009.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva - Presidente da Comissão Julgadora
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva – IF/USP

Prof. Dr. Abner de Siervo - DFA/IFGW/UNICAMP

Aos meus pais, Zoth e Maria de Fátima

Agradecimentos

Quero agradecer a todos os amigos que estiveram comigo nesses dois anos de Unicamp. Muitos deles gastaram tempo discutindo assuntos que contribuíram para a realização dessa dissertação. Quero agradecer ao professor Dr. Edison Zacarias da Silva e a Edgard Amorim pelas discussões que resultaram em crescimento na minha formação. Quero também agradecer ao Samir, Domingos, Lenilson, Olímpio, Daniel Cesar, Carlos Páez, Renato, e também ao Jadsom que algumas vezes discutiu sobre experimentos que auxiliaram no entendimento dos resultados obtidos. Agradecimentos ao Rickson que me inspirou a buscar cada vez mais a melhoria do meu trabalho, ajudou na produção do texto em latex e corrigiu o texto em inglês do artigo publicado no PRB. Quero agradecer aos amigos da sala 33 do prédio D, Hugo, Diogo e Manuela, que conviveram comigo e certamente me ajudarão muito em muitas dúvidas que surgiram ao longo do tempo.

Quero agradecer aos amigos da UFC (Universidade Federal do Ceará), em especial ao Neylor que tirou muitas dúvidas sobre o sistema operacional Linux e linguagem de programação.

Quero agradecer a toda minha família, em especial minha mãe, que sempre lutou muito por mim e fez, diria até, o impossível para que eu tivesse uma boa formação e conseguisse chegar a universidade e até a Unicamp. Agradeço a Deus, tenho certeza que me ajudou em muitos momentos decisivos.

Resumo

Nós apresentamos nesse trabalho dois assuntos relevantes na atualidade: Crescimento de filmes finos metálicos e nanoindentação. Estudamos esses sistemas utilizando dinâmica molecular com potenciais empíricos. Nós mostramos que é possível modelar o crescimento epitaxial utilizando potenciais adequados e uma específica metodologia de deposição. No crescimento de filmes finos estudamos três sistemas utilizando o potencial EAM: Cu/Ag(001), Cu/Au(001) e Pd/Au(001). Para Cu sobre Au e Cu sobre Ag obtivemos resultados de acordo com experimentos anteriores. Enfatizamos que a temperatura e a espessura do filme depositado estão relacionadas com as estruturas apresentadas durante o crescimento. Mostramos que a princípio o filme cresce sob stress numa fase instável bcc, porém ao atingir uma espessura crítica relaxa numa estrutura bct. Então, após a relaxação o filme apresenta um padrão de deformação (stripes). A Relação entre temperatura espessura e porcentagem de átomos nucleados bcc foi quantificada num gráfico. Para o caso Pd sobre Au mostramos que o crescimento resultou num padrão de deformação após atingir 11 camadas. Analisamos as estruturas e indentificamos defeitos tipo “falhas de empilhamento”. Para a modelagem de sistemas semicondutores nós utilizamos o potencial de Tersoff. Com um indentador esférico de diamante indentamos uma superfície de silício. Um gráfico de deslocamento do indentador em função da pressão é apresentado. Analisamos o número de coordenação dos átomos de silício quando o indentador atingiu certos valores de pressão.

Abstract

In this work we present two important and current subjects: Metallic thin films and nanoindentation. We studied these systems using molecular dynamics with empirical potentials. We showed that it is possible to model the epitaxial growth using a suitable potential and a specific methodology for deposition. Concerning the growth of thin films, we studied three systems using EAM potential: Cu/Ag(001), Cu/Au(001) and Pd/Au(001). For Cu on Au and Cu on Ag, our results are in agreement with previous experiments. We stress that the existence of a bcc and bcc/bct are related to temperature and thickness of the deposited film. We showed that during the deposition of the first few layers, the film grows under stress to form an unstable bcc phase, but after a critical thickness it relaxes in a bct structure. Then, when the film is relaxed it presents a deformation pattern (stripes). The relationships between temperature, thickness and formed structures are presented. For the case of Pd on Au the growth resulted in a deformation pattern after we deposited 11 mono-layers. We analysed the structures and found defect types known as stacking faults. To model semiconductors systems we used the Tersoff potential. We indented a surface of silicon with a spheric indenter of diamond. A graph of dislocation as function of pressure for the indenter is presented. We analysed the coordination number of silicon atoms when the indenter reached specific values of pressure.

Apresentação

No capítulo 1 (Introdução) fizemos um breve histórico desde do primeiro artigo publicado utilizando potenciais empíricos até os dias atuais. Então, apresentamos a idéia básica de dinâmica molecular (DM) e exemplificamos com inúmeros trabalhos em quais situações podemos utiliza-la. No capítulo 2 nós introduzimos conceitos mais formais de dinâmica molecular onde apresentamos a equação de movimento e os potenciais utilizados nesse trabalho. Ainda no capítulo 2 é apresentado o modo de integração da equação de movimento, que é feito através do algoritmo de Verlet. No capítulo 3 nós tratamos basicamente de estatística aplicada a dinâmica molecular, nesse ponto, o foco principal é desenvolver a dinâmica molecular para sistemas com temperatura fixa. Então, apresentamos nossos resultados nos capítulos 4 e 5. No capítulo 4 é descrito os resultados do crescimento heteroepitaxial de Cu/Ag(001), Cu/Au(001) e Pd/Au(001). Os resultados de nanoindentação de diamante (carbono) em silício são apresentados no capítulo 5. Por fim, no capítulo 6 nós sugerimos outros sistemas que também podem ser modelados com DM (Conclusão e Perspectivas Futuras).

Sumário

| | |
|---|----|
| Lista de figuras | 3 |
| Prólogo | 4 |
| 1 Introdução | 6 |
| 2 Conceitos Fundamentais De Dinâmica Molecular | 13 |
| 2.1 O Modo de Integração das Equações de Movimento | 13 |
| 2.2 O Potencial | 14 |
| 2.2.1 Potencial de Lennard-Jones | 15 |
| 2.2.2 Potencial EAM (<i>Embedded Atom Method</i>) | 16 |
| 2.2.3 Potencial de Tersoff | 17 |
| 2.3 Condições de Contorno Periódicas e Congelamento de Átomos na Fronteira | 19 |
| 2.4 O Algoritmo de Verlet | 20 |
| 3 Física Estatística Aplicada a Dinâmica Molecular | 24 |
| 3.1 Equações de Movimento no Ensemble Microcanônico | 24 |
| 3.2 Equações de Movimento no Ensemble Canônico | 25 |
| 3.3 Pós-Processamento | 32 |
| 4 Simulações: Crescimento Heteroepitaxial | 33 |
| 4.1 Filmes Finos: Tipos de Crescimento | 33 |
| 4.2 Crescimento Epitaxial de Átomos de Cu em Substratos de Au(001) e Ag(001) | 34 |
| 4.2.1 Determinação da Estrutura Local: Método de Ackland-Jones | 37 |
| 4.3 Procedimento Computacional para Deposição de Átomos de Cobre em Substratos de Ouro e Prata | 40 |
| 4.4 Resultados e Discussão para Cobre sobre Prata | 42 |
| 4.4.1 Transformação estrutural, distância entre mono-camadas e análise do número de coordenação | 42 |
| 4.4.2 Relação entre temperatura, espessura do filme e estruturas bcc/bct | 44 |
| 4.4.3 <i>Stripes</i> | 45 |
| 4.4.4 Análise da evolução do tensor de tensão para o filme de Cu | 47 |
| 4.5 Resultados e Discussão para Cobre sobre Ouro | 50 |
| 4.5.1 Transformação estrutural, distância entre mono-camadas e análise do número de coordenação | 51 |
| 4.5.2 Relação entre temperatura, espessura do filme e estruturas bcc/bct | 51 |
| 4.5.3 <i>Stripes</i> | 52 |
| 4.5.4 Análise da evolução do tensor de tensão | 53 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.6 | Deposição de Paládio em Substrato de Au (001): Formação de Defeitos | 54 |
| 4.6.1 | <i>Stacking Faults</i> | 55 |
| 4.6.2 | Método Computacional e Parâmetro de Centro-Simetria | 56 |
| 4.6.3 | Resultados e Discussão para Pd/Au(001) | 57 |
| 5 | Nanoindentação | 61 |
| 5.1 | Modelo Teórico Computacional | 61 |
| 5.2 | Resultados e Discussão | 62 |
| 6 | Conclusão e Perspectivas Futuras | 64 |
| 6.1 | Perspectivas Futuras | 64 |
| 6.1.1 | Nanofios Metálicos | 64 |
| 6.1.2 | Crescimento de Filmes Metálicos e Semicondutores | 65 |
| 6.1.3 | Estudo de Transição de Fase em Silício | 65 |
| 6.2 | Conclusão | 65 |
| | Apêndice | 67 |
| | A Equivalência das Equações de Nosé com o Ensemble Canônico | 67 |
| | B Parâmetro de Centro Simetria | 70 |
| | C O Método de Ackland-Jones | 73 |
| | Bibliografia | 75 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Transformação de silício tipo diamante em silício tipo β .Parte I | 9 |
| 1.2 | Transformação de silício tipo diamante em silício tipo β . Parte II | 9 |
| 3.1 | Interpretação do parâmetro Q no modelo de Nosé-hoover | 31 |
| 4.1 | Representação esquemática dos tipos de crescimento | 34 |
| 4.2 | Representação esquemática da transformação martensítica | 35 |
| 4.3 | Função de distribuição angular para redes fcc, bcc e hcp | 38 |
| 4.4 | Análise feita conforme método de Ackland-Jones | 39 |
| 4.5 | Transição de fase em zircônio | 40 |
| 4.6 | Análise da transformação estrutural de Cu sobre Ag utilizando o método de Ackland-Jones | 42 |
| 4.7 | Distribuição do número de coordenação dos átomos de Cu depositados e do substrato de prata | 42 |
| 4.8 | Porcentagem de átomos nucleados bcc como função da temperatura após deposição de 11, 13, 15, 20 ML | 45 |
| 4.9 | Filme de cobre com 11.5 ML em 300 K | 47 |
| 4.10 | Evolução do padrão stripe formado na interface | 47 |
| 4.11 | Representação esquemática do método utilizado para calcular o produto espessura-estresse. | 50 |
| 4.12 | Evolução do tensor de tensão para Cu sobre Ag | 50 |
| 4.13 | Análise pelo método de Ackland-Jones | 51 |
| 4.14 | Histograma do número de coordenação do substrato de Au e do filme de Cu. | 51 |
| 4.15 | Porcentagem de átomos nucleados bcc como função da temperatura após deposição de 11, 13, 15, 18 ML. | 52 |
| 4.16 | Evolução do padrão stripe | 52 |
| 4.17 | Evolução do tensor de tensão para Cu sobre Au | 54 |
| 4.18 | “Empilhando Átomos” | 55 |
| 4.19 | “Empilhando Átomos. Parte II” | 56 |
| 4.20 | Análise do parâmetro de Centro Simetria. Parte I | 58 |
| 4.21 | Análise pelo parâmetro de centro-simetria. Parte II | 59 |
| 4.22 | Análise pelo método de Ackland-Jones, Pd/Au(001) | 60 |
| 5.1 | Curva de pressão por deslocamento para o indentador esférico de diamante. | 63 |
| 5.2 | Análise do número de coordenação em 14 GPa. | 63 |
| 6.1 | Análise pelo parâmetro de centro-simetria. Nanofio | 65 |

Prólogo

É da natureza humana o espírito investigador. Mesmo de modo intuitivo utilizamos o método científico para decidir sobre questões importantes que nos rodeiam todos os dias. Precisamos examinar, repetir, duvidar, tentar comprovar nossas próprias afirmações até chegar em conclusões satisfatórias, e depois disso se ainda tivermos alguma dúvida ou questionamento e buscarmos a resposta é sinal que estamos utilizando o método científico. Na busca por respostas, muitas descobertas tem sido feitas, as vezes soluções inesperadas são encontradas, desse modo muita ciência foi produzida até os dias de hoje.

É bem sabido que o homem sempre teve interesse em desvendar a constituição da matéria. Os gregos já discutiam e teorizavam a existência de um elemento único indivisível que compunha todo o universo. Para explicar as diferentes propriedades das substâncias afirmavam que os átomos possuíam formas geométricas distintas e que as ligações entre os elementos eram determinadas por essa forma geométrica. Muitas hipóteses foram levantadas até chegarmos ao modelo atômico atual da mecânica quântica, passamos por muitas mudanças nos últimos dois séculos, essas mudanças ocorreram de forma explosiva se compararmos com dezenas de séculos anteriores.

Em meados do século XVIII a humanidade já havia acumulado muito conhecimento científico, até que, motivados pelo grande crescimento do comércio explode a chamada revolução industrial. As máquinas, controladas pelos homens, passaram a desempenhar um papel acelerador do crescimento econômico, máquinas auxiliaram a contruir novas máquinas mais eficientes e poderosas, e assim por diante. A segunda guerra mundial motivou a criação do primeiro computador eletromecânico desenvolvido para executar cálculos balísticos, logo os computadores iriam servir a indústria e a ciência.

A ciência, de um modo geral, passou a utilizar o computador como ferramenta indis-

pensável. A Física, uma ciência que utiliza linguagem matemática nas descrições dos fenômenos deparou com várias dificuldades na resolução de problemas, incluindo a solução da equação de Schrodinger, que por sinal, existem poucos exemplos com solução analítica. Para contornar essa dificuldade foi necessário lançar mão de modelos físicos, matemáticos e computacionais, só assim tornou-se possível soluções numéricas plausíveis com a realidade em que vivemos.

Foram desenvolvidos vários modelos físicos com o intuito de explicar o comportamento atômico, dentre eles podemos citar: Expansão da função de onda usando interação de configuração, formulação da teoria do funcional da densidade (DFT) de onde derivam vários métodos *ab initio*, incluindo a formulação de Car e Parrinello. Formulações Tight-Binding mais ou menos precisas e as várias formulações de Dinâmica Molecular Clássica (DM) também foram propostas. Cada teoria tem seu campo de validade e é mais apropriada que outra em determinadas situações. Nosso trabalho foi realizado utilizando DM, justificaremos o uso de DM no decorrer do trabalho.

Capítulo 1

Introdução

No passado, muitas teorias físicas não podiam ser validadas por falta de comprovações generalizadas, somente em alguns casos particulares era possível resolver as equações previstas pelo modelo físico proposto. Sempre existiram limitações de natureza experimental ou computacional seja pelo grande custo financeiro ou por falta de tecnologia disponível. O modelo era então validado somente em alguns casos específicos onde era possível realizar os cálculos e comparar com dados experimentais. Desse modo, muitos problemas de importância considerável não podiam ser testados, por exemplo: Em física do estado sólido, modelos de potenciais interatômicos só podiam ser analisados quantitativamente em moléculas diatômicas ou em cristais perfeitos. Com o advento dos computadores e de técnicas numéricas e computacionais e também com o surgimento de modelos físicos mais avançados é possível tratar muitos problemas que outrora eram tidos como inviáveis.

O primeiro trabalho utilizando dinâmica molecular foi publicado por Alder e Wainwright em 1957 [1]. Utilizaram em algumas simulações um potencial de caroço duro, onde as interações entre as partículas eram feitas através de colisões instantâneas, as partículas viajam sem nenhuma outra interação, até a ocorrência de outra colisão e assim por diante. Eles também construíram simulações com poços de potenciais quadrados. Os sistemas possuíam entre dezenas e centenas de partículas. Este pode ser considerado o primeiro trabalho com uso de potenciais efetivos.

Em 1967 Loup Verlet [2,3] calculou o diagrama de fase do argônio utilizando o potencial de Lennard-Jones. Neste mesmo trabalho foi desenvolvido o então chamado Algoritmo de integração de Verlet, que provavelmente é o algoritmo de integração mais utilizado em dinâmica

molecular e que usaremos em nosso trabalho.

A escolha de dinâmica molecular clássica (DM) para realizar nossos cálculos é devida a qualidade dos resultados que podemos obter caso utilizemos DM dentro de um regime clássico e respeitando as condições de validade do potencial. A maneira de integrar as equações de movimento (modo clássico) dá excelentes resultados em muitos casos (veremos posteriormente em que situações), dispensando um cálculo totalmente quântico. Uma outra grande vantagem em relação a métodos de primeiros princípios é o baixo custo computacional dos potenciais semi-empíricos e a maior facilidade de modelar sistemas atômicos grandes. Nos dias atuais, utilizando dinâmica molecular é possível realizar simulações da ordem de bilhões de átomos [4].

Em teorias *ab-initio*, mesmo utilizando computadores com alto poder de processamento o sistema estudado deve ficar no máximo em centenas de átomos, no entanto, um cálculo realizado numa teoria de primeiros princípios, reflete uma maior precisão (se também utilizado dentro de certos critérios), além de detalhes que a dinâmica molecular não pode revelar. Devemos conhecer o campo de validade do método empregado em nosso trabalho, do erro, do alcance de DM para não cairmos em falsas conclusões. DM é uma teoria largamente empregada em muitos trabalhos e quando utilizada dentro do domínio de validade reflete resultados muito bons e com margem de erro aceitável para qualquer teoria. Basicamente a dinâmica molecular pode descrever a trajetória das partículas estudadas e determinar quantidades físicas através de médias temporais de sistemas preferencialmente grandes (centenas e até milhões de átomos). Entre as grandezas de um certo sistema, podemos determinar com boa precisão usando a teoria clássica e métodos de dinâmica molecular, quantidades como: Energia total do sistema, temperatura de transição de fase, calor específico, forças, tensores de tensão, propriedades elásticas, grandezas de difusibilidade, determinação de estruturas utilizando coordenadas atômicas, distância entre mono-camadas, entre outras medidas que podem ser feitas tomando médias temporais. Nos dias atuais diversos trabalhos com temas importantes foram publicados em revistas conceituadas utilizando DM. Podemos citar alguns temas:

1. Estudo da elasticidade e quebra de nanofios (metálicos ou semicondutores) com mesmo diâmetro e comprimento que são produzidos experimentalmente considerando defeitos encontrados na fabricação [5–9].

2. Estudo do crescimento de filmes finos envolvendo evolução do tensor de stress utilizando diferentes mecanismos de crescimento epitaxial. Estudo das fases cristalinas e deformações que podem ser encontradas durante o crescimento [10–12].
3. Nanoindentação em semicondutores envolvendo cálculos de elasticidade e transição de fase em monocristais de silício causada por tensões de indentação [13–15].
4. Estudo de colisões de nanopartículas de silício em substratos de silício envolvendo transição de fase plástica [16].
5. Estudo de nanocontatos metálicos e litografia [17–20].
6. Estudo de defeitos em cristais de interesse tecnológicos, análise de formação de vacâncias, *stacking faults*, *grain boundaries* (GB) e etc [9, 21, 22].

Para exemplificar a gama de problemas que podemos tratar com dinâmica molecular faremos uma breve apresentação do trabalho realizado por E. D. Kim e S. I. Oh [13]. Eles estudaram transformações de fase em silício sob tensões provocadas por um indentador esférico de diamante. É sabido de experimentos que a resistividade do silício rapidamente decresce sob indentação e que o silício sofre uma transição de fase de primeira ordem passando de uma estrutura tipo diamante para uma estrutura tipo metálica (fase β). Isso ocorre quando a tensão total no indentador é da ordem de 12 a 15 Gpa. Assim, Kim e Oh estudaram o mecanismo de transformação utilizando dinâmica molecular. Eles analisaram as estruturas calculando o número de primeiros vizinhos de cada átomo de silício na região de indentação. Conforme publicado em [13] o silício apresentou a estrutura mostrada nas Figs. 1.1 e 1.2.

Com isso, mostramos a relevância de um estudo feito com dinâmica molecular dando resultados de acordo com experimentos e que clarificam o mecanismo de transformação de fase envolvida na indentação do silício. Por motivos de aplicação tecnológica silício é um dos materiais mais estudados na atualidade. No capítulo 4 serão apresentados resultados que nós obtivemos quando fizemos simulações envolvendo metais (Cu, Au, Ag...) no estudo de filmes finos. Simulações envolvendo semicondutores (C, Si) no estudos de nanoindentação serão apresentadas no capítulo 5, e daremos uma breve introdução no estudo de nanofios metálicos no capítulo 6.

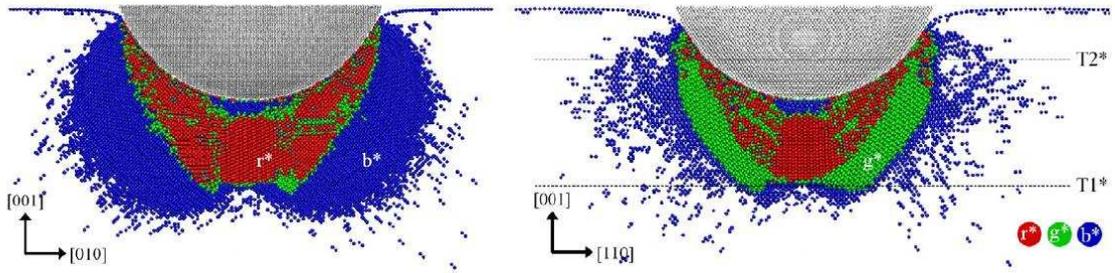


Figura 1.1: D. E. Kim and S. I. Oh, *Nanotechnology*, **17**, 2259 (2006). Transformação de silício tipo diamante em silício tipo β . Átomos coloridos em vermelho indicam a fase metálica do silício (número de coordenação seis), átomos coloridos em verde indicam uma fase bct5-Si (número de coordenação 5), azul são átomos na fase metaestável com número de coordenação quatro

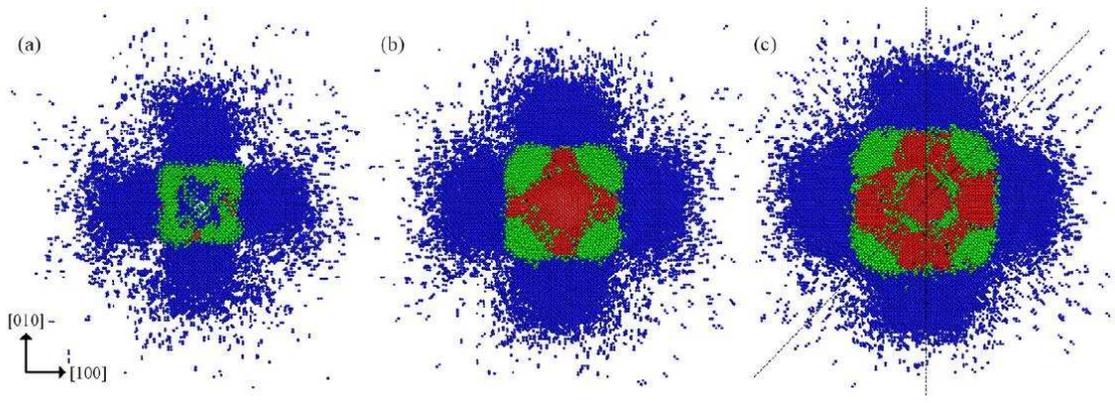


Figura 1.2: D. E. Kim and S. I. Oh, *Nanotechnology*, **17**, 2259 (2006). Transformação vista de diferentes profundidades da superfície Si(001) indicadas por (a), (b) e (c). Vermelho indica número de coordenação seis, verde indica número de coordenação 5), azul são átomos na fase metaestável com número de coordenação quatro.

Para que possamos utilizar DM e realizar nosso estudo ainda precisamos entender melhor algumas considerações que são empregadas. Em todas as simulações descritas acima deve-se admitir algumas aproximações. Por hipótese, em dinâmica molecular consideramos a aproximação de Born-Oppenheimer, isto significa que na escala de tempo em que se passa a dinâmica atômica, a estrutura eletrônica sempre terá tido tempo de relaxar até atingir uma configuração de equilíbrio. Born e Oppenheimer estimaram que os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons e que por isso é possível fazer tal consideração. A aproximação clássica também é justificada no comprimento de onda térmico de Broglie, que é dado por:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}}, \quad (1.1)$$

Onde M é a massa atômica, T a temperatura e k_B a constante de Boltzman. Se $\Lambda \ll a$, onde a é a distância entre os vizinhos atômicos mais próximos, a aproximação clássica é válida. Isso

nos indica que em temperaturas altas (até alguns milhares de graus em temperatura absoluta) a estatística obedecida pelo conjunto de partículas é aproximadamente clássica. Além do comprimento de onda térmico podemos verificar se a densidade de estados vibracionais da rede é bem descrita em função da temperatura [23]. O passo de integração deve ser pequeno o suficiente para que as constantes de movimentos permaneçam invariantes. Em geral, o passo de simulação está relacionado com as frequências características do sistema [24].

A DM é uma formulação onde as equações de movimento clássicas são integradas, falando de modo bastante simplificado o sistema é modelado pela segunda lei de Newton, é por esta razão que o sistema deve se encontrar num regime clássico ou semi-clássico. Caso contrário, outros formalismos devem ser empregados para integrar as equações de movimento, não necessariamente cálculos de primeiros princípios mas isso pode ser feito, por exemplo, utilizando integrais de trajetória.

Quanto a quantidade de átomos da simulação devemos notar que o sistema em estudo deve ser suficientemente grande para termos propriedades de *bulk*, isso porque normalmente o potencial é construído ajustando algumas grandezas físicas macroscópicas bem como propriedades mecânicas do sistema. Então o potencial pode falhar se tentarmos descrever a natureza de um sistema com apenas poucos átomos. Seria difícil modelar um *cluster* com milhares de átomos e uma molécula diatômica do mesmo elemento, ambos com o mesmo potencial.

Desde de que as aproximações descritas acima sejam válidas, o sucesso da teoria MD está no potencial. A simulação é realística tão quanto o potencial pode reproduzir o comportamento do material sob as condições em que a simulação está sendo executada. A interação entre os átomos é construída de modo totalmente empírico, semi-empírico ou a partir de ajustes a resultados quânticos específicos. O potencial deve refletir os efeitos quânticos observados em experimentos e cálculos de primeiros princípios. Em muitas situações é necessário o uso de potenciais que contenham explicitamente termos de muitos corpos, digo, um potencial que leve em conta não somente a interação de par, mas também interações de três corpos como é o caso do Potencial de Tersoff que utilizamos em algumas simulações. O Potencial de Lennard-Jones apesar de não mostrar explicitamente interações de muitos corpos leva em consideração parte de tal efeito embutindo isso apenas num termo de interação de par.

Como estamos falando, nos potenciais reside uma das grandes dificuldades para modelagem de um sistema físico utilizando dinâmica molecular. Um potencial é construído para modelar certos tipos de interações e espécies atômicas, podemos exemplificar isso com o potencial EAM (*Embedded Atom Method*) [25–27] que é útil para descrever interações entre metais. Os parâmetros desse potencial foram ajustados de modo a descrever interações entre alguns metais como por exemplo: cobre e ouro, paládio e ouro, cobre e prata, platina e prata, entre outras misturas metálicas. No entanto não podemos modelar com EAM interações predominantemente covalentes como ocorrem na ligação Carbono-Silício. Para estes sistemas, outros modelos para o potencial de interação podem ser construídos. Entre os potenciais para semicondutores mais comuns podemos citar: Tersoff [28], EDIP (*Environment-Dependent Interatomic Potential*) [29], SW (Stillinger-Weber) [30], que modelam interações entre diferentes espécies atômicas.

Se estamos trabalhando com um sistema da ordem de milhares de átomos, mesmo em dinâmica molecular, teremos um custo computacional muito grande. Muitos cálculos dessa magnitude levam meses para serem feitos, ainda que executados em computadores de alto desempenho. Para cálculos dessa ordem de grandeza começamos a nos deparar com dificuldades de armazenamento e manipulação de dados, não são questões físicas, mas que devem ser levadas em consideração e planejadas antes da execução do trabalho.

Uma outra questão relevante a ser tratada é o tempo de simulação que normalmente fica em torno de picossegundos ou até nanossegundos. Aqui é importante observar que o tempo de simulação será suficiente dependendo do tempo de relaxação da grandeza em interesse, diferentes propriedades possuem diferentes tempos de relaxação. As simulações tratadas nessa dissertação foram feitas em tempos que estiveram de acordo com o encontrado na literatura atual.

A condição de contorno do sistema também deve ser feita de modo a estar de acordo com o estudo em questão, em muitos casos o ideal é ter uma condição de contorno periódica, principalmente em problemas volumétricos, mas isso dependerá do assunto estudado. Em geral para problemas que envolvam estritamente superfícies a modelagem deve ser feita com potenciais criados para tal situação.

Não somente condições sob a fronteira do sistema mas também existem outros tipos de vínculos que podem ser impostos, como por exemplo, aplicar uma velocidade constante a um certo grupo de átomos para colidi-los contra um substrato e estudar temas como elasticidade e tensões de deformação. Ou podemos simular o efeito de uma ponta de diamante movendo-se com velocidade constante (vínculo) “riscando” um substrato de silício, semelhante a experimentos de litografia. Portanto temos uma vasta gama de problemas que podemos tratar à luz da dinâmica molecular.

Neste capítulo demos uma introdução generalizada sobre dinâmica molecular, mostramos inúmeras aplicações da teoria que iremos melhor desenvolver nos capítulos 2 e 3. No capítulo 2 trataremos de alguns conceitos fundamentais sobre dinâmica molecular. Iniciaremos o estudo da integração das equações de movimento, discutiremos o potencial de interação e o algoritmo de Verlet. No capítulo 3 trataremos de estatística, ensemble canônico e pós-processamento. Então, nos capítulos 4 e 5, apresentaremos os resultados obtidos quando aplicamos DM no crescimento de filmes finos metálicos e nanoindentação em semicondutores. Por fim, no capítulo 6 sugerimos alguns outros sistemas que podem ser modelados com DM e conclusões.

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais De Dinâmica Molecular

2.1 O Modo de Integração das Equações de Movimento

A evolução de um sistema atômico em dinâmica molecular é desenvolvida integrando as equações de movimento de maneira clássica. Esse modo de integração tem dado resultados corretos quando comparados com resultados experimentais, citamos no capítulo 1 diversos trabalhos que foram realizados usando modo de integração clássico todos dando resultados condizentes com experimentos. Vimos no capítulo 1 que isso é possível desde de que tenhamos um sistema onde o comprimento de onda térmico é menor que a distância entre os vizinhos mais próximos.

Assim, se tentarmos modelar o ensemble microcanônico, como veremos posteriormente, basicamente a segunda lei de Newton é empregada para evoluir o sistema. Então podemos escrever:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{i \neq j} \vec{f}(r_{ij}) = -\nabla V \quad (2.1)$$

onde m_i é a massa do átomo i , r_{ij} é a distância do átomo i ao átomo j e $\vec{f}(r_{ij})$ é a força causada pelo átomo j no átomo i . O somatório de todas as forças causadas pela interação de todos os átomos, com $j \neq i$, é a força total sentida por uma partícula i . Essa força pode ser calculada analiticamente a partir da derivada do potencial ou utilizando métodos numéricos.

No caso do ensemble canônico veremos que o modo de integração é também baseado na segunda lei de Newton, porém, teremos que utilizar modelos mais sofisticados para mantermos

a temperatura fixa.

É bom ressaltar que em um ou outro formalismo necessitamos conhecer o potencial de interação entre as partículas para conseguirmos calcular as forças e conseqüentemente resolver as equações de movimento para cada átomo. Com base nisso queremos entender melhor a teoria envolvida na construção dos potenciais. O conhecimento do potencial, como dito anteriormente, é fundamental para entendermos que tipo de espécies atômicas poderemos modelar.

2.2 O Potencial

Para modelar a interações entre N átomos usamos o conceito físico de energia potencial. Na maioria dos casos a idéia é dividir a energia potencial em termos que dependam das coordenadas dos átomos individuais, termos de pares, triplas e assim por diante. A partir da energia potencial podemos obter as equações de movimento como iremos mostrar no decorrer do texto. O potencial pode ser expresso como segue [31]:

$$V = \sum_i V^{(1)}(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} V^{(2)}(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V^{(3)}(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (2.2)$$

onde $\sum V^{(1)}(r_i)$ é o termo que representa a energia de interação com um possível campo externo, $\sum \sum V^{(2)}(r_i, r_j)$ é a interação entre o pares de átomos, o terceiro termo da equação 2.2 é a contribuição de três corpos. Exemplos de potenciais que explicitamente possuem a forma 2.2 é o potencial de Lenard-Jones e o potencial de Axilrod-Teller, como veremos em seguida, são potenciais de dois e três corpos, respectivamente. Porém nem todos os potenciais empíricos possuem exatamente a forma 2.2, um exemplo disso é o potencial de Tersoff que inclui o termo de três corpos como um fator multiplicativo da interação atrativa, veremos isso em maiores detalhes na seção 2.2.2.

No início da dinâmica molecular a grande maioria dos potenciais modelavam apenas interações de dois corpos, raramente era incluído explicitamente o termo de três corpos. Incluir interações com mais de dois corpos significa um custo computacional maior.

Daremos uma breve descrição de alguns potenciais largamente utilizados em estudos de dinâmica molecular.

2.2.1 Potencial de Lennard-Jones

Um dos potenciais mais simples usados em DM é o potencial de Lennard-Jones [32]. Apesar de computacionalmente simples e de nem sempre descrever quantitativamente sistemas reais, ele é muito usado ainda hoje para tratar problemas interessantes, as vezes evidenciando tendências novas de comportamento atômico de um determinado sistema. A expressão do potencial de Lennard-Jones é dada por:

$$E = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.3)$$

A energia potencial total de N átomos é dada por E . σ e ϵ denotam os parâmetros de equilíbrio e a energia de ligação para uma molécula. Esses parâmetros são ajustados a partir de dados experimentais, r_{ij} é a distância entre as partículas.

O potencial de Lennard-Jones possui um termo atrativo do tipo $-(1/r)^6$ e um termo repulsivo do tipo $(1/r)^{12}$, note que para valores de r aproximadamente iguais a σ , porém com $r < \sigma$, o termo repulsivo domina e a expressão comporta-se semelhante a um potencial de parede, mas para valores r aproximadamente iguais a σ , porém maiores, o termo atrativo passa a predominar na expressão, esse termo expressa a natureza coesiva do sistema. Por modelar bem as interações de Van der Waals esse potencial é utilizado principalmente nas simulações de gases nobres como por exemplo na simulação de argônio. Os parâmetros $\epsilon/k_B = 120 \text{ K}$ e $\sigma = 0.34 \text{ nm}$ fornecem um bom acordo com propriedades experimentais medidas para argônio líquido. Sua natureza predominantemente de par não permite a modelagem de sistemas covalentes. Com algumas alterações, digo melhor, incluindo um termo aditivo ao potencial podemos modelar com mais precisão as interações entre gases nobres. Isso pode ser exemplificado pelo potencial de Axilrod-Teller [33], onde a expressão é dada por:

$$E = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N Z \left[\frac{1 + 3\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3} \right] \quad (2.4)$$

O primeiro termo é o potencial de Lennard-Jones e o segundo é um termo de três corpos que aumenta a precisão da simulação, porém em alguns casos isso pode ser custoso computacionalmente tornando inviável a execução do cálculo.

2.2.2 Potencial EAM (*Embedded Atom Method*)

Para interações entre misturas metálicas usamos o potencial EAM (*embedded-atom method*). Essa modelagem interatômica foi proposta inicialmente por Daw and Baskes [25, 26], e posteriormente Foiles, Baskes e Daw [27] mostraram com maiores detalhes como o método pode ser utilizado para modelar misturas entre metais. Este potencial está fundamentado na ideia que a densidade eletrônica total em um metal pode ser aproximada pela superposição linear contribuída por cada átomo individualmente. EAM está baseado matematicamente em um corolário proposto por Stott e Zaremba [34] onde é afirmado que a energia de uma impureza no sistema hospedeiro (matriz) é um funcional da densidade eletrônica do sistema sem impureza, ou ainda, que a energia embebida de uma impureza é obtida da densidade eletrônica da matriz antes da impureza ser adicionada. Neste enfoque cada átomo é tratado como uma impureza embebida no *host* composto por todos os outros átomos. O potencial é construído de modo semi-empírico para metais e misturas metálicas como Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Ni. Podemos também citar misturas de AlCu [35] ou CoAl [36].

A energia total é aproximada pela soma do funcional da densidade para um sítio, sem considerar a impureza, mais uma interação eletrostática de par da impureza com os átomos do ambiente local: A equação para a energia potencial é dada por:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_{h,i}), \quad (2.5)$$

O primeiro termo (ϕ) é um potencial de interação de par dado pela soma das interações de todos os átomos. O segundo termo resulta na natureza de muitos corpos do potencial EAM. F é a energia embebida (*embedding*) que é uma função da densidade eletrônica ρ onde resulta a natureza de muitos corpos do potencial EAM. Note que o segundo termo não leva em consideração a impureza. Sendo assim, a mesma função F pode ser utilizada para calcular a energia de um átomo em um metal puro ou em uma mistura.

As funções F e ϕ são ajustadas de modo a reproduzirem exatamente a constante de rede no equilíbrio, energia de sublimação, constantes elásticas e energia de formação de vacância para sistemas puros. Para misturas é também ajustado por resultados experimentais do calor de solução.

É importante observar que o ajuste nas funções F e ϕ para a energia de sublimação utilizado no EAM são ajustados por uma expressão mostrada por Rose [37].

$$E(a) = -E_{sub}(1 + a^*)e^{-a^*}. \quad (2.6)$$

onde E_{sub} é a energia de sublimação em pressão e temperatura zero, a^* mede o quanto a constante de rede se desvia da constante de rede no equilíbrio, e é dada por:

$$a^* = (a/a_0 - 1)/(E_{sub}/9B\Omega)^{1/2} \quad (2.7)$$

B é o módulo volumétrico (*bulk modulus*) do material, a é o comprimento característico da fase condensada, a_0 a constante de rede no equilíbrio e Ω é o volume de equilíbrio por átomo. Este método para ajustar F e ϕ dando a energia de sublimação e as constantes elásticas, torna o potencial EAM uma boa teoria para problemas de expansão e compressão de metais volumétricos, pois estas expressões dão um bom ajuste para a equação de estado reproduzindo de forma correta as propriedades mecânicas de muitos metais, justificando o uso de EAM nos cálculos que apresentaremos.

O funcional da densidade F é ajustado por meio de cálculos de primeiros princípios onde é possível obter a densidade eletrônica do sistema. Então, o que normalmente é feito é tabular a função F de modo que não seja mais preciso recalcular a densidade a cada passo de simulação como na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [38]. Isso faz o potencial EAM computacionalmente barato, tornando possível a modelagem de sistemas que são impraticáveis com teorias de primeiros princípios.

2.2.3 Potencial de Tersoff

Em sistemas covalentes a interação entre dois átomos depende de forma significativa do ambiente local. Esse é o motivo pelo qual um potencial extritamente de dois corpos é impreciso para modelar sistemas semicondutores. Quando usamos potenciais de par a energia de uma ligação individual independe do número de coordenação, fato irreal e inaceitável para sistemas covalentes. Em outras palavras, podemos também dizer que num potencial de par a energia coesiva total é crescente com o número de coordenação, e como não existe nenhum termo que

compense esse comportamento, potenciais de par levam necessariamente a estruturas cristalinas *closed packed* [39]. Para termos uma boa descrição de sistemas semicondutores devemos levar em conta interações de ambiente local. Na maioria dos potenciais para sistemas covalentes um termo de três corpos é adicionado, de modo a levar em consideração a configuração dos átomos na vizinhança de uma ligação.

Um exemplo de potencial largamente utilizado para modelagem de semicondutores é o potencial de Tersoff [28, 40–42]. A forma do potencial é dada por:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_C(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]. \quad (2.8)$$

Como veremos em seguida f_R e f_A são termos repulsivos e atrativos, respectivamente. b_{ij} é um termo que controla a energia de coesão entre dois átomos, isso é feito de modo a levar em consideração o ambiente local. Na expressão 2.5 f_C é uma função de corte que assume valor 1 para regiões de interesse ($r < R - D$) e zera de modo suave quando o comprimento da ligação está entre um certo ($R - D$) e ($R + D$). As equações para f_R , f_A , f_C e b_{ij} são colocadas em seguida:

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad (2.9)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r), \quad (2.10)$$

$$f_C = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \text{sen} \left[\frac{\pi}{2} (r - R) / D \right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (2.11)$$

f_C toma valores contínuos para todos os valores de r . R e D são parâmetros escolhidos para incluir somente os primeiros vizinhos da maioria das estruturas de interesse. Os termos restantes necessários a compreensão das equações anteriores são:

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2.12)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (2.13)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta_{ijk})^2], \quad (2.14)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{1/2n}, \quad (2.15)$$

$$\eta = \sum_{k \neq (i,j)} f_C(r_{ik}) [\lambda^3 (r_{ij} - r_{ik})^3]. \quad (2.16)$$

Nas expressões acima, i , j e k são índices que designam os átomos do sistema, r_{ij} é o comprimento da ligação entre os átomos i e j , θ_{ijk} é o ângulo entre as ligações dos átomos ij e ik . Como falamos anteriormente f_R representa o potencial de par atrativo. Observe que o termo multiplicativo b_{ij} tem uma dependência angular para os átomos numa vizinhança da ligação, e é aqui então que está claro a natureza de três corpos do potencial de Tersoff. Essa mesma dependência angular não é mais necessária no termo atrativo f_A dominado por a_{ij} .

A parametrização do potencial é feita de modo a reproduzir com precisão as propriedades elásticas do silício mas a energia de superfície não é bem descrita, não reproduzindo bem fenômenos de reconstrução da superfície do silício. Encontramos na literatura parametrizações para Si-Si, Si-C, C-C, Si-Ge [42].

2.3 Condições de Contorno Periódicas e Congelamento de Átomos na Fronteira

Uma condição de contorno periódica pode tornar mais realística a simulação. Numa situação real a quantidade de átomos numa pequena parte de um material é da ordem de 10^{23} . Em muitos casos o ajuste dado ao potencial está de acordo com experimentos realizados em *bulk*, desse modo o potencial pode não representar com precisão uma superfície. Pode ocorrer em uma simulação que a taxa entre o número de átomos na superfície e o número total de átomos seja bem maior que numa condição real, aumentando indesejadamente sem previsão os efeitos de superfície. A menos que queiramos simular um único *cluster* de átomos ou modelar uma superfície é recomendado em muitos casos utilizar uma condição de contorno periódica.

Esse tipo de condição imposta ao contorno é feita com a replicação da caixa de simulação em uma dada direção para formar uma rede infinita. No decorrer da simulação os átomos se movem na caixa de simulação original, nas caixas vizinhas, as “imagens” do átomos se movem da mesma forma que na caixa original, esses átomos “virtuais” possuem dinâmica idêntica aos átomos da caixa real, com esse tipo de condição de contorno cada átomo que “sai” de um lado da caixa “aparece” no lado oposto. Assim, se um átomo se move saindo da esquerda para direita da caixa de simulação, um outro átomo na caixa imagem vizinha se move também

da esquerda para direita mas agora entrando na caixa original pela face oposta. Em outras palavras se uma partícula se encontra na posição r da caixa, nós consideramos que a partícula representa um conjunto infinito de partículas localizadas em:

$$\vec{r} + l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c}, (l, m, n = -\infty, +\infty). \quad (2.17)$$

onde l, m, n são números inteiros e $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ são vetores que correspondem as arestas da caixa.

Uma outra condição de contorno bastante encontrada na literatura é o congelamento dos átomos na fronteira, na maioria das vezes é usado para modelar um efeito volumétrico, simulando a existência de infinitas camadas a partir da camada presa, nesse tipo de situação as equações de movimento para esses átomos não são integradas, assim, os átomos ficam congelados na fronteira. Devemos lembrar que o comportamento de uma camada fixa é semelhante a uma barreira de potencial infinita, qualquer átomo que se aproxima dos átomos que estão fixos sentem o potencial de interação, se a aproximação é muito grande a força de repulsão também será muito forte. Um exemplo desse tipo de condição de contorno foi utilizada em simulações de deposição de metal sobre substratos metálicos e em simulações de indentação, iremos apresentar os resultados no capítulo 4. As últimas 3 camadas do substrato foram mantidas fixas para simular um efeito de *bulk*, a espessura do substrato foi tomada suficientemente grande para que não ocorresse alterações no crescimento do filme fino depositado sobre o metal, análogo também para o caso de indentação.

2.4 O Algoritmo de Verlet

É comum em dinâmica molecular termos necessidade de resolver equações diferenciais de movimento do tipo:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{i \neq j} \vec{f}(r_{ij}), \quad (2.18)$$

como descrito na equação 2.1, m_i é a massa do átomo i , r_{ij} é a distância do átomo i ao átomo j e $\vec{f}(r_{ij})$ é a força causada pelo átomo j no átomo i , o somatório de todas as forças causadas

pela interação de todos os átomos, com $j \neq i$, é a força total sentida por uma partícula i .

A integração da equação 2.18 é feita na maioria dos casos utilizando o algoritmo de Verlet [3]. O algoritmo de Verlet é deduzido a partir da expansão em série de Taylor da função posição $\vec{r}(t+h)$ da seguinte forma:

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)h + \frac{1}{2}\vec{a}(t)h^2 + \frac{1}{6}\dot{\vec{a}}(t)h^3 + O(h^4), \quad (2.19)$$

$$\vec{r}(t-h) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)h + \frac{1}{2}\vec{a}(t)h^2 - \frac{1}{6}\dot{\vec{a}}(t)h^3 + O(h^4). \quad (2.20)$$

Adicionando as expressões 2.19 e 2.20 e isolando $\vec{r}(t+h)$ temos:

$$\vec{r}(t+h) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t-h) + \vec{a}(t)(h)^2 + O(h^4), \quad (2.21)$$

onde h representa o incremento de tempo. Os termo de terceira ordem foram cancelados e os termo de quarta ordem contribuem de maneira desprezível para a dinâmica, isso porque normalmente o tamanho do passo de simulação (h) é da ordem de 10^{-15} , então, h^4 é da ordem de 10^{-60} . Esse algoritmo é simples de ser implementado, preciso e estável, isso explica sua grande popularidade em dinâmica molecular.

Note no algoritmo acima que é possível termos a evolução espacial do sistema mas não podemos gerar diretamente as velocidades que em muitos casos são de grande interesse. A velocidade é necessária se quisermos saber a energia cinética do sistema ou se quisermos testar a conservação da energia total no ensemble microcanônico ou no cálculo de grandezas tais como temperatura e pressão, ambos possuindo termos dependentes da velocidade. O cálculo da velocidade poderia ser feito da seguinte forma:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t-h)}{2h}. \quad (2.22)$$

Porém, o erro associado a essa expressão é da ordem de h^2 , bem diferente de h^4 , termo associado ao algoritmo da posição como vimos anteriormente. Para contornar esse problema é utilizado o algoritmo de Verlet para velocidades. Esse algoritmo toma a forma apresentada logo abaixo e foi o que utilizamos nas simulações que iremos apresentar nos capítulos 4 e 5.

$$\vec{v}(t+h) = \vec{v}(t) + \frac{h}{2} [\vec{a}(t) + \vec{a}(t+h)]. \quad (2.23)$$

Um modo de chegarmos a expressão 2.23 é dado em seguida. Expandindo a posição em série de Taylor temos:

$$\dot{\vec{r}}(t+h) = \dot{\vec{r}}(t) + h\ddot{\vec{r}}(t) + \frac{h^2}{2}\dddot{\vec{r}}(t) + \dots, \quad (2.24)$$

ou ainda, podemos escrever:

$$\vec{v}(t+h) = \vec{v}(t) + h\ddot{\vec{r}}(t) + \frac{h^2}{2}\dddot{\vec{r}}(t) + \dots \quad (2.25)$$

Agora, se expandirmos $\vec{v}(t+h)$ de modo reverso, $\vec{v}(t+h-h)$, teremos:

$$\vec{v}(t+h-h) = \vec{v}(t+h) - h\ddot{\vec{r}}(t+h) + \frac{(-h)^2}{2}\dddot{\vec{r}}(t+h) + \dots \quad (2.26)$$

Assim podemos isolar uma outra expressão para $\vec{v}(t+h)$:

$$\vec{v}(t+h) = \vec{v}(t) + h\ddot{\vec{r}}(t+h) - \frac{(-h)^2}{2}\dddot{\vec{r}}(t+h) + \dots \quad (2.27)$$

Então vamos tomar uma média das expressões 2.25 e 2.27 obtendo assim uma expressão para $\vec{v}(t+h)$:

$$\vec{v}(t+h) = \vec{v}(t) + \frac{h}{2} \left[\ddot{\vec{r}}(t) + \ddot{\vec{r}}(t+h) \right] + \frac{h^2}{4} \left[\dddot{\vec{r}}(t) - \dddot{\vec{r}}(t+h) \right] + \dots \quad (2.28)$$

A expressão 2.28 já é o algoritmo de Verlet para a velocidade, sendo que o último termo será desprezado por ser de terceira ordem. Para mostrar isso, inicialmente veremos que o termo $\left[\ddot{\vec{v}}(t) - \ddot{\vec{v}}(t+h) \right]$ é de ordem 1, portanto, quando multiplicado por $\frac{h^2}{4}$ dá um termo de ordem 3, que melhora significativamente a precisão do algoritmo de velocidade. Para que fique mais claro vamos fazer:

$$\ddot{\vec{v}}(t) - \ddot{\vec{v}}(t+h) = \dot{\vec{a}}(t) - \dot{\vec{a}}(t+h), \quad (2.29)$$

onde \vec{a} representa a aceleração da partícula. Do teorema do valor médio [43], existe $c \in [t, t+h]$ tal que:

$$\dot{\vec{a}}(t) - \dot{\vec{a}}(t+h) = h\ddot{\vec{a}}(c), \quad (2.30)$$

e como $\ddot{\vec{a}}(c)$ é um valor constante para um dado c , então:

$$\dot{\vec{a}}(t) - \dot{\vec{a}}(t+h) = \text{termos de primeira ordem em } h. \quad (2.31)$$

Portanto o termo $\frac{h^2}{4} [\dot{\vec{a}}(t) - \dot{\vec{a}}(t+h)]$ é de terceira ordem em h . A expressão para a velocidade fica apenas:

$$\vec{v}(t+h) = \vec{v}(t) + \frac{h}{2} [\vec{a}(t) + \vec{a}(t+h)]. \quad (2.32)$$

Nesse capítulo tratamos de conceitos extremamente importantes e básicos para a compreensão da dinâmica molecular, discutimos o modo de integração e o potencial de interação. No próximo capítulo discutiremos estatística no ensemble microcanônico e canônico e análise de dados após uma simulação (pós-processamento).

Capítulo 3

Física Estatística Aplicada a Dinâmica Molecular

A mecânica estatística é um modelo físico-matemático que tem por objetivo fazer a ligação entre a dinâmica microscópica das partículas e as propriedades físicas macroscópicas da matéria. Apresentaremos um breve texto mostrando a utilidade da mecânica estatística que tem sido aplicada com grande sucesso em estudos de física do estado sólido. Começaremos pelo ensemble microcanônico, onde a energia total do sistema é conservada, e depois apresentaremos um modelo mais sofisticado para modelagem com temperatura fixa.

3.1 Equações de Movimento no Ensemble Microcanônico

Considerando um dado sistema, o ensemble é dito microcanônico quando: A energia total (E), o número de partículas (N) e volume do sistema é conservado. Tal sistema também é conhecido como (N, V, E). A energia total desse sistema pode ser descrita pelo hamiltoniano, que neste caso é dado pela soma da energia cinética e potencial de todas as partículas que integram o sistema estudado. Então podemos escrever:

$$H = \sum_i^N \sum_\alpha \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + V, \quad (3.1)$$

m_i é a massa de cada átomo e p_i é o momento linear de cada partícula, o índice α percorre as direções x, y, z . A energia total do sistema é dada pela soma da energia cinética mais o potencial empírico, primeiro e segundo termos da equação 3.1, respectivamente. Na secção 2.2 discutimos alguns potenciais que modelam interações entre partículas, então podemos começar

a entender melhor porque o potencial de interação é tão importante, ele entra diretamente no cálculo da energia total, conseqüentemente o potencial reproduz as forças de interação e junto com o modo de integração reproduzem a dinâmica. De modo simplificado, Potencial + Modo de Integração = Dinâmica Molecular. Começaremos a tratar o modo com que as equações são integradas.

Uma maneira de escrever as equações de movimento para o ensemble microcanônico é partindo da lagrangeana. Por definição a lagrangeana é dada por:

$$L = \sum_i^N \sum_\alpha \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} - V, \quad (3.2)$$

e a equação diferencial de movimento de lagrange é escrita da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0 \quad (3.3)$$

onde q_k são coordenadas generalizadas. Se nós considerarmos um sistema atômico em coordenadas cartesianas r_i e a definição usual de L e V , a equação 2.3 se tornará:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i, \quad (3.4)$$

que é semelhante a equação apresentada em 2.1, onde mostramos uma solução conforme o algoritmo de Verlet. A força pode ser escrita como:

$$\vec{f}_i = \nabla_{r_i} L = -\nabla_{r_i} V \quad (3.5)$$

Dessa forma se conhecermos a função potencial podemos integrar as equações de movimento no ensemble microcanônico usando o algoritmo de Verlet como já descrito. No ensemble canônico, onde são conservados temperatura, número de partículas e volume, utilizaremos a abordagem de Nosé-Hoover [44–46] para integrarmos as equações de movimento.

3.2 Equações de Movimento no Ensemble Canônico

No ensemble canônico, as grandezas físicas conservadas são: Temperatura (T), número de partículas (N), e volume (V), abreviamos por sistema (N, V, T). Para formular uma teoria em que a temperatura do sistema permaneça constante sem que haja alteração das médias

estatísticas foram construídos alguns modelos físico-matemáticos anteriores ao que utilizaremos nesse trabalho. No início do desenvolvimento das teorias que tratavam o caso (N, V, T) a temperatura do sistema era ajustada por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, esse ajuste era feito nas velocidades dos átomos em intervalos de tempos escolhidos conforme uma distribuição de Poisson, isso correspondia a cada átomo colidir com uma imaginária “partícula de calor” e assim a temperatura do sistema era mantida fixa. Com esse modelo as médias estatísticas do sistema eram obtidas em bom acordo com resultados experimentais, a energia podia ser obtida pelo teorema da equipartição [47]. Embora reproduzisse médias estatísticas de forma correta, impor uma distribuição de Maxwell-Boltzmann as velocidades dos átomos destruía a dinâmica molecular com respeito as flutuações em torno das médias, melhor dizendo, nesse esquema era difícil termos com precisão a evolução dinâmica do sistema mesmo produzindo resultados adequados no que diz respeito a médias estatísticas.

Em 1984 houve um destaque para a proposta de Nosé [44, 45] que sugeriu um método correto do ponto de vista dinâmico, esse método posteriormente foi modificado por Hoover em 1985 [46]. O então conhecido método de Nosé-Hoover consiste basicamente em acoplar à Hamiltoniana do sistema, termos que correspondem a termostatos virtuais. Esses termostatos virtuais trocam calor com o sistema mantendo a temperatura fixa. Desse modo é adicionado ao sistema um grau de liberdade extra que representa o reservatório térmico. Infelizmente o método de Nosé-Hoover não é adequado para sistemas muito pequenos como aglomerados atômicos com apenas alguns átomos, nesse caso a dinâmica não é ergódica, digo, as médias no tempo não são equivalentes as médias no ensemble, assim, para solucionar esse tipo de problema outras formulações foram desenvolvidas após a proposta de Nosé. Podemos citar o método proposto por Martyna [48] onde são acoplados ao sistema cadeias de termostatos, um só termostato é acoplado ao sistema e os demais são acoplados entre si. Mesmo nesse método a idéia geral é realizar a simulação de um sistema estendido, ou seja, o sistema físico mais o reservatório térmico. Nesse trabalho usamos o método de Nosé-Hoover porque os sistemas aqui estudados estão totalmente dentro da formulação proposta por Nosé.

Agora vamos mostrar como desenvolver a dinâmica molecular no ensemble canônico na abordagem de Nosé. O grau de liberdade extra dado ao sistema é denotado por s , seu momento

conjugado é p_s . A velocidade é posta do seguinte modo:

$$\vec{v} = s \dot{\vec{r}}. \quad (3.6)$$

A energia potencial associada ao reservatório é dada por:

$$V_s = (f + 1)k_B T \ln s, \quad (3.7)$$

onde f é o número de graus de liberdade e T a temperatura especificada (temperatura alvo). Também teremos um termo de energia cinética associada ao termo de energia potencial:

$$K_s = \frac{1}{2}Q\dot{s}^2. \quad (3.8)$$

Nessa formulação Q é um parâmetro de inércia ou massa efetiva associada a s com dimensões de energia por quadrado de tempo, de modo sucinto a variável Q determina quão rapidamente o reservatório troca calor com o sistema. Daremos mais detalhes sobre a interpretação da variável Q posteriormente. Prosseguindo com a formulação de Nosé-Hoover temos que o Hamiltoniano e a Lagrangeana do sistema ficam, respectivamente:

$$H_{Nosé} = \sum_i^N \sum_\alpha \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + V + (f + 1)k_B T \ln s + \frac{1}{2}Q\dot{s}^2, \quad (3.9)$$

$$L_{Nosé} = \sum_i^N \sum_\alpha \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \frac{1}{2}Q\dot{s}^2 - V - (f + 1)k_B T \ln s \quad (3.10)$$

$$= \sum_i^N \sum_\alpha \frac{m_i}{2} s^2 \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2}Q\dot{s}^2 - V - (f + 1)k_B T \ln s. \quad (3.11)$$

Desse modo Nosé interpretou esse esquema como uma troca de calor entre o sistema físico e o sistema externo (reservatório de calor). Veremos que a escolha dessa energia potencial associada ao reservatório assegura que teremos médias no ensemble canônico. Aplicando as equações de Lagrange [49] em 3.11 teremos que o momento conjugado a r_i e s é dado, respectivamente, por:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i} = \frac{\partial}{\partial \dot{r}_i} \left[\sum_{i'}^N \sum_\alpha \frac{p_{i'\alpha}^2}{2m_{i'}} \right], \quad (3.12)$$

onde $p_{i'\alpha} = m_{i'} s r_{i'}^{\dot{\alpha}}$, e quando aplicamos a derivada o único termo que não se anula é o que possui $i' = i$. Portanto:

$$p_i = \frac{\partial}{\partial \dot{r}_i} \left[\sum_{i'}^N \sum_{\alpha} \frac{m_{i'}^2 s^2 r_{i'}^{\dot{\alpha}2}}{2m_{i'}} \right] = m_i s^2 \dot{r}_i, \quad (3.13)$$

e p_s fica:

$$p_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}. \quad (3.14)$$

Ainda utilizando a equação de Lagrange podemos escrever uma equação dinâmica para cada partícula:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial r_i} = 0, \quad (3.15)$$

e substituindo a lagrangeana na equação 3.15 teremos:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial}{\partial \dot{r}_i} \left(\sum_i \frac{m_i}{2} s^2 \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - V - V_s \right) \right] = \frac{\partial}{\partial r_i} \left(\sum_i \frac{m_i}{2} s^2 \dot{r}_i^2 + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - V - V_s \right), \quad (3.16)$$

$$\frac{d}{dt} (m_i s^2 \dot{r}_i) = - \frac{\partial V}{\partial r_i}, \quad (3.17)$$

$$m_i \dot{r}_i 2s \dot{s} + m_i s^2 \ddot{r}_i = - \frac{\partial V}{\partial r_i}. \quad (3.18)$$

Dividindo a equação 3.18 por $m_i s^2$ temos:

$$\frac{2\dot{r}_i^2 \dot{s}}{s} + \ddot{r}_i = - \frac{1}{m_i s^2} \frac{\partial V}{\partial r_i}, \quad (3.19)$$

e então teremos uma equação dinâmica dependente de s para cada partícula:

$$\ddot{r}_i = - \frac{1}{m_i s^2} \frac{\partial V}{\partial r_i} - \frac{2\dot{r}_i^2 \dot{s}}{s}. \quad (3.20)$$

O termo $\frac{1}{2} Q \dot{s}^2$ permitirá construirmos uma equação dinâmica também para s . Da equação de Lagrange temos:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{s}} \right) - \frac{\partial L}{\partial s} = 0 \quad (3.21)$$

substituindo a lagrangeana em 3.21 teremos:

$$Q \ddot{s} = \sum_i m_i s \dot{r}_i^2 - \frac{(f+1)k_B T}{s}. \quad (3.22)$$

Lembrando que $p^2 = m^2 s^4 \dot{r}^2$ podemos escrever 3.22 como:

$$Q \ddot{s} = \sum p^2 / m s^3 - (f+1)k_B T / s \quad (3.23)$$

Um resumo das equações de Nosé seria:

$$\dot{r} = p/ms^2, \quad (3.24)$$

$$\dot{p} = F(r), \quad (3.25)$$

$$\dot{s} = p_s/Q, \quad (3.26)$$

$$\dot{p}_s = \sum p^2/ms^3 - (f+1)k_B T/s. \quad (3.27)$$

As equações 3.24 e 3.26 foram deduzidas diretamente das equações 3.13 e 3.14, apenas isolamos o valor de \dot{r} e \dot{s} , respectivamente. A equação 3.25 é uma associação direta com a segunda lei de Newton e foi deduzida diretamente de 3.17. E a equação 3.27 é a derivada da equação 3.14 substituindo o valor de \ddot{s} encontrado em 3.23.

Agora vamos introduzir as mudanças feitas por Hoover nas equações de movimento de Nosé. Se fizermos $dt = sdt'$, assim, reduzindo a escala de tempo por s , podemos reescrever as equações de Nose da seguinte forma:

$$\dot{r} = p/ms, \quad (3.28)$$

$$\dot{p} = sF(r), \quad (3.29)$$

$$\dot{s} = sp_s/Q, \quad (3.30)$$

$$\dot{p}_s = \sum p^2/ms^2 - (f+1)k_B T. \quad (3.31)$$

Vamos então definir uma variável $\zeta = p_s/Q$ chamada coeficiente de fricção termodinâmica. Assim, derivando a equação 3.28 teremos:

$$\ddot{r} = \dot{p}/ms - (p/ms)\dot{s}/s = F/m - \dot{r}p_s/Q = F(r)/m - \zeta\dot{r}. \quad (3.32)$$

$\dot{\zeta}$ será dado por:

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[\sum m\dot{r}^2 - (f+1)k_B T \right]. \quad (3.33)$$

Agora vamos redefinir: $p = m\dot{r}$ e trocando $(f+1)$ por f obtemos:

$$\dot{r} = p/m, \quad (3.34)$$

$$\dot{p} = F(r) - \zeta p, \quad (3.35)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[\sum p^2/m - fk_B T \right]. \quad (3.36)$$

Se quisermos a dinâmica do sistema basicamente precisamos resolver as equações 3.34, 3.35, 3.36. Observe que a equação 3.35 é a segunda lei de Newton com o termo adicional $\dot{\zeta}p$. Por outro lado a derivada de ζ é dada na expressão 3.36, a expressão para $\dot{\zeta}$ possui dois termos: O primeiro termo, $\sum p^2/m$, está associado diretamente a energia cinética do sistema num determinado instante e conseqüentemente a temperatura do sistema, essa temperatura é diretamente calculada pelo teorema da equipartição medindo a energia cinética de cada átomo. O segundo termo, $fk_B T$, indica a temperatura que gostaríamos de impor ao sistema, em outras palavras, T no segundo termo de 3.36 é a temperatura alvo. Note que a diferença entre as energias associadas a temperatura em que o sistema se encontra e a temperatura alvo dividida pela variável Q é igual a derivada de ζ . Assim, se a temperatura do sistema é menor que a temperatura alvo, $\dot{\zeta} < 0$, na equação 3.35 é adicionado um termo a $F(r)$ aumentando a temperatura do sistema, um raciocínio análogo é empregado no caso em que a temperatura do sistema é maior que a temperatura alvo mas dessa vez $\dot{\zeta} > 0$ diminuindo a temperatura do sistema.

Uma outra questão importante a ser analisada é o papel da variável Q . A variável Q funciona como um parâmetro de inércia para as trocas de calor entre o reservatório e o sistema, de modo resumido ela diz quão rapidamente o reservatório e o sistema irão trocar calor, assim, se Q tomar um valor muito pequeno, rapidamente as trocas de calor são realizadas, o inverso também é verdadeiro. Para cada sistema existe um valor ideal de Q onde o sistema converge para a temperatura alvo num tempo de simulação realizável. Para valores muito pequenos ou muito maiores que o valor ideal de Q o sistema tem grandes oscilações de temperatura não atingindo a temperatura alvo, ou pode demorar um tempo inviável de simulação até atingir a temperatura desejada.

A figura 3.1 mostra o discutido acima. Simulamos um cluster de prata com aproximadamente 20 mil átomos sob condições de contorno periódicas, a interação entre as partículas foi modelada com o potencial EAM, apresentado na seção 2.2.2. Definimos 300 K como temperatura alvo e empregamos dois valores de Q . Quando $Q = 0.01$ a temperatura rapidamente convergiu para o valor esperado, porém, quando tomamos um valor de Q dez vezes

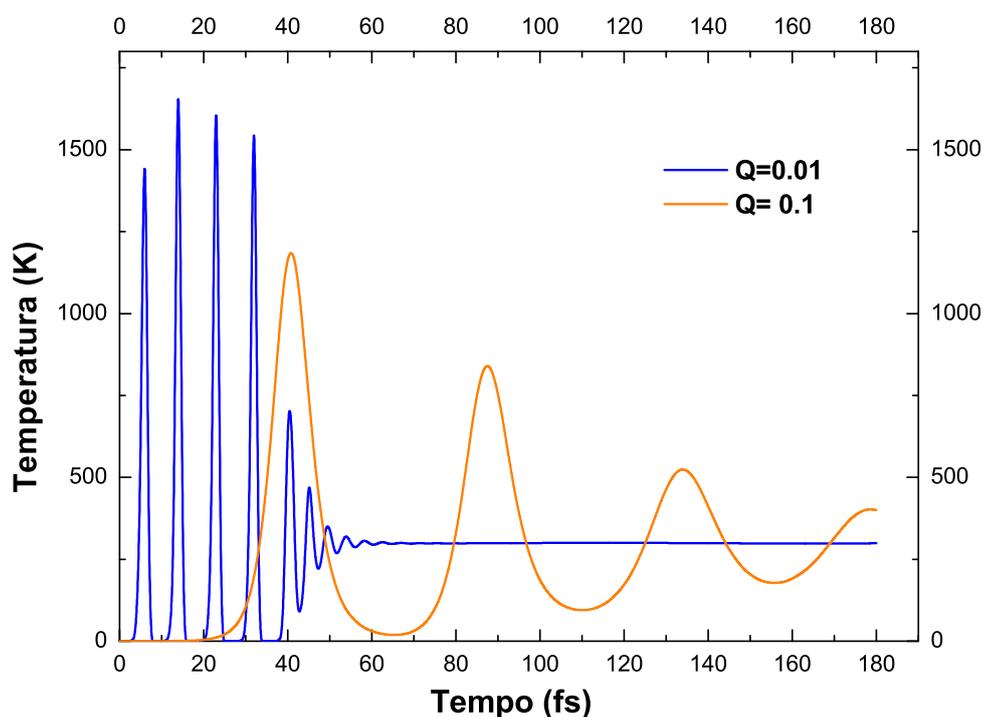


Figura 3.1: Simulação feita com dois diferentes valores de Q

maior percebemos que a temperatura amorteceu mais lentamente as oscilações demorando um tempo maior até atingir a temperatura alvo. As simulações apresentadas nesse trabalho foram realizadas utilizando o código LAMMPS [50].

LAMMPS é um código de dinâmica molecular clássica, desenvolvido em linguagem C++. O LAMMPS pode executar cálculos em processamento paralelo usando técnicas de decomposição espacial para dividir o domínio da simulação em três subdomínios. De modo geral o código LAMMPS integra as equações de movimento clássica, como descrevemos anteriormente. Estão implementados no LAMMPS muitos potenciais que podem ser usados em sistemas metálicos, semicondutores, polímeros, DNA, materiais granulares, água, entre outros. Em nosso caso basicamente utilizamos o LAMMPS para integrar as equações de movimento no ensemble canônico utilizando o algoritmo de velocidade de Verlet. O *download* de LAMMPS pode ser feito em [51]. É um código fonte aberto que é distribuído livremente sob os termos da licença pública GNU [52]. No auxílio do pós-processamento e visualização nós utilizamos AtomEye

[53, 54] e BallViewer [55].

Um outro assunto a ser tratado logo em seguida é o pós-processamento.

3.3 Pós-Processamento

Após a integração das equações de movimento basicamente nós dispomos da posição, momento e forças sobre cada átomo do sistema, então, podemos calcular uma série de grandezas derivadas, tais como: Temperatura, calor específico, deslocamento quadrático médio, pressão, entre outras medidas. Um exemplo disso é o cálculo da temperatura instantânea e a temperatura média. T é definido usando o teorema da equipartição:

$$T(t) = \frac{2K(t)}{3Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i^N |\vec{p}_i|^2/m_i \quad (3.37)$$

Onde $K(t)$ é a energia cinética total dos átomos calculada por $\frac{1}{2}mv^2$. Tomando média sobre vários passos de simulação podemos definir uma temperatura média. No decorrer do trabalho fizemos também medidas de pressão conforme será descrito no capítulo 5, parâmetro de centro-simetria (ver apêndice B), entre outras medidas importantes que serão apresentadas no decorrer do texto.

Para a determinação de estruturas metálicas nós utilizamos um método baseado na função de distribuição angular. Cada rede cristalográfica possui uma função de distribuição angular própria (como iremos apresentar na secção 4.2.1). Basicamente, os autores do método criaram um algoritmo que possibilita distinguir entre estruturas fcc, bcc e hcp. Na análise são utilizadas somente as posições atômicas. Dessa forma foi possível indentificar as estruturas formadas quando depositamos metal sobre metal.

Nos capítulos 2 e 3 desenvolvemos uma base teórica que nos permite a modelagem de sistemas atômicos no ensemble canônico. Nos capítulos 4 e 5 apresentaremos resultados que obtivemos ao modelarmos alguns sistemas metálicos e semicondutores.

Capítulo 4

Simulações: Crescimento Heteroepitaxial

Neste capítulo apresentaremos algumas simulações que realizamos. Iniciaremos o estudo de filmes finos dando uma breve introdução dos tipos de crescimento descritos na literatura. Depois vamos nos ater aos resultados obtidos quando depositamos cobre em prata, cobre em ouro e paládio em ouro. No decorrer do texto precisaremos entender alguns desenvolvimentos teóricos, tais como: método Ackland-Jones, parâmetro de centro-simetria, tensor de tensão, entre outros conceitos físicos ligados a modelagem e experimento. Essa base teórica será explicada a medida que formos avançando nossa análise. No próximo capítulo, modelaremos sistemas de semi-condutores tendo como foco principal a nanoindentação, hoje, um tema bastante relevante.

4.1 Filmes Finos: Tipos de Crescimento

A física de superfícies possui um papel importante do ponto de vista tecnológico. Crescimento epitaxial é um tema com considerável aplicação prática em sistemas como: revestimentos óticos (películas), dispositivos semicondutores, dispositivos magnéticos utilizando multicamadas metálicas (cabeças de gravação), proteção contra corrosão, entre outras aplicações. O mecanismo de crescimento de filmes finos tem sido largamente estudado em diversos trabalhos [56–58]. Três modelos de crescimento são atualmente considerados: O modo *layer-by-layer* ou Frank-Van der Merwer, o modo Volmer-Weber (VW) e o modo Stranski-Krastanov (SK). Diversos fatores podem influenciar o modo de crescimento epitaxial, levando a um dos tipos de crescimento citados acima. Por exemplo: Temperatura de deposição, taxa de deposição, ener-

gia de superfície e diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do filme depositado são fatores que estão relacionados aos tipos de crescimento. De modo resumido, o crescimento *layer-by-layer* ocorre porque os átomos do material depositado são mais fortemente atraídos pelo substrato do que por eles mesmos [56], esse crescimento ocorre em alguns sistemas metálicos. O modo VW ocorre de forma oposta ao *layer-by-layer*, os átomos depositados se ligam mais fortemente entre si formando “ilhas”, podemos encontrar esse tipo de crescimento em metais depositados sobre isolantes. Já, o crescimento SK é um caso intermediário onde ocorre formação de camadas e ilhas (*layer-plus-island*), esse modo de crescimento é mais comum na natureza e pode ocorrer com metal-metal, metal-semicondutor, gás-metal e outros. Como publicado em [56] a Fig. 4.1 mostra os tipos de crescimentos discutidos acima.

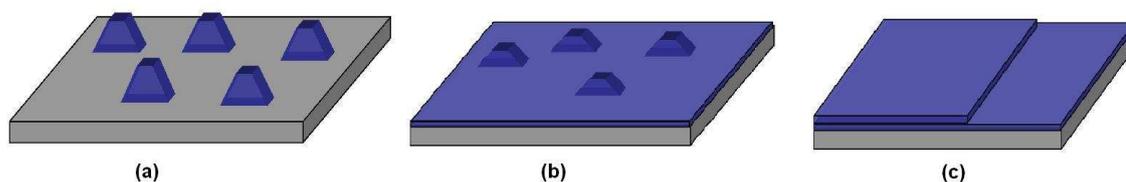


Figura 4.1: Representação esquemática dos tipos de crescimento em função do número de camadas depositadas (θ). (a) crescimento de ilhas ou Volmer-Weber, (b) crescimento Stranski-Krastanov (*layer-plus-island*), (c) crescimento *layer-by-layer* ou Frank-Van der Merwer.

Agora vamos estudar um caso específico de deposição que se adequa ao crescimento Frank-Van der Merwer, um sistema Cu/Ag(001) e Cu/Au(001). Cobre depositado sobre prata ou ouro em temperatura ambiente cresce *layer-by-layer* [60–63]. Algo a ressaltar é que cobre, prata e ouro são encontrados na natureza apresentando estruturas cúbicas (fcc). O parâmetro de rede do Cu é 3.62 Å enquanto ouro e prata possuem parâmetro de rede 4.075 e 4.085 Å, respectivamente. Essa diferença entre o parâmetro de rede entre cobre e prata, e cobre e ouro é da ordem de 13%. Veremos a seguir que essa diferença é relevante para a formação das estruturas durante o crescimento do filme.

4.2 Crescimento Epitaxial de Átomos de Cu em Substratos de Au(001) e Ag(001)

Os arranjos cristalográficos fcc (*face centered cubic*) e bcc (*body centered cubic*) são as es-

estruturas mais comuns para metais. A descrição e distinção de tais estruturas podem ser feitas usando células unitárias bct (*body centered tetragonal*) com constantes de rede a , b e c , onde a , b e c referem-se às distâncias de primeiros vizinhos da célula primitiva unitária (por exemplo: para fcc, a é igual a distância entre os átomos 1 e 2 da Fig. 4.2). Para redes fcc ou bcc $a = b$. Porém a razão $c/a = 1$ para estruturas bcc, e $c/a = \sqrt{2}$ para estruturas fcc. Em 1924 Bain [59] sugeriu que um cristal fcc pode transformar-se continuamente em um sólido bcc quando sujeito a uma expansão biaxial de a e b da ordem de 12% e uma correspondente contração em c (paralelo a direção [001]), fazendo a razão c/a passar de $\sqrt{2}$ para 1. A Fig. 4.2 mostra como essa transformação pode ocorrer, a e b são tensionados enquanto c é comprimido na direção de crescimento. Uma maneira de causar tal expansão biaxial e verificar a proposta de Bain é crescer filmes finos metálicos sobre substratos com simetria quadrada que tenham uma constante de rede aproximadamente 12% maior. Atualmente existem várias técnicas de crescimento epitaxial, tais como: Eletrodeposição, *Physical Vapor Deposition* (PVD), *Chemical Beam Epitaxy* (CBE), e técnicas de análises como: *Scanning Tunneling Microscopy* (STM), *Surface X-ray Scattering* (SXS), *Low Energy Electron Diffraction* (LEED), *Reflection High Energy Diffraction* (REED) entre outras. Esse tipo de crescimento e a transição estrutural foram observadas experimentalmente em diversos artigos [60–66] e em certos casos característicos (ver Fig. 4.2) pode ocorrer um tipo de transformação chamada martensítica [67].

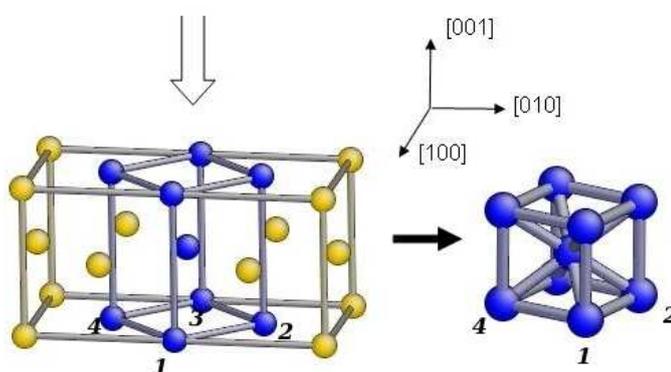


Figura 4.2: Representação esquemática da transformação martensítica. Uma rede fcc sujeita a uma expansão biaxial transformando-se em uma rede bcc.

A Fig. 4.2 mostra o esquema da transformação martensítica. Para exemplificar, a estrutura fcc com base formada pelos átomos 1, 2, 3 e 4 sofre uma expansão nas direções [100] e [010] e subsequentemente há uma compressão na direção de crescimento [001]. Notamos que os

eixos cristalográficos da fase bcc formada não coincidem mais com os eixos cristalográficos do substrato fcc. Agora as direções [100] e [010] são rotacionadas de 45°. A direção [001] da estrutura transformada é paralela a direção [001] anterior, e ainda, a direção [110] é paralela a direção [100] [62].

Cálculos de primeiros princípios [68,69] mostram que a energia do Cu na fase fcc é menor que Cu na fase bcc por apenas 20-38 meV. Isso evidencia a possibilidade de obtermos Cu na fase bcc ou bct por deposição de filmes de Cu em substratos com simetria quadrada, submetendo o filme a tensões similares as propostas por Bain.

No tipo de crescimento de filmes finos que iremos apresentar, os átomos depositados crescem de modo pseudomórfico, a primeira camada busca posições de equilíbrio de acordo com o parâmetro de rede do substrato, e assim, também crescem as camadas iniciais. Na maioria dos casos a diferença entre os parâmetros de rede são maiores ou menores que 12%, portanto, nem sempre é possível através de crescimento heteroepitaxial obter uma transformação exata de uma estrutura fcc para uma estrutura bcc. Após a deposição de algumas camadas o filme relaxa e surgem vários padrões de deformações na nova estrutura formada [60,61,64,65], dentre os quais podemos citar a formação de stripes (veremos em mais detalhes posteriormente), a formação em alguns casos de um padrão moiré quadrado e até mesmo um padrão moiré hexagonal observado em eletrodeposição de Pb sobre Ag(100) ou Ag(111) [70,71].

O stripe é um padrão espacial modulado intimamente relacionado com o *mismatch* da rede, que aparece, por exemplo, no crescimento de filmes finos de Cu sobre Ag e Cu sobre Au. Bittner [70] mostrou que Cu depositado sobre Pt(001) tem um crescimento pseudomórfico até a décima camada formando uma fase bct. Mas para espessuras superiores o cobre relaxa para uma estrutura volumétrica (*bulk*) e um padrão moiré quadrado é formado.

Estudamos utilizando Dinâmica Molecular com o código LAMMPS [50,51] Cu depositado sobre Au(001) e Cu depositado sobre Ag(001). Os dois sistemas estudados apresentaram crescimento semelhantes entre si e de acordo com relatos experimentais anteriores [60,65]. A interação entre Cu depositado sobre Au e Cu depositado sobre Ag foram modeladas com o potencial EAM e determinamos as estruturas com o método de Ackland-Jones [72] (veremos em maiores detalhes posteriormente). Trabalhos teóricos anteriores ao nosso mostraram um

estágio inicial de crescimento de Cu sobre Ag(001), Pt sobre Au(100) e Au sobre Pt(100) [73, 74].

Nesse trabalho mostraremos que as fases bcc e bcc/bct ou até fcc observadas no crescimento de filmes finos estão relacionadas com a temperatura, e que a morfologia dos filmes de cobre são fortemente influenciadas pelas estruturas formadas nas interfaces com os substratos. Nossos resultados ajudam a compreender de forma quantitativa e qualitativa a relação existente entre temperatura e nucleação bcc/bct do filme de Cu para espessuras específicas. Para algumas espessuras escolhidas foram analisadas taxas de nucleação bcc (átomos nucleados bcc por átomos depositados) em temperaturas específicas, discutiremos a relação entre a temperatura do filme, espessura e estruturas formadas. As análises são feitas para Cu/Ag(001) e Cu/Au(001). Além disso, nós também analisamos a evolução do tensor de tensão durante o crescimento do filme, os resultados serão discutidos e interpretados na seção 4.4

Antes de explicarmos a simulação e resultados propriamente ditos nós daremos uma explicação resumida do método que utilizamos para identificar as estruturas formadas após a deposição.

4.2.1 Determinação da Estrutura Local: Método de Ackland-Jones

A grande maioria dos metais encontrados na natureza estão na fase fcc. São exemplos de metais com esse tipo de estrutura: Ouro, Cobre, Níquel, Paládio, Platina e Prata. Alguns metais encontram-se numa estrutura bcc. São exemplos de metais com estrutura bcc: Ferro, Vanádio e Tungstênio. Temos também a estrutura hcp (*hexagonal close-packed*), bct (*body centered tetragonal*), diamante (carbono ou silício podem ter estrutura diamante), entre muitos outros arranjos atômicos.

É possível que em determinadas situações um cristal sofra uma transição de fase entre uma estrutura e outra, passando por exemplo de uma fase fcc para bcc. Um problema considerável em dinâmica molecular é determinar que tipo de estrutura local um cristal se encontra, atribuindo as estruturas fcc, bcc, hcp, entre outras. Algumas técnicas são empregadas para auxiliar a indentificação e análise das estruturas, podemos citar: CNA (*common neighbor analysis*) [75], parâmetro de centro simetria [76], número de coordenação, método de Ackland-

Jones [72]. Para a determinação das estruturas metálicas que depositamos nos substratos de ouro e prata utilizamos principalmente o método de Ackland-Jones.

O método está fundamentado na análise das funções de distribuição radial e angular das redes cristalinas perfeitas e com distorções geradas em simulações. Num grande número de amostras são feitos pequenos deslocamentos randômicos nas partículas de um cristal perfeito, construindo um perfil de distribuição angular para cada rede. A distribuição angular é uma distribuição de frequência de ângulos, ou seja, é a contagem do número de vezes que uma determinada angulação entre três átomos num determinada vizinhança se repete no sistema. A Fig. 4.3 mostra a distribuição angular com deslocamentos randômicos de até 10% das distâncias interatômicas de uma cristal perfeito construída conforme [72] para as estruturas bcc, fcc e hcp. No gráfico foram marcados alguns pontos relevantes para a análise denotados por χ (medida da distribuição angular).

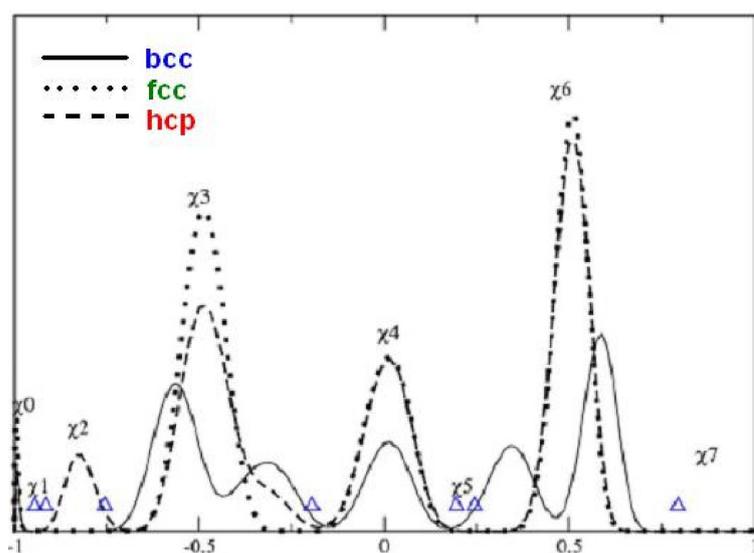


Figura 4.3: G. J. Ackland and A. P. Jones, Phys. Rev. B **73**, 054104 (2006). Função de distribuição angular para redes fcc, bcc e hcp.

Nesse método é necessário o pré-conhecimento de qual estrutura local pode vir a ocorrer na simulação, restringindo o método a um número finito de arranjos que podem surgir em determinadas situações, ou seja, devemos ter uma noção de qual tipo de estruturas estamos tratando. Por exemplo: Se estamos trabalhando com cobre utilizaremos um algoritmo que pode decidir a estrutura entre fcc, bcc e hcp. Isso porque cálculos de primeiros princípios apontam que a estrutura mais estável para a configuração de cobre volumétrico é em ordem

crescente de estabilidade: hcp, bcc, fcc, sendo que a estrutura bcc difere em energia da estrutura fcc por apenas alguns milieletrovolts. Se o cobre não se encontrar em nenhuma dessas estruturas o método atribuirá como desconhecida a estrutura em questão. Na análise, somente as posições atômicas são necessárias e através de um algoritmo heurístico [72] é decidido qual tipo de ambiente local é atribuído a partícula em questão.

Agora vamos mostrar alguns exemplos de estruturas que foram determinadas com o método descrito acima:

Clusters fcc e bcc em temperatura ambiente

A princípio vamos testar o caso mais elementar. Dois sistemas de Cu e Fe com aproximadamente 500 átomos foram modelados no ensemble canônico em 300K usando o potencial EAM e com condições de contorno periódicas. A Fig. 4.4 mostra que o método de Ackland-Jones

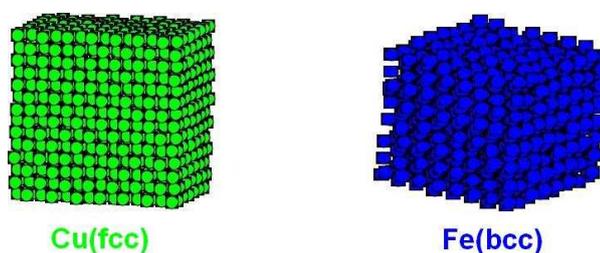


Figura 4.4: Átomos coloridos em verde indicam fase fcc e coloridos em azul indicam fase bcc, análise feita conforme método de Ackland-Jones.

acertadamente identificou fcc e bcc para as estruturas de Cu e Fe, respectivamente. A análise foi feita levando em consideração apenas a posição atômica após relaxação do sistema.

Transição de fase no zircônio (Zr)

A Fig. 4.5 mostra a simulação feita por Ackland, Jones e Eddy [77]. Uma microestrutura de Zircônio (Zr) após uma transição de fase de uma estrutura bcc para uma estrutura hcp quando a temperatura variou de 1400 para 700 K. Para este caso, azul indica fase hcp, vermelho indica fcc, e verde indica fase bcc. Os átomos na condição de contorno foram indeterminados, e nesse caso coloridos em cinza.

No Apêndice C damos maiores detalhes sobre o método de Ackland-Jones. Agora, apresentaremos detalhes da simulação de deposição de Cu/Au(001) e Cu/Ag(001). Utilizaremos

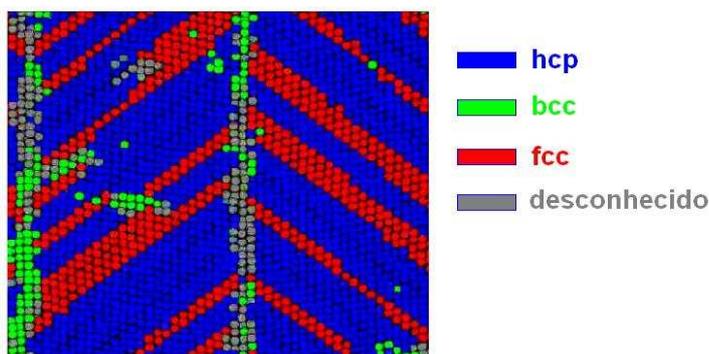


Figura 4.5: Graeme J. Ackland, A. P. Jones, R. Noble-Eddy, *Materials Science and Engineering A*, **481-482**, 11 (2008). Nesse caso, átomos coloridos em verde indicam fase bcc e coloridos em azul indicam fase hcp, vermelhos indicam fcc e cinzas correspondem a átomos desconhecidos pelo método.

o método descrito acima para identificarmos as estruturas que o filme fino apresentou.

4.3 Procedimento Computacional para Deposição de Átomos de Cobre em Substratos de Ouro e Prata

A construção geométrica inicial é semelhante para os dois sistemas estudados, Cu depositado sobre Ag e Cu depositado sobre Au. Inicialmente são construídos dois substratos com dimensões $13.6 \times 13.6 \times 2.45 \text{ nm}^3$, $13.9 \times 13.9 \times 2.45 \text{ nm}^3$ para Au e Ag, respectivamente, possuindo 26 624 átomos. Nas faces laterais o sistema foi mantido sob condições de contorno periódicas e a direção de crescimento esteve livre de vínculos, exceto, para a camada inferior (mais baixa) que foi mantida fixa. Nós também fizemos simulações para uma, duas e três camadas fixas e obtivemos resultados similares indicando que a espessura do substrato (13 camadas) está de acordo com o estudo em questão e suficientemente grande para o propósito desse trabalho.

O algoritmo de Verlet é utilizado para a integração das equações de movimento no ensemble canônico (NVT), onde a temperatura do substrato é mantida em 300 K usando o método de Nose-Hoover como já descrevemos. Uma lista de vizinhos utilizada no cálculo é construída de modo que todos os átomos dentro de um raio de corte de 6.0 \AA são armazenados, que é reconstruída cada vez que qualquer átomo da simulação se desloca de 1.0 \AA .

Os substratos de prata e ouro foram relaxados por 300 ps antes da deposição. As deposições de Cu sobre Ag(001) e Cu sobre Au(001) foram feitas de modo randômico o que resultou num

crescimento Frank-Van der Merwer (*layer-by-layer*) em vez de crescimento de clusters. Para a deposição de um átomo, uma posição no plano $\{001\}$ acima da região de depósito é escolhida arbitrariamente, tanto a altura inicial como a velocidade da partícula é também escolhida de modo randômico dentro de intervalos de 2.5-3.0 Å, 0.12-0.20 Å/ps, respectivamente. A altura inicial da partícula depositada toma como referência a partícula mais alta da simulação, uma distância lateral mínima também é respeitada na deposição. Isso garante um esquema de deposição aproximadamente camada por camada, sendo cada mono-camada (ML) depositada em 102.5 ps. A força sentida por cada partícula depositada durante a deposição é calculada a partir do potencial de interação e as equações de movimento para essas partículas são integradas utilizando o algoritmo de Verlet, desse modo o substrato também funciona como um reservatório térmico para os átomos depositados. Durante a deposição o passo de simulação utilizado foi de 2 fs para ambos os sistemas, após a deposição o passo de simulação das equações de movimento é trocado para 1fs, a temperatura é então aumentada até 600 K em 300 ps onde o sistema é mantido por mais 200 ps e depois reduzimos linearmente a temperatura até 200 K em 400 ps, decrescendo 1 K a cada 1 ps.

Fizemos análises da medida do tensor de tensão em várias espessuras, 1 a 20 ML (ver seção 4.4.4), e analisamos as estruturas do filme de 8 a 20 ML. O tempo total de simulação variou entre 1.6 a 3.0 ns para cada espessura analisada. Com o sistema relaxado a estrutura local da rede é determinada pelo método de Ackland-Jones, como já descrito. Em espessuras previamente definidas calculamos com base no método de Ackland-Jones a taxa de nucleação bcc (nucleação bcc por partícula depositada) com a variação da temperatura num intervalo de 200 a 600 K. Foram retirados desse cálculo os átomos da interface Cu/Au, Cu/Ag e os átomos da camada mais alta que não possuem condição de contorno periódica e não podem ser discutidos pelo método.

Também analisamos o número de coordenação com base numa distância de corte para os primeiros vizinhos, esse método não se mostra eficiente em temperaturas muito altas, porém em temperatura ambiente nos deu uma boa indicação do número de coordenação e da distância de primeiros vizinhos para o filme de cobre depositado, sugerindo que uma nova fase se formou.

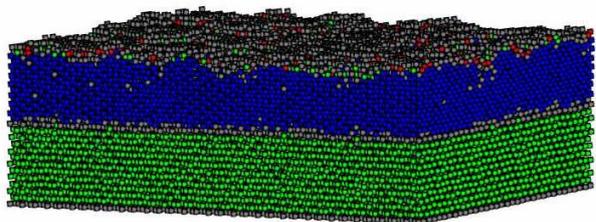


Figura 4.6: Análise da transformação estrutural de Cu sobre Ag utilizando o método de ackland-Jones. Os átomos coloridos em azul indicam formação de fase bcc, verdes indicam fase fcc, vermelhos indicam fase hcp e cinza indicam que o método não pode determinar tais estruturas.

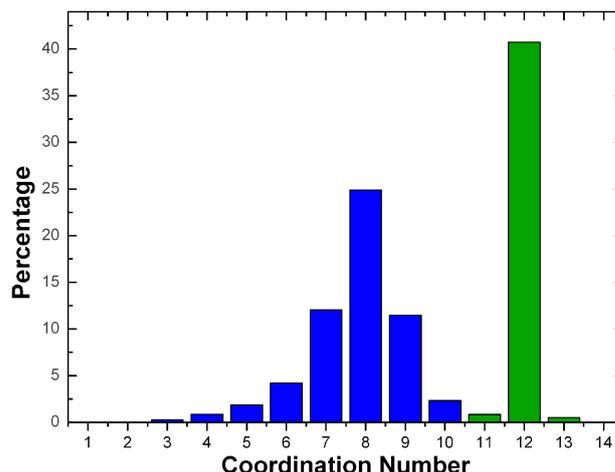


Figura 4.7: Distribuição do número de coordenação dos átomos de Cu depositados e do substrato de prata. Observamos uma distribuição em torno de 8 (filme de cobre) e 12 (substrato de prata).

4.4 Resultados e Discussão para Cobre sobre Prata

Começaremos a mostrar os resultados obtidos com as simulações descritas na seção anterior. Inicialmente mostraremos que Cu cresceu numa fase bcc com distância entre as mono-camadas alteradas pela transformação martensítica. Depois mostraremos como essas estruturas estão relacionadas com a espessura e temperatura do filme. *Stripes*, número de coordenação e evolução do tensor de tensão serão analisados posteriormente.

4.4.1 Transformação estrutural, distância entre mono-camadas e análise do número de coordenação

Cu depositado sobre Ag em temperatura ambiente, como especificado na seção 4.3, cresceu como observado em experimentos [60, 61, 65]. Verificamos que cobre cresceu numa estrutura bcc para as primeiras camadas depositadas. Essas estruturas foram analisadas pelo método de Ackland-Jones em várias espessuras e temperaturas. Para exemplificar esse fato nós mostramos na Fig. 4.6 a mudança estrutural de Cu com 15 ML depositadas em 360 K. Um outro exemplo é quando depositamos 10 ML, em 300 K o filme inteiro também esteve nucleado bcc. Porém, como mostraremos na próxima seção, dependendo da temperatura e espessura do filme essas estruturas podem mudar de uma fase bcc para uma fase bct ou até fcc.

Uma outra questão importante a ser tratada é a distância entre as mono-camadas. Quando

Cu encontra-se na fase fcc a distância entre duas mono-camadas (001) adjacentes é aproximadamente 1.81 Å. No filme de Cu depositado nós medimos essa nova distância e encontramos 1.41 Å. Isso complementa a análise pelo método Ackland-Jones indicando que além de uma estrutura bcc, Cu encontra-se numa estrutura onde o espaçamento entre as mono-camadas(001) é de 1.41Å e não mas 1.81 Å como na estrutura fcc. Ainda na Fig. 4.6 note que a estrutura dos átomos da interface de Cu e Ag não pôde ser identificada (átomos colorido em cinza). A análise da distância entre as mono-camadas (001) da interface Cu/Ag apresentou 1.73 Å, é aqui então que podemos encontrar uma explicação porque a estrutura da interface não pôde ser identificada pelo método de Ackland. De modo resumido encontramos três valores de espaçamentos entre as mono-camadas (001) do sistema, o espaçamento Ag-Ag (substrato) que medimos 2.01 Å, o espaçamento Ag-Cu (interface) que medimos 1.73 Å e o espaçamento Cu-Cu (filme depositado) que medimos 1.41 Å. Então fica claro que o ambiente local dos átomos da interface (Ag-Cu) é diferente dos átomos do substrato ou filme de Cu, assim, a estrutura da interface não pôde ser identificada pelo método.

Nós também analisamos o número de coordenação dos átomos de Cu. Para essa análise nós usamos um raio de corte de 2.63 Å, esse raio de corte foi tomando com base na distância de primeiros vizinhos que foi calculada em 2.5 Å, para o substrato de prata tomamos um raio de corte de 2.9 Å condizente com a estrutura fcc. Para 15 ML em 360 K o filme apresentou 88.7% número de coordenação entre 7, 8, 9, houve uma distribuição em torno do número de coordenação 8 que é entendida pelas distorções de Bain encontradas na rede e efeito de temperatura onde o método apresenta falhas.

Um histograma da porcentagem de átomos (substrato e filme depositado) por número de coordenação é apresentado na Fig. 4.7. É possível perceber, através da distribuição de número de vizinhos, uma distinção entre o filme de cobre (bcc) e o substrato(fcc). É notado que as distribuições se deram em torno do número de coordenação 8 e 12, representando o filme de cobre e o substrato de prata, respectivamente. Esse método nos dá mais uma indicação que o cobre se encontra numa fase bcc e não fcc.

Na próxima seção daremos ênfase a análise das estruturas obtidas quando variamos a temperatura do sistema.

4.4.2 Relação entre temperatura, espessura do filme e estruturas bcc/bct

Nossas simulações mostraram que a formação de diferentes fases bcc, bct e fcc estão relacionadas com a espessura e temperatura do filme. A Fig. 4.8 mostra a porcentagem de átomos nucleados bcc como função da temperatura após diferentes números de camadas de Cu depositadas (11, 13, 15 e 20 ML). Com 15 ML em 360 K o filme apresentou 96,29% de átomos nucleados na fase bcc, mas para a mesma espessura agora numa temperatura de 350 K somente 56,54% dos átomos foram nucleados bcc. Quando fazemos essa mesma análise considerando uma dada espessura e variando a temperatura encontramos um comportamento similar em todas as curvas apresentadas no gráfico da Fig. 4.8. Para todas as espessuras analisadas existiu um intervalo de temperaturas onde as estruturas foram predominantemente bcc, por exemplo: com 13 ML depositadas, considerando o intervalo entre 340 e 600 K, mais de 90% dos átomos depositados foram identificados como bcc, por outro lado, num intervalo de temperaturas entre 200 e 340 K a quantidade de átomos identificados como bcc é bem menor, chegando a 55% em 200 K. Retornando ao caso com 15 ML, num intervalo entre 360 e 600 K mais de 90% de nucleação bcc foi considerada, porém num intervalo de 200 a 360 K a maior parte do filme não foi nucleada bcc chegando a apenas 35% em 200 K. Em outras palavras, quando reduzimos a temperatura de 600 para 200 K a quantidade de átomos nucleados bct cresceu causando deformações na rede. As fases tetragonais formadas (bct) são estruturas que eram previamente bcc e sofreram deformações provocadas pela diminuição da temperatura levando a deformações na estrutura inteira do filme, causando um padrão de deformação (como veremos na seção 4.4.3) típico de transformações martensíticas.

Podemos nos perguntar até que ponto (quantas camadas) esse tipo de crescimento ocorre. Inicialmente quando depositamos as primeiras camadas de Cu o crescimento é pseudomorfo, o substrato funciona “como um molde”, mas com a deposição de muitas camadas a tensão em a e b é reduzida conseqüentemente reduzindo esses parâmetros, por outro lado, o parâmetro c cresce e então as camadas superiores começam a relaxar numa estrutura mais estável para Cu ($bcc \rightarrow bct \rightarrow fcc$). Isso é uma tendência quando o número de camadas cresce, a fase fcc aparece acima de 20 ML [65]. Podemos ilustrar esse fato se compararmos as curvas mostradas na Fig. 4.8 para 11 ML e 20 ML. Para 11 ML as tensões na direção biaxial ainda são mantidas

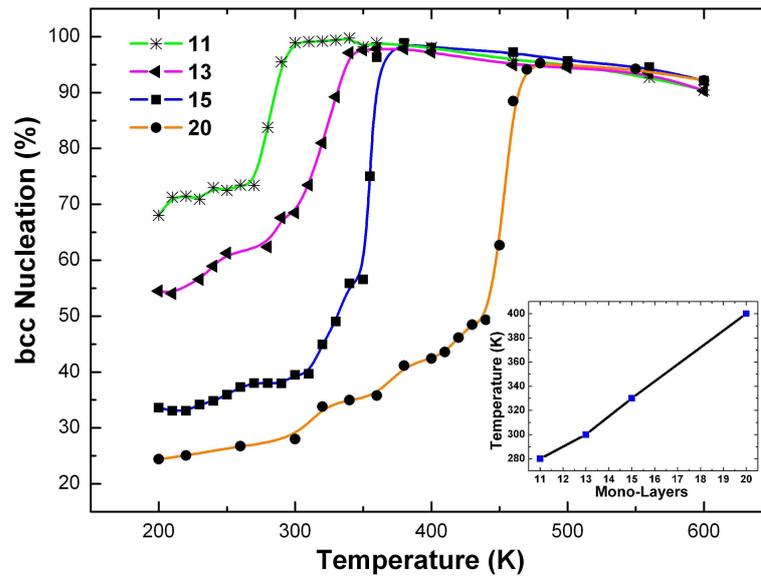


Figura 4.8: Porcentagem de átomos nucleados bcc como função da temperatura após deposição de 11, 13, 15, 20 ML. O gráfico inserido apresenta a temperatura de transição de bcc para bct aproximadamente linear com a espessura. a temperatura de transição foi considerada como a média entre as temperaturas logo acima e logo abaixo a queda da nucleação bcc para cada espessura.

pelo crescimento pseudomórfico, sendo assim, a queda na nucleação bcc é menos significativa mesmo em baixas temperaturas (200 K) ou em temperaturas mais altas (600 K). Assim a taxa de átomos nucleados bcc para 11 ML em 600 K é maior que 90% e em 200 K aproximadamente 70% não ocorrendo uma diferença tão significativa como no caso de 20 ML onde as camadas superiores relaxam facilmente para uma estrutura *bct* \rightarrow *fcc*.

Na Fig. 4.8 nós inserimos um gráfico que mostra um comportamento aproximadamente linear da temperatura de transição entre estruturas bcc e bct com o número de mono-camadas depositadas até 20 ML. Isso significa que a temperatura onde ocorre forte queda da nucleação bcc aumenta com o número de camadas depositadas (analisamos até 20 ML), falando de modo inverso, quanto menor a espessura do filme (9-13 ML) mais ele precisa ser resfriado para que ocorra mudanças de estrutura bcc para bct, considerando os limites de temperaturas analisadas nesse trabalho (200 K a 600 K).

4.4.3 *Stripes*

A transformação martensítica é melhor verificada com a formação de *stripes* (ver figuras 4.9 e 4.10). No caso de Cu/Ag(001) essa formação somente é percebida após a deposição da

nona camada, antes disso nenhum padrão stripe foi observado, indicando que o estresse sofrido pela rede é relaxado na interface entre a nona e décima camada depositada. Os stripes são um padrão de deformação ondulado devido as mudanças estruturais no filme depositado. O filme cresce sob tensão e então após atingir uma espessura crítica relaxa dando um padrão de deformação conhecido como stripes.

Uma medida comum quando fazemos crescimento epitaxial é calcular o *strain* compressivo da superfície normal [78, 79]. Essa medida nos diz quanto de compressão ou expansão o filme depositado teve. Nós fizemos tal cálculo utilizando a seguinte expressão:

$$\Delta = \frac{(d_{film} - d_{bulk})}{d_{bulk}}, \quad (4.1)$$

Onde d_{film} e d_{bulk} são as distâncias entre as mono-camadas do filme e de Cu volumétrico, respectivamente. Esse cálculo foi feito durante o crescimento do filme entre 4 e 8 ML e após a formação de stripes, acima de 9 ML. Nós verificamos que durante o crescimento (até 9 ML), a compressão foi aproximadamente constante ao longo do filme com $\Delta = -21\%$ e o método de Ackland-Jones mostrou que o filme esteve nucleado bcc. Porém entre 9 e 10 ML depositadas o valor da compressão muda repentinamente. A Fig. 4.9 mostra a análise da compressão em diferentes partes do filme após 11.5 ML depositadas o filme de cobre apresentou regiões de “baixa compressão”, $\Delta = -12,7\%$ (região B da Fig. 4.9) e regiões de “alta compressão”, $\Delta = -27,6\%$ (região A da Fig. 4.9). Portanto o padrão de deformação formado é consequência dos diferentes valores de compressão ao longo do filme. Esse efeito é também apresentado na Fig. 4.10 que mostra a evolução desse padrão de deformação com o número de camadas depositadas. Quando há ocorrência de *stripes* a nucleação bcc é significativamente reduzida por causa da formação de fases bct, coexistindo fases bct e bcc. Nesse aspecto, nosso estudo ficará mais completo quando estudarmos a evolução do tensor de tensão no crescimento do filme.

Os stripes podem se orientar uns em relação aos outros de 90° formando domínios de *stripes* [65], para este caso tanto a direção $[110]$ e $[\bar{1}10]$ são simetricamente favoráveis. Por questões de tamanho do sistema estudado ($13,9 \times 13,9 \text{ nm}^2$) não obtivemos em nossos resultados a formação de vários domínios. Estimamos com base nos resultados experimentais apresentados por Ocko [60] e Dietterle [65] que seria necessário simular um sistema com pelo menos $100 \times$

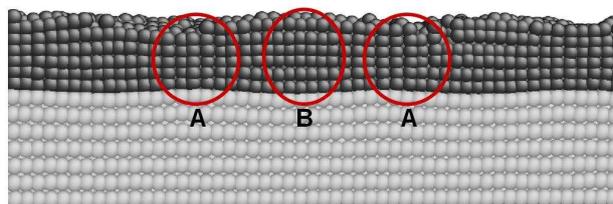


Figura 4.9: Filme de cobre com 11.5 ML em 300 K. Para a visualização foi usado um plano de corte com normal $[110]$. Cinza escuro e cinza claro são as cores utilizadas para representarem os átomos de Cu e Ag, respectivamente. A figura foi cortada nas laterais para melhor visualização

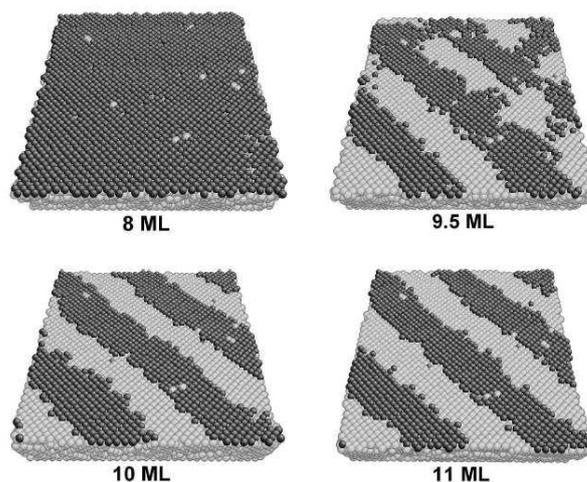


Figura 4.10: É mostrado a evolução do padrão stripe formado na interface. Os átomos acima de um dado plano de corte com normal na direção $[001]$ foram tornados invisíveis. As cores cinza escuro e cinza claro foram tomadas para representarem os átomos de cobre e prata, respectivamente.

100 nm^2 para que exista possibilidade real de verificarmos teoricamente a formação de mais de um domínio, isso esteve fora dos propósitos de nossa simulação. Veremos que na deposição de Cu em Au que esse padrão ocorreu perpendicular ao encontrado na deposição de Cu em Ag. Nós estimamos com base na primeira camada o espaçamento entre os stripes, encontramos que eles se repetem num período de aproximadamente 57 \AA . Isso esteve em bom acordo com resultados experimentais que constatarem o período dos stripes em torno de 61 \AA . A formação de stripes ocorreu quando depositamos entre 9 e 10 camadas, isso também está em bom acordo com resultados experimentais anteriores onde os stripes só se formaram após deposição de 9 ou 10 camadas [61, 65].

4.4.4 Análise da evolução do tensor de tensão para o filme de Cu

A evolução do tensor de tensão durante o crescimento é um assunto que envolve análise dos tipos de crescimento. Num grau mais complexo esse estudo pode levar em consideração a formação de defeitos em um determinado cristal como por exemplo no crescimento de estruturas policristalinas onde a interface entre os “grãos” (*grains*) são formadas a partir de estruturas consideradas defeitos. Diversos trabalhos foram publicados com o intuito de auxiliar o entendimento do mecanismo de evolução do estresse durante o crescimento de filmes finos

ou em quebra de nanofios utilizando o tensor de tensão de virial [5–8]. Nós utilizamos essa formulação para medirmos o que experimentalmente é conhecido como produto “espessura-estresse” [11,12,80]. Antes de apresentarmos os resultados vamos explicar o método empregado para realizar os cálculos.

Inicialmente calculamos o tensor de tensão de virial que é equivalente ao tensor de tensão de cauchy para o contínuo [81] e é dado por:

$$\Pi^{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left\{ - \sum_i m_i \nu_i^\alpha \nu_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \right\}. \quad (4.2)$$

Onde Ω é o volume do sistema, m_i é a massa do átomo i e ν_i sua velocidade, os índices α e β denotam as coordenadas cartesianas e r_{ij}^α é a projeção da distância interatômica r_{ij} na direção α . Assim, o tensor de tensão é um ente simétrico e a partir da equação 4.2 podemos calcular seus elementos de matriz: $\Pi^{xx}, \Pi^{yy}, \Pi^{zz}, \Pi^{xy}, \Pi^{xz}, \Pi^{yz}$.

A equação 4.2 inclui uma generalização do teorema de virial de Clausius [82], mas não existe uma demonstração fechada [81]. O tensor de tensão de virial foi em alguns casos questionado quanto ao termo que envolve velocidades, alguns sugeriram que esse termo deveria ser retirado da formulação [83]. Porém como mostrado por Arun K. Subramaniyan e C.T. Sun em [81] o tensor de tensão depende do estado térmico do sistema, a ausência do primeiro termo pode causar erros em DM com modelagens em $T > 0 K$. Por isso utilizamos a equação 4.2 na íntegra. Como mostraremos, obtivemos resultados que estão diretamente relacionados com a seção 4.4.3 (*stripes*) possibilitando-nos uma interpretação condizente com o tipo de crescimento estudado.

Então, com base no tensor de tensão de virial nós calculamos o produto “espessura-estresse” que pode ser medido experimentalmente. Como descrito em [10–12] nós utilizamos a seguinte equação:

$$\sigma_{xx} \cdot h = (F_x - F_x^0) / L_y \quad (4.3)$$

Onde $F_x = (\Pi^{xx}\Omega) / L_x$ é medido para todos os átomos do sistema incluindo os átomos depositados, F_x^0 é calculado da mesma forma porém considerando apenas os átomos do substrato antes da deposição, h é a espessura do filme. Depois tomamos uma média entre σ_{xx} e σ_{yy} e

então teremos o produto espessura-estresse:

$$\sigma.h = (\sigma_{xx}.h + \sigma_{yy}.h) / 2 \quad (4.4)$$

De modo resumido, quando fazemos o cálculo da equação 4.4 estamos calculando as tensões que os átomos depositados acrescentaram ao sistema e portanto realizamos uma medida de tensão no filme depositado (ver Fig. 4.11).

A Fig. 4.12 mostra o resultado que obtivemos quando analisamos a evolução do tensor de tensão na deposição de Cu sobre Ag. Nós medimos o estresse por camada depositada ao invés do estresse por átomo depositado, nós julgamos que o cálculo do estresse por camada além de mais trivial por dispensar uma expressão complexa para h em função dos átomos depositados, elimina também grandes oscilações do produto espessura-estresse encontradas em [10]. É verdade que para o cálculo de $\sigma.h$ não é necessário o conhecimento de h porém se quisermos conhecer precisamente somente σ devemos lançar mão de um modelo que nos indique como a altura do filme muda com o número de átomos depositados. No caso de deposição de uma “ilha” num substrato Chun e David [11, 12] consideraram a ilha como uma calota esférica e assim determinaram uma expressão para h . Nós estivemos interessados na evolução do tensor de tensão por camada e portanto a cada camada depositada nós medimos o produto espessura-estresse.

Como descrito na seção 4.3 a deposição é feita randomicamente, cada camada (~ 2050 átomos) é depositada em aproximadamente 102 ps, depois, para o cálculo do produto espessura-estresse a camada é relaxada por mais 120 ps e nos últimos 20 ps é feita uma média sobre 1000 medidas. Para o substrato de Ag, após relaxado por 300 ps, encontramos $\Pi^{xx} \simeq \Pi^{yy} = 0.11$ GPa isso corresponde a $\sigma.h = 2.7$ GPa-Å.

Observamos na Fig. 4.12 que para as primeiras camadas depositadas (1, 2 e 3) o tensor de tensão evoluiu aproximadamente linear e o resultado foi equivalente a uma expansão na direção biaxial ($\sigma.h > 0$). Se olharmos o filme de Cu de modo isolado, mecanicamente falando, o efeito inicial do substrato foi equivalente a uma força externa que causou um estresse expansivo no filme depositado. O produto espessura-estresse cresceu até a deposição da sexta camada, onde permaneceu em torno de 6 Gpa-Å até a décima camada. Após 10 ML depositadas $\sigma.h$ decresceu rapidamente atingindo o valor para cobre volumétrico após deposição das ultimas

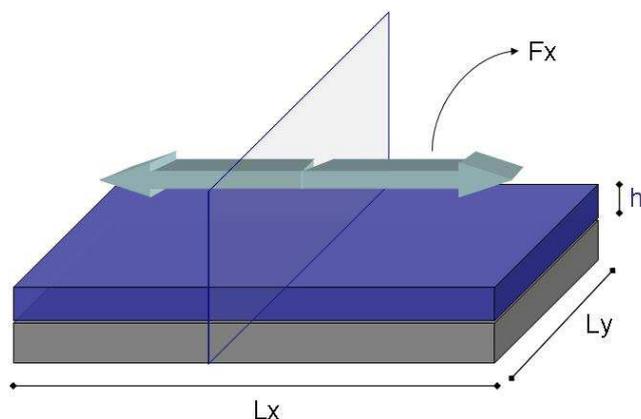


Figura 4.11: Representação esquemática do método utilizado para calcular o produto espessura-estresse.

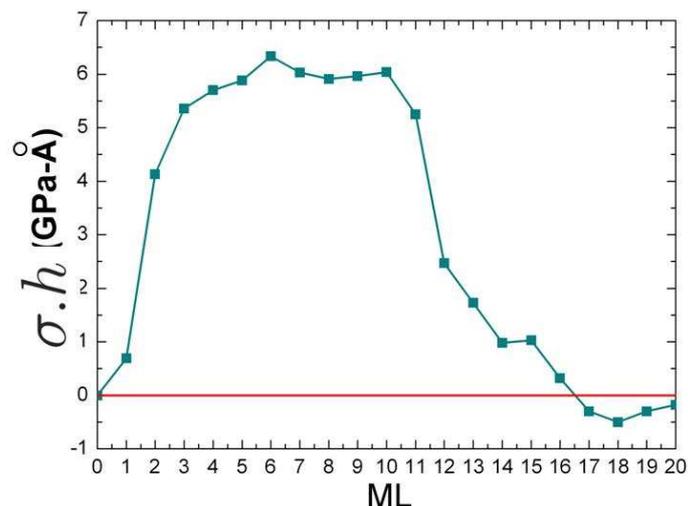


Figura 4.12: Evolução do tensor de tensão. Cálculo do produto espessura-estresse por camada.

camadas ($\sigma \cdot h \simeq 0$). Isso está de acordo com a interpretação que demos na seção 4.4.2 e 4.4.3. A medida que crescemos o filme, o estresse em a e b diminui, conseqüentemente c cresce com a deposição de muitas camadas fazendo com que o produto espessura-estresse tenda ao valor de Cu volumétrico ($\sigma \cdot h \simeq 0$). Note que $\sigma \cdot h$ decresceu fortemente após 10 ML depositadas indicando que o filme relaxou rapidamente, isso está relacionado com a formação do padrão stripe, que acontece quando o filme relaxa o acúmulo de estresse durante o crescimento. Podemos interpretar que durante o crescimento das primeiras camadas houve um acúmulo de energia elástica que foi repentinamente liberada causando deformações tanto no filme de Cu como no substrato de Ag. Esse raciocínio é análogo a formação de pontos quânticos em semicondutores como por exemplo na deposição de Ge em Si.

Assim, estudamos o crescimento de Cu em Ag(001), agora vamos mostrar os resultados obtidos para a deposição de Cu em Au(001).

4.5 Resultados e Discussão para Cobre sobre Ouro

Obtivemos resultados semelhantes quando depositamos Cu em Au(001), observamos que o cobre cresceu num fase bcc e assim como na deposição de Cu em Ag verificamos a formação de stripes, analisamos o número de coordenação, a relação entre espessura, nucleação e temperatura, e também analisamos a evolução do tensor de tensão. Nós nos deteremos numa análise

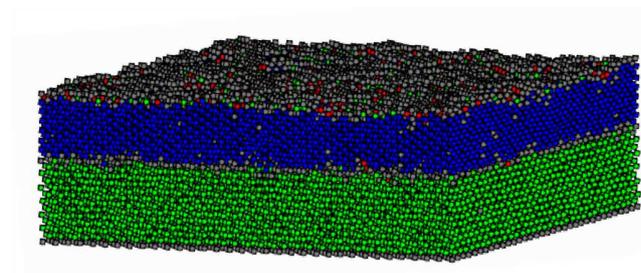


Figura 4.13: Análise pelo método de Ackland-Jones. Átomos coloridos em azul indicam fase bcc, verdes indicam fase fcc, cinzas são átomos que o método não pode identificar a estrutura.

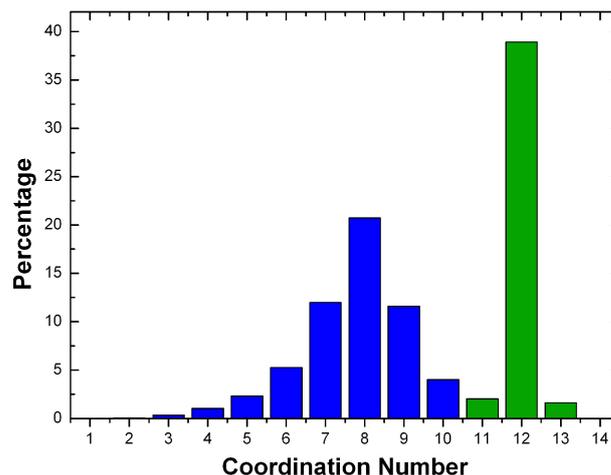


Figura 4.14: Histograma do número de coordenação do substrato de Au e do filme de Cu.

mais sucinta visto que a interpretação dos resultados é análoga ao caso Cu sobre Ag.

4.5.1 Transformação estrutural, distância entre mono-camadas e análise do número de coordenação

Para o crescimento de Cu em Au(001) nós também observamos crescimento pseudomórfico e transformação martensítica. A Fig. 4.13 mostra com base no método de Ackland-Jones a mudança estrutural do filme de Cu em 380 K. A distância entre as mono-camadas (001) para o filme de cobre foi calculada em 1.38 Å. A análise do número de coordenação é apresentada na Fig. 4.14 onde houve uma distribuição em torno do número de coordenação 8 indicando que o cobre encontra-se numa fase bcc. A distância de primeiros vizinhos foi aproximadamente 2.53 Å. Para a análise do número de coordenação utilizamos um raio de corte de 2.63 Å para Cu-Cu e 2.9 Å para Au-Au.

4.5.2 Relação entre temperatura, espessura do filme e estruturas bcc/bct

A curva de nucleação bcc em função da temperatura e espessura do filme foi estudada de modo similar ao caso Cu sobre Ag. O resultado está exibido na Fig. 4.15 que mostra a dependência da temperatura dos filmes com 11, 13, 15 e 18 ML. Nós também encontramos que se a espessura do filme é menor, a taxa de átomos nucleados bcc é maior quando comparamos com filmes mais espessos, por exemplo, para filmes com 15 e 18 ML na mesma temperatura a taxa de nucleação bcc é menor que para filmes com 11 e 13 ML. Isto pode ser visto se

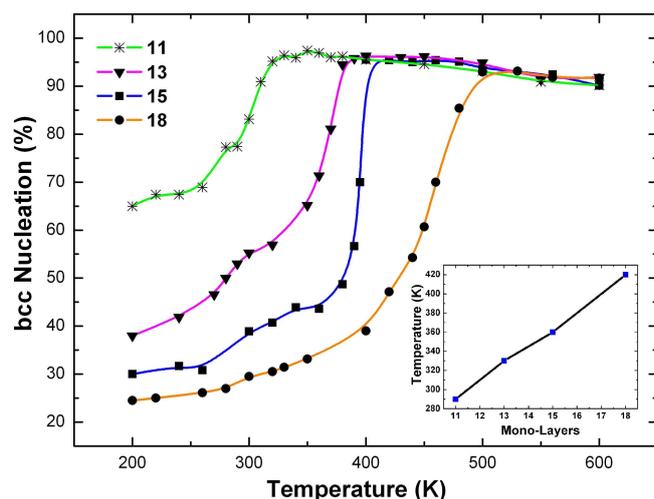


Figura 4.15: Porcentagem de átomos nucleados bcc como função da temperatura após deposição de 11, 13, 15, 18 ML. O gráfico inserido apresenta a temperatura de transição de bcc para bct aproximadamente linear com a espessura

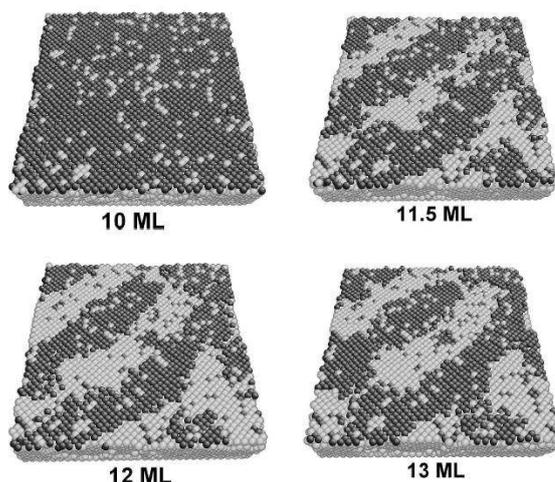


Figura 4.16: Evolução do padrão stripe na primeira mono-camada de Cu após deposição de 10, 11,5, 12 e 13 ML.

comparamos o caso de 11 ML com o caso de 18 ML. A curva para 11 ML mostrou nucleação bcc de 65% em 200 K, bem diferente do caso de 18 ML onde somente 25% dos átomos apresentaram nucleação bcc nessa mesma temperatura. Num caso intermediário, 15 ML em 400 K, a maioria dos átomos foram nucleados bcc (95,5%), porém numa temperatura de 380 K a taxa de nucleação bcc caiu rapidamente atingindo apenas 48,7%. Para que fique mais claro, note que para 13 ML em 380 K a taxa de nucleação bcc é 94,5% bem diferente do caso 15 ML em 380 K. No gráfico inserido na Fig. 4.15 mostramos a temperatura de transição como função do número de camadas.

4.5.3 Stripes

Na deposição de Cu sobre Au (001) encontramos stripes de modo análogo ao caso Cu sobre Ag, nesse caso, só apareceram stripes após deposição de mais de 11 ML como mostrado na Fig. 4.16 que mostra a evolução do padrão stripe. Também calculamos o *strain* compressivo da superfície normal [001], e encontramos que durante o crescimento do filme a compressão foi aproximadamente constante através do filme com $\Delta = -19,33\%$, porém entre 11 e 12 ML depositadas o filme começa a mostrar regiões de “baixa compressão”, $\Delta = -15,5\%$, e regiões de “alta compressão”, $\Delta = -24,9\%$, indicando o modo de formação dos stripes.

A periodicidade do padrão stripe para o presente caso foi estimada em 61 Å, em excelente acordo com resultados experimentais anteriores onde foi encontrado um período entre 60-75 Å. O padrão stripe só apareceu após deposição entre 11 e 12 ML, estando de acordo com resultados experimentais onde os stripes apareceram após deposição de 11 ML. Note que para o caso Cu sobre Au o padrão stripe ocorreu girado de 90° em relação ao padrão stripe apresentado para Cu sobre Ag. Como foi discutido na seção 4.4.3 podem aparecer domínios stripes uns perpendiculares em relação aos outros.

Tanto em resultados experimentais como em nosso trabalho encontramos um maior período no padrão stripe para Cu/Au do que para Cu/Ag. Além disso Cu/Ag apresentou um padrão mais bem definido (ver Figs. 4.16 e 4.10). Isso pode ser explicado se analisarmos as constantes elásticas dos respectivos substratos Au e Ag. As constantes elásticas c_{11} e c_{12} , como ajustadas no potencial de acordo com valores experimentais, estão linearmente relacionadas ao *strain* compressivo da superfície normal [001]. Essas constantes para Au apresentam um valor significativamente maior que para prata, em $ergs/cm^3$, $c_{11} = 1.83$ para Au e $c_{11} = 1.29$ para Ag, $c_{12} = 1.59$ para Au e $c_{12} = 0.91$ para Ag. Sendo assim quando o estresse é relaxado no substrato de Au, ocorreram menores deformações comparadas com o substrato de prata, porque o Au apresenta maiores constantes elásticas relacionadas ao *strain* compressivo da superfície normal. Veja também que essa deformação está propagada tanto no substrato como no filme.

Após o estresse ser relaxado existe uma dependência espacial da razão c/a ao longo do filme e consequentemente uma variação do *strain* compressivo (ver Fig. 4.9). A menor variação do *strain* compressivo ao longo da direção [001] foi para o sistema Cu/Au confirmando nosso entendimento que esse sistema é menos deformado e isso leva a um padrão de modulação levemente mais alargado que para Cu/Ag, conforme apresentado nas Figs. 4.10 e 4.16.

4.5.4 Análise da evolução do tensor de tensão

Também analisamos o produto espessura-estresse para o caso Cu/Au utilizando as expressões 4.2 e 4.3. Na Fig. 4.17 fica claro que o produto espessura-estresse aumenta a medida que acrescentamos camadas de cobre. Isso leva a um acúmulo de estresse que por volta da

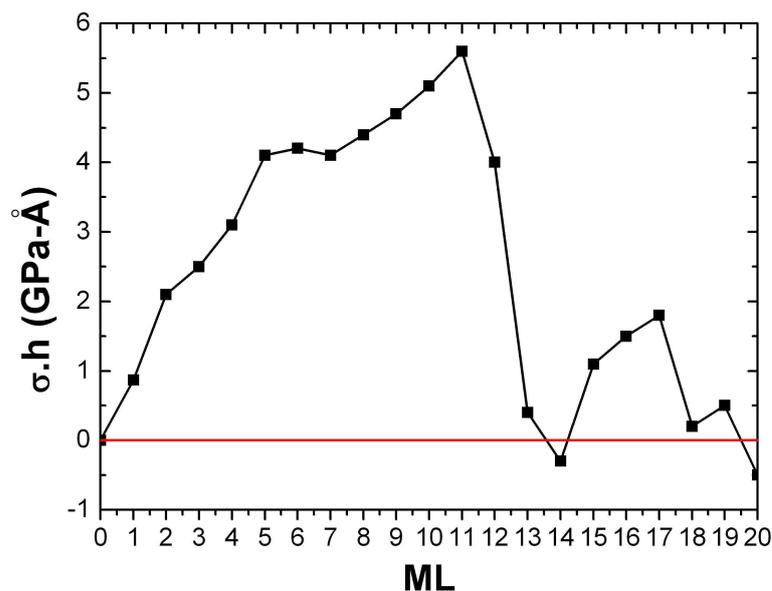


Figura 4.17: Evolução do tensor de tensão para Cu sobre Au. Cálculo do produto espessura-estresse por camada.

11ª camada é relaxado em todo sistema formando um padrão de deformação chamado stripes, análogo ao sistema Cu/Ag.

4.6 Deposição de Paládio em Substrato de Au (001): Formação de Defeitos

Como vimos anteriormente, na deposição de Cu sobre Ag e Cu sobre Au, Cu inicialmente cresceu numa fase bcc, de modo resumido, essa mudança estrutural foi consequência da diferença entre os parâmetros de rede para Cu e Ag (13%), e para Cu e Au (12,9%). Na maioria dos casos a diferença de parâmetro de rede não é 12,2% como proposto por Bain para que uma rede fcc possa ser transformada em uma rede bcc. É óbvio que existem outros fatores que devem também influenciar no modo de crescimento (SK, VW ou Frank-Van der Merwer) como já foi discutido na seção 4.1. A diferença entre os parâmetros de rede do paládio e do ouro é da ordem de 7%.

O crescimento epitaxial está ligado a importantes aplicações tecnológicas em microeletrônica e dispositivos ópticos. Em muitos casos, o crescimento epitaxial leva a formação de defeitos conhecidos como deslocamentos de *misfit* que estão diretamente relacionados com a diferença de parâmetro de rede entre substrato e o filme. Entre os defeitos mais comuns temos deslocamentos e *stacking faults*. Veremos que na deposição de Pd sobre Au o filme

de Pd cresceu na fase fcc como encontrado na natureza, porém após atingir uma espessura crítica relaxou e provocou defeitos tipo *stacking faults*. Para que nossa simulação possa ter os resultados bem interpretados devemos entender como é formado esse tipo de defeito. A teoria sobre defeitos é bem complexa [84,85], mas nos deteremos em explicar o *stacking faults*, considerado um deslocamento parcial.

4.6.1 Stacking Faults

Imagine que tenhamos uma camada denotada por A formada por esferas perfeitas como mostrado na Fig. 4.18 (a). Agora se quisermos empilhar uma segunda camada sobre a camada A teremos duas possíveis posições diferentes e estáveis, imaginando que as esferas se encaixam nos sulcos da primeira camada. Denotamos então essas possíveis configurações diferentes por B e C conforme Fig. 4.18. Se empilharmos uma sequência ABC-ABC-ABC... estamos construindo uma rede fcc e essa direção de empilhamento é a direção [111]. Uma possível sequência tipo AAB é instável e não observada, porém a sequência ABABAB, ou formada por combinações de duas camadas diferentes repetidas, é estável e denota a rede hcp. Então vamos simplificar a notação chamando a sequência ABC por sequência K e a sequência ABA por sequência H, portanto uma sequência ABCABCABC é igual uma sequência KKKKKKKK, e uma sequência ABABABABA é uma sequência HHHHHHHH.

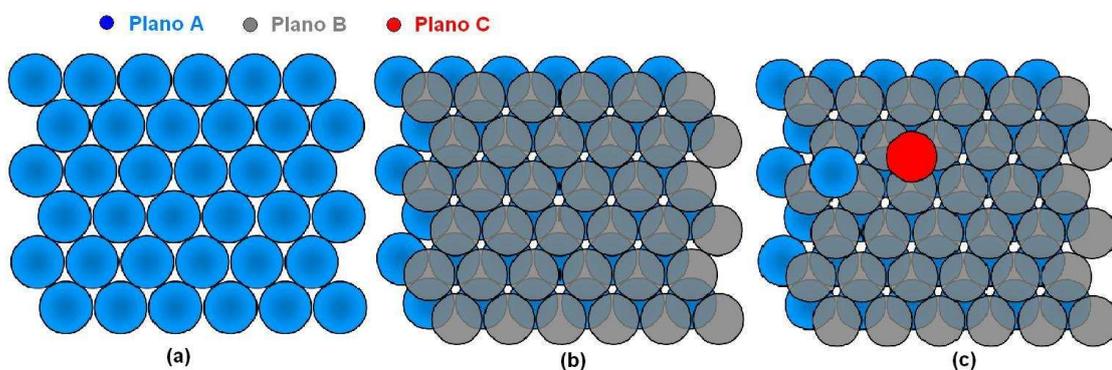


Figura 4.18: (a) camada denota por A, (b) deposição de uma camada denotada por B sobre a camada A, (c) mostra os dois possíveis tipos de deposição de uma terceira camada, tipo A ou C.

Uma sequência H pode aparecer no meio de uma sequência K da seguinte forma:

...ABCABCABC...

...KKKKKKK...

Uma deformação plástica pode produzir uma quebra na sequência anterior gerando:

...ABCA BCB ACBA...

...KKKK **H** KKKK...

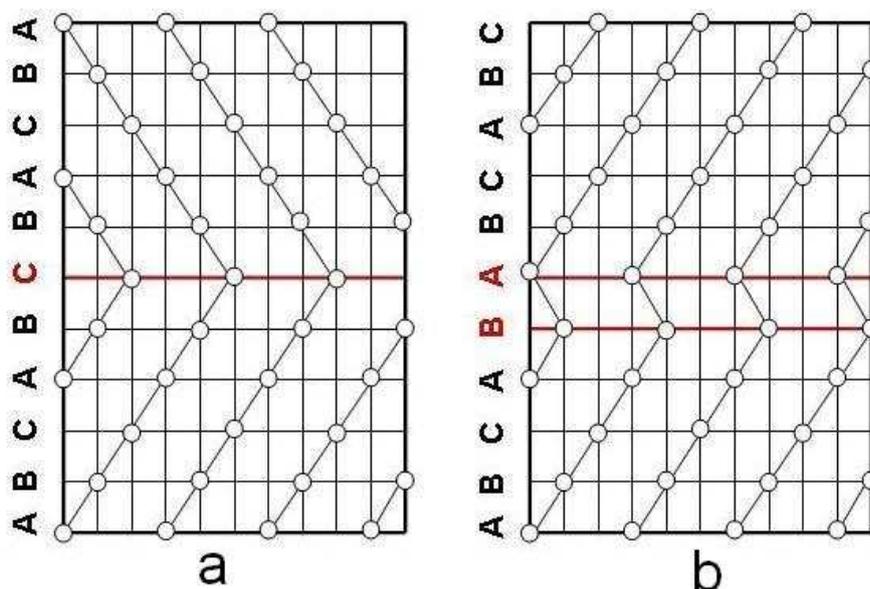


Figura 4.19: (a) *stacking fault* de crescimento, (b) *stacking fault* de deformação

Na Fig. 4.19 nós mostramos uma representação esquemática de empilhamento de planos. A Fig. 4.19 (a) mostra um *stacking fault* de crescimento. O plano do meio da sequência H, plano C, é chamado *twin boundary*. Se a sequência é KKHKKK temos um *stacking fault* de deformação. A Fig. 4.19 (b) mostra esse tipo de defeito, que normalmente aparece em cristais submetidos a tensões externas. Dessa forma com sucessivos deslocamentos parciais (*stacking faults*) é possível em teoria transformar uma rede fcc em hcp. Um exemplo disso é cobalto quando resfriado a uma temperatura abaixo de 720 K, a formação de sequência H é favorecida frente a sequência K [85].

4.6.2 Método Computacional e Parâmetro de Centro-Simetria

O modo de deposição de Pd em substrato de Au foi semelhante ao que fizemos na deposição de Cu em Ag e Cu em Au. Inicialmente o substrato de Au foi relaxado por 300 ps e depois

depositamos átomos de paládio randomicamente, de modo que cada camada foi depositada aproximadamente em 102,5 ps. Utilizamos o potencial EAM para modelar a interação entre Pd e Au (maiores detalhes podem ser vistos na seção 4.3). O método de Ackland-Jones foi utilizado para determinarmos as estruturas.

Além de usarmos o método de Ackland-Jones indentificamos as estruturas utilizando o parâmetro de centro-simetria [39, 76]. Preferimos utilizar o parâmetro de centro-simetria ao invés de apenas analisar o número de coordenação porque em defeitos como *stacking faults* não há mudança no número de coordenação [39]. Essa medida pode avaliar a quebra de inversão de simetria no ambiente local.

Denotamos por c o valor do parâmetro de centro-simetria. Para um perfeito *stacking faults* (ABCBCA) existe uma quebra de inversão de simetria na camada CB, nesse caso, o que deveria ser CBA fica CBC e então $c = 0,0416$ (ver apêndice B). Para um cristal sem defeitos mesmo em altas temperaturas o parâmetro c é menor que 0,01 e para átomos em uma superfície, c é no máximo 0,5. Portanto, como veremos, não é difícil distinguir um ruído térmico de um *stacking faults*. Damos maiores detalhes da teoria no apêndice B

4.6.3 Resultados e Discussão para Pd/Au(001)

Na Fig 4.20 apresentamos através de um método de colorir os resultados para o parâmetro de centro-simetria. Para cada átomo está indexado um valor de c que corresponde a uma determinada cor indicada no mapa de cores, logo abaixo da figura. Átomos com parâmetro de centro-simetria menor que 0,02 ou maior que 0,50 foram feitos invisíveis. As figuras (a), (b), (c) e (d) foram analisadas quando tínhamos 8, 9, 11 e 14 ML depositadas, respectivamente. Observe que na figura (a), só é possível visualizar as duas superfícies que não possuem condição de contorno, os resultados estiveram de acordo com o esperado, o parâmetro de centro-simetria nessas superfícies ficou acima de 0,30 e abaixo de 0,50 (para quase todos os átomos). Ainda na Fig 4.20 (a) ressaltamos que os átomos que foram tornados invisíveis apresentaram valor de c menor que 0,02 confirmando que tanto o substrato como o filme crescido não tiveram nenhuma inversão de simetria na sequência de planos ...ABCABC... (uma referência à seção 4.6.1), e como veremos em maiores detalhes pelo método de Ackland-Jones estamos tratando

de uma rede fcc, tanto para o substrato que já tínhamos um prévio conhecimento da estrutura, como para o filme de paládio agora depositado.

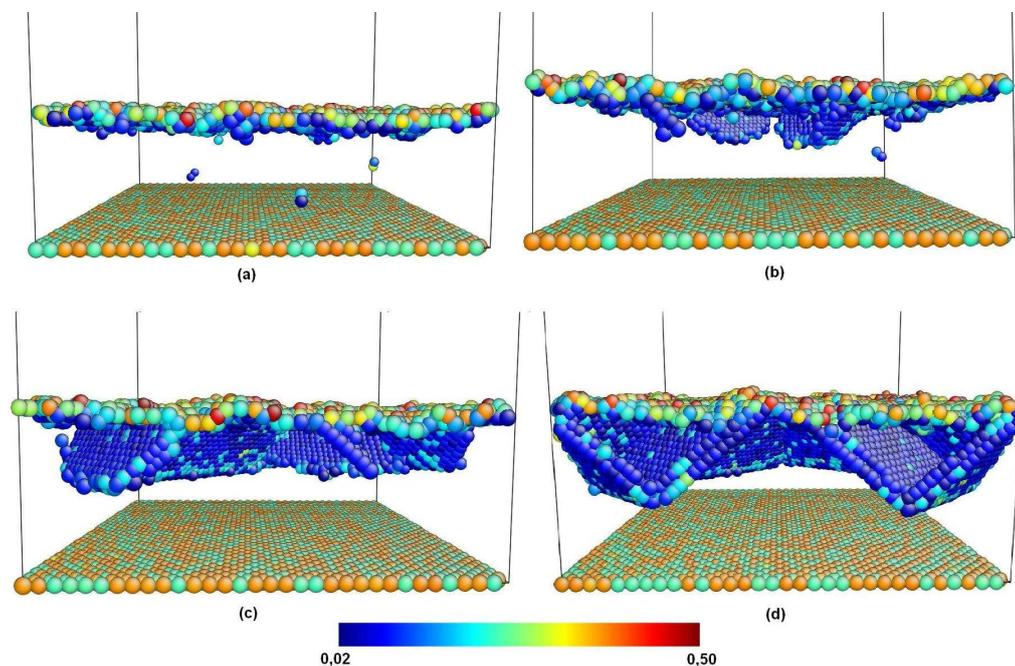


Figura 4.20: Análise do parâmetro de Centro-Simetria no decorrer da deposição. (a) 7 ML, (b) 9 ML, (c) 11 ML, (d) 14 ML.

Na Fig 4.20 (b) é apresentado o início de uma mudança na estrutura do paládio, com 9 ML depositadas, vários átomos (Átomos que não são da superfície) apresentam parâmetro de centro-simetria entre 0,04 e 0,08. Nós falamos anteriormente e também mostramos no apêndice B que isso representa uma quebra da inversão de simetria, em outras palavras, a formação de um *stacking faults*.

Na Fig 4.20 (c), com 11 ML depositadas, se torna mais claro a formação do *stacking faults*, e após 14 ML, Fig. 4.20 (d), o estresse causado pela diferença de parâmetro de rede que foi pouco a pouco acumulado durante o crescimento relaxou em todo o filme e formou *stacking faults* na direção [111]. Isso está melhor visualizado em perspectiva na Fig 4.21 onde temos 14 ML de paládio depositadas.

Na Fig 4.21 (a) fizemos um plano de corte na superfície na direção [001], e como na Fig. 4.20, colorimos pelo parâmetro de centro-simetria, assim, veremos exatamente o que ocorreu no filme de paládio. Observe na figura que existem planos bem definidos onde os átomos apresentaram c entre 0,04 e 0,08. Para melhor visualização, na Fig. 4.21 (b) fizemos um plano

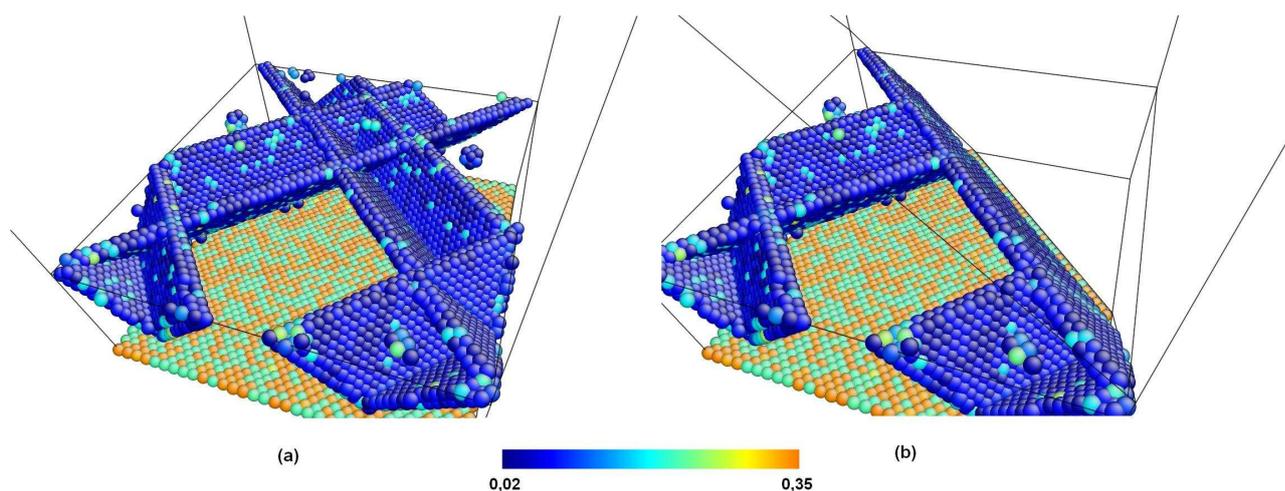


Figura 4.21: Análise pelo parâmetro de centro-simetria. (a) Pd depositado sobre Au(001), 14 ML em perspectiva. (b) o mesmo que (a) mas dessa vez com um plano de corte (111), mostrando que os átomos visíveis pela medida de c formam planos (111).

de corte na direção $[111]$ e observamos que ele é paralelo aos planos que aparecem na figura, mostrando que esses são planos $\{111\}$, isso está de acordo com a teoria apresentada na seção 4.6.1 e 4.6.2 para a ocorrência de um *stacking faults*.

Que tipo de estrutura possui os planos mostrados nas Figs. 4.20 e 4.21 ? O ambiente local dos átomos foram determinados utilizando o método de Ackland-Jones. Verificamos a formação de planos identificados como hcp, portanto, temos uma evidência quase inquestionável que estamos diante de um defeito de *stacking faults*, esse resultado está mais uma vez de acordo com a seção 4.6.1, onde mostramos que a estrutura do *stacking faults* leva a formação de planos hcp pela quebra de inversão da sequência planar de uma rede fcc, passando de uma estrutura cúbica (K) para uma estrutura hexagonal (H) (ver seção 4.6.1). Também fica claro que as Figs. 4.21 e 4.22 estão completamente relacionadas. Os átomos que foram identificados como hcp pelo método de Ackland-Jones estiveram correspondentemente no intervalo de 0,04 a 0,08 para a medida do parâmetro de centro simetria.

A Fig 4.22 mostra o resultado obtido através do método de Ackland-Jones. Átomos coloridos em vermelho indicam fase hcp e coloridos em verdes indicam fase fcc. Observe na Fig 4.20 (a) que paládio embora sob tensões cresceu numa fase fcc e após 9 ML começa a formação de deslocamento parciais nos planos $\{111\}$ formando estruturas hcp. Fizemos planos de cortes em diferentes profundidades na direção de crescimento, mostrando que ocorre a formação de

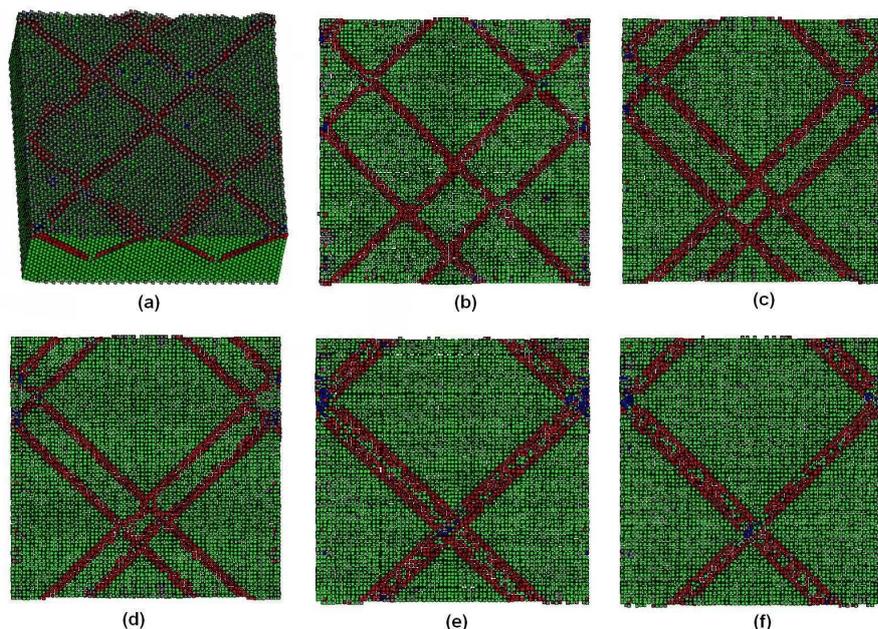


Figura 4.22: Análise pelo método de Ackland-Jones. Átomos coloridos em vermelho identificam estruturas hcp e átomos coloridos em verde indicam estrutura fcc, cinza ocorreu na superfície do filme onde o método não pode identificar tais estruturas. (a) análise feita no sistema inteiro. (b)-(f) foram tomados vários planos de corte na direção [001] em diferentes profundidades.

um padrão quadrado na superfície, muitas vezes referido na literatura como padrão moiré.

Para testarmos a estabilidade do defeito nós variamos a temperatura de 300 até 600 K em 300 ps e mantivemos em 600 K por mais 200 ps, depois decrescemos a temperatura até 200 K em 400 ps. Mesmo variando a temperatura, nenhuma mudança estrutural ocorreu, permanecendo a formação do *stacking faults*.

Nesse capítulo 4 tratamos de algumas deposições de metais em metais. Muito trabalho ainda pode ser feito nesse sentido, normalmente cada tipo de crescimento exige uma interpretação própria. Embora tenhamos usado o mesmo método de deposição em todos os estudos os resultados e análises não se restringiram simplesmente a parametrizações dos novos elementos, exigindo um estudo amplo em cada área, isso pôde ser visto nessa última parte do capítulo em que a análise e interpretação dos resultados para Pd sobre Au foi completamente distinta do que ocorreu para Cu sobre Ag e Cu sobre Au.

No próximo capítulo trataremos outro assunto de grande importância. Estudaremos a nanoindentação de silício por um indentador de diamante.

Capítulo 5

Nanoindentação

Por motivos de aplicação tecnológica, silício é um dos materiais mais estudados nas últimas décadas. Diversos trabalhos foram realizados no intuito de estudar as transições de fase de silício por nanoindentação ou através de pressão hidrostática usando uma célula de diamante *anvil* (DAC). Assim, tanto em estudos de nanoindentação como aplicando pressão por meio de uma DAC ou instrumentos similares foi possível observar mudanças de fases na estrutura do silício.

A formação de uma fase metálica para silício é observada em pressões da ordem de 10-14 GPa. Para pressões entre 40-49 GPa, o silício se rearranja numa fase hcp, de modo que em 79 GPa ocorre outra transição de fase, passando de uma estrutura hcp para fcc que é estável até 248 GPa [13, 86, 87]. Essas mudanças de fases também são confirmadas por estudos de resistividade elétrica que revelam uma diminuição da resistividade do silício, atribuindo tal medida a formação de estruturas tipicamente metálicas como citadas anteriormente.

Nós realizamos simulações de nanoindentação utilizando um indentador esférico de diamante. Vamos apresentar o método utilizado na seção seguinte. Resultados e discussão serão tratados na seção 5.2

5.1 Modelo Teórico Computacional

Nós modelamos a interação entre silício e carbono utilizando o potencial de Tersoff como descrito na seção 2.2.3. A parametrização necessária para Si-Si, C-C e C-Si foi tomada de [42], conforme publicado por Tersoff. As equações de movimento foram integradas no ensemble canônico utilizando o formalismo de Nosé-Hoover, resolvendo as equações com o algoritmo de

Verlet implementado em [50]

Conforme mostrado na Fig 5.1, nós construímos um indentador esférico de diamante com raio 5 nm possuindo 22 676 átomos. O parâmetro de rede utilizado para carbono na estrutura de diamante foi de 3.57 Å e o indentador encontra-se inicialmente a 7 Å do substrato. O substrato de silício foi construído com dimensões $24 \times 24 \times 6 \text{ nm}^3$ tendo parâmetro de rede inicial de 5.43 Å possuindo 175 000 átomos. O sistema inteiro é relaxado por 100 ps e depois indentamos a superfície [001] do silício. A pressão no indentador foi medida pela expressão [31]:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i}{V} \quad (5.1)$$

A carga no indentador é aumentada adicionando uma força média constante aos átomos do topo, pressionando o indentador contra o substrato até que atinja uma pressão de 14 GPa, isso é feito a cada 60 ps para que o sistema relaxe até sofrer outro aumento de pressão. Nos últimos 20 ps de cada relaxação, após aumentarmos a carga no indentador, tomamos a média da pressão sobre 1000 medidas.

Os resultados foram analisados basicamente utilizando número de coordenação e uma curva de deslocamento por pressão no indentador é analisada.

5.2 Resultados e Discussão

A pressão no indentador cresceu até 14 GPa. A figura 5.1 mostra um comportamento aproximadamente linear para uma curva de pressão por deslocamento. Também analisamos o número de coordenação quando o indentador atingiu a pressão máxima 14 GPa. Parte da região indentada apresentou número de coordenação 5, 6, ou 7 sugerindo conforme estudos experimentais anteriores a formação de uma fase metálica para silício. A figura 5.2 mostra a análise do número de coordenação por meio de um método de colorir. Note que a região indentada apresenta uma estrutura diferente da estrutura de diamante.

Estes resultados estiveram de acordo com trabalhos teóricos e experimentais anteriores ao nosso. O estudo desse sistema ainda pode ser amadurecido. Vimos então que com DM também foi possível modelar a nanoindentação de sistemas semicondutores utilizando um potencial adequado. Os resultados obtidos estiveram em bom acordo com trabalhos anteriores ao nosso.

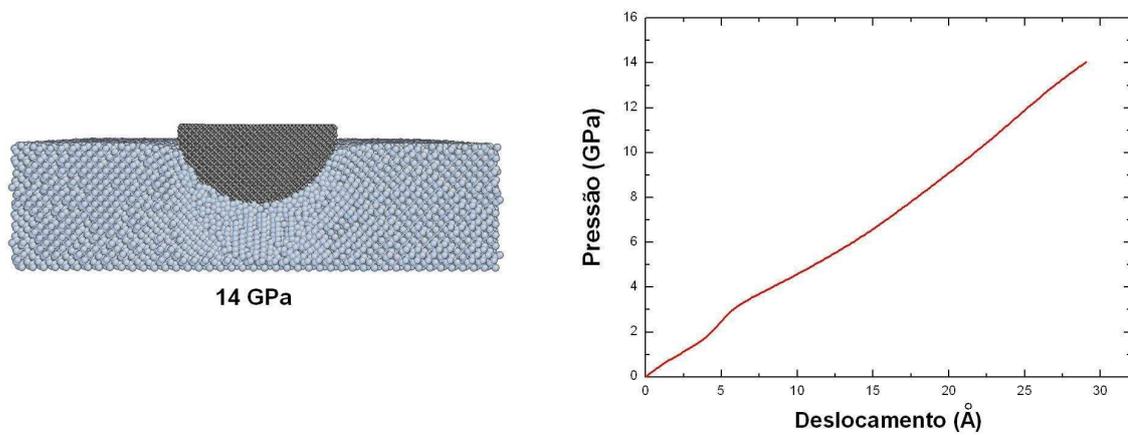


Figura 5.1: Curva de pressão por deslocamento para o indentedor esférico de diamante

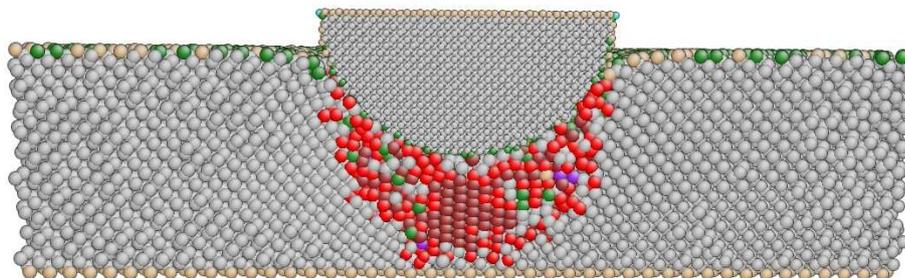


Figura 5.2: Análise do número de coordenação em 14 GPa. Verde, cinza, vermelho, marrom, púrpura indicam números de coordenação 3, 4, 5, 6, 7, respectivamente.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas Futuras

Envisionamos vários ramos de pesquisa onde temos grande interesse e motivação para realizar um bom trabalho. Infelizmente não é possível apresentar os resultados que ainda estão sendo desenvolvidos, mas faremos uma breve introdução de alguns tópicos estudados e resultados preliminares obtidos. Como exemplo tomamos o estudo de nanofios metálicos, crescimento de filmes finos metálicos e semicondutores e estudos de transição de fase em silício.

6.1 Perspectivas Futuras

6.1.1 Nanofios Metálicos

A princípio estamos interessados nas possíveis fases que um nanofio pode ter quando sujeito a um stress externo ou quando sofre uma transformação de fase espontânea induzida por stress de superfície. Nosso foco inicial está no estudo do mecanismo de formação e propagação de defeitos em nanofios quando sujeitos a tensões de deformação. Atualmente defeitos são largamente estudados por razões tecnológicas. Na fabricação de nanofios inevitavelmente esses “defeitos” aparecem e em muitos casos podem ter aplicações de grande interesse.

Ainda em fase de estudos, nós construímos nanofios de cobre com dimensões $5 \times 5 \times 30 \text{ nm}^3$ orientado na direção [110]. Durante 8 ns, através de incrementos uniformes de *strain* e subsequente tempo de relaxação, tensionamos o fio na direção [110] até que seu comprimento chegasse a 1.8 do tamanho original. O parâmetro de centro-simetria foi utilizado para analisar as estruturas do nanofio, o que nos sugeriu formação e propagação de defeitos. A Fig 6.1 mostra a análise do fio pelo parâmetro de centro-simetria em diferentes valores de *strain* e tempo de simulação. Método de Ackland-Jones e número de coordenação também podem ser

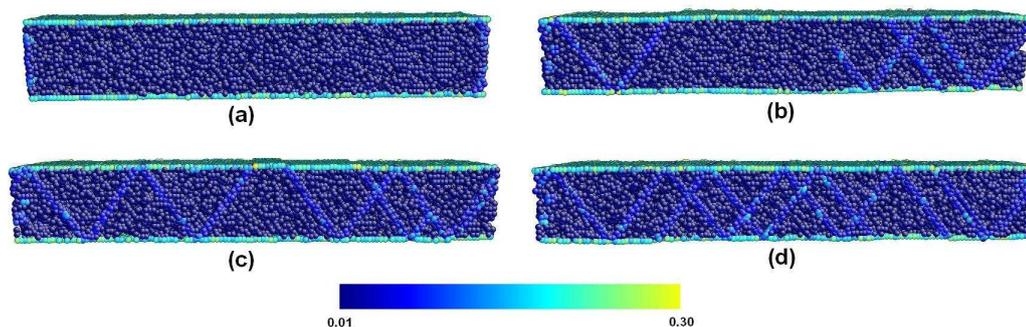


Figura 6.1: Análise pelo parâmetro de centro-simetria. (a) nanofio relaxado. (b) nanofio alongado de 12.4%, (c) alongado 12.6%, (d) alongado 18%

analisados. Ressaltamos que análises e interpretações físicas mais precisas ainda estão sendo amadurecidas.

6.1.2 Crescimento de Filmes Metálicos e Semicondutores

A análise dos tipos de crescimento podem ser estudadas utilizando potenciais mais sofisticados para modelagem de metais ou semicondutores, podemos citar o potencial MEAM [88] que é o potencial EAM com modificações para incluir forças angulares. Com esse potencial podemos também modelar sistemas covalentes.

6.1.3 Estudo de Transição de Fase em Silício

A modelagem das possíveis transições de fase em silício podem ser estudadas simulando um efeito de uma célula de diamante anvil (DAC) ou equipamentos similares. Uma estrutura de carbono na forma de diamante é construída de modo a reproduzir um efeito equivalente a esses equipamentos e reproduzir altas pressões em determinadas direções.

6.2 Conclusão

Como vimos no decorrer do texto, muitos são os tipos de problemas que podem ser estudados utilizando dinâmica molecular. Estudamos problemas que envolveram diversas análises de crescimento heteroepitaxial, nanoindentação e nanofios metálicos. As interpretações físicas dos problemas estudados foram inúmeras vezes discutidas e repensadas até chegarmos num senso comum. Nós focamos nossa atenção no capítulo 4 onde julgamos obter resultados mais

interessantes. Entre erros e acertos, sem contar os computadores extras que tivemos a disposição, mais de 300 trabalhos foram submetidos ao cluster do IFGW e ao CENAPAD. Assim terminamos nossos estudos e esperamos ter convencido os leitores que nos dias de hoje, em determinadas situações, Dinâmica Molecular é um bom método de obtermos respostas para problemas como discutidos no corpo desse trabalho.

Apêndice A

Equivalência das Equações de Nosé com o Ensemble Canônico

Agora vamos mostrar que o esquema proposto por Nosé reproduz o sistema canônico numa temperatura T . Uma observação importante é que o hamiltoniano dado na equação 3.9 é conservado e então nosso sistema estendido produz um ensemble microcanônico de $(f + 1)$ graus de liberdade. Isso pode ser visto na equação abaixo:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \left(\frac{dH}{dp_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{dH}{dr_i} \frac{dr_i}{dt} \right) + \frac{dH}{dp_s} \frac{dp_s}{dt} + \frac{dH}{ds} \frac{ds}{dt} = 0 \quad (\text{A.1})$$

Fazendo $(f + 1) = g$, definimos uma função partição no ensemble microcanônico dada por:

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int ds \int d\vec{p} \int d\vec{r} \delta \left(\sum_i \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i s^2} + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 + V + g k_B T \ln s - E \right). \quad (\text{A.2})$$

Onde $\delta(x)$ é a função delta de Dirac.

O momento \vec{p}_i é transformado como $p_i = s \vec{p}'_i$, e o elemento de volume é dado por: $d\vec{p} d\vec{r} = s^{3N} d\vec{p}' d\vec{r}'$. Agora podemos escrever a equação A.2 da seguinte forma:

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int d\vec{p}' \int d\vec{r}' \int ds s^f \delta \left(\sum_i \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i s^2} + \frac{p_s^2}{2Q} + V + (f + 1) k_B T \ln s - E \right). \quad (\text{A.3})$$

Mas função delta de Dirac tem a seguinte propriedade:

$$f'(s) \delta(f(s)) = \delta(s - s_0), \quad (\text{A.4})$$

onde s_0 é o zero da função $f(s)$. Tomando $f(s)$ como:

$$f(s) = \left(\sum_i^N \sum_\alpha \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \frac{p_s^2}{2Q} + V + gk_B T \ln s - E \right), \quad (\text{A.5})$$

$$f'(s) = \frac{1}{s} gk_B T. \quad (\text{A.6})$$

Então $\delta(f(s))$ pode ser escrito como:

$$\delta(f(s)) = \frac{s\delta(s - s_0)}{gk_B T}. \quad (\text{A.7})$$

E a função partição fica:

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int d\vec{p}' \int d\vec{r} \int ds s^{3N} \delta(f(s)) \quad (\text{A.8})$$

$$= \frac{1}{N!} \int dp_s \int d\vec{p}' \int d\vec{r} \int ds s^{3N} \frac{s\delta(s - s_0)}{gk_B T}. \quad (\text{A.9})$$

mas s_0 é a raiz de $f(s)$ que é dada por:

$$\sum_i^N \sum_\alpha \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + \frac{p_s^2}{2Q} + V + gk_B T \ln s_0 - E = 0. \quad (\text{A.10})$$

Para resumir as expressões vamos utilizar:

$$H'(p', r) = \sum_i^N \sum_\alpha \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + V. \quad (\text{A.11})$$

Isolando s_0 encontramos que :

$$\ln s_0 = \frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{gk_B T}, \quad (\text{A.12})$$

$$s_0 = \exp \left[\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{gk_B T} \right]. \quad (\text{A.13})$$

Substituindo o valor de s_0 na equação A.9 teremos:

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int d\vec{p}' \int d\vec{r} \int ds \frac{s^{(3N+1)}}{gk_B T} \delta \left(s - \exp \left[\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{gk_B T} \right] \right). \quad (\text{A.14})$$

A função delta de Dirac tem a seguinte propriedade:

$$\int f(s) \delta(s - a) ds = f(a). \quad (\text{A.15})$$

Então podemos integrar:

$$\int ds s^{(3N+1)} \delta \left(s - \exp \left[\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{gk_B T} \right] \right). \quad (\text{A.16})$$

A equação A.16 pode ser escrita como:

$$\int ds s^{(3N+1)} \delta \left(s - \exp \left[\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{gk_B T} \right] \right) = \left[\exp \left(\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{gk_B T} \right) \right]^{(3N+1)} \quad (\text{A.17})$$

Substituindo A.17 em A.14 temos:

$$Z = \frac{1}{N!} \int dp_s \int d\vec{p} \int d\vec{r} \int ds \frac{s^{(3N+1)}}{gk_B T} \delta \left(s - \exp \left[\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{gk_B T} \right] \right) \quad (\text{A.18})$$

$$= \left(\frac{3N+1}{gk_B T} \right) \frac{1}{N!} \int dp_s \int d\vec{p}' \int d\vec{r} \exp \left(\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{k_B T} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$= \left(\frac{3N+1}{gk_B T} \right) \frac{1}{N!} \int d\vec{r} \int d\vec{p}' \int dp_s \exp \left(\frac{E - H'(p', r) - \frac{p_s^2}{2Q}}{k_B T} \right) \quad (\text{A.20})$$

Vamos agora integrar A.20 na variável p_s . A integração é simples e a função partição Z ficará:

$$Z = \frac{3N+1}{g} \left(\frac{2\pi Q}{k_B T} \right)^{1/2} \exp(E/k_B T) Z_{NVT}. \quad (\text{A.21})$$

Se escolhermos $g = 3N + 1$

$$Z = \left(\frac{2\pi Q}{k_B T} \right)^{1/2} \exp(E/k_B T) Z_{NVT}. \quad (\text{A.22})$$

Onde Z_{NVT} é a função partição do ensemble canônico.

$$Z_{NVT} = \frac{1}{N!} \int d\vec{p}' \int d\vec{r} \exp[-H'(p', r)/k_B T] \quad (\text{A.23})$$

Com isso Nosé mostrou que se esperarmos um tempo suficiente as médias estatísticas que são arbitrárias em p_i/s e r_i são exatamente a mesma do ensemble canônico. Ou podemos dizer: A distribuição microcanônica causada por termos estendido ao sistema é equivalente a distribuição canônica nas variáveis \vec{r} , p' .

Apêndice B

Parâmetro de Centro Simetria

Uma das medidas muito usadas em nosso trabalho foi o parâmetro de centro simetria, denotado por \mathbf{c} no texto. Como veremos, a medida de \mathbf{c} é um modo de quantificar a quebra de inversão de uma simetria. Mais especificamente, como explicado na secção 4.6.1, um stacking faults, por exemplo, ocorre quando uma quebra na sequência de planos ABC para ABA. O parâmetro de centro simetria é útil para visualizar “falhas de empilhamento” em cristais de alta simetria como fcc e bcc. Assim um modo de medir isso é como descrito abaixo:

Para o cálculo do conjunto $c_i, i = 1, 2 \dots N$, onde N é o número de átomos do sistema e c_i é o parâmetro de centro simetria para cada átomo, definimos uma constante M que normalmente assume valores 8 e 12 para redes bcc e fcc, respectivamente. O que de fato é feito para definir M é calcular o número de vizinhos mais populosos da configuração $N_i, i = 1, 2 \dots N$ e então atribuir esse valor a M .

Então para cada átomo i temos definido um número de vizinhos *default* M , e um valor N_i que representa o número real de vizinhos para cada átomo. Agora vamos definir um valor m_i que é dado pelo mínimo entre M e N_i :

$$m_i = \min(M, N_i) \tag{B.1}$$

Um átomo isolado ($m_i = 0$) deve ter perfeita inversão de simetria porque não possui nenhum vizinho, assim, sempre que $m_i = 0$ definimos $\mathbf{c} = 0$. Se $m_i = 1$, o átomo possui apenas um vizinho e portanto não tem nenhuma simetria de imagem, quero dizer, não existe nenhum outro átomo com algum tipo de simetria em relação ao primeiro, assim, entendemos que nesse sentido essa é a quebra de simetria máxima, e então para $m_i = 1$ temos $\mathbf{c} = 1$.

O caso mais complicado para definirmos esse parâmetro obviamente é quando $m_i > 2$. Para definir c nesse caso vamos utilizar o seguinte procedimento:

1. Após conhecermos cada vizinho de um átomo i ordene os j vizinhos de acordo com suas distâncias d_j ao átomo i . Meça o valor de m_i para cada um, depois tome o átomo com menor valor de m_i (guarde ele).
2. Agora, dado d_1 conforme indentificado previamente no item 1, escolha entre os $(m_i - 1)$ vizinhos a distância d_j que minimiza o módulo da função vetorial:

$$D_j = |\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_j|^2 \quad (\text{B.2})$$

Na expressão B.2 está contida a idéia básica do parâmetro de centro simetria. Note que se dispormos de uma rede fcc perfeita cada átomo possui $m_i = 12$, exceto átomos da superfície. Quando tomamos qualquer átomo dessa rede e medimos o valor D_j certamente vamos encontrar **zero**. Isso porque para cada átomo sempre existe um outro, simetricamente oposto, que anula o valor da expressão B.2. Mesmo que somemos sobre todos os possíveis valores para d_j no conjunto dos $(m_i - 1)$ vizinhos, ainda teremos como resposta $D_j = 0$. Porém quando existe desvios na rede o valor desse parâmetro se afasta de zero e pode assumir valores bem definidos para determinados tipos de defeitos como *stacking faults*.

Após feito o passo 2 repita o cálculo novamente, agora, retirando do conjunto em análise o “átomo d_1 ” e o átomo que minimizou a função D_j . Para cada átomo será necessário fazer essa conta $m_i/2$ vezes (porque é feita aos pares). Então definimos o parâmetro de centro simetria de modo normalizado da seguinte forma:

$$c_i = \frac{\sum_{k=1}^{m_i/2} D_k}{2 \sum_{j=1}^{m_i} |\mathbf{d}_j|^2} \quad (\text{B.3})$$

Note que essa expressão contém a soma de todas os possíveis D_j para cada átomo conforme explicado acima. Desse modo é possível medir o quanto de desvio ocorreu numa rede fcc ou bcc.

Essa medida fica bastante clara quando a calculamos em redes com defeitos, que em certo sentido obedecem uma regra matemática, dessa forma, muitos defeitos possuem definição precisa, mais uma vez tomamos como exemplo o caso do *stacking faults* como discutido na secção 4.6.1. Isso faz com que o parâmetro de centro simetria assuma valores bem definidos nesses defeitos, tornando-o distinguível de efeitos de temperatura e assumindo diferentes valores conforme tipos de defeito e deformações.

Apêndice C

O Método de Ackland-Jones

É comum querermos saber em qual ou quais estruturas um determinado sistema se encontra durante o crescimento epitaxial ou após uma transição de fase. Para analisarmos as estruturas que emergiram após a deposição de Cu/Ag, Cu/Au e Pd/Au nós utilizamos um método recentemente relatado em [72]. Esse método usa como princípio a função de distribuição angular para distinguir estruturas bcc, fcc e hcp. Ackland e Jones construíram um algoritmo aproximativo que compara a distribuição angular de rede cristalinas perfeitas e redes com distorções geradas em simulações.

Conforme publicado em [72] a Tabela C.1 mostra a distribuição de frequências angulares das redes fcc, bcc e hcp. Para que o método possa não somente indentificar estruturas perfeitas mas também determinar estruturas com pequenas distorções causadas por tensões e efeitos de temperatura, são definidos parâmetros de desvios dos valores esperados para redes perfeitas (δ). Esses parâmetros foram escolhidos por Ackland e Jones de modo a incluírem na análise redes com desvios de um cristal perfeito de até 10% de diferença das distâncias interatômicas.

Observe na Fig. 4.3 (Cap. 4) que cada distribuição tem uma particularidade que permite distinguir um cristal de outro. Para um cristal perfeito uma simples medida de χ_0 (ver Tabela C.1) seria suficiente para distinguir fcc, hcp e bcc. Infelizmente na maioria dos casos não tratamos com cristais perfeitos, pequenas mudanças na estrutura podem causar diferentes valores da distribuição angular. Uma rede bcc possui $\chi_0 = 7$, porém, pode apresentar $\chi_0 = 6$ ou até mesmo $\chi_0 = 5$ se alguns vizinhos forem perdidos. Isso nos leva a fazer uma análise mais detalhada da situação. Podemos diferenciar a estrutura bcc das estruturas fcc/hcp pela

Tabela C.1: Definição das oito regiões angulares χ_i e o cálculo das frequências angulares para redes bcc, fcc e hcp. Também é mostrado o cálculo de δ que auxilia na determinação das estruturas

| | $\cos\theta_{ijk}(Menor)$ | $\cos\theta_{ijk}(Maior)$ | <i>bcc</i> | <i>fcc</i> | <i>hcp</i> |
|----------------|---------------------------|---|------------|------------|------------|
| χ_0 | -1.0 | -0.945 | 7 | 6 | 3 |
| χ_1 | -0.945 | -0.915 | 0 | 0 | 0 |
| χ_2 | -0.915 | -0.775 | 0 | 0 | 6 |
| χ_3 | -0.775 | -0.705 | 36 | 24 | 21 |
| χ_4 | -0.195 | 0.195 | 12 | 12 | 12 |
| χ_5 | 0.195 | 0.245 | 0 | 0 | 0 |
| χ_6 | 0.245 | 0.795 | 36 | 24 | 24 |
| χ_7 | 0.795 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| δ_{bcc} | | $0.35\chi_4/(\chi_5 + \chi_6 + \chi_7 - \chi_4)$ | | | |
| δ_{CP} | | $0.61 1 - \chi_6/24 $ | | | |
| δ_{fcc} | | $0.61(\chi_0 + \chi_1 + \chi_2)/6$ | | | |
| δ_{hcp} | | $(\chi_0 - 3 + \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 - 9)/12$ | | | |

análise de χ_4 . Note que a razão entre χ_4 e χ_6 das estruturas fcc e hcp é 1:2 e razão entre χ_4 e χ_6 para a estrutura bcc é 1:3. Além disso o algoritmo incorpora outros detalhes. Por exemplo; se a partícula tem $\chi_0 = 7$ e $N = 14$, a estrutura muito provavelmente será bcc, aqui N é o numero de vizinhos, considerando na contagem os segundos vizinhos também.

A maior dificuldade encontra-se então em distinguir a rede fcc da hcp. Observe que somente χ_2 não é uma boa medida para distinguir fcc de hcp. Isso porque pode haver uma sobreposição de χ_3 da estrutura bcc com χ_3 da estrutura fcc, levando há um enganosa determinação de uma estrutura hcp. Para resolver este problema analisamos a medida de $(\chi_0, \chi_0 + \chi_1 + \chi_2)$ que para fcc é (6, 6) e para hcp é (3, 9). O algoritmo proposto por Ackland e Jones para distinguir as estruturas segue abaixo:

- (i) Avaliar a separação média quadrática $r_0^2 = \sum_{j=1}^6 r_{ij}^2/6$ para as seis partículas mais próximas à i.
- (ii) Encontrar N_0 vizinhos com $r_{ij}^2 < 1.45r_0^2$ e N_1 com $r_{ij}^2 < 1.55r_0^2$.
- (iii) Calcular o cosseno do ângulo de ligação, $\cos\theta_{ijk}$, entre todos os $N_0(N_0 - 1)/2$ vizinhos.
- (iv) Determinar os χ_i a partir do cosseno do ângulo de ligação.
- (v) Atribuir como desconhecido qualquer átomo com $N_0 < 11$ ou $\chi_0 > 0$.
- (vi) Se $\chi_0 = 7$, partícula bcc, se $\chi_0 = 6$, partícula fcc, se $\chi_0 = 3$, partícula hcp.

(vii) A partir dos cossenos nos ângulos previamente já calculados definir desvios, δ , da distribuição angular esperada.

(viii) Se nenhum $\delta < 0.1$ a estrutura é desconhecida.

(ix) Se $\delta_{bcc} < \delta_{CP}$ e $10 < N_1 < 13$ atribua bcc.

(x) Se $N_0 > 12$ a estrutura não é atribuída. Se $\delta_{hcp} < \delta_{fcc}$ implica estrutura hcp e

$\delta_{fcc} < \delta_{hcp}$ implica em estrutura fcc.

Referências Bibliográficas

- [1] B.J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [2] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [3] L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1967).
- [4] F. F. Abraham, R. Walkup, H. Gao, M. Duchaineau, T. D. De La Rubia, M. Seager; Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world's fastest computer: work-hardening. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **99**(9), 5783 (2002).
- [5] Ajing Cao and Yueguang Wei, *Phys. Rev. B*, **74**, 214108 (2006).
- [6] Changjiang Ji and Harold S. Park, *Nanotechnology* **18**, 305704 (2007).
- [7] Ajing Cao and Yueguang Wei, and En. Ma, *Phys. Rev. B*, **77**, 195429 (2008).
- [8] Jiankuai Diao, Ken Gall, Martin L. Dunn, Jonathan A. Zimmerman, *Acta Materialia* **54**, 643 (2006).
- [9] Brian Hyde, Horacio D. Espinosa, and Diana Farkas, *JOM* **September**, 62 (2005).
- [10] Chun-Wei Pao, Stephen M. Foiles, Edmund B. Webb III, David J. Srolovitz,1, and Jerrold A. Floro, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 036102 (2007).
- [11] Chun-Wei Pao and David J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 186103 (2006).
- [12] Chun-Wei Pao and David J. Srolovitz, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **54**, 2527 (2006).
- [13] D. E. Kim and S. I. Oh, *Nanotechnology*, **17**, 2259 (2006).
- [14] V. I. Ivashchenko, P. E. A. Turchi, and V. I. Shevchenko1, *Phys. Rev. B*, **78**, 035205 (2008).

- [15] W. C. D. Cheong and L. C. Zhang, *Nanotechnology* **11**, 173 (2000).
- [16] M. Suri and T. Dumitrica, *Phys. Rev. B*, **78**, 081405(R) (2008).
- [17] Mads R. Soresen, Mads Brandbyge, and Karsten W. Jacobsen, *Phys. Rev. B*, **57**, 3283 (1998).
- [18] J. H. A. Hagelaar, E. Bitzek, C. F. J. Flipse, and P. Gumbsch, *Phys. Rev. B*, **73**, 045425 (2006).
- [19] E. Medina, M. Diaz, N. Leon, C. Guerrero, and A. Hasmy, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 026802 (2003).
- [20] S. Jun, Y. Lee, S. Y. Kim, S. Im, *Nanotechnology*, **15**, 1169 (2004).
- [21] Michael Chandross, Chistian D. lorenz, Gary S. Grest, Mark J. Stevens, and Edmund B. webb III, *JOM* **September**, 55 (2005).
- [22] Yunsic Shim, Valery Borovikov, Blas P. Uberuaga, Arthur F. Voter, and Jacques G. Amar¹, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116101 (2008).
- [23] S. C. Costa, P. S. Pizani, and J. P. Rino, *Phys. Rev. B*, **68**, 073204 (2003).
- [24] Jose Pedro Rino e Nelson Studart, *Quim. Nova*, **24**, 838 (2001).
- [25] Murray S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1285 (1983).
- [26] Murray S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B*, **29**, 6443 (1984).
- [27] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, *Phys. Rev. B*, **33**, 7983 (1986).
- [28] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [29] João F. Justo, martin Z. Bazant, Efthimios Kaxiras, V. V. Bulatov, Sidney Yip, *Phys. Rev. B*, **58**, 2359 (1998).
- [30] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber, *Phys. Rev. B*, **31**, 5262 (1985).
- [31] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford, (1987).
- [32] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. London A.*, **106**, 463 (1924).
- [33] B. M. Axilrod, E. Teller, *Journal of Chemical Physics*, **11**, 299, (1943).
- [34] M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. B* **22**, 1564 (1980).

- [35] J. Cai, Y. Y. Ye, Phys. Rev. B **54**, 8398 (1996).
- [36] C. Vailhe and D. Farkas, J. Mater. Res. **12**, 2559 (1997).
- [37] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, Phys. Rev. B **29**, 2963 (1984).
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev **136**, b864 (1964).
- [39] Editor, Sidney Yip, *Handbook of Materials Modeling*, Berlin: Springer, (2005).
- [40] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **37**, 6991 (1988).
- [41] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **38**, 9902 (1988).
- [42] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **39**, 5566 (1989).
- [43] Tom M. Apostol, *Calculus, One-variable calculus, with an introduction to linear algebra*, New York, (1967).
- [44] Shuchi Nosé, Molecular Physics,**52**, 255 (1984).
- [45] Shuchi Nosé, Molecular Physics,**52**, 255 (1984).
- [46] William G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [47] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Oxford, (1996).
- [48] Glenn J. Martyna and Michael L. Klein, Mark Tuckerman, J. Chem. Phys, **97**, 2635 (1992).
- [49] Stephen T. Thornton, Jerry B. Marion, *Classical Dynamics of Particles and Systems*, New York, (2003).
- [50] S. J. Plimpton, Jou. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
- [51] <http://lammmps.sandia.gov>
- [52] <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.html>
- [53] <http://mt.seas.upenn.edu/Archive/Graphics/A/>
- [54] J. Li, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **11**, 173 (2003).
- [55] <http://www.ph.ed.ac.uk/s0567226/ballviewer.htm>
- [56] J A Venables, G. D. T. Spiller and M Hanbucken, Rep. Prog. Phys. **47**, 399 (1984).

- [57] John A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film processes*, Cambridge, (2001).
- [58] D. Winau, R. Koch, A. FUhrmann, and K. H. Rieder, *J. Appl. Phys.* **70**, 3081 (1991).
- [59] E. C. Bain, *Trans. AIME* **70**, 25 (1924).
- [60] B. M. Ocko, I. K. Robinson, M. Weinert, R. J. Randler, and D. M. Kolb, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 780 (1999).
- [61] M.A. Pfeifer, O. Robacha, B.M. Ockob, I.K. Robinson, *Physica B* **357**, 152 (2005).
- [62] L. A. Bruce and H. Jaeger, *Philos. Mag.* **36**, 1331 (1977).
- [63] W. F Egelhoff Jr. and I. Jacob, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 921 (1989).
- [64] R. J. Randler, D. M. Kolb, B. M. Ocko, I. K. Robinson, *Surf. Sci.* **447**, 187 (1999).
- [65] M. Dietterle, T. Will, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **396**, 189 (1997).
- [66] Elmar Hahn, Elisabeth Kampshoff, Nicolas Wälchli, and Klaus Kern, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1803 (1994)
- [67] Nishiyama, Zenji, *Martensitic transformation*, New York ; San Francisco : Academic Press, (1978).
- [68] J. R Chelikowsky, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **38**, 7966 (1988)
- [69] T. Kraft, P. M. Marcus, M. Methfessel, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **48**, 5886 (1993).
- [70] A. M. Bittner, J. Wintterlin, G. Ertl, *Surf. Sci.* **376**, 267 (1996).
- [71] W. Obretenov, U. Schmidt Muller, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Muller, H. Siegenthaler and E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 692 (1993).
- [72] G. J. Ackland and A. P. Jones, *Phys. Rev. B* **73**, 054104 (2006).
- [73] Michael I. Haftel, Mervine Rosen, Tameika Franklin, and Matthew Hettermann, *Phys. Rev. B* **53**, 8007 (1995).
- [74] J. A. Sprague, F. Montalenti, B. P. Uberuaga, J. D. Kress, and A. F. Voter, *Phys. Rev. B* **66**, 205415 (2002).
- [75] J. Dana Honeycutt and Hans C. Andemen, *J. Phys. Chem.* **91**, 4950 (1987).
- [76] Cynthia L. Kelchner, S. J. Plimpton, J. C. Hamilton, *Phys. Rev. B* **58**, 11085 (1998).

- [77] Graeme J. Ackland, A. P. Jones, R. Noble-Eddy, *Materials Science and Engineering A*, **481-482**, 11 (2008).
- [78] C. E. Botez, P. F. Miceli, P. W. Stephens, *Phys. Rev. B* **64**, 125427 (2001).
- [79] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Pergamon, New York, 1970).
- [80] E. Chason, B. W. Sheldon, and L. B. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 156103 (2002).
- [81] Arun K. Subramaniyan, C.T. Sun , *International Journal of Solids and Structures*, **45**, 4340 (2008).
- [82] Clausius R.J.E., *Philosophical Magazine* **40**, 122 (1870).
- [83] Mim Zhou, *Proceedings of the Royal Society of London A*, **459**, 2347 (2003).
- [84] Hirth and Lothe, *Theory of Dislocations*, *Materials Science and Engineering Series*, (1968).
- [85] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, New York, (1970).
- [86] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1197 (1999).
- [87] Steven J. Duclos, Yosegh K. Vohra, and Arthur L. Rouoff, *Phys. Rev. B* **41**, 12021 (1990).
- [88] Byeong-Joo Lee, Jae-Hyeok Shim, and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **68**, 144112 (2003).