

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia

Corso di Laurea Triennale in Fisica

Tesi di Laurea

Studio delle proprietà strutturali e vibrazionali dell'ossido di Tantalio amorfo

Relatore

prof. Paolo Umari

Laureando

Giacomo Menegatti

1216641

Anno Accademico 2022/2023

19 Luglio 2023

Sommario

Gli ossidi amorfi sono materiali con importanti applicazioni in ottica e elettronica e presentano una struttura disordinata che li rende adatti ad essere studiati attraverso simulazioni numeriche.

In questo elaborato si sono studiate le proprietà vibrazionali e ottiche della tantala amorfa (*pentaossido di Tantalio*, Ta_2O_5) partendo da un campione ottenuto attraverso il simulatore di dinamica molecolare LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [7] attraverso il metodo di *quenching*, che consiste nel raffreddare rapidamente il materiale in forma liquida per ottenere una struttura amorfa, che conserva proprietà cristalline su piccole scale ma è disordinata per distanze superiori.

Si è provata la correttezza della simulazione partendo da un caso simile più studiato, la silice (*diossido di silicio*, SiO_2), e verificando che i metodi utilizzati nella simulazione generino una struttura amorfa.

Infine si è utilizzato il software *Quantum Espresso*[4] per ottenere la densità elettronica partendo dalle posizioni degli atomi e la si è sfruttata per ottenere lo spettro vibrazionale, infrarosso e Raman della tantala amorfa.

Indice

Indice	ii
1 Proprietà della tantala amorfa	1
2 Metodi della simulazione	3
2.1 Dinamica molecolare	3
2.2 Potenziali interatomici utilizzati	5
2.3 Simulazione del solido amorfo	6
3 Risultati della simulazione	7
3.1 Metodi di analisi	7
3.2 Silice	9
3.3 Tantala	13
4 Proprietà ottiche della tantala	19
4.1 Spettro vibrazionale	19
4.2 Funzione dielettrica	21
4.3 Spettro Raman	23
Bibliografia	25

Capitolo 1

Proprietà della tantala amorfa

Il *pentaossido di Tantalio* Ta_2O_5 è un ossido del tantalio. La sua struttura cristallina è difficile da realizzare sperimentalmente e in natura si presenta in forma amorfa o policristallina (struttura composta da molteplici cristalli con diverse orientazioni).

In forma amorfa viene impiegato in elettronica grazie alla sua grande costante dielettrica statica, superiore a 20, e all'elevato gap di banda. Questo lo rende utile per realizzare condensatori elettrolitici al tantalio, in cui un sottile film amorfo funge da barriera dielettrica tra anodo e catodo. Il film è realizzato partendo dall'anodo fatto da pellet di tantalio metallico che viene ossidato attraverso una reazione di anodizzazione. I condensatori al tantalio hanno un rapporto capacità/volume superiore alla maggior parte dei condensatori.

Inoltre film sottili vengono usati come isolante di gate in microelettronica, avendo una corrente di *leakage* inferiore e una capacità maggiore a parità di spessore rispetto alla silice SiO_2 , ottenendo componenti più performanti.

In ottica, la tantala presenta un indice di rifrazione molto alto e un basso coefficiente di estinzione, rendendo il vetro utile per la realizzazione di lenti e, in forma di film sottile, per la creazioni di rivestimenti ottici antiriflesso per applicazioni ottiche nello spettro ottico, *Near-UV* e *Near-IR*. Unita ad altri ossidi amorfi, Ta_2O_5 è usata negli specchi che compongono i rivelatori di onde gravitazionali di LIGO [1].

Infine, il tantalio è biocompatibile e ceramiche contenenti la tantala amorfa unita ad altri ossidi amorfi (ad esempio TiO_2) sono usate in campo medico per il rivestimento di protesi.

Capitolo 2

Metodi della simulazione

2.1 Dinamica molecolare

Tutte le simulazioni sono state realizzate con celle di simulazione periodiche, cioè attorno alla cella di simulazione con vettori di base $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3$ ¹ in cui gli atomi si muovono si considerano altre celle in cui gli atomi occupano le stesse posizioni relative. La forza agente sull'atomo i generata dall'atomo j viene calcolata tenendo conto di tutte le copie dell'atomo j nelle celle adiacenti, cioè

$$\mathbf{f}_i^{pp} = - \sum_j \nabla_i U^{pp}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$
$$U^{pp}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{a,b,c \in \mathbb{Z}} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j + a\mathbf{L}_1 + b\mathbf{L}_2 + c\mathbf{L}_3)$$

dove $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ è il potenziale tra due atomi e vale $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = 0$ (un atomo non esercita forze su se stesso, ma risente delle sue copie nelle celle adiacenti). In questo modo si cancellano effetti di bordo e ad ogni atomo il materiale appare continuo. Per limitare le celle adiacenti da considerare, si è impostata una distanza di *cutoff* oltre la quale le forze, che tendono a zero al crescere della distanza, sono considerate trascurabili e non vengono calcolate. In queste simulazioni si è usato $r_{cutoff} = 15\text{\AA}$.

Il moto degli atomi è stato integrato utilizzando l'algoritmo *velocity Verlet* aggiungendo un termostato di Nose-Hoover per modificare la temperatura e il volume dell'ensemble. L'algoritmo *velocity Verlet* classico calcola l'evoluzione di un sistema conservativo descritto da un potenziale posizionale.

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = - \sum_j \nabla_i U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

La posizione degli atomi viene calcolata attraverso le derivate parziali fino al secondo ordine mentre la velocità viene integrata attraverso il metodo di Cranck-Nicholson sempre al secondo ordine. L'algoritmo è diviso in quattro passi:

$$\mathbf{f}_i(t) = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_0(t), \dots, \mathbf{r}_i(t), \dots, \mathbf{r}_N(t))$$
$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 + o(\Delta t^3)$$

¹In questo elaborato si usa il grassetto per indicare un vettore.

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_0(t + \Delta t), \dots, \mathbf{r}_i(t + \Delta t), \dots, \mathbf{r}_N(t + \Delta t)) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2}(\mathbf{f}_i(t + \Delta t) + \mathbf{f}_i(t)) + o(\Delta t^3)\end{aligned}$$

Il termostato di Nosè-Hoover permette di modificare l'energia del sistema in esame per simulare l'effetto di un bagno termico che fissa la temperatura del sistema. Alla forza che agisce sugli atomi si aggiunge una variabile fittizia ζ_T che si comporta come un termine di attrito viscoso, rallentando o accelerando le particelle in modo che l'energia totale tenda a quella dell'ensemble canonico a temperatura fissata $E = \frac{3N+1}{2}k_bT$. Il termine $3N + 1$ al posto di quello classico $3N$ è dovuto alla presenza di un grado di libertà in più, ζ_T .

La nuova forza agente sugli atomi della simulazione è ora non più solo posizionale ma è del tipo $\mathbf{f}_i(\mathbf{r}, \mathbf{v})$:

$$\begin{aligned}m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} &= \mathbf{f}_i - \zeta_T m_i \mathbf{v}_i \\ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \mathbf{v}_i \\ \frac{d\zeta_T}{dt} &= \frac{1}{\varepsilon_T} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 - \frac{3N+1}{2} k_b T \right)\end{aligned}$$

dove ε_T è un fattore di inerzia del termostato, che controlla la velocità con cui il sistema tende alla temperatura del bagno termico T , e si può vedere come il tempo caratteristico di rilassamento. Il sistema oscilla attorno a T tendendo ad essa per tempi dell'ordine di ε_T .

Nelle simulazioni riguardanti la tantala si è data al sistema la possibilità di espandersi e contrarsi. Questo viene fatto aggiungendo un barostato, che permette di simulare una pressione esterna costante.

Le equazioni del moto diventano

$$\begin{aligned}m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} &= \mathbf{f}_i - \zeta_T m_i \mathbf{v}_i - \zeta_P m_i \mathbf{v}_i \\ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \mathbf{v}_i + \frac{\zeta_P}{m_i} \mathbf{r}_i\end{aligned}$$

Alla derivata della posizione si aggiunge il trascinarsi delle particelle dovuto alla dilatazione e contrazione del volume di simulazione. I due termini di attrito sono dati da

$$\begin{aligned}\frac{d\zeta_T}{dt} &= \frac{1}{\varepsilon_T} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{\varepsilon_P \zeta_P^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_b T \right) \\ \frac{dV}{dt} &= 3V \zeta_P \\ \frac{d\zeta_P}{dt} &= \frac{3V}{\varepsilon_P} (P_{int} - P_{ext}) - \zeta_P \zeta_T\end{aligned}$$

dove ε_P rappresenta l'inerzia del barostato. La pressione interna del materiale viene data da

$$P_{int} = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 + \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \right)$$

Integrazione delle equazioni del moto in LAMMPS

Il sistema non è più descritto da un potenziale conservativo. *LAMMPS* risolve il problema approssimato usando il comando *fix*, che va ad applicare delle correzioni alle forze in gioco tra un timestep e l'altro, mentre all'interno del timestep viene applicato l'algoritmo *velocity Verlet* classico. All'inizio e alla fine del timestep viene anche calcolato il *neighbourhood* di ogni atomo, cioè tutti gli atomi (e le loro copie nelle celle adiacenti) a distanza minore del *cutoff*, in modo da considerare solo quelli nel successivo calcolo delle forze.

Il comando usato da LAMMPS per aggiungere al sistema il termostato è *fix nvt* e per aggiungere termostato e barostato è *fix npt*, che fanno uso del termostato e barostato di Nosè-Hoover non-Hamiltoniano. Contengono i valori iniziali e quelli da raggiungere alla fine della simulazione, incrementandoli linearmente ad ogni timestep.

2.2 Potenziali interatomici utilizzati

Il potenziale utilizzato nelle simulazioni è stato il potenziale Beest Kramer van Santen usato per lo studio della silice amorfa. L'energia potenziale tra due atomi è della forma

$$U_{ij} = A_{ij}e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

dove $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Per studiare il comportamento della tantalata amorfa si è andati a correggere il potenziale BKS aggiungendo il potenziale Morse che meglio rappresenta i legami covalenti

$$U_{ij} = D_{ij}(1 - e^{-a_{ij}(r_{ij}-r_e)})$$

Complessivamente il potenziale utilizzato è

$$U_{ij} = A_{ij}e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij}(1 - e^{-a_{ij}(r_{ij}-r_e)})$$

I parametri utilizzati sono stati presi dall'articolo *Unified interatomic potential and energy barrier distributions for amorphous oxides* di Trinastic et al [8].

Tabella 2.1: Parametri M-BKS

Interazione	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eVÅ ⁶)	D_{ij} (eV)	a_{ij} (Å ⁻¹)	r_e (Å)	q (e)
O-O	1388.77	0.3623	175.00	0.000	0.0000	0.0000	O: -1.2
Si-O	18003.76	0.2052	133.54	0.000	0.0000	0.0000	Si: 2.4
Ta-O	100067.01	0.1319	6.05	0.3789	1.6254	2.5445	Ta: 3.0

Le interazioni tra gli atomi Si-Si e Ta-Ta sono state approssimate a puramente coulombiane:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

2.3 Simulazione del solido amorfo

La silice e la tantala amorfa sono state prodotte attraverso il metodo di *quenching*, partendo da un cristallo perfetto ($\alpha\text{-SiO}_2$, $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$) e andando a portare la sua temperatura oltre il punto di fusione per poi raffreddarlo lentamente, ottenendo la forma amorfa (indicata con ν per *vitreous*). Seguendo i consigli presenti sul manuale di *LAMMPS* si è andati ad impostare la variabile di *dampening* ε_T per la temperatura a $100 dt$ e quella per la pressione a $1000 dt$, dove $dt = 2 fs$ è il timestep della simulazione. La pressione esterna (usata solo nel caso della tantala) è stata impostata come isotropa e pari ad $1 atm$.

In figura viene riportata la temperatura impostata (linea arancio) e quella misurata durante la simulazione della silice.

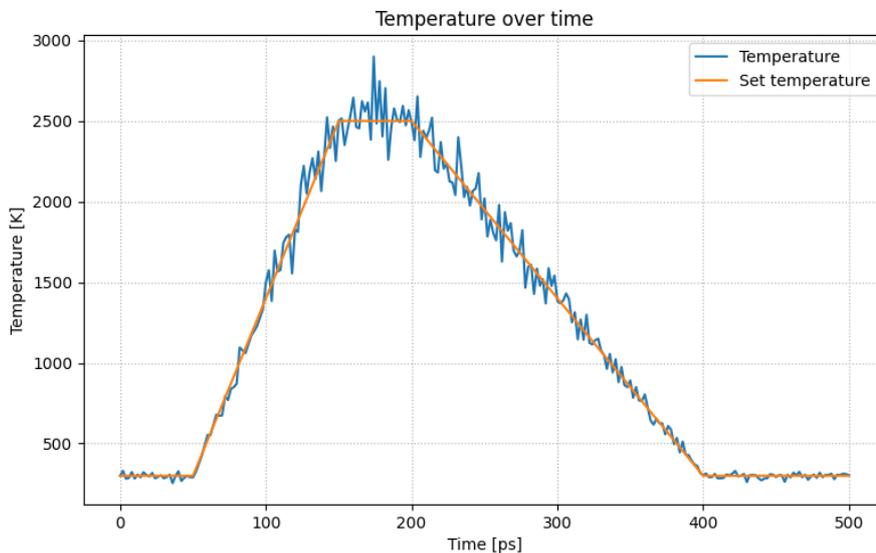


Figura 2.1: Andamento della temperatura, SiO_2

Si è simulata una fase iniziale di rilassamento isoterma del cristallo a $300K$ in modo da poter studiare un cristallo in cui è presente uno spostamento degli atomi dalle posizioni di equilibrio causato dal movimento termico. A questo punto si ha il riscaldamento oltre la temperatura di fusione, un rilassamento del liquido ad alta temperatura per permettere il rimescolamento degli atomi e infine il raffreddamento del liquido che dà origine al solido amorfo. Infine si è andati a rilassare nuovamente il materiale a temperatura ambiente prima di prendere i dati.

La temperatura misurata (linea blu) segue abbastanza bene quella fissata dal programma, con fluttuazioni più importanti ad alte temperature ma abbastanza contenute a temperatura ambiente. Le temperature sono state misurate ogni $1000 dt$.

I campioni usati nell'analisi successiva sono stati presi al termine del primo rilassamento (forma cristallina) e al termine della simulazione (forma amorfa).

Le immagini degli atomi sono state create con il visualizzatore di OVITO[6], ottenendo un semplice modello *ball-and-stick*. Gli atomi non sono in scala con i rispettivi raggi di Van der Waals perché si è voluta concentrare l'attenzione sui legami creati.

Capitolo 3

Risultati della simulazione

3.1 Metodi di analisi

Dalla simulazione si sono ottenute le posizioni relative degli atomi all'interno della cella di simulazione. A partire da questo si sono fatte le seguenti analisi:

Analisi della distribuzione radiale

La *funzione di distribuzione radiale*, indicata con *rdf* o $g(r)$, descrive la densità di probabilità di trovare un atomo a distanza r da un altro. Viene definita come

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \left\langle \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle \quad (3.1)$$

dove $\langle \rangle$ indica la media temporale. Preso un sistema di atomi di densità spaziale uniforme $\rho = \frac{N}{V}$ e considerando l'atomo i come origine, in un guscio sferico di raggio r e spessore dr vi sono $dn(r)$ atomi, con

$$dn(r) = \frac{N}{V} 4\pi r^2 g_i(r) dr$$

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \frac{dn(r)}{dr}$$

La probabilità di trovare l'atomo j a distanza r dall'origine è data da $\langle \delta(r - |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|) \rangle$, dove δ è la delta di Dirac e $\langle \rangle$ indicano la media temporale. In totale vi sono N atomi in V , per cui la media vale

$$dn_i(r) = \frac{1}{N-1} \left\langle \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle dr$$

dove $N-1$ è dato dal fatto che si sta escludendo l'atomo al centro i , ma per sistemi abbastanza grandi $N-1 \approx N$.

La distribuzione permette di stimare come si ordinano gli atomi all'interno del materiale. Ad esempio, per un materiale in forma liquida o amorfa gli atomi si dispongono in modo caotico a grande distanza, per cui dopo un primo picco $g(r)$ tende al valore limite costante 1. Al contrario, in un cristallo le posizioni degli atomi si ripetono uguali in ogni cella elementare, per cui $g(r)$ presenterà dei picchi marcati anche a grandi distanze.

Per ricavare la $g(r)$ a partire dai dati si è andati a misurare tutte le distanze tra due coppie di atomi entro la distanza limite R_{cutoff} ottenendo la distribuzione degli atomi attorno ad un atomo centrale, da cui si è ricavata la $g(r)$ approssimando la δ come una Gaussiana e normalizzando per $\frac{V}{4\pi r^2 N^2}$, con $V = \frac{4\pi R_{cutoff}^3}{3}$, volume attorno a cui si sono andati a cercare i legami per calcolare la $g(r)$.

Non è stato possibile fare la media tra campioni di dati in istanti diversi, per cui la distribuzione è meno liscia di quella che si otterrebbe usando la media, ma le caratteristiche più importanti come picchi e plateau sono lo stesso riconoscibili. La linea nera tratteggiata evidenzia il valore limite della $g(r)$.

Nell'elaborato si riportano le $g(r)$ tra $Si-O$ e $Ta-O$ per studiare il legame tra le due specie e tra $Si-Si$ e $Ta-Ta$ per studiare la differenza tra forma cristallina e amorfa.

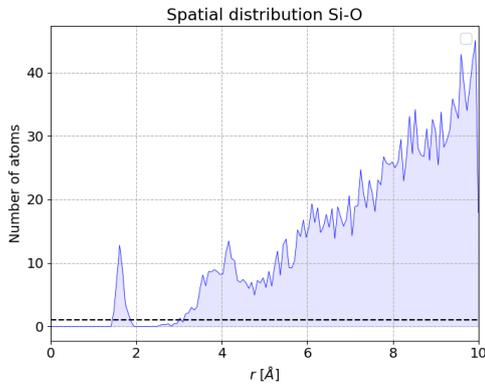


Figura 3.1: Distribuzione della distanza tra gli atomi $\nu-SiO_2$

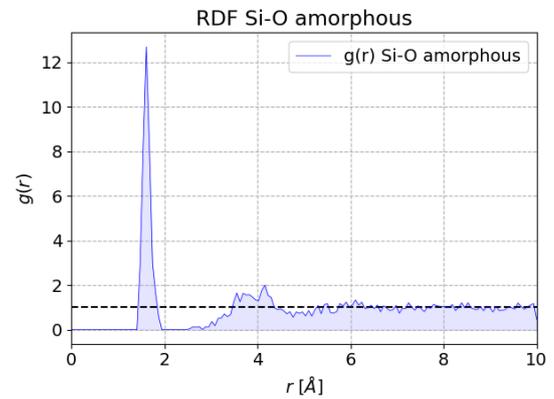


Figura 3.2: $g(r)$, $\nu-SiO_2$

Numero di coordinazione

Per ottenere la coordinazione, cioè il numero di legami fatti da un atomo, si è andati a studiare la distanza tra gli atomi considerando due atomi legati se di specie diversa e a distanza minore di d_{bond} , distanza massima di legame ricavata studiando il primo picco della $g(r)$. Si è andati a tenere conto anche degli atomi nelle celle adiacenti. La previsione è che nel solido amorfo si vada a rompere parte dei legami creando dei numeri di coordinazione più bassa.

Distribuzione degli anelli

Un anello è la più piccola catena chiusa di atomi legati che parte da un atomo e ritorna ad esso passando per un legame diverso da quello di partenza. In questa parte dell'analisi, dopo aver trovato tutti gli atomi legati, è usata una funzione ricorsiva che per ogni atomo restituisce i suoi vicini legati creando un percorso. Si prevede che nella forma amorfa la perdita di legami crei degli anelli più grandi.

Nell'analisi degli anelli si riportano i risultati per gli atomi di Si e Ta, contando solo quelli, per cui un anello a n atomi di Si indica la catena chiusa $(Si - O)_n$.

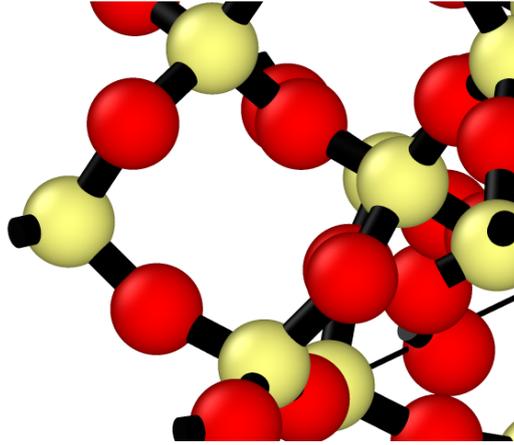


Figura 3.3: Particolare di un anello a 4 atomi di Si (atomi gialli)

3.2 Silice

Cristallo di α - SiO_2 - mp-6930

I cristalli iniziali sono stati presi dal catalogo online *Materials Project*[5] ed è riportato anche l'ID che li identifica nel sito. La forma più semplice di SiO_2 a bassa temperatura e pressione è detta α -quarzo, la cui cella elementare è trigonale con vettori di base $a = b = 5.03 \text{ \AA}$, $c = 5.52 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, con un volume totale di 120.95 \AA^3 . Usando come masse degli atomi $m_O = 15.9994 \text{ u.m.a}$ e $m_{Si} = 28.0885 \text{ u.m.a}$, la densità del cristallo risulta essere 2.48 gcm^{-1} . Le posizioni degli atomi sono date come proiezioni sui vettori di base $\mathbf{r} = A\mathbf{a} + B\mathbf{b} + C\mathbf{c}$.

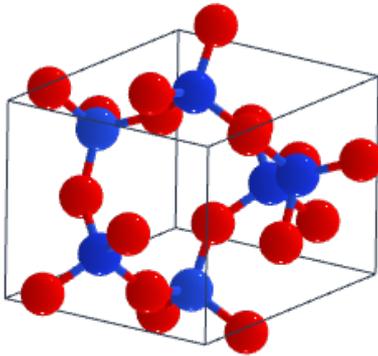


Figura 3.4: Cella elementare di α - SiO_2 ¹

	A	B	C
Si	0.523	0.523	0
Si	0.477	0	2/3
Si	0	0.477	1/3
O	0.585	0.839	0.871
O	0.161	0.746	0.537
O	0.254	0.415	0.204
O	0.839	0.585	0.129
O	0.746	0.161	0.463
O	0.415	0.254	0.796

Tabella 3.1: Posizioni degli atomi

Per comodità la cella è stata trasformata in un'ortorombica nella simulazione in modo da poter lavorare su di un parallelepipedo. Si sono trasformati i vettori di base come $a' = a + b$ e $b' = a - b$, ottenendo come base $a = 5.03 \text{ \AA}$, $b = 4.356 \text{ \AA}$, $c = 5.52 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, con posizioni degli atomi:

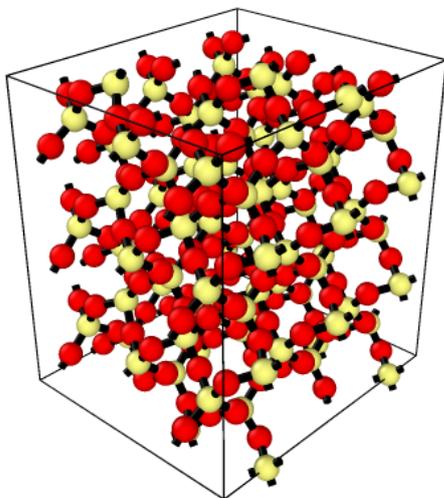
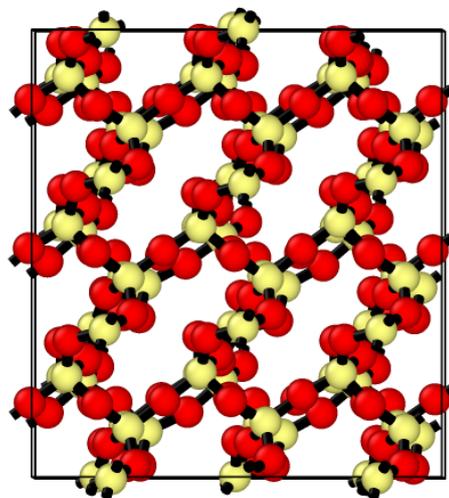
¹L'immagine è presa da *materials project*, in cui gli atomi di Si sono azzurri invece di gialli come in OVITO.

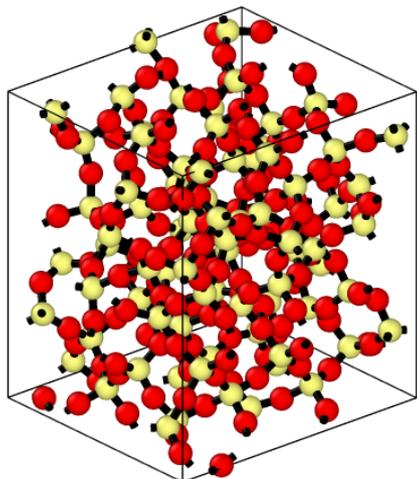
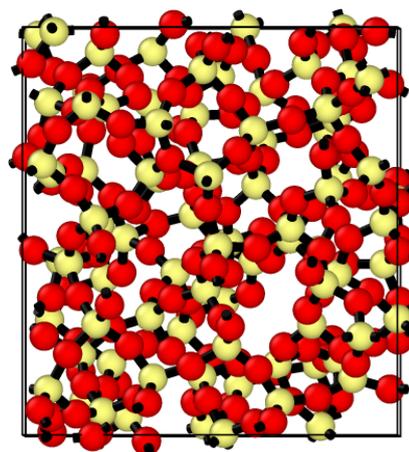
	A	B	C
Si	0.23495	0.4699	0.333333
O	0.21995	0.7319	0.118733
O	0.3411	0.146	0.2146
O	0.43895	0.5859	0.547933
Si	0.5301	0	0
O	0.93895	0.4141	0.452067
Si	0.73495	0.5301	0.666667
O	0.8411	0.854	0.7854
O	0.71995	0.2681	0.881267

Tabella 3.2: Posizioni degli atomi nella cella ortorombica

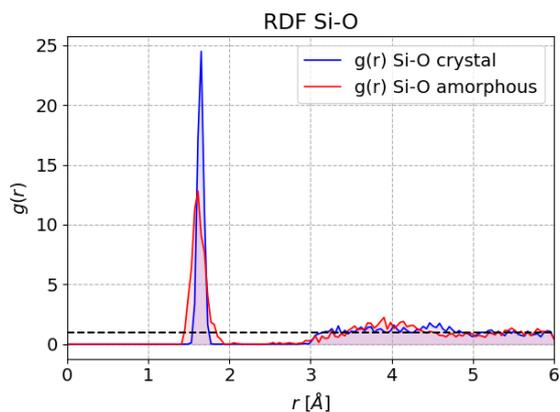
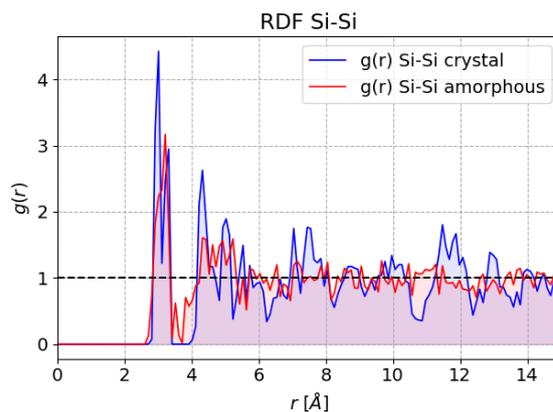
La cella di simulazione è composta da una ripetizione $3 \times 3 \times 3$ della cella elementare, con in totale un volume di $3.27 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$ e con un totale di 243 atomi, 81 di Si e 162 di O. La simulazione è stata fatta su di un range temporale di $500ps$ con step di $2fs$, portando il materiale ad una temperatura di $2500K$ (la temperatura di fusione è $T_f \approx 2000K$).

Risultato della simulazione

Figura 3.5: $\alpha\text{-SiO}_2$ Figura 3.6: $\alpha\text{-SiO}_2$, piano xz

Figura 3.7: ν - SiO_2 Figura 3.8: ν - SiO_2 , piano xz

Dalla simulazione si nota chiaramente, soprattutto se si considera il piano xz , che la forma amorfa ha perso l'ordine tipico della struttura cristallina.

Figura 3.9: $g(r)$ Si-OFigura 3.10: $g(r)$ Si-Si

Dall'analisi della $g(r)$ si nota come il legame tra gli atomi di silicio e di ossigeno non cambia nelle due forme: il primo picco, che rappresenta la distanza di legame, si allarga ma rimane nella stessa posizione.

Osservando la $g(r)$ tra gli atomi di silicio si nota come per α - SiO_2 sono presenti dei picchi molto marcati anche oltre 10\AA , mentre per la forma amorfa ν - SiO_2 la $g(r)$ è vicina al valore limite 1.

La $g(r)$ non è molto liscia perché non si è presa la media su più campioni, e si è preferito non aumentare il numero di punti in cui è diviso l'asse x e ottenere una curva più liscia per non perdere la forma del primo picco. Si è presa come distanza massima di legame $r_{bond} = 2.0\text{\AA}$ per proseguire l'analisi.

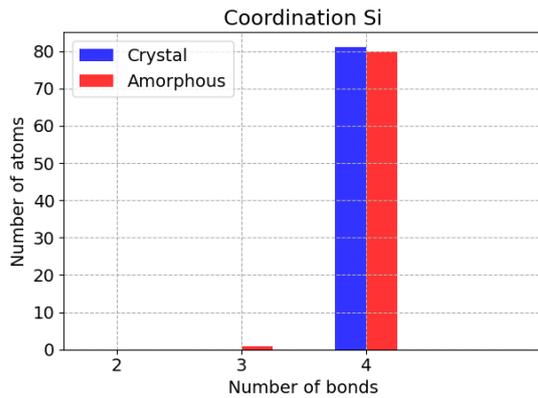


Figura 3.11: Coordinazione del silicio

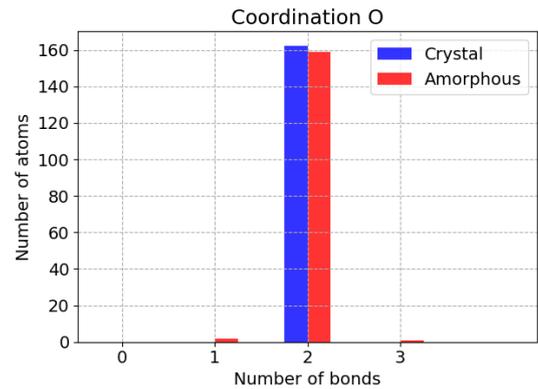


Figura 3.12: Coordinazione dell'ossigeno

Nel cristallo il silicio fa sempre 4 legami e l'ossigeno 2. Nel solido amorfo la quantità di legami persa è piccola: il 98.8% del silicio e il 98.2% dell'ossigeno mantiene rispettivamente 4 e 2 legami, nei bin adiacenti si trovano solo 1-2 atomi.

La differenza tra $\alpha\text{-SiO}_2$ e $\nu\text{-SiO}_2$ più evidente è la distribuzione degli anelli di Si, con la tendenza degli atomi nella forma amorfa a formare anelli più grandi. Si nota anche la presenza di un anello da tre atomi.

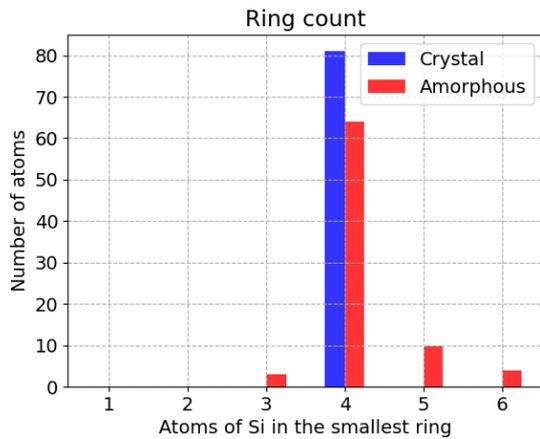


Figura 3.13: Distribuzione degli anelli

Lunghezza anello	N atomi	% sul totale
3	3	3.7%
4	64	79.0%
5	10	12.4%
6	4	4.9%

Tabella 3.3: Distribuzione degli anelli, $\nu\text{-SiO}_2$

Dai risultati di questa analisi se ne deduce che la procedura utilizzata per la simulazione del materiale amorfo sia corretta e che quindi si possa applicare al modello più complesso della tantala.

3.3 Tantala

Sono state fatte varie simulazioni di diverse dimensioni per ottenere un campione migliore. Si è notato che a differenza della silice sono necessarie celle più grandi per ottenere una buona simulazione dello stato amorfo, probabilmente a causa del fatto che gli atomi di Ta sono molto più pesanti di quelli di Si e quindi tendono a muoversi poco e a risentire maggiormente della struttura cristallina imposta dalle celle di simulazione adiacenti. Inoltre per aumentarne gli spostamenti atomici senza allungare la durata della simulazione si è andati ad alzare la temperatura ben sopra il punto di fusione e a considerare la possibilità per il sistema di espandersi e di contrarsi, aggiungendo quindi il barostato. Il sistema così è diventato isobaro e come pressione si è impostata una pressione esterna isotropa e costante pari a 1 atm.

Cristallo di $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ - mp-554867

Il catalogo di *materials project* riporta varie celle elementari per il modello di tantala. Poiché però il materiale viene comunque analizzato alla fine di un rilassamento isoterma non è necessario impostare una struttura di partenza termodinamicamente stabile, per cui si è scelta la forma più semplice di $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, contenente 7 atomi, invece di una struttura più grande e complessa.

La cella elementare è ortorombica con vettori di base $a = 3.70 \text{ \AA}$, $b = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 6.53 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, volume totale di 94.0 \AA^3 , e contiene 7 atomi. Usando $m_{\text{Ta}} = 180.9479 \text{ u.m.a.}$, si ottiene $d = 7.81 \text{ gcm}^{-1}$.

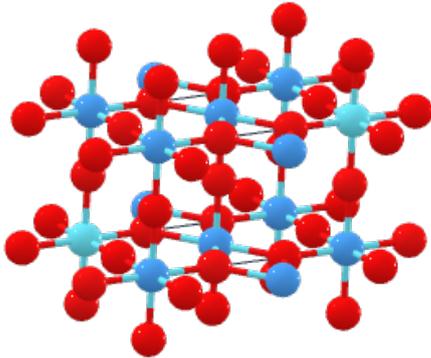


Figura 3.14: Cella elementare

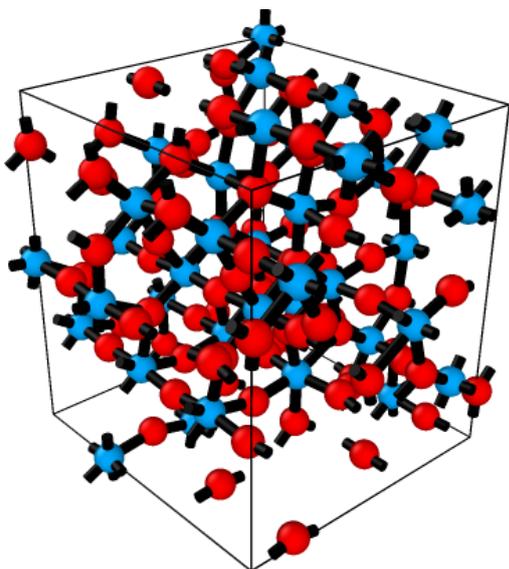
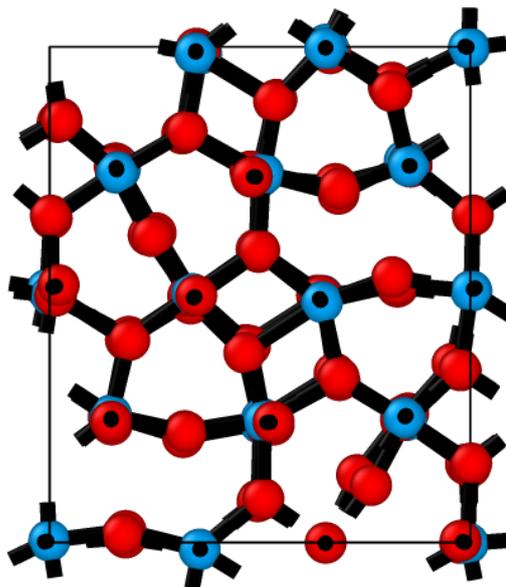
	A	B	C
Ta	0.0	0.0	0.0
Ta	0.5	0.0	0.5
O	0.5	0.0	0.0
O	0.0	0.5	0.0
O	0.5	0.5	0.5
O	0.0	0.0	0.32
O	0.0	0.0	0.68

Tabella 3.4: Posizione degli atomi

Delle varie simulazioni fatte si riportano una con 126 atomi (36 atomi di Ta, 90 di O), data dalla ripetizione $3 \times 3 \times 2$ della cella elementare, e una con 336 atomi (96 atomi di Ta, 240 di O), data da una ripetizione $4 \times 4 \times 3$ della cella elementare. In entrambi i casi si è ripetuta una volta in meno la struttura lungo l'asse più lungo, z .

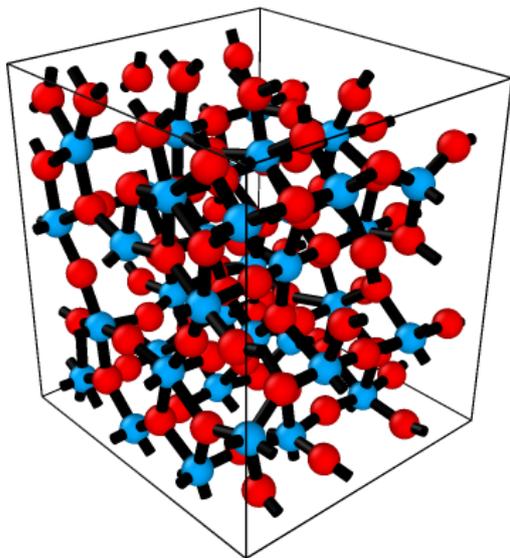
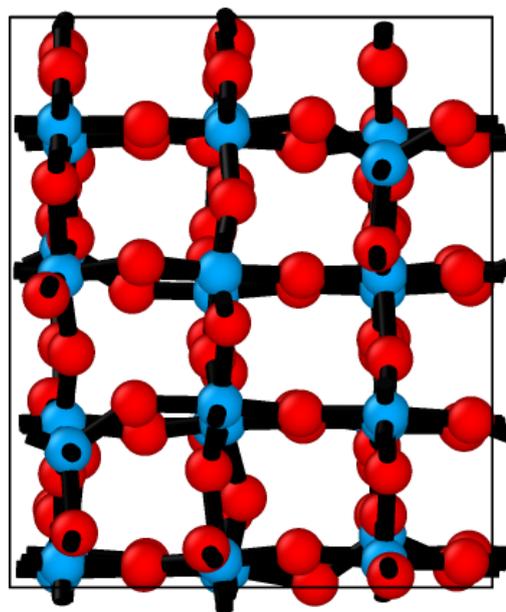
Rispetto alla silice, si sono allungati i tempi della simulazione per permettere un rimescolamento più completo e si è portata la temperatura ben sopra il punto di fusione ($5000K$, con $T_f = 2150K$) per accorciare il tempo richiesto dal rimescolamento, portando la durata totale della simulazione a $800ps$ sempre con step di $2fs$.

Modello a 126 atomi

Figura 3.15: $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Figura 3.16: $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, piano xz

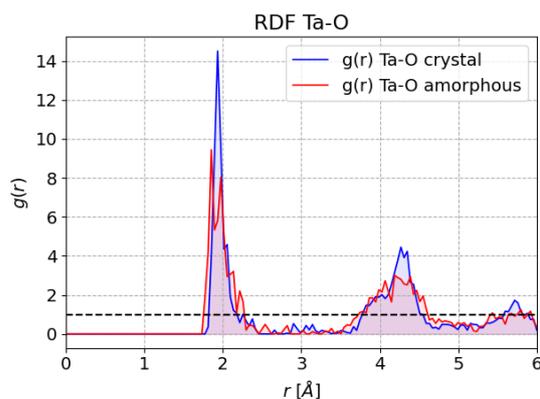
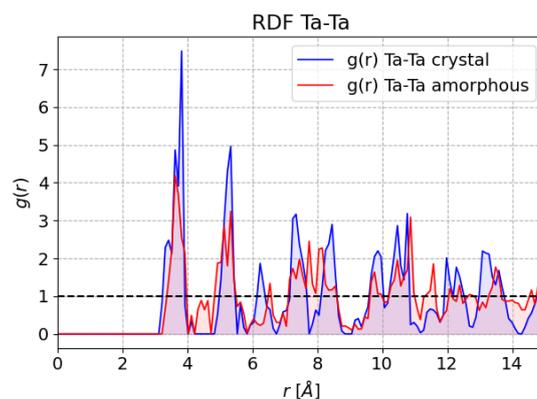
Come previsto la struttura iniziale non è stabile e al termine del rilassamento gli atomi si ridispongono creando una nuova struttura cristallina.

Il volume della simulazione va da 1690\AA^3 iniziali a 1580\AA^3 e infine a 1620\AA^3 per la forma amorfa. La differenza in volume tra il cristallo teorico e quello ottenuto è del 6.5% (il che non è un problema, perché la forma cristallina teorica è instabile), mentre tra la forma cristallina e quella amorfa è del 2.5%. Quest'ultima differenza può essere causata da una fluttuazione del volume, ma poiché ha un valore simile alla stessa variazione nel modello a 336 atomi (3.2%), è probabilmente una variazione reale del volume dovuto alla differenza tra le strutture $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Figura 3.17: $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Figura 3.18: $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$, piano xz

Si nota, soprattutto guardando lungo l'asse y , che nel solido amorfo si è presente una struttura regolare, che non è un residuo del cristallo iniziale, che viene distrutto nella fase liquida. Si

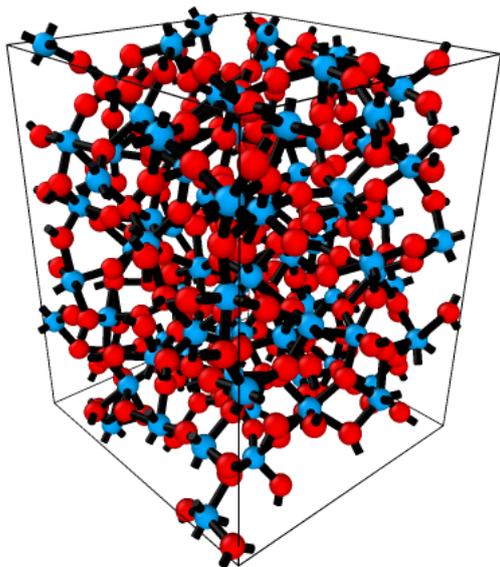
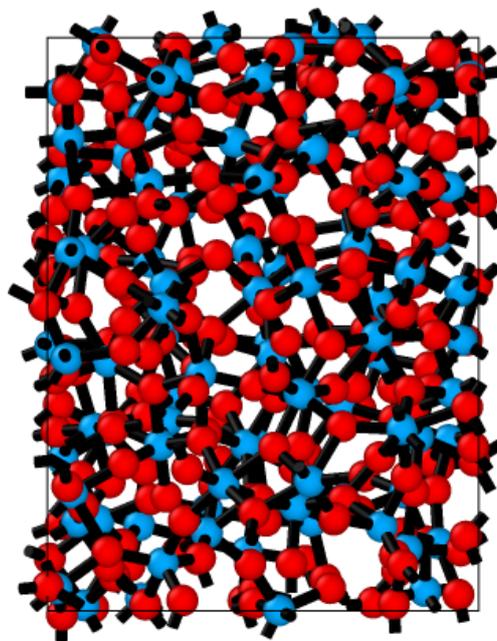
tratta quindi di una nuova struttura cristallina che si va a creare aiutata probabilmente dalla presenza delle celle adiacenti che sono abbastanza vicine da forzare un nuovo ordine cristallino.

Figura 3.19: $g(r)$ Ta-OFigura 3.20: $g(r)$ Ta-Ta

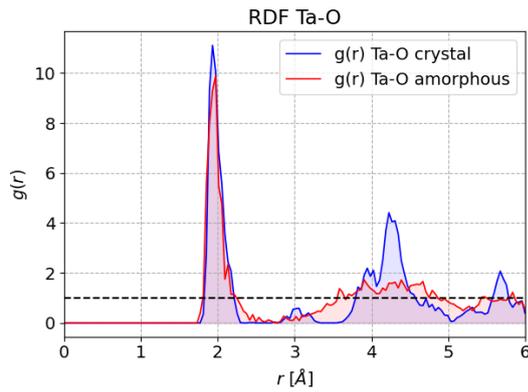
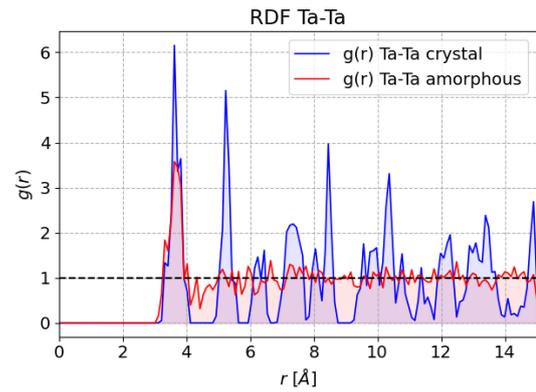
Dall'analisi della $g(r)$ si vede chiaramente come il materiale non sia in una buona forma amorfa, infatti la $g(r)$ Ta-Ta nella forma amorfa non diventa costante ma continua ad avere picchi. Se ne deduce che il processo di *quenching* in questo caso non è stato efficace.

Modello a 336 atomi

La struttura cristallina iniziale è simile a quella a 126 atomi, mentre nella struttura amorfa si nota che gli atomi sono distribuiti in modo più casuale.

Figura 3.21: ν - Ta_2O_5 Figura 3.22: ν - Ta_2O_5 , piano xz

Anche la $g(r)$ Ta-Ta è più vicina a quella prevista per un materiale amorfo, e anche la $g(r)$ Ta-O amorfa segue meno la forma cristallina.

Figura 3.23: $g(r)$ Ta-OFigura 3.24: $g(r)$ Ta-Ta

La $g(r)$ non ha una vera e propria interruzione dopo il primo picco. Si è scelto di prendere come distanza massima di legame $Ta-O$ $d_{bond} = 2.6\text{\AA}$.

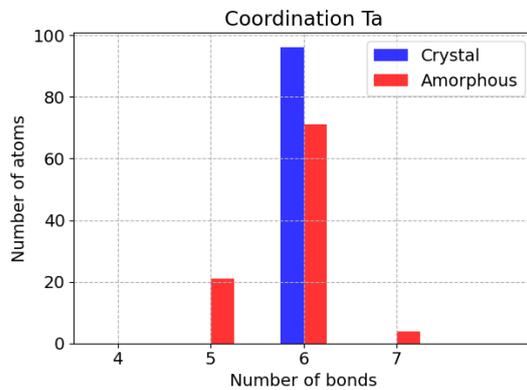


Figura 3.25: Coordinazione del tantalio, modello a 336 atomi

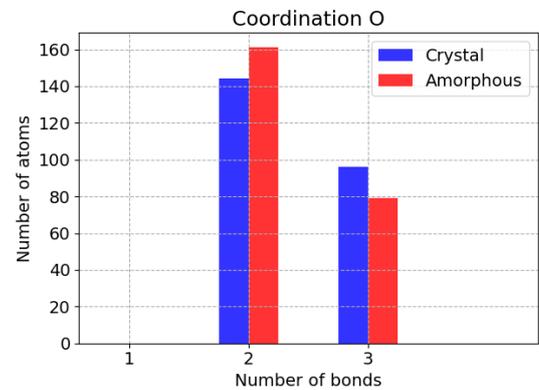


Figura 3.26: Coordinazione dell'ossigeno, modello a 336 atomi

Nel cristallo Ta fa sempre 6 legami, mentre il 60% degli atomi di O fa 2 legami e il 40% ne fa 3. Questo risultato si ottiene uguale anche nel modello a 126 atomi. Nella $\nu-Ta_2O_5$ invece i rapporti sono:

Coordinazione	N atomi	% sul totale
5	7	19.4%
6	24	66.7%
7	5	13.9%

Tabella 3.5: Coordinazione Ta, $\nu-Ta_2O_5$ a 126 atomi

Coordinazione	N atomi	% sul totale
2	56	62.2%
3	34	37.8%

Tabella 3.6: Coordinazione O, $\nu-Ta_2O_5$ a 126 atomi

Coordinazione	N atomi	% sul totale
5	21	21.9%
6	71	74.0%
7	4	4.1%

Tabella 3.7: Coordinazione Ta, $\nu-Ta_2O_5$ a 336 atomi

Coordinazione	N atomi	% sul totale
2	161	67.1%
3	79	32.9%

Tabella 3.8: Coordinazione O, $\nu-Ta_2O_5$ a 336 atomi

I valori di coordinazione sono abbastanza simili. In entrambi i modelli gli atomi di Ta passano

da 6 a 5,6,7 legami e l'ossigeno tende a perdere il terzo legame e a favorire 2 legami (il fenomeno è più marcato per il modello a 336 atomi).

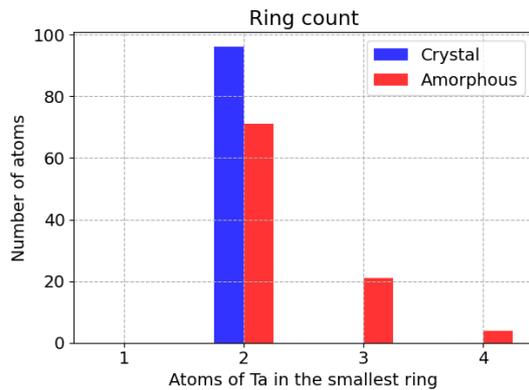


Figura 3.27: Distribuzione degli anelli, modello a 336 atomi

Lunghezza anello	N atomi	% sul totale
2	33	91.7%
3	3	8.3%

Tabella 3.9: Distribuzione degli anelli, ν - Ta_2O_5 a 126 atomi

Lunghezza anello	N atomi	% sul totale
2	71	74.0%
3	21	21.9%
4	4	4.1%

Tabella 3.10: Distribuzione degli anelli, ν - Ta_2O_5 a 336 atomi

La differenza tra le due strutture si nota nella distribuzione degli anelli: il 91.7% degli atomi nel modello a 126 atomi tende a creare anelli di lunghezza 2 come nel cristallo, mentre nella modello più grande solo il 74% degli atomi di Ta resta in una anello da 2.

Se ne conclude che il modello a 336 atomi rappresenta molto meglio la forma amorfa rispetto al modello a 126.

Capitolo 4

Proprietà ottiche della tantala

Le posizioni degli atomi ottenute attraverso la simulazione sono state utilizzate per calcolare le proprietà ottiche e vibrazionali della ν - Ta_2O_5 da principi primi.

Le simulazioni sono state realizzate con il software *Quantum Espresso*, applicando la teoria del funzionale della densità (DFT). Il sistema quindi è stato prima rilassato per ottenere un sistema all'equilibrio con le nuove forze in gioco, poi si sono spostati uno alla volta gli atomi di $\Delta = 0.1\text{\AA}$ e si è calcolata la nuova forza agente tra gli atomi in modo da poterne calcolare le derivate attraverso il metodo delle differenze finite. Questo è stato ripetuto applicando campi elettrici uniformi \mathcal{E} lungo le direzioni cartesiane per ottenere le derivate delle forze in presenza di tali campi.

A causa del tempo necessario per calcolare tutti i dati, si è potuto ottenere la funzione dielettrica e lo spettro Raman solo per il modello più piccolo.

4.1 Spettro vibrazionale

Le equazioni usate per calcolare le proprietà ottiche della tantala sono state ricavate dall'articolo *medium range structure of vitreous SiO₂ obtained through first-principles investigations of vibrational spectra* di Giacomazzi, Umari e Pasquarello[3].

Le proprietà vibrazionali di un materiale sono date dalla derivata seconda dell'energia rispetto allo spostamento degli atomi. Si definisce quindi la parte analitica della matrice dinamica

$$D_{IiJj} = \frac{1}{\sqrt{m_I m_J}} \frac{\partial^2 E^{tot}}{\partial r_{Ii} \partial r_{Jj}} = -\frac{1}{\sqrt{m_I m_J}} \frac{\partial F_{Jj}}{\partial r_{Ii}}$$

dove I, J indicano gli atomi coinvolti, mentre i, j sono le direzioni cartesiane lungo cui calcolare la derivata. $\frac{\partial F_{Jj}}{\partial r_{Ii}}$ viene ricavato spostando l'atomo I dalla sua posizione di equilibrio di $\Delta = 0.1\text{\AA}$ lungo i e calcolando la j -esima componente della forza sul J -esimo atomo e applicando il metodo delle differenze finite.

La matrice dinamica viene diagonalizzata trovando gli autovalori $\lambda_n = \omega_n^2$ e da questi le frequenze ω_n , e gli autovettori ξ^n da cui si ricavano gli spostamenti atomici associati come $\mathbf{u}_I^n = \frac{\xi_I^n}{\sqrt{m_I}}$. Da questo si può ricavare la densità di stati vibrazionali come

$$Z(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_n \delta(\omega - \omega_n)$$

dove al posto di δ si è usata una gaussiana con ampiezza di 25 cm^{-1} .

Gli spettri ottenuti per i modelli a 126 e a 336 atomi hanno intensità diverse poiché l'integrale restituisce il numero di atomi nel sistema. La forma è simile, con il modello a 336 atomi più liscio di quello a 126 atomi, probabilmente perché più amorfo.

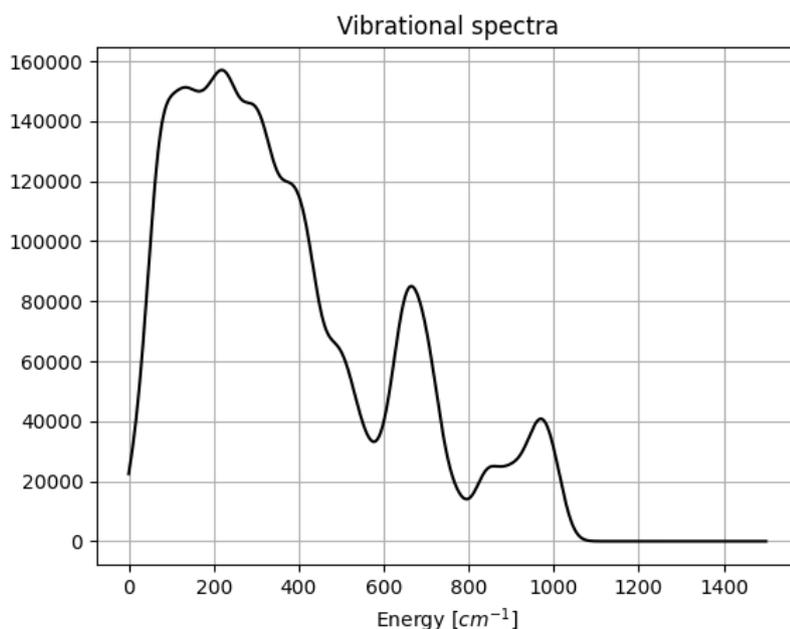


Figura 4.1: Spettro vibrazionale $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$, modello a 126 atomi

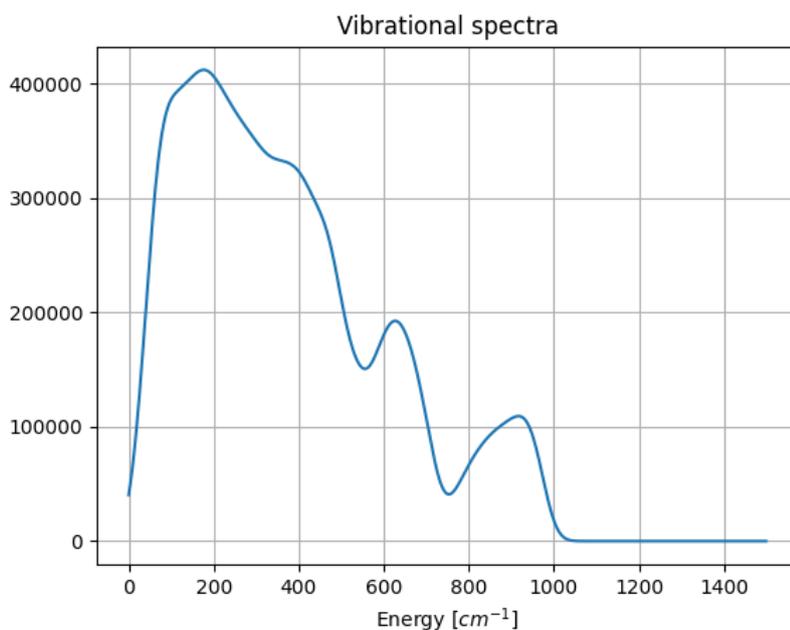


Figura 4.2: Spettro vibrazionale $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$, modello a 336 atomi

4.2 Funzione dielettrica

La funzione dielettrica del materiale rappresenta la sua risposta all'applicazione di un campo elettrico. Ad alte frequenze si ha che il tensore dielettrico ε_∞ è dato da

$$(\varepsilon_\infty)_{ij} = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}$$

dove χ è la suscettibilità dielettrica del mezzo, data da

$$\chi_{ij} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 E^{tot}}{\partial \mathcal{E}_i \partial \mathcal{E}_j} = \frac{\partial P_i^{el}}{\partial \mathcal{E}_j}$$

dove P_i^{el} è la polarizzazione degli elettroni dovuta al campo elettrico \mathcal{E}_i . Poichè il materiale è amorfo, si è supposto che ε_∞ sia con buona approssimazione isotropo.

Si definiscono poi i tensori di carica effettiva di Born, che rappresentano la polarizzazione dovuta allo spostamento dell' I -esimo atomo nell' i -esima direzione come

$$Z_{I,ik}^* = V \frac{\partial P_i^{el}}{\partial r_{Ik}} = -\frac{\partial^2 E^{tot}}{\partial \mathcal{E}_i \partial r_{Ik}} = \frac{\partial F_{Ik}}{\partial \mathcal{E}_i}$$

che viene calcolata applicando dei campi elettrici finiti e misurando le forze indotte indotte sugli atomi in questa nuova configurazione.

Ad ogni modo di vibrazione si associa un'ampiezza di oscillazione della carica effettiva data dal tensore di Born per lo spostamento dovuto alla vibrazione

$$\mathcal{F}_j^n = \sum_{Ik} Z_{I,jk}^* \frac{\xi_{Ik}^n}{\sqrt{m_I}}$$

Da questo si ricava la funzione dielettrica come

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{3V} \sum_n \frac{|\mathcal{F}^n|^2}{\omega_n^2}$$

ω_n^2 è un valore complesso. La funzione dielettrica ha come parte reale

$$Re(\varepsilon(\omega)) = \varepsilon_\infty + \frac{4\pi}{3V} \sum_n \frac{|\mathcal{F}^n|^2}{\omega^2 - \omega_n^2}$$

e come parte immaginaria

$$Im(\varepsilon(\omega)) = \frac{4\pi^2}{3V} \sum_n \frac{|\mathcal{F}^n|^2}{2\omega_n} \delta(\omega - \omega_n)$$

Le due componenti sono legate alle proprietà di trasmissione ed assorbimento della luce da parte del materiale. L'indice di rifrazione vale infatti $n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$, dove μ_r è la funzione dielettrica relativa, che vale ≈ 1 per la maggior parte dei materiali non magnetici. n può essere visto in senso complesso come $n = n_r + ik$, dove n_r è l'indice di rifrazione che descrive la trasmissione nel mezzo e k è il coefficiente di estinzione che descrive l'assorbimento. Da questo si ricava

$$n = \sqrt{\frac{|\varepsilon| + Re(\varepsilon)}{2}}$$

$$k = \sqrt{\frac{|\varepsilon| - \text{Re}(\varepsilon)}{2}}$$

La costante dielettrica è stata calcolata solo per il modello a 126 atomi, usando come valore di $\varepsilon_\infty = 4.66$, presa dall'articolo [2].

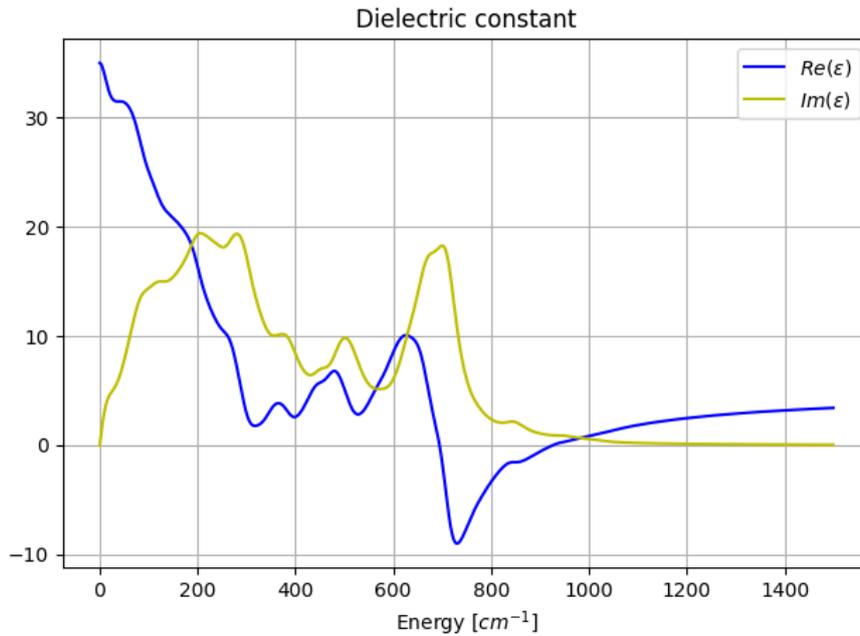


Figura 4.3: Costante dielettrica, $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$

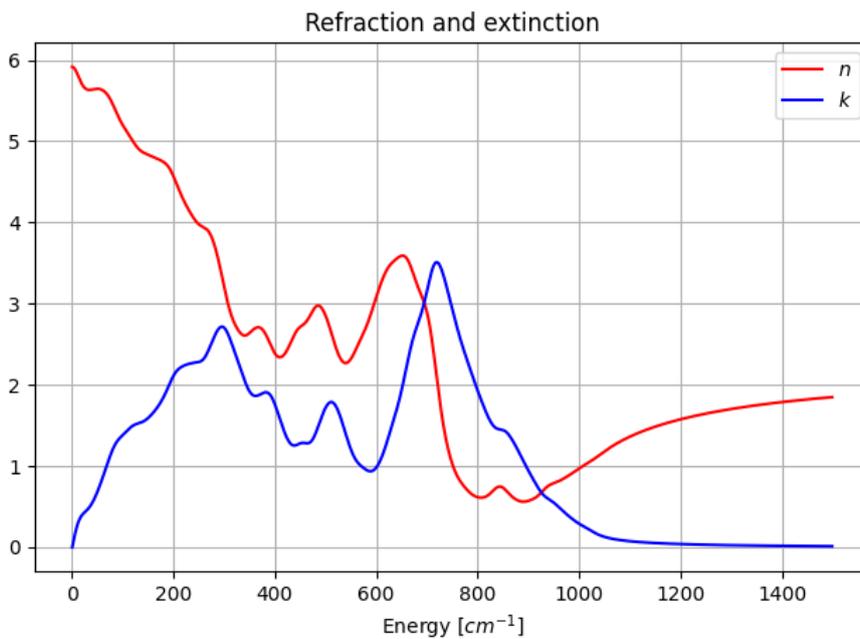


Figura 4.4: Indici di rifrazione ed estinzione, $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$

4.3 Spettro Raman

Il processo di *scattering Raman* descrive lo *scattering* di un fotone con il mezzo con la creazione/annichilazione di un fonone vibrazionale. Il processo dipende dalla frequenza ω_L e polarizzazione \mathbf{e}_L del fotone incidente e da quelle del fotone uscente, ω_S e \mathbf{e}_S . Il fonone creato ha energia data da $\hbar\omega_n = \hbar(\omega_L - \omega_S)$. La sezione d'urto lontano dalla risonanza (cioè dal gap di banda) è data dall'approssimazione di Placzek in cui si trascura la dipendenza da ω_L :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \approx \sum_n |\mathbf{e}_S \cdot \mathcal{R}^n \cdot \mathbf{e}_L|^2 \frac{\hbar}{2\omega_n} [n_B(\hbar\omega_n) + 1] \delta(E - \hbar\omega_n)$$

dove E è l'energia scambiata e $n_B(\hbar\omega_n)$ il numero di occupazione bosonica del fonone creato, \mathcal{R}^n è il tensore di suscettibilità Raman associato all' n -esimo modo di vibrazione

$$\mathcal{R}_{ij}^n = \sqrt{V} \sum_{Ik} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial r_{Ik}} \frac{\xi_{Ik}^n}{\sqrt{m_I}}$$

Nel calcolo fatto si è usata la sezione d'urto ridotta, data da

$$\left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right|_{red} \approx \sum_n |\mathbf{e}_S \cdot \mathcal{R}^n \cdot \mathbf{e}_L|^2 \delta(E - \hbar\omega_n)$$

La derivata della suscettibilità elettrica si può calcolare come

$$\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial r_{Ik}} = \frac{1}{V} \frac{\partial F_{Ik}}{\partial \mathcal{E}_i \partial \mathcal{E}_j}$$

Nel grafico si riporta la sezione d'urto, in unità arbitrarie, per fotoni incidenti ed emessi con polarizzazione parallela (HH) o perpendicolare (HV), in funzione dell'energia scambiata.

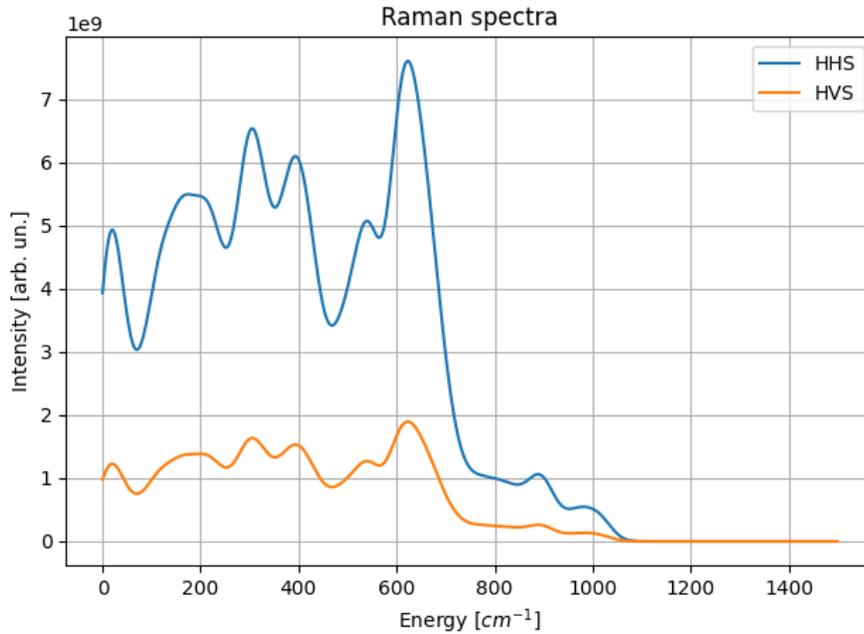


Figura 4.5: Spettro Raman ridotto, $\nu\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Bibliografia

- [1] R Bassiri et al. «Probing the atomic structure of amorphous Ta₂O₅ mirror coatings for advanced gravitational wave detectors using transmission electron microscopy». In: *Journal of Physics: Conference Series* 241.1 (lug. 2010), p. 012070. DOI: 10.1088/1742-6596/241/1/012070. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/241/1/012070>.
- [2] Trevor J. Bright et al. *Infrared Optical Properties of amorphous and nanocrystalline ta₂o₅ thin films*. URL: https://ecommons.udayton.edu/cme_fac_pub/102/.
- [3] Luigi Giacomazzi, P. Umari e Alfredo Pasquarello. «Medium-range structure of vitreous SiO₂ through first-principles investigation of Vibrational Spectra». In: *Physical Review B* 79.6 (2009). DOI: 10.1103/physrevb.79.064202.
- [4] Paolo Giannozzi et al. «Quantum Espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials». In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.39 (2009), p. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [5] Anubhav Jain et al. *Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*. Lug. 2013. URL: <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- [6] Alexander Stukowski. «Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool». In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18.1 (dic. 2009), p. 015012. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012. URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
- [7] A. P. Thompson et al. «LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales». In: *Comp. Phys. Comm.* 271 (2022), p. 108171. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [8] Jonathan Trinastic et al. «Unified interatomic potential and energy barrier distributions for amorphous oxides». In: *The Journal of chemical physics* 139 (ott. 2013), p. 154506. DOI: 10.1063/1.4825197.