

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Programa de Pós Graduação em Física.

**Estudo das Propriedades Térmicas de
Nanofios de Silício ‡**

Vagner Alexandre Rigo

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Cesar Piquini, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Santa Maria

2006

‡Trabalho financiado pela CAPES

Há esperanças, só não para nós.

Agradecimentos

Agradeço ao estado brasileiro, qual representado pelos seus funcionários e instituições possibilitou a realização deste trabalho.

Agradeço também:

- Ao Paulo Piquini;
- Ao Ricardo Sauerwein;
- Ao Leelmat - Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais, CCNE-UFSM;
- Ao Adalberto Fazzio;
- Ao Leandro Thesing;
- Aos professores da pós-graduação em física da UFSM;
- Ao grupo de Física Teórica de Materiais, DFMT-USP;
- Ao $L\mu$ met - Laboratório de Micrometeorologia, CCNE-UFSM;
- À CAPES;

Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados do estudo da estabilidade térmica de nanofios de silício (SiNWs), feito por meio de simulação computacional, através do método Monte Carlo. O estudo aborda nanofios com direções de crescimento [001], [110] e [111] em diâmetros de até 6 nm. Para o caso dos nanofios na direção [001] estudou-se também nanofios de silício ocos (nanotubos cristalinos) de diâmetro externo 5 nm e diâmetro interno variável. Estudou-se ainda nanofios de Si na direção [111], saturados com hidrogênio na superfície. No programa usado para realizar o estudo, fez-se uso do potencial de *Tersoff*, com os parâmetros para a descrição do silício e do hidrogênio, no caso dos nanofios saturados com H. Para o caso dos nanofios não saturados, determinou-se que os nanofios crescidos ao longo da direção [110] são térmicamente mais estáveis, sendo os nanofios na direção [001], os que apresentaram ponto de fusão a mais baixas temperaturas. Para a direção de crescimento [111], analisados os nanofios saturados e não saturados, verificou-se que os nanofios saturados com H apresentaram ponto de fusão em temperaturas mais baixas, comparativamente aos nanofios de mesmo diâmetro não saturados. As curvas de dados foram ajustadas com o algoritmo de extrapolação para redes finitas. O ajuste mostra que a razão área volume dos nanofios tem grande influência na temperatura de fusão dos SiNWs. Este estudo foi realizado com o programa *mcsim* (Monte Carlo Simulation), feito pelo Prof. Dr Ricardo Andreas Sauerwein, na Universidade Federal de Santa Maria.

Abstract

In this work we present the results of the study of thermal stability of silicon nanowires (SiNWs), carried out by computational simulation using Monte Carlo methods. The study focuses on cylindrical nanowires grown in the [001], [110] and [111] directions with diameters up to 6nm. For the case of nanowires in the [001] direction, hollow structures have been studied. These hollow structures present a fixed 5nm external diameter and variable internal diameters. Hydrogen passivated nanowires, grown in the [111] direction, have also been studied. The Tersoff potential has been implemented to describe the Si-Si and Si-H interactions. For the non-passivated nanowires, the calculations show that the nanowires grown in the [110] direction are the most stable ones, with the nanowires grown in the [001] direction being determined to melt at the lower temperatures. Passivated nanowires, grown at [111] direction, are seen to melt at lower temperatures when compared to the non-passivated nanowires with similar diameters and grown at the same direction. A fit of the melting temperatures, as a function of the diameter of the nanowires, show that the surface to bulk ratio has a great influence on the melting temperature of the Si nanowires. This study was performed using the "mcsim" code, by Prof. Dr. Ricardo Andreas Sauerwein, of the Santa Maria Federal University.

Sumário

1	Introdução	3
2	Método Monte Carlo	9
2.1	Introdução	9
2.1.1	Mecânica estatística	9
2.2	Princípios do Método de Monte Carlo	12
2.2.1	Introdução	12
2.2.2	Estimativas de valores médios	12
2.2.3	Análise de importância	13
2.2.4	Processos de Markov	13
2.2.5	Ergodicidade	14
2.2.6	Balço detalhado	15
2.2.7	Razões de aceitação	16
2.3	Algoritmo de Metropolis	18
2.3.1	Implementação do Algoritmo de Metropolis	19
2.4	Medidas e Erros	20
2.4.1	Erros estatísticos e sistemáticos	21
3	Potencial de Tersoff	22
3.1	O Potencial	23

3.2	Condições periódicas de contorno	25
4	Desenvolvimento e resultados	27
4.1	Cristal de silício	27
4.1.1	Cálculos de referência	28
4.1.2	Fusão para o cristal de Si	29
4.2	Nanofios na direção [001]	34
4.2.1	Nanofios sólidos	34
4.2.2	Nanofios na direção [001] ocos	39
4.3	Nanofios na direção [110]	47
4.4	Nanofios na direção [111]	52
4.4.1	Nanofios na direção [111] saturados com H na superfície	53
5	Comparações	61
5.1	SiNWs nas direções [001], [110] e [111] sólidos, não saturados	61
5.2	SiNWs ocos na direção [001] não saturados	64
5.3	SiNWs na direção [111] saturados com H e não saturados	66
6	Conclusões	72

Capítulo 1

Introdução

Os semicondutores provocaram uma verdadeira revolução na tecnologia eletrônica. Nenhum aparelho eletrônico atual, desde um simples relógio digital ao mais avançado dos computadores, seria possível sem os mesmos.

O silício é o elemento químico que serve de base para a indústria eletrônica da atualidade. A grande maioria dos circuitos integrados são fabricados tendo por base um substrato (*wafers*) de silício, no qual se realiza o processo de litografia. Neste processo se modela nos circuitos integrados as trilhas e componentes que juntos irão desempenhar a função do circuito. Os processos realizados pelos circuitos integrados baseiam-se nas funções do transistor e do diodo. A função do capacitor também pode se fazer presente no *chip*, mas existem dificuldades técnicas em se incluir a função do indutor. Quando, e se isso for possível, a eletrônica terá grande impulso.

A indústria eletrônica procura sempre uma nova tecnologia que substitua a atual e que lhe seja superior, para então, por meio do processo de criação e destruição de uma tecnologia, manter o ciclo desenvolvimentista pós-contemporâneo.

Hoje, um processador típico contém milhões de transistores de dimensões micro-métricas ($1 \text{ micrão} = 1 \mu \text{ m} = 10^{-6} \text{ m}$). Em um computador Pentium IV, pode-se

ter até 42 milhões destes transistores. É sem dúvida uma evolução notável da tecnologia, se compararmos o aparato atual aos dispositivos usados em meados do século passado. É visível que após a Segunda Guerra Mundial a eletrônica teve grande avanço. Com a diminuição do tamanho físico dos dispositivos eletrônicos, vem uma maior confiabilidade nestes dispositivos e uma economia de energia e de material para a construção destes dispositivos. Atualmente estamos presenciando o início de uma transição de escala na eletrônica, dos elementos micrométricos, para os nanométricos, que são mil vezes menores ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Avaliar as nanoestruturas e verificar se elas apresentam algum novo fenômeno é de grande importância, tanto para a determinação das propriedades físicas destas nanoestruturas, como para o estudo do efeito da dimensionalidade sobre as propriedades dos materiais. Neste contexto, componentes de nanofios de silício têm recebido considerável atenção recentemente, dadas as possibilidades de seu uso na eletrônica integrada em nanoescala, assim como para o estudo das propriedades fundamentais das estruturas e componentes com dimensões muito pequenas. Quando trata-se de nanofios, se está interessado em estruturas com poucos nanômetros de diâmetro e vários nanômetros de comprimento, em geral dezenas de micrômetros [1]. Usando estes nanofios em um nanocircuito integrado por exemplo, pode-se integrar os dispositivos eletrônicos com os elementos de ligação. Assim, entender as propriedades destes nanodispositivos é de interesse para o futuro da tecnologia. Uma questão pertinente é: como dependem as propriedades dos nanofios em função dos seus diâmetros e das suas estruturas.

Tipicamente os nanofios de silício gerados têm entre 2 e 40 nm de diâmetro [1], podendo excepcionalmente apresentar diâmetros de 1.3 nm [2]. Estudos teóricos apontam que nanofios de silício crescidos ao longo da face de direção $\{100\}$ são favorecidos na reconstrução da superfície, sendo mais estáveis, em relação a nanofios de face na direção $\{110\}$ [3],[4].

Em estudos de primeiros princípios, com fios de diâmetros entre 0.5–2.0nm, com ligações pendentes na superfície (não saturados), mostrou-se que nanofios com estruturas diamante são instáveis para diâmetros abaixo de 1nm e que para diâmetros abaixo de 1.4nm a estrutura sofre transição estrutural, passando de uma geometria com hibridização sp^3 para estruturas com maior coordenação [5].

Em recente trabalho sobre as propriedades térmicas de *nanoclusters* de silício [6], usando o potencial de Stillinger-Weber [7], determinou-se que a temperatura de fusão destes se dá conforme a equação

$$T_{m,N} = T_{m,Bulk} - \alpha N^{-1/3}, \quad (1.1)$$

onde $T_{m,N}$ é a temperatura de fusão para o *nanocluster* de N átomos e $T_{m,Bulk}$ é a temperatura de fusão do cristal de silício. Neste trabalho ajusta-se a curva do ponto de fusão dos *nanoclusters* de silício pelo número de átomos N destes, com $1/3$, sendo tomados *clusters* com estruturas esféricas.

Nanofios de silício (SiNWs) cristalinos ocos podem ser obtidos experimentalmente nas direções [111] e [110] [8]. Estes SiNWs ocos possuem diâmetros externos típicos em torno de 120–180nm, sendo também gerados SiNWs ocos, em menor quantidade, entre 60 – 70nm. A maioria destas estruturas geradas experimentalmente possuem diâmetros de abertura central entre 40 – 60nm.

Um método eficaz de gerar nanofios de Si consiste na técnica conhecida pelo nome "vapor-líquido-sólido" (VLS) [16]. O processo típico de crescimento VLS consiste em evaporar o material que constituirá os nanofios (no caso Si), sobre um substrato que contenha um agente catalítico, que podem ser *nanoclusters* de metais catalíticos como ouro ou ferro. No processo, primeiramente ocorre o transporte, em forma de vapor, dos elementos que formarão o nanofio, até as nanopartículas. Quando o material evaporado chega nas nanopartículas ele se liquefaz, e segue, em forma

líquida, até a base das nanopartículas, onde se cristaliza. Este processo continua com a incorporação contínua do material do nanofio a ser crescido na região entre a partícula catalítica e o substrato, de modo que a partícula catalítica mantenha-se sempre na extremidade do nanofio, o que favorece o prosseguimento do crescimento [9], [10]. Na figura 1.1A temos a visualização feita por micrografia eletrônica de emissão de campo, de nanofios de silício, produzidos por ablação de ouro. Em 1.1B temos uma imagem gerada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), que mostra o final de um nanofio de silício com 15 nm de diâmetro e um *nanocluster* de ouro, escuro, na extremidade.

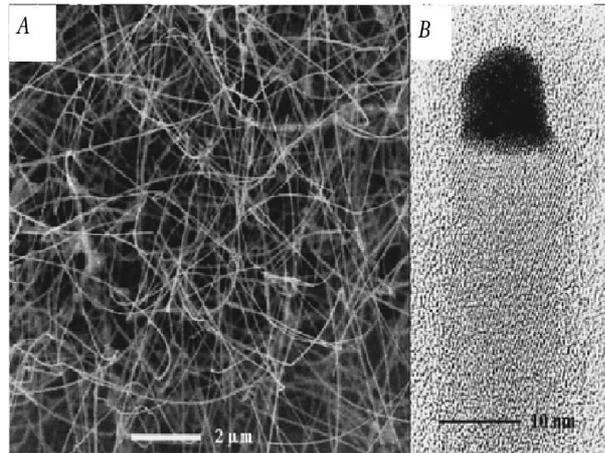


Figura 1.1: (A), *micrografia eletrônica de emissão de campo de nanofios de Si, gerados por ablação com Au.* (B) *TEM de Alta resolução, imagem do final de um nanofio de Si com 15 nm de diâmetro e nanocluster de Au no topo [10].*

A orientação de crescimento dos nanofios segue a orientação do substrato usado. Pode-se, também, controlar o diâmetro dos nanofios, através do tamanho dos *nanoclusters* de metal usados.

Em VLS, os *nanoclusters* do metal catalítico, podem ser gerados separadamente, a partir de um bloco de material puro, ou também podem ser evaporados junto com

o silício, por meio de ablação a laser. No processo é feito o controle da temperatura, para que os *nanoclusters* mantenham-se na forma líquida.

Os SiNWs apresentam-se como elementos promissores para a construção de nanodispositivos, tais como diodos, transistores de efeito de campo (FETs), inversores etc, devido ao fato de ser possível o controle das características eletrônicas e estruturais dos nanofios durante seus processos de construção. Foram feitos progressos no sentido de construir-se portas lógicas, usando nanofios. Por meio de FETs, configurou-se com sucesso portas tipo OR, AND e NOR [12].

A estrutura cristalina tridimensional do cristal de silício é cúbica diamante, similar ao diamante carbono. Diferentemente do carbono, entretanto, o Si não é encontrado em estruturas tipo grafite, como nanotubos de carbono. Estruturas como nanotubos de silício (SiNTs) ainda não foram observadas na natureza. Isto, em grande parte, ao fato de ter forte tendência a formar ligações sp^3 ao invés de sp^2 [22].

Estruturas tubulares de silício unidimensionais hipotéticas foram estudadas por cálculos de primeiros princípios e dinâmica molecular (MD) [23]. Também foram sintetizados nanotubos de silício em poros de alumina [24], sendo estes nanotubos revestidos com uma capa de óxido de silício de $10nm$ gerada, em geral, com a interação do silício com o oxigênio presente na atmosfera. Estes nanotubos apresentam aberturas centrais entre $4 - 5nm$.

Para estudar as nanoestruturas a nanotecnologia conta com métodos teóricos para descrever as propriedades destas estruturas. Os métodos baseados na mecânica clássica fazem uso das equações do potencial, e por meio do cálculo iterativo das distâncias e ângulos de ligação, entre os entes do sistema, pode-se simular o comportamento das nanoestruturas. Os cálculos dos métodos teóricos podem ser feitos com um computador.

A utilização de métodos que empregam a mecânica quântica fornece maior pre-

cisão nos resultados, e é essencial para a compreensão do comportamento eletrônico dos sistemas entre outros. Estes métodos exigem mais tempo de cálculo computacional, sendo que a decisão do método a ser usado depende de muitos fatores, tais como a factibilidade do tratamento para o sistema utilizado, e o grau de precisão que se deseja nos resultados.

Um método para realizar simulações e estimativas numéricas denomina-se Monte Carlo (MC). Focamos nossa atenção no MC com o algoritmo de Metropolis [25], desenvolvido em Los Alamos, por Metropolis e colaboradores [26]

Para simulação de materiais com Monte Carlo, deve-se conhecer o potencial de interação do sistema. De posse deste, ainda que ele possa ser válido somente em certas condições, pode-se, em princípio, obter as propriedades macroscópicas do sistema em questão. Assim pode-se utilizar simulações computacionais para eleger ou descartar o uso de um dado material para algum fim particular, ou mesmo, prever propriedades deste.

Neste trabalho estudou-se o comportamento térmico de SiNWs crescidos nas direções [001], [110] e [111] não saturados, sendo que na direção [111] também estudou-se os nanofios saturados com hidrogênio (H), nas ligações pendentes na superfície. Ainda, para a direção [001], foi estudado o caso de nanofios ocos de Si sem saturação. O estudo foi feito por meio de simulação computacional de Monte Carlo, utilizando o potencial de Tersoff. No presente trabalho usou-se o programa *mcsim*, desenvolvido pelo Prof. Dr. Ricardo Andréas Sauerwein, da Universidade Federal de Santa Maria.

Capítulo 2

Método Monte Carlo

2.1 Introdução

O método de Monte Carlo (MMC) foi largamente difundido nas últimas décadas devido ao grande avanço computacional ocorrido neste período. Hoje o método é aplicado nas mais variadas áreas do conhecimento, indo de simulação sub-atômica à espacial. No MMC as quantidades termodinâmicas são determinadas como médias no espaço configuracional do sistema. A amostragem deste espaço pode ser realizada utilizando-se o algoritmo de Metropolis [25], [27]. Abordamos neste capítulo a estrutura e implementação deste método.

2.1.1 Mecânica estatística

Os corpos macroscópicos são constituídos por muitos átomos ou moléculas de um mesmo tipo ou mesmo de espécies diferentes. A descrição completa do estado

destes corpos macroscópicos deve levar em conta todos os seus constituintes. Este não é um caminho adequado para solucionar o problema, pois tem-se um número elevado de equações - $3N$ equações, onde N é o número de partículas - o que torna a solução exata do problema impossível. A fim de solucionar o problema, pode-se recorrer a um tratamento estatístico [28].

Um tratamento estatístico requer uma amostragem, com base na qual as médias termodinâmicas podem ser efetuadas. Esta amostragem pode ser obtida sob diferentes condições termodinâmicas, que vão definir os chamados *ensembles* estatísticos. No *ensemble* canônico, considera-se que o sistema está em contato com um reservatório de calor à temperatura constante T , tem um número fixo de partículas N e está submetido a um volume constante V . Assim, as quantidades do sistema N, V, T são mantidas constantes durante todo processo. A disposição dos entes do sistema em dado instante, constitui um microestado do sistema. No caso de uma alteração na posição de um átomo, em um material por exemplo, o sistema passa para outro microestado.

Para um sistema em equilíbrio térmico, a probabilidade de ocorrência do microestado j é dada por:

$$p_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/kT}. \quad (2.1)$$

Esta é a distribuição de Boltzmann, sendo E_j a energia do estado j e k a constante de Boltzmann, aproximadamente $1,38 \times 10^{-23} JK^{-1}$.

Usa-se também

$$\beta = 1/kT. \quad (2.2)$$

A quantidade Z , conhecida como a função de partição do sistema, é dada por:

$$Z = \sum_j e^{-E_j/kT} = \sum e^{-\beta E_j}. \quad (2.3)$$

O valor esperado de uma dada quantidade Q , para o sistema em equilíbrio termodinâmico é dado por:

$$Q_M = \sum_j Q_j p_j = \frac{1}{Z} \sum_j Q_j e^{-E_j \beta} \quad (2.4)$$

Por exemplo, o valor esperado da energia interna U é dado por:

$$U = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-E_j \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (2.5)$$

O calor específico à volume constante é dado pela derivada da energia interna em relação à temperatura absoluta, para volume constante

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (2.6)$$

Uma variação abrupta no calor específico identifica uma transição de fase do sistema. Desse modo pode-se identificar a temperatura de uma transição de fase como sendo a temperatura onde ocorre uma mudança do calor específico.

2.2 Princípios do Método de Monte Carlo

2.2.1 Introdução

No fim da Segunda Guerra Mundial, von Neumann, Ulam e Metropolis desenvolveram um método para o estudo da difusão de nêutrons em material fissionável, em uma reação nuclear. Metropolis, em 1947, atribuiu-lhe o nome de "Monte Carlo", devido ao uso de números aleatórios no método, inspirado no cassino homônimo.

Neste trabalho aplicou-se o Método de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis [25], [27], [38], que receberá atenção especial neste capítulo. Tal método foi desenvolvido em Los Alamos, por Metropolis e colaboradores [26].

2.2.2 Estimativas de valores médios

Em linhas gerais, a principal função de um programa que utiliza o método Monte Carlo é a obtenção de estimativas para grandezas relevantes em um sistema. Como por exemplo, a energia interna em um gás, que pode ser obtida através da expressão

$$E_{med} = U = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}. \quad (2.7)$$

Nesta expressão a somatória é feita sobre todos os estados possíveis j do sistema. Isto só é possível em sistemas com reduzido número de partículas, que não é o caso dos sistemas macroscópicos. A grande vantagem do Monte Carlo está no fato dele estimar o valor da grandeza de interesse, no caso U , sem considerar todos os estados possíveis do sistema. Isto é possível porque os estados não são todos equiprováveis.

A técnica para definir quais são os estados a serem considerados nos cálculos das médias termodinâmicas do sistema chama-se análise de importância.

2.2.3 Análise de importância

Os micro-estados do sistema não possuem igual probabilidade, mas ocorrem de acordo com a distribuição de Boltzmann (2.1). Levando-se em conta este fato, pode-se construir uma amostragem contendo um número menor de eventos que reproduza, com certa precisão, o valor médio das grandezas termodinâmicas.

Cada micro-estado μ que participa da amostragem a ser construída, tem a si associado um peso probabilístico, uma "importância", dada por $p_\mu = e^{-\beta E_\mu}$. Os eventos que constroem a amostragem, Q_{MC} , estão relacionados com uma distribuição de probabilidades, sendo seu peso relativo dentro desta distribuição dado por $p_\mu = Z^{-1}e^{-\beta E_\mu}$. Então a média aritmética destes valores selecionados será uma aproximação ao valor médio da grandeza em estudo, Q .

$$\frac{\sum_j Q_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad M \rightarrow \infty \quad \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i}. \quad (2.8)$$

Esta estimativa de grandezas torna prático um cálculo que, de outra forma, seria muito custoso ou mesmo impossível. Definem-se os estados que farão parte da amostragem por meio dos processos de Markov.

2.2.4 Processos de Markov

Do já posto, vê-se que uma parte importante de uma simulação de Monte Carlo é conseguir gerar um conjunto de estados de acordo com a distribuição de probabilidades de Boltzmann. A maioria dos métodos de Monte Carlo usa Processos de Markov para a geração dos estados a serem usados no cálculo das grandezas termodinâmicas.

Um processo de Markov é um mecanismo no qual, dado um sistema em um

estado μ , gera-se um novo estado ν . A probabilidade de gerar o estado ν , dado μ , é chamada *probabilidade de transição* $P(\mu \rightarrow \nu)$. Para a transição de μ para ν este processo deve satisfazer as condições: (1) não depende do tempo (2) depende apenas das propriedades dos estados μ e ν , e de nenhum outro estado que o sistema tenha visitado.

Assim, a probabilidade do processo de Markov gerar o micro-estado ν , dado o estado μ , será a mesma toda vez que o sistema estiver no estado μ , independentemente do que possa ter ocorrido. A probabilidade de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$ deve satisfazer o vínculo

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1, \quad (2.9)$$

uma vez que o processo de Markov precisa gerar "algum" estado ν quando um sistema está no estado μ . Note entretanto, que a probabilidade de transição $P(\mu \rightarrow \mu)$, que é a probabilidade de permanecer no mesmo estado μ , não necessita ser zero.

Em uma simulação de Monte Carlo usa-se o processo de Markov repetidamente para criar uma *cadeia de Markov* de micro-estados. Começando com o micro-estado μ , usamos o processo de Markov para gerar um novo micro-estado ν , e então usamos este micro-estado para gerar um outro λ , e assim por diante. Um processo de Markov deve ainda ser ergódico e satisfazer a condição do balanço detalhado, que veremos a seguir.

2.2.5 Ergodicidade

O requisito que tornará possível, para o processo de Markov, acessar um micro-estado do sistema a partir de qualquer outro, chama-se *condição de ergodicidade*. Todo estado ν aparece com uma dada probabilidade diferente de zero p_{ν} na distri-

buição de Boltzmann. No caso em que não seja possível obter-se um estado ν a partir de um dado estado μ , dizemos que $p_\nu = 0$ e a distribuição não será ergódica.

A condição de ergodicidade nos diz que a evolução de um sistema se dá com igual probabilidade, através de todos os estados que são acessíveis a partir de um ponto inicial, sujeito aos vínculos do sistema e conservando a energia.

Podemos atribuir zero para algumas das probabilidades de transição do processo de Markov, mas deve existir um caminho de probabilidades de transição diferente de zero entre quaisquer dois estados que determinemos. Grande parte dos algoritmos de Monte Carlo atribuem zero para a maioria das probabilidades de transição, e deve-se ser cuidadoso para não gerar um algoritmo que viole a ergodicidade.

2.2.6 Balanço detalhado

Uma condição necessária, para que a distribuição dos micro-estados acessíveis ao sistema obedeça a distribuição de probabilidades desejada, é que o sistema satisfaça o balanço detalhado.

No equilíbrio termodinâmico, as taxas pelas quais o sistema faz transições para dentro e para fora de um estado μ devem ser iguais:

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.10)$$

Entretanto, satisfazer a condição de equilíbrio não garante que a distribuição de probabilidades desejada seja obtida.

Para isso coloca-se uma condição adicional sobre as probabilidades de transição, conhecida como o balanço detalhado, dada por:

$$p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.11)$$

Esta condição implica que, em média, a probabilidade de o sistema transitar de μ para ν é igual a probabilidade de transitar de ν para μ .

Dado que desejamos que no equilíbrio termodinâmico, a distribuição dos micro-estados siga uma distribuição de Boltzmann, a equação de balanço detalhado (2.11) deve ser satisfeita. Isto é:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.12)$$

Sendo satisfeita a equação (2.12) e a condição de ergodicidade, então a distribuição de equilíbrio de estados no processo de Markov será uma distribuição de Boltzmann.

Com um conjunto de probabilidades de transição, o próximo passo é escrever um programa computacional que implemente o processo de Markov correspondente a estas probabilidades de transição, e gerar uma cadeia de estados.

2.2.7 Razões de aceitação

Temos que gerar novos estados ν a partir de um antigo μ . Existem diferentes modos de fazer isso - processos de Markov -, sendo que no programa escolhe-se probabilidades de transição que geram a amostragem com a desejada distribuição de probabilidades. Entretanto não sabemos qual modo pode nos dar esse conjunto correto de probabilidades.

Este problema pode ser contornado definindo-se razões de aceitação apropriadas para os micro-estados selecionados no processo de Markov.

Primeiramente, devemos ter as probabilidades de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$ de modo a satisfazer as condições (2.11) e (2.12).

Para termos maior liberdade em achar valores para as probabilidades de transição, reescrevermos $P(\mu \rightarrow \nu)$ em duas partes

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu), \quad (2.13)$$

sendo $g(\mu \rightarrow \nu)$ a **probabilidade de seleção**, que representa a probabilidade de que, dado um estado inicial μ , o algoritmo selecione um novo estado ν , e $A(\mu \rightarrow \nu)$

é a **razão de aceitação** (também chamada "probabilidade de aceitação"). A razão de aceitação deve ser um número entre zero e um.

Das equações (2.11), (2.12) e (2.13) temos

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)}. \quad (2.14)$$

A razão entre as probabilidades $A(\mu \rightarrow \nu)/A(\nu \rightarrow \mu)$ pode ter qualquer valor entre zero e infinito, de forma que $g(\mu \rightarrow \nu)$ e $g(\nu \rightarrow \mu)$ podem ter qualquer valor.

Escrevemos assim a probabilidade de ir de um estado inicial μ para um final ν , em dois termos. Um que representa a probabilidade de que seja selecionado um estado ν , dado um estado inicial μ , e outro termo que representa a probabilidade de que o novo estado ν seja aceito, dado o estado inicial μ .

Para implementar o processo acima descrito, devemos ter um algoritmo que gere randomicamente novos estados ν a partir de estados antigos μ com alguma probabilidade $g(\mu \rightarrow \nu)$, e então aceite ou rejeite estes estados com razões de aceitação $A(\mu \rightarrow \nu)$, de modo que a equação (2.14) seja satisfeita. Este algoritmo satisfará então os requerimentos para as probabilidades de transição, e produzirá estados que no equilíbrio, aparecerão com probabilidades de Boltzmann.

2.3 Algoritmo de Metropolis

Trata-se de um dos mais conhecidos e usados algoritmos. O método de Metropolis foi apresentado por Nicolas Metropolis e colaboradores em um artigo de 1953 [26] sobre um gás de esferas rígidas.

Convencionalmente, no algoritmo de Metropolis, define-se um conjunto de probabilidades de seleção $g(\mu \rightarrow \nu)$, uma para cada possível transição de um estado para outro, $\mu \rightarrow \nu$. Então define-se um conjunto de probabilidades de aceitação $A(\mu \rightarrow \nu)$ de forma a respeitar a condição de balanço detalhado (2.11). Dai o algoritmo gera repetidamente um novo estado ν , e rejeita ou aceita este novo estado conforme a probabilidade de aceitação. Caso o estado seja aceito, o sistema muda para o novo estado ν . Se não, ele permanece no estado inicial. Sendo este processo repetido várias vezes.

No método de Metropolis as probabilidades de seleção $g(\mu \rightarrow \nu)$ para cada estado possível ν são, em geral, iguais. Para o caso da excitação térmica em um sistema de N partículas, existem N estados ν possíveis que podem ser acessados a partir de um estado inicial μ . Desta forma existem N probabilidades de seleção $g(\mu \rightarrow \nu)$ diferentes de zero, cada uma com valor

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N}. \quad (2.15)$$

Com estas probabilidades de seleção a condição de balanço detalhado (2.11) fica:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.16)$$

Para definir uma razão de aceitação $A(\mu \rightarrow \nu)$ que satisfaça esta equação, podemos fazer:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.17)$$

A constante de proporcionalidade A_0 cancela-se na razão definida pela condição de

balanço detalhado (2.16), podendo assim ter qualquer valor, desde que $A(\mu \rightarrow \nu)$ não seja maior que um.

Para ter um algoritmo eficiente, as probabilidades de aceitação devem ser as maiores possíveis. Assim faz-se A_0 grande, de modo a maximizar $A(\mu \rightarrow \nu)$.

Suponhamos dois estados μ e ν , onde μ possui menor energia que ν , $E_\mu < E_\nu$. Assim a maior razão de aceitação $A(\nu \rightarrow \mu)$ entre os processos de troca ($\mu \rightarrow \nu$) e ($\nu \rightarrow \mu$), será aquela em que o sistema vai para o estado de menor energia, ou seja, a máxima razão de aceitação deverá ser conferida ao processo ($\nu \rightarrow \mu$), $A(\nu \rightarrow \mu) = 1$. Para satisfazer a condição de balanço detalhado (2.11), à outra razão de aceitação, $A(\mu \rightarrow \nu)$ é atribuído o valor $e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$. Desta forma, temos no nosso algoritmo

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{se } E_\nu - E_\mu > 0 \\ 1 & \text{se } \textit{outro} \end{cases} \quad (2.18)$$

Assim, se selecionamos um novo estado que tem energia menor ou igual ao atual, a transição de estado será sempre aceita. Caso selecionamos um com maior energia, então o novo estado pode ser aceito, com a probabilidade $A(\mu \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$. Um algoritmo que usa probabilidades de seleção da forma 2.18 é um algoritmo que usa o método de Metropolis.

2.3.1 Implementação do Algoritmo de Metropolis

A implementação do algoritmo de Metropolis em um programa computacional, para o nosso caso, segue, de modo bastante geral, os seguintes passos:

1 - apresenta-se as coordenadas dos N átomos que constituem o nosso sistema, como em um fio cristalino de silício. Temos assim um estado inicial μ .

2 - gera-se um novo estado ν para o sistema. Pode-se obter este novo estado pela mudança da posição de um átomo. Tomamos assim um átomo ao acaso e mudamos

suas coordenadas, de forma ao átomo assumir uma nova posição. Temos assim uma micro-evolução do sistema.

3 - calcula-se a diferença de energia associada a micro-evolução do sistema, $E_\nu - E_\mu$, e determinamos a probabilidade de aceitação de acordo com a equação (2.18).

4 - se $E_\nu - E_\mu \leq 0$, aceita-se a nova configuração gerada pela micro-evolução. Se $E_\nu - E_\mu > 0$, pode-se ou não ser aceito o novo estado. O Método de Metropolis aceitará a nova configuração com uma probabilidade $A(\mu \rightarrow \nu) = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$. Com o valor da diferença de energia entre os dois estados $E_\nu - E_\mu$, o algoritmo toma um número aleatório r entre 0 e 1. Caso o número aleatório seja *menor* que a razão de aceitação, $r < A(\mu \rightarrow \nu)$, a nova configuração será aceita. Caso o número seja *maior*, rejeita-se o novo estado.

5 - retorna-se ao passo 1.

A amostragem é estatisticamente correlacionada pois (1) usa cadeia de Markov, (2) com cada estado diferente do anterior pela posição de um único átomo.

Para diminuir a correlação da amostragem, considera-se como um passo de Monte Carlo como sendo N micro-evoluções do sistema. Ou seja considera-se que uma nova configuração do sistema foi gerada após N micro-revoluções do sistema, completou-se assim um passo de Monte Carlo, onde N é o número de átomos ou moléculas do sistema.

2.4 Medidas e Erros

Começando de uma configuração inicial a uma dada temperatura, desejamos levar um sistema para uma temperatura finita, diferente de *zero*. Assim, devemos repetir os cálculos do algoritmo por um número de passos suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio. Podemos medir então a quantidade que estamos interes-

sados, como por exemplo a energia interna, tirar sua média e variância etc.

2.4.1 Erros estatísticos e sistemáticos

Em uma simulação de Monte Carlo, a principal fonte de erros nos valores obtidos para uma certa quantidade, em geral, é a flutuação desta quantidade entre uma medida e outra. Este erro faz parte do método. Devemos ter noção, antes de qualquer tratamento, que estamos tratando de erros estatísticos, ou seja, erros devidos a flutuações aleatórias nos valores medidos da quantidade de interesse. Estes erros diminuem quanto maior o número de eventos considerados pela amostragem. Para um número finito de eventos, a dispersão em torno do valor médio é dada pela variância. A estimativa da variação para uma certa quantidade, por exemplo a energia E é dada por

$$\sigma = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (E_i - \bar{E})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\overline{E^2} - \bar{E}^2)}. \quad (2.19)$$

Assume-se nesta expressão que os E_i valores são descorrelacionados entre si, o que nem sempre ocorre.

Erros sistemáticos são mais difíceis de tratar, em geral, que erros estatísticos. Um erro sistemático bastante encontrado advém de realizar um número finito de passos para a termalização do sistema. Não existe um método geral para estimar este tipo de erro. Cada fonte de erro deve ser considerada separadamente.

Capítulo 3

Potencial de Tersoff

Para realizar a simulação dos nanofios de silício, usou-se o potencial interatômico de Tersoff [30], [31], [32], [33]. Trata-se de um potencial empírico que permite obter as propriedades estruturais e energéticas de sistemas complexos. Ele traz uma aproximação que incorpora a dependência da ordem das ligações no meio local. Ele possibilita a descrição de materiais covalentes como o silício. Entre outros, ele fornece soluções para caminhos e barreiras de difusão, dispersão de fônons, reconstrução das ligações na superfície e propriedades térmicas do material. Estas últimas são de nosso interesse.

Idealmente deveria-se usar a mecânica quântica para descrever o problema [34], [35], entretanto, para problemas que envolvam sistemas grandes ou que envolvam médias estatísticas, os cálculos de mecânica quântica não são factíveis ou requerem um esforço computacional muito grande.

Uma solução para esses problemas são os potenciais interatômicos empíricos, que dão a energia interna E de um conjunto de partículas, como uma função analítica do conjunto de coordenadas $\{\mathbf{r}\}$ das partículas.

3.1 O Potencial

O potencial de Tersoff apresenta uma forma para a energia potencial interatômica que considera o número de coordenação dos átomos. Ele foi construído para tratar materiais semicondutores, como os cristais de silício, germânio, arseneto de gálio etc.

O potencial proposto por Tersoff tem a seguinte forma:

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (3.1)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})]. \quad (3.2)$$

onde

$$\begin{aligned} f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r) \\ f_A(r) &= -B \exp(-\lambda_2 r), \end{aligned} \quad (3.3)$$

sendo a função de corte

$$\begin{aligned} f_C(r) &= 1, \quad \text{se } r < R - D \\ f_C &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2}(r - R)/D\right], \quad \text{se } R - D < r < R + D \\ f_C &= 0, \quad \text{se } r > R + D \end{aligned} \quad (3.4)$$

e

$$\begin{aligned} b_{ij} &= (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{1/2n}, \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \\ g(\theta) &= 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

A quantidade E é a energia total do sistema, que é decomposta, por conveniência, em sítios E_i e nas energias de ligação V_{ij} . Os índices i e j varrem os átomos do sistema, sendo r_{ij} a distância do átomo i até o átomo j .

A função f_R representa o termo repulsivo de um potencial entre pares de átomos, e f_A representa o termo atrativo do potencial de pares associado com a ligação. O termo extra f_C é uma função de corte, que limita o alcance do potencial, reduzindo o esforço computacional.

A função b_{ij} mede a quantidade de ligações, e ela é monotonicamente decrescente com a coordenação dos átomos i e j . θ_{ijk} é o ângulo de ligação entre as ligações ij e ik , conforme ilustra a figura 3.1.

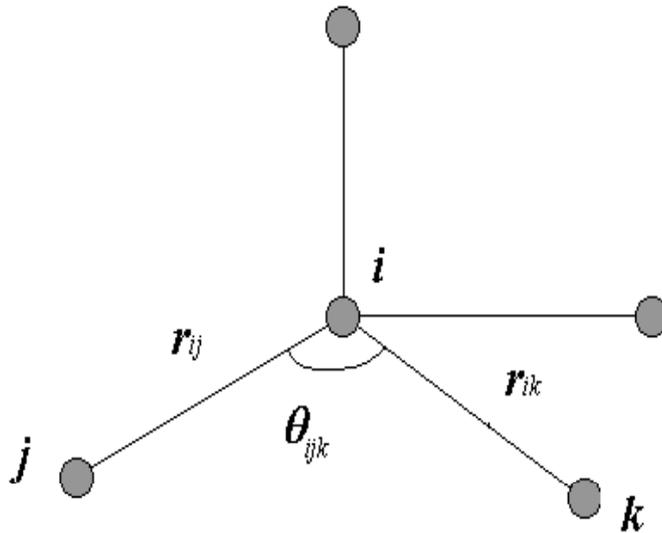


Figura 3.1: *Representação da covalência do silício.*

Vimos a forma geral para o potencial de Tersoff. Esta forma geral se aplica para materiais que apresentam ligações covalentes em geral, como os semicondutores.

Para realizar cálculos com o silício usamos os parâmetros da tabela 3.1.

$A = 3264.7 \text{ eV}$	$B = 95.373 \text{ eV}$	–
$\lambda_1 = 3.2394 \text{ \AA}^{-1}$	$\lambda_2 = 1.3258 \text{ \AA}^{-1}$	–
$\alpha = 0$	$\beta = 0.33675$	$n = 22.956$
$c = 4.8381$	$d = 2.0417$	$h = 0.0000$
$\lambda_3 = \lambda_2$	$R = 3.0 \text{ \AA}^{-1}$	$D = 0.2^{-1}$

Tabela 3.1: *Parâmetros para o silício* [30].

3.2 Condições periódicas de contorno

Usando coordenadas cartesianas na simulação de átomos em uma caixa que faz uso das condições periódicas de contorno, a caixa onde o sistema atômico é simulado fica replicada no espaço, formando uma rede infinita. No decorrer da simulação, quando um átomo se move na caixa, sua imagem periódica em cada uma das caixas vizinhas se move no mesmo sentido. Assim, quando um átomo move-se até uma face da caixa, ele reaparece na face oposta.

Para implementar este processo na simulação computacional de um cubo de lado L por exemplo, no intervalo compreendido entre $-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}$, deve-se somar L ou subtrair L do valor da coordenada do átomo que atravessa a parede da caixa. Então, para cada átomo que atravessa a parede da caixa, haverá um outro átomo entrando na caixa pela parede oposta. Na figura 3.2 temos uma visualização deste fato, representada por nove caixas.

Usar condições periódicas de contorno na simulação permite obter as propriedades do cristal, usando um pequeno número de átomos.

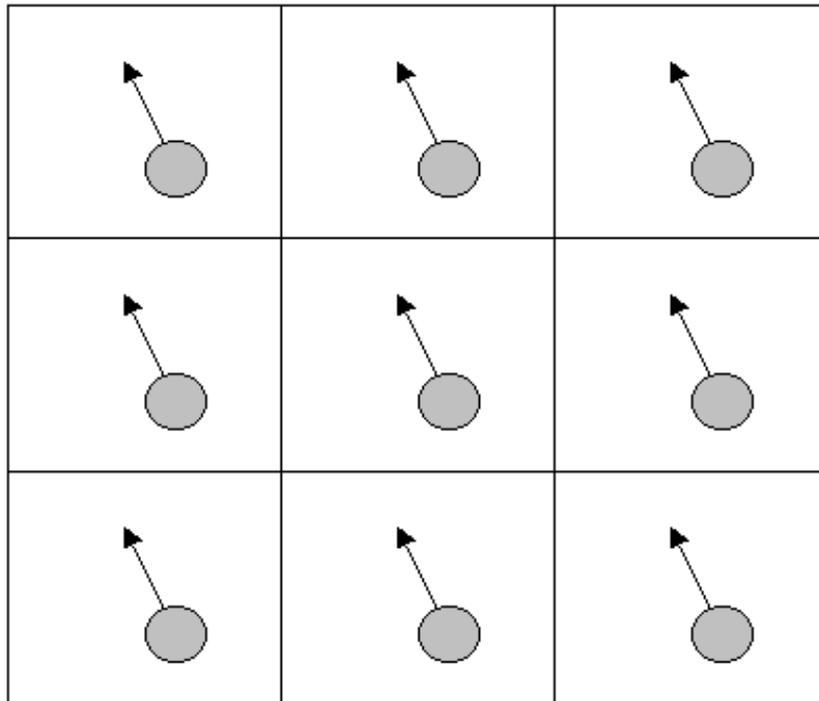


Figura 3.2: *Condições periódicas de contorno.*

Capítulo 4

Desenvolvimento e resultados

No decorrer deste capítulo serão expostos os métodos e procedimentos usados nos experimentos numéricos realizados no estudo dos nanofios de silício.

Primeiramente são apresentados resultados para o cristal de silício. Os resultados obtidos para o cristal foram usados como referência para as simulações com os nanofios.

Posteriormente são exibidos resultados para nanofios de silício, sem saturação das ligações pendentes na superfície, nas direções $[001]$, $[110]$ e $[111]$, com diferentes diâmetros.

Alem destes casos, apresenta-se resultados para nanofios na direção $[001]$ ocos e nanofios saturados por hidrogênio (H) na direção $[111]$.

4.1 Cristal de silício

4.1.1 Cálculos de referência

Foi usado neste trabalho o programa *mcsim* (monte carlo simulation), desenvolvido pelo Prof. Dr. Ricardo Andréas Sauerwein, do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria.

Para o teste do programa, calculou-se o parâmetro de rede do Si que minimiza a energia do cristal. O resultado obtido, de 5.43 Å evidencia a correta parametrização do potencial e a adequada implementação deste no programa. A figura 4.1 mostra os valores obtidos para a energia interna do cristal de Si em função do parametro de rede, para uma célula unitária com 64 átomos.

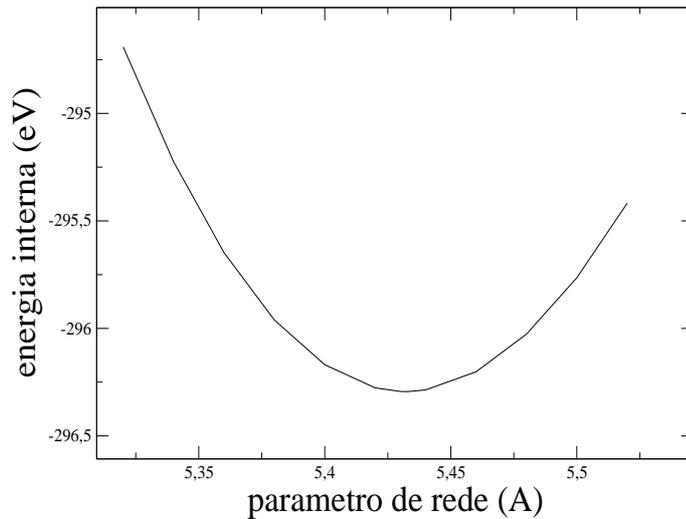


Figura 4.1: *Energia interna versus parâmetro de rede para um cristal de silício com célula unitária de 64 átomos.*

Conforme o *teorema do limite central* [36], o erro estatístico em simulação de Monte Carlo decresce com a raiz quadrada do número de amostragens usadas. Desta forma o desvio da média para uma medida decrescerá com $1/M^{1/2}$. Assim optou-se

por usar 10^6 passos de Monte Carlo nas simulações, o que propicia erro estatístico nas medidas da ordem de 10^{-3} .

Como um exemplo, tomemos o caso do nanofio de 6.0 nm de diâmetro, na direção de crescimento [111] saturado com hidrogênio, neste caso o sistema possui um total de 4554 átomos, somados os átomos de Si e H. Usando 10^6 passos de MC, o programa realiza 4554 micro-evoluções para cada um dos passos. Isso perfaz um total de 4.554.000.000 micro-evoluções. A cada uma destas micro-evoluções aplica-se o algoritmo de Metropolis. As simulações, para este caso específico, demoravam um tempo aproximado de dez dias em um computador *Pentium IV* com 512 *Mbytes* de memória *RAM*

4.1.2 Fusão para o cristal de Si

Usou-se um procedimento geral para obter as temperaturas de fusão dos sistemas simulados, entre eles o cristal de Si. Para o cristal de Si, consiste este procedimento em:

- 1 - Inicia-se o cálculo para o sistema cristalino a baixas temperaturas, onde por baixas temperaturas entende-se aquela faixa de temperaturas em que a função correlação de pares apresente um perfil típico de sistema cristalino. Sendo que inicialmente é tomada a configuração atômica inicial (figura 4.3A).

- 2 - Na sequência, toma-se as coordenadas finais das simulações realizadas no passo 1, como as coordenadas iniciais de uma nova simulação a uma temperatura maior, com as coordenadas de uma saída como configuração inicial de uma nova simulação.

- 3 - Observa-se então a função distribuição de pares axial e visualiza-se a configuração atômica resultante, como forma de identificar se o sistema apresenta-se em

forma cristalina. Caso o sistema não tenha sofrido fusão, inicia-se uma nova simulação a temperatura mais alta, tendo como configuração inicial a saída do cálculo do passo 2.

4 - Repete-se o passo 3 até que o sistema sofra fusão.

5 - Na temperatura de fusão, o cristal apresenta um "salto" no valor da energia interna como função da temperatura. Olhando o gráfico da energia interna pela temperatura, podemos visualizar um degrau característico na curva, marca da fusão 4.2. Derivando a energia interna com relação à temperatura, a volume constante, podemos determinar a variação no calor específico do sistema, devido a fusão.

Seguindo estes passos, obtemos a temperatura de fusão do cristal de Si como sendo (3063 ± 2) K.

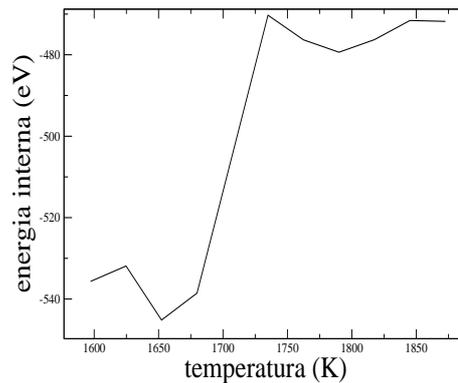


Figura 4.2: *Energia interna versus temperatura para cristal de Si com célula unitária de 64 átomos. Degrau na curva indica fusão do sistema.*

Na figura 4.3B ilustra-se a configuração dos átomos antes de ocorrer a fusão do cristal, na T_{MC} de 3050 K e na figura 4.3C, ilustra-se a configuração atômica após ter ocorrido a fusão, á T_{MC} 3150 K.

As temperaturas advindas do cálculo de Monte Carlo, T_{MC} , não são empíricas,

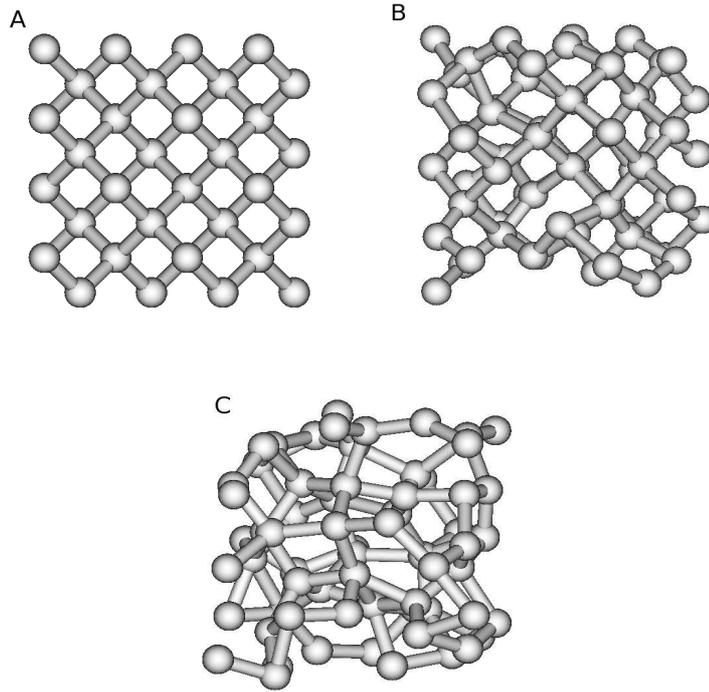


Figura 4.3: *Evolução do bulk de Si com célula unitária de 64 átomos. Em A: configuração inicial do bulk. B: estrutura do bulk na temperatura de Monte Carlo T_{MC} de 3050 K. Em C: em T_{MC} de 3150 K, após ter ocorrido a fusão do cristal.*

temperaturas que possam ser diretamente comparadas às temperaturas reais, T_K , dos sistemas que são sujeitos à simulação. Assim sendo, adotamos uma redefinição dos valores de temperatura por conta de um ajuste linear dos dados obtidos de tal forma que tenhamos a temperatura de fusão do cristal de Si igual a seu valor experimental, 1687 K [39].

$$T = T_{MC} * 0.5508 \quad (4.1)$$

Adotou-se uma aproximação linear, pois, de forma aproximada, assim o sistema se comporta, nos intervalos de temperaturas estudadas. Todas as temperaturas que aparecerão no texto, desta seção em diante, referem aos valores obtidos de acordo

com a redefinição dada pela equação 4.1.

A função de distribuição de pares radial do sistema $g(r)$ é definida de forma que a quantia:

$$\rho g(r)4\pi r^2 dr = n_s, \quad (4.2)$$

seja o número de átomos entre as esferas de raios r e $r + dr$. Sendo $\rho = N/V$ a densidade do sistema sem o átomo central [38].

A figura 4.4 mostra as funções de distribuição de pares radial para a temperatura de $275K$ (curva tracejada), e em $1688K$ (curva cheia). Os picos da curva tracejada indicam que os átomos possuem um número de vizinhos definido, sendo esta uma característica do ordenamento cristalino. Na curva cheia, depois de um pico inicial não há a presença de nenhuma camada de coordenação bem definida, o que é característico de um líquido. O valor de zero da função correspondente ao líquido, inicialmente, deve-se a forte repulsão entre os átomos em distâncias muito pequenas.

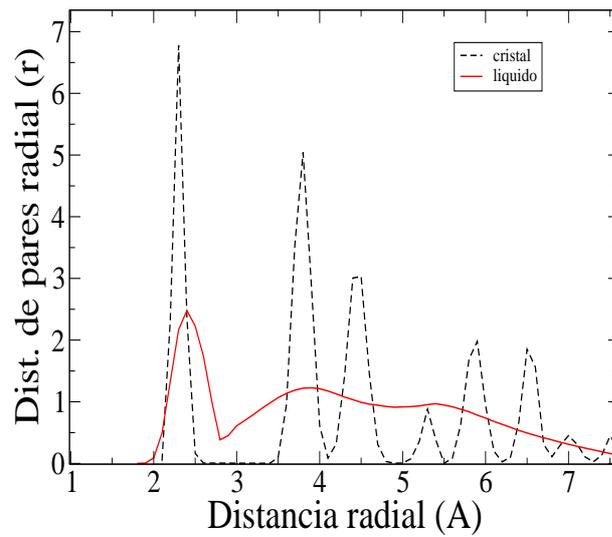


Figura 4.4: *Função correlação de pares radial para o cristal de Si com célula unitária de 64 átomos. No eixo ordenado vemos a correlação de pares para um átomo da célula unitária. Na abcissa temos a distância em ângstrons, dentro da célula. A curva tracejada mostra a função para a temperatura de 275K, a curva cheia corresponde a 1688K.*

4.2 Nanofios na direção [001]

4.2.1 Nanofios sólidos

Para a direção de crescimento [001], foram estudados nanofios com os diâmetros 14, 18, 20, 26, 34, 40, 50 e 60 Å (1.4, 1.8, 2.0, 2.6, 3.4, 4, 5 e 6 nm respectivamente) e três células unitárias, do fio, em comprimento. O que corresponde a células unitárias com 132, 210, 246, 426, 738, 996, 1590 e 2292 átomos respectivamente.

Seguindo o mesmo procedimento que foi usado para obter a temperatura de fusão do cristal de Si na seção anterior, encontramos as temperaturas de fusão para os nanofios.

Podemos ver na figura 4.5 a seção do nanofio com 20 Å de diâmetro, na direção [001], com três direções representativas das famílias de faces laterais existentes - $\langle 0, 0, 1 \rangle$ e $\langle 1, 1, 0 \rangle$

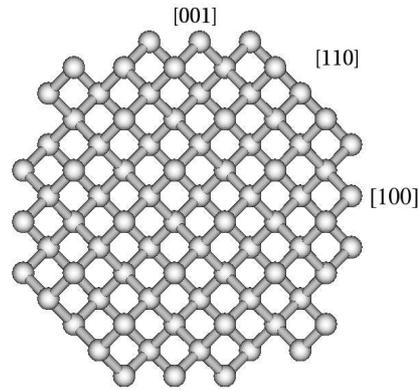


Figura 4.5: *Seção transversal de nanofio com 2.0 nm de diâmetro, na direção [001]. O nanofio possui duas faces de simetria, uma indicada por [110] e outra por [010] e [100].*

A figura 4.6A mostra o gráfico da energia interna pela temperatura, para o aquecimento do nanofio de 2.6 nm de diâmetro. O brusco aumento na energia interna que é observado no gráfico, nos fornece indicação da transição de fase (fusão) e a consequente mudança em seu calor específico do nanofio. Na figura 4.6B temos o gráfico das mesmas quantidades, para o nanofio de 4.0 nm de diâmetro, para um maior intervalo de temperaturas.

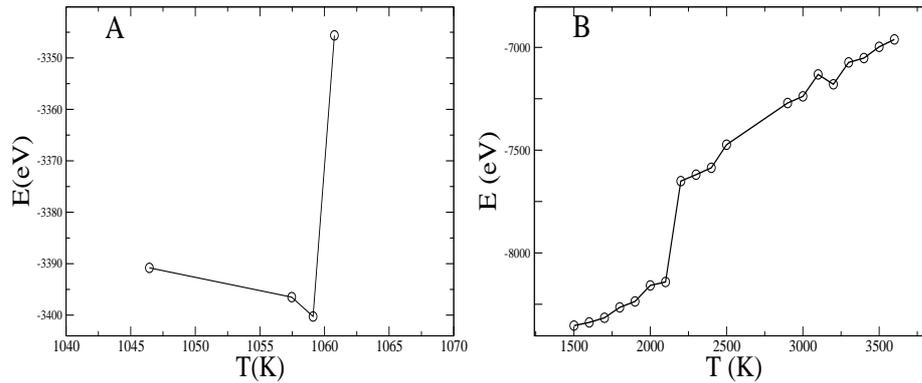


Figura 4.6: *Energia interna versus temperatura para (A) nanofio de 2.6 nm de diâmetro. E (B) nanofio de 4.0 nm de diâmetro, em maior intervalo de temperatura, na direção [001]. O degrau observado nas curvas indica a temperatura de fusão dos nanofios.*

No caso dos nanofios, podemos fazer o gráfico da função distribuição de pares radial (como no caso do cristal) e/ou a função correlação axial $g_Z(r)$ [38]. Esta última é definida de modo que:

$$\rho Z g_Z(r) 2\pi r dr = n_c, \quad (4.3)$$

onde n_c é o número de átomos entre os cilindros de raios r e $r + dr$, sendo Z o comprimento da caixa ao longo do nanofio. $\rho = N/V$ é a densidade de partículas. Para uma distribuição uniforme de partículas esperamos que $g_Z(r) = 1$. $g_Z(r)$ é a razão entre a densidade de partículas na casca cilíndrica e a densidade uniforme de

partículas distribuída sobre toda o volume, ela também funciona como auxiliar na obtenção da temperatura de fusão dos nanofios.

Na figura 4.7 temos duas funções distribuição axiais, para o caso do nanofio de 2.6 nm de diâmetro. A função de linha cheia corresponde a temperatura de 936K, quando o nanofio apresenta estado cristalino. A função de linha tracejada, a 2203K, mostra que a estrutura perdeu seu caráter cristalino.

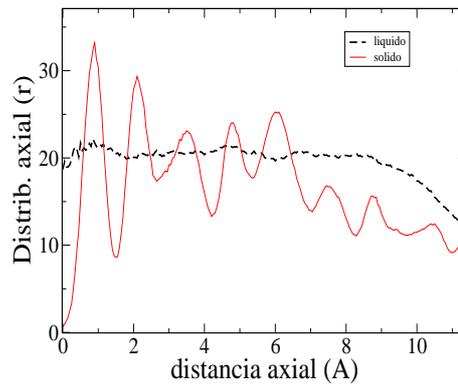


Figura 4.7: *Funções distribuição axiais, para nanofio de 2.6 nm de diâmetro, ao longo da direção [001]. A curva cheia representa a temperatura de 936K, quando a estrutura apresenta caráter cristalino. A curva tracejada corresponde a temperatura de 2203K. Neste caso a estrutura perdeu sua cristalinidade.*

Na figura 4.8 pode-se ver a função distribuição de pares radial, para o mesmo nanofio. Aqui também, a função de linha cheia corresponde a temperatura de 936K, e a função de linha tracejada a 2203K.

As funções de distribuição axial, figura 4.7 e a função distribuição de pares radial, figura 4.8 são complementares na função de obter a correlação dos átomos vizinhos nos nanofios de Si. A função distribuição de pares radial apresenta um pico bem definido, representativo dos primeiros vizinhos de um átomo, nos casos do sistema estar na fase líquida ou sólida. O que não ocorre necessariamente no caso da função

distribuição axial, já que a origem neste caso não está centrada em um átomo.

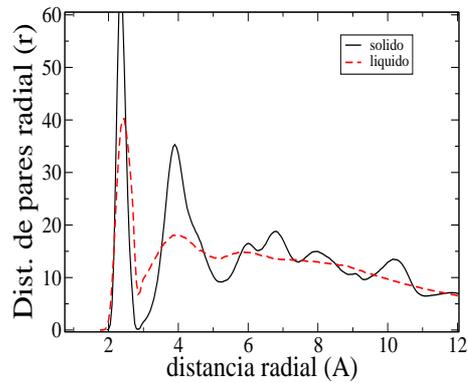


Figura 4.8: *Função distribuição radial, para nanofio de 2.6 nm de diâmetro, ao longo da direção [001]. A curva cheia representa a temperatura de 936K, e o nanofio apresenta estado sólido. A curva tracejada corresponde a temperatura de 2203K, após a fusão do nanofio.*

Nas simulações com os nanofios inicialmente ocorre a reconstrução das ligações na superfície destes. Com o decorrer do aumento da temperatura dos nanofios nenhuma mudança significativa ocorre nas camadas interiores do nanofio, até que o nanofio se aproxime da temperatura de fusão. Para o caso do nanofio de 5.0 nm de diâmetro, até 1157K apenas a superfície é reconstruída. A partir desta temperatura, mais camadas atômicas, a partir da superfície, começam a perder seus ordenamentos cristalinos, sendo que em 1212K esse total já chega a quatro camadas. Em 1239K, observa-se que o perfil da região amorfa é irregular, com regiões de maior ou menor penetração da fase amorfa no nanofio cristalino. Não nota-se entretanto, nenhum comportamento que diferencie as faces do nanofio, não havendo uma face preferencial para o início do processo de mudança de fase. Em 1250K o nanofio está fundido por completo. Do total de 27 camadas atômicas, que constituem o diâmetro deste nanofio, apenas 6 amorfiza-se quando o nanofio está a 50K do ponto de fusão.

Procedendo a elevação da temperatura dos nanofios, e fazendo a análise da curva de energia interna pela temperatura, calor específico, observando as curvas de correlações de pares radial e axial, em cada caso, obtemos os dados de temperatura de fusão para os diversos diâmetros dos nanofios simulados. Os dados estão na tabela 4.1. Para critério de comparação inserimos a temperatura de fusão do cristal infinito de silício. O erro associado a cada cálculo faz menção à variação de temperatura entre duas simulações realizadas em seqüência, no decorrer do processo de elevação da temperatura dos nanofios. Por exemplo: erro de ± 5 K indica que neste caso, entre as simulações, foi usado passo, na elevação da temperatura, de 10 K.

Diâmetro (Å)	Temperatura (K)
14	(799 \pm 28)
18	(881 \pm 25)
20	(995 \pm 20)
26	(1060 \pm 5)
34	(1165 \pm 5)
40	(1184 \pm 5)
50	(1243 \pm 5)
60	(1272 \pm 10)
cristal	1687

Tabela 4.1: *Temperatura de fusão para os nanofios na direção [001], e respectivos diâmetros.*

Podemos ver na figura 4.9 o comportamento da temperatura de fusão dos nanofios em função do diâmetro destes nanofios (o ajuste proposto para esta curva encontra-se no capítulo 5 - Comparações). Aforando possíveis flutuações estatísticas, principalmente nos casos de menor diâmetro dos nanofios, nota-se que até o

diâmetro de 2.0 nm a curva é côncava, entre os diâmetros de 2.0 nm e 3.4 nm a concavidade diminui e a curva assume aspecto linear, já entre 3.4 nm até 6.0 nm a curva adquire aspecto convexo. Entre os diâmetros de 1.4 nm até 3.4 nm, a temperatura de fusão dos nanofios tem variação de $\sim 366K$, sendo que do diâmetro de 3.4 nm até um nanofio de diâmetro muito grande, tido como infinito (caso do cristal), a temperatura de fusão varia de 522 K. Nota-se desta forma que o comportamento da temperatura de fusão dos nanofios tende a elevar-se rapidamente com o crescimento em diâmetro destes nanofios. Com base neste gráfico, temos que no diâmetro de 3.4 nm, o nanofio já atinjiu 70% da temperatura de fusão do cristal de Si.

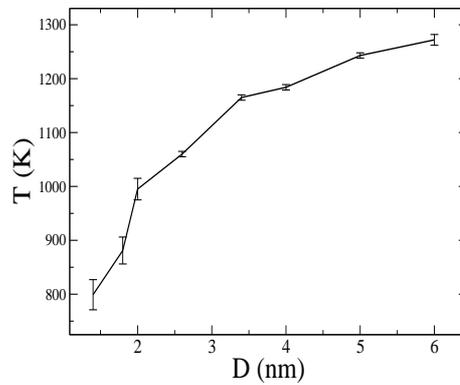


Figura 4.9: *Temperatura de fusão versus diâmetro dos nanofios na direção [001].*

4.2.2 Nanofios na direção [001] ocos

Foram estudados nanofios ocos ou nanotubos cristalinos, com diâmetro externo de 5.0 nm e diâmetro de abertura interna de 1.0, 2.0, 3.0, 3.5 e 4.0 nm, que equivale a espessuras totais da camada cilíndrica de 4.0, 3.0, 2.0, 1.5 e 1.0 nm respectivamente. Na figura 4.10 vemos em seção, a disposição da estrutura de um nanofio oco com 1.0 nm de espessura da abertura central, e 5.0 nm de diâmetro externo. Como nos

nanofios ao longo da direção $[001]$ sólidos da seção anterior, aqui existem duas faces diferentes nas laterais dos nanofios $[100]$ e $[110]$, sendo que as demais direções são simétricas a estas duas.

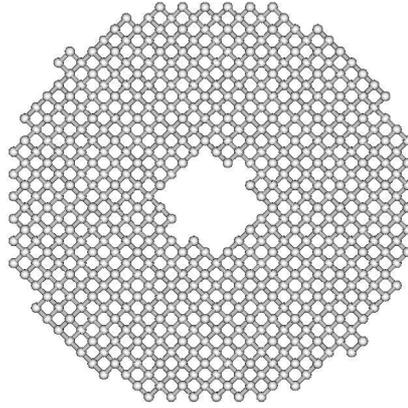


Figura 4.10: *Seção de nanofio com 50 Å de diâmetro externo e 10 Å de diâmetro do buraco central, ao longo da direção $[001]$.*

Procedendo ao aquecimento dos nanofios, conforme já descrito, obtemos as temperaturas em que ocorre o fechamento total da abertura central dos nanofios. Os dados de temperatura e espessura total de camada central estão na tabela 4.2.

Nas simulações com os nanofios ocos, os nanofios com 1.0 e 2.0 nm de diâmetro de abertura central reconstróem as ligações quebradas nas superfícies interna e externa do nanofio, sendo que a região interna da casca destes nanofios mantém o seu ordenamento cristalino, não sofrendo nenhum tipo de torção ou outra espécie de mudança, até que o nanofio atinja a temperatura na qual ocorre o fechamento da abertura central e sua fusão. Já nos casos dos nanofios com abertura central de diâmetro 3.0, 3.5 e 4.0 nm (2.0, 1.5 e 1.0 nm de espessura total de parede, respectivamente), os nanofios iniciam um processo de fechamento paulatino da abertura

Espessura total inicial de parede (\AA)	Temperatura (K)
40	(1194 ± 5)
30	(1011 ± 4)
20	(920 ± 20)
15	(675 ± 50)
10	(563 ± 50)

Tabela 4.2: *Dados de espessura total de parede e respectivas temperaturas em que ocorre o fechamento da abertura dos nanofios ocos na direção [001].*

central com o aumento da temperatura.

Na figura 4.11 vemos a função de distribuição axial (conforme descrita na seção 4.2), para o nanofio com 4.0 nm de espessura total de parede, a curva tracejada corresponde a temperatura de $1164K$, cuja seção da estrutura pode ser vista na figura 4.13E. A curva cheia da figura 4.11 corresponde a temperatura de $1195K$, cuja seção do nanofio pode ser visualizada na figura 4.13F). Nota-se que este nanofio fecha a abertura central de forma abrupta.

Para o caso da abertura central de $4.0nm$, onde o nanotubo cristalino tem $1.0nm$ de espessura de parede, a estrutura inicia o processo de fechamento da abertura central já acima de $440.61K$, estendendo este processo até a temperatura de $\sim 763K$, quando a abertura fecha-se completamente.

Na figura 4.12 vemos a evolução da temperatura de fusão dos nanofios, em relação à espessura total de parede destes nanofios. Podemos ver neste gráfico que as temperaturas, para as quais os nanofios fundem-se, elevam-se rapidamente em espessuras totais de parede finas, sendo a partir de 2.6 até 4.0 nm de espessura total de parede a curva já apresenta uma variação menor na temperatura de fechamento de abertura dos nanofios em função da espessura total de parede.

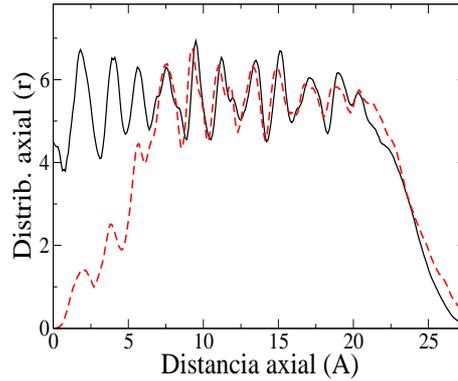


Figura 4.11: *Função de distribuição axial, para nanofio de 5.0 nm de diâmetro, e inicialmente com 4.0 nm de espessura total de parede, ao longo da direção [001]. A curva tracejada representa a temperatura de 1194K. A curva cheia corresponde a temperatura de 1195K.*

Os nanofios com espessuras de parede total menor do que 3.0 nm (2.0 nm de diâmetro da abertura central), tem um processo de fechamento da abertura central paulatino com o aumento da temperatura.

Para nanofios com espessuras totais de parede acima de 3.0 nm (2.0 nm de diâmetro de abertura central), quando ocorre a manutenção do caráter estrutural das camadas internas dos nanofios, até a temperatura de fusão, quando estes nanofios fecham de modo abrupto a abertura e fundem-se. Na figura 4.13**A-E** temos o processo de evolução da estrutura do nanofio com espessura total de parede de 4.0 nm (1.0 nm de diâmetro da abertura central). Em 4.13**A** temos a estrutura inicial do nanofio, com a qual iniciou-se a simulação. Em 4.13**B** vemos a estrutura a 1129K, ocorre a reconstrução das ligações quebradas das superfícies internas e externas do nanofio. Na temperatura de 1192.4K, figura 4.13**C**, os átomos da parede interna do nanofio iniciam o deslocamento para o interior da abertura, na superfície externa ocorre um avanço para o interior do nanofio, da perda do ordenamento cristalino. Pode-se ver na figura 4.13**D**, que a abertura central é dividida em aberturas menores

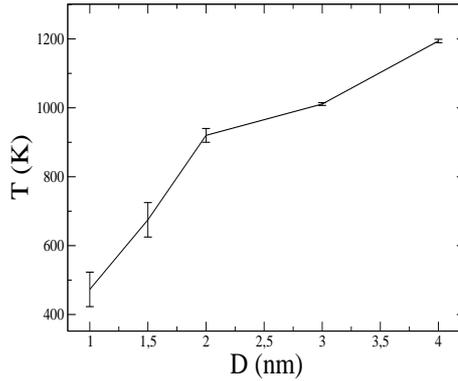


Figura 4.12: *Variação da temperatura em que ocorre a fusão dos nanofio na direção [001], com 5.0 nm de diâmetro externo em função da espessura total de parede destes nanofios.*

pelo fechamento de ligações sobre a abertura, na região da parede externa não ocorre diminuição das camadas cristalinas da parede, isto se dá a temperatura de 1194K. Na sequência do aumento da temperatura, a figura 4.13E exibe o nanofio com a abertura central fechada, na temperatura de 1195.2K sendo que as vacâncias restantes do processo de divisão e fechamento da abertura central são ainda vistas, sendo expulsas para a superfície do nanofio. Na figura 4.13F temos a sequência de termalização do nanofio, quando ele está fundido.

Para comparação, mostramos na figura 5.7 as temperaturas para as quais os nanofios ocios fundem-se e fecham suas aberturas centrais, em função da espessura total de parede, juntamente com a temperatura de fusão dos nanofios sólidos na direção [001]. A função cheia corresponde aos nanofios sólidos e a curva tracejada aos nanofios ocios. As temperaturas para as quais os nanofios ocios fundem-se são menores que as temperaturas de fusão dos nanofios sólidos, de diâmetro correspondente. Este comportamento se mantém, até que a espessura total de parede dos nanofios ocios atinja 4.0 nm (diâmetro da abertura central de 1.0 nm), neste ponto

as duas curvas apresentam valores iguais (dentro da incerteza do cálculo). A partir dos nanofios mais finos até este ponto, as duas curvas apresentam comportamento semelhante, sendo que a curva tracejada (correspondente aos nanofios ocos) tem um deslocamento para temperaturas menores. Credita-se esse fato ao maior valor da razão área/volume (A/V) para os nanofios ocos, de espessura total de parede correspondente aos diâmetros dos nanofios sólidos. Um maior valor de A/V proporciona um número maior de ligações quebradas, fato que influencia a temperatura de fusão dos nanofios.

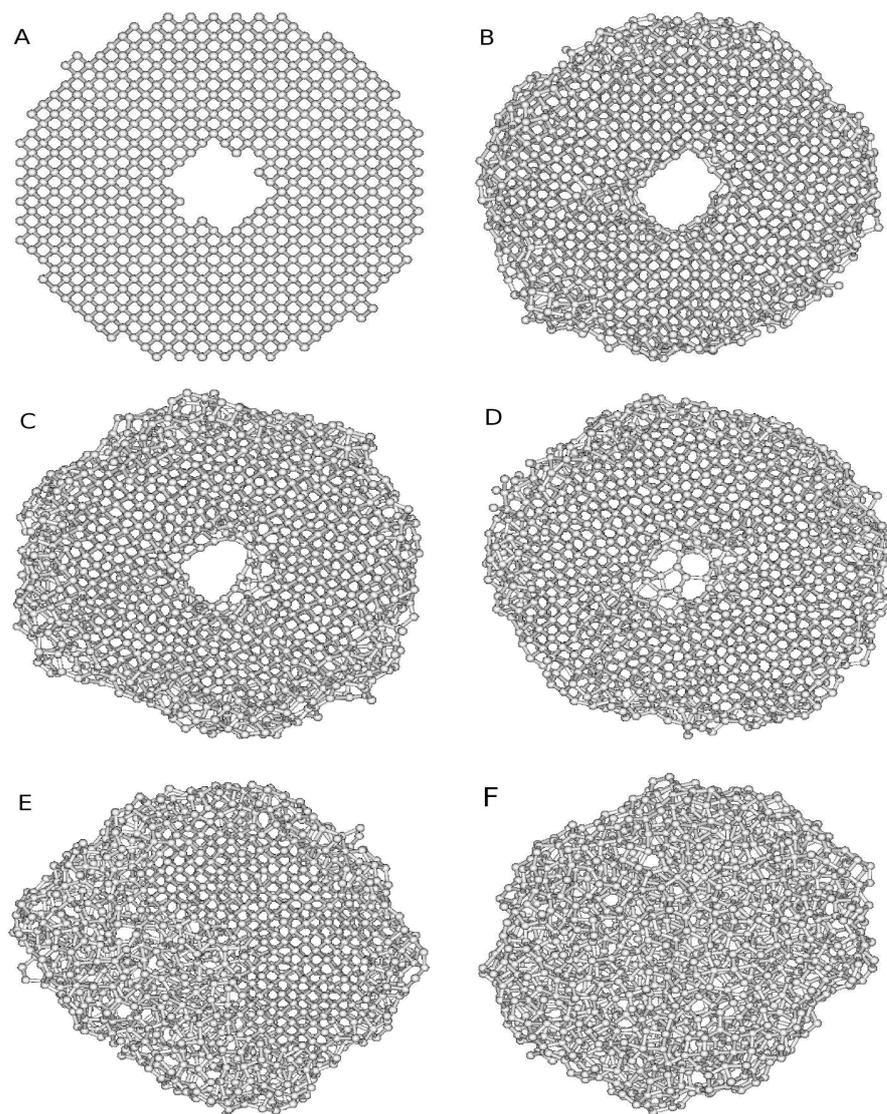


Figura 4.13: *Seção de sequência do aquecimento de nanofio de Si oco, na direção [001]. (A), inicialmente vemos o nanofio com 5.0nm de diâmetro externo e 4.0nm de espessura total de parede. (B), o nanofio submetido a 1129K. (C), a estrutura do nanofio em 1192K. (D), o nanofio a 1194K. (E), a 1195K, o nanofio começa a subdividir a abertura central, fechando ligação sobre ela. Em (F) vemos o nanofio fundido.*

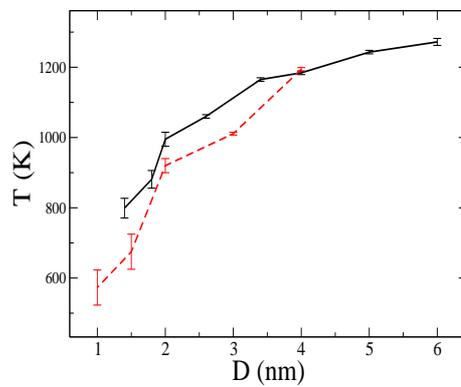


Figura 4.14: *Temperatura de fusão dos nanofios sólidos (linha cheia), em função do diâmetro destes nanofios. Temperatura de fechamento da abertura central para nanofios ocos, de 5.0 nm de diâmetro externo, em função da espessura total de parede (linha tracejada). Nanofios na direção de crescimento [001].*

4.3 Nanofios na direção [110]

Nesta seção expomos os resultados dos estudos com os nanofios ao longo da direção [110], algumas observações preliminares são realizadas, sendo que nos capítulos de comparações e conclusão o assunto será retomado.

Para a direção de crescimento [110] foram simulados nanofios sólidos com ligações pendentes na superfície (não saturados). Avaliou-se os diâmetros de 20, 26, 34, 40, 50 e 60 Å (2.0, 2.6, 3.4, 4.0, 5.0 e 6.0 nm respectivamente), usou-se três células unitárias em comprimento todos os fios, o que corresponde a um total de 174, 312, 512, 714, 1134 e 1632 átomos em cada nanofio, respectivamente.

Como um exemplo do ordenamento atômico da estrutura dos nanofios na direção [110], podemos ver na figura 4.15 a seqüência de evolução da estrutura do nanofio crescido ao longo da direção [110], com 20 Å de diâmetro. A figura 4.15A representando a estrutura do nanofio que foi usado para iniciar a simulação, vê-se também duas direções representativas da famílias de faces laterais $\langle 0, 0, 1 \rangle$ e $\langle \bar{1}, 1, 0 \rangle$, e as saídas das simulações para este mesmo diâmetro, nas temperaturas de 881 K, figura 4.15B, onde a estrutura apresenta estado cristalino. À 1190 K, na figura 4.15C, quando a estrutura está perto da transição de fase (TF). Para a temperatura de 1195 K, na figura 4.15D, após a TF. E para a temperatura de 1212 K, na figura 4.15E, a estrutura após a TF.

Usando o mesmo procedimento já descrito para obter das temperaturas de fusão dos nanofios, calculamos as temperaturas de fusão dos nanofios simulados para os diâmetros tratados nesta seção. Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.3, e os mesmos estão dispostos graficamente na figura 4.16. Nota-se, que os nanofios aumentam a temperatura de fusão em uma taxa maior, para diâmetros menores.

Sendo que entre 2.0 e 4.0 nm de diâmetro a temperatura de fusão dos nanofios eleva-se em 150 K. Já entre 4.0 e 6.0 nm de diâmetro, a temperatura de fusão eleva-se de 44 K, com evidente caráter não linear. O ajuste dos dados é proposto no capítulo 5 - Comparações.

Diâmetro do nanofio (Å)	Temperatura (K)
20	(1191 ± 5)
26	(1268 ± 5)
34	(1313 ± 5)
40	(1341 ± 5)
50	(1363 ± 5)
60	(1385 ± 5)

Tabela 4.3: *Temperaturas de fusão e diâmetros dos nanofios na direção [110].*

Procedendo a elevação da temperatura dos nanofios, inicialmente ocorre a reconstrução das ligações quebradas na superfície destes nanofios, sendo que as camadas interiores dos referidos nanofios não sofrem maiores mudanças, mantendo o ordenamento cristalino. Com o aproximar da temperatura de fusão dos nanofios, mais algumas camadas atômicas a partir da superfície perdem seus ordenamentos cristalinos, em um processo semelhante aos nanofios sólidos crescidos ao longo da direção [001], sendo este comportamento aqui invariante para os diversos diâmetros simulados.

Podemos ver na figura 4.17, as funções correlação de pares radiais, para o nanofio de 4.0 nm de diâmetro, referentes às temperaturas de 1221K (linha tracejada), 1338K (linha cheia) e 1344K (linha pontilhada). Percebe-se que da temperatura de 1221K até 1338K, o nanofio mantém a orientação cristalina nas camadas atômicas

internas à camada superficial, a qual sofre reconstrução.

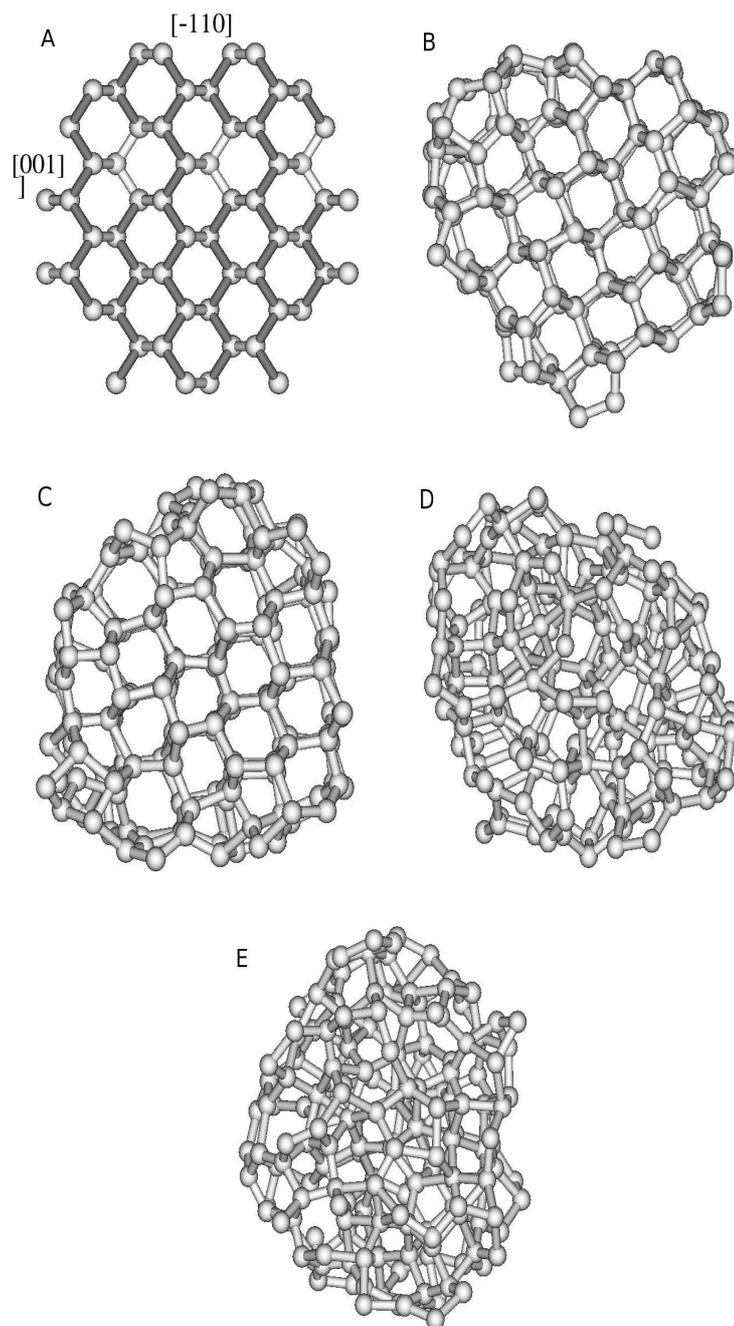


Figura 4.15: *Em seção transversal, evolução térmica de nanofio com 20 Å de diâmetro, crescido ao longo da direção $[110]$. Em **A** a estrutura inicial do nanofio, indicadas famílias de direções nas faces laterais do nanofios, representadas pelas direções $[001]$ e $[\bar{1}, 1, 0]$. Em **B**, o nanofio na temperatura de 881K. Em **C**, o mesmo nanofio sujeito à temperatura de 1190K. Em **D**, a estrutura após fusão, à 1195K. Em **E** a estrutura após fusão, à 1212K.*

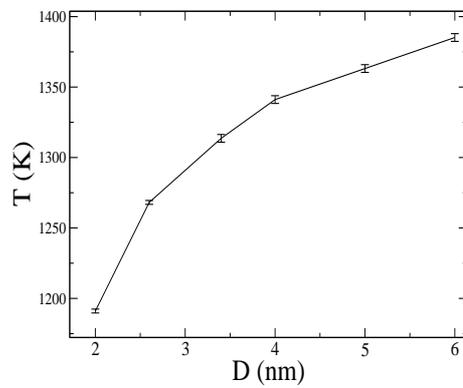


Figura 4.16: *Temperatura de fusão versus diâmetro dos nanofios na direção [110].*

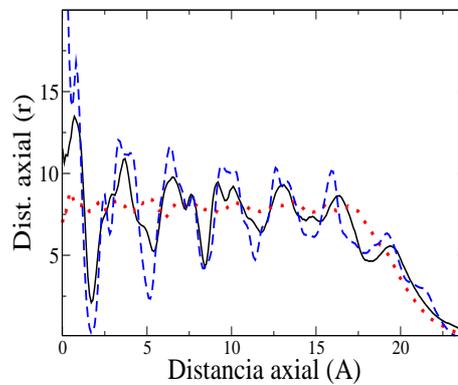


Figura 4.17: *Gráficos das funções de distribuições axiais, para nanofio de diâmetro 4.0 nm, na direção [110]. A curva tracejada corresponde a 1221K. Curva cheia é da temperatura de 1338, e a curva pontilhada corresponde a temperatura de 1344K.*

4.4 Nanofios na direção [111]

Na direção [111] de crescimento, foram estudados nanofios com as ligações superficiais saturadas com hidrogênio e nanofios sem saturação. Em ambos os casos simulou-se nanofios com 20, 26, 34, 40, 50 e 60 Å (2.0, 2.6, 3.4, 4.0, 5.0 e 6.0 nm respectivamente), também usou-se três células unitárias do nanofio como comprimento. Para os nanofios não saturados isto perfaz um total de 456, 756, 1271, 1752, 2760 e 3983 átomos para os diâmetros simulados, respectivamente.

Podemos ver na figura 4.18 a seção do nanofio, na direção [111], com 20 Å de diâmetro, que foi usado para iniciar a simulação no caso deste nanofio. No caso dos nanofios crescidos nesta direção [111], com e sem saturação, as faces laterais pertencem à família $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$. Na figura 4.18 temos uma direção representativa desta família de faces.

Seguimos os mesmos procedimentos utilizados nas seções anteriores para obter as temperaturas de fusão dos nanofios na direção [111]. As temperaturas de fusão dos nanofios, e os respectivos diâmetros dos nanofios estudados estão na tabela 4.4, e ilustrados na figura 4.19. Para diâmetros menores, a taxa de elevação da temperatura de fusão em função do diâmetros dos nanofios é maior, em comparação com os nanofios de diâmetros maiores. A variação da temperatura de fusão não é linear. Ilustrando esse fato: entre os diâmetros de 2.0 nm e 4.0 nm a taxa de crescimento da temperatura de transição de fase é de $\simeq 100K/nm$, sendo que de 4.0 nm até 6.0 nm essa taxa é de $\simeq 25K/nm$. Os valores das temperaturas de fusão para os nanofios na direção [111], vistos na tabela 4.4 são menores, se comparados as temperaturas de fusão dos nanofios de diâmetros equivalentes, na direção [110]. E são maiores que os dados equivalentes da direção [001] sólidos.

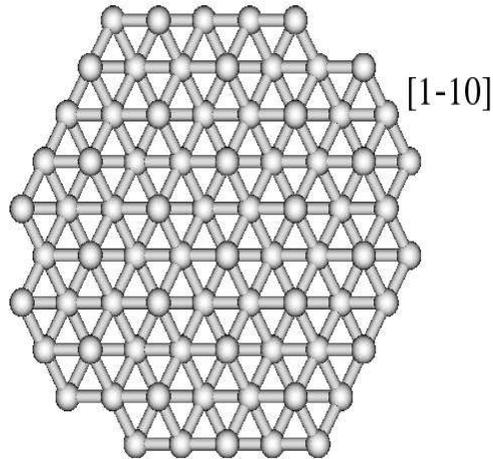


Figura 4.18: *Visualização de nanofio com 2.0nm de diâmetro, na direção de crescimento $[111]$. Indicada direção $[1, \bar{1}, 0]$ na face lateral do nanofio.*

No transcorrer das simulações, inicialmente ocorre a reconstrução da superfície para os nanofios, sendo que as camadas internas mantêm o caráter cristalino. Este comportamento mantém-se para todos os diâmetros estudados. Somente quando aproxima-se a temperatura de fusão, mais camadas atômicas a partir da superfície perdem seus ordenamentos cristalinos, ou seja, a interface entre as duas fases avança para dentro do nanofio. No caso do nanofio de 5.0 nm de diâmetro esse número não ultrapassa meia dezena. O processo de fusão ocorre de modo abrupto, em um comportamento semelhante às outras direções avaliadas anteriormente.

4.4.1 Nanofios na direção $[111]$ saturados com H na superfície

Em geral os nanofios de silício produzidos experimentalmente, que são expostos ao ar, apresentam em sua superfície uma camada de óxido de silício SiO_2 . Trata-

Diâmetro do nanofio (Å)	Temperatura (K)
20	(1110 ± 5)
26	(1214 ± 5)
34	(1275 ± 5)
40	(1308 ± 5)
50	(1338 ± 10)
60	(1360 ± 22)

Tabela 4.4: *Temperatura de fusão e diâmetros dos nanofios na direção de crescimento [111] não saturados.*

mentos posteriores permitem a retirada da camada oxidada, restando um SiNWs passivados por H [37]. Por esse motivo abordou-se aqui nanofios saturados com hidrogênio, para a direção [111].

Para tal, seguiu-se os procedimentos gerais usados nas simulações anteriores. Foram simulados os mesmos diâmetros de nanofios do caso [111], sem saturação. Entende-se aqui por diâmetro do nanofio, o diâmetro da estrutura até onde existe silício, sem a capa de hidrogênio. As distâncias das ligações Si-H são tomadas inicialmente como 1.4 Å.

Na figura 4.20 podemos ver a representação do arranjo atômico das coordenadas de um nanofio de silício saturado com hidrogênio com 2.0 nm de diâmetro, que foi usada para iniciar as simulações deste nanofio. As direções das faces laterais dos nanofios são as mesmas dos nanofios [111] não saturados (obviamente, pois também são crescidos ao longo da direção [111]), existindo apenas uma família de faces; todas as direções simétricas a $[1, \bar{1}, 0]$.

As temperaturas de fusão dos nanofios saturados e seus respectivos diâmetros estão na tabela 4.5. Podemos ver a representação gráfica destes dados na figura

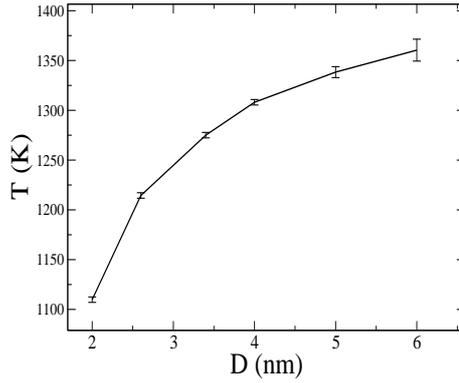


Figura 4.19: *Temperaturas de fusão versus diâmetros dos nanofios na direção [111] não saturados.*

4.21. Nota-se que a temperatura de fusão é, em média, $40K$ menor que aquelas para os nanofios na direção [111] não saturados de mesmo diâmetro. Acentua-se aqui, de modo mais enfático, a mudança de comportamento ocorrente na curva, comparativamente, entre os valores menores e maiores de diâmetro dos nanofios. O rápido crescimento da temperatura de fusão, para valores menores de diâmetro dos nanofios, já fora observado nas demais direções, e para o caso dos nanofios na direção [111] não saturados. Porém aqui ele é mais acentuado. Pode-se notar na curva da figura 4.21 que existe uma mudança de comportamento da temperatura de fusão dos nanofios para o valor de 3.4 nm de diâmetro. Entre os diâmetros de 2.0 nm até 3.4 nm há variação de 190 K (taxa de $\simeq 135K/nm$) na temperatura de fusão dos nanofios, sendo que de 3.4 nm até 6.0 nm de diâmetro, existe uma variação de 63 K (taxa de $\simeq 24K/nm$).

Mesmo em temperaturas distantes dos pontos de fusão destes nanofios, alguns átomos de hidrogênio difundem para o interior dos nanofios. Com o aumento de temperatura, átomos de H e Si se desprendem da superfície dos nanofios e formam moléculas de H_2 e SiH_n com n entre 1 e 4, em casos mais raros Si_2H_m , com m em

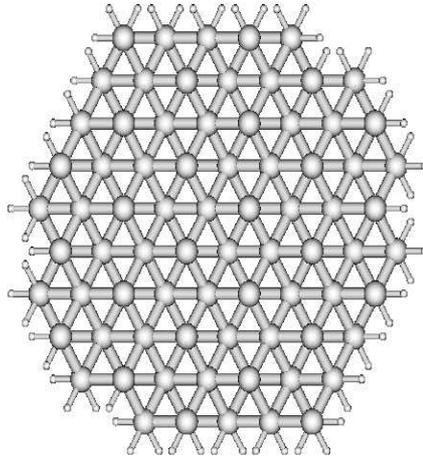


Figura 4.20: *Seção de nanofio saturado com hidrogênio, com 20 Å de diâmetro, crescido ao longo da direção [111].*

geral 3. A região de superfície, onde saíram estes hidrogênios, sofrem reconstrução.

Ao se aproximar a temperatura de fusão dos nanofios, o processo de desestruturação cristalina se dá a partir da superfície do nanofio. Dos átomos de H que saturam inicialmente a superfície, boa parte se desprende e as ligações são reconstruídas entre os átomos de Si. Este processo leva a uma estrutura de superfície irregular para os nanofios, em comparação com os casos não saturados. Podemos ver nas figuras 4.23**A-F** uma ilustração desta particularidade.

Na figura 4.22 temos as funções de distribuições radiais, para o nanofio com 3.4 nm de diâmetro. A linha tracejada corresponde a temperatura de 826K. A linha cheia corresponde a temperatura de 1157K. E a linha pontilhada, a temperatura de 1267K, após a fusão do nanofio. Na figura 4.23**(A-F)** temos uma sequência que mostra a evolução do nanofio de diâmetro 3.4 nm. Nesta, o item **(B)** faz menção a curva tracejada da figura 4.22. E o item **(D)**, corresponde a curva cheia da mesma

Diâmetro do nanofio (\AA)	Temperatura (K)
20	(1071 ± 5)
26	(1165 ± 5)
34	(1261 ± 10)
40	(1272 ± 30)
50	(1305 ± 20)
60	(1324 ± 5)

Tabela 4.5: *Temperaturas de fusão e diâmetros dos nanofios saturados com H, na direção [111].*

figura.

A figura 4.23 mostra no item **(A)** a estrutura do nanofio de 3.4 nm, que foi usado para iniciar a simulação, para este diâmetro. A 936K, em **(B)**. Em 1157K no item **(C)**. Em 1212K, para o item **(D)**. A estrutura do nanofio a 1256K, em **(E)**. Sendo que a temperatura de fusão para este nanofio é de 1261K. Finalmente em **(F)** a estrutura fundida, a 1266K.

Podemos ver na figura 5.8, as curvas dos pontos de fusão, em função dos diâmetros, para os nanofios [111] saturados e não saturados, curvas vazada e cheia, respectivamente. Tem-se assim que os nanofios saturados fundem-se em temperaturas menores que os não saturados de mesmo diâmetro.

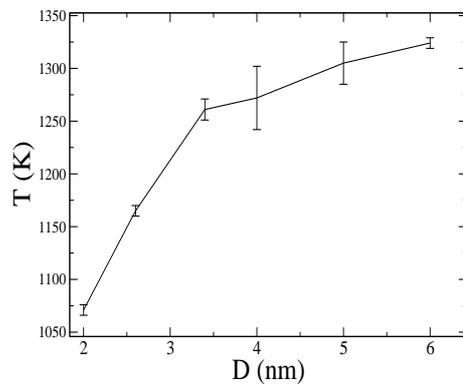


Figura 4.21: *Temperatura de fusão dos nanofios saturados, na direção [111], contra seus diâmetros.*

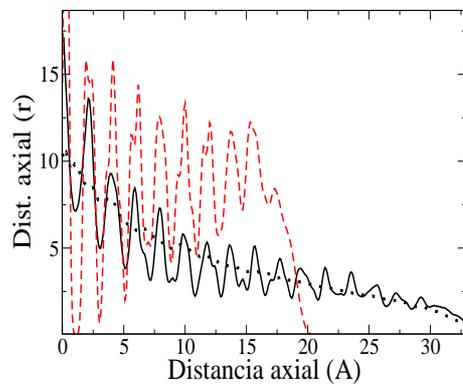


Figura 4.22: *Funções de correlação de pares axiais, para o nanofio de 3.4 nm de diâmetro, na direção [111], saturado com H. As linhas cheia, tracejada e pontilhada, correspondem as temperaturas de 1157K, 826K e 1267K, respectivamente.*

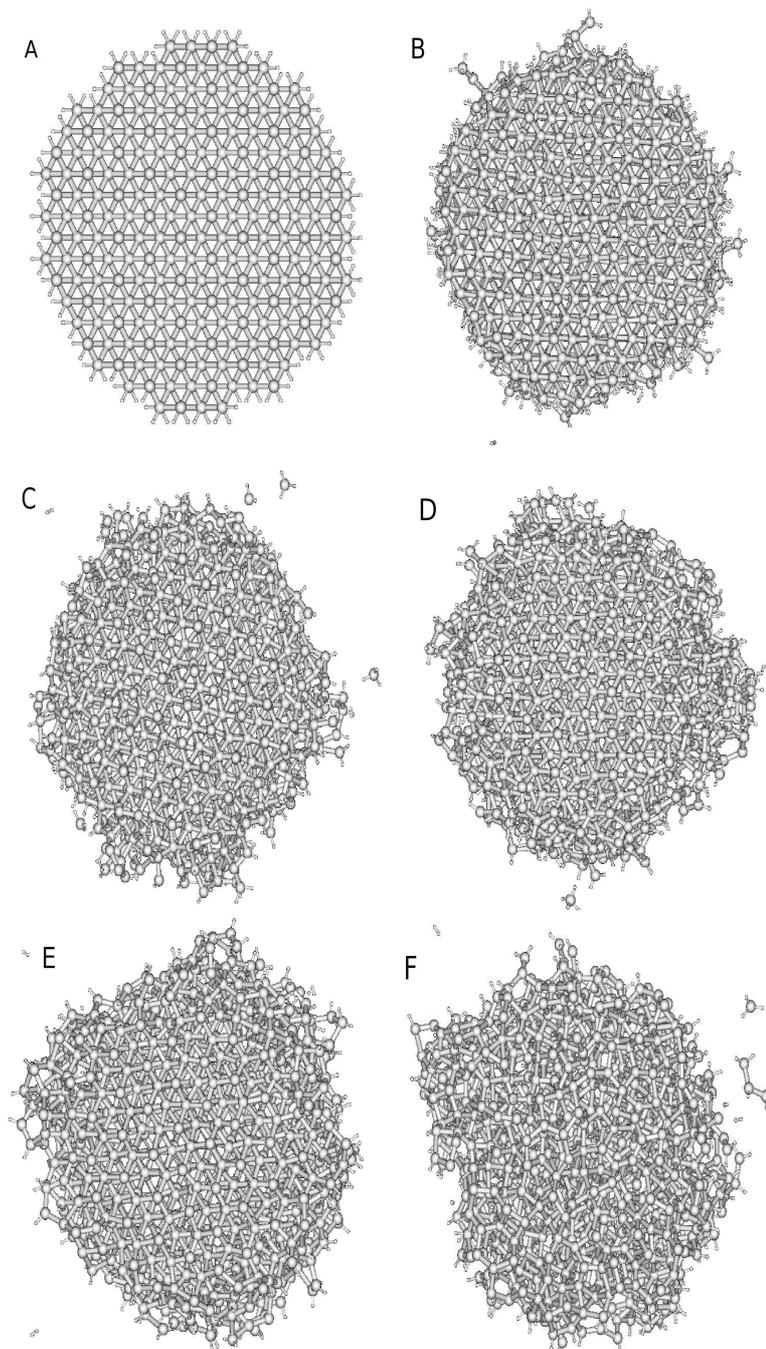


Figura 4.23: *Visualização, em seção transversal, da evolução térmica para o nanofio com 34 Å de diâmetro, crescido ao longo da direção [111], saturado com H. Em A temos a estrutura inicial do nanofio que foi usada para iniciar a simulação. Na imagem B, o nanofio sujeito à temperatura de 936K. Em C, a estrutura sujeita a 1157K. No item D, a estrutura está na temperatura de 1212K. Em E, o nanofio a 1256K. Em F a estrutura após transição de fase, em 1266K.*

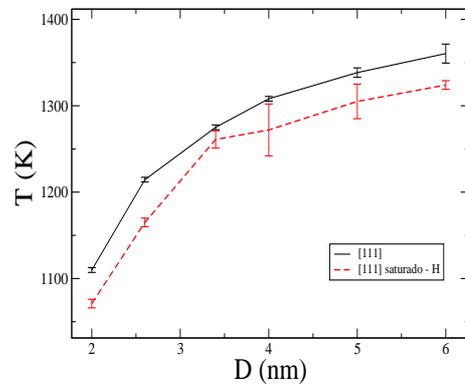


Figura 4.24: *Temperaturas de fusão versus diâmetro dos nanofios na direção [111] saturados (linha tracejada) e não saturados (linha cheia).*

Capítulo 5

Comparações

5.1 SiNWs nas direções [001], [110] e [111] sólidos, não saturados

Considera-se inicialmente as direções de crescimento [001], [110] e [111] dos nanofios sem saturação, para comparação das respectivas temperaturas de fusão dos nanofios simulados. Na figura 5.1 estão graficadas as curvas de variação da temperatura de fusão versus o diâmetro dos nanofios, para estas três direções.

A curva tracejada da figura 5.1 representa os dados do nanofio ao longo da direção [001]. Pode-se distinguir nesta curva três regiões representativas dos dados. Uma para os nanofios de raios de 1.4 nm até 2.0 nm. Nesta nota-se que existe um rápido aumento dos valores das temperaturas de fusão dos nanofios. Entre os nanofios de diâmetro 2.0 e 3.4 nm a curva apresenta um comportamento intermediário, entrando após em uma região de menor variação das temperaturas de fusão em função dos diâmetros dos nanofios. Os resultados obtidos para fios crescidos nas

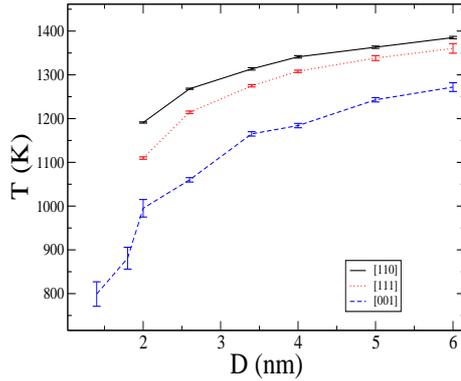


Figura 5.1: *Temperatura de fusão pelo diâmetro dos nanofios, nas direções [001], [110] e [111].*

direções [110] e [111] são semelhantes aos obtidos para a direção [001], apresentando variação de comportamento térmico em função do diâmetro do nanofio. Os valores das temperaturas de fusão dos nanofios de diâmetros correspondentes, para as direções de crescimento [001] e [110] apresentam uma diferença de aproximadamente $150K$ entre si. Enquanto que para os nanofios nas direções [111] e [110] existe uma diferença média de aproximadamente $50K$.

Os nanofios crescidos na direção [110] apresentam temperatura de fusão mais elevada. Já os nanofios na direção [001] são os que fundem-se em menor temperatura.

As diferenças existentes entre as temperaturas de fusão dos nanofios para as diferentes direções de crescimento devem estar relacionadas às diferenças nas laterais dos nanofios. Para os nanofios crescidos na direção [001] as faces laterais pertencem a família $\langle 1, \bar{1}, 0 \rangle$, enquanto que os nanofios crescidos na direção [110] têm faces $\langle 0, 0, 1 \rangle$, $\langle \bar{1}, 1, 0 \rangle$ e $\langle \bar{1}, 1, \bar{1} \rangle$.

A influência do diâmetro no comportamento térmico dos nanofios, em comparação com o cristal, ocorre devido à mudança na razão Área/Volume. Quanto menor o diâmetro do nanofio maior será esta razão.

Dessa forma procedeu-se a um ajuste dos dados obtidos para a temperatura de

fusão supondo que esta temperatura de fusão seja uma lei de escala [40].

$$T = T_0 + a(1/D)^\omega, \quad (5.1)$$

onde D é o diâmetro do nanofio e T_0 é o valor da temperatura quando $(1/D)^\omega \rightarrow 0$ (cristal infinito).

A forma funcional $(1/D)$ decorre simplesmente da razão direta entre a área e o volume de um cilindro de raio r e altura h

$$\frac{A}{V} = \frac{2\pi rh}{\pi r^2 h} = \frac{2}{r} = \frac{4}{D}. \quad (5.2)$$

Nossa hipótese de que a temperatura de fusão depende da razão apoia-se no fato de que os nanofios iniciarem a fusão a partir da superfície, conforme podemos ver na figura 5.2**A-F** nesta figura vê-se um nanofio em seção transversal, crescido ao longo da direção [001], com $4.0nm$ de diâmetro. A seqüência mostra a evolução da estrutura com o aumento da temperatura, até sua fusão. Pode-se ver que o processo de fusão tem início na superfície do nanofio e progride a partir desta para o interior do mesmo.

Para os nanofios crescidos ao longo da direção [001] sólidos não saturados, obtemos o ajuste:

$$T = 1438.66K - 875.8K(1/D)^{0.9} \pm 54K, \quad (5.3)$$

Podemos ver na figura 5.3 as curvas dos dados (vasada) e do ajuste (cheia).

Procedemos ao mesmo ajuste, para os dados de temperatura versus diâmetro no caso dos nanofios na direção [110], obtemos a curva:

$$T = 1499.3K - 623.81K(1/D)^1 \pm 145K, \quad (5.4)$$

podemos ver na figura 5.4 os dados graficados e o ajuste, curvas vasada e cheia respectivamente. Pela equação de ajuste, temos que um nanofio de diâmetro igual a

$\sim 0.52nm$ mudará de fase na temperatura de $0^{\circ}C$, este é um limite para a existência destes nanofios em forma cristalina.

Ajustando os dados de temperatura versus diâmetro, dos nanofios crescidos ao longo da direção [111] não saturados, temos a equação:

$$T = 1478.2K - 708.52(1/D)^1 \pm 67K, \quad (5.5)$$

podemos ver na figura 5.5 os dados e o ajuste dos dados no intervalo de 2 à 6 *nm*, curvas vasada e cheia respectivamente.

Para as três direções estudadas ([001], [110] e [111]) dos nanofios não saturados e sólidos, observa-se inicialmente a reconstrução da superfície. Esta situação permanece inalterada para uma grande faixa de temperaturas. A partir do momento que a camada, a partir da superfície, começa a perder o ordenamento cristalino, segue-se uma estreita faixa de temperatura até que todo o nanofio mude de fase.

5.2 SiNWs ocos na direção [001] não saturados

Para os nanofios na direção [001] ocos (nanotubos cristalinos) não saturados, observa-se que a fusão tem início pelas superfícies interna e externa do nanofio. Faz-se uma diferenciação entre os fios de espessuras totais da camada cilíndrica maiores e menores que 3.5 nm. Para os valores menores que este valor, os nanofios iniciam um processo de fechamento paulatino da abertura central. Já para os nanofios acima de 3.5 nm de espessura da camada cilíndrica, a estrutura interna da casca cilíndrica mantém-se até que se aproxime a temperatura de fusão. Inicia-se então o fechamento da abertura central. O fechamento da abertura central destes nanofios tem início

com a transformação da abertura central em vários pequenos buracos. Isto leva a um aumento da entropia do sistema. Estes pequenos buracos são então expulsos por difusão até a superfície do nanofio. O buraco central fecha-se por completo e as vacâncias geradas pela divisão da abertura central são expulsas do interior da estrutura.

Ajustando os dados de temperatura versus diâmetro, dos nanofios crescidos ao longo da direção [001] ocos não saturados, obtem-se a equação:

$$T = 1454K - 1084.33K(1/D)^{1.4118} \pm 20K, \quad (5.6)$$

podemos ver na figura 5.6 os dados e o ajuste dos dados, curvas vazada e cheia respectivamente.

A figura 5.7 mostra as curvas de temperatura de fusão dos nanofios sólidos (curva cheia), e dos nanofios ocos (curva tracejada), em função do diâmetro e da espessura da parede cilíndrica destes nanofios, respectivamente. Observa-se que as temperaturas para as quais os nanofios ocos mudam de fase são menores que as temperaturas de fusão dos nanofios sólidos, de diâmetro correspondente. Este comportamento se mantém até que a espessura total de parede dos nanofios ocos atinja 4.0 nm (diâmetro da abertura central de 1.0 nm), que é um valor bastante próximo ao encontrado como limite mínimo de diâmetro para existência dos nanofios compactos, através dos ajustes, neste ponto as duas curvas apresentam valores iguais (dentro da incerteza do cálculo).

Credita-se a redução no valor da temperatura de fusão dos nanofios ocos em comparação com os nanofios de igual espessura compactos, ao maior valor da razão área/volume (A/V) para os nanofios ocos. Uma maior valor de A/V proporciona um número maior de ligações quebradas, fato que influencia a temperatura de fusão dos nanofios.

5.3 SiNWs na direção [111] saturados com H e não saturados

Para os nanofios crescidos ao longo da direção [111], saturados com H e não saturados, pode-se ver na figura 5.8 que os nanofios saturados (linha tracejada) mudam de fase em temperaturas inferiores aos nanofios não saturados de mesmo diâmetro (linha cheia), essa diferença é em média de $\sim 40K$. Lembrando que para os nanofios saturados, considera-se aqui o seu diâmetro como sendo o diâmetro do nanofio de silício, sem a capa de hidrogênio.

Para os nanofios saturados existe a evidência da incorporação de hidrogênio no interior dos nanofios, sendo que este processo tem início já em temperaturas intermediárias. Átomos de H e Si da camada mais superficial se dissociam do nanofio, formando H_2 e SiH_n em geral. Os átomos de Si reconstróem as ligações onde saíram os H.

Observa-se que a superfície dos nanofios saturados apresentam-se mais irregulares quando comparadas aos nanofios sem saturação. Isto acarreta uma maior tendência a dissociação atômica.

Podemos ver na figura 5.9 os dados e o ajuste realizados para os dados correspondentes aos nanofios saturados com H, curvas tracejadas e cheia respectivamente. A equação que ajusta a curva é:

$$T = 1370K + 1269K(1/D)^1 \pm 3.18K, \quad (5.7)$$

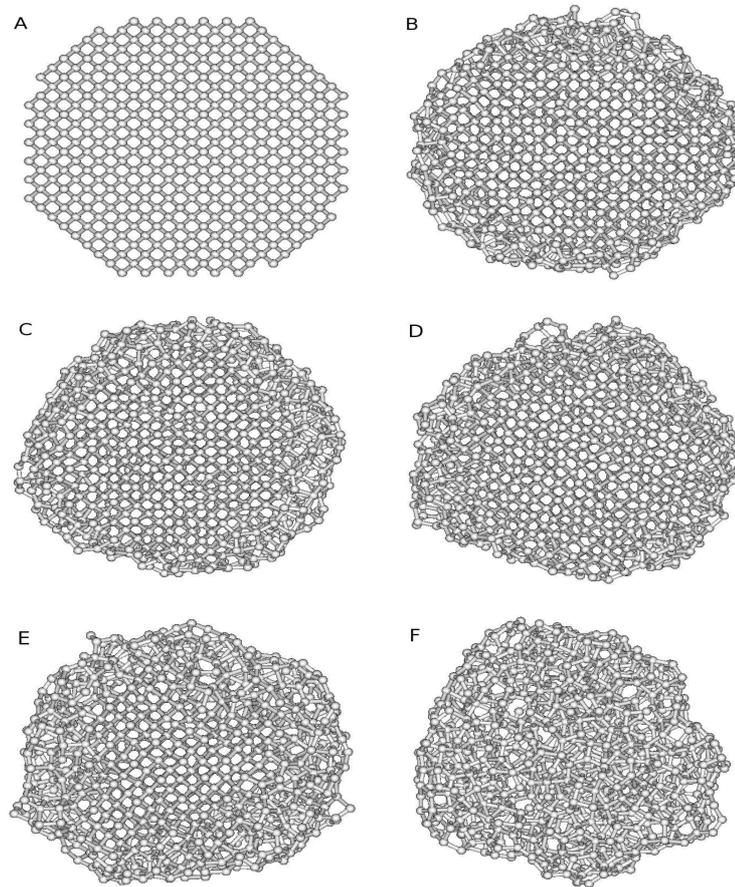


Figura 5.2: Sequência que mostra aumento de temperatura para nanofio de Si na direção $[001]$ de 4.0nm de diâmetro, visto em seção transversal. Em **A** a estrutura inicial. Em **B** a estrutura em 1156.6K. Em **C** o nanofio a 1167.6K. Em **D** o nanofio submetido a 1178K. Em **E** a estrutura em 1184K. Em **F** a estrutura após fusão, a 1192K.

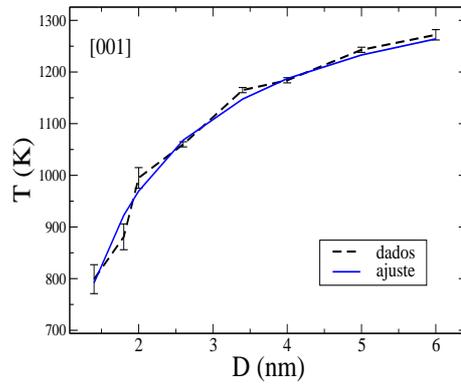


Figura 5.3: *Temperatura de fusão pelo diâmetro dos nanofios sólidos na direção [001], a curva tracejada representa os dados obtidos e a curva cheia o ajuste por extrapolação para redes finitas [40].*

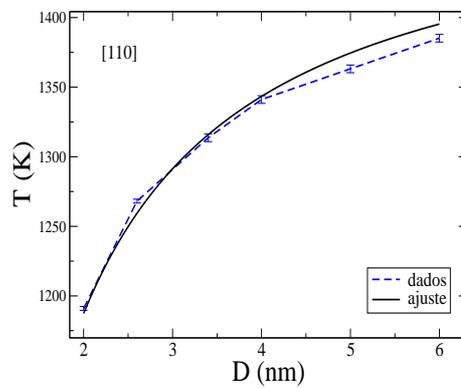


Figura 5.4: *Temperatura de fusão pelo diâmetro dos nanofios sólidos na direção [110], a curva tracejada representa os dados obtidos e a curva cheia o ajuste por extrapolação para redes finitas [40].*

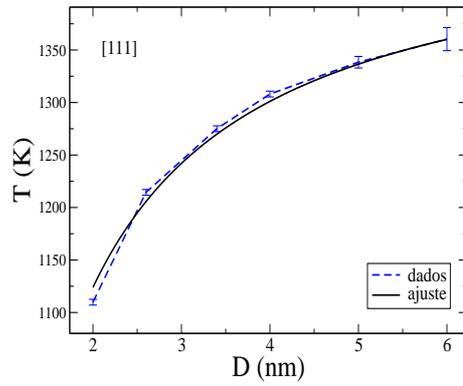


Figura 5.5: *Temperatura de fusão versus diâmetros dos nanofios sólidos na direção [111] não saturados, a curva tracejada representa os dados obtidos e a curva cheia o ajuste por extrapolação para redes finitas [40] no intervalo de 2 – 6 nm.*

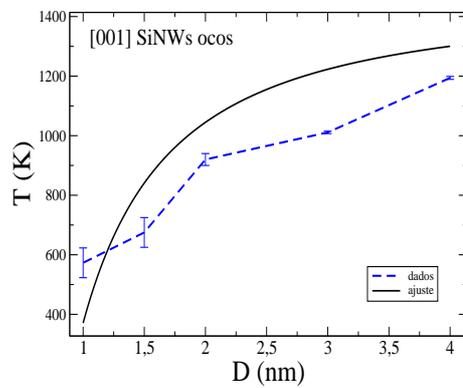


Figura 5.6: *Temperatura de fusão versus diâmetros dos nanofios ocos na direção [111] não saturados, a curva tracejada representa os dados obtidos e a curva cheia o ajuste por extrapolação para redes finitas [40].*

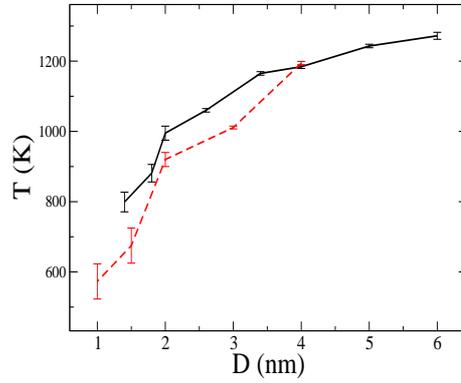


Figura 5.7: *Temperatura de fusão dos nanofios sólidos (linha cheia), em função do diâmetro destes nanofios. E as temperatura para nanofios ocos, de 5.0 nm de diâmetro externo, em função da espessura total de parede (linha tracejada). Nanofios na direção de crescimento [001].*

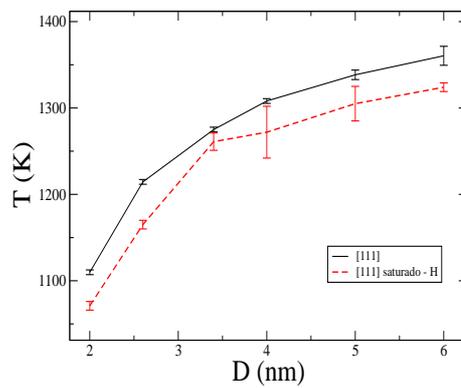


Figura 5.8: *Temperatura de fusão versus diâmetro, para nanofios na direção [111] saturados e não saturados, curva cheia e vazada respectivamente.*

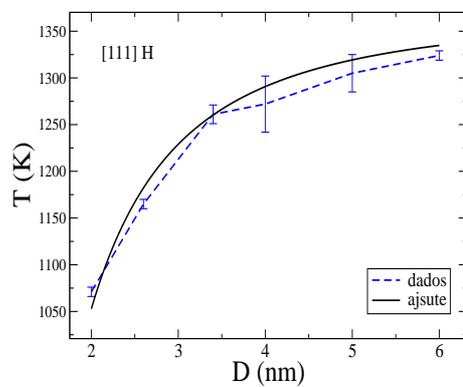


Figura 5.9: *Temperatura de fusão versus diâmetro, para os dados do nanofios na direção [111] saturados com H (curva cheia), e ajuste dos dados para o intervalo dos dados (linha cheia).*

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho estudou-se o comportamento térmico de nanofios de silício (SiNWs) nas direções de crescimento [001], [110] e [111] para nanofios não saturados. Ainda, nanotubos cristalinos de Si na direção de crescimento [001] não saturados e nanofios de Si saturados com H na direção de crescimento [111]. O máximo diâmetro estudado neste trabalho foi de $6.0nm$. Realizou-se o estudo através de simulação computacional com o método de Monte Carlo [27], com o uso do potencial de Tersoff [30], [31], [32], [33]. Determinou-se as propriedades do cristal de silício que serviram de parâmetro para os cálculos posteriores dos nanofios.

Os nanofios de silício com direção de crescimento [110] apresentam a maior temperatura de fusão, comparativamente às direções de crescimento [111] e [001], para nanofios não saturados sólidos. Os nanofios na direção [110] mudam de fase em média $150K$ após os nanofios crescidos ao longo da direção [001], e $50K$ após os nanofios da direção [111]. Atribui-se esta diferença às diferentes faces dos nanofios.

Uma comparação entre os nanofios sólidos e ocos na direção [001], não saturados, mostra-se que os nanofios ocos de espessura total de parede apresentam temperatura de fusão $\sim 100K$ inferior aos nanofios sólidos de diâmetros correspondentes. Este

comportamento mantém-se até o valor de $1.0nm$ de espessura total de parede. Ainda no caso destes nanofios, verifica-se que eles sofrem rápida elevação da temperatura de fusão em função dos seus diâmetros no caso dos nanofios sólidos, e espessuras de paredes no caso dos nanofios ocos, para quando esses valores sejam inferiores à $2nm$.

Para nanofios crescidos ao longo da direção [111] foram avaliados nanofios saturados com hidrogênio e nanofios não saturados de mesmos diâmetros. Verificou-se que os nanofios saturados fundem-se antes, $\sim 40K$ que os nanofios não saturados de mesmo diâmetro.

Foram realizados ajustes dos dados obtidos para todos os casos estudados usando o algoritmo de extrapolação para redes finitas [40]. Os ajustes tem a forma geral

$$T = T_0 + a(1/D)^\omega, \quad (6.1)$$

sendo T a temperatura em Kelvin K de fusão dos nanofios, T_0 é o valor de extrapolação da temperatura (temperatura de fusão do cristal de Si infinito), D é o diâmetro dos nanofios, ou a espessura total da parede para os nanofios ocos, ω e a são parâmetros. Através deste ajuste, temos como $\sim 0.52nm$ o diâmetro de limite inferior para a existência dos nanofios [110], à temperatura normal.

A razão área/volume dos nanofios cilíndricos,

$$\frac{A}{V} = \frac{4}{D}, \quad (6.2)$$

tem grande influência sobre a temperatura de fusão dos nanofios, visto que eles iniciam o processo de fusão a partir da superfície. Isto está em acordo com o ajuste realizado, onde para todos os casos $\omega \simeq 1$. Isto confere uma forma funcional $(1/D)$ para a variação da temperatura de fusão dos nanofios.

Referências Bibliográficas

- [1] D. R. Bowler, J Phys. Condes. Matter. **16**, 721, (2004)
- [2] D. Ma, C. lee, F. Au, S. Tong e S. Lee, Science. **299**, 1874, (2003).
- [3] R. Rurali e N. Lorente, Phys. Rev. Lett. **94**, 026805, (2005)
- [4] R. Rurali e N. Lorente, Nanotechnology. **16**, 250, (2005)
- [5] R. Kagimura. R. Nunes e H. Chacham, Phys. Rev. Lett. **95**, 115502, (2005)
- [6] K. C. Fang e C. I. Weng, Nanotechnology. **16**, 250, (2005)
- [7] F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262, (1985)
- [8] J. Hu, Y. Bando, Z. Liu, J. Zhan, D. Golberg e T. Sekiguchi, Angew. Chem. **43**, 63, (2004).
- [9] Z. Chen e C. Cao, A. P. Levitt, **88**, 143118, (2006)
- [10] J. Hu, T. W. Odom e C. M. Lieber, Acc. Chem. Res, **32**, 435, (1999)
- [11] C. C. Tang, Y. Bando, T.Sato e K. Kurashima, App. Phys. Lett. **80**, 4641, (2002)
- [12] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. Kim, e C. Lieber, Science, **294**, 1313, (2001)

- [13] W. Han, P. Redlich, F. Ernst e M. Ruhle, *App. Phys. Lett.* **75**, 1875, (1999)
- [14] Y. Zhu, Y. Bando, D. Xue, F. Xu e D. Golderg, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14226, (2003).
- [15] Y. Zhang, K. Suenaga, C. Colliex, S. Ijima, *Science* **281**, 973, (1998)
- [16] R. S. Wagner and A. P. Levitt *Whisker Technology*, New York, (1970)
- [17] *App. Phys. Lett.* **83**, (2003)
- [18] C. M. Marian, *Phys. Rev. B* **62**, 3117, (2000)
- [19] X. Blasé, A. Rubio, S. Louie e M. Cohen, *Europhys.* **28**, 335, (1994)
- [20] C. Tang, Y. Bando, D. Golberg e M. Mitome, *App. Phys. Lett.* **85**, 106, (2004)
- [21] K. Loh, M. Lin, M. Yeadon, C. Boothroyd e Z. Hu, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 40, (2004).
- [22] S. B. Fagan, R. J. Baierle, R. Mota, A. J. R. da Silva. e A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **61**, 9994, (2000)
- [23] J. Bai, X. C. Zeng, H. Tanaka e J .Y. Zeng, *Nat. Ac. Scie. USA* **101**, 2664, (2003)
- [24] S. Jeong, J. Kim, H. Yang, B. Yoon, S. Choi, Hee Kang, C. Woong e Y. Lee, *Adv. Mater.* **15**, 1172, (2003)
- [25] M. P. Allen and D. J. Tildeslay, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford, (1987).
- [26] N. M. Metropolis, A. N. Rosenbluth, A. H. Teller e E. Teller, *J Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).

- [27] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [28] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, edusp, São Paulo, (1999).
- [29] H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, (1960).
- [30] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991, (1988)
- [31] J. Tersoff, Phys. Rev. B **38**, 9902, (1988)
- [32] J. Tersoff, Phys. Rev. B **39**, 5566, (1989)
- [33] J. Tersoff, Phys. Rev. B **41**, 3248, (1990)
- [34] M. Yin e M. Cohen, Phys. Rev. Lett, **45**, 1004, (1980)
- [35] M. Yin e M. Cohen, Phys. Rev. B, **26**, 5568, (1982)
- [36] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs e G. Rajagopal, *Quantum Monte Carlo simulations of solids*, Prince Consort Road, London SW7 2BZ, (2001).
- [37] D. D. D. Ma *et al*, Science **299**, 1874, (2003)
- [38] J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher e M. E. J. Newman, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, (1993).
- [39] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, D. D. Wagman, *The Thermodynamic Properties of the Elements*, Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio (1973).
- [40] M. Henkel e G. Schutz, J. Phys A: Math. Gen. **21**, 2617, (1988).