

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Caroline dos Santos Soares

PREVISÕES DE DINÂMICA MOLECULAR PARA O SISTEMA $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Porto Alegre

2017

Caroline dos Santos Soares

PREVISÕES DE DINÂMICA MOLECULAR PARA O SISTEMA $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Trabalho de diplomação em Engenharia Física II apresentado ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo

Porto Alegre

2017

AGRADECIMENTOS

Não teria alcançado meus objetivos se não fosse o amor e o apoio financeiro e emocional dos meus pais, Luís e Amélia. Obrigada por me incentivarem a estudar desde criança.

Agradeço a minha avó Julia por ter me dado de presente o curso preparatório para vestibular em 2011.

Agradeço ao Rodrigo por me motivar diariamente, pela companhia, pelo amor e pelo apoio. Além de ser o melhor namorado, também se tornou o jornalista que mais entende de física.

Agradeço aos meus colegas pela ajuda e pela companhia em todos esses anos. Serei sempre grata à Lívia, ao Anderson e ao Alef por terem se tornado meus amigos e por me apoiarem, motivarem e compartilharem comigo todos os momentos – felizes e tristes – durante esses cinco anos e meio.

E, por fim, agradeço ao meu orientador, Gustavo, por ter compartilhado seus conhecimentos e não ter desistido de mim.

RESUMO

As ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ têm sido investigadas acerca de suas propriedades térmicas para serem aplicadas em transistores e geradores termoelétricos. Os efeitos que a concentração do germânio e o tamanho de grão exercem sobre essas propriedades devem ser analisados. A dinâmica molecular pode ser uma ferramenta útil para relacionar as propriedades do material com sua estrutura atômica, mas, para que seja efetiva, é preciso compreender as limitações que o potencial interatômico escolhido possui.

Neste trabalho, foi feita uma análise sobre as previsões do potencial ReaxFF para as constantes elásticas das ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, coeficiente de expansão linear e condutividade térmica do Si a 300 K, com a finalidade de simular propriedades elásticas e térmicas do sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Os resultados obtidos via dinâmica molecular foram comparados com resultados experimentais disponíveis na literatura.

Foi observado que as previsões do potencial ReaxFF para a constante C_{11} e para o módulo de compressibilidade do silício estão de acordo com o observado experimentalmente. Contudo, as constantes C_{12} e C_{44} divergem do valor experimental. Além disso, foi constatado que a diferença entre os valores das constantes elásticas previstos pelo ReaxFF e os obtidos experimentalmente aumentava com o crescimento da concentração de germânio. A condutividade térmica do silício a 300 K obtida neste trabalho é igual a 58,992 W/mK enquanto o valor experimental relatado é aproximadamente 150 W/mK. A previsão do potencial para o coeficiente de expansão térmica do silício a 400 K também está em desacordo com o observado experimentalmente.

Palavras-chave: Dinâmica molecular. ReaxFF. SiGe. Condutividade térmica. Constantes elásticas. Coeficiente de expansão térmica linear.

ABSTRACT

SiGe alloys have been studied due to their thermal properties with potential applications on transistors and thermoelectric generators. The effect of germanium concentration and grain size on these properties should be investigated. Molecular dynamics can be used to design these materials with the desired properties, however, to acquire reliable results, the interatomic potential has to be validated.

In this project, an analysis concerning the predictions of ReaxFF, a Bond Order potential type, about the elastic constants of SiGe alloy system, coefficient of linear thermal expansion and thermal conductivity of silicon at 300 K was made. The results achieved by molecular dynamics were compared with experimental results.

It was observed that the predictions of the bulk modulus and the elastic constant C_{11} for silicon made by the ReaxFF were in agreement with experimental results. However, the elastic constant C_{12} and C_{44} calculated in this project diverge from what is experimentally reported. Besides that, the difference between the value of elastic constants predicted by ReaxFF and obtained experimentally increase as the germanium concentration raise. The silicon thermal conductivity predicted by this project is 58,992 W/mK while the result obtained experimentally at 300 K is about 150 W/mK. The coefficient of linear thermal expansion at 400 K was also predict in disagreement with experimental data.

Keywords: Molecular dynamics. ReaxFF. SiGe. Thermal conductivity. Elastic constants. Coefficient of linear thermal expansion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da proposta do potencial ReaxFF de preencher a lacuna entre os métodos ab initio e dinâmica molecular.....	2
Figura 2: Fluxograma da dinâmica molecular.....	6
Figura 3: Representação da computação da energia do sistema pelo potencial ReaxFF. Adaptado de [13].....	9
Figura 4: A célula de simulação é dividida em camadas de largura Δd . Enquanto a camada fria (1) fornece energia para a camada quente ($N/2 + 1$) de maneira artificial, o calor que flui no sentido oposto é devido a condutividade térmica do material.	16
Figura 5: Variação da pressão com o tempo de simulação. Enquanto a pressão apresentou variações de +/- 50 atm, durante o período de aquecimento e equilíbrio a 50 K a pressão oscilou entre +/- 1500 atm.....	19
Figura 6: Parâmetro de rede das ligas $Si_{1-x} Ge_x$ como função da concentração de Ge.	20
Figura 7: Gradiente de temperatura em 150, 145 e 140 ft. Além de ter um perfil linear, pode-se dizer que o gradiente de temperatura computado em 150 ft é estacionário.....	23
Figura 8: Gráfico de $1/\kappa$ das amostras 1, 2 e 3 em função de $1/L_z$. O inverso da intersecção reta é a condutividade térmica do material bulk, como demonstrado por Schelling, Phillpot e Keblinski [21].....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aspectos utilizados para comparar as metodologias.....	14
Tabela 2: Dimensões das amostras 1, 2 e 3.....	17
Tabela 3: Previsões do parâmetro de rede das ligas de SiGe para x igual a 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1.....	20
Tabela 4: Previsões do módulo de compressibilidade - em GPa - do o Si e Ge e do as ligas com concetração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75.....	21
Tabela 5: Previsões da constante C_{11} em GPa do o Si e Ge e do as ligas com concentração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75.	22
Tabela 6: Previsões da constante C_{12} em GPa do o Si e Ge e do as ligas com concentração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75	22
Tabela 7: Previsões da constante C_{44} em GPa do o Si e Ge e do as ligas com concentração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75	22
Tabela 8: Previsões da condutividade térmica do Si a 300 K para as amostras 1, 2 e 3.	24
Tabela 9: Previsões do comprimento da célula e do parâmetro de rede do Si em 0,5, 50, 300 e 400 K.....	25

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	VII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. DINÂMICA MOLECULAR	5
3.2. POTENCIAIS INTERÂTOMICOS.....	7
4. METODOLOGIA	11
4.1. MÓDULO DE COMPRESSIBILIDADE	12
4.2. CONSTANTES ELÁSTICAS	12
4.3. CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	14
4.4. COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA.....	17
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1. MÓDULO DE COMPRESSIBILIDADE.....	21
5.2. CONSTANTES ELÁSTICAS	22
5.3. CONDUTIVIDADE TÉRMICA.....	23
5.4. COEFICIENTE DE EXPANSÃO	25
6. CONCLUSÕES	27
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	28
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29

1. INTRODUÇÃO

O interesse por computadores e celulares que executem suas tarefas rapidamente instiga o desenvolvimento de microprocessadores com maior desempenho, que por sua vez, incentiva a pesquisa acerca de semicondutores que possam substituir o silício na fabricação de transistores, aumentando a performance destes. Assim, para que questões como o superaquecimento sejam solucionadas, estuda-se a utilização de um semicondutor que conduza calor com maior eficácia do que o silício cristalino.

Em contrapartida, os geradores termoelétricos aumentam sua eficiência quando o material ativo possui baixa condutividade térmica, porque deve-se manter um gradiente de temperatura entre a parte fria e a parte quente, a fim de formar uma diferença de potencial elétrico entre essas regiões. Estudos sobre materiais nanoestruturados [1] têm sido realizados com a finalidade de determinar um material semicondutor no qual os fônons sejam espalhados nas interfaces entre as nanopartículas, diminuindo, assim, a condutividade térmica.

Tendo em vista que as propriedades físicas dos materiais são determinadas pela sua estrutura, composição e pelos processos que envolvem a sua formação [2], deve-se ajustar esses três parâmetros com o objetivo de projetar um material que atinja as características necessárias frente à sua aplicação. Assim, modificando a concentração de cada elemento ou a microestrutura de um material como o sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, não só é possível obter um material com baixa condutividade térmica, que seria eficaz na produção de energia elétrica, como também pode-se encontrar um material com alta condutividade térmica e, por isso, seu uso seria vantajoso na produção de transistores.

No contexto da Engenharia Física, diversas disciplinas sobre técnicas de análise de materiais são abordadas durante a graduação. Por isso, é esperado que o profissional seja capaz de interpretar como os mecanismos atômicos influenciam as propriedades dos materiais e, por consequência, o seu desempenho nos produtos finais. Os métodos de análise computacionais devem ser vistos como uma outra opção para caracterizar materiais. Com isso, propõe-se utilizar um método computacional para simular a dinâmica dos átomos que compõem o material, em condições termodinâmicas estabelecidas, para identificar como cada uma das três variáveis (composição, microestrutura e processos de fabricação) interfere nas propriedades físicas deste.

Nos experimentos virtuais realizados via métodos computacionais, como Dinâmica Molecular (MD), Monte Carlo (MC) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), é possível isolar os efeitos da microestrutura e composição do material sobre as suas propriedades físicas. Para isso, é necessário realizar uma simulação na qual uma dessas grandezas varie enquanto a outra permanece fixa. De maneira oposta, nos experimentos em laboratórios há dificuldade em separar estes efeitos sobre o material. Contudo, estas técnicas computacionais ainda não podem ser utilizadas de forma independente, isto é, os resultados obtidos através delas devem ser comparados com resultados experimentais consolidados para serem validados [3], pois as aproximações utilizadas podem levar a uma descrição equivocada.

A dinâmica molecular clássica, ao contrário de métodos *ab initio*, trata os átomos como partículas pontuais, assim, as interações entre os elétrons e o núcleo não são diretamente computadas - por isso os efeitos das partículas subatômicas devem estar contidos na expressão matemática que descreve o potencial interatômico [4]. Esses potenciais reproduzem corretamente as propriedades de uma das fases do material utilizadas para realizar suas parametrizações. Devido a essas aproximações, as transições de fases do material e as suas propriedades dinâmicas, como condutividade térmica e viscosidade, têm a tendência de gerar resultados que divergem do experimental.

Essas propriedades seriam melhor simuladas através de métodos *ab initio*, já que esses descrevem os átomos através de mecânica quântica. Contudo, o tempo computacional exigido para realizar as simulações dessas inviabiliza a utilização desses métodos nessas situações. O potencial de campo reativo ReaxFF, desenvolvido por van Duin et al. [5] para simular ambientes químicos ativos, propõe preencher essa lacuna através da parametrização do potencial com um conjunto de dados de energia de ligação e dissociação determinados por DFT. A figura 1 ilustra essa situação.



Figura 1: Representação da proposta do potencial ReaxFF de preencher a lacuna entre os métodos *ab initio* e dinâmica molecular.

Neste trabalho, foi conduzido um estudo sobre a capacidade do potencial ReaxFF, parametrizado por G. Psogiannakis e A.C.T. van Duin [6], em prever o coeficiente de expansão térmica e a condutividade térmica do silício cristalino e as constantes elásticas e o módulo de compressibilidade das ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ com concentração de germânio igual a 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1. No capítulo 2, o objetivo do trabalho é apresentado, em seguida no capítulo 3, os conceitos bases para o entendimento do projeto são expostos. Já no capítulo 4 as metodologias computacionais utilizadas para obter os resultados apresentados no capítulo 5 são discutidas. Por fim, nos capítulos 6 e 7 são apresentadas conclusões e sugestões para os próximos trabalhos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo validar as previsões do potencial ReaxFF parametrizado para o Si, Ge e H, no projeto desenvolvido por G. Psogiannakis e A.C.T. van Duin [6], para o coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica do silício e para as constantes elásticas e módulo de compressibilidade das ligas $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ com concentração de germânio igual a 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1. Dessa maneira este estudo poderá servir de suporte para futuros trabalhos nos quais as propriedades térmicas e estruturais do sistema SiGe precisem ser modeladas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção são abordados os conceitos de dinâmica molecular e potenciais interatômicos que são fundamentais para o entendimento desse trabalho. Apresenta-se também a comparação entre os potenciais que descrevem ligações fixas e os potenciais do tipo *bond order* – dando ênfase ao potencial ReaxFF.

3.1. Dinâmica Molecular

Um dos objetivos da ciência dos materiais é caracterizá-los e projetá-los para que tenham as propriedades esperadas, tendo em vista a sua aplicação. A ciência dos materiais computacional propõe, através de simulações, fazer o mesmo. Além disso, a análise do material feita com os resultados obtidos por estas simulações tem a vantagem de poder tratar separadamente os efeitos que a microestrutura e a composição causam sobre as propriedades finais do material, o que é determinante na projeção das propriedades dos materiais. Ademais, pode-se estudar os mecanismos atômicos, como difusão dos átomos, que ocorrem durante a formação dos materiais, tarefa nem sempre abordada em laboratórios, já que os experimentos precisariam ter resolução temporal e alta resolução espacial.

Os métodos computacionais de modelagem de materiais tornaram-se viáveis à medida que a frequência de operação dos processadores aumentou. No entanto, o tempo computacional exigido para calcular a função de onda que resolve a hamiltoniana de um sistema com milhares de átomos a fim de determinar grandezas dinâmicas, como condutividade térmica, viscosidade e difusão, ainda é uma barreira para a execução de simulações *ab initio*, já que a acurácia que essas podem agregar muitas vezes não compensa o esforço computacional.

Em alternativa, existe o método de dinâmica molecular, no qual os átomos são descritos como partículas maciças [4]. Sendo assim, descreve-se o movimento dos átomos utilizando as leis da mecânica clássica, o que diminui consideravelmente o tempo de processamento.

A dinâmica molecular visa descrever o movimento dos átomos, decorrente da interação entre eles, com a finalidade de determinar propriedades macroscópicas do material através das relações matemáticas, postuladas pela mecânica estatística, que definem essas a partir da posição e da velocidade dos átomos como função do tempo.

A primeira etapa para realizar a simulação de dinâmica molecular é descrever a amostra na qual o experimento computacional será realizado. Essa descrição é resumida em definir a posição e a velocidade inicial dos átomos que a formam, seja nas posições dos pontos da rede

cristalina ou distribuídas aleatoriamente como um sólido amorfo, de maneira a designar a região no espaço que define a amostra, também chamada de célula de simulação. Nas simulações de sólidos cristalinos, a célula de simulação é usualmente réplicas da célula unitária.

A segunda etapa consiste em obter a evolução temporal do sistema. Tratando-se de uma interpretação clássica, a dinâmica dos átomos é descrita pela segunda lei de Newton. Logo, para determinar a posição e a velocidade dos átomos durante o decorrer do tempo da simulação, deve-se integrar numericamente a equação de movimento. Contudo, para resolver esse problema, é preciso ter um conhecimento prévio acerca da força resultante que atua sobre cada átomo. Supondo não haver força externa aplicada sobre a amostra, a força exercida sobre um átomo é a soma das forças que cada um dos átomos vizinhos exerce sobre ele [3,4].

Em dinâmica molecular, essa força é representada pelo negativo do gradiente do potencial interatômico, que por sua vez é função apenas da distância entre os átomos. Como uma das aproximações da dinâmica molecular despreza as cargas elétricas dos átomos, o papel do potencial interatômico é, indiretamente, representar o efeito delas. Tal potencial é um modelo matemático que deve reproduzir as interações entre os átomos, a fim de obter um resultado computacional que condiga com os resultados experimentais adquiridos em laboratório [4].

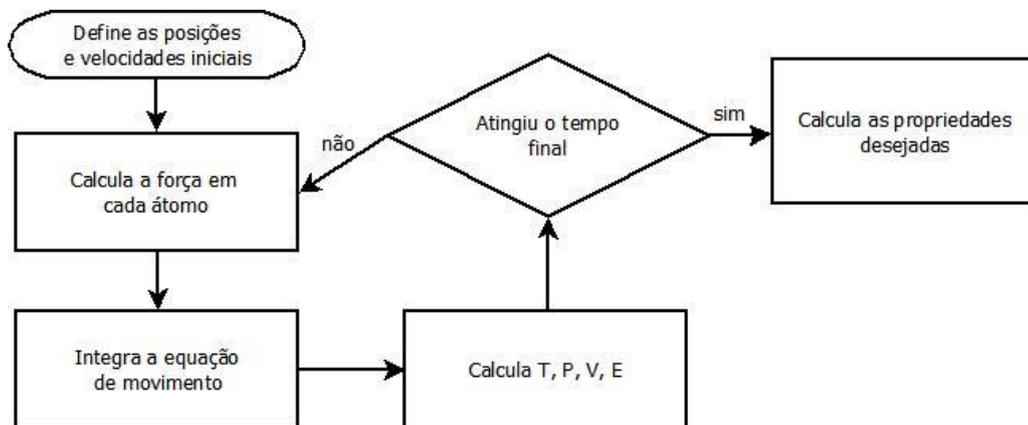


Figura 2: Fluxograma da dinâmica molecular

Para descrever o movimento de cada átomo da amostra, a integração da equação de movimento deve ser feita numericamente. Sendo assim, para determinar a trajetória dos átomos, deve-se integrar a equação de movimento utilizando um intervalo de tempo finito Δt , também chamado de *timestep* ou passo de tempo. Até o fim da simulação, a cada *timestep* as posições e as velocidades dos átomos são atualizadas, geralmente utilizando o algoritmo Velocity-Verlet. Esse método consiste em expandir a posição e a velocidade do átomo i no tempo t em séries de

Taylor em torno de Δt [7]. A figura 2 representa as etapas do cálculo de dinâmica molecular que devem ser executadas durante a simulação.

Na medida em que os átomos se movem, eles poderiam ultrapassar a região da célula da simulação. Visando impedir que isso ocorra, condições de contorno devem ser definidas [4]. Para simular o material *bulk* e remover os efeitos de superfície, utiliza-se condições de contorno periódicas em torno da célula, de modo que, quando um átomo sai por um lado da célula, ele entra em outra idêntica, pelo lado oposto. Em alguns casos, o efeito de superfície pode ser abordados utilizando-se condições de contorno do tipo *shrink-wrapping*, onde a delimitação da célula se expande para abranger todos os átomos e, assim, manter o número de átomos constante [8].

Naturalmente o ensemble de uma simulação de dinâmica molecular é o microcanônico, no qual o número de partículas, volume e energia da amostra permanecem constante [4][9]. Contudo, termostatos e barostatos podem ser agregados na integração numérica para controlar a pressão e a temperatura da amostra durante a simulação. No ensemble canônico, além do volume e do número de partículas, a temperatura também é mantida constante. Já em simulações onde além da temperatura a pressão também deve permanecer fixa, utiliza-se o ensemble NPT.

A dinâmica molecular se baseia no princípio, descrito por Gibbs, de que qualquer propriedade de um ensemble pode ser determinada calculando o seu valor médio durante um intervalo de tempo [9]. Como nesse contexto o tempo é uma variável discreta, a média da propriedade A é a soma de cada valor de A obtido em cada *timestep* t_n , dividido pelo número de passos de tempo (T) utilizados durante a simulação, como a equação 1 representa [10]. No entanto, estas propriedades devem apenas ser calculadas após o sistema atingir um estado de equilíbrio termodinâmico.

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \sum_{n=1}^T A(t_n) \quad (1)$$

3.2. Potenciais Interatômicos

Embora a metodologia utilizada para determinar as propriedades físicas do material seja de extrema importância, o resultado obtido está diretamente associado à escolha do potencial que descreve as interações entre átomos. Alguns potenciais vão ser parametrizados para

reproduzir propriedades elásticas; outros vão descrever transições de fases. Não existe um potencial ideal. Por isso, deve-se estudar as suas limitações antes de utilizá-los para os seus fins.

Os potenciais usualmente utilizados em dinâmica molecular são expressões matemáticas empiricamente parametrizadas para descrever propriedades físicas já consolidadas experimentalmente. Estes potenciais empíricos são ajustados para simular corretamente as propriedades de uma das fases do material e, por isso, um único conjunto de parâmetros pode simular as propriedades de outras fases com grandes incertezas. São dois potenciais deste tipo: Stillinger Weber e Tersoff [11,12].

O potencial desenvolvido no trabalho de Stillinger e Weber (1985) tinha o objetivo de prever a estrutura diamante para o silício cristalino - que não era observada com o potencial de Leonard Jones [11] - e identificar o aumento do número de coordenação do silício devido a sua fusão. Obtiveram sucesso em descrever a temperatura de fusão e essa estrutura, na qual um átomo de silício é ligado a outros três, formando uma geometria tetraédrica. Apesar da dinâmica molecular discorrer sobre um problema de N corpos, esse potencial trunca a expansão para lidar apenas com interações entre dois e três átomos. Com esse tipo de abordagem, esse potencial não consegue descrever outras geometrias que o silício e outros não-metais assumem.

Foi nesse contexto que, em 1988, surgiu a motivação para Jerry Tersoff desenvolver o potencial que leva seu sobrenome. Como as ligações covalentes são altamente direcionais, essa abordagem propôs inserir na descrição matemática do potencial um termo que relaciona a força da ligação ao número de coordenação dos átomos [12]. Por causa dessa aproximação, esse é considerado o primeiro potencial do tipo *bond order*.

Os potenciais do tipo *bond order* consideram que a ordem da ligação é função da distância interatômica. Utilizam esse conceito para definir como cada átomo do sistema irá interagir com os átomos vizinhos. Além disso, supõem-se que a ordem de ligação é dependente do ambiente químico, já que a distância entre os ligantes advém dos tipos de átomos que constituem a ligação. Um potencial que engloba essas ideias é o ReaxFF (*Reactive Force Field*). Ele procura descrever a formação e a dissociação de ligações através de uma expressão de energia potencial que consiste das interações Van der Waals e Coulomb e dos termos de energia relacionados à ligação química, como mostra a equação 2 [13] e a figura 3.

$$E = E_{\text{ligação}} + E_{\text{over}} + E_{\text{angular}} + E_{\text{torsional}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{vanDer}} \quad (2)$$

Onde $E_{\text{ligação}}$ é o termo de energia devido a ligação entre átomos, E_{over} é o termo que corrige a energia quando a ordem de ligação é superestimada, E_{angular} e $E_{\text{torsional}}$ são os termos de energia devido a variações dos ângulos de equilíbrio, por último, E_{Coulomb} e E_{VanDer} são os termos de energia devido interações eletrostáticas.

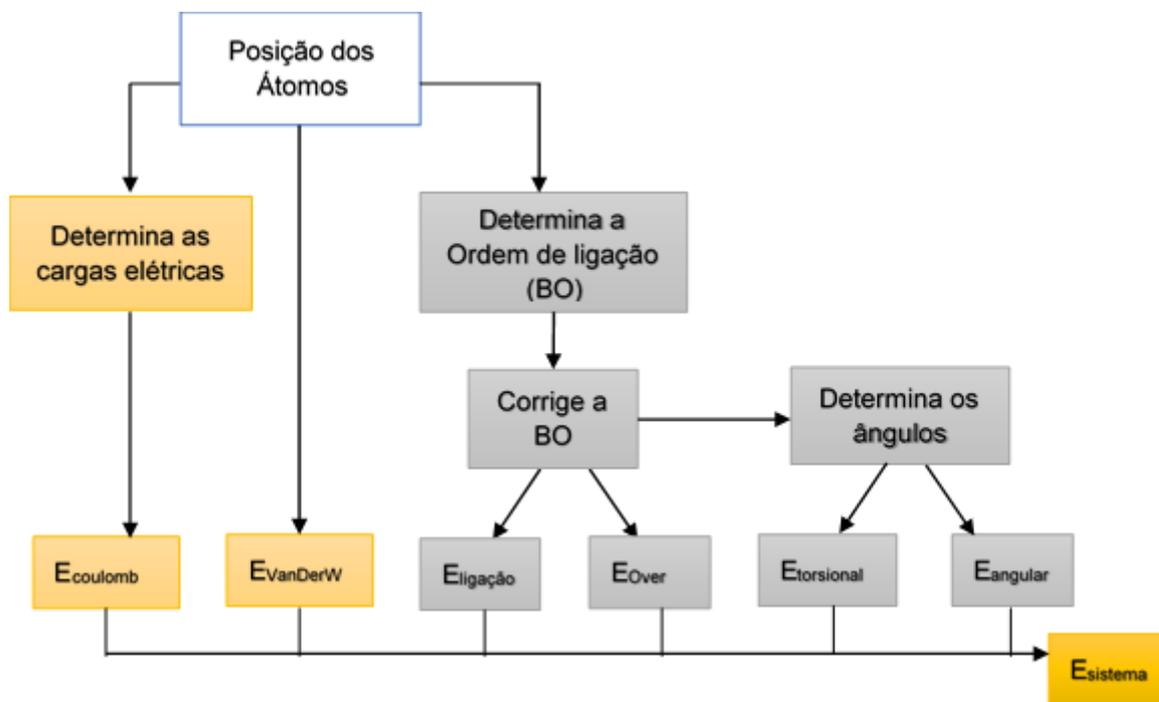


Figura 3: Representação da computação da energia do sistema pelo potencial ReaxFF. Adaptado de [13]

O potencial ReaxFF foi desenvolvido em 2001 [5] para simular reações complexas entre hidrocarbonetos. Parametrizado com uma base de dados de energia de ligação e dissociação obtidos por cálculos quânticos, esse potencial descreve ambientes químicos reativos. Para isso, a energia do sistema é definida por uma parcela que advém das interações entre átomos ligados e outra das interações eletrostáticas. Essa última é a soma da energia eletrostática (E_{Coulomb}) com a energia de Van der Walls (E_{vanDer}). A distribuição de cargas é calculada a cada *timestep* pelo método QEq [14], no qual as cargas dos átomos são obtidas através da minimização da energia.

Os termos de energia associados à ligação entre átomos dependem do número de ligações químicas que estes realizam, ou seja, é função da ordem da ligação. Na formulação do ReaxFF, a ordem de ligação é descrita empiricamente como função da distância entre átomos. Esse potencial segue a teoria do orbital molecular e, portanto, os átomos podem formar ligações simples (uma ligação σ), duplas (uma ligação π), triplas (duas ligações π) ou não formar ligações. Desse modo, a ordem de ligação de um par de átomos deve ser 0,1,2 ou 3.

O termo matemático que descreve a energia de ligação ($E_{\text{ligação}}$) é expresso por uma função exponencial da ordem de ligação. O potencial ReaxFF também considera um termo de correção da energia, E_{over} , para casos nos quais o número de ligações que um átomo realiza é superestimado, ou seja, é maior do que o seu número de valência.

As expressões referentes à interação entre três e quatro corpos são representadas por E_{angular} e $E_{\text{torsional}}$. Quando os átomos formam uma molécula, eles se organizam geometricamente a fim de minimizar sua energia. A geometria das moléculas é descrita por dois ângulos: o primeiro é formado entre os átomos que compõem a ligação e o segundo é o de torção (entre dois planos moleculares). Qualquer variação nesses ângulos acarreta aumento de energia, devido a distorções do ângulo de equilíbrio, e essa mudança é computada por E_{angular} e $E_{\text{torsional}}$.

Com essa abordagem, o potencial ReaxFF propõe simular ambientes reativos que variam de centenas até milhares de átomos. Esse potencial tem sido aplicado para simular processos em catálise, propriedades de nanotubos, deformação em nanoestruturas e deposição de camada atômica [13].

O potencial ReaxFF que será utilizado neste trabalho foi parametrizado para o Ge, Si e H no trabalho feito por G. Psofogiannakis e A.C.T. van Duin [6]. Os parâmetros que ajustam a interação entre átomos de Si já haviam sido determinados [15]. Devido às semelhanças das ligações Si-Si, Ge-Si, Ge-Ge, Si-H e Ge-H, a incorporação do Ge ao potencial que descreve o Si foi facilitada. Foram realizados cálculos de DFT nos quais as energias de formação e dissociação de ligação do Ge em diferentes ambientes químicos foram obtidas. Por fim, os parâmetros do Ge foram obtidos através de correções feitas nos parâmetros do Si, observando as diferenças entre as energias de ligação e dissociação de moléculas de Si-Si, Ge-Ge, Si-H e Ge-H quando formam materiais *bulk* e *clusters*. Logo, com esta metodologia de parametrização, as previsões do germânio estão relacionadas com as do silício.

Essa parametrização propõe simular qualquer sistema composto de silício, germânio e hidrogênio. No trabalho citado anteriormente, a estrutura cristalina e o parâmetro de rede que minimiza a energia do sistema foram avaliados.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho, foi utilizado o programa LAMMPS [16], que é distribuído livremente pelo Laboratório Nacional Sandia para realizar as simulações propostas. Esse software é um conjunto de códigos de dinâmica molecular no qual é possível rodar as simulações em paralelo ou em um único processador. As simulações deste trabalho foram feitas em um notebook da marca Acer com um microprocessador i5 da quarta geração, que foi dividido em quatro núcleos para realizar as simulações em paralelo.

As principais funções do LAMMPS utilizadas para adquirir os resultados computacionais são: *fix*, *compute* e *thermo*. Os comandos do tipo *fix* realizam operações sobre o sistema durante o período de simulação. Essas ações consistem, por exemplo, em controlar grandezas termodinâmicas, aplicar uma força externa e gerar um gradiente de temperatura. Os comandos do tipo *compute* calculam grandezas termodinâmicas a partir das informações da posição e da velocidade dos átomos a cada passo de tempo. Já o comando *thermo* resume-se em registrar as grandezas que foram calculadas por um comando *compute* durante uma operação.

Antes de simular a propriedade proposta, o sistema deve estar em equilíbrio termodinâmico, no qual grandezas como pressão, volume, temperatura e energia interna deve ser constante no tempo [4]. Em uma célula com dimensões relaxadas, esse equilíbrio é alcançado fazendo a integração numérica em um ensemble NPT até que se observe oscilações mínimas dessas grandezas em torno dos seus valores médios, que devem ser iguais aos valores predeterminados na função *fix npt*. Essa etapa tem efeito sobre os resultados finais - assim como, experimentalmente, a má preparação da amostra afetaria a análise dos dados.

Para simular efetivamente as propriedades físicas dos materiais, diferentes abordagens podem ser utilizadas. Assim como o potencial, a metodologia implementada durante a simulação também tem consequências sobre o resultado final. Por essa razão, muitos trabalhos que comparam resultados obtidos por métodos distintos têm sido realizados. Entretanto, esse não é o enfoque deste trabalho e, por isso, as metodologias que serão apresentadas nas seções seguintes foram escolhidas de acordo com a praticidade do método frente às condições do sistema de estudo.

4.1. Módulo de compressibilidade

O módulo de compressibilidade (B) é a propriedade que caracteriza a resistência do material à mudança de volume quando esse é exposto a uma pressão uniforme. Ele é definido pelo negativo da derivada parcial da pressão (P) com respeito ao volume (V), como mostra a equação 3. Logo, quanto maior for seu valor, mais resistente à deformação é o material.

$$B = -\frac{\partial P}{\partial V} \quad (3)$$

O módulo de compressibilidade é uma propriedade elástica utilizada para averiguar a transferibilidade dos potenciais interatômicos já que também pode ser definido como a derivada segunda da energia com respeito ao volume (equação 4). Assim, potenciais que descrevem corretamente o perfil da energia coesiva do material deveriam reproduzir esta propriedade.

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4)$$

Sendo B o módulo de compressibilidade, E a energia potencial do material e V o volume.

Essa propriedade foi calculada para o silício e germânio puro e para as ligas aleatórias de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, com x igual a 0,25, 0,5 e 0,75. A célula de simulação para essas cinco amostras foi definida como um cubo de lado igual a $5a$, onde a é o parâmetro de rede do cristal.

Para simular a medida dessa propriedade, o sistema deve estar em um estado de equilíbrio termodinâmico. Isso foi feito inicializando a simulação da amostra com um ensemble NPT a 0,5 K e 0 atm por 150 ps. A simulação foi realizada a 0 atm para que a estrutura estivesse relaxada e a 0,5 K a fim de remover os efeitos causados pela oscilação da temperatura sobre o resultado das constantes elásticas.

Após o término dessa etapa, as três dimensões da caixa foram igualmente aumentadas com uma taxa de deformação de $1 \times 10^{-5} \text{ ps}^{-1}$ durante 10 ps. A pressão resultante sobre o material, devido ao aumento do seu volume, foi monitorada para calcular o módulo de compressibilidade a partir da sua definição (equação 3).

4.2. Constantes elásticas

As constantes elásticas do material caracterizam a resistência que o mesmo representa à deformação. No regime elástico, a relação entre deformação sofrida pelo material e tensão aplicada sobre ele é linear. Além disso, como a estrutura dos materiais nem sempre é isotrópica,

espera-se que tensões aplicadas em diferentes direções do material resultem em deformações distintas - por esse motivo, as constantes elásticas são tensores.

Materiais com estrutura cristalina cubica, como as ligas $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, possuem apenas três constantes independentes (C_{11} , C_{12} e C_{44}), que estão associadas à tensão (σ) e deformação (ϵ) de acordo com as equações 5a-c [17].

$$C_{11} = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x} \quad (5a)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_y}{\epsilon_x} \quad (5b)$$

$$C_{44} = \frac{\sigma_{xy}}{\epsilon_{xy}} \quad (5c)$$

Sendo σ_j a tensão imposta sobre o material na direção j e ϵ_i a deformação que o material apresenta na direção i .

Para avaliar a constante C_{11} , a deformação do material deve ser observada na mesma direção da tensão aplicada. A constante C_{12} é obtida verificando a deformação na direção perpendicular à tensão aplicada. Diferente dessas, para determinar a constante C_{44} , é preciso que uma tensão de cisalhamento (σ_{xy}) seja aplicada sobre o material, para examinar a deformação da célula no plano xy .

Através da dinâmica molecular, pode-se gerar uma deformação direcional na célula de simulação e observar a tensão que é gerada no material. Com essa metodologia, se obteve as constantes elásticas do silício e germânio cristalinos e das ligas aleatórias de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, com x igual a 0,25, 0,5 e 0,75.

A amostra foi definida como um cubo de aresta igual a $5a$, onde a é o parâmetro de rede do cristal. Durante 10 picosegundos, a célula de simulação foi deformada na direção x com uma taxa de $1 \times 10^{-5} \text{ ps}^{-1}$ para calcular C_{11} e C_{12} . Já o cálculo de C_{44} foi realizado através da deformação da célula no plano xy com a mesma taxa de alongamento.

4.3. Condutividade Térmica

A condutividade térmica de um material é a soma das suas componentes provenientes do movimento das cargas elétricas e do movimento de vibração da rede cristalina. No entanto, em materiais semicondutores e isolantes, o movimento dos fônons é que dita o comportamento térmico [18]; portanto, apesar da dinâmica molecular considerar o átomo como uma esfera maciça, a condutividade térmica de materiais não-metálicos pode ser calculada a partir dos seus dados.

A Lei de Fourier é a relação matemática que representa a condução térmica nos materiais. De acordo com essa lei, o fluxo de calor é proporcional ao negativo do gradiente de temperatura na direção de propagação da energia. Assim, entende-se que o calor é transportado pelos fônons da região de maior temperatura para uma região de mais baixa temperatura. A tendência de conduzir energia térmica é ponderada pela condutividade térmica (κ), e esse fator depende da estrutura do material, dos átomos que constituem o material e da presença de defeitos. A expressão matemática que descreve essa Lei é apresentada pela equação 6.

$$J = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (6)$$

Sendo J o fluxo de calor entre as regiões na direção x do material, T a temperatura e κ a condutividade térmica.

O cálculo da condutividade térmica através de dinâmica molecular pode ser realizado utilizando métodos diretos ou indiretos. Existem dois tipos de métodos diretos: No primeiro método, gera-se um gradiente de temperatura em uma das direções do material para que ocorra um transporte de energia térmica; já no segundo, insere-se um fluxo de calor em uma das direções do material e, assim, observa-se o gradiente de temperatura nesta mesma direção. O método direto que será abordado neste trabalho pertence ao primeiro tipo e foi desenvolvido por Müller-plathe [19]. Já o método Green-Kubo calcula o fluxo de calor a partir das oscilações da energia que ocorrem em um sistema em equilíbrio [20], obtendo o tensor da condutividade térmica de maneira indireta através do cálculo da autocorrelação do fluxo de calor.

Tabela 1: Aspectos utilizados para comparar as metodologias.

Método	Comando complexo	Efeito de tamanho finito	Efeito de grão	Alto tempo computacional
Green-Kubo	Sim	Sim	Não	Sim
Métodos diretos	Não	Sim	Sim	Sim

A escolha da metodologia para determinar a condutividade térmica foi feita investigando a maneira como esses métodos são implementados nas funções distribuídas no LAMMPS e analisando as vantagens entre os métodos, apresentadas por Schelling, Phillpot e Keblinski [21] frente ao objetivo deste trabalho. A tabela 1 apresenta os aspectos relacionados a essas metodologias que foram comparadas.

De acordo com esses autores, ambos os métodos apresentam o efeito de tamanho finito, ou seja, a condutividade térmica depende do comprimento da célula de simulação. Esse efeito é mais evidente nos métodos diretos, quando a distância entre as regiões fria e quente é menor do que o caminho livre médio dos fônons. Acredita-se que essas seções servem como uma barreira espalhadora de fônons - e, por esse motivo, a condutividade térmica observada por esse método é muito menor do que a condutividade do material massivo. Da mesma forma, as duas metodologias necessitam de um alto tempo computacional, mas por razões distintas. As integrais de autocorrelação exigem um longo período para convergir; já o método direto precisa de uma célula com dimensão da ordem do caminho livre médio dos fônons, que é função da temperatura do experimento.

Segundo Schelling, Phillpot e Keblinski [21], o método Green-Kubo, ao contrário do método direto, não reproduz de maneira significativa o efeito de grão. Logo, isso incapacita a utilização do método indireto para calcular a condutividade térmica de nanopartículas. Por fim, o comando do LAMMPS que implementa a metodologia de Green-Kubo informa apenas o fluxo de calor. Isso dificultaria a análise da condutividade térmica através desse método, pois a função que calcula a integral de autocorrelação requer pelo menos dois parâmetros livres que influenciam a convergência do valor da condutividade. Apesar de apresentar limitações, a metodologia implementada por Müller-plathe [19] foi escolhida por ser mais vantajosa no contexto deste trabalho.

Na metodologia proposta por Müller-plathe [19], a célula de simulação é dividida em N camadas na direção em que o calor vai ser propagado. A camada 1 é definida como a região fria e a camada $N/2 + 1$ é estabelecida como a região quente. As velocidades dos n átomos mais rápidos na seção fria é trocada com a velocidade dos n átomos mais lentos na seção quente a cada T timesteps, de maneira que a temperatura na região fria diminui, enquanto há aumento na região quente. Nessa abordagem, a energia é transferida da seção fria para a seção quente, porém quando o sistema estiver em um estado estacionário, essa energia será igual ao fluxo de

calor - no sentido oposto - gerado devido à condução térmica do material. A figura 4 representa o esquema da célula de simulação utilizada.

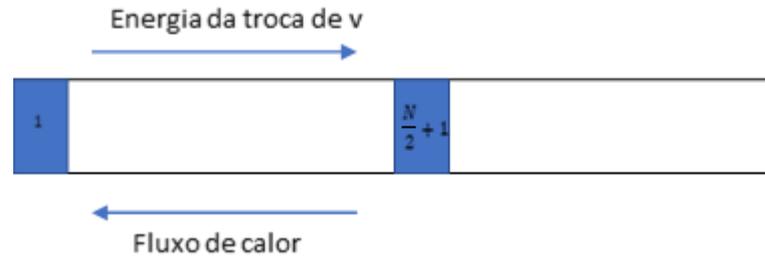


Figura 4: A célula de simulação é dividida em camadas de largura Δd . Enquanto a camada fria (1) fornece energia para a camada quente ($N/2 + 1$) de maneira artificial, o calor que flui no sentido oposto é devido a condutividade térmica do material.

A fim de validar o script de entrada gerado para simular no LAMMPS a condução de calor, a condutividade térmica do silício a 500 K foi calculada com o potencial SW. A amostra no plano xy era um quadrado com 5 células de simulação e 200 células na direção do eixo z . Nessa configuração, o gradiente de temperatura gerado na direção do eixo z foi igual a $4,41E+08$ K/Å. Já o calor transferido entre a região quente e a região fria foi equivalente a $2,50E-17$ J, resultando em uma condutividade de $34,81$ W/mK. Em contraste a esse resultado, a condutividade térmica obtida também por um método direto, por Schelling, Phillpot e Keblinski [21], para o silício massivo com 288 células foi igual a $47,9$ W/mK. Considerando que os métodos diferem entre si - enquanto o método de Müller-Plathe[19] troca a velocidade do átomo mais rápido da região fria pela velocidade do átomo mais lento da região quente, o método utilizado por Schelling, Phillpot e Keblinski [21] dimensiona a velocidade de todas as partículas de cada região de maneira a atingir um fluxo de calor especificado - e que o tamanho da célula é diferente, supõe-se que estas são as razões para a diferença entre os valores encontrados.

Com a finalidade de validar o potencial, uma metodologia complementar para calcular a condutividade térmica do silício bulk, implementada no trabalho de Schelling, Phillpot e Keblinski [21], foi abordada. A hipótese sugerida para explicar esse fenômeno considera que na condição em que o tamanho do sólido (na direção onde ocorre o gradiente de temperatura) é menor do que o caminho livre médio dos fônons, o espalhamento dessas partículas é favorecido. Com isso, a condutividade térmica é diminuída. Tendo em vista que o resultado obtido através do método direto é impactado pelo tamanho da célula de simulação, utilizou-se a expressão (equação 7) que relaciona o caminho livre médio ($l_{efetivo}$) de uma amostra de tamanho finito (L_z) com o de um cristal perfeito (l_{∞}) [21].

$$\frac{1}{l_{efetivo}} = \frac{1}{l_{\infty}} + \frac{4}{L_z} \quad (7)$$

A condutividade térmica (κ) decorrente do movimento dos fônons pode ser descrita do ponto de vista cinético. Como mostra a equação 8 [21], κ é função da distância entre colisões de fônons, caminho livre médio (l), da velocidade de grupo (v) e da quantidade de calor que os fônons podem transportar, calor específico (c).

$$\kappa = \frac{1}{3} cv l_{efetivo} \quad (8)$$

Substituindo a equação 8 na equação 7 [21], obtém-se a relação na qual a condutividade do *bulk* é obtida no limite que o comprimento da célula tende a infinito (equação (8)). Logo, nessa aproximação, a condutividade térmica é igual ao inverso da interseção da reta de $1/\kappa$ por $1/L_z$.

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{a^3}{4k_B v} \left(\frac{1}{l_{\infty}} + \frac{4}{L_z} \right) \quad (9)$$

Neste trabalho, foi calculado a condutividade térmica de três amostras com L_z distintos que representam células de simulação com 60, 100 e 140 réplicas da célula unitária. A tabela 2 apresenta as dimensões das mesmas. Utilizando a equação 9 para gerar uma reta de $1/\kappa$ por $1/L_z$, foi obtido a condutividade térmica do silício *bulk* pelo inverso da interseção da reta dessas três amostras.

Tabela 2: Dimensões das amostras 1, 2 e 3

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Profundidade (Å)	26,593	26,593	26,593
Largura (Å)	26,593	26,593	26,593
Comprimento (Å)	319,122	531,870	744,618

4.4. Coeficiente de Expansão Térmica

A extensão das ligações químicas é determinada pela distância entre os átomos que minimiza a energia da molécula. O aumento da temperatura do material eleva a energia interna dos átomos, expandindo as distâncias interatômicas. Esse comportamento microscópico pode ser observado macroscopicamente quando o material é exposto a uma diferença de temperatura suficiente para alongar as suas dimensões macroscópicas. A propriedade que descreve a

capacidade de expansão do material é chamada de coeficiente de dilatação térmica. Esse coeficiente pode ser medido com respeito ao volume, superfície e comprimento do material.

O coeficiente de expansão volumétrica de materiais isotrópicos, como cristais cúbicos, é diretamente proporcional ao coeficiente de dilatação linear (α) [22], como descreve a equação 10. Por facilidade, geralmente, o coeficiente de expansão linear é determinado através da equação 11 e utiliza-se da relação da equação 10 para inferir o coeficiente volumétrico de expansão térmica.

$$\gamma = 3\alpha \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T} \quad (11)$$

Existem pelo menos dois métodos para calcular o coeficiente de expansão através de dinâmica molecular. No primeiro, a temperatura é aumentada em ΔT enquanto a pressão é mantida constante. Em cada patamar de temperatura, é feito um processo de relaxação executando a simulação com um ensemble NPT. A dimensão média em cada temperatura é obtida nessas etapas. Em posse desses valores, obtém-se a deformação devida a variação de temperatura ΔT .

Já no segundo método, o comprimento da célula de simulação que gera o equilíbrio em um ensemble NPT é computado para a temperatura de referência e para cada temperatura na qual deseja-se obter o coeficiente de expansão.

As metodologias experimentais para medir essa propriedade consistem em aumentar a temperatura do material e medir as dimensões do mesmo durante a rampa de aquecimento. Usualmente, a deformação no material causada pelo aumento de temperatura é calculada com relação a dimensão l_0 medida na temperatura T_0 . A dificuldade em calcular diretamente o coeficiente de expansão através de dinâmica molecular com o potencial ReaxFF [6] – aumentando a temperatura e esperando a célula relaxar em um parâmetro de rede médio – acontece devido a oscilação na pressão do sistema ser da ordem de ± 1000 atm quando esse é exposto a uma perturbação (nesse caso, o aumento da temperatura). Foi observado que, mesmo durante um período de relaxação igual a 500 ns, a pressão mantinha sua oscilação, como mostra a figura 5.

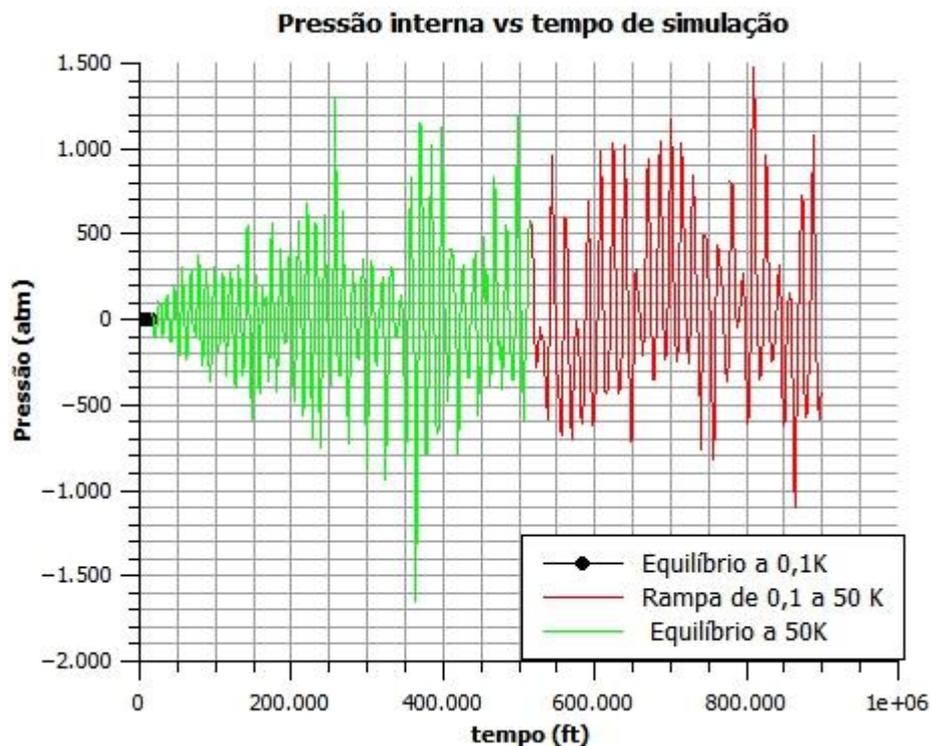


Figura 5: Variação da pressão com o tempo de simulação. Enquanto a pressão apresentou variações de +/- 50 atm, durante o período de aquecimento e equilíbrio a 50 K a pressão oscilou entre +/- 1500 atm.

Por esse motivo, para determinar o coeficiente de dilatação do silício *bulk*, o segundo método foi utilizado neste trabalho. A amostra consistia de 4096 átomos distribuídos na estrutura diamante em um cubo de lado igual a $8a$ submetido a condições periódicas de contorno. Os ensembles NPT sem pressão externa, com temperatura de 0,5 K, 50 K, 300 K e 400 K, foram simulados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados das constantes elásticas das ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ e os coeficiente de expansão e condutividade térmica do silício *bulk* obtidos através de dinâmica molecular, utilizando o potencial ReaxFF conforme discutido no capítulo 3. Parte da discussão é feita através da comparação entre os valores obtidos neste trabalho e os adquiridos experimentalmente e computacionalmente em outras pesquisas.

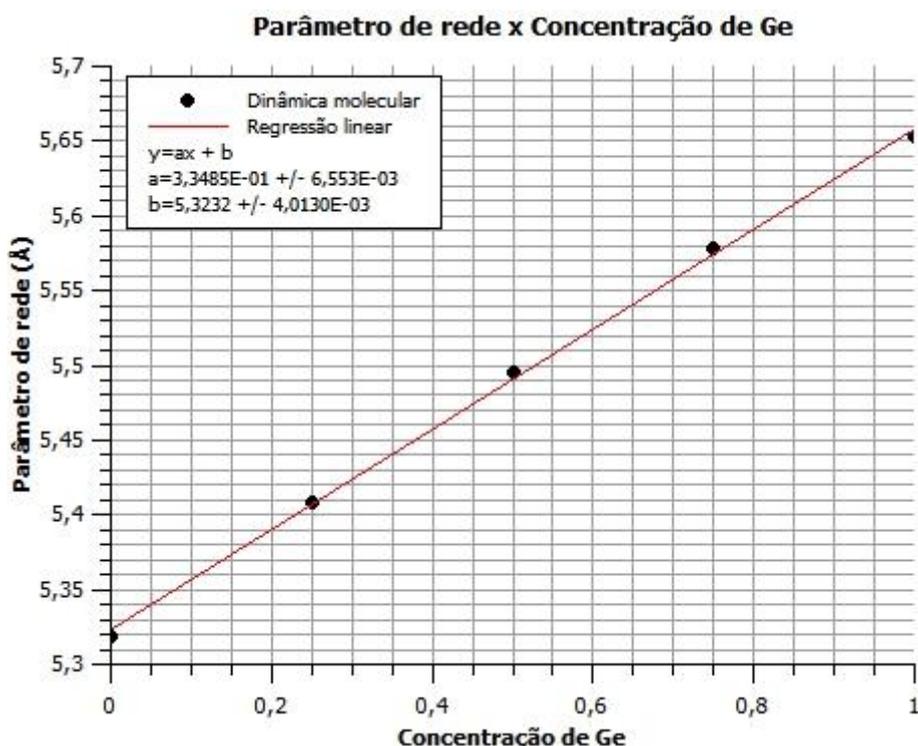


Figura 6: Parâmetro de rede das ligas $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ como função da concentração de Ge.

Tabela 3: Previsões do parâmetro de rede das ligas de SiGe para x igual a 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1.

Concentração de Ge	Parâmetro de rede (Å)
0	5,319
0,25	5,409
0,5	5,495
0,75	5,578
1	5,653

Assim como o silício e o germânio puros, as ligas aleatórias de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ também se estabilizam na estrutura de diamante sob temperatura e pressão ambiente. Para cada concentração de germânio, foi determinado o parâmetro de rede que minimiza a energia do sistema a 0,5K e 0 atm, os resultados obtidos encontram-se na tabela 3. O gráfico da figura 6

representa a relação de linearidade entre o parâmetro de rede e a concentração de germânio na liga.

Experimentalmente, é sabido que o parâmetro de rede do silício e do germânio *bulk* é respectivamente igual a 5,431 Å e 5,658 Å. As previsões do potencial confirmam que o parâmetro de rede deve aumentar à medida que a concentração de germânio cresce. Contudo, o potencial subestima o parâmetro de rede do silício, o que também foi observado por G. Psogianakis e A.C.T. van Duin (2016).

5.1. Módulo de Compressibilidade

O módulo de compressibilidade das ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ com concentração de germânio igual a 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1 foram determinados para uma temperatura de 0,5 K. A célula de simulação foi definida como um cubo de aresta igual a $5a$ que foi delimitada por condições de contorno periódicas, onde a é o parâmetro de rede do cristal.

Tabela 4: Previsões do módulo de compressibilidade - em GPa - do Si e Ge e do as ligas com concentração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75.

	x=0	x=0,25	x=0,5	x=0,75	x=1
ReaxFF	111,30	107,3	105,49	102,17	109,04
Experimental¹	98	92,2	86,5	80,8	75,1
Diferença %	13,57	16,08	21,95	26,45	45,20
DFT	105,4	-	-	-	60,72
Diferença %	5,6	-	-	-	79,6

Como mostra a tabela 4, apesar do valor do módulo de compressibilidade do silício ser próximo do valor experimental e do valor obtido por DFT - no trabalho de Gillespie (2009) -, o potencial falha em descrever esta propriedade à medida em que a concentração de germânio aumenta. Os resultados sugerem que a parametrização do potencial para o Ge não está adequado para predição dessa propriedade.

¹ Dados retirados de Silicon-Germanium: Mechanical Properties, Elastic Constants, Lattice Vibrations. Disponível em: <<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/mechanic.html>>. Acesso em: 01 jul. 2017. Que foram originalmente obtidos em Schaffler F., in Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Eds. Levinshstein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, 149-188.

5.2. Constantes elásticas

As constantes elásticas de cristais cúbicos C_{11} , C_{12} e C_{44} foram determinadas para as ligas de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ com concentração de germânio igual a 0, 0,25, 0,5, 0,75 e 1 a temperatura de 0,5 K. A caixa de simulação foi definida como um cubo de aresta igual a cinco células cristalinas, que foram delimitadas por condições de contorno periódicas.

Os resultados obtidos para as constantes C_{11} , C_{12} e C_{44} estão apresentados nas tabelas 5-7. A fim de validar as previsões, os resultados obtidos neste trabalho são comparados com dados experimentais que foram obtidos a 300 K.

Tabela 5: Previsões da constante C_{11} em GPa do Si e Ge e do as ligas com concentração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75.

	x = 0 (Si)	x = 0,25	x = 0,5	x = 0,75	x = 1 (Ge)
ReaxFF	164,33	153,62	145,35	147,35	152,66
Experimental²	165,8	156,47	147,15	137,82	128,5
Diferença %	0,9	1,8	1,2	6,9	18,8

Tabela 6: Previsões da constante C_{12} em GPa do Si e Ge e do as ligas com concentração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75

	x = 0 (Si)	x = 0,25	x = 0,5	x = 0,75	x = 1 (Ge)
ReaxFF	85,12	83,76	85,39	85,99	72,92
Experimental	63,90	60	56,10	52,00	48,30
Diferença %	33,2	39,6	52,2	64,7	51,01

Tabela 7: Previsões da constante C_{44} em GPa do Si e Ge e do as ligas com concentração de Ge igual a 0,25, 0,5, 0,75

	x = 0 (Si)	x = 0,25	x = 0,5	x = 0,75	x = 1 (Ge)
ReaxFF	123,77	119,09	114,82	112,79	113,30
Experimental	79,60	76,4	73,2	70	66,8
Diferença %	55,5	55,9	56,9	61,1	69,6

O módulo de compressibilidade e a constante elástica C_{11} , calculados por dinâmica molecular com o potencial ReaxFF, apresentam melhores resultados para baixas concentrações de germânio quando comparadas com os dados experimentais. Em acordo com os demais

2

Dados retirados de Silicon-Germanium: Mechanical Properties, Elastic Constants, Lattice Vibrations. Disponível em: <<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiGe/mechanic.html>>. Acesso em: 01 jul. 2017. Que foram originalmente obtidos em Schaffler F., in Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, 149-188.

resultados das simulações, isso pode ser um indício de que o método utilizado para parametrizar esse potencial para o germânio, a partir do potencial do silício, não atende às expectativas.

Contudo, a diferença entre os valores obtidos pelo potencial ReaxFF para as constantes C_{12} e C_{44} são relevantes até mesmo para o silício. É possível que esse efeito seja gerado pela parametrização do potencial considerar apenas as energias de ligação e dissociação dos átomos, ao contrário de potenciais que são parametrizados para descrever propriedades específicas como as constantes elásticas [13].

5.3. Condutividade Térmica

Nessa simulação, foi calculada a condutividade térmica para três amostras de silício em forma de paralelepípedo - a 300K e sem pressão externa. Os procedimentos para realizar a simulação da condução de calor foram iguais para as três amostras (1, 2 e 3).

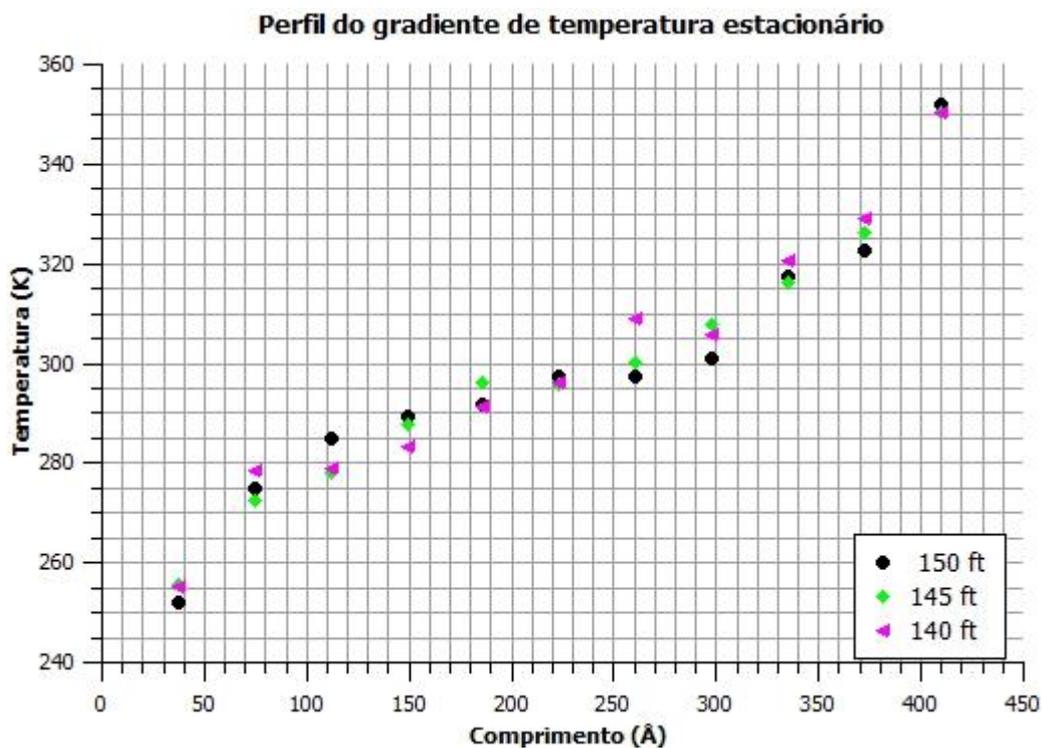


Figura 7: Gradiente de temperatura em 150, 145 e 140 ft. Além de ter um perfil linear, pode-se dizer que o gradiente de temperatura computado em 150 ft é estacionário.

O estado de equilíbrio foi alcançado através de uma etapa de integração da equação de movimento do sistema em um ensemble NPT, durante um intervalo de 50 ps. Após esse passo, iniciou-se a simulação para realizar o cálculo da condutividade térmica. As amostras foram divididas no eixo z – direção da propagação de calor - em 20 camadas. O tempo necessário para atingir um gradiente de temperatura estacionário foi de 150 ps. Na figura 7, é apresentado o

gradiente de temperatura da amostra 3, nela é possível identificar um comportamento linear da temperatura entre a camada quente e a camada fria, que foi iniciado em 140 ps e se manteve até o fim da simulação. A tabela 8 apresenta a condutividade térmica calculada para as três amostras.

Tabela 8: Previsões da condutividade térmica do Si a 300 K para as amostras 1, 2 e 3.

Comprimento (Å)	Condutividade (W/mK)
319,122	11,762
531,870	15,668
744,618	23,125

Para determinar a condutividade térmica do silício *bulk*, utilizou-se a equação 8, que relaciona $1/\kappa$ e $1/L_z$, onde L_z é o comprimento da amostra. A figura 8 apresenta o gráfico obtido juntamente com a ajuste da regressão linear. De acordo com a aproximação, a interseção da reta com o eixo y é o inverso da condutividade térmica do material massivo.

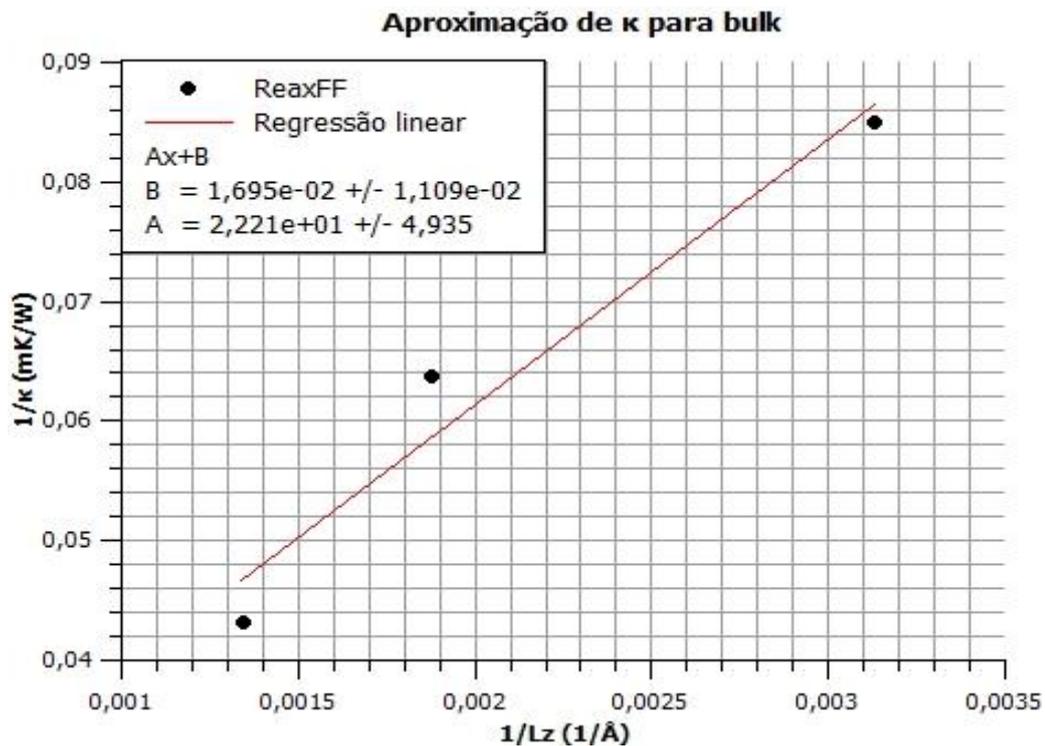


Figura 8: Gráfico de $1/\kappa$ das amostras 1, 2 e 3 em função de $1/L_z$. O inverso da interseção reta é a condutividade térmica do material bulk, como demonstrado por Schelling, Phillpot e Keblinski [21].

O resultado obtido para a condutividade térmica nesse trabalho foi igual a 58,992 W/mK. Dados na literatura [23] informam que a condutividade do silício a 300 K é aproximadamente 150 W/mK. Como a condutividade térmica observada através de dinâmica

molecular é muito menor do que a observada experimentalmente, duas hipóteses para explicar a disparidade entre os resultados são propostas:

1. O livre caminho médio dos fônons que mais contribuem para a condutividade térmica do silício a 300 K é maior do que a dimensão das amostras.
2. O potencial ReaxFF prevê que a condutividade térmica é menor do que a condutividade real.

A primeira hipótese considera que a condutividade térmica obtida através da aproximação apresentada por Schelling, Phillpot e Keblinski [21] também sofre o efeito do tamanho da amostra. Essa hipótese seria refutada calculando a condutividade térmica de amostras maiores ou a temperaturas mais altas, nas quais o livre caminho médio dos fônons diminui.

A segunda hipótese identifica que essa seria uma limitação do potencial ReaxFF, que poderia ser confirmada caso a primeira seja descartada.

5.4. Coeficiente de expansão

A amostra era composta por 4096 átomos, distribuídos na estrutura diamante em um cubo com oito células cristalinas submetido a condições periódicas de contorno e pressão de 0 atm. Os ensembles NPT com temperatura de 0,5K, 50K, 300K e 400K foram simulados. O parâmetro de rede médio do cristal em cada temperatura foi obtido, após o equilíbrio ter sido atingido.

A simulação de um cubo com oito células foi realizada durante 500 ns com a finalidade de determinar o parâmetro de rede médio em cada temperatura. O cubo foi exposto a condições periódicas de contorno em um ensemble NPT sem a presença de pressão externa. Os valores obtidos para o parâmetro de rede e para o comprimento da célula de simulação estão expressos na tabela 9.

Tabela 9: Previsões do comprimento da célula e do parâmetro de rede do Si em 0,5, 50, 300 e 400 K.

Temperatura (K)	Parâmetro de rede (Å)	Comprimento da célula de simulação (Å)
0,5	5,31880	42,55043
50	5,31860	42,54882
300	5,31865	42,54852
400	5,31838	42,54701

O coeficiente de expansão térmica linear a 400K foi calculado utilizando T_0 igual a 300K e L_0 igual a 42,54852 Å. Como os resultados da tabela 9 indicam, o comprimento da caixa de simulação diminuiu com o aumento da temperatura. Outros trabalhos [24-25] observaram a contração do silício para temperaturas abaixo de 120 K e a dilatação para temperaturas maiores. Contudo, para 400K, o potencial ReaxFF previu um coeficiente de dilatação igual a $-3,55E-07$ K⁻¹, sugerindo que a extensão das ligações entre átomos de silício cristalino diminuiu com o aumento de 100 K na sua temperatura.

6. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho indicam que o módulo de compressibilidade e a constante elástica C_{11} do silício e da liga $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ são previstos pelo potencial ReaxFF com uma diferença menor do que 20% em relação ao resultado experimental. Contudo, as constantes elásticas C_{12} e C_{44} , para esses mesmos materiais, foram previstas com uma diferença de cerca de 55%. Como o mesmo script foi utilizado para calcular as constantes C_{11} e C_{12} , a hipótese de que essa disparidade ocorra em decorrência de uma insuficiência do potencial é razoável.

Também se observou que o aumento da concentração de germânio diminui a capacidade do potencial de descrever as propriedades elásticas, dando evidência de que o método utilizado para introduzir os parâmetros do germânio não foi eficaz para reproduzir essas propriedades.

A condutividade térmica foi prevista com uma diferença percentual de 60,67%. Isso pode identificar uma falha na metodologia utilizada para determinar a condutividade do *bulk* ou uma limitação do potencial. Para afirmar uma dessas hipóteses, deve-se aumentar o tamanho da amostra ou utilizar uma outra metodologia, como a de Green-Kubo.

O coeficiente de expansão do silício a temperaturas entre 20 e 120 K é negativo, porém é positivo para temperaturas mais altas. O coeficiente de expansão a 400 K obtido através de dinâmica molecular com o potencial ReaxFF foi de $-3,55\text{E}-07 \text{ K}^{-1}$. Além disso, o potencial prevê que o parâmetro de rede do cristal está diminuindo entre temperaturas de 50 a 400 K com relação a constante de rede observada em 0,5 K.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Alguns aspectos poderão ser abordados futuramente para confirmar as hipóteses levantadas neste trabalho. Abaixo, é apresentada uma lista de sugestões que podem complementar a análise do potencial de estudo.

1. Calcular as constantes elásticas utilizando o mesmo script, porém com o potencial Stillinger-Weber.
2. Calcular a condutividade para temperaturas mais altas ou cristais maiores, para verificar se de fato ainda há efeito do tamanho sobre a condutividade térmica calculada nesse trabalho ou se é uma limitação do potencial.
3. Calcular a condutividade utilizando o método Green-Kubo.
4. Determinar o espectro de fônons do silício a 300 K.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZHANG, Hang; MINNICH, Austin J.. The best nanoparticle size distribution for minimum thermal conductivity. **Nature: SCIENTIFIC REPORTS**. Pasadena, p. 1-5. March 2015
- [2] CALLISTER, W.Jr., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, 8ª Ed. Copyright 2012, John Wiley & Sons, Inc. Rio de Janeiro, RJ. LTC
- [3] RAPAPORT, Dennis C. **The Art Of Molecular Dynamics Simulation**. 2. ed. Cambridge University Press, 2004
- [4] LEE, June Gunn. **Computational Materials Science: An Introduction**. CRC Press, 2012
- [5] VAN DUIN, Adri C. T. et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. **The Journal Of Physical Chemistry**. Newcastle Upon Tyne, p. 9396-9409. March 2001
- [6] PSOFOGIANNAKIS, George; VAN DUIN, Adri C.T. Development of a ReaxFF reactive force field for Si/Ge/H systems and application to atomic hydrogen bombardment of Si, Ge, and SiGe (100) surfaces. **Surface Science**, v. 646, p.253-260, abr. 2016.
- [7] STANDARD, Jean M.. *The verlet algorithm for molecular dynamics simulations*. 09-10 de nov de 2015. 9 p. Notas de Aula.
- [8] Boundary Command. 2017. Disponível em: <<http://lammps.sandia.gov/doc/boundary.html>>. Acesso em: 07 jun. 2017.
- [9] GILLESPIE, Brian Andrew. **Bond Order Potentials for Group IV Semiconductors**. 2009. 183 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Física, Faculty Of The School Of Engineering And Applied Science, University Of Virginia, 2009.
- [10] CAI, W.; LI, J.; YIP, S.. Molecular Dynamics. **Comprehensive Nuclear Materials**. Amsterdam, p. 249-265. 2012.
- [11] STILLINGER, Frank H.; WEBER, Thomas A.. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. **Physical Review B**, Si, v. 31, n. 8, p.5263-5271, abr. 1985.
- [12] TERSSOF, Jerry. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. **Physical Review B**. p. 6991-7000. 15 abr. 1988.
- [13] SENFTLE, Thomas P et al. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. **Npj Computational Materials**, v. 2, n. 1, p.1-14, 4 mar. 2016. Springer Nature.
- [14] RAPPE, Anthony K.; GODDARD, William A.. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. **The Journal Of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 95, n. 8, p.3358-3363, abr. 1991. American Chemical Society (ACS)
- [15] VAN DUIN, Adri C. T. et al. ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems. **The Journal Of Physical Chemistry**. p. 3803-3811. 2003

- [16] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, **Journal of Computational Physics**, 117, 1-19 (1995)
- [17] FINNIS, Mike. Testing an interatomic force model. In: FINNIS, Mike (Ed.). **Interatomic forces in condensed matter**. S.l: Oxford University Press, 2004. Cap. 5. p. 129-154.
- [18] ANDERSANDE, J. W.; WOOD, C.. The thermal conductivity of insulators and semiconductors. **Contemporary Physics**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.117-144, mar. 1986. Informa UK Limited.
- [19] MÜLLER-PLATHE, Florian. Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluids. **Physical Review e**, [s.l.], v. 59, n. 5, p.4894-4898, 1 maio 1999.
- [20] STACKHOUSE, Stephen; STIXRUDE, Lars. Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals. **Mineralogical Society Of America**, [s.i], v. 71, p.253-269. 2010.
- [21] SCHELLING, Patrick K.; PHILLPOT, Simon R.; KEBLINSKI, Pawel. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. **Physical Review B**, [s.l.], v. 65, n. 14, 2002
- [22] IBACH, Harald; LUTH, Hans. **Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**. 4. ed.Springer, 2009. 533 p.
- [23] GLASSBRENNER, C. J.; SLACK, Glen A.. Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3°K to the Melting Point. **Physical Review**, [s.l.], v. 134, n. 4, p.1058-1069, 18 maio 1964
- [24] SWENSON, C. A.. Recommended Values for the Thermal Expansivity of Silicon from 0 to 1000 K. **Journal Of Physical And Chemical Reference Data**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.179-182, abr. 1983.
- [25] SLACK, Glen A.; BARTRAM, S. F.. Thermal expansion of some diamondlike crystals. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 46, n. 1, p.89-98, jan. 1975.