

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

Guilherme Aluizio Steffens Lorenset

**CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE COMPOSTOS XTe (X=Cd,Pb)
NANOESTRUTURADOS A PARTIR DE SIMULAÇÕES
COMPUTACIONAIS**

Santa Maria, RS
2018

Guilherme Aluizio Steffens Lorensen

**CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE COMPOSTOS XTe (X=Cd,Pb)
NANOESTRUTURADOS A PARTIR DE SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS**

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 **Doutor em Física.**

ORIENTADOR: Prof. Leandro Barros da Silva

Santa Maria, RS
2018

Lorenset, Guilherme Aluizio Steffens
Condutividade térmica de compostos XTe (X=Cd,Pb)
nanoestruturados a partir de simulações computacionais /
Guilherme Aluizio Steffens Lorenset.- 2018.
94 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 Física, RS, 2018

1. Condutividade térmica 2. Dinâmica molecular 3. DFT
4. CdTe 5. PbTe I. da Silva, Leandro Barros II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

©2018

Todos os direitos autorais reservados a Guilherme Aluizio Steffens Lorenset. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

End. Eletr.: guilhermelorenset@gmail.com

Guilherme Aluizio Steffens Lorensen

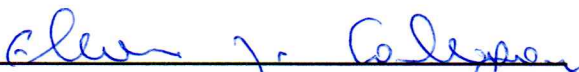
**CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE COMPOSTOS XTe (X=Cd,Pb)
NANOESTRUTURADOS A PARTIR DE SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS**

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 **Doutor em Física.**

Aprovado em 28 de novembro de 2018:



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



Eleonir João Calegari, Dr. (UFSM)



Jonas Anversa, Dr. (IFRS)



Jussane Rossato, Dra. (UFN)



Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2018

AGRADECIMENTOS

Ao professor Leandro Barros da Silva pela orientação e apoio nesta fase da minha vida;

Aos professores do LEELMAT, Paulo Cesar Piquini e Rogério José Baieler pelos ensinamentos em disciplinas, assim como, em seminários e conversas no laboratório;

Aos professores do Departamento de Física da UFSM;

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM pelas oportunidades geradas;

A todos colegas e amigos do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais - LEELMat pelas discussões e conhecimentos trocados;

Aos meus amigos e familiares que sempre me apoiaram;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelos financiamentos que auxiliaram na obtenção deste trabalho;

Ao CPAD-UFSM (Centro de Processamento de Alto Desempenho) e CENAPAD SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo) pelo suporte computacional;

À Larissa por ter me aguentado ao longo destes anos, apoiando e/ou brigando quando necessário.

RESUMO

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE COMPOSTOS XTe (X=Cd,Pb) NANOESTRUTURADOS A PARTIR DE SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

AUTOR: Guilherme Aluizio Steffens Lorenset

ORIENTADOR: Leandro Barros da Silva

Este trabalho estuda o coeficiente de condutividade térmica κ de sistemas nanoestruturados bidimensionais de telureto de cádmio (CdTe) e telureto de chumbo (PbTe). Estes sistemas em fase cristalina e temperatura ambiente, apresentam valores do coeficiente κ muito abaixo do cristal de silício. Baixos valores de κ são requisitos para apresentar uma alta eficiência termoelétrica, quantificada pela figura de mérito, que é inversamente proporcional à condutividade térmica do sistema. Em contrapartida, materiais com altos valores de condutividade térmica são visados principalmente na indústria eletrônica. Em comparação ao bulk, sistemas nanoestruturados geralmente apresentam um valor mais baixo de κ e, desse modo, apresentam potencial para alcançar maior eficiência termoelétrica. Dessa forma, o conhecimento deste coeficiente, assim como seu comportamento, são de extrema importância para uma correta aplicabilidade do material. Aqui é realizado o cálculo da condutividade térmica a partir de simulações computacionais, utilizando-se duas abordagens distintas. Muito utilizado na literatura por descrever corretamente o valor de κ de sistemas bulk e alguns sistemas nanoestruturados, o método de Green-Kubo, implementando no código LAMMPS foi utilizado em primeiro momento. As simulações de dinâmica molecular foram realizadas com potenciais de interação obtidos da literatura. Estas simulações forneceram um valor de 2,81 W/mK para o cristal de PbTe à temperatura de 300 K, valor este em concordância com a literatura. Nanofolhas com espessura variando de uma a três camadas de átomos foram estudadas, com a monocamada apresentando valor em torno de 50% menor que do bulk de PbTe, enquanto que para os demais sistemas, os valores se assemelham ao do bulk de PbTe. Os valores encontrados para bulk de CdTe se distanciam dos valores experimentais e teóricos encontrados por outras metodologias. Este efeito pode estar relacionado ao potencial de interação utilizado não possuir uma parametrização adequada à essa propriedade e nem cargas parciais nos elementos do sistema. Devido a estes resultados, simulações de primeiros princípios fazendo uso da DFT são realizadas para o estudo dos sistemas. À temperatura ambiente, é calculado o valor de 2,06 W/mK para o cristal de PbTe, enquanto que, para a monocamada e bicamada são encontrados os valores de 0,44 e 0,53 W/mK, respectivamente. Os sistemas de CdTe obtiveram resultados em torno de 3,37 para o cristal e 0,15 W/mK para a nanofolha. Com isso, temos que as nanoestruturas bidimensionais estudadas apresentam reduções significativas em sua condutividade térmica, sugerindo potencial aplicação termoelétrica.

Palavras-chave: Condutividade térmica. Dinâmica molecular. DFT. Nanoestruturas.

ABSTRACT

THERMAL CONDUCTIVITY OF XTe (X=Cd,Pb) COMPOUNDS NANOSTRUCTURED FROM COMPUTATIONAL SIMULATIONS

AUTHOR: Guilherme Aluizio Steffens Lorenset

ADVISOR: Leandro Barros da Silva

In this work we study the thermal conductivity coefficient κ of bidimensional nanostructured systems of cadmium telluride (CdTe) and lead telluride (PbTe). At room temperature and bulk phase, these compounds present values of κ coefficient lower than the silicon bulk. Low values of lattice thermal conductivity are a requirement to present a high thermoelectric efficiency, that is quantified by the figure of merit, which is inversely proportional to the system thermal conductivity. In contrast, materials with high values of thermal conductivity are targeted in the electronics industry, mainly like heat sinks. When compared to bulk, the nanostructures generally present a lower thermal conductivity value and thereby they have a potential to reach higher thermoelectric efficiency. Hence, the knowledge of this coefficient, as well as its behavior, is of extreme importance for the correct applicability of the material. In this work, two different computational simulation approaches are used to compute the thermal conductivity. Initially, molecular dynamics simulations using the LAMMPS code and the Green-Kubo method are used. This method is widely used in the literature by correctly describing the κ value of bulk and nanostructured systems. The interaction potentials to simulate these systems are found in the literature. At 300 K we found a value of 2,81 W/mK to the PbTe bulk, in agreement with the literature. The nanostructured systems of PbTe studied are composed of bidimensional nanosheets with thickness ranging from one layer to three layers of atoms. For one atom thickness of PbTe nanosheet, we found a lattice thermal conductivity about 50% lower than the bulk PbTe, but with the increase of the number of layers in the system, the thermal conductivity coefficient follows the bulk result. The CdTe bulk presents far values from the experimental and theoretical studies, found by other methodologies. This can be related with the absence of correct parametrization to this property and partial charges in the interatomic potential used. Due to these results, first principles simulations with DFT are performed to study the systems. At room temperature, is calculated to the PbTe crystal a value of 2,06 W/mK, while to the monolayer and bilayer are found values of 0,44 and 0,53 W/mK respectively. To CdTe systems we got values around 3,37 and 0,15 W/mK, to the bulk and nanosheet respectively. Thereby, we have that the bidimensional nanostructures studied have significant reduction in their thermal conductivity, suggesting potential thermoelectric applications.

Keywords: Thermal conductivity. Molecular dynamics. DFT. Nanostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Nanoestruturas de carbono sugeridas como diodos térmicos: (a) nanofilme com variação da espessura, (b) <i>quantum dot</i> assimétrico, (c) nanofilme com variação da largura, (d) nanofio não-uniforme e (e) série de retificadores térmicos. Valores representam a razão da retificação térmica dos sistemas.	13
Figura 1.2 – Relação da condutividade térmica com o diâmetro de nanotubos vazios e preenchidos com nanofios de ouro.	15
Figura 1.3 – Esquema de uma porta lógica térmica do tipo AND, constituída de diodos compostos de grafeno.	19
Figura 1.4 – Distribuição do fluxo de calor na seção reta de (a) um nanofio puro de GaAs e (b)-(d) nanofios <i>core-shell</i> de GaAs/InAs, com espessura da camada aumentando de 0,4 nm a 1,2 nm.	20
Figura 2.1 – Representação esquemática das condições periódicas de contorno e convenção de célula mínima (quadrado tracejado). Pontos, círculos e elipses são representações de partículas do sistema.	30
Figura 2.2 – Demonstração dos raios de <i>cutoff</i> e de Verlet, para uma partícula <i>i</i>	31
Figura 4.1 – Perfil de temperatura utilizando o método direto. O termo <i>i</i> representa o número da região do nanofio em que a temperatura foi computada.	50
Figura 4.2 – Esquema simples do método de Müller-Plathe, onde v_H e v_L representam as velocidades de maior e menor módulo, respectivamente.	51
Figura 4.3 – Perfil da temperatura em relação ao comprimento total de um nanofio com secção transversal de 4.71 nm^2 e comprimento de 54.3 nm, para o método de Müller-Plathe.	52
Figura 5.1 – Representação da estrutura cristalina do bulk de PbTe.	56
Figura 5.2 – Valor médio de κ (linha em preto) em função do tempo de correlação para o cristal de PbTe a 300 K. Linhas em ciano representam as componentes de κ proveniente das cinco simulações distintas.	59
Figura 5.3 – Condutividade térmica do cristal de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes tamanhos de amostras à temperatura de 300 K.	60
Figura 5.4 – Condutividade térmica em função do tempo de correlação para diferentes temperaturas do sistema.	60
Figura 5.5 – Representação das direções cristalinas (a) [111], (b) [121] e (c) [110] estudadas para o cálculo de κ do cristal de PbTe à temperatura ambiente. ..	61
Figura 5.6 – Condutividade térmica em função do tempo de correlação para diferentes direções do cristal de PbTe à temperatura de 300 K.	61
Figura 5.7 – Estrutura eletrônica do cristal de PbTe (a) sem efeito e (b) com efeito spin-órbita.	63
Figura 5.8 – Dispersão dos fônons do cristal de PbTe com relação à ausência (linha preta) e presença (pontos vermelhos) do efeito spin-órbita.	64
Figura 5.9 – Representação de célula expandida da estrutura utilizada para o cálculo da condutividade térmica com o uso do phono3py.	65
Figura 5.10 – Condutividade térmica de rede do cristal de PbTe em função da temperatura do sistema para diferentes direções. Direção [100] é representada pelos quadrados pretos e direção [110] pelos círculos vermelhos.	65
Figura 5.11 – Representação das amostras com (a) um, (b) dois e (c) três átomos de	

espessura utilizadas para o estudo das nanofolhas de PbTe a partir de simulações de dinâmica molecular.	66
Figura 5.12 – Parâmetro de rede médio das nanofolhas em função do número de camadas, após a termalização a 300 K. Linhas horizontais representam os valores para o cristal de PbTe em diferentes situações.	67
Figura 5.13 – Condutividade térmica calculada da monocamada de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes dimensões de folha.	68
Figura 5.14 – Condutividade térmica calculada da bicamada de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes dimensões de folha.	68
Figura 5.15 – Condutividade térmica calculada das nanoestruturas de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes espessuras a 300 K.	69
Figura 5.16 – Condutividade térmica calculada das nanoestruturas de PbTe em comparação aos valores encontrados para o cristal a 300 e 500 K.	69
Figura 5.17 – Comparação do valor de κ para diferentes direções de fluxo de calor na monocamada a temperatura de 300 K.	70
Figura 5.18 – Densidade de estados dos fônons das estruturas nanoestruturadas em comparação com a do cristal de PbTe.	70
Figura 5.19 – Dispersão dos fônons para o sistema com um átomo de espessura. ...	71
Figura 5.20 – Dispersão dos fônons para o sistema com dois átomos de espessura. .	72
Figura 5.21 – Dispersão dos fônons para o sistema com três átomos de espessura. .	72
Figura 5.22 – Dispersão dos fônons para o sistema com quatro átomos de espessura. .	73
Figura 5.23 – Condutividade térmica de rede da nanofolha de PbTe para (a) um átomo e (b) dois átomos de espessura em função da temperatura do sistema para diferentes direções. Direção [100] é representada pelos quadrados pretos e direção [110] pelos círculos vermelhos.	74
Figura 5.24 – Representação da estrutura (a) zinc-blende do cristal e vista (b) superior e (c) lateral da nanofolha hexagonal <i>buckled</i> de CdTe.	76
Figura 5.25 – Valores médios do coeficiente de condutividade térmica para o bulk de CdTe à temperatura de 300 K. Na figura os resultados referentes aos dois potenciais utilizados são apresentados.	78
Figura 5.26 – Condutividade térmica das folhas hexagonais de CdTe nas direções (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> com relação às dimensões da folha para temperatura ambiente.	79
Figura 5.27 – Estrutura eletrônica do cristal de CdTe (a) sem efeito e (b) com efeito spin-órbita.	81
Figura 5.28 – Dispersão dos fônons do cristal de CdTe com relação à ausência (linha preta) e presença (pontos vermelhos) do efeito spin-órbita.	82
Figura 5.29 – Condutividade térmica de rede do cristal de CdTe na direção [100] para diferentes temperaturas a partir do código phono3py.	82
Figura 5.30 – Condutividade térmica de rede da nanofolha hexagonal de CdTe em função da temperatura.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Parâmetros do potencial de Buckingham para a interação dos sistemas de PbTe.	57
Tabela 5.2 – Parâmetros de rede.	58
Tabela 5.3 – Valores calculados para condutividade térmica do cristal de PbTe sob diferentes direções cristalinas a 300 K.	62
Tabela 5.4 – Valores do <i>gap</i> de energia.	63
Tabela 5.5 – Cargas efetivas provenientes do cálculo de Bader para o cristal de PbTe.	64
Tabela 5.6 – Cargas efetivas provenientes do cálculo de Bader para as nanofolhas de PbTe.	75
Tabela 5.7 – Distâncias medidas nas folhas e comparadas com o bulk de PbTe.	75
Tabela 5.8 – Parâmetros do potencial de Stillinger-Weber para a interação dos sistemas de CdTe. Os parâmetros $\lambda = 32,5$ e $\gamma = 1,2$ são mantidos universais para todas interações.	77
Tabela 5.9 – Parâmetros de rede calculados neste trabalho para o cristal de CdTe e valores encontrados na literatura.	78
Tabela 5.10 – Cargas efetivas provenientes do cálculo de Bader para o cristal de CdTe.	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA NA LITERATURA	14
1.2	OBJETIVOS	20
2	METODOLOGIA I	21
2.1	SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR	22
2.2	ENSEMBLES, TEMPERATURA E PRESSÃO	24
2.3	INTERAÇÕES	25
2.3.1	Condições de contorno	25
2.3.2	Potenciais de interação	27
2.3.3	Aproximações para potenciais de curto alcance	30
2.3.4	Aproximações para potenciais de longo alcance	32
3	METODOLOGIA II	34
3.1	A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE - DFT	36
3.2	APROXIMAÇÕES PARA O TERMO DE TROCA E CORRELAÇÃO	40
3.3	DESCRIÇÃO DO SISTEMA ATÔMICO	42
4	CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS	45
4.1	CÁLCULO DE κ EM DINÂMICA MOLECULAR	48
4.1.1	Método de Green-Kubo	48
4.1.2	Métodos NEMD	49
4.1.2.1	<i>Método direto</i>	50
4.1.2.2	<i>Método de Müller-Plathe</i>	51
4.2	CÁLCULO DE κ A PARTIR DE DFT	52
4.3	PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO E AMBIENTE COMPUTACIONAL	53
5	RESULTADOS	56
5.1	TELURETO DE CHUMBO - PbTe	56
5.1.1	Simulações clássicas: Dinâmica molecular e cálculo de rede	57
5.1.2	Cálculos de primeiros princípios	62
5.1.3	Sistema nanoestruturado	66
5.2	TELURETO DE CÁDMIO - CdTe	76
5.2.1	Simulações clássicas: Dinâmica molecular e cálculo de rede	76
5.2.2	Cálculos de primeiros princípios	80
6	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

1 INTRODUÇÃO

A compreensão das propriedades dos materiais se faz necessária para a correta aplicabilidade dos mesmos, sendo as propriedades térmicas e as eletrônicas umas das mais visadas pela indústria tecnológica atual. Uma das propriedades térmicas fundamentais dos sólidos é a habilidade de conduzir calor, quantificada geralmente em termos do coeficiente de condutividade térmica κ (SHINDE; GOELA, 2006). A condutividade térmica é definida pela expressão macroscópica, conhecida como Lei de Fourier, sendo a constante de proporcionalidade que relaciona o fluxo de calor por unidade de área \vec{J} com o gradiente de temperatura T do sistema

$$\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T. \quad (1.1)$$

O sinal negativo se deve ao fato do calor ser transferido no sentido oposto ao acréscimo da temperatura. A transferência de calor em sólidos tem como principais transportadores os elétrons e os fônons, sendo este o principal transportador nos sólidos semicondutores.

Historicamente, a condutividade térmica foi utilizada como uma poderosa ferramenta para investigação de defeitos de rede ou imperfeições em sólidos (TRITT, 2004), ou seja, qualidade dos materiais e processos de construção dos mesmos. Atualmente, o conhecimento do comportamento da condutividade térmica dos materiais é de grande importância em diversas áreas tecnológicas, para a eficiência e confiabilidade dos mesmos e dos dispositivos criados a partir deles. Este conhecimento recebe maior destaque na área da microeletrônica, onde se torna extremamente importante o controle de calor e confiabilidade de circuitos eletrônicos nas faixas de temperatura de operação.

Com o avanço tecnológico e a miniaturização dos dispositivos e componentes, impulsionados pela Lei de Moore, novos materiais foram e são estudados para a aplicação eficiente na microeletrônica atual. A Lei de Moore não é uma lei propriamente dita, mas uma previsão do avanço tecnológico de circuitos integrados, publicada em 1965 na revista *Electronics* (MOORE, 1965). Ela predizia que a proporção de componentes em um circuito integrado dobraria anualmente por pelo menos dez anos, sem que houvesse um aumento dos custos de produção (ALECRIM, 2016a). Nos anos seguintes esta previsão foi atualizada, sendo comumente estabelecido um período de 18 a 24 meses, ao invés de 12 meses.

Desde sua elaboração até os dias atuais, a Lei de Moore tem descrito o aumento na força computacional. Os fatores que fazem com que esta lei tenha sido obedecida são o aumento do tamanho dos circuitos integrados, a redução do tamanho dos transistores e a redução do número de aparelhos necessários para realizar uma certa função (RURALI, 2010). Estes fatores somados à grande concorrência fazem com que as empresas bus-

quem acompanhar a Lei de Moore, estudando diferentes semicondutores e desenvolvendo novos materiais baseados em nanoestruturas para a substituição do cristal de silício (Si), elemento em que a eletrônica atual está baseada. Empresas já trabalham com componentes em escala nanométrica, como processadores de 160 mm^2 com aproximadamente 1,4 bilhões de transistores de 22 nm (BOHR, 2014), sendo os processadores mais atuais apresentando miniaturização de 14 nm (ALECRIM, 2016b).

Devido à quantidade elevada de componentes, e sem métodos de refrigeração adequados, aparelhos eletrônicos tendem a aquecer de tal modo que a dissipação de calor pelos componentes ocorre mesmo após o desligamento do aparelho, sendo este, o limitador da Lei de Moore mais eminente e perigoso. Para resolução deste problema, o conhecimento da condutividade térmica dos materiais se torna indispensável, uma vez que a partir deste conhecimento a correta aplicação do material pode ser feita.

Valores de κ abaixo de 100 W/mK são geralmente definidos como baixos valores de condutividade térmica, enquanto materiais com valores acima são tidos como materiais de alta condutividade térmica (SHINDE; GOELA, 2006). Uma alta condutividade térmica é crucial para a dissipação eficiente do calor na microeletrônica (LIANG et al., 2015; PENG et al., 2016). O cristal de Si apresenta uma condutividade térmica de aproximadamente 150 W/mK à temperatura ambiente, sendo assim, considerado um material de alto κ . Esta característica é um dos fatores que o tornou a base da eletrônica. Outro cristal de alto κ muito utilizado em diversos componentes na eletrônica, é o cristal de nitreto de gálio (GaN), cujo valor de κ é reportado variar de 170 a 250 W/mK . O GaN é comumente utilizado em leds, diodos laser e transistores de alta mobilidade eletrônica (LIANG et al., 2015).

Os aparelhos termoelétricos são capazes de realizar a conversão entre as energias térmica e elétrica, podendo ser utilizados na geração de energia elétrica ou aplicações de resfriamento (LIU; HUANG, 2010). O fenômeno de termoelectricidade é dividido em efeito Seebeck e efeito Peltier. O primeiro deles está relacionado ao surgimento de uma diferença de potencial elétrico em um sistema constituído por dois materiais diferentes ao se aplicar um gradiente de temperatura entre a junção destes materiais. Este efeito foi observado por Thomas J. Seebeck (1770-1831) em 1821, sendo seu nome dado ao efeito e a constante de proporcionalidade entre o gradiente de temperatura e a diferença de potencial elétrico (WRASSE, 2013). A constante de Seebeck é comumente representada pela letra S e é uma propriedade do material. O efeito Peltier, descoberto anos mais tarde por Jean C. A. Peltier (1785-1845), relaciona a produção de um gradiente de temperatura na junção de dois materiais diferentes quando submetidos a uma tensão elétrica em um circuito fechado.

Nem todos materiais apresentam uma eficiência termoelétrica significativa, ou seja, acabam necessitando de um grande gradiente de temperatura (diferença de potencial) para a geração de uma diferença de potencial (gradiente de temperatura) significativa. Materiais com uma alta taxa de conversão dessas grandezas, ou seja, com um alto valor de S apresentarão maior eficiência. Além disso, o material ainda necessita ser um bom

condutor elétrico e mau condutor térmico na faixa de temperatura de trabalho. A eficiência termoelétrica é calculada pela figura de mérito ZT , fator adimensional expressado por

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{tot}} T, \quad (1.2)$$

onde σ é a condutividade elétrica e κ_{tot} a condutividade térmica total, referente a soma do κ dos diferentes transportadores de calor. O numerador da expressão (1.2), dado por σS^2 é denominado fator de potência. Materiais com um alto fator de potência são capazes de gerar mais energia em uma aplicação com limitação de espaço, mas não são necessariamente mais eficientes na geração de energia. Materiais com valores altos de eficiência termoelétrica são procurados pela indústria, sendo que com valor maior que 2 o material é candidato a ser aplicado satisfatoriamente.

Além da aplicabilidade em termoelétricos, materiais com baixo valor de κ são de grande valia como isolantes térmicos, sendo utilizados nas indústrias aeroespacial e automotiva no revestimento de veículos. Entretanto, a busca por materiais com alta eficiência termoelétrica é um dos maiores objetivos dos estudos dos últimos anos de cálculo de condutividade térmica dos materiais.

Sistemas metálicos apresentam sua condutividade térmica vinculada a sua condutividade elétrica σ através da Lei de Wiedemann-Franz, pela expressão

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = 2,4453 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2. \quad (1.3)$$

Com isso, qualquer variação que consiga ser feita em κ irá acarretar em uma variação equivalente em σ . Em contrapartida, sistemas não-metálicos não são abrangidos pela Lei de Wiedemann-Franz, motivo este do grande número de trabalhos realizados em busca de termoelétricos eficientes com estes tipos de sistemas, uma vez que a redução de κ pode não afetar da mesma forma σ , inclusive, podendo haver uma contribuição positiva em σ .

Com seu alto valor de κ , o cristal de Si é classificado como um bom condutor térmico, apresentando uma baixa eficiência termoelétrica. Segundo Lee, Galli e Grossman (2008), o cristal de Si apresenta $ZT \sim 0,01$ à temperatura ambiente. Por outro lado, o telureto de bismuto (Bi_2Te_3), bem como suas ligas, tem sido muito estudado por apresentar uma das melhores eficiências termoelétricas à temperatura ambiente, com um ZT próximo de 0,9 (QIU; RUAN, 2009; WRASSE, 2013), com uma condutividade térmica em torno de 2,5 W/mK (BEDOYA-MARTÍNEZ; HASHIBON; ELSÄSSER, 2015). Enquanto que, os compostos de telureto de chumbo (PbTe) apresentam uma eficiência maior na faixa da média temperatura, entre 400 a 800 K (QIU et al., 2012). Em experimentos nesta faixa de temperatura, os compostos de PbTe obtiveram valores de 1,5 a 2,2 de eficiência termoelétrica. Segundo Qiu et al. (2012), esta performance se deve parcialmente à baixa condutividade térmica dos materiais baseados no PbTe, sendo a condutividade térmica do cristal de PbTe

de 1,9 a 2,2 W/mK.

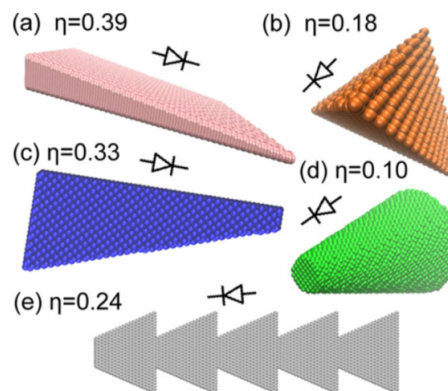
A miniaturização dos dispositivos eletrônicos e a produção de materiais em escala nanométrica, como grafeno e nanotubos de carbono, tornam o conhecimento do comportamento de κ indispensável para o avanço tecnológico. Materiais nanoestruturados geralmente apresentam propriedades diferentes de suas fases cristalinas, demonstrando potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos, óticos, químicos, mecânicos, biológicos, entre outros. Dessa forma, busca-se a construção e utilização de nanoestruturas na criação de dispositivos eficientes nas mais diversas áreas tecnológicas.

Como auxílio e contribuição para o avanço das pesquisas, tem se utilizado simulações computacionais para a predição das propriedades térmicas dos materiais, e assim, inferir as aplicações dos materiais e propor a criação de nanoestruturas. Uma das ferramentas mais utilizadas atualmente no estudo da condutividade térmica de semicondutores são as simulações de dinâmica molecular (DM) (WANG; CHU, 2009). A partir das simulações de DM é possível o cálculo de κ_{lat} , condutividade térmica de rede proveniente dos modos normais de vibração da rede cristalina, e de sistemas que variam de algumas centenas a milhares de átomos. Simulações computacionais também apresentam aplicabilidade no cálculo da eficiência termoelétrica dos materiais, sendo estes estudados com o auxílio de simulações de primeiros princípios. Contudo, simulações de primeiros princípios têm sido amplamente utilizadas não só no estudo da eficiência termoelétrica, como para a compreensão e estudo de diversas outras propriedades dos materiais. Destacam-se nestes trabalhos, os estudos das propriedades estruturais, elásticas e eletrônicas dos materiais.

Todavia, não só a busca por materiais de alta ou baixa condutividade térmica são realizadas na literatura. Inspirados pelo impacto dos diodos elétricos na indústria eletrônica, uma grande atenção tem sido dada à busca de retificação de vários outros processos de transporte (WANG et al., 2014). A retificação da condutividade térmica em uma dada direção em sistemas nanoestruturados é possível ser feita a partir da variação das dimensões da seção transversal ao longo da direção escolhida. Devido ao confinamento dos fônons e espalhamentos com a superfície, o sistema apresentará uma condutividade térmica maior no sentido da maior para a menor seção transversal, do que no sentido contrário. Desta forma, a corrente térmica irá fluir preferencialmente no sentido de maior condutividade térmica. Exemplos de estruturas teóricas com retificação térmica compostas de carbono podem ser conferidas na Figura 1.1. Esta propriedade também pode ser alcançada em heteroestruturas feitas de materiais cujo κ apresenta uma dependência diferente com a temperatura (CARTOIXÀ; COLOMBO; RURALI, 2015). A razão de retificação térmica destes materiais é comumente calculada utilizando o valor de κ nos dois sentidos ao longo do comprimento do sistema.

Como o caso dos retificadores térmicos inspirados pela eletrônica, são encontrados trabalhos que sugerem o uso de nanofios do tipo *core-shell* para propagação de calor fun-

Figura 1.1 – Nanoestruturas de carbono sugeridas como diodos térmicos: (a) nanofilme com variação da espessura, (b) *quantum dot* assimétrico, (c) nanofilme com variação da largura, (d) nanofio não-uniforme e (e) série de retificadores térmicos. Valores representam a razão da retificação térmica dos sistemas.



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

cionando como transmissor e receptor de sinal, assim como, cabos coaxiais. Estes cabos térmicos são construídos com materiais que apresentam uma diferença de condutividade térmica, havendo uma propagação de calor mais intensa no centro ou revestimento do sistema, de acordo com os constituintes e espessura do revestimento (LIU et al., 2013).

Este trabalho apresenta a utilização de simulações computacionais, de dinâmica molecular clássica e primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade, para o estudo do comportamento da condutividade térmica de nanoestruturas bidimensionais de telureto de chumbo e de telureto de cádmio. Em fase cristalina, estes materiais apresentam um baixo valor de κ e, dessa forma, são promissores para aplicação termoelétrica. Por serem materiais semicondutores, apresentam os modos normais de vibração da rede cristalina como os principais transportadores de calor. Além disso, é realizado o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas destes materiais, devido a relativa ausência destes trabalhos na literatura.

A seguir são apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura com relação ao estudo da condutividade térmica em diferentes materiais e sistemas, assim como, trabalhos envolvendo estudos de primeiros princípios de sistemas constituídos pelos materiais alvos da proposta deste trabalho ou que apresentem relevância para o estudo. Nos três capítulos seguintes será abordada a metodologia referente às simulações empregadas neste trabalho, assim como, alguns dos métodos utilizados no cálculo da condutividade térmica de rede dos materiais a partir da DM e pela resolução da equação do transporte de Boltzmann. O quinto capítulo está reservado para os resultados dos sistemas analisados. A conclusão e perspectivas futuras com relação ao trabalho serão abordadas no capítulo seis.

1.1 ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA NA LITERATURA

Inúmeras pesquisas acerca da condutividade térmica de cristais e nanomateriais têm sido feitas nos últimos anos, com os mais diversos objetivos. Muitas delas foram realizadas utilizando o silício como elemento principal de estudo para a compreensão (SCHELLING; PHILLPOT; KEBLINSKI, 2002; SELLAN et al., 2010) e aperfeiçoamento (LEE; GALLI; GROSSMAN, 2008; WEI et al., 2015) das suas propriedades e dos métodos utilizados. Por apresentarem a interface ideal com os dispositivos atuais baseados no Si, nanofios de Si foram amplamente estudados, tanto teoricamente quanto experimentalmente. Eles apresentaram valores de condutividade térmica de até três ordens de grandeza menor que o cristal de Si, tornando-os atraentes em aplicações termoelétricas. A exemplo, Hou et al. (2016) encontraram em suas simulações valores próximos de 60 W/mK para nanofios com comprimentos superiores a $3 \mu\text{m}$. Contudo, mesmo com trabalhos experimentais demonstrando um aumento na eficiência termoelétrica em comparação ao cristal de Si, sua figura de mérito ZT se manteve próxima de uma unidade (BOUKAI et al., 2008; HOCHBAUM et al., 2008). Com a utilização de simulações computacionais, foi possível a demonstração da dependência de κ com o diâmetro, variação da forma e rugosidade da seção reta e direção de crescimento dos nanofios (MARKUSSEN; JAUHO; BRANDBYGE, 2008; LIU; CHEN, 2010; CHEN et al., 2011; LORENSET, 2014).

Além dos sistemas de Si, os sistemas nanoestruturados formados por carbono são amplamente estudados devido, principalmente, a suas propriedades térmicas, elétricas, óticas e mecânicas extraordinárias (WANG; MADSEN; HARTMAIER, 2014). Estes sistemas são geralmente estudados contendo alguma impureza, vacâncias ou até mesmo na construção de sistemas mais complexos.

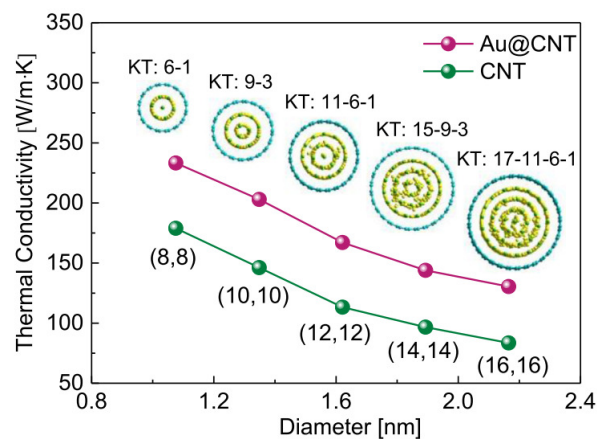
Devido a interação com substrato alterar as propriedades de um sistema nanoestruturado, Nobakht e Shin (2016) realizaram o estudo da condutividade térmica de grafeno a partir de simulações de dinâmica molecular sob diferentes circunstâncias. Neste trabalho, foram realizadas simulações com grafeno livre de substrato, suportado por substrato constituído de Si e sanduichado entre dois cristais de Si. Enquanto que, para o grafeno livre foi encontrado um valor de κ próximo de 2235 W/mK, a presença do Si reduz κ para valores em torno de 120 W/mK, demonstrando a necessidade da escolha correta do substrato para cada aplicação desejada.

Com o uso do método de Green-Kubo, um método de dinâmica molecular de equilíbrio (EMD do inglês *equilibrium molecular dynamics*), Goharshadi e Mahdizadeh (2015) estudaram o comportamento de κ de folhas de grafeno nitrogenadas. Eles encontraram um decaimento no valor de κ com o aumento da porcentagem de impurezas, sendo este decaimento mais drástico em temperaturas mais baixas. Constituído pelos mesmos elementos, grafeno do tipo C_3N foi estudado por Mortazavi (2017). Neste trabalho, a resposta mecânica do sistema foi estudada sob diferentes tipos de simulações, primeiros princípios

e dinâmica molecular. Além disso, o cálculo da condutividade térmica por simulações de DM foi realizado, com um valor de aproximadamente 810 W/mK na direção *zigzag* e 820 W/mK na direção *armchair*, demonstrando que é mantida a isotropia equivalente ao do grafeno puro.

Cui et al. (2016) estudaram a condutividade térmica de nanotubos de carbono preenchidos com um nanofio de ouro, utilizando um método de dinâmica molecular de não equilíbrio (NEMD, do inglês *non-equilibrium molecular dynamics*). Para todas temperaturas estudadas, os sistemas com nanotubo preenchido apresentaram um aumento no valor de κ em relação aos sistemas com nanotubo vazio, indiferente do diâmetro e comprimento do nanotubo. A Figura 1.2 apresenta a relação da condutividade térmica com o diâmetro dos nanotubos obtida por Cui et al. (2016).

Figura 1.2 – Relação da condutividade térmica com o diâmetro de nanotubos vazios e preenchidos com nanofios de ouro.



Fonte: Adaptado de Cui et al. (2016).

Impulsionadas pelo grafeno e suas potenciais aplicações, novas pesquisas no estudo de estruturas bidimensionais e suas propriedades surgem a cada ano. As mais recentes são focadas nos materiais bidimensionais em camadas, chamados de dicalcogenatos de metais de transição, fosforeno e borofeno, sistemas análogos do grafeno constituídos apenas por átomos de fósforo e boro, respectivamente. Estes sistemas não apresentavam potenciais de interação que os descrevessem para realização de simulações de dinâmica molecular. Com isso, inúmeros potenciais foram parametrizados nos últimos anos para estudar estas estruturas. Em geral, um potencial descreverá de forma satisfatória as propriedades que foram utilizadas na sua parametrização, sendo assim, para estudo da condutividade térmica de rede, além dos parâmetros estruturais e elásticos, as frequências e/ou modos vibracionais usualmente são utilizados.

Os dicalcogenatos de metal de transição obedecem a fórmula MX_2 , onde M é um metal de transição e X é um calcogênio, e apresentam propriedades magnéticas e eletrônicas únicas comparados ao grafeno e as folhas hexagonais de nitreto de boro (KANDEMIR et al., 2016). Um dos primeiros potenciais de interação encontrado para o dissulfeto de

molibdênio (MoS_2) foi construído para o cálculo da condutividade térmica do sistema por Jiang, Park e Rabczuk (2013). Sendo calculados através de um método NEMD, os resultados apresentaram pouca divergência com relação a direção das monocamadas, apresentando um valor próximo de 6 W/mK a temperatura de 300 K . Visando apenas a reprodução dos modos acústicos da dispersão de fônons, a construção de um potencial para o MoS_2 e para o MoSe_2 resultou em valores em torno de 100 W/mK e 40 W/mK , respectivamente (KANDEMIR et al., 2016). Valores estes em concordância com estudos de primeiros princípios. A partir da combinação de estudos de primeiros princípios com dinâmica molecular, nanofitas híbridas de MoS_2/WS_2 apresentaram resultados promissores para aplicabilidade termoelétrica a temperaturas de 300 e 600 K , com valores de eficiência ZT variando de 2 a $5,5$ (ZHANG et al., 2016b).

Nos últimos anos, a partir da exfoliação do fósforo preto, conseguiu-se fabricar o fosforeno, um sistema bidimensional com estrutura hexagonal enrugada (em inglês denominada de *puckered*). O sucesso experimental e sua estrutura hexagonal causaram inúmeros trabalhos para compreender e caracterizar este sistema e suas aplicações, sendo elas nos mais diversos campos, como nanodetectores, baterias, transistores e termoelétricos. A partir de simulações de primeiros princípios, foi encontrado que o fosforeno apresenta uma figura de mérito maior que $1,0$ à temperatura ambiente, chegando a $2,12$ quando é submetido à tensão externa (ZHANG et al., 2016a).

Para simulações de dinâmica molecular, foram parametrizados diversos potenciais de interação para estudar a monocamada de fosforeno. Com o objetivo de calcular a condutividade térmica do fosforeno, Xu et al. (2015) parametrizaram um potencial baseado na expressão de Stillinger-Weber. Utilizando o método de Green-Kubo, obtiveram um valor de κ próximo de $33,0 \text{ W/mK}$ na direção *armchair* e $152,7 \text{ W/mK}$ na direção *zigzag* à temperatura ambiente. Em contrapartida, Zhang et al. (2016a) encontraram valores para estas direções próximos de $9,89 \text{ W/mK}$ e $42,55 \text{ W/mK}$ ao fazerem uso do método de Müller-Plathe (MULLER-PLATHE, 1997) e o potencial parametrizado por Jiang, Rabczuk e Park (2015). Estes resultados demonstram a grande anisotropia de κ nas monocamadas de fosforeno em comparação ao observado em folhas de grafeno e siliceno.

Além do estudo da condutividade térmica do sistema em si, há trabalhos que fazem uso destes potenciais em conjunto com o potencial de Lennard-Jones e o campo de força universal (UFF, do inglês *Universal Force Field*) (RAPPE et al., 1992) para estudar a transferência de calor entre folhas de fosforeno e grafeno (HONG; ZHANG; ZENG, 2016) e cristal de silício (ZHANG et al., 2017). Estes estudos ocorrem para analisar a condução e resistência térmica entre os sistemas, visando a dissipação de calor em substratos adjacentes, o que tornaria os sistemas de monocamadas bidimensionais fortes candidatos para aplicações na próxima geração de dispositivos.

Seguindo o interesse no estudo de novos materiais através de simulações de dinâmica molecular, Zhou e Jiang (2017) parametrizaram um potencial de interação para o

estudo das propriedades mecânicas do borofeno. Este material tem ganho o interesse dos pesquisadores nos últimos anos, devido ao seu alto efeito anisotrópico em algumas propriedades, como é o caso da condutividade térmica, que apresenta um fluxo de calor muito maior na direção *zigzag* do que na direção *armchair* (JIA et al., 2017; MORTAZAVI et al., 2017).

Para os sistemas estudados neste trabalho, são encontrados diversos estudos na literatura. Os cristais de PbTe e PbSe foram estudados por Murakami et al. (2013), apresentando resultados em boa concordância com os valores experimentais. Estes sistemas apresentam valores de condutividade térmica próximos de 2,0 W/mK. Além destes sistemas, os autores analisaram o comportamento de κ das ligas de $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$, com os resultados apresentando uma redução na condução de calor em relação ao κ do PbTe com o aumento de Se no sistema. Wrasse et al. (2014) realizaram simulações de primeiros princípios para calcular a eficiência termoelétrica de nanofios de calcogênios de chumbo, demonstrando uma maior eficiência de nanofios de PbSe do que de PbTe.

Um potencial de interação foi parametrizado por Qiu, Bao e Ruan (2008) com o intuito de calcular o comportamento da condutividade térmica do cristal de PbTe, e assim, posteriormente definir sua eficiência termoelétrica. Utilizando um potencial de Buckingham em conjunto ao potencial de Coulomb, os autores obtiveram resultados em concordância com a literatura ao utilizarem o método de Green-Kubo. A partir dos resultados obtidos, é encontrado um valor de 0,055 para a eficiência termoelétrica em torno de 600 K, demonstrando a necessidade da dopagem do sistema para melhorar a sua eficiência. Fazendo uso do potencial de interação, Qiu et al. (2012) realizaram o cálculo da condutividade térmica e do livre caminho médio dos fônons do cristal e nanofios de PbTe. Para o cristal foram obtidos valores entre 2,7 e 1,35 W/mK para a faixa de 300 a 600 K. Os nanofios estudados foram construídos com seção transversal cilíndrica e superfície lisa e rugosa, sendo variado seu diâmetro. Foram obtidos valores próximos de 2,0 W/mK para os nanofios de superfície lisa e abaixo de 1,0 W/mK para os com superfície rugosa, e como esperado, com o aumento do diâmetro dos nanofios o valor de κ tende ao valor do cristal de PbTe.

Estudos das nanofolhas de PbTe têm aparecido na literatura nos últimos anos, contudo, pelo que se sabe sua condutividade térmica ainda não foi estudada. Os estudos encontrados, em geral, são de simulações de primeiros princípios para calcular sua estrutura eletrônica (KOBAYASHI, 2015; BASSANEZI; WRASSE; SCHMIDT, 2018). Enquanto, Kobayashi (2015) realizou o estudo da estrutura eletrônica de folhas com um átomo de espessura em condição livre, sob substrato e sanduichado, Bassanezi, Wrasse e Schmidt (2018) demonstram que para espessuras com número ímpar de átomos, as nanofolhas apresentam uma fase topológica não trivial quando submetidas a pressão. Ambos trabalhos demonstram que independente da espessura, as nanofolhas de PbTe são semicondutores com valores de *gap* de energia abaixo de 0,6 eV.

Para os sistemas de telureto de cádmio, mesmo com diversos potenciais de inte-

ração encontrados, trabalhos com o cálculo da condutividade térmica por DM ainda não foram encontrados, sendo esta propriedade estudada principalmente a partir de simulações de primeiros princípios. A maioria dos trabalhos encontrados para estes sistemas são relacionados a análise de propriedades estruturais e térmicas, além da construção de potenciais de interação para simulações de DM. Saib et al. (2015) realizaram simulações de primeiros princípios para estudar as propriedades elásticas, piezoelétricas e estruturais dos sistemas de CdTe, CdSe e das ligas $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$.

Um dos últimos potenciais de interação para o cristal de CdTe que se tem conhecimento da parametrização, foi realizado abrangendo vários semicondutores II-VI (ZHOU et al., 2013b). Este potencial, do tipo de Stillinger-Weber, teve como foco a reprodução das estruturas dos sistemas, sugerindo trabalhos de crescimento de cristais com impurezas. Contudo, não são levadas em consideração as vibrações dos átomos dos sistemas, possibilitando uma descrição incorreta dos valores e comportamento de κ .

Com relação a κ , foram encontrados trabalhos que estudaram esta propriedade de cristais de CdTe a partir de simulações de primeiros princípios, resolvendo a equação do transporte de Boltzmann. Ao demonstrarem seu código phono3py, Togo, Chaput e Tanaka (2015) realizaram o cálculo de κ para inúmeros cristais semicondutores, incluindo CdTe. Neste trabalho, os autores encontraram um valor de 6,51 W/mK para a estrutura *zincblende*, valor este próximo do experimental de 7,5 W/mK.

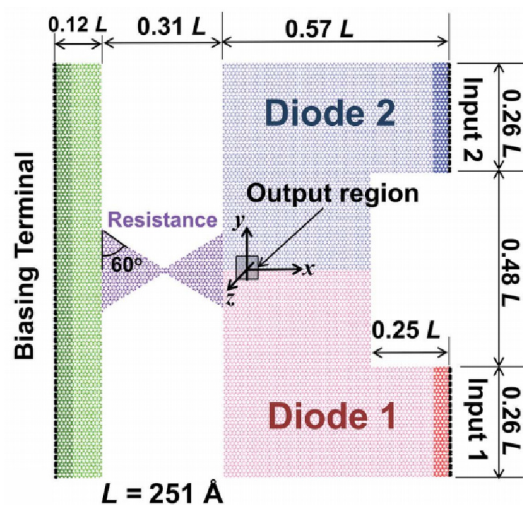
Um estudo mais aprofundado da condutividade térmica do cristal de CdTe, em conjunto com os cristais de HgTe e ZnTe, pode ser encontrado no trabalho de (OUYANG; HU, 2015). O comportamento de κ com a temperatura e pressão do sistema foi estudado pelos autores, sendo os resultados justificados pela análise separada do calor específico, velocidade de grupo e tempo de vida dos fônons para cada combinação de temperatura e pressão. Neste, a condutividade calculada para o cristal de CdTe à temperatura ambiente foi de 13,22 W/mK. Além disso, κ não apresentou variação com o aumento da pressão para temperaturas acima de 100 K, apresentando uma redução de 10 W/mK para as pressões estudadas a temperatura de 50 K. Esta variação é justificada pela diminuição de aproximadamente 50 ps nos tempos de vida dos fônons transversais acústicos, que não foram observadas nas demais temperaturas.

Com relação a nanoestruturas de CdTe, alguns autores trabalharam com sistemas bidimensionais, representados em sua maioria por nanofolhas hexagonais *buckled*, semelhantes ao siliceno, como é o caso de Zhou et al. (2013a). Simulações de primeiros princípios com o código VASP foram utilizadas para estudar as nanoestruturas de CdS, CdSe e CdTe, sendo elas nanofolhas e nanotubos. Enquanto a nanofolha de CdS é sugerida como planar, a estrutura de CdTe(Se) apresenta uma diferença entre o plano de Cd e o plano de Te(Se) em torno de 0,49 Å(0,32 Å). A partir da estrutura de bandas dos sistemas estudados, todos sistemas são definidos como semicondutores, uma vez que apresentaram *gap* de energia positivo, com um máximo para a monocamada de CdTe com *gap* de 3,26 eV.

Além dos estudos de sistemas isotrópicos, nos últimos anos muitos sistemas proeminentes como termoretificadores foram estudados. Cartoixà, Colombo e Rurali (2015) reproduziram teoricamente nanofios telescópicos e analisaram sua condutividade térmica. Os sistemas eram compostos por dois nanofios de silício com diâmetros diferentes interligados. Com os fônons fluindo preferencialmente da região mais grossa para a mais fina, foi encontrado uma retificação de até 15%. Nanofios do tipo *core-shell*, sistemas que apresentam um material no núcleo e outro como revestimento, com variação gradual de seu diâmetro chegaram a apresentar 160% de retificação térmica, enquanto nanofios graduados puros apresentaram valor máximo próximo de 70% (LIU et al., 2014).

Sistemas termoretificadores já foram estudados para a construção de portas lógicas térmicas, como é o caso do estudo realizado por Pal e Puri (2015). Eles construíram teoricamente uma porta lógica térmica do tipo AND, baseada na porta lógica eletrônica. Um esquema desta porta lógica pode ser conferido na Figura 1.3. Simulada por dinâmica molecular, a porta lógica apresentou um bom funcionamento, tendo um tempo de reposta ao se inverter as entradas em torno de 100 ps.

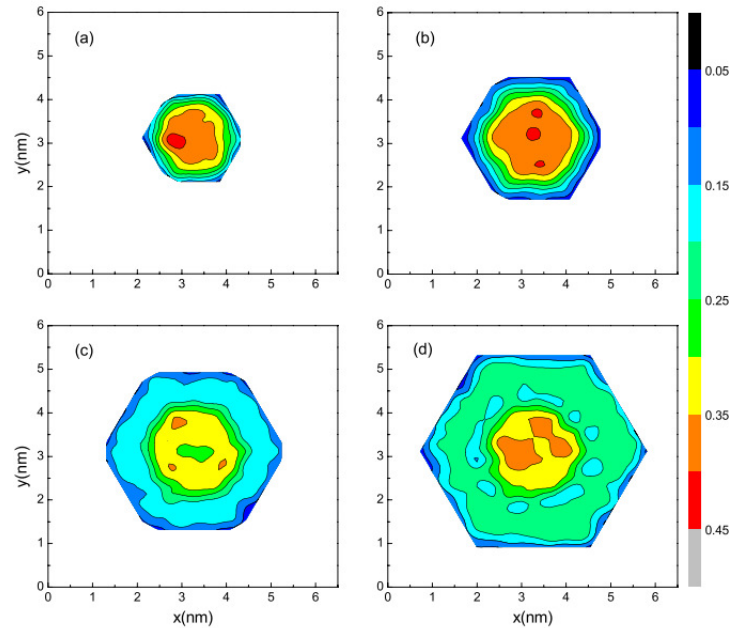
Figura 1.3 – Esquema de uma porta lógica térmica do tipo AND, constituída de diodos compostos de grafeno.



Fonte: Adaptado de Pal e Puri (2015).

Estudos de nanofios do tipo *core-shell* constituídos por GaAs e InAs, foram feitos por Liu et al. (2013). A partir da distribuição de fluxo de calor, exemplo na Figura 1.4 para um nanofio *core-shell* de GaAs/InAs, foi descoberto um maior fluxo de calor através do material de menor condutividade térmica, para este caso o GaAs. Isto foi observado para camadas de revestimento com espessura menor que 1, 2 nm, sendo comentado uma possível inversão do comportamento para espessuras maiores. A diferença significativa da distribuição do fluxo de calor no núcleo e no revestimento mostra um ótimo potencial dos nanofios *core-shell* servindo como cabos de calor, onde dois canais podem ser utilizados para transmissão da informação.

Figura 1.4 – Distribuição do fluxo de calor na seção reta de (a) um nanofio puro de GaAs e (b)-(d) nanofios *core-shell* de GaAs/InAs, com espessura da camada aumentando de 0, 4 nm a 1, 2 nm.



Fonte: Adaptado de Liu et al. (2013).

1.2 OBJETIVOS

A partir dos estudos e análises realizados da literatura, vê-se um grande número de pesquisas relacionadas ao estudo da condutividade térmica de nanomateriais, entretanto, a maioria destes estudam sistemas de silício ou formados por grafeno e/ou nanotubos de carbono. Os sistemas estudados neste trabalho são representados por nanofolhas, estruturas bidimensionais, constituídas de telureto de cádmio e telureto de chumbo, e apresentam um número muito baixo ou inexistente de trabalhos desenvolvidos, em relação à condutividade térmica e às suas propriedades eletrônicas.

Com isso, tem-se como objetivo o estudo do comportamento do coeficiente de condutividade térmica de nanofolhas de CdTe e PbTe, a partir de simulações de dinâmica molecular clássica e de primeiros princípios, baseadas na teoria do funcional da densidade. Para tal, será feito o uso de métodos bem estabelecidos encontrados na literatura, com a descrição dos sistemas a partir de potenciais interatômicos e pseudopotenciais encontrados e utilizados na literatura para a descrição dos sistemas cristalinos destes compostos.

Além deste, devido a ausência de estudos por simulações de dinâmica molecular destes sistemas, são utilizadas simulações de primeiros princípios com o objetivo de determinar suas propriedades estruturais e eletrônicas. Dessa forma, pretende-se com este trabalho estudar e caracterizar os sistemas apresentados nas suas possíveis aplicações eletrônicas e/ou termoelétricas, aplicações estas de grande interesse atualmente.

2 METODOLOGIA I

Desde sua idealização e desenvolvimento no final da década de 1950 e início dos anos 1960, as simulações de dinâmica molecular são muito utilizadas no estudo de sistemas biológicos, fluidos e sólidos, em escala atômica. Na área de fluidos é possível citar trabalhos envolvendo o comportamento de nanogotas em superfícies, como grafeno (PATRA; WANG; KRÁL, 2009), e de fluidos, como água, ao serem confinadas em escala nanométrica (SILVA, 2014). Em sólidos é possível destacar a variedade de estudos em comportamento estrutural sob diferentes pressões e transporte de calor em diferentes sistemas, como cristais, nanofolhas e nanotubos (MORTAZAVI et al., 2017; FAN et al., 2017).

A dinâmica molecular visa estimar a trajetória dos átomos do sistema através da solução da equação de movimento da Segunda Lei de Newton, dada pela forma funcional

$$\mathbf{F}_{ij} = m_i \mathbf{a}_{ij} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_{ij}}{dt^2}, \quad (2.1)$$

sendo \mathbf{F}_{ij} a força exercida no átomo i pelo átomo j , m_i a massa do átomo i , \mathbf{a}_{ij} e \mathbf{r}_{ij} a aceleração e posição do átomo i em relação ao átomo j . Estas simulações têm como base a mecânica clássica, sendo usada principalmente para a descrição do comportamento do sistema, e a mecânica estatística, para o cálculo de propriedades e algumas interações do sistema.

As forças moleculares e as posições atômicas variam com o tempo, mas a equação (2.1) é independente do tempo e, além disso, necessita de equações adicionais para descrever o movimento de rotação (WALKER, 2012). Dessa forma, geralmente são utilizadas as equações de movimento provenientes do formalismo Lagrangiano ou Hamiltoniano, onde todos graus de liberdade da trajetória atômica podem ser obtidos do vetor de coordenadas generalizadas \mathbf{r} (WALKER, 2012).

As interações dos átomos na DM são descritas através das expressões para energia potencial $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$, que são funções apenas da posição dos átomos. De uma forma simplificada, a energia potencial pode ser considerada uma função apenas da interação de pares de átomos, assim sendo, uma energia potencial de pares $\mathcal{U}(r_{ij})$. Esta simplificação se faz necessária para descrever algumas características dos cálculos de DM, sendo a energia potencial melhor abordada na seção 2.3.2. Analisando a equação de movimento do formalismo Hamiltoniano com relação à derivada temporal do momento, tem-se

$$\dot{\mathbf{p}}_i = m_i \mathbf{a}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}} = \nabla \cdot \mathcal{U}(\mathbf{r}^N), \quad (2.2)$$

que ao ser comparada com a equação (2.1), demonstra que as forças de interações serão calculadas pelo gradiente da energia potencial de interação dos átomos do sistema, ou

seja,

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla \cdot \mathcal{U}(\mathbf{r}^N). \quad (2.3)$$

Em MD usa-se um campo de força conservativo que é uma função das posições atômicas. Isto significa que os movimentos eletrônicos são desconsiderados: os elétrons estão supostos a ajustar sua dinâmica instantaneamente enquanto a posição atômica muda e permanecem no seu estado fundamental (HESS; SPOEL; LINDAHL, 2010).

Nas próximas seções serão discutidas, brevemente, a determinação das propriedades, integração das equações de movimento e distribuição das velocidades. Os métodos utilizados para o cálculo da condutividade térmica a partir das simulações de dinâmica molecular serão comentados no capítulo quatro.

2.1 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

Considerando um sistema de N partículas, no equilíbrio essas partículas serão distribuídas entre os possíveis valores de posição e momento, sendo esta distribuição dada por $N(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p}$. Como, em geral, as posições iniciais das partículas do sistema são conhecidas, se faz necessário especificar as velocidades iniciais de todas partículas do sistema de forma a resolver as equações do movimento. Devido a energia total do sistema ser separável em uma função independente das posições (energia cinética) e outra em função somente das posições (energia potencial), a distribuição de velocidades no equilíbrio pode ser dada por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Para uma componente da velocidade, a distribuição pode ser escrita como

$$f(\mathbf{v}_x)d\mathbf{v}_x = \frac{N(v_x)dv_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x. \quad (2.4)$$

Essa função Gaussiana, conhecida como distribuição de Maxwell para a velocidade, apresenta desvio padrão $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$ e valor médio $\langle \mathbf{v}_x \rangle = 0$. Com o aumento da temperatura, essa função tende a se tornar aproximadamente uniforme. Devido as componentes da velocidade possuírem a mesma distribuição e o mesmo desvio padrão, possuirão o mesmo valor quadrado médio do desvio padrão

$$\langle v_x \rangle^2 = \langle v_y \rangle^2 = \langle v_z \rangle^2 = \sigma^2 = \frac{k_B T}{m}, \quad (2.5)$$

demonstrando que cada componente da média da energia cinética \mathcal{K} contribui da mesma forma para a temperatura. Este é o teorema de *equipartição da energia cinética* e pode ser

escrito como

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2} \sum_i m \mathbf{v}_i^2 = \frac{3N}{2} k_B T. \quad (2.6)$$

Dessa forma, em simulações computacionais, os momentos iniciais serão determinados com relação a uma temperatura inicial informada pelo usuário.

Com o conhecimento das posições e momentos iniciais de cada átomo do sistema e a energia potencial que descreve a interação entre os átomos, é necessário resolver as equações do movimento para definir o comportamento futuro dos átomos. Muitos métodos são descritos na literatura sendo alguns algoritmos simples, como é o caso dos métodos baseados no algoritmo de Verlet, um dos mais simples integrador, e outros que utilizam de correções das variáveis para uma melhor descrição da trajetória das partículas, que são os algoritmos baseados no algoritmo de Gear.

Neste trabalho, será utilizado o integrador Verlet-velocidade que apresenta a posição e momento no mesmo intervalo de tempo, requerendo para isso o cálculo da velocidade de um intervalo de tempo intermediário $\delta t/2$. Desta forma, inicialmente é computado o momento na metade do intervalo de tempo, $t + \delta t/2$, e depois a posição futura. As expressões dos cálculos são dadas por

$$p_i(t + \frac{1}{2}\delta t) = p_i(t) + \frac{\delta t}{2} F_i(t), \quad (2.7)$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \frac{\delta t}{m_i} p_i(t + \frac{\delta t}{2}). \quad (2.8)$$

A partir das posições $r_i(t + \delta t)$ é possível calcular a partir da equação de movimento as forças após o intervalo de tempo $t + \delta t$. Estas forças são utilizadas no cálculo dos momentos no intervalo de tempo $t + \delta t$, uma vez que os momentos são necessários para o cálculo da energia total do sistema e, de forma indireta, para computar as próximas posições. Os momentos serão definidos pela expressão

$$p_i(t + \delta t) = p_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t F_i(t + \delta t). \quad (2.9)$$

Este algoritmo tem como características ser exatamente reversível no tempo, ser de simples implementação, de baixa ordem permitindo *timesteps* mais longos, requerer apenas um cálculo da força por passo e ser simplético. Com o conhecimento da trajetória do sistema no espaço de fase é possível determinar o valor médio de uma propriedade.

2.2 ENSEMBLES, TEMPERATURA E PRESSÃO

Em um sistema isolado e sem aplicação de forças externas, numa simulação de dinâmica molecular, enquanto a energia cinética \mathcal{K} total e a energia potencial \mathcal{U} total apresentam flutuações, a energia total E se manterá constante. Além disso, o volume do sistema V não será alterado, assim como, o número de partículas N , devido às condições de contorno da simulação. O conjunto destes três parâmetros que se mantêm constantes caracterizam o ensemble microcanônico ou NVE , considerado o ensemble natural das simulações de dinâmica molecular.

Podendo ser definido como um grande conjunto de réplicas de um sistema que diferem entre si nas atribuições das posições e dos momentos das partículas, cada ensemble define uma equação de estado para o sistema, permitindo que diferentes funções termodinâmicas possam ser mais convenientemente calculadas em um ou outro ensemble.

No ensemble NVE a evolução temporal das trajetórias no espaço de fase é originada, exclusivamente, pelas forças internas do sistema. A temperatura T do sistema, ligada a energia cinética pelo teorema de equipartição, e a pressão P do sistema apresentarão flutuações em torno do valor definido a partir dos parâmetros iniciais, como momentos, volume e energia potencial. Esse ensemble é geralmente utilizado para obter propriedades de natureza dinâmica do sistema, como funções de correlação temporal, espectros de frequência, coeficientes de difusão e outros coeficientes de transporte, como a condutividade térmica. Simulações que iniciam com o ensemble NVE podem apresentar parâmetros configuracionais incorretos, como é o caso de sistemas cristalinos com parâmetro de rede incorreto, por não permitir a flutuação destes com a temperatura e pressão do sistema. Desta forma, geralmente as simulações são iniciadas com o uso de um ensemble que permita estas flutuações, não possuindo a energia como constante.

Mesmo que para grandes sistemas o ensemble NVE mantenha a temperatura praticamente constante, ao longo de algumas simulações pode ser desejável ajustar a temperatura e/ou a pressão em torno de um valor médio diferente dos iniciais. Para isso, se faz necessário o uso de termostatos e/ou barostatos respectivamente. A aplicação de termostatos e barostatos na simulação de dinâmica molecular requer modificações das equações de movimento (LANDRY; MCGAUGHEY, 2009) para o controle do parâmetro desejado.

O uso de termostatos equivale a um banho térmico externo acoplado ao sistema, com a capacidade de fornecer ou retirar energia térmica (i.e. energia cinética) do sistema de interesse. Com o controle da temperatura, a energia total do sistema não é mais mantida constante, apresentando flutuações, dessa forma, o ensemble passa a ser relacionado com os parâmetros NVT , também denominado de ensemble canônico.

Para o ajuste da pressão, além da temperatura, é considerado que o sistema está acoplado a graus de liberdade externos que irão atuar como um êmbolo ou pistão modificador de volume. Com a variação do volume do sistema e a aplicação do termostato,

tem-se o ensemble *NPT* ou isotérmico-isobárico.

Estes ensembles são geralmente utilizados nas etapas iniciais da dinâmica molecular, conhecida como termalização, em que os parâmetros do sistema se ajustam em relação ao ensemble. Como exemplo, neste trabalho o ensemble *NPT* é utilizado na termalização para a definição do parâmetro de rede do cristal, que modifica o volume do sistema de acordo com a temperatura. Devido a algumas propriedades serem calculadas com maior facilidade em um ensemble que em outro, além da fase de termalização, esses ensembles podem ser utilizados em etapas posteriores. O ensemble canônico pode ser empregado no estudo da desnaturação de proteínas e recozimento de fases sólidas amorfas, enquanto que o *NPT*, apresenta emprego em estudos de transições de fase estrutural de sólidos cristalinos, em estudo de fluidos supercríticos, fluidos superfrios e transições vítreas (MARTINEZ; BORIN; SKAF, 2007).

Diferentes modos de alterar as equações de movimento do sistema para a descrição de um termostato/barostato são encontrados na literatura, sendo possivelmente os mais conhecidos o método de acoplamento fraco ou de Berendsen e o método do sistema estendido. Este último método, também conhecido como método de Nosé-Hoover, foi o método empregado neste trabalho para o controle da temperatura e da pressão.

Neste método, Nosé reduz o efeito do sistema externo, que atua como um reservatório térmico, pela adição de um grau de liberdade, que o faz ser considerado como parte do sistema. Os graus de liberdade são acrescentados devido ao uso de uma variável dinâmica artificial s , associada com uma massa $Q > 0$, assim como, uma velocidade \dot{s} . A magnitude de Q determina o acoplamento entre o reservatório e o sistema real e influencia nas flutuações da temperatura (RUHLER, 2008).

2.3 INTERAÇÕES

2.3.1 Condições de contorno

A maioria das simulações exploram as propriedades estruturais e termodinâmicas de sistemas com algumas centenas a alguns milhares de partículas, números estes muito distante do limite termodinâmico (FRENKEL; SMIT, 2002), onde o número de partículas e o volume do sistema tendem ao infinito. Para alguns sistemas pequenos, a escolha das condições de contorno pode gerar efeitos que afetam as propriedades do sistema, já que tais sistemas são dominados por efeitos de superfície (HAILE, 1992), também chamados de *efeitos de borda*. Esses efeitos são relacionados às interações das partículas do sistema com as paredes do recipiente que as contém, no caso, a caixa de simulação. Dessa forma, a escolha correta das condições de contorno se faz com relação às propriedades e

sistema que se pretende estudar.

No caso de estudos visando a simulação da fase bulk de um sistema, ou seja, que ele seja um sistema que respeite os limites termodinâmicos e sem a presença de efeitos de borda, é essencial a escolha de uma condição de contorno que reproduza a presença de um bulk ao redor do sistema de N partículas estudado. Enquanto que no estudo de estruturas de duas dimensões, como o caso da folha de grafeno, espera-se que o sistema apresente uma superfície de dimensão próxima das dimensões macroscópicas, respeitando assim o limite termodinâmico, e uma região de vácuo em torno de sua superfície.

O método clássico de minimizar os efeitos de borda em um sistema finito é a aplicação das condições periódicas de contorno (HESS; SPOEL; LINDAHL, 2010). Neste método, a caixa de simulação, que contém as N partículas do sistema, é imaginada como uma pequena porção do material bulk (HAILE, 1992) e é circundada por réplicas exatas transladadas (células imagens) dela mesma, não havendo, assim, bordas no sistema. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 2.1. A caixa de volume V que contém as N partículas será tratada como a célula primitiva de uma rede periódica infinita de células idênticas. Ao longo de uma simulação, o comportamento do movimento das partículas da caixa primitiva durante a simulação será repetido da mesma forma pelas partículas imagens (ALLEN; TILDESLEY, 1991) e as dimensões da célula primitiva podem mudar de tamanho, devido a constantes condições de contorno de pressão ou deformação da caixa (PLIMPTON; THOMPSON; CROZIER, 2003), dessa forma, as dimensões das imagens também mudarão.

Existem duas consequências da periodicidade (RAPAPORT, 1995). A primeira consequência se refere ao fato das células desta rede periódica serem separadas por fronteiras abertas, ou seja, átomos e imagens podem livremente entrar ou sair de qualquer célula. Contudo, o número de átomos em cada célula será constante (N no caso), pois quando o átomo i deixar a célula primitiva, passando por alguma das faces da caixa, simultaneamente uma imagem de i entrará na célula primitiva através da face oposta. A segunda é relacionada com a interação dos átomos, uma dada partícula i irá interagir com todas outras partículas da mesma célula primitiva e com as partículas de todas células vizinhas, inclusive suas próprias imagens.

Considerando que a energia potencial total \mathcal{U}_{tot} de um sistema é representada pela soma dos potenciais de pares, para um sistema de N partículas em uma caixa cúbica periódica tem-se

$$\mathcal{U}_{tot} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j,\mathbf{n}} u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|), \quad (2.10)$$

onde L é o tamanho da caixa e \mathbf{n} é o vetor arbitrário de três números inteiros, que se refere às imagens do sistema, enquanto que o sinal sobre o somatório indica que o termo em que $i = j$ será excluído para $\mathbf{n} = 0$ (célula primitiva).

O método periódico é muito utilizado no estudo de sistemas que necessitam da periodicidade em três dimensões, como é o caso dos sistemas bulk.

Além do método de condições periódicas de contorno, alguns programas, como por exemplo o programa LAMMPS, também apresentam condições de contorno não-periódicas, com diferentes comportamentos das faces da caixa de simulação. Nestas condições, as duas consequências da periodicidade, comentadas anteriormente, não existem. Os comportamentos podem variar de bordas com faces posicionadas fixamente, nas quais ao passarem pela face as partículas são deletadas do sistema, e faces com posicionamento variado, acompanhando o movimento do átomo mais próximo a ela. Estas condições podem ser utilizadas para descrever a região de vácuo no estudo de estruturas bidimensionais ou unidimensionais.

2.3.2 Potenciais de interação

A interação entre os átomos é descrita por construções matemáticas, denominadas de potenciais de interação, que normalmente se assume ser uma função da separação entre as posições atômicas.

A escolha dos potenciais de interação constitui uma etapa essencial para a descrição correta do sistema em estudo, já que a partir destes potenciais as energias e forças que atuam em cada partícula serão determinadas, através da equação (2.3). Conseqüentemente, elas determinarão como o sistema irá evoluir no tempo, para gerar as trajetórias a serem analisadas.

Os potenciais de interação apresentam um conjunto de parâmetros para descrever o comportamento de cada átomo do sistema. Estes parâmetros são ajustados de acordo com as propriedades que se deseja reproduzir e/ou estudar do sistema, sendo derivados empiricamente de um conjunto de parâmetros do sistema de dados experimentais ou de outras simulações (STECHELT, 2013), como cálculos *ab initio*.

Devido ao fato do sistema apresentar muitos átomos interagindo uns com os outros, é possível expressar a interação total como uma série de somatórios com número crescente de átomos, dada por

$$\mathcal{U}(r_1 \dots r_N) = u_0 + \sum_{i,j=1}^N u_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k=1}^N u_3(r_{ijk}) + \sum_{i,j,k,l=1}^N u_4(r_{ijkl}) + \dots \quad (2.11)$$

Nesta expressão, o termo $u_2(r_{ij})$ será a interação potencial que age sobre o par de átomos i e j separados por uma distância r_{ij} , $u_3(r_{ijk})$ será a interação sobre um tripleto de átomos, e assim por diante. O termo u_0 é tido como uma função do comportamento local, isto é, que define a energia zero. Ele é geralmente ignorado, uma vez que a maior importância

esteja nas diferenças nas energias.

Para sistemas iônicos, como os estudados neste trabalho, geralmente assume-se que as interações de pares são dominantes e todas as interações mais elevadas são consideradas insignificantes. Isso é denominado como aproximação potencial de pares.

Além disso, as interações entre os átomos ou íons, podem ser separadas em duas componentes: (i) interações eletrostáticas de longo alcance e (ii) interações de curto alcance. Levando em conta esta separação e a aproximação potencial de pares, a energia potencial total de um sistema iônico pode ser simplificada em

$$E_T = \sum_{i>j} \sum_{i=1} \left[\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \phi_{ca} \right], \quad (2.12)$$

onde o primeiro termo representa a interação de Coulomb como a componente de longo alcance, sendo q_i e q_j as cargas dos íons i e j , e ϵ_0 a permissividade do espaço livre. O segundo termo será a energia de interação de curto alcance.

Mesmo que os elétrons sejam considerados no estado fundamental, é possível a descrição de íons nas simulações de dinâmica molecular. Estes íons continuam sendo tratados como esferas pontuais, mas agora com carga eletrônica, sendo esta geralmente uma carga parcial.

A interação de curto alcance apresenta componentes repulsivas e atrativas. A interação repulsiva ocorre devido ao aumento da repulsão nuclear através da sobreposição da nuvem de elétrons entre os íons quando eles se aproximam; isto somente age sobre pequenas separações. A força atrativa opera sobre distâncias intermediárias e resulta da formação instantânea de dipolos entre os íons. A magnitude da força de atração é determinada pela carga dos íons.

Segundo Levy (2005), a primeira tentativa de descrever um potencial verdadeiro de interação foi feita por Born e Landé, cuja descrição funcional tinha a forma

$$\phi_{ca}(r_{ij}) = \frac{b}{r_{ij}^n}, \quad (2.13)$$

onde b e n são constantes que são escolhidas para reproduzir a separação interiônica de equilíbrio e r_{ij} é a distância mais próxima entre dois íons contrários.

Devido a novas informações provenientes da mecânica quântica, novos termos foram estudados para descrever de forma mais realística o comportamento dos sistemas. Um dos modelos mais conhecidos é o modelo proposto por Lennard-Jones, definido pela expressão

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.14)$$

sendo ϵ_{ij} e σ_{ij} os parâmetros de energia e diâmetro de Lennard-Jones do sítio i . O primeiro

termo da expressão descreverá a repulsão para curtas distâncias, enquanto que o segundo termo corresponde a distribuição dispersiva de London. O mínimo de energia é definido por ϵ e para $r = \sigma$ o potencial será nulo. Este potencial é geralmente usado para modelar interações de não-ligantes, como as de líquidos e gases (CLEAVE, 2006).

Com a substituição de um dos termos da expressão de Lennard-Jones, foi construído o potencial de Buckingham. Este potencial tem sido utilizado nos últimos anos para a descrição de sólidos iônicos, sendo sua expressão equivalente a

$$u_{ij}(r_{ij}) = Ae^{\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6}. \quad (2.15)$$

Nesta expressão, a reprodução das propriedades do sistema serão descritas pelas constantes A , ρ e C .

Inúmeros outros potenciais são encontrados implementados nos programas computacionais de dinâmica molecular. Possivelmente, os mais conhecidos são os modelos apresentados por Stillinger e Weber (1985) e por Tersoff (1988). Estes modelos foram inicialmente propostos para a descrição do cristal de Si e as simulações com o uso destes modelos apresentam resultados em concordância com os dados experimentais. Devido a isso, novos sistemas passaram a ser reproduzidos com o uso desses modelos. A exemplo destes potenciais, é apresentado a expressão do modelo de Stillinger-Weber

$$u_{sw}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ij}, \theta_{ijk}), \quad (2.16)$$

onde ϕ_2 é um termo de dois corpos e ϕ_3 é um termo de três corpos. Estes termos são matematicamente expressados como:

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij}\epsilon_{ij} \left[B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right] \exp\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right), \quad (2.17)$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk}\epsilon_{ijk} [\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0ijk}]^2 \exp\left(\frac{\gamma_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \exp\left(\frac{\gamma_{ik}\sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik}\sigma_{ik}} \right). \quad (2.18)$$

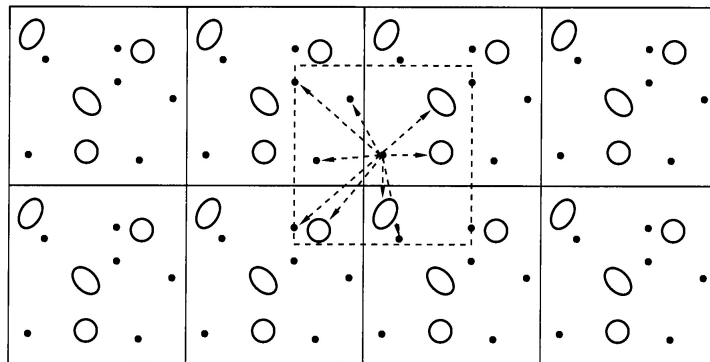
Sendo a descrição do sistema definida pelos parâmetros A , ϵ , B , σ , a , λ , θ_{ijk} , γ , p e q . O termo q é geralmente definido como 0. Mesmo apresentando um termo de interação de três átomos e uma dependência com o ângulo formado por este tripleto, estes potenciais são considerados potenciais de pares devido a variação nos átomos interagentes durante a simulação (PLIMPTON; THOMPSON; CROZIER, 2003).

2.3.3 Aproximações para potenciais de curto alcance

Considerando a interação de um sistema feita pela aproximação de interação de pares, para uma partícula i , o somatório da energia potencial terá $N - 1$ termos, referentes as partículas da caixa de simulação. Além disso, levando em consideração as caixas periódicas, tem-se que a interação será calculada pela equação 2.10, Desta forma, mais N termos referentes às partículas de cada imagem serão acrescentados ao cálculo da energia potencial. Isto é uma quantidade infinita de termos e impossível de calcular na prática (ALLEN; TILDESLEY, 1991). Para uma função de energia potencial de curto alcance, este somatório pode ser restringido através de uma aproximação.

A aproximação consiste em definir a partícula i como o centro de uma região que tem as mesmas dimensões que a caixa de simulação do sistema. Todas partículas, cujos centros estiverem no interior desta região, irão interagir com a partícula i , dessa forma, os termos no cálculo da energia potencial se reduzem para $N - 1$ termos. Esta é a chamada *convenção da mínima imagem* e sua representação é vista pela linha tracejada na Figura 2.1, onde as setas indicam as interações. Desta forma, apenas uma imagem, a mais perto, de cada partícula é considerada para termos de interação de curto alcance (HESS; SPOEL; LINDAHL, 2010).

Figura 2.1 – Representação esquemática das condições periódicas de contorno e convenção de célula mínima (quadrado tracejado). Pontos, círculos e elipses são representações de partículas do sistema.



Fonte: Adaptado de Frenkel e Smit (2002).

Geralmente, para o cálculo das forças de curto alcance é aplicado um corte esférico, devido ao fato da maior contribuição para o potencial e para as forças provirem dos vizinhos mais próximos da partícula de interesse (ALLEN; TILDESLEY, 1991). Isto implica que todas interações acima de um certo raio de corte ou *cutoff*, representado por r_c , serão truncadas, ou seja, desprezadas.

O método da convenção da mínima imagem implica que o raio de corte não exceda metade do menor vetor da caixa, assim,

$$r_c < \frac{1}{2} \min(\|a\|, \|b\|, \|c\|), \quad (2.19)$$

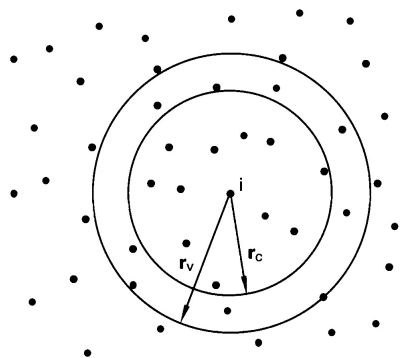
caso contrário, mais que uma imagem poderá estar dentro da distância de corte do potencial (HESS; SPOEL; LINDAHL, 2010).

Com o truncamento do potencial, a função terá uma descontinuidade em $r = r_c$ introduzindo algumas dificuldades na definição do potencial consistente e nas forças para uso em simulações de DM (ALLEN; TILDESLEY, 1991). Átomos que atravessarem o limite da região definida por r_c sofrerão pequenos impulsos devido a descontinuidade na força e, conseqüentemente, ao invés de uma energia total restritamente constante, serão observadas pequenas flutuações (HAILE, 1992). Para resolução deste problema, é adicionado um pequeno termo linear ao potencial truncado para que haja o deslocamento do mesmo, de forma que sua derivada seja zero na distância de corte. Com isso, a força irá a zero suavemente no corte r_c , removendo problemas na conservação de energia e na instabilidade numérica das equações de movimento.

O maior consumidor de tempo computacional em simulações de DM é o cálculo das forças nos átomos. Todavia, ao ser usado um potencial truncado esse tempo é reduzido consideravelmente, devido a não contribuição das partículas para o cálculo da força das partículas com $r > r_c$. Dessa forma, o cálculo das distâncias r_{ij} que são maiores que r_c passa a ser o maior consumidor de tempo computacional.

De forma a evitar gastos desnecessários, utiliza-se o método da lista de vizinhos ou de Verlet, idealizador do método. Neste método, uma segunda região de corte é introduzida, envolvendo a região de corte definida por r_c . Esta região apresentará um raio de corte r_v superior ao r_c , conforme é representado na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Demonstração dos raios de *cutoff* e de Verlet, para uma partícula i .



Fonte: Adaptado de Frenkel e Smit (2002).

Nos primeiros passos da simulação, uma lista será construída com todos vizinhos de i contidos no interior da região delimitada por r_v , sendo esta lista atualizada em intervalos definidos pelo usuário. Entre os intervalos de atualizações, o programa verificará apenas a distância r_{ij} dos átomos contidos na lista para o cálculo do potencial truncado.

2.3.4 Aproximações para potenciais de longo alcance

Uma força de longo alcance é geralmente definida como uma força em que a interação espacial decai não mais rápido que r^{-d} , sendo d a dimensionalidade do sistema (ALLEN; TILDESLEY, 1991). Estão inclusas nesta categoria as interações carga-carga entre os íons e as dipolos-dipolos entre as moléculas.

Para os íons na célula unitária, as interações eletrostáticas serão descritas pela equação de Coulomb,

$$\mathcal{U}_{Coul} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_n' \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}, \quad (2.20)$$

sendo \mathbf{n} o vetor de números inteiros que indica qual imagem da caixa de simulação de dimensão L está sendo considerada.

Devido a seu alcance poder ser superior à metade do maior lado da caixa de simulação, convergindo lentamente, substitui-se esta equação por uma soma de termos que convirjam com maior rapidez, técnica conhecida como Soma de Ewald. O tamanho da caixa poderia ser aumentando, fazendo com que a blindagem dos vizinhos diminuísse o alcance efetivo do potencial, contudo, isto se tornaria impraticável devido ao custo computacional. Diferente das interações de curto alcance, não é possível a aplicação de uma esfera de corte, devido a esfera em torno de um íon ser carregada. Com a tendência dos íons de atravessar a superfície, efeitos artificiais seriam criados em $r = r_c$.

Baseado nas características periódicas da aplicação das condições de contorno, a soma de Ewald calcula as interações de longo alcance entre uma determinada partícula e todas as suas imagens (FAVERO, 2006), de modo que estas se comportem como se o sistema fosse realmente infinito (bulk).

A técnica da soma de Ewald consiste em envolver cada carga pontual por uma distribuição Gaussiana de carga de igual intensidade e sinal contrário. Devido a essa atmosfera de carga com distribuição Gaussiana em torno das cargas pontuais, é gerado um efeito de blindagem que faz com que as interações passem a ser de curto alcance. Sendo possível o truncamento da soma no espaço real a uma determinada distância e o cálculo da interação no espaço real E_{dir} .

O sistema original é recuperado com a adição de uma distribuição Gaussiana de mesmo sinal que a carga original e da mesma forma que a distribuição Gaussiana de E_{dir} . O potencial E_{rec} devido a estas Gaussianas é obtido a partir da equação de Poisson e resolvido como uma série de Fourier no espaço recíproco. A equação 2.20 é então substituída pela soma

$$\mathcal{U}_{Ew} = E_{dir} + E_{rec} + E_{corr}, \quad (2.21)$$

sendo E_{corr} um fator de correção devido ao uso de interações entre distribuições de cargas.

3 METODOLOGIA II

Embora as simulações de dinâmica molecular descritas no capítulo anterior sejam muito utilizadas para o estudo dos mais diversos sistemas, devido a sua abordagem clássica e não consideração dos elétrons do sistema, não é possível obter propriedades eletrônicas dos sistemas a partir de seus resultados. Para a obtenção destes tipos de propriedades, o uso da mecânica quântica para descrever o sistema é necessário. A descrição da metodologia desse capítulo é baseada no apresentado por Vianna, Fazzio e Canuto (2004), fazendo uso de mais fontes referenciadas ao longo do texto. Cálculos quânticos são amplamente utilizados no estudo do comportamento da banda eletrônica de sistemas sob diferentes pressões e constituintes, além de, estudos de estabilidade de novos sistemas em escala nanométrica.

Nestas simulações, a equação de Schrödinger de muitos corpos é utilizada para descrever um sistema de N átomos na posição \mathbf{R} e n elétrons na posição \mathbf{r} . Quando o Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ não depende do tempo explicitamente, que é o caso para o sistema em ausência de potenciais externos dependentes do tempo, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = E|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle, \quad (3.1)$$

com $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ a função de estado do sistema e o hamiltoniano de muitos corpos descrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (3.2)$$

onde \hat{T}_N é o operador de energia cinética nuclear, \hat{T}_e o operador de energia cinética eletrônica, \hat{V}_{NN} e \hat{V}_{ee} os operadores da energia potencial repulsiva referentes à interação núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente, e o operador \hat{V}_{Ne} da energia potencial atrativa núcleo-elétron. Em unidades atômicas, os operadores de energia cinética podem ser escritos por

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (3.3)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (3.4)$$

enquanto os de energia potencial são descritos por

$$\hat{V}_{NN} = + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}, \quad (3.5)$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{\mu=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_A|}, \quad (3.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu<\mu}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|}, \quad (3.7)$$

com M_A e Z_A a massa e carga do núcleo, respectivamente.

Para resolver este problema algumas aproximações devem ser feitas, sendo a primeira delas a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação relaciona as massas dos íons e elétrons do sistema estudado com a velocidade dos mesmos, possibilitando a separação da função de onda total no produto de uma função de onda das coordenadas somente nucleares e uma das coordenadas somente eletrônicas, assim,

$$|\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = |\phi(\mathbf{R})\rangle |\psi(\mathbf{r})\rangle. \quad (3.8)$$

Este suposto desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos é considerado devido aos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons, e assim, moverem-se muito mais lentamente, supondo-se assim, que em cada instante do movimento nuclear, os elétrons estarão sempre em seu estado de mais baixa energia, ou seja, sendo muito mais leves que os núcleos os elétrons se adequarão praticamente instantaneamente às novas configurações assumidas pelos núcleos em seu movimento. Para os elétrons os núcleos estarão parados, enquanto que para os núcleos é como se os elétrons estivessem sempre em seu estado fundamental (PIQUINI, 2005). A suposição do estado fundamental dos elétrons é razoável uma vez que a energia típica de excitações eletrônicas são da ordem de vários elétron-Volts (eV) de energia que é muito maior, a exemplo, que a energia térmica do elétron a 300 K de aproximadamente 0,026 eV (SCHERER, 2015).

Desta forma, o termo de energia cinética nuclear é muito menor que os outros termos e tem-se, para $M_A \rightarrow \infty$,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \hat{\mathcal{H}}_{elec} + \hat{V}_{NN}. \quad (3.9)$$

A energia potencial dos núcleos é tratada apenas como um termo de energia constante.

O hamiltoniano eletrônico $\hat{\mathcal{H}}_{elec}$ apresenta como propriedade

$$[\hat{\mathcal{H}}_{elec}, \mathbf{R}] = 0, \quad (3.10)$$

significando que ambos podem ser diagonalizados simultaneamente e assim, os autovalores de $\hat{\mathcal{H}}_{elec}$ podem ser determinados para particulares posições nucleares R , ou seja,

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_{elec}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

com $\chi(\mathbf{r})$ a função de estado eletrônica e $\varepsilon_{elec}(\mathbf{R})$ a respectiva energia eletrônica.

A energia total E_{elec} , autovalor de $\hat{\mathcal{H}}$ para um sistema com núcleos fixos, inclui a constante de repulsão nuclear V_{NN} e tem-se

$$E_{elec} = \varepsilon_{elec} + V_{NN}. \quad (3.12)$$

A equação independente do tempo para o movimento dos núcleos pode ser escrita com auxílio da equação (3.12), assim

$$(\hat{T}_N + E_{elec})\phi(\mathbf{R}) = \hat{\mathcal{H}}_{nucl}\phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R}), \quad (3.13)$$

onde observa-se que o movimento nuclear ocorre em um potencial efetivo que é a energia eletrônica E_{elec} .

Assim, deseja-se resolver a equação eletrônica tomando-se as coordenadas nucleares como parâmetros e determina-se a função de onda e a energia eletrônica. Esta energia eletrônica passa a agir como uma energia potencial para o problema nuclear.

Uma das abordagens mais utilizadas na literatura para simplificar e solucionar o problema de muitos elétrons interagentes, equação (3.11), é tomar como variável básica do problema a densidade eletrônica, ao invés da função de onda dos elétrons. Essa abordagem, denominada de Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), se baseia em dois teoremas expostos e demonstrados por Pierre Hohenberg e Walter Kohn na década de 1960 (HOHENBERG; KOHN, 1964). Contudo, a praticidade da DFT ocorreu a partir do trabalho de Kohn e Lu Jue Sham (KOHN; SHAM, 1965), onde foi reformulada a descrição do funcional da energia cinética do sistema de elétrons interagentes, possibilitando a solução do problema abordando-o de forma auto-consistente.

3.1 A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE - DFT

Na DFT, a energia eletrônica será representada por um funcional da densidade eletrônica, havendo contribuições da energia cinética e energia coulombiana dos elétrons,

da energia relacionada à ação dos potenciais externos e um termo de energia que descreve as interações envolvendo muitos corpos. Para isto, é necessário seguir o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn.

Teorema 1: *A densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ é uma função unívoca do potencial externo $v(\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva.*

Este teorema diz que o potencial é um funcional único da densidade eletrônica, assim, dois potenciais diferentes, não podem levar à mesma densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Dessa forma, qualquer propriedade do sistema pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, se esta for conhecida.

Segundo Hohenberg e Kohn, a energia pode ser escrita como um funcional de densidade $\rho(\mathbf{r})$, assim,

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho], \quad (3.14)$$

onde, do teorema 1, temos que a energia potencial externa $V[\rho]$, devido a interação núcleo-elétrons, pode ser representada por

$$V[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (3.15)$$

O termo de energia cinética $T[\rho]$ para um sistema de elétrons interagentes não possui uma expressão explícita (RUPP, 2015), sendo usualmente decomposto em uma parte que representa a energia cinética $T_s[\rho]$ de um sistema de elétrons não interagentes com mesma densidade eletrônica que o sistema real e outra contendo os efeitos de correlação dinâmica $T_c[\rho]$ do sistema. A energia $T_s[\rho]$ é escrita como

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi^* \nabla^2 \psi d^3\mathbf{r}. \quad (3.16)$$

O funcional da interação eletrônica $V_{ee}[\rho]$ engloba a energia coulombiana da interação eletrostática $U_H[\rho]$, conhecido como termo de Hartree, representado por

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}', \quad (3.17)$$

e um termo que contém a energia de troca e parte da energia de correlação do sistema.

Dessa forma, é possível reescrever a equação (3.14) como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (3.18)$$

onde $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e a energia de correlação deste sistema, podendo

ser escrita como

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}. \quad (3.19)$$

O funcional energia representado pela expressão (3.18) não corresponde a energia eletrônica verdadeira do sistema por estar associado a um sistema de elétrons não interagentes pela expressão (3.16). Além disso, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ pode não representar o estado fundamental do sistema, sendo necessário partir para o segundo teorema de Hohenberg e Kohn.

Teorema 2: *A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ correta.*

Com isto, a partir da minimização da energia em função da densidade eletrônica, um mínimo da energia será encontrado apenas para a correta densidade eletrônica do estado fundamental. Estando a densidade eletrônica sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N, \quad (3.20)$$

tomando a variação de $E[\rho]$ com esse vínculo, tem-se

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (3.21)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange introduzido para garantir a conservação do número de partículas e é interpretado como o potencial químico do sistema.

Fazendo a substituição da expressão (3.18) em (3.21), tem-se

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ T_s[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (3.22)$$

A partir das propriedades da derivação funcional, resta

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho] - \mu = 0. \quad (3.23)$$

com v_{xc} o potencial de troca-correlação, dado por

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}. \quad (3.24)$$

A expressão (3.23) pode ser reescrita como a equação de Schrödinger para uma partícula sob um potencial $v_{KS}(\mathbf{r})$,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.25)$$

onde o potencial $v_{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})$, é conhecido como potencial efetivo de Kohn-Sham. As soluções desta equação fornecerão funções de onda que reproduzem a densidade de cargas do sistema original, através da relação

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.26)$$

As equações (3.25) e (3.26) são conhecidas como equações de Kohn-Sham, onde as funções ϕ_i e as energias ε_i são os orbitais e autovalores de Kohn-Sham, respectivamente. Como o potencial efetivo $v_{KS}(\mathbf{r})$ depende da densidade $\rho(\mathbf{r})$ e obter $\rho(\mathbf{r})$ depende de conhecer $v_{KS}(\mathbf{r})$, a solução da equação (3.25) deve ser obtida através de um cálculo auto-consistente. Inicialmente um valor inicial $\rho_i(\mathbf{r})$ será escolhido e, com isso, o potencial $v_{KS}(\mathbf{r})$ será construído. A partir dos orbitais de Kohn-Sham provenientes da solução da equação (3.25), a densidade eletrônica $\rho_{i+1}(\mathbf{r})$ será obtida pela equação (3.26). As densidades eletrônicas $\rho_i(\mathbf{r})$ e $\rho_{i+1}(\mathbf{r})$ serão comparadas e se ambas forem equivalentes, dentro de um critério de convergência, $\rho_{i+1}(\mathbf{r})$ é a densidade procurada. Caso o critério não seja satisfeito, é feita uma combinação destas densidades para a criação de uma nova densidade inicial. Estas etapas são repetidas até que o critério de convergência seja satisfeito.

Com o conhecimento da densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental, a energia total do estado fundamental será obtida de

$$E[\rho_0] = T_s[\rho_0] + \int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho_0], \quad (3.27)$$

onde ao substituírmos $v(\mathbf{r}) = v_{KS}(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})$, temos

$$E[\rho_0] = T_s[\rho_0] + \int v_{KS}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho_0]. \quad (3.28)$$

A partir da equação (3.25), temos

$$E[\rho_0] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}[\rho_0]\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_0]. \quad (3.29)$$

que é a energia total escrita em função dos autovalores ε_i .

Assim, para solucionar o problema do sistema eletrônico é necessário o conhecimento do termo de troca e correlação E_{xc} . Devido a não existência de uma expressão exata em termos da densidade eletrônica e o custo computacional para a descrição exata deste termo, geralmente são utilizadas aproximações para descrevê-lo. Contudo, um número alto de partículas, núcleos ou elétrons, no sistema também geram um custo computacional

para descrevê-los de forma correta e solucionar os Hamiltonianos eletrônicos e nucleares. Nas seções a seguir, além de um breve comentário sobre as aproximações sugeridas para o termo E_{xc} , são apresentadas algumas aproximações para reduzir o custo computacional da descrição do sistema atômico.

3.2 APROXIMAÇÕES PARA O TERMO DE TROCA E CORRELAÇÃO

Uma estratégia de abordar a energia de troca e correlação E_{xc} é tratá-la como a soma de dois termos,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (3.30)$$

sendo E_x a energia de troca e E_c a constante média de acoplamento do termo de correlação, sendo este o termo de maior dificuldade de se representar. O termo de troca, assim como o de energia cinética da equação (3.16), é conhecido como um funcional dos orbitais do sistema não interagente, que por sua vez pode ser representado como um funcional da densidade (KOHANOFF, 2006). Este termo, embora conhecido para uma função dos orbitais da partícula simples, envolve o cálculo de integrais com alto custo computacional.

Em contrapartida, não há um tratamento de nível compatível de precisão para o termo E_c , dessa forma, se o termo E_x for exato, ele não consegue compensar qualquer erro proveniente do cálculo de E_c . Com isso, se faz necessário uma aproximação que trate os termos E_x e E_c de forma similar, uma vez que a quantidade realmente significativa é a soma de ambos, ou seja, a energia E_{xc} .

A primeira aproximação para o termo E_{xc} foi proposta por Kohn e Sham (1965), onde o sistema eletrônico não homogêneo é considerado localmente homogêneo, sendo assim, o termo E_{xc} usado é aquele que corresponde ao do gás de elétrons homogêneo. Nesta aproximação, considera-se que $\rho(\mathbf{r})$ varia de forma uniforme, de modo que nas vizinhanças de um determinado ponto \mathbf{r} a densidade possa ser considerada constante. Então, o sistema pode ser dividido em volumes infinitesimais, com seu interior contendo um gás de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ constante, com o cálculo da energia de troca e correlação mais simples. A energia de troca e correlação do sistema será obtida a partir da soma das contribuições de todos volumes infinitesimais. Este é o princípio básico da aproximação de densidade local (LDA, do inglês *local density approximation*).

Em geral, o termo de troca é dado pela expressão de Dirac para o gás de elétrons homogêneo, onde

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}. \quad (3.31)$$

Devido a complexidade do termo de correlação, mesmo para um gás de elétrons homo-

gêneo, foram necessárias simulações com Monte Carlo Quântico para obter ε_c com alta precisão para vários valores da densidade (KOHANOFF, 2006). Diversas formas de representar estes valores calculados foram criadas e com o intuito de tornar os procedimentos computacionais mais práticos e simples, geralmente essas energias têm sido parametrizadas em função do raio de Wigner r_s . Este raio é definido como o raio da esfera de volume equivalente ao de um elétron livre e está relacionado com a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ por

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (3.32)$$

Um exemplo de parametrização muito utilizada é a de Perdew e Zunger (1981), sendo esta a utilizada neste trabalho. Nesta, a função de correlação foi parametrizada para o gás de elétrons homogêneo com e sem polarização de spin, apresentando uma expressão para sistemas com $r_s \geq 1$ e sistemas com $r_s < 1$, sistemas estes com alta densidade eletrônica.

As expressões ao se utilizar a aproximação LDA com a parametrização de Perdew e Zunger são escritas como

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{0,458}{r_s}, \quad (3.33)$$

$$\varepsilon_c[\rho] = \frac{\gamma}{(1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s)}, \quad r_s \geq 1 \quad (3.34)$$

$$= A \ln(r_s) + B + C r_s \ln(r_s) + D r_s, \quad r_s < 1 \quad (3.35)$$

onde $A, B, C, D, \beta_1, \beta_2$ e γ são as constantes parametrizadas por Perdew e Zunger para ajustar a dependência da energia de correlação com r_s de um sistema de gás de elétrons uniforme, sendo elas diferentes para sistemas com e sem polarização de spin. A expressão utilizada para o termo de troca é a expressão (3.31) em função do raio de Wigner.

A aproximação LDA tem se mostrado satisfatória para o estudo de muitos sistemas, apresentando características em seus resultados bastante gerais e bem conhecidas (KOHANOFF, 2006). Esta aproximação tende a superestimar as energias de ligações de moléculas e as energias de coesão de sólidos, contudo, propriedades estruturais, como parâmetro de rede, ângulos de ligação e frequências vibracionais, são reproduzidas com valores próximos dos experimentais. Normalmente, no cálculo de estrutura de bandas de sistemas semicondutores o valor do *gap* de energia é muito menor do que o experimental, mas a forma e dispersão dos níveis para as bandas de valência e condução se mostram semelhantes ao experimental (DALPIAN, 2003).

A fim de corrigir os problemas encontrados com o uso do método LDA e devido à densidade não ser homogênea em sistemas reais, utiliza-se na DFT um refinamento na LDA, expressando o funcional de E_{xc} em termos, não apenas da densidade eletrônica local, mas também de sua variação. Essa aproximação é conhecida como expansão generalizada em termos de gradiente (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*),

tendo como forma

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}. \quad (3.36)$$

Assim como na LDA, os termos $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ podem ser escritos de diversas maneiras sendo alguns construídos para representar específicos sistemas (DALPIAN, 2003). Estes funcionais tendem a melhorar a descrição das energias de ligações e atômicas, assim como, o valor do *gap* de energia. Entretanto, parece haver uma limitação na precisão que a GGA pode alcançar, ligada a descrição do termo de troca (KOHANOFF, 2006). Outras aproximações podem ser encontradas na literatura, como os funcionais meta-GGA e híbridos, não sendo discutidos neste trabalho.

3.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA ATÔMICO

Devido aos sistemas cristalinos serem idealizados como uma repetição periódica de pontos no espaço infinito, não só o número de átomos, mas o número de estados eletrônicos que os representam é infinito. Na prática, o sistema é representado por uma célula unitária, considerada se repetir infinitamente no espaço ao seu redor, com isso, os estados eletrônicos devem satisfazer

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{T}), \quad (3.37)$$

onde \mathbf{r} é o vetor posição e \mathbf{T} é o vetor de translação da rede. Uma abordagem semelhante é feita em simulações de dinâmica molecular, conforme pode ser conferido no capítulo anterior.

Ondas planas são soluções da equação de Schrödinger na presença de um potencial externo constante e satisfazem a condição de periodicidade. Contudo, na proximidade dos núcleos atômicos, o potencial externo deixa de ser constante, fazendo com que uma simples onda plana não seja mais solução da equação de Schrödinger, mas uma combinação linear de ondas planas seja (KOHANOFF, 2006). Com a inclusão de um número quântico \mathbf{k} , temos pelo teorema de Bloch que a função de onda que soluciona a equação (3.25) pode ser expandida na forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.38)$$

sendo \mathbf{G} um vetor de translação da rede recíproca e $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ os coeficientes de Fourier da expansão.

A precisão do cálculo está relacionada com o número de termos levados em consideração na expansão, porém isto acaba gerando um alto custo computacional. Como

os valores dos coeficientes $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ decrescem com o aumento da energia cinética, dada por $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$, é possível realizar um truncamento em um número finito de termos da expansão, limitando a ondas com energia cinética menor que uma energia de corte E_{corte} (KOHANOFF, 2006), ou seja,

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{\text{corte}}. \quad (3.39)$$

Essa limitação garante uma maior eficiência deste método no cálculo.

Como as ondas planas não se movem junto com os átomos, todas regiões do espaço serão representadas com a mesma precisão. Isto gera uma desvantagem ao se estudar supercélulas e sistemas que não sejam tridimensionais, devido ao gasto computacional usado para representar o vácuo que preenche a caixa.

A partir da descrição dos orbitais conforme a expressão (3.38), temos que a densidade eletrônica deixa de ser calculada sobre um número infinito de átomos passando a necessitar de um número infinito de pontos \mathbf{k} . Devido a semelhança de funções de ondas em pontos \mathbf{k} próximos, é possível reduzir a quantidade de pontos necessários para solucionar o problema. Diferentes abordagens existem para escolha e peso ω nos cálculos destes pontos, denominados pontos especiais.

Um método muito utilizado é o método Monkhorst-Pack que define uma malha de pontos \mathbf{k} com peso unitário na zona de Brillouin. Ao definir pontos fora da primeira zona, pontos equivalentes no interior dela serão escolhidos e cada vez que um ponto for gerado novamente, seu peso é aumentado. No final, os pontos são normalizados de modo que $\sum_i \omega_i = 1$. Dessa forma, a densidade eletrônica passa a ser escrita como

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{PE} \omega_{\mathbf{k}} |\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.40)$$

onde o termo 2 aparece devido à possível ocupação de dois elétrons em cada sub-camada e PE é o número de pontos especiais.

Mesmo com as abordagens utilizadas para reduzir o custo computacional, reduzindo o número de termos da expansão de ondas planas e o número de pontos \mathbf{k} , um custo muito alto computacionalmente seria gasto para descrever totalmente as funções de ondas dos sistemas. Isto ocorre devido as funções de ondas reais dos sistemas apresentarem nós na região nuclear. Gerados pelos fortes potenciais dos núcleos que levam a uma forte variação nas funções de ondas eletrônicas nas suas proximidades, esses nós necessitam da inclusão de mais ondas planas para sua descrição, ocasionando um aumento computacional.

Para tornar o cálculo mais viável sem perder as características dos átomos que serão trabalhados, uma simplificação é considerar que apenas os elétrons das camadas mais externas do átomo, chamados de elétrons de valência, participam das ligações químicas. Com isso, o átomo é dividido em duas partes: uma constituída pelos elétrons de valência e

outra pelo caroço iônico, este formado pelo núcleo e os elétrons mais internos. O potencial nuclear em adição ao potencial dos elétrons do caroço é substituído por um pseudopotencial, o qual atuará sobre os elétrons de valência. O uso desse pseudopotencial elimina a necessidade de se introduzir os estados da região do caroço iônico, substituindo a função de onda nessa região por uma função suave e sem nós, podendo ser descrita por um conjunto menor de ondas planas.

Com uso dos pseudopotenciais, somente os elétrons de valência serão tratados explicitamente na equação (3.25). Além disso, mais termos serão acrescentados à equação (3.25), contudo, menos ondas planas serão necessárias para sua resolução.

4 CONDUTIVIDADE TÉRMICA EM SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

A condutividade térmica é definida a partir da Lei de Fourier, descrita pela equação (1.1), como o fluxo de calor por unidade de área pelo gradiente da temperatura do sistema. A partir da formulação cinética da condução térmica em gases, a condutividade térmica κ é definida como

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l, \quad (4.1)$$

onde C é o calor específico, v a velocidade e l o livre caminho percorrido pela partícula que transporta energia.

Nos sólidos, a energia térmica pode ser transmitida por diversos transportadores diferentes. Estes transportadores podem ser elétrons, buracos, modos normais de vibração da rede (fônons), ondas eletromagnéticas, ondas de spin ou outras excitações (TRITT, 2004). Assim, em geral é possível escrever a condutividade térmica de um sistema como a soma das contribuições de cada transportador α , ou seja

$$\kappa = \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha}, \quad (4.2)$$

que ao ser combinada com a equação (4.1), pode ser representada por

$$\kappa = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} C_{\alpha} v_{\alpha} l_{\alpha}. \quad (4.3)$$

A condutividade térmica κ de sólidos varia drasticamente em magnitude e dependência com a temperatura, de um material para outro. Estas variações são causadas devido a fatores como concentração de condutores, tamanhos das amostras, defeitos ou imperfeições na rede, interações entre condutores e fônons, entre outros. Sistemas metálicos apresentam como principal contribuinte para a condução térmica seus elétrons, enquanto que, sistemas não-metálicos apresentam baixa contribuição dos elétrons no transporte de calor. Os modos normais de vibração ou fônons são os principais contribuintes de κ em sistemas não-metálicos, senão únicos (TRITT, 2004), sendo κ denominado de condutividade térmica de rede nesses casos.

Considerando uma função de distribuição de fônons $N_{\mathbf{q}}$, que representa o número médio de fônons com vetor de onda \mathbf{q} , no equilíbrio como

$$N_{\mathbf{q}}^0 = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T) - 1}, \quad (4.4)$$

onde $\omega_{\mathbf{q}}$ é o frequência do fônon com vetor de onda \mathbf{q} . Através da equação do transporte de Boltzmann (BTE, do inglês *Boltzmann Transport Equation*), assume-se que os processos

de espalhamento tendem a restaurar a distribuição $N_{\mathbf{q}}$ ao seu equilíbrio $N_{\mathbf{q}}^0$ com uma taxa proporcional a partir da distribuição do equilíbrio, assim,

$$\frac{N_{\mathbf{q}} - N_{\mathbf{q}}^0}{\tau_q} = -(\mathbf{v}_g \cdot \nabla T) \frac{\partial N_{\mathbf{q}}^0}{\partial T}, \quad (4.5)$$

onde τ_q o tempo de relaxação de espalhamento dos fônons e \mathbf{v}_g a velocidade de grupo dos fônons, definida pelo gradiente da energia de superfície, ou seja,

$$\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}, \quad (4.6)$$

A partir da multiplicação da velocidade de grupo e da energia média dos fônons, obtém-se o fluxo de calor por unidade de área devido aos fônons de modo \mathbf{q} , ou seja,

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{v}_g N_{\mathbf{q}} \tau_q \hbar \omega_{\mathbf{q}}, \quad (4.7)$$

que ao ser substituída pela equação (4.5), resulta em

$$\mathbf{J} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \left[-\hbar \omega_{\mathbf{q}} \mathbf{v}_g^2 \nabla T \langle \cos^2 \theta \rangle \frac{\partial N_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} \tau_q + \hbar \omega_{\mathbf{q}} \mathbf{v}_g N_{\mathbf{q}}^0 \right], \quad (4.8)$$

com θ o ângulo entre a velocidade de grupo e o gradiente de temperatura. O segundo termo da direita tende a zero ao ser feito o somatório em \mathbf{q} , assim,

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \mathbf{v}_g^2 \nabla T \frac{\partial N_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} \tau_q. \quad (4.9)$$

A partir da equação (1.1), temos que a condutividade térmica de rede pode ser obtida pela expressão

$$\kappa = -\frac{\mathbf{J}}{\nabla T} = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \mathbf{v}_g^2 \frac{\partial N_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} \tau_q. \quad (4.10)$$

Estimar de forma precisa os tempos de relaxação de espalhamento de vários fônons é uma tarefa difícil de ser feita, geralmente. Assim, para se obter resultados significativos é necessário levar em consideração algumas suposições provenientes da teoria de Debye. Estas suposições consideram que a velocidade de grupo é substituída por uma velocidade média para os fônons, aproximadamente igual a velocidade do som nos sólidos, sendo as velocidades dos fônons a mesma para todas polarizações e relacionando $\omega_{\mathbf{q}} = v_{\mathbf{q}}$ para todos ramos dos fônons.

Fazendo uso destas suposições, o somatório da equação (4.10) pode ser substituído por uma integral,

$$\kappa = \frac{1}{3V} \int \hbar \omega v^2 \frac{\partial N_{\mathbf{q}}^0}{\partial T} \tau_q f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (4.11)$$

onde a variável de integração pode ser substituída pela relação $\omega = v\mathbf{q}$ considerada, assim, $f(\mathbf{q})d\mathbf{q} = (3\mathbf{q}^2/2\pi^2)d\mathbf{q}$ pode ser substituído por $f(\omega)d\omega = (3\omega^2/2\pi^2v^3)d\omega$. Substituindo a equação (4.4) e fazendo a derivada em função da temperatura, temos

$$\kappa = \frac{1}{3V} \int_0^{\omega_D} \hbar\omega v^2 \frac{(\hbar\omega/k_B T^2) \exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} \tau_q(3\omega^2/2\pi^2v^3) d\omega, \quad (4.12)$$

com ω_D a frequência de Debye que relaciona o número total de todos modos de fônons distinguíveis, dada por

$$3N = \int_0^{\omega_D} f(\omega) d\omega. \quad (4.13)$$

Para simplificação é feita a substituição $x = \hbar\omega/k_B T$ e definida a temperatura de Debye $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$, assim

$$\kappa = \frac{1}{3V} \frac{k_B^4}{2\pi^2 v \hbar^3} T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_q(x) \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx, \quad (4.14)$$

Pela aproximação de Debye, o calor específico de rede diferencial pode ser escrito como

$$C(x)dx = \frac{1}{V} \frac{3k_B^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} T^3 \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx. \quad (4.15)$$

Além disso, o livre caminho médio dos fônons é dado por $l(x) = v\tau_q(x)$. Dessa forma, a condutividade térmica de rede pode ser escrita como

$$\kappa = \frac{1}{3} \int_0^{\theta_D/T} C(x) v l(x) dx, \quad (4.16)$$

que é análoga a equação (4.3) proveniente da teoria cinética dos gases.

Os vários processos que dissipam os fônons assumem-se serem independentes um dos outros e se possível o cálculo do tempo de relaxação para cada processo, é possível escrever

$$\tau_q^{-1}(x) = \sum_i \tau_i^{-1}. \quad (4.17)$$

Em geral, os vários processos de dissipação i dependerão da temperatura e frequência dos fônons. Na aproximação de Debye, os processos de espalhamento dos fônons são resistivos e chamados de processos *umklapp* ou processos-U. Estes processos tendem a restaurar a distribuição de equilíbrio dos fônons, contribuindo para a resistividade térmica. Contudo, existem processos não-resistivos e que conservam o momento total do cristal que não contribuem para a resistividade térmica, mas influenciam na condutividade térmica. Esses processos são chamados de processos normais ou processos-N e têm o efeito de transferir energia entre os diferentes modos dos fônons, impedindo grandes desvios da distribuição de equilíbrio. Em adição a estes processos, uma grande variedade de outros tipos de mecanismos de dissipação são considerados na literatura, como interação fôn-

fônon, fônon-elétron, bordas do cristal, pontos de defeitos, entre outros.

4.1 CÁLCULO DE κ EM DINÂMICA MOLECULAR

Como os elétrons não são considerados explicitamente, o transporte térmico relativo aos elétrons, principal portador em sistemas metálicos, não pode ser estudado com o uso de simulações de DM. Entretanto, conforme mencionado anteriormente, sistemas não-metálicos apresentam os modos vibracionais como principais transportadores, que em conjunto do fato de poder trabalhar com sistemas de dimensões maiores, constituídos de até alguns milhares de átomos, fazem dos métodos de DM os mais utilizados para estudar o comportamento da condutividade térmica em sistemas não-metálicos.

Os métodos de cálculo da condutividade térmica com simulações de dinâmica molecular podem ser separados em métodos de equilíbrio (EMD) e de não equilíbrio (NEMD). Para a predição de κ ou propriedades dos fônons, as simulações de dinâmica molecular devem ser simuladas em um ensemble *NVE*, devido as técnicas de análise relevantes dependerem de correlações (MCGAUGHEY; LARKIN, 2014). Além do ensemble *NVE*, potenciais que descrevam de forma correta as vibrações do sistema se fazem necessários. Contudo, a maioria dos potenciais disponíveis não são ajustados para descrição dos fônons ou propriedades térmicas, tendo como resultado uma predição pobre das medidas experimentais de κ .

A seguir serão descritos os métodos mais utilizados pela literatura atual para simulações de dinâmica molecular, sendo eles o método de Green-Kubo, do tipo EMD, e os métodos NEMD conhecidos como direto e Müller-Plathe.

4.1.1 Método de Green-Kubo

Amplamente utilizado no cálculo da condutividade térmica de sistemas bulk (SHI-OMI, 2014), este método utiliza flutuações locais do fluxo de calor para computar a condutividade térmica através do teorema de flutuação-dissipação. É considerado como um método de equilíbrio por não apresentar perturbação no sistema para o cálculo da condutividade térmica.

A condutividade térmica κ será calculada baseada na expressão de Green-Kubo, dada por

$$\kappa_{GK}(\tau) = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\tau \langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle dt, \quad (4.18)$$

onde V e T são respectivamente o volume e temperatura do sistema, τ é o tempo requerido

pela função de correlação para decair a zero e k_B é a constante de Boltzmann. O conjunto dado por $\langle \mathbf{J}(0) \cdot \mathbf{J}(t) \rangle$ representa a função de autocorrelação do fluxo de calor. O fluxo de calor é escrito como

$$\mathbf{J} = \frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{r}_i(t) \epsilon_i(t), \quad (4.19)$$

onde o vetor $\mathbf{r}_i(t)$ é a coordenada dependente do tempo do átomo i e $\epsilon_i(t)$ é a energia do átomo i . Expandindo a expressão, tem-se que o fluxo de calor é calculado por

$$\mathbf{J} = \sum_i e_i \dot{\mathbf{r}}_i - \sum_i \mathbf{S}_i \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (4.20)$$

com \mathbf{S}_i o tensor tensão por átomo e $\dot{\mathbf{r}}_i$ a velocidade. O código computacional LAMMPS, comumente utilizado em trabalhos para o estudo da condutividade térmica, faz uso desta expressão para o cálculo de κ .

A utilização deste método implica em algumas medidas que acabam por afetar o custo computacional da simulação. Inicialmente, o sistema precisa ser grande o suficiente para garantir um valor de κ independente do tamanho. Dessa forma, várias simulações com variação das dimensões do sistema devem ser realizadas para a escolha do tamanho apropriado para o cálculo de κ . Além disso, é necessário especificar com precisão o valor convergido da função de autocorrelação. Para isso, o tempo de correlação usado deve ser longo o suficiente para capturar o decaimento completo, que será relacionado ao mais longo tempo de vida do fônon (MCGAUGHEY; LARKIN, 2014).

Embora apresente estas desvantagens computacionais, a partir de uma simulação com o método de Green-Kubo é possível o cálculo de κ em diferentes direções do sistema de forma simultânea. Ademais, o valor resultante de κ equivale ao valor do sistema bulk, sendo este independente das dimensões do sistema.

4.1.2 Métodos NEMD

Estes métodos tem como estratégia geral o cálculo de κ a partir da resposta medida da aplicação de uma perturbação no sistema. Os modos mais comuns e intuitivos de perturbações envolvem o uso de um gradiente constante ou um fluxo constante de calor, permitindo assim a extração direta de κ (SHIOMI, 2014).

Devido o uso de perturbações no sistema, por simulação é possível apenas a extração de κ em uma das direções do sistema. Esses métodos são úteis para a investigação do comportamento do efeito de tamanho em nanoestruturas (SHIOMI, 2014), uma vez que este valor de κ é dependente das dimensões do sistema simulado. Para os casos em que a condutividade não converge com o aumento das dimensões do sistema, como sistemas

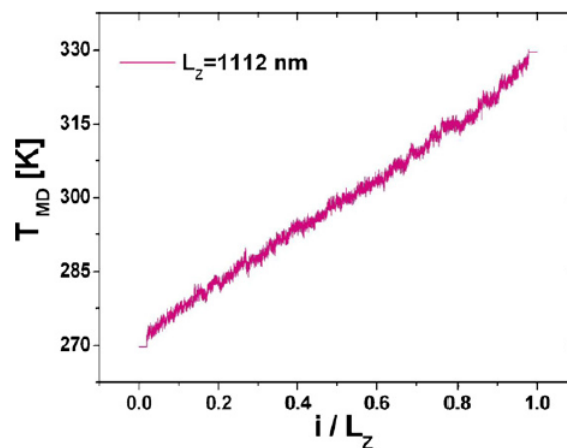
bulk, se faz necessário um número maior de simulações para a utilização do método de extrapolação linear (SCHELLING; PHILLPOT; KEBLINSKI, 2002; SELLAN et al., 2010).

4.1.2.1 Método direto

Este método consiste na aplicação de um fluxo de calor conhecido através da amostra a ser simulada e o gradiente da temperatura resultante $\partial T/\partial z$ é medido (LANDRY; MCGAUGHEY, 2009). A condutividade térmica será calculada pela expressão da Lei de Fourier, conforme equação (1.1). A aplicação do fluxo de calor pode ser feita através do uso de dois termostatos com diferentes temperaturas ou da aplicação/retirada de energia térmica em duas regiões do sistema.

Há diversos modos de configurar o sistema para o cálculo da condutividade. Um dos modos consiste na fixação dos átomos das bordas do sistema na direção em que se pretende estudar o sistema. Posteriormente, a região mais próxima aos átomos fixos de uma extremidade é definida como um reservatório de calor, enquanto a região na extremidade oposta é definida como um sumidouro de calor. A Figura 4.1 apresenta o perfil de temperatura de um sistema como o descrito acima. Outra configuração do sistema, con-

Figura 4.1 – Perfil de temperatura utilizando o método direto. O termo i representa o número da região do nanofio em que a temperatura foi computada.



Fonte: Adaptado de Yang, Zhang e Li (2010).

siste na divisão do sistema em regiões de mesmo tamanho. Destas regiões, duas serão escolhidas de forma que a distância entre elas e as imagens tenham a mesma distância. Uma das regiões será definida como o reservatório térmico, enquanto a outra será o sumidouro de calor.

Como diferença principal entre as configurações, tem-se que a primeira utiliza a dimensão total do sistema na direção de estudo, enquanto na segunda será utilizada apenas a metade da dimensão. Entretanto, a segunda configuração mantém a continuidade

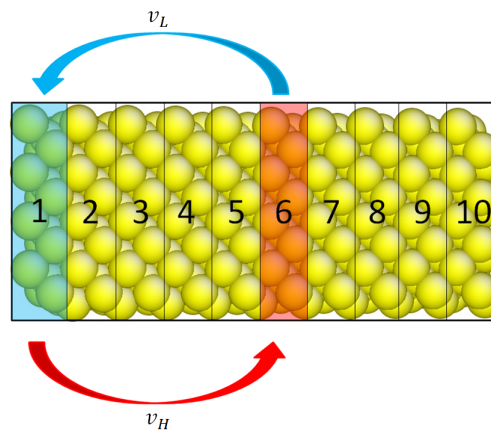
do sistema ao usar as condições periódicas de contorno, o que não ocorre na primeira devido aos átomos fixos nas extremidades.

4.1.2.2 Método de Müller-Plathe

Como na segunda configuração descrita no método direto, a caixa de simulação é dividida em regiões ou fatias de mesmas dimensões em uma das direções da caixa, sendo um número M par de regiões. O sumidouro de calor será estabelecido na primeira região do sistema, enquanto o reservatório térmico estará na região mais próxima do centro, definida por $(M/2 + 1)$.

Em diferença ao método direto, neste método um fluxo de calor é gerado através do gradiente de temperatura entre as duas regiões. Este gradiente de temperatura será estabelecido pela troca das velocidades das partículas das regiões. A cada número de passos, o valor da velocidade da partícula de maior energia térmica, ou seja, de maior velocidade, na primeira região é trocado pelo valor da velocidade da partícula de menor energia térmica da região central. Um esquema simples do método de Müller-Plathe pode ser visto na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Esquema simples do método de Müller-Plathe, onde v_H e v_L representam as velocidades de maior e menor módulo, respectivamente.



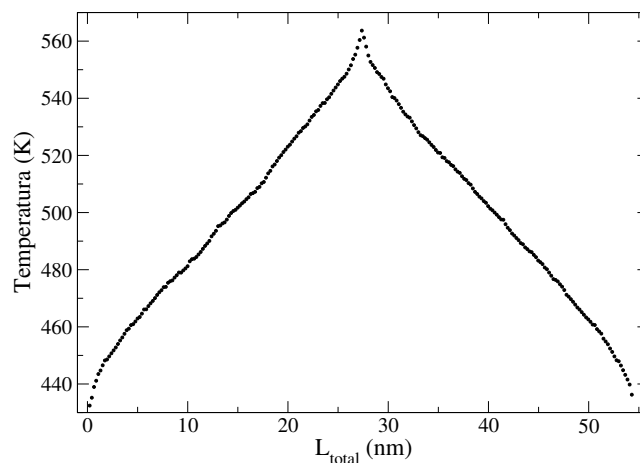
Este método foi desenvolvido por Muller-Plathe (1997) e por se tratar de um método reverso ao método experimental de medições de κ , este método também é denominado de *Reverse Non-Equilibrium Molecular Dynamics* ou RNEMD. Enquanto que no método experimental, um gradiente de temperatura é gerado pela imposição de um fluxo, no método RNEMD o gradiente é imposto e gera um fluxo de calor na simulação.

Diferente do método direto, a descrição da condutividade térmica nesse método será dada por

$$\kappa_{MP} = -\frac{P}{2\tau L_x L_y \langle \partial T / \partial z \rangle}, \quad (4.21)$$

onde a direção z do sistema foi considerada para estudo. Nesta expressão, o termo P se refere ao momento total transferido de uma fatia para a outra, com L_x e L_y as dimensões da amostra nas direções x e y , respectivamente. O termo τ se refere ao tempo de simulação em que as trocas ocorreram. Como haverá um gradiente de temperatura da primeira faixa com a faixa central e um da faixa central a primeira faixa da célula imagem na direção z , o fator 2 no denominador se faz necessário. Esses dois gradientes se devem a periodicidade imposta ao sistema. Um perfil de temperatura de um sistema nanoestruturado é apresentada na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Perfil da temperatura em relação ao comprimento total de um nanofio com seção transversal de 4.71 nm^2 e comprimento de 54.3 nm , para o método de Müller-Plathe.



Fonte: Lorensen (2014)

Da mesma forma que o método direto, este método necessita do aumento do tamanho do sistema para prever a condutividade térmica de sistemas bulk. Além disso, vale ressaltar que apenas metade do comprimento do sistema simulado será considerado como comprimento da amostra.

4.2 CÁLCULO DE κ A PARTIR DE DFT

Uma das principais metodologias encontradas na literatura para o cálculo da condutividade térmica proveniente das vibrações da rede utilizando simulações de DFT, consiste no cálculo de κ pela equação

$$\kappa = \frac{1}{NV_0} \sum_{\lambda} C_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda} \otimes \mathbf{v}_{\lambda} \tau_{\lambda}, \quad (4.22)$$

que provém da resolução da equação do transporte de Boltzmann pelo método de aproximação da relaxação do tempo (RTA, do inglês *relaxation-time approximation*), equivalente a equação (4.16). Nessa expressão, o sufixo λ representa o vetor de onda \mathbf{q} e ramo do

fônon j , assim, $\lambda = (\mathbf{q}, j)$. Os termos N e V_0 são o número de células unitárias no sistema e o volume da célula unitária.

O software phono3py, utilizado neste trabalho, calcula os termos da equação (4.22) a partir da interação fônon-fônon usando a abordagem de supercélula e deslocamento finito. Nesta metodologia, a célula unitária é expandida para supercélulas com átomos fora do equilíbrio. A partir destes deslocamentos, são calculadas as forças de segunda (devido a um átomo deslocado na supercélula) e terceira ordem (devido a dois átomos deslocados) para cada átomo do sistema através de um cálculo auto-consistente de DFT. As forças de segunda ordem serão utilizadas para calcular a velocidade de grupo dos fônons. As constantes de força de segunda e terceira ordem serão utilizadas para obter a força de interação fônon-fônon entre três fônons, representada por $\Phi_{-\lambda\lambda'\lambda''}$. Essa força será utilizada para calcular os tempos de vida dos fônons, dados pela expressão

$$\tau_\lambda = \frac{1}{2\Gamma_\lambda(\omega_\lambda)}, \quad (4.23)$$

onde

$$\Gamma_\lambda(\omega_\lambda) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\lambda'\lambda''} \Delta(-\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') N_{\lambda'\lambda''}(\omega) |\Phi_{-\lambda\lambda'\lambda''}|^2. \quad (4.24)$$

O termo Δ é definido como 1 se a igualdade dos vetores de onda $\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = \mathbf{G}$ for verdadeira e 0 caso contrário, onde \mathbf{G} é o vetor da rede recíproca. Uma relação entre as distribuições do equilíbrio e frequências dos diferentes fônons é dada pelo termo $N_{\lambda'\lambda''}(\omega)$, definido pela expressão

$$N_{\lambda'\lambda''}(\omega) = (n_{\lambda'} + n_{\lambda''} + 1)\delta(\omega - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) + (n_{\lambda'} - n_{\lambda''}) \times [\delta(\omega + \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}) - \delta(\omega - \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''})], \quad (4.25)$$

onde n_λ é a distribuição dos fônons no equilíbrio, dada pela equação (4.4).

Enquanto isso, o calor específico por modo vibracional será dada pela equação

$$C_\lambda = k_B \left(\frac{\hbar\omega_\lambda}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega_\lambda/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_\lambda/k_B T) - 1]^2}, \quad (4.26)$$

equivalente a equação (4.15). Dessa forma, como os valores obtidos para cada um dos termos é possível obter o valor da condutividade térmica de rede para o sistema estudado.

4.3 PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO E AMBIENTE COMPUTACIONAL

Para as simulações de dinâmica molecular, a metodologia empregada está baseada nos trabalhos encontrados na literatura relacionados ao cálculo da condutividade térmica

de rede. Devido ao sistema de telureto de chumbo ser um dos estudados e apresentar trabalhos de alto impacto na literatura, parte dos parâmetros foi definida de acordo com estes trabalhos (QIU; BAO; RUAN, 2008; QIU et al., 2012). Para o telureto de chumbo foi utilizado um tempo entre passos, *timestep*, de acordo com a literatura de 0,246 fs. Para estas simulações, este parâmetro é escolhido de forma a ser menor que o menor tempo de propagação dos fônons. O telureto de cádmio, por não apresentar trabalhos relacionados ao estudo de κ , foi simulado com um valor de *timestep* de 0,20 fs, para garantir uma simulação suficientemente acurada, contudo, isto gera um número maior de passos na realização das simulações.

As representações dos sistemas cristalinos foram feitas com base nas estruturas cristalinas mais estáveis conhecidas, possuindo dimensões equivalentes nas direções x , y e z . Com o uso de condições periódicas em todas direções, as amostras foram termalizadas em um ensemble *NPT*, sendo submetidos posteriormente a um ensemble *NVE*.

O método de Green-Kubo foi empregado para o cálculo de κ em todos os sistemas, sendo os tempos de correlação apresentados em conjunto aos resultados obtidos dos sistemas. Estes tempos necessitam ser grandes o suficiente para que ocorra o decaimento a zero das funções de autocorrelação do fluxo de calor. As curvas da condutividade térmica dos sistemas são obtidas através da integral das curvas de decaimento das funções de autocorrelação obtidas das simulações. Cinco simulações distintas foram realizadas para que o valor médio de κ fosse calculado através destas, reduzindo a flutuação estatística.

Os sistemas foram simulados com a utilização do código computacional LAMMPS (PLIMPTON; THOMPSON; CROZIER, 2003), acrônimo para *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*. Este programa de dinâmica molecular clássica apresenta um código fonte aberto, possuindo atualizações em um curto período de tempo. Os comandos utilizados para a realização deste trabalho não apresentaram atualizações nas últimas versões, dessa forma, podem ser considerados implementados de forma correta.

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados com o uso do pacote computacional Quantum ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2009). Assim como o LAMMPS, o Quantum ESPRESSO possui seu código fonte aberto, recebendo atualizações periódicas. Este pacote baseia-se na teoria do funcional de densidade, ondas planas e pseudopotenciais. Este código ainda conta com diversas ferramentas externas que fazem uso de suas saídas para o estudo e cálculo de inúmeras propriedades, como propriedades elásticas e de transporte.

Para as simulações de DFT, inicialmente foram obtidos os parâmetros de simulação para cada sistema a ser estudado. Estes parâmetros consistem nas energias de corte das ondas planas e da densidade de cargas e o número de pontos k a serem utilizados, apresentados na discussão dos resultados para cada sistema.

As simulações foram realizadas nos ambientes computacionais Tyr e Ice do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo - CENAPAD, onde os

programas LAMMPS e Quantum ESPRESSO são encontrados na listagem dos programas instalados. Além destes, os ambientes computacionais Tupi, do Centro de Processamento de Alto Desempenho da UFSM, e Minuano, do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais da UFSM, foram utilizados. Até o momento, nos ambientes da UFSM a instalação dos programas é realizada pelo usuário e apresentaram funcionamento adequado e equivalente aos outros ambientes computacionais.

Os pacotes de código aberto Phonopy (TOGO; TANAKA, 2015) e Phono3py (TOGO; CHAPUT; TANAKA, 2015) foram utilizados respectivamente para obtenção da dispersão dos fônons dos sistemas nanoestruturados e do cálculo da condutividade térmica pelo método RTA na solução da equação do transporte de Boltzmann. Em geral, as dimensões das supercélulas utilizadas foram de duas unidades em cada direção. Estes pacotes fazem uso das saídas do programa Quantum ESPRESSO para obter seus resultados, com isso, sua instalação não se faz necessária em computadores de alto desempenho.

5 RESULTADOS

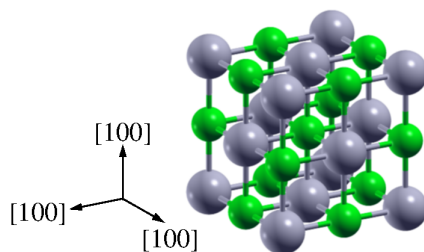
Neste capítulo são apresentados os resultados referentes ao cálculo do coeficiente de condutividade térmica dos sistemas bulk e nanoestruturados de telureto de chumbo (PbTe) e de telureto de cádmio (CdTe). Estes resultados são baseados nas metodologias descritas nos capítulos anteriores, sendo realizadas simulações de dinâmica molecular e cálculos com funcional de densidade eletrônica. Alguns dos parâmetros de simulação obtidos e utilizados são apresentados ao longo do texto.

Devido ao alto número de trabalhos na literatura, o cristal de PbTe foi utilizado para comprovação e compreensão da metodologia empregada neste trabalho, dessa forma, sendo o primeiro a ser apresentado. Seus resultados são divididos de acordo com a metodologia de obtenção. Na sequência são apresentados os resultados obtidos para as nanoestruturas bidimensionais de PbTe. Finalizando o capítulo, são apresentados os resultados para o cristal e nanofolha de CdTe.

5.1 TELURETO DE CHUMBO - PbTe

Em sua forma cristalina, o telureto de chumbo, PbTe, apresenta uma estrutura cúbica do tipo *rock-salt*, equivalente a do cloreto de sódio (NaCl), com parâmetro de rede de $6,46 \text{ \AA}$. Esta estrutura consiste em uma rede cúbica de face centrada com um átomo de Pb e outro de Te em sua base, sendo um deles posicionado na posição $(0, 0, 0)$ e outro em $(a/2, a/2, a/2)$, com a o parâmetro de rede do sistema. Uma representação da estrutura cristalina do PbTe pode ser conferida na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Representação da estrutura cristalina do bulk de PbTe.



Fonte: Acervo do autor.

O cristal de PbTe, é um dos materiais mais estudados para aplicações termoelétricas, devido a sua alta eficiência termoelétrica, quantificado pela figura de mérito ZT , na faixa de temperaturas médias, compreendendo de 400 a 800 K. Sua eficiência termoelétrica tem como um dos principais fatores seu baixo valor de condutividade térmica, sendo este à temperatura ambiente de aproximadamente $2,00 \text{ W/mK}$ (HORI; CHEN; SHIOMI, 2014).

Por se tratar de um semicondutor, com valor de *gap* de energia em torno de 0,19 eV (LACH-HAB et al., 2000), a maior contribuição, se não única, na condução térmica é proveniente das vibrações da rede cristalina. Com isso em mente, podemos dizer que o valor de 2,00 W/mK refere-se ao valor do coeficiente de condutividade térmica de rede, neste capítulo representado pela letra grega κ .

Qiu, Bao e Ruan (2008) parametrizaram um potencial de Buckingham para o PbTe somado a um potencial de Coulomb, que apresentou resultados satisfatórios para simulações da condutividade térmica dos sistemas cristalinos, com valores variando de 2,7 a 1,35 W/mK para temperaturas de 300 a 600 K. Nesta parametrização, as cargas parciais utilizadas foram de $+0,666e$ para o Pb e $-0,666e$ para o Te, sendo os demais valores dos parâmetros apresentados na Tabela 5.1. A partir deste potencial de interação, é possível a simulação de sistemas de PbTe utilizando ferramentas como dinâmica molecular e cálculos de rede.

Tabela 5.1 – Parâmetros do potencial de Buckingham para a interação dos sistemas de PbTe.

	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	Alcance (Å)
Pb-Pb	84203,2	0,0754	61,01	16,0
Pb-Te	92131,5	0,2552	585,70	16,0
Te-Te	1773611,7	0,2565	0,61	16,0

Fonte: (QIU; BAO; RUAN, 2008)

Com base nos inúmeros trabalhos e dados encontrados na literatura sobre o sistema cristalino PbTe, este sistema foi utilizado para validação e conhecimento da metodologia aplicada neste trabalho.

5.1.1 Simulações clássicas: Dinâmica molecular e cálculo de rede

Para os estudos dos sistemas de PbTe a partir de simulações de dinâmica molecular, nossa metodologia baseou-se nos trabalhos encontrados na literatura, utilizando o potencial do tipo Buckingham com cargas parciais para descrição das interações atômicas (QIU; BAO; RUAN, 2008; QIU et al., 2012). Utilizando o código computacional LAMMPS, inicialmente as amostras foram simuladas no ensemble *NPT* por 1,23 ns e, posteriormente no ensemble *NVE* por 615 ps, valores estes suficientes para a termalização adequada das mesmas. O valor de *timestep* adotado equivale ao da literatura, sendo este de 0,246 fs.

Na Tabela 5.2 é possível comparar os valores de parâmetros de rede encontrados neste trabalho pelas diferentes metodologias adotadas em comparação aos valores encontrados na literatura. Como pode ser observado, o parâmetro de rede para o potencial de Buckingham está acima dos valores experimentais encontrados, todavia obtêm erro re-

Tabela 5.2 – Parâmetros de rede.

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)
Este trabalho		
DFT (PAW-GGA)	6,575	38,4
DFT (PAW-GGA-SO)	6,569	36,6
DFT (USPP-LDA)	6,386	48,1
DFT (USPP-LDA-SO)	6,374	46,8
Clássico (Buckingham)	6,522	42,4
Clássico (Buckingham)-300K	6,568	-
Resultados experimentais		
Experimental ^a	6,430	40,0
Experimental ^b	6,462	39,8
Experimental ^b	6,443	41,1
Trabalhos teóricos		
DFT (PAW-GGA) ^b	6,562	39,3
DFT (PAW-GGA-SO) ^b	6,553	37,7
DFT (FP-LAPW-GGA) ^c	6,550	39,5
DFT (USPP-LDA-SO) ^d	6,355	-

Fonte: Acervo do autor;

^a Retirado de: (LACH-HAB et al., 2000);

^b Retirado de: (WRASSE, 2013);

^c Retirado de: (QIU; BAO; RUAN, 2008);

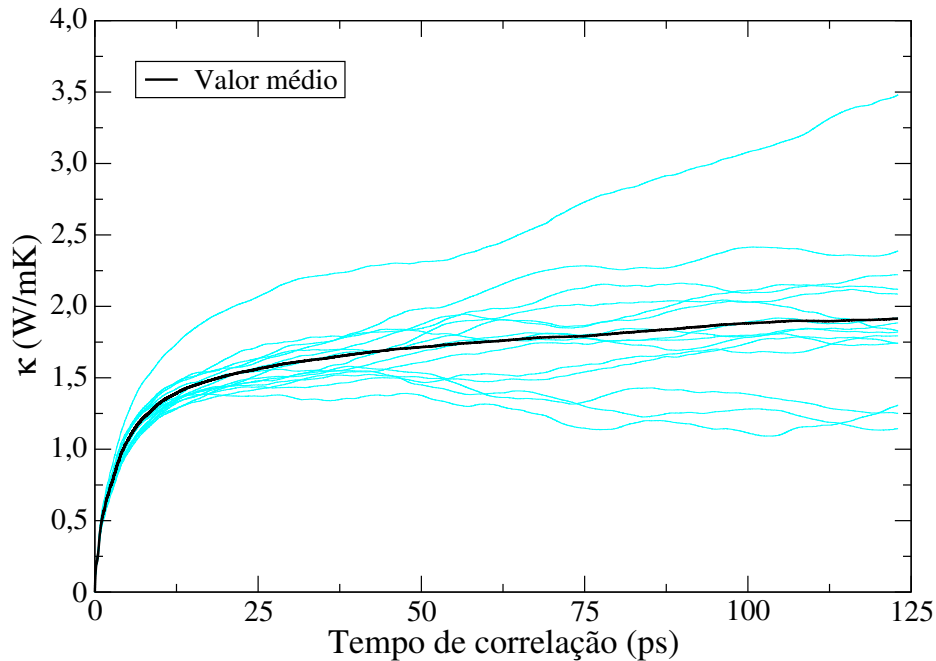
^d Retirado de: (LI; SCHROEDER, 2017).

lativo menor que 1, 5%. A partir dos valores apresentados na Tabela 5.2, é possível definir que o cristal de PbTe é reproduzido de forma coerente pelo potencial de interação.

Para o cálculo do coeficiente de condutividade térmica κ , o método de Green-Kubo foi adotado, uma vez que os métodos de não-equilíbrio (NEMD) não apresentam valores coerentes para sistemas com cargas parciais. As simulações tiveram um tempo total de 12,3 ns, com um tempo de correlação τ de 123 ps. Este tempo de correlação é superior ao apresentado na literatura por Qiu, Bao e Ruan (2008) e foi adotado para uma melhor descrição do decaimento das funções de autocorrelação.

Conforme mencionado no capítulo anterior, o método de Green-Kubo é capaz de fornecer em uma simulação as componentes de κ em diferentes eixos espaciais. Dessa forma, as amostras foram inicialmente definidas com as direções [100], [010] e [001] nos eixos x, y e z, respectivamente. Devido a equivalência destas direções, um valor médio de κ pode ser calculado por cada simulação. Para reduzir a flutuação estatística na determinação do valor de κ para cada amostra e configuração, cinco simulações independentes foram realizadas, gerando no total quinze curvas de κ em função do tempo de correlação. O gráfico da Figura 5.2 apresenta as quinze curvas obtidas a partir de cinco simulações e o valor médio de κ para uma amostra com dimensão de 3 células unitárias (uc) em cada direção a 300 K.

Figura 5.2 – Valor médio de κ (linha em preto) em função do tempo de correlação para o cristal de PbTe a 300 K. Linhas em ciano representam as componentes de κ proveniente das cinco simulações distintas.



Fonte: Acervo do autor.

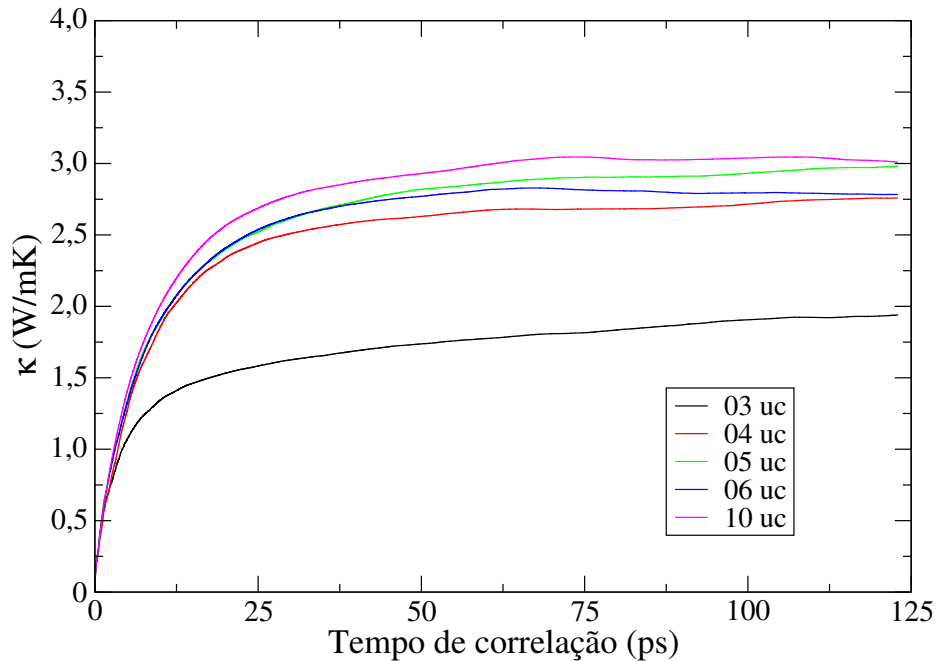
Diferentes dimensões de sistemas foram simuladas para definir o menor tamanho de sistema para a convergência de κ , com intuito de reduzir os efeitos de tamanho finito e o custo computacional das simulações. Para a temperatura de 300 K, as dimensões dos sistemas foram variadas de $3 \times 3 \times 3$ a $10 \times 10 \times 10$ células unitárias, ou seja, de aproximadamente 19 Å a 65 Å de comprimento de aresta. A Figura 5.3 apresenta as curvas médias de κ para as diferentes dimensões do sistema.

Verifica-se que o sistema menor apresenta resultado discrepante em relação aos demais e abaixo do valor de 2,00 W/mK. Contudo, os sistemas de maior tamanho apresentam valores superiores ao valor experimental de κ , mas em concordância aos resultados teóricos encontrados na literatura (QIU; BAO; RUAN, 2008; MURAKAMI et al., 2013). Com estes resultados, a amostra $6 \times 6 \times 6$ foi definida como melhor escolha para prosseguir com os cálculos do cristal.

A partir da escolha do tamanho da amostra, o comportamento de κ com a variação da temperatura do sistema pode ser estudado. Simulações com a mesma metodologia foram realizadas para temperaturas de 400 e 500 K. Os resultados destas simulações são satisfatórios com os apresentados na literatura e com o comportamento esperado para esta faixa de temperatura. Como pode ser observado na Figura 5.4, o aumento da temperatura propicia o decréscimo de κ , devido ao aumento de fônons no sistema e, conseqüentemente, ao número de espalhamentos sofridos pelos mesmos.

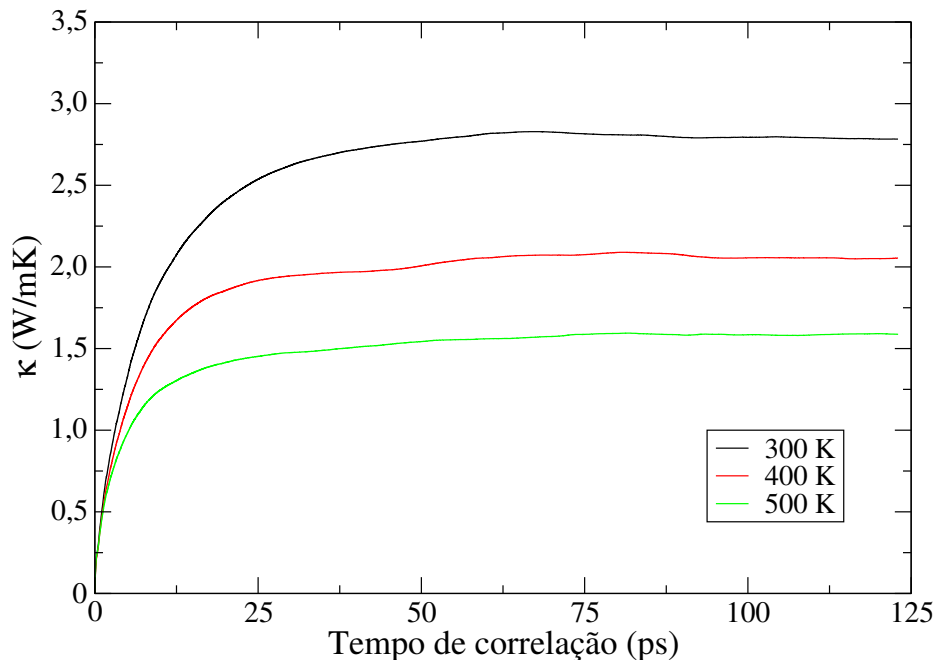
Por se tratar de uma simulação computacional, é possível a criação de amostras que possuam as mais distintas direções cristalinas em seus eixos, desde que sejam mu-

Figura 5.3 – Condutividade térmica do cristal de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes tamanhos de amostras à temperatura de 300 K.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 5.4 – Condutividade térmica em função do tempo de correlação para diferentes temperaturas do sistema.

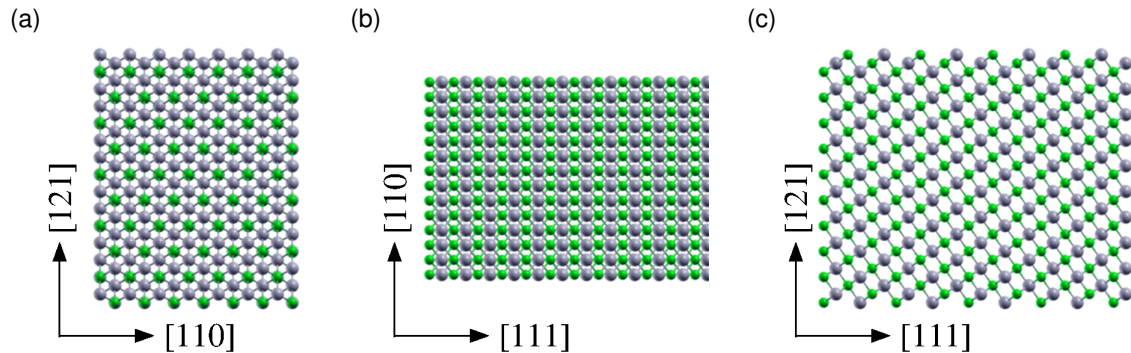


Fonte: Acervo do autor.

tuamente ortogonais e obedecem a regra da mão direita. Pensando nisso, foi criada uma amostra com as direções $[111]$, $[1\bar{2}1]$ e $[10\bar{1}]$, respectivamente nos eixos x, y e z, que respeitasse as dimensões previamente convergidas, como pode ser observado na Figura 5.5. A flutuação de κ em função do tempo de correlação para as diferentes direções cristalinas

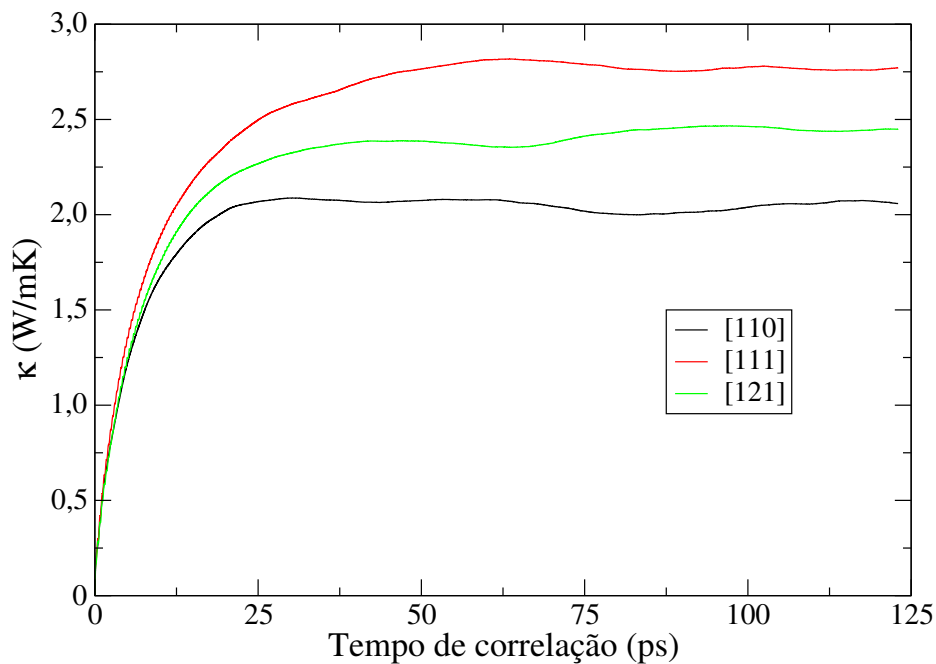
à temperatura de 300 K pode ser visualizada na Figura 5.6.

Figura 5.5 – Representação das direções cristalinas (a) [111], (b) [121] e (c) [110] estudadas para o cálculo de κ do cristal de PbTe à temperatura ambiente.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 5.6 – Condutividade térmica em função do tempo de correlação para diferentes direções do cristal de PbTe à temperatura de 300 K.



Fonte: Acervo do autor.

Na Tabela 5.3 encontram-se os valores de κ a 300 K retirados das curvas das Figuras 5.4 e 5.6. Conforme pode ser visto, a direção [110] apresenta uma flutuação mais baixa que as demais direções e aproxima-se do valor experimental de 2,0 W/mK, enquanto que a direção [111] se aproxima dos valores encontrados para a direção [100], ficando a direção [121] entre os resultados obtidos. Estes resultados demonstram uma pequena anisotropia para κ no cristal de PbTe.

Tabela 5.3 – Valores calculados para condutividade térmica do cristal de PbTe sob diferentes direções cristalinas a 300 K.

	[100]	[110]	[111]	[121]
κ (W/mK)	2,81596	2,02725	2,78782	2,40508

Fonte: Acervo do autor.

5.1.2 Cálculos de primeiros princípios

Para as simulações de primeiros princípios com base na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), foi utilizado o pacote computacional Quantum ESPRESSO. O código de cálculo auto-consistente deste pacote, denominado PWscf, tem como base ondas planas.

Fazendo uso do parâmetro de rede experimental, Tabela 5.2, foram definidos os parâmetros necessários para o início das simulações. A energia cinética de corte das ondas planas foi definida como 60 Ry, valor acima dos mínimos sugeridos pelos pseudopotenciais utilizados. Para a densidade e potencial de carga, a energia de corte foi de 600 Ry. Os pontos k de alta simetria na zona de Brillouin foram gerados utilizando o método de Monkhorst-Pack com uma malha de $8 \times 8 \times 8$. Para a minimização das forças sobre os átomos e energia do sistema, os critérios de convergência escolhidos foram de 10^{-6} Ry para a energia e de 10^{-5} Ry/Bohr para a força. O pseudopotencial utilizado foi do tipo Ultrasoft, com um funcional de troca e correlação LDA do tipo Perdew-Zunger.

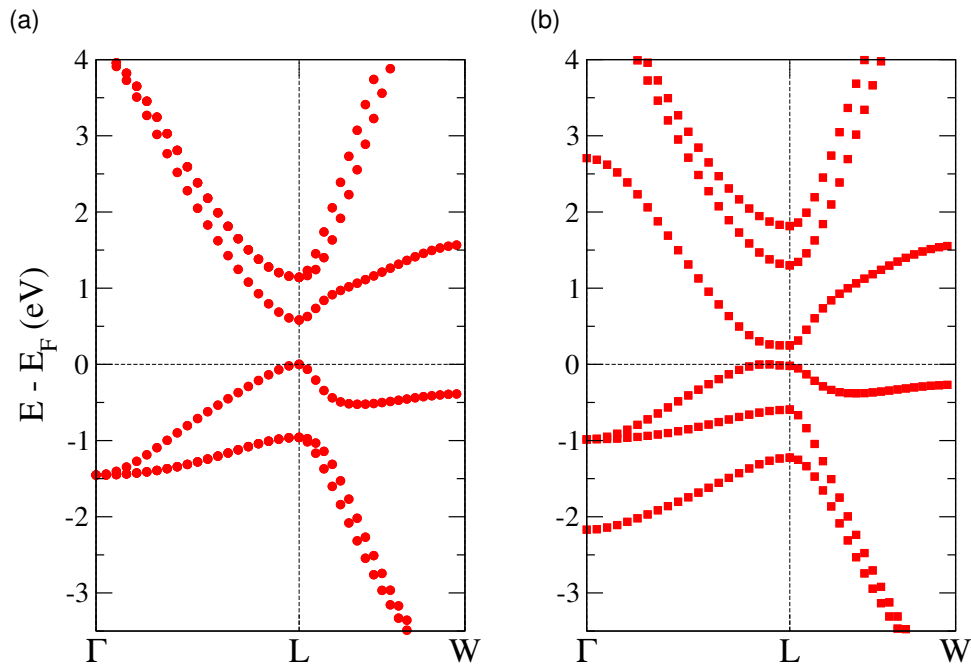
Para estes parâmetros de simulação, foram encontrados parâmetros de rede abaixo do valor experimental, tanto para ausência quanto presença da interação spin-órbita, como pode ser observado na Tabela 5.2. Estes valores estão em concordância com os demais trabalhos teóricos e apresentam erro menor que 1,5% em relação aos valores experimentais.

As estruturas eletrônicas de bandas de energia do cristal de PbTe, na ausência e presença da interação spin-órbita, são apresentadas na Figura 5.7, a partir dos parâmetros adotados. É possível verificar que tanto o topo da banda de valência, quanto o mínimo da banda de condução localizam-se no ponto L , formando um *gap* direto, conforme o esperado.

Os valores do *gap* de energia das estruturas de bandas podem ser conferidos na Tabela 5.4, junto de valores encontrados na literatura. Como se observa, na ausência da interação spin-órbita o valor do *gap* é muito superior ao valor experimental, mas em concordância aos demais trabalhos teóricos. Ao incluir a interação spin-órbita, o *gap* reduz ao valor de 0,27 eV, estando pouco acima do valor experimental de 0,19 eV. Com isso, mostra-se necessária a presença da interação spin-órbita para o cálculo de propriedades eletrônicas deste sistema.

O valor inferior obtido para o parâmetro de rede e o superior do *gap* de energia calculados em relação ao experimental são erros bem conhecidos nas simulações de DFT

Figura 5.7 – Estrutura eletrônica do cristal de PbTe (a) sem efeito e (b) com efeito spin-órbita.



Fonte: Acervo do autor.

Tabela 5.4 – Valores do gap de energia.

	E_{gap} (eV)
Este trabalho	
DFT (GGA)	0,85
DFT (GGA-SO)	0,02
DFT (LDA)	0,58
DFT (LDA-SO)	0,27
Experimental^a	0,19
Trabalhos teóricos	
DFT (PAW-GGA) ^b	0,83
DFT (PAW-GGA-SO) ^b	0,11
DFT (PAW-LDA-SO) ^c	0,26

Fonte: Acervo do autor;

^a Retirado de: (LACH-HAB et al., 2000);

^b Retirado de: (WRASSE, 2013);

^c Retirado de: (LI; SCHROEDER, 2017).

e estão relacionados às aproximações usadas para o termo de troca e correlação. Mesmo com o conhecimento destes erros, optou-se pelo uso do funcional do tipo LDA por serem erros pequenos, não necessitando de correções, além da interação spin-órbita ao estudar a estrutura eletrônica.

A partir da análise de cargas de Bader, calculou-se as cargas efetivas dos átomos do cristal, sendo estas apresentadas na Tabela 5.5. Os valores encontrados para o sistema sem efeito spin-órbita são superiores ao sugerido pelos autores da parametrização do

potencial de Buckingham. Contudo, o efeito spin-órbita reduz a carga efetiva dos átomos a valores próximos dos $+0,666e$ e $-0,666e$ sugeridos.

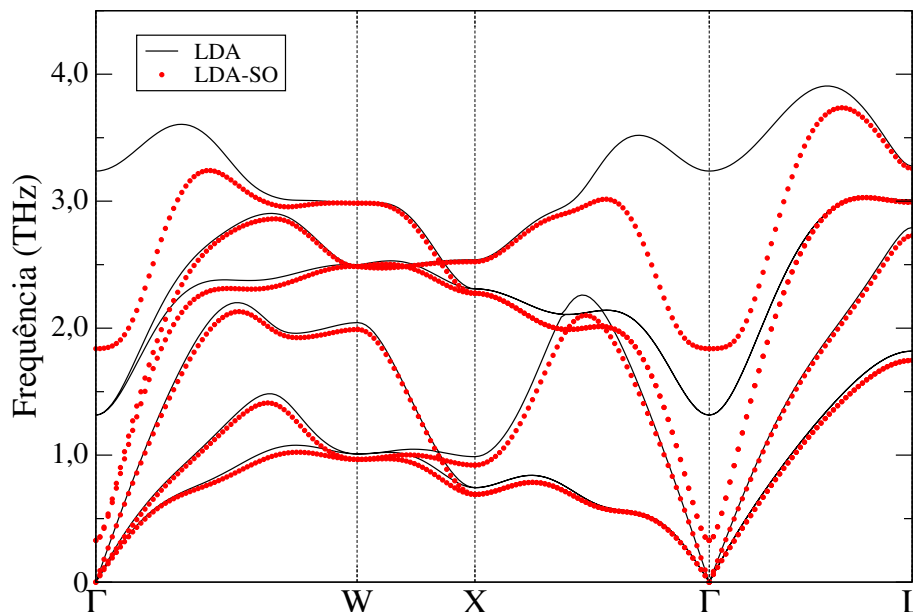
Tabela 5.5 – Cargas efetivas provenientes do cálculo de Bader para o cristal de PbTe.

	Pb	Te
LDA	$+0,943e$	$-0,943e$
LDA-SO	$+0,528e$	$-0,528e$

Fonte: Acervo do autor.

A partir de simulações com uso da teoria perturbativa do funcional de densidade (DFPT), implementado no código computacional Quantum ESPRESSO, foram construídas as curvas de dispersão dos fônons do cristal de PbTe. A Figura 5.8 apresenta as curvas para o sistema sob efeito da interação spin-órbita e na ausência do mesmo. Ao analisar

Figura 5.8 – Dispersão dos fônons do cristal de PbTe com relação à ausência (linha preta) e presença (pontos vermelhos) do efeito spin-órbita.



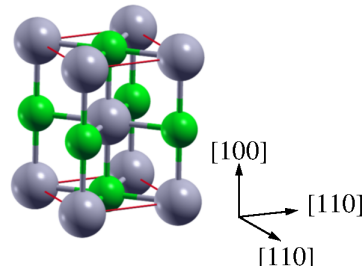
Fonte: Acervo do autor.

a dispersão dos fônons do sistema, vemos que os ramos acústicos não são afetados pela presença da interação spin-órbita. Já os ramos óticos, são fortemente afetados no ponto Γ e suas vizinhanças. Como a maior contribuição no transporte de calor em sistemas semicondutores é proveniente dos ramos acústicos, podemos concluir que a interação spin-órbita para o estudo da condutividade térmica a partir das curvas de dispersão dos fônons não se faz necessária, como para a análise eletrônica do sistema. Como esperado para o cristal de PbTe, não há frequências negativas ou imaginárias, demonstrando sua estabilidade estrutural.

Com o auxílio do código phono3py foram construídas supercélulas do sistema com a finalidade de calcular a condutividade térmica de rede. Este cálculo é feito a partir da

resolução da Equação de Transporte de Boltzmann pela aproximação da relaxação do tempo. A célula unitária utilizada é constituída por 4 átomos, para assim, reduzir o custo computacional das simulações. A partir desta, Figura 5.9, foi possível calcular a condutividade térmica de rede na direção [100] e [110] com apenas um conjunto de simulações.

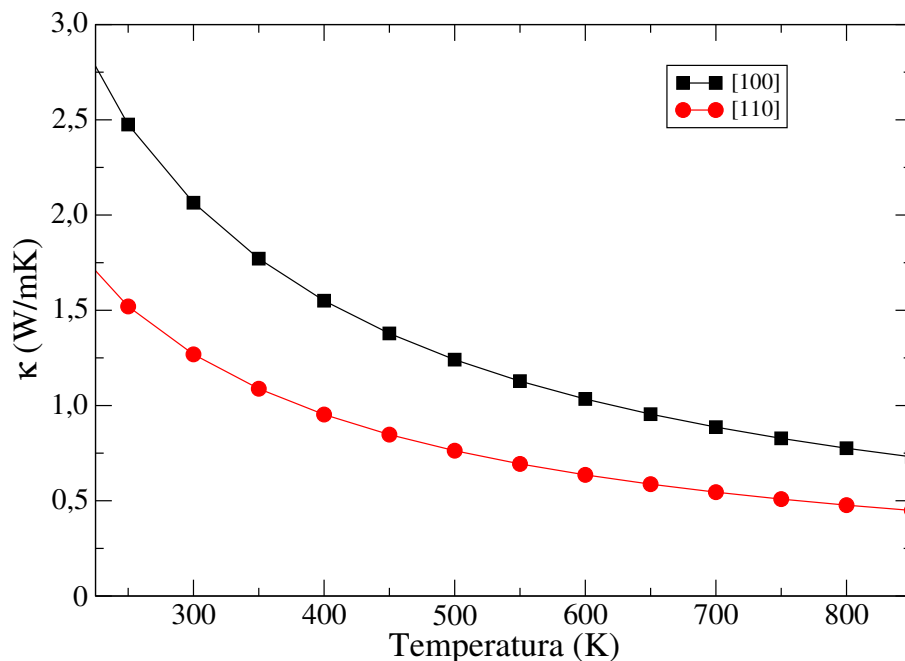
Figura 5.9 – Representação de célula expandida da estrutura utilizada para o cálculo da condutividade térmica com o uso do phono3py.



Fonte: Acervo do autor.

Podemos observar no gráfico da Figura 5.10, que o valor de 2,06 W/mK foi calculado para direção [100] a temperatura de 300 K, valor este em acordo com o valor experimental. Além disso, a condutividade térmica do sistema reduz com o aumento da temperatura, conforme o esperado pela teoria.

Figura 5.10 – Condutividade térmica de rede do cristal de PbTe em função da temperatura do sistema para diferentes direções. Direção [100] é representada pelos quadrados pretos e direção [110] pelos círculos vermelhos.



Fonte: Acervo do autor.

Ademais, embora os valores calculados para a condutividade térmica de rede através das simulações de dinâmica molecular difiram dos valores obtidos com o uso do DFT,

a relação da condutividade térmica para as direções [100] e [110] é confirmada, com a direção [110] apresentando valores inferiores ao da direção [100].

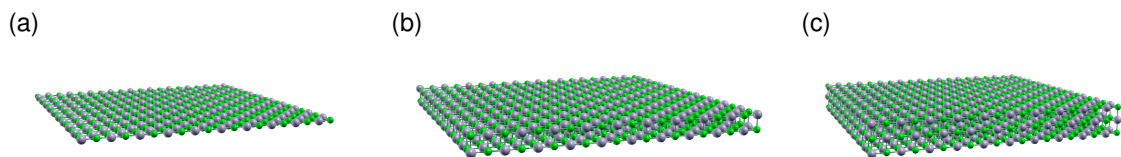
5.1.3 Sistema nanoestruturado

Estimulado pelo estudo de Qiu et al. (2012) sobre a condutividade térmica do cristal e nanofios de PbTe, foram construídas nanoestruturas bidimensionais de PbTe com superfície [100] e estrutura quadrada, conforme Figura 5.11. Alguns trabalhos são encontrados na literatura com relação as propriedades estruturais e topológicas destas estruturas, entretanto, até o momento não foi encontrado um estudo sobre sua condutividade térmica.

Nas simulações de dinâmica molecular aqui realizadas, as nanoestruturas foram estudadas com relação a espessura, dimensões da superfície e temperatura do sistema. Para esses sistemas, foi utilizada a mesma metodologia empregada nas simulações do cristal do telureto de chumbo, diferindo apenas no cálculo da média de κ . Por se tratarem de estruturas bidimensionais, não é considerada a componente normal a superfície do sistema.

A espessura de um átomo foi tomada como menor espessura, sendo esta denominada neste trabalho como monocamada. O acréscimo de átomos na espessura equivale ao acréscimo de camadas no sistema. A Figura 5.11 apresenta as nanoestruturas de PbTe com diferentes camadas estudadas com o código LAMMPS.

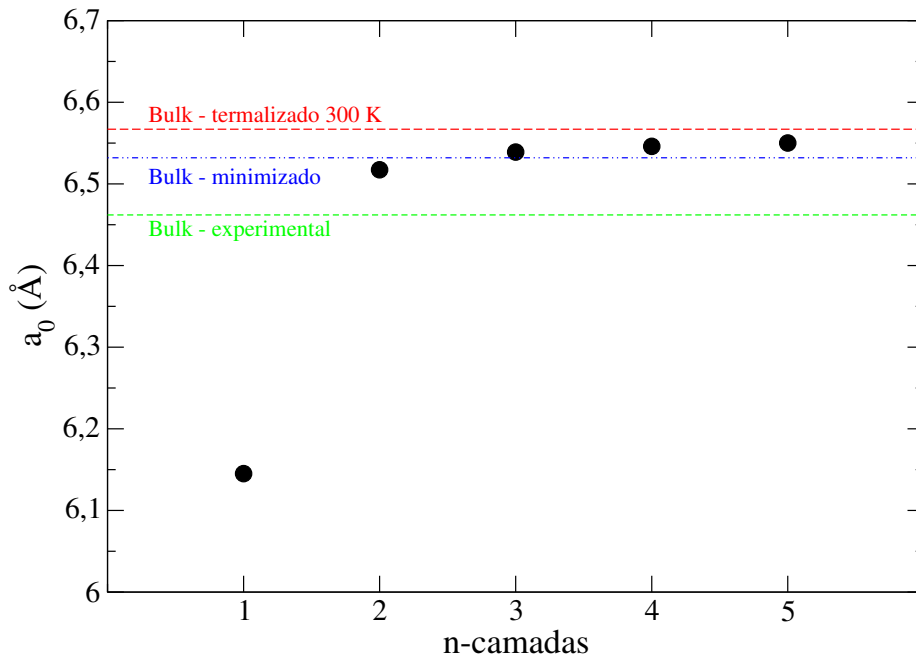
Figura 5.11 – Representação das amostras com (a) um, (b) dois e (c) três átomos de espessura utilizadas para o estudo das nanofolhas de PbTe a partir de simulações de dinâmica molecular.



Fonte: Acervo do autor.

Inicialmente, de forma a determinar o parâmetro de rede para cada sistema, simulações a temperatura de 300 K no ensemble *NPT* por 1, 23 ns foram realizadas, uma vez que a opção de minimização do código computacional LAMMPS resulta no parâmetro de rede de menor energia proveniente do potencial de interação e não do sistema estudado. Os resultados obtidos para cada nanoestrutura podem ser observados no gráfico da Figura 5.12, onde são comparados aos valores dos parâmetros obtidos com a minimização e na simulação no ensemble *NPT* do cristal de PbTe. Observa-se um aumento do parâmetro de rede a_0 com o acréscimo de camadas do sistema, com o valor de a_0 tendendo ao do sistema cristalino com poucas camadas de espessura. Estes parâmetros foram utilizados para a construção e, posteriormente, determinação do volume dos sistemas nanoestruturados.

Figura 5.12 – Parâmetro de rede médio das nanofolhas em função do número de camadas, após a termalização a 300 K. Linhas horizontais representam os valores para o cristal de PbTe em diferentes situações.



Fonte: Acervo do autor.

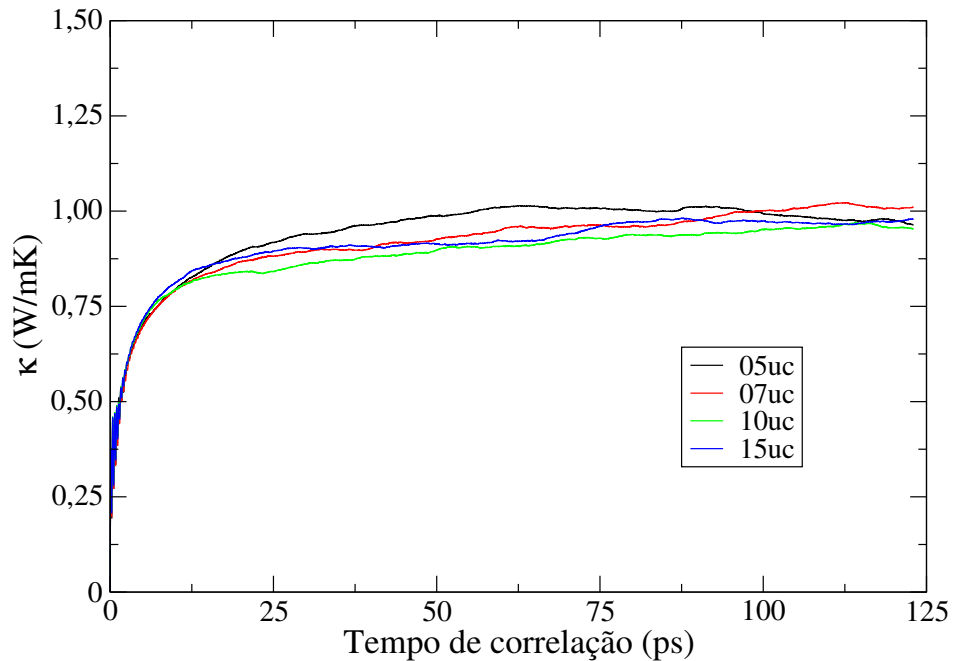
De modo a definir o tamanho das folhas para o cálculo da condutividade térmica, foram realizadas simulações de sistemas quadrados com diferentes dimensões. As dimensões das nanoestruturas, definidas por L , foram variadas 5 a 15 células unitárias. A Figura 5.13 apresenta o comportamento das curvas obtidas pelo método de Green-Kubo para o sistema de monocamadas a 300 K. Como pode ser visto, a partir de $L = 7$ células unitárias não é visível uma grande variação na condutividade térmica.

Devido a monocamada apresentar um parâmetro de rede muito discrepante das outras nanoestruturas, optou-se por analisar o comportamento do κ de bicamadas de PbTe. No gráfico apresentado na Figura 5.14 é possível verificar que os sistemas com $L < 10$ apresentaram valores discrepantes dos demais sistemas. A partir destes resultados, optou-se por estipular o valor de $L = 10$ para os estudos da condutividade térmica em sistemas de mais camadas e com variações da temperatura.

A seguir são apresentados a dependência de κ com o número de camadas das nanoestruturas. Conforme pode ser observado na Figura 5.15, o comportamento da condutividade térmica com o número de camadas se assemelha ao do parâmetro de rede. Este comportamento era esperado para um número grande, mas finito de camadas, podendo ser justificado pelo uso de um potencial de interação parametrizado para um sistema bulk cristalino.

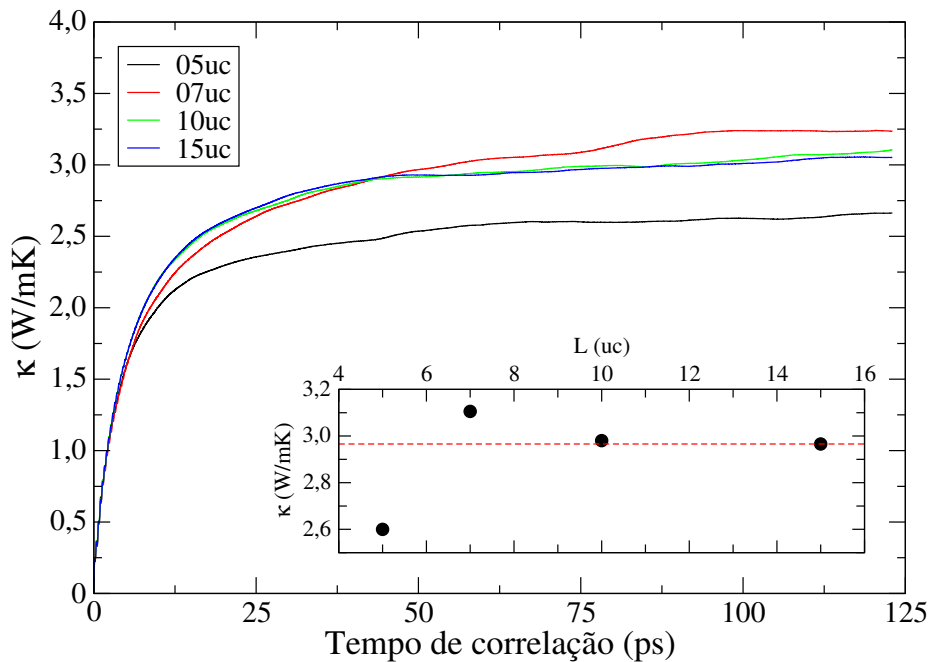
Enquanto a Figura 5.15 apresenta a relação para a temperatura de 300 K, na Figura 5.16 são observados os valores para os sistemas a temperaturas de 300 e 500 K em comparação aos valores do cristal de PbTe. Como já esperado, há uma redução na condutividade térmica dos sistemas com o aumento da temperatura.

Figura 5.13 – Condutividade térmica calculada da monocamada de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes dimensões de folha.



Fonte: Acervo do autor.

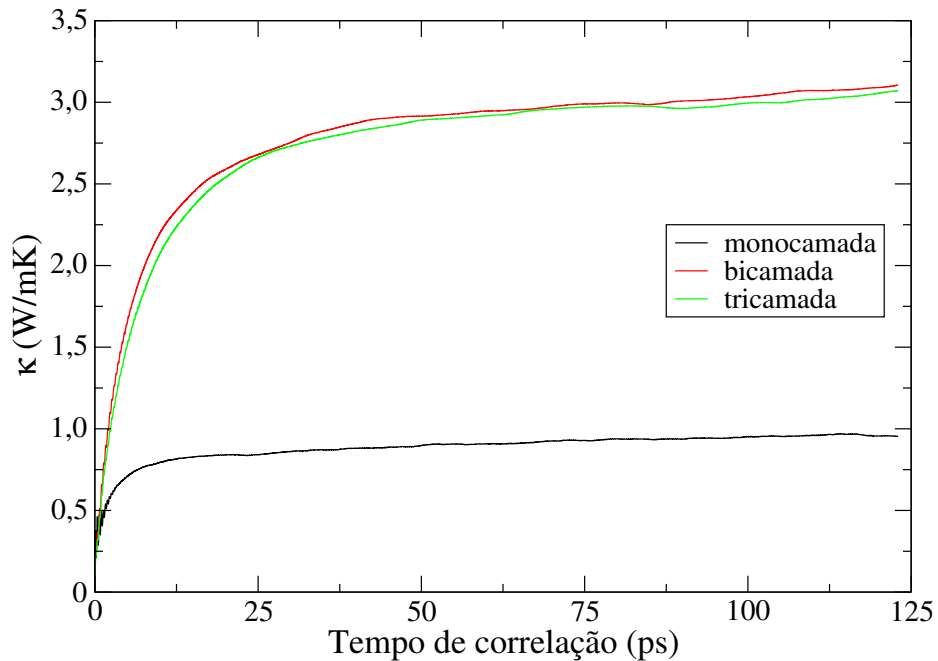
Figura 5.14 – Condutividade térmica calculada da bicamada de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes dimensões de folha.



Fonte: Acervo do autor.

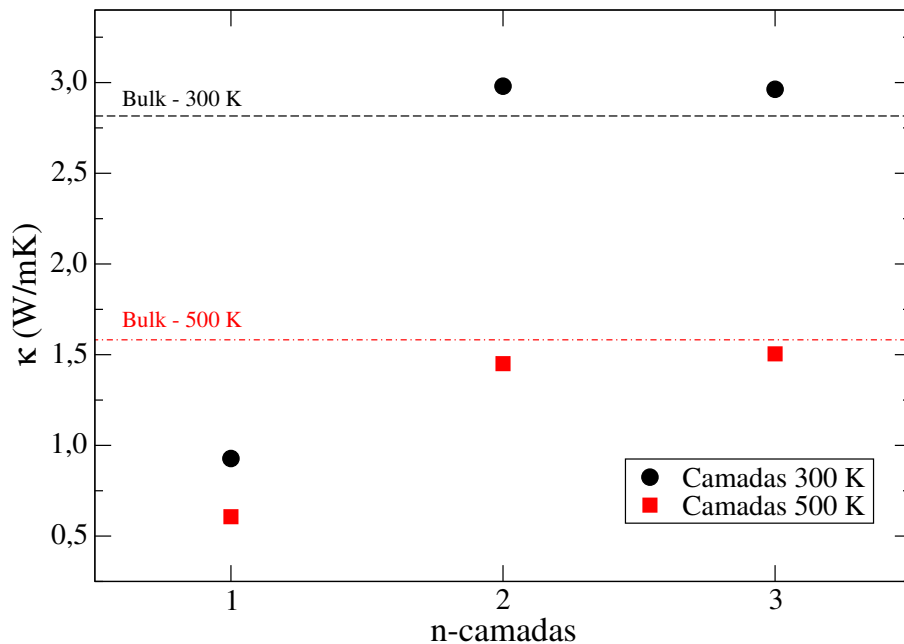
Na Figura 5.17 é apresentada a comparação do valor de κ para a monocamada na direção $[100]$, linha em preto, e direção $[110]$, linha em vermelho. É possível notar uma pequena diferença entre os valores computados, contudo, esta variação pode ser relacionada as diferentes simulações utilizadas para o cálculo da média de κ , sendo reduzida

Figura 5.15 – Condutividade térmica calculada das nanoestruturas de PbTe em função do tempo de correlação para diferentes espessuras a 300 K.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 5.16 – Condutividade térmica calculada das nanoestruturas de PbTe em comparação aos valores encontrados para o cristal a 300 e 500 K.

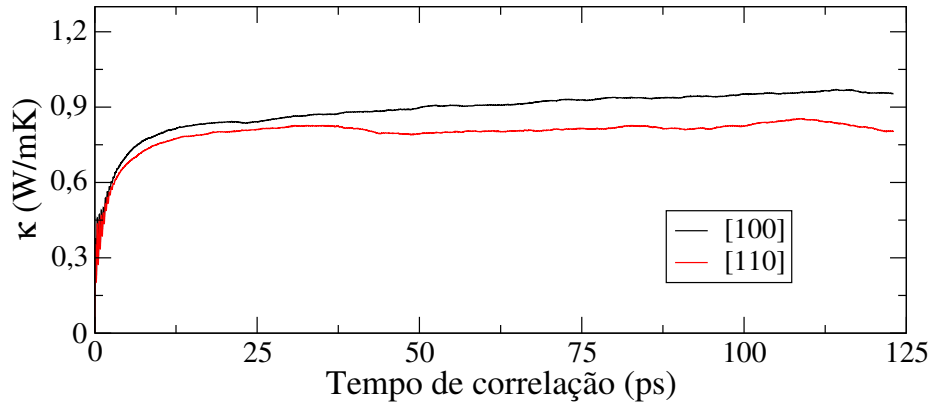


Fonte: Acervo do autor.

com o aumento de simulações distintas.

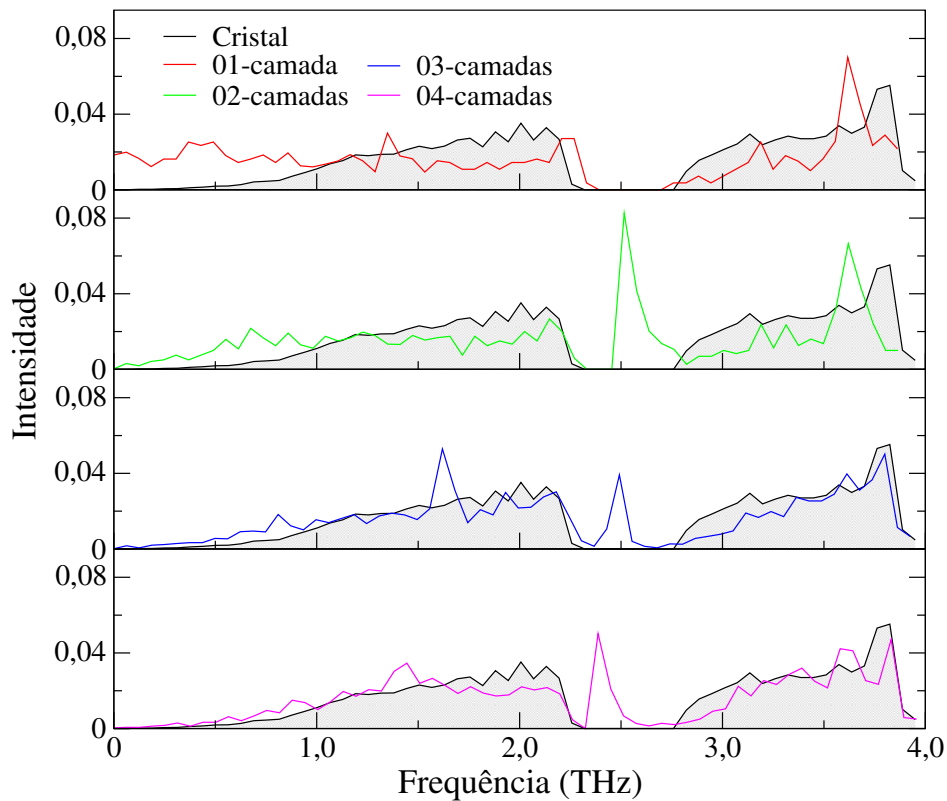
Com a utilização do programa GULP (GALE, 1997), foram construídas as densidades de estados dos fônons (fDOS) dos sistemas nanoestruturados estudados e comparadas a do cristal de PbTe. As densidades podem ser conferidas no gráfico da Figura 5.18. Para o cristal de PbTe a fDOS é constituída de duas regiões bem definidas, separadas por

Figura 5.17 – Comparação do valor de κ para diferentes direções de fluxo de calor na monocamada a temperatura de 300 K.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 5.18 – Densidade de estados dos fônons das estruturas nanoestruturadas em comparação com a do cristal de PbTe.



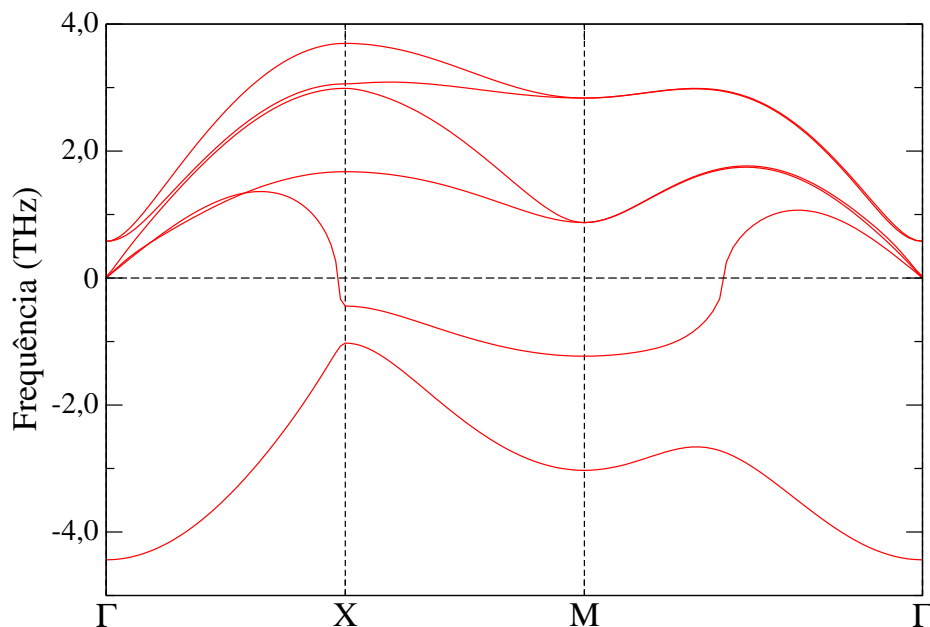
Fonte: Acervo do autor.

um pequeno *gap* entre 2,25 e 2,82 THz. Este *gap* não é presente nas densidades experimentais e calculadas por simulações de primeiros princípios, sendo uma característica do potencial clássico. As estruturas com dois e três átomos de espessura se assemelham a do cristal, contudo, apresentam uma maior ocupação nas frequências abaixo de 1,0 THz. A monocamada de PbTe apresenta um *gap* de frequências localizado nas mesmas frequências que o do cristal. Em baixas frequências, a monocamada apresenta um alto número de fônons, todavia a fDOS não tende a zero para baixas frequências, como pode ser

observado nos demais sistemas comparados, comportamento este sugerindo a presença de frequências negativas. Para os sistemas com dois ou mais átomos de espessura, picos são encontrados nas frequências do *gap* da fDOS do cristal. Além disso, a intensidade das fDOS tendem a zero para baixas frequências, mostrando uma ausência de frequências negativas.

Para um melhor entendimento, as curvas de dispersão dos fônons dos sistemas nanoestruturados foram construídas a partir das simulações de primeiros princípios com auxílio do programa phonopy. Como pode ser observado na Figura 5.19, a monocamada de PbTe apresenta frequências negativas em sua dispersão de fônons, confirmando o observado na fDOS proveniente do cálculo clássico. Dessa forma, não é possível confirmar a estabilidade mecânica desse sistema em suspensão livre.

Figura 5.19 – Dispersão dos fônons para o sistema com um átomo de espessura.

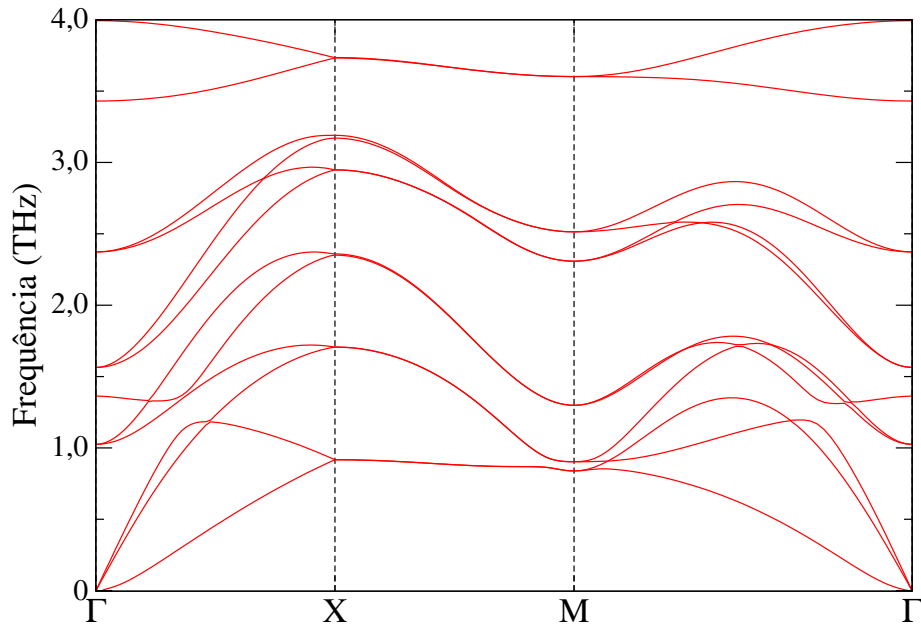


Fonte: Acervo do autor.

O sistema com dois átomos de espessura, bicamada no caso, apresenta uma dispersão dos fônons com ausência de frequências negativas, demonstrando possuir estabilidade mecânica, conforme o encontrado na literatura (LI et al., 2015). Entretanto, o sistema formado por três átomos de espessura apresenta valores de frequências negativas. É comentado na literatura, que sistemas que apresentam curvas com este formato "U" nas proximidades de Γ na região negativa podem ser mantidos estáveis se posicionados sobre um substrato adequado (ZHU et al., 2016).

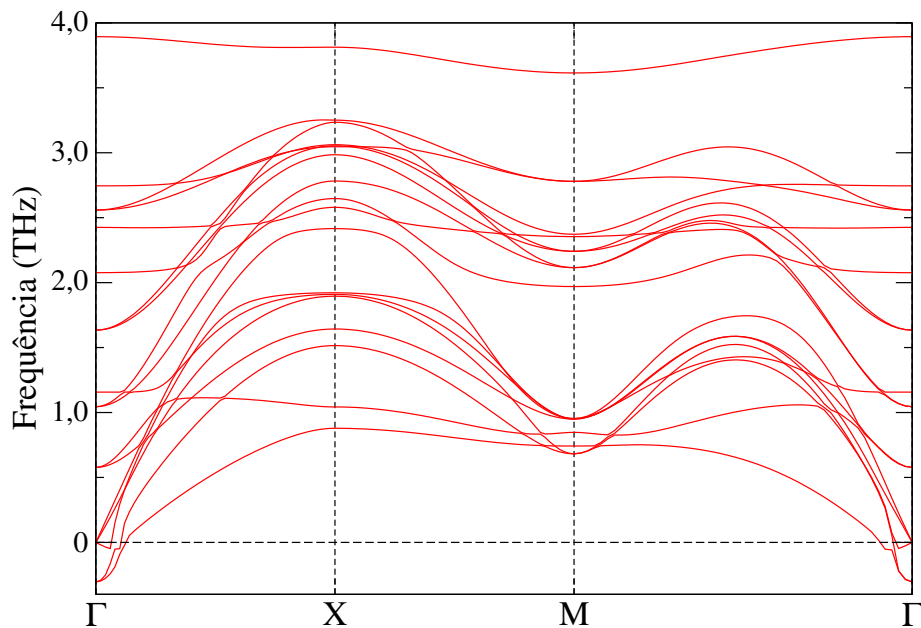
Para verificar o comportamento da curva de dispersão dos fônons com a quantidade de átomos na espessura das nanofolhas, foi simulada uma nanofolha com quatro átomos de espessura. A Figura 5.22 apresenta as curvas de dispersão dos fônons da nanofolha com quatro átomos de espessura. A dispersão dos fônons deste sistema apresentou uma pequena porção na região imaginária das frequências, com um valor menor que 0,03 THz.

Figura 5.20 – Dispersão dos fônons para o sistema com dois átomos de espessura.



Fonte: Acervo do autor.

Figura 5.21 – Dispersão dos fônons para o sistema com três átomos de espessura.

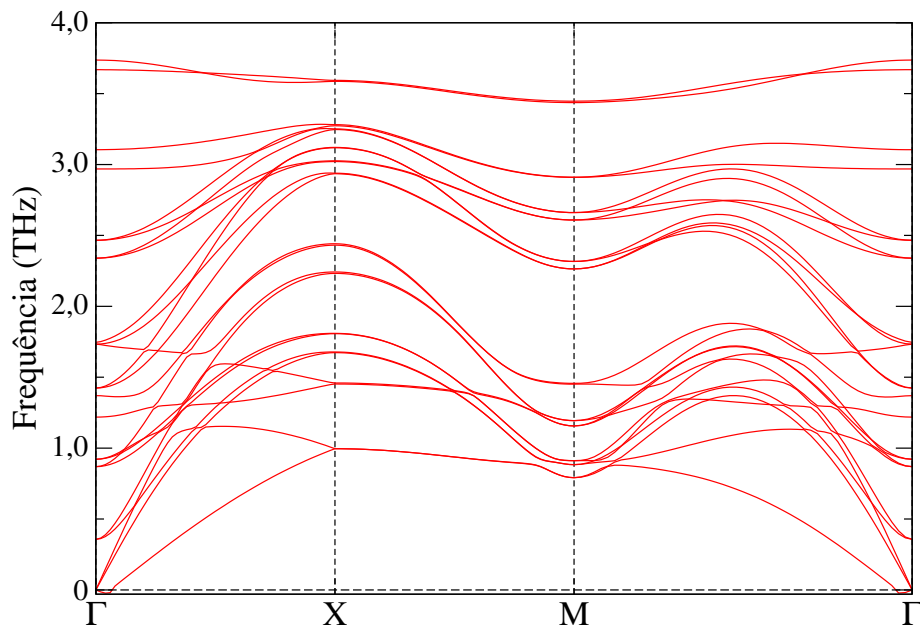


Fonte: Acervo do autor.

Dispersões negativas próximas do Γ , como as encontradas nas dispersões das nanofolhas de três e quatro átomos de espessura, são apresentados na literatura como um problema numérico comum no cálculo das dispersão dos fônons de sistemas bidimensionais. Para a recuperação do comportamento correto dos fônons nas baixas frequências em Γ são sugeridos parâmetros mais ajustados (MOUNET et al., 2018).

A partir das dispersões dos fônons dos sistemas nanoestruturados, foi utilizado o programa phono3py para calcular a condutividade térmica de rede da monocamada e

Figura 5.22 – Dispersão dos fônons para o sistema com quatro átomos de espessura.



Fonte: Acervo do autor.

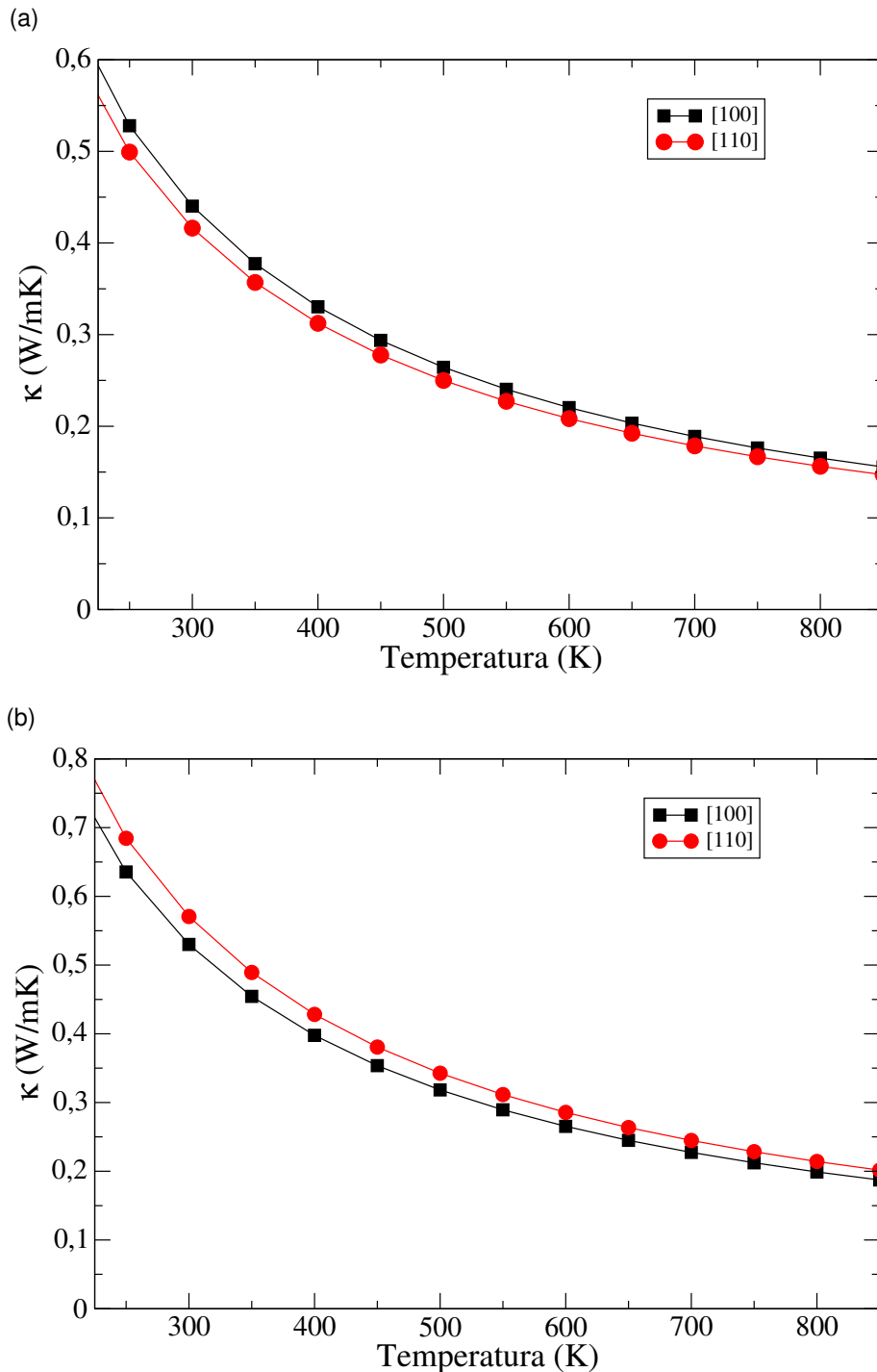
bicamada. Foram realizadas simulações de forma a obter o valor de κ para as direções [100] e [110] para comparar com os valores obtidos para o cristal de PbTe, Figura 5.10, e com os valores obtidos provenientes das simulações de dinâmica molecular. Os resultados para as direções estudadas com relação a temperatura são apresentados na Figura 5.23.

Observamos que os valores de κ estão bem abaixo dos valores para o cristal de PbTe. Para a temperatura de 300 K, a monocamada na direção [100] apresenta um valor próximo de 0,44 W/mK, enquanto a bicamada, para a mesma direção, apresenta um valor de 0,53 W/mK. A partir destes resultados para κ , temos que os valores encontrados através das simulações de dinâmica molecular não podem ser considerados para representar o real comportamento da condutividade térmica das nanofolhas em relação ao cristal de PbTe. Além disso, vemos no gráfico da Figura 5.23b uma inversão na relação da condutividade térmica com a direção cristalina do sistema, ao se comparar com a do cristal e da monocamada de telureto de chumbo.

Devido aos valores encontrados para κ diferirem muito entre as duas abordagens adotadas neste trabalho, foi feita a análise das cargas efetivas e das posições dos átomos nos sistemas nanoestruturados. A Tabela 5.6 apresenta os valores encontrados para as cargas efetivas a partir da análise de Bader. Nas simulações de dinâmica molecular, o módulo das cargas efetivas dos átomos foi definido como $0,666e$, o que difere pouco das cargas encontradas para as nanoestruturas. Com a ausência do efeito spin-órbita, o módulo das cargas aumenta com o número de camadas, enquanto que, com o efeito spin-órbita, a monocamada apresenta um módulo maior de carga com as demais estruturas apresentando valores semelhantes.

Em relação às posições atômicas, foram feitas medidas do parâmetro de rede a_0 ,

Figura 5.23 – Condutividade térmica de rede da nanofolha de PbTe para (a) um átomo e (b) dois átomos de espessura em função da temperatura do sistema para diferentes direções. Direção [100] é representada pelos quadrados pretos e direção [110] pelos círculos vermelhos.



Fonte: Acervo do autor.

distância entre dois átomos vizinhos do mesmo tipo d_{ii} e de tipo diferente d_{ij} das nanoestruturas, sendo os valores medidos observados na Tabela 5.7. Ao analisar estes valores, temos um comportamento semelhante ao observado pelas simulações de DM, onde a monocamada apresenta o menor valor de a_0 e há uma equivalência dos parâmetros de rede

Tabela 5.6 – Cargas efetivas provenientes do cálculo de Bader para as nanofolhas de PbTe.

	Pb	Te	Pb	Te	Pb	Te
LDA						
01	+0,368e	-0,368e	-	-	-	-
02	+0,582e	-0,582e	+0,583e	-0,583e	-	-
03	+0,608e	-0,627e	+0,584e	-0,547e	+0,608e	-0,627e
LDA-SO						
01	+0,572e	-0,572e	-	-	-	-
02	+0,497e	-0,510e	+0,511e	-0,498e	-	-
03	+0,520e	-0,534e	+0,511e	-0,496e	+0,519e	-0,520e

Fonte: Acervo do autor.

do bulk e das demais nanofolhas. As distâncias d_{ii} e d_{ij} acompanham o comportamento do parâmetro de rede, como é de se esperar.

Tabela 5.7 – Distâncias medidas nas folhas e comparadas com o bulk de PbTe.

	a_0 (Å)	d_{ii} (Å)	d_{ij} (Å)	Δ (Å)
Bulk	6,3859	4,5155	3,1929	-
n-camadas				
01	6,1954	4,3808	3,0977	-
02	6,3814	4,5123	3,2069	0,32
03	6,3723	4,5061	3,1879	0,10
04	6,3673	4,5024	3,1941	0,26

Fonte: Acervo do autor.

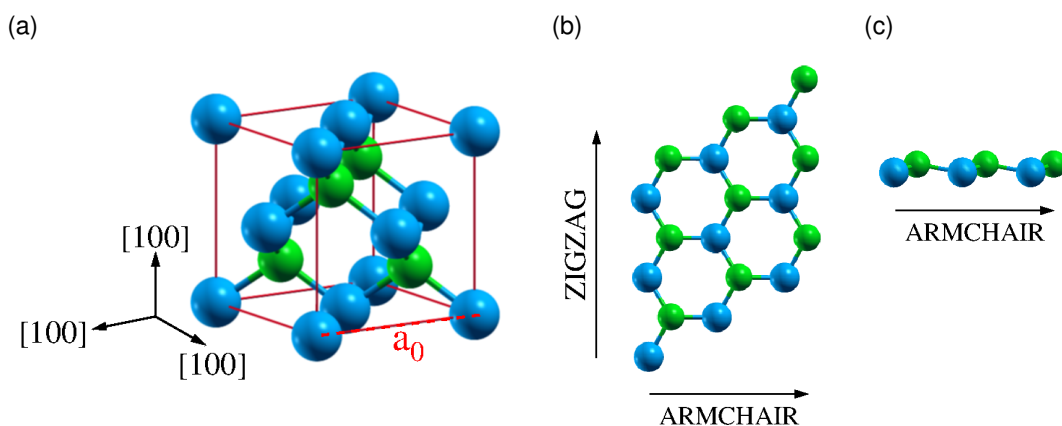
Além destas medidas, a distância *buckled* Δ dos átomos das superfícies foram medidas, demonstrando uma relação com a paridade do número de camadas. Os sistemas com número par de camadas apresentam maior distorção da superfície em relação ao sistema com três átomos de espessura. Nas simulações de DM, todos sistemas nanoestruturados tiveram como minimização estruturas planares, contudo, devido a presença de uma temperatura nas simulações, as estruturas ao longo dos cálculos de κ apresentaram ondulações em suas estruturas.

Os resultados aqui apresentados, demonstram a estabilidade da bicamada com valores de κ reduzidos de forma significativa em relação ao cristal de PbTe. Dentro da faixa de 400 a 800 K, faixa considerada de maior eficiência para os compostos de PbTe cristalino, os valores encontrados de κ são de 0,45 a 0,20 W/mK, reduzidos cerca de 50% em relação ao cristal. Com isso, esta nanoestrutura apresenta potencial aplicação termoelétrica se consideradas inalteradas sua condutividade elétrica e seu coeficiente de Seebeck. Além disso, devido as cargas parciais, é possível uma variação das propriedades destes materiais na presença de campos elétricos.

5.2 TELURETO DE CÁDMIO - CdTe

O cristal de CdTe apresenta como estrutura mais estável a estrutura *zinc-blende*, conforme pode ser visto na Figura 5.24a. Essa estrutura é dada por uma rede cúbica de face centrada com dois átomos distintos em sua base posicionados em $(0, 0, 0)$ e $(a/4, a/4, a/4)$, com a o parâmetro de rede. O CdTe possui um parâmetro de rede em torno de $6,48 \text{ \AA}$ e a temperatura ambiente seu coeficiente de condutividade térmica está próximo de $7,5 \text{ W/mK}$ (SHINDE; GOELA, 2006).

Figura 5.24 – Representação da estrutura (a) zinc-blende do cristal e vista (b) superior e (c) lateral da nanofolha hexagonal *buckled* de CdTe.



Fonte: Acervo do autor.

Sendo muito utilizado em células solares, devido a suas propriedades eletrônicas e seu baixo custo de produção, não são encontrados muitos trabalhos a respeito da condutividade térmica do CdTe. Devido a isso, o sistema cristalino de CdTe foi escolhido para ser estudado. Além do cristal, nanofolhas de CdTe têm sido amplamente estudadas na literatura para caracterização de suas propriedades estruturais, eletrônicas e fotovoltaicas. Para as nanofolhas, diferentes estruturas cristalinas são encontradas na literatura (UNSAL; SENGER; SAHIN, 2017), sendo neste trabalho a estrutura hexagonal utilizada, Figura 5.24b, devido a sua possível combinação com nanofolhas de grafeno e siliceno.

5.2.1 Simulações clássicas: Dinâmica molecular e cálculo de rede

Dos potenciais de interação encontrados na literatura, foi escolhido para realizar o cálculo de condutividade térmica do cristal de CdTe, o potencial de Zhou et al. (2013b) por apresentar parâmetros de interação com outros elementos, possibilitando futuramente a construção de um número maior de sistemas. Este potencial é do tipo Stillinger-Weber e têm seus parâmetros apresentados na Tabela 5.8. Além deste potencial, para o cálculo de κ do cristal foi utilizado para comparação um dos primeiros potenciais de interação

Tabela 5.8 – Parâmetros do potencial de Stillinger-Weber para a interação dos sistemas de CdTe. Os parâmetros $\lambda = 32,5$ e $\gamma = 1,2$ são mantidos universais para todas interações.

	ϵ (eV)	σ (Å)	a	A	B
Cd-Cd	1,182358	2,663951	1,527956	7,9170	0,767446
Cd-Te	1,385284	2,352141	1,810919	7,0496	0,886125
Te-Te	1,849775	2,905254	1,594353	7,9170	0,730728

Fonte: (ZHOU et al., 2013b)

descritos para o CdTe, sendo este parametrizado por Wang, Stroud e Markworth (1989) e também do tipo Stillinger-Weber.

Foram definidas amostras com dimensão de $6 \times 6 \times 6$ uc³, ou seja, aproximadamente 39 Å de aresta, tamanho este geralmente suficiente para o cálculo da condutividade térmica em sistemas cristalinos com estrutura *zinc-blende*. Com o *timestep* definido como 0,2 fs para garantir a propagação do fônon de menor tempo de vida, os sistemas foram termalizados em um ensemble *NPT* por 1,0 ns a temperatura ambiente, e posteriormente, mantidos no ensemble *NVE* por mais 1,0 ns. O parâmetro de rede utilizando o potencial de Zhou et al. (2013b) é apresentado na Tabela 5.9 em comparação com valores experimentais e para a temperatura ambiente utilizando o ensemble *NPT* e tempo descrito. A partir destes resultados, temos que o potencial descreve de forma satisfatória a estrutura *zinc-blende* do CdTe.

A simulação com o método de Green-Kubo foi de 50,0 ns, sendo o tempo de correlação de 1,0 ns. Esse tempo se apresentou suficiente para o decaimento a zero das funções de autocorrelação do fluxo de calor, com os potenciais e *timestep* escolhidos. No gráfico da Figura 5.25, observa-se os resultados obtidos para o cálculo de κ para os dois potenciais de interação à temperatura ambiente.

A partir deste resultado, é possível determinar que com a metodologia empregada os potenciais estudados não reproduzem o valor de κ do cristal de CdTe de forma satisfatória, uma vez que os valores encontrados estão muito acima do experimental de 7,5 W/mK. Isto pode estar relacionado ao fato das parametrizações destes potenciais não apresentarem os modos normais de vibração da rede como parâmetros a serem reproduzidos, havendo assim, uma descrição incorreta da dispersão dos fônons destes sistemas. Além disto, não são consideradas cargas parciais para a descrição do sistema, uma vez que se espera que estas sejam necessárias devido aos elementos constituintes do sistema.

Quanto a nanofolha de CdTe, o potencial interatômico descreve o sistema com uma distância entre átomos vizinhos do mesmo tipo de 4,76 Å e uma distância *buckled*, distância entre o plano de Cd e o plano de Te, de aproximadamente 0,93 Å. Teoricamente estes valores são calculados como 4,72 e 0,49 Å, respectivamente (ZHOU et al., 2013a). O cálculo de κ para estes sistemas foi realizado com o potencial de interação parametrizado por Zhou et al. (2013b), para obter a relação entre as condutividades do cristal e da nanofolha.

Tabela 5.9 – Parâmetros de rede calculados neste trabalho para o cristal de CdTe e valores encontrados na literatura.

	a_0 (Å)	B_0 (GPa)
Este trabalho		
DFT (USPP-LDA)	6,408	45,8
DFT (USPP-LDA-SO)	6,410	45,3
Clássico (SW ^a)	6,478	42,6
Clássico (SW ^a)-300K	6,491	-
Resultados experimentais		
Experimental ^b	6,490	42,0
Experimental ^c	6,482	-
Trabalhos teóricos		
DFT (PAW-LDA) ^c	6,421	-
DFT (PAW-GGA) ^d	6,629	-
DFT (PAW-GGA-SO) ^d	6,632	-
DFT (FP-LAPW-LDA) ^b	6,420	47,7
DFT (FP-LAPW-GGA) ^b	6,650	25,3
DFT (FP-LAPW-LDA) ^e	6,421	46,7
DFT (FP-LAPW-GGA) ^e	6,631	33,8

Fonte: Acervo do autor;

^a Potencial: (ZHOU et al., 2013b);

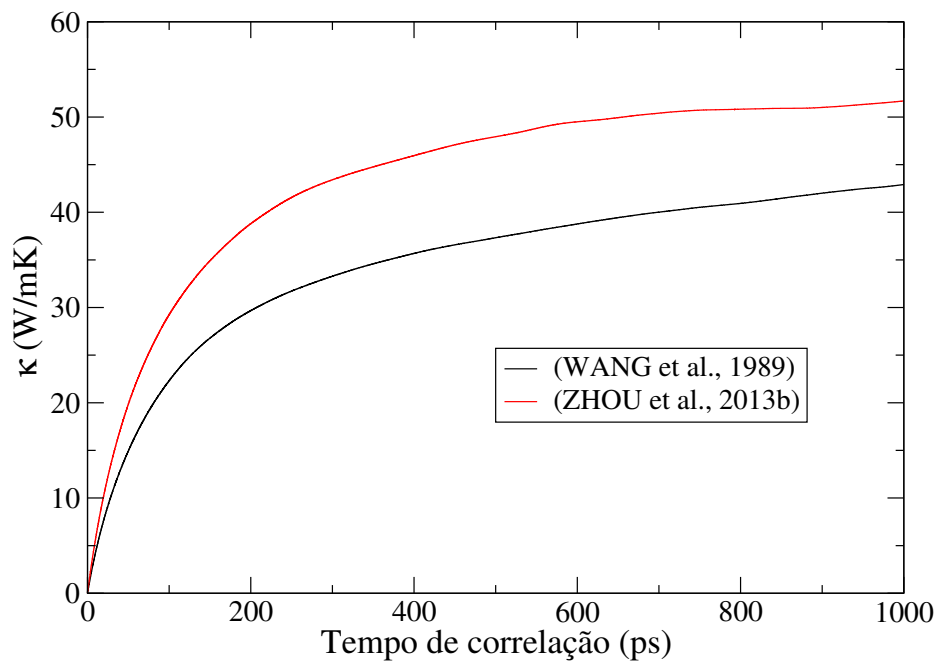
^b Retirado de: (KABITA et al., 2016);

^c Retirado de: (OUYANG; HU, 2015);

^d Retirado de: (ZHOU et al., 2013a);

^e Retirado de: (OUENDADJI et al., 2011).

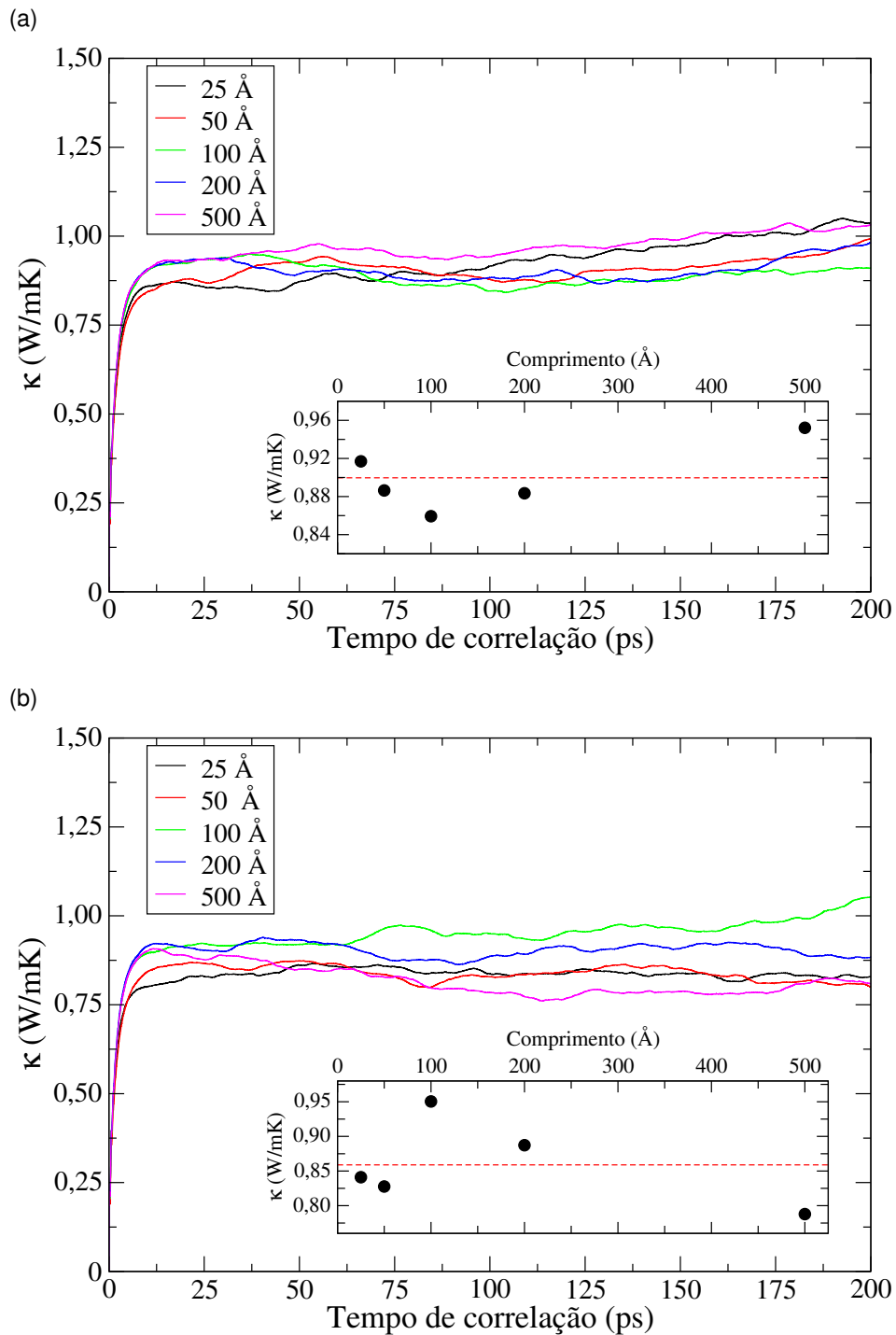
Figura 5.25 – Valores médios do coeficiente de condutividade térmica para o bulk de CdTe à temperatura de 300 K. Na figura os resultados referentes aos dois potenciais utilizados são apresentados.



Fonte: Acervo do autor.

Foram realizadas simulações para amostras quadradas definidas com comprimento das arestas variando de 25 Å a 500 Å, sendo seus valores apresentados nos gráficos da Figura 5.26. Devido aos baixos valores encontrados para κ , estes resultados apresentam uma grande flutuação com a variação das dimensões da amostra. Contudo, devido a sua estru-

Figura 5.26 – Condutividade térmica das folhas hexagonais de CdTe nas direções (a) *armchair* e (b) *zigzag* com relação às dimensões da folha para temperatura ambiente.



Fonte: Acervo do autor.

tura hexagonal, temos uma diferença cristalina nas direções estudadas, e como podemos

observar, os resultados condizem com esta diferença, apresentando valores na direção *armchair* um pouco acima dos valores da direção *zigzag*. Estes resultados demonstram que pode haver um pequeno efeito anisotrópico no sistema, assim como, no grafeno e siliceno.

Os valores obtidos pela simulação de dinâmica molecular para as nanofolhas apresentam uma redução de 98% em relação ao encontrado para o bulk de CdTe. Considerando esta relação verdadeira, temos que para o valor de 7,5 W/mK do CdTe cristalino, as nanofolhas hexagonais irão apresentar valores próximos de 0,15 W/mK. Esses valores estão abaixo dos encontrados para as nanofolhas de PbTe, apresentados na sessão anterior, e sugerem estas nanoestruturas como fortes candidatos para aplicações termoelétricas.

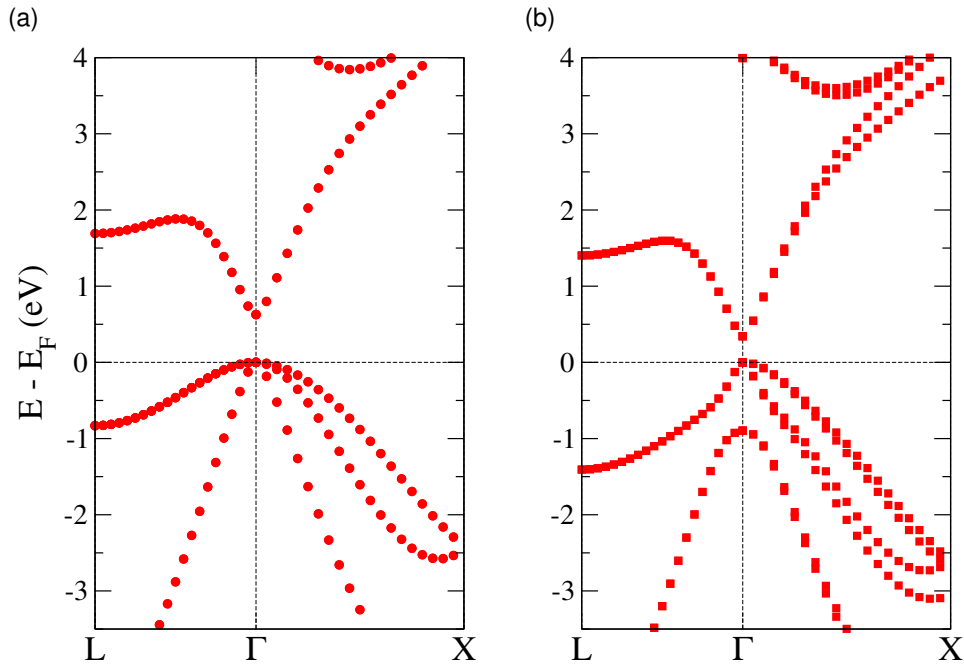
5.2.2 Cálculos de primeiros princípios

Da mesma forma que para o estudo do cristal de PbTe, inicialmente os parâmetros necessários para as simulações foram estipulados com o parâmetro de rede experimental sendo utilizado. Além disso, foi utilizado o mesmo tipo de pseudopotencial e funcional que para o PbTe, ou seja, pseudopotencial do tipo *Ultrasoft* com funcionais LDA descritos por Perdew e Zunger para os termos de troca e correlação. As energias de corte cinética das ondas planas e para o potencial de densidade de carga foram definidas como 55 Ry e 550 Ry. O método de Monkhorst-Pack com uma malha de $8 \times 8 \times 8$ foi utilizado para gerar os pontos k de alta simetria na zona de Brillouin. Os critérios de convergência para a minimização da energia e forças sobre os átomos do sistema foram de 10^{-6} Ry e de 10^{-5} Ry/Bohr, respectivamente.

Com estes parâmetros, foram obtidos parâmetros de rede próximos do experimental e teóricos encontrados na literatura, como pode ser observado na Tabela 5.9. Na Figura 5.27 são apresentadas a estrutura eletrônica do cristal de CdTe com e sem o efeito de spin-órbita, com um *gap* direto posicionado no ponto Γ em ambos os casos, conforme o esperado. O valor encontrado para o *gap* é de 0,627 eV, para o sistema sem efeito spin-órbita, e 0,344 eV, com efeito spin-órbita. Estes valores estão muito abaixo do valor experimental de 1,44 eV (ZHOU et al., 2013b), contudo, dentro do esperado para simulações de DFT com funcionais LDA e GGA. Segundo a literatura, se faz necessário o uso de funcionais meta-GGA (KABITA et al., 2016) ou ainda cálculos GW (ZHOU et al., 2013b) para a obtenção de um valor aproximado do *gap* de energia experimental.

Devido o interesse na estrutura eletrônica do sistema não ser o foco deste trabalho, os funcionais LDA foram mantidos para o resto das simulações, por apresentarem valores coerentes para o parâmetro de rede e bulk modulus do cristal. Observamos na Tabela 5.10, que os elementos constituintes do sistema apresentam uma pequena carga parcial, o que não é levado em consideração na parametrização e utilização dos potenciais encontrados

Figura 5.27 – Estrutura eletrônica do cristal de CdTe (a) sem efeito e (b) com efeito spin-órbita.



Fonte: Acervo do autor.

na literatura para o sistema cristalino de CdTe. Isso pode ser uma das possíveis causas dos valores encontrados para κ pelo método de Green-Kubo, uma vez que a descrição das forças de interação do sistema não leva em consideração esta contribuição.

Tabela 5.10 – Cargas efetivas provenientes do cálculo de Bader para o cristal de CdTe.

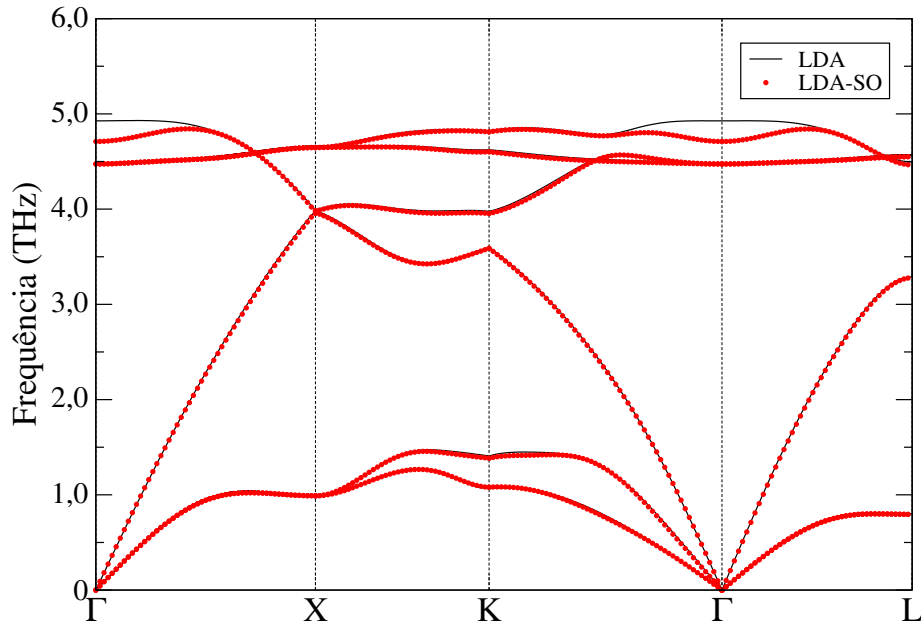
	Cd	Te
LDA	+0,389e	-0,389e
LDA-SO	+0,384e	-0,384e

Fonte: Acervo do autor.

Com relação a dispersão dos fônons do cristal de CdTe, calculadas a partir do Quantum ESPRESSO e apresentadas na Figura 5.28, vemos a inexistência de dispersão com frequências negativas. Assim como no bulk de PbTe, o efeito spin-órbita não afeta a dispersão dos fônons acústicos, possibilitando o cálculo de κ sem o uso do mesmo. Os valores obtidos para κ na direção [100] entre as temperaturas de 200 K e 800 K são observados no gráfico da Figura 5.29. Estes resultados foram obtidos seguindo a metodologia utilizada no cristal de PbTe. O valor encontrado para κ a temperatura ambiente é de 3,34 W/mK, valor este abaixo do experimental de 7,5 W/mK, contudo, em concordância com valores encontrados na literatura (SHINDE; GOELA, 2006). É comentado na literatura que a aproximação do tempo de relaxação subestima o valor de κ .

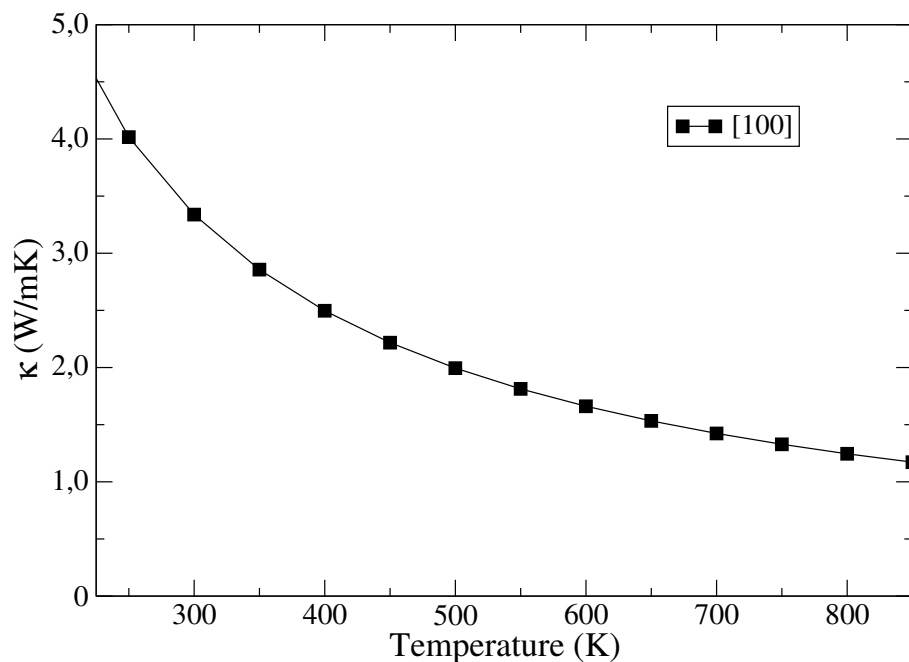
O comportamento da condutividade térmica com relação a temperatura para a nanofolha de CdTe a partir da resolução da equação de transporte de Boltzmann é apresen-

Figura 5.28 – Dispersão dos fônons do cristal de CdTe com relação à ausência (linha preta) e presença (pontos vermelhos) do efeito spin-órbita.



Fonte: Acervo do autor.

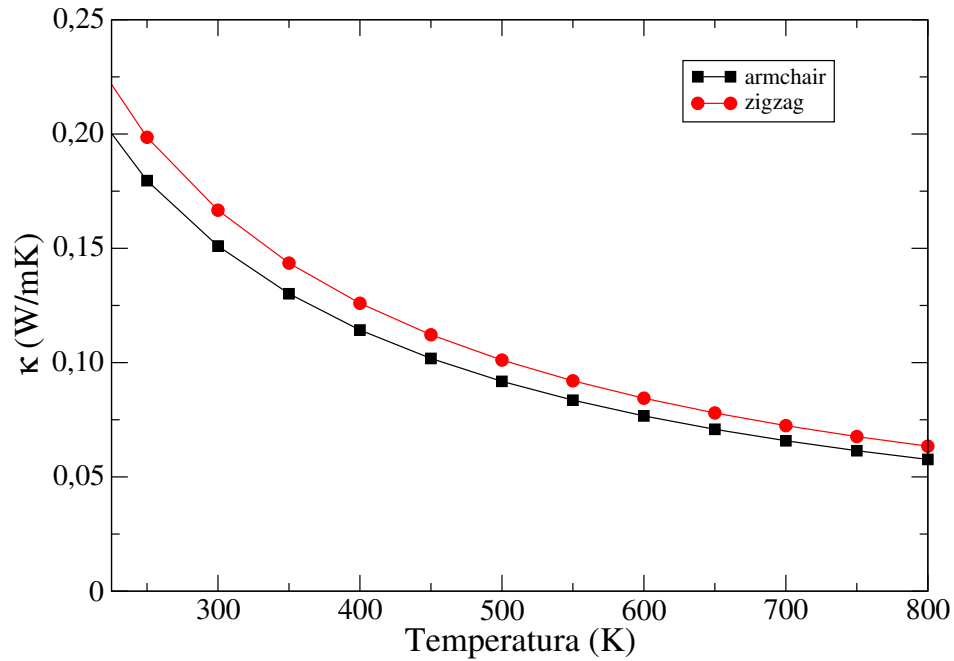
Figura 5.29 – Condutividade térmica de rede do cristal de CdTe na direção [100] para diferentes temperaturas a partir do código phono3py.



Fonte: Acervo do autor.

tado no gráfico da Figura 5.30. Esses resultados apresentam uma redução equivalente a observada pelas simulações de dinâmica molecular, com valores próximos de 0,15 W/mK. Em contrapartida, é observado por esse método um valor maior na direção *zigzag* do que na direção *armchair*, estando esse resultado semelhante ao observado nas estruturas bidimensionais de grafeno e siliceno, mas contrário ao proveniente das simulações de

Figura 5.30 – Condutividade térmica de rede da nanofolha hexagonal de CdTe em função da temperatura.



Fonte: Acervo do autor.

dinâmica molecular deste trabalho.

A partir destes resultados, podemos concluir que as nanofolhas de CdTe, com estrutura hexagonal *buckled*, são potenciais candidatos para aplicações termoelétricas, uma vez que sua condutividade térmica apresenta valores muito inferiores que 1,0 W/mK. Para o correto conhecimento da eficiência desta estrutura, se faz necessário conhecer o fator de potência dessa, ou seja, sua condutividade elétrica e seu coeficiente de Seebeck, em diferentes temperaturas para definição de uma faixa de trabalho.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como proposta um estudo do comportamento da condutividade térmica de cristais e nanoestruturas bidimensionais de telureto de chumbo e de cádmio, a partir do uso de simulações computacionais. Por serem semicondutores que apresentam um baixo valor de condutividade térmica em sua fase cristalina, estes sistemas são promissores candidatos para aplicações termoelétricas, e com isso, suas nanoestruturas se tornam interessantes para diversas aplicações.

Simulações de dinâmica molecular foram realizadas para o estudo da condutividade térmica dos sistemas, a partir do método de Green-Kubo em conjunto com potenciais encontrados na literatura para os sistemas adotados. Para o cristal de PbTe é encontrado na literatura um potencial de interação de dois átomos, do tipo Buckingham, parametrizado com foco na reprodução da condutividade térmica experimental do cristal, mas que consegue reproduzir seu parâmetro de rede e bulk modulus. Os autores do mesmo, extrapolam seu uso realizando o cálculo de κ para nanofios de PbTe. Para sistemas de CdTe são encontrados diversos potenciais na literatura, entretanto, até o momento não foi encontrado um trabalho que realize o cálculo de κ para estes sistemas utilizando DM. Um dos potenciais do tipo Stillinger-Weber encontrados se destaca dos demais por apresentar parametrização com diversos elementos, com isso, facilitando o estudo de sistemas não só puros, mas com diferentes impurezas.

A partir das simulações realizadas, foi encontrado um valor de κ para o cristal de PbTe a temperatura ambiente de aproximadamente 2,816 W/mK, valor esse 22% acima dos valores experimentais encontrados na literatura, contudo, em concordância com simulações computacionais. Pequenas variações foram feitas na temperatura, demonstrando a redução de κ com o aumento da temperatura, comportamento esse esperado devido ao aumento de processos *umklapp* no sistema. Ao ser estudado o comportamento de κ com diferentes direções cristalinhas do bulk de PbTe, observa-se uma redução significativa na direção [110], sendo o valor calculado dentro da faixa do valor experimental para a direção [100].

Ao estudar as nanofolhas com diferentes espessuras de PbTe por DM, temos que todos sistemas apresentaram estrutura planar. Os sistemas nanoestruturados de PbTe apresentaram valores parcialmente esperados, havendo uma diminuição significativa na condutividade térmica das monocamadas. Em contrapartida, os sistemas com mais de duas camadas apresentaram valores próximos aos valores do sistema cristalino. Em conjunto com a análise do parâmetro de rede proveniente das simulações de dinâmica molecular, os resultados indicam que estes sistemas passam a apresentar um comportamento análogo ao cristal de PbTe. Contudo, a densidade de estados dos fônons da monocamada a partir do potencial de interação apresenta um comportamento de não ser estável, sendo

necessário um estudo de primeiros princípios para sua confirmação.

Com emprego das simulações de primeiros princípios, obtiveram-se resultados satisfatórios para o parâmetro de rede e estrutura de bandas do cristal de PbTe. Além destes, a dispersão dos fônons e as cargas efetivas dos elementos do sistema foram calculadas. Como esperado, a dispersão dos fônons do cristal não apresenta valores negativos. Em comparação com as cargas sugeridas para trabalhar-se com o potencial de Buckingham, nossos valores estão um pouco abaixo, ao ser utilizado o efeito spin-órbita nos cálculos. O cálculo de κ para duas direções cristalina foi realizado a partir da resolução da equação do transporte de Boltzmann pelo método RTA, apresentando um resultado de 2,06 W/mK para temperatura ambiente e direção [100] do cristal. A direção cristalina [110] apresentou um resultado de 1,27 W/mK, confirmando o comportamento obtido pelas simulações de DM.

Ao serem estudadas as nanofolhas de PbTe pela DFT, observamos que os sistemas não são planares em sua estrutura mais estável, com exceção da monocamada. Para os sistemas com mais de uma camada, seus parâmetros de rede são próximos do encontrado para o cristal de PbTe, comportamento que se assemelha ao encontrado pelas simulações de DM. Pela dispersão dos fônons destes sistemas, temos que a monocamada com estrutura quadrada apresenta dispersão negativa demonstrando serem instáveis. Este resultado confirma o observado na densidade de estados dos fônons construída com o potencial de Buckingham. A condutividade térmica da bicamada foi calculada pelo método RTA, sendo encontrado para diferentes direções valores entre 0,5 e 0,6 W/mK para temperatura ambiente, havendo uma redução de quase 70% com relação ao bulk de PbTe.

A partir destes resultados obtidos para as nanoestruturas de PbTe, temos que o potencial de Buckingham não reproduz de forma correta todas propriedades dos sistemas nanoestruturados aqui estudados. Para tal, ajustes e parametrizações precisam ser realizados levando em consideração as propriedades que se deseja estudar.

Para os sistemas de CdTe, temos que os potenciais de Stillinger-Weber estudados, reproduzem a estrutura cristalina de forma razoável. Contudo, a condutividade térmica não consegue ser calculada de forma satisfatória, apresentando valores muito acima dos 7,5 W/mK, mesmo para um tempo de correlação considerado suficiente. Este resultado pode ser justificado pela ausência de parâmetros ligados à descrição desta propriedade nas parametrizações realizadas dos potenciais, como frequências e modos vibracionais. Além disso, este sistema apresentou uma pequena carga efetiva em seus elementos, pelas simulações de DFT, o que não é considerado na utilização destes potenciais interatômicos. Para a nanofolha hexagonal estudada, os valores de κ encontrados estão em torno de 0,90 W/mK, uma redução de aproximadamente 98% com relação ao bulk de CdTe.

Assim, para a aplicação de potenciais de interação nestes sistemas, visando o cálculo de valores de κ próximos do esperado, são sugeridas a parametrização com propriedades como a frequência e os modos normais de vibração e uso de cargas efetivas nos

elementos constituintes.

Da mesma forma que para o PbTe, simulações de DFT foram realizadas com o cristal de telureto de cádmio, demonstrando valores reduzidos para o *gap* de energia da estrutura de banda pela metodologia empregada no trabalho. Contudo, as dispersões dos fônons calculadas conseguem ser reproduzidas de forma semelhante ao encontrado na literatura, apresentando não haver necessidade do emprego do efeito spin-órbita para tal. O valor de κ calculado pelo método RTA é de aproximadamente 3,37 W/mK para a temperatura ambiente, valor este em concordância com resultados teóricos encontrados na literatura. Em comparação, a nanofolha de CdTe apresentou um valor em torno de 0,15 W/mK para temperatura ambiente, não havendo na literatura o estudo desta estrutura.

Dessa forma, temos que as nanoestruturas estudadas neste trabalho demonstram possuir potencial aplicação termoelétrica, mesmo em baixas temperaturas. Para confirmação de tal, se faz necessário um estudo das propriedades necessárias para o cálculo de sua eficiência termoelétrica, além disso, não é desconsiderada a necessidade de variação em suas estruturas e constituição, como aplicação de pressão ou dopagens dos sistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALECRIM, E. **Fim próximo da Lei de Moore faz Intel mudar ciclo de atualização de processadores.** mar. 2016. Acesso em 31 ago. 2016. Disponível em: <<https://tecnoblog.net/193190/intel-processadores-fim-tick-tock/>>.

_____. **Kaby Lake: o que você precisa saber sobre os processadores Intel Core de 7ª geração.** ago. 2016. Acesso em 31 ago. 2016. Disponível em: <<https://tecnoblog.net/200282/intel-core-setima-geracao-kaby-lake/>>.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids.** Oxford: Clarendon Press, 1991. 385 p.

BASSANEZI, D.; WRASSE, E. O.; SCHMIDT, T. M. Symmetry-dependent topological phase transitions in PbTe layers. **Materials Research Express**, v. 5, n. 1, p. 015051, Jan. 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aaa580>>.

BEDOYA-MARTÍNEZ, O. N.; HASHIBON, A.; ELSÄSSER, C. Influence of point defects on the phonon thermal conductivity and phonon density of states of Bi₂Te₃. **Physica Status Solidi A**, v. 10, p. 1–10, Sept. 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.201532436>>.

BOHR, M. **Silicon Technology Leadership for the Mobility Era.** 2014. Acesso em 04 fev. 2014. Disponível em: <<http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/silicon-technology-leadership-presentation.html>>.

BOUKAI, A. I. et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. **Nature**, v. 451, n. 7175, p. 168–171, Jan. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18185583>>.

CARTOIXÀ, X.; COLOMBO, L.; RURALI, R. Thermal Rectification by Design in Telescopic Si Nanowires. **Nano Letters**, v. 15, n. 12, p. 8255–8259, Dec. 2015. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b03781>>.

CHEN, Y.-R. et al. Molecular dynamics simulation of the thermal conductivities of Si nanowires with various roughnesses. **Computational Materials Science**, v. 50, n. 6, p. 1932–1936, Apr. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025611000711>>.

CLEAVE, A. **Atomic scale simulations for waste form applications.** 2006. 281 p. Tese (Doctor of Philosophy) — University of London, London, UK, 2006.

CUI, L. et al. Heat conduction in coaxial nanocables of Au nanowire core and carbon nanotube shell: A molecular dynamics simulation. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 99, p. 64–70, Jan. 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1290072915002410>>.

DALPIAN, G. M. **A natureza de defeitos em bulk e em superfícies de semicondutores.** 2003. 131 p. Tese (Doutorado em Ciências) — Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FAN, Z. et al. Thermal conductivity decomposition in two-dimensional materials: Application to graphene. **Physical Review B**, v. 95, n. 14, p. 144309, Apr. 2017. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.144309>>.

FAVERO, F. W. **Solvatação de alcalóides em fluidos supercríticos por simulação de dinâmica molecular**. 2006. 106 p. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. Orlando: Academic Press, 2002. 638 p.

GALE, J. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 4, p. 629–637, 1997. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=a606455h>>.

GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 21, n. 39, p. 395502, Sept. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21832390>>.

GOHARSHADI, E. K.; MAHDIZADEH, S. J. Thermal conductivity and heat transport properties of nitrogen-doped graphene. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 62, p. 74–80, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093326315300516>>.

HAILE, J. M. **Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. 489 p.

HESS, B.; SPOEL, D. van der; LINDAHL, E. **GROMACS User Manual**. [S.l.], 2010. Disponível em: <<http://www.gromacs.org>>.

HOCHBAUM, A. I. et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. **Nature**, v. 451, n. 7175, p. 163–167, Jan. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18185582>>.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864–B871, 1964. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.

HONG, Y.; ZHANG, J.; ZENG, X. C. Interlayer Thermal Conductance within Phosphorene and Graphene Bilayer. **Nanoscale**, v. 8, n. 46, p. 19211–19218, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR07977F>>.

HORI, T.; CHEN, G.; SHIOMI, J. Thermal conductivity of bulk nanostructured lead telluride. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 2, p. 0–5, 2014. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4862323>>.

HOU, C. et al. Molecular dynamics simulation overcoming the finite size effects of thermal conductivity of bulk silicon and silicon nanowires. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 24, n. 4, p. 045005, May 2016. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/24/4/045005>>.

JIA, Y. et al. Molecular Dynamics Simulations for Anisotropic Thermal Conductivity of Borophene. **arXiv**, p. 1–10, May 2017. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1705.11016>>.

JIANG, J.-W.; PARK, H. S.; RABCZUK, T. Molecular dynamics simulations of single-layer molybdenum disulphide (MoS₂): Stillinger-Weber parametrization, mechanical properties, and thermal conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 6, p. 064307, 2013. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/114/6/10.1063/1.4818414>>.

JIANG, J.-W.; RABCZUK, T.; PARK, H. S. A Stillinger–Weber potential for single-layered black phosphorus, and the importance of cross-pucker interactions for a negative Poisson's

ratio and edge stress-induced bending. **Nanoscale**, v. 7, n. 14, p. 6059–6068, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR07341J>>.

KABITA, K. et al. First principles phase transition, elastic properties and electronic structure calculations for cadmium telluride under induced pressure: density functional theory, LDA, GGA and modified Becke–Johnson potential. **Materials Research Express**, v. 3, n. 1, p. 015901, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/3/1/015901>>.

KANDEMIR, A. et al. Thermal transport properties of MoS₂ and MoSe₂ monolayers. **Nanotechnology**, v. 27, n. 5, p. 055703, Feb. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/27/5/055703>>.

KOBAYASHI, K. Electronic states of SnTe and PbTe (001) monolayers with supports. **Surface Science**, v. 639, p. 54–65, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2015.04.009>>.

KOHANOFF, J. **Electronic Structure Calculation for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 372 p.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.

LACH-HAB, M. et al. Electronic structure calculations of PbTe. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 10, p. 1639–1645, Oct. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369700000457>>.

LANDRY, E. S.; MCGAUGHEY, A. J. H. Effect of interfacial species mixing on phonon transport in semiconductor superlattices. **Physical Review B**, v. 79, p. 075316, 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.075316>>.

LEE, J.-H.; GALLI, G. A.; GROSSMAN, J. C. Nanoporous Si as an Efficient Thermoelectric Material. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 3750–3754, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18947211>>.

LEVY, M. **Crystal structure and defect properties in ceramic materials**. 2005. 242 p. Tese (Doctor of Philosophy) — University of London, London, UK, 2005.

LI, T.; SCHROEDER, W. A. PbTe(111) Sub-Thermionic Photocathode: A Route to High-Quality Electron Pulses. **arXiv**, n. 111, p. 1–6, Apr. 2017. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1704.00194>>.

LI, X.-B. et al. High carrier mobility of few-layer PbX (X = S, Se, Te). **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 24, p. 6284–6290, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC00910C>>.

LIANG, Z. et al. Molecular simulations and lattice dynamics determination of Stillinger-Weber GaN thermal conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 12, p. 125104, 2015. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/118/12/10.1063/1.4931673>>.

LIU, L.; CHEN, X. Effect of surface roughness on thermal conductivity of silicon nanowires. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 3, p. 033501, 2010. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/107/3/10.1063/1.3298457>>.

LIU, L.-C.; HUANG, M.-J. Thermal conductivity modeling of micro- and nanoporous silicon. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 49, n. 9, p. 1547–1554, Sept. 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1290072910000955>>.

LIU, Y. Y. et al. Core-shell nanowire serves as heat cable. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 26, 2013. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4859935>>.

LIU, Y.-Y. et al. An important mechanism for thermal rectification in graded nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 20, p. 203111, Nov. 2014. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/20/10.1063/1.4902427>>.

LORENSET, G. A. S. **Estudo computacional da condutividade térmica de nanofios de Si**. 2014. 77 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

MARKUSSEN, T.; JAUHO, A.-p.; BRANDBYGE, M. Heat conductance is strongly anisotropic for pristine silicon nanowires. **Nano letters**, v. 8, n. 11, p. 3771–3775, Nov. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18811212>>.

MARTINEZ, L.; BORIN, I. A.; SKAF, M. S. Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. [S.l.]: Livraria da Física, 2007. cap. 12.

MCGAUGHEY, A. J. H.; LARKIN, J. M. Predicting phonon properties from equilibrium molecular dynamics simulations. **Annual Review of Heat Transfer**, v. 17, p. 49–87, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1615/AnnualRevHeatTransfer.2013006915>>.

MOORE, G. Cramping more components onto integrated circuits. **Electronics**, v. 38, n. 8, p. 114, Apr. 1965. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/4785860>>.

MORTAZAVI, B. Ultra high stiffness and thermal conductivity of graphene like C₃N. **Carbon**, v. 118, p. 25–34, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622317302701>>.

MORTAZAVI, B. et al. Anomalous strain effect on the thermal conductivity of borophene: a reactive molecular dynamics study. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 93, p. 202–207, May 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386947717305362>>.

MOUNET, N. et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. 3, p. 246–252, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41565-017-0035-5>>.

MULLER-PLATHE, F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 14, p. 6082, 1997. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/106/14/10.1063/1.473271>>.

MURAKAMI, T. et al. Importance of local force fields on lattice thermal conductivity reduction in PbTe_{1-x}Se_x alloys. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 102, n. 4, p. 46002, 2013. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/102/i=4/a=46002>>.

NOBAKHT, A. Y.; SHIN, S. Anisotropic control of thermal transport in graphene/Si heterostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 22, p. 225111, 2016. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4971873>>.

OUENDADJI, S. et al. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds. **Computational Materials Science**, v. 50, n. 4, p. 1460–1466, Feb. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025610006579>>.

OUYANG, T.; HU, M. Competing mechanism driving diverse pressure dependence of thermal conductivity of XTe (X = Hg, Cd, and Zn). **Physical Review B**, v. 92, n. 23, p. 235204, Dec. 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.235204>>.

PAL, S.; PURI, I. K. Thermal AND Gate Using a Monolayer Graphene Nanoribbon. **Small**, v. 11, n. 24, p. 2910–2917, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/sml.201303888>>.

PATRA, N.; WANG, B.; KRÁL, P. Nanodroplet activated and guided folding of graphene nanostructures. **Nano letters**, v. 9, n. 11, p. 3766–3771, Nov. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19852466>>.

PENG, B. et al. Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity. **RSC Adv.**, v. 6, n. 7, p. 5767–5773, Sept. 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA19747C>>.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems). **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>.

PIQUINI, P. C. Estrutura Eletrônica dos Materiais: Uma Introdução. In: PIQUINI, P. C. et al. (Ed.). **Ciência e Natura - Edição Especial - II Escola de Inverno de Física - UFSM**. [S.l.]: Revista Ciência e Natura, 2005. cap. 2.

PLIMPTON, S.; THOMPSON, A.; CROZIER, P. **LAMMPS Users Manual**. [S.l.], 2003. Disponível em: <<http://lammps.sandia.gov/>>.

QIU, B.; BAO, H.; RUAN, X. Multiscale Simulations of Thermoelectric Properties of PbTe. In: **ASME 2008 3rd Energy Nanotechnology International Conference**. ASME, 2008. p. 45–60. Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1626940>>.

QIU, B. et al. Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity and spectral phonon mean free path of PbTe: Bulk and nanostructures. **Computational Materials Science**, v. 53, n. 1, p. 278–285, Feb. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025611004770>>.

QIU, B.; RUAN, X. Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity of bismuth telluride using two-body interatomic potentials. **Physical Review B**, v. 80, n. 16, p. 165203, Oct. 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.165203>>.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1995. 400 p.

RAPPE, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 25, p. 10024–10035, Dec. 1992. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00051a040>>.

RUHLER, V. **Berendsen and Nose-Hoover thermostats**. Aug. 2008. Acesso em 17 nov. 2016. Disponível em: <http://www2.mpi-mainz.mpg.de/~andrienk/journal_club/thermostats.pdf>.

RUPP, C. J. **Sistemas bidimensionais formados por Silício e Germânio: Um estudo de primeiros princípios**. 2015. 204 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

RURALI, R. Colloquium: Structural, electronic, and transport properties of silicon nanowires. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, n. 1, p. 427–449, 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.427>>.

SAIB, S. et al. First principles study of structural, elastic and piezoelectric properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ternary alloys in the wurtzite structure. **Physica Scripta**, v. 90, n. 3, p. 035702, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/90/3/035702>>.

SCHELLING, P. K.; PHILLPOT, S. R.; KEBLINSKI, P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. **Physical Review B**, v. 65, n. 14, p. 144306, Apr. 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.144306>>.

SCHERER, C. **Molecular dynamics simulations of silicate and borate glasses and melts**: Structure, diffusion dynamics and vibrational properties. 2015. 207 p. Tese (Doktor der Naturwissenschaften) — Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, GER, 2015.

SELLAN, D. P. et al. Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions. **Physical Review B**, v. 81, n. 21, p. 214305, June 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.214305>>.

SHINDE, S. L.; GOELA, J. **High Thermal Conductivity Materials**. New York: Springer, 2006. 271 p.

SHIOMI, J. Nonequilibrium Molecular Dynamics Methods for Lattice Heat Conduction Calculations. **Annual Heat Transfer**, v. 17, p. 177–203, 2014. Disponível em: <<http://www.phonon.t.u-tokyo.ac.jp/publications/ShiomiARHT2013.pdf>>.

SILVA, L. B. da. Structural and dynamical properties of water confined in carbon nanotubes. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 104, May 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s40097-014-0104-3>>.

STECHELT, T. **Glasses for energy applications: atomic scale network structure and properties**. 2013. 166 p. Tese (Doctor of Philosophy) — University of London, London, UK, 2013.

STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. **Physical Review B**, v. 31, n. 8, p. 5262–5271, 1985. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.5262>>.

TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. **Physical Review B**, v. 37, n. 12, p. 6991–7000, 1988. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.6991>>.

TOGO, A.; CHAPUT, L.; TANAKA, I. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones. **Phys. Rev. B**, v. 91, p. 094306, Mar. 2015. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.094306>>.

TOGO, A.; TANAKA, I. First principles phonon calculations in materials science. **Scr. Mater.**, v. 108, p. 1–5, Nov. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646215003127>>.

TRITT, T. M. **Thermal Conductivity: Theory, Properties and Applications**. Nova York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 290 p.

UNSAI, E.; SENGER, R. T.; SAHIN, H. Stable monolayer α -phase of CdTe: strain-dependent properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 46, p. 12249–12255, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TC04151A>>.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 401 p.

WALKER, E. A. **Influence of phonon modes on the thermal conductivity of single-wall, double-wall, and functionalized carbon nanotubes**. 2012. 100 p. Tese (Doctor of Philosophy in Interdisciplinary Materials Science) — Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 2012.

WANG, H.; CHU, W. Thermal conductivity of ZnTe investigated by molecular dynamics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1-2, p. 488–492, Oct. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838809011438>>.

WANG, T.; MADSEN, G. K. H.; HARTMAIER, A. Atomistic study of the influence of lattice defects on the thermal conductivity of silicon. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 22, n. 3, p. 035011, Apr. 2014. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/22/3/035011>>.

WANG, Y. et al. Phonon lateral confinement enables thermal rectification in asymmetric single-material nanostructures. **Nano letters**, v. 14, n. 2, p. 592–6, Feb. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24393070>>.

WANG, Z. Q.; STROUD, D.; MARKWORTH, A. J. Monte Carlo study of the liquid CdTe surface. **Physical Review B**, v. 40, n. 5, p. 3129–3132, 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.3129>>.

WEI, Z. et al. Phonon transport properties in pillared silicon film. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 15, p. 155103, 2015. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/118/15/10.1063/1.4933284>>.

WRASSE, E. O. **Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe**. 2013. 202 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

WRASSE, E. O. et al. Size-effect induced high thermoelectric figure of merit in PbSe and PbTe nanowires. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. 17, p. 8114–8, May 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24654001>>.

XU, W. et al. Direction dependent thermal conductivity of monolayer phosphorene: Parameterization of Stillinger-Weber potential and molecular dynamics study. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 21, p. 214308, 2015. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/117/21/10.1063/1.4922118>>.

YANG, N.; ZHANG, G.; LI, B. Violation of Fourier's law and anomalous heat diffusion in silicon nanowires. **Nano Today**, v. 5, n. 2, p. 85–90, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013210000228>>.

ZHANG, J. et al. Molecular dynamics simulation of the interfacial thermal resistance between phosphorene and silicon substrate. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 104, p. 871–877, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.021>>.

ZHANG, Y.-Y. et al. Thermal conductivities of single- and multi-layer phosphorene: a molecular dynamics study. **Nanoscale**, v. 8, n. 1, p. 483–491, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5NR05451F>>.

ZHANG, Z. et al. A theoretical prediction of super high-performance thermoelectric materials based on MoS₂/WS₂ hybrid nanoribbons. **Nature Publishing Group**, p. 1–8, Aug. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep21639>>.

ZHOU, J. et al. Structures, Energetics, and Electronic Properties of Layered Materials and Nanotubes of Cadmium Chalcogenides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 48, p. 25817–25825, Dec. 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp409772r>>.

ZHOU, X. W. et al. Stillinger-Weber potential for the II-VI elements Zn-Cd-Hg-S-Se-Te. **Physical Review B**, v. 88, n. 8, p. 085309, Aug. 2013. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085309>>.

ZHOU, Y.-P.; JIANG, J.-W. Molecular dynamics simulations for mechanical properties of borophene: parameterization of valence force field model and Stillinger-Weber potential. **Scientific Reports**, v. 7, n. Feb., p. 45516, 2017. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep45516>>.

ZHU, Z. et al. Computational prediction of the diversity of monolayer boron phosphide allotropes. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 15, p. 153107, Oct. 2016. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4964763>>.