

**RAFAEL DIAS MENEZES**

**Estabilidade e plasticidade  
de nanofios de silício**

São Paulo

2006

**RAFAEL DIAS MENEZES**

**Estabilidade e plasticidade  
de nanofios de silício**

Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:

Engenharia Elétrica

Orientador:

Prof. Dr. João Francisco Justo Filho

São Paulo

2006

*À minha mãe Ilza e ao meu pai José (in memoriam).*

## Agradecimentos

Gostaria de aqui prestar os meus sinceros agradecimentos a todos os meus amigos que me ajudaram, seja com discussões sobre o assunto ou sobre assuntos aleatórios. Obrigado aos meus amigos Elisa Tomé Sena, Tiago Ribeiro, Marco Aurélio Brizzoti, Marcelo de Almeida, Elaine Lemos, Edson Silva, Sebastião Silva, Thomas Foster, Solange Andrade (sem me esquecer da Juju, é claro), Charles Rocha e Attila Rodrigues.

Gostaria de agradecer aos profs da do Instituto de Física, principalmente a Lucy Asali, Silvio Salinas, Carla Goldman, Maria Teresa Lammy Freund, Domingos Marchetti, Nemitala Added e Oscar Éboli pela ajuda em diversos momentos difíceis e por algumas discussões “acaloradas”.

Aos profs das Escolas Senai “Anchieta” e “Hermenegildo Campos de Almeida” pela ajuda e incentivo.

A bibliotecária Olanda Corregiari pela paciência quando atrasava os livros por semanas (ou meses), sem dar uma multa sequer.

Aos meus amigos genéricos, que vinham para conversas escusas nos momentos mais impróprios.

Aos meus amigos que deixei no meio do caminho. Obrigado Ewerton Pereira, Antonio Couto, Cassia Hamai, Magda Garcia, Rafael Lucrédio, Leidson Campos, Fabiana Porto, Fernanda Prado, Paula Melo, Milena Zamboni, Marcos Galvani, Karina Schwerz, Kelly Moriyama, Kleiton Santos, Iury Gagarin, Silvia Cuffari, Luciana de Almeida, Dna Cristina, Dna Cris, Aderman Pelisson e Fabrício Poloni muito obrigado mesmo pela consideração e apoio.

Também gostaria de agradecer ao apoio inexorável de Ivan Nascimento e sua família nos momentos difíceis.

Gostaria de agradecer à minha família pelo apoio e paciência com a minha “individualidade”, à Ana Paula pelo carinho, à Margarete e Gláucia pelo apoio quando era criança,

à mamãe pela paciência e ao meu pai pelo apoio e preocupação, mesmo que em silêncio, em todos os momentos, desde o momento que cheguei nesse mundo até o momento em que ele encerrou a sua estadia entre nós. Muito obrigado.

Gostaria de agradecer também à Deus por tudo que Ele tem feito na minha vida e pelo presente que foi colocar a Srta Tunísia e família em meu caminho (ou o contrário, não sei dizer). E também pelos mistérios da vida que eu não entendo e continuo sem entender.

Gostaria de agradecer ao apoio e incentivo de meu orientador, João Francisco Justo Filho e ao Maurício Perez.

Gostaria de agradecer ao suporte financeiro do CNPq através do Programa Nacional de Microeletrônica (PNM) e ao Laboratório de Computação Científica e Avançada da Universidade de São Paulo. Este trabalho foi desenvolvido sob a rede NANOSENSIM - Nanosensores Integrados e Microsistemas (contrato número 400619/2004-0 CNPq).

## Resumo

Avanços recentes na síntese e manipulação de nanofios semicondutores têm aberto novas oportunidades tecnológicas. Nanofios de silício (SiNWs) pertencem a uma classe única de nanofios semicondutores, pelo fato de que, em um futuro próximo eles possam ser utilizados como elementos de integração entre dispositivos dentro do contexto da tecnologia do silício convencionais. Também há outras aplicações, tais como nanosensores químicos e biológicos a nível atômico ou molecular, possibilitando aplicações e desenvolvimento de tecnologias de sensoriamento *in vivo*.

Realizamos uma investigação teórica da estabilidade e plasticidade de nanofios de silício usando o estado da arte em simulações de dinâmica molecular e em potenciais interatômicos. Consideramos nanofios com as direções de crescimento  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$  com diversos diâmetros e tipos de facetas. Encontramos que o perímetro, e não o diâmetro, é o parâmetro relevante para descrever as dimensões dessa classe de sistema. Verificamos a performance de diversos potenciais interatômicos para o silício, e encontramos que o EDIP fornece uma melhor descrição para nanofios de silício. Encontramos que as famílias de facetas de superfície desempenham um papel central na energia total do nanofio, que segue uma lei universal como função do perímetro. Também calculamos a resposta de um nanofio de silício a uma tensão uniaxial externa, que habilita-nos a sugerir um novo método de obter nanofios de silício ultrafinos por nanodeformação. Os resultados de estabilidade e plasticidade são comparados com dados experimentais e *ab initio* disponíveis na literatura.

# Abstract

Recent advances in synthesizing and manipulating semiconductor nanowires have opened new technological opportunities. Silicon nanowires (SiNWs) belongs a unique class of semiconductor nanowires, since they could be used in conventional silicon device technology in a near future. Additionally, there are other applications, such as chemical and biological nanosensors at atomic or molecular level, opening a new range of technological applications of *in vivo* sensing.

Here, we carried a theoretical investigation on the stability and plasticity of silicon nanowires using the state of art of molecular dynamics and interatomic potential. We considered nanowires with  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 112 \rangle$  growth directions with several diameters and facet configurations. We found that the perimeter, and not the diameter, is the relevant parameter to describe dimensions in this class of systems. We tested the reability of several interatomic potential for silicon, and found that the EDIP model provides the best description of silicon nanowires. We found that the surface facet family plays a central role on the nanowire total energy, which follows an universal scale law as a function of perimeter. We also computed the response of a silicon nanowire to external load, which allowed us to suggest a new method to obtain ultra thin silicon nanowires by nanodeformation. The results on stability and plasticity are compared to experimental and *ab initio* results available in the literature.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Nanofios de silício e a nanotecnologia . . . . .	1
1.2	Porque nanofios de silício são interessantes . . . . .	3
1.3	Como obter nanofios de silício . . . . .	3
1.4	Propriedades físicas de nanofios de silício . . . . .	6
1.5	Objetivos deste trabalho . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>11</b>
2.1	Como construir nanofios . . . . .	11
2.2	Interações interatômicas . . . . .	12
2.2.1	Potenciais interatômicos . . . . .	14
2.2.2	O potencial Stillinger-Weber . . . . .	19
2.2.3	O potencial Tersoff . . . . .	20
2.2.4	O potencial EDIP . . . . .	21
2.3	Elementos de dinâmica molecular . . . . .	25
2.3.1	Os objetivos da dinâmica molecular . . . . .	25
2.3.2	Estudo de sistemas nanoscópicos . . . . .	26
2.3.3	Fundamentos de mecânica clássica . . . . .	29
2.3.4	Algoritmos de dinâmica molecular . . . . .	34
2.3.5	Termodinâmica do sistema . . . . .	37

<i>CONTEÚDO</i>	ii
<b>3 Resultados</b>	<b>40</b>
3.1 Parâmetros de dinâmica molecular . . . . .	41
3.2 Dimensionalidade de nanofios . . . . .	43
3.3 Estabilidade de nanofios de silício . . . . .	45
3.4 Plasticidade e super-plasticidade de nanofios de silício . . . . .	60
3.5 Conclusões . . . . .	70
<b>4 Discussões</b>	<b>74</b>

# Lista de Figuras

1.1	Ilustração esquemática para as diversas técnicas utilizadas para o favorecimento do crescimento 1D de nanoestruturas: <b>(a)</b> utilização da estrutura cristalograficamente anisotrópica de um sólido, <b>(b)</b> utilização de moldes, <b>(c)</b> confinamento por uma gota líquida como em um processo vapor-líquido-sólido e <b>(d)</b> montagem de estrutura 1D através de manipulação a nível atômico/molecular. Figura extraída da referência [12]. . . . .	5
1.2	Imagens de TEM gravadas durante o processo de crescimento de nanofios de germânio: <b>(a)</b> nanocluster de ouro a 500°C, <b>(b)</b> em 800°C têm-se o início da formação da liga de Au-Ge, neste ponto, o ouro se encontra quase que predominantemente na fase sólida, <b>(c)</b> liga Au-Ge, <b>(d)</b> agregação do nanocristal de Ge na superfície da liga, <b>(e)</b> nanocristal de Ge alonga-se, com adicional agregação de Ge, formando-se assim um fio <b>(f)</b> . Figura extraída da referência [16]. . . . .	7
1.3	<b>(a)</b> Ilustração esquemática do mecanismo vapor-sólido-líquido para o crescimento de nanofios incluindo três estágios (I) formação de uma liga Au-Ge, (II) agregação e (III) crescimento uniaxial. Os três estágios são projetados sobre um convencional diagrama de fase binária para a liga Au-Ge <b>(b)</b> para mostrar a evolução composicional e de fase durante o processo de crescimento. Figura extraída da referência [16]. . . . .	8

- 2.1 Seqüência de cortes realizados em **(a)** estrutura com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ . **(b)** corte do plano (001); **(c)** corte do plano (010), **(d)** estrutura resultante. Figuras obtidas a partir do *software* AtomEye [38]. . . . . 13
- 2.2 Potencial interatômico de dois corpos. A figura representa  $V_2$  para dois modelos: o potencial interatômico de Lennard-Jones (linha cheia) e o de Stillinger-Weber (linha tracejada). As funções são normalizadas em termos do mínimo de energia e da distância interatômica ( $a$ ). Figura extraída da referência [52]. . . . . 17
- 2.3 Função angular  $h(\theta)$  do potencial Stillinger-Weber (linha cheia) e Tersoff (linha tracejada). Para o potencial Stillinger-Weber, o mínimo de  $h(\theta)$  ocorre em  $\theta_0 = 109,47^\circ$ , enquanto que para o potencial Tersoff, o mínimo de  $h(\theta)$  depende da coordenação local. Figura extraída da referência [52]. 22
- 2.4 O termo de interação de dois corpos  $V_2$  como função da distância interatômica  $r$  mostrado para números de coordenação 3, 4, 6 e 8 e comparado com o potencial Stillinger-Weber. Figura extraída da referência [57]. . . 24
- 2.5 Condições periódicas de contorno. Conforme a partícula move-se e sai da caixa, uma partícula imagem move-se de tal forma a preencher o espaço deixado pela partícula original. No cálculo da energia de interação entre vizinhos com raio de corte  $r_c$ , ambos objetos, partícula original e imagem, são incluídos. Os círculos preenchidos caracterizam as partículas e os círculos vazios caracterizam as imagens. Figura extraída da referência [80]. . . . 28

- 2.6 Lista de vizinhos, ou lista de Verlet [79, 80], em três instantes de tempo distintos, aumentando da esquerda para a direita. O raio de corte do potencial  $r_c$  (linha sólida) e o raio de corte para a lista de vizinhos,  $r_{list}$  (linha tracejada), estão indicadas. Os círculos pretos representam os átomos que, no instante inicial, estavam na região exterior a  $r_{list}$ ; os círculos cinza representam os átomos que, no instante inicial, estavam na região compreendida entre  $r_c$  e  $r_{list}$ ; e os círculos brancos representam os átomos que, no instante inicial, estavam na região interna a  $r_c$ . Figura extraída da referência [80]. . . . . 30
- 2.7 Representação esquemática do sistema de divisão de caixas (quadrado externo) e subcaixas (quadrados internos). O raio de alcance do potencial é indicado pela circunferência branca ao redor do círculo branco representando o átomo. Na busca dos vizinhos de um átomo é necessário somente considerar os átomos na própria subcaixa ou os átomos nas subcaixas vizinhas, que na figura estão sombreadas. Figura extraída da referência [80]. 31
- 3.1 Energia total de um nanofio ( $E_{NW}$ ), a uma temperatura de 200K, como função do passo de integração ( $\delta t$ ) para um sistema de 970 átomos e 80.000 passos. . . . . 42
- 3.2 Desvio relativo  $\frac{\Delta E}{E} \times 10^5$  em função do tempo total de integração para um nanofio contendo 1260 átomos e passo de integração ( $\delta t$ ) de 0,05. . . . . 43
- 3.3 Representação geométrica da seção transversal de um nanofio com seis facetas de comprimento  $F_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ), sendo que o perímetro do nanofio é dado pela somatória dessas seis contribuições. . . . . 45

3.4	Representação esquemática das seções transversais das configurações empregadas nas simulações. A figura apresenta configurações utilizadas para os nanofios com direção de crescimento <b>(a)</b> $\langle 100 \rangle$ , <b>(b)</b> $\langle 110 \rangle$ e <b>(c)</b> $\langle 112 \rangle$ . A figura apresenta ainda as direções normais aos planos de superfície existentes em cada tipo de nanofio. . . . .	46
3.5	Configuração atômica representativa de um nanofio de silício com direção de crescimento $\langle 110 \rangle$ . . . . .	47
3.6	Energias totais obtidas através de cálculos <i>ab initio</i> (DFT) e tight-binding (DMTB), relativas à energia de <i>bulk</i> para configuração silício cristalino, como inverso do diâmetro dos nanofios. As linhas mostram as curvas obtidas a partir do modelo contínuo, 3.3, obtido para a estrutura diamante. Figura extraída da referência [35]. . . . .	49
3.7	Energia por átomo do nanofio ( $E_{NW}$ ) para nanofios com direção de crescimento $\langle 100 \rangle$ como função do inverso do perímetro $P$ utilizando o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por métodos <i>ab initio</i> [28]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam somente superfícies $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies $\{110\}$ e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. O valor de energia de referência é de -4,65eV, que é o valor para a configuração diamante para o potencial EDIP. . . . .	52

- 3.8 Energia por átomo do nanofio ( $E_{NW}$ ) para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  como função do inverso do perímetro utilizando o potencial interatômico Tersoff. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por métodos *ab initio* [28]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam somente superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies  $\{110\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. Utilizamos como nível de energia de referência o valor de  $-4,63\text{eV}$ , que é o valor de energia da configuração diamante utilizando potencial o Tersoff [61]. . . . . 53
- 3.9 Energia por átomo do nanofio ( $E_{NW}$ ) para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  como função do inverso do perímetro utilizando o potencial interatômico Stillinger-Weber. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por métodos *ab initio* [28]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam somente superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies  $\{110\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. Utilizamos como nível de energia de referência o valor de  $-4,33\text{eV}$ , que é o valor de energia da configuração diamante utilizando potencial o Stillinger-Weber [51]. . . . . 54

3.10 Energia por átomo ( $E_{NW}$ ) para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  como função do inverso do perímetro para o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos via *ab initio* [35]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{111\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. . . . . 56

3.11 Energia por átomo ( $E_{NW}$ ) para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 112 \rangle$  como função do inverso do perímetro para o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por *ab initio* [35]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{110\}$ ; o círculo (●) representa fios que apresentam uma mistura 1x1 das superfícies  $\{111\}$  e  $\{110\}$ ; e o triângulo (▲) representa nanofios que apresentam misturas com outras proporções de ambas as superfícies. . . . . 57

3.12 Energia por átomo ( $E_{NW}$ ) para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  como função do diâmetro, segundo definição utilizada em [35], para o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos via *ab initio* [35]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies  $\{111\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. . . . . 59

3.13	Classe de configurações utilizada para simulações de plasticidade de nanofios de silício. Para as simulações, considera-se o nanofio ligando-se a dois blocos de silício. . . . .	61
3.14	Série temporal de imagens de alta resolução adquiridas por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de um nanofio de silício sob um processo de deformação elástica [32]. . . . .	63
3.15	Série temporal de imagens para as simulações computacionais de um nanofio. De <b>(a)</b> à <b>(d)</b> temos deformações de 6,86%, 8,65%, 9,55% (iniciando a colapsar) e 19,02%, respectivamente. . . . .	63
3.16	Relações tensão-deformação obtidas para nanofios com direção de crescimento $\langle 100 \rangle$ utilizando o potencial interatômico EDIP. Os símbolos cheios representam resultados obtidos através de simulações e os símbolos abertos representam dados experimentais obtidos por Kizuka [32]. O círculo ( $\bullet$ ) representa um nanofio com diâmetro de 5,41nm; o quadrado ( $\blacksquare$ ) representa um nanofio com diâmetro de 4,23nm; o triângulo ( $\blacktriangle$ ) representa um nanofio com diâmetro de 3,54nm e o diamante ( $\blacklozenge$ ) representa um nanofio com diâmetro de 3,09nm. . . . .	64
3.17	Relações tensão-deformação para nanofio de silício apresentando direção de crescimento $\langle 100 \rangle$ e diâmetro efetivo de 4,23nm, utilizando o potencial interatômico EDIP, sendo submetido a deformações axiais de 0,5% e 1,0% e uma temperatura de 350K. O círculo ( $\bullet$ ) representa simulações utilizando uma deformação axial de 1,0% e o quadrado ( $\blacksquare$ ) representa simulações utilizando uma deformação axial de 0,5%, o que equivale a velocidades de deformação de $5m/s$ e $10m/s$ , respectivamente. . . . .	66
3.18	Curva de deformação de empescoçamento em função do diâmetro efetivo do nanofio. . . . .	67

<p>3.19 Energia por átomo (<math>E_{NW}</math>) para o nanofio de silício com crescimento <math>\langle 100 \rangle</math> como função da deformação aplicada. Os símbolos fechados representam dados obtidos através de nossas simulações e símbolos abertos representam resultados obtidos em outras investigações [33] (através simulações utilizando o potencial interatômico de Stillinger-Weber). O círculo (<math>\bullet</math>), quadrado (<math>\blacksquare</math>), diamante (<math>\blacklozenge</math>) e o triângulo representam nanofios com diâmetros efetivos de 2,71nm, 3,54nm, 4,23nm e 5,41nm, respectivamente. O diamante (<math>\diamond</math>) representa um nanofio com diâmetro efetivo de aproximadamente 4nm. . . . .</p>	<p>68</p>
<p>3.20 Relação tensão-deformação para nanofios com direção de crescimento <math>\langle 110 \rangle</math> para diâmetros de (<math>\bullet</math>) 1,80nm e (<math>\blacksquare</math>) 3,98nm e deformação axial aplicada de 1,0%. . . . .</p>	<p>70</p>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Nanofios de silício e a nanotecnologia

Em 1985, três pesquisadores, H. W. Kroto, R. Smalley e R. F. Curl [1] descobriram que átomos de carbono tinham, em certas condições, uma preferência de se organizarem em estruturas moleculares ( $C_{60}$ ), chamadas de *buckyballs*. Essa descoberta levaria aqueles pesquisadores a ganhar o prêmio Nobel de química em 1996 [2]. Alguns anos depois daquela descoberta S. Iijima e colaboradores [3, 4] descobriram que átomos de carbono também tinham uma preferência por se organizar em estruturas unidimensionais, formadas por folhas de grafeno fechadas na forma de tubos. Devido às suas dimensões esses elementos receberam o nome de nanotubos. Essas duas descobertas podem ser consideradas como grandes marcos na emergente área de nanotecnologia. Desde então, os estudos de materiais com dimensões nanométricas vem despertando grande interesse, tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Elementos nanoestruturados, principalmente nanotubos e *buckyballs*, ficaram no foco das atenções nas pesquisas em nanotecnologia que se seguiram.

No contexto da área de nanodispositivos eletrônicos, estruturas unidimensionais, como os nanotubos, mereceram muito mais atenção dos pesquisadores do que estruturas mole-

culares, como os *buckyballs*. Isto porque é muito mais factível de se manipular, com por exemplo um microscópio de força atômica, e construir um dispositivo usando elementos unidimensionais do que usando elementos moleculares. Embora nanotubos de carbono já tenham sido utilizados com sucesso na construção de protótipos de transistores de efeito de campo [5, 6], outros elementos unidimensionais, como nanofios, também vêm recebendo atenção para o uso como dispositivos eletrônicos [7].

Considerando os grandes desenvolvimentos na área de nanotubos de carbono, a corrente tecnologia do silício teria um grande desafio tecnológico em realizar uma integração desses elementos de carbono em circuitos integrados à base de silício. Nesse contexto, seria muito mais interessante o desenvolvimento de um processo de crescimento de nanotubos de silício, principalmente pela sua utilização na indústria microeletrônica. Porém, uma vez que os átomos de Si possuem preferência por hibridização  $sp^3$  (tridimensionais) e não  $sp^2$  (bidimensionais) essas estruturas seriam extremamente desfavoráveis de serem crescidas [8]. Desta forma, uma alternativa para incorporar esses conceitos da nanotecnologia nas perspectivas futuras dos circuitos integrados seria buscar caminhos alternativos para a integração de outros elementos nanoestruturados à base de silício, como por exemplo os nanofios de silício. Esses elementos são chamados na literatura internacional de *silicon nanowires* e com a abreviação SiNWs. Diversas técnicas experimentais foram desenvolvidas ou aperfeiçoadas recentemente e permitiram o crescimento controlado de estruturas organizadas de nanofios de silício [9, 10]. Combinando técnicas de crescimento e manipulação de nanofios de silício já se conseguiu a realização experimental de dispositivos com características de diodos e transistores, abrindo o caminho para uma integração desses elementos nas tecnologias convencionais de dispositivos eletrônicos à base de silício.

Nanofios são nanoestruturas que possuem pelo menos uma dimensão com tamanhos na escala de 1 a 100nm. Nestas dimensões, encontram-se diversas características mecânicas e eletrônicas que diferem daquelas encontradas em materiais macroscópicos. Como exemplos, podemos citar efeitos de confinamento quântico, fotoluminescência e diferentes com-

portamentos mecânicos.

## 1.2 Porque nanofios de silício são interessantes

O interesse no estudo das propriedades eletrônicas e mecânicas de nanofios de silício vem crescendo devido principalmente às potenciais aplicações em nanodispositivos eletrônicos. Recentemente, o grupo do Prof. C. M. Lieber, da Universidade de Harvard, vem se empenhando na construção de nanodispositivos eletrônicos baseados em nanofios de silício, tais como nanodiodos, nanotransistores BJT (bipolar junction transistor) e FET (field-effect transistor) [7, 11]. Devido às suas dimensões reduzidas, nanofios de silício podem ser utilizados em aplicações onde existe uma demanda de alta velocidade de processamento de sinais e com um baixíssimo consumo de energia. Outra aplicação de tais estruturas na tecnologia do silício seria a utilização na interligação entre outros dispositivos dentro de circuitos integrados. Além dessas potenciais aplicações, pode-se citar também outras como dispositivos fotônicos e opto-eletrônicos, sensores químicos e biológicos em nível molecular. Como sensores químicos, nanofios de silício abrem a possibilidade de fabricação e desenvolvimento de novas tecnologias de sensoriamento *in vivo* [12]. Existem ainda diversos estudos de aplicações de nanofios semicondutores formados por outros elementos pertencentes às famílias *III-V* [13] e *II-VI* [14] da tabela periódica e óxidos, que vem sendo considerados na construção de nanolasers.

## 1.3 Como obter nanofios de silício

Diversas técnicas para o crescimento de nanofios de silício vêm sendo desenvolvidas ou aprimoradas nos últimos anos. Antes de descrever qualquer técnica específica para a obtenção dessas estruturas, é necessário diferenciar entre mecanismos e métodos de crescimento [15]. Chamam-se mecanismos de crescimento os fenômenos pelos quais uma

determinada morfologia é obtida e, por métodos de crescimento os processos químicos empregados experimentalmente que incorporam os mecanismos de crescimento para a síntese das nanoestruturas. Para que um mecanismo de crescimento possa ser considerado satisfatório, este deve explicar como o crescimento unidirecional ocorre, ser termodinamicamente consistente e ser previsível e aplicável à uma diversidade de sistemas. Com o conhecimento das características dos mecanismos de crescimento, é possível realizar o controle nas variáveis relevantes para uma dada morfologia e, assim obter nanoestruturas uniformes com propriedades de crescimento e dimensões bem determinadas ou pré-especificadas, e de forma reproduzível.

Em geral nanoestruturas unidimensionais são sintetizadas através de um processo de cristalização em uma dada direção privilegiada. Isso é feito, basicamente, quebrando a simetria do sistema em uma direção determinada, favorecendo assim o seu crescimento. Os mecanismos atuais para favorecer o crescimento cristalino incluem *(a)* o crescimento a partir de uma estrutura já intrinsecamente anisotrópica, *(b)* a utilização de vários moldes com morfologias unidimensionais, *(c)* a introdução de uma interface líquida/sólida para diminuir a simetria de uma semente cristalina e *(d)* a montagem das estruturas através de métodos de manipulação em nível atômico/molecular. Todos esses mecanismos são ilustrados na figura 1.1.

No decorrer do texto, discutiremos as propriedades de nanofios de silício, contextualizando nossos resultados com aqueles obtidos com nanofios crescidos por métodos de solução vapor-líquido-sólido (VLS). Este é um dos métodos mais utilizados atualmente para a obtenção de nanofios semicondutores, principalmente devido à possibilidade de se produzir nanoestruturas em larga escala. Um processo VLS inicia-se com a dissolução do vapor reagente em uma gota líquida, com dimensões nanométricas, de um metal catalisador, seguida pela agregação e crescimento de uma nanoestrutura monocristalina, que pode ser uma nanobarra ou um nanofio, dependendo da velocidade de crescimento e do tempo de duração do processo. O crescimento unidimensional é principalmente induzido

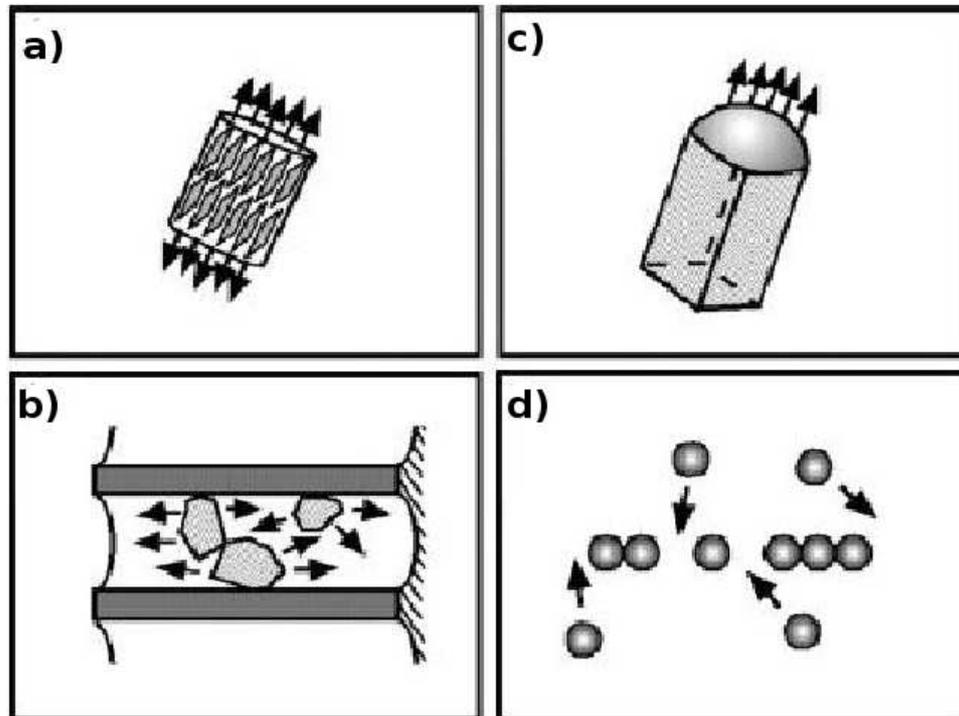


Figura 1.1: Ilustração esquemática para as diversas técnicas utilizadas para o favorecimento do crescimento 1D de nanoestruturas: **(a)** utilização da estrutura cristalograficamente anisotrópica de um sólido, **(b)** utilização de moldes, **(c)** confinamento por uma gota líquida como em um processo vapor-líquido-sólido e **(d)** montagem de estrutura 1D através de manipulação a nível atômico/molecular. Figura extraída da referência [12].

e dirigido por uma gota líquida, sendo que o diâmetro da nanoestrutura permanece praticamente inalterado durante o processo. Dessa forma, cada gota funciona também como um limitante para o crescimento lateral de cada fio individual. O requisito principal para o método VLS é a necessidade de um solvente capaz de formar uma gota líquida com o material alvo (neste caso, o silício) e que possa formar uma liga cujo ponto de fusão seja inferior ao ponto de fusão dos dois materiais originais (ou eutético). Para obter o vapor a baixa pressão utilizado na geração dos nanofios, emprega-se tanto métodos

físicos (*laser ablation*, evaporação térmica, e descarga de arco) quanto métodos químicos (transporte e deposição de vapor químico), sendo que independentemente do método empregado para a obtenção do vapor a baixa pressão obtemos nanofios apresentando as mesmas propriedades e morfologias (direção de crescimento, diâmetros, etc).

Como exemplo dos processos descritos acima, a figura 1.2 apresenta algumas imagens obtidas através de microscopia de transmissão eletrônica (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*) para a agregação e crescimento de nanofios de germânio através de uma liga de Au-Ge (ouro-germânio). Baseado no diagrama de fase binário da liga Au-Ge mostrado na figura 1.3, Ge e Au formam uma liga quando a temperatura é superior a 361°C (ponto eutético). Sendo a gota líquida supersaturada com Ge, o crescimento unidimensional é induzido na interface sólido-líquido.

O processo VLS é um método largamente utilizado atualmente para a geração de nanoestruturas unidimensionais a partir de uma grande variedade de materiais inorgânicos, que incluem semicondutores elementares, semicondutores *III-V*, semicondutores *II-VI* e óxidos. Os nanofios produzidos através de VLS têm propriedades notáveis, devido principalmente a uniformidade de seus diâmetros, que são da ordem de 10nm, possuindo comprimentos superiores à 1 $\mu$ m. Uma das maiores dificuldades nesse processo é a escolha apropriada do metal catalisador, que deve possuir uma alta afinidade química com o material que irá formar o nanofio e também deve se difundir muito pouco na ponta do nanofio de forma a não alterar as suas propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas. Geralmente, para a obtenção de nanofios de silício, através do método VLS, utiliza-se o ouro como material catalisador.

## 1.4 Propriedades físicas de nanofios de silício

Nanofios de silício são crescidos em diversas direções cristalográficas. Devido às diferentes direções de crescimento, quando estamos examinando as propriedades físicas dos

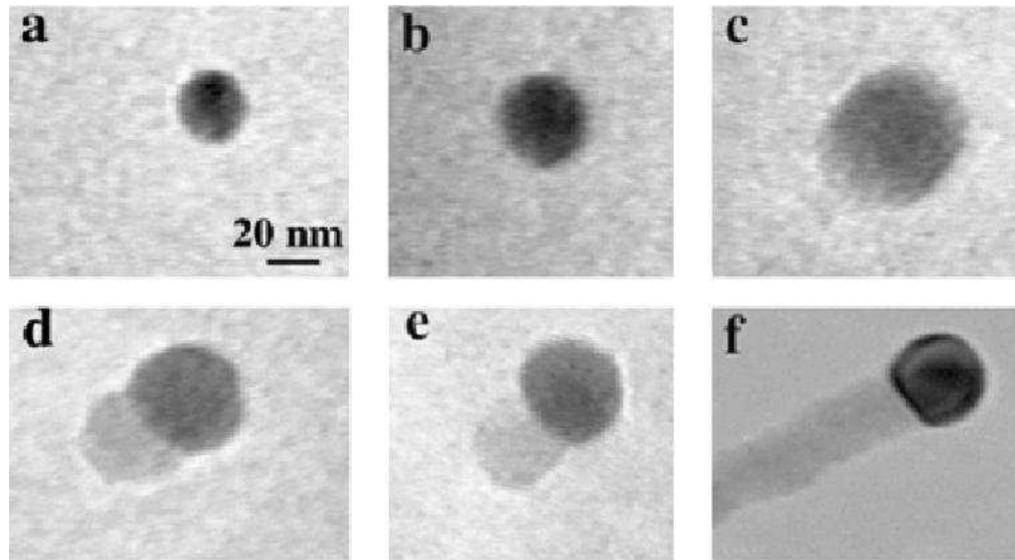


Figura 1.2: Imagens de TEM gravadas durante o processo de crescimento de nanofios de germânio: (a) nanocluster de ouro a 500°C, (b) em 800°C têm-se o início da formação da liga de Au-Ge, neste ponto, o ouro se encontra quase que predominantemente na fase sólida, (c) liga Au-Ge, (d) agregação do nanocristal de Ge na superfície da liga, (e) nanocristal de Ge alonga-se, com adicional agregação de Ge, formando-se assim um fio (f). Figura extraída da referência [16].

diferentes nanofios, estamos intrinsicamente analisando o comportamento dos mesmos em relação às diferentes superfícies que eles apresentam. Para diferentes planos cristalográficos temos um número diferente de ligações covalentes quebradas nas superfícies [17]. Esses diferentes planos cristalográficos e a grande relação área superficial por volume apresentado pelos nanofios resultam que as propriedades físicas destas estruturas acabam sendo sensíveis às direções de crescimento, levando às diferentes propriedades eletrônicas e óticas. Isso implica em reatividades químicas diferentes para cada tipo de superfície do nanofio. Portanto um entendimento detalhado das estruturas de nanofios de silício e suas propriedades físicas como função das diferentes direções de crescimento é de fundamental

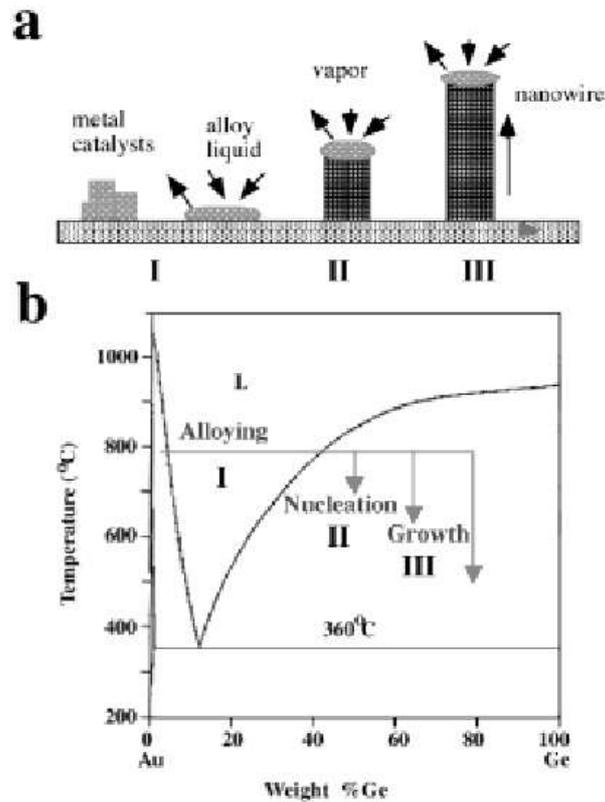


Figura 1.3: (a) Ilustração esquemática do mecanismo vapor-sólido-líquido para o crescimento de nanofios incluindo três estágios (I) formação de uma liga Au-Ge, (II) agregação e (III) crescimento uniaxial. Os três estágios são projetados sobre um convencional diagrama de fase binária para a liga Au-Ge (b) para mostrar a evolução composicional e de fase durante o processo de crescimento. Figura extraída da referência [16].

importância para o desenvolvimento de novos dispositivos, como sensores químicos.

Experimentalmente, nanofios de silício são obtidos através dos métodos de crescimento descritos anteriormente. D. D. Ma e colaboradores [18] conseguiram crescer nanofios de silício, os mais finos fios até então, com diâmetros da ordem de 1,3nm e direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$ . Outros grupos [19, 20, 21] também obtiveram nanofios de silício com

diâmetros da ordem de 10nm e direções de crescimento  $\langle 100 \rangle$  [20],  $\langle 110 \rangle$  [19, 21],  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$  [21].

Nanofios finos (com diâmetros de até 5nm) apresentam questões fundamentais com respeito a suas propriedades de condução. Recentemente foi discutido na literatura que a dopagem, usando os conceitos da tecnologia corrente de semicondutores, não é a técnica apropriada para o controle das propriedades eletrônicas. Isto se deve à impossibilidade de se realizar um controle apropriado da concentração dos dopantes em um conjunto muito grande de nanofios, dificultando o crescimento em larga escala de nanofios com propriedades eletrônicas bem definidas [22, 23].

Diversos estudos das propriedades eletrônicas de nanofios de silício vem sendo realizados. Efeitos interessantes, que ocorrem em nanoescalas referem-se ao aparecimento de um *gap* direto na direção longitudinal dos nanofios. Para nanofios de silício com diâmetros menores do que 2nm [24, 25, 26], essas propriedades levam a efeitos de eletroluminescência, possibilitando a utilização em nanoLEDs e em nanolasers [14, 27]. Estudos recentes [28, 29] relacionam o tipo de reconstrução das superfícies dos nanofios de silício, com diferentes características eletrônicas, podendo levar os sistemas de um caráter semimetálico para metálico. Também estão sendo realizados estudos da energia total [30] e dos portadores de carga [31] de nanofios em função das arestas das superfícies, quando aqueles se encontram em regime de pequenos diâmetros. As propriedades mecânicas são estudadas basicamente medindo o módulo de Young e a constante de Poisson do nanofio, dando uma indicação da rigidez do material [28, 32, 33]. Essas propriedades são de fundamental importância quando há o interesse de se manipular e modificar esses materiais, que comportam-se de maneira diferente quando estamos trabalhando em escalas micro e nanométricas.

## 1.5 Objetivos deste trabalho

Neste trabalho realizamos um estudo sistemático de nanofios de silício, com até 10nm de diâmetro e com direções de crescimento  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$ , utilizando simulações de dinâmica molecular. Focamos nossa investigação nas propriedades estruturais e de plasticidade dos nanofios, observando o comportamento de escalonamento da energia destes em função de suas dimensões. Com isso, procuramos uma lei de escala universal que possa ser aplicável à todos os nanofios de uma maneira geral. Além disso, investigamos a resposta de um nanofio de silício sujeito a tensões externas, de tal forma a observar a rigidez dessas estruturas, através da determinação do módulo de Young. Como referência de nossas investigações, discutiremos nossos resultados no contexto de resultados disponíveis na literatura, sejam eles obtidos a partir de cálculos utilizando uma abordagem *ab initio* [17, 28, 34, 35], dinâmica molecular [33] e ainda métodos experimentais [17, 32].

# Capítulo 2

## Metodologia

A modelagem teórica de nanofios de silício envolve diversos elementos de construção e simulação computacional dessas estruturas. Neste trabalho, nanofios são estudados através de simulações computacionais de dinâmica molecular em que a evolução temporal das variáveis dinâmicas (posições e velocidades) dos átomos do sistema são calculadas em equilíbrio termodinâmico. Desta forma, há três elementos básicos envolvidos numa simulação computacional. O primeiro elemento é como construir as configurações de interesse, ou seja, como definir as posições dos átomos de silício para iniciar as simulações. O segundo elemento é como descrever as interações interatômicas. Finalmente, o terceiro elemento está associado aos métodos computacionais que permitem descrever a evolução temporal dos átomos e, conseqüentemente, as propriedades estatísticas dos nanofios.

### 2.1 Como construir nanofios

Um dos grandes desafios nas simulações computacionais é a construção das morfologias de interesse, ou seja, definir de maneira sistematizada as posições atômicas dos elementos constituintes de uma dada configuração. A obtenção dos nanofios utilizados no decorrer deste trabalho, com direções de crescimento  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$ , é feita através de um

processo de *corte* de uma estrutura cristalina com a direção de crescimento necessária. Na figura 2.1 mostramos uma seqüência de eventos necessários para a obtenção de uma estrutura representativa de um nanofio de silício com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ . A estrutura cristalina utilizada, originalmente possui direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ , como mostrado na figura 2.1a; diversos cortes laterais são executados nos planos (001) e (010), figuras 2.1b e 2.1c, de tal forma que obtemos a estrutura final mostrada na figura 2.1d. Para os nanofios de silício com outras direções de crescimento o processo de corte é semelhante, alterando somente algumas relações geométricas utilizadas para escolher os planos a serem cortados [18]. O critério adotado para a escolha do nanofio de silício foi que este deve possuir ligações com o maior número de coordenação possível. Por exemplo, para os nanofios que apresentam um plano cristalográfico  $\{111\}$ , a superfície do mesmo apresenta átomos de Si tri-coordenados. Veja, por exemplo, a estrutura mostrada na figura 3.5.

## 2.2 Interações interatômicas

O segundo elemento relevante das simulações computacionais se refere à descrição das interações interatômicas. Átomos, os portadores elementares da identidade química dos materiais, interagem fortemente entre si para formar sólidos. A forma como os átomos interagem entre si determina essencialmente as propriedades macroscópicas (eletrônicas e estruturais) dos sólidos. Esta conexão direta entre os mundos macroscópico e microscópico sugere que modelos atomísticos podem ser extremamente úteis na compreensão dos fenômenos físicos que permeiam os sólidos, podendo ajudar na modelagem de novos materiais com propriedades pré-determinadas.

A princípio, um modelo para as interações interatômicas no sólido deveria levar em conta que os átomos são formados por núcleos e elétrons. Métodos baseados na teoria da mecânica quântica propiciam uma descrição precisa dessas interações. Sob o

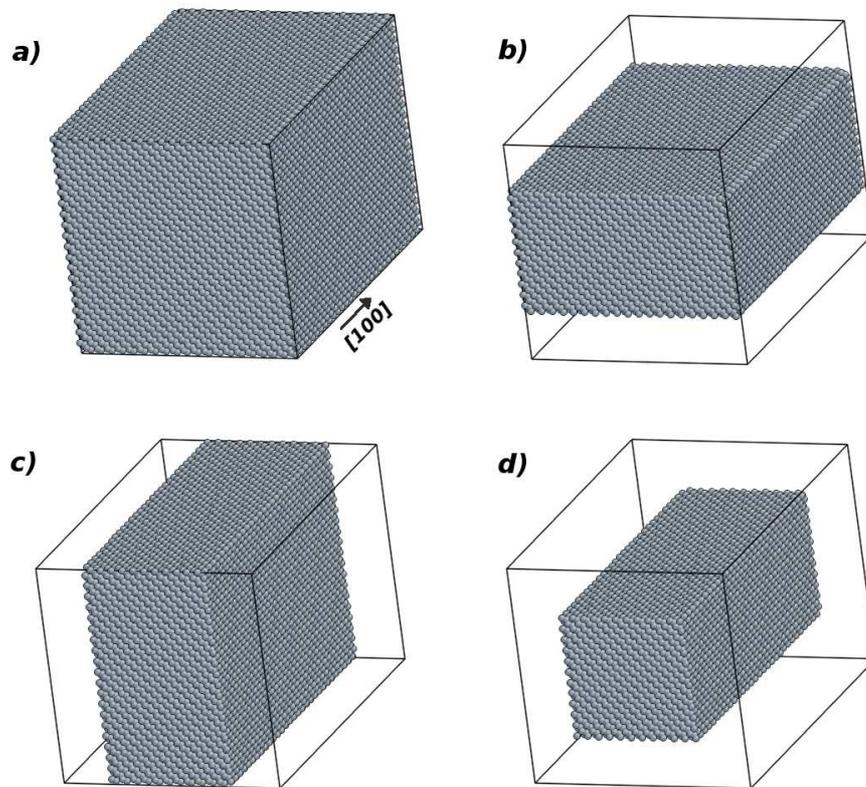


Figura 2.1: Seqüência de cortes realizados em (a) estrutura com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ . (b) corte do plano (001); (c) corte do plano (010), (d) estrutura resultante. Figuras obtidas a partir do *software* AtomEye [38].

ponto de vista da modelagem de materiais, métodos baseados em mecânica quântica [39] vêm ganhando grande espaço nos últimos anos, principalmente pelo desenvolvimento de computadores mais eficientes e de códigos computacionais mais otimizados. Por outro lado, devido às limitações encontradas nos sistemas computacionais atuais, as simulações baseadas em métodos quânticos podem ser usadas em sistemas que envolvem somente uma centena de átomos, tornando-se computacionalmente proibitivas para sistemas envolvendo um número muito grande de átomos. Para um grande número de sistemas de

interesse, como nanofios de silício, essas limitações inviabilizam um estudo aprofundado de diversas propriedades. No caso específico de nanofios de silício, poderíamos citar os processos atomísticos de formação dessas estruturas e suas propriedades termodinâmicas. Desta forma, para realizar simulações de nanofios de silício, outros métodos computacionais deveriam ser utilizados. O caminho a ser seguido é usar uma descrição mais simplificada, ou aproximada, das interações interatômicas. O desafio é encontrar uma forma de, usando uma descrição simplificada dessas interações, capturar os elementos essenciais da fenomenologia dos materiais de interesse. Uma primeira aproximação seria descrever as interações por métodos semi-empíricos [36, 37], em que a natureza quântica dos materiais é mantida, mas através de potenciais parametrizados. Embora representem uma grande redução no custo computacional, esses métodos ainda são muito caros. Uma aproximação mais radical seria descrever as interações interatômicas através de potenciais clássicos, os chamados métodos empíricos. Neste caso, os efeitos quânticos são incluídos nos potenciais parametrizados. A grande eficiência computacional desses métodos empíricos leva à uma descrição consideravelmente mais pobre das interações interatômicas. Portanto o desafio é usar potenciais parametrizados que, embora representem uma simplificação na descrição das interações, ainda capturam os elementos essenciais para uma descrição dos nanofios de silício.

### 2.2.1 Potenciais interatômicos

Nas últimas duas décadas foram desenvolvidos diversos potenciais interatômicos para descrever sistemas covalentes. O silício é o material mais estudado com esses potenciais devido à sua importância tecnológica e por ser considerado um protótipo de sólido covalente, onde novos conceitos teóricos sobre ligações covalentes podem ser criados e novas idéias exploradas. Os potenciais existentes diferem na forma funcional, sofisticação, número de parâmetros de ajuste e alcance das interações. Cada um desses potenciais pode modelar, com certa precisão, diferentes tipos de sistemas físicos, tais como fases

crystalinas e amorfas, fusão e transição líquido/sólido, defeitos pontuais, discordâncias, contornos de grãos, deformação, etc.

Um potencial interatômico descreve a energia de um sistema de átomos em termos somente das posições iônicas. Os elétrons do sistema não são tratados diretamente, mas estão incluídos de forma indireta, integrados nos termos do desenvolvimento do potencial. Muitos métodos diferentes são empregados para o desenvolvimento de potenciais interatômicos. Em geral, os termos de tais potenciais são descritos da seguinte forma:

$$E = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_M) \quad (2.1)$$

onde  $\vec{r}_i$  representam as posições dos  $N$  íons e  $\alpha_i$  representam os  $M$  parâmetros ajustáveis incluídos para a descrição de um sistema.

Vários potenciais interatômicos foram desenvolvidos nos últimos anos para o silício e também estão sendo aplicados para diversos outros materiais, como germânio [40, 41], carbono [42, 43], flúor [44], enxofre [45], carvão de silício [46, 47], fluoreto de silício [48], óxido de silício [49], arseneto de gálio [50], dentre outros. A seguir vamos apresentar os elementos relevantes de um potencial interatômico para a descrição apropriada de um material covalente típico.

Primeiramente, a energia potencial de um sistema poli-atômico pode ser desenvolvida em termos de muitos corpos, na forma 2.2

$$E = \sum_i^N V_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k}^N V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.2)$$

em que as somas são sobre todos os  $N$  átomos do sistema. Em princípio, a energia potencial total pode ser determinada através de um desenvolvimento em um número arbitrário de termos  $V_n$ , porém para  $n$  muito grande o custo computacional torna-se muito alto, levando à necessidade de um truncamento. Desse modo, a equação 2.2 é usualmente escrita como

$$E = \sum_i^N V_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j,k}^N V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) \quad . \quad (2.3)$$

O termo de partícula única  $V_1$  normalmente descreve forças internas e vínculos do tipo parede para o qual o sistema está sujeito [51]. Estes termos podem ser negligenciados e os termos de dois e três corpos carregam grande parte das informações relevantes para a ligação covalente. Enquanto os termos de dois e três corpos possuem uma interpretação física, termos de ordem superiores não possuem uma interpretação física direta, sendo geralmente negligenciados em muitos modelos.

O primeiro truncamento na expansão de muitos corpos poderia ser tentado incluindo somente termos de dois corpos. Potenciais interatômicos deste tipo não são capazes de descrever algumas propriedades relacionadas à mudanças na ordem local de certos materiais, sendo principalmente aplicado a sistemas relativamente simples tais como gases nobres em estado líquido e sólido (Ar, Kr, Xe) [51, 52, 53, 54, 55]. Um potencial interatômico representante dessa classe é o potencial atribuído a Lennard-Jones [55], apresentado na figura 2.2, que possui a seguinte forma funcional

$$V^{LJ}(r) = -4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

onde  $\sigma$  é um parâmetro de distância e  $\epsilon$  um parâmetro de energia.

Uma interação entre dois corpos consiste de um termo repulsivo para pequenas distâncias, também chamado de *caroço duro*, e um termo atrativo a distâncias intermediárias indo suavemente a zero para grandes distâncias. No decorrer do texto vamos designar  $\phi_R(r_{ij})$  e  $\phi_A(r_{ij})$  os termos repulsivo e atrativo, respectivamente, em termos da distância interatômica  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  entre os átomos  $i$  e  $j$ .

Os efeitos de muitos corpos da equação 2.2 podem ser incluídas na equação 2.3 de muitas formas. Primeiramente através de uma expansão explícita em termos de muitos corpos, como em 2.2 (potenciais de cluster) ou através de uma combinação de ambos (funcionais de cluster). A designação potenciais ou funcionais de cluster segue a classi-

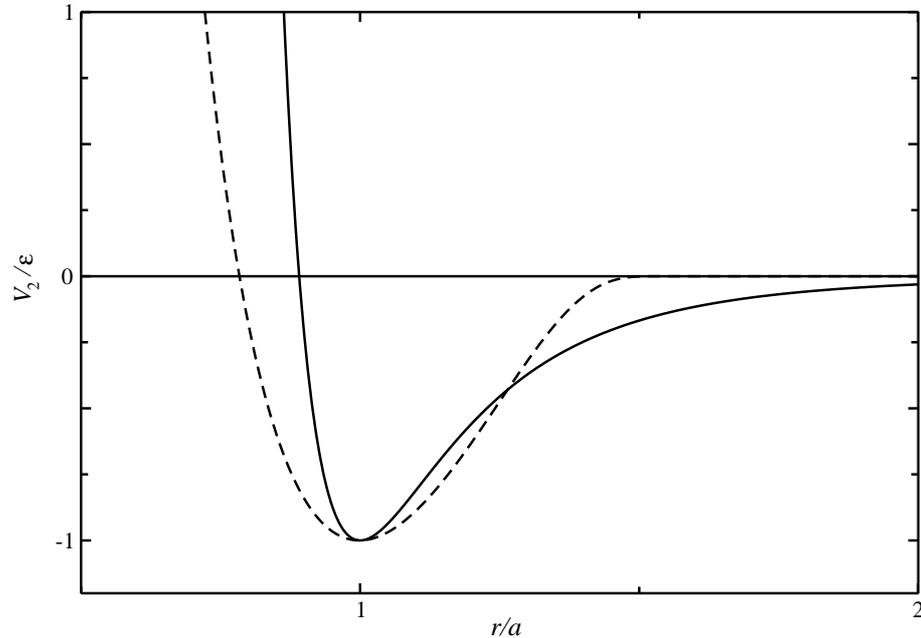


Figura 2.2: Potencial interatômico de dois corpos. A figura representa  $V_2$  para dois modelos: o potencial interatômico de Lennard-Jones (linha cheia) e o de Stillinger-Weber (linha tracejada). As funções são normalizadas em termos do mínimo de energia e da distância interatômica ( $a$ ). Figura extraída da referência [52].

figuração de Carlsson [56], onde todos os modelos que são desenvolvidos para a descrição de ligações covalentes obedecem uma dessas categorias. Como exemplos de potenciais de cluster temos a descrição clássica de Lennard-Jones e o potencial de Stillinger-Weber [51], que são totalmente dependentes da distância de separação interatômica entre pares.

Os funcionais de cluster representam uma classe de modelos mais sofisticadas, onde é contabilizada o *ambiente local* de cada átomo em adição aos termos de dois e três corpos. Exemplos de potenciais que residem nessa categoria são o EDIP [57, 58, 59] e o Tersoff [60, 61, 62]. Essa classe de potenciais possui maior transferabilidade, ou seja, podem

ser aplicados a um número maior de configurações sem perder a generalidade (isso é atribuído ao número de parâmetros, configurações, resultados experimentais e resultados *ab initio* utilizados para o ajuste dos parâmetros). Por esse motivo, tais potenciais acabam possuindo uma forma funcional mais complexa, levando a um grande número de parâmetros de ajuste. Chamando de  $E$  a energia potencial do sistema, os funcionais de cluster, em um desenvolvimento com integração de até dois corpos, possuem a seguinte forma [56]

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{ij} [A_1 \phi_A(r_{ij}) - A_2 \phi_R(r_{ij}) p(\zeta_{ij})] \quad (2.5)$$

onde os parâmetros  $A_1$  e  $A_2$  são termos ajustáveis, enquanto que o parâmetro  $p$  controla o peso da interação repulsiva em  $V_{ij}$ . A interação repulsiva entre dois átomos, por exemplo, é uma função do ambiente local. Essa dependência pode ser expressa como uma quantidade física denominada *número de coordenação efetiva*  $\zeta_{ij}$ . Com o aumento da coordenação, os elétrons de valência podem ser compartilhados com mais vizinhos, tal que a ligação individual entre um átomo e seus vizinhos enfraquece. A introdução do termo de ordem de ligação ( $p$ ) em  $V_2$  melhora consideravelmente a descrição da coesão em materiais covalentes. Com esse novo termo, a distância de equilíbrio de uma ligação são também determinados pela coordenação local de cada centro atômico.

Usando o termo de ordem de ligação, devido o caráter direcional das ligações  $sp^3$ , existe a necessidade da inclusão de uma dependência angular na descrição de uma ligação covalente a fim de estabilizar estruturas cristalinas abertas. devido o caráter altamente direcional das ligações  $sp^3$ . Seguindo a mesma linha adotada por Tersoff [61, 62], podemos colocar a dependência angular explicitamente no termo de ordem de ligação,  $p \equiv p(\zeta_{ij}, \theta)$  ou, pode-se expandir o termo de três corpos explicitamente no potencial. De qualquer forma, as duas descrições incluem penalidades na determinação da energia total do sistema: enquanto uma minimiza a energia para uma certa distância interatômica, a outra minimiza a energia para uma certa configuração com ângulo entre vizinhos  $\theta_0$ .

O termo de três corpos é expresso geralmente como o produto de funções radiais  $g(r)$  e de funções angulares  $h(\theta_{ijk})$

$$V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = g(r_{ij}) g(r_{ik}) h(\theta_{ijk}) \quad (2.6)$$

onde  $\theta_{ijk} = \cos^{-1}(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} / (r_{ij}r_{ik}))$ , conforme mostrado na figura 2.3. A função  $g(r)$  tende monotonicamente à zero com o aumento da distância interatômica enquanto que a função  $h(\theta_{ijk})$  tem um mínimo no ângulo tetraédrico para representar o comportamento de uma ligação  $sp^3$ . A seguir vamos focar nossas discussões nas formas funcionais dos potenciais utilizados neste trabalho, discutindo os aspectos físicos contidos em cada um deles.

### 2.2.2 O potencial Stillinger-Weber

O potencial de Stillinger-Weber inclui termos de desenvolvimento de cluster em dois e três corpos, os quais são ajustados utilizando um banco de dados com propriedades experimentais da fase cristalina e da fase fundida do silício [51].

$$E^{SW} = \sum_{i < j} V_2^{SW}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_3^{SW}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}) \quad (2.7)$$

onde  $V_2^{SW}(r_{ij})$  é a interação entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $V_3^{SW}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik})$  é a interação entre os átomos  $i$ ,  $j$  e  $k$ , centrada no átomo  $i$ .

O potencial de pares é dado pela soma dos termos de interações atrativas e repulsivas, que é dado por:

$$V_2^{SW}(r_{ij}) = A \left( \frac{B}{r^4} - 1 \right) \exp \left[ \frac{\sigma}{r_{ij} - a} \right], \quad r < a \quad (2.8)$$

onde  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $a$  é o raio de corte e os termos  $\sigma$ ,  $A$  e  $B$  são parâmetros ajustáveis. A interação de dois corpos descreve uma força repulsiva de curto alcance e uma força atrativa de longo alcance conforme mostrado na figura 2.2. O potencial é de curto alcance,

tendo a distância de corte (0,37712nm) um valor um pouco menor que a distância entre segundos vizinhos numa rede cristalina de silício.

A interação de três corpos é introduzida para descrever a dependência angular da ligação covalente, tornando as ligações estáveis no ângulo tetraédrico. Este termo é dado por:

$$V_3^{SW}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}) = h(\theta_{ijk}) + h(\theta_{jik}) + h(\theta_{ikj}) \quad (2.9)$$

com

$$h(\theta_{ijk}) = \lambda \left( \cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2 \exp \left[ \frac{\gamma}{(r_{ij} - a)} + \frac{\gamma}{(r_{ik} - a)} \right] \quad , \quad r < a \quad (2.10)$$

onde  $\theta_{ijk}$  é o ângulo formado pelos vetores  $\vec{r}_{ij}$  e  $\vec{r}_{ik}$  e os termos  $\lambda$  e  $\gamma$  são parâmetros ajustáveis. A figura 2.3 mostra a energia de interação de três átomos  $h(\theta)$ . O valor mínimo para o termo angular é o ângulo tetraédrico  $\theta_0 = 109,47^\circ$ . O potencial penaliza ângulos diferentes de  $\theta_0$ , impondo-lhes um considerável custo de energia.

### 2.2.3 O potencial Tersoff

O potencial Tersoff é descrito como uma soma de termos de pares incluindo termos de ordem de ligação de muitos corpos. Este potencial foi ajustado com resultados de cálculos *ab initio* para diversos politipos de silício. A energia total é dada por um termo de dois corpos dependente do ângulo entre as ligações:

$$E^T = \sum_{i,j} V_2^T(r_{ij}) \quad , \quad (2.11)$$

onde

$$V_2^T(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) [Aa_{ij} \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - Bb_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij})] \quad , \quad (2.12)$$

com

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad (2.13)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \quad , \quad (2.14)$$

e

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \exp [\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (2.15)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) h(\theta_{ijk}) \exp [\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \quad (2.16)$$

$$h(\theta_{ijk}) = 1 + \left(\frac{c}{d}\right)^2 - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2} \quad (2.17)$$

sendo que os termos  $A$ ,  $B$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $n$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$  são parâmetros ajustáveis e,  $f_c$  é a função de corte, dada por

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & \text{se } r < R - D \\ \frac{1}{2} \left[ 1 - \sin \left( \frac{\pi(r-D)}{2D} \right) \right], & \text{se } R - D < r < R + D \\ 0, & \text{se } r > R + D \end{cases} \quad (2.18)$$

O potencial Tersoff possui três versões, geralmente referidas como T1 [60], T2 [61] e T3 [62], e tem sido aplicado para o estudo de dinâmica de rede [63], clusters [64], defeitos [61, 62], fases líquidas e amorfas [62], estabilidade cristalina [65] e reconstrução de superfícies [61, 62, 63].

## 2.2.4 O potencial EDIP

O potencial interatômico EDIP (Environment-Dependent Interatomic Potential), que se apresenta como uma melhoria dos potenciais Stillinger-Weber e Tersoff, é descrito como um funcional de cluster incluindo termos de interação entre dois e três corpos:

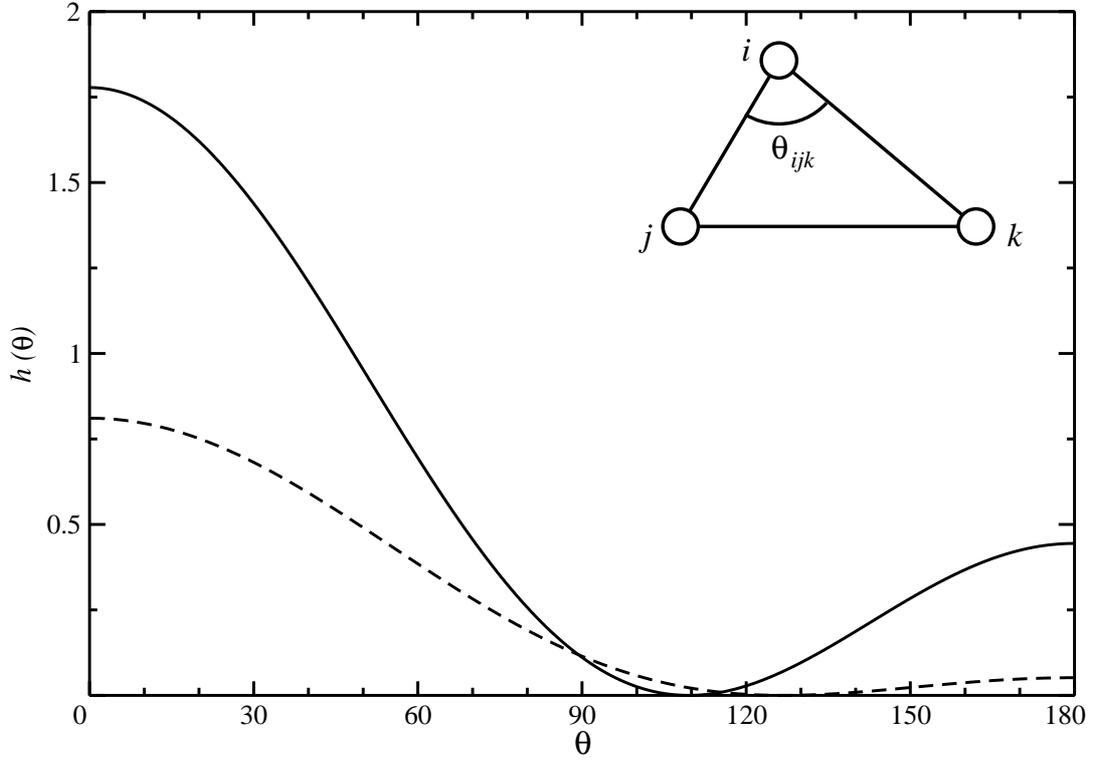


Figura 2.3: Função angular  $h(\theta)$  do potencial Stillinger-Weber (linha cheia) e Tersoff (linha tracejada). Para o potencial Stillinger-Weber, o mínimo de  $h(\theta)$  ocorre em  $\theta_0 = 109,47^\circ$ , enquanto que para o potencial Tersoff, o mínimo de  $h(\theta)$  depende da coordenação local. Figura extraída da referência [52].

$$E^{ED} = \sum_{i,j \neq i} V_2^{ED}(r_{ij}, \zeta_i) + \sum_{i,j \neq i, k > j} V_3^{ED}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \zeta_i) \quad (2.19)$$

onde  $V_2^{ED}(r_{ij}, \zeta_i)$  é a interação entre os átomos  $i$  e  $j$  e  $V_3^{ED}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \zeta_i)$  é a interação, centrada no átomo  $i$ , entre os átomos  $i$ ,  $j$  e  $k$ .

Em ambos os termos da equação 2.19 encontramos a dependência do átomo  $i$  em relação ao meio que o permeia, que é incluído no número de coordenação efetivo  $\zeta_i$

$$\zeta_i = \sum_{m \neq i} f_c(r_{im}) \quad (2.20)$$

onde  $f_c(r_{im})$  é a função de corte que mede a contribuição dos  $m$  átomos vizinhos de  $i$  em termos da separação  $r_{im}$ . A forma de  $f_c$  é dada por

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & \text{se } r < c \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-x^3}\right), & \text{se } c < r < a \\ 0, & \text{se } r > a \end{cases} \quad (2.21)$$

onde  $x = (r - c)/(r - a)$  e  $\alpha$  é um parâmetro ajustável.

O termo de dois corpos inclui interações atrativas e repulsivas

$$V_2^{ED}(r_{ij}, \zeta_i) = A \left[ \left(\frac{B}{r}\right)^\rho - \exp(-\beta\zeta^2) \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r-a}\right) \quad (2.22)$$

onde os termos  $A$ ,  $B$ ,  $\rho$ ,  $\beta$ ,  $\sigma$  e  $a$  são parâmetros ajustáveis. Na figura 2.4 mostramos a dependência do termo de dois corpos, normalizado,  $V_2$  para o potencial EDIP com valores distintos para o número de coordenação efetivo comparados com o potencial Stillinger-Weber.

O termo de três corpos inclui fatores angulares e radiais

$$V_3^{ED}(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{ik}, \zeta_i) = g(r_{ij}) g(r_{ik}) h(\theta_{ijk}, \zeta_i) \quad (2.23)$$

sendo que a função radial é escolhida para ter a mesma forma utilizada no potencial Stillinger-Weber

$$g(r) = \exp\left(\frac{\gamma}{r-a}\right), \quad r < a \quad (2.24)$$

sendo o termo  $\gamma$  um parâmetro de ajuste.

O termo angular é altamente dependente do número de coordenação local e controla o valor do ângulo de equilíbrio das ligações

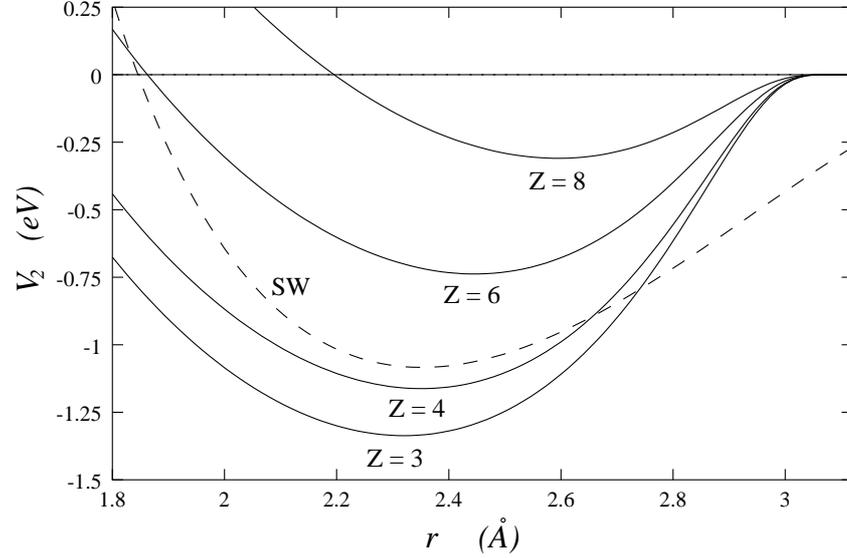


Figura 2.4: O termo de interação de dois corpos  $V_2$  como função da distância interatômica  $r$  mostrado para números de coordenação 3, 4, 6 e 8 e comparado com o potencial Stillinger-Weber. Figura extraída da referência [57].

$$h(\theta_{ijk}, \zeta) = \lambda \left\{ \left[ 1 - \exp(Q_0 e^{-\mu\zeta} (\cos \theta_{ijk} + \tau(\zeta)^2)) \right] + \eta Q_0 e^{-\mu\zeta} (\cos \theta_{ijk} + \tau(\zeta)^2)^2 \right\}, \quad (2.25)$$

sendo que

$$\tau(\zeta) = -0.165799 + 32.557 (0.286e^{-0.66\zeta} - e^{-1.32\zeta}) \quad (2.26)$$

onde essa função inclui a característica do silício formar ligações covalentes tetraédricas.

O potencial EDIP tem sido aplicado com bastante sucesso no estudo de defeitos [66, 67, 68, 69], fusão [70], fases cristalina [71], amorfas [72] e líquida [73], discordâncias [74], propriedades elásticas [75] e superfícies [76], habilitando-o como um ótimo potencial a ser utilizado para descrever nanofios de silício.

## 2.3 Elementos de dinâmica molecular

### 2.3.1 Os objetivos da dinâmica molecular

Simulações computacionais são realizadas quando se deseja entender algumas propriedades de arranjos de átomos e moléculas em termos das interações microscópicas existentes entre elas. Ao complementar com investigações experimentais, pode-se descobrir ou entender novas propriedades que não poderiam ser estudadas de outra forma, seja pela influência da medida no sistema em estudo ou seja pelo tempo de duração dos eventos observados na natureza. Basicamente, existem dois métodos para realizar simulações computacionais de sistemas físicos: dinâmica molecular (MD) e Monte Carlo (MC). Cada método de simulação possui suas características, entretanto, podemos dizer que a principal diferença de simulações realizadas com a abordagem MD sobre as simulações com a abordagem MC é que na primeira podemos entender a ordem *causal* dos eventos. Portanto, podemos entender *a ordem natural de eventos microscópicos que levam a uma dada propriedade macroscópica*, enquanto que na segunda, as propriedades macroscópicas são obtidas através de médias sobre um ensemble estatístico guiado por uma dinâmica de processos markovianos [77, 78].

Simulações computacionais atuam como uma ponte entre comprimentos e tempos em escala microscópica e o mundo macroscópico do laboratório [79]: realiza-se uma “*tentativa*” de como se comporta as interações atômicas para a obtenção de predições “exatas” de propriedades macroscópicas. As predições obtidas são “exatas” no sentido de obter respostas tão precisas quanto é necessária de acordo com o modelo utilizado para as interações e as facilidades computacionais disponíveis. Também pode-se pensar em simulações como uma ponte entre *experimentos* e *teoria*: executa-se simulações baseadas em modelos teóricos, compara-se esses resultados teóricos com os obtidos através de simulações e, finalmente, compara-se os resultados de simulações com os obtidos experimentalmente; assim habilita-se a comparação entre resultados experimentais com

resultados teóricos e a posterior validação de uma dada teoria para um dado sistema ou propriedade de interesse. Também pode-se executar simulações em computador de sistemas em condições impossíveis de se alcançar em laboratório, tais como pressão e temperatura elevadas. Devido a essa versatilidade, muitas vezes o processo de simulação computacional de sistemas físicos é chamado de *experimento virtual*.

### 2.3.2 Estudo de sistemas nanoscópicos

Simulações computacionais são executadas geralmente em sistemas nanoscópicos contendo até milhões de átomos. O número mínimo de átomos necessário para realizar a caracterização de uma determinada propriedade física depende exclusivamente do alcance do evento estudado e do número de átomos envolvidos. Para estudar certas propriedades cristalinas, muitas vezes, algumas centenas de átomos seriam suficientes. Isto porque os blocos fundamentais dos cristais envolvem somente alguns átomos e se repetem infinitamente em todas as direções. Portanto, para tratar um cristal, é necessário somente realizar simulações sobre sistemas contendo algumas células unitárias [53]. Nesse caso, métodos *ab initio* são totalmente acessíveis. Por outro lado, para propriedades nanoscópicas e mesoscópicas, em que os fenômenos físicos estão relacionados com efeitos coletivos de muitos átomos, as simulações devem envolver milhares a dezenas de milhares de átomos.

A maior parte do custo computacional das simulações é gasto no processo de determinação das forças interatômicas que atuam sobre cada átomo constituinte do sistema. Geralmente o custo computacional para a determinação das forças interatômicas varia com o número  $N$  de átomos, numa ordem de  $\mathcal{O}(N^3)$ , ou seja, ao se dobrar o número de átomos de um sistema, o custo computacional aumenta em oito vezes. Para a simulação de sistemas nanoscópicos, que envolvem até 100.000 átomos, pode-se utilizar diversas técnicas especiais para aumentar a eficiência computacional. Entre essas técnicas, utiliza-se um raio de corte no potencial, onde as interações entre átomos com distâncias

superiores à esse valor são irrelevantes e portanto não são consideradas [79, 80].

Um dos desafios na modelagem computacional de sistemas físicos mesoscópicos envolvendo alguns milhares de átomos, diz respeito às formas com que as simulações representam esses sistemas de forma apropriada. As simulações são geralmente realizadas enclausurando-se um bloco representativo do sistema em uma pequena caixa, sendo a mesma espelhada em todo o volume tal que tem-se uma rede infinita, conforme figura 2.5. A essa construção chamamos de *condições periódicas de contorno*. No decorrer da simulação, se uma partícula move-se na caixa original, todas as partículas imagens correspondentes mover-se-ão nas caixas imagens. Portanto, se uma partícula atravessar uma face da caixa, a sua imagem atravessará a face oposta dessa mesma caixa. De acordo a figura 2.5, uma partícula está na iminência de atravessar a face superior da caixa central e a sua correspondente imagem, originária da caixa inferior também está na iminência de atravessar a face inferior da caixa central.

É de fundamental importância saber questionar se as propriedades representadas pelo sistema de rede e pelo sistema macroscópico são as mesmas, que dependem do alcance do potencial interatômico, da simetria do problema e de qual é o conjunto de variáveis de interesse para a correta obtenção das propriedades desejadas.

Assumindo que o potencial é de curto alcance, pode-se adotar a convenção da mínima imagem, onde um átomo interage somente com o átomo ou a imagem mais próxima na rede periódica. Nos sistemas analisados neste trabalho, utilizam-se potenciais cujo decaimento, para grandes distâncias, possui um caráter exponencial, onde o alcance característico é predominantemente a distância entre primeiros vizinhos.

A determinação das contribuições de pares através de dinâmica molecular envolve, em princípio, uma grande quantidade de cálculos, onde fixa-se um átomo  $i$  e calcula-se as contribuições para todos os  $j$  átomos do sistema, através da determinação da menor distância entre vizinhos  $r_{ij}$ . Se o potencial de interação é de curto alcance, ou seja,

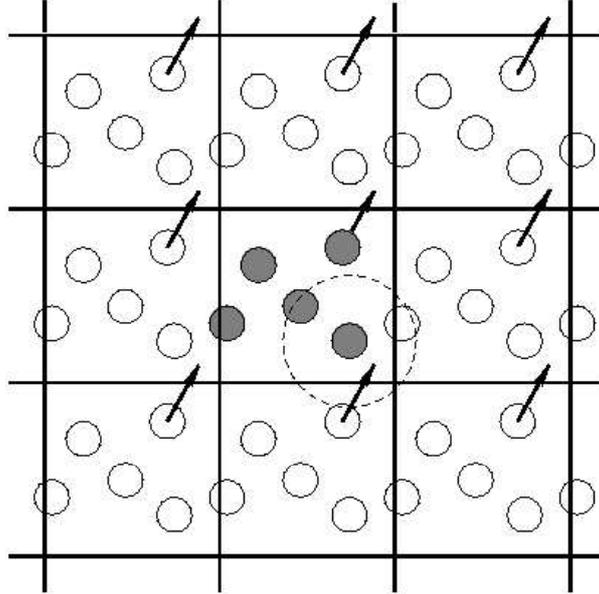


Figura 2.5: Condições periódicas de contorno. Conforme a partícula move-se e sai da caixa, uma partícula imagem move-se de tal forma a preencher o espaço deixado pela partícula original. No cálculo da energia de interação entre vizinhos com raio de corte  $r_c$ , ambos objetos, partícula original e imagem, são incluídos. Os círculos preenchidos caracterizam as partículas e os círculos vazios caracterizam as imagens. Figura extraída da referência [80].

$$v(r_{ij}) = 0, \text{ se } r_{ij} > r_c \quad (2.27)$$

onde  $r_c$  é o raio de corte do potencial, a determinação da força de interação entre vizinhos somente contabiliza os átomos que estão dentro da esfera com raio  $r_c$  do átomo  $i$ , diminuindo o tempo de processamento do cálculo do sistema. Neste trabalho utilizou-se um algoritmo computacional desenvolvido na década de 60 [79], o qual, além de  $r_c$  define uma outra distância  $r_{list}$ , tal que  $r_{list} > r_c$ , conforme mostrado na figura 2.6, de modo

que cada átomo  $i$  tenha listado um número de possíveis vizinhos que estejam contidos na esfera de raio  $r_{list}$ . No início da simulação, uma lista com os possíveis vizinhos é construída para cada átomo que esteja a uma distância menor do que  $r_{list}$ . Nos passos seguintes, somente pares de átomos que estejam na lista são considerados no momento da determinação da energia total. Periodicamente essa lista é atualizada, de tal forma que pode-se sempre incluir (ou excluir) quaisquer pares não incluídos (ou excluídos) anteriormente, para que sempre exista uma lista com os vizinhos com maior contribuição para a energia total. A escolha do valor de  $r_{list}$  deve ser feita com bastante cuidado, já que valores grandes para  $r_{list}$  acarretam em grandes quantidades de átomos para a determinação da energia total, mesmo que a distância  $r$  entre os átomos seja maior do que o raio de corte  $r_c$  do potencial, e valores pequenos acarretam em uma atualização constante da lista de vizinhos de cada átomo, o que pode refletir em um aumento do custo computacional. Tipicamente temos  $r_{list} \approx 1.1r_c$ .

O valor do raio  $r_{list}$  determina primariamente o tamanho das *subcaixas* em que será dividido cada caixa, como mostrado na figura 2.7. Na busca pelos vizinhos de um átomo  $i$  deve-se somente considerar os átomos pertencentes à própria subcaixa e os pertencentes às subcaixas vizinhas. Com isso reduz-se o universo de busca para um subconjunto contendo somente 27 subcaixas (em sistemas tridimensionais), desta forma, reduzindo o custo computacional.

### 2.3.3 Fundamentos de mecânica clássica

O método de simulação por dinâmica molecular é utilizado para realizar a simulação de sistemas contendo muitos corpos, cada um interagindo com o outro através de um potencial interatômico e sob uma temperatura e uma pressão bem definidos. Em uma simulação de MD, as trajetórias de todas as  $N$  partículas no *espaço de fase*<sup>1</sup> são obti-

---

<sup>1</sup>O espaço de fase compreende um hiper-espaço de  $6N$ -dimensões constituído pelas componentes de posição e momento de todos os átomos do sistema. Neste espaço, o estado instantâneo do sistema de

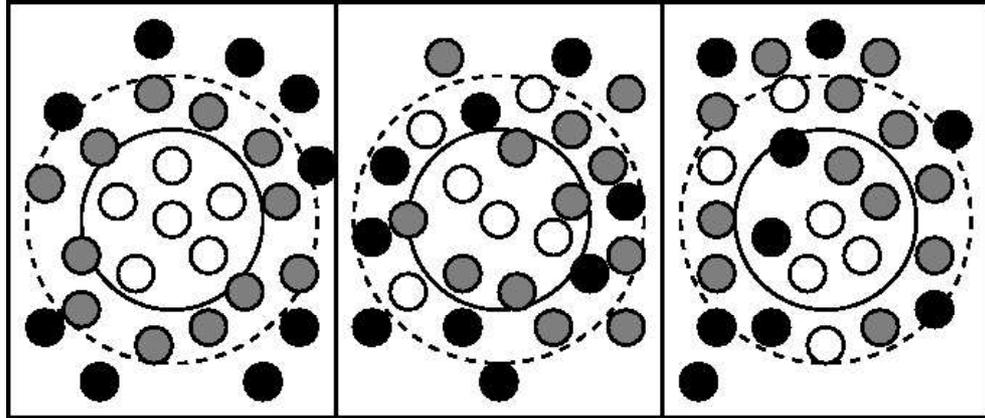


Figura 2.6: Lista de vizinhos, ou lista de Verlet [79, 80], em três instantes de tempo distintos, aumentando da esquerda para a direita. O raio de corte do potencial  $r_c$  (linha sólida) e o raio de corte para a lista de vizinhos,  $r_{list}$  (linha tracejada), estão indicadas. Os círculos pretos representam os átomos que, no instante inicial, estavam na região exterior a  $r_{list}$ ; os círculos cinza representam os átomos que, no instante inicial, estavam na região compreendida entre  $r_c$  e  $r_{list}$ ; e os círculos brancos representam os átomos que, no instante inicial, estavam na região interna a  $r_c$ . Figura extraída da referência [80].

das através da integração das equações de movimento para cada átomo constituinte do sistema. Um conjunto de propriedades determinadas através de simulações de MD geralmente inclui a dependência temporal de eventos microscópicos, tais como velocidades, posições e forças.

A formulação newtoniana da mecânica clássica caracteriza-se pelo conjunto de equações diferenciais

---

$N$  partículas é representado por um único ponto. Um ponto nesse espaço, representando um estado microscópico desse sistema segue uma trajetória que pode ser determinada classicamente em qualquer instante  $t$ .

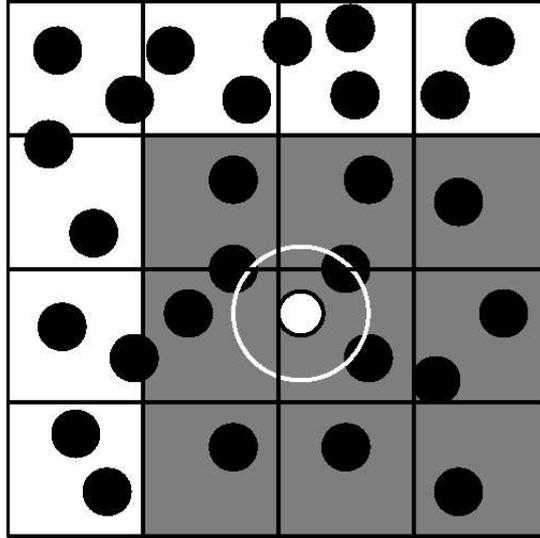


Figura 2.7: Representação esquemática do sistema de divisão de caixas (quadrado externo) e subcaixas (quadrados internos). O raio de alcance do potencial é indicado pela circunferência branca ao redor do círculo branco representando o átomo. Na busca dos vizinhos de um átomo é necessário somente considerar os átomos na própria subcaixa ou os átomos nas subcaixas vizinhas, que na figura estão sombreadas. Figura extraída da referência [80].

$$m_i \ddot{\vec{r}} = \vec{F}_i, i \in [1, \dots, N] \quad (2.28)$$

onde  $\vec{F}_i$  é a força *total* ou *resultante* sobre a  $i$ -ésima partícula, supostamente uma função das posições, velocidades e tempo. Esse conjunto de equações diferenciais determina uma solução unívoca para as posições de cada partícula, uma vez especificadas as condições iniciais.

Quando existem *vínculos*<sup>2</sup>, a formulação newtoniana torna-se inconveniente, em primeiro lugar pela necessidade de um número maior de coordenadas para a descrição do

<sup>2</sup>Vínculos são, basicamente, restrições devido às limitações cinemáticas ou geométricas do sistema.

estado do sistema em cada instante de tempo [81]; em segundo lugar, não se conhece *a priori* quais são as expressões para as forças de vínculo como função das coordenadas e velocidades, e sim somente os efeitos produzidos pelas forças de vínculo.

Pelos motivos citados, utiliza-se uma formulação *equivalente* à formulação newtoniana, onde existe somente a inclusão das forças aplicadas e utiliza-se um conjunto de coordenadas mutuamente independentes. A formulação da mecânica que satisfaz esses requisitos é a formulação lagrangeana, que faz uso de um conjunto de coordenadas generalizadas para um sistema com vínculos *holonômicos*. Um caminho natural para a obtenção da formulação lagrangeana da mecânica analítica é através do princípio de d'Alembert, que é um método para escrever as equações de movimento somente com base nas forças aplicadas [81, 82].

Quando as forças  $\vec{F}_i$  derivam de um potencial escalar  $V$ , dependente somente das coordenadas de posição, as equações do sistema são dadas por

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left( \frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0 \quad (2.29)$$

onde  $\vec{q}_k$  são coordenadas generalizadas de posição e a função  $L$ , a *lagrangeana*, é definida por

$$L = T - V \quad (2.30)$$

sendo que  $T$  é a energia cinética do sistema. Dessa forma, a lagrangeana é uma função dependente somente das coordenadas de posição e de sua derivada, ou seja:

$$L \equiv L \left( \vec{q}, \dot{\vec{q}} \right) \quad (2.31)$$

As equações 2.29 definem um conjunto de  $3N$  equações diferenciais ordinárias de segunda ordem que determinam univocamente os  $\vec{q}_k(t)$  desde que sejam dadas as condições iniciais. Deve-se salientar que a energia cinética  $T$  e a energia potencial  $V$  devem ser

expressas relativamente a um único referencial inercial. Isso porque as equações de Lagrange são obtidas diretamente das equações de Newton, que são válidas somente para referenciais inerciais [81].

Através das equações 2.29 e fazendo um paralelo com a terceira lei de Newton

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \quad , \quad (2.32)$$

identifica-se o *momento generalizado* conjugado às coordenadas  $\vec{q}_k$

$$\vec{p}_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{q}}_k} \quad (2.33)$$

Somente com as equações de Lagrange, é possível realizar o estudo de problemas de mecânica clássica. No final do século XIX, Hamilton descobriu uma transformação que fazia com que a lagrangeana se tornasse uma equação linear no momento, dobrando o número de variáveis mecânicas. Esse tipo de transformação não se aplica somente para as funções lagrangeanas encontradas na mecânica. As transformações de Hamilton levam todos os problemas escritos através de uma lagrangeana para uma forma mais simples, também chamada de formulação canônica da mecânica. As equações dinâmicas associadas com esse novo problema, substituem as antigas  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem por  $6N$  equações diferenciais de primeira ordem, facilitando a solução do problema.

A transformação das equações de Lagrange nas equações de Hamilton é realizada através da aplicação de uma transformada de Legendre na lagrangeana em relação à  $\dot{\vec{q}}$ , ou seja:

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_k \dot{\vec{q}}_k \vec{p}_k - L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}) \quad (2.34)$$

donde as equações do movimento são obtidas

$$\begin{aligned}\dot{\vec{q}}_k &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_k} \\ \dot{\vec{p}}_k &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_k}\end{aligned}\tag{2.35}$$

Como uma consequência do formalismo lagrangeano, algumas leis de conservação devem ser satisfeitas. Por exemplo, deve haver a conservação do momento linear e angular total do sistema. Portanto, se ocasionalmente, existir algum sistema enclausurado em uma caixa esférica e, sujeito a um potencial externo, o momento angular do sistema é conservado enquanto o momento linear, em relação ao referencial inercial não é conservado. No caso de condições periódicas de contorno o momento linear total é conservado enquanto que nem sempre existe a conservação do momento angular total. Também deve haver uma lei de conservação da energia total do sistema, ou seja, o hamiltoniano deve ser independente do tempo,  $\frac{dH}{dt} = 0$ .

De acordo com as equações 2.35, existe uma derivada espacial de  $V$ , o que leva a uma diferença qualitativa na forma com que as equações e movimento são obtidas, mudando conforme o potencial  $V$  é suave. Os métodos das diferenças finitas empregados para se obter a solução destas equações levam em conta que o potencial  $V$  varie pouco<sup>3</sup> e podemos utilizar um desenvolvimento em série de Taylor, em relação às coordenadas de posição, para determinar as posições futuras que serão adotadas pelas partículas do sistema.

### 2.3.4 Algoritmos de dinâmica molecular

Um método geral para se obter a solução das equações de movimento é a abordagem por diferenças finitas. Em geral, o método necessita de algumas informações dinâmicas do sistema: posições, velocidades e acelerações em um instante  $t$ . Com isso é possível determinar os valores futuros dessas variáveis no instante  $t + \delta t$ , com uma grande precisão. A

---

<sup>3</sup>Podemos entender o termo *varie pouco* como uma função contínua até a primeira derivada.

solução do sistema é feita *passo-à-passo*, com a escolha do valor de  $\delta t$  dependendo principalmente do método de solução adotado, mas deve ser tipicamente muito menor do que o tempo que um átomo leva para executar uma evolução do tamanho de seu diâmetro.

Existem diversos algoritmos para a resolução de equações de movimento de sistemas mecânicos que usam a abordagem por diferenças finitas, dentre os quais pode-se citar o algoritmo *predictor-corrector* e o método de Verlet [79]. A escolha do melhor algoritmo para a solução das equações de movimento deve levar em conta alguns fatores importantes: (a) ser rápido e ocupar pouca memória, (b) permitir o uso de um passo de integração  $\delta t$  grande, (c) reproduzir as trajetórias de movimento do sistema com fidelidade, (d) satisfazer as leis de conservação, (e) ser reversível temporalmente e (f) possuir uma forma simples e de fácil codificação. Para MD nem todos os requisitos listados anteriormente devem ser contemplados, por exemplo, devido à grande quantidade de cálculos para a determinação da força total do sistema, o requerimento (a) não é totalmente necessário (claro que com a utilização de um algoritmo totalmente otimizado, o reflexo no tempo total de simulação será direto).

A precisão do algoritmo é determinada por *quanto o resultado obtido na simulação se desvia do valor esperado*, para um tempo de simulação  $t$ . Não se espera que o algoritmo consiga obter a trajetória correta para um tempo tendendo a infinito, também não é necessário isso, já que um dos propósitos da dinâmica molecular é *que as soluções encontradas sejam exatas para tempos comparáveis com os tempos de correlação do sistema em estudo*.

As equações de movimento são integradas utilizando-se o algoritmo *dispositivo predictor-corrector*, que supõe, *a priori*, que a trajetória é contínua e bem comportada<sup>4</sup>. Desta forma, as posições, velocidades e acelerações do sistema no instante  $t + \delta t$  são estimadas através de uma expansão em série de Taylor em relação às variáveis no instante  $t$

---

<sup>4</sup>Aqui bem comportada significa que a função não possui degraus.

$$\begin{aligned}
\vec{r}^p(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)(\delta t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)(\delta t)^3 + \dots \\
\vec{v}^p(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t)(\delta t) + \frac{1}{2}\vec{b}(t)(\delta t)^2 + \dots \\
\vec{a}^p(t + \delta t) &= \vec{a}(t) + \vec{b}(t)(\delta t) + \dots \\
\vec{b}^p(t + \delta t) &= \vec{b}(t) + \dots
\end{aligned} \tag{2.36}$$

onde as funções  $v(t)$ ,  $a(t)$  e  $b(t)$  indicam, respectivamente, a primeira, segunda e terceira derivadas da posição, e o índice  $p$  denota que as estimativas para as variáveis são as *previstas*, pois ainda não incluem as equações de movimento do sistema. A introdução da dinâmica no sistema é realizada utilizando-se as estimativas obtidas no passo de previsão, e a partir delas calcular as forças que são utilizadas para a obtenção de novos valores corrigidos para as acelerações  $\vec{a}^c(t + \delta t)$ . Comparando os valores corrigidos das acelerações com os valores obtidos no passo de previsão para a estimativa do erro obtemos

$$\Delta\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}^c(t + \delta t) - \vec{a}^p(t + \delta t) \tag{2.37}$$

Este erro e o resultado do passo de previsão são realimentados no passo de correção resultando em

$$\begin{aligned}
\vec{r}^c(t + \delta t) &= \vec{r}^p(t + \delta t) + c_0\Delta\vec{a}(t + \delta t) \\
\vec{v}^c(t + \delta t) &= \vec{v}^p(t + \delta t) + c_1\Delta\vec{a}(t + \delta t) \\
\vec{a}^c(t + \delta t) &= \vec{a}^p(t + \delta t) + c_2\Delta\vec{a}(t + \delta t) \\
\vec{b}^c(t + \delta t) &= \vec{b}^p(t + \delta t) + c_3\Delta\vec{a}(t + \delta t)
\end{aligned} \tag{2.38}$$

onde a idéia principal é que  $\vec{r}^c(t + \delta t)$ , etc, são aproximações melhores para as posições, velocidades, etc. Os índices  $c_i$  que aparecem nas equações 2.39 são coeficientes que podem levar a uma melhor precisão e estabilidade nas trajetórias do sistema. Uma tabela com

os valores desses coeficientes e outras referências sobre o assunto são dados na referência [80].

O aumento na precisão da trajetória é feita através de um processo de refinamento, repetindo o passo de correção tendo como entrada a trajetória corrigida no passo anterior. Geralmente, este tipo de operação acarreta em um aumento no custo computacional da simulação, já que o cálculo das forças é o processo que consome maior tempo computacional. Deste modo, os programas de simulação por MD que empregam o algoritmo *predictor-corrector* aplicam no máximo dois ciclos de correção da trajetória.

O processo geral que determina o algoritmo *predictor-corrector* pode ser sumarizado nos seguintes passos: (a) prever as posições, velocidades, acelerações, etc, no tempo  $t + \delta t$  usando o valor dessas variáveis no instante  $t$ , (b) calcular as acelerações a partir das novas posições, (c) determinar os novos valores para a posição, velocidade, etc, usando as novas acelerações encontradas no passo anterior, (d) calcular as variáveis estatísticas de interesse e retornar ao passo (a).

### 2.3.5 Termodinâmica do sistema

Uma das variáveis de grande importância em qualquer tipo de sistema é a *energia interna*, que determina a *temperatura*. A energia interna é dada pela distribuição das velocidades dos átomos constituintes do material. Para definir a distribuição de velocidades, deve-se levar em conta que elas podem variar continuamente, de forma que, um intervalo de velocidades é definido por

$$(\vec{v}, \vec{v} + \delta\vec{v}) \equiv (\vec{v}_x, \vec{v}_x + \delta\vec{v}_x; \vec{v}_y, \vec{v}_y + \delta\vec{v}_y; \vec{v}_z, \vec{v}_z + \delta\vec{v}_z) \quad (2.39)$$

ou seja, corresponde a átomos cuja velocidades  $\vec{v}$  possui componentes  $x$  compreendidas entre  $\vec{v}_x$  e  $\vec{v}_x + \delta\vec{v}_x$ , componentes  $y$  compreendidas entre  $\vec{v}_y$  e  $\vec{v}_y + \delta\vec{v}_y$  e  $z$  compreendidas entre  $\vec{v}_z$  e  $\vec{v}_z + \delta\vec{v}_z$ . Seja

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (2.40)$$

a fração dos átomos com velocidades compreendidas no intervalo dado na equação 2.39 em um sistema em equilíbrio térmico à temperatura  $T$ . A função  $f(v_x, v_y, v_z)$  é a função de distribuição de velocidades, tal que seja normalizada.

A determinação da distribuição de velocidades de um sistema atômico é realizada esperando-se que as componentes da velocidade de um átomo sejam independentes, ou seja, que a distribuição de velocidades em uma dada direção não altera a distribuição em outra. Sendo assim, a equação 2.40 pode ser reescrita como

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f_1(v_x) dv_x f_1(v_y) dv_y f_1(v_z) dv_z \quad (2.41)$$

onde  $f_1(v)$  é a distribuição de velocidades encontrada a partir do *método de Boltzmann* [83]

$$f_1(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.42)$$

que é a distribuição de velocidades de um gás com temperatura  $T$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $m$  é a massa do átomo.

Substituindo a equação 2.42 em 2.41, obtém-se a função de distribuição de Maxwell

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] \quad (2.43)$$

A função de distribuição da magnitude das velocidades,  $F(v)$ , é dada por

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.44)$$

em que foi utilizado o fato de que a distribuição de velocidades é isotrópica no espaço de velocidades, e realizando a integração

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty v^2 dv f(v_x, v_y, v_z)$$

e identificando com uma distribuição de velocidades

$$\int_0^\infty dv F(v) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^\infty v^2 dv f(v_x, v_y, v_z)$$

chegamos ao resultado 2.44.

Utilizando a equação 2.44, o primeiro e segundo momentos da distribuição  $F(v)$ , ou seja, a velocidade média e a velocidade quadrática média são determinados por

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty dv F(v) v \quad (2.45)$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv F(v) v^2 \quad (2.46)$$

que leva a:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.47)$$

$$\langle v^2 \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.48)$$

Resta fazer a conexão entre as velocidades e a temperatura. Para isso usa-se o teorema da equipartição da energia, onde cada grau de liberdade equivale a uma contribuição de  $\frac{1}{2}kT$  na energia. Considerando que as componentes das velocidades de cada átomo são independentes, assim  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ , e desta forma

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT \quad (2.49)$$

Nas simulações de MD em um ensemble a temperatura constante, utilizamos a distribuição de Maxwell para as velocidades. Para evitar erros numéricos durante o percurso da simulação, as velocidades são renormalizadas usando a equação 2.49.

# Capítulo 3

## Resultados

Como discutido nos capítulos anteriores, nanofios de silício vem recebendo crescente atenção devido às potenciais aplicações em nanodispositivos e sistemas fotônicos. Na última década, o interesse pelo estudo de tais estruturas aumentou, principalmente pelo desenvolvimento de novas técnicas experimentais na obtenção e caracterização [9, 12, 15] e novos estudos teóricos sobre suas propriedades eletrônicas e mecânicas. Por outro lado, existe ainda um vasto território inexplorado no que concerne ao controle dos processos de crescimento dos nanofios, de tal forma a obter nanofios com propriedades pré-determinadas, controladas e reprodutíveis. Nesse contexto, torna-se fundamental a realização de um estudo sistemático das propriedades estruturais de nanofios de silício, ou seja, das configurações atômicas que são energeticamente favoráveis ou energeticamente acessíveis de serem obtidas pelos correntes métodos de crescimento. Este capítulo discute a estabilidade de nanofios de silício para diversas direções e diferentes tipos de facetas de crescimento. Como resultado, foi possível estabelecer as relações de escalonamento de energia para cada família de nanofios. Posteriormente, a resposta de nanofios à aplicação de tensões externas é estudada, obtendo sua resposta elástica e plástica. Os resultados são comparados com dados disponíveis na literatura.

Um dos parâmetros relevantes para a determinação da estabilidade dos nanofios é a

direção de crescimento do nanofio. Essa direção determina principalmente quais tipos de faces estarão presentes nas superfícies da estrutura. Existem diversos estudos *ab initio* indicando quais são as energias relacionadas a cada tipo de superfície existente [17, 34]. Sendo assim, a predominância de um tipo de superfície essencialmente determina a estabilidade da estrutura.

No decorrer do trabalho, nanofios de silício com direções de crescimento  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$  são estudados. Essas direções de crescimento foram escolhidas baseando-se em recentes resultados experimentais, determinadas através de medidas de microscopia eletrônica de alta resolução [21]. Os resultados mostraram que para cada direção de crescimento, quais são as estruturas mais estáveis e qual é a relação da energia do sistema com os tipos de superfícies existentes nos nanofios.

### 3.1 Parâmetros de dinâmica molecular

Para a simulação de sistemas nanoscópicos utilizando a dinâmica molecular, existem parâmetros computacionais importantes que devem ser determinados previamente. O objetivo deve ser realizar os cálculos com o menor custo computacional possível, porém dentro de uma determinada precisão nos resultados. Portanto, é importante determinar o passo de integração das equações do sistema ( $\delta t$ ) e o número de passos a ser utilizado ( $n$ ) em cada simulação. As figuras 3.1 e 3.2 mostram o comportamento da energia total do nanofio de silício como função de  $\delta t$  e de  $n$  para sistemas contendo 970 e 1260 átomos, respectivamente, utilizando o potencial interatômico EDIP. A unidade apropriada para o passo de integração  $\delta t$  equivale a 1/20 de um ps, ou seja,  $5 \cdot 10^{-14}$ s. De acordo com a figura 3.1, ocorre uma convergência da energia para valores de  $\delta t$  inferiores à 0,075, sendo assim, o valor de 0,05 é apropriado para as simulações realizadas no decorrer do trabalho.

É necessário ter um número mínimo de passos para que o sistema em estudo entre em

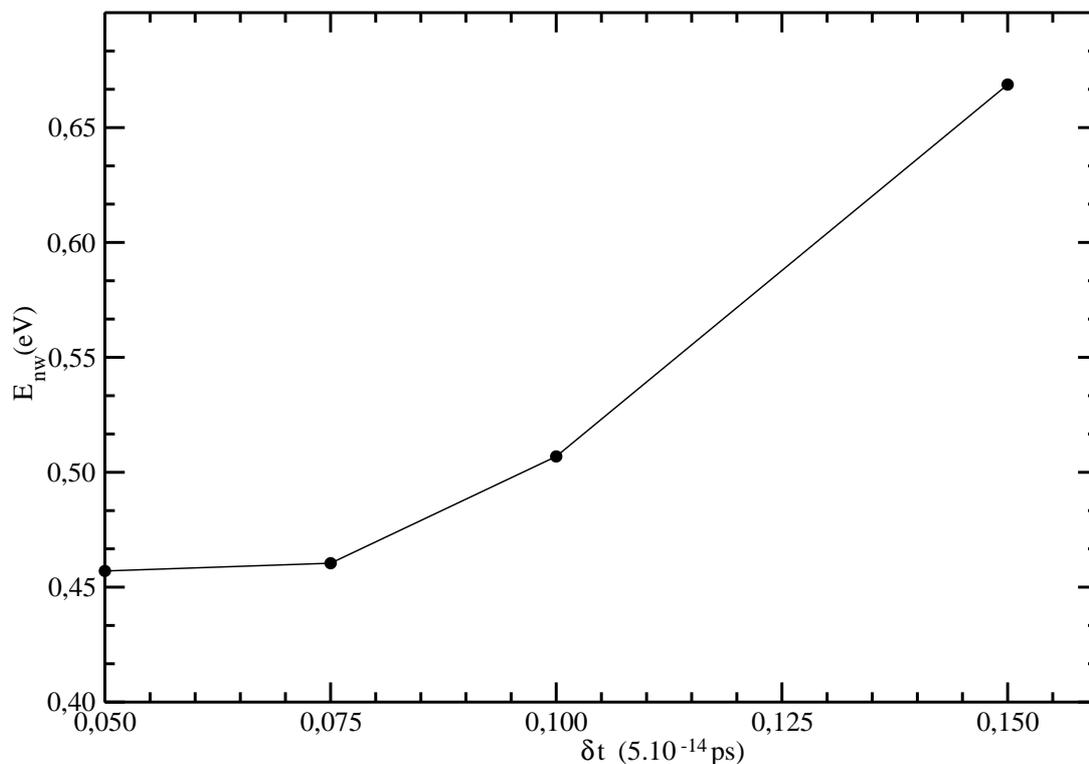


Figura 3.1: Energia total de um nanofio ( $E_{NW}$ ), a uma temperatura de 200K, como função do passo de integração ( $\delta t$ ) para um sistema de 970 átomos e 80.000 passos.

equilíbrio térmico, para somente depois permitir a obtenção das propriedades estatísticas do sistema. Sendo assim, é necessário estimar o número mínimo de passos para a execução das simulações e que, ao mesmo tempo, apresente erros desprezíveis no valor da energia total. De acordo com a figura 3.2, notamos a presença de um ponto de mínimo para o desvio relativo da energia total, sendo que para tempos maiores do que 120ps ocorre um aumento gradativo do erro relativo (devido à erros numéricos de integração). Desta forma, usa-se o tempo máximo de 100ps para as simulações, o que equivale a 40.000 passos.

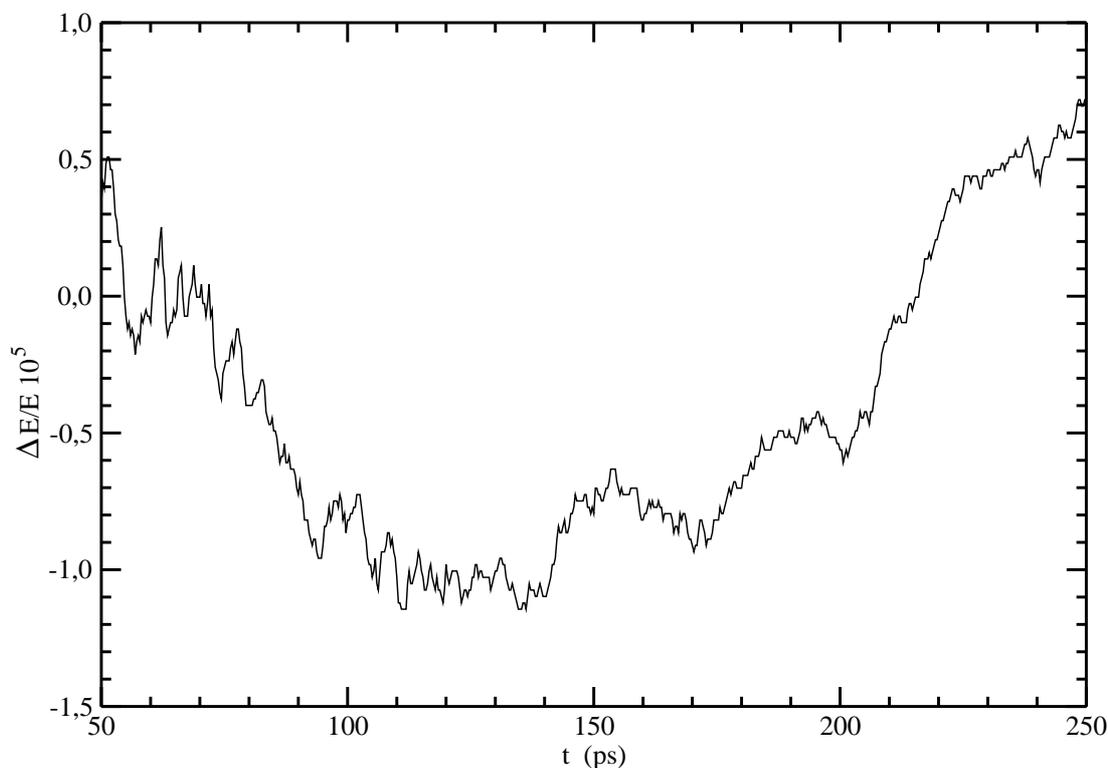


Figura 3.2: Desvio relativo  $\frac{\Delta E}{E} \times 10^5$  em função do tempo total de integração para um nanofio contendo 1260 átomos e passo de integração ( $\delta t$ ) de 0,05.

## 3.2 Dimensionalidade de nanofios

As propriedades dos nanofios são geralmente descritas como uma função do diâmetro ( $D$ ) do nanofio [25,28,32,35,84-88]. Entretanto, a definição do diâmetro de um nanofio é extremamente subjetiva. Isto se deve ao fato de que muitos nanofios não possuem um único diâmetro, pois suas superfícies são formadas por faces. Por exemplo, as figuras 3.3 e 3.4 apresentam seções transversais de diferentes nanofios. Alguns autores evitam

definir com clareza a grandeza de dimensionalidade dos nanofios [25, 28, 84, 86, 87], ou simplesmente usam a dimensão representativa do nanofio como o menor diâmetro, obtido através de imagens da sua seção transversal [32]. Outros autores ainda definem o diâmetro como sendo aquele do menor cilindro que circunscreve o nanofio [18, 35]. Em cálculos teóricos recentes, alguns autores simplesmente assumem que os nanofios possuem um formato cilíndrico [35, 85], o que claramente contrasta com as imagens experimentais.

Para grandes diâmetros ( $D > 5\text{nm}$ ), pode-se descrever satisfatoriamente as propriedades estruturais dos nanofios de silício independentemente da definição escolhida para o diâmetro. Isto porque para diâmetros grandes a razão superfície/volume torna-se pequena e efeitos volumétricos tornam-se preponderantes [84]. Por outro lado, para nanofios sub-nanométricos, uma definição precisa da dimensionalidade do fio é importante, principalmente para propriedades de escalonamento dessas estruturas. Considerando o facetamento de um nanofio, observa-se que o seu *perímetro* ( $P$ ), e não o seu *diâmetro*, é uma variável relevante para uma descrição representativa da largura da estrutura. Este trabalho representa a primeira investigação que toma o perímetro do nanofio como grandeza representativa de dimensionalidade. O perímetro de um nanofio multifacetado, com o comprimento de cada face denominado por  $F_i$ , conforme mostrado na figura 3.3, é determinado pela somatória do comprimento de cada face

$$P = \sum_i F_i \quad (3.1)$$

e a superfície total de cada face ( $A_i$ ) é determinada pela multiplicação de  $F_i$  pelo comprimento  $L$  do nanofio. Portanto, a superfície total do nanofio ( $A_t$ ) é dada por

$$A_t = \sum_i A_i = L \sum_i F_i \equiv LP \quad . \quad (3.2)$$

Desta forma, realizando estudos das propriedades do nanofio como função do perímetro estaremos implicitamente realizando a análise em termos das superfícies presentes no

mesmo. Como será visto nas seções posteriores, o uso do perímetro permite uma melhor descrição das propriedades de escalonamento dos nanofios.

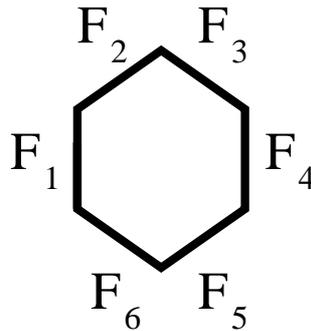


Figura 3.3: Representação geométrica da seção transversal de um nanofio com seis facetas de comprimento  $F_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ), sendo que o perímetro do nanofio é dado pela somatória dessas seis contribuições.

### 3.3 Estabilidade de nanofios de silício

Para estudar as propriedades dos nanofios de silício com uma direção de crescimento determinada, diversas configurações atômicas foram construídas, com diferentes diâmetros, mantendo constante a relação entre as áreas superficiais de cada tipo de face apresentada. A figura 3.4, apresenta as seções transversais das configurações utilizadas nas simulações. Sistemas tridimensionais desses perfis são então construídos para serem utilizados nas simulações. A figura 3.5 apresenta um exemplo de uma estrutura tridimensional, representando um nanofio de silício com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$ .

Os cálculos das estruturas foram efetuados utilizando-se dinâmica molecular em um ensemble  $NVT$ , ou seja, com o número de átomos, o volume e a temperatura constantes. A energia total foi determinada através de um processo de recozimento. Neste processo o

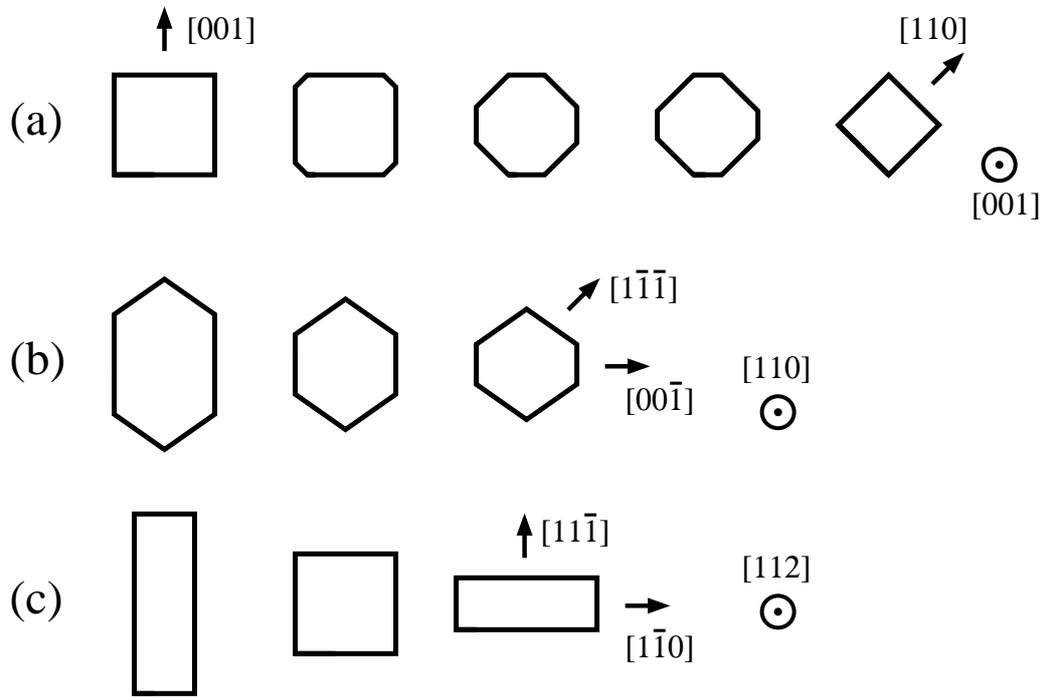


Figura 3.4: Representação esquemática das seções transversais das configurações empregadas nas simulações. A figura apresenta configurações utilizadas para os nanofios com direção de crescimento **(a)**  $\langle 100 \rangle$ , **(b)**  $\langle 110 \rangle$  e **(c)**  $\langle 112 \rangle$ . A figura apresenta ainda as direções normais aos planos de superfície existentes em cada tipo de nanofio.

nanofio é inicialmente aquecido até uma temperatura de aproximadamente a metade da temperatura do ponto de fusão do silício cristalino (aproximadamente 600K) e, a partir de então o sistema é resfriado muito lentamente até temperaturas da ordem de 10K. Esse processo é utilizado para que o sistema tenha a possibilidade de visitar uma grande quantidade de estados no espaço de fase. Isto reduz a probabilidade de o sistema migrar, no espaço de fase, para alguma configuração meta-estável no decorrer da simulação. O objetivo deste procedimento é encontrar a estrutura energeticamente mais favorável para cada configuração de nanofio.

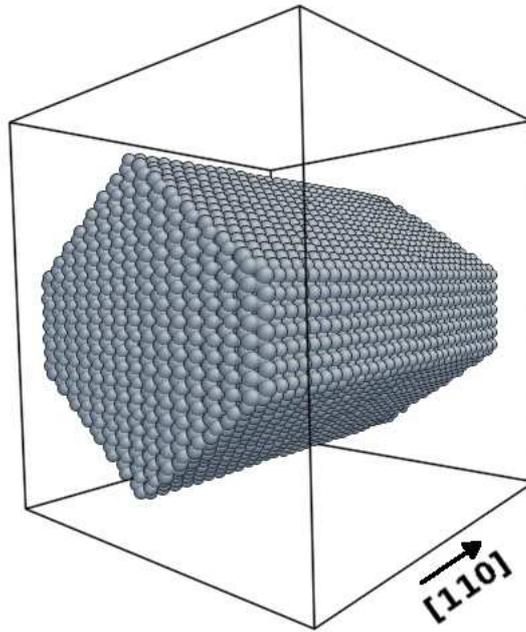


Figura 3.5: Configuração atômica representativa de um nanofio de silício com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$ .

Os processos de crescimento de nanofios de silício [10, 12, 15, 21] produzem estruturas que possuem em suas superfícies uma camada, ou bainha, de óxido de silício ( $\text{SiO}_x$ ). Essa camada de óxido dificulta a aplicabilidade desses materiais em dispositivos eletrônicos. Em 2003, D. D. D. Ma e colaboradores [18] relataram um procedimento químico de lavagem desses nanofios para a obtenção de estruturas sem a camada de  $\text{SiO}_x$ . O processo de lavagem utiliza ácido fluorídrico, resultando em superfícies hidrogenadas. Falar em nanofios não hidrogenados são raros, mas mesmo assim os resultados aqui apresentados propiciam uma análise das morfologias dessas estruturas, fornecendo informações importantes para a previsão ou determinação de alguns eventos que ocorrem nos nanofios de silício.

Diversos modelos tentam descrever a energia total de um nanofio em termos do diâmetro usando modelos clássicos. Um exemplo de tais modelos foi recentemente de-

envolvido por Kagimura e colaboradores [35]. De acordo com aquele modelo, a energia de um nanofio de silício  $E_{\text{NW}}$  é dada por:

$$E_{\text{NW}} = \epsilon_s + (\epsilon_b + \epsilon_s) \frac{(D - 2\rho^{1/3})^2}{D^2} \quad (3.3)$$

onde  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_b$  são as energias de superfície, dadas em  $J/m^2$ , e de *bulk* respectivamente,  $\rho$  é o número de átomos por volume do *bulk* e  $D$  é o diâmetro do nanofio. Nessa formulação, a energia de superfície  $\epsilon_s$  é um parâmetro livre para ser ajustado. Segundo resultados *ab initio* de Kagimura [35], apresentados na figura 3.6, existe um valor crítico para o diâmetro dos nanofios ( $\approx 1,2\text{nm}$ ) em que ocorre uma transição. Para diâmetros menores que esse valor nanofios são estáveis na configuração hexagonal simples (simple hexagonal), enquanto que para valores maiores os nanofios mais estáveis apresentam a estrutura do diamante (cubic diamond).

Conceitualmente, esse modelo apresenta uma formulação satisfatória, com um termo de *bulk* e um termo de superfície, reproduzindo valores esperados para diâmetros muito grandes. Por outro lado, o modelo apresenta sérias limitações. É conhecido que cada tipo de superfície apresenta um valor característico de energia [17, 34, 89]. De acordo com aquele modelo, ao parametrizar a energia dos nanofios com resultados *ab initio*, encontra-se uma energia  $\epsilon_s$  que representa a média da energia de superfície. Portanto, para um mesmo diâmetro, diversos nanofios com características bem distintas apresentariam a mesma energia. Por outro lado, seria esperado que a forma funcional contemplasse o fato de existirem diferentes tipos de superfícies do nanofio. O principal problema aqui é *determinar o que são átomos de superfície e o que são átomos de bulk* e com isso apresentar uma formulação consistente. Alguns autores [17, 34] indicam como é realizado a diferenciação do que são átomos de superfícies ou átomos de *bulk*, podendo determinar a energia associada à superfície em termos da energia total do sistema e do potencial químico associado a cada átomo.

Neste trabalho realizamos a análise estrutural de diversos nanofios de silício com

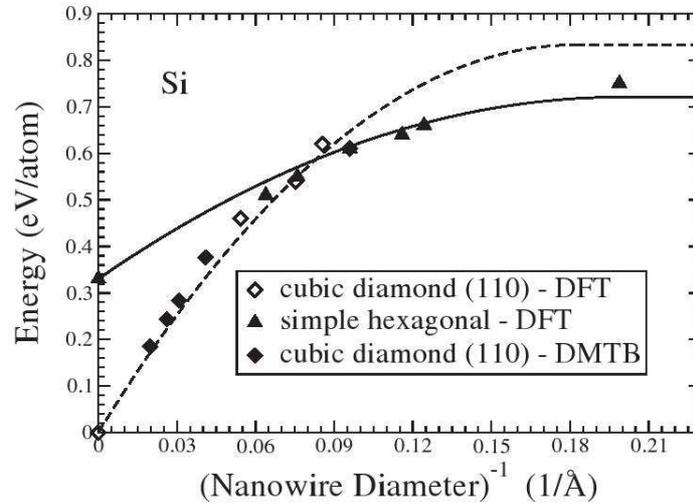


Figura 3.6: Energias totais obtidas através de cálculos *ab initio* (DFT) e tight-binding (DMTB), relativas à energia de *bulk* para configuração silício cristalino, como inverso do diâmetro dos nanofios. As linhas mostram as curvas obtidas a partir do modelo contínuo, 3.3, obtido para a estrutura diamante. Figura extraída da referência [35].

direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$ . Sabe-se que cada direção de crescimento determina quais os tipos de superfícies que poderão ser formadas em cada estrutura. Os nanofios crescem em certas direções preferenciais, e as superfícies resultantes desses nanofios tendem a ter orientações cristalográficas que minimizam a energia total do nanofio. Sendo assim, ao realizar análises estruturais, implicitamente determina-se qual é a direção de crescimento mais favorável, ou qual a configuração estrutural para um nanofio que é energeticamente favorável, totalmente alicerçado em *quais tipos de superfície podem coexistir no nanofio*. Serão discutidos os resultados encontrados para nanofios com crescimento  $\langle 100 \rangle$  e, na medida do possível, estendendo os novos conceitos adquiridos para a análise dos nanofios com direções de crescimento  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$ .

Conforme a contribuição de uma determinada família de superfícies varia, a energia

total do nanofio deve responder diretamente a tal variação, diminuindo ou aumentando a energia total dependendo do tipo de superfície. Para se obter um sentido físico sobre a dependência do tipo de superfície na energia associada, pode-se realizar o seguinte raciocínio: cortando-se um cristal de silício (que poderia ser generalizado para qualquer material do grupo-IV da tabela periódica) em algum plano, espera-se que a energia de superfície seja proporcional ao número de ligações covalentes rompidas. Ou seja, a energia é uma grandeza positiva que representa a penalização pela quebra das ligações cristalinas. Em unidades de  $a_0^{-2}$  ( $a_0$  é a constante de rede para o silício cristalino) a densidade de ligações quebradas em uma superfície plana  $\{111\}$  é  $4/\sqrt{3}$ , sendo menor do que o valor  $2\sqrt{2}$  apresentado por uma superfície plana  $\{110\}$  e do valor 4 apresentado por uma superfície plana  $\{100\}$  [17]. Segundo resultados de cálculos *ab initio* relatados em [17], as energias das superfícies não relaxadas, em  $J/m^2$ , nas direções cristalográficas  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  e  $\{100\}$  são 1,82, 2,04 e 2,39, respectivamente. Desta forma, as energias desses planos cristalográficos apresentam a relação

$$E_{100} > E_{110} > E_{111}. \quad (3.4)$$

Como nas simulações efetuadas para os nanofios de silício, as superfícies não são reconstruídas, a relação 3.4 seria seguida, pelo menos em regimes em que o perímetro é muito grande. Por outro lado, em regimes de pequenos perímetros os efeitos das arestas das facetadas podem ser relevantes [84].

A primeira análise concerne o estudo do potencial que melhor se aplica aos nanofios de silício. A energética de nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  será determinada utilizando os potenciais interatômicos Stillinger-Weber, Tersoff e EDIP, a uma temperatura ambiente de aproximadamente 0K, e compará-los com resultados *ab initio* [28, 35]. A figura 3.7 mostra a energia do nanofio com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  utilizando o EDIP como potencial interatômico. O nível de referência da escala de energia é o valor da energia de coesão da configuração cristalina diamante para o silício, cujo valor é -4,65eV

[59]. Aqui observa-se o efeito descrito pela relação 3.4. Como era de se esperar, para um mesmo perímetro, os nanofios que apresentam predominantemente superfícies  $\{100\}$  possuem um maior valor de energia total se comparados aos nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies. Sendo assim, a superfície  $\{110\}$  funciona como um elemento de estabilidade do sistema, diminuindo a energia total do nanofio.

Para verificar se os resultados estão consistentes, a figura inclui valores *ab initio* obtidos por Rurali [28] para nanofios de silício com a mesma direção de crescimento. Os resultados *ab initio* estão dentro da região compreendida no cone formado pelas superfícies  $\{100\}$  e  $\{110\}$ . Um ponto interessante na figura 3.7 é a aparente lei de escala que surge na dependência da energia do nanofio ( $E_{NW}$ ) como função do inverso do perímetro. Para nanofios com perímetros grandes, ocorre uma tendência dos resultados para os valores obtidos para a estrutura diamante, haja visto que para perímetros grandes a relação entre a área superficial e o volume do nanofio torna-se pequena, desta forma os efeitos de superfícies e de borda tornam-se irrelevantes [84], prevalecendo somente os termos referentes ao *bulk* cristalino. Extrapolando as curvas ajustadas na figura 3.7, estas curvas tendem para o nível de referência cristalino.

As figuras 3.8 e 3.9 apresentam os resultados para os potenciais Tersoff e Stillinger-Weber, respectivamente. Ocorre a mesma tendência observada na figura 3.7, a qual obedece a relação de energia 3.4, com os resultados obtidos por [28] caindo no interior do cone formado entre as configurações possuindo somente planos  $\{100\}$  e  $\{110\}$ . Analisando o perfil de energia do potencial Stillinger-Weber, observa-se que o comportamento para pequenos perímetros está fora do esperado pelos outros potenciais quando o perímetro torna-se inferior à 10nm. Este fato pode ser explicado pela forma funcional deste potencial que falha na descrição de configurações com baixo número de coordenação, e pelas configurações utilizadas para o ajuste dos parâmetros do potencial.

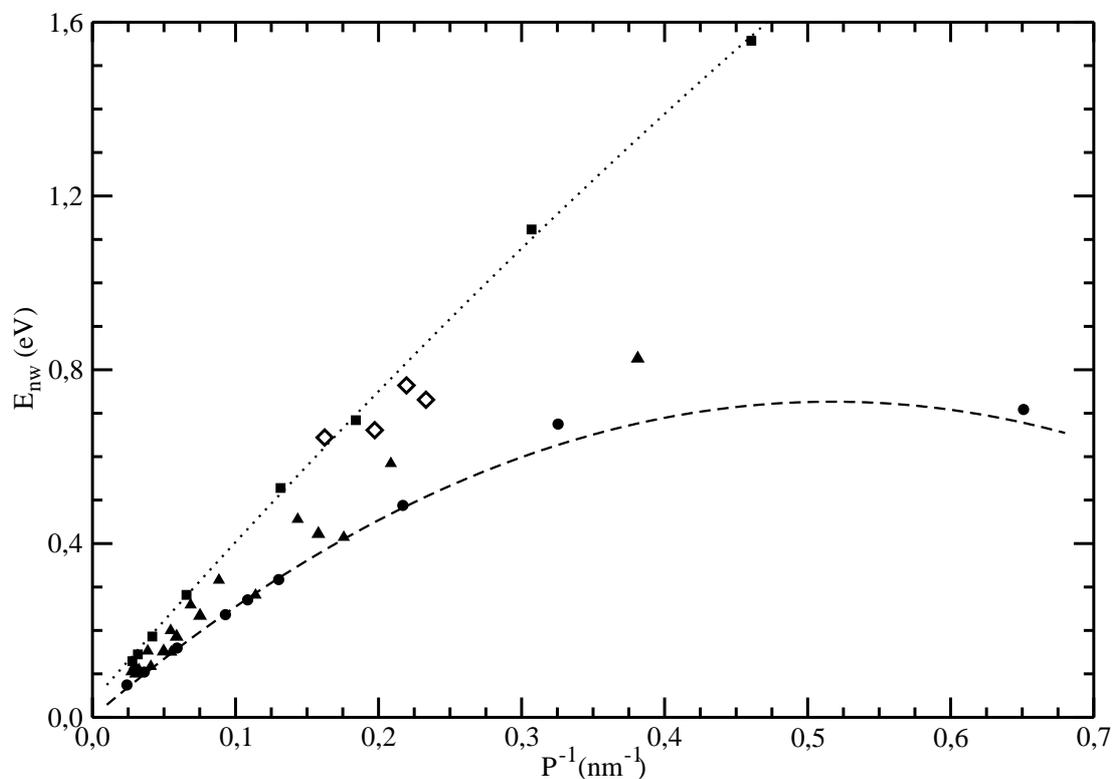


Figura 3.7: Energia por átomo do nanofio ( $E_{nw}$ ) para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  como função do inverso do perímetro  $P$  utilizando o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por métodos *ab initio* [28]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam somente superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies  $\{110\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. O valor de energia de referência é de  $-4,65\text{eV}$ , que é o valor para a configuração diamante para o potencial EDIP.

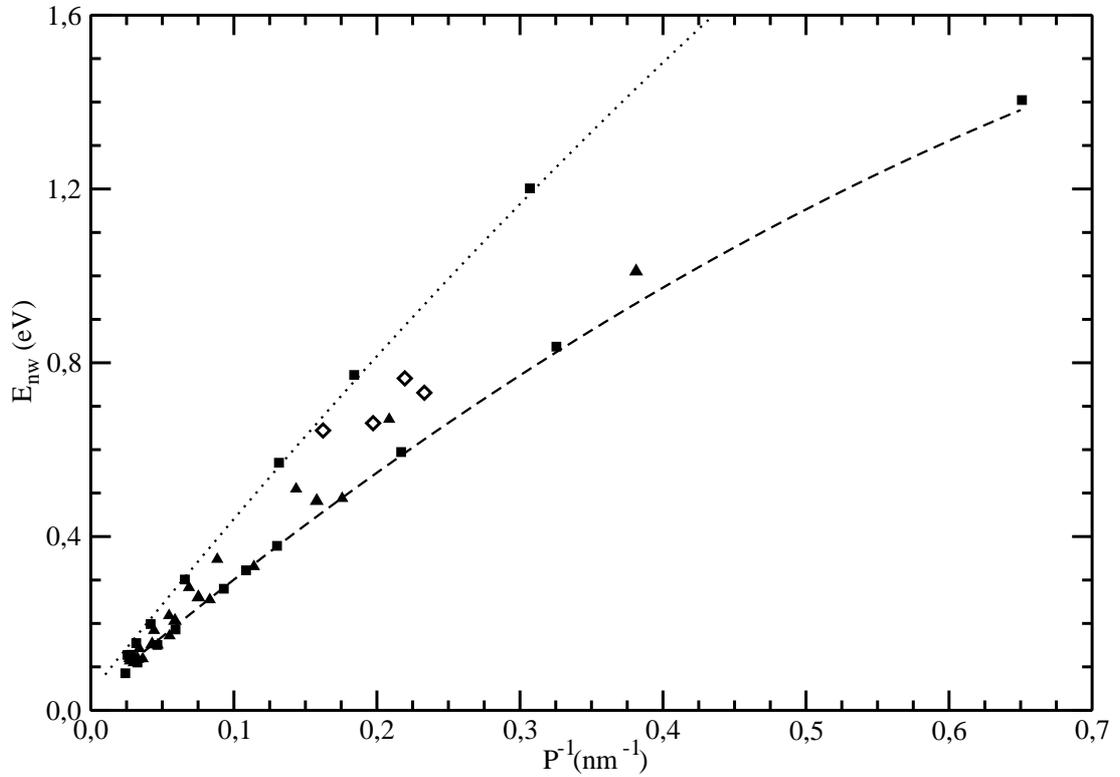


Figura 3.8: Energia por átomo do nanofio ( $E_{nw}$ ) para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  como função do inverso do perímetro utilizando o potencial interatômico Tersoff. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por métodos *ab initio* [28]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam somente superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies  $\{110\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. Utilizamos como nível de energia de referência o valor de  $-4,63\text{eV}$ , que é o valor de energia da configuração diamante utilizando potencial o Tersoff [61].

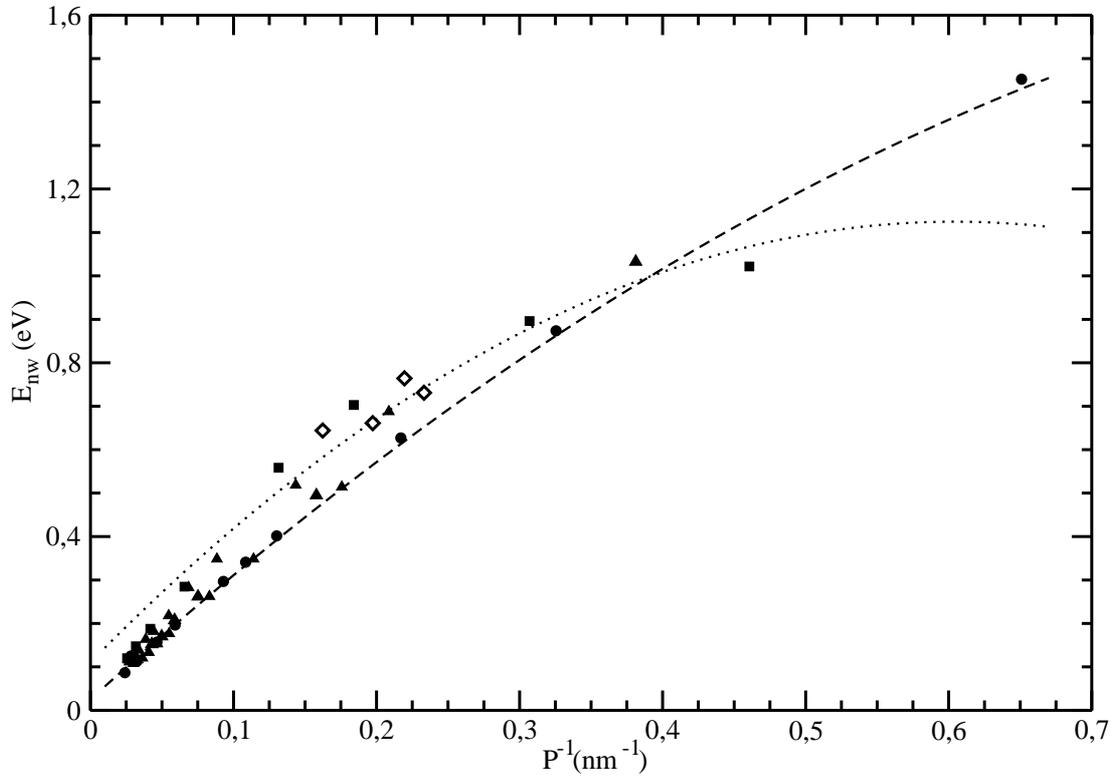


Figura 3.9: Energia por átomo do nanofio ( $E_{nw}$ ) para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  como função do inverso do perímetro utilizando o potencial interatômico Stillinger-Weber. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por métodos *ab initio* [28]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam somente superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies  $\{110\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente. Utilizamos como nível de energia de referência o valor de  $-4,33\text{eV}$ , que é o valor de energia da configuração diamante utilizando potencial o Stillinger-Weber [51].

No decorrer deste trabalho, o potencial interatômico EDIP será utilizado para realizar os cálculos de estabilidade de nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$ . Essa escolha levou em consideração que os pontos *ab initio* obtidos em [28] se situam no cone formado pelas classes de nanofios constituintes exclusivamente por planos  $\{100\}$  e  $\{110\}$ , comparando com os resultados obtidos pelos outros potenciais, o EDIP se apresenta como um forte candidato para descrever sistemas com baixo número de coordenação, que incluem nanofios de silício.

Os resultados mostrados nas figuras 3.10 e 3.11 ilustram o comportamento típico dessas estruturas, obedecendo sempre a relação 3.4. A figura 3.4 mostra que os nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  apresentam superfícies  $\{100\}$  e  $\{111\}$ . Desta forma, espera-se que nanofios com uma predominância de superfícies  $\{100\}$  possuam uma energia total maior do que as outras configurações. Esse efeito pode ser constatado em nossas simulações assim como em experimentos [18]. Para as simulações de nanofios com direção de crescimento  $\langle 112 \rangle$ , um resultado diferente é observado: como esperado, as configurações de maior energia são aquelas que possuem predominância de planos  $\{110\}$  e as configurações de menor energia são aquelas que apresentam ambos os planos em uma proporção de  $1 \times 1$ . Esse resultado pode ser interpretado com a ajuda do teorema de Wulff [17, 90], o qual relaciona a configuração estrutural das superfícies em uma dada direção cristalográfica que minimizam a energia livre total associada do nanofio.

Pode-se assim esperar que se encontre na Natureza nanofios com direção de crescimento  $\langle 112 \rangle$  apresentando um formato mais cilíndrico, ou que apresente uma relação  $1 \times 1$  entre as suas superfícies laterais. Seria menos provável que se encontre nanofios com essa direção apresentando outras morfologias. Na realidade, os nanofios de silício com crescimento  $\langle 112 \rangle$  ainda não estão totalmente estabelecidas na literatura [18]. Desta forma, enquanto os resultados para nanofios com crescimento  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$  estão totalmente baseados em resultados experimentais, o mesmo não pode-se dizer para nanofios com crescimento  $\langle 112 \rangle$ .

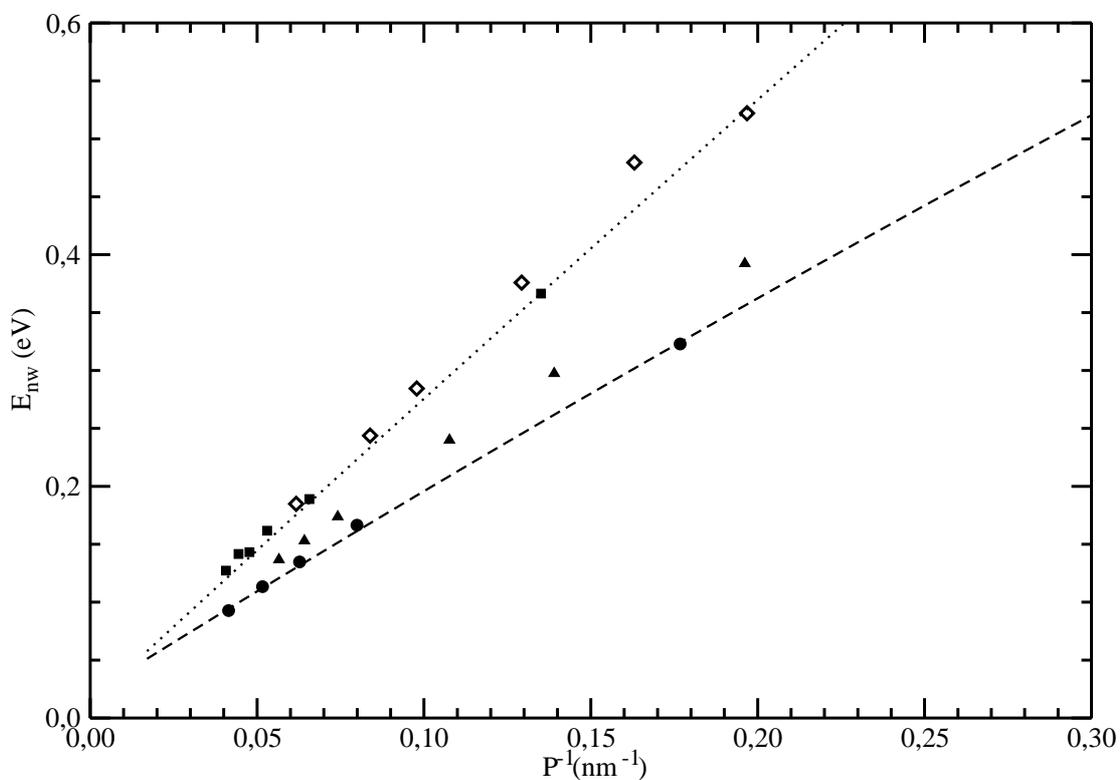


Figura 3.10: Energia por átomo ( $E_{nw}$ ) para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  como função do inverso do perímetro para o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos via *ab initio* [35]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{111\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente.

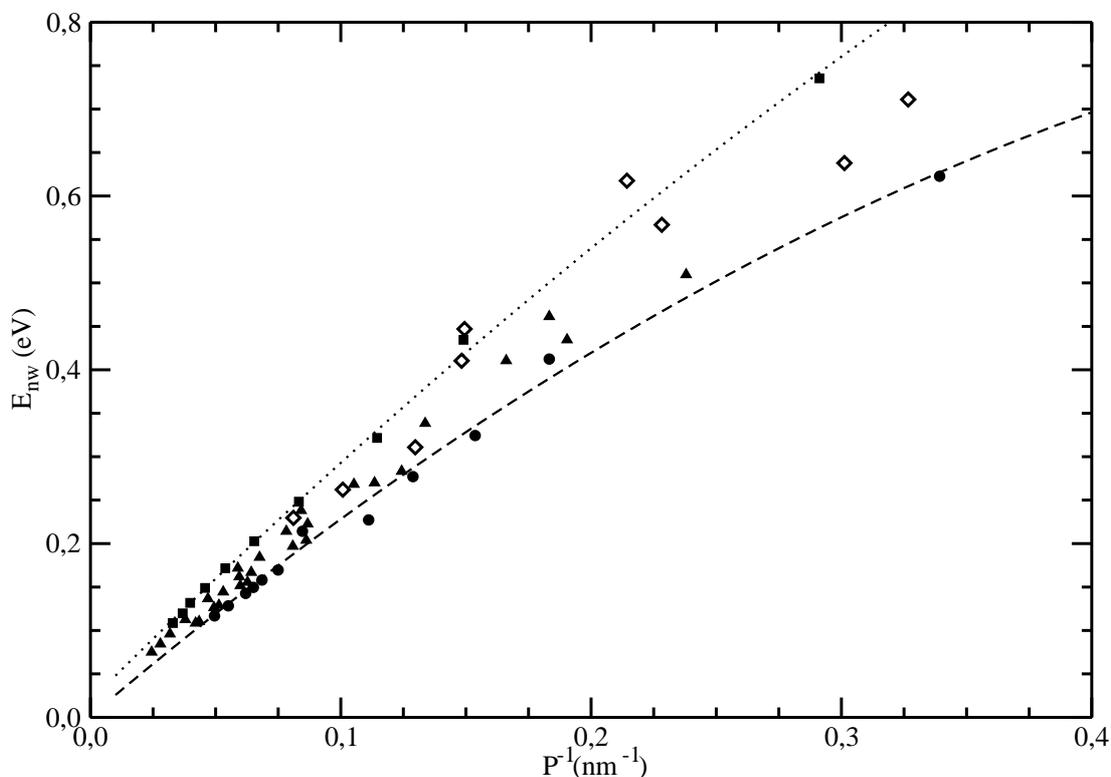


Figura 3.11: Energia por átomo ( $E_{nw}$ ) para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 112 \rangle$  como função do inverso do perímetro para o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos por *ab initio* [35]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{110\}$ ; o círculo (●) representa fios que apresentam uma mistura 1x1 das superfícies  $\{111\}$  e  $\{110\}$ ; e o triângulo (▲) representa nanofios que apresentam misturas com outras proporções de ambas as superfícies.

Resta mostrar que o uso do perímetro permite uma descrição mais acurada da energia dos nanofios do que o uso do diâmetro. Para isso, os resultados das simulações realizadas para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  utilizando o potencial interatômico EDIP são apresentadas usando a definição de diâmetro proposta em [35]. Naquela investigação, a energia é dada como função do diâmetro do nanofio. Nesta comparação, a definição do diâmetro é tida como sendo a distância de separação entre as superfícies com direção  $\{100\}$ , de acordo com a figura 3.4b. O resultado para essa definição de diâmetro é mostrada na figura 3.12. Nota-se claramente que os resultados obtidos se afastaram dos resultados *ab initio* e que a janela observada anteriormente nas outras simulações não é mais constatada. Sendo assim não é mais possível distinguir entre as famílias de superfícies presentes nos nanofios. Pode-se notar também que os resultados obtidos convergem para os resultados *ab initio* quando o diâmetro torna-se maior do que 5nm. Isto indica que a abordagem usada em [35], e por conseguinte por outros grupos que definem outras quantidades de dimensionalidade do nanofio, não é apropriada para a definição das dimensões do nanofio, pelo menos para a forma de análise comparativa entre famílias e as dimensões de nanofios que estamos propondo.

A dificuldade encontrada na busca por estudos semelhante a este, que definam alguma variável relevante para a dimensionalidade dos nanofios, esbarra na falta de informações sobre a geometria adotada para a realização dos cálculos relatados [25,84-88]. Com a ausência dessas informações torna-se difícil a verificação de como ficariam esses resultados utilizando a definição de dimensionalidade empregada neste trabalho.

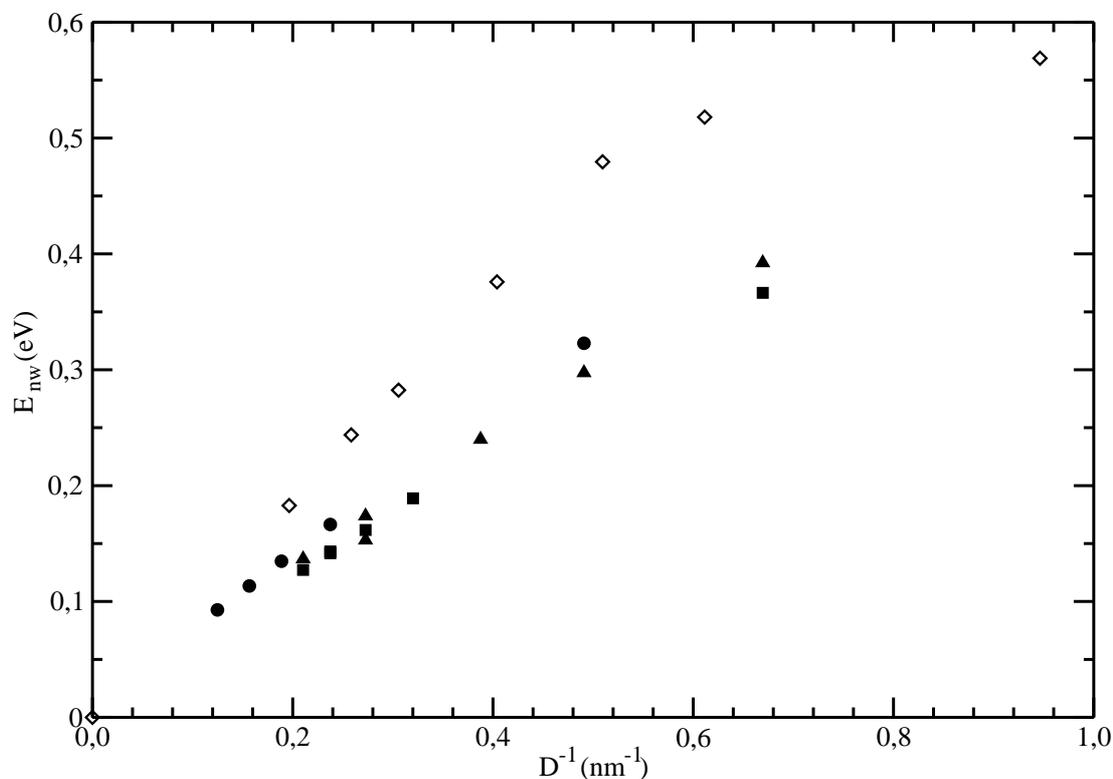


Figura 3.12: Energia por átomo ( $E_{nw}$ ) para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  como função do diâmetro, segundo definição utilizada em [35], para o potencial interatômico EDIP. Os símbolos fechados representam os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular e os símbolos abertos representam resultados obtidos via *ab initio* [35]. O quadrado (■) representa nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{100\}$ ; o círculo (●) representa fios que somente apresentam superfícies  $\{111\}$  e o triângulo (▲) nanofios que apresentam uma mistura dos dois tipos de superfícies apresentados anteriormente.

### 3.4 Plasticidade e super-plasticidade de nanofios de silício

As propriedades de deformação de nanoestruturas receberam considerável atenção nos últimos anos. Os estudos, tanto do ponto de vista teórico como experimental, se concentraram primordialmente em deformação de nanofios de materiais metálicos como o ouro [91, 92]. O interesse nesses materiais se deve a recentes descobertas de condutividade quantizada em nanofios de ouro com pequenos diâmetros (com junções metálicas de espessura de um átomo, ou seja, uma cadeia de átomos) [93]. Como resultado, poderia-se vislumbrar a construção de transistores de um elétron usando nanofios de ouro. Os estudos com nanofios de ouro [91, 92] objetivavam observar a resposta elástica e plástica desses nanofios sujeitos forças de deformações, e o limite de ruptura dessas estruturas. Por outro lado, no contexto desses novos nanodispositivos, torna-se difícil a direta incorporação desses nanoelementos metálicos na tecnologia corrente dos dispositivos baseados em silício. Parece razoável considerar que nanofios de silício também poderiam apresentar condutividades quantizadas [18]. Neste contexto, seria interessante estudar as mesmas propriedades de deformação de nanofios de silício, e compará-las em nanofios de ouro. Outra motivação para o estudo da plasticidade de nanofios de silício são investigações realizadas recentemente [32, 33] com nanofios que apresentam crescimento na direção  $\langle 100 \rangle$ . Desta forma, simulações foram executadas para obter a relação *tensão-deformação* e o módulo de Young para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  que apresentam as superfícies  $\{100\}$  e  $\{110\}$ .

Para a realização das simulações, famílias de estruturas com configurações semelhantes à figura 3.13 foram construídas. Para tais simulações foram consideradas configurações com número de átomos da ordem de 30.000 átomos e comprimento de aproximadamente 13nm. Os nanofios estudados apresentavam diâmetros efetivos ( $P/\pi$ ) entre  $\approx 1,5\text{nm}$  e  $\approx 5,5\text{nm}$ , mantendo sempre constante a relação entre as áreas late-

rais. A inclusão de um *substrato* maior, como base do nanofio, não interfere no resultado final de deformação, uma vez que diferenças de energia para diferentes deformações serão consideradas. O substrato incluirá um termo de energia no sistema que ficará essencialmente imutável durante a simulação, e portanto acabará sendo eliminado no processo de análise.

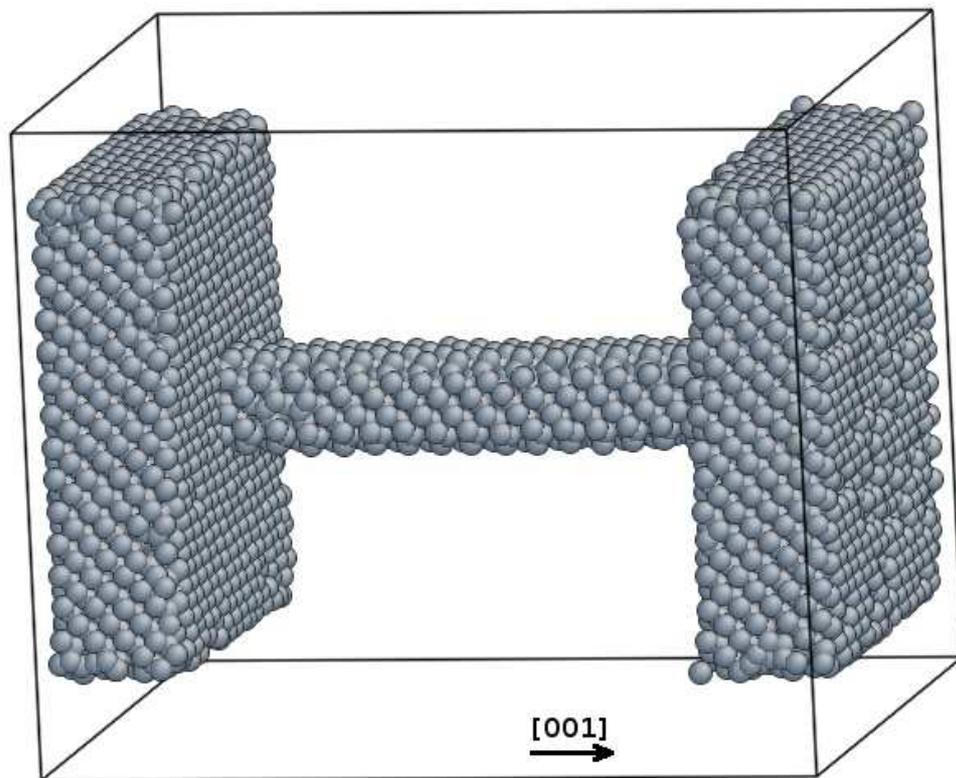


Figura 3.13: Classe de configurações utilizada para simulações de plasticidade de nanofios de silício. Para as simulações, considera-se o nanofio ligando-se a dois blocos de silício.

Os cálculos para a determinação da relação tensão-deformação foram realizados usando o potencial EDIP para a descrição das ligações interatômicas, devido a resposta apresentada pelo potencial na seção anterior. Tendo como exemplo as condições propostas em outras simulações [94] e experimentos [32], as simulações foram realizadas a temperatura

de aproximadamente 350K e a cada 15ps, aplica-se uma deformação axial (adicional) de 1%, paralela ao eixo [001]. Com esses parâmetros a deformação evolui a uma velocidade de aproximadamente 10m/s.

Este processo permite quantificar a “rigidez” do nanofio, através da medida da relação tensão-deformação e através da determinação do módulo de Young do nanofio. É esperado que nanofios com diâmetros menores (para uma mesma configuração de perfis) ofereçam uma menor resistência à força externa exercida sobre o nanofio do que nanofios com diâmetros maiores. A figura 3.14 apresenta uma seqüência temporal das simulações executadas e os correspondentes passos no experimento de Kizuka [32]. A figura 3.15 apresenta os correspondentes processos obtidos através de simulações de dinâmica molecular, mostrando o *empescoçamento* do nanofio. Na figura 3.16 apresentamos as curvas tensão-deformação para os diversos nanofios utilizados no trabalho e comparamos com resultados experimentais de [32]. Para uma deformação aplicada da ordem de 8,65% temos uma alteração da taxa de crescimento da relação tensão-deformação.

Analisando as curvas apresentadas na figura 3.16, observamos as tendências dos resultados teóricos em relação aos dados experimentais. Conforme o diâmetro efetivo do nanofio aumenta, a relação tensão-deformação aproxima-se do valor experimental. Para diâmetros da ordem de 5nm ocorre uma concordância entre os dados experimentais e teóricos.

A resposta do nanofio à deformação possui três regiões distintas: (i) uma região linear, compreendida na região com deformação menor do que 6%, onde a resposta (tensão) é diretamente proporcional à ação (deformação), que indica um comportamento do tipo *lei de Hooke*; (ii) uma região de amorfização, compreendida na região com deformação entre 6 e 11%, onde a resposta à ação deixa de ser linear e (iii) região com o surgimento do fenômeno do empescoçamento, compreendida na região com deformação superior à 11%, onde o sistema colapsa. O empescoçamento apresentado pelo nanofio é visualizado através da passagem do sistema por um *máximo* na relação tensão-deformação, conforme

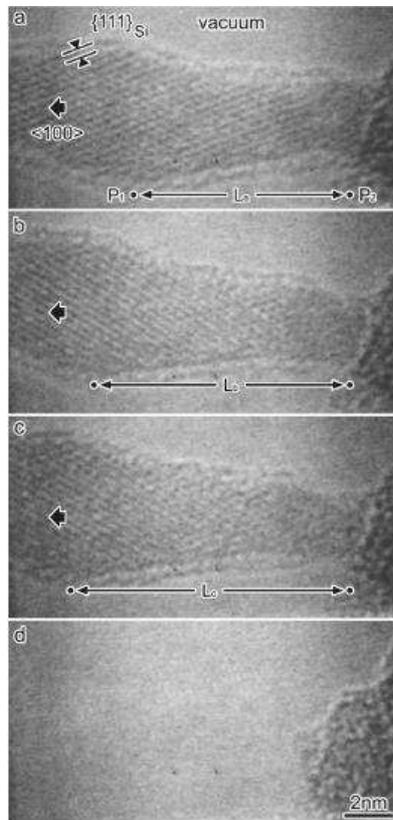


Figura 3.14: Série temporal de imagens de alta resolução adquiridas por microscopia de transmissão eletrônica (TEM) de um nanofio de silício sob um processo de deformação elástica [32].

a figura 3.16. Observando a relação tensão-deformação obtida por Kizuka e comparando com as imagens mostradas na figura 3.14, verifica-se a ocorrência do mesmo processo. Sobre essa última região, tem-se aumentado o interesse devido às possíveis aplicações do nanofio monoatômico que surge em transístores monoelétrônicos, os quais permitem o

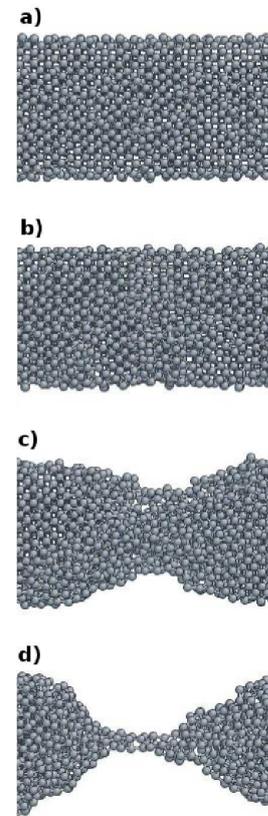


Figura 3.15: Série temporal de imagens para as simulações computacionais de um nanofio. De (a) à (d) temos deformações de 6,86%, 8,65%, 9,55% (iniciando a colapsar) e 19,02%, respectivamente.

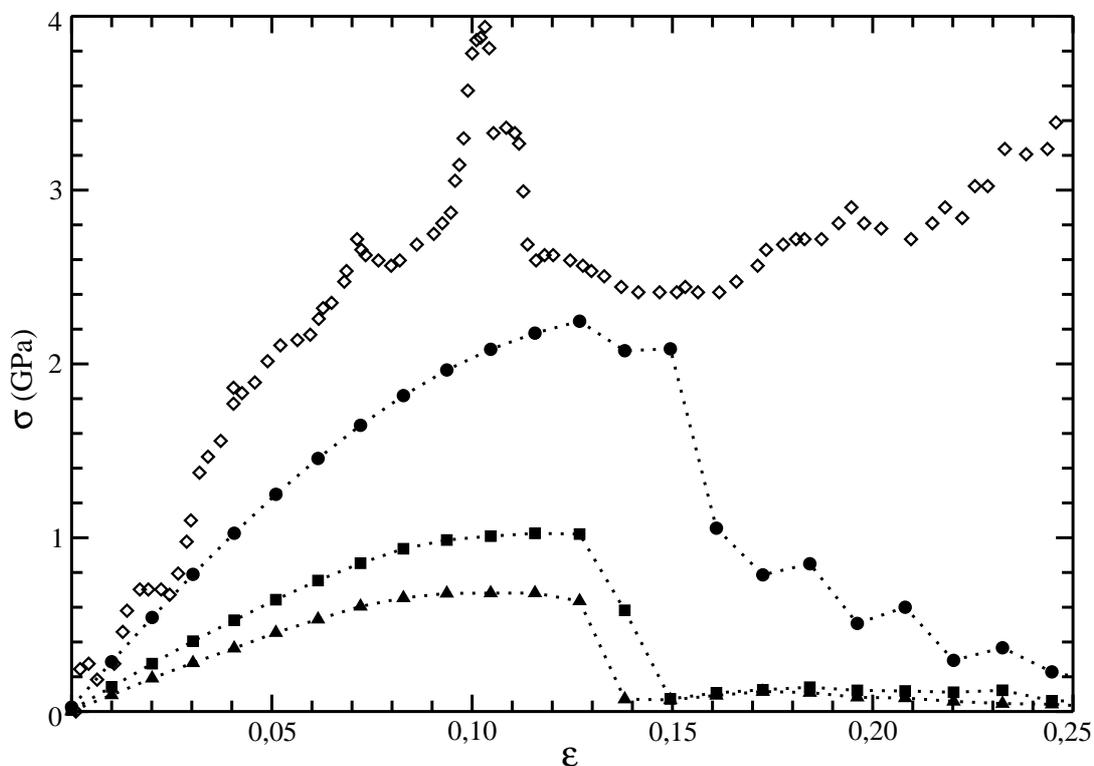


Figura 3.16: Relações tensão-deformação obtidas para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  utilizando o potencial interatômico EDIP. Os símbolos cheios representam resultados obtidos através de simulações e os símbolos abertos representam dados experimentais obtidos por Kizuka [32]. O círculo (●) representa um nanofio com diâmetro de 5,41nm; o quadrado (■) representa um nanofio com diâmetro de 4,23nm; o triângulo (▲) representa um nanofio com diâmetro de 3,54nm e o diamante (◊) representa um nanofio com diâmetro de 3,09nm.

controle de um único elétron por vez.

Um teste foi realizado para obter a relação tensão-deformação utilizando deformações axiais de 0,5% e 1,0% conforme mostrado na figura 3.17. Verifica-se que para ambos os valores de deformação axial empregados obteve-se relações tensão-deformação semelhantes, desta forma, as simulações executadas a temperatura constante podem ser representativas de experimentos reais, exceto pela velocidade de deformação empregada que pode resultar em efeitos inesperados.

A figura 3.18 mostra a dependência observada entre os pontos em que ocorre o empescoamento do nanofio e o seu diâmetro efetivo, mostrando uma dependência linear entre essas duas grandezas.

A figura 3.19 mostra a curva de energia por átomo ( $E_{\text{NW}}$ ) em função da deformação  $\epsilon$ . O módulo de Young ( $Y$ ) pode ser obtido utilizando a relação [95]

$$Y = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \quad (3.5)$$

em que  $V$  é o volume inicial e  $E$  é a energia total do nanofio.

A tabela 3.1 apresenta os valores calculados para os nanofios com diâmetros de 3,54nm e 5,41nm a partir da equação 3.5, resultados de simulações obtidos em [33] e experimentais [32]. Para determinar do módulo de Young deve-se considerar o número de átomos de cada sistema. Desta forma, foram considerados como átomos participantes somente aqueles que não pertencem ao substrato, sendo que para o nanofio com diâmetro efetivo de 3,54nm (5,41nm) temos aproximadamente 4500 (10100) átomos.

De acordo com os dados da tabela 3.1, nota-se que, os resultados deste trabalho estão de acordo com os resultados experimentais. Tanto na ordem de grandeza quanto no comportamento verificado, que é o aumento da rigidez do material conforme aumenta-se o seu diâmetro. A diferença encontrada nos valores do módulo de Young para o experimento de Kizuka e o encontrado para o nanofio com diâmetro de 3,54nm é esperado. Principalmente, devido à técnica empregada para o crescimento controlado do nanofio por Kizuka que resulta em no surgimento de superfícies hidrogenadas e também pode

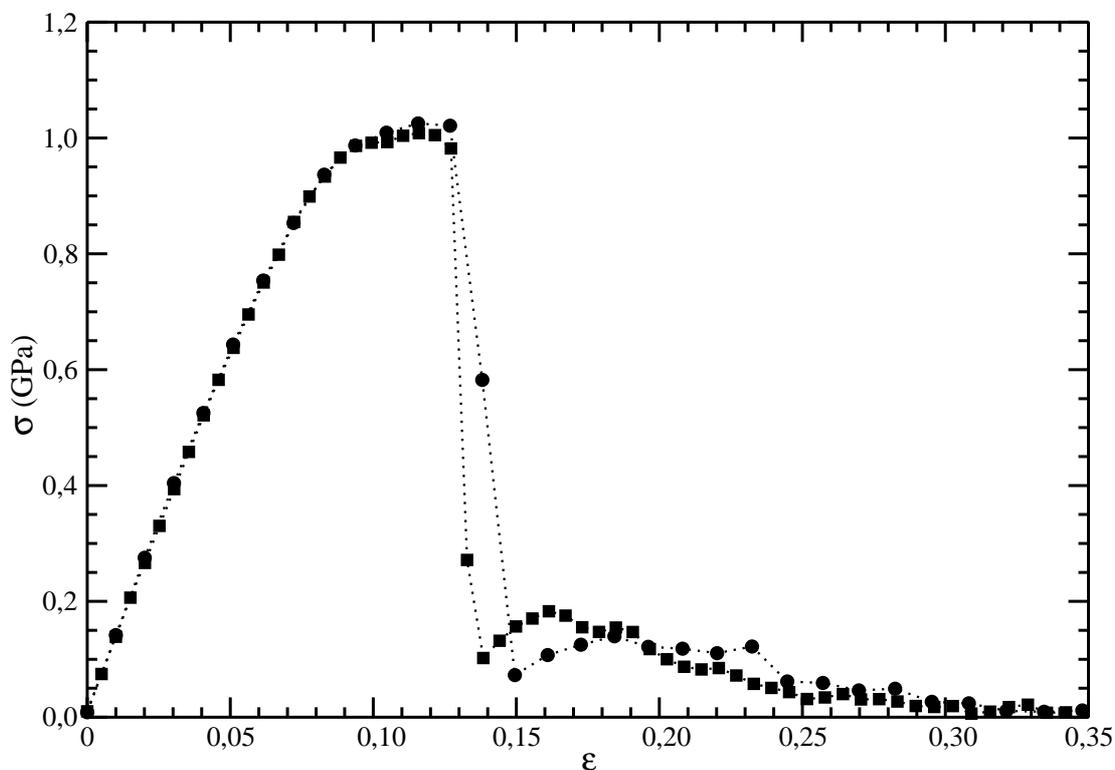


Figura 3.17: Relações tensão-deformação para nanofio de silício apresentando direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  e diâmetro efetivo de 4,23nm, utilizando o potencial interatômico EDIP, sendo submetido a deformações axiais de 0,5% e 1,0% e uma temperatura de 350K. O círculo (●) representa simulações utilizando uma deformação axial de 1,0% e o quadrado (■) representa simulações utilizando uma deformação axial de 0,5%, o que equivale a velocidades de deformação de 5m/s e 10m/s, respectivamente.

acarretar no surgimento de defeitos locais na interconexão do nanofio ao substrato, sendo que esses efeitos não foram incluídos no processo de corte utilizado para a obtenção das estruturas representativas dos nanofios. No entanto, espera-se que independente da inclusão de tais defeitos, a resposta do nanofio às deformações externas apresentem o

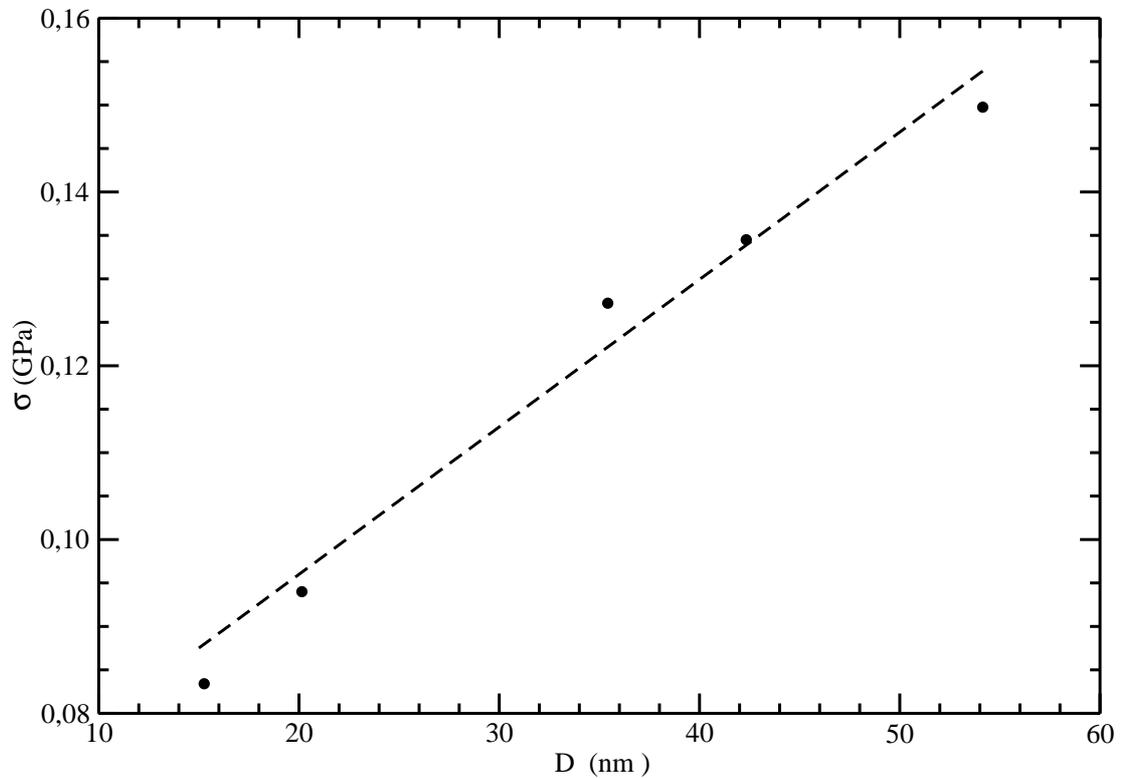


Figura 3.18: Curva de deformação de empescoçamento em função do diâmetro efetivo do nanofio.

mesmo comportamento.

Pode-se também determinar a relação tensão-deformação para nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  e perímetros semelhantes aos utilizados no levantamento da relação tensão-deformação de nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ . A estrutura utilizada para a simulação desses sistemas é semelhante àquela empregada anteriormente, com aproximadamente 10.000 átomos. As mesmas condições das simulações realizadas em nanofios  $\langle 100 \rangle$  foram utilizadas aqui, ou seja, aplicação de uma deformação axial de 1% a cada 15ps em um ambiente com temperatura constante de 350K. A figura 3.20 mostra

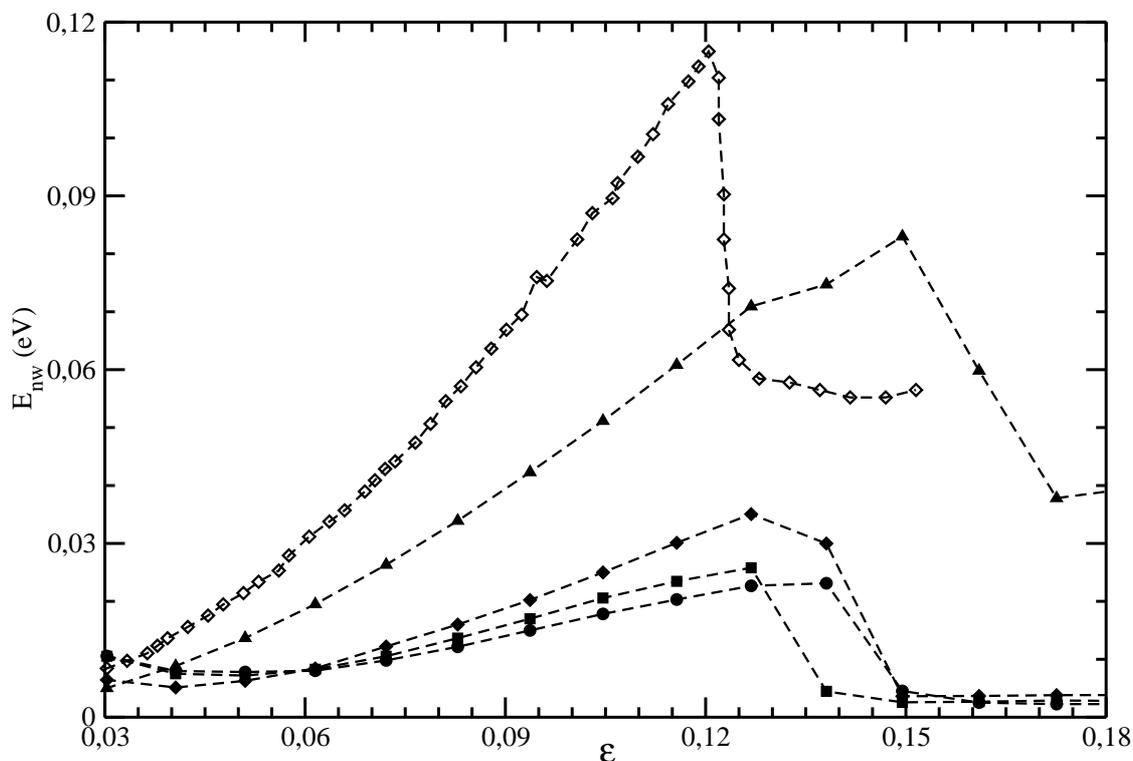


Figura 3.19: Energia por átomo ( $E_{nw}$ ) para o nanofio de silício com crescimento  $\langle 100 \rangle$  como função da deformação aplicada. Os símbolos fechados representam dados obtidos através de nossas simulações e símbolos abertos representam resultados obtidos em outras investigações [33] (através simulações utilizando o potencial interatômico de Stillinger-Weber). O círculo ( $\bullet$ ), quadrado ( $\blacksquare$ ), diamante ( $\blacklozenge$ ) e o triângulo representam nanofios com diâmetros efetivos de 2,71nm, 3,54nm, 4,23nm e 5,41nm, respectivamente. O diamante ( $\diamond$ ) representa um nanofio com diâmetro efetivo de aproximadamente 4nm.

a relação tensão-deformação para nanofios com diâmetros efetivos de 1,80nm e 3,98nm, sendo que, como era esperado, o nanofio com maior diâmetro efetivo apresenta uma maior rigidez, caracterizado pela taxa de crescimento da relação tensão-deformação.

estrutura	módulo de Young ( <i>GPa</i> )	Referências
Diâmetro 3,54nm	16,2	-
Diâmetro 5,41nm	26,9	-
Tetraédrico	147,3	[33]
Experimental - Kizuka	36(4)	[32]

Tabela 3.1: Módulo de Young (em unidade de GPa) determinado através das simulações para diversos nanofios. Os resultados são comparados com resultados obtidos experimentalmente [32] e através de simulações de dinâmica molecular de [33].

O valor obtido para o módulo de Young é de 28,5GPa para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$ , valor que é retirado diretamente da relação tensão-deformação. Comparando este valor com o obtido para o nanofio com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ , mostrado na tabela 3.1, vemos que o nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  é mais rígido do que o nanofio com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ . A figura 3.20 mostra ainda que a região de deformação onde ocorre o empescoçamento do nanofio possui a mesma ordem de grandeza (cerca de 11% de alongação) dos outros sistemas discutidos anteriormente. Imaginando que o processo de aplicação da deformação axial adicional no nanofio continue indefinidamente, é esperado que o sistema apresente uma rigidez muito baixa, representado pela inclinação praticamente nula na relação tensão-deformação dos nanofios.

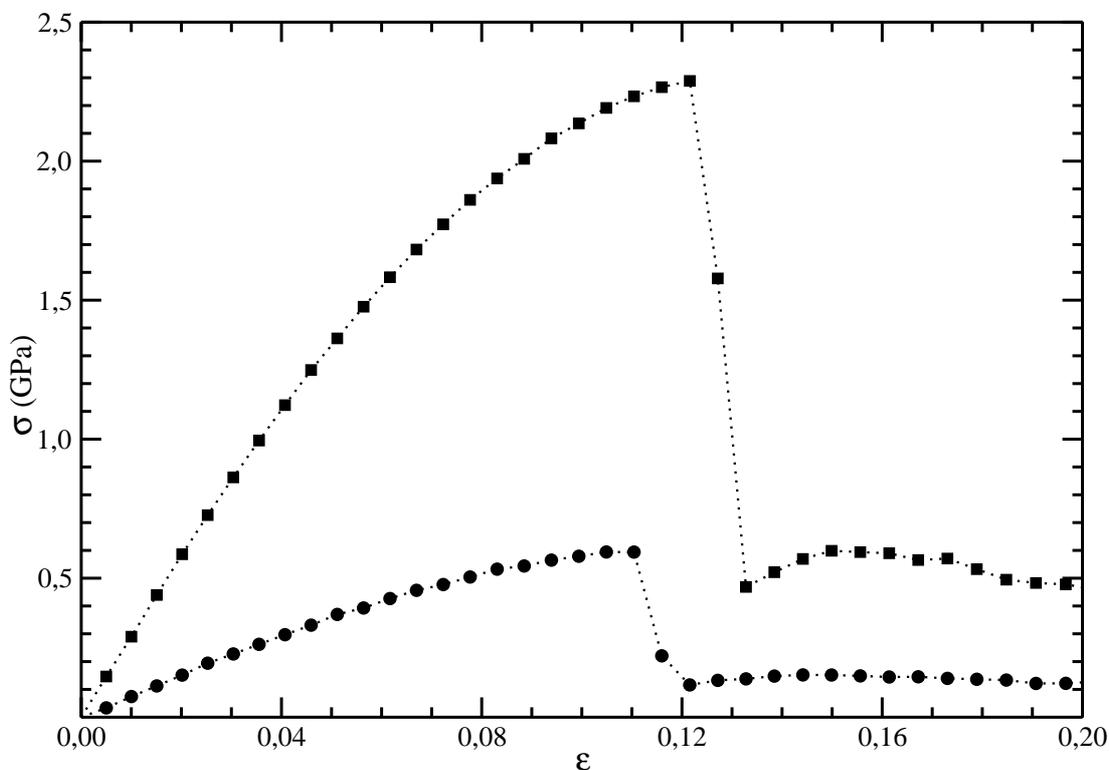


Figura 3.20: Relação tensão-deformação para nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  para diâmetros de (●) 1,80nm e (■) 3,98nm e deformação axial aplicada de 1,0%.

### 3.5 Conclusões

Este capítulo apresentou uma série de resultados de simulações computacionais utilizando a abordagem da dinâmica molecular para realizar um estudo de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de silício. O primeiro resultado relevante foi a definição de um parâmetro que dê a idéia de *largura* do nanofio. Como verificado na literatura, essa grandeza não é muito bem definida [25,28,32,35,84-88] principalmente pela estrutura multifacetada dos nanofios. Usando essa definição de parâmetro dimensional, observou-

se o escalonamento (ou lei de escala) da energia dos nanofios. Esta lei de escala mostra a sensibilidade da energia dos nanofios com seus tipos de superfície. Uma definição apropriada de dimensionalidade, que leva essas contribuições seria a utilização do perímetro, o que mostrou ser aplicável aqui.

No estudo das propriedades estruturais dos nanofios de silício, diversos potenciais interatômicos da literatura foram utilizados. Estes modelos descrevem de maneira satisfatória as ligações covalentes do silício. Embora esses potenciais foram muito utilizados em diversos sistemas, para o caso de nanofios de silício, somente o potencial EDIP propicia uma descrição das propriedades estruturais dos nanofios.

Analisando os resultados de energia total obtidos nas simulações constatamos a ocorrência de valores limites para a energia total dos nanofios, os quais obedecem, para os nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$  a relação 3.4 entre as energias das superfícies sem reconstrução. Para cada direção de crescimento estudada, verificamos a formação de superfícies com planos cristalográficos distintos, e devido a isto, diferentes energéticas são observadas para nanofios com o mesmo perímetro porém que apresentam morfologias distintas. Este comportamento pode ser verificado analisando os valores de energia obtidos para as diversas direções de crescimento dos nanofios. Para nanofios com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$ , as configurações com predominância de superfícies  $\{100\}$  apresentam uma energia total maior do que nanofios que apresentam uma predominância de superfícies  $\{110\}$ . E, para nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$ , as configurações que apresentam predominantemente superfícies  $\{100\}$  apresentam uma maior energia do que nanofios com predominância de superfícies  $\{111\}$ . Conforme fora discutido anteriormente, estes resultados estão totalmente coerentes com o esperado. No entanto, os nanofios com direção de crescimento  $\langle 112 \rangle$  apresentam um comportamento peculiar. Enquanto as configurações com maior energia são as com predominância de superfícies  $\{110\}$  (como esperado), as que apresentam menor energia são as que apresentam uma mistura proporcional entre as superfícies  $\{110\}$  e  $\{111\}$ .

Alguns artigos experimentais relatam a preferência das direções de crescimento conforme se aumenta o diâmetro efetivo dos nanofios de silício produzidos [18, 21]. Comparando os resultados obtidos para os nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 112 \rangle$ , conforme [18, 21], seria esperado que para pequenos perímetros a energia do nanofio com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  fosse menor do que a com direção de crescimento  $\langle 112 \rangle$ , o que foi constatado através das simulações. Os cálculos mostram que, por exemplo, em nanofios de silício com perímetros de aproximadamente 5nm, a energia total dos nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$  é da ordem de 0,35eV por átomo enquanto que para os nanofios com direção de crescimento  $\langle 112 \rangle$ , apresenta uma energia total de aproximadamente 0,42eV por átomo, determinando a predominância de nanofios com direção de crescimento  $\langle 110 \rangle$ . Para regimes de grandes perímetros, não há como identificar qual é a direção preferencial de crescimento, já que os valores de energia estão muito próximos.

Com respeito aos estudos de plasticidade, a relação *tensão-deformação* para nanofios de silício com direção de crescimento  $\langle 100 \rangle$  foi obtida. A figura 3.16 mostra que os resultados seguem uma tendência totalmente consistente com os resultados obtidos por [32] para nanofios de silício com um diâmetro de 5,41nm, enquanto que o diâmetro experimental era de 3,09nm. Essa diferença entre os valores dos diâmetros pode ser atribuída ao fato de que as simulações foram executadas sobre um sistema com superfícies limpas, enquanto que os dados experimentais são para um nanofio que apresenta, tipicamente, átomos de hidrogênio em suas superfícies. Também não se sabe como o processo de crescimento interfere na região da interface entre o nanofio e o substrato, e o que isso poderia refletir nos resultados experimentais como um todo. Por exemplo, podem ocorrer quebras de simetria no sistema, com o aparecimento de contornos de grãos, falhas de empilhamento, discordâncias, dentre outros.

O módulo de Young foi determinado para alguns nanofios de silício e, ao comparar com os dados experimentais de [32], verificou-se uma boa concordância com aqueles resultados. Porém, a comparação dos nossos resultados com aqueles obtidos pela equipe

do Prof. Chernozatonskii [33] não possuem muita concordância, apresentando uma diferença de até sete vezes. Essa discrepância de valores pode ser atribuído a forma funcional do potencial interatômico Stillinger-Weber, apresentando uma “dureza” muito maior do que o EDIP.

# Capítulo 4

## Discussões

Este trabalho desenvolveu uma análise teórica das propriedades estruturais e de superplasticidade de nanofios de silício. Os estudos foram realizados utilizando um *framework* de dinâmica molecular e potenciais interatômicos. Os principais resultados nestes estudos foram os seguintes: introduziu-se um novo parâmetro para a definição da dimensionalidade, levando em consideração a morfologia do sistema em estudo; diversos potenciais empíricos foram testados para a descrição de nanofios; uma nova lei de escala universal para a energia total do nanofio de silício foi verificada; estabeleceu-se a resposta mecânica de nanofios quando submetidos à deformações e; finalmente mostrou-se a viabilidade da construção de nanofios ultrafinos através de processos mecânicos.

Um primeiro requerimento para o estudo de propriedades mecânicas e estruturais de nanofios de silício é a definição de *quais variáveis determinam a dimensionalidade da estrutura*, sendo que deve-se incluir uma variável (ou um conjunto de variáveis) que carregue(m), de alguma forma, informações relativas a cada superfície presente no nanofio. Segundo análises das relações entre a energia total ( $E_{\text{NW}}$ ) e o diâmetro do nanofio, uma variável relevante para a dimensionalidade de *largura* seria o perímetro. Desta forma, para dois nanofios com o mesmo perímetro, porém com áreas laterais apresentando direções cristalográficas distintas, valores distintos para a energia total seriam esperados. Por-

tanto a descrição da dimensionalidade de nanofios de quaisquer materiais, sejam eles formados por Ge, SiC, SiGe, etc, podem ser realizadas em relação ao perímetro.

Nanofios de silício foram investigados utilizando diferentes modelos para descrever as ligações covalentes. Dos três potenciais considerados (Stillinger-Weber, Tersoff e EDIP), era necessário uma descrição apropriada do potencial para sistemas onde o número de coordenação efetivo fosse menor do que a coordenação de átomos de silício em um sistema cristalino. Dentre os potenciais utilizados, o que melhor descreve este tipo de sistema é o EDIP, fato que pode ser atribuído à forma funcional e ao conjunto de configurações do silício utilizados para os ajustes dos parâmetros do potencial.

Com os resultados referentes à energética dos nanofios de silício, observa-se um comportamento que segue uma lei de escala universal para a energia total do nanofio em função do inverso do perímetro. Embora esse comportamento já tenha sido observado na literatura, esta contribuição refere-se à descrição dessa lei de escala com alguns elementos novos que incluem efeitos individuais de cada tipo de superfície presente no nanofio. Embora as simulações tenham sido realizadas com nanofios apresentando superfícies limpas, o que é provavelmente inviável experimentalmente, o aparecimento da janela de energias para cada direção de crescimento independe da cobertura da superfície. A hidrogenação ou a formação de uma camada de  $\text{SiO}_2$  nas superfícies do nanofio simplesmente resultarão no acréscimo de uma constante na energia total do nanofio.

No que diz respeito à deformações de nanofios de silício, observou-se que a resposta mecânica dos sistemas simulados se ajustam muito bem aos dados experimentais obtidos, realizando uma descrição do comportamento dinâmico da resposta plástica do nanofio. Através dos resultados, foi possível comparar algumas grandezas que medem a rigidez de um nanofio, encontrando-se um bom acordo com dados experimentais e de simulações realizadas por outros grupos. Isto permite que, em um futuro próximo, venha a ser possível realizar o estudo de processos de obtenção de nanofios de silício ultrafinos, obtidos de nanofios de dimensões maiores através de um processo de deformação mecânica. Esses

nanofios ultrafinos poderão ter um grande impacto na área de dispositivos quânticos, como por exemplo transistores de um único elétron, podendo ser aplicados em novas tecnologias de dispositivos microeletrônicos mantendo uma alta compatibilidade com o atual estado da arte em materiais semicondutores.

Este trabalho, portanto, apresenta novos horizontes para a simulação de nanoestruturas semicondutoras através da apresentação e definição de novos parâmetros dimensionais, potenciais aplicáveis e sugestões de novos processos para a obtenção de nanofios de silício ultrafinos, utilizáveis em nanodispositivos quânticos.

Em um caráter experimental, pode se vislumbrar as morfologias mais estáveis para uma dada direção de crescimento, abrindo novos horizontes para aplicações em que os tipos de superfícies apresentadas pela estrutura sejam importantes, tais como aplicações em sensoriamento químico, onde a reatividade do nanofio com o meio onde ele está inserido é totalmente dependente da energia livre associada com cada tipo de superfície.

O método de obtenção de nanofios de silício ultrafinos sugeridas aqui abre novas possibilidades de estudo de estruturas através de cálculos de primeiros princípios, ou seja, incluindo estrutura eletrônica, densidade de estados e características de condução de portadores de carga em tais materiais. Isto abriria um novo campo para investigações na utilização e fabricação de nanodispositivos eletrônicos.

# Bibliografia

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, *Nature (London)* **318**, 162 (1985).
- [2] H. Kroto, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 703 (1997).
- [3] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [4] S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature (London)* **363**, 603 (1993).
- [5] M. P. Anantram e F. Léonard, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 507 (2006).
- [6] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren e C. Dekker, *Nature (London)* **393**, 49 (1998).
- [7] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. Kim e C. M. Lieber, *Science* **294**, 1313 (2001).
- [8] Y. H. Tang, L. Z. Pei, Y. W. Chen e C. Guo, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 116102 (2005).
- [9] B. A. Joyce, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1637 (1985).
- [10] A. M. Morales e C. M. Lieber, *Science* **279**, 208 (1998).
- [11] Y. Cui e C. M. Lieber, *Science* **291**, 851 (2001).
- [12] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim e Y. Q. Yan, *Adv. Mater.* **15**, 353 (2003).

- [13] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang e C. M. Lieber, *Nature (London)* **409**, 66 (2001).
- [14] M. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo e P. Yang, *Science* **292**, 1897 (2001).
- [15] M. Law, J. Goldberger e P. Yang, *Ann. Rev. Matter. Res.* **34**, 83 (2004).
- [16] Y. Wu e P. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.* **123**, 3165 (2001).
- [17] A. A. Stekolnikov e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **72**, 125326 (2005).
- [18] D. D. D. Ma, C. S. Lee, F. C. K. Au, T. Y. Tong e S. T. Lee, *Science* **299**, 1874 (2003).
- [19] J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty e B. A. Korgel, *Science* **287**, 208 (2000).
- [20] N. R. B. Coleman, N. O'Sullivan, K. M. Ryan, T. A. Crowley, M. A. Morris, T. R. Spalding, D. C. Steytler e J. D. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.* **123**, 7010 (2001).
- [21] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C. J. Barrelet, D. C. Bell e C. M. Lieber, *Nano Letters* **4**, 433 (2004).
- [22] U. Landman, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov e P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1958 (2000).
- [23] F. G. Pikus e K. K. Likharev, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3661 (1997).
- [24] Y. M. Niquet, A. Lherbier, N. H. Quang, M. V. Fernández-Serra, X. Blase e C. Delerue, *Phys. Rev. B* **73**, 165319 (2006).
- [25] A. J. Read, R. J. Needs, K. J. Nash, L. T. Canham, P. D. J. Calcott e A. Qteish, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1232 (1992).

- [26] J. Huo, R. Solanki, J. L. Freeouf e J. R. Carruthers, *Nanotechnology* **15**, 1848 (2004).
- [27] J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui e C. M. Lieber, *Science* **293**, 1455 (2001).
- [28] R. Rurali e N. Lorente, *Nanotechnology* **16**, S250 (2005).
- [29] R. Rurali e N. Lorente, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026805 (2005).
- [30] S. Ismail-Beigi e T. Arias, *Phys. Rev. B* **57**, 923 (1998).
- [31] K. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **69**, 115338 (2004).
- [32] T. Kizuka, Y. Takatani, K. Asaka e R. Yoshizaki, *Phys. Rev. B* **72**, 035333 (2005).
- [33] M. Menon, D. Srivastava, I. Ponomareva e L. A. Chernozatonskii, *Phys. Rev. B* **70**, 125313 (2004).
- [34] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller e F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 115318 (2002).
- [35] R. Kagimura, R. W. Nunes e H. Chacham, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 115502 (2005).
- [36] X.-P. Li, R. W. Nunes e D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 10891 (1993).
- [37] C. Z. Wang, C. T. Chan e K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **39**, 8586 (1989).
- [38] J. Li, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **11**, 173 (2003).
- [39] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias e J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [40] K. Ding e H. C. Andersen, *Phys. Rev. B* **34**, 6987 (1986).
- [41] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett* **61**, 2879 (1988).

- [42] K. M. Liew, B. J. Chen, e Z. M. Xiao, Phys. Rev. B **71**, 235424 (2005).
- [43] N. A. Marks, Phys. Rev. B **63**, 035401 (2001).
- [44] F. H. Stillinger e T. A. Weber, J. Chem. Phys. **88**, 5123 (1988).
- [45] F. H. Stillinger, T. A. Weber e R. A. Lavolette, J. Chem. Phys. **85**, 6460 (1986).
- [46] L. Malerba e J. M. Perlado, Phys. Rev. B **65**, 045202 (2002).
- [47] F. Shimojo, I. Ebbsjö, R. K. Kalia, A. Nakano, J. P. Rino, P. Vashishta, Phys. Rev. Lett. **84**, 3338(2000).
- [48] F. H. Stillinger e T. A. Weber, Phys. Rev. Lett. **62**, 2144 (1989).
- [49] P. M. Agrawal, L. M. Raff e R. Komanduri, Phys. Rev. B **72**, 125206 (2005).
- [50] K. Albe, K. Nordlund, J. Nord e A. Kuronen, Phys. Rev. B **66**, 035205 (2002).
- [51] F. H. Stillinger e T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
- [52] J. F. Justo, em *Handbook of Materials Modeling*, Ed. S. Yip (Organizador), (1ª edição, Springer-Verlag, 2005) pp. 499-507.
- [53] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *State Solid Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [54] D. L. Goodstein, *States of Matter* (Dover Publish., New York, 2002).
- [55] J. E. Lennard-Jones, Proc. Royal Soc. A **129**, 598 (1930).
- [56] A. E. Carlsson, *State Solid Physics: Advances in Research e Applications*, Editado por H. Ehrenreich e D. Turnbull, **43** (Academic Press, New York, 1990).
- [57] M. Z. Bazant e E. Kaxiras, Phys. Rev. Lett. **77**, 4370 (1996).

- [58] M. Z. Bazant, E. Kaxiras e J. F. Justo, *Phys. Rev. B* **56**, 8542 (1997).
- [59] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov e S. Yip, *Phys. Rev. B* **58**, 2539 (1998).
- [60] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).
- [61] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
- [62] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [63] X. P. Li, G. Chen, P. B. Allen e J. Q. Broughton, *Phys. Rev. B* **48**, 3331 (1988).
- [64] B. C. Bolding e H. C. Andersen, *Phys. Rev. B* **41**, 10568 (1990).
- [65] K. Mizushima, S. Yip e E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **50**, 14952 (1994).
- [66] C. L. Allred, X. Yuan, M. Z. Bazant e L. W. Hobbs, *Phys. Rev. B* **70**, 134113 (2004).
- [67] G. Lulli, E. Albertazzi, S. Balboni e L. Colombo, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 2077 (2006).
- [68] M. Peressi, L. Colombo e S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **64**, 193303 (2001).
- [69] J. F. Justo, M. de Koning, W. Cai e V. V. Bulatov, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2172 (2000).
- [70] M. Kaczmariski, R. Rurali e E. Hernandez, *Phys. Rev. B* **69**, 214105 (2004).
- [71] N. Mousseau e G. T. Barkema, *Phys. Rev. B* **61**, 1898 (2000).
- [72] P. Biswas, R. Atta-Fynn e D. A. Drabold, *Phys. Rev. B* **69**, 195207 (2004).
- [73] M. Wilson e P. F. McMillan, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 135703 (2003).

- [74] C. R. Miranda, R. W. Nunes e A. Antonelli, *Phys. Rev. B* **67**, 235201 (2003).
- [75] L. J. Porter, J. F. Justo e S. Yip, *J. Appl. Phys.* **82**, 5378 (1997).
- [76] G. Hadjisavvas, G. Kopidakis e P. C. Kelires, *Phys. Rev. B* **64**, 125413 (2001).
- [77] T. Tomé e M. J. Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (Editora Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001).
- [78] S. R. A. Salinas, *Introdução à Mecânica Estatística* (Editora Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999).
- [79] M. P. Allen, *Computational SoftMatter: From Synthetic Polymers to Proteins, Lectures Notes John von Neumann*, Institute of Computing, Jülich, NIC Series, vol. **23**, 2004.
- [80] M. P. Allen e D. J. Tidesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1987).
- [81] N. A. Lemos, *Mecânica Analítica* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004).
- [82] C. Lanczos, *The Variational Principles of Mechanics* (Dover Publications Inc., New York, 1970).
- [83] J. Jeans, *Kinetic Theory of Gases* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1967).
- [84] Y. Zhao e B. I. Yakobson, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 035501 (2003).
- [85] O. Gülseren, F. Ercolessi e E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **51**, 7377 (1995).
- [86] M. Durandurdu, *Physica Status Solidi (b)* **243**, R7 (2006).
- [87] I. Ponomavera, M. Menon, D. Srivastava e A. A. Andriotis, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 265502 (2005).

- [88] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan e C. Delerue, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 265502 (1999).
- [89] H. Balamane, T. Halicioglu e A. Tiller, *Phys. Rev. B* **46**, 2250 (1992).
- [90] G. Wulff, *Z. Kristallogr.* **34**, 449 (1901).
- [91] V. Rodrigues e D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2001).
- [92] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256102 (2001).
- [93] V. Rodrigues, T. Fuhrer e D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2241 (1996).
- [94] W. Li, R. K. Kalia e P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [95] D. Srivastava, C. Wei, e K. Cho, *Appl. Mech. Rev.* **56**, 215 (2003).