

Estudo de propriedades estruturais, térmicas e eletrônicas de uma liga semicondutora do tipo diamante

Projeto de Iniciação Científica – Edital 4/2022 PIBIC

Universidade Federal do ABC

1 de Julho de 2022

1 Resumo

Neste projeto de iniciação científica iremos construir modelos efetivos representativos das propriedades estruturais da liga semicondutora $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$, um material com boas propriedades termoelétricas recentemente descoberto [1, 2]. Estes modelos serão construídos usando resultados de cálculos de primeiros princípios, que permitirão que encontremos os parâmetros do modelo que mais o aproximam do material real. Na posse destas descrições efetivas do material, iremos depois estudar a dependência na temperatura das propriedades estruturais desta liga semicondutora, para isso recorrendo a simulações de Monte Carlo.

Numa primeira fase o discente de iniciação científica irá construir modelos efetivos para diferentes concentrações de cobre (i.e. diferentes valores de x na fórmula química anterior). Na segunda parte do projeto o discente escreverá um código de Monte Carlo clássico e com ele estudará as propriedades térmicas dos modelos obtidos na primeira parte. Os resultados obtidos neste projeto deverão resultar numa publicação em revista científica internacional.

2 Introdução

Os semicondutores são materiais com propriedades eletrônicas de transporte entre as de um metal e as de um isolador: tal como os metais, os semicondutores permitem uma corrente elétrica no seu interior quando sujeitos a uma diferença de potencial; no entanto a sua resistência elétrica é bem mais alta do que a dos metais (embora não tão alta como a dos isoladores). Grande parte do interesse nestes materiais advém do fato de as suas propriedades poderem ser facilmente alteradas, pela adição de impurezas (i.e. dopagem química) e pelo efeito da temperatura.

Os materiais semicondutores são largamente usados em vários setores tecnológicos como na fabricação de transistores, dispositivos fotovoltaicos, lasers, chips, sensores entre outros, todos eles de enorme relevância tecnológica para o nosso dia-a-dia. As ligas semicondutoras são materiais semicondutores resultantes da *mistura* entre dois materiais distintos. Estas ligas permitem manipular controladamente as propriedades dos semicondutores puros. Um dos exemplos mais proeminentes é o dos CIGS (ligas de Cobre Índio Gálio Selénio) muito usados em células fotovoltaicas [3].

Um sistema interessante recentemente descoberto [4] é a liga $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$ onde $0 \leq x \leq 1$. Os dois extremos desta solução sólida, Hg_2GeTe_4 e $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$, são semicondutores com estruturas cristalinas dadas pelos grupos espaciais $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$, respetivamente – ver Fig. 1. O material $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$ tem uma condutividade térmica particularmente baixa [1], posicionando-o como um bom candidato para aplicações termoelétricas. Acredita-se que essa baixa condutividade térmica

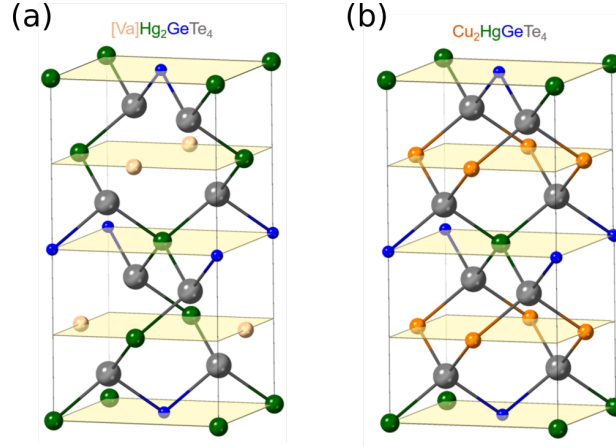


Figura 1: Estrutura cristalina do material Hg_2GeTe_4 (painel esquerdo) e do material $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$ (painel direito). Figura adaptada da Ref. [2].

resulta da existência de defeitos estruturais (nomeadamente anti-sítios de Hg_{Cu} e de Cu_{Hg}) que acabam causando um forte espalhamento dos fónons, e assim suprimindo a condutividade térmica do material.

Um bom material termoelétrico necessita de possuir outras propriedades para além da baixa condutividade térmica, tais como uma boa condutividade elétrica e um bom coeficiente de Seebeck (i.e. geração de grande diferença de potencial como resposta a uma pequena diferença de temperatura). Tipicamente, é necessário manipular a concentração de portadores de carga num material para otimizar as suas propriedades termoelétricas. A referência [2] demonstrou que é possível controlar os portadores de carga na liga $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$ para isso bastando regular a quantidade de Cobre na liga semicondutora. Os autores verificaram que é possível comutar entre um semicondutor intrínseco (quando $x \simeq 0$) e um semicondutor degenerado tipo- p (quando $x \simeq 1$).

Como acabamos de descrever, várias propriedades relevantes da liga semicondutora $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$ são fortemente influenciadas pela desordem da estrutura cristalina. Compreender que defeitos dominam essa desordem e procurar formas de a manipular, pode abrir caminho para o controlo fino das propriedades desta liga e eventualmente apontar o caminho para fazer o mesmo com outras ligas estrutural e quimicamente semelhantes (por ex., grupo de semicondutores de tipo-diamante [1]).

Cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) [2] sugerem que quando se introduz Cobre no material $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$, estes átomos tendem a preencher primeiro um só plano da estrutura cristalina do material $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$, só depois preenchendo o plano seguinte (ver Fig. 1). Apesar de estes resultados serem compatíveis com a tendência geral observada nos experimentos (de difração de raios-X resonante em energia, REXD), várias outras questões são deixadas em aberto, essencialmente pelo facto de os cálculos de DFT serem feitos em uma pequena supercélula do material e darem informação sobre o caso de temperatura zero. Por exemplo, não é possível inferir diretamente dos cálculos de DFT: (i) se os átomos de cobre formam aglomerados ou se se distribuem isoladamente no plano cristalino; (ii) qual é o tipo de desordem dominante para cada concentração de átomos de cobre; (iii) qual a dependência da desordem na temperatura; (iv) se será possível manipular a quantidade e qualidade da desordem recorrendo a um controlo fino de parâmetros de síntese (por ex. temperatura, com processos de recozimento, etc.); (v) se será possível manipular a mobilidade dos portadores de carga controlando a desordem.

Neste projeto de Iniciação Científica tentaremos responder a algumas destas questões. Para isso iremos (i) começar por construir modelos efetivos representando a estrutura cristalina da liga semicondutora $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$ para vários valores de x . A construção desses modelos será informada

por cálculos de DFT feitos em uma pequena supercélula e a temperatura zero. Iremos depois (ii) estudar as propriedades térmicas desses modelos recorrendo a simulações de Monte Carlo clássico. Estas dar-nos-ão informação sobre a dependência na temperatura da estrutura cristalina com desordem. Desses resultados tentaremos (iii) inferir estratégias para manipular a concentração de portadores de carga, assim como a condutividade térmica e elétrica nesta liga semicondutora.

3 Objetivos e metas

Os **objetivos** deste projeto de Iniciação Científica são de duas ordens:

1. Por um lado pretendemos contribuir para a formação académica, científica e técnica do aluno que executará o projeto.
2. E por outro, queremos aprofundar a compreensão e controlo das propriedades do material $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$.

No decorrer do projeto o discente alcançará as seguintes **metas pessoais**:

- Aprenderá conceitos fundamentais de física quântica, estrutura atômica, física da matéria condensada e física estatística;
- Ampliará os seus conhecimentos de Python (bases conceituais, manipulação e representação gráfica de dados, paralelização);
- Aprofundar-se-á em técnicas de análise estatística, ciência de dados e métodos estocásticos;
- Aprenderá a utilizar recursos computacionais de alta performance;

O discente contribuirá ainda para alcançar as seguintes **metas de pesquisa**:

- Construção de modelos efetivos representando a liga $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$ para diferentes concentrações de cobre.
- Escrita de código de Monte Carlo clássico dedicado ao estudo dos modelos construídos;
- Execução, monitorização, coleta e análise de dados obtidos das simulações de Monte Carlo;
- Escrita de artigo para ser submetido a revista científica internacional.

4 Metodologias

Este projeto será levado a cabo aplicando principalmente duas classes de técnicas:

1. Iremos usar resultados de cálculos *ab initio* (da Ref. [2]) para informar a construção de modelos efetivos representando as propriedades estruturais de baixa energia da liga semicondutora $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$;
2. Na posse desses modelos, iremos realizar simulações de Monte Carlo para estimar propriedades termodinâmicas de equilíbrio do sistema.

Nas sub-seções 4.1 e 4.2 damos alguns detalhes destas duas metodologias. Na sub-seção 4.3 listamos alguns outros recursos computacionais que iremos usar para implementar e executar estas metodologias, assim como para analisar os resultados obtidos.

4.1 Construção de modelos efetivos

Neste projeto buscamos aprofundar a compreensão das propriedades da liga $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$. Iremos focar-nos nas propriedades estruturais deste material, em particular na desordem resultante da introdução de Cobre. Queremos saber quais os tipos de desordem dominantes, suas dependências na temperatura, na concentração de dopante e tamanho do sistema, e com isso perceber como a desordem influencia as propriedades eletrônicas do material.

O ideal seria estudar as propriedades estruturais de grandes cristais $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$ usando técnicas de primeiros princípios, pois estas são bastante precisas. No entanto, o custo computacional de tal estudo torna-se rapidamente proibitivo quando estudamos sistemas com mais do que algumas células unitárias ($\gtrsim 100$ átomos). Isto impede-nos de investigar o efeito da desordem em grandes escalas de comprimento, que é o regime experimental relevante.

Iremos contornar esta dificuldade mapeando o espaço de configurações de desordem de uma pequena supercélula do material, para o espaço de configurações de um modelo de spin representativo dessa supercélula. Como o estudo de tal modelo de spin é computacionalmente barato, poderemos então estudar sistemas de grande tamanho, aproximando-nos assim do regime experimentalmente relevante.

A forma como faremos o mapeamento entre desordem estrutural do cristal e modelo de spin é inspirada numa técnica recentemente desenvolvida para permitir a construção de modelos eletrônicos realistas para materiais fortemente correlacionados chamada *Density Matrix Downfolding* (DMD) [5, 6]. Nessa técnica, cálculos de primeiros princípios de muitos corpos são usados para amostrar o espaço de Hilbert de baixa energia de um material, \mathcal{E} , amostras essas que depois são usadas para ajustar os parâmetros do modelo efetivo de forma a que o espaço de Hilbert de baixa energia do modelo, $\tilde{\mathcal{E}}$, aproxime bem \mathcal{E} .

Apesar da inspiração na técnica DMD, nossa abordagem será bem mais simples. Nosso ponto de partida serão cálculos de primeiros princípios de DFT [7] disponibilizados pela Ref. [2]. Destes cálculos extrairemos a energia total E_{ab}^i de diversas configurações de desordem (identificadas aqui por i) de uma pequena supercélula de $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$. Mapearemos então essas configurações de desordem para um modelo de spins com energia total dada por

$$E_{mod}^i \equiv E_{mod}(\{\sigma\}_i) = \sum_{\langle\alpha\eta\rangle} J(\sigma_\alpha, \sigma_\eta), \quad (1)$$

onde $J(\sigma_\alpha, \sigma_\eta)$ identifica o acoplamento entre os spins α e η que estão no estado σ_α e σ_η . O símbolo $\langle\alpha\eta\rangle$ indica que somamos sobre todos os pares de spins que são primeiros vizinhos de uma dada configuração i de spins $\{\sigma\}_i = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots\}$. Ajustaremos então os acoplamentos $J(\cdot, \cdot)$ entre spins vizinhos para que as energias totais obtidas com os cálculos de primeiros princípios E_{ab}^i e as energias totais dadas pelo modelo E_{mod}^i sejam tão próximas quanto possível para as diferentes configurações de desordem i .

A primeira fase do projeto (ver Seção 5) será assim dedicada à construção de modelos efetivos representativos das propriedades estruturais de baixa energia da liga $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$. Obteremos as energias de primeiros princípios E_{ab}^i de cálculos disponibilizados pela Ref. [2], e faremos o ajuste de parâmetros do nosso modelo de spin usando técnicas de análise estatística e ciência de dados, em *scripts* escritos pelo discente e pelo docente.

4.2 Simulações de Monte Carlo

Na segunda fase do projeto (ver Seção 5) o discente usará simulação de Monte Carlo para estudar as propriedades de desordem estrutural da liga na presença de temperatura. Iremos estimar médias de

equilíbrio de Boltzmann de diferentes observáveis no modelo de spin (magnetização, tamanho dos domínios magnéticos, etc.), com o objetivo de caracterizar a distribuição de desordem do sistema a diferentes temperaturas e para diferentes concentrações de Cobre.

Para um sistema à temperatura T , o valor médio de uma observável genérica O dependente da configuração de spin, i.e. $O \equiv O(\{\sigma\})$, é dado por

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} O(\{\sigma\}) e^{-\beta E(\{\sigma\})}, \quad (2)$$

onde $Z = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E(\{\sigma\})}$ é a função de partição do sistema, $\sum_{\{\sigma\}}$ indica que somamos sobre todas as configurações de spin e $\beta = 1/(k_B T)$ é o inverso da temperatura.

Expressões como a da Eq. 2 podem ser vistas como um caso discreto de um integral multi-dimensional, onde o número de dimensões é dado pelo número de spins do sistema. Tais integrais podem ser eficientemente calculados usando métodos de Monte Carlo. A ideia é amostrar um grande número de configurações de spin $\{\sigma\}$ do modelo, de forma estocástica, e com elas calcular a média das observações do argumento do somatório. Esta média deverá tender ao valor real do somatório à medida que a sequência de configurações amostradas aumenta.

O teorema do limite central assegura-nos que a distribuição das médias de diferentes amostragens de tamanho n e variância finita σ^2 tenderá para uma distribuição normal de média μ e variância σ^2/n [8]. Isto dá-nos o número de amostras que devemos tomar se quisermos atingir uma determinada precisão na estimativa da média μ , permitindo-nos também estimar os recursos computacionais necessários.

Para tornar a amostragem mais eficiente, faremos uso de *Markov chain Monte Carlo* que nos permitirá fazer amostragem por importância [9]. Utilizaremos em particular o algoritmo de Metropolis-Hastings [10, 11], com o qual amostraremos a distribuição $e^{-\beta E(\{\sigma\})}/Z$. Assim a estimativa do valor médio da Eq. 2 será dado pela média sobre as amostras geradas, i.e. $\langle O \rangle = \frac{1}{n} \sum_{\{\sigma\}} O(\{\sigma\})$.

4.3 Outros recursos técnicos

As duas metodologias computacionais descritas nas sub-seções anteriores serão executadas usando código escrito pelo discente e pelo docente ao longo do projeto. O desenvolvimento desses códigos assim como a análise dos resultados obtidos com as simulações computacionais, serão feitos em linguagem Python. Usaremos bibliotecas Python bem estabelecidas tais como Numpy, Scipy, Pandas, Matplotlib e Seaborn.

Usaremos extensamente o aplicativo controlador de versões Git e seu parente online Github. A utilização destes recursos facilitará o desenvolvimento colaborativo dos códigos e a escrita do artigo. Os cálculos de Monte Carlo serão executados no cluster Titânio da UFABC. Isso requererá que o discente aprenda rudimentos de computação de alta-performance (HPC na sigla em inglês) sob a perspectiva do utilizador.

5 Cronograma

O discente irá executar um conjunto de tarefas cujo cronograma é apresentado no final desta secção. Numa primeira fase as seguintes tarefas serão completadas:

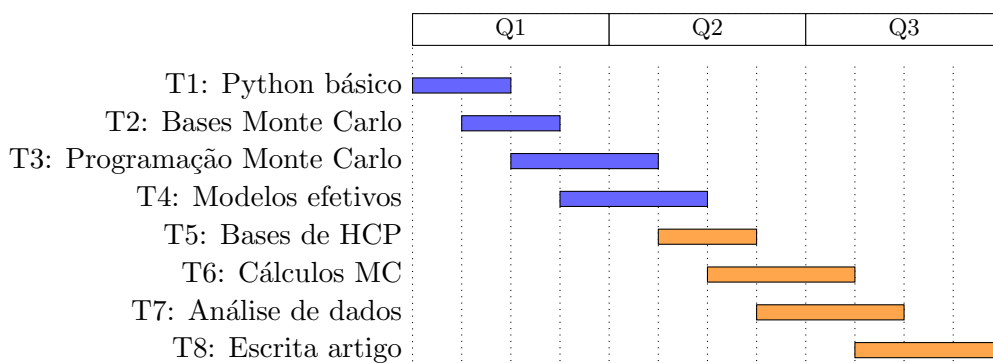
T1: Python básico – Nesta primeira tarefa o discente irá começar por estudar as bases de programação em Python (sintaxe, tipos de variáveis, funções, classes e objetos, módulos).

- T2: Bases de métodos de Monte Carlo** – O discente estudará assuntos básicos de física quântica, física da matéria condensada e física estatística. Ele concentrar-se-á depois em assimilar as bases teóricas de métodos de Monte Carlo.
- T3: Programação de Monte Carlo clássico** – Com os conhecimentos das tarefas T1 e T2, o discente irá então programar um código de Monte Carlo (em Python) que lhe permitirá estudar a dependência na temperatura da desordem estrutural da liga $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$.
- T4: Construção de modelos efetivos** – Com os conhecimentos adquiridos na primeira tarefa, o discente irá também refinar um conjunto de *scripts* usados na construção de modelos efetivos de spin representativos das propriedades estruturais da liga $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$. Com estes scripts o discente construirá modelos efetivos para diferentes valores de x usando informações de cálculos de DFT realizados na Ref. [2].

Numa segunda fase do projeto, o discente realizará as seguintes tarefas:

- T5: Bases de HPC** – Aprenderá rudimentos de computação de alta-performance (HPC), em particular do ponto de vista do utilizador. Será a utilização destes recursos de HPC que permitirá o estudo das propriedades térmicas dos modelos obtidos.
- T6: Cálculos de MC** – Usando recursos HPC da UFABC (por ex. cluster Titânio) correrá cálculos de Monte Carlo clássico para os modelos construídos na primeira fase do projeto.
- T7: Análise de dados** – Tratará os dados brutos obtidos das simulações de Monte Carlo. Analisará os resultados obtidos extraindo implicações físicas para o problema em questão.
- T8: Escrita do artigo** – Contribuirá para a escrita do artigo científico divulgando estes resultados.

O cronograma do projeto em termos das tarefas a serem executadas (em cada quadrimestre) pelo discente terá a seguinte forma:



6 Viabilidade de execução

Devido ao seu carácter computacional este projeto de IC poderá ser inteiramente realizado em modo remoto, caso no decorrer do ano a situação epidemiológica assim o requeira. Os recursos teóricos necessários à aprendizagem dos diferentes tópicos pelo discente podem ser, ou acessados livremente online, ou em recursos disponíveis nas bibliotecas da UFABC, ou então ministrados pelo docente responsável. Os módulos Python que serão utilizados nas diferentes etapas do projeto (construção de modelos efetivos, programação de Monte Carlo) são todos livremente acessíveis online. As diferentes tarefas a ser executadas na primeira fase do projeto (ver cronograma) poderão ser inteiramente levadas a cabo no computador pessoal do discente.

Já as simulações de Monte Carlo centrais à segunda fase (ver cronograma) serão levadas a cabo correndo o código escrito pelo discente nos recursos computacionais de alta-performance da UFABC.

Para isso, bastar-nos-à criar um utilizador para o discente no cluster da UFABC (Titânio), bem como conseguir acesso VPN à rede da UFABC para o discente.

Ao longo do projeto iremos ter reuniões semanais que tanto podem ser presenciais como virtuais, dependendo da situação epidemiológica daquele momento. Com o intuito de facilitar a comunicação entre o discente e o orientador e com isso impulsionar o progresso do trabalho, iremos rotineiramente utilizar o aplicativo de troca de mensagens (gratuito) Slack. O discente e o docente desenvolverão os códigos de Monte Carlo e de construção de modelos efetivos em colaboração, para isso usando a plataforma colaborativa de hospedagem de código-fonte e controlo de versões (gratuita) Github.

7 Conclusão

A participação neste projeto irá possibilitar ao discente desenvolver diversos aspetos da sua formação técnica e científica. Por um lado irá aprofundar os seus conhecimentos de física quântica, física da matéria condensada, física estatística e métodos computacionais estocásticos. Por outro, o discente irá também aumentar a sua bagagem de conhecimentos técnicos no campo de ciência de dados, engenharia de software e computação de alta performance. Será por isso uma boa oportunidade de crescimento que poderá ser feita em paralelo com a contribuição para o avanço da linha de pesquisa em que irá desenvolver-se o trabalho.

Referências

- [1] Brenden R. Ortiz, Wanyue Peng, Lília C. Gomes, Prashun Gorai, Taishan Zhu, David M. Smiadak, G. Jeffrey Snyder, Vladan Stevanović, Elif Ertekin, Alexandra Zevalkink, and Eric S. Toberer. Ultralow thermal conductivity in diamond-like semiconductors: Selective scattering of phonons from antisite defects. *Chemistry of Materials*, 30(10):3395–3409, 2018.
- [2] Ben L. Levy-Wendt, Brenden R. Ortiz, Lília C. Gomes, Kevin H. Stone, Donata Passarello, Elif Ertekin, Eric S. Toberer, and Michael F. Toney. Understanding Cu incorporation in the $\text{Cu}_{2x}\text{Hg}_{2-x}\text{GeTe}_4$ structure using resonant x-ray diffraction. *Phys. Rev. Materials*, 5:015402, Jan 2021.
- [3] Ingrid Repins, Stephen Glynn, Joel Duenow, Timothy J. Coutts, Wyatt K. Metzger, and Miguel A. Contreras. Required material properties for high-efficiency CIGS modules. In Alan E. Delahoy and Louay A. Eldada, editors, *Thin Film Solar Technology*, volume 7409, pages 156 – 169. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2009.
- [4] Brenden R. Ortiz, Kiarash Gordiz, Lília C. Gomes, Tara Braden, Jesse M. Adamczyk, Jiaying Qu, Elif Ertekin, and Eric S. Toberer. Carrier density control in $\text{Cu}_2\text{HgGeTe}_4$ and discovery of Hg_2GeTe_4 via phase boundary mapping. *J. Mater. Chem. A*, 7:621–631, 2019.
- [5] Hitesh J. Changlani, Huihuo Zheng, and Lucas K. Wagner. Density-matrix based determination of low-energy model hamiltonians from ab initio wavefunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 143(10):102814, 2015.
- [6] Huihuo Zheng, Hitesh J. Changlani, Kiel T. Williams, Brian Busemeyer, and Lucas K. Wagner. From real materials to model hamiltonians with density matrix downfolding. *Frontiers in Physics*, 6:43, 2018.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [8] Patrick Billingsley. *Probability and Measure*. John Wiley and Sons, 1995.

- [9] David P. Landau and Kurt Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2005.
- [10] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [11] W. K. Hastings. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika*, 57(1):97–109, 04 1970.