

Filipe Gonçalves Jacinto

Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas em materiais bidimensionais

Vitória - ES, Brasil

2022

Filipe Gonçalves Jacinto

Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas em materiais bidimensionais

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito essencial para obtenção do Bacharelado em Física.

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Departamento de Física

Orientador: Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel

Vitória - ES, Brasil

2022

Filipe Gonçalves Jacinto

Estudo de propriedades estruturais e eletrônicas em materiais bidimensionais

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito essencial para obtenção do Bacharelado em Física.

Aprovado em:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Orientador

**Professor Dr. Jorge Luis Gonzalez
Alfonso**
Convidado 1

**Professor Dr. Valberto Pedruzzi
Nascimento**
Convidado 2

Vitória - ES, Brasil

Agradecimentos

Gostaria primeiramente de agradecer aos meus pais Ediraldo e Rosangela, a meus irmão Pedro e Guilherme e por fim a toda minha família por me darem a oportunidade e o apoio para realizar o curso de Física, quero agradecer também pela paciência de esperar e o entendimento do tamanho da epopéia que é realizar tal feito .

Gostaria de agradecer ao meu orientador Wanderlã que ao longo desses anos de graduação me ajudou no meu crescimento como Físico e cientista.

Gostaria de agradecer também ao meu melhor amigo Keven que ao longo dos anos de graduação me ouviu tagarelar sobre física o tempo todo. Também gostaria de agradecer a sua família por ter me recebido na sua casa com tanto carinho e a tia Rita pelos cafés, um importante combustível que permitiu que essa monografia fosse concluída a tempo.

Chi ha tempo non aspetti tempo.

Resumo

Neste trabalho, foram realizados cálculos baseados na teoria de mecânica quântica para investigar as propriedades de materiais bidimensionais (2D). Neste contexto, são apresentadas os fundamentos da teoria do Funcional Densidade (DFT) e da equação semiclássica de Boltzmann (BTE), que quando combinada a DFT permite cálculos que vão da estrutura eletrônica até efeitos termoelétricos. Dessa forma, cálculos de primeiros princípios foram realizados via DFT, para investigar os parâmetros estruturais, estrutura de bandas e densidade de estados do GeP_3 . Além disso, foi realizado um estudo das propriedades termoelétricas de uma monocamada de GeP_3 , via uma revisão da literatura.

Palavras-chave: monocamada, GeP_3 , termoeletricidade, equação de Boltzmann.

Abstract

In this work, we have performed the quantum mechanics calculations to explore the physical properties of two-dimensional (2D) materials. In this context, the foundations of the Density Functional Theory (DFT) and the semiclassical Boltzmann equation (BTE) are presented, which when combined with DFT allows calculations ranging from electronic structure to thermoelectric effects. Thus, first-principles calculations were performed via DFT, to investigate the structural parameters, band structure and state density of GeP_3 . In addition, a study of the thermoelectric properties of a GeP_3 monolayer was carried out by the way of a literature review.

Keywords: monolayers, GeP_3 , thermoelectricity, Boltzmann equation.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Figura do esquema de um átomo hipotético	21
Figura 2 – Esboço do pseudopotencial.	22
Figura 3 – Em (A) é apresentado um esquema do arranjo do experimento de Seeback, em (B) é apresentando um esquema de como o gradiente de temperatura provoca um potencial fazendo os elétrons migrarem da parte mais quente para a parte mais fria.	28
Figura 4 – Geometria completamente relaxada da estrutura do <i>bulk</i> GeP_3 , onde (A) e a vista superior e (B) é a vista lateral. As esferas azuis representam os átomos de Germânio e as esferas vermelhas representam os átomos de fósforo.	32
Figura 5 – Geometria para a estrutura da monocamada de GeP_3 , onde (A) e a vista superior e (B) é a vista lateral. As esferas azuis representam os átomos de Germânio e as esferas vermelhas representam os átomos de fósforo.	33
Figura 6 – Figura da estrutura de bandas do GeP_3 , onde (A) é a estrutura de bandas do <i>bulk</i> e (B) é a estrutura de bandas da monocamada.	34
Figura 7 – Figura da densidade de estados total e parcial do <i>bulk</i> do GeP_3	35
Figura 8 – Figura da densidade de estados total e parcial da monocamada de GeP_3	35
Figura 9 – Estrutura de bandas da monocamada de GeP_3 projetada dos orbitais p , com as respectivas velocidades de grupo projetadas nas suas componentes v_x^2, v_y^2, v_z^2 e v^2 , que correspondem as cores vermelho, verde, azul e cinza respectivamente (CAMPAGNA et al., 2022)	36
Figura 10 – Figura de mérito eletrônica da monocamada de GeP_3 para diferentes temperaturas (CAMPAGNA et al., 2022)	37

Sumário

	Introdução	15
1	TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE	17
1.1	Problema de muitos corpos em sólidos	17
1.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn:	19
1.3	Esquema de Kohn-Sham:	19
1.4	Interação de Troca e Correlação	20
1.5	Pseudopotenciais	21
2	TRANSPORTE DE BOLTZMANN:	23
2.1	Dedução da equação de Boltzmann:	23
2.2	Aproximação de difusão para o termo de colisão:	24
2.3	Equação de Boltzmann e efeitos termoelétricos:	25
2.4	Efeito Seeback	28
2.5	Aplicações e Figura de mérito	29
2.6	Materiais bidimensionais	30
3	<i>GeP₃</i>	31
3.1	Metodologia	31
3.2	Propriedades estruturais	32
3.3	Propriedades eletrônicas	34
3.4	Propriedades termoelétricas	36
4	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS	41

Introdução

Uma boa forma de iniciar esta discussão é através de uma breve análise do artigo baseado na aula de Feynman "*There's is Plenty of Room at the Bottom*" (Feynman, 1992). Neste artigo, Feynman discute de forma bastante didática como o entendimento do mundo microscópico poderia trazer inovações tecnológicas impressionantes. Onde, um dos exemplos utilizados é a maneira de guardar informação de seres biológicos que, apesar de serem extremamente complexos e utilizem o DNA/RNA como seu código fonte, são capazes de em cerca de $100\text{ }\mu\text{m}$ de tamanho guardarem toda a informação necessária para a gênese de outro ser humano, além de serem ativas, ou seja, possuírem uma função específica no corpo.

Embora o argumento anterior seja de certa forma lúdico, foi extremamente poderoso já que além de mostrar a potencialidade do estudo de materiais em escala pequenas, também serviu como uma forte provocação para que a comunidade científica viesse a ficar cada vez mais interessada em discutir as propriedades de materiais nanométricos. Nesse sentido, um dos resultados atuais mais importantes foi o isolamento de uma folha de Grafeno em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), este trabalho despertou o interesse de pesquisadores na classe dos materiais bidimensionais, estes que por sua vez vieram a apresentar características extremamente promissoras para o desenvolvimento de tecnologias em diversas áreas como: sensores de gás mais precisos (TIAN et al., 2019), painéis solares (JING et al., 2017) mais eficientes, entre outros.

Pode-se ainda levar em conta outra provocação de Feynman, onde ele discute em uma aula a ideia de rearranjar os átomos de uma maneira específica. No ano de 1959 quando a aula foi lecionada, não se havia uma forma de realizar este processo de forma confiável. Contudo, a medida que computadores mais potentes foram desenvolvidos e novos códigos de simulação computacional atômicas foram escritos tornou-se possível manipular pelo menos de forma teórica a estrutura cristalina e prever com precisão satisfatória propriedades de alguns materiais.

Dessa forma, para este trabalho foi escolhida a Teoria do Funcional Densidade (DFT) que permite uma boa descrição de sistemas complexos como painéis solares e sensores de gás à nível quântico. Isto implica que é possível realizar cálculos de estrutura de banda eletrônica, dispersão de fônons, propriedades de transporte entre outras propriedades com precisão, tornando possível o estudo de novas estruturas mesmo que estas ainda não tenham sido sintetizadas. Sendo assim, combinados com as características de materiais bidimensionais como por exemplo o Grafeno, GeP_3 entre outros e é uma forma eficiente de analisar estes materiais e verificar possíveis aplicações tecnológicas dos mesmos.

Este trabalho é organizado da seguinte forma: o primeiro capítulo discute a Teoria do

Funcional Densidade partindo do problema de muitos corpos até o funcionamento básico de pseudopotenciais. Em seguida, no capítulo dois são discutidos efeitos termoelétricos através da equação de Boltzmann. No capítulo três são discutidas e calculadas algumas propriedades do GeP_3 utilizando DFT. Finalmente no capítulo quatro são apresentadas as conclusões desse trabalho.

1 Teoria do Funcional Densidade

1.1 Problema de muitos corpos em sólidos

A teoria do funcional densidade é uma forma de resolver problemas de várias partículas em sólidos, permitindo cálculos da estrutura eletrônica, dispersão de fônons, entre outras propriedades. Nesse sentido, se faz necessário discutir um pouco sobre DFT, então partindo da equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = E\psi(\{R_i\}, \{r_i\}) \quad (1.1)$$

Onde o conjunto de coordenadas r_i se refere as coordenadas dos elétrons e o conjunto de coordenadas R_i se refere aos núcleos, em um sólido cristalino. Pode-se descrever este sistema através de três tipos de interações: elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo então a Hamiltoniana do sistema tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (1.2)$$

Onde T representa a parte cinética do Hamiltoniana e V representa a interação coulombiana entre as partículas do sistema. O índice e representam os termos dos elétrons e N representa os núcleos. Como a massa dos prótons é cerca de 1800 vezes maior que a massa do elétron, e o núcleo é constituído basicamente de prótons e nêutrons a dinâmica eletrônica é muito maior que a dinâmica nuclear o que justifica a aproximação de Born-Oppenheimer. Portanto, pode-se desacoplar a dinâmica eletrônica da nuclear e considerar os núcleos em repouso em relação aos elétrons. Sendo assim, o termo cinético do núcleo na hamiltoniana fica nulo ($T_N = 0$) e o potencial entre eles é constante.

$$\psi(\{R_i\}, \{r_i\}) = \chi(\{R_i\})\psi(\{r_i\}, \{R_i\}) \quad (1.3)$$

Portanto levando em conta a aproximação feita podemos escrever apenas a Hamiltoniana para os elétrons do sistema :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (1.4)$$

Onde N_e é o número de elétrons e o termo cinético para Hamiltoniana dos elétrons é dado por :

$$\hat{T}_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (1.5)$$

A interação entre os elétrons é descrito pelo termo coulombiano onde o sinal positivo descreve um interação repulsiva, além disso deve-se ainda considerar o termo de troca e

correlação(V_{xc}) que será discutido em uma seção mais a frente.

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_i - r_j} + V_{xc} \quad (1.6)$$

Em seguida temos o último termo da hamiltoniana que é o termo atrativo entre elétrons e núcleos onde Z_j é a carga do j-ésimo íon.

$$\hat{V}_{eN} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_{\text{núcleo}}} \frac{-Z_j}{r_i - R_j} \quad (1.7)$$

Pode-se portanto ver que, além de ser um problema complexo, para descrever o sistema são necessárias pelo menos três variáveis para cada elétron no espaço. Para o caso de uma molécula de CO_2 por exemplo, suponha que apenas os elétrons de valência contribuem para a Hamiltoniana, então para o oxigênio tem-se $8 e^-$ e o carbono tem $6 e^-$. Portanto, é simples ver que este é um problema de pelo menos 66 dimensões para uma única molécula considerando apenas os elétrons de valência, ou seja, o custo computacional para se resolver a equação de Schroedinger é extremamente alto o que justifica o uso de métodos aproximativos como a teoria do Funcional Densidade(DFT). Baseado nisto, pode-se reduzir a complexidade do problema reescrevendo o problema em termos da densidade eletrônica nesse sentido pode-se escrever:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (1.8)$$

$$n(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Aqui, passa-se a considerar não a interação elétron-elétron e sim a interação de cada elétron com a densidade eletrônica, então pode-se trocar as somas descritas anteriormente por integrais sobre a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ o que resulta na seguinte equação para o energia:

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\vec{r} \quad (1.10)$$

$$E = \int \psi^* (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}) \psi d\vec{r} \quad (1.11)$$

$$E[n(\vec{r})] = \int \psi^* \nabla_i^2 \psi d\vec{r} + \iint \frac{1}{2} \frac{n(\vec{r}')n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r})v(\vec{r}) d\vec{r} + V_{xc} \quad (1.12)$$

Portanto passamos a ter a energia escrita através de um funcional da densidade eletrônica, observe que o problema passa de $3N$ dimensões para um problema de 3 dimensões. Em que, a equação passa a apresentar o termo de energia da distribuição contínua de carga para um campo elétrico clássico.

1.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn:

Existem dois teoremas que são denominados de coração da DFT, por isso ambos serão discutidos nessa seção, ambos são derivados no artigo (HOHENBERG; KOHN, 1964), onde o autor propõe um método autoconsistente onde esta fundamentada a teoria do funcional densidade. O enunciado de ambos os teoremas estão escritos abaixo.

Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas interagentes sob efeito de um potencial externo $v(\vec{r})$, a densidade eletrônica é unicamente determinada. Então o potencial é unicamente determinado por um funcional da densidade eletrônica.

Teorema 2: Se a energia $E[n]$ pode ser definida a partir de um funcional da densidade eletrônica então o estado fundamental exato é o mínimo global desse funcional.

Pode-se portanto notar que o *Teorema 1* garante que a densidade eletrônica é unicamente determinada pelo potencial externo, mas não diz explicitamente qual é este funcional e o *Teorema 2* garante que o mínimo da energia é o mínimo global do funcional. Contudo, até agora nenhuma forma prática de calcular as soluções de menor energia para este problema foi fornecida e nem que resolver o problema de menor energia é menos trabalhoso que resolver a equação de Schroedinger. Este problema é resolvido na próxima seção através do esquema de Kohn-Sham.

1.3 Esquema de Kohn-Sham:

O esquema de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) parte da ideia que o sistema de partículas interagentes de densidade eletrônica $n(\vec{r})$ pode ser relacionado a um sistema de partículas não interagentes pela energia através de um potencial efetivo V_{eff} .

O funcional das partículas não interagentes podem ser escritos da seguinte forma:

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})V_{eff}(\vec{r})d\vec{r} + T_e[n(\vec{r})] \quad (1.13)$$

Tomando a primeira variação do funcional de $E[n(\vec{r})]$ para ambos os funcionais de energia (equações 1.12, 1.13), temos a seguinte relação entre os potenciais:

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{d^3\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (1.14)$$

Agora, ao invés de resolver a equação com a Hamiltoniana original se resolve com a Hamiltoniana do potencial efetivo, conhecida como equação de Kohn-Sham, contudo esta equação é resolvida para cada elétron no sistema e toma a seguinte forma:

$$H_{eff}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (1.15)$$

Onde a Hamiltoniana assume a seguinte forma:

$$H_{eff} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \quad (1.16)$$

E a densidade eletrônica de Kohn-Sham é dada por:

$$n_{KS}(\vec{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (1.17)$$

Então, seguindo o seguinte algoritmo pode-se calcular a densidade eletrônica do estado fundamental:

1. Defina uma densidade eletrônica de teste inicial;
2. Resolva a equação de Kohn-Sham, onde é encontrado $\psi_i(\vec{r})$;
3. Calcula-se a densidade eletrônica de Kohn-Sham através de $\psi_i(\vec{r})$ calculada anteriormente;
4. Compara-se $n_{KS}(\vec{r})$ e $n(\vec{r})$:
 - Se $n_{KS}(\vec{r}) = n(\vec{r})$, o funcional que minimiza a energia foi encontrado;
 - Se $n_{KS}(\vec{r}) \neq n(\vec{r})$ então $n(\vec{r})$ precisa ser atualizada para uma nova densidade de teste e os passos anteriores precisam ser refeitos.

1.4 Interação de Troca e Correlação

A origem da interação de troca e correlação se dá pelo fato que os elétrons correlacionam o seu movimento de forma a anular o campo elétrico. De forma prática, o elétron fica circundado por um buraco de carga oposta e igual a sua. No esquema de Kohn-Sham a energia de correlação E_{xc} é a energia devida a interação entre os elétrons e os buracos de troca e correlação. Essa energia pode ser escrita de forma exata da seguinte forma:

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) W(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.18)$$

Onde $W(\vec{r}, \vec{r}')$ é o potencial de interação entre elétron e buraco. Como a forma desse potencial de interação não é conhecida se faz necessário o uso de uma aproximação. A escolha da aproximação a ser utilizada depende do material a ser estudado. Sendo assim, umas das aproximações mais utilizadas é a conhecida como GGA (*generalized gradient approximation*), que é uma aproximação baseada na seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) f(n, \nabla n) \quad (1.19)$$

Onde $f(n, \nabla n)$ é uma função que pode ser modelada de acordo com diversos critérios dependendo do sistema. Isto implica que GGA não é uma única aproximação e sim da origem a uma família de aproximações sendo uma das mais conhecidas e utilizadas a PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), que funciona para uma vasta gama de materiais e já vem disponível em diversos pacotes como o Quantum Espresso.

1.5 Pseudopotenciais

Uma forma de simplificar ainda mais o problema é através de Pseudopotenciais, por isso, é imprescindível discuti-los. Nesse sentido, é possível descrever a eletrosfera de um átomo em duas partes a primeira é referente aos elétrons próximos do núcleo e por isso estão fortemente ligados a ele. Além disso, as funções de onda relacionada a esses elétrons oscilam bastante tornando sua descrição bastante cara do ponto de vista computacional. Em contrapartida, os elétrons mais externos denominados de elétrons de valência tem funções de onda mais suaves e portanto oscilam bem pouco quando comparados aos elétrons do núcleo.

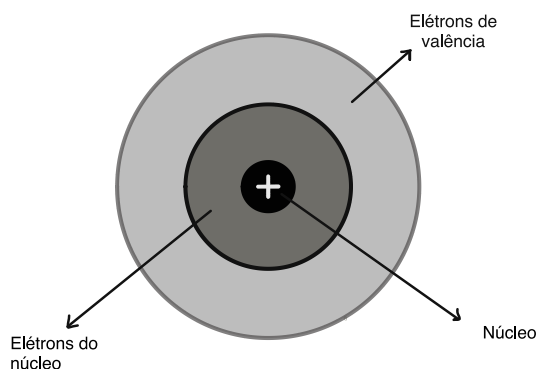


Figura 1 – Figura do esquema de um átomo hipotético .

A ideia dos pseudopotenciais se baseiam no fato de que os elétrons de valência são os que mais contribuem para as ligações químicas que formam o sistema. Sendo assim, pode-se resolver a equações de Schroedinger apenas para os elétrons de valência e substituí-se o potencial total por um potencial mais raso e suave do que o potencial do núcleo. É importante ainda ressaltar que este potencial é aplicado até um raio de corte onde ele é exatamente igual ao potencial original.

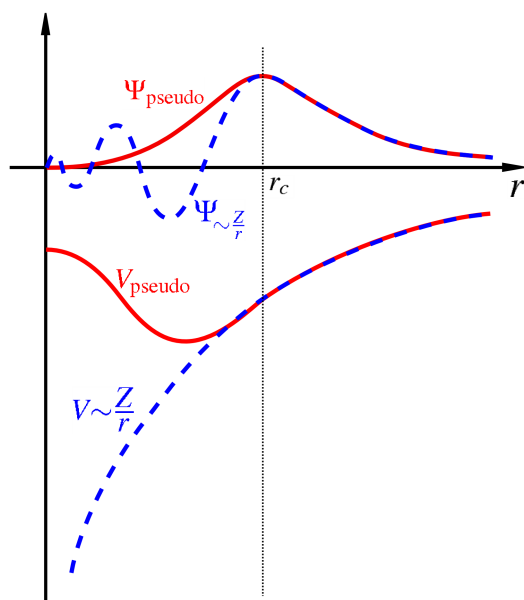


Figura 2 – Esboço do pseudopotencial.

2 Transporte de Boltzmann:

Nesta seção será discutido o fenômeno de transporte que ocorre quando um sólido é tirado do equilíbrio através da aplicação de um campo elétrico externo ou de um gradiente de temperatura por exemplo. Aqui, o método utilizado é semi-clássico baseada na teoria equação de transporte de Boltzmann(BTE), que é basicamente a derivada da função distribuição de partículas em relação ao tempo.

2.1 Dedução da equação de Boltzmann:

A equação de transporte de Boltzmann consiste em derivar a função de distribuição de partículas em relação ao tempo. Tome a Hamiltoniana de um gás de Fermi não interagente:

$$\hat{H} = \left(\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2 \vec{k}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i, t) \right) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i, t) \right) \quad (2.1)$$

É importante ressaltar que as partículas não interagem, sendo assim pode-se fatorizar a densidade do espaço de fase na densidade de N partículas independentes e escrever a função de distribuição para uma única partícula. Portanto levando em conta o teorema de Liouville em que o espaço de fase permanece invariante, em outras palavras o número de partículas dentro do volume não muda então pode-se escrever:

$$\frac{df(\vec{r}, \vec{p}, t)}{dt} = 0 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^d \left(\frac{\partial f}{\partial r_i} \frac{\partial r_i}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.3)$$

Como $\partial_t p_i = F_i$ é a força externa aplicada ao sistema e notando que $\partial_t r_i = v_i$ é a velocidade de grupo. Pode-se escrever:

$$\sum_{i=1}^{d=3} v_i \frac{\partial f}{\partial r_i} = \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f \quad (2.4)$$

$$\sum_{i=1}^{d=3} F_i \frac{\partial f}{\partial p_i} = \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} f \quad (2.5)$$

E a derivada toma a seguinte forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot (\nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t)) + \vec{F} \cdot (\nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t)) = 0 \quad (2.6)$$

A equação 2.6 é a equação de Boltzmann e descreve completamente a dinâmica de um sistema de N partículas não interagentes, contudo é importante lembrar que em um cristal existem diversos tipos de interações como por exemplo a interação coulombiana entre elétrons, ou interações originadas por desvios na periodicidade da rede causadas ou por defeitos ou por vibrações térmicas que provocam espalhamento do elétron na rede. Devido ao espalhamento os elétrons tem seu momento modificado e podem sair do espaço de fase isto resulta na modificação da função distribuição de modo que sua derivada é diferente de zero. Sendo assim, definimos o termo denominado como termo de colisão e assim pode-se reescrever a equação 2.6 como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot (\nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t)) + \vec{F} \cdot (\nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t)) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (2.7)$$

A equação 2.7 é conhecida como BTE sigla em inglês para equação de transporte de Boltzmann. Através da equação de Boltzmann é possível descrever diversos fenômenos de transporte, desde a lei de Ohm ($\vec{J} = \sigma \vec{E}$), até a lei de Fourier ($J = -\kappa \frac{dT}{dx}$). Contudo, para isso é necessário fazer aproximações adequadas para o termo de colisão. É importante notar que, em uma abordagem clássica de colisão de partículas seria intratável já que o número de partículas seria da ordem de pelos um mol de partículas em um material. Por isso, se faz necessário realizar uma aproximação adequada do termo de colisão para uma descrição estatística satisfatória. Para isso, será utilizada a aproximação de difusão que depende do tempo de relaxação ($\tau(\vec{r}, \vec{p})$).

2.2 Aproximação de difusão para o termo de colisão:

O tempo de relaxação é basicamente o tempo em que um sistema perturbado leva para retornar ao equilíbrio. Aqui, é assumido que a taxa em que o sistema retorna ao equilíbrio é proporcional ao desvio do equilíbrio. Ou seja, quanto maior o desvio da função de distribuição do sistema no equilíbrio mais rápido o sistema retorna ao equilíbrio. Para um sistema genérico o tempo de relaxação $\tau(\vec{r}, \vec{k})$ depende da posição e do vetor de onda associado ao momento cristalino $p = \hbar k$. De modo a simplificar os cálculos, vamos considerar que o material é isotrópico e portanto o tempo de relaxação $\tau(\epsilon)$ pode ser descrito apenas em termos da energia. A partir daqui leia-se $\tau(\epsilon) = \tau$.

Então assumindo que a taxa em que $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ retorna ao equilíbrio f_0 é proporcional ao desvio do equilíbrio. Em outras palavras, a velocidade em que $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ retorna ao equilíbrio é controlada pelo tempo de relaxação.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \sim -\frac{\delta f}{\delta \tau} \quad (2.8)$$

Onde δf é um pequeno desvio da função distribuição do equilíbrio.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col} = -\frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0}{\tau} \quad (2.9)$$

Então a BTE fica na seguinte forma:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot (\nabla_{\vec{r}} f(\vec{r}, \vec{p}, t)) + \vec{F} \cdot (\nabla_{\vec{p}} f(\vec{r}, \vec{p}, t)) = -\frac{f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f_0}{\tau} \quad (2.10)$$

Agora definindo $f = g + f_0$, onde $f_0 \gg g$, isto é g é um pequeno desvio do equilíbrio, pode-se escrever:

$$\frac{\partial(g + f_0)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}}(g + f_0) + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}}(g + f_0) = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (2.11)$$

É então possível desconsiderar o termo g e como a função de distribuição no equilíbrio não varia com o tempo sua derivada temporal também é zero e a função de distribuição fora do equilíbrio fica:

$$f = f_0 - \tau(\nabla_{\vec{r}} f_0 + \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{p}} f_0) \quad (2.12)$$

2.3 Equação de Boltzmann e efeitos termoeletricos:

Para efeitos termoeletricos em semicondutores deve-se considerar tanto a presença de um campo elétrico quanto um gradiente de temperatura. Como está sendo levado em conta a Hamiltoniana de um gás de elétrons não interagentes será utilizada a distribuição no equilíbrio como sendo a distribuição de Fermi-Dirac:

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left\{\frac{E - E_f}{k_b T}\right\} + 1} \quad (2.13)$$

Vamos escrever a função distribuição fora do equilíbrio em uma dimensão sob efeito de um campo elétrico \mathcal{E} :

$$f = f_0 - \tau(v \partial_x f_0 - e \mathcal{E} \partial_{p_x} f_0) \quad (2.14)$$

É importante ressaltar que a superfície de Fermi é relacionada a periodicidade, simetria da rede cristalina e ocupação das bandas de energia. Dito isto, ao derivarmos f_0 , deve-se levar isto em conta e portanto se faz necessário construir as derivadas da função distribuição. Usando a regra da cadeia pode-se escrever:

$$\frac{\partial f_0(E_k, T)}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial E_f} \frac{\partial E_f}{\partial x} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial E_f} = \frac{\exp\left\{\frac{E-E_f}{K_b T}\right\}}{(\exp\left\{\frac{E-E_f}{K_b T}\right\})^2} \left(-\frac{1}{K_b T}\right) = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\exp\left\{\frac{E-E_f}{K_b T}\right\}}{(\exp\left\{\frac{E-E_f}{K_b T}\right\})^2} \left(\frac{E-E_f}{K_b}\right) \left(-\frac{1}{T^2}\right) = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{E-E_f}{T}\right) \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E_f}{\partial x} - \left(\frac{E-E_f}{T}\right) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.18)$$

Usando as relações $p_x = mv_x$ e a energia cinética $E = \frac{mv_x^2}{2}$ para fazer a troca de variável de momento para energia.

$$\frac{d}{dp_x} = \frac{1}{m} mv_x \frac{d}{dE} = v_x \frac{d}{dE} \quad (2.19)$$

Reescrevendo a função de distribuição ficamos com:

$$f = f_0 - \tau v \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E_f}{\partial x} - \left(\frac{E-E_f}{T}\right) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial T}{\partial x} - e\mathcal{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (2.20)$$

A densidade de corrente pode ser calculada utilizando a função de distribuição :

$$J_e = \frac{1}{V} \sum_{K_x} \sum_{K_y} \sum_{K_z} (-e)(v_x) f \quad (2.21)$$

Utilizando a transformada de Fourier a equação fica:

$$J_e = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_x dk_y dk_z}{\frac{(2\pi)^3}{V}} (-e)(v_x) f \quad (2.22)$$

Fazendo a troca de coordenadas de cartesianas para polares:

$$dk_x dk_y dk_z = k^2 \sin(\theta) dk d\theta d\phi \quad (2.23)$$

Como $p = \hbar k$, o momento pode ser escrita em termos da energia utilizando a relação $E = p^2/2m$. É importante ainda ressaltar que o formalismo utilizado é o gás de Fermi, e é preciso portanto usar a densidade de estados do gás de elétrons livres escrita abaixo.

$$D(E) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{\frac{1}{2}} \quad (2.24)$$

Dessa forma, utilizando as relações pode-se trocar a variável de integração para à energia.

$$k^2 dk = \frac{1}{2} 4\pi^2 D(E) dE \quad (2.25)$$

A integral para a densidade de corrente toma a seguinte forma:

$$J_e = \frac{-e}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dE \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi v \cos(\theta) \sin(\theta) \frac{(4\pi)^2 D(E)}{2} \times \left(f_0 - \tau v \cos(\theta) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E_f}{\partial x} - \left(\frac{E - E_f}{T} \right) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial T}{\partial x} - e\mathcal{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \right) \quad (2.26)$$

A integral em $d\phi$ é trivial, a integral em $d\theta$ para o termo de f_0 é

$$\int_0^\pi \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta = 0 \quad (2.27)$$

Para o segundo termo da função distribuição a integral em θ é

$$\int_0^\pi \sin(\theta) \cos^2(\theta) d\theta = \frac{2}{3} \quad (2.28)$$

Finalmente integrando em $d\phi$ e em $d\theta$ fica-se com a seguinte expressão matemática para a densidade de corrente:

$$J_e = -\frac{(-e)}{3} \int_0^\infty dE D(E) \tau v^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E_f}{\partial x} - \left(\frac{E - E_f}{T} \right) \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial T}{\partial x} - e\mathcal{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (2.29)$$

Reescrevendo a densidade de corrente J_e fica-se com:

$$J_e = L_{11} \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + L_{12} \left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.30)$$

Onde Φ é o potencial eletroquímico cuja a derivada é :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{1}{e} \frac{\partial E_f}{\partial x} + \mathcal{E} \quad (2.31)$$

Observe que o termo da densidade de corrente tem um termo associado ao potencial eletroquímico e um termo devido ao gradiente de temperatura. A condutividade elétrica é dada pelo termo L_{11} , definida como:

$$L_{11} = \sigma = \int_0^\infty \frac{e^2}{3} dE D(E) \tau v^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.32)$$

O termo L_{12} é o termo de difusão devido a um gradiente de temperatura.

$$L_{12} = \frac{e}{3T} \int_0^\infty dE D(E) (E - E_f) \tau v^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (2.33)$$

2.4 Efeito Seeback

No regime de circuito aberto temos que a $J_e = 0$ e portanto obtem-se a seguinte relação:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = - \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.34)$$

$$S = \frac{L_{12}}{L_{11}} = \frac{\frac{\partial \phi}{\partial x}}{\frac{\partial T}{\partial x}} = - \frac{1}{eT} \frac{\int v^2 \tau (E - E_f) \frac{\partial f_0}{\partial E} D(E) dE}{\int v^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} D(E) dE} \quad (2.35)$$

Onde S é o coeficiente Seeback descoberto por Thomas Johann Seeback em 1820, inspirado pelo experimento de Oersted onde ele monta um experimento próprio como no esquema mostrado na Figura 3 (a) que ao aplicar um gradiente de temperatura em um *loop* fechado de semicondutores produz um desvio na direção do ponteiro da bússola. Este efeito se dá devido a excitação térmica dos elétrons que tendem a migrar de posição no material indo em direção a menor temperatura. A diferença de temperatura portanto, provoca um acúmulo de elétrons na região de menor temperatura e uma depleção na região de maior temperatura resultando em um diferença de potencial. Em outras palavras, o coeficiente Seeback é uma medida da magnitude de um potencial termoelétrico induzido através de um gradiente de temperatura aplicado no material.

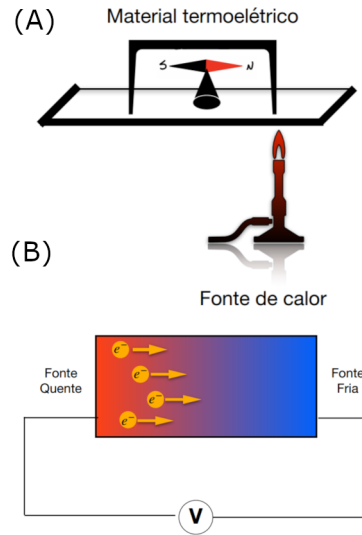


Figura 3 – Em (A) é apresentado um esquema do arranjo do experimento de Seeback, em (B) é apresentando um esquema de como o gradiente de temperatura provoca um potencial fazendo os elétrons migrarem da parte mais quente para a parte mais fria.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = -S \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.36)$$

2.5 Aplicações e Figura de mérito

Desde a primeira revolução industrial o consumo de energia global vem aumentando, além disso uma grande quantidade de energia é desperdiçada devido a dissipação térmica. Nesse sentido, a procura por dispositivos mais eficientes torna-se necessária. Uma das alternativas para a construção de dispositivos mais eficientes seria o reaproveitamento da energia térmica dissipada por diversas tecnologias desde processadores até motores a combustão.

Torna-se claro que uma alternativa para reaproveitar esta energia desperdiçada são geradores termoelétricos que por serem dispositivos de estado sólido não possuem partes móveis e portanto não produzem vibração ou ruído e são livres de emissões de carbono ou seja não agredem o meio ambiente. Contudo, a eficiência desses materiais ainda é baixa (em torno de 10% a 15%)(SAINI; KUMAR; KUMAR, 2021), o que inviabiliza o amplo uso desses materiais de forma comercial. Por isso, um dos grandes desafios para a ciência é aumentar a eficiência das propriedades termoelétricas, que pode ser avaliada por meio da quantidade adimensional denominada de figura de mérito(ZT) definida na seguinte equação (SHASTRI; PANDEY, 2021) .

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.37)$$

Observe que a Figura de Mérito (ZT) depende de três quantidades físicas sendo estas a: condutividade elétrica(σ), coeficiente Seeback(S) e da condutividade térmica($\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$) que é uma soma da contribuição eletrônica(κ_e) e da contribuição da rede(κ_{ph}). Embora aumentar ZT pareça tão trivial quanto diminuir o valor da condutividade térmica e aumentar o fator de potência ($S^2 \sigma$), estas grandezas são em geral fortemente correlacionadas. Ou seja, o coeficiente Seeback por exemplo depende da densidade da condutividade térmica, então se a condutividade térmica aumenta o coeficiente Seeback diminui (veja equação 2.35). Este tipo de contradição está presente também na relação entre σ e κ , a condutividade térmica eletrônica κ_e se relaciona a condutividade elétrica pela Lei de Wiedemann-Franz dada por:

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (2.38)$$

Onde L é o número de Lorentz e T a temperatura absoluta. Essa lei permite observar que um aumento na condutividade elétrica também provoca um aumento na condutividade térmica eletrônica. Em outras palavras, não basta para aumentar ZT que um material tenha alta condutividade elétrica pois este também possuirá uma condutividade térmica elevada. Dessa maneira, pode-se concluir que aumentar o valor de ZT de um material não é uma tarefa trivial.

Dito isto, o avanço no aumento da figura de mérito foi bem lento desde os anos sessenta até que o uso de confinamento quântico foi utilizado por (HICKS; DRESSELHAUS, 1992) para calcular ZT de uma *super-lattice structure* do Bi_2Te_3 . Os resultados calculados apresentaram um aumento significativo em relação ao *bulk* da mesma estrutura. Para o *bulk* o valor observado máximo $ZT_{3d} = 0,52$ enquanto no *super-lattice structure* o valor observado foi de $ZT_{2d} = 6,9$ um resultado impressionante que abriu caminhos para utilização de materiais bidimensionais (2D) como possíveis candidatos para materiais termoelétricos de alto desempenho.

2.6 Materiais bidimensionais

Desde o isolamento de uma folha de grafeno por (NOVOSELOV et al., 2004), o campo de pesquisas de materiais 2D se tornou extremamente ativo devido a diversas propriedades que esta classes de materiais apresentam como supercondutividade, propriedades mecânicas, ordenamento magnético de longo alcance, entre outras. Além disso, vários materiais 2D como $WSTe$ (PATEL et al., 2020) e SnP_3 (SUN et al., 2020) possuem predições teóricas para um alto valor de ZT , ou seja, $ZT > 1$ em temperaturas específicas. Nos materiais específicos citados anteriormente as temperaturas são de $300K$ e $1200K$ respectivamente. Isto quer dizer que, do ponto de vista de materiais termoelétricos materiais 2D possuem potencialidade para aplicações em dispositivos termoelétricos.

Apesar da potencialidade do uso de materiais 2D como materiais termoelétricos, determinar κ , σ e S para o cálculo de ZT via cálculos *ab-initio* é um processo bastante complicado, principalmente quando se trata dos cálculos da condutividade térmica da rede (κ_{ph}). Nesse sentido, avanços para a solução da BTE numérica foram feitos e estão disponíveis em pacotes de código aberto como o Phonopy (TOGO, 2014). O pacote Phonopy, pode ser utilizado em conjunto com o Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009) para estimar a figura de mérito de materiais 2D.

É importante ainda salientar que, os materiais 2D tem apresentado potencialidade para materiais termoelétricos principalmente devido ao confinamento quântico da dinâmica eletrônica dentro do plano. Neste contexto, existe pouco espalhamento de elétrons entre as camadas, isto é, a não mudança da mobilidade eletrônica no plano. Por outro lado, devido a anisotropia do sistema a condutividade térmica da rede é menor no plano uma vez que a dinâmica da rede não esta confinada no plano e pode portanto espalhar fônons entre as camadas. Isto foi mostrado por (HICKS; DRESSELHAUS, 1992), que ao reduzir o tamanho do sistema é possível modificar drasticamente a densidade de estados eletrônica o que permite variar o coeficiente Seeback de forma quasi-independente .

3 GeP_3

Nesse capítulo será discutido as propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas do GeP_3 (trifosfato de Germânio), este que por sua vez é um material conhecido desde de 1970 (DONOHUE; YOUNG, 1970) mas como monocamada foi proposto apenas em 2017 por (JING et al., 2017), onde foram estudadas suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Desde então diversos trabalhos vem sendo desenvolvidos de forma a entender as propriedades físicas do GeP_3 para melhor investigar suas possíveis aplicações tecnológicas. Neste sentido, existe na literatura vários resultados interessantes indicando potencial para possíveis aplicações do GeP_3 para uma variedade de dispositivos, tais como: sensores de gás (TIAN et al., 2019), painéis solares (JING et al., 2017), na construção de baterias (DENG et al., 2019), geradores termoelétricos, entre outras aplicações.

Desta forma, neste trabalho foram realizados cálculos de mecânica quântica a partir da teoria do Funcional Densidade (DFT), utilizando o pacote Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009). Além disso, será mostrado que métodos computacionais semiclássicos como a Equação de Boltzmann associados a DFT foram utilizados para descrever algumas propriedades do GeP_3 .

3.1 Metodologia

Para a realização dos cálculos fez-se uso do formalismo *ab-initio*, que se vale apenas dos números atômicos e das constantes fundamentais da natureza. O estudo da estrutura eletrônica e estrutural foi realizado via cálculos de primeiros princípios baseados em DFT, sendo utilizado o funcional "Generalized Gradient Approximation"(GGA/PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), sendo a interação elétron-íon descrita pelo método "projector-augmented wave"(PAW) (BLÜCHL, 1994), utilizando o código computacional *Quantum Espresso* (GIANNOZZI et al., 2009). A região de vácuo considerada foi de 20 Å e foi definida na direção perpendicular ao plano xy, isto é, \hat{Z} . O sistema foi relaxado até diferenças de energias de 10^{-4} eV.

Tabela 1 – Tabela com as distâncias de ligação e parâmetros de rede para o GeP_3 *bulk* e monocamada.

Estrutura	Parâmetro de rede	Ge-P	P-P
<i>bulk</i>	$a=b=6,96 \text{ \AA}$; $c= 9,87 \text{ \AA}$	$2,52 \text{ \AA}$	$2,24 \text{ \AA}$
<i>bulk</i> literatura(JING et al., 2017)	$a=b=7,09$; $c=9,93 \text{ \AA}$	$2,47 \text{ \AA}$	$2,23 \text{ \AA}$
<i>bulk</i> experimental(DONOHUE; YOUNG, 1970)	$a=b=7.05 \text{ \AA}$	- \AA	- \AA
Monocamada	$a=b=6,88 \text{ \AA}$	$2,49 \text{ \AA}$	$2,17 \text{ \AA}$
Monocamada teórico (JING et al., 2017)	$a=b=6,96 \text{ \AA}$	$2,51 \text{ \AA}$	$2,18 \text{ \AA}$

3.2 Propriedades estruturais

O GeP_3 na sua forma *bulk* possui estrutura hexagonal formada por três camadas (como indicado na Figura 4) com parâmetro de rede calculado de $a = b = 6,93\text{\AA}$ e $c = 9,87\text{\AA}$, em bom acordo com dados disponíveis na literatura por (JING et al., 2017), (DONOHUE; YOUNG, 1970),(ZENG et al., 2018). A estrutura atômica do *bulk* de GeP_3 é mostrada na Figura 4. A partir da geometria apresentada na Figura 4, é possível notar que os átomos de Ge fazem cada um três ligações químicas do tipo Ge-P, os átomos de Fósforo por sua vez fazem também três ligações químicas mas uma única é do tipo P-Ge e as duas restantes são ligações P-P, as distâncias de ligação são apresentadas na Tabela 1. Os valores encontrados para o parâmetro de rede do *bulk* difere de 1,15% dos valores encontrados por (JING et al., 2017) e diferem de 0,56% dos valores encontrados experimentalmente por (DONOHUE; YOUNG, 1970).

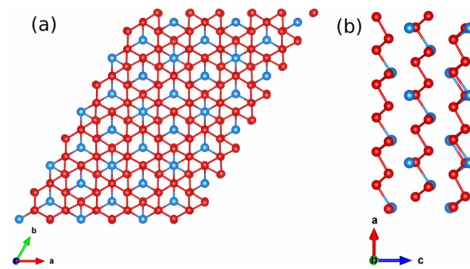


Figura 4 – Geometria completamente relaxada da estrutura do *bulk* GeP_3 , onde (A) e a vista superior e (B) é a vista lateral. As esperas azuis representam os átomos de Germânio e as esferas vermelhas representam os átomos de fósforo.

A partir da geometria do GeP_3 na fase bulk (ver Figura 4), foi construído uma célula unitária com uma monocamada de GeP_3 definindo uma região de 20\AA de vácuo na direção perpendicular ao plano, como mostrado na Figura 5. A estrutura da monocamada construída a partir desse processo ainda é metálica como mostra (JING et al., 2017), nesse sentido é necessário otimizá-la (processo de relaxação da estrutura), para obter o comportamento semicondutor. A Figura 5 mostra a geometria otimizada de uma monoca-

mada de GeP_3 , onde os valores para os parâmetros de rede e as distâncias de ligação são apresentados na Tabela 1. As distâncias de ligação encontradas diferem menos de 1% dos valores encontrados por (JING et al., 2017). Além disso, o parâmetro de rede difere de 1,15% do valor na literatura (JING et al., 2017).

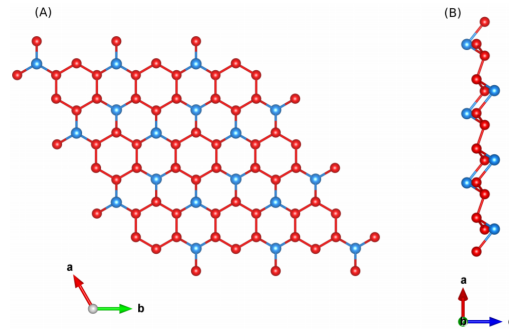


Figura 5 – Geometria para a estrutura da monocamada de GeP_3 , onde (A) é a vista superior e (B) é a vista lateral. As esferas azuis representam os átomos de Germânio e as esferas vermelhas representam os átomos de fósforo.

3.3 Propriedades eletrônicas

A estrutura eletrônica da fase *bulk* GeP_3 foi determinada e mostrada na Figura 6 (A), onde pode-se verificar que existem bandas cruzando o nível de Fermi, indicando portanto um caráter metálico, em acordo com resultados anteriores (JING et al., 2017). Considerando a estrutura eletrônica de bandas da monocamada de GeP_3 , o nosso resultado é apresentado na Figura 6 (B). Na Figura 6 (B) nota-se que, o GeP_3 na sua forma de monocamada possui um *bandgap*, indicando um caráter semiconductor de natureza de *gap* indireto. É importante salientar que o valor de energia mínimo da banda de condução está na direção Γ enquanto que o valor máximo na banda de valência está na direção K . O valor de energia do *bandgap* obtido neste trabalho foi de 0,26 eV.

O resultado anterior para o *bandgap* calculado utilizando o potencial de troca e correlação PBE concorda bem com resultados da literatura (JING et al., 2017), (ZENG et al., 2018). Contudo, sabe-se que o potencial de troca e correlação PBE subestima o valor do *bandgap*, por isto ambos os autores citados anteriormente recalcularam a estrutura de bandas do GeP_3 utilizando o funcional híbrido HSE06 (DEÁK et al., 2010). O valor do *bandgap* calculado por (JING et al., 2017) foi de 0,55 eV, enquanto o calculado por (ZENG et al., 2018) foi de 0,56 eV para uma monocamada de GeP_3 , ou seja, o *bandgap* aumenta de aproximadamente 100%.

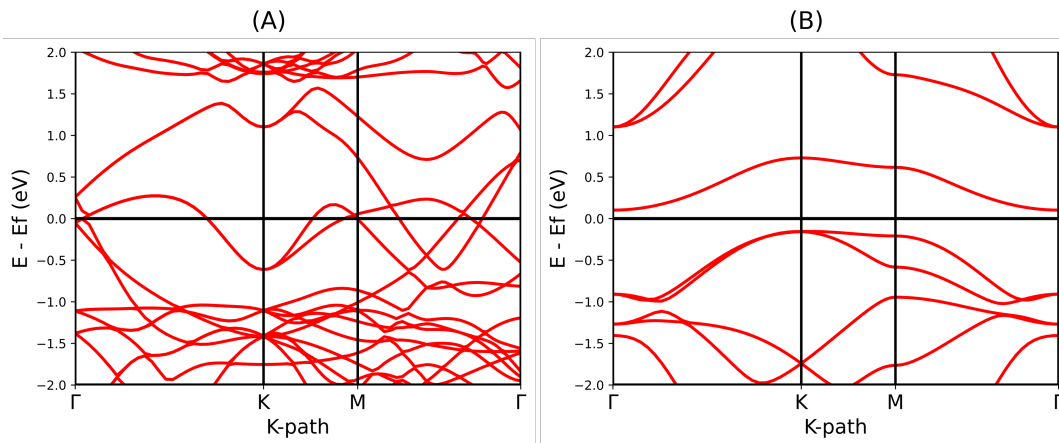


Figura 6 – Figura da estrutura de bandas do GeP_3 , onde (A) é a estrutura de bandas do *bulk* e (B) é a estrutura de bandas da monocamada.

Considerando a presença do átomo de Germânio no sistema estudado, o acoplamento spin-órbita (SOC) deveria ser considerado. Contudo, (JING et al., 2017) mostra que o *split* de estados é mínimo nas bandas próximas ao nível de Fermi. Isso deve-se a dois possíveis fatores, a citar: (i) a concentração de átomos de Germânio na estrutura é cerca de 25% do sistema, (ii) A contribuição de estados próximo ao nível de Fermi é devido majoritariamente ao orbital *p* dos átomos de Fósforo, como pode ser verificado pela densidade parcial de

estados nas Figuras 7 (fase *bulk*) e 8 (monocamada). Portanto, a contribuição total dos átomos de Germânio é consideravelmente menor e por isso os efeitos causados pelo SOC podem ser desprezadas.

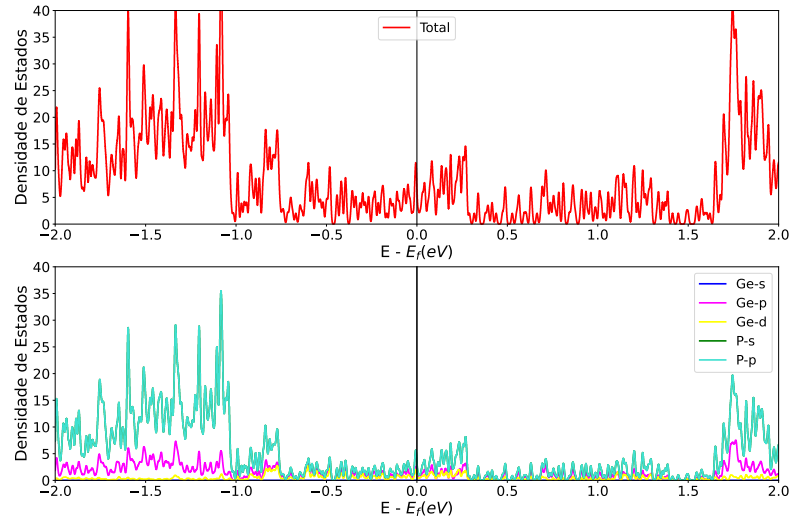


Figura 7 – Figura da densidade de estados total e parcial do *bulk* do GeP_3 .

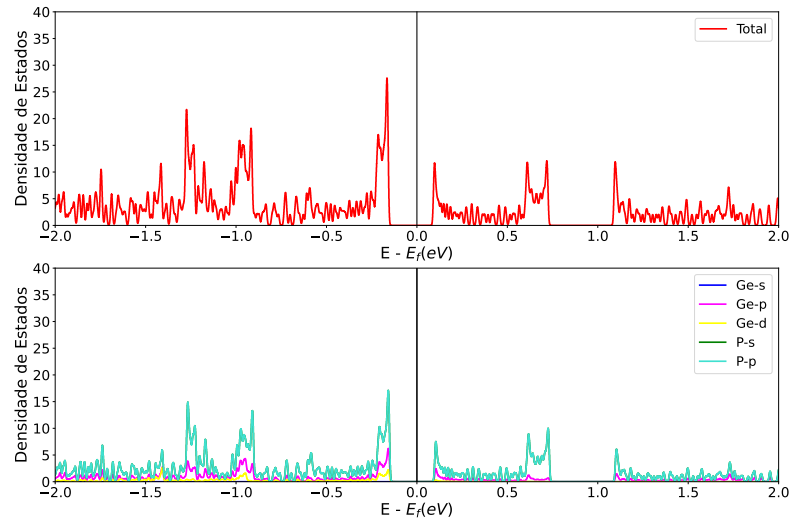


Figura 8 – Figura da densidade de estados total e parcial da monocamada de GeP_3 .

3.4 Propriedades termoelétricas

No intuito de investigar as propriedades termoelétricas de materiais bidimensionais pode-se combinar a Teoria do Funcional Densidade (DFT) e a equação de transporte de Boltzman (BTE) semi-clássica. Essa estratégia de combinar DFT e BTE é muito utilizada em trabalhos reportados na literatura (SUN et al., 2020),(PATEL et al., 2020),(CAMPAGNA et al., 2022) para materiais 2D. Os artigos anteriores, combinam as duas teorias para calcular as quantidades associadas ao processo de transporte termoelétrico (σ, κ e S). A seguir serão discutidas as propriedades termoelétricas do GeP_3 baseadas no artigo (CAMPAGNA et al., 2022).

A Figura 9 mostra a estrutura eletrônica de bandas e as velocidade de grupo na direções x, y e z para uma monocamada de GeP_3 .

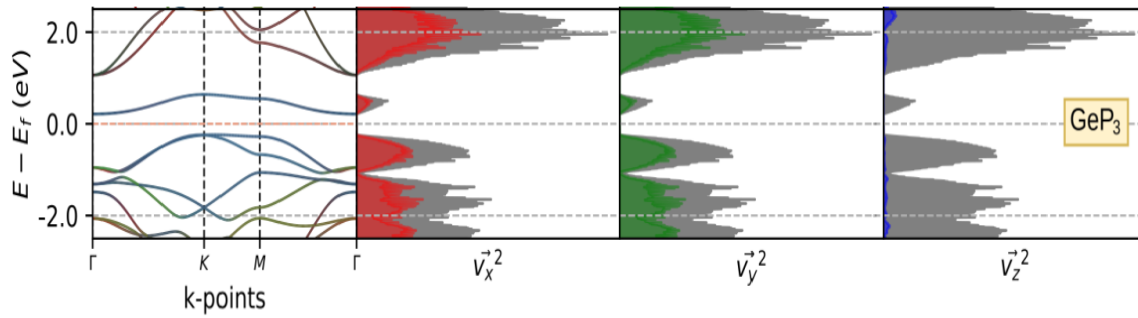


Figura 9 – Estrutura de bandas da monocamada de GeP_3 projetada dos orbitais p , com as respectivas velocidades de grupo projetadas nas suas componentes v_x^2, v_y^2, v_z^2 e v^2 , que correspondem as cores vermelho, verde, azul e cinza respectivamente (CAMPAGNA et al., 2022)

Do ponto de vista estrutural e eletrônico, para a monocamada de GeP_3 , os nossos resultados encontrados estão em acordo com os dados reportados na literatura (CAMPAGNA et al., 2022; ZENG et al., 2018; JING et al., 2017). No entanto, a Figura 9 mostra que a velocidade na direção do plano (v_x e v_y) da estrutura de GeP_3 são maiores que a contribuição da componente perpendicular a ele (v_z). Este resultado, concorda com a predição de (JING et al., 2017) onde, os autores sugerem que a transição de um de fase estrutural do *bulk* metálico para uma monocamada semicondutora se deve a um forte efeito de confinamento quântico.

Para estimar a performance de uma monocamada de GeP_3 como um material termoelétrico, pode-se calcular figura de mérito eletrônica (ZT_e), esta quantidade é definida na seguinte equação:

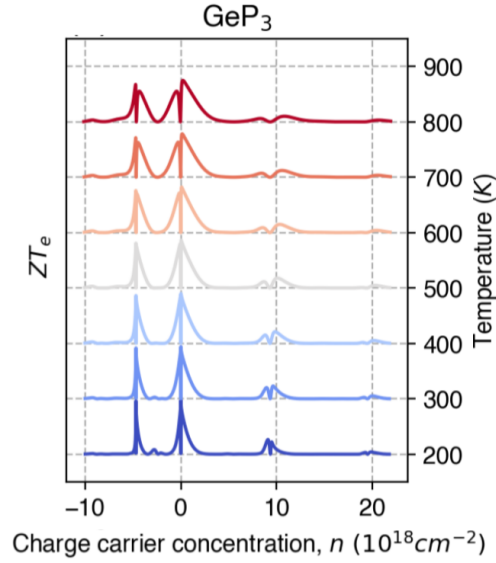


Figura 10 – Figura de mérito eletrônica da monocamada de GeP_3 para diferentes temperaturas (CAMPAGNA et al., 2022)

$$ZT_e = \frac{\sigma' S^2 T}{\kappa'_e} \quad (3.1)$$

Onde $\kappa'_e = \kappa_e / \tau$ e $\sigma' = \sigma / \tau$. Ou seja, ZT_e considera apenas a contribuição eletrônica para a condutividade térmica. Essa abordagem permite realizar uma avaliação prévia do material estudado evitando o desperdício de um futuro tempo computacional para o cálculo de κ_{ph} caso os resultados para ZT_e não sejam promissores. Os resultados de ZT_e obtidos por (CAMPAGNA et al., 2022) são apresentados na Figura 10 e mostram dois picos intensos para a curva de ZT_e , sugerindo que o coeficiente Seebeck $S(E - E_f)$ é grande para dois intervalos de energia. Além disso, pode-se notar que os resultados de ZT_e tem quedas abruptas o que mostra o efeito de confinamento quântico na estrutura. É importante ainda dizer que, como os vales acentuados do gráfico de ZT_e para o GeP_3 são ligeiramente abaixo de $n = 0$, onde n é o número de portadores, isto implica que não é necessário dopagem para sua maximização.

Os valores de ZT_e máximos encontrados para o GeP_3 foram de 0,90 a uma temperatura de operação de 270K e de 0,95 a uma temperatura de 229K. Considerando os valores de temperaturas mostrados para os valores máximos de ZT_e , pode-se verificar que a monocamada de GeP_3 tem sua melhor eficiência abaixo da temperatura ambiente. Contudo, a 300K o valor da figura de mérito eletrônica é apenas 9% menor que a de uma monocamada de *blue* P também estudada no mesmo artigo. É importante ainda levar em conta os efeitos de vibração da rede por isso foi calculada a condutividade térmica da rede (κ_{ph}) do GeP_3 obtendo um valor de $0,08 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a uma temperatura de 300K,

e assim foi determinado um valor de ZT igual a 0,83. Deve-se ressaltar que esse valor é comparável a materiais como o Bi_2Te_3 e Bi_2Se_3 que possuem valores de ZT entre 0,8 e 1,0 à temperatura ambiente (CHUNG et al., 1997).

4 Conclusão

Neste trabalho foram discutidos duas teorias sendo estas: DFT e BTE. Foram também ressaltadas algumas características promissoras de materiais bidimensionais que, os fazem promissores para o desenvolvimento de novas tecnologias e tecnologias mais eficientes como: painéis solares, sensores de gás e etc... É possível concluir que DFT é uma teoria que torna possível o cálculo de diversas propriedades como: estrutura de bandas, parâmetros estruturais, densidade de estados, dispersão de frequências de fônons entre outras. Então ao combinar a equação de Boltzmann a DFT diversas previsões teóricas podem ser feitas através do cálculos de quantidades relacionadas aos efeitos de transporte termoelétrico e por fim classificar se o material estudado é ou não eficiente do ponto de vista um material termoelétrico.

Em resumo, foram exploradas as propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas de uma monocamada conhecida como GeP_3 . Os resultados mostram que, a monocamada de GeP_3 é um material semicondutor de *bandgap* indireto de $0,55\text{ eV}$, e que sua figura de mérito (ZT) à temperatura de $300K$ é de $0,83$ que é comparável a por exemplo o Bi_2Te_3 , que é conhecido na literatura por ser um bom material termoelétrico (CHUNG et al., 1997), este resultado sugere que o GeP_3 tem grande potencial para aplicações em termoelétricidade. Neste contexto, este trabalho mostrou que com a combinação de DFT com a Equação de Boltzmann é uma poderosa ferramenta para a previsão teórica de propriedades de materiais bidimensionais, tornando possível discutir e entender suas características. Dessa forma, é então possível classificar ao menos de forma teórica computacional as possíveis aplicações de novos materiais em novas tecnologias ou até mesmo no desenvolvimento das tecnologias já existentes para torna-las mais eficientes.

Referências

- BLÜCHL, P. Paw. Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys., v. 50, p. 17953–17979, 1994. Citado na página 31.
- CAMPAGNA, L. P. et al. 2d gep 3 and blue p: promising thermoelectric materials for room- and high-temperature applications. submetido para a revista Materials Advances, submetido, 2022. Citado 3 vezes nas páginas 11, 36 e 37.
- CHUNG, D. Y. et al. Complex bismuth chalcogenides as thermoelectrics. In: IEEE. XVI ICT'97. Proceedings ICT'97. 16th International Conference on Thermoelectrics (Cat. No. 97TH8291). [S.l.], 1997. p. 459–462. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- DEÁK, P. et al. Accurate defect levels obtained from the hse06 range-separated hybrid functional. Physical Review B, APS, v. 81, n. 15, p. 153203, 2010. Citado na página 34.
- DENG, X. et al. Two-dimensional gep3 as a high capacity anode material for non-lithium-ion batteries. The Journal of Physical Chemistry C, ACS Publications, v. 123, n. 8, p. 4721–4728, 2019. Citado na página 31.
- DONOHUE, P.; YOUNG, H. Synthesis, structure, and superconductivity of new high pressure phases in the systems ge p and ge as. Journal of Solid State Chemistry, Elsevier, v. 1, n. 2, p. 143–149, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom [data storage]. Journal of Microelectromechanical Systems, v. 1, n. 1, p. 60–66, 1992. Citado na página 15.
- GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of physics: Condensed matter, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- HICKS, L.; DRESSELHAUS, M. The effect of quantum well structures on the thermoelectric figure of merit. MRS Online Proceedings Library (OPL), Cambridge University Press, v. 281, 1992. Citado na página 30.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado na página 19.
- JING, Y. et al. Gep3: A small indirect band gap 2d crystal with high carrier mobility and strong interlayer quantum confinement. Nano letters, ACS Publications, v. 17, n. 3, p. 1833–1838, 2017. Citado 6 vezes nas páginas 15, 31, 32, 33, 34 e 36.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 19.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. science, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 30.

PATEL, A. et al. High thermoelectric performance in two-dimensional janus monolayer material ws-x (x= se and te). *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 12, n. 41, p. 46212–46219, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 36.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 31.

SAINI, A.; KUMAR, R.; KUMAR, R. 1 - introduction and brief history of thermoelectric materials. In: KUMAR, R.; SINGH, R. (Ed.). *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*. Woodhead Publishing, 2021, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 1–19. ISBN 978-0-12-819984-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128199848000126>>. Citado na página 29.

SHASTRI, S. S.; PANDEY, S. K. 2 - theory of energy conversion between heat and electricity. In: KUMAR, R.; SINGH, R. (Ed.). *Thermoelectricity and Advanced Thermoelectric Materials*. Woodhead Publishing, 2021, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 21–53. ISBN 978-0-12-819984-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128199848000084>>. Citado na página 29.

SUN, Z. et al. Ultra-low thermal conductivity and high thermoelectric performance of two-dimensional triphosphides (inp 3, gap 3, sbp 3 and snp 3): A comprehensive first-principles study. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 5, p. 3330–3342, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 36.

TIAN, B. et al. Gas adsorption on the pristine monolayer gep3: A first-principles calculation. *Vacuum*, Elsevier, v. 164, p. 181–185, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 31.

TOGO, A. *Phonopy*. 2014. Citado na página 30.

ZENG, B. et al. Strain engineering on electronic structure and carrier mobility in monolayer gep3. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 51, n. 23, p. 235302, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 32, 34 e 36.