

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Ana Claudia Kipper

**TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS  
COM N, B E SI**

Santa Maria, RS  
2017



**Ana Claudia Kipper**

**TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS COM N, B E SI**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Física.**

ORIENTADOR: Prof. Leandro Barros da Silva

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Kipper, Ana Claudia  
Transporte Térmico em Nanofitas de Grafeno Dopadas  
com N, B e Si / Ana Claudia Kipper.- 2017.  
139 p.; 30 cm

Orientador: Leandro Barros da Silva  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Educação Física, RS, 2017

1. Condutividade térmica 2. Nanofitas de grafeno I.  
da Silva, Leandro Barros II. Título.

---

©2017

Todos os direitos autorais reservados a Ana Claudia Kipper. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: [anackipper@gmail.com](mailto:anackipper@gmail.com)



**Ana Claudia Kipper**

**TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS COM N, B E SI**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Física.**

**Aprovado em 28 de agosto de 2017:**

---

**Leandro Barros da Silva, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Lúcio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)**

---

**Jonas Anversa, Dr. (IFRS)**

---

**Jonas Maziero, Dr. (UFSM)**

---

**Jussane Rossato, Dra. (UNIFRA)**



## DEDICATÓRIA

*Á todos que me apoiaram nessa caminhada. Um mar tranquilo não produz bons marinheiros.*



## AGRADECIMENTOS

*Esta tese é o resultado do trabalho de pesquisa desenvolvido nos quatro anos de doutorado. Neste período tive momentos fascinantes e de intenso trabalho aprendendo e adquirindo novas experiências, mas como qualquer tese, também teve momentos de frustração, ansiedade e algumas preocupações. Mas o doutorado me deu a oportunidade de conhecer colegas de trabalho, amigos e pessoas muito especiais que sempre serão lembradas e levadas no meu coração.*

*À todos eles, o meu profundo agradecimento e carinho.*

- Aos meus pais, Pedro e Neucila, pelo amor e carinho.*
- Ao meu noivo Thiago Schmeling Fontana, por todo amor, carinho e compreensão. Obrigada por sempre estar ao meu lado.*
- Aos amigos e colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais (LEEL-MAT), pela ajuda e incentivo.*
- Meu especial agradecimento ao meu orientador, Leandro Barros da Silva, pelo incentivo, credibilidade e principalmente pela paciência durante esses quatro anos de doutorado.*
- À todos os professores que fizeram parte dessa caminhada.*
- Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria.*
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas (CAPES), pelo incentivo financeiro.*
- Agradeço a Deus, pela vida.*

*Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram diretamente ou indiretamente na minha formação. À todos meu sincero MUITO OBRIGADA.*



*O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.*

*(Benjamin Disraeli)*



## RESUMO

### TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS COM N, B E SI

AUTORA: Ana Claudia Kipper

ORIENTADOR: Leandro Barros da Silva

O recente progresso da pesquisa em nanoestruturas de carbono e a questão do gerenciamento térmico estabeleceram uma grande demanda em relação a compreensão científica do transporte térmico nestes nanomateriais. Além disso, estes materiais servem como blocos fundamentais para a criação de novas nanoestruturas, com propriedades físicas diferenciadas, que podem ser modificadas e controladas visando aplicações específicas. Estudos experimentais nesta área são promissores, porém falta um maior entendimento destas novas estruturas e suas propriedades. Neste contexto, simulação de dinâmica molecular é uma ferramenta eficaz para cálculos de condutividade térmica e do espectro vibracionais dos fônons. O objetivo deste trabalho é propor novas nanoestruturas baseadas em carbono, buscar um melhor entendimento de suas propriedades térmicas, de modo a verificar a aplicabilidade em nanodispositivos. Na primeira parte desse trabalho, apresentamos os resultados da condutividade térmica e do espectro vibracional dos fônons em folhas de grafeno e nanofitas de grafeno pristina, onde observamos que a condutividade térmica em nanofitas apresenta uma redução em relação as folhas de grafeno e que este comportamento é devido ao efeito de bordas. Também analisamos o comportamento da condutividade térmica em função do comprimento e largura das nanofitas de grafeno, onde observamos um aumento na condutividade térmica conforme as dimensões da amostra aumentam. Além disso, observamos que a condutividade térmica apresenta um comportamento de dependência com a temperatura do sistema. Após a caracterização das propriedades térmicas das nanofitas de grafeno pristina, focamos nas possíveis estratégias para controlar o transporte de calor nestes materiais. Uma possibilidade é explorar a saturação das bordas e a dopagem das nanofitas de grafeno. Assim, investigamos a condutividade térmica em nanofitas com bordas saturadas com átomos de hidrogênio e nanofitas dopadas com átomos de nitrogênio, boro e silício. A condutividade térmica estimada em nanofitas saturadas/dopadas é drasticamente reduzida. Uma análise de densidade vibracional dos fônons é realizada para explicar essa diferença, mostrando que a densidade dos modos vibracionais dos fônons são diferentes quando comparada as nanofitas tipo pristina.

**Palavras-chave:** Condutividade Térmica, Nanofitas de Grafeno, Dopagem.



## **ABSTRACT**

### **THERMAL TRANSPORT IN DOPED GRAPHENE NANORIBBONS WITH N, B AND SI**

**AUTHOR:** Ana Claudia Kipper

**ADVISOR:** Leandro Barros da Silva

The recent progress of the research on carbon nanostructures and the issue of thermal management have established a great demand in relation to the scientific understanding of thermal transport in these nanomaterials. In addition, these materials serve as fundamental blocks for the creation of new nanostructures with different physical properties that can be modified and controlled for specific applications. Experimental studies in this area are promising, but a greater understanding of these new structures and their properties is deficient. In this context, molecular dynamics simulation is a powerful tool for calculations of thermal conductivity and vibrational spectrum of the phonons. The objective of this work is to propose new nanostructures based on carbon, to obtain a better understanding of its thermal properties, in order to verify the applicability in nanodevices. In the first part of this thesis, we present the results of the thermal conductivity and the vibrational spectrum of the phonons in graphene sheets and graphene nanoribbons pristine, where we observe that the thermal conductivity in nanoribbons presents a reduction in relation to graphene sheets and that this behavior is due to the effect of edges. We also analyzed the behavior of thermal conductivity as a function of the graphene nanoribbons length and width, where we observed an increase in thermal conductivity as the sample size increased. In addition, we observed that the thermal conductivity presents a behavior of dependence with the temperature of the system. After characterizing the thermal properties of pristine graphene nanoribbons, we focused on possible strategies to control the heat transfer in these materials. One possibility is to explore the edge saturation and the doping of the graphene nanoribbons. Thus, we investigate the thermal conductivity in nanoribbons with saturated edges with hydrogen atoms and nanoribbons doped with nitrogen, boron and silicon atoms. The estimated thermal conductivity in saturated/doped nanoribbons is drastically reduced. A vibrational density analysis of the phonons is performed to explain this difference, showing that the density of the vibrational modes of the phonons are different when compared to pristine type nanoribbons.

**Keywords:** Thermal Conductivity, Graphene nanoribbons, Doping



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Configuração eletrônica de um átomo de carbono (a) no seu estado fundamental; (b) no seu estado excitado. ....	27
Figura 1.2 – Representação da configuração eletrônica do carbono para hibridização do tipo: (a) $sp^3$ ; (b) $sp^2$ (b) $sp$ . ....	28
Figura 1.3 – Representação do grafeno, material com dimensões 2D utilizado para a construção de materiais com outras dimensionalidades: (a) fulereno, (b) nanotubo de carbono e (c) o grafite. ....	29
Figura 1.4 – (a) Estrutura de rede do grafeno vista através da uma rede triangular com dois átomos (A e B) na base expandida pelos vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ . ....	31
Figura 1.5 – Estrutura da rede recíproca expandida pelos vetores $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ . ....	32
Figura 1.6 – Rede cristalina do grafeno ilustrando as direções de corte para a obtenção de nanofitas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . ....	33
Figura 1.7 – Geometria de uma nanofitas de grafeno do tipo: (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> . ....	34
Figura 1.8 – Condutividade térmica obtida via método experimental como função da temperatura. ....	35
Figura 1.9 – Condutividade térmica ( $\kappa$ ) do grafeno em função do comprimento da amostra (L). Neste estudo a resistência térmica de contato foi negligenciada em $T=300K$ e $T=120K$ , respectivamente. ....	39
Figura 1.10 – Resultados experimentais da dependência da condutividade térmica em função do comprimento da amostra. Neste caso, a resistência térmica devido a junção grafeno-substrato é negligenciada (quadrados vermelhos), 5% (círculos azuis) e 11,5% (círculos marrons) em uma amostra de $9\mu m$ de comprimento. O gráfico interno ilustra a dependência da condutividade térmica em função do comprimento para sistemas unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D). ....	40
Figura 1.11 – (a) Condutância térmica em relação a área da seção transversal em função da temperatura das GNRs; (b) Condutividade térmica para as mesmas amostras conforme a letra a. (c) Condutividade térmica em função do comprimento das amostras em diferentes temperaturas. (d) Condutividade térmica em função da largura das nanofitas. ....	42
Figura 2.1 – Representação dos Potenciais (a) de Lennard-Jonnes e (b) Coulomb. ...	55
Figura 2.2 – Representação das interações intramoleculares: (1) ligação de estiramento; (2) ligação angular; (3) ligação de torção. ....	59
Figura 2.3 – Representação da aplicação das Condições Periódicas de Contorno (PBC) em duas dimensões. ....	68
Figura 2.4 – Representação da aplicação da condição de "Minimum Image Convection" em um determinado ponto. ....	69
Figura 2.5 – Desenho representativo do raio de corte $R_{cut}$ a partir de uma dada partícula. ....	70
Figura 3.1 – Representação da transferência de calor por condução. A transferência líquida de calor na direção x ocorre devido a difusão de energia através do movimento molecular. ....	76
Figura 3.2 – Experimento de condução térmica. ....	78
Figura 3.3 – Representação de um sistema monoatômico utilizado para obter a relação de dispersão dos fônons acústicos. ....	82

Figura 3.4 – Representação das curvas de dispersão para uma determinada direção $\mathbf{q}$ para (a) estrutura monoatômica (fônons acústicos) e (b) estrutura diatômica (fônons acústicos e ópticos). O parâmetro de rede é denotado como $a_0$ .	83
Figura 3.5 – Representação de uma estrutura cristalina diatômica.	83
Figura 3.6 – Simulação da condutividade térmica de uma nanofita de grafeno à temperatura de 300K. (a) Representação da célula unitária. (b) Perfil de temperatura no estado estacionário e o gradiente de temperatura obtido através do ajuste linear.	90
Figura 3.7 – Representação (a) Temperatura entre as camadas quentes e frias em função do tempo de simulação. (b) Fluxo de calor versus tempo de simulação. Nos momentos iniciais da simulação o fluxo de calor apresenta um comportamento transiente, tornando-se estacionário no decorrer da simulação.	91
Figura 3.8 – Representação da célula dividida em N regiões ao longo da direção do fluxo de calor.	92
Figura 4.1 – Representação da célula unitária do grafeno. Para a análise de $\kappa(L_x)$ variamos o comprimento entre 25-500 nm enquanto que a largura foi mantida constante em 2 nm.	98
Figura 4.2 – Representação das nanofitas de grafeno: (a) saturada com átomos de hidrogênio (esferas na cor marron) e (b) dopadas com átomos de boro (esferas na cor rosa).	99
Figura 4.3 – Condutividade térmica à temperatura ambiente em função do comprimento da folha de grafeno. A largura das amostras foram mantidas constantes em 2 nm.	101
Figura 4.4 – Dependência da condutividade térmica em função do comprimento das folhas de grafeno. Os pontos representam os valores de $\kappa$ obtidos via DM e a linha representa o ajuste feito através da equação 4.1. O ajuste foi extrapolado para comprimentos no limite termodinâmico.	103
Figura 4.5 – Condutividade térmica à temperatura ambiente das folhas de grafeno em função do comprimento do sistema. O gráfico está plotado em escala logarítmica.	104
Figura 4.6 – Condutividade térmica à temperatura ambiente em função do comprimento da nanofita de grafeno do tipo <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> . A largura da nanofita foi mantida constante em 2 nm em todas as amostras.	106
Figura 4.7 – Dependência da condutividade térmica em função do comprimento das nanofitas. Os pontos representam os valores de $\kappa$ obtidos via DM e a linha representa o ajuste feito através da equação 4.1. O ajuste foi extrapolado para comprimentos no limite termodinâmico.	108
Figura 4.8 – Condutividade térmica à temperatura ambiente das nanofitas de grafeno em função do comprimento do sistema. O gráfico está plotado em escala logarítmica.	109
Figura 4.9 – Condutividade térmica em função da largura da nanofita de grafeno.	110
Figura 4.10 – Condutividade térmica em função da temperatura das nanofitas.	112
Figura 4.11 – VDOS total do grafeno e nanofitas de grafeno <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> .	113
Figura 4.12 – VDOS total, dos átomos centrais e dos átomos da borda das nanofitas de grafeno (a) <i>zigzag</i> e (b) <i>armchair</i> .	114
Figura 4.13 – Condutividade térmica em nanofitas (a) ZGNR e H-ZGNR e (c) AGNR	

	e H-AGNR; Densidade de estados vibracional (c) ZGNR e H-ZGNR e (d) AGNR e H-AGNR .....	115
Figura 4.14 – Condutividade térmica em função da concentração de átomos de nitrogênio em: (a) ZGNR-N e (b) AGNR-N. Nesta análise, o comprimento (25 e 50 nm) e a largura (2 nm) foram mantidos constantes; Densidade de estados vibracionais em: (c) ZGNR e ZGNR-N-2,5% e (d) AGNR e AGNR-N-2,5% .....		118
Figura 4.15 – Condutividade térmica em função da concentração de átomos de nitrogênio em: (a) ZGNR-B e (b) AGNR-B. Nesta análise, o comprimento (25 e 50 nm) e a largura (2 nm) foram mantidos constantes; Densidade de estados vibracionais em: (c) ZGNR e ZGNR-B-2,5% e (d) AGNR e AGNR-B-2,5% .....		120
Figura 4.16 – Condutividade térmica em função da concentração de átomos de silício em: (a) ZGNR-Si e (b) AGNR-Si. Nesta análise, o comprimento (25 e 50 nm) e a largura (2 nm) foram mantidos constantes; Densidade de estados vibracionais em: (c) ZGNR e ZGNR-Si-2,5% e (d) AGNR e AGNR-Si-2,5% .....		122



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Propriedades dos principais alótropos do carbono. ....	30
Tabela 2.1 – <i>Parâmetros teóricos do potencial Tersoff para as interações SiC. Retirado de (TERSOFF, 1989).</i> .....	64
Tabela 2.2 – <i>Parâmetros teóricos do potencial Tersoff para as interações BNC. Retirado de (KINACI et al., 2012).</i> .....	64
Tabela 2.3 – <i>Parâmetros para o potencial AIREBO. Todos os valores, exceto para <math>\epsilon_{ij}</math>, <math>\sigma_{ij}</math> e <math>\epsilon_{iCCj}</math>, não sofrem alteração em relação ao potencial original REBO. Modificado de (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000).</i> .....	67
Tabela 4.1 – Parâmetros de rede utilizados durante a simulação computacional. ....	98
Tabela 4.2 – <i>Valores da condutividade térmica (<math>\kappa_{\infty}</math>) no limite termodinâmico e do livre caminho médio dos fônons (<math>\lambda_{lpm}</math>).</i> .....	108



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ITRS</i>	Internacional Technology Roadmap for Semiconductors
<i>TE</i>	Materiais Termoelétricos
<i>GNR</i>	Graphene Nanoribbons
<i>BTE</i>	Equação de Transporte de Boltzmann
<i>DM</i>	Dinâmica Molecular
<i>REBO</i>	Reactive Empirical Bond Order
<i>AIREBO</i>	Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order
<i>PBC</i>	Periodic Boundary Condition
<i>VACF</i>	Velocity Auto-Correlation Function
<i>VDOS</i>	Vibrational Density of States
<i>NEMD</i>	Non Equilibrium Molecular Dynamics
<i>EMD</i>	Equilibrium Molecular Dynamics
<i>MSD</i>	Mean Square Displacement
<i>LAMMPS</i>	Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulation
<i>LLNL</i>	Lawrence Livermore National Laboratory
<i>VMD</i>	Visual Molecular Dynamics



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>23</b>
1.1	O CARBONO E SUAS FORMAS ALÓTROPAS .....	26
1.1.1	<b>Grafeno</b> .....	30
1.1.2	<b>Nanofitas de Grafeno</b> .....	32
1.2	TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	34
1.2.1	<b>Propriedades Térmicas do Grafeno</b> .....	36
1.2.2	<b>Propriedades Térmicas das Nanofitas de Grafeno</b> .....	40
1.3	OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	43
<b>2</b>	<b>DINÂMICA MOLECULAR</b> .....	<b>45</b>
2.1	DINÂMICA MOLECULAR HAMILTONIANA .....	46
2.2	ALGORITMOS DE INTEGRAÇÃO .....	49
2.2.1	<b>Algoritmo de Verlet</b> .....	49
2.2.2	<b>Algoritmo de Verlet-Velocidade</b> .....	51
2.2.3	<b>Algoritmo de Leap-Frog</b> .....	52
2.3	POTENCIAIS INTERATÔMICOS .....	53
2.3.1	<b>Potencial Intermolecular (<math>V_{inter}</math>)</b> .....	54
2.3.1.1	<i>Potencial de Lennard-Jones</i> .....	54
2.3.1.2	<i>Potencial de Coulomb</i> .....	57
2.3.2	<b>Potencial Intramolecular (<math>V_{intra}</math>)</b> .....	57
2.3.2.1	<i>Potencial de Estiramento</i> .....	58
2.3.2.2	<i>Potencial Angular</i> .....	58
2.3.2.3	<i>Potencial Torcional</i> .....	59
2.4	POTENCIAIS INTERATÔMICOS-BASEADOS NA ORDEM DE LIGAÇÃO ..	60
2.4.1	<b>Modelo de Energia Potencial: Abell-Tersoff</b> .....	61
2.4.2	<b>Modelo de Energia Potencial: REBO</b> .....	64
2.4.3	<b>Modelo de Energia Potencial: AIREBO</b> .....	66
2.5	CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO .....	67
2.5.1	<b>Convensão de Mínima Imagem</b> .....	68
2.6	ENSEMBLES ESTATÍSTICOS .....	70
2.6.1	<b>Ensemble Microcanônico</b> .....	70
2.6.2	<b>Ensemble Canônico</b> .....	71
2.6.3	<b>Ensemble Isobárico-isotérmico</b> .....	71
2.7	TERMOSTATO E BAROSTATO .....	72
<b>3</b>	<b>TRANSFERÊNCIA DE CALOR</b> .....	<b>75</b>
3.1	ORIGENS FÍSICAS .....	75
3.2	LEI DE FOURIER .....	77
3.3	CONDUTIVIDADE TÉRMICA .....	80
3.3.1	<b>Condutividade Térmica no estado sólido</b> .....	80
3.4	ESPECTRO VIBRACIONAL DOS FÔNONS .....	81
3.4.1	<b>Densidade de Estados Vibracionais</b> .....	85
3.5	MÉTODOS DE SIMULAÇÃO .....	86
3.5.1	<b>Dinâmica Molecular de Equilíbrio</b> .....	86
3.5.2	<b>Dinâmica Molecular de Não Equilíbrio</b> .....	88
3.5.2.1	<i>Método Direto</i> .....	88

3.5.2.2	<i>Método Reverso ou Müller-Plathe</i> .....	92
3.6	TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOESCALA.....	93
3.6.1	<b>Software LAMMPS</b> .....	95
4	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>97</b>
4.1	CONSTRUÇÃO DA REDE.....	97
4.1.1	<b>Dopagem das estruturas</b> .....	99
4.2	PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO .....	100
4.3	RESULTADOS - GRAFENO E NANOFITAS DE GRAFENO PRISTINA .....	101
4.3.1	<b>Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho da Amostra do Grafeno</b> .....	101
4.3.2	<b>Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho da Amostras de Nanofitas de Grafeno</b> .....	105
4.3.2.1	<i>Condutividade térmica em função do comprimento</i> .....	106
4.3.2.2	<i>Condutividade térmica em função da largura</i> .....	109
4.3.2.3	<i>Condutividade térmica em função da temperatura</i> .....	111
4.3.3	<b>Espectro Vibracional</b> .....	112
4.4	RESULTADOS - NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS.....	114
4.4.1	<b>Saturação das bordas com átomos de H</b> .....	115
4.4.2	<b>Dopagem com átomos de N</b> .....	117
4.4.3	<b>Dopagem com átomos de B</b> .....	119
4.4.4	<b>Dopagem com átomos de Si</b> .....	121
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>125</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>129</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Adotar meios de desenvolvimento sustentável é, sem dúvida, um dos maiores desafios que a sociedade enfrenta nos dias de hoje. Isso porque o desenvolvimento deve proporcionar um crescimento econômico e, ao mesmo tempo, garantir que os recursos naturais não sejam erradicados. A ciência tem um papel fundamental na solução deste problema, pois o desenvolvimento de novas tecnologias que estejam de acordo com o conceito de sustentabilidade se dá através da mesma, principalmente no ramo de energia. Neste contexto, a busca por novos materiais que permitam o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, que possam ser utilizados como gerenciadores térmicos ou como fonte de energia ou, ainda, que possibilitem o reaproveitamento de energia são de grande relevância (JARIWALA et al., 2013).

Com o surgimento dos nanomateriais abriu-se uma grande gama de materiais a serem explorados. O interesse em torno dos nanomateriais ocorre devido ao fato de suas propriedades se alterarem à medida que suas dimensões são reduzidas. Materiais na escala macroscópica apresentam propriedades físicas, químicas e mecânicas bem estabelecidas. Entretanto, se suas dimensões são reduzidas e vão de alguns ângstrons a centenas de nanômetros, efeitos de confinamento quântico e de superfície passam a atuar de forma significativa e acabam por alterar as propriedades dos nanomateriais. A complexidade em torno da predição das propriedades dos sistemas nanométricos, além da grande variedade de arranjos estruturais, torna o estudo dos nanomateriais muito amplo.

Dentre os vários nanomateriais, a pesquisa em nanoestruturas semicondutoras se destaca. Uma das razões é que estes materiais tem sido utilizados na indústria e vem apresentando um grande progresso nos últimos anos. Para elucidar este avanço basta pensar no primeiro computador eletrônico construído na década de 1940 (GOLDSTINE; GOLDSTINE, 1946). O ENIAC, assim chamado, apresentava dimensões que ocupava todo o andar de um prédio. Hoje em dia, as funções que este ancestral desempenhava

podem ser realizadas em nossas casas, por dispositivos mais eficientes e que ocupam um espaço muito menor. Para que este progresso ocorresse, a tecnologia passou das válvulas aos resistores e posteriormente aos microchips. Contudo, a contínua miniaturização dos microprocessadores tem limites que envolvem o tamanho do maquinário utilizado em sua confecção e, obviamente, o material de que é feito. Desde meados dos anos 60, o tamanho dos transistores semicondutores tem diminuído cerca de 30% a cada três anos e a quantidade de transistores por chip dobra a cada dois anos, conforme a Lei de Moore (MOORE, 2006; RURALI, 2010). Com base nestes dados, em 2005 o ITRS (do inglês, *International Technology Roadmap for Semiconductors*) previu que o tamanho dos chips atingiriam cerca de 10nm em 2018 e a densidade de transistores aumentará para aproximadamente 10000 milhões por  $cm^2$ .

Na microeletrônica, o termo "menor" geralmente traz uma ideia de alto desempenho e velocidade de resposta. Contudo, os circuitos integrados em escala nanométrica não estão livres de problemas, isto é, a geração de calor e a formação de regiões com altas temperaturas nos chips tem atingido níveis que reduzem a confiabilidade dos circuitos integrados (POP; SINHA; GOODSON, 2006). Muitas das falhas em dispositivos eletrônicos podem ser atribuídas à falhas térmicas quando estes dispositivos estão em operação. Afinal, em qualquer dispositivo, cada transistor produz uma quantidade de calor quando em execução. Entretanto, o calor produzido por mais de 100 milhões de transistores irá se acumular no dispositivo aquecendo os componentes, caso não seja dissipado ou reutilizado de forma eficiente. Portanto, a busca por materiais que conduzem bem o calor tornou-se essencial para a concepção da próxima geração de circuitos integrados e dispositivos nanoeletrônicos. Enfrentar os problemas térmicos em dispositivos nanoeletrônicos requer uma melhor compreensão da dissipação de energia e do transporte térmico em dispositivos em escala nanométrica.

Para além dos desafios acima mencionados, a transferência de calor também tem importantes aplicações em muitas outras tecnologias. Um exemplo importante são os materiais termoelétricos (TE) (SNYDER, 2008). Nestes materiais, uma diferença de potencial elétrico é produzido entre dois pontos do material sujeitos a um gradiente de temperatura.

Em outras palavras, os materiais termoelétricos tem capacidade de realizar a conversão de energia térmica em energia elétrica. A energia gerada pode ser utilizada para manter o dispositivo funcionando ou no resfriamento do mesmo (LIU; HUANG, 2010). Nesse sentido, pesquisadores tem utilizado chips TE para manter refrigerados alguns componentes dos computadores. Essa estratégia garante, conforme os pesquisadores, uma redução na temperatura de um pequeno ponto quente de um chip TE em aproximadamente 15°C (CHOWDHURY et al., 2009). Os dispositivos TE apresentam muitas vantagens, entre eles, tamanho compacto, propriedades de poupar energia e proteção ao meio ambiente, assim, atraem atenção considerável da comunidade científica que visa resolver os atuais desafios energéticos.

A quantidade de energia que pode ser transportada para fora de um dispositivo é limitada pela condutividade térmica ( $\kappa$ ) do material (ONN et al., 1992; POP et al., 2006). Em alguns dispositivos tais como processadores de computadores, é necessário uma elevada condutividade térmica para dissipar o calor na maior taxa possível. Por esta razão, é importante investigar as propriedades térmicas dos nanomateriais e identificar quais apresentam uma condutividade térmica extremamente alta ou demasiadamente baixa e, assim, apontar para possíveis aplicações como dissipadores de calor ou materiais termoelétricos.

Nesse sentido, o grafeno tem atraído a atenção dos pesquisadores devido a sua estrutura bidimensional e também pelas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas (CASTRO et al., 2009; BALANDIN, 2011). O grafeno é um material promissor para o gerenciamento térmico dos futuros dispositivos devido a sua alta condutividade térmica. Em adição, os portadores de carga presentes no grafeno tem uma alta mobilidade a temperatura ambiente, que pode levar a novas aplicações em eletrônicos baseados em carbono (BALANDIN et al., 2008b). Nanofitas de grafeno (GNR, do inglês *Graphene Nanoribbons*), cujas propriedades estruturais podem ser modificadas ao alterar a borda, comprimento e largura, herdaram muitas das propriedades do grafeno e podem ser utilizadas para alcançar um objetivo específico, como dissipador ou como material termoelétrico. Do ponto de vista prático, essas excelentes propriedades térmicas e eletrônicas indicam que a GNR é um material promissor para a microeletrônica e gerenciamento térmico em micro/nano

dispositivos (GUO; ZHANG; GONG, 2009).

Entretanto, a funcionalização química das GNRs através da introdução de átomos e grupos funcionais também tem atraído significativamente a atenção como um caminho para modificar e modular as propriedades térmicas. No trabalho de Chien et. al. (CHIEN; YANG; CHEN, 2012) investigaram a influência do percentual de dopagem de átomos de hidrogênio na condutividade térmica de uma GNR do tipo *armchair* e concluíram que o sistema exibe um rápido decaimento no valor da condutividade térmica conforme o percentual de dopagem aumenta. A inserção de impurezas e átomos dopantes é o método mais efetivo para abordar a condutividade térmica. Muitos estudiosos já investigaram as propriedades eletrônicas e mecânicas das GNRs dopadas com diferentes átomos, mas pouca atenção tem-se dado as propriedades térmicas, em parte devido à sua relativa novidade e também devido as complexidades teóricas e experimentais. Assim, a compreensão do transporte térmico nestes sistemas é importante porque a funcionalização química através da introdução de átomos ou grupos atômicos podem modificar as propriedades químicas, físicas e mecânicas dos nanomateriais. Desta forma, torna-se fundamental uma compreensão mais detalhada do transporte térmico em folhas e nanofitas de grafeno dopadas, assim, apresenta-se a motivação para este estudo. Inicialmente, faremos uma análise geral da condutividade térmica em folhas e nanofitas de grafeno, o qual servirá de base para o estudo do transporte térmico em sistemas dopados.

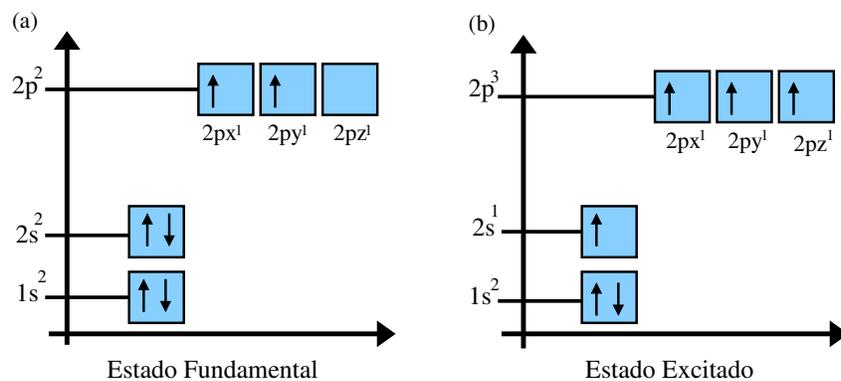
## 1.1 O CARBONO E SUAS FORMAS ALÓTROPAS

O carbono é a matéria prima para a vida, sendo a base de toda a química orgânica (NETO et al., 2009). Além disso, o carbono é um dos elementos mais interessantes da tabela periódica, uma vez que exibe propriedades químicas singulares, permitindo diferentes arranjos cristalinos. Este comportamento é resultado das várias formas de hibridizações dos elétrons, que estão associados às ligações químicas dos átomos de carbono, ou seja, diferentes configurações interatômicas são energeticamente favoráveis. Desta forma, o

carbono pode estruturar-se em diferentes formas cristalinas estáveis, que, por sua vez, são chamadas de alotrópicas. Como exemplo, podemos citar o diamante, os fulerenos, nanotubos de carbono, grafite, grafeno, nanofitas, entre outras (FALCÃO; WUDL, 2007).

A configuração dos elétrons em um átomo de carbono isolado, no seu estado fundamental, é dada por  $1s^2, 2s^2, 2p^2$ , onde o primeiro termo da configuração representa os elétrons ligados ao núcleo (elétrons de caroço) e os dois últimos termos constituem a camada de valência. Devido a sua configuração eletrônica, o carbono é capaz de fazer apenas duas ligações químicas. No entanto, quando um átomo de carbono está no seu estado excitado um elétron da camada  $2s^2$  absorve energia sendo promovido para um dos orbitais  $p$  vazios. Se um elétron do orbital  $2s$  for transferido para o orbital  $2p_z$ , o carbono passará a ter quatro elétrons desemparelhados, sendo assim capaz de fazer quatro ligações químicas. Para melhor entendimento do processo de excitação, podemos observar nas figuras 1.1-a e 1.1-b uma representação da distribuição eletrônica de um átomo de carbono no estado fundamental e no estado excitado, respectivamente.

Figura 1.1 – Configuração eletrônica de um átomo de carbono (a) no seu estado fundamental; (b) no seu estado excitado.

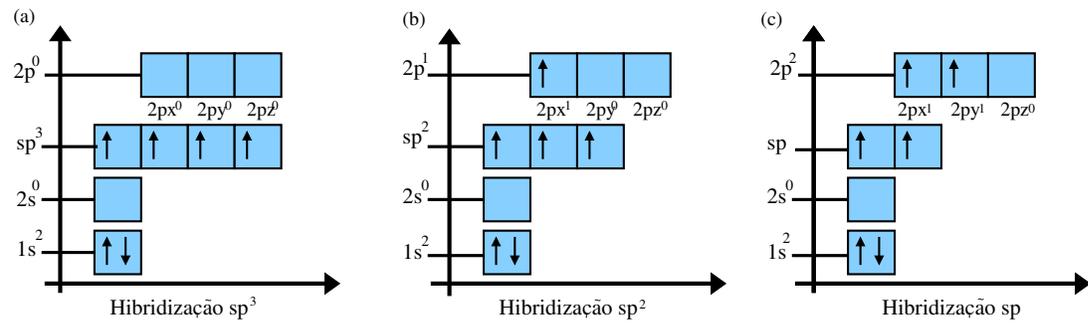


Quando os átomos de carbono estão arranjados em um sólido, os orbitais de valência se reordenam, ou seja, os orbitais passam por um processo de hibridização. Estas hibridizações podem ser do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ , conforme a figura 1.2. A possibilidade de diferentes hibridizações é o que atribui diferentes propriedades aos materiais baseados em carbono. A hibridização do tipo  $sp^3$  é formada pela combinação do orbital  $2s$  com os três orbitais  $2p$  do carbono, gerando, desta forma, quatro orbitais híbridos do tipo  $sp^3$ , con-

forme a Figura 1.2-a. Esse tipo de hibridização ocorre no diamante, onde cada átomo de carbono está ligado com quatro átomos vizinhos. Essa configuração forma uma estrutura tetraédrica, com ângulos de separação entre os orbitais de aproximadamente  $109,3^\circ$  onde o orbital híbrido pode formar ligações do tipo  $\sigma$  (quatro ligações simples).

A hibridização do tipo  $sp^2$  ocorre através da interação entre o orbital  $2s$  com dois orbitais  $2p$  de cada átomo de carbono, resultando em três orbitais híbridos, conforme a Figura 1.2-b. No grafite ocorre este tipo de hibridização, o qual exibe uma configuração interatômica trigonal plana, ou seja, cada átomo de carbono é conectado a três vizinhos por uma ligação  $\sigma$ , no mesmo plano. O orbital  $p$  restante, fica orientado para fora do plano (ligação  $\pi$ ). Por outro lado, a hibridização do tipo  $sp$  ocorre quando o orbital  $2s$  se mistura com o orbital do tipo  $2p$ , gerando dois orbitais híbridos do tipo  $sp$ , conforme a Figura 1.2-c. A hibridização  $sp$  ocorre por exemplo, quando átomos de carbono formam uma linha atômica. Nesta configuração cada átomo está ligado a outros dois átomos de carbono.

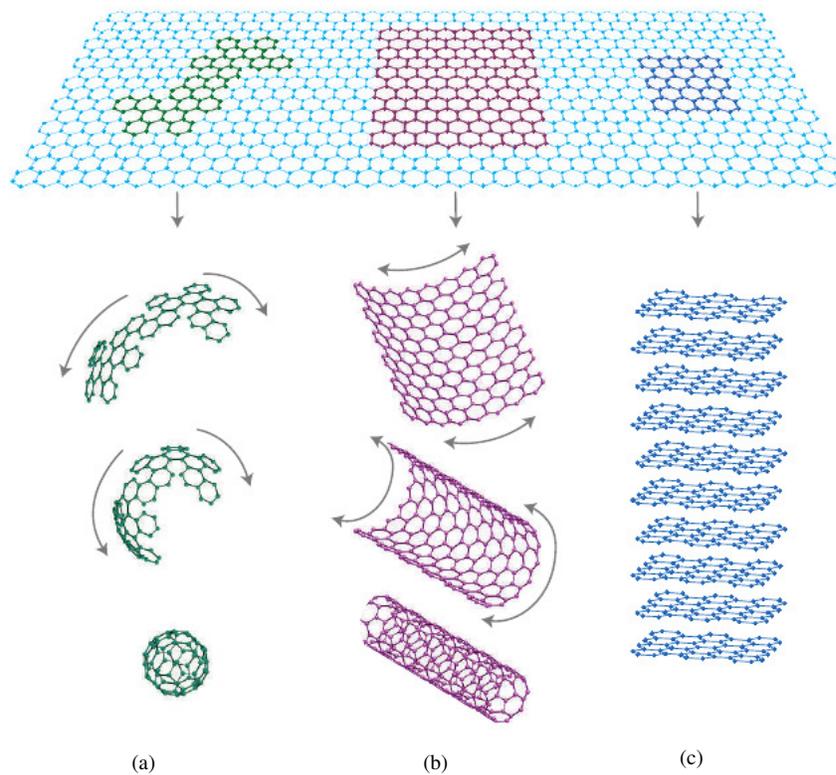
Figura 1.2 – Representação da configuração eletrônica do carbono para hibridização do tipo: (a)  $sp^3$ ; (b)  $sp^2$  (b)  $sp$ .



As propriedades dos alótropos do carbono podem variar muito. Por exemplo, o diamante é o material mais duro conhecido até hoje, enquanto que o grafite é maleável na direção perpendicular das folhas de grafeno que compõem a estrutura. O diamante é transparente no espectro do visível além de ser um isolante térmico, enquanto que o grafite é opaco e condutor térmico. No entanto, estes materiais são feitos unicamente de átomos de carbono e esta disparidade em suas propriedades é o resultado dos diferentes arranjos cristalinos de sua estrutura atômica. A Figura 1.3 mostra quatro exemplos de materiais formados somente por átomos de carbono: o grafeno, o fulereno, o nanotubo e o grafite.

Além disso, podemos observar que a estrutura do grafeno serve como base para formar as demais estruturas. Na tabela 1.1 estão esquematizados as principais características dos alótropos do carbono em função de seus parâmetros dimensionais e de confinamento.

Figura 1.3 – Representação do grafeno, material com dimensões 2D utilizado para a construção de materiais com outras dimensionalidades: (a) fulereno, (b) nanotubo de carbono e (c) o grafite.



Fonte: Adaptado de GEIM e NOVESELOV (2007).

Tabela 1.1 – Propriedades dos principais alótropos do carbono.

Parâmetros	Fulereno	Nanotubos de carbono	Grafeno	Diamante
Dimensão	0D	1D	2D	3D
Confinamento	3D	2D	1D	0D
Hibridização	$sp^2$	$sp^2(sp)$	$sp^2$	$sp^3$
Propriedades eletrônicas	semicondutor	metal/semicondutor	semimetal	isolante

Fonte: Adaptado de (PIERSON, 1993)

### 1.1.1 Grafeno

O grafeno (forma alotrópica do carbono) é instituído a partir da hibridização do tipo  $sp^2$ . Apresenta uma estrutura planar constituída unicamente por átomos de carbono, com espessura de apenas um átomo, reunidas em uma estrutura cristalina hexagonal formando uma rede que assemelha-se com um favo de mel (*honeycomb*) (NOVOSELOV, 2007). O termo grafeno é a combinação da palavra "grafite" e do sufixo "eno", o qual foi proposto no ano de 1962 por Hanns-Peter Boehm (BOEHM et al., 1962). Este material foi descrito teoricamente por Wallace em 1947 (WALLACE, 1947), o qual tinha como objetivo entender a estrutura do grafite, que consiste em folhas de grafeno superpostas e fracamente ligadas uma a outra. Ainda que o grafeno seja parte integrante de materiais 3D, esse material foi presumido não existir isoladamente, sendo definido como um material para fins acadêmicos. Apesar de amplamente estudado na teoria, a estrutura bidimensional do grafeno foi isolada experimentalmente em 2004 por Koetya Novoselov e Andre Geim (NOVOSELOV et al., 2005). A obtenção do grafeno se deu através de um processo de esfoliação mecânica do grafite com uma espécie de fita adesiva, obtendo desta forma flocos de grafeno.

A célula unitária do grafeno é composta por dois átomos (A e B), com isso, sua rede cristalina possui uma célula unitária não primitiva e, é definida como uma rede triangular delimitada por dois vetores. A Figura 1.4 mostra uma representação da célula unitária do grafeno, os vetores de rede e a distância entre dois átomos de carbono. Os vetores de rede  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores unitários no espaço real e podem ser utilizados para construir a estrutura bidimensional do grafeno a partir de quaisquer átomos A e B. No sistema de coordenadas cartesianas, os vetores de rede no espaço real de uma rede hexagonal podem

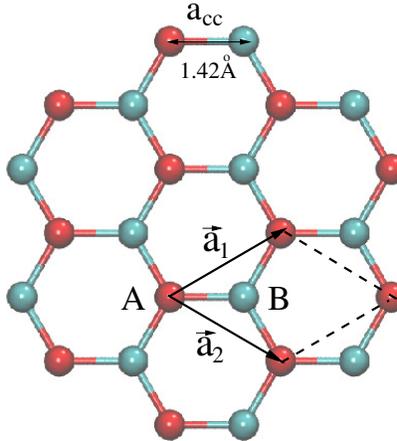
ser definidos como:

$$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{a\sqrt{3}}{2} \hat{i}, \frac{a}{2} \hat{j} \right), \quad (1.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \left( \frac{a\sqrt{3}}{2} \hat{i}, -\frac{a}{2} \hat{j} \right). \quad (1.2)$$

onde  $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = d_{c-c}\sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$ , sendo  $d_{c-c}$  a distância entre os átomos de carbono. A folha de grafeno é gerada através da repetição periódica da célula unitária.

Figura 1.4 – (a) Estrutura de rede do grafeno vista através de uma rede triangular com dois átomos (A e B) na base expandida pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ .



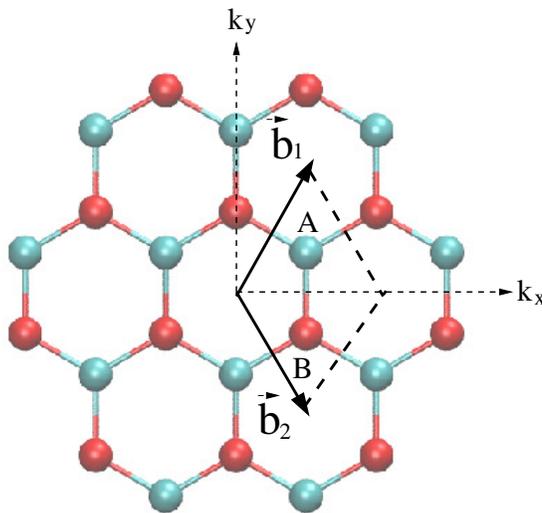
Quando se trata de estruturas cristalinas, normalmente utiliza-se uma relação entre os vetores de rede no espaço real e os vetores da rede recíproca. A rede recíproca é uma rede que tem dimensões de inverso de comprimento e pode ser definida a partir da rede real. No caso do grafeno, pode-se definir a rede recíproca tomando o centro da célula unitária (meio da ligação entre os átomos A-B) como sítio e ligando-o aos sítios vizinhos, conforme a Figura 1.5. Os vetores da rede recíproca do grafeno são dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \hat{i}, \frac{2\pi}{a} \hat{j} \right), \quad (1.3)$$

$$\mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \hat{i}, -\frac{2\pi}{a} \hat{j} \right). \quad (1.4)$$

A direção dos vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  da rede recíproca sofrem uma rotação de  $90^\circ$  em relação aos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  do espaço real, conforme pode ser observado na Figura 1.5.

Figura 1.5 – Estrutura da rede recíproca expandida pelos vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ .

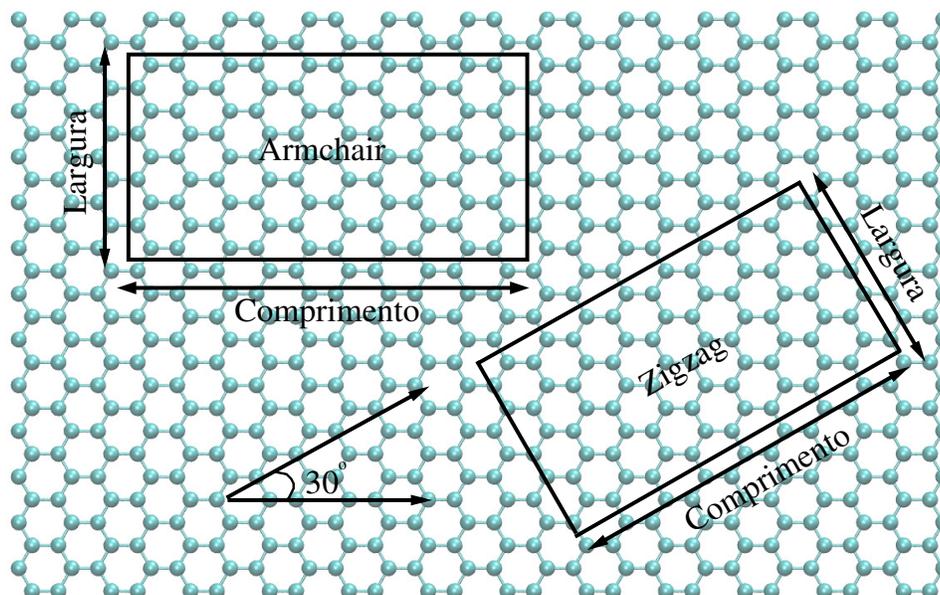


### 1.1.2 Nanofitas de Grafeno

O grafeno tem sido indicado como um material promissor para a aplicação em dispositivos eletrônicos. No entanto, devido a crescente busca por dispositivos mais eficiente e em escalas cada vez menores, tornou-se necessário a pesquisa por novos materiais que apresentassem características iguais ou superiores às presentes na microeletrônica, porém com dimensões menores. Neste contexto, surgiu o estudo das nanofitas de grafeno (GNR, do inglês "*Graphene Nanoribbons*") que pode ser definida como uma folha de grafeno (2D) "cortada" em fitas nanométricas (1D).

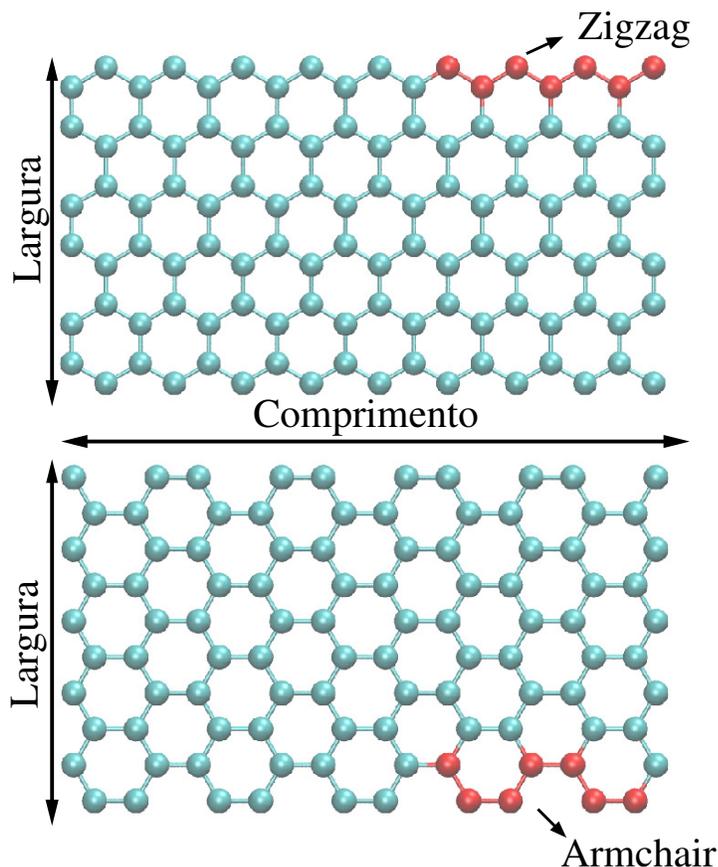
As GNRs podem ser obtidas através de cortes em uma folha de grafeno, privilegiando uma determinada direção, gerando assim, bordas bem definidas com diferentes formas (Cl et al., 2008). O tipo de borda é uma característica importante, pois ela é capaz de determinar muitas de suas propriedades. Existem duas direções principais de corte para o grafeno. Essas direções fazem um ângulo de  $30^\circ$  entre si e cada direção gera um tipo de borda diferente, conforme ilustrado na Figura 1.6.

Figura 1.6 – Rede cristalina do grafeno ilustrando as direções de corte para a obtenção de nanofitas *armchair* e *zigzag*.



Dependendo do formato de suas bordas ao longo do comprimento, as nanofitas podem ser classificadas em *armchair* e *zigzag*, conforme a Figura 1.7. É importante salientar que ao cortar a folha de grafeno para formar as GNRs, os átomos das bordas ficam com ligações pendentes que geralmente são saturadas por átomos de hidrogênio. Do ponto de vista eletrônico, as nanofitas *armchair* apresentam comportamento metálico ou semicondutor dependendo da sua largura. Enquanto as nanofitas *zigzag* são predominantemente metálicas, motivo pelo qual essas nanofitas são de grande importância na investigação das propriedades magnéticas do sistema (SON; COHEN; LOUIE, 2006).

Figura 1.7 – Geometria de uma nanofita de grafeno do tipo: (a) *armchair* e (b) *zigzag*.



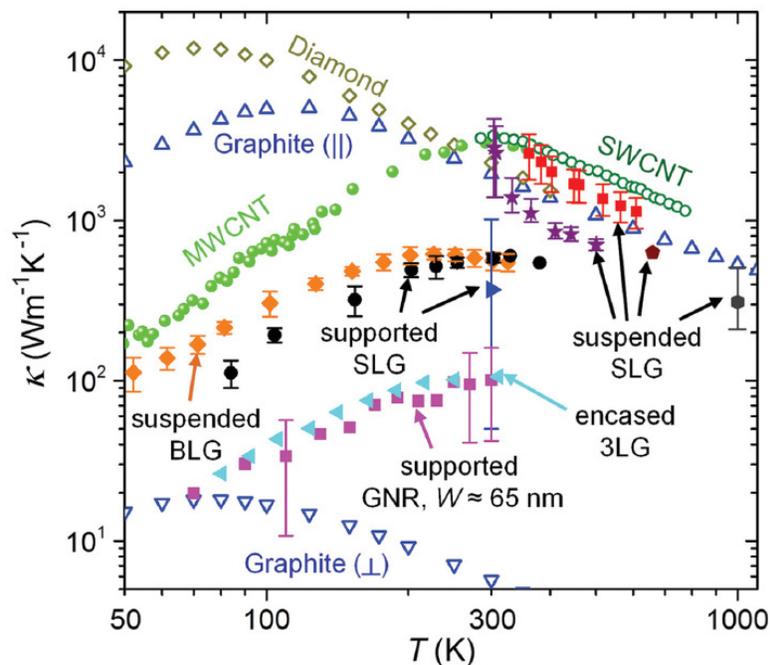
## 1.2 TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOMATERIAIS DE CARBONO

No nível macroscópico a condutividade térmica é tratada como uma quantidade intrínseca do material e o problema do transporte térmico pode ser resolvido através da Lei de Fourier (vista em mais detalhes na seção 3.2) (CHEN, 2005). No entanto, em nanoescala, o pressuposto contínuo é inválido para sistemas contendo apenas milhões de átomos. Além disso, a condutividade térmica pode apresentar dependências com o tamanho quando o sistema é comparável ao livre caminho médio dos fônons, que são os principais carregadores de calor em sistemas isolantes e semicondutores. Além disso, do ponto de vista prático, os nanodispositivos geralmente consistem em múltiplos materiais, onde as interfaces entre esses materiais podem gerar um efeito de espalhamento dos fônons gerando uma resistência interfacial (SWARTZ; POHL, 1989).

Na Figura 1.8 podemos observar valores experimentais da condutividade térmica de alguns alótropos do carbono em função da temperatura do sistema (XU; LI; DUAN, 2014).

A condutividade térmica obtida para uma folha de grafeno suspenso (na figura 1.8, *suspended SLG*) é em torno de 2000-4000 W/m·K à temperatura ambiente e passa a diminuir conforme a temperatura aumenta, chegando em torno de 700-1500 W/m·K para T=500 K. As variações nos valores obtidos podem ser atribuídos, segundo o autor, às diferentes escolhas de geometria, tamanho, qualidade da amostra e da resistência térmica. Em relação aos nanomateriais à base de carbono, podemos citar o grafeno e as nanofitas de grafeno como materiais amplamente estudados. Estes materiais têm como característica uma condutividade térmica muito elevada e uma dispersão de fônons com características únicas. Na literatura podemos encontrar diversos trabalhos, tanto experimentais quanto teóricos, que relatam as propriedades térmicas dessas nanoestruturas (BALANDIN, 2010; PEREIRA; DONADIO, 2013; WANG; HU; LI, 2010; AL., 2013).

Figura 1.8 – Condutividade térmica obtida via método experimental como função da temperatura.



Fonte: Adaptado de XU, LI e DUAN (2014).

### 1.2.1 Propriedades Térmicas do Grafeno

O grafeno é conhecido por ter uma condutividade térmica elevada em torno de 3846 W/m·K (LEE et al., 2015) enquanto que a condutividade térmica do silício e cobre são, respectivamente 295 W/m·K (PONOMAREVA; SRIVASTA; MENON, 2007) e 386 W/m·K (NATH; CHOPRA, 1974). O primeiro estudo experimental da condutividade térmica do grafeno foi realizado pelo grupo de Balandin usando a técnica Ramann (BALANDIN et al., 2008a). Os autores observaram que o grafeno *single-layer* suspenso sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> apresenta uma condutividade térmica em torno de  $(5,3 \pm 0,48) \times 10^3$  W/m·K. Além disso, esse valor é superior a qualquer outro valor experimental relatado na literatura para nanotubos de carbono (3500 W/m·K) (POP et al., 2006). A excelente propriedade de condução térmica do grafeno é benéfica para aplicações eletrônicas propostas e estabelece o grafeno como um excelente material para gerenciamento térmico.

Nos últimos anos diversos estudos tem-se desenvolvido na tentativa de compreender qual ou quais os mecanismos que proporcionam ao grafeno uma alta condutividade térmica (BALANDIN et al., 2008b; POP; VARSHNEY; ROY, 2012; SEOL, 2010; CHEN et al., 2012a). De acordo com a Xu e colaboradores (XU; LI; DUAN, 2014), dois mecanismos podem contribuir para a alta condução de calor: (i) alta condutância térmica por unidade de área e (ii) longo livre caminho médio ( $\lambda$ ) dos fônons. Se o grafeno tem uma alta condutância por unidade de área,  $\kappa$  pode manter-se alto mesmo em sistemas menores. Enquanto, se o  $\lambda$  do grafeno for extremamente longo,  $\kappa$  pode exibir uma forte dependência com o tamanho do sistema. Assim, o transporte térmico em sistemas onde  $L \ll \lambda$  será balístico ou quase-balístico, acompanhado de uma baixa condutividade térmica que pode ser alterada aumentando-se L (comprimento da amostra na direção do fluxo de calor).

A energia térmica pode ser transportada na rede cristalina através dos elétrons ou pelos fônons. Em sistemas baseados em carbono, estudos teóricos e algumas observações experimentais têm previsto que a contribuição eletrônica pode ser negligenciada (BALANDIN et al., 2008b). Assim, a condutividade térmica em cristais é limitada principalmente pelo espalhamento dos fônons nas bordas, pelo espalhamento devido as impurezas e defeitos, e também pelo espalhamento fônon-fônon. O espalhamento fônon-fônon é um

mecanismo de espalhamento intrínseco e apresenta uma grande contribuição em sistemas cristalinos. Este espalhamento surge da anarmocinidade do potencial interatômico do cristal sendo conhecido como espalhamento *Umklapp*. Os sistemas baseados em átomos de carbono tem ligações covalentes fortes e baixa massa atômica, o que leva a altas frequências dos fônons, altas velocidade e um espaço de fase pequeno para o espalhamento *Umklapp* quando comparado a outros sistemas semicondutores (LINDSAY; BROIDO, 2008). Como consequência, uma grande quantidade de calor é transferida pelos fônons acústicos com alta velocidade e baixa resistência de espalhamento, dando a estes sistemas altas condutividade térmicas (EEL et al., 1993). Desde que a velocidade dos fônons seja alta e a resistência *Umklapp* seja fraca, o livre caminho médio tende a ser bastante grande (YU et al., 2005).

Neste contexto, estudos experimentais tem demonstrado que a condutividade térmica em folhas de grafeno é extremamente alta (BALANDIN et al., 2008b). Entretanto, estudos teóricos tem previsto que a condutividade térmica em nanomateriais diverge com o comprimento da amostra (SAITO; DHAR, 2010). Esta divergência acontece porque o transporte de calor pode ser afetado pelos efeitos intrínsecos e extrínsecos do sistema. No caso do grafeno, quando consideramos somente efeitos intrínsecos estamos falando do grafeno isolado, puro e em grande escala, ou seja, a condutividade térmica é afetada somente pelo espalhamento fônon-fônon e pelo espalhamento fônon-elétron. Já os efeitos extrínsecos estão associados as impurezas, defeitos, interfaces, funcionalizações químicas (PEI; ZHANG; SHENOY, 2010), modificações isotópicas (CHEN et al., 2012b) e espalhamento nas bordas do sistema (BAGRI et al., 2011). A condutividade térmica em folhas de grafeno foi estudada experimentalmente por Ghosh et. al. através do método de espectroscopia micro-Raman onde encontram  $\kappa \sim 3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  próximo à temperatura ambiente, ou seja, acima do limite do grafite *bulk*. Além disso, foi observado que  $\kappa$  depende do tamanho do sistema e que o livre caminho médio dos fônons é em torno de 775 nm (GHOSH et al., 2008).

A mudança na composição isotópica dos materiais pode modificar as propriedades dinâmicas da rede cristalina e alterar a sua condutividade térmica. Estudos experimentais

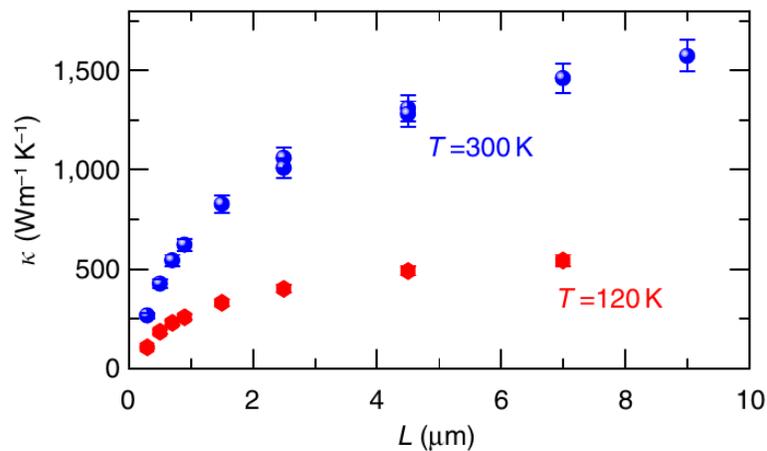
realizados por Chen et. al. (CHEN et al., 2012c) mostram essa alteração na condutividade térmica. Os autores sintetizaram folhas de grafeno modificadas isotopicamente com diferentes concentrações de  $C^{13}$ , através da técnica CVD (do inglês, *Chemical Vapour Deposition*) e em seguida a folha de grafeno foi suspensa e a condutividade térmica foi medida através da técnica de termometria Raman. Neste estudo foi observado que aumentando-se o efeito isotópico a condutividade térmica diminui. Os autores associaram este comportamento à dois fatores: (i) modificação na dispersão dos fônons e (ii) introdução de espalhamento isotópico (CHEN et al., 2012c).

Na literatura existem alguns estudos sobre a condutividade térmica em folhas de grafeno totalmente e parcialmente suspensas. Esses estudos são importantes porque a suspensão reduz a condutividade térmica devido a interação do grafeno-substrato. Para aplicações práticas, também é importante conhecer  $\kappa$  do grafeno apoiado, isto é, ligado ao substrato ao longo de todo o seu comprimento. A condutividade térmica em grafeno esfoliado e apoiado em *SiO<sub>2</sub>/Si* é de  $\sim 600$  W/m·K próximo a temperatura ambiente (SEOL, 2010). Este valor é menor comparado ao grafeno suspenso, mas ainda é alto, excedendo o valor de  $\kappa$  para *Si* que é de 145 W/m·K.

Os estudos experimentais das propriedades térmicas do grafeno estimularam o interesse em estudos teóricos do transporte de calor em grafeno e nanofitas de grafeno (NIKA et al., 2009; GUO; ZHANG; GONG, 2009). As primeiras simulações de dinâmica molecular de equilíbrio e não equilíbrio determinaram  $\kappa=6600$  W/m·K para nanotubos de carbono (10,10) e  $\kappa=9000$  W/m·K para grafeno à T ambiente (BERBER; KNON; TOMANEK, 2000). Através desses resultados verificou-se que o fato de empilhar folhas de grafeno na forma de grafite diminui  $\kappa$  em aproximadamente uma ordem de grandeza. No trabalho de Xu et. al. (XU et al., 2014) realizaram um estudo sobre a condutividade térmica em folhas de grafeno via simulações de dinâmica molecular clássica e também por métodos experimentais. Para a realização das simulações foi utilizado o código computacional LAMMPS e potencial interatômico do tipo Tersoff. Com o intuito de validar o método empregado foi analisado a variação da condutividade térmica em função do comprimento L do sistema para diferentes temperaturas, conforme a Figura 1.9. As análises experimentais foram rea-

lizadas em folhas de grafeno suspensos crescidos pela técnica CVD em cobre (Cu-CVD). Os autores observaram que a condutividade térmica escala com o comprimento em termos de  $\kappa \sim \log L$  em temperatura ambiente (Figura 1.10) mesmo quando L é uma ordem de grandeza maior do que o livre caminho médio dos fônons.

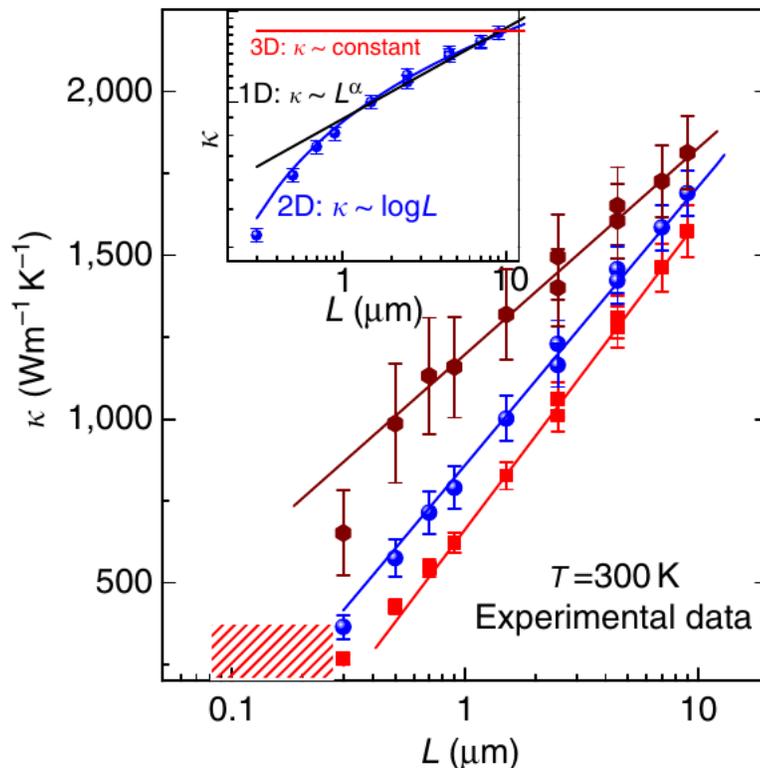
Figura 1.9 – Condutividade térmica ( $\kappa$ ) do grafeno em função do comprimento da amostra (L). Neste estudo a resistência térmica de contato foi negligenciada em T=300K e T=120K, respectivamente.



Fonte: Adaptado de XU et al. (2014).

Nos últimos anos, o número de simulações de dinâmica molecular em grafeno e nanofitas de grafeno com diferentes comprimentos, larguras e defeitos vêm crescendo. No trabalho de Evans e colaboradores (EVANS; HU; KEBLINSKY, 2010) foi encontrado  $\kappa$  entre 8000 a 10000  $\text{W/m}\cdot\text{K}$  para uma folha de grafeno quadrado em T ambiente. Para as nanofitas com  $L=10\text{ nm}$  e largura variando entre 1 e 10 nm, a condutividade térmica aumentou de 1000 para 7000  $\text{W/m}\cdot\text{K}$ . Alguns estudos afirmam que  $\kappa$  em nanofitas de grafeno podem ser reduzidas em torno de uma ordem de grandeza devido aos efeitos de borda (CAO et al., 2012; LIU et al., 2014).

Figura 1.10 – Resultados experimentais da dependência da condutividade térmica em função do comprimento da amostra. Neste caso, a resistência térmica devido a junção grafeno-substrato é negligenciada (quadrados vermelhos), 5% (círculos azuis) e 11,5% (círculos marrons) em uma amostra de  $9\mu\text{m}$  de comprimento. O gráfico interno ilustra a dependência da condutividade térmica em função do comprimento para sistemas unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D).



Fonte: Adaptado de XU et al. (2014).

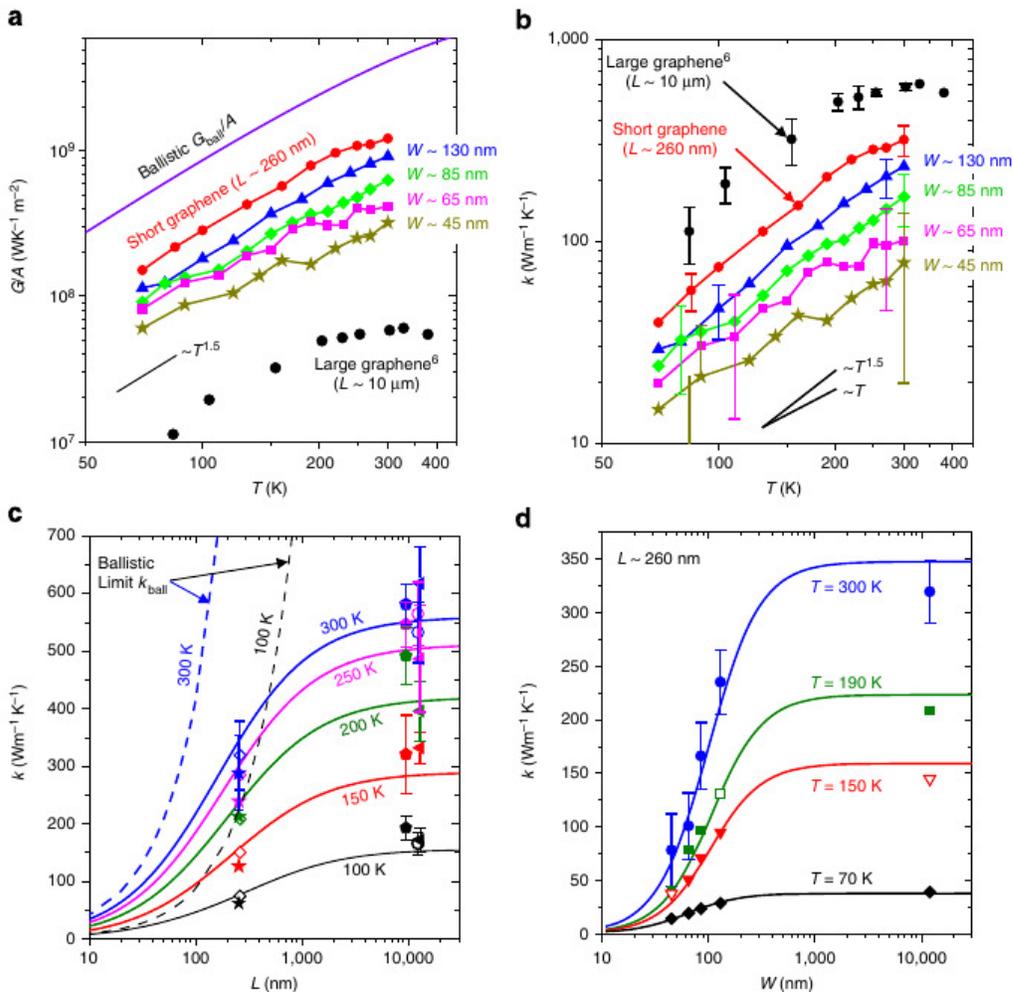
## 1.2.2 Propriedades Térmicas das Nanofitas de Grafeno

Assim como em folhas de grafeno, as GNRs também apresentam uma condutividade térmica alta. Bae e colaboradores (BAE et al., 2014) analisaram os efeitos da largura ( $w$ ) e comprimento ( $L$ ) das folhas e nanofitas de grafeno suspensas através do substrato  $\text{SiO}_2$  na condutividade térmica. Neste trabalho foram utilizadas três amostras distintas: (i) nanofitas de grafeno ( $L=260\text{ nm}$  com diferentes larguras); (ii) grafenos pequenos ( $L=260\text{ nm}$  e  $w=12\mu\text{m}$ ); e (iii) grafenos grandes ( $L=10\mu\text{m}$  e  $w=2,4\mu\text{m}$ ). Como resultado encontraram que a condutância térmica em grafenos grandes chega a  $\sim 30\text{-}35\%$  do limite balístico teórico à  $T$  ambiente, conforme podemos observar na Figura 1.11-a. Este comportamento indica um regime de transporte quase-balístico. Entretanto, a condutância térmica para

GNRs muda para um regime difusivo gradualmente conforme a largura diminui de  $\sim 130$  nm para  $\sim 45$  nm (Figura 1.11-a), o que corresponde a uma diminuição de  $\kappa$  de 320 para 80 W/m·K à T ambiente (Figura 1.11-b), devido ao aumento do espalhamento nas bordas das GNRs. Além disso, as Figuras 1.11-b e d mostram claramente a diminuição da condutividade térmica conforme  $w$  é reduzido para um tamanho comparável ao livre caminho médio dos fônons. Por exemplo, em temperatura ambiente foram encontrados  $\kappa=230, 170, 100$  e 80 W/m·K para GNRs de  $w=130, 85, 65$  e 45 nm, respectivamente, sendo que  $L=260$  nm para todas as amostras. Para compreender esta tendência, consideraram que a condutividade térmica é limitada pelo espalhamento dos fônons nas bordas através de modelos empíricos simples sugerido por trabalhos anteriores em nanofitas de grafeno (GOHARRIZI et al., 2011). Os resultados para este modelo estão representados pelas linhas contínuas da Figura 1.11-d, através das quais podemos observar uma boa concordância com os dados experimentais. Ainda no trabalho de Bae et. al. foi realizada uma simulação teórica da equação de transporte de Boltzmann (BTE) com o objetivo de obter uma visão mais completa da condutividade térmica. Os resultados obtidos também mostram uma boa concordância entre a condutividade térmica experimental e teórica (método BTE) à mesma temperatura (BAE et al., 2014).

No trabalho de Karamitaheri e Pourfath (KARAMITAHERI; POURFATH, 2013) foi realizado uma análise dos possíveis efeitos dos parâmetros geométricos e da rugosidade nas propriedades térmicas das nanofitas de grafeno do tipo *armchair*. O método de não equilíbrio baseado nas funções de Green foi utilizado e a largura das nanofitas de grafeno variaram entre 1-10 nm e o comprimento é de 40 nm. Os resultados mostram uma possível redução de 3 ordens de grandeza na condutividade térmica de nanofitas de grafeno com  $w \leq 10$  nm. Este resultado indica que a condutividade térmica difusiva e o livre caminho médio dos fônons são diretamente proporcionais a largura e a rugosidade da nanofita, mas inversamente proporcional ao grau de rugosidade. Os autores também analisaram a dependência da condutividade térmica em função do comprimento da nanofita, onde observaram que a condutividade térmica aumenta com o comprimento e começa saturar para  $L > 40$  nm. Os autores também observaram que a condutância aumenta quadraticamente

Figura 1.11 – (a) Condutância térmica em relação a área da seção transversal em função da temperatura das GNRs; (b) Condutividade térmica para as mesmas amostras conforme a letra a. (c) Condutividade térmica em função do comprimento das amostras em diferentes temperaturas. (d) Condutividade térmica em função da largura das nanofitas.



Fonte: Adaptado de BAE et al. (2014).

com a largura nas nanofitas. Este comportamento pode ser compreendido considerando o fato que o livre caminho médio dos fônons aumenta com a largura.

### 1.3 OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo estudar o transporte térmico em materiais bidimensionais de carbono. Através da solução interativa da equação de Newton a partir da dinâmica molecular, iremos determinar a condutividade térmica em folhas e nanofitas de grafeno. Também iremos estudar maneiras de controlar a condutividade através de modificações estruturais. Essas modificações se dará através da inserção de átomos de nitrogênio, boro ou silício na estrutura das nanofitas de grafeno. Em termos dos objetivos específicos, vamos:

1. Calcular a condutividade térmica ( $\kappa$ ) em uma folha de grafeno pristina e nanofitas de grafeno no tipo *zigzag* e *armchair*.
2. Identificar a relação entre  $\kappa$  e o comprimento, largura e temperatura das nanofitas de grafeno;
3. Calcular a condutividade térmica de nanofitas de grafeno dopadas com silício, nitrogênio ou boro;
4. Identificar maneiras de controlar  $\kappa$  através de modificações na estrutura dos materiais.

Nosso objetivo principal é investigar a condutividade térmica em nanofitas de grafeno dopadas com diferentes grupos atômicos. O trabalho foi dividido em cinco partes: no primeiro capítulo o transporte térmico em materiais de baixa dimensionalidade é revisto com o objetivo de inteirar o leitor sobre a importância desse estudo. Em seguida iremos abordar a estrutura do grafeno e nanofitas de grafeno, os quais são as peças chaves deste trabalho. No capítulo 2, apresentaremos a metodologia utilizada para a realização dos cálculos de dinâmica molecular clássica. No capítulo 3 retrataremos as leis básicas que regem o fenômeno físico do transporte térmico e, em seguida, alguns modelos matemáticos existentes na literatura que permitem a resolução do problema. Por fim, faz-se uma abordagem sobre as principais características dos portadores de calor. No capítulo

4 discutiremos os resultados obtidos neste estudo e, por fim, no quinto e último capítulo apresentaremos as conclusões obtidas.

## 2 DINÂMICA MOLECULAR

A Dinâmica Molecular Clássica (DM) é um método computacional capaz de descrever as propriedades termodinâmicas, dinâmicas e estruturais de um determinado sistema. Através da integração das equações do movimento de Newton é possível gerar novas configurações do sistema, possibilitando a obtenção de sua evolução no tempo. O intervalo de tempo utilizado nas integrações é normalmente na ordem de femtosegundos ( $1fs = 10^{-15}s$ ). A partir do conjunto de coordenadas dos átomos do sistema juntamente com as suas respectivas evoluções temporais é estabelecido uma descrição microscópica do sistema, que posteriormente é relacionada as propriedades macroscópicas através da Mecânica Estatística (médias estatísticas). A evolução temporal do sistema é dada a partir do conhecimento prévio de todas as interações do sistema, que são descritas via mecânica clássica. Na descrição Newtoniana, todas as interações intramoleculares e intermoleculares do sistema são tratadas de forma pormenorizada e o conjunto dessas interações é denominado campo de força.

As simulações de DM são utilizadas, na maioria das vezes, para abordar sistemas nos quais somente interações clássicas são consideradas. Neste caso, as energias e as massas consideradas são muito maiores que as envolvidas nos efeitos quânticos, ou seja, o sistema apresenta centenas ou milhares de átomos. Além disso, as energias são transferidas em quantidade discretas e não na forma contínua. Uma condição usada para avaliar se o sistema pode ser descrito adequadamente sem considerar os efeitos quânticos, ou seja, utilizando a descrição clássica, é através do comprimento térmico de De Broglie ( $\Lambda$ ),

$$\Lambda = \left( \frac{2\pi\hbar}{mk_B T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.1)$$

Se  $\Lambda$  for muito menor que a distância média entre as partículas ( $\sim \rho^{-\frac{1}{3}}$ ), onde  $m$  é a massa do átomo e  $\rho$  a densidade da substância, então podemos utilizar a Dinâmica Molecular

Clássica com alguma segurança. Outra condição exigida é que a energia das vibrações intermoleculares ( $k_B T$ ) seja muito menor que a energia das vibrações moleculares ( $h\nu$ ), onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência de vibração.

## 2.1 DINÂMICA MOLECULAR HAMILTONIANA

Através da DM é possível determinar a trajetória de cada partícula/átomo do sistema, descrevendo as posições, velocidades e direções que estes assumem durante a evolução temporal. Suas ferramentas essenciais são o potencial de interação entre as partículas/átomos e as equações do movimento. Através da dinâmica Newtoniana sabemos que a aceleração de uma partícula  $i$  é consequência de uma resultante de força  $F_i$  exercida por um agente externo. O movimento e a força aplicada sobre a partícula estão relacionadas explicitamente pela segunda lei de Newton,

$$\mathbf{F}_i = m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}, \quad (2.2)$$

onde  $m$  é a massa da partícula.

Apesar das forças moleculares e as posições das partículas mudarem com o passar do tempo, a forma funcional da equação 2.2 é independente do tempo. Consequentemente, espera-se que exista uma função em termos das posições e velocidades que também seja constante em relação ao tempo. Esta função é conhecida como a Hamiltoniana do sistema,

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \text{constante} \quad (2.3)$$

Neste caso, o momento  $\mathbf{p}_i$  da partícula  $i$  é definida em termos da velocidade por,

$$\mathbf{p}_i = m \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (2.4)$$

Para sistemas isolados a energia total, isto é, a energia potencial mais a energia

cinética, é constante. Desta forma, considera-se que a energia total de um sistema isolado é a sua Hamiltoniana. Então, para um sistema de N partículas temos:

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{r}^N) = E. \quad (2.5)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade refere-se a energia cinética do sistema, e o segundo termo é a energia potencial. As equações do movimento são obtidas através da derivada temporal da equação Hamiltoniana 2.3,

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial H}{\partial t}. \quad (2.6)$$

No caso de H não depender explicitamente do tempo, o último termo da equação 2.6 é zero. Assim temos que,

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = 0. \quad (2.7)$$

A equação acima é considerada um resultado geral. Agora, fazendo a derivada temporal da Hamiltoniana de um sistema isolado dado pela equação 2.5,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = 0. \quad (2.8)$$

Comparando as equações 2.7 e 2.8, temos:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} = \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (2.9)$$

e

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.10)$$

Substituindo 2.9 em 2.7, temos:

$$\sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_{i=1}^N \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = 0. \quad (2.11)$$

reorganizando os termos,

$$\sum_{i=1}^N \left( \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \cdot \mathbf{r}_i = 0. \quad (2.12)$$

Uma vez que todas as velocidades sejam independentes uma das outras, a equação 2.12 pode ser satisfeita, somente se, para cada molécula  $i$ , temos:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\dot{\mathbf{p}}_i. \quad (2.13)$$

As equações 2.10 e 2.13 são conhecidas como as equações do movimento de Hamilton ou equações canônicas do movimento. Para um sistema de  $N$  partículas, as equações 2.9 e 2.13 representam as  $6N$  equações de primeira ordem que são equivalente as  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem representadas pela equação 2.2. Para demonstrar essa equivalência, faremos a derivada primeira do momento linear dada pela equação 2.4,

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -m\ddot{\mathbf{r}}_i. \quad (2.14)$$

Comparando a equação 2.14 com a equação 2.10, temos:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.15)$$

Portanto, a dinâmica molecular consiste em resolver as equações 2.9 e 2.13 e integrá-las a cada instante de tempo. Os resultados são energias e trajetórias de todos os átomos, a partir das quais diversas propriedades podem ser obtidas. A solução analítica das equações do movimento é feita através de algoritmos especializados (HAILE, 1992).

## 2.2 ALGORITMOS DE INTEGRAÇÃO

Na DM a integração das equações do movimento (equações 2.9 e 2.13) podem ser resolvidas por intermédio de algoritmos matemáticos. Estes algoritmos são fundamentais, uma vez que os sistemas (na maioria das vezes) apresentam um problema de N-corpos. Como exemplo podemos citar os algoritmos de Verlet (VERLET, 1967), Velocity Verlet (SWOPE; ANDERSEN, 1982) e Leap Frog Verlet (HOCKNEY, 1970).

### 2.2.1 Algoritmo de Verlet

Neste algoritmo, dado um conjunto de posições atômicas  $\mathbf{r}_i$  no tempo  $t$ , as posições no passo de tempo futuro e passado podem ser obtidas através da expansão de Taylor em função de  $\mathbf{r}_i(t)$ , tal que:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.16)$$

e

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4), \quad (2.17)$$

onde  $\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt}$ ,  $\frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2}$ ,  $\frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}$  são, respectivamente, as velocidades  $\mathbf{v}_i$ , as acelerações  $\mathbf{a}_i$  e a derivada terceira da posição em relação ao tempo. Além disso,  $\delta t$  representa o passo de tempo ou simplesmente *timestep*, que pode ser obtido como um valor menor que a metade do tempo de colisão entre as partículas.

Somando as equações 2.16 e 2.17, obtemos:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) + \mathbf{r}_i(t - \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \delta t^2 + O(\delta t^4). \quad (2.18)$$

Reorganizando os termos e levando em conta a definição da segunda lei de Newton (equação 2.2),

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \delta t^2 + O(\delta t^4). \quad (2.19)$$

A equação 2.19 é a expressão utilizada para determinar as posições futuras dos átomos em uma simulação via algoritmo de Verlet. Entretanto, a velocidade não aparece explicitamente, mas seu valor quantitativo é extremamente importante para o cálculo da energia total do sistema. Então, subtraindo as equações 2.17 e 2.16, obtemos:

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) - \mathbf{r}_i(t + \delta t) = -2 \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \delta t. \quad (2.20)$$

Reescrevendo a equação acima,

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\delta t} [\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)]. \quad (2.21)$$

A aceleração  $\mathbf{a}_i(t)$  é obtida através das equação abaixo,

$$\mathbf{a}_i(t) = \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}, \quad (2.22)$$

onde  $\mathbf{F}_i(t)$  é dado por,

$$\mathbf{F}_i(t) = \frac{-\partial V(\mathbf{r}_i(t))}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.23)$$

Portanto, o algoritmo de Verlet resolve as equações do movimento de Newton para cada átomo a cada instante de tempo. Nesse método, o processo que consome maior tempo computacional está relacionado com o cálculo da força (equação 2.23) para posteriormente calcular a aceleração. Esse gasto computacional depende da configuração do sistema, ou seja, depende da complexidade da função de energia potencial. O algoritmo de Verlet é um dos métodos mais simples utilizados na integração das equações do movimento de Newton, sendo assim, muito utilizado em simulações de Dinâmica Molecular (ALLEN; TILDESLEY, 1987) (MORGON; COUTINHO, 2007).

## 2.2.2 Algoritmo de Verlet-Velocidade

O algoritmo de verlet-Velocidade requer o cálculo das velocidade no intervalo de tempo intermediário ( $\delta t/2$ ). Este método calcula as posições usando uma expansão de Taylor de segunda ordem, conforme a equação abaixo:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\delta t^2}{2} \quad (2.24)$$

Já a velocidade no instante de tempo  $t + \delta t$  é obtida pela velocidade no instante de tempo  $t$  e pela média das acelerações nos instantes  $t$  e  $t + \delta t$ , por:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t)\delta t}{2} + \frac{\mathbf{a}(t + \delta t)\delta t}{2}. \quad (2.25)$$

Através da equação acima é possível perceber a necessidade de armazenamento das acelerações nos instantes de tempo  $t$  e  $t + \delta t$ . Para que apenas um vetor velocidade seja armazenado a cada timestep, o algoritmo Verlet-Velocidade é implementado da seguinte forma (VERLET, 1967):

- 1- Calcula-se as forças no instante  $t$ , de forma que as acelerações sejam calculadas.
- 2- Calcula-se as velocidades no instante  $t + \frac{\delta t}{2}$ , usando,

$$\mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t}{2}\mathbf{a}(t). \quad (2.26)$$

A velocidade no instante de tempo intermediário é usado para o cálculo das posições em  $t + \delta t$ ,

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2})\delta t. \quad (2.27)$$

e as forças são recalculadas para o instante  $t + \delta t$  a partir destas novas posições.

- 3- Apartir das novas forças, as velocidade no instante  $t + \delta t$  são calculadas usando,

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) + \frac{\delta t}{2}\mathbf{a}(t + \delta t). \quad (2.28)$$

O algoritmo de Verlet-Velocidade apresenta menor suscetibilidade a erros numéricos, usa menos memória, sendo amplamente utilizado em simulações de DM. Outra grande vantagem é o fato das velocidades aparecerem no cálculo das novas posições, o que torna o sistema acoplável a um banho térmico, ou seja, é possível alterar a temperatura média do sistema através de correções nas velocidades das partículas (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

### 2.2.3 Algoritmo de Leap-Frog

No algoritmo de Leap-Frog, o método original de Verlet foi reformulado e a velocidade é calculada explicitamente, aumentando a precisão numérica que é na ordem de  $\delta t^2$ . No método de Leap-Frog a velocidade da partícula é calculada na metade do intervalo de tempo, tanto no anterior  $\left(t - \frac{\delta t}{2}\right)$  como no seguinte  $\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)$  em relação ao passo de tempo atual da simulação ( $t$ ), em função da sua posição atual ( $t$ ), futura ( $t + \delta t$ ) e passada ( $t - \delta t$ ), conforme as equações abaixo:

$$\mathbf{v}\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{\delta t} \quad (2.29)$$

e

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t)}{\delta t}. \quad (2.30)$$

Rearranjando os termos da equação 2.30, obtemos uma equação que permite a atualização das posições ao fim do passo de tempo como função das coordenadas atuais e da velocidade da partícula em  $\left(\frac{\delta t}{2}\right)$ , conforme:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \left[\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \cdot \delta t\right] + \mathbf{r}(t). \quad (2.31)$$

Agora, temos que calcular exatamente a velocidade que a partícula deverá atingir em  $\left(\frac{\delta t}{2}\right)$ . Para isso, partimos das expansões de Taylor, conforme a equação 2.18 que pode ser rearranjada em,

$$\frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t)}{\delta t} = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{\delta t} + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \delta t. \quad (2.32)$$

Podemos observar na equação 2.32 que o lado esquerdo da igualdade é dada pela equação 2.30 e o primeiro termo do lado direito da igualdade é resultante da equação 2.29. Logo, temos:

$$\mathbf{v}(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}(t - \frac{\delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \delta t. \quad (2.33)$$

A equação acima nos dá a velocidade da partícula em  $(t + \frac{\delta t}{2})$ , em função da velocidade em  $(t - \frac{\delta t}{2})$ , que foi calculada no passo de tempo anterior, e da força aplicada nesta partícula ( $\mathbf{F} = -\nabla V$ ). Assim, resolvendo as equações 2.31 e 2.33, as próximas posições da partícula podem ser calculadas com facilidade.

### 2.3 POTENCIAIS INTERATÔMICOS

Uma das questões fundamentais na simulação é a escolha do potencial de interação que irá modelar o sistema na escala microscópica descrevendo todas as unidades constituintes deste sistema. Na dinâmica molecular adota-se um ponto de vista clássico e representa-se átomos e moléculas como massas pontuais que interagem através de forças que dependem da distância entre as partículas. Para representar o potencial de um sistemas, são introduzidas funções potenciais empíricas, assim chamados porque usam parâmetros oriundos de experimentos e/ou cálculos quânticos sobre sistemas com um número pequeno de partículas. Genericamente, atribui-se a denominação de campo de força à descrição desses potenciais e seus parâmetros (LEACH, 2001).

As forças que atuam sobre cada átomo do sistema são obtidas calculando-se a primeira derivada do potencial em relação às posições dos átomos. A partir dessas forças resolve-se as equações do movimento de Newton para então obter a evolução temporal do sistema. A cada passo de tempo as forças são reavaliadas de forma a termos um pro-

cesso iterativo. Neste processo, a energia potencial deve ser complexa o suficiente para uma análise fidedigna das propriedades dinâmicas e estruturais do sistema, e, ao mesmo tempo, simples o suficiente para que os cálculos sejam realizados com rapidez e baixo custo computacional, possibilitando a evolução temporal do sistema e uma amostragem significativa.

Além disso, o campo de força deve ser capaz de descrever satisfatoriamente todas as interações intramoleculares e intermoleculares do sistema (LEACH, 2001) (MORGON; COUTINHO, 2007). De forma geral, o potencial de um sistema é dado por:

$$V_{total} = V_{inter} + V_{intra} \quad (2.34)$$

onde  $V_{inter}$  consiste no potencial intermolecular (sem ligação) e  $V_{intra}$  ao potencial relacionado às interações intramoleculares (com ligação).

### 2.3.1 Potencial Intermolecular ( $V_{inter}$ )

O potencial intermolecular, ou potencial não-ligado, entre duas moléculas  $i$  e  $j$  consiste na soma das interações entre cada par de sítios pertencentes às duas moléculas. Estas interações são rotuladas por um termo de Lennard-Jones ( $V_{LJ}$ ) e por um termo correspondente às interações eletrostáticas ( $V_{Coul}$ ). Desta forma, o potencial intermolecular é dada por,

$$V_{inter} = V_{LJ} + V_{Coul} \quad (2.35)$$

#### 2.3.1.1 Potencial de Lennard-Jones

O potencial de Lennard-Jones foi proposto em 1924 por John Lennard-Jones e tem a seguinte forma matemática,

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.36)$$

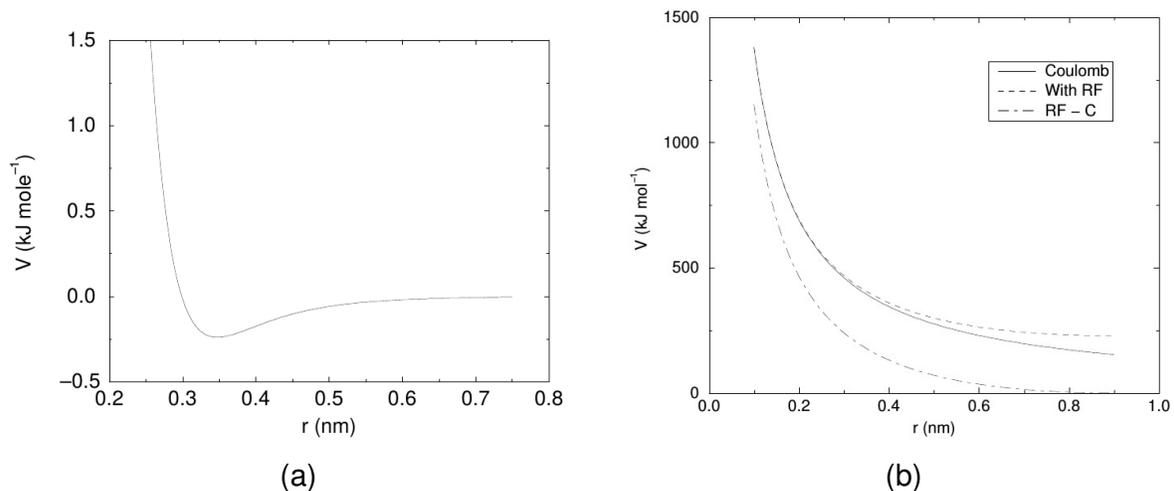
onde  $V_{LJ}(r_{ij})$  é o potencial de interação entre os  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo átomos,  $r_{ij}$  é a distância de interação entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $\varepsilon_{ij}$  é a profundidade do poço de potencial (valor de energia mínima do potencial) e  $\sigma_{ij}$  é o diâmetro do poço (distância onde a interação entre dois átomos  $i$  e  $j$  é nula), conforme a Figura 2.1-a. O termo  $r_{ij}^{-6}$  está relacionado à força de longo alcance ou força de van der Waals, enquanto que o termo  $r_{ij}^{-12}$  representa uma força repulsiva de curto alcance relacionada ao princípio da exclusão de Pauli. Para considerar as interações entre os diferentes átomos é necessário fazer o uso de uma técnica capaz de combinar os coeficientes  $\varepsilon$  e  $\sigma$  de cada átomo. Usualmente utiliza-se a soma de Lorentz-Bertelot, onde:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (2.37)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{\frac{1}{2}}. \quad (2.38)$$

Desta forma, torna-se desnecessário a parametrização de cada termo utilizado na equação 2.36, sendo fundamental apenas o conhecimento prévio de  $\sigma_{ii}$  e  $\varepsilon_{jj}$  de cada átomo.

Figura 2.1 – Representação dos Potenciais (a) de Lennard-Jonnes e (b) Coulomb.



Através da Figura 2.1-a, podemos observar que o potencial de Lennard-Jones aproxima-se de zero para grandes distâncias intermoleculares ( $r \rightarrow \infty$ ), ou seja, quanto maior a distância entre as partículas  $i$  e  $j$  menor será a sua contribuição na função de energia potencial. Afim de desprezar essas interações de longo alcance, e conseqüentemente, reduzir o custo computacional torna-se necessário a utilização de um potencial truncado, de modo que:

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], & \text{se } r \leq r_c, \\ 0, & \text{se } r > r_c. \end{cases} \quad (2.39)$$

onde  $r_c$  é o raio de corte (ver seção 3.5.1). Assim, o potencial de Lennard-Jones considera somente as interações para  $r \leq r_c$ , desprezando as interações localizadas além de  $r_c$ . No entanto, a inserção do raio de corte introduz uma descontinuidade tanto no potencial quanto na força. Essa descontinuidade faz a energia do sistema oscilar durante a simulação o que pode provocar uma instabilidade na integração das equações do movimento. Uma maneira de corrigir este problema é deslocar verticalmente o potencial.

Então, se  $F_{LJ} = -\frac{du}{dr}$ , assumimos que exista uma  $F_s$  devido a um potencial  $U_s$  (potencial deslocado), tal que:

$$F_s = \begin{cases} -\frac{du}{dr} + \Delta F, & \text{se } r \leq r_c, \\ 0, & \text{se } r > r_c. \end{cases} \quad (2.40)$$

onde  $\Delta F$  é a magnitude do deslocamento e pode ser dado por,

$$\Delta F = -F(r_c) = \left( \frac{du}{dr} \right)_{r_c}. \quad (2.41)$$

Assim,  $U_s(r)$  pode ser calculado a partir de

$$F_s = -\frac{dU_s(r)}{dr}. \quad (2.42)$$

Então,

$$\int_0^{U_s} dU_s = - \int_{\infty}^r F_s(r) dr. \quad (2.43)$$

Substituindo a equação 2.40 na equação 2.43 e resolvendo as integrais obtemos,

$$U_s(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_c) - \Delta F(r - r_c), & \text{se } r \leq r_c, \\ 0, & \text{se } r > r_c. \end{cases} \quad (2.44)$$

A utilização do potencial truncado  $U_s(r)$  elimina o efeito de fronteira em  $r = r_c$ , suavizando o potencial de forma que não ocorra flutuações na energia (HILE, 2001).

### 2.3.1.2 Potencial de Coulomb

O potencial eletrostático ocorre devido a diferença de eletronegatividade entre os átomos de um dado sistema, criando partes positivas e negativas na molécula. A interação entre essas duas partes é modulada pelo potencial de Coulomb,

$$V_{Coul}(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}}, \quad (2.45)$$

onde,  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas parciais dos átomos  $i$  e  $j$ ,  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio. A forma desse potencial é ilustrada na Figura 2.1-b.

### 2.3.2 Potencial Intramolecular ( $V_{intra}$ )

As interações intramoleculares, também conhecidas como potenciais ligados, são responsáveis pela descrição das deformações moleculares. A energia potencial dessas interações estão associadas ao desvio sofrido nas ligações e ângulos de cada molécula em relação aos seus valores de referência. Assim,

$$V_{Intra} = V_{Lig} + V_{Ang} + V_{Tor} \quad (2.46)$$

### 2.3.2.1 Potencial de Estiramento

Em temperatura ambiente, as ligações covalentes entre dois átomos estão sujeitos a pequenas oscilações no seu comprimento, como mostra a Figura 2.2-a. Sua função potencial harmônica é dada por:

$$V_{Lig} = \sum_{i=1}^N \frac{k_r}{2} (r - r_0)^2. \quad (2.47)$$

Aqui  $k_r$  representa a constante de ligação,  $r_0$  é o comprimento de ligação de referência entre dois átomos ligados e  $r_{ij}$  é o comprimento de ligação após o estiramentos.

### 2.3.2.2 Potencial Angular

O potencial angular descreve as vibrações do ângulo  $\theta$  formado por três átomos ligados, conforme a Figura 2.2-b. Este potencial também é definido por um potencial do tipo harmônico, assim, sua representação tem uma forma análoga ao potencial de estiramento,

$$V_{Ang} = \sum_{i=1}^N \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (2.48)$$

onde,  $k_\theta$  é a constante referente ao ângulo de ligação entre os átomos i, j e k. Os parâmetros  $\theta_0$  e  $\theta$  são os ângulos de equilíbrio e após a deformação, respectivamente.

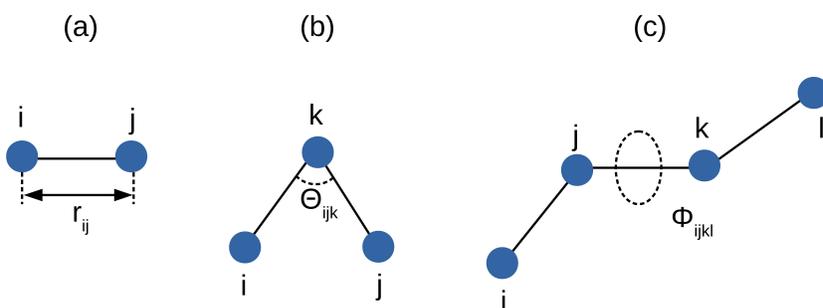
### 2.3.2.3 Potencial Torcional

Os movimentos torcionais estão relacionados à rotação em torno das ligações químicas e são descritos por ângulos diedrais. O ângulo diedral  $\phi$ , formado por um conjunto de quatro átomos ligados ( $i, j, k$  e  $l$ ) é definido como o ângulo entre a perpendicular do plano formado pelos átomos ( $i, j$  e  $k$ ) com a perpendicular do plano formado pelos átomos ( $j, k$  e  $l$ ), conforme a Figura 2.2-c. O potencial torcional apresenta uma forma cossenoide conforme a equação abaixo:

$$V_{Tor} = \sum_{i=1}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)), \quad (2.49)$$

onde,  $V_n$  é a constante de força diedral,  $n$  o número de fase,  $\phi$  o ângulo diedral para a ligação central em uma sequência de quatro átomos e  $\gamma$  corresponde ao ângulo diedral máximo.

Figura 2.2 – Representação das interações intramoleculares: (1) ligação de estiramento; (2) ligação angular; (3) ligação de torção.



Assim, o potencial total do sistema é:

$$V_{Total} = \sum_{i=1}^N \frac{k_r}{2} (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{i=1}^N \frac{k_\theta}{2} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{i=1}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}}$$

## 2.4 POTENCIAIS INTERATÔMICOS-BASEADOS NA ORDEM DE LIGAÇÃO

O potencial interatômico é uma função que engloba diferentes potenciais de interação que podem ser utilizados para descrever as ligações/interações entre os átomos. Um potencial interatômico pode abordar, por exemplo, os potenciais descritos anteriormente. Na literatura podemos encontrar potenciais mais complexos como, por exemplo, os potenciais REBO (BRENNER et al., 2002; BRENNER, 1990), AIREBO (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000), Tersoff (TERSOFF, 1988, 1986), EAM (FOILES; BASKES; DAW, 1988) e Stillinger-Weber (TERSOFF, 1985). Neste trabalho adotou-se os potenciais AIREBO e Tersoff para modelar a energia potencial, assim, no texto que segue será apresentado uma descrição desses dois potenciais.

O potencial de Tersoff é utilizado para a descrição de sistemas covalentes e inicialmente foi modelado para o silício e germânio. Já o potencial escrito por Brenner (REBO) e posteriormente reapresentado, sob a forma de uma segunda geração é utilizado na descrição de hidrocarbonetos e moléculas sólidas de carbono. Atualmente encontra-se na literatura uma versão adaptada para a descrição de interações intermoleculares, conhecida como AIREBO. Este novo formalismo tem a vantagem de incorporar termos que contabilizam as dispersões e interações entre átomos de uma molécula e/ou de diferentes moléculas, enquanto que o original considera apenas interações entre átomos de uma mesma molécula. Assim, o potencial REBO é incapaz de prever a formação de novas estruturas.

Os potenciais de dois corpos podem apresentar algumas limitações dependendo do sistema em estudo. Como exemplo, podemos citar o potencial de Lennard-Jones como um bom potencial para modelar gases nobres, porém não pode ser considerado um potencial eficiente para modelar metais e semicondutores. Assim, sistemas mais complexos, onde as ligações apresentam dependência com os ângulos entre os átomos, exigem o uso de potenciais interatômicos de três corpos. Esses potenciais podem ser vistos como uma expansão em função das posições,

$$E(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i V(r_i) + \sum_{i>j} V(r_i, r_j) + \sum_{i>j>k} V(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.50)$$

onde, o primeiro termo está associado à interação de um corpo com o campo externo, normalmente desconsidera-se este termo. O segundo e terceiro termos estão associados as interações de segunda e terceira ordem.

O ideal é utilizar um potencial que abrange todas as partículas do sistema, mas isto é computacionalmente inviável. Assim, normalmente utiliza-se raios de corte até o termo de terceira ordem. Entretanto, os potenciais de três corpos apresentam dependência puramente espacial e não levam em conta a hibridização dos átomos. Assim, tem sido proposto potenciais de dois corpos com uma pequena modificação: Incorpora-se um termo que descreva a interação entre muitos corpos. Este termo é conhecido como função ordem de ligação e esta função possibilita a formação e dissociação das moléculas. A forma analítica geral usada para a energia potencial, foi originalmente desenvolvida por Abell (ABELL, 1984) e tem a seguinte forma,

$$V_2(G, q, r) = N_c(G)[qf_R(r_{ij}) + B_{ij}(G, q)f_A(r_{ij})] \quad (2.51)$$

onde  $V_2$  é a energia potencial do tipo par;  $B_{ij}$  é um fator associado à ordem de ligação;  $N_c(G)$  representa a topologia de interação;  $q$  é o número de elétrons de valência por átomo e  $r_{ij}$  é o módulo da distância entre os átomos  $i$  e  $j$ . Os termos  $f_R(r_{ij})$  e  $f_A(r_{ij})$  são os potenciais pares repulsivo e atrativo.

Os potenciais desenvolvidos por Tersoff e Brenner apresentam a forma mostrada na equação 2.51. A diferença entre um potencial e outro é a forma como alguns parâmetros são calculados.

#### 2.4.1 Modelo de Energia Potencial: Abell-Tersoff

Em 1986 J. Tersoff (TERSOFF, 1988) propôs um potencial partindo das considerações feitas por Abell, onde o número de coordenação,  $N_c$  da equação 2.51, é a quantidade que controla o valor da ordem de ligação,  $B_{ij}$ ,

$$B_{ij}(N_c, q) = \alpha(q).N_c^{-0.5} \quad (2.52)$$

onde  $q$  é o número de elétrons de valência por átomo. Em outras palavras, Tersoff propôs que a ordem de ligação também deveria depender do ângulo de ligação. Além disso, Tersoff justifica este acréscimo quando considera-se possíveis deformações na rede cristalina.

A ideia central do trabalho de Tersoff é que, no sistema, o comprimento de cada ligação depende da vizinhança local, ou seja, da coordenação local (número de primeiros vizinhos). A interação entre pares no potencial de Tersoff, é feita utilizando um potencial de Morse e a interação de três corpos é dada por uma função que depende explicitamente da vizinhança (número de ligação e número de coordenação).

A forma analítica da energia potencial no formalismo de Tersoff para um sistema de  $N$  corpos é dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N E_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j}^N V(r_{ij}), \quad (2.53)$$

onde  $V(r_{ij})$  é a energia potencial entre os átomos  $i$  e  $j$ , separados por uma distância  $r_{ij}$ . A energia  $V(r_{ij})$  é definida como:

$$V(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + B_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (2.54)$$

onde os termos  $f_C$ ,  $f_R$  e  $f_A$  representam, respectivamente, a função de corte, a parte repulsiva e a parte atrativa do potencial  $V(r_{ij})$ ;  $B_{ij}$  depende das coordenadas locais dos átomos em torno do átomo  $i$  e o ângulo entre os átomos  $i, j$  e  $k$ .

Os termos  $f_C, f_R, f_A$  são definidas como:

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \pi \left( \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (2.55)$$

$$f_R(r_{ij}) = A e^{-\lambda_1 r_{ij}}. \quad (2.56)$$

e

$$f_A(r_{ij}) = -B e^{-\lambda_2 r_{ij}}. \quad (2.57)$$

Já a função  $b_{ij}$  tem a seguinte forma,

$$B_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n_i}}. \quad (2.58)$$

Aqui, os termos  $A, B, \lambda_1, \lambda_2, \beta_i$  e  $n_i$  são parâmetros otimizados. Já o termo  $\xi_{ij}$  (número de coordenação efetiva) é descrito por:

$$\xi_{ij}^n = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp [\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3]. \quad (2.59)$$

O termo  $g(\theta_{ijk})$  da equação acima é uma função que considera informações intramoleculares do sistema. Esta função tem a seguinte forma matemática:

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2]}. \quad (2.60)$$

na qual  $\theta_{ijk}$  é o ângulo formado pelas ligações entre os átomos  $i$  e  $j$ , e pela ligação entre os átomos  $i$  e  $k$ ; os termos  $c_i, d_i$  e  $h_i$  são parâmetros a serem otimizados.

Neste trabalho, para simular as nanofitas de grafeno dopadas com silício utilizamos o potencial SiC.tersoff parametrizado por (TERSOFF, 1989). Já para as nanofitas dopadas com Nitrogênio e Boro utilizamos o potencial BNC.tersoff parametrizado por Kinaci et al. (KINACI et al., 2012). Os valores de cada parâmetro das interações SiC e BNC estão apresentados nas tabelas 2.1 e 2.2, respectivamente. É importante salientar que as ligações C-C foram descritas pelo potencial AIREBO que será descrito na próxima seção.

Parâmetro	C	Si
$A(eV)$	$1,3936 \times 10^3$	$1,8308 \times 10^3$
$B(eV)$	$3,467 \times 10^2$	$4,7118 \times 10^2$
$\lambda_1(\text{Å}^{-1})$	3,4879	2,4799
$\lambda_2(\text{Å}^{-1})$	2,2119	1,7322
$n_i$	$1,5724 \times 10^{-7}$	$1,1000 \times 10^{-6}$
$\beta_{ij}(10^{-7})$	$7,2751 \times 10^{-1}$	$7,8734 \times 10^{-1}$
$c_i$	$3,8049 \times 10^4$	$1,0039 \times 10^5$
$d_i$	$4,384 \times 10^0$	$1,6217 \times 10^1$
$h_i$	$-5,7058 \times 10^{-1}$	$-5,9825 \times 10^{-1}$
$R_{ij}(\text{Å})$	1,8	2,7
$S_{ij}(\text{Å})$	2,1	3,0

Tabela 2.1 – Parâmetros teóricos do potencial Tersoff para as interações SiC. Retirado de (TERSOFF, 1989).

Parâmetro	C-B	C-C	C-N	B-C	B-N	N-B	N-C
$A(eV)$	1386,78	1393,6	1386,78	1386,78	1380,0	1380,0	1386,78
$B(eV)$	339,06891	430,0	387,575152	339,068910	340,0	340,0	387,575152
$\lambda_1(\text{Å}^{-1})$	3,5279	3,4879	3,5279	3,5279	3,568	3,568	3,5279
$\lambda_2(\text{Å}^{-1})$	2,2054	2,2119	2,2054	2,2054	2,199	2,199	2,2054
$n_i$	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751
$\beta_{ij}(10^{-7})$	1,5724	1,5724	1,5724	1,25724	1,25724	1,25724	1,25724
$c_i$	38,049	38,049	38,049	25,000	25,000	25,000	25,000
$d_i$	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484
$h_i$	-0,93	-0,93	-0,93	-0,89	-0,89	-0,89	-0,89
$R_{ij}(\text{Å})$	1,85	1,80	1,85	1,85	1,90	1,90	1,85
$S_{ij}(\text{Å})$	2,05	2,10	2,05	2,05	2,00	2,00	2,05

Tabela 2.2 – Parâmetros teóricos do potencial Tersoff para as interações BNC. Retirado de (KINACI et al., 2012).

#### 2.4.2 Modelo de Energia Potencial: REBO

O modelo de energia potencial conhecido como REBO (do inglês, *Reactive Empirical Bond Order*) é um potencial empírico de interação de muitos corpos cujo formalismo de ligação e modelo de interação foi gerado por Abell, desenvolvido por Tersoff e parametrizado por Brenner (BRENNER, 1990). A expressão para a energia potencial descrita por Abell-Tersoff (equação 2.54) apresenta uma descrição realística das interações intramoleculares para materiais baseados em átomos de carbono e para hidrocarbonetos. No entanto, existem algumas situações em relação às ligações químicas, em que o resultado da energia de ligação, quando somada sobre todos os sítios atômicos pode levar a um comportamento não físico.

Em 1990 Brenner (BRENNER, 1990) propôs uma correção a este problema de-

envolvendo o potencial REBO. Este potencial permite a ruptura e formação das ligações covalentes associadas com as mudanças na hibridização atômica. A energia de ligação do potencial é dada pela expressão da soma de todas as ligações, como:

$$B^{REBO} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [f_R(r_{ij}) + B_{ij}^* f_A(r_{ij})] \quad (2.61)$$

Tal qual o potencial de Tersoff, as quantidades  $f_R(r_j)$  e  $f_A(r_{ij})$  são, respectivamente, os potenciais repulsivo e atrativo. O termo que estabelecerá a real diferença entre o potencial de Tersoff e o de Brenner é o termo relacionado à ordem de ligação, dado por,

$$B_{ij}^* = \frac{1}{2} [B_{ij}^{\sigma-\pi} + B_{ji}^{\sigma-\pi}] + B_{ij}^{\pi} \quad (2.62)$$

Os subíndices  $i$  e  $j$  das equações 2.61 e 2.62 representam dois átomos distintos. O superíndice presente nas quantidades  $B_{ij}^{\sigma-\pi}$  e  $B_{ji}^{\sigma-\pi}$  significa que as mesmas serão calculadas se houver ligações duplas (ligações tipo  $\pi$ ) ou se somente existir ligações simples (ligações tipo  $\sigma$ ). Já o termo  $B_{ij}^{\pi}$  é atribuído a Brenner et. al. e será calculado quando existir uma ligação dupla entre os átomos  $i$  e  $j$ .

Os termos da equação 2.62 dependem do número de coordenação e do ângulo de ligação. Estes termos não diferem do termo de ordem de ligação proposto por Tersoff. Como mencionado anteriormente, o último termo é a real contribuição de Brenner et. al. e apresenta a seguinte forma,

$$B_{ij}^{\pi} = \Pi_{ij}^{RC} + B_{ij}^{DH} \quad (2.63)$$

Nesta equação, o primeiro termo depende se a ligação entre os átomos  $i$  e  $j$  apresentam ou não carácter radical e se fazem parte de um sistema conjugado. Já o valor do segundo termo dependerá dos ângulos diedrais.

A forma para os termos atrativo e repulsivo da equação 2.61 são dados por,

$$\begin{cases} f^R(r_{ij}) = f^C(r_{ij}) \left(1 + \frac{Q}{r}\right) A e^{\alpha r} \\ f^A(r_{ij}) = f^C(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r} \end{cases} \quad (2.64)$$

onde os termos  $Q$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  estão associados à interação entre os pares de átomos.

A função de corte é a mesma utilizada por Tersoff,

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \pi \left( \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}} \right) \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (2.65)$$

### 2.4.3 Modelo de Energia Potencial: AIREBO

O potencial REBO apresenta algumas inconsistências quanto utilizado no estudo de sistemas onde há uma grande quantidade de interações intermoleculares (grafite, líquidos, filmes finos, etc), ou seja, este potencial não inclui informações sobre as interações dispersivas e as de curto alcance do tipo Lennard-Jones. Diante deste problema, Stuart e colaboradores (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000) desenvolveram um campo de força com as mesmas características do REBO, mas que incluía as interações intermoleculares de curto alcance e as interações diedrais. Este novo potencial é chamado de AIREBO (do inglês, "*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*") e consiste em três termos:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left( E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l=i, j, k} E_{kijl}^{TORS} \right). \quad (2.66)$$

O primeiro termo da equação 2.54 é o potencial REBO original que está relacionado exclusivamente na descrição das interações intramoleculares. O segundo termo refere-se ao potencial de Lennard-Jones e o terceiro ao potencial torcional, ambos discutidos na seção 3.3.1.

Os parâmetros do potencial AIREBO utilizados neste trabalho estão dispostos na tabela abaixo.

Parâmetros	CC	CH	HH
$Q_{ij}$ (Å)	0,133460	0.340776	0,370471
$\alpha_{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	4,7465391	4.1025498	3,5362986
$A_{ij}$ (eV)	10953,544	149,94099	32,817356
$B_{ij}^{(1)}$ (eV)	12388,792	32,355187	29,632593
$B_{ij}^{(2)}$ (eV)	17,567065	...	...
$B_{ij}^{(3)}$ (eV)	30,714932	...	...
$\beta_{ij}^{(1)}$ (Å <sup>-1</sup> )	4,7204523	1,4344581	1,7158922
$\beta_{ij}^{(2)}$ (Å <sup>-1</sup> )	1,4332132	...	...
$\beta_{ij}^{(3)}$ (Å <sup>-1</sup> )	1,3826913	...	...
$\rho_{ij}$ (Å)	...	1,09	0,7415887
$\varepsilon_{ij}$ (eV)	0,00284	$\sqrt{\varepsilon_{CC}\varepsilon_{HH}}$	2,65
$\sigma_{ij}$ (eV)	3,40	$1/2(\sigma_{CC} + \sigma_{HH})$	2,65
$\varepsilon_{iCCj}$ (eV)	0,3079	0,1787	0,1250

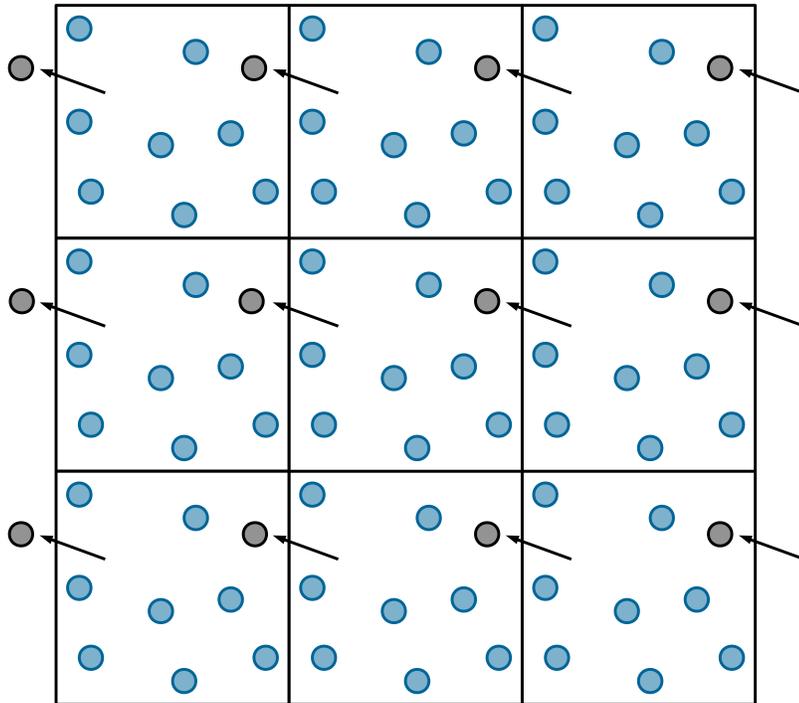
Tabela 2.3 – Parâmetros para o potencial AIREBO. Todos os valores, exceto para  $\varepsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  e  $\varepsilon_{iCCj}$ , não sofrem alteração em relação ao potencial original REBO. Modificado de (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000).

## 2.5 CONDIÇÕES PERIÓDICAS DE CONTORNO

Nas simulações computacionais, os sistemas são constituídos por um número muito pequeno de partículas comparado aos sistemas macroscópicos. Assim, o sistema a ser estudado apresenta um impasse, onde a relação entre o número de partículas total do sistema e o número de partículas na superfície é maior comparado ao sistema real, isso acarreta em um efeito de superfície indesejado. Para corrigir ou minimizar este efeito, são utilizadas as condições periódicas de contorno (PBC do inglês, *Periodic Boundary Condition*), que basicamente eliminam as superfícies do sistema tornando-o infinito, ou seja, tendendo ao limite termodinâmico. Essa técnica é introduzida através da criação de infinitas réplicas idênticas da caixa de simulação em torno da célula primitiva, não havendo, assim, efeitos de superfície. Desta forma, os movimentos das partículas na caixa de simulação e de suas imagens são idênticas e não existe mais a limitação das paredes. Quando uma partícula move-se, sua imagem move-se da mesma maneira e se, durante a simulação uma partícula movimentar-se para fora do limite da célula, sua imagem entrará pela face oposta conservando sempre o número de partículas na caixa principal e também nas

réplicas (ALLEN; TILDESLEY, 1987). Uma representação do sistema, em duas dimensões, é mostrada na Figura 2.3, onde a célula primitiva é replicada nas direções x e y sendo circundada por oito células vizinhas que são suas imagens periódicas.

Figura 2.3 – Representação da aplicação das Condições Periódicas de Contorno (PBC) em duas dimensões.



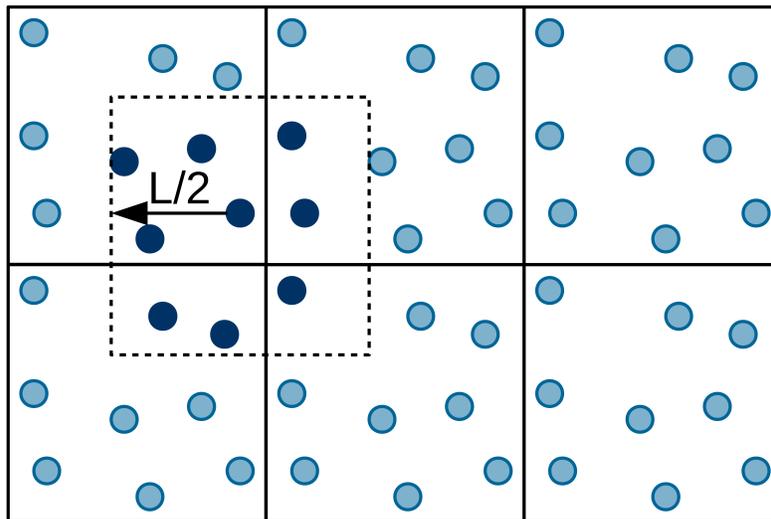
Através da utilização das condições periódicas de contorno, uma dada partícula  $i$  da célula primitiva interage com todas as outras partículas  $j$  desta célula e também com as partículas das réplicas incluindo sua própria imagem. Desta forma, a energia potencial total de uma célula periódica leva em conta as interações das  $N$  partículas do sistema (célula primitiva + réplicas) (RAPAPORT, 2004).

### 2.5.1 Convensão de Mínima Imagem

Utilizando as condições periódicas de contorno, é necessário considerar a influência que uma partícula  $i$  sofre devido à todas as outras partículas do sistema, inclusive as

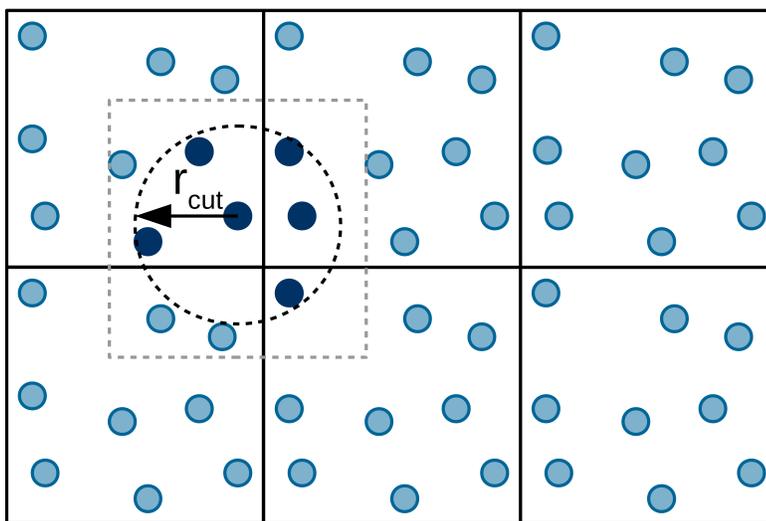
partículas das células vizinhas. Assim, se o sistema apresenta  $N$  partículas, teremos uma soma infinita de termos. Para reduzir o número de interações e, conseqüentemente, o custo computacional utilizamos uma segunda técnica chamada de "*Minimum Image Convection*" (Convenção de Mínima Imagem). Essa técnica considera que as interações não ligadas podem ocorrer entre uma partícula  $i$  e outra  $j$  ou com a imagem replicada de  $j$ , sendo escolhido o par de menor distância, conforme a Figura 2.4.

Figura 2.4 – Representação da aplicação da condição de "Minimum Image Convection" em um determinado ponto.



As interações de van der Waals são de curto alcance e, analiticamente, possuem um decaimento que se torna praticamente nulo em  $r_{ij} \rightarrow \infty$ , mas computacionalmente tornam-se nulas muito antes. Assim, opta-se por um raio de corte (veja Figura 2.5), de modo a eliminar os cálculos de interações de pares à longas distâncias e com contribuições desprezíveis, reduzindo o custo computacional. É importante ressaltar que o raio de corte é escolhido de forma que uma dada partícula possa interagir somente com uma de suas imagens. Desta forma, o  $r_{cut}$  deve ser inferior a metade da menor largura da caixa (FRENKEL, 2002; ALLEN; TILDESLEY, 1987).

Figura 2.5 – Desenho representativo do raio de corte  $R_{cut}$  a partir de uma dada partícula.



## 2.6 ENSEMBLES ESTATÍSTICOS

O conjunto de parâmetros capaz de definir uma equação de estado de tal forma que diferentes funções termodinâmicas possam ser calculadas, é chamado de *ensemble*. Durante uma simulação computacional diferentes *ensembles* podem ser utilizados de acordo com a configuração do sistema e das funções termodinâmicas que serão analisadas ao fim da simulação (ALLEN; TILDESLEY, 1987). Como exemplo, podemos citar os *ensembles* microcanônico, canônico e isotérmico-isobárico.

### 2.6.1 Ensemble Microcanônico

Neste *ensemble*, as partículas que constituem o sistema encontram-se termicamente isoladas e separadas do meio externo por paredes rígidas e impermeáveis. Desta forma, o número de partículas ( $N$ ), o volume ( $V$ ) e a energia total ( $E$ ) do sistema são mantidos constantes, flutuando a temperatura ( $T$ ) e a pressão ( $P$ ). Sendo assim, o *ensemble* microcanônico é chamado de *ensemble* NVE. A abordagem microcanônica é normalmente utilizada em simulações de Dinâmica Molecular, pois para sistemas conservativos, ou seja,

sistemas cujas forças não apresentam dependência explícita com o tempo, a energia total é uma constante de movimento. Assim, no *ensemble* NVE podem ocorrer flutuações entre as energias cinética ( $K$ ) e potencial ( $U$ ), mas a energia total ( $E = K + U$ ) se mantém constante. O sistema evolui no tempo exclusivamente pelas forças internas do sistema, sem nenhuma perturbação externa, permitindo, assim, a obtenção das trajetórias no *ensemble* NVE, propriedades dinâmicas, propriedades de transporte, funções de autocorrelação, entre outros.

### 2.6.2 *Ensemble* Canônico

Neste *ensemble* o sistema entra em contato com um reservatório térmico através de uma parede diatérmica por onde ocorrem trocas de energia entre o sistema e o reservatório. A troca de energia ocorre através de colisões das partículas contra a parede que separa o sistema do reservatório. Desta forma, a temperatura ( $T$ ), o volume ( $V$ ) e o número de partículas ( $N$ ) são mantidos constantes e, por isso, este *ensemble* é chamado de NVT. O volume é mantido constante através da fixação das dimensões da caixa de simulação. A temperatura pode ser mantida fixa através da utilização de um banho térmico que é capaz de fornecer ou restaurar a energia cinética do sistema. Assim, na simulação NVT, a energia total não é conservada. Esta abordagem é muito utilizada na etapa de termalização do sistema, etapa inicial da simulação em que a estrutura e a dinâmica do sistema precisam ser ajustados.

### 2.6.3 *Ensemble* Isobárico-isotérmico

Neste *ensemble*, a pressão ( $P$ ), a temperatura ( $T$ ) e o número de partículas ( $N$ ) são mantidos fixos enquanto que o volume do sistema flutua. Sendo assim, este *ensemble* também é chamado de NPT. Durante uma simulação no *ensemble* NPT, a temperatura é controlada por um banho térmico e o volume do sistema pode ser alterado através do

escalonamento das dimensões da caixa de simulação. Este *ensemble* também é muito utilizado na etapa da termalização do sistema.

## 2.7 TERMOSTATO E BAROSTATO

Em cálculos de DM onde pretende-se considerar um sistema à temperatura constante (ensemble NVT) ou sob pressão constante (ensemble NPT), é necessário fazer uso de códigos computacionais capazes de controlar esses parâmetros. Os métodos normalmente utilizados para o controle da temperatura e pressão são, respectivamente, os termostatos e barostatos. Os termostatos, de forma geral, correspondem a um banho térmico externo que se acopla ao sistema, capaz de fornecer e retirar energia cinética do sistema. Já os barostatos consistem no acoplamento de graus de liberdade externos ao sistema que atuam como pistões e que são capazes de alterar o volume do sistema a fim de manter a pressão interna constante.

Com base no funcionamento geral dos termostatos e barostatos existem diferentes mecanismos capazes de controlar a temperatura e pressão do sistema. No caso da temperatura, o método mais simples é o escalonamento das velocidades onde, a cada passo de tempo da simulação, é realizado um produto entre as velocidades instantâneas e o fator  $\alpha = \sqrt{T/T(t)}$ . Desta forma, a temperatura do sistema  $T(t)$  converge de forma suave e progressiva à temperatura desejada  $T$ .

Outro método de controlar a temperatura do sistema é através da utilização do termostato de Nosé-Hoover. Este termostato foi introduzido por Nosé (NOSÉ, 1984) e mais tarde modificado por Hoover (HOOVER, 1985) e consiste na adição de um banho térmico externo na temperatura de interesse  $T_0$  acoplado ao sistema, permitindo a troca de calor. Além disso, temos a adição de um termo de fricção nas equações do movimento devido aos acoplamentos. Uma variação deste método é termostato de Berendsen (BERENDSEN et al., 1984) que também acopla ao sistema a um banho externo de calor com tempera-

tura fixa  $T_0$ . Neste método o reescalonamento das velocidades atômicas é feita a cada passo de tempo, tal que a taxa de mudança de temperatura é proporcional à diferença de temperatura do sistema ( $T$ ) e do banho térmico ( $T_0$ ):

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau} \quad (2.67)$$

onde  $\tau$  é o parâmetro de acoplamento que determina quão forte o sistema e o banho térmico estão acoplados. O termo adicionado à equação de movimento age como uma força que estabiliza a temperatura do sistema.

O controle da pressão do sistema pode ser feito através da utilização de um barostato. Neste trabalho foi utilizado o barostato de Berendsen (BERENDSEN, 1991) (BERENDSEN et al., 1984). Este método é bastante similar àqueles relacionados ao controle da temperatura. A diferença é que o controle da pressão está relacionada à modificações nas equações de movimento não somente para as coordenadas, mas também para o volume do sistema. Em outras palavras, o algoritmo de Berendsen reescala as coordenadas do sistema e os vetores da caixa de simulação para cada passo de tempo de tal forma que a pressão fique constante. Os termos adicionados nas equações de movimento são:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_p} \quad (2.68)$$

Na qual  $P_0$  é a pressão de referência e  $\tau_p$  é o tempo característico do sistema ou tempo de relaxação.

O barostato de Parrinello-Rahman (PARRINELLO; RAHMAN, 1982) é uma versão anisotrópica do barostato de Berendsen, o qual utiliza um pistão de massa  $Q$  para controlar a pressão e volume da caixa simulada. No barostato de Parrinello-Rahman as paredes do sistema movimentam-se dinamicamente, de tal maneira que a caixa possa assumir formas arbitrárias. Essa variação na caixa é feita através da variação dos três vetores **a**, **b**, **c** da caixa simulada.



### 3 TRANSFERÊNCIA DE CALOR

O objetivo central deste capítulo é situar o leitor em relação ao problema que será estudado, tanto do ponto de vista físico como matemático. Inicialmente apresenta-se as leis básicas que regem o fenômeno físico e, em seguida, alguns modelos matemáticos existentes na literatura que permitem a resolução do problema. Por fim, faz-se uma abordagem sobre as principais características dos portadores de calor.

#### 3.1 ORIGENS FÍSICAS

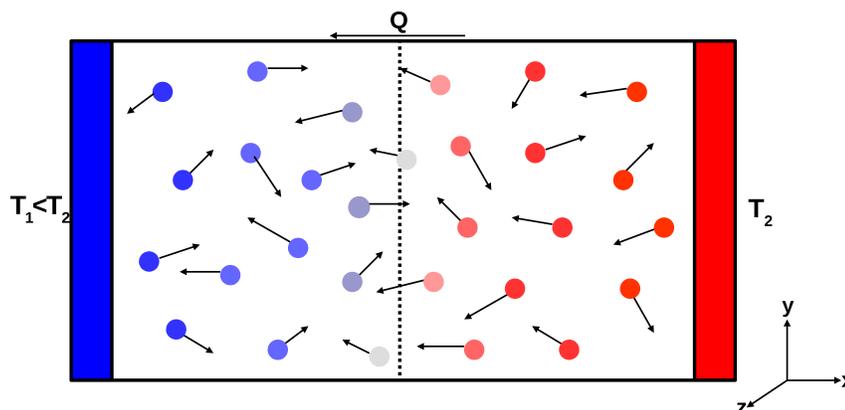
A partir do estudo da termodinâmica sabemos que a energia pode ser transferida através de interações de um sistema com a sua vizinhança. Entretanto, a termodinâmica leva em consideração os estados inicial e final do processo de interação e não fornece informações sobre a natureza da interação ou sobre a taxa na qual ela ocorre. Assim, é necessário estender a análise termodinâmica através do estudo dos modos de transferência de calor e através do desenvolvimento de relações matemáticas para calcular a taxa de transferência de calor.

Por definição, transferência de calor é a energia térmica em trânsito devido a uma diferença de temperatura no espaço, ou seja, sempre que existir uma diferença de temperatura em um sistema, haverá, necessariamente, transferência de calor. Este processo de transferência pode ser realizado por meio de diferentes modos. Quando existe um gradiente de temperatura em um meio estacionário, que pode ser um sólido ou um fluido, usamos o termo condução para nos referirmos à transferência de calor. Em contraste, o termo convecção se refere à transferência de calor que ocorre entre uma superfície e um fluido em movimento quando, estes encontram-se em diferentes temperaturas. O terceiro

modo de transferência de calor é chamado de radiação térmica. Todas as superfícies com temperatura não nula emitem energia na forma de ondas eletromagnéticas. Desta forma, na ausência de um meio, há transferência de calor por radiação entre dois corpos a diferentes temperaturas. Nas próximas seções serão apresentados os mecanismos físicos que fundamentam a transferência de calor através do modo de condução, processo este importante no estudo deste trabalho.

O mecanismo físico da condução pode ser facilmente explicado considerando um gás no qual exista um gradiente de temperatura e que não haja movimento microscópico. O gás ocupa o espaço entre duas superfícies que são mantidas a diferentes temperaturas, conforme a Figura 3.1. Associamos a temperatura em qualquer ponto à energia relacionada ao movimento de translação aleatório, assim como os movimentos internos de rotação e vibração das moléculas. Quando moléculas vizinhas se chocam, uma transferência de energia das moléculas mais energéticas para as menos energéticas deve ocorrer. Então, na presença de um gradiente de temperatura, transferência de energia por condução deve ocorrer no sentido da diminuição da temperatura. Contudo, moléculas vindas da direita estão associadas a temperaturas superiores àquelas das moléculas vindas da esquerda e, neste caso, deve existir uma transferência líquida de energia na direção de  $x$ , ou simplesmente, uma difusão de energia.

Figura 3.1 – Representação da transferência de calor por condução. A transferência líquida de calor na direção  $x$  ocorre devido a difusão de energia através do movimento molecular.



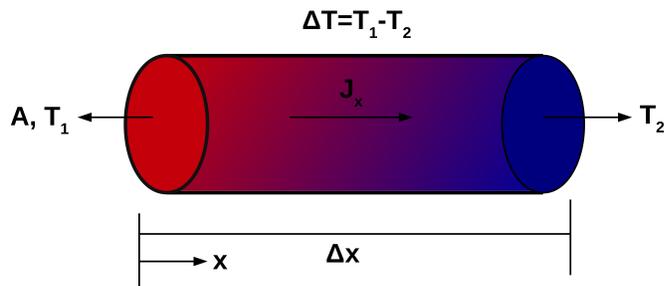
## 3.2 LEI DE FOURIER

Na seção anterior vimos o processo na qual a energia é transferida pelos constituintes de um material a partir das regiões mais quentes de um corpo para aquelas regiões mais frias é chamada de calor, ou seja, calor é um fenômeno transitório (ÖZISIK, 1993; SONNTAG; BORGNAKKE; WYLE, 2003). A condução é o modo de transferência de calor, no qual a troca de energia ocorrem partindo de uma região com temperatura mais elevada em direção a outra de menor temperatura devido à existência de um gradiente térmico no sistema. O fenômeno que sustenta este processo é a difusão de energia promovida pelo movimento molecular aleatório (INCROPERA; DEWITT, 2003). A lei básica que estabelece a relação entre fluxo de calor e o gradiente de temperatura é denominada lei de Fourier, nome dado em homenagem ao físico e matemático francês, Joseph Fourier, que a fundamentou. A lei de Fourier é fenomenológica, isto é, ela é desenvolvida a partir de fenômenos observados ao invés de ser derivada a partir de princípios fundamentais.

Considere o experimento de condução de calor ilustrado na Figura 3.2. O cilindro é composto de um material conhecido e suas superfícies laterais são isoladas termicamente. As duas faces localizadas nas extremidades do cilindro são mantidas a diferentes temperaturas, onde  $T_1 > T_2$ . Esta diferença de temperatura provoca uma transferência de calor no sentido positivo do eixo  $x$ . A taxa de transferência  $Q_x$  é dependente de três variáveis: a diferença de temperatura  $\Delta T$ , o comprimento do cilindro  $\Delta x$  e da área da seção transversal  $A$ . Mantendo  $\Delta T$  e  $\Delta x$  constantes e variando  $A$ , percebe-se que  $Q_x$  é diretamente proporcional a  $A$ . Agora, mantendo  $\Delta T$  e  $A$  constantes,  $Q_x$  diminui a medida que  $\Delta x$  aumenta. Finalmente, mantendo  $\Delta x$  e  $A$  constantes,  $Q_x$  varia proporcionalmente com  $\Delta T$ . Logo, é possível chegar à seguinte relação:

$$Q_x \sim A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.1)$$

Figura 3.2 – Experimento de condução térmica.



Fonte: Adaptado de (INCROPERA; DEWITT, 2003).

Ao mudar o material do cilindro, é possível observar que a relação da equação 3.1 permanece válida. Considerando a mudança de metal para plástico e mantendo  $A$ ,  $\Delta x$  e  $\Delta T$  constantes, o valor de  $Q_x$  deve ser menor para o plástico do que para o metal. Desta forma, a proporcionalidade da equação 3.1 pode ser substituída por uma igualdade através da introdução de um coeficiente que dependa do material do cilindro. assim,

$$Q_x = \kappa A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.2)$$

onde  $\kappa$  é a condutividade térmica do material.

A equação 3.2 pode ser considerada no limite quando  $\Delta x \rightarrow 0$ ,

$$Q_x = \kappa A \frac{dT}{dx} \quad (3.3)$$

ou para o fluxo de calor,

$$J_x = \frac{Q_x}{A} = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (3.4)$$

O sinal negativo do lado direito da equação é devido a propagação da energia ser no sentido decrescente da temperatura. O fluxo térmico é uma grandeza vetorial e desta forma, a equação 3.4 pode ser escrita de forma mais geral,

$$\mathbf{J} = -\kappa \nabla T = -\kappa \left( \frac{\partial T}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial T}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial T}{\partial z} \mathbf{k} \right) \quad (3.5)$$

onde  $\nabla$  é o operador gradiente tridimensional.

Como o vetor fluxo térmico está em uma direção perpendicular às superfícies isotérmicas, podemos escrever a lei de Fourier em uma forma alternativa,

$$\mathbf{J} = J_n \hat{\mathbf{n}} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial n} \hat{\mathbf{n}} \quad (3.6)$$

onde  $J_n$  é o fluxo térmico em uma direção  $n$ , que é normal a uma isoterma, e  $\hat{\mathbf{n}}$  é o vetor unitário. Assim, o vetor fluxo térmico pode ser decomposto em,

$$\mathbf{J} = J_x \hat{i} + J_y \hat{j} + J_z \hat{k} \quad (3.7)$$

Assim, a partir da equação 3.5 tem-se que:

$$\begin{aligned} J_x &= -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \\ J_y &= -\kappa \frac{\partial T}{\partial y} \\ J_z &= -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.8)$$

A equação 3.9 pode assumir valores distintos para cada direção. Entretanto, para um material isotrópico e homogêneo, ou seja, material no qual a condutividade térmica seja independente da direção, a lei de Fourier é dada pela seguinte expressão:

$$\mathbf{J} = -\kappa \nabla T \quad (3.9)$$

onde  $J$  é o fluxo de calor,  $\kappa$  a condutividade térmica do material e  $\nabla T$  é o gradiente de temperatura.

### 3.3 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica é uma propriedade de transporte intrínseca do material e indica a taxa pela qual a energia é transferida através processo de difusão. Esta propriedade depende da estrutura física, atômica e molecular do material. Pela equação 3.9, a condutividade térmica na direção  $x$  pode ser escrita como,

$$\kappa_x = -\frac{J_x}{(\partial T/\partial x)}. \quad (3.10)$$

A condutividade térmica nas direções  $y$  e  $z$  ( $\kappa_y$ ) e ( $\kappa_z$ ) apresentam definições similares, porém para materiais isotrópicos a condutividade térmica independe da direção de propagação do calor, ou seja,  $\kappa_x = \kappa_y = \kappa_z = \kappa$ . Assim a condutividade térmica microscópica em simulações de DM é definida a partir da lei de Fourier usando médias temporais,

$$\kappa = \lim_{\partial T/\partial x \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} -\frac{\langle J_x(t) \rangle}{\langle \frac{\partial T}{\partial x} \rangle}. \quad (3.11)$$

Na equação 3.11 o limite quando  $\partial T/\partial x \rightarrow 0$  indica que  $\kappa$  é obtido durante o regime de resposta linear do sistema e o limite quando  $t \rightarrow \infty$  indica que esse regime de resposta linear é alcançado com o tempo de simulação suficientemente longo.

#### 3.3.1 Condutividade Térmica no estado sólido

Um sólido é definido como um conjunto de átomos dispostos em uma rede cristalina. Conseqüentemente, o transporte de energia térmica pode ocorrer devido as ondas vibracionais da rede e do movimento dos elétrons livres. De uma maneira geral, definimos o *quantum* de energia associado a vibração da rede cristalina de fônons. Em materiais metálicos, a contribuição dos elétrons para a transferência de calor por condução predomina, enquanto em materias semicondutores e isolantes a contribuição dos fônons é dominante.

A partir da teoria cinética, a expressão para a condutividade térmica pode ser escrita

como:

$$\kappa = \frac{1}{3} C \bar{v} \lambda_{lpm}, \quad (3.12)$$

onde  $C$  é o calor específico por unidade de volume dos transportadores de carga (elétrons e fônons),  $\bar{v}$  é a velocidade média dos transportadores de carga e  $\lambda_{lpm}$  o livre caminho médio, que é definido como a distância média percorrida pelo transportador de carga antes de colidir com uma imperfeição do material ou com um elétron ou fônon.

Quando elétrons e fônons transportam energia térmica em um sólido, a condutividade térmica pode ser representada por

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_f \quad (3.13)$$

onde  $\kappa_e$  e  $\kappa_f$  são a condutividade térmica devido ao transporte de energia dos elétrons e fônons, respectivamente.

### 3.4 ESPECTRO VIBRACIONAL DOS FÔNONS

Um cristal pode ser definido como um conjunto de íons distribuídos no espaço em um padrão tridimensional bem definido, obedecendo os pontos da rede de Bravais. Uma rede de Bravais consiste em um arranjo infinito e discreto de pontos tal que a disposição e orientação dos pontos é exatamente idêntica a partir de qualquer ponto  $\mathbf{R}$  definido por,

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.14)$$

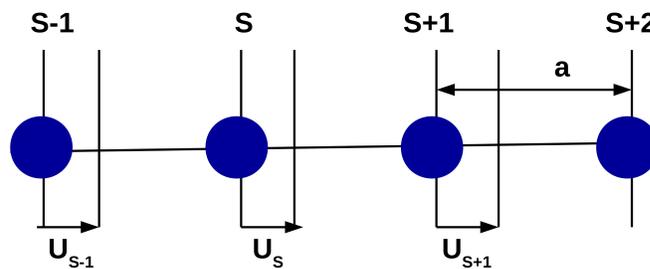
onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os vetores primitivos da rede e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  assumem quaisquer vetores inteiros.

Os íons que constituem o cristal encontram-se em constante estado vibracional. A energia destas vibrações podem ser quantizadas sendo o quanta de energia denominado fônon. As vibrações da rede podem afetar em graus diferentes todas as propriedades de

equilíbrio e, além disso, essas vibrações não são independentes uma das outras sendo fortemente acopladas com seus íons vizinhos.

Afim de encontrar os modos vibracionais da rede, supomos que os pontos da rede de Bravais são as posições de equilíbrio das vibrações e que suas amplitude são pequenas se comparadas com o espaçamento entre os íons. Para exemplificar esta situação vamos considerar um sólido unidimensional, modelado segundo um sistema massa-mola, conforme a Figura 3.3.

Figura 3.3 – Representação de um sistema monoatômico utilizado para obter a relação de dispersão dos fônons acústicos.



Fonte: Adaptado de (KITTEL, 2006)

Deslocando o átomo  $S$  da sua posição de equilíbrio, este experimenta uma força  $F_S$  de módulo,

$$F_S = C[u_{S+1} - u_S] + C[u_{S-1} - u_S]$$

$$F_S = C[u_{S+1} + u_{S-1} - 2u_S] \quad (3.15)$$

Assim, a equação do movimento pode ser escrita conforme a equação abaixo, onde  $M$  é a massa do átomo e  $c$  a constante de mola.

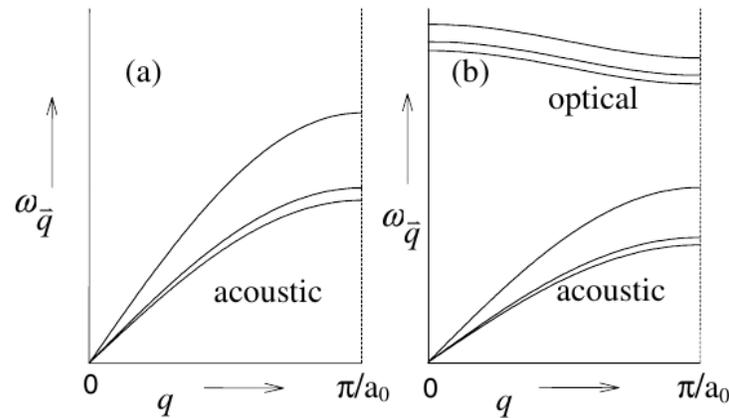
$$M \frac{du_S^2}{dt^2} = C[u_{S+1} - u_S] + C[u_{S-1} - u_S] \quad (3.16)$$

Assumindo vibrações do tipo  $u_s = ue^{i(Kx-wt)} = ue^{i(K(sa)-wt)}$  e substituindo esta solução na equação 3.16 obtém-se a relação,

$$W = \left(\frac{4C}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \left| \text{sen}\left(\frac{Ka}{2}\right) \right| \quad (3.17)$$

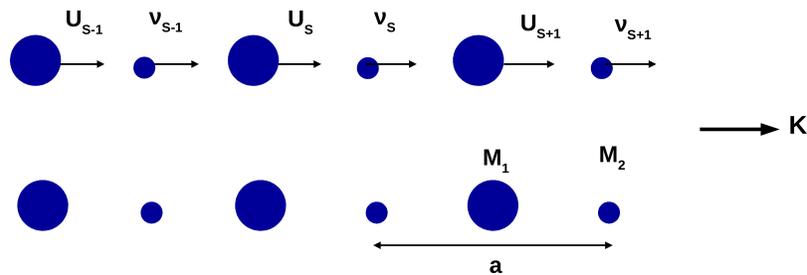
Plotando  $w$  versus  $K$  obtemos a relação de dispersão dos fônons, conforme a Figura 3.4-a. Os fônons gerados por este sistema são denominados de fônons acústicos (um longitudinal e dois transversais) e estão no espectro de baixa frequência.

Figura 3.4 – Representação das curvas de dispersão para uma determinada direção  $\mathbf{q}$  para (a) estrutura monoatômica (fônons acústicos) e (b) estrutura diatômica (fônons acústicos e ópticos). O parâmetro de rede é denotado como  $a_0$ .



Fonte: Adaptado de (TRITT, 2004).

Figura 3.5 – Representação de uma estrutura cristalina diatômica.



Fonte: Adaptado de (KITTEL, 2006)

Nos cristais que possuem mais de um íon em cada célula primitiva (Figura 3.5), o espectro gera um novo ramo de fônons denominado ramo óptico. Para ilustrar isso, podemos considerar uma rede com dois íons distintos ( $M_1$  e  $M_2$ ) por célula primitiva. Utilizando

as equações do movimento de Newton para este sistema, da mesma forma que o sistema monoatômico, obtém-se:

$$M_1 \frac{du_s^2}{dt^2} = C(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad \text{e} \quad M_2 \frac{dv_s^2}{dt^2} = C(u_s + u_{s+1} - 2v_s) \quad (3.18)$$

Propondo novamente soluções do tipo,

$$u_s = ue^{isKa} e^{iwt} \quad \text{e} \quad v_s = ve^{isKa} e^{-iwt} \quad (3.19)$$

e fazendo alguns passos encontramos as seguintes soluções,

$$w^2 = 2C \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{Ramo óptico} \quad (3.20)$$

e

$$w^2 = \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad \text{Ramo acústico} \quad (3.21)$$

A dependência de  $w$  versus  $K$  é indicada na Figura 3.4-b, para  $M_1 > M_2$ . É importante salientar que os fônons ópticos pode ser transversais ou longitudinais enquanto que o ramo acústico, os fônons são somente longitudinais. Além disso, existirá  $3N$  ramos para  $N$  íons na célula primitiva, sendo 3 ramos acústicos e  $3N-3$  ramos ópticos (KITTEL, 2006) (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

### 3.4.1 Densidade de Estados Vibracionais

A densidade de estados vibracionais (VDOS) permite observar o espectro de fônons da rede cristalina de um dado material. Para obtermos a VDOS é necessário extraí-la a partir da análise das trajetórias dos átomos. Nas simulações de DM a VDOS é obtida através da transformada de Fourier da função de autocorrelação das velocidades (VACF) de todos os átomos da rede cristalina. Para uma rede com  $N$  átomos, a VACF é calculada a partir da equação abaixo

$$VACF(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0 + t) \right\rangle \quad (3.22)$$

onde  $\mathbf{v}_j(t_0)$  é a velocidade do  $j$ -ésimo átomo no instante de tempo  $t_0$ . Logo, a VDOS pode ser determinada como:

$$VDOS(\omega) = \int_0^{\infty} e^{2\pi i \omega t} VACF(t) dt \quad (3.23)$$

Substituindo a equação 3.22 em 3.23, temos:

$$VDOS(\omega) = \int_0^{\infty} e^{2\pi i \omega t} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0 + t) \right\rangle dt \quad (3.24)$$

onde  $\omega$  é a frequência de vibração dos fônons.

A VDOS descreve o número de diferentes estados por unidade de volume que os fônons podem ocupar em um nível de energia particular. A transformada de Fourier da VACF é diferente de zero para posições idênticas na VDOS, mas é modulada por um fator de ocupação.

### 3.5 MÉTODOS DE SIMULAÇÃO

As propriedades térmicas podem ser determinadas através de dois métodos bem conhecidos via dinâmica molecular. Um deles é a dinâmica de equilíbrio e o outro de não equilíbrio. A DM de não equilíbrio (NEMD, do inglês "*Non Equilibrium Molecular Dynamics*") é o método teórico mais intuitivo para determinar a condutividade térmica, o cálculo é realizado a partir da razão entre o fluxo de calor e o gradiente de temperatura. Já na DM de equilíbrio (EMD, do inglês, "*Equilibrium Molecular Dynamics*"), realizam-se cálculos de funções de autocorrelação, que na maioria das vezes, são computacionalmente caros. Nas próximas seções veremos com mais detalhes o funcionamento da dinâmica molecular de equilíbrio (método de green-Kubo) e de não-equilíbrio (método direto e o método de Muller-Plathe) (GREEN, 1954) (KUBO, 1957) (MULLER-PLATHE, 1997a).

#### 3.5.1 Dinâmica Molecular de Equilíbrio

Na dinâmica molecular de equilíbrio o sistema apresenta uma temperatura média constante e o fluxo médio de calor é zero. Entretanto, em cada instante de tempo existe um fluxo de calor finito devido as flutuações instantâneas na temperatura. Desta forma, o método de Green-Kubo utiliza as flutuações locais de fluxo de calor para determinar a condutividade térmica do sistema. Este método está baseado no teorema geral da flutuação-dissipação e relata o tensor condutividade térmica do sistema como,

$$\kappa_{ij} = \frac{V}{K_b T^2} \int_0^\tau \langle q_i(0) q_j(t) \rangle dt. \quad (3.25)$$

onde  $i$  e  $j$  são  $x$ ,  $y$  ou  $z$ ,  $V$  é o volume do sistema,  $K_b$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura do sistema,  $q_i(0)$  o fluxo de calor instantâneo na direção  $j$  no tempo zero e  $q_j(t)$  o fluxo de calor instantâneo na direção  $i$  no tempo  $t$ . A presença dos braquetes do lado direito da igualdade indicam uma média sobre o tempo. Além disso, o limite superior da integral ( $\tau$ ) representa o tempo necessário para que a função de correlação decaia a

zero.

Em simulações de DM o tempo é discretizado em timesteps, e então a equação 3.25 pode ser reescrita na forma de um somatório,

$$\kappa_{ij} = \frac{V\Delta t}{K_B T^2} \sum_{m=1}^M (M-m) \sum_{n=1}^{N-m} q_i(m+n)q_j(n). \quad (3.26)$$

onde  $N$  é o número total de timesteps,  $\Delta t$  é o timestep,  $q_i(m+n)$  o fluxo de calor instantâneo na direção  $i$  no timestep  $(m+n)$  e  $q_j(n)$  é o fluxo de calor instantâneo na direção  $j$  no timestep  $n$ . O fluxo de calor é calculado a partir da energia associada a cada átomo do sistema,

$$\mathbf{q} = \frac{d}{dt} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \varepsilon_i. \quad (3.27)$$

onde  $\mathbf{q}$  é o vetor fluxo de calor,  $\mathbf{r}_i$  é o vetor posição do átomo  $i$  e  $\varepsilon_i$  a energia associada ao átomo  $i$ . Note que a soma é feita sobre todos os átomos  $N$  do sistema. Além disso, a energia associada a cada átomo é a soma da energia cinética e potencial. Logo,

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_j^N U_{ij}(r_{ij}). \quad (3.28)$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ ,  $\mathbf{v}_i$  o vetor velocidade do átomo  $i$  e  $U_{ij}(r_{ij})$  é a interação de pares entre os átomos  $i$  e  $j$  quando separados por uma distância  $r_{ij}$ . Substituindo a equação 3.28 na equação 3.27, temos:

$$\mathbf{q} = \frac{1}{V} \left[ \sum_i^N \mathbf{v}_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_j) \right]. \quad (3.29)$$

onde  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{F}_{ij}$  é a força exercida no átomo  $i$  pelo átomo  $j$ .

O método de Green-Kubo tem mostrado resultados satisfatórios em cálculos da condutividade térmica. No entanto, este método depende do cálculo e da integração de funções de correlação de longo tempo, que estão sujeitos a problemas de ruído, além de convergirem vagarosamente. Também é importante notar que nestes cálculos, bem como em muitos estudos de simulação, efeitos de tamanho finito do sistema são importantes e

que valores calculados convergem em direção a valores experimentais com o aumento do tamanho do sistema.

### 3.5.2 Dinâmica Molecular de Não Equilíbrio

A estratégia geral do Método de Dinâmica Molecular de Não Equilíbrio (NEMD) para calcular a condutividade térmica é aplicar uma perturbação no sistema e medir a sua resposta. A perturbação pode ser aplicada de diferentes formas e a sua escolha envolve basicamente dois métodos:

(1) O primeiro é impondo um gradiente de temperatura ao sistema e então calcula-se o fluxo de calor. Este método é chamado de *método direto* pois apresenta-se de maneira similar aos estudos experimentais.

(2) O segundo método é impondo um fluxo de calor ao sistema e então determina-se o gradiente de temperatura, ou seja, este método é o inverso do método direto e, por isso, é chamado de *método reverso* ou *método de Müller-Plathe*.

Nas próximas seções serão discutidas em mais detalhes estes dois métodos.

#### 3.5.2.1 Método Direto

Em simulações NEMD via método direto, ao impor um gradiente de temperatura na célula unitária e medindo o fluxo de calor resultante, podemos prever a condutividade térmica através da lei de Fourier. A Figura 3.6-a ilustra o método direto para uma nanofita de grafeno. A célula unitária é dividida em N partes iguais em tamanho e perpendiculares ao eixo x. A partir do teorema da equipartição de energia, a temperatura instantânea  $T_k$  da K-ésima região é dada por,

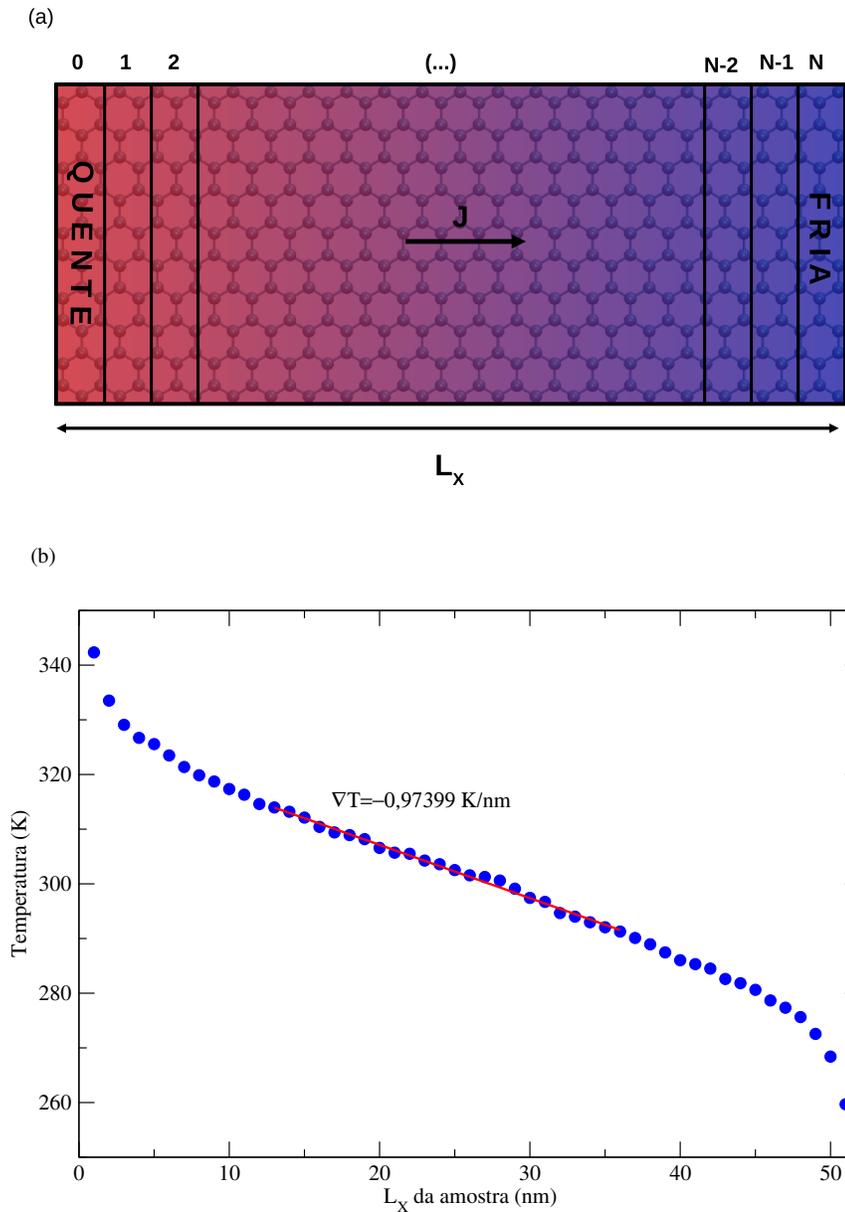
$$T_k = \frac{1}{3n_k k_\beta} \sum_{i=1}^{n_k} m_i \mathbf{v}_i^2. \quad (3.30)$$

onde  $k_\beta$  é a constante de Boltzmann,  $n_k$  é o número de átomos da k-ésima região,  $m_i$  é a massa e  $v_i$  a velocidade do átomo i. A temperatura de cada região é calculada a partir da

média ao longo de vários passos de tempo.

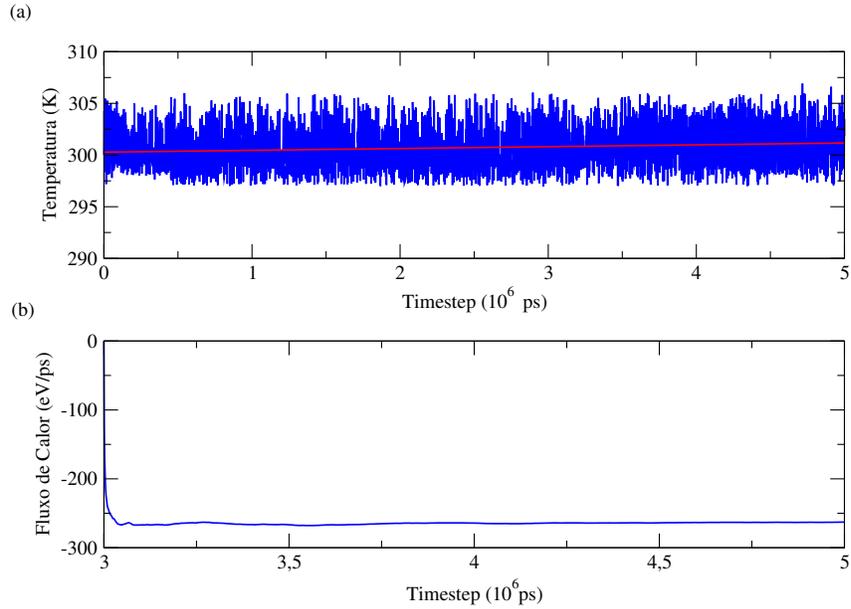
Entre as  $N$  regiões estabelecidas na célula unitária, duas regiões são estabelecidas para atuar como reservatórios térmicos. Assim, para calcular a condutividade térmica do sistema a uma dada temperatura  $T_0$ , um dos banhos térmicos desempenha o papel de fonte de calor (região 0) com temperatura  $T_0 + \Delta\varepsilon$  e outro desempenha o papel de dissipador de calor (região  $N$ ) com temperatura  $T_0 - \Delta\varepsilon$ , onde  $\Delta\varepsilon$  é a quantidade de calor e seu valor é positivo e muito menor que  $T_0$ . Em outras palavras, a cada *timestep* uma quantidade de calor  $\Delta\varepsilon$  é adicionada na região quente e uma mesma quantidade de calor  $\Delta\varepsilon$  é subtraída da região fria. Depois de uma simulação suficientemente longa, o sistema atingirá um estado estacionário, onde um fluxo de calor constante flui da região quente para a região fria, através da nanofita de grafeno. Além disso, a temperatura local em cada região é calculada através da equação 3.30, gerando um perfil de temperatura característico deste método, conforme a Figura 3.6-b. Nesta metodologia, a energia total do sistema é mantida constante durante o processo de adição e subtração de energia nas regiões quentes e frias.

Figura 3.6 – Simulação da condutividade térmica de uma nanofita de grafeno à temperatura de 300K. (a) Representação da célula unitária. (b) Perfil de temperatura no estado estacionário e o gradiente de temperatura obtido através do ajuste linear.



É importante ressaltar que a temperatura média entre as camadas quentes e frias permanece equilibrada durante a simulação, como ilustra a Figura 3.7-a para a simulação de uma nanofita de grafeno. Inicialmente o fluxo de calor  $J$  apresenta um comportamento transiente, mas se torna estacionário ao longo da simulação, como pode ser observado na Figura 3.7-b.

Figura 3.7 – Representação (a) Temperatura entre as camadas quentes e frias em função do tempo de simulação. (b) Fluxo de calor versus tempo de simulação. Nos momentos iniciais da simulação o fluxo de calor apresenta um comportamento transiente, tornando-se estacionário no decorrer da simulação.



Com a temperatura equilibrada entre as camadas quentes e frias e o fluxo de calor estacionário entre as duas regiões, torna-se possível calcular o gradiente de temperatura por meio de um ajuste linear. A Figura 3.6-b ilustrada a obtenção do gradiente de temperatura, o qual pode ser escrito matematicamente como:

$$\nabla T = \frac{dT}{dx}. \quad (3.31)$$

Neste processo, o fluxo de calor é calculado por,

$$J = \frac{Q}{\Delta t} = -\kappa A \left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle \quad (3.32)$$

Logo,

$$Q = -\kappa \Delta t A \left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle \quad (3.33)$$

Na equação 3.33, Q representa o fluxo de calor entre as região quente e fria ou, simplesmente, a quantidade de calor trocado entre essas duas regiões ( $Q = \Delta \varepsilon$ ). Como o

fluxo de calor se dá em duas regiões, é necessário dividir este fluxo pelo fator dois. Assim, a condutividade térmica é calculada por:

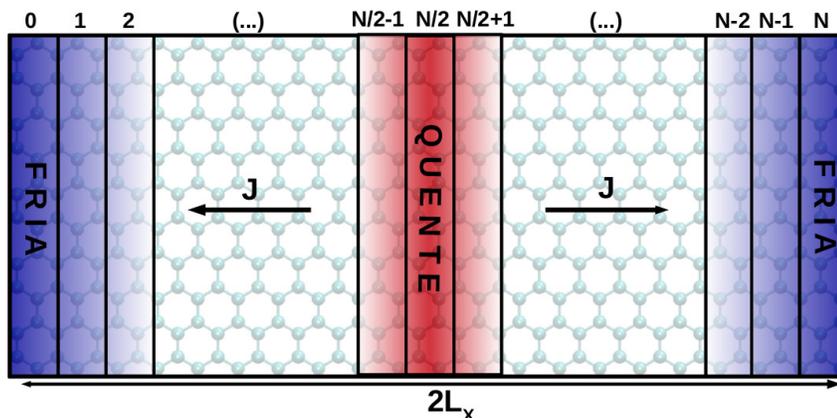
$$\kappa = - \frac{\Delta \varepsilon}{2 \Delta t A \left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle} \quad (3.34)$$

o sinal negativo aparece porque o fluxo de calor é quente para a fria.

### 3.5.2.2 Método Reverso ou Müller-Plathe

Na Figura 3.8, as regiões 0 e  $N$  são definidas como regiões frias e a região  $\frac{N}{2}$  é definida como região quente. No método de Müller-Plathe, o fluxo de calor é gerado através do reescalonamento das velocidades dos átomos situados nas regiões quentes e frias. Esse reescalonamento é feito de forma controlada através de *flags* que permitem ajustar a frequência de troca durante a simulação. Esse método seleciona as partículas com maiores velocidades (maior energia cinética) das regiões mais quentes e permuta com as partículas com menores velocidades (menor energia cinética) das regiões frias. Esse processo é realizado até que haja uma concentração de partículas com maior energia cinética nas regiões quentes e menor energia cinética nas regiões frias. O mecanismo descrito anteriormente produz um fluxo de calor,  $J_x$  ao longo do sistema.

Figura 3.8 – Representação da célula dividida em  $N$  regiões ao longo da direção do fluxo de calor.



A condutividade térmica, calculada via método de Muller-Plathe é dada por,

$$\kappa = -\frac{\sum_{transf} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2\Delta t A \left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle}. \quad (3.35)$$

onde o numerador representa o momento total transferido de uma região para outra,  $A$  é a área da célula unitária. A quantidade  $t$  é o tempo de simulação em que as trocas foram realizadas, o fator 2 no denominador está relacionada a periodicidade imposta no sistema e  $\left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle$  é o gradiente de temperatura na direção  $x$ .

### 3.6 TRANSPORTE TÉRMICO EM NANOESCALA

Em determinadas circunstâncias, a condutividade térmica em sistemas de baixa dimensionalidade são divergentes com  $\kappa \sim L^\beta$ , onde  $L$  é o comprimento do sistema e  $\beta > 0$ . Este comportamento é contrário à condutividade térmica de sistemas em macroescala onde  $\kappa$  é sempre finito. As propriedades térmicas de nanoestruturas diferem significativamente dos sistemas *bulk*, isso porque o comprimento do livre caminho médio dos fônons são comparáveis ao tamanho das nanoestruturas. Além disso, faltam estudos capazes de comprovar que a lei de Fourier é válida para sistemas de baixa dimensionalidade. Quando nos referimos como "válida" significa que a condutividade térmica ( $\mathbf{J} = -\kappa \nabla T$ ) deve ser um parâmetro intrínseco do material, ou seja, independente da geometria do sistema. Na literatura é normal referir-se a condutividade térmica como normal nos casos onde  $\kappa$  é independente do tamanho do sistema. Caso contrário, se  $\kappa$  é dependente do tamanho costuma-se chamar a condutividade térmica de anômala.

No estudo de Li e Wang (LI; WANG, 2003) foi analisado a origem microscópica da condução de calor anômala. Para isso, foi proposto uma teoria que relaciona o deslocamento médio quadrático (MSD, do inglês, *Mean Square Displacement*) de uma partícula com a difusão anômala dos fônons. Como sabemos, o MSD de uma partícula e a condutividade térmica para sistemas de baixa dimensionalidade são dadas pelas equações 3.36

e 3.37, respectivamente.

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt^\alpha. \quad (3.36)$$

e

$$\kappa = cL^\beta. \quad (3.37)$$

onde  $0 < \alpha \leq 2$  e  $c$  é uma constante. O movimento das partículas pode ser classificado em 4 tipos: Balístico ( $\alpha = 2$ ), superdifusivo ( $1 < \alpha < 2$ ), normal ( $\alpha = 1$ ) e subdifusivo ( $\alpha < 1$ ). Podemos associar as equações 3.36 e 3.37 através da relação abaixo,

$$\beta = 2 - \frac{2}{\alpha}. \quad (3.38)$$

A equação 3.38 relaciona a condução de calor e a difusão do fônons quantitativamente. Desta forma, é possível estabelecer regimes de comportamento da condução de calor. Conforme Li e Wang, temos:

- Difusão balística ( $\alpha = 2$ )- A condutividade térmica divergente com  $\kappa \sim L$ .
- Difusão normal ( $\alpha = 1$ )- A condutividade térmica é independente do tamanho do sistema, ou seja, o fluxo de calor obedece a lei de Fourier.
- Superdifusão ( $1 < \alpha < 2$ )- A condução de calor é anômala estabelecendo uma condutividade térmica divergente com  $L^\beta$ .
- Subdifusivo ( $\alpha < 1$ )- A condução de calor é anômala estabelecendo uma condutividade térmica convergente com  $L^\beta$ .

### 3.6.1 **Software LAMMPS**

A dinâmica molecular apresentada nesse capítulo pode ser implementada em diversos pacotes computacionais. Para a realização desse trabalho optamos pelo *software* LAMMPS (do inglês, *Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*). Este código é capaz de modelar sistemas atômicos, moleculares, biológicos, poliméricos, metálicos e outros, através de seus diversos campos de força e condições periódicas de contorno, contendo até milhares de átomos.

O LAMMPS foi desenvolvido em meados dos anos de 1990 pelos laboratórios Sadia e LLNL (do inglês, *Lawrence Livermore National Laboratorie*), ambos pertencentes ao Departamento de Energia dos Estados Unidos e pela companhias Cray, Bristol Myers Squibb e Dupont. A primeira versão disponibilizada em 1999 foi escrita em FORTRAN 77. Mais tarde o código foi escrito em FORTRAN 90 e disponibilizado em 2001. Após uma nova versão foi escrita em C++ e foi concedida ao público em 2004. A partir desta versão novos comandos são incorporados periodicamente e versões atualizadas são liberadas na página <http://lammops.sadia.gov>. Nesta página também encontra-se uma documentação completa do *software* como artigos publicados, vídeos, listas de discussões, manual, últimas versões para *download*, entre outros.i

Além disso, o LAMMPS é um código aberto, distribuído de acordo com as Licenças Públicas GNU. Desta forma, os usuários podem alterar ou acrescentar comandos e algoritmos ao programa fonte. O programa não possui um visualizador próprio dos seus arquivos de saída, mas apresenta comandos que geram arquivos capazes de serem visualizados em outros programas, como VMD ((HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996).



## 4 RESULTADOS

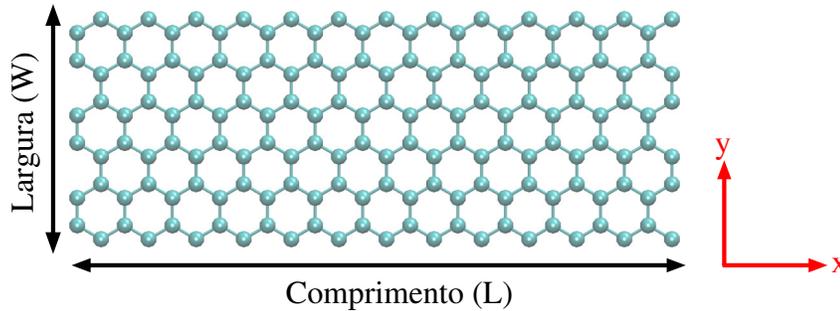
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos via Dinâmica Molecular Clássica da condutividade térmica e do espectro vibracional dos fônons em folhas de grafeno e nanofitas de grafeno. Para uma melhor compreensão dos resultados, inicialmente apresentaremos a construção de rede e os parâmetros configuracionais utilizados durante a simulação e, em seguida, os resultados e suas respectivas análises. Os resultados estão divididos em duas seções: a primeira está relacionada as amostras do tipo pristina e a segunda metade envolve amostras com defeitos tipo saturação/dopagem de átomos.

### 4.1 CONSTRUÇÃO DA REDE

Simulações de dinâmica molecular foram realizadas com objetivo de analisar as propriedades térmicas do grafeno e nanofitas de grafeno e, assim, compreender como a condutividade térmica pode ser modulada. As coordenadas atômicas das folhas de grafeno e nanofitas de grafeno foram geradas e visualizadas a partir do software VMD (do inglês, *Visual Molecular Dynamics*). Este código foi selecionado dentre as opções de pré-processamento por ser um código aberto e por ter a flexibilidade de produzir uma variedade de estruturas moleculares como: nanotubos de carbono, grafeno, grafite e nanofitas de grafeno, tanto na configuração *zigzag* quanto na *armchair* (PLIMPTON; THOMPSON; CROZIER, 2014 version).

Em relação as folhas de grafeno, foram estudadas diferentes configurações no intuito de analisar como a condutividade térmica é alterada devido aos efeitos de conformação. Para isso, variamos o comprimento da célula unitária (direção x do plano cartesiano) entre 25 nm a 500 nm enquanto que a largura (direção y) foi mantida constante em aproximadamente 2 nm, conforme a Figura 4.1.

Figura 4.1 – Representação da célula unitária do grafeno. Para a análise de  $\kappa(L_x)$  variamos o comprimento entre 25-500 nm enquanto que a largura foi mantida constante em 2 nm.



Da mesma forma que o grafeno, analisamos a dependência da condutividade térmica em função do comprimento das nanofitas de grafeno tanto para a quiralidade *zigzag* quanto para a *armchair*. Foram utilizadas amostras com  $L_x$  variando entre 25-500 nm e largura constante de 2 nm. Posteriormente analisamos a dependência da condutividade térmica em função da largura das nanofitas de grafeno, neste caso a comprimento foi mantido constante em 50 nm e variamos a largura entre 1-8 nm. Também foram analisadas a relação entre a condutividade térmica e a temperatura do sistema. Aqui utilizamos uma amostra com  $L_x=50$  nm e  $w=2$  nm e variamos a temperatura entre 200-600 K.

Tanto nas simulações envolvendo folhas de grafeno quanto nas nanofitas de grafeno foram utilizadas condições periódicas de contorno nas três dimensões. Podemos observar na Tabela 4.1 um exemplo de nomenclatura e parâmetros de rede utilizados nos dois sistemas. No caso das folhas de grafeno, as dimensões da célula unitária nas direções x e y são exatamente os parâmetros de rede do grafeno, já na direção z o tamanho da célula unitária é maior evitando interação da amostra com sua imagem vizinha. Já para as nanofitas de grafeno foi utilizado uma célula unitária com valor igual ao parâmetro de rede somente na direção x, isso permite a obtenção de uma nanofita infinita.

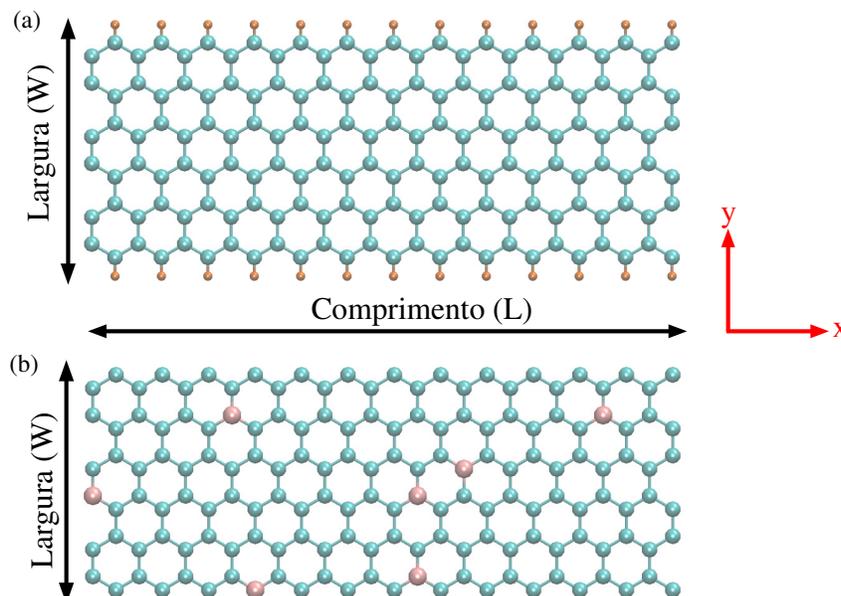
Sistema ( $L_x - w$ )	Átomos (C)	Vetores da Célula unitária		
		x(nm)	y(nm)	z(nm)
Grafeno 100-2	8130	99,81	2,1	100,0
Nanofita 100-2	8130	99,81	100,0	100,0

Tabela 4.1 – Parâmetros de rede utilizados durante a simulação computacional.

#### 4.1.1 Dopagem das estruturas

Quando comparada às nanofitas de grafeno pristina, espera-se que as nanofitas de grafeno saturadas/dopadas apresentem alterações em suas propriedades térmicas. Com o intuito de analisar essas alterações e com perspectivas de modular suas propriedades, analisamos a condutividade térmica das nanofitas de grafeno saturadas com átomos de hidrogênio (H) e dopadas com átomos de nitrogênio (N), boro (B) e silício (Si). No caso da saturação, utilizamos como amostras nanofitas de grafeno do tipo *zigzag* e *armchair* onde as bordas (direção x) foram saturadas com átomos de hidrogênio de forma a não haver ligações pendentes no sistema. A Figura 4.2-a traz uma ilustração deste sistema. Entretanto, na análise do efeito de dopagem com átomos de N, B ou Si na condutividade térmica, utilizamos como amostras nanofitas do tipo *zigzag* e *armchair* com  $L_x=50$  nm e  $w=2$  nm e variamos o percentual de dopagem entre 0,0%-2,5%, conforme podemos observar na Figura 4.2-b a representação de uma nanofita *zigzag* dopada com 2,5% de átomos de boro. Nossa intenção é de analisar o comportamento da condutividade térmica das nanofitas de grafeno perante aos efeitos de hidrogenação e saturação em separado e por isso as nanofitas de grafeno dopadas não apresentam bordas saturadas.

Figura 4.2 – Representação das nanofitas de grafeno: (a) saturada com átomos de hidrogênio (esferas na cor marron) e (b) dopadas com átomos de boro (esferas na cor rosa).



## 4.2 PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO

O estudo da condutividade térmica foi realizado por meio de simulações de dinâmica molecular de não-equilíbrio (NEMD), usando o pacote computacional LAMMPS (do inglês, *Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) distribuído pelo Laboratório Nacional Sadia (PLIMPTON; THOMPSON; GROZIER, 2014 version). As interações entre os átomos C-C e C-H foram descritas pelo potencial AIREBO e as interações C-Si, C-B e C-N foram tratadas com o potencial empírico proposto por Tersoff (TERSOFF, 1988). As equações do movimento foram integradas através do algoritmo de Verlet (VERLET, 1967) utilizando um tempo de integração de 0,5 fs.

O processo de simulação computacional foi dividido em duas etapas: a primeira consiste nos processos de minimização e termalização do sistema em um ensemble NPT à  $T=300\text{K}$  por meio do termostato de Nosé-Hoover. Nesta primeira etapa foi utilizado um total de  $10^6$  passos de simulação com um timestep de 0,5 fs. A segunda etapa foi realizada no ensemble NVT através da utilização do barostato de Berendsen durante  $2 \times 10^6$  passos com um timestep de 0,5 fs. Nesta etapa, iniciou-se o processo de imposição de um fluxo de calor ao longo da amostra através da utilização do comando *fix heat*. Posteriormente, iniciou-se a etapa de coleta de dados através da utilização do ensemble NVE durante outros  $1 \times 10^6$  passos. O método direto e os parâmetros utilizados pelos potenciais AIREBO e Tersoff estão descritos com mais detalhes nas seções 3.5 e 2.4, respectivamente. Finalmente, a condutividade térmica de cada amostra foi obtida por meio da equação 3.34.

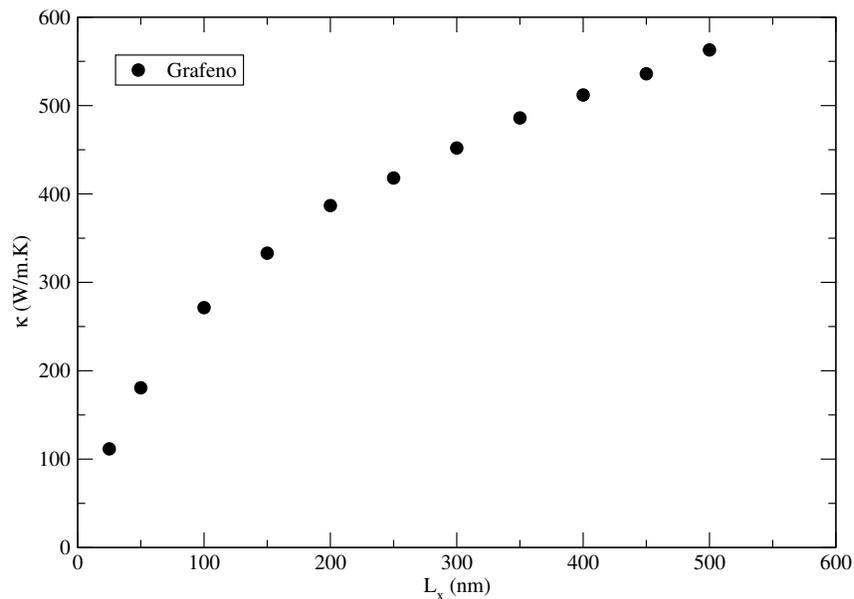
Para analisar o espectro vibracional, escolhemos amostras com  $L_x=50\text{ nm}$  e  $w=2\text{ nm}$  e calculamos a função de autocorrelação das velocidades (VACF), por meio de uma análise de suas trajetórias durante 5 ps, onde suas velocidades foram impressas a cada 0,1 fs. Posteriormente, calculamos a média da VACF e, em seguida, determinamos a densidade de estados vibracionais (VDOS) a partir da sua transformada de Fourier. É importante salientar que os parâmetros descritos acima foram utilizados tanto para as nanofitas pristina quanto para as nanofitas saturadas/dopadas. Todos os cálculos foram realizados no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD), localizado na Universidade de Campinas-UNICAMP.

## 4.3 RESULTADOS - GRAFENO E NANOFITAS DE GRAFENO PRISTINA

### 4.3.1 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho da Amostra do Grafeno

A primeira análise realizada neste trabalho foi a dependência da condutividade térmica em função do comprimento das folhas de grafeno. Para isso, simulações de DM foram realizadas em folhas de grafeno com diferentes comprimentos onde  $L_x$  foi variado de 25 a 500 nm e a largura foi mantida constante em  $w=2$  nm. Na Figura 4.3 estão plotados os valores da condutividade térmica à temperatura ambiente em função do comprimento das amostras. A condutividade térmica das amostras de 25 nm e 500 nm são, respectivamente,  $\kappa=111,6$  W/m·K e  $\kappa=558,0$  W/m·K. Estes resultados demonstram que a condutividade térmica ( $\kappa$ ) aumenta monotonicamente com o comprimento das amostras e tende a convergir gradualmente nas amostras de maior comprimento, conforme podemos visualizar na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Condutividade térmica à temperatura ambiente em função do comprimento da folha de grafeno. A largura das amostras foram mantidas constantes em 2 nm.



Os resultados demonstram que a condução de calor aumenta com o tamanho do sistema indicando que a condutividade térmica apresenta uma forte dependência com o comprimento do sistema. Isso significa que, conforme as amostras aumentam de tamanho, mais calor pode ser absorvido. Além disso, podemos observar uma dependência  $\kappa \sim \log L_x$  que está relacionada ao fato do tamanho das amostras serem menores ou muito próximas do livre caminho médio dos fônons ( $\lambda_{lpm}$ ). Quando  $L_x \sim \lambda_{lpm}$  temos um regime balístico e conforme o tamanho das amostras aumenta, os fônons viajam sem obstáculos por muito mais tempo, favorecendo a condutividade térmica a atingir valores mais elevados. Fato que vai contra a lei de Fourier que considera a condutividade térmica uma propriedade intrínseca do material, e é independente de tamanho e forma do sistema em questão.

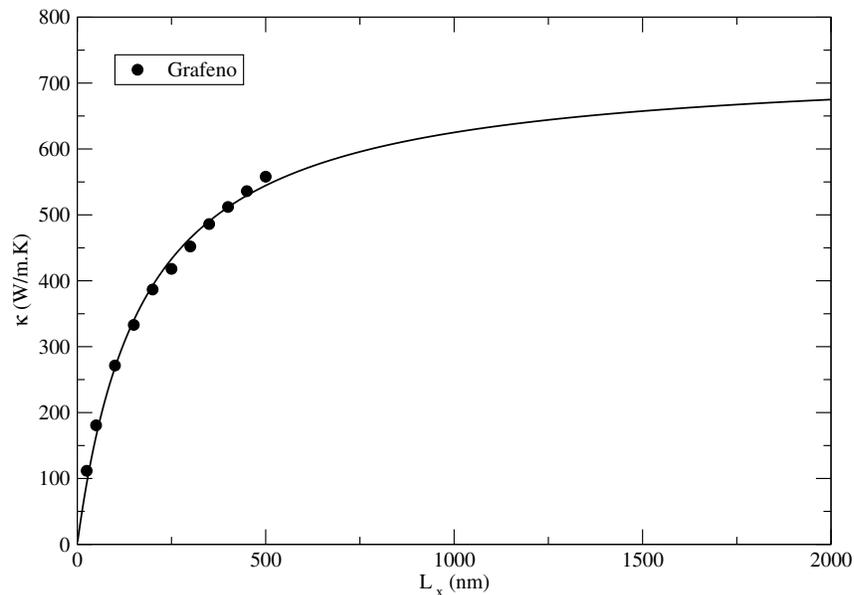
A dependência entre  $\kappa$  e  $L_x$  observada na Figura 4.3 está de acordo com outros estudos encontrados na literatura (NIKA et al., 2009; PARK; LEE; KIM, 2013; WANG et al., 2011). Além disso, está em conformidade com o fato que materiais de baixa dimensionalidade apresentam propriedades térmicas diferentes das observadas em materiais *bulk* (YANG; GRASSBERGER; HU, 2006). Recentemente, Xu et. al. (XU et al., 2014) publicaram resultados experimentais da divergência da condutividade térmica em função do comprimento da amostra. Essa divergência foi observada mesmo para amostras com comprimento cerca de 10 vezes maior que o livre caminho médio dos fônons no grafeno. Este comportamento foi atribuído à redução na dimensionalidade e no deslocamento do número de fônons no plano. Já no trabalho experimental de Nika et. al. (NIKA et al., 2009) foi enfatizada a importância dos fônons acústicos de baixa frequência na condutividade térmica. Assim, aumentando o tamanho da amostra um número maior de fônons acústicos de baixa frequência são excitados e contribuem com a condutividade térmica, resultando em um comportamento de dependência com o comprimento da amostra. Entretanto, Park et. al. (PARK; LEE; KIM, 2013) utilizaram simulações de dinâmica molecular para demonstrar a dependência da condutividade térmica com o comprimento e mostrou um comportamento convergente da condutividade térmica para amostras com  $L_x=16\mu\text{m}$ . Reportando, assim, um limite macroscópico do transporte de calor em grafeno.

De acordo com Schelling et. al. (SCHELLING; PHILLPOT; KEBLINSKI, 2002) quando o comprimento da amostra é menor que o  $\lambda_{lpm}$  de um sistema infinito, a condutividade térmica é limitada pelo tamanho do sistema. A dependência entre a condutividade térmica  $\kappa$  e o comprimento  $L_x$  de uma rede pode ser calculada usando a relação:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} \left( \frac{\lambda_{lpm}}{L_x} + 1 \right) \quad (4.1)$$

onde  $\kappa_{\infty}$  é a condutividade térmica para amostras com comprimento no limite termodinâmico e  $\lambda_{lpm}$  é o livre caminho médio efetivo dos fônons. Através da equação 4.1 podemos fazer um ajuste não-linear dos pontos obtidos via simulação de dinâmica molecular, conforme podemos observar na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Dependência da condutividade térmica em função do comprimento das folhas de grafeno. Os pontos representam os valores de  $\kappa$  obtidos via DM e a linha representa o ajuste feito através da equação 4.1. O ajuste foi estreado para comprimentos no limite termodinâmico.

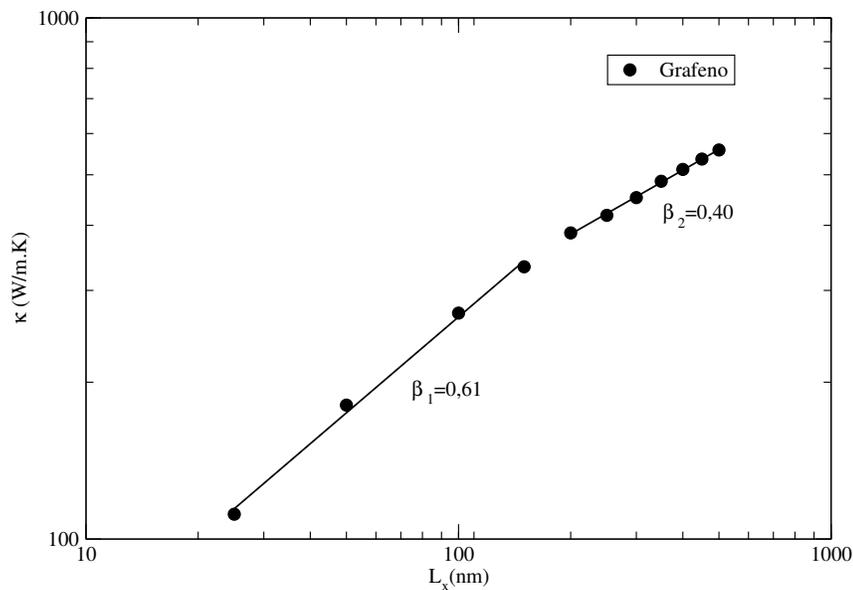


Na Figura 4.4, o ajuste representado pela linha sólida modela-se aos pontos obtidos via DM, fato que viabiliza o uso da equação. Além disso, podemos extrapolar este ajuste para amostras com comprimento além dos utilizados nas simulações, ou seja, comprimentos no limite termodinâmico. Neste caso, obtemos os valores da condutividade térmica no limite termodinâmico de 733,0 W/m.K e o livre caminho médio dos fônons no grafeno como

173,4 nm. A dependência da condutividade térmica com o comprimento é mais acentuada nas amostras mais curtas e a medida que o comprimento aumenta esta dependência tende a diminuir gradualmente. Quando  $L_x$  é suficientemente longo é possível observar uma tendência de saturação nos valores da condutividade térmica, porém em nosso trabalho esta tendência não está clara. Isso acontece porque utilizamos amostras com valores de  $L_x$  baixo, devido a capacidade computacional restrita.

No intuito de analisar a condução de calor e a difusão dos fônons em sistemas de baixa dimensão, plotamos a condutividade térmica versus o comprimento da amostra em escala logarítmica, conforme a Figura 4.5. Podemos observar que a dependência da condutividade térmica em função do comprimento muda em diferentes regimes. No caso da Figura 4.5 onde utilizamos folhas de grafeno com  $w=2$  nm e comprimentos variáveis é possível distinguir duas regiões, onde temos  $\beta_1=0,61$  e  $\beta_2=0,40$ . Além disso, podemos observar que  $\beta$  diminui conforme aumentamos o comprimento da folha de grafeno, de modo que no limite termodinâmico onde  $L_x \rightarrow \infty$  espera-se  $\beta \sim 0$ .

Figura 4.5 – Condutividade térmica à temperatura ambiente das folhas de grafeno em função do comprimento do sistema. O gráfico está plotado em escala logarítmica.



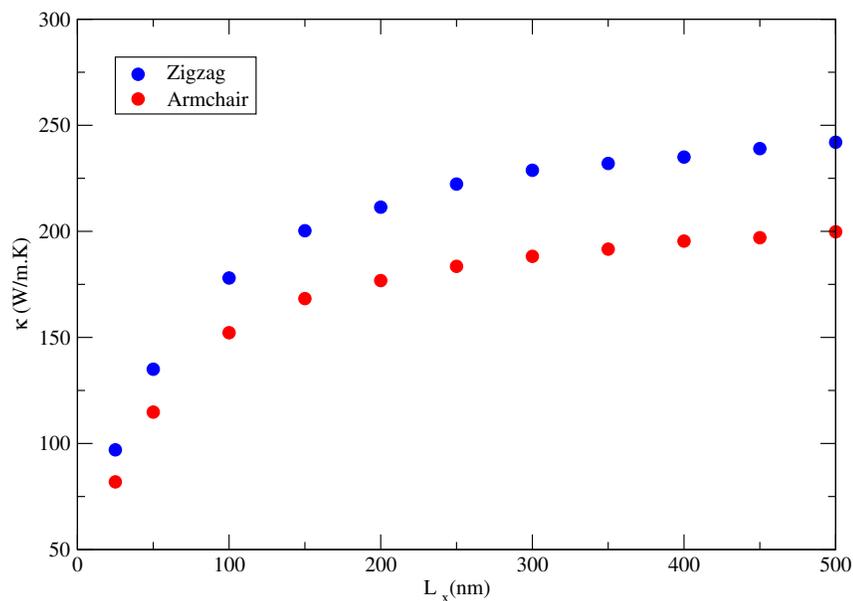
Ainda sobre o gráfico 4.5, é importante salientar que na seção 3.6 deste trabalho foi apresentado a teoria de Li e Wang (LI; WANG, 2003) sobre a condução de calor anômala, através da qual encontramos os valores de  $\alpha_1=1,43$  e  $\alpha_2=1,25$ . Nas duas regiões observa-se um regime superdifusivo, o que indica uma condução de calor anômala onde  $\kappa$  diverge de  $L_x^\beta$ . Entretanto, é possível observar uma clara tendência de mudança de regime superdifusivo à um regime normal ( $\alpha = 1$ ) onde a condutividade térmica torna-se independente do sistema, ou seja, obedece a lei de Fourier. De acordo com Nika e colaboradores (NIKA; ASKEROV; A.BALANDIN, 2012), a condutividade térmica do grafeno pode eventualmente convergir quando o comprimento da folha de grafeno é maior que o livre caminho médio dos fônons.

#### **4.3.2 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho das Amostras de Nanofitas de Grafeno**

Para sistemas de baixa dimensionalidade como é o caso das GNRs, é importante analisar como a condutividade térmica pode ser afetada pelas dimensões do sistema. Inicialmente estudamos a dependência da condutividade térmica em função da quiralidade das bordas das nanofitas. Para isso, consideramos uma série de GNRs do tipo *armchair* e *zigzag* com comprimento variando entre 25-500 nm e largura constante de 2 nm. Como resultado encontramos que a condutividade térmica para a nanofita *armchair* com  $L_x=500$  nm é de 202,8 W/m·K, valor 16,5% menor que a condutividade térmica da nanofita *zigzag* com as mesmas dimensões geométricas (242,1 W/m·K), conforme podemos observar na Figura 4.6. Além disso, na seção anterior, calculamos  $\kappa$  de uma folha "grafeno *zigzag*" com  $L_x=500$  nm e  $w=2$  nm, através da utilização de condições periódicas de contorno nas direções x e y da amostra. Encontramos  $\kappa=558,0$  W/m·K, ou seja, um valor 30,4% maior quando comparado a condutividade térmica da nanofita *zigzag* (242,1 W/m·K). Isso indica que a condução de calor em nanofitas de grafeno é dependente das bordas do sistema. De acordo com o trabalho de Guo e colaboradores (GUO; ZHANG; GONG, 2009), a redução de  $\kappa$  em nanofitas pode estar relacionada à dois fatores: (i) Efeito de borda: Em compara-

ção com o grafeno, aparecem dois modos de vibração de baixa frequência nas bordas das nanofitas. Os fônons localizados nas bordas podem interagir com outros fônons de baixa frequência reduzindo, assim, o livre caminho médio. Como os fônons de baixa energia são fundamentais para o transporte térmico em nanoestruturas, é notável uma diminuição na condutividade térmica nas nanofitas. (ii) Espalhamento nas bordas: O espalhamento dos fônons nas bordas das nanofitas também reduz a condutividade térmica. Além disso, podemos observar que  $\kappa$  da nanofita *zigzag* apresenta valores superiores quando comparada a nanofita *armchair*. Essa diferença ocorre em todos os comprimentos analisados, indicando que o efeito de borda é mais acentuado nas nanofitas *armchair*.

Figura 4.6 – Condutividade térmica à temperatura ambiente em função do comprimento da nanofita de grafeno do tipo *zigzag* e *armchair*. A largura da nanofita foi mantida constante em 2 nm em todas as amostras.



#### 4.3.2.1 Condutividade térmica em função do comprimento

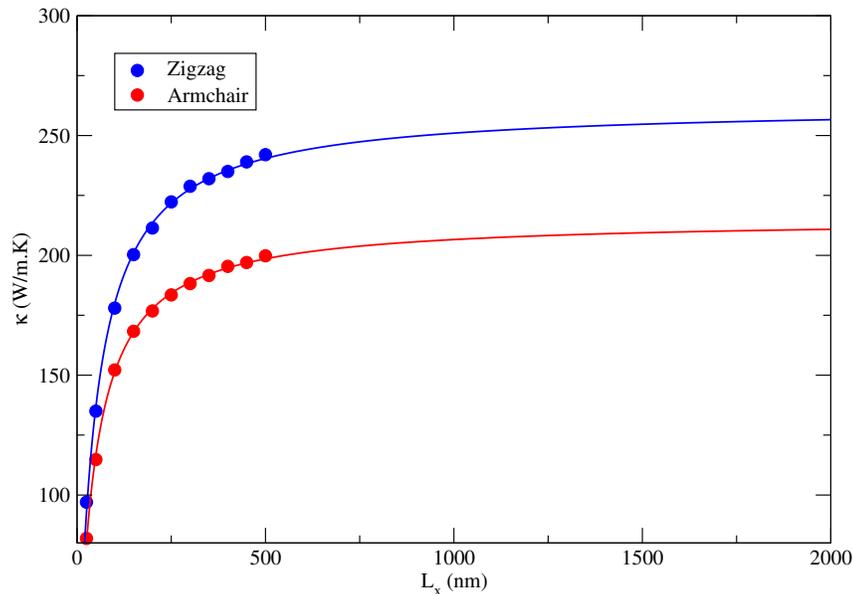
Nesta seção iremos analisar a dependência de  $\kappa$  em função do comprimento ( $L_x$ ) da amostra. Para estes cálculos utilizamos nanofitas do tipo *zigzag* e *armchair* com  $w=2$  nm e comprimento variando de 25-500 nm. O resultados estão plotados na Figura 4.6, através da qual podemos observar claramente que a condutividade térmica aumenta con-

forme o comprimento da nanofita aumenta, estabelecendo uma forte dependência entre  $\kappa$  e  $L_x$ . Essa dependência é um indicativo que os fônons das GNRs também apresentam longos livres caminhos médios. Em outras palavras, quando o comprimento da nanofita é muito menor que o livre caminho médio dos fônons o espalhamento Umklapp pode ser negligenciado e o espalhamento dos fônons nas bordas do sistema é dominante. Assim, o espalhamento nas bordas das nanofitas de grafeno torna-se o principal fator de redução da condutividade térmica que, conseqüentemente, é menor quando comparado ao seu homólogo bulk que não apresenta bordas.

Na literatura podemos encontrar trabalhos onde ressaltam a dependência da condutividade térmica em função do comprimento da amostra. No trabalho de Nika et. al. (NIKA et al., 2009) observou-se uma dependência monotômica anormal da condutividade térmica em relação ao comprimento da GNR. Embora seus resultados não possam ser comparados diretamente com nossos dados (Nanofitas com escalas geométricas diferentes), uma condutividade térmica dependente do comprimento também foi encontrada em seu estudo teórico. Além disso, estudos experimentais sobre o transporte térmico em GNRs também são encontrados na literatura. No trabalho de Wang et. al. (WANG et al., 2011) foi observado a dependência da condutividade térmica com o comprimento das folhas de grafeno suspensas. Em ambos os estudos a dependência  $\kappa(L_x)$  foi atribuída ao longo livre caminho médio dos fônons. Assim, nossos resultados indicam que a condutividade térmica em GNRs tem uma dependência com  $L_x$  similar aos trabalhos encontrados na literatura.

De acordo com Schelling et. al. (SCHELLING; PHILLPOT; KEBLINSKI, 2002) quando o comprimento da amostra é menor que o  $\lambda_{lpm}$  dos fônons de um sistema infinito, a condutividade térmica é limitada pelo tamanho do sistema. A dependência da condutividade térmica com o comprimento  $L_x$  também foi calculada para as GNRs. Podemos observar na Figura 4.7 que o ajuste representado pela linha sólida modela-se aos pontos obtidos via simulações. Além disso, ao extrapolar este ajuste, os valores da condutividade térmica no limite termodinâmico e do livre caminho médio dos fônons para as nanofitas, os quais estão descritos na tabela 4.2.

Figura 4.7 – Dependência da condutividade térmica em função do comprimento das nanofitas. Os pontos representam os valores de  $\kappa$  obtidos via DM e a linha representa o ajuste feito através da equação 4.1. O ajuste foi extrapolado para comprimentos no limite termodinâmico.



Nanofita	Condutividade Térmica $\kappa_{\infty}$ (W/m·K)	Livre Caminho Médio $\lambda_{lpm}$ (nm)
Zigzag	262,5	45,89
Armchair	216,0	42,9

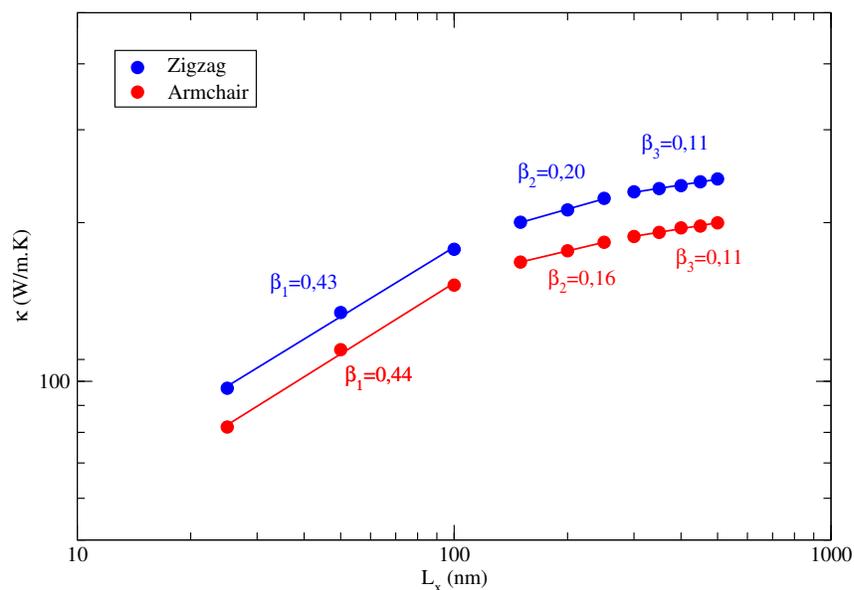
Tabela 4.2 – Valores da condutividade térmica ( $\kappa_{\infty}$ ) no limite termodinâmico e do livre caminho médio dos fônons ( $\lambda_{lpm}$ ).

A dependência da condutividade térmica com o comprimento é mais acentuada nas amostras curtas ( $L_x < 50\text{nm}$ ) devido a contribuição dominante do transporte balístico dos fônons. No caso de amostras com comprimentos maiores de  $\sim 50\text{ nm}$  essa dependência torna-se gradualmente mais fraca. Esta região marca a passagem do regime balístico para o regime difusivo e indica que o tamanho das amostras, que corresponde ao início desta transição, está na ordem do livre caminho médio efetivo dos fônons. Além disso, podemos observar que a dependência de  $\kappa$  com  $L_x$  começa a saturar para amostras com  $L_x > 1000\text{nm}$ . Assim, para amostras suficientemente grandes, bem maiores que o livre caminho médio dos fônons, essa dependência desaparece.

Da mesma forma que no grafeno, a condutividade térmica em função do comprimento foram plotadas em escala logarítmica, conforme a Figura 4.8. Podemos observar que conforme o comprimento da amostra aumenta, a condutividade térmica aumenta com

$\kappa \sim L_x^\beta$ . A condutividade térmica de uma nanofita do tipo *zigzag* com  $w=2$  nm e  $L_x=100$  nm é de 178,0 W/m·K. Quando o comprimento da amostra passa à ser de 500 nm, a condutividade térmica da GNR chega à 242,1 W/m·K, que é 35% maior que a GNR de  $L_x=100$  nm. Já no caso de uma nanofita da grafeno do tipo *armchair* essa diferença é de 33%. Isso demonstra o comportamento anômalo da condutividade térmica em nanofitas de grafeno. Os valores de  $\beta$  da nanofita *zigzag* é  $\beta_1=0,43$ ,  $\beta_2=0,20$  e  $\beta_3=0,11$ , conseqüentemente, temos os valores de  $\alpha_1=1,27$ ,  $\alpha_2=1,1$  e  $\beta_3=1,05$ . Já para a nanofita *armchair* temos  $\beta_1=0,44$ ,  $\beta_2=0,16$  e  $\beta_3=0,11$  e  $\alpha_1=1,28$ ,  $\alpha_2=1,08$  e  $\beta_3=1,05$ , respectivamente. Através desses valores podemos dizer que as regiões, tanto da nanofita *zigzag* como da *armchair* apresentam um regime superdifusivo dos fônons.

Figura 4.8 – Condutividade térmica à temperatura ambiente das nanofitas de grafeno em função do comprimento do sistema. O gráfico está plotado em escala logarítmica.

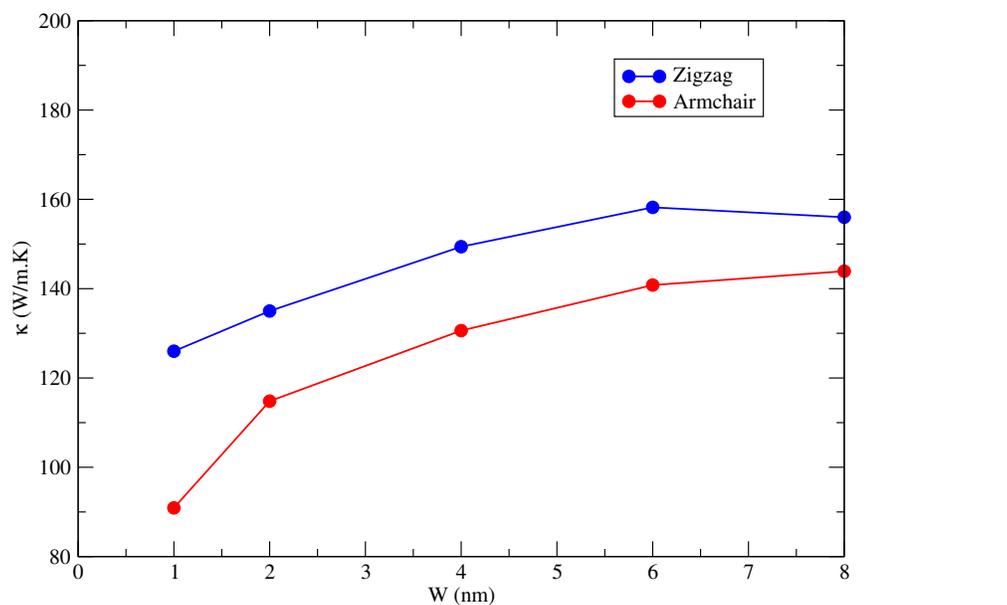


#### 4.3.2.2 Condutividade térmica em função da largura

Os efeitos da largura ( $w$ ) na condutividade térmica das GNRs também foram estudados. Para esta análise utilizamos nanofitas *zigzag* e *armchair* com comprimento fixo de 50 nm e variamos a largura entre 1 nm a 8 nm. A Figura 4.9 mostra a condutividade tér-

mica das GNRs *zigzag* e *armchair* em função das variações nas larguras. Como podemos observar a condutividade térmica em nanofita *zigzag* aumenta monotonicamente com o aumento da largura das nanofitas até atingir um valor máximo em 6 nm e após começa a diminuir gradualmente. Já para as GNRs do tipo *armchair* é possível observar um aumento significativo quando a largura da GNR passa de  $w=1$  nm para  $w=2$  nm e para as demais larguras a condutividade aumenta conforme a largura aumenta.

Figura 4.9 – Condutividade térmica em função da largura da nanofita de grafeno.



De acordo com o trabalho de Guo e colaboradores, onde foi analisado a variação da condutividade térmica em função das larguras das GNRs *zigzag* (Z-GNR) e *armchair* (A-GNR). Eles mostraram que a condutividade térmica da Z-GNR primeiro aumenta e depois passa a diminuir com  $w$ , enquanto que em A-GNR a condutividade térmica aumenta monotonicamente com  $w$ . Para compreender este comportamento desigual, os autores propuseram um mecanismo: Aumentando  $w$  pode haver um aumento no número de fônons nas GNRs, enquanto que o número de fônons localizados nas bordas não muda com a largura. Então, o efeito de borda passa a diminuir e conseqüentemente, a condutividade térmica aumenta com a largura da amostra. Por outro lado, o gap de energia entre os fônons também diminui conforme a largura aumenta. Isto pode aumentar a probabilidade de ocorrência do espalhamento Umklapp e reduzir a condutividade térmica. Assim, as varia-

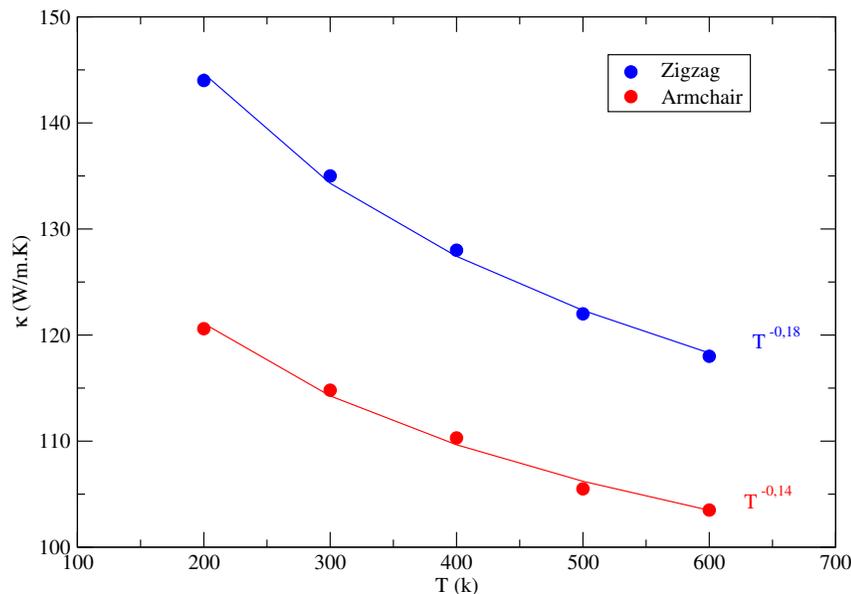
ções da condutividade térmica estão relacionadas a competição entre esses dois efeitos. Para Z-GNR com  $w$  pequeno, a redução do efeito de borda é dominante e a condutividade térmica aumenta com  $w$ . Quando  $w$  atinge um certo valor ( $\sim 6$  nm), o efeito Umklapp aumenta e torna-se dominante e, então, a condutividade térmica passa diminuir com  $w$ . No entanto, para A-GNR o efeito de borda é muito mais significativo. Assim, a redução do efeito de borda é sempre dominante nas nanofitas *armchair* e a condutividade térmica aumenta monotonicamente com  $w$  (GUO; ZHANG; GONG, 2009; CAO et al., 2012). Além disso, como a redução do efeito de borda é dominante nas A-GNR, podemos observar na Figura 4.9 um salto na condutividade térmica quando a largura passa de  $w=1$  nm para  $w=2$  nm.

#### 4.3.2.3 Condutividade térmica em função da temperatura

Neste trabalho também analisamos o efeito da temperatura no comportamento da condutividade térmica do sistema. Para esta análise foram utilizadas como amostras as nanofita Z-GNR e A-GNR com  $L_x=50$  nm,  $w=2$  nm e variamos a temperatura entre 200-600 K, conforme a Figura 4.10. A função  $A + \frac{B}{T}$  foi utilizada para ajustar  $\kappa(T)$  para as GNRs, como mostra as linhas sólidas. Encontramos  $\kappa(T) \sim T^{-0,18}$  e  $\kappa(T) \sim T^{-0,14}$  para as nanofitas *zigzag* e *armchair*.

Podemos observar que aumentando a temperatura do sistema, ocorre uma diminuição na condutividade térmica das GNRs. Isso ocorre porque ao aquecermos a estrutura cristalina das amostras, há um aumento da probabilidade de excitação e surgimento de fônons de alta energia. Assim, mais átomos estarão vibrando longe de seus estados de equilíbrio, fato que proporciona um aumento nos processos de espalhamento do tipo Umklapp que contribuem para a resistividade térmica do sistema. De acordo com o trabalho de experimental de Bae e colaboradores (BAE et al., 2014) a condutividade térmica em função da temperatura apresenta um máximo em torno de 300 K e para temperaturas superiores ocorre uma redução no transporte de calor. Este comportamento também foi observado no trabalho experimental de Seol e colaboradores (SEOL, 2010).

Figura 4.10 – Condutividade térmica em função da temperatura das nanofitas.

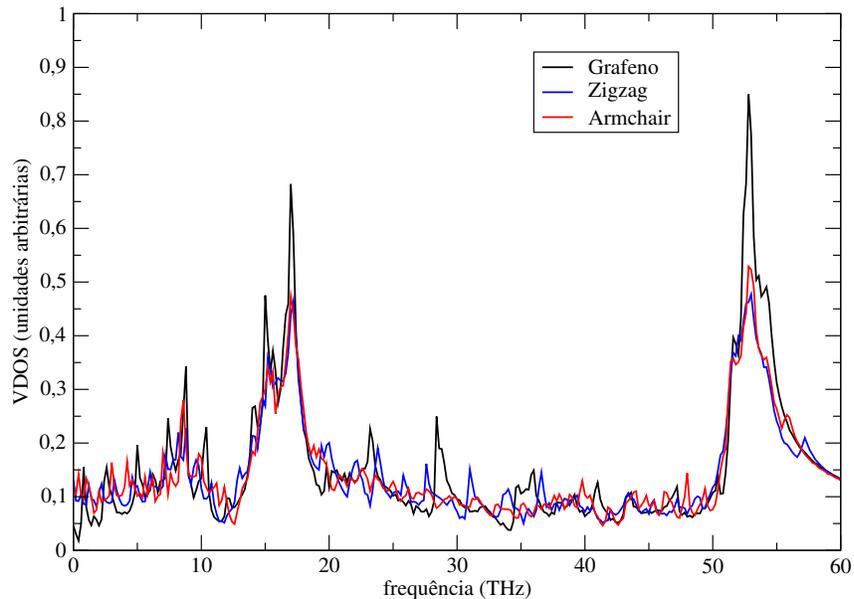


### 4.3.3 Espectro Vibracional

Para auxiliar na compreensão do mecanismo responsável pela redução da condutividade térmica nas nanofitas de grafeno, analisamos a densidade de estados vibracionais (VDOS, do inglês *Vibrational Density of States*) dos átomos de carbono. A VDOS representa o número de modos vibracionais existentes em uma certa frequência. Assim, após o sistema atingir o estado de equilíbrio, antes de começar as trocas de calor, as velocidades atômicas de cada átomo são gravadas continuamente. Posteriormente, estes dados são utilizados para a computação da VDOS de acordo com a equação 3.24. Na Figura 4.11 estão plotadas as VDOS dos átomos de carbono do grafeno pristina e das nanofitas de grafeno *zigzag* e *armchair*. É possível observamos que a VDOS das nanofitas de grafeno são semelhantes a VDOS do grafeno apresentando picos característicos na mesma frequência.

A VDOS do grafeno pristina exibe picos em torno de 15-18 THz e entre 52 THz, que são picos característico e consistente ao espectro vibracional dos fônons de uma folha de grafeno bidimensional. Este comportamento também foi encontrado no trabalho de Luo et.al (LUO; LLOYD, 2012) e Wang et. al. (WANG et al., 2015a). Os picos em 52 THz e 15-18 THz representam, respectivamente, os modos dos fônons no plano (direções x

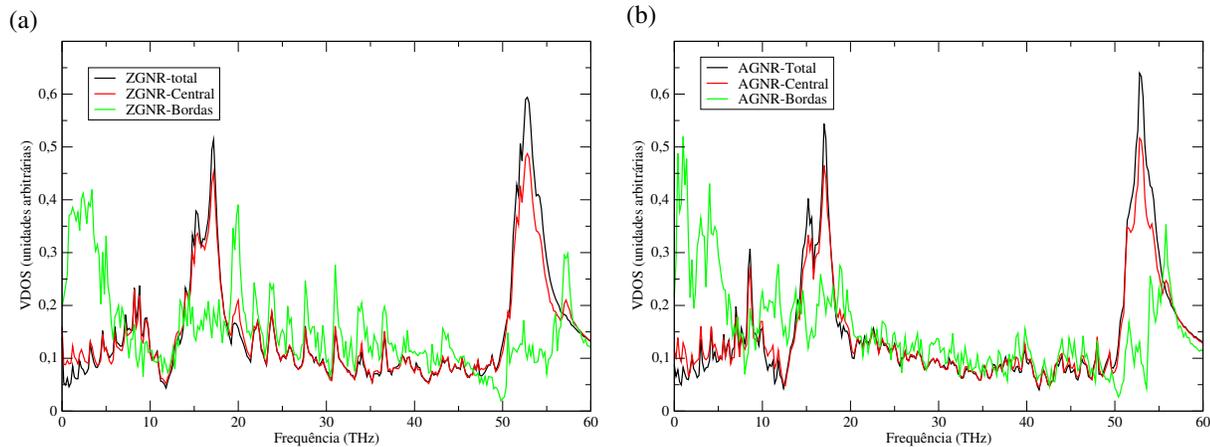
Figura 4.11 – VDOS total do grafeno e nanofitas de grafeno *armchair* e *zigzag*.



e y) e fora do plano (direção z). Intuitivamente a VDOS para os átomos de carbono das nanofitas *zigzag* e *armchair* parecem ser muito similares. Neste caso, a dispersão dos fônons causa um amortecimento considerável do pico principal em torno de 52 THz e no pico em torno de 15-18 THz. Os fônons acústicos são os principais portadores de calor em materiais baseados em carbono. Assim, podemos concluir que a redução do pico de baixa frequência, que descreve os fônons acústicos, é o principal responsável pela redução da condutividade térmica das nanofitas de grafeno quando comparado a condutividade térmica do grafeno pristina, conforme observado nos valores exibidos nos gráficos 4.3 e 4.6.

No intuito de investigar a origem na diferença da VDOS das nanofitas *zigzag* e *armchair* quando comparada a VDOS do grafeno, calculamos a dispersão dos fônons referente aos átomos localizados nas bordas e no centro das nanofitas. Os resultados então plotados nas Figuras 4.12-a e 4.12-b para as nanofitas *zigzag* e *armchair*, respectivamente. Podemos observar que a VDOS dos átomos centrais se aproxima da VDOS total do sistema, em contrapartida a VDOS dos átomos das bordas apresenta um comportamento distinto. Com este resultado podemos afirmar que o responsável pela redução da condutividade térmica nas nanofitas são os átomos da borda.

Figura 4.12 – VDOS total, dos átomos centrais e dos átomos da borda das nanofitas de grafeno (a) *zigzag* e (b) *armchair*.



#### 4.4 RESULTADOS - NANOFITAS DE GRAFENO DOPADAS

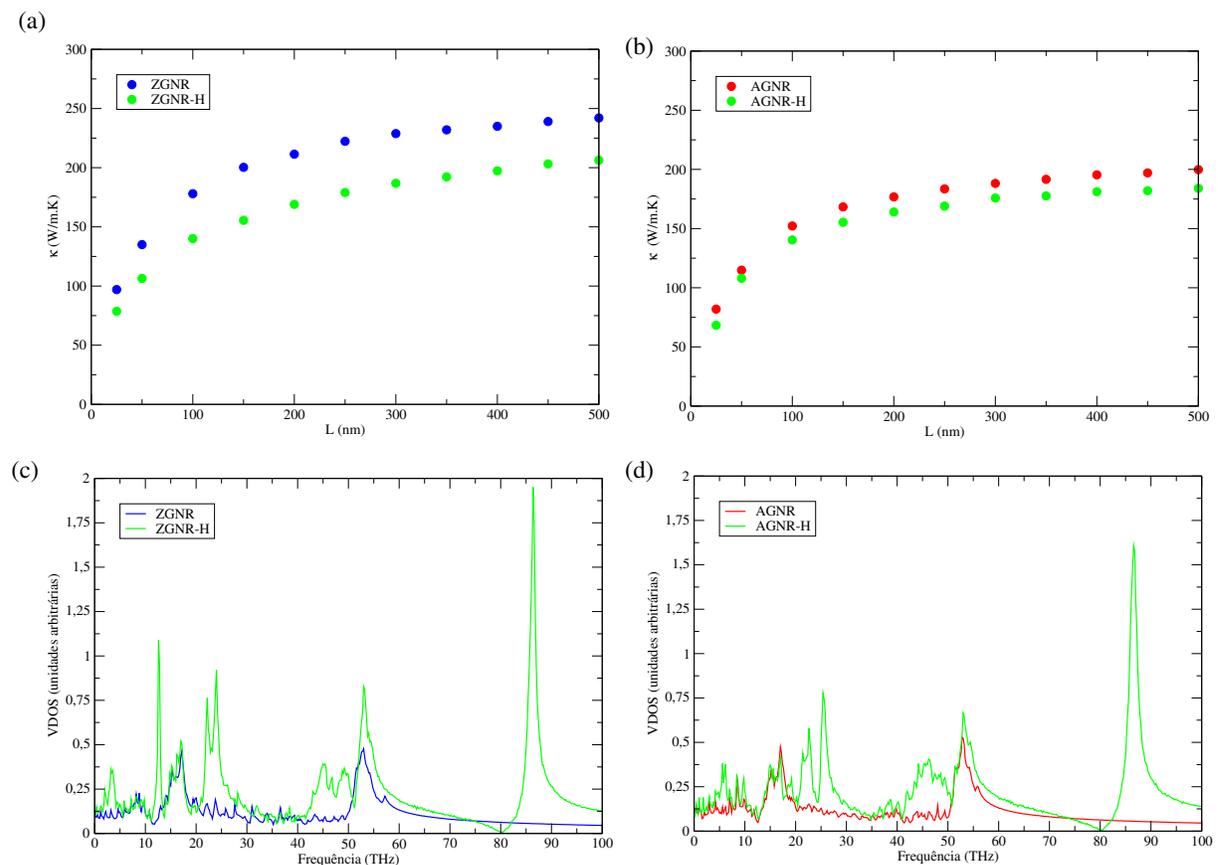
A funcionalização química de materiais semicondutores através da introdução de átomos ou grupos funcionais tem atraído a atenção como um caminho para modificar suas propriedades física, químicas, mecânicas e térmicas. Na literatura há relatos de diversos tipos de defeitos em escala atômica em folhas e nanofitas de grafeno, como por exemplo, efeitos topológicos, vacâncias e átomos dopantes (BARATON, 2008; BALANDIN et al., 2008b; CARR; LUSK, 2008). A presença desses defeitos exercem uma influência significativa na estrutura e nas propriedades dos nanomateriais, o que pode vir a ser uma nova estratégia para modular as propriedades originais e alcançar novas funcionalidades para os nanomateriais.

Neste estudo, investigamos os efeitos da dopagem com átomos de nitrogênio (N), boro (B) e silício (Si) nas propriedades térmicas das nanofitas de grafeno através de simulações de DM. Optamos por estes dopantes porque o Si apresenta grande aplicabilidade na micro e nanoeletrônica. Já os átomos de N e B são considerados excelentes dopantes devido ao seu tamanho comparável ao átomo de carbono. Portanto, é de interesse fundamental e prático investigar o efeito de dopagem sobre as propriedades térmicas dos nanomateriais de carbono. A questão é: qual a diferença entre a condutividade térmica das nanofitas de grafeno pristina e nanofitas de grafeno dopadas?

#### 4.4.1 Saturação das bordas com átomos de H

Nesta seção, apresentaremos os resultados da condutividade térmica em função do comprimento das nanofitas de grafeno saturadas com átomos de hidrogênio. Esta análise foi realizada tanto para fitas *zigzag* (H-ZGNR) quanto *armchair* (H-AGNR) e seus respectivos valores estão plotados nas Figuras 4.13-a e 4.13-b. Podemos observar claramente que a introdução dos átomos de hidrogênio reduz a condutividade térmica das H-ZGNR e H-AGNR quando comparada as nanofitas pristina. Essa redução se deve a limitação do livre caminho médio dos fônons nestes sistemas. Em outras palavras, quando existem duas ou mais espécies atômicas no sistema ocorrem alterações nos modos de vibração desses fônons. Essas alterações, na maioria das vezes, estão relacionadas à difusão, reação, reversão e espalhamento desses fônons limitando a sua propagação nas H-ZGNR e H-AGNR e, conseqüentemente, reduzindo a condutividade térmica.

Figura 4.13 – Condutividade térmica em nanofitas (a) ZGNR e H-ZGNR e (c) AGNR e H-AGNR; Densidade de estados vibracional (c) ZGNR e H-ZGNR e (d) AGNR e H-AGNR



Nos casos onde o comprimento das nanofitas é de 500 nm, a condutividade térmica da H-ZGNR e H-AGNR são, respectivamente, 85,2% e 90,8% do valor da condutividade térmica das nanofita de grafeno pristina. Essa diferença se deve ao fato das nanofitas *zigzag* apresentarem um número maior de átomos de hidrogênio na borda. Assim, os modos vibracionais destes átomos interagem com os modos vibracionais dos átomos de carbono, acarretando no efeito de espalhamento mais acentuado nas ZGNR. Este efeito explica a redução na condutividade térmica ser mais acentuada nas nanofitas *zigzag* do que nas *armchair*.

De acordo com os modelos teóricos sobre transporte térmico, a condutividade térmica é limitada pela má sobreposição das VDOS dos dois átomos que compõe o material (SWARTZ; POHL, 1989). Então, para elucidar os mecanismos subjacentes do efeito de hidrogenação na condutividade térmica, a VDOS da H-ZGNR e H-AGNR foram calculadas e comparadas com as VDOS da ZGNR e AGNR. Estes resultados estão representadas nas Figuras 4.13-c e 4.13-d. As VDOS da ZGNR e AGNR apresentam picos em torno de 10-18 THz e 52 THz, que estão de acordo outros estudos encontrados na literatura. Os picos a 10-18 THz e 52 THz representam os modos vibracionais dos fônons no plano e fora do plano, respectivamente. Quando as nanofitas são saturadas com átomos de hidrogênio outros picos aparecem na VDOS em torno de 3-55 THz e em 87 THz. De acordo com o trabalho de Wang et. al (WANG et al., 2015b) o pico em 87 THz corresponde a VDOS dos fônons óticos atribuídos ao alongamento das ligações entre os átomos de carbono e hidrogênio (C-H). Já os picos entre 3-55 THz são devido as flexões das ligações H-C-H e o alongamento das ligações C-C. Quando comparamos a VDOS das nanofitas pristina e saturadas, observamos que as VDOS apresentam um baixo percentual de sobreposição indicando uma má condução entre eles. Além disso, o fato de haver um número maior de picos de baixa frequência pode levar o leitor a pensar que a condutividade térmica das nanofitas saturadas deveria ser maior que a condutividade térmica das nanofitas pristina. Entretanto devemos levar em consideração que picos maiores apresentam um número maior de modos vibracionais o que proporciona um espalhamento Umklapp maior, diminuindo a condutividade térmica. Em adição, fônons óticos representados pelo pico em torno de 87

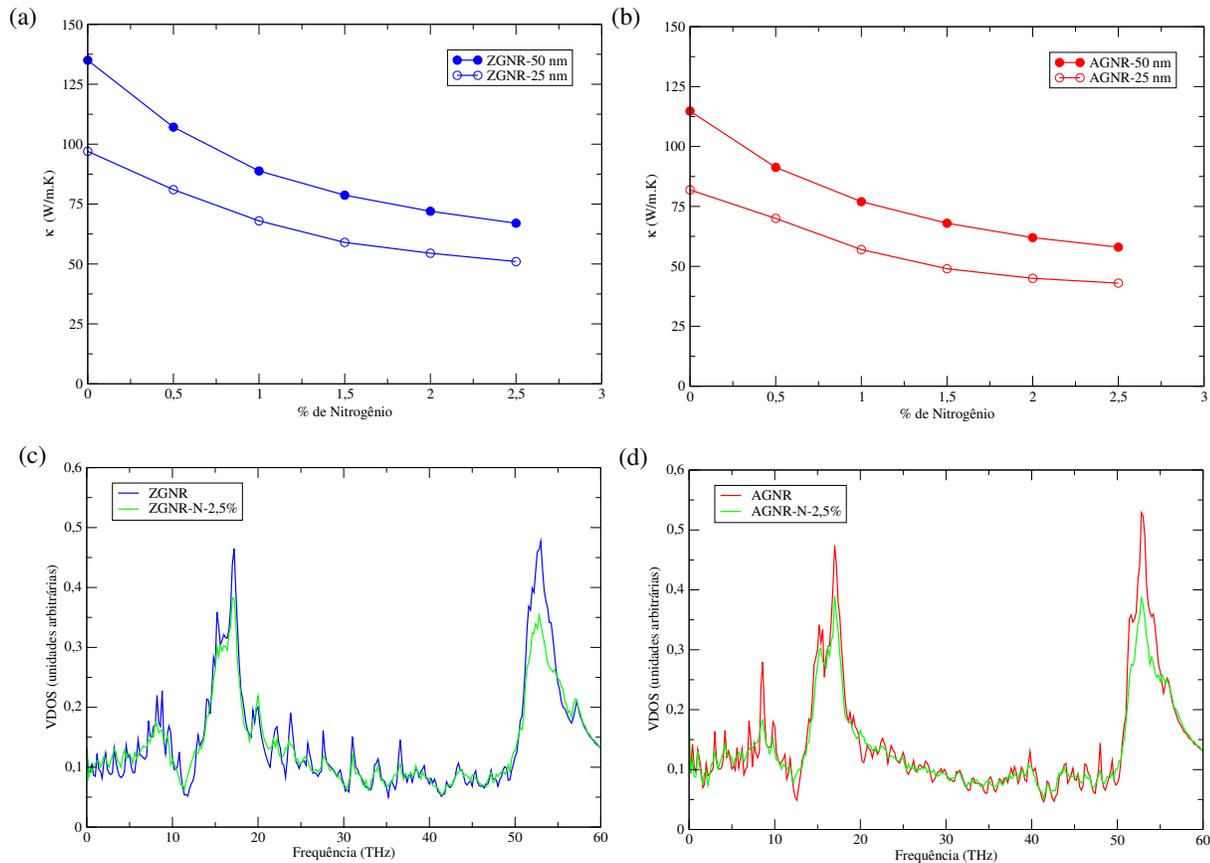
THz interagem com os fônons acústicos que são os principais responsáveis pela condução de calor. Devido a essas interações o espalhamento Umklapp é acentuado e com isso a condutividade diminui. Estes fatos comprovam que a condutividade térmica em nanofitas saturadas com átomos de hidrogênio ser menor quando comparada as nanofitas pristina.

#### 4.4.2 Dopagem com átomos de N

Nesta seção serão apresentados os resultados da condutividade térmica em nanofitas de grafeno dopadas com átomos de nitrogênio (N). As simulações foram realizadas em ZGNR e AGNR com comprimentos fixos de 25 e 50 nm e largura de 2 nm. A dopagem com átomos de nitrogênio foi realizada de forma aleatória utilizando diferentes percentuais de dopagem que variaram entre 0,0% a 2,5%. Este percentual é definido em termos do número total de átomos. Os resultados da condutividade térmica em função da concentração de átomos de N na nanofita de grafeno *zigzag* (ZGNR-N) e na nanofita de grafeno *armchair* (AGNR-N) estão ilustrados nas Figuras 4.14-a e 4.14-b, respectivamente. Podemos observar, em ambos os comprimentos analisados, uma redução na condutividade térmica conforme o percentual de concentração de átomos de N aumenta. Este comportamento ocorre nas ZGNR-N e AGNR-N e ambos os comprimentos analisados.

As Figuras 4.14-a e 4.14-b mostram uma redução na condutividade térmica da ZGNR-N e AGNR-N mesmo em baixos percentuais de dopagem (0,5 e 1,0%). No caso da ZGNR, a substituição de apenas 0,5% de átomos de nitrogênio na amostra, causa uma redução de 16,5% e 20,6% na condutividade térmica para os comprimentos de 25 nm e 50 nm, respectivamente. Entretanto para a AGNR, a substituição de 0,5% resulta em uma redução de 14,5% e 20,4% na condutividade térmica para amostras com  $L=25$  e 50 nm, respectivamente. Além disso, a condutividade térmica apresenta um comportamento de convergência à medida que a concentração de átomos dopantes aumenta, ou seja, os valores da condutividade térmica das ZGNR com diferentes comprimentos se aproximam com o aumento da concentração de átomos de nitrogênio na amostra. Esta convergência também ocorre na AGNR com diferentes comprimentos. Este comportamento indica

Figura 4.14 – Condutividade térmica em função da concentração de átomos de nitrogênio em: (a) ZGNR-N e (b) AGNR-N. Nesta análise, o comprimento (25 e 50 nm) e a largura (2 nm) foram mantidos constantes; Densidade de estados vibracionais em: (c) ZGNR e ZGNR-N-2,5% e (d) AGNR e AGNR-N-2,5%



que as nanofitas com  $L=25$  nm são menos sensíveis aos átomos dopantes quando comparada com a condutividade térmica das nanofitas maiores e esta sensibilidade tende a diminuir com o aumento da concentração de átomos de nitrogênio. Por exemplo, a condutividade térmica da ZGNR e ZGNR-N-2,5% com comprimento de 50 nm é de 135,0 e 67,0 W/m·K, respectivamente (50,3% de redução). Enquanto que a condutividade térmica para as amostras com  $L=25$  nm, os respectivos valores são de 97,0 e 51,0 W/m·K (47,8% de redução). No caso da AGNR e AGNR-N-2,5% com  $L=50$  nm, os valores da condutividade térmica são de 114,8 e 58,0 W/m·K, respectivamente (49,5% de redução). Já para as amostras com  $L=25$  nm, os valores são de 81,9 e 43,0 W/m·K (47,5% de redução). Estes resultados indicam que é possível controlar a transferência de calor em nanodispositivos baseados em átomos de carbono e nitrogênio.

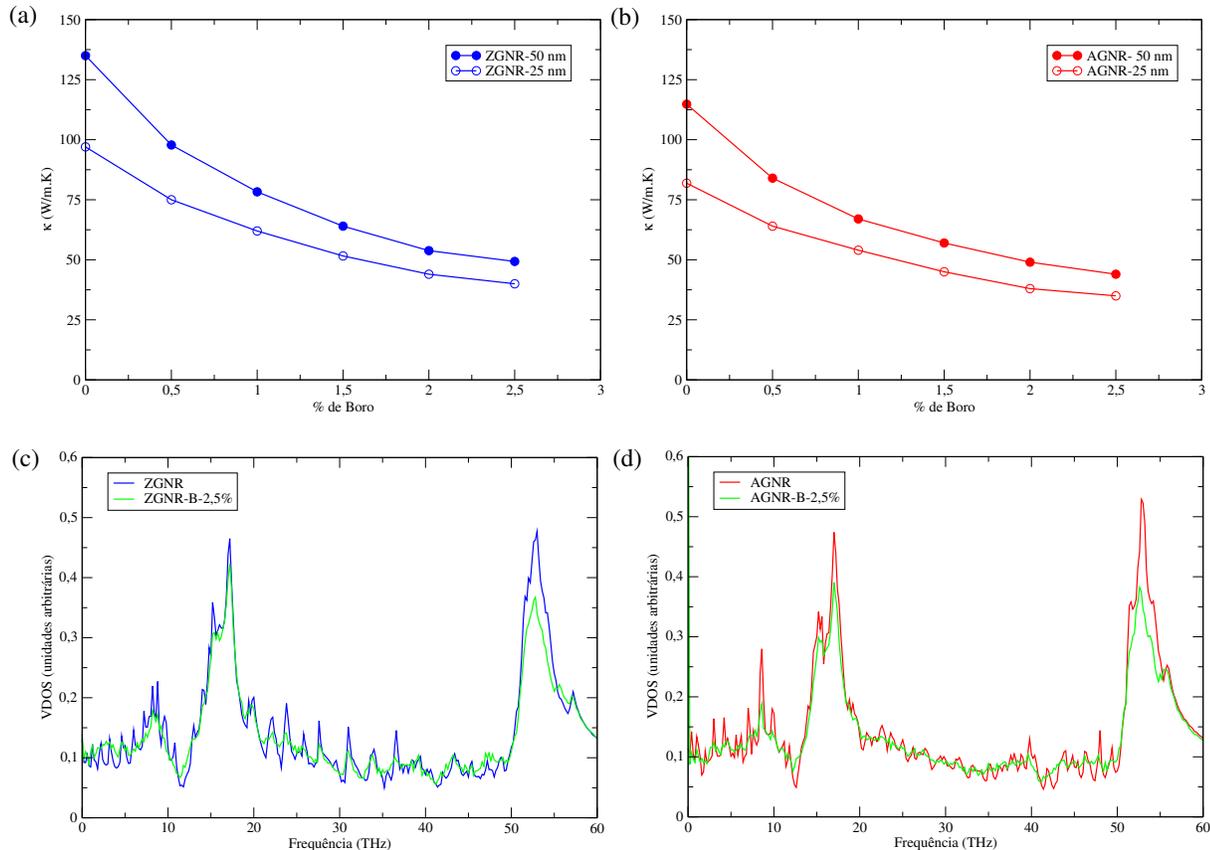
A análise da densidade vibracional dos fônons foi realizada para auxiliar na compreensão dos resultados previstos anteriormente. Para facilitar a leitura e a visualização dos gráficos, apresentaremos na Figura 4.14-c a VDOS da ZGNR e da ZGNR-N-2,5% e na Figura 4.14-d a VDOS da AGNR e AGNR-N-2,5%. As amostras utilizadas para esta análise apresentam comprimento de 50 nm e largura de 2 nm. Comparando os perfis, podemos observar que as VDOS das nanofitas dopadas com átomos de nitrogênio apresentam picos sutilmente menores que as VDOS das nanofitas pristina. Para quantificar essa variação entre as nanofitas pristina e dopadas, uma variável de unidades arbitrárias definida como  $\delta = \int wA(w)dw$  é introduzida para auxiliar nas análises. A quantidade  $A(w)$  representa a área de intersecção na frequência  $w$ . Assim, a área de integração é proporcional a quantidade de energia transportada pelos fônons através das amostras (LI et al., 2015). A VDOS da ZGNR-N-2,5% apresenta uma redução de 5,1% quando comparada a VDOS da ZGNR. Já a VDOS da AGNR-N-2,5% apresenta uma redução de 5,2% quando comparada a VDOS da AGNR. A VDOS representa a densidade de modos vibracionais disponíveis em uma certa frequência, já a área total sob a VDOS fornece o número total de modos vibracionais. Assim, quanto menor a área espera-se um número menor de modos vibracionais e conseqüentemente uma condutividade térmica menor. Em nossa análise, podemos observar que as nanofitas dopadas apresentam um perfil menor quando comparado aos seus homólogos pristina e, ainda, a VDOS da AGNR-N-2,5% é menor que a VDOS da ZGNR-N-2,5%, o que comprova novamente o efeito de borda na condutividade térmica mesmo em sistemas dopados.

#### 4.4.3 Dopagem com átomos de B

Empregando parâmetros idênticos aos utilizados nas simulações da seção anterior, calculamos a dependência da condutividade térmica em função da concentração de átomos de boro em nanofitas de grafeno *zigzag* (ZGNR-B) e *armchair* (AGNR-B). Novamente as amostras analisadas apresentam largura de 2 nm e comprimento de 25 e 50 nm. O percentual de concentração de átomos de boro nas amostras variaram de 0,0% a 2,5%.

Os resultados estão plotados nas Figuras 4.15-a e 4.15-b para as configurações *zigzag* e *armchair*, respectivamente.

Figura 4.15 – Condutividade térmica em função da concentração de átomos de nitrogênio em: (a) ZGNR-B e (b) AGNR-B. Nesta análise, o comprimento (25 e 50 nm) e a largura (2 nm) foram mantidos constantes; Densidade de estados vibracionais em: (c) ZGNR e ZGNR-B-2,5% e (d) AGNR e AGNR-B-2,5%



Podemos observar que a condutividade térmica também diminui conforme a concentração de átomos de boro aumenta em ambas as quiralidades e comprimentos analisados. Aqui a substituição de 0,5% de átomos de boro na ZGNR, resulta em uma redução de 22,6% e 27,5% na condutividade térmica para  $L=25$  nm e 50 nm, respectivamente. Já para a AGNR, essa redução é de 21,8% e 26,8%. As nanofitas com  $L=25$  nm também apresenta uma sensibilidade menor em relação a dopagem quando comparada as amostras maiores com  $L=50$  nm. A condutividade térmica da ZGNR e ZGNR-B-2,5% com comprimento de 50 nm é de 135,0 e 49,3 W/m·K (redução de 63,5%). Já para amostra de 25 nm, os valores são de 97,0 e 40,0 W/m·K (redução de 58,7%). No caso da AGNR e AGNR-B-2,5% com

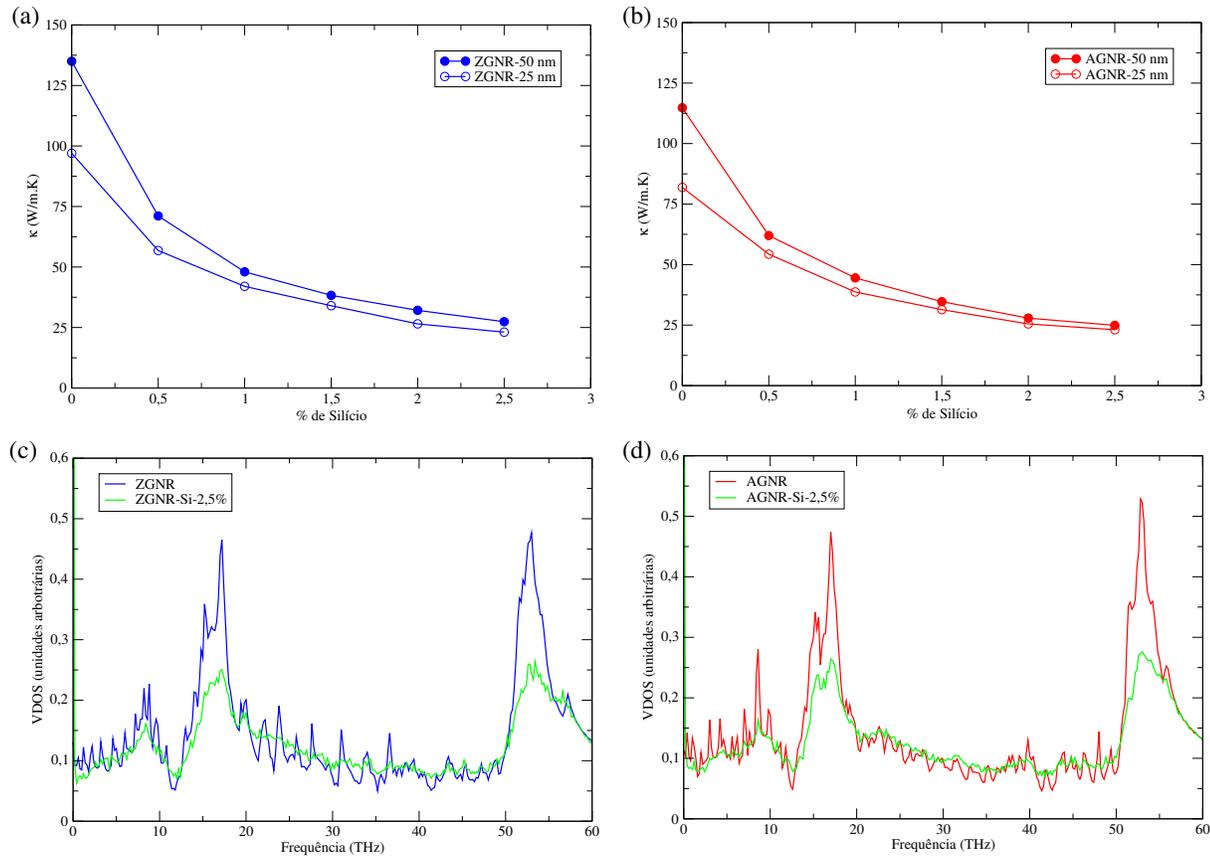
$L=50$  nm a condutividade térmica é de 114,8 e 44,0 W/m·K (redução de 61,6%) e para as amostras com  $L=25$  nm, temos 81,9 e 35,3 W/m·K (redução de 57,2%). Através desses percentuais de redução, podemos concluir que a condutividade térmica sofre uma redução mais acentuada em nanofitas mais longas.

As VDOS das amostras ZGNR-B-2,5% e AGNR-B-2,5% foram calculadas e comparadas com as VDOS das nanofitas pristina, conforme as Figuras 4.15-c e 4.15-d, respectivamente. Novamente, podemos observar uma pequena redução no número total de modos vibracionais disponíveis nas nanofitas dopadas. A redução pode ser comprovada através da integral abaixo da VDOS. Para a VDOS da ZGNR-B-2,5% encontramos uma redução de 6,1% quando comparada a VDOS da ZGNR, já a VDOS da AGNR-B-2,5% apresenta uma redução de 6,25% quando comparada com a VDOS da AGNR. Esses resultados comprovam a redução na condutividade térmica das nanofitas dopadas com B quando comparada as nanofitas tipo pristina. Além disso, podemos observar que a redução nos modos vibracionais disponíveis nas nanofitas dopadas com átomos de boro é mais acentuada em relação aos átomos dopantes de nitrogênio vista na seção anterior.

#### 4.4.4 Dopagem com átomos de Si

Nesta seção apresentaremos os resultados da condutividade térmica em função da concentração de átomos de silício em nanofita *zigzag* (ZGNR-Si) e *armchair* (AGNR-Si). Os parâmetros configuracionais e de simulação são idênticos aos utilizados anteriormente nas amostras com N e B. As Figuras 4.16-a e 4.16-b mostram os resultados da condutividade térmica para as amostras ZGNR-Si e AGNR-Si, respectivamente. Nestes sistemas também observamos uma drástica redução na condutividade térmica à medida que o número de átomos de silício aumenta na amostra, tanto em nanofitas *zigzag* quanto em nanofitas *armchair*. Além disso, essa redução na condutividade térmica ocorrem baixos percentuais de dopagem, como podemos visualizar nas Figuras 4.16-a e 4.16-b.

Figura 4.16 – Condutividade térmica em função da concentração de átomos de silício em: (a) ZGNR-Si e (b) AGNR-Si. Nesta análise, o comprimento (25 e 50 nm) e a largura (2 nm) foram mantidos constantes; Densidade de estados vibracionais em: (c) ZGNR e ZGNR-Si-2,5% e (d) AGNR e AGNR-Si-2,5%



As nanofitas com  $L=25$  nm são, novamente, menos sensíveis ao efeito de dopagem e apresentam percentuais de redução inferiores quando comparadas as amostras com  $L=50$  nm. Para a ZGNR e ZGNR-Si-2,5% com  $L=50$  nm, os valores da condutividade térmica são de 135,0 e 27,4 W/m·K (redução de 79,7%). Para as amostras com  $L=25$  nm, esses valores são de 97,0 e 23,1 W/m·K (redução de 76,1%). Já para AGNR e AGNR-Si-2,5% com  $L=50$  nm temos uma condutividade térmica de 114,8 e 24,9 W/m·K (redução de 78,3%) e para  $L=25$  nm, os valores são de 81,9 e 23,1 W/m·K (redução de 71,7%). Estes percentuais de redução são maiores que aqueles obtidos quando utilizamos átomos de N (50,3% e 47,8% para ZGNR-N e 49,5% e 47,5% para AGNR-N) e átomos de B (63,5% e 58,7% para ZGNR-B e 61,6% e 57,2% para a AGNR-B) para a dopagem.

A diferença no percentual de redução da condutividade térmica nas nanofitas de grafeno com diferentes dopantes, pode ser atribuída à relação entre os fônons e as diferentes energias de ligação entre os átomos (C-N, C-B e C-Si) e as diferentes massas dos átomos dopantes. Quando a nanofita é dopada com átomos de N, B ou Si, a redução da condutividade térmica apresenta um comportamento singular, o maior percentual de redução corresponde a nanofita dopada com átomos de Si, o qual possui a maior massa atômica dentre os três tipos de dopantes utilizados neste trabalho. O segundo maior percentual de redução está relacionado ao átomos de B, seguindo pelo átomo de N com o menor percentual de redução. Esse comportamento está relacionada com a interação dos fônons com os átomos dopantes: se o átomo dopante apresenta uma massa diferente do átomo de carbono, isso afetará no livre caminho médio dos fônons e conseqüentemente a condutividade térmica. Em outras palavras, um sistema que se trata de oscilações acopladas, elementos de massas diferentes formarão sistemas com autofrequências distintas, daquele em que todos os átomos têm a mesma massa. Assim, espera-se que todas as propriedades decorrentes, em particular a condutividade térmica, mudem.

As VDOS da ZGNR-Si-2,5% e AGNR-Si-2,5% também foram calculadas e comparadas com as VDOS das nanofitas de grafeno tipo pristina, conforme as Figuras 4.16-c e 4.16-d, respectivamente. Aqui, podemos observar uma redução ainda maior no número de modos vibracionais disponíveis nas nanofitas dopadas com Si. Para salientar essa redução calculamos a área abaixo da VDOS, onde encontramos uma redução de 10,3% na VDOS da ZGNR-Si-2,5% e 10,4% na VDOS da AGNR-Si-2,5% quando comparada aos seus homólogos pristina. O número de modos vibracionais diminui mais acentuadamente na dopagem com átomos de Si. Este comportamento está relacionado ao espalhamento fônon-dopante discutido anteriormente.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho analisamos as propriedades térmicas de nanofitas de grafeno pristina e nanofitas de grafeno saturadas/dopadas com diferentes átomos. Para tal, utilizamos simulações de dinâmica molecular clássica de não equilíbrio com o auxílio do pacote computacional LAMMPS juntamente com os potenciais interatômicos AIREBO e Tersoff. Através do método direto, impomos um fluxo de calor nas amostras resultando em um gradiente de temperatura. Os valores do fluxo de calor e do gradiente de temperatura foram utilizados na equação de Fourier possibilitando o cálculo da condutividade térmica desses sistemas. Além disso, a densidade vibracional dos fônons foi calculada através da transformada de Fourier da função de autocorrelação dos átomos que constituem as amostras.

Na primeira parte deste trabalho, estudamos a relação entre a condutividade térmica e o comprimento das folhas de grafeno tipo pristina. Vimos que a condutividade térmica apresenta uma forte dependência com comprimento das amostras. Esta análise também foi realizada para as nanofitas *zigzag* e *armchair* ambas na configuração pristina. Neste caso, também observamos uma forte dependência entre a condutividade térmica e o comprimento das nanofitas, porém existe uma tendência de saturação na condutividade térmica para amostras maiores do que 50 nm. Esta região marca a passagem do regime balístico para o regime difusivo dos fônons e indica que o tamanho das amostras, que corresponde ao início desta transição, está na ordem do livre caminho médio efetivo dos fônons. Assim, a dependência da condutividade térmica com o comprimento tende a desaparecer para nanofitas suficientemente longas (regime difusivo), assumindo um valor que corresponde à condutividade térmica no limite termodinâmico ( $\kappa_{\infty}$ ). Podemos concluir que este comportamento ocorre devido ao grande número de fônons excitados na rede cristalina, que por sua vez, transportam o calor acarretando em um aumento na condutividade térmica. Entretanto, quando os sistemas são muito grandes, muitos fônons são excitados na rede cristalina, ocasionando o espalhamento fônon-fônons saturando a condutividade

térmica.

Quando analisamos o comportamento da condutividade térmica em função da largura das nanofitas de grafeno, observamos que a condutividade térmica também aumenta. Porém, em torno de  $w=6$  nm a condutividade térmica começa a saturar e, no caso da nanofita *zigzag*, tende a diminuir para larguras maiores. Este comportamento é causado pela disputa de dois fatores: o efeito de borda passa a diminuir e conseqüentemente, a condutividade térmica aumenta com a largura da amostra. Por outro lado, com um número maior de fônons na amostra, a probabilidade de ocorrência do espalhamento Umklapp é maior e assim a condutividade térmica diminui. No caso da dependência da condutividade térmica com a temperatura, observamos que a condutividade térmica diminui com o aumento da temperatura. Isso acontece porque em temperaturas muito baixas há um número limitado de fônons no sistema. Assim, não existem interações entre os fônons e à medida que a temperatura aumenta, a densidade de fônons também aumentará e a probabilidade do espalhamento fônon-fônon passa a ser significativa.

Com o objetivo de elucidar a diferença entre a condutividade térmica do grafeno e das nanofitas de grafeno, analisamos o espectro vibracional. Através desta análise constatamos picos na VDOS em torno de 52 THz e 18 THz que são típicos de materiais bidimensionais. Além disso podemos observar que a VDOS das GNRs apresenta uma redução na intensidade destes picos, ou seja, há uma redução nos modos vibracionais disponíveis em uma dada frequência e por isso há uma redução da condutividade térmica. Essa redução é ocasionada pelo efeito de borda que foi comprovado pela análise da VDOS dos átomos das bordas e do centro da nanofitas.

Na segunda parte deste trabalho analisamos a condutividade térmica das nanofitas de grafeno com bordas saturadas com átomos de hidrogênio e nanofitas de grafeno dopadas com átomos de N, B e Si com percentual de dopagem variando de 0.0% a 2,5%. Tanto a saturação como a dopagem alteram drasticamente a condutividade térmica que é reduzida em relação aos valores das nanofitas pristine. Isso ocorre porque os átomos de H, N, B e Si comportam-se como uma impureza na rede cristalina, que funcionam como sítios espalhadores de fônons. Além disso, observamos que a redução na condutividade

térmica apresenta uma relação com a massa atômica dos átomos dopantes. Em nosso estudo, o dopante de maior massa atômica (Si) apresenta uma interferência significativa no espectro vibracional dos fônons. Neste caso, a condutividade térmica tem a maior redução em relação aos átomos de nitrogênio e boro.

De forma geral, através da saturação e dopagem das nanofitas de grafeno, podemos obter uma condutividade térmica inferior quando comparada as nanofitas tipo pristina. Assim, podemos modular estes valores se usarmos diferentes concentrações de átomos dopantes ou até mesmo misturando dois ou mais dopantes. Assim, estes resultados apontam uma solução para questões de gerenciamento térmico que representam uma ameaça para a indústria de semicondutores. Uma abordagem promissora para resolver o problema de remoção de calor é incorporar estas matérias em nanodispositivos. Nossos resultados podem apresentar interesse para pesquisa científica pois podem servir como referências para outros estudos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELL, G. C. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. **Phys. Rev. B**, n. 31, p. 6184, 1984.

AL., M. H. B. et. Ballistic to diffusive crossover of heat flow in graphene ribbons. **Nat. Commun.**, v. 4, p. 1734, 2013.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulations of Liquids**. Oxford: Clarendon Press, 1987. 24 p.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S.I.]: USA: Brooks/Cole, 1976.

BAE, M.-H. et al. Ballistic to difusive crossover of heat flow in graphene ribbons. **Nat. Commun.**, v. 4, p. 1734, 2014.

BAGRI, A. et al. Thermal transport across twin grain in polycrystalline graphene from nonequilibrium molecular dynamics simulations. **Nano Lett.**, v. 11, p. 3917, 2011.

BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nat. Mat.**, v. 10, p. 569, 2010.

\_\_\_\_\_. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. **Nat. Mat.**, v. 10, p. 569, 2011.

BALANDIN, A. A. et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Experimental study. **Mat. Science**, v. 8, p. 902, 2008.

\_\_\_\_\_. Superior thermal conductivity of single layer graphene. **Nano Lett.**, v. 8, p. 902, 2008.

BARATON, M. I. **Functionalazation of Semiconductor Nanoparticles**. [S.I.]: Springer, 2008. 77 p.

BERBER, S.; KNON, Y.-K.; TOMANEK, D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Phys. Rev. Lett.**, v. 84, p. 4613, 2000.

BERENDSEN, H. J. C. Transport properties computed by linear response through weak coupling to a bath. **Comp. Sim. Mat. Science**, v. 205, p. 139–155, 1991.

BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. 3684, 1984.

BOEHM, H. et al. Thinnest carbon films. **Z Naturforschg**, v. 17b, p. 150, 1962.

BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbonetos for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. **Phys. Rev. B**, v. 42, n. 15, p. 9458–9471, 1990.

BRENNER, D. W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential expression for hydrocarbons. **J. Phys.: Cond. Mat**, v. 14, n. 4, p. 783, 2002.

CAO, H. et al. Layer and size dependence of thermal conductivity in multilayer graphene nanoribbons. **Phys. Lett. A**, v. 376, p. 525, 2012.

CARR, L. D.; LUSK, M. T. Defect engineering: Graphene gets designer defects. **Nat. Nanot.**, v. 8, p. 11, 2008.

CASTRO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, p. 109, 2009.

CHEN, G. Nanoescale energy transport and conversion: a parallel treatment of electrons, molecules, phonons and photons. **Oxford University Press**, n. 1, 2005.

CHEN, S. et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. **Nat. Mat.**, v. 11, p. 203, 2012.

\_\_\_\_\_. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. **Nat. Mat.**, v. 11, p. 203, 2012.

\_\_\_\_\_. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. **Nat. Mat.**, v. 11, p. 203, 2012.

CHIEN, S.; YANG, Y.; CHEN, C. Influence of chemisorption on the thermal conductivity of graphene nanoribbons. **Carbon**, v. 50, p. 421, 2012.

CHOWDHURY, I. et al. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. **Nat. Nanot.**, v. 4, p. 235, 2009.

CI, L. et al. Controlled nanocutting of graphene. **Nano Res.**, v. 1, p. 116–122, 2008.

EEL, L. et al. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond. **Phys. Rev. Lett.**, v. 70, p. 3764, 1993.

EVANS, W. J.; HU, L.; KEBLINSKY, P. Thermal conductivity of graphene ribbons from equilibrium molecular dynamics: Effects of ribbon width, edge roughness and hydrogen termination. **Appl. Phys. Lett.**, v. 96, p. 203112, 2010.

FALCÃO, E. H.; WUDL, F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. **J. Chem Technol Biotechnol**, v. 82, p. 524, 2007.

FOILES, S. M.; BASKES, M. I.; DAW, M. S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. **Phys. Rev. B**, v. 33, p. 7983, 1988.

FRENKEL, D. **Understanding Molecular Simulation**. [S.l.]: Academic Press, 2002.

GEIM, A. K.; NOVESELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183, 2007.

GHOSH, S. et al. Extremely high thermal conductivity in graphene: Prospects for thermal management application in nanoelectronic circuits. **Appl. Phys. Lett.**, v. 92, p. 151911, 2008.

GOHARRIZI, A. Y. et al. An analytical model for line-edge roughness limited of graphene nanoribbons. **IEEE Trans. Electron Devices**, v. 58, p. 3725, 2011.

GOLDSTINE, H. H.; GOLDSTINE, A. The electronic numerical integration and computer (eniac). **Mathem. Tables and Other Aids to Computation**, v. 2, n. 15, p. 97, 1946.

GREEN, M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. **J. Chem. Phys.**, v. 22, p. 398–413, 1954.

GUO, Z.; ZHANG, D.; GONG, X.-G. Thermal conductivity of graphene nanoribbons. **Appl. Phys. Lett.**, v. 95, p. 163103, 2009.

HAILE, J. M. **Molecular Dynamics Simulation**. [S.I.]: A Wiley-interscience publication, 1992.

HILE, B. **Ion Channels of Excitable Membranes**. [S.I.]: University of Washington, 2001.

HOCKNEY, R. W. The potential calculation and some applications. **Met. Comp. Phys.**, v. 9, p. 135, 1970.

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, v. 31, p. 1695–1697, 1985.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd - visual molecular dynamics. **J. Molec. Graphics**, v. 14, p. 33–38, 1996.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, F. P. **Fundamentos da Transferência de Calor e de Massa**. [S.I.]: LTC, 2003. 5 ed Rio de Janeiro p.

JARIWALA, D. et al. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronic, photovoltaics and sensing. **Chem. Soc. Rev.**, v. 7, 2013.

KARAMITAHARI, H.; POURFATH, M. Atomistic study of the lattice thermal conductivity of rough graphene nanoribbons. **IEEE Trans. Electron Devices**, v. 60, n. 7, p. 2142, 2013.

KINACI, A. et al. Thermal conductivity of bn-c nanostructures. **Phys. Rev. B**, n. 86, p. 15410, 2012.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. [S.I.]: LTC, 2006. 547 p.

KUBO, R. Statistical mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications o magnetic and conduction problems. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 12, p. 570–587, 1957.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling Principles and Applications**. [S.I.]: Prentice Hall, 2001. 204 p.

LEE, S. et al. Hydrodynamic phonon transport in suspended graphene. **Then Solids Films**, v. 6, p. 6290, 2015.

LI, B.; WANG, J. Anomalous heat conduction and anolalous diffusion in one-dimensional systems. **Phys. Rev. Lett.**, v. 91, n. 4, p. 044301, 2003.

LI, M. et al. Thermal transport across graphene/sic interface: Effects of atomic bond and crystallinity of substrate. **Appl. Phys. A**, v. 119, p. 405, 2015.

LINDSAY, L.; BROIDO, D. A. Three-phonon phase space and lattice thermal conductivity in semiconductors. **j. Phys: Cond. Matter**, v. 20, p. 165209, 2008.

LIU, L.-C.; HUANG, M.-J. Thermal conductivity modeling of micro- and nanoporous silicon. **Internacional Journal of Thermal Sciences**, v. 49, p. 1547, 2010.

LIU, Y. et al. Investigation on thermal conductivity of bilayer graphene nanoribbons. **RSC Advances**, v. 4, p. 54474, 2014.

LUO, T.; LLOYD, J. R. Enhancement of thermal energy transport across graphene/graphite and polymer interfaces: A molecular dynamics study. **Advances Functional Materials**, v. 22, p. 2495, 2012.

MOORE, G. E. **In Understanding Moore's Law: Decades of Innovation**. [S.I.]: Chemical Heritage Press, 2006. 200 p.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. [S.I.]: Livraria da Física, 2007. 440 p.

MULLER-PLATHE, F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. **J. Chem. Phys.**, v. 106, p. 6082, 1997.

\_\_\_\_\_. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. **J. Chem. Phys.**, v. 106, n. 14, p. 6082, 1997.

NATH, P.; CHOPRA, K. L. Thermal conductivity of copper films. **Thin Solids Films**, v. 20, p. 53, 1974.

NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, p. 109, 2009.

NIKA, D. L.; ASKEROV, A. S.; BALANDIN, A. Anomalous size dependence of the thermal conductivity of graphene ribbons. **Nano Lett.**, v. 12, p. 3238, 2012.

NIKA, D. L. et al. Phonon thermal conduction in graphene: role of umklapp and edge roughness scattering. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 155413, 2009.

NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. 511–520, 1984.

NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nat. Mat.**, v. 6, p. 183, 2007.

NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 102, p. 10451–10453, 2005.

ONN, D. G. et al. Some aspects of the thermal conductivity of isotopically enriched diamond single crystals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 68, p. 2806, 1992.

ÖZISIK, M. N. **Heat Conduction**. [S.I.]: John Wiley e Sons, 1993.

PARK, M.; LEE, S.-C.; KIM, Y.-S. Length-dependent lattice thermal conductivity of graphene and its macroscopic limit. **J. Appl. Phys.**, v. 114, p. 053506, 2013.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Strain fluctuations and elastic constants. **J. Chem. Phys.**, v. 76, p. 2662, 1982.

PEI, Q.; ZHANG, Y.; SHENOY, B. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized graphene. **Carbon**, v. 48, p. 898, 2010.

PEREIRA, L. F. C.; DONADIO, D. Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene. **Phys. Rev. B**, v. 87, p. 125424, 2013.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications**. [S.I.]: Copyright, 1993.

PLIMPTON, S.; THOMPSON, A.; CROZIER, P. **LAMMPS Users Manual**. 2014 version. Disponível em: <www.lammps.sadia.gov/>.

PONOMAREVA, I.; SRIVASTA, D.; MENON, M. Thermal conductivity in thin silicon nanowires: Phonon confinement effect. **Nano Lett.**, v. 7, p. 1155, 2007.

POP, E. et al. Thermal conductance of an single-wall carbon nanotubes above room temperature. **Nano Lett.**, v. 6, p. 96, 2006.

POP, E.; SINHA, S.; GOODSON, K. E. Heat generation and transport in nanometer-scale transistors. **Proc. IEEE**, v. 94, p. 1587, 2006.

POP, E.; VARSHNEY, V.; ROY, A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. **MRS Bull**, v. 37, p. 1273, 2012.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. [S.l.]: Cambridge, 2004.

RURALI, R. Colloquium: Structural, electronic and transport properties of silicon nanowires. **Rev. Mod. Phys.**, v. 82, p. 427, 2010.

SAITO, K.; DHAR, A. Heat conduction in a three dimensional anharmonic cristal. **Phys. Rev. Lett.**, v. 104, p. 040601, 2010.

SCHELLING, P. K.; PHILLPOT, S. R.; KEBLINSKI, P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 144306, 2002.

SEOL, J. H. Two-dimensional phonon transport in supported graphenes. **Science**, v. 328, p. 213, 2010.

SNYDER, G. J. Complex thermoelectric materials. **Nat. Mat.**, v. 7, p. 105, 2008.

SON, Y.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, p. 216803, 2006.

SONNTAG, R. E.; BORGNACKE, C.; WYLE, G. J. V. **Fundamentos da termodinâmica**. [S.l.]: Edgard Blücher, 2003. 6 ed São Paulo p.

SPOEL, D. van der et al. **GROMACS User Manual version 4.5.4**. [S.l.]: www.gromacs.org, 2010.

STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **J. Chem. Phys.**, v. 112, p. 6472, 2000.

SWARTZ, E. T.; POHL, R. O. Thermal boundary resistance. **Rev. Mod. Phys.**, v. 61, p. 605, 1989.

SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 76, p. 637, 1982.

TERSOFF, J. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. **Phys. Rev. B**, v. 31, p. 5262–5271, 1985.

\_\_\_\_\_. New empirical model for the structural properties od silicon. **Phys. Rev. Lett.**, v. 56, p. 632, 1986.

\_\_\_\_\_. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 12, p. 37, 1988.

\_\_\_\_\_. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. **Phys. Rev. B**, n. 39, p. 5566, 1989.

TRITT, T. M. **Thermal Conductivity - Theory, Properties and Applications**. [S.I.]: Physics of solids and liquids, 2004. 10 p.

VERLET, L. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Phys. Rev.**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Phys. Rev.**, v. 71, p. 622, 1947.

WANG, L.; HU, B.; LI, B. Logarithmic divergent thermal conductivity in two-dimensional nonlinear lattices. **Phys. Rev. E**, v. 86, p. 203112, 2010.

WANG, Y. et al. A molecular dynamics study on thermal and mechanical properties of graphene-paraffin nanocomposites. **RSC Adv.**, v. 5, p. 82638, 2015.

\_\_\_\_\_. A molecular dynamics study on thermal and mechanical properties of graphene-paraffin nanocomposites. **RSC Adv.**, v. 5, p. 82638, 2015.

WANG, Z. et al. Thermal transport in suspended and supported few-layers graphene. **Nano Lett.**, v. 11, p. 113, 2011.

XU, X. et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. **Nature Commun.**, v. 5, p. 3689, 2014.

XU, Y.; LI, Z.; DUAN, W. Thermal and thermoelectric properties of graphene. **Small**, v. 10, p. 2182, 2014.

YANG, L.; GRASSBERGER, P.; HU, B. Dimensional crossover of heat conduction in low dimensions. **Phys. Rev. E**, v. 74, p. 062101, 2006.

YU, C. et al. Thermal conductance and thermopower of an individual single-walled carbon nanotube. **Nano Lett.**, v. 5, p. 1842, 2005.