

Decomposição elétrica do TiS_3 em condições ambientais

Filipe Gonçalves Jacinto

September 24, 2021

Contents

1	Introdução:	1
2	Metodologia:	2
2.1	Algoritmo(KMC):	2
2.2	Estrutura do código:	4
3	Resultados e Discussão:	4

1 Introdução:

Desde a síntese do Grafeno [?] materiais bidimensionais(2D) vem se mostrando como promissores candidatos para substituir os semicondutores convencionais baseados em Silício à medida em que se reduz a escala de dispositivos eletrônicos. Nesse sentido, são necessárias investigações mais profundas de materiais como o do TiS_3 (Trissulfeto de Titânio) que possuem algumas características como um Gap de 1 eV e pode ser isolado em monocamadas e nanotubos [?].

O artigo indicado pelo professor da disciplina de Física computacional [?] discute as propriedades de decomposição elétrica do TiS_3 onde os resultados que foram obtidos de forma experimental e através de simulações computacionais sugerem que este fenômeno ocorre tanto devido a efeito Joule quanto por desorção de moléculas de SO da superfície de TiS_3 em uma atmosfera rica em O_2 o que provoca a degradação do material e a consequente decomposição elétrica do TiS_3 .

No contexto da disciplina de Física Computacional, este trabalho visa entender a dinâmica de dessorção de partículas no problema físico da decomposição elétrica do TiS_3 em condições ambientais utilizando a linguagem Python e o Método de Monte Carlo Cinético (KMC) discutindo os resultados obtidos e comparando-os com o do artigo em questão[?]. Além disso, deve ser também um manual básico do uso do código desenvolvido. Para isso, pretende-se utilizar alguns resultados já disponibilizados pelo professor como as energias de formação de vacâncias calculadas utilizando o pacote Quantum Espresso[?] , e a termogravimetria disponibilizada no artigo[?] para calcular a dinâmica de dessorção do S da monocamada de TiS_3 rica em O_2 e compara-la com o experimento.

2 Metodologia:

2.1 Algoritmo(KMC):

Para estudar a dinâmica de dessorção do S da monocamada de TiS_3 foram contruídos códigos em python utilizando a estrutura de algoritmo KMC em específico o método Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL) que é utilizado para estudar a evolução no tempo de um sistema onde os processos podem ser estudados através de uma taxa conhecida nesse caso R_i e podem ser descritas ao longo do tempo através dos seguintes passos:

1. Fixar o o tempo inicial $t = 0$;
2. Criar uma lista com todas a probabilidades Δ_i do sistema;

Este passo é extremamente importante, pois aqui esta uma parte da Física do sistema , os eventos Δ_i são as energias associadas a cada evento de dessorção descrito nas Tabelas 1 e 2. Através de cada Δ_i pode-se calcular as probabilidades de ocorrência de cada evento (Γ_i) através da equação 1 onde $\Gamma_i^0 = 10^{13} s^{-1}$ e é a frequência de ocorrência de cada evento.

$$\Gamma_i = \Gamma_i^0 \exp\left(\frac{-\Delta_i}{K_b T}\right) \quad (1)$$

3. Calcular a função acumulativa R_n que é a soma da probabilidade acumulativa dos eventos que pode ser feita de acordo com a Equação 2 onde R_i é a probabilidade de cada evento , N_i número de partículas que podem realizar o i -ésimo evento e n_e o número total de eventos considerados possíveis;

Evento	Sistema	Defeito	Energia (eV)
1	$TiS_3O_{0.50}$	Defeito de SO (primeiro)	1.23
2	$TiS_3O_{0.50}$	Defeito de SO + monovacância	1.55
3	$TiS_3O_{0.50}$	Defeito de SO + monovacância	1.63
4	$TiS_3O_{0.50}$	Defeito de SO (divacância)	2.61

Table 1: Tabela com a respectiva energia de ativação de cada evento para uma superfície com 50% de Oxigênio.

Evento	Sistema	Defeito	Energia (eV)
1	$TiS_3O_{0.25}$	Defeito de SO (primeiro)	1.23
2	$TiS_3O_{0.25}$	Defeito de SO + monovacância	1.51
3	$TiS_3O_{0.25}$	Defeito de SO + monovacância	1.78
4	$TiS_3O_{0.25}$	Defeito de SO (divacância)	2.62

Table 2: Tabela com a respectiva energia de ativação de cada evento para uma superfície com 25% de Oxigênio.

$$R_n = \sum_{i=1}^{n_e} R_i = \sum_{i=1}^{n_e} \Gamma_i N_i \quad (2)$$

4. Gerar um número aleatório em relação a uma distribuição uniforme entre $u \in (0, 1]$;
5. Encontrar qual será a transição que ocorrerá , ou seja, verificar qual termo da lista de probabilidade R_i que respeita a condição da inequação 3:

$$R_{i-1} < uR_n < R_i \quad (3)$$

6. Realizar a transição. Este passo depende muito do sistema em questão, nesse caso em específico fazer a transição significa levar em conta a mudança na lista de partículas dos eventos possíveis, além disso para calcular a massa perdida leva-se em conta que um evento para uma monovacância isto é o número de átomos diminui em um único átomo, já para o um divacância o número total de partículas será reduzido em dois.
7. Gerar um novo número aleatório em relação a uma distribuição uniforme entre $u \in (0, 1]$;

8. Realizar uma translação temporal $t \rightarrow t + \Delta t$ onde Δt é dada pela equação 4:

$$\Delta t = R^{-1} \ln(1/u) \quad (4)$$

9. Atualizar a os valores de R_i a partir das transição realizada e recalcular o valor de R_n ;
10. Voltar ao passo 2.

2.2 Estrutura do código:

3 Resultados e Discussão:

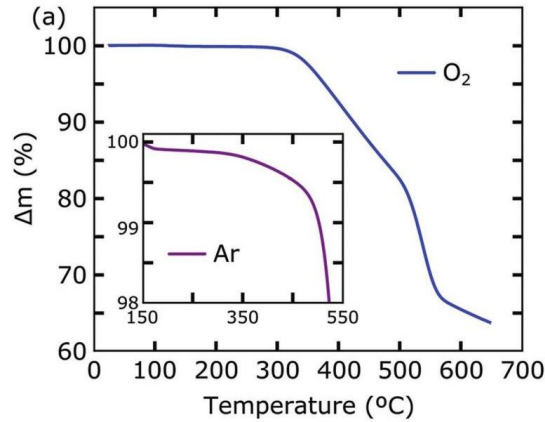


Figure 1: Curva de termogravimetria para o bulk de TiS_3 .

De forma a estudar o papel da perda de massa do TiS_3 no fenômeno de decomposição elétrica foram analisados resultados de alguns experimentos sendo um desses o de termogravimetria. A Figura 1 apresenta a curva de termogravimetria sob efeito de uma atmosfera rica em O_2 obtida experimentalmente[?]. Observando a Figura 1 pode-se ver uma variação de massa de 36% em um intervalo de temperatura de 27 °C até 650 °C. Nesse intervalo de temperatura pode-se notar dois eventos a citar: (1) no intervalo de 300 – 400 °C com uma variação de massa de 18% e (2) no intervalo de 450 – 550 °C com uma variação de massa também de 18%.

De forma a investigar a dinâmica do sistema de dessorção de átomos de S do TiS_3 foi aplicado o método de Monte Carlo cinético calculando primeiro a variação de massa em porcentagem ao longo do tempo mantida

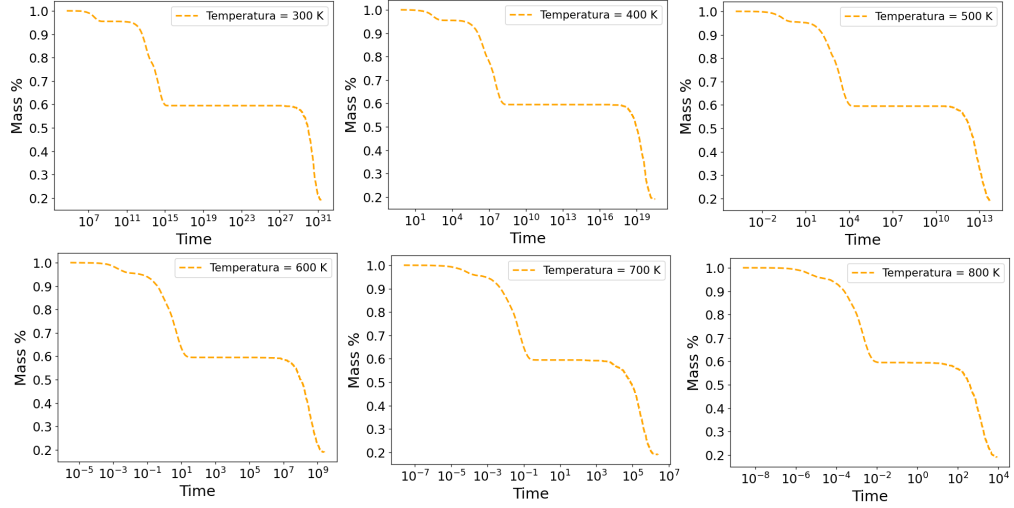


Figure 2: Curva da variação de massa em relação ao tempo obtida através do método de monte carlo cinético para uma superfície com 50% de O_2 .

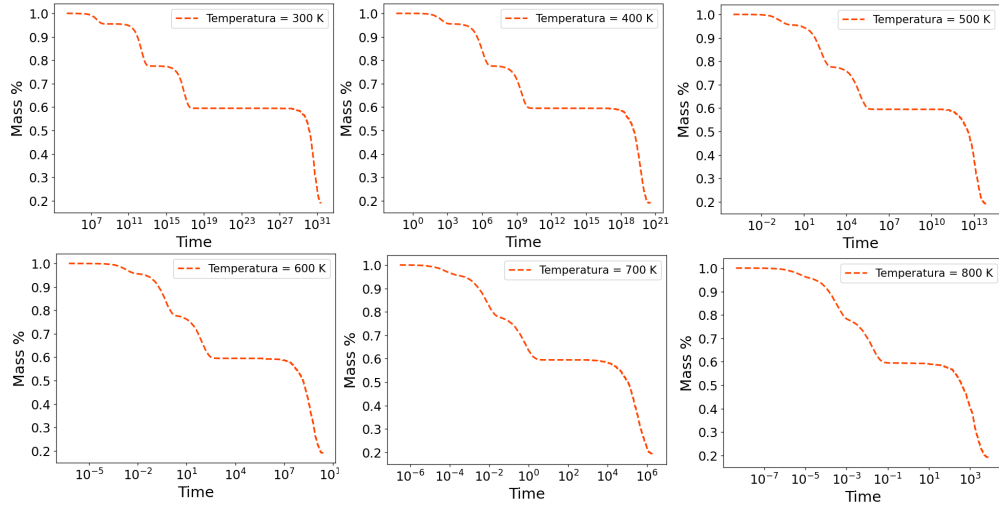


Figure 3: Curva da variação de massa em relação ao tempo obtida através do método de monte carlo cinético para uma superfície com 25% de O_2 .

uma temperatura constante. Este resultado é apresentado nas Figuras~2 e~3 onde o modelo considera que o sistema é uma monocamda de TiS_3 exposta a uma Atmosfera com 50% e 25% de concentração de O_2 respectivamente. Pode-se ver pelas Figuras~2 e~3 que a perda de massa é mais rápida quanto maior for a temperatura considerada para os cálculos.

Além disso, as energias de ativação de cada evento tem participação importante na dinâmica do sistema já que energias maiores terão uma probabilidade menor de acontecer e portanto em geral ocorrerão depois que os eventos de menor energia se tornarem menos prováveis devido a diminuição do número de partículas disponíveis para que estes ocorram. Este comportamento se torna claro quando se analisa a Figura~3 onde a diferença de energia entre cada evento é maior e observa-se um número maior de degraus bem definidos no gráfico. Estes degraus denotam quando cada evento ocorre com maior frequência sendo que os de menor energia ocorrem sempre primeiro.

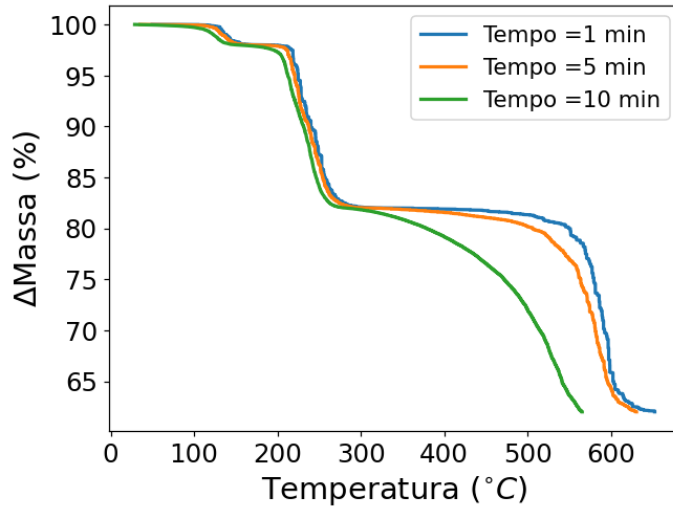


Figure 4: Curva da variação de massa em relação a temperatura para diferentes intervalos de tempo descritos na legenda, em uma superfície com 50% de O_2 .

Finalmente, de forma a comparar os resultados obtidos na curva de termogravimetria apresentada na Figura 1, o método de KMC foi utilizado variando a temperatura em escalas de tempo diferentes. Este resultado é apresentado na Figura 4. Pode-se ver na Figura 4 assim como na Figura 1 à ocorrência de dois eventos embora em diferentes intervalos de temperatura.

O evento (1) ocorre no intervalo de $150 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma variação de massa de 17.5% que se deve principalmente por formações de monovacâncias e o evento (2) ocorre no intervalo de $500 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma variação de massa de 21.5% que por sua vez se deve principalmente a formação de divacâncias.