



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física Gleb Wataghin

MURILO AGUIAR SILVA

ESTUDO DE PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DO
SEMICONDUTOR As_2Se_3 ATRAVÉS DE CÁLCULOS AB INITIO

CAMPINAS/SP

2020

MURILO AGUIAR SILVA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DO
SEMICONDUTOR As_2Se_3 ATRAVÉS DE CÁLCULOS AB INITIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física, na área de Física, pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

Orientador: Prof.º Dr. º Alex Antonelli

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Murilo Aguiar Silva e orientada pelo Prof. Dr. Alex Antonelli.

CAMPINAS/SP

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

Si38e Silva, Murilo Aguiar, 1994-
Estudo de propriedades termoelétricas do semicondutor As_2Se_3 através de cálculos ab initio / Murilo Aguiar Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Alex Antonelli.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Termoelectricidade. 2. Teoria do transporte. 3. Teoria do funcional de densidade. I. Antonelli, Alex, 1954-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of thermoelectric properties of the semiconductor As_2Se_3 through ab initio calculations

Palavras-chave em inglês:

Thermoelectricity

Transport theory

Density functional theory

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Alex Antonelli [Orientador]

Caetano Rodrigues Miranda

Edison Zacarias da Silva

Data de defesa: 05-06-2020

Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-5391-8411>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2661750331100090>



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MURILO AGUIAR SILVA - RA 211785 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05 / 06 / 2020.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Alex Antonelli – Orientador – DFMC/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda – IF/USP
- Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva – DFMC/IFGW/UNICAMP

OBS.: Informo que as assinaturas dos respectivos professores membros da banca constam na ata de defesa já juntada no processo vida acadêmica do aluno.

Campinas
2020

... aos meus pais, Sebastião e Lena.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Alex, pela dedicação e atenção durante o trabalho, e pelo fato de ir além, e ser uma pessoa que escolheu se importar.

À minha mãe, Lena, e meu pai, Sebastião, por sempre terem sido os melhores pais que o mundo poderia oferecer, sendo eles a motivação que fez tudo isso possível.

À minha companheira, Karolaine, por todo apoio, companheirismo, e por ter acreditado em mim (e em nós), frente a todas as dificuldades relacionadas com a realização desse sonho.

Aos meus sogros, Neila e Nelsinho, que também sempre me apoiaram e tornaram tudo isso mais fácil.

Ao professor Alexandre Cacheffo, por todo o apoio oferecido durante e após a minha graduação, esse, que foi fundamental durante meus estudos para o unificado.

À turma do café no prédio D, em especial ao Paulinho, que nunca deixou faltar o café que impulsionava os dias (e noites) de trabalho.

Aos amigos da D-13, Edy e Zubu, pela companhia em casa nesses dois anos, e pelos melhores papos interdisciplinares possíveis.

À todos os professores da FACIP e do IFGW, que contribuíram de diversas formas na minha formação, pessoal e profissional.

Aos amigos de Ituiutaba, Tamíris, Evandro, Ariadne, Eduardo, Greice, Ana, Vinícius, Juan etc. . .

À todos os amigos de pós graduação, em especial, ao Alê e Paulinho, meus primeiros contatos no IFGW. Por todo o apoio nas disciplinas da pós que cursamos juntos, e pelas conversas e risadas nesses dois anos.

À UNICAMP e o IFGW por todo o suporte e infraestrutura.

À equipe do CCJDR pelo apoio técnico.

À FAPESP pela compra de equipamentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“Embora isso possa parecer um paradoxo,
toda ciência exata é dominada pela idéia de aproximação”.*
(Bertrand Russel)

Resumo

Frente à crescente demanda por uma alta produção de energia aliada à necessidade de diminuição das emissões de gases que potencializam o efeito estufa, o uso da termoeletricidade se mostra uma alternativa viável para, funcionando em conjunto com outras máquinas térmicas, tornar os processos de produção de energia cada vez mais eficientes. Neste trabalho estudamos o comportamento termoelétrico do trisseleneto de arsênio (As_2Se_3) cristalino por meio de simulações computacionais a fim de verificar sua aplicabilidade em dispositivos termoelétricos reais. Esse estudo é feito por meio da solução da equação de transporte de Boltzmann semiclássica. A informação sobre a estrutura eletrônica é obtida por meio de cálculos de primeiros princípios através da teoria do funcional da densidade na aproximação de gradiente generalizado. Os tempos de relaxação são estimados por uma análise semiempírica através do ajuste entre dados calculados e experimentais. Por fim, é feita uma análise sobre o comportamento da figura de mérito, e apesar dos resultados para as amostras experimentais serem pouco expressivos, com valores da ordem de 10^{-8} , é proposta uma engenharia da figura de mérito onde, lançadas algumas hipóteses sobre a concentração de defeitos com base em diferentes resultados experimentais, valores entre 2 e 10 podem ser obtidos.

Palavras-chave: Termoeletricidade, Teoria de Transporte, Teoria do funcional da densidade.

Abstract

Faced with the growing demand for high energy production coupled with the need to reduce greenhouse gas emissions, the use of thermoelectricity proves to be a viable alternative for, working together with other heat engines, to make the energy production process more and more efficient. In this work, we study the thermoelectric behavior of crystal arsenic selenide (As_2Se_3) through computer simulations, in order to verify its applicability in real thermoelectric devices. This analysis is done by solving the semi-classical Boltzmann transport equation. The information about the electronic structure is obtained from first-principles calculations through the density functional theory in the generalized gradient approximation. The relaxation times are estimated by a semi-empirical analysis using the adjustment between calculated and experimental data. Finally, an analysis is made about the behavior of the figure of merit, and although the results for the experimental samples are not very expressive, with values in the order of 10^{-8} , engineering of the figure of merit is proposed, where some hypotheses about the concentration of defects are launched based on different experimental results, whence values between 2 and 10 can be obtained.

Keywords: Thermoelectricity, Transport theory, density functional theory.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Fontes de produção de energia elétrica no mundo em 2017	15
Figura 2 – Estrutura cristalina do SnSe e figuras de mérito para as direções cristalinas	17
Figura 3 – Estrutura cristalina do As_2Se_3	17
Figura 4 – Comparação entre condutividade térmica do As_2Se_3 e SnSe	18
Figura 5 – Efeito Seebeck	20
Figura 6 – Efeito Peltier	21
Figura 7 – Eficiência termoelétrica teórica	26
Figura 8 – Estado estacionário de condução de calor ao longo de uma barra.	28
Figura 9 – Representação esquemática da solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.	51
Figura 10 – Representação esquemática da aproximação froze-core para um átomo de Arsênio.	57
Figura 11 – Representação esquemática da ideia por trás do método de pseudopotenciais.	58
Figura 12 – Representação esquemática do desenvolvimento metodológico para o cálculo da figura de mérito.	61
Figura 13 – Estrutura cristalina do As_2Se_3	62
Figura 14 – Ambientes Químicos As_2Se_3	63
Figura 15 – Zona de Brillouin do As_2Se_3 com os pontos de alta simetria	65
Figura 16 – Estrutura de bandas eletrônicas para o As_2Se_3	66
Figura 17 – Convergência da condutividade elétrica com densidade da rede recíproca	67
Figura 18 – Coeficiente Seebeck experimental e calculado	68
Figura 19 – Potencial químico calculado e experimental	69
Figura 20 – Condutividade elétrica As_2Se_3	70
Figura 21 – Tempos de relaxação em função da temperatura no As_2Se_3	71
Figura 22 – Defeitos de anti-sítio produzidos no As_2Se_3 cristalino	72
Figura 23 – Comparação entre condutividades elétricas experimentais para diferentes referências	74
Figura 24 – Diferença entre condutividade térmica à corrente elétrica ou gradiente de potencial eletroquímico nulo	75
Figura 25 – Condutividade térmica As_2Se_3	75
Figura 26 – Figura de mérito para o As_2Se_3 intrínseco ao longo das direções cristalinas.	76
Figura 27 – Figura de mérito em função da temperatura e do potencial químico para cada direção cristalina na amostra 2.	77
Figura 28 – Coeficientes de transporte em função do potencial químico para T = 600 K no As_2Se_3	78

Figura 29 – Figura de mérito calculada em função do potencial químico e do tempo de relaxação para as direções cristalinas com $T = 600$ K.	79
Figura 30 – Coeficientes de transporte em função do potencial químico para $T = 600$ K e $\tau = 20 \times 10^{-15}$ s.	80
Figura 31 – Representação de gerador termoelétrico	95
Figura 32 – Coeficientes de transporte na direção b para a amostra 2.	103
Figura 33 – Coeficientes de transporte na direção c para a amostra 2.	104
Figura 34 – Coeficientes de transporte na direção b com $\tau = 20fs$	105
Figura 35 – Coeficientes de transporte na direção c com $\tau = 20fs$	106

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores típicos de figuras de mérito.	25
Tabela 2 – Valores obtidos do ajuste da equação de estado de Murnaghan.	63
Tabela 3 – Posições atômicas em coordenadas fracionárias para o As_2Se_3 após os cálculos de relaxação.	64
Tabela 4 – Parâmetros de rede para o As_2Se_3	64
Tabela 5 – Comparação entre os coeficientes linear e angular do ajuste dos dados obtidos nesse trabalho e dados experimentais.	68
Tabela 6 – Coeficientes do ajuste linear para cada conjunto de dados da condutividade elétrica experimental.	70

Sumário

1	INTRODUÇÃO	15
2	TERMOELETRICIDADE	20
2.1	Introdução	20
2.1.1	Efeito Seebeck	20
2.1.2	Efeito Peltier	21
2.1.3	Relações entre os coeficientes termoelétricos e efeito Thomson	21
2.1.4	Coeficientes termoelétricos absolutos	22
2.2	Dispositivos termoelétricos - Figura de mérito	23
2.3	Coeficientes termoelétricos e termodinâmica	26
2.3.1	Máquinas térmicas e termoeletricidade	26
2.3.2	Termodinâmica irreversível - estados estacionários	27
2.3.3	Fluxos e forças termodinâmicas	29
2.3.4	Coeficientes termoelétricos e matriz de transporte	31
3	DINÂMICA SEMICLÁSSICA DE ELÉTRONS	33
3.1	Introdução	33
3.2	Condições de validade	34
3.3	A função de distribuição	35
3.4	Equação de Boltzmann	36
3.4.1	Equação de Boltzmann linearizada	37
3.4.2	Aproximação do tempo de relaxação	38
3.5	Transporte na presença de campos elétricos e gradientes de temperatura	38
4	CÁLCULO DAS ENERGIAS DOS ELÉTRONS	42
4.1	Formulação do problema - A parede exponencial	42
4.1.1	Elétrons independentes	44
4.1.2	Aproximação de campo médio	45
4.1.3	Hartree-Fock	46
4.2	Teoria do funcional da densidade	47
4.2.1	Teorema de Hohenberg-Kohn	48
4.2.2	Equações de Kohn-Sham	49
4.3	Energia de troca e correlação	51
4.3.1	Aproximação de densidade local (LDA)	51
4.3.2	Comentários sobre spin e aproximações de gradiente generalizado (GGA)	52

4.3.3	Comentários sobre interações de van der Waals	54
4.4	Solução das equação de Kohn-Sham em sistemas periódicos	55
4.4.1	Pseudopotenciais	56
5	METODOLOGIA DO TRABALHO	60
6	RESULTADOS	62
6.1	Estrutura cristalina	62
6.1.1	Relaxação estrutural	63
6.1.2	Estrutura eletrônica	64
6.2	Coeficientes de transporte	65
6.2.1	Coeficiente Seebeck e potencial químico	66
6.2.2	Condutividade elétrica e tempos de relaxação	69
6.2.2.1	Defeitos e tempo de relaxação	71
6.2.3	Condutividade Térmica	73
6.3	Figura de mérito	75
6.3.1	Dependência com o potencial químico	76
6.3.1.1	Entendendo a dependência de zT com o potencial químico	78
6.3.2	Dependência com o tempo de relaxação	79
7	CONCLUSÃO	82
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICES	94
	APÊNDICE A – OBTENÇÃO DA EXPRESSÃO PARA A FIGURA DE MÉRITO	95
	APÊNDICE B – ENERGIA DE TROCA PARA UM GÁS DE ELÉTRONS LIVRES	100
	ANEXOS	102
	ANEXO A – COEFICIENTES DE TRANSPORTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL QUÍMICO À 600 K NA AMOSTRA	2103
	ANEXO B – COEFICIENTES DE TRANSPORTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL QUÍMICO À 600 K COM $\tau = 20fs$	105

1 Introdução

Nos últimos anos a demanda por energia elétrica mundial vem crescendo constantemente, saltando de um consumo de cerca de 14 PWh no ano 2000 para quase 24 PWh em 2017 [1]. Junto a esse aumento, temos a preocupação com os impactos climáticos causados pela queima de combustíveis fósseis, o que faz com que o interesse por meios de produção de energia limpa seja de grande interesse da comunidade científica mundial. Entretanto, no cenário atual nos encontramos muito distantes de um mundo sem combustíveis fósseis. Na figura 1, é apresentados as fontes primárias de energia utilizadas na produção de energia elétrica em 2017.

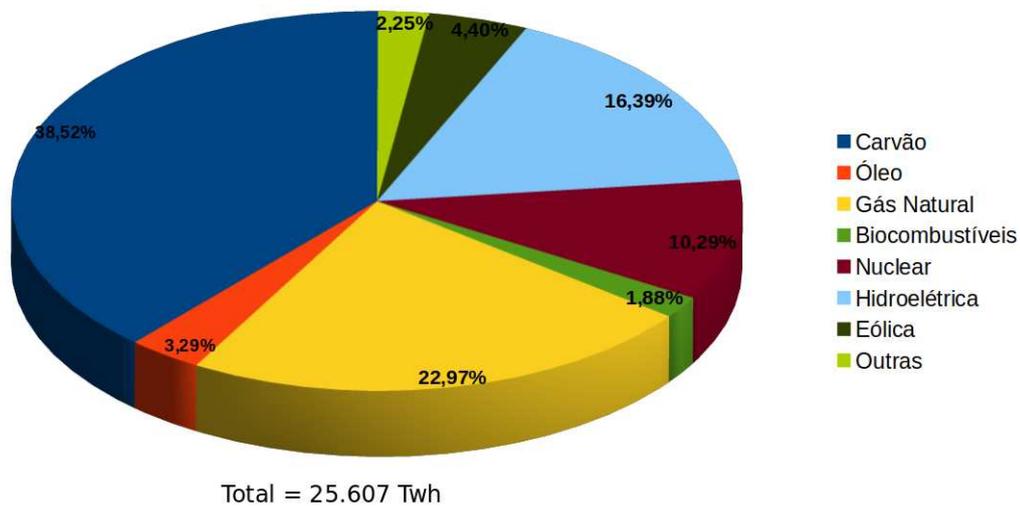


Figura 1 – Fontes de produção de energia elétrica no mundo em 2017. Fonte: Referência [1].

Além da grande dependência de combustíveis fósseis, outro fator que chama a atenção nesses dados, é que com exceção da produção hidrelétrica, eólica e algumas outras menos expressivas, todos os outros meios de produção (pouco mais de 70% do total) utilizam a matéria prima como fonte de calor, que por meio de algum processo termodinâmico, é transformado em energia elétrica. Essas máquinas térmicas operam geralmente com eficiência na faixa de 35% – 50% [2], o que, frente à produção total de 25,607 PWh, da qual cerca de 18 PWh são advindos de máquinas térmicas, representa algo entre 35 e 50 PWh de energia térmica perdidos por ano.

Esses números já são extremamente expressivos por si só, porém estamos falando apenas do consumo de energia elétrica. Se olharmos para todo o consumo energético mundial, incluindo por exemplo os transportes e uso industrial não elétrico, esse uso de energia sobe para algo próximo de 150 PWh por ano, com cerca de 95% da produção advinda de máquinas térmicas [3]. Isso representa valores em torno de 300 PWh de energia térmica perdidos anualmente no mundo.

Se de alguma forma, for possível aproveitar parte dessa energia térmica perdida as emissões de gases de efeito estufa, bem como as dificuldades geradas pelo aumento contínuo na demanda de energia podem ser reduzidas consideravelmente. Neste contexto, dispositivos termoelétricos podem contribuir de maneira significativa no aproveitamento dessa energia. Dispositivos termoelétricos são aqueles que exibem o chamado efeito termoelétrico, ou seja, quando submetidos a uma diferença de temperatura é criado um campo elétrico no mesmo, conhecido como efeito Seebeck [4], ou a aplicação de uma corrente elétrica dá origem a um gradiente de temperatura no sistema, o chamado efeito Peltier [5]. Esses efeitos foram descobertos, primeiramente em metais, na primeira metade século XIX. Contudo, a utilização de metais como materiais termoelétricos em aplicações de energia nunca se viabilizou devido à sua baixa eficiência de conversão. Apenas em meados do século passado, com a descoberta de materiais termoelétricos semicondutores [6], a utilização de materiais termoelétricos em conversão de energia passou a ser uma possibilidade real. Desde então vem ocorrendo uma intensa pesquisa voltada ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos materiais termoelétricos.

A eficiência na conversão de energia em materiais termoelétricos, depende de uma grandeza conhecida como figura de mérito, zT , definida como:

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (1.1)$$

onde σ é a condutividade elétrica, S o coeficiente Seebeck, T a temperatura e κ a condutividade térmica, esta última, é composta por duas contribuições: a condutividade térmica eletrônica κ_e e a condutividade térmica por fônons κ_l . Dessa forma temos:

$$zT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_e + \kappa_l}. \quad (1.2)$$

Com isso, fica claro o motivo de metais não serem bons candidatos à esse tipo de aplicação, dadas suas altas condutividades térmicas. Dessa forma, a busca por melhores materiais termoelétricos tem por objetivo bons condutores elétricos que, apresentem ao mesmo tempo, baixas condutividades térmicas.

Um material que recentemente vem recebendo muita atenção por exibir altas figuras de mérito é o SnSe [7]. Como mostrado na figura 2, a estrutura cristalina desse material é formada por camadas em que os átomos estão ligados por ligações covalentes e as camadas são ligadas por ligações tipo Van der Waals.

Ainda da figura 2, vemos que a figura de mérito nas direções cristalográficas contidas nos planos das camadas (nesse caso, direções **b** e **c**) pode chegar a valores em torno de 2,5, sendo essa, a mais alta figura de mérito já reportada até o momento. As altas figuras de mérito nesse material, são atribuídas em grande parte à baixa condutividade térmica da rede que o mesmo apresenta.

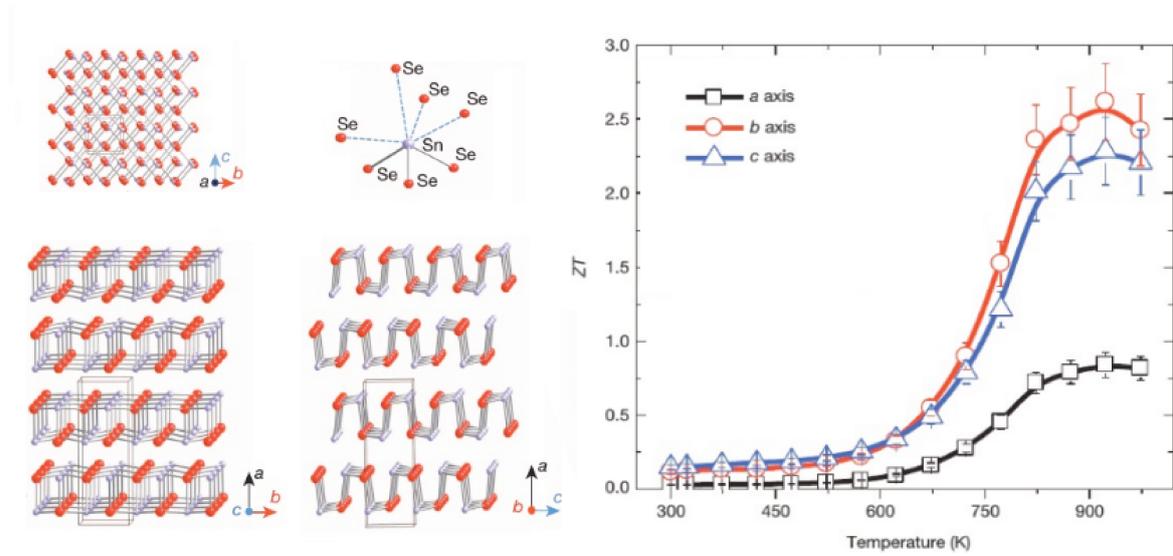


Figura 2 – Estrutura cristalina do SnSe e figuras de mérito para as direções cristalinas. Aqui, direção **a** é perpendicular aos planos atômicos. Fonte: referência [7].

Além do SnSe e do seu similar SnS, existem vários outros materiais que possuem características químicas e estruturais semelhantes, e assim, são potencialmente relevantes para aplicações termoelétricas, porém, ainda não explorados. Um exemplo desses materiais é o trisseleneto de arsênio (As_2Se_3) cristalino, um composto calcogênio V-VI cuja estrutura cristalina é monoclinica com os átomos arranjados em camadas, onde analogamente, as camadas são formadas por ligações covalentes e mantidas unidas por interações de Van der Waals (figura 3). Antonelli, Tarnow e Joannopoulos estudaram intensivamente as propriedades eletrônicas e estruturais do As_2Se_3 [8,9] e obtiveram uma alta anisotropia da massa efetiva dos elétrons, onde a componente perpendicular às camadas (direções **a** e **c**) é muito maior, enquanto que a paralela às camadas (direção **b**) é muito menor, o que favorece a mobilidade eletrônica e, conseqüentemente, a condutividade elétrica.

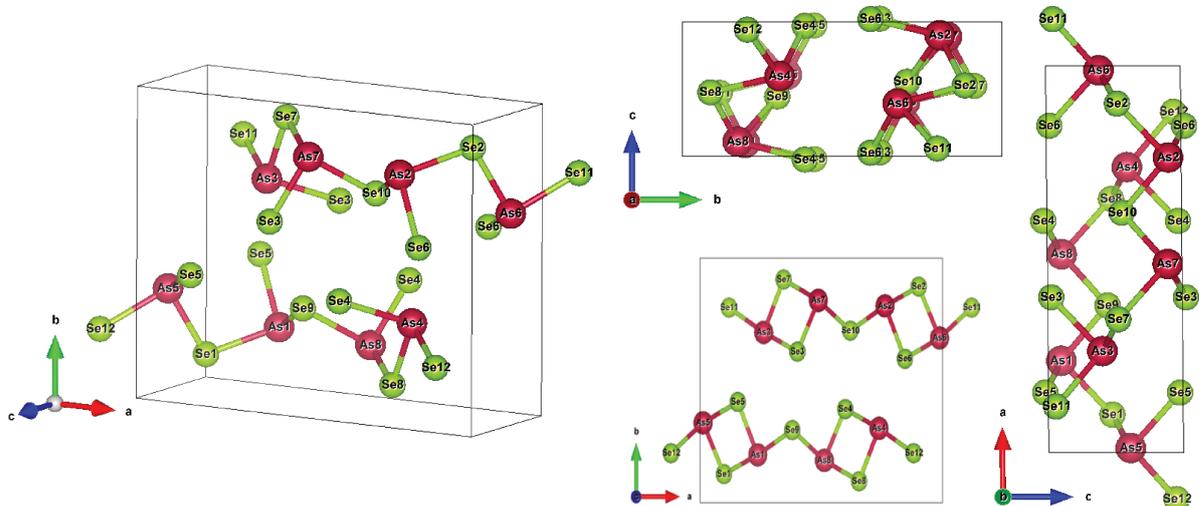


Figura 3 – Estrutura cristalina do As_2Se_3 . A direção **b** é perpendicular aos planos atômicos.

Em um trabalho mais recente, [González-Romero et al.](#) estudaram a condutividade térmica dos fônons para o As_2Se_3 por meio de cálculos ab initio [10]. Os resultados mostraram que nas direções cristalográficas contidas nas camadas atômicas a condutividade térmica por fônons é bem baixa, da mesma ordem que as encontradas no SnSe, enquanto que na direção perpendicular às camadas a condutividade térmica da rede é ainda mais baixa. Os resultados podem ser vistos na figura 4.

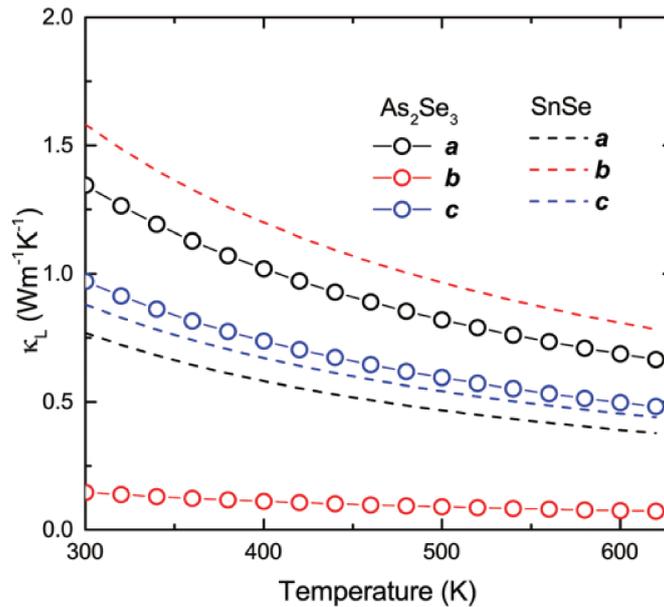


Figura 4 – Comparação entre condutividade térmica do As_2Se_3 e SnSe. Fonte: referência [10].

Desse conjunto de resultados apresentados, fica claro que o As_2Se_3 é potencialmente favorável para aplicações termoelétricas, a depender de suas propriedades de transporte. Por esse motivo, propomos neste trabalho, um estudo computacional das propriedades termoelétricas do trisseleneto de arsênio através de uma modelagem semiclássica dos processos de transporte. Para isso, resolvemos a equação de transporte de Boltzmann utilizando da aproximação do tempo de relaxação, o que é possível, desde que conhecida a estrutura de bandas eletrônicas do material, que também é estudada aqui por meio da teoria do funcional da densidade (DFT).

Da análise das propriedades de transporte eletrônico no As_2Se_3 através da solução da equação de Boltzmann, pretendemos determinar o coeficiente Seebeck, a condutividade elétrica, e a condutividade térmica eletrônica, e tomando os dados citados para a condutividade térmica dos fônons, determinar a figura de mérito do trisseleneto de arsênio. Além disso, é feita uma análise dessa grandeza com relação ao potencial químico e discutido quais fatores são importantes para otimizar a mesma, estabelecendo assim, sob quais condições o trisseleneto de arsênio é ou não viável para aplicações termoelétricas.

Apesar de ser fundamentalmente de primeiros princípios, este trabalho conta com uma parte semiempírica que, além de permitir a determinação de alguns parâmetros livres

advindos da solução da equação de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação, serve também como uma ótima ferramenta de verificação metodológica, garantindo a validade da estratégia utilizada para o cálculo dos coeficientes de transporte.

2 Termoeletricidade

2.1 Introdução

2.1.1 Efeito Seebeck

As primeiras observações de fenômenos termoelétricos foram feitas em 1822 por Seebeck [4], verificando que ao aplicar uma diferença de temperatura nas junções de um circuito elétrico fechado feito de dois metais distintos, era possível defletir a agulha de uma bússola, o qual ele atribuiu uma interpretação puramente magnética do fenômeno. Apesar da descoberta ter ocorrido na mesma época das observações de Oersted e do grande desenvolvimento teórico e experimental do eletromagnetismo, Seebeck negou veementemente a relação de suas observações com fenômenos de natureza elétrica, o que pode ser explicado pelo fato que Seebeck já demonstrava de tempos anteriores, a intenção de relacionar o campo magnético terrestre com a diferença de temperatura entre o equador e os polos [11], o que inclusive, pode ter motivado seus estudos em termopares.

Apesar da interpretação equivocada sobre a origem física do fenômeno, Seebeck estudou intensamente o efeito que hoje leva seu nome ¹. De fato, se considerarmos um termopar constituído de dois metais A e B, no qual é estabelecido um gradiente de temperatura entre suas junções através de dois reservatórios de temperatura T_h e T_c com $T_h > T_c$ (Figura 5), uma diferença de potencial poderá ser medida entre os terminais do condutor B, de modo que o coeficiente Seebeck relativo S_{AB} é definido como:

$$S_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V}{\Delta T}, \quad (2.1)$$

onde S_{AB} é positivo se o efeito tende a produzir uma corrente elétrica através do condutor A no sentido do reservatório quente para o frio.

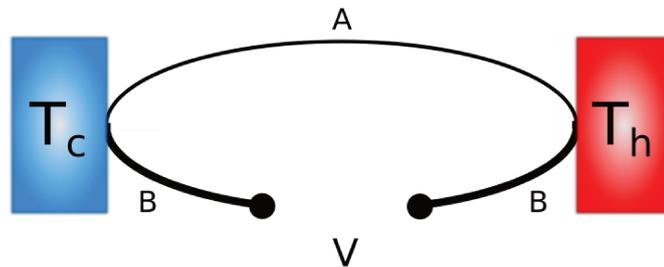


Figura 5 – Representação de dispositivo para observação do efeito Seebeck.

¹ Em alguns textos, em especial mais antigos, o nome thermoelectric power ou thermopower também pode ser encontrado para referência ao efeito.

2.1.2 Efeito Peltier

Cerca de vinte anos após a descoberta de Seebeck, em 1834, o Físico francês Jean Charles Athanase Peltier identificou [5] que ocorriam anomalias de temperatura nas junções de dois condutores distintos ao serem percorridos por uma corrente elétrica. O motivo dessa anomalia não era claro e Peltier tentou relacionar esse efeito com propriedades já conhecidas dos materiais, como a condutividade elétrica e sua dureza. Somente quatro anos depois, o físico Emil Lenz verificou que isso se tratava de um novo fenômeno, congelando uma porção de água ao estabelecer uma corrente elétrica em um termopar de Bismuto e Antimônio conforme representado na figura 6. Além disso, ele mostrou que invertendo o sentido da corrente elétrica o gelo se fundia novamente [12], ou seja, a absorção ou produção de calor nas junções dependem do sentido da corrente elétrica. De fato, a taxa \dot{Q} com que calor é absorvido ou gerado nas junções, está relacionada com a intensidade I da corrente elétrica e com os materiais utilizados na construção do termopar, para o qual, definimos o coeficiente Peltier relativo Π_{AB} como:

$$\Pi_{AB} = \frac{\dot{Q}}{I}, \quad (2.2)$$

onde Π_{AB} é definido como positivo se a junção onde a corrente entra no condutor A é aquecida.

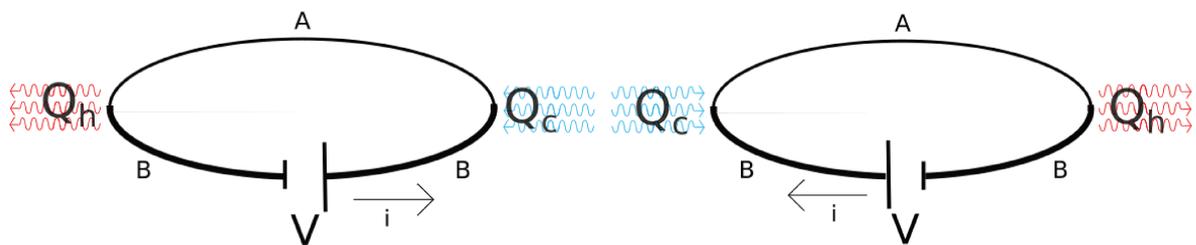


Figura 6 – Representação de dispositivo para observação do efeito Peltier.

2.1.3 Relações entre os coeficientes termoelétricos e efeito Thomson

Apesar de inicialmente os efeitos termoelétricos não terem chamado tanto a atenção da comunidade científica, em especial pelo grande desenvolvimento do eletromagnetismo que acontecia à época, com o aprimoramento dos conhecimentos no campo da termodinâmica o interesse nos processos de conversão de energia foram se tornando cada vez mais objeto de interesse dos físicos, o que incluía entender os efeitos Seebeck e Peltier. De fato, cerca de trinta anos se passaram desde a descoberta de Seebeck, até que um melhor entendimento dos efeitos termoelétricos fosse possível. Thomson — posteriormente, Lord Kelvin —

publicou um artigo [13] onde, com um desenvolvimento termodinâmico, mostrou que os efeitos Seebeck e Peltier não são independentes e se relacionam por:

$$\Pi_{AB} = S_{AB}T. \quad (2.3)$$

Para isso, Thomson assume que o efeito termoelétrico não está fundamentalmente relacionado com os processos irreversíveis de condução térmica e produção de calor via efeito Joule, e partindo dessa suposição, Thomson mostrou que caso os efeitos Seebeck e Peltier fossem os únicos presentes, o coeficiente Seebeck deveria apresentar uma dependência linear com a temperatura, o que não corresponde às observações [14]. Para que o comportamento fosse de acordo com o que se observava, um terceiro efeito termoelétrico deveria ocorrer — conhecido hoje como efeito Thomson — onde o coeficiente Thomson \mathcal{T} para um único condutor (diferente dos anteriores que necessitam de um termopar para serem observados), está relacionado com a taxa com que calor é produzido ou absorvido $d\dot{Q}$ quando uma densidade de corrente elétrica J_i flui por um condutor submetido a um gradiente de temperatura ∇T tal que:

$$d\dot{Q} = -\mathcal{T}\mathbf{J}_i \cdot \nabla T, \quad (2.4)$$

não considerando, obviamente, o efeito Joule. Logo, o fenômeno termoelétrico é constituído por três efeitos (Seebeck, Peltier e Thomson) que se relacionam por:

$$\mathcal{T}_A - \mathcal{T}_B = \frac{\partial \Pi_{AB}}{\partial T} - S_{AB}. \quad (2.5)$$

Em outras palavras, a suposição feita por Thomson é que os coeficientes Seebeck, Peltier e Thomson não possuem nenhuma relação fundamental com a condutividade térmica e elétrica em um dado condutor, e apesar de não haver nenhuma justifica teórica convincente para essa afirmação, os resultados provenientes dela foram extensamente corroborados experimentalmente em diversas ocasiões [11].

2.1.4 Coeficientes termoelétricos absolutos

Até agora, tanto o coeficiente Seebeck como o Peltier foram definidos somente para um par de condutores, o que pode gerar alguns empecilhos ao se estudar a fundo esses fenômenos e suas aplicações. Seria interessante, de alguma maneira, definir coeficientes Seebeck e Peltier absolutos para um único material. Por exemplo, na figura 5 se cada um dos segmentos A e B possuem coeficientes Seebeck absolutos S_A e S_B respectivamente,

podemos obter o coeficiente Seebeck relativo do termopar com uma simples integração. Supondo que os terminais onde se é medido V se encontram à temperatura T_0 temos:

$$V = \int_{T_0}^{T_c} S_B \frac{dT}{dl} dl + \int_{T_c}^{T_h} S_A \frac{dT}{dl} dl + \int_{T_h}^{T_0} S_B \frac{dT}{dl} dl = \int_{T_c}^{T_h} (S_B - S_A) dT \quad (2.6)$$

de onde vemos que obtemos nesse caso, $S_{AB} = S_B - S_A$. Com isso poderíamos obter informações sobre termopares distintos sem necessariamente termos de construí-los.

Para isso, podemos observar que é possível igualar os coeficientes Seebeck e Peltier absolutos aos coeficientes relativos tomando um dos segmentos do termopar como tendo coeficientes absolutos iguais a zero, o que é possível na prática colocando um supercondutor em um desses segmentos. É razoável atribuir coeficientes termoelétricos iguais a zero para supercondutores, uma vez que termopares compostos de dois supercondutores distintos possuem coeficientes relativos nulos [6].

Apesar de não haver supercondutores em temperaturas mais altas para podermos obter os coeficientes Seebeck e Peltier em um intervalo suficientemente grande de temperaturas, substituindo a equação 2.3 em 2.5 podemos obter, para um único condutor:

$$\mathcal{T} = T \frac{dS}{dT}. \quad (2.7)$$

Dessa forma, se conhecemos o coeficiente Seebeck absoluto de um material em temperaturas próximas de 0 K através da medida quando conectado a um supercondutor, podemos, medindo o coeficiente Thomson e utilizando a equação 2.7 determinar o coeficiente Seebeck e conseqüentemente o coeficiente Peltier (equação 2.3) para qualquer temperatura. Ao serem definidos de maneira absoluta, o sinal do coeficiente Seebeck e Peltier ficam atrelados ao tipo de portador que realiza o transporte eletrônico, onde no caso de transporte realizado por elétrons, teremos $S < 0$ e para o caso de transporte por buracos $S > 0$.

No capítulo 3 veremos que sob certas condições é possível determinar os coeficientes termoelétricos por cálculos de primeiros princípios, que é justamente a abordagem utilizada neste trabalho. Por fim, apesar de estar fora do escopo deste trabalho, visto que estamos interessados em avaliar a eficiência de geradores termoelétricos, vale destacar que novos fenômenos podem surgir se os processos descritos acima ocorrem na presença de campos magnéticos, conhecido genericamente como efeito termomagnético, são eles os efeitos Nernst e Ettingshausen. Mais informações sobre esses efeitos podem ser encontradas nas referências [15–19].

2.2 Dispositivos termoelétricos - Figura de mérito

Com base na descrição feita anteriormente do efeito termoelétrico, é direta a percepção da aplicabilidade desses efeitos. Através do efeito Seebeck, um gradiente de

temperatura gera uma diferença de potencial elétrico permitindo que, com a inserção de algum dispositivo como um motor elétrico entre os terminais na figura 5, trabalho líquido possa ser retirado do processo, ou ainda, se conhecida a temperatura de um dos reservatórios e o coeficiente Seebeck relativo do termopar, transformar o problema de medições de temperatura em medições de diferença de potencial elétrico, que podem ser feitas com altíssima precisão. De maneira inversa, ao acoplar objetos nas junções do termopar e uma fonte de corrente elétrica aos terminais, o resfriamento ou aquecimento dos mesmos pode ser feito por meio do efeito Peltier. De fato, por um longo tempo os termopares vem sendo usados como uma ferramenta confiável para medições de temperatura, sendo aplicáveis ainda hoje dadas suas grandes faixas de temperatura de operação, rápido tempo de resposta, altíssima robustez e baixo custo de produção [20].

Entretanto aplicações nas áreas de geração de energia elétrica e resfriamento ficaram por um longo tempo deixadas de lado após as descobertas de Seebeck, o que se dava principalmente pela baixa eficiência apresentada por esses tipos de dispositivos. Em 1909, [Altenkirch](#) fez um estudo sobre a eficiência na produção de energia elétrica e refrigeração termoelétrica [21], onde obteve resultados que não ultrapassavam 0,6% para a eficiência desses dispositivos. Nesse trabalho, [Altenkirch](#) obteve as primeiras evidências de que um bom "material termoelétrico" deveria apresentar altos valores para o coeficiente Seebeck, altos valores de condutividade a fim de minimizar as perdas por efeito Joule, e além disso, uma baixa condutividade térmica para que fosse possível manter altos gradientes de temperatura. O problema da baixíssima eficiência dos termopares, que até então eram constituídos de metais, foi parcialmente resolvido com o advento dos materiais semicondutores, que permitiram a construção de dispositivos mais eficientes e retomou o interesse da comunidade científica na área. Apesar da grande melhora gerada pelos termopares semicondutores, ainda hoje, as aplicações dessa tecnologia são presentes em campos muito específicos como na indústria militar ou aeroespacial, com dispositivos que apresentam uma eficiência da ordem de 5% [22].

Parte dos esforços atuais na área da termoeletricidade se baseiam em buscar novos materiais que aumentem a eficiência dos dispositivos construídos, para isso, a eficiência de um gerador termoelétrico é calculada em termos de uma grandeza adimensional conhecida como figura de mérito zT dada por: ²

$$zT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T. \quad (2.8)$$

O produto $S^2\sigma$ é comumente chamado de fator de potência. Além disso para fins práticos, em especial para cálculos computacionais, a condutividade térmica pode ser dividida em duas contribuições $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$, sendo a contribuição κ_l proveniente do transporte de calor

² A obtenção detalhada dos resultados para a Figura de mérito e eficiência é descrita no apêndice A.

por fônons, e κ_e a contribuição do transporte por portadores de carga. Sendo assim:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T. \quad (2.9)$$

A fim de criar uma familiaridade com essa grandeza, na tabela 1 temos alguns valores obtidos para zT em materiais semicondutores. Em um trabalho recente [Zhao et al. \[7\]](#) obtiveram uma figura de mérito de 2.6 à 923 K para uma dada direção cristalina em amostras de SnSe, valor esse sendo o mais alto reportado até então.

Tabela 1 – Valores típicos de figuras de mérito.

Material	Temperatura (K)	zT
Bi_2Se_3 [23]	≈ 300	0.8 – 1.0
$PbTe$ dopado com Tálho [24]	773	1.5
$PbTe$ dopado com Sódio [25]	850	1.8
$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ [26]	700	0.7
$Ba_8Ga_{16}Si_{30}$ [26]	870	0.87

A figura de mérito de um material se faz importante pelo fato de que a eficiência de um gerador termoelétrico é função somente das temperaturas dos reservatórios e de zT com uma relação dada por:

$$\eta = \eta_c \frac{\sqrt{1 + zT_m} - 1}{\sqrt{1 + zT_m} + \frac{T_c}{T_h}}, \quad (2.10)$$

onde $T_m = (T_c + T_h)/2$ é a média da temperatura dos reservatórios. Notemos da equação 2.10 que:

$$\lim_{zT \rightarrow \infty} \eta(zT) = \eta_c, \quad (2.11)$$

onde η_c é a eficiência de uma máquina ideal de Carnot $\eta_c = \Delta T/T_h$. Na figura 7 temos um plot da eficiência teórica de um gerador termoelétrico em função da temperatura da fonte de calor, com um dissipador à temperatura ambiente ($T_c = 300K$) para diferentes valores de zT . Na mesma figura ainda está indicado a eficiência de outros processos de produção de energia, bem como o limite de Carnot.

Da figura 7, vemos que para os melhores valores atuais de figuras de mérito, temos eficiências bem abaixo de outros métodos de produção de energia elétrica, entretanto, as descobertas de figuras de mérito mais altas ocorreram quase em sua totalidade nas duas últimas décadas [28], o que nos permite esperar ainda mais resultados promissores na área, motivados tanto pelo interesse atual em produção de energia limpa quanto pela evolução dos métodos computacionais e capacidade de processamento, que como veremos, permitem um tratamento particularmente interessante para esse tipo de sistema.

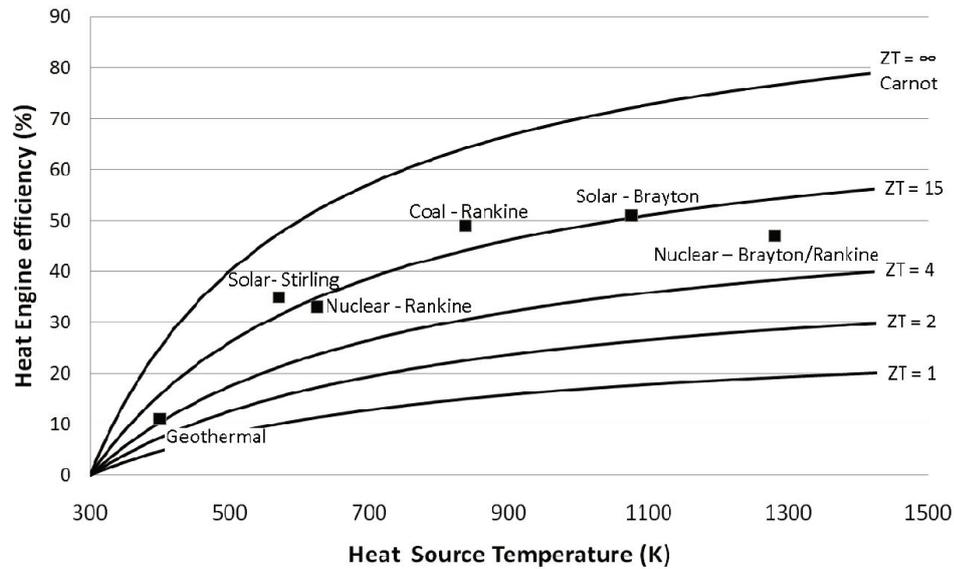


Figura 7 – Eficiência termoeétrica teórica em função da temperatura do reservatório quente para $T_c = 300K$, para diferentes valores de zT . Pontos mostram a eficiência de outros processos para produção de energia elétrica. Fonte: Referência [27].

2.3 Coeficientes termoeétricos e termodinâmica

2.3.1 Máquinas térmicas e termoeletricidade

Para iniciar o tratamento termodinâmico do efeito termoeétrico, uma analogia interessante entre dispositivos termoeétricos e máquinas térmicas clássicas pode ser de grande ajuda [29]. A chave para a comparação desses dois sistemas se dá pela observação de que ambos possuem um fluido de trabalho onde, para uma máquina térmica clássica temos em primeira aproximação o nosso bem conhecido gás ideal. No caso de um dispositivo termoeétrico, o fluido de trabalho é dado por um gás de Fermi que podemos considerar, a princípio, a ausência de interação entre as partículas, assim como em um gás ideal termodinâmico. Buscar um melhoramento na figura de mérito zT é análogo a buscar um fluido de trabalho com propriedades termodinâmicas específicas. Enquanto que para descrever uma máquina térmica clássica nos atentamos para temperatura e pressão, nesse caso o interesse é voltado para temperatura e potencial eletroquímico μ_e dado por:

$$\mu_e = \mu + e\Delta V, \quad (2.12)$$

onde μ é o potencial químico e ΔV a diferença de potencial eletrostático.

Em máquinas térmicas tradicionais, como uma primeira aproximação consideramos somente o fluido de trabalho, desprezando qualquer influência das paredes que contém o mesmo. Para os dispositivos termoeétricos estendemos essa aproximação desprezando a influência das vibrações da rede cristalina (fônons). Dessa forma, representamos ambas as máquinas de maneira equivalente, não só pela descrição do fluido de trabalho, como pelos mecanismos que dissipam calor desse fluido (paredes ou fônons) [30].

Através dessa analogia podemos notar de maneira simples, a relação entre o surgimento de uma tensão elétrica e o gradiente de temperatura, bem como o porquê da necessidade de se unir dois materiais distintos em um termopar. Consideremos inicialmente somente o material A na figura 5 com extremidades nas temperaturas T_h e T_c . Sabemos da mecânica estatística que podemos associar ao lado quente, um gás de Fermi com partículas em alta velocidade e baixa densidade, e para o lado frio partículas com baixa velocidade e uma alta densidade do gás, o que geraria a princípio um fluxo do gás do lado quente para o lado frio, porém como essas partículas são portadores de carga, se uma partícula passa da metade quente para a fria, isso gera uma alteração no potencial eletroquímico que faz com que uma partícula passe do lado frio para o lado quente, anulando o efeito. Isso também aconteceria se inserirmos o mesmo material na posição do material B. Consideremos então que temos dois materiais de potenciais químicos μ_A e μ_B com $\mu_A > \mu_B$. Na junção em contato com o reservatório quente, os elétrons no material B aumentam sua energia através do calor fornecido pelo reservatório. Eventualmente, parte desses elétrons adquirem energia suficiente para superar a barreira de potencial químico na junção, e conseguem passar para o material A. Na junção fria, os elétrons no material A perdem energia e passam para o material B de menor potencial químico, e ali, não possuem energia suficiente para retornar novamente ao material anterior. Assim, uma corrente elétrica se estabelece no circuito ou, no caso de um circuito aberto, uma força eletromotriz pode ser medida, que é o efeito Seebeck.

No caso inverso, ao estabelecer uma corrente elétrica no sistema, por exemplo no sentido horário na figura 6, os elétrons percorrem os condutores com uma energia média constante, dessa forma, ao passar do condutor de maior potencial químico para o de menor sua energia cinética deve aumentar, o que se reflete como um aquecimento da junção, do outro lado, o elétron passa do material de menor potencial químico para o de maior e para isso tem de ceder parte de sua energia cinética para vencer a diferença de potencial, o que se reflete como um resfriamento da junção, o que conhecemos como efeito Peltier.

Vale destacar que apesar de não levarmos em conta nesse momento do trabalho, outros fenômenos provenientes da diferença de temperatura também contribuem para aumentar ou diminuir os efeitos citados acima, como por exemplo o phonon-drag [31, 32].

2.3.2 Termodinâmica irreversível - estados estacionários

Podemos notar da descrição do sistema acima, que o mesmo não se encontra em equilíbrio termodinâmico, pois há um fluxo de calor da junção quente em direção à junção fria devido ao gradiente de temperatura estabelecido pelos reservatórios. Apesar disso, o fluxo líquido de portadores é nulo, visto que não há passagem de corrente elétrica no mesmo, ou seja, o fluxo de partículas do lado quente para o lado frio é igual, mas em sentido oposto, ao fluxo de partículas do lado frio para o lado quente, o que nos mostra

uma relação entre os processos térmicos e elétricos.

Para entendermos melhor os argumentos dados acima, consideremos um dos ramos de um termopar, conforme representado na figura 8. Como há uma diferença de temperatura

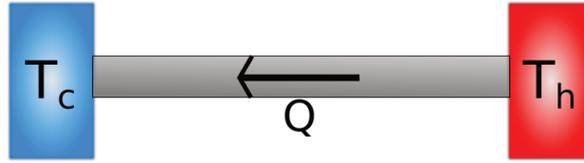


Figura 8 – Estado estacionário de condução de calor ao longo de uma barra.

entre os reservatórios, calor cruza a barra no sentido do reservatório à temperatura T_h para o reservatório à temperatura T_c . Se olharmos para um trecho infinitesimal da barra em contato com o reservatório T_h , o mesmo perde calor devido à uma diferença de temperatura infinitesimal de maneira reversível, o que gera uma perda de entropia \mathcal{S} à uma taxa:

$$\frac{d\mathcal{S}_h}{dt} = -\frac{1}{T_h} \frac{dQ}{dt}, \quad (2.13)$$

de modo análogo, o reservatório à temperatura T_c aumenta sua entropia à uma taxa:

$$\frac{d\mathcal{S}_c}{dt} = \frac{1}{T_c} \frac{dQ}{dt}, \quad (2.14)$$

de modo que a taxa de criação de entropia total do sistema é dada por:

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \frac{d\mathcal{S}_h}{dt} + \frac{d\mathcal{S}_c}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left[\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right] > 0. \quad (2.15)$$

ou seja, temos um processo irreversível pois a produção de entropia é não nula. Entretanto, o argumento utilizado anteriormente onde escolhemos um trecho infinitesimal da barra em contato com o reservatório, vale para qualquer ponto da barra, de modo que nesses pequenos "subvolumes" as leituras de temperatura não dependem do tempo e os processos são reversíveis. Mesmo com o sistema fora do equilíbrio termodinâmico, após um tempo suficientemente grande, não acontecem mais alterações temporais nos parâmetros macroscópicos do mesmo, situação essa em que dizemos que o sistema se encontra em um *estado estacionário*. Nessa situação, podemos dividir nosso sistema em um conjunto de subsistemas em equilíbrio e mapear os parâmetros intensivos do sistema macroscópico localmente através desses subsistemas. Isso é sempre possível desde que as perturbações no sistema sejam pequenas, de modo que os subsistemas possam ser construídos de forma que contenham um número suficiente de partículas, fazendo que os valores médios termodinâmicos que definem as grandezas macroscópicas tenham sentido³.

³ Uma introdução à termodinâmica de estados estacionários pode ser encontrada na referência [33].

2.3.3 Fluxos e forças termodinâmicas

Como já sugerido, o desenvolvimento das relações termodinâmicas para sistemas próximos do equilíbrio é, até certo ponto, análogo ao estudo da dinâmica de partículas, assim, em um caso geral podemos escrever relações da forma:

$$\mathbf{J} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{X}, \quad (2.16)$$

onde \mathbf{J} é um fluxo termodinâmico, \mathbf{X} uma força termodinâmica e \mathbf{K} é, no caso mais geral, uma matriz de coeficientes que deve ser determinada experimentalmente para cada sistema. Além disso, esses coeficientes dependem somente do sistema em si, e não das forças ou fluxos. Temos como exemplos simples desses tipos de relações a lei de Ohm, onde J_I é a densidade de corrente elétrica:

$$\mathbf{J}_I = \frac{dq_e}{dt} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.17)$$

e a lei de Fourier:

$$\mathbf{J}_Q = \frac{dQ}{dt} = \frac{\boldsymbol{\kappa}}{L} \cdot \nabla T, \quad (2.18)$$

com J_Q representado a densidade de corrente térmica.

Quando dois processos distintos acontecem de forma que um gera algum efeito no outro, como no caso termoelétrico em que transporte de calor e carga estão relacionados, dizemos que esses dois processos são acoplados. Nessa situação, podemos descrever os fluxos como:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_1 &= \mathbf{K}_{11} \cdot \mathbf{X}_1 + \mathbf{K}_{12} \cdot \mathbf{X}_2 \\ \mathbf{J}_2 &= \mathbf{K}_{21} \cdot \mathbf{X}_1 + \mathbf{K}_{22} \cdot \mathbf{X}_2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

ou ainda em forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_1 \\ \mathbf{J}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{11} & \mathbf{K}_{12} \\ \mathbf{K}_{21} & \mathbf{K}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

A matriz quadrada que aparece na expressão anterior é conhecida como matriz de transporte, onde no caso geral não isotrópico, cada coeficiente \mathbf{K}_{ij} é uma matriz 3×3 . Claramente, os termos da diagonal principal representam os processos desacoplados, enquanto que os outros são os termos de acoplamento dos processos, isso significa em nosso caso, como já sugerido anteriormente que o processo de transporte de carga, que se dá pela difusão dos portadores de carga, também transporta calor nesse processo e vice-versa.

Para um caso geral de fenômenos acoplados, podemos escrever:

$$\mathbf{J}_i = \sum_j \mathbf{K}_{ij} \cdot \mathbf{X}_j. \quad (2.21)$$

A menos que tenhamos mais informações, as equações anteriores não são muito úteis. De fato, obtemos essa informação das *relações recíprocas de Onsager* [34, 35], que escolhe as forças termodinâmicas de tal maneira que a soma dos produtos das mesmas por seus respectivos fluxos, seja igual à taxa de criação de entropia por unidade de volume no sistema, Θ , multiplicada pela temperatura:

$$T\Theta = \sum \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{X}_i. \quad (2.22)$$

Onsager mostrou que se a condição acima ocorre, então a matrizes fora da diagonal, em geral, se relacionam por:

$$\mathbf{K}_{ij} = \mathbf{K}_{ji}. \quad (2.23)$$

Analisando a produção de entropia através das relações recíprocas de Onsager, podemos obter informações relevantes sobre as forças termodinâmicas. No caso de transporte térmico em um condutor, o fluxo de entropia no tempo por área de seção transversal é dado por [36] :

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}, \quad (2.24)$$

de modo que podemos definir o fluxo de entropia J_S :

$$J_S = \frac{1}{A} \frac{d\mathcal{S}}{dt} = \frac{1}{A} \left(\frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} \right). \quad (2.25)$$

Uma vez que o fluxo de calor é J_Q é definido como:

$$J_Q = \frac{dQ/dt}{A}, \quad (2.26)$$

obtemos o importante resultado que a relação entre entropia e calor para um processo quase-estático $d\mathcal{S} = dQ/T$ pode ser estendida para processos estacionários na forma dos fluxos termodinâmicos:

$$J_S = \frac{J_Q}{T}. \quad (2.27)$$

A taxa de produção de entropia por unidade de volume será então:

$$\Theta = \frac{d}{dv} \left(\frac{d\mathcal{S}}{dt} \right) = \frac{d}{dL} \left(\frac{1}{A} \frac{d\mathcal{S}}{dt} \right) = \frac{dJ_S}{dL} \quad (2.28)$$

logo temos da equação 2.27:

$$\Theta = \frac{d}{dL} \left(\frac{J_Q}{T} \right) = -\frac{J_Q}{T^2} \frac{dT}{dL}. \quad (2.29)$$

Analogamente no caso de transporte elétrico, consideramos um fio em contato com um reservatório térmico à temperatura T , com uma densidade de corrente elétrica

$J_I = I/A$ devido a uma diferença de potencial elétrico dV . Como o fio está em contato com o reservatório térmico o calor transferido por ele será igual ao trabalho elétrico realizado, ou seja:

$$\frac{dQ}{dt} = -J_I A dV, \quad (2.30)$$

que nos dá a produção de entropia em um volume dV :

$$\Theta dv = -\frac{J_I A dV}{T} \Rightarrow \Theta = -\frac{J_I dV}{T dL}. \quad (2.31)$$

Logo, tomando a equação 2.22 e os resultados das equações 2.29 e 2.31 podemos identificar as forças termodinâmicas para o caso termoeétrico como:

$$\mathbf{X}_1 = e\mathbf{E}, \quad \mathbf{X}_2 = (-\nabla T/T). \quad (2.32)$$

No capítulo 3 por meio da equação de Boltzmann, também obteremos as forças termodinâmicas e veremos como calcular os coeficientes da matriz de transporte por primeiros princípios.

2.3.4 Coeficientes termoeétricos e matriz de transporte

Das equações de transporte para os fenômenos acoplados (equação 2.19) e dos resultados obtidos para as forças termodinâmicas na equação 2.32 temos:

$$\mathbf{J}_I = \mathbf{K}_{11} \cdot e\mathbf{E} + \mathbf{K}_{12} \cdot \left(-\frac{\nabla T}{T}\right), \quad (2.33)$$

$$\mathbf{J}_Q = \mathbf{K}_{21} \cdot e\mathbf{E} + \mathbf{K}_{22} \cdot \left(-\frac{\nabla T}{T}\right). \quad (2.34)$$

Vale destacar aqui, que os fenômenos acoplados ao qual nos referimos são o transporte de energia elétrica e o transporte e energia térmica pelos portadores de carga, de modo que o transporte por fônons não entra nessa descrição, sendo um processo suposto como independente dos demais.

Considerando os distintos arranjos experimentais, conseguimos identificar os coeficientes de transporte:

Caso isotérmico sem transporte de calor: nesse caso temos $\nabla T = 0$ e $J_Q = 0$, de modo que nos resta:

$$\mathbf{J}_I = \mathbf{K}_{11} \cdot e\mathbf{E}, \quad (2.35)$$

que nada mais é que a Lei de Ohm 2.17, que nos permite identificar:

$$\boldsymbol{\sigma} = e\mathbf{K}_{11} \quad (2.36)$$

Circuito aberto com gradiente de temperatura: dessas condições temos $J_I = 0$, porém, teremos um campo elétrico resultante do efeito Seebeck, de modo que da equação 2.33:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{e}(\mathbf{K}_{11})^{-1}\mathbf{K}_{12} \cdot \frac{\nabla T}{T}, \quad (2.37)$$

esse resultado ao ser substituído na equação 2.34 nos dá:

$$\mathbf{J}_Q = [\mathbf{K}_{22} - \mathbf{K}_{21}(\mathbf{K}_{11})^{-1}\mathbf{K}_{12}] \cdot \left(-\frac{\nabla T}{T}\right), \quad (2.38)$$

que é a lei de Fourier para o transporte de calor, onde:

$$\boldsymbol{\kappa}_e = \frac{1}{T}[\mathbf{K}_{22} - \mathbf{K}_{21}(\mathbf{K}_{11})^{-1}\mathbf{K}_{12}]. \quad (2.39)$$

Ainda, tomando o coeficiente Seebeck de $\mathbf{E} = \mathbf{S} \cdot \nabla T$ obtemos que:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{eT}(\mathbf{K}_{11})^{-1}\mathbf{K}_{12}. \quad (2.40)$$

Das equações 2.36, 2.39 e 2.40 vemos que se conseguirmos de alguma maneira determinar os coeficientes da matriz de transporte, poderemos calcular os coeficientes de transporte necessários para obter a figura de mérito termoelétrica, e conseqüentemente, a eficiência de dispositivos termoelétricos. Nos próximos capítulos, veremos a construção da metodologia que iremos utilizar a fim de determinar esses coeficientes.

3 Dinâmica semiclassica de elétrons

3.1 Introdução

A fim de determinar os coeficientes \mathbf{K}_{ij} da matriz de transporte introduzida no capítulo 2, precisamos entender como os portadores de carga se comportam ao serem perturbados por agentes externos, como campos elétricos e magnéticos. Para isso vamos utilizar uma representação semiclassica, a fim de descrever a dinâmica dos portadores de carga em um sólido.

No modelo semiclassico é considerado que a estrutura de bandas eletrônicas do sistema de interesse é completamente conhecida, de modo que, a princípio, nenhuma informação adicional é necessária para a análise dos coeficientes de transporte. Ou seja, desde que conhecido $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, onde n é o índice de banda, é associado uma função de distribuição eletrônica no instante de tempo t , e analisado como se dá a evolução temporal dessa na presença de um campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e um campo magnético $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$, de acordo com as seguintes condições [37]:

- O índice de banda n é uma constante de movimento. Assim, nesse modelo não acontecem transições de bandas, de modo que um dado elétron se encontra sempre em uma mesma banda. Veremos mais adiante, que isso impõe condições sobre os campos externos ao sistema.
- Em uma dada banda n , a evolução temporal do vetor de onda e da posição são dadas pelas equações de movimento:¹

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \quad (3.1)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right] \quad (3.2)$$

- O vetor de onda de um elétron é definido a menos da adição de um vetor da rede recíproca \mathbf{K} . Ou seja, os conjuntos $n, \mathbf{r}, \mathbf{k}$ e $n, \mathbf{r}, \mathbf{k} + \mathbf{K}$ representam o mesmo elétron. Com isso, precisamos descrever o comportamento dos elétrons apenas na primeira zona de Brillouin e isso se estenderá para todo o cristal.

¹ A primeira equação, vem simplesmente da afirmação de que a velocidade de um elétron semiclassico é dada pela velocidade de grupo do pacote de onda que o descreve. Justificar a segunda é uma tarefa um pouco mais complicada, e requer uma análise do efeito dos campos nas funções de Bloch que descrevem os elétrons, através dos potenciais vetor e escalar. Essa análise pode ser vista no capítulo 18 da referência [38].

3.2 Condições de validade

Na situação onde o potencial periódico vai para zero, nos aproximamos do limite de elétron livre, que ao serem submetidos a um campo elétrico uniforme tem sua energia aumentando indefinidamente. Esse aumento de energia faz com que, em um dado momento, o elétron exceda o limite de energia da banda à qual pertence, o que irá gerar transições de bandas saindo das condições de aplicação do modelo semiclássico. Então, algum potencial periódico é necessário para podermos aplicar o modelo semiclássico [37].

Em um potencial periódico fraco, a transição de bandas acontece sempre que o vetor de onda de um elétron cruza um plano de Bragg. Por sua vez, as energias $\varepsilon(\mathbf{k})$ possuem grandes curvaturas próximas desses planos, de modo que uma pequena mudança no vetor de onda gera grandes mudanças nas velocidades, ou seja:

$$\Delta \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \Delta \mathbf{k} \approx \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}^2} \right) \Delta k. \quad (3.3)$$

Para que a aproximação semiclássica seja válida, temos de ter $v \ll v_f$. Da expressão anterior, se $\Delta \mathbf{v}$ é da ordem da velocidade de Fermi, temos um limite para a incerteza em k :

$$\Delta k \ll \frac{\hbar v_f}{\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2}}. \quad (3.4)$$

Uma vez que o potencial periódico é fraco, podemos utilizar os resultados de elétrons quase livres para estimar o valor da segunda derivada das energias, que em uma direção normal sobre um plano de Bragg nos dá:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} \approx \frac{(\hbar^2 \mathbf{K}/m)^2}{|U_{\mathbf{K}}|}. \quad (3.5)$$

Usando que $\hbar K/m \approx v_f$ e $\varepsilon_{gap} \approx |U_{\mathbf{K}}|$ a equação 3.4 fica:

$$\Delta k \ll \frac{\varepsilon_{gap}(\mathbf{k})}{\hbar v_f} \Rightarrow \Delta x \sim \frac{1}{\Delta k} \gg \frac{\hbar v_f}{\varepsilon_{gap}(\mathbf{k})}, \quad (3.6)$$

o que estabelece um limite inferior para a incerteza Δx na posição do elétron, essa que por sua vez gera uma incerteza na energia potencial relativa ao campo elétrico aplicado

$$e\Delta\phi = eE\Delta x \gg \frac{eE\hbar v_f}{\varepsilon_{gap}(\mathbf{k})}. \quad (3.7)$$

Se essa incerteza na energia potencial se torna comparável com o gap de energia, transições de bandas podem ocorrer. Para que isso não aconteça, temos de impor a condição de que a energia do gap seja muito maior que a incerteza na energia dos elétrons, ou seja:

$$\varepsilon_{gap}(\mathbf{k}) \gg \frac{eE\hbar v_f}{\varepsilon_{gap}(\mathbf{k})}, \quad (3.8)$$

Como $\hbar v_f/a \approx \epsilon_f$, onde a é a constante de rede, temos

$$E \ll \frac{|\epsilon_{gap}(\mathbf{k})|^2}{ea\epsilon_f}. \quad (3.9)$$

Para cristais semicondutores típicos no caso intrínseco, o nível de Fermi se encontra, em geral, próximo ao meio do gap de energia. Dessa forma, para constantes de rede da ordem de alguns Angstroms e gaps em torno de um elétron-volt, temos da expressão anterior $E \ll \sim 10^9 N/C$. Além disso, uma condição relativa à frequência dos campos tem de ser feita tal que $\hbar\omega \ll \epsilon_{gap}(\mathbf{k})$, pois caso contrário, um único fóton teria energia suficiente para lançar um elétron para bandas superiores. Como estamos interessados em estudar o caso onde campos elétricos são gerados por efeito Seebeck — que em geral são estáticos e muito pequenos — essas condições são suficientes para garantir a aplicabilidade do modelo semiclássico em sistemas termoelétricos².

3.3 A função de distribuição

A fim de descrever o comportamento dos portadores de carga em um sistema, definimos uma *função de distribuição* $f(n, \mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ que nos dá a probabilidade de se encontrar um elétron com índice de banda n , vetor de onda \mathbf{k} e posição \mathbf{r} no instante de tempo t [40]. Dessa definição também fica claro o caráter semiclássico dessa descrição, uma vez que estamos especificando tanto \mathbf{r} quanto \mathbf{k} em um mesmo instante de tempo, o que a princípio, contraria o princípio da incerteza de Heisenberg $\Delta\mathbf{k}_i\Delta\mathbf{r}_i \geq 1$, $i = x, y, z$. Isso faz com que a descrição só seja possível em situações onde a função de distribuição não varie de maneira abrupta no espaço e no tempo, o que nos leva novamente às condições discutidas para os campos anteriormente.

No caso onde o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico, a função de distribuição é simplesmente nossa já conhecida distribuição de Fermi-Dirac

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_bT} + 1}. \quad (3.10)$$

Uma vez que transições entre bandas não acontecem, a dependência com n se torna simples, visto que qualquer grandeza pode ser calculada para cada banda, e obtida para todo o sistema através de uma soma nas bandas. Logo, caso $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ seja conhecida, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r}, t)$ e o número de portadores N podem ser obtidos integrando a função de distribuição no espaço de fases tal que:

$$N = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \int f_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{k} d\mathbf{r}, \quad (3.11)$$

² Apesar de não mostradas aqui por estar fora do caso de interesse, condições similares para os campos magnéticos podem ser obtidas. Ver, por exemplo, seção 16.4 da referência [39].

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int f_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) d\mathbf{k}. \quad (3.12)$$

Onde o fator 2 aparece a fim de incluir a degenerescência de spin. Ainda, tomando o produto da função de distribuição pela velocidade dos portadores e a carga eletrônica, a densidade de corrente elétrica pode ser calculada:

$$J_I(\mathbf{r}, t) = \frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_n \int f_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (3.13)$$

3.4 Equação de Boltzmann

Para que possamos fazer uso das equações anteriores, precisamos conhecer como se dá a evolução temporal da função de distribuição, para isso utilizamos a equação de transporte de Boltzmann. A ideia fundamental aqui, é que quando o sistema se encontra em equilíbrio, ou mesmo em um estado estacionário se estabelecidas forças externas, a taxa de variação temporal da função de distribuição é nula. Em outras palavras, a probabilidade $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) d\gamma(t)$ de, no tempo t , encontrar elétrons dentro do subvolume $d\gamma(t) = d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ na posição \mathbf{r} com vetor de onda \mathbf{k} é constante no tempo. Assim:

$$\frac{d}{dt} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} + \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}} = 0, \quad (3.14)$$

que é conhecida como Equação de Boltzmann livre de colisões.

Porém, para o caso de portadores de carga em cristais, a equação anterior se encontra incompleta. Como já discutido, processos de espalhamento devem ocorrer com os portadores de carga para que ao serem submetidos, por exemplo a um campo uniforme, suas energias (e a corrente elétrica) não aumentem indefinidamente. A presença de um potencial periódico por si só, apesar de necessária no modelo semiclássico, não é suficiente para que isso ocorra, uma vez que como pode ser visto na referência [41], ondas podem se propagar em um cristal sem atenuação devido às interferências construtivas das ondas espalhadas.

De fato, diversos mecanismos podem espalhar elétrons em um cristal, como o espalhamento por fônons, espalhamentos entre elétrons ou mesmo por defeitos e impurezas incorporadas durante o crescimento das amostras. Esses últimos levam a uma resistência residual mesmo em $T = 0$ K. Vamos voltar nossa atenção para defeitos pontuais fixos, que não possuem estados internos para serem excitados em energias da ordem de $\varepsilon(\mathbf{k})$, fazendo com que os espalhamentos aconteçam de forma elástica, ou seja, não há alteração na energia dos portadores espalhados.

Esses vários processos de espalhamento, fazem com que elétrons possam entrar ou sair do volume $d\gamma$ no espaço de fases no decorrer do tempo. A partir disso, definimos a

grandeza $I(f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t))$ conhecida como integral de colisão, tal que:

$$I(f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)) = \left. \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} \right|_{colisoes}. \quad (3.15)$$

Onde o termo de integral de colisão pode ser obtido como:³

$$I(f) = \frac{1}{\hbar(2\pi)^2} \int [f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) - f(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t)] |W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) d\mathbf{k}', \quad (3.16)$$

sendo \mathbf{k} e \mathbf{k}' , respectivamente, os vetores de onda do estado inicial e de um estado espalhado elasticamente, $W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ é o elemento de matriz proporcional à probabilidade de espalhamento de \mathbf{k} para \mathbf{k}' e $\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})$ é a função delta de Dirac, que faz com que sejam levados em conta somente espalhamentos elásticos. Com isso, podemos escrever agora, para a equação 3.14 observando que $\mathbf{F} = \hbar \dot{\mathbf{k}}$:

$$\frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} = I(f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)), \quad (3.17)$$

que é a *equação cinética de Boltzmann*. Na forma como está, a aplicabilidade desse modelo é extremamente limitada, uma vez que temos uma equação integro diferencial não linear, e na prática, a determinação da função $W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ é extremamente complicada. Usualmente, duas aproximações são tomadas para a solução desses problemas, sendo elas a linearização da equação de Boltzmann e a aproximação do tempo de relaxação para o termo de integral de colisão.

3.4.1 Equação de Boltzmann linearizada

Nessa aproximação, tomamos uma versão linearizada da equação cinética. Uma vez que $v \ll v_f$, o transporte de elétrons pode ser considerado somente uma pequena perturbação em relação ao equilíbrio. Então, vamos nos restringir ao caso em que o estado do sistema se afasta pouco do estado de equilíbrio, onde podemos tomar a função de distribuição como

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = f_0(\varepsilon(\mathbf{k}), t) + \delta f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t), \quad (3.18)$$

sendo f_0 a função de distribuição no equilíbrio e δf é o termo de perturbação que assumimos proporcional à força externa \mathbf{F} . Substituindo essa equação na 3.17 temos:

$$\frac{\partial f_0}{\hbar \partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial \delta f}{\hbar \partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \delta f}{\partial t} = I(f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)). \quad (3.19)$$

Uma vez que o sistema atinge um estado estacionário temos: $f_0(\varepsilon(\mathbf{k}), t) \rightarrow f_0(\varepsilon(\mathbf{k}))$, e tomando somente os termos lineares na força:

$$\frac{\partial f_0}{\hbar \partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \delta f}{\partial t} = I(f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)). \quad (3.20)$$

³ A obtenção desse resultado pode ser vista na seção 19.2.1 da referência [38].

3.4.2 Aproximação do tempo de relaxação

Para tratarmos o termo de integral de colisão, fazemos uma aproximação com um raciocínio simples: ao invés de nos preocupar com a probabilidade de acontecer espalhamentos dados pelo elemento de matriz $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, vamos assumir simplesmente que ao serem perturbados, os portadores de carga são espalhados de modo que retornam ao estado de equilíbrio através de um decaimento exponencial, com um tempo característico $\tau(\varepsilon(\mathbf{k}))$ que, a princípio, depende da energia do elétron espalhado. Esse tempo característico de relaxação é relativo ao efeito líquido de todos os processos que espalham elétrons, se combinando através da regra de Matthiesen:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \quad (3.21)$$

onde τ_i é o tempo de relaxação associado a cada processo de espalhamento (fônons, impurezas, defeitos etc.) e τ a combinação desses, que é de fato o tempo de relaxação que entrará na equação de Boltzmann. Com isso, o termo de integral de colisão se torna:

$$I(f) = -\frac{\delta f}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (3.22)$$

Logo, podemos escrever finalmente:

$$\boxed{\frac{\partial f_0}{\hbar \partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \delta f}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\tau(\mathbf{k})}}. \quad (3.23)$$

que é a equação de Boltzmann linearizada na aproximação do tempo de relaxação, forma essa que vamos usar para estudar o efeito termoelétrico.

Com a equação 3.23, podemos entender de maneira clara a ideia da aproximação do tempo de relaxação. Vamos considerar que perturbamos o sistema através de algum campo externo e que em $t = 0$ todos os campos são retirados. Nessa situação, temos da equação 3.23:

$$\frac{\partial \delta f}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\tau(\mathbf{k})}, \quad (3.24)$$

que tem como solução:

$$\delta f(t) = \delta f(0)e^{-t/\tau}, \quad (3.25)$$

ou seja, na ausência de perturbações, o sistema retorna exponencialmente ao estado de equilíbrio.

3.5 Transporte na presença de campos elétricos e gradientes de temperatura

Vamos agora voltar nossa atenção ao caso termoelétrico. Um gradiente de temperatura estático ∇T é estabelecido no sistema, que por sua vez, por meio do efeito

Seebeck, gera um campo elétrico \mathbf{E} também estático quando o sistema alcança um estado estacionário. Nessas condições, os parâmetros macroscópicos do sistema não apresentam mais variações temporais, de modo que, como discutido nos capítulos anteriores, podemos mapear o sistema localmente como um conjunto de subsistemas em equilíbrio, tomando f_0 como:

$$f_0 \rightarrow f_0(\varepsilon(\mathbf{k}), \mathbf{r}) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r}))/k_b T(\mathbf{r})] + 1}, \quad (3.26)$$

onde agora, para o sistema global, a temperatura e o potencial químico são dependentes da posição. Usando a função de equilíbrio na forma 3.26 na equação 3.23:

$$\frac{\partial f_0(\varepsilon(\mathbf{k}), \mathbf{r})}{\hbar \partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f_0(\varepsilon(\mathbf{k}), \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{\partial \delta f}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (3.27)$$

Para os dois primeiros termos temos:

$$\frac{\partial f_0}{\hbar \partial \mathbf{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \mathbf{v}, \quad \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[-\frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla T - \nabla \mu \right]. \quad (3.28)$$

Além disso, é natural esperar que os espalhamentos aconteçam de maneira homogênea no sistema, de modo que a perturbação δf é igual em toda a extensão do material, e ainda, como o sistema se encontra em um estado estacionário:

$$\frac{\partial \delta f}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \delta f}{\partial t} = 0, \quad (3.29)$$

assim, podemos resolver a equação 3.27 para δf , lembrando que nesse caso $\mathbf{F} = e\mathbf{E}$. O que nos dá:

$$\delta f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = -\tau(\varepsilon(\mathbf{k})) \left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} \nabla T(\mathbf{r}) - \nabla \mu(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \right] \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (3.30)$$

Com as equações 3.13, 3.18 e o resultado anterior, podemos determinar a densidade de corrente elétrica \mathbf{J}_I . Uma vez que f_0 não gera corrente líquida, temos:

$$\mathbf{J}_I(\mathbf{r}) = \frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_n \int \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left[-\frac{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} \nabla T(\mathbf{r}) - \nabla \mu(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \right] \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{k}. \quad (3.31)$$

Ainda, da primeira lei da termodinâmica:

$$dE = dQ - PdV + \mu dN, \quad (3.32)$$

onde, se podemos desprezar a dilatação volumétrica ($dV = 0$), obtemos o calor como sendo a diferença entre energia e o produto μN , e assim, definir a densidade de corrente térmica como:

$$\mathbf{J}_Q = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int [\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r})] \mathbf{v}(\mathbf{k}) \delta f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (3.33)$$

e assim, novamente com a equação 3.30:

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \tau(\mathbf{k}) [\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu] \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left[-\frac{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T - \nabla \mu + e\mathbf{E} \right] \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{k}. \quad (3.34)$$

onde a dependência em \mathbf{r} foi omitida apenas por simplicidade.

Aqui, vale notar que existem dois mecanismos responsáveis pelo transporte de carga no sistema. O primeiro é o campo elétrico \mathbf{E} que exerce uma força $e\mathbf{E}$ nos portadores de carga. Porém, o gradiente no potencial químico $\nabla\mu$ produz um transporte de massa que gera, conseqüentemente, um transporte de carga. No entanto, ao realizar uma medida no sistema, o resultado obtido é o efeito líquido gerado pela combinação desses dois processos, por esse motivo, escrevemos $e\mathbf{E} - \nabla\mu \rightarrow e\mathbf{E}$, onde agora, \mathbf{E} é o campo elétrico macroscópico medido em laboratório. Com isso temos para as densidades de corrente elétrica e térmica:

$$\mathbf{J}_I(\mathbf{r}) = \frac{2e}{(2\pi)^3} \sum_n \int \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left[-\frac{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T + e\mathbf{E} \right] \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{k}, \quad (3.35)$$

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \tau(\mathbf{k}) [\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu] \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left[-\frac{\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T + e\mathbf{E} \right] \cdot \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) d\mathbf{k}. \quad (3.36)$$

Podemos notar que essas equações possuem exatamente a mesma forma das equações 2.33 e 2.34, que nos permite identificar os tensores \mathbf{K}_{ij} em uma dada banda como:

$$(\mathbf{K}_{11})_{ij} = \frac{2e}{\hbar(2\pi)^3} \int \tau(\varepsilon) \frac{v_i v_j}{|\mathbf{v}|} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) dS d\varepsilon, \quad (3.37)$$

$$(\mathbf{K}_{12})_{ij} = \frac{2e}{\hbar(2\pi)^3} \int \tau(\varepsilon) [\varepsilon - \mu] \frac{v_i v_j}{|\mathbf{v}|} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) dS d\varepsilon, \quad (3.38)$$

$$(\mathbf{K}_{21})_{ij} = \frac{1}{e} (\mathbf{K}_{12})_{ij}, \quad (3.39)$$

$$(\mathbf{K}_{22})_{ij} = \frac{2}{\hbar(2\pi)^3} \int \tau(\varepsilon) [\varepsilon - \mu]^2 \frac{v_i v_j}{|\mathbf{v}|} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) dS d\varepsilon, \quad (3.40)$$

onde as integrais em $d\mathbf{k}$ foram reescritas como uma integral na energia e na superfície de Fermi. Logo, podemos calcular os coeficientes de transporte com as equações anteriores e as equações 2.36, 2.39 e 2.40 repetidas aqui por conveniência:

$$\boldsymbol{\sigma} = e\mathbf{K}_{11}, \quad (3.41)$$

$$\boldsymbol{\kappa}_e = \frac{1}{T} [\mathbf{K}_{22} - \mathbf{K}_{21} (\mathbf{K}_{11})^{-1} \mathbf{K}_{12}], \quad (3.42)$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{eT}(\mathbf{K}_{11})^{-1}\mathbf{K}_{12}. \quad (3.43)$$

Note que novamente, o termo de condutividade térmica foi escrito como κ_e ao invés de κ . Isso se dá pois nessa descrição estamos considerando apenas a dinâmica dos elétrons, de modo que obtemos como resultado a contribuição para a condutividade térmica apenas desses. A contribuição dos fônons κ_l tem de ser obtida por outros meios.

Ainda, esse resultado para κ_e pode ser escrito de maneira mais sugestiva: multiplicando o segundo termo do lado direito da equação 3.42 por $\mathbf{K}_{11}(\mathbf{K}_{11})^{-1}$ e usando os resultados 3.41 e 3.43 temos:

$$\kappa_e = \frac{1}{T}\mathbf{K}_{22} - T\boldsymbol{\sigma}\mathbf{S}^2 \quad (3.44)$$

Na seção de resultados, quando de fato são calculados as integrais \mathbf{K}_{ij} ficará clara a importância desse resultado.

Das expressões anteriores, vemos que o problema agora passa a ser determinar as energias dos portadores de carga $\varepsilon(\mathbf{k})$; as velocidades $\mathbf{v}(\mathbf{k})$, que são dadas pelas derivadas das energias com respeito aos vetores de onda; o potencial químico μ e os tempos de relaxação $\tau(\varepsilon)$. Outra aproximação que será feita aqui, é considerar que os tempos de relaxação são independentes da energia dos portadores de carga. Ao fazer isso, podemos tirar τ da integrais acima, o que simplifica consideravelmente o cálculo das mesmas, nos permitindo calcular as razões $\boldsymbol{\sigma}/\tau$ e κ/τ em função de μ e T desde que conhecido $\varepsilon(\mathbf{k})$. Além disso, nessa aproximação, o coeficiente Seebeck passa a ser independente dos tempos de relaxação, o que é fundamental para a parte semiempírica desse trabalho discutida no capítulo 5.

A aproximação semiclássica utilizada não nos diz nada a respeito da determinação da estrutura de bandas eletrônicas $\varepsilon(\mathbf{k})$, mas nos fornece informações sobre como obter os coeficientes de transporte, caso as energias sejam conhecidas. A fim de determinar as energias, é feito um estudo ab initio do problema.

4 Cálculo das energias dos elétrons

4.1 Formulação do problema - A parede exponencial

Dos textos tradicionais de mecânica quântica (e.g. [42]) sabemos que para compreender o comportamento de partículas quânticas, é necessário conhecer a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ que descreve o sistema, obtida através da solução da equação de Schrödinger, onde para o caso de um elétron submetido a um potencial $V(\mathbf{r})$, a equação de Schrödinger independente do tempo tem a forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

onde m_e é a massa do elétron. Se o sistema se encontra em equilíbrio no estado fundamental $\psi_0(\mathbf{r})$, a probabilidade de se encontrar o elétron na posição \mathbf{r} é dada por $|\psi_0(\mathbf{r})|^2$ que é o mesmo que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do sistema.

Se um segundo elétron é adicionado ao sistema poderíamos escrever, a princípio, que a densidade eletrônica é o dobro do caso anterior, entretanto, a distribuição espacial da densidade eletrônica também irá se alterar, uma vez que um terceiro termo de interação entre elétrons tem de ser adicionado na equação 4.1. Ainda, se quisermos adicionar um terceiro elétron, esse já não pode mais ser adicionado no estado ψ_0 devido ao princípio da exclusão de Pauli, isso nos mostra que no caso de materiais onde precisamos descrever vários elétrons e núcleos atômicos, um raciocínio diferente precisa ser adotado.

Para discutirmos o problema de elétrons em cristais, precisamos definir uma função de onda de muitos corpos, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_A)$, que depende das posições \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_I de cada um dos N elétrons e A núcleos no sistema, respectivamente. Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, a escala de tempo dos movimentos eletrônicos é muito menor que a dos movimentos atômicos, de modo que para uma nova estrutura atômica, os elétrons se ajustam muito rapidamente, o que nos permite considerar os núcleos atômicos como fixos, de modo que podemos analisar somente a dinâmica dos elétrons. Isso é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer. Logo, para um sistema de N elétrons, a função de onda de muitos corpos assume a forma $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. De modo análogo ao caso anterior, $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ descreve a probabilidade de encontrar simultaneamente o elétron 1 na posição \mathbf{r}_1 , o elétron 2 na posição \mathbf{r}_2 e assim por diante. Assim, a probabilidade de encontrar o elétron 1 em \mathbf{r} enquanto os outros elétrons estão em qualquer posição será [43]:

$$P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (4.2)$$

logo, a densidade eletrônica será dada pela probabilidade de encontrar qualquer elétron na posição \mathbf{r} :

$$n(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}) + P(\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}) + \dots + P(\mathbf{r}_N = \mathbf{r}), \quad (4.3)$$

e uma vez que elétrons são indistinguíveis entre si:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (4.4)$$

integrando ambos os lados em \mathbf{r} e impondo que Ψ seja normalizada obtemos:

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (4.5)$$

como esperado. A função de onda Ψ será obtida também da equação de Schrödinger, agora, de muitos corpos, onde escrevendo os termos de Potencial com interações tipo Coulomb temos:

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (4.6)$$

Sendo que o primeiro termo é o de energia cinética, o segundo o termo de interação elétron elétron, e o terceiro o potencial de interação elétron núcleo, sendo Z_I o número atômico do I -ésimo átomo. É usual escrever a equação anterior em unidades atômicas (Unidades Hartree) [44], ficando:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E\Psi. \quad (4.7)$$

Uma vez que tomamos a aproximação de Born-Oppenheimer, as posições atômicas \mathbf{R}_I são fixas, e dessa forma, podemos considerá-las como parâmetros externos ao sistema, de modo que vamos escrever:

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (4.8)$$

e com as equações anteriores, podemos definir o Hamiltoniano de muitos elétrons:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.9)$$

A princípio, a equação 4.7 é a solução para o problema de determinar as energias eletrônicas. Entretanto não é possível obter soluções analíticas para a equação acima, o que nos leva a uma abordagem computacional, onde podemos discretizar o espaço $3N$ -dimensional em que Ψ reside, e resolver a equação com algum método numérico. Porém, o número de parâmetros M necessários para escrever a função de onda de vários elétrons Ψ será $M = N_p^{3N}$ sendo N_p o número de pontos no espaço discretizado. Um semiconductor simples como o Silício possui, em sua fase cristalina, uma célula cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 5.43 \text{ \AA}$ [45] contendo dois átomos, totalizando 28 elétrons. Uma

discretização razoável seria tomar um espaçamento de 0,1 Å entre os pontos, o que geraria $N_p \approx 150000$ e $M = N_p^{3N} \approx 10^{143}$. Mesmo considerando somente os elétrons de valência (4 por átomo), ainda temos $M \approx 10^{40}$. É claro que seria impossível diagonalizar matrizes dessas dimensões, de fato, sequer armazenar essa quantidade de parâmetros é possível.

O problema anterior é conhecido na literatura como "parede exponencial" [46], e impõe sérias limitações à resolução da equação 4.7 na prática. Durante os anos, diversas formas de contornar esse problema por meio de aproximações da equação 4.7 foram desenvolvidas, o que permite estudar materiais a nível atômico em diversos graus de precisão.

4.1.1 Elétrons independentes

Analisando o Hamiltoniano da expressão 4.9 podemos notar que os dois primeiros termos são de partícula única, assim como a equação 4.1. Então, uma primeira aproximação para o problema, é supor elétrons independentes ignorando o termo de interação elétron-elétron. Assim, a equação 4.7 se torna:

$$\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \Psi = E \Psi, \quad (4.10)$$

onde agora temos o Hamiltoniano de um elétron

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}). \quad (4.11)$$

Com isso, a probabilidade $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2$ de se encontrar o elétron 1 na posição \mathbf{r}_1 , o elétron 2 na posição \mathbf{r}_2 e assim por diante, será dada pelo produto das probabilidades individuais do elétron i estar na posição \mathbf{r}_i . Sendo $\phi_i(\mathbf{r})$ a função de onda do elétron i , temos então:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N). \quad (4.12)$$

As funções $\phi_i(\mathbf{r})$ são determinadas através do Hamiltoniano de um elétron 4.11:

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.13)$$

logo com 4.12 e 4.10 e como cada $\hat{H}_0(\mathbf{r}_i)$ atua somente na respectiva $\phi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \prod_j \phi_j(\mathbf{r}_j) = E \prod_j \phi_j(\mathbf{r}_j), \quad E = \sum_i \varepsilon_i. \quad (4.14)$$

Porém existe um problema fundamental com as soluções do tipo 4.12. Uma vez que os elétrons são Férmions, o princípio de exclusão de Pauli, exige que a função de onda do sistema seja antissimétrica quanto à troca das variáveis (posição e spin) de dois elétrons, ou seja, no caso de um sistema com dois elétrons:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (4.15)$$

Uma função que dá conta da condição anterior, e que quando substituída em 4.10 continua fornecendo o mesmo resultado de 4.14 para a energia total é:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)], \quad (4.16)$$

que pode ser facilmente verificado. De fato, para o caso de N elétrons, a função de onda do sistema pode ser escrita de maneira compacta como um determinante conhecido como determinante de Slater [47]:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.17)$$

Se as soluções da equação 4.10, são ortogonais ($\int \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$) pode-se mostrar ainda que:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.18)$$

4.1.2 Aproximação de campo médio

Na seção anterior foi ignorada completamente a interação entre elétrons, uma forma de melhorar as aproximações feitas até então, seria incluir de alguma forma essa interação, porém a questão aqui é como fazer isso ainda mantendo a aproximação de elétrons independentes.

Inicialmente, fazendo uma análise completamente clássica dessa interação, sabemos que uma distribuição de carga $n(\mathbf{r})$ gera um potencial eletrostático conforme a equação de Poisson, que em unidades Hartree fica:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}), \quad (4.19)$$

onde $V_H(\mathbf{r})$ é conhecido como potencial de Hartree. A equação anterior tem solução:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (4.20)$$

Com isso, ao invés de considerarmos diretamente a interação dos elétrons uns com os outros, podemos considerar que cada elétron interage com o potencial eletrostático médio gerado pela distribuição de cargas no sistema. Inserindo essa interação clássica entre os elétrons na equação 4.13 temos:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

Essa equação, juntamente com 4.8, 4.18 e 4.19 nos permitem realizar um cálculo autoconsistente das soluções, por isso esse método é conhecido como *self-consistent field method*. Essa

formulação representa uma simplificação gigantesca do problema inicial, pois saímos de uma equação $3N$ -dimensional, para um conjunto de N equações em 3 dimensões. Enquanto que no primeiro caso, como visto, o número de parâmetros M necessários para a descrição do sistema era da ordem de N_p^{3N} , agora precisamos de $3N \times N_p$ parâmetros. No exemplo anterior para o Silício cristalino, isso representa uma redução de 10^{40} para 10^6 parâmetros, quantidade essa que já se encontra tranquilamente dentro das capacidades computacionais.

Essa aproximação de introduzir uma interação puramente clássica aos elétrons, aparentemente sem muitas justificativas, produz bons resultados em situações onde os elétrons podem ser tratados como partículas clássicas. Entretanto, ao tentar obter resultados quantitativos em escala atômica, onde os efeitos quânticos das interações entre os elétrons surgem, as equações anteriores deixam de funcionar.

4.1.3 Hartree-Fock

Anteriormente nós consideramos que os elétrons não interagiam entre si, e com isso conseguimos escrever a função de onda Ψ do sistema como uma combinação das funções de onda dos elétrons independentes através do determinante de Slater. Agora, vamos voltar a considerar a interação Coulombiana entre os elétrons, entretanto, vamos impor que essa interação é fraca o suficiente para que Ψ ainda possa ser aproximada por uma combinação linear de funções de onda de elétrons independentes na forma de um determinante de Slater [48].

Considerando Ψ no estado fundamental, sabemos que a energia E desse estado é dada por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.22)$$

Quando escrito dessa maneira, fica claro que a energia possui uma dependência funcional com a função de onda Ψ . Como essa, por sua vez, é dada pela expressão 4.17, a energia passa a ter uma dependência funcional com as funções $\phi_i(\mathbf{r})$. Como estamos interessados na energia do estado fundamental, podemos realizar derivadas funcionais a fim de terminar as $\phi_i(\mathbf{r})$ tal que:

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0, \quad (4.23)$$

Se consideramos que as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$ são ortogonais entre si, ou seja, que temos a relação $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ sendo δ_{ij} a função delta de Kronecker, obtemos de 4.23¹:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \int V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.24)$$

¹ A obtenção desse pode ser encontrada no apêndice A da referência [43]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi(\mathbf{r})|^2, \quad (4.25)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4.26)$$

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_i \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.27)$$

O termo V_X é conhecido como potencial de troca e surge diretamente do princípio de exclusão de Pauli, impedindo que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico. Vemos que o fato da função de onda ser antissimétrica inclui um comportamento não local na equação de Schrödinger, o que aumenta a complexidade da solução de 4.24.

Vale destacar que as equações de Hartree-Fock (HF), nos fornecem uma descrição exata da energia de troca dos elétrons, ou seja, as soluções possuem as mesmas propriedades relativas à troca de coordenadas de dois ou mais elétrons que as soluções diretas da equação de Schrödinger. Para as considerações físicas feitas até aqui, o método HF é o mais preciso possível, porém ainda difere dos valores reais (experimentais) uma vez que o efeito de *correlação* eletrônica não é considerado nessa descrição [49].

4.2 Teoria do funcional da densidade

Na seção anterior, vimos que a energia total é um funcional da função de onda de muitos elétrons $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ que descreve o sistema. Ou seja:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Rightarrow E = F[\Psi], \quad (4.28)$$

onde o Hamiltoniano de muitos elétrons \hat{H} :

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \hat{T} + \hat{W}, \quad (4.29)$$

onde, por simplicidade, adotamos a notação:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad \hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.30)$$

Porém, até aqui, isso não passa de uma constatação uma vez que o problema de determinar a função de onda de muitos elétrons ainda continua. Entretanto, com três observações simples mas com grandes implicações [Hohenberg e Kohn](#) mudaram esse cenário em 1964 com o que conhecemos hoje como teorema de Hohenberg-Kohn [50], exposto abaixo:

4.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

- 1 - No estado fundamental, a densidade eletrônica determina unicamente o potencial externo aos elétrons.

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow V_n(\mathbf{r}) \quad (4.31)$$

Apesar de não ser muito intuitiva, essa afirmação pode ser facilmente demonstrada. Suponhamos que existem dois potenciais externos V_n e V'_n tal que $V_n \neq V'_n$ que produzam a mesma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ em um dado sistema, denotemos então Ψ , \hat{H} , E e Ψ' , \hat{H}' e E' como a função de onda no estado fundamental, o Hamiltoniano e a energia do estado fundamental respectivamente para cada um dos potenciais. Como Ψ não é o estado fundamental do sistema com potencial externo V'_n temos:

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i V'_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle > E' \quad (4.32)$$

Observando a equação 4.4, o termo para o potencial externo pode ser escrito explicitamente como:

$$\langle \Psi | \sum_i V'_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.33)$$

com isso:

$$\int n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle > E'. \quad (4.34)$$

A energia E do estado fundamental no sistema com potencial externo V_n é:

$$E = \int n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle. \quad (4.35)$$

Combinando as duas expressões anteriores obtemos:

$$E' - E < \int n(\mathbf{r}) [V_n(\mathbf{r}) - V'_n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (4.36)$$

Se iniciamos agora com Ψ' e \hat{H} e fazemos o mesmo procedimento temos:

$$E - E' < \int n(\mathbf{r}) [V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (4.37)$$

Por fim, se combinamos as duas equações anteriores, temos como resultado:

$$0 < 0, \quad (4.38)$$

o que é obviamente uma contradição. Logo, a premissa de que dois potenciais externos podem produzir a mesma densidade eletrônica no estado fundamental é incorreta.

- 2 - Em qualquer estado, o potencial externo V_n determina unicamente a função de onda de muitos elétrons.

$$V_n \rightarrow \Psi. \quad (4.39)$$

Isso vem simplesmente do fato que mudar as posições atômicas gera uma nova função de onda para o sistema e não requer, a princípio, nenhuma demonstração.

3 - Em qualquer estado, a energia total E é funcional da função de onda de muitos elétrons.

$$\Psi \rightarrow E. \quad (4.40)$$

Essa afirmação sai diretamente do fato da energia ser dada pelo valor esperado do Hamiltoniano (equação 4.28) e também não requer nenhuma prova.

Unindo os resultados das observações feitas acima, concluímos que, no estado fundamental:

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow V_n(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi \rightarrow E \Rightarrow E = F[n]. \quad (4.41)$$

Logo, a energia do estado fundamental é um funcional somente da densidade eletrônica do sistema. Ao fazer isso, saímos do problema inicial de resolver uma equação 3N-dimensional, para um problema tri-dimensional onde:

$$E = F[n] = \int n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[n] \rangle. \quad (4.42)$$

Porém, apesar de o teorema nos fornecer esse incrível fato, ainda não sabemos como se dá a dependência dos termos \hat{T} e \hat{W} com a densidade eletrônica.

4.2.2 Equações de Kohn-Sham

A fim de contornar o problema da dependência implícita com a densidade eletrônica para os termos de energia cinética e interação elétron-elétron Kohn e Sham [51] escrevem esse termo como sendo a energia cinética e a energia de interação Coulombiana (potencial de Hartree) para elétrons independentes, e adicionam ainda, um terceiro termo que dê conta da diferença gerada por essa aproximação. Assim, a equação 4.42 se torna:

$$E = \int n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n], \quad (4.43)$$

onde o termo $E_{xc}[n]$ surge das contribuições quânticas de troca e correlação, e a densidade eletrônica vem das funções de onda dos elétrons independentes sendo $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$. Com isso, precisamos nos preocupar agora em determinar a dependência funcional com a densidade eletrônica somente desse último termo e, caso a mesma não seja muito grande com relação às outras contribuições, aproximações simples para $E_{xc}[n]$ podem gerar bons resultados.

Se a forma funcional de $E_{xc}[n]$ é conhecida, podemos determinar a energia E do estado fundamental, desde que conheçamos a densidade eletrônica do sistema. Uma vez que a densidade eletrônica do estado fundamental n_0 determina unicamente a energia desse mesmo estado, podemos obter n_0 pela minimização da expressão anterior. Ou seja:

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n=n_0} = 0. \quad (4.44)$$

Ao realizar a minimização, podemos obter um conjunto de equações para os orbitais eletrônicos $\phi_i(\mathbf{r})$ conhecida como equações de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (4.45)$$

onde:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4.46)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4.47)$$

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|}, \quad (4.48)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}(\mathbf{r}). \quad (4.49)$$

A última equação desse conjunto pode ser obtida desde que seja determinado a forma funcional de $V_{xc}(\mathbf{r})$. Vale destacar que caso $E_{xc}[n]$ seja conhecida, a Teoria do funcional da densidade é uma teoria exata. Como não há uma maneira de se conhecer a forma exata da energia de troca e correlação, o que se faz na prática é tomar alguma aproximação para a mesma, como veremos mais adiante.

Uma grande vantagem do conjunto de equações 4.45-4.49 é que ele pode ser resolvido de maneira autoconsistente, permitindo que cálculos computacionais possam ser realizados com precisão tão boa quanto a aproximação utilizada no termo de troca e correlação. O primeiro passo, é entrar com as posições atômicas, que no caso de um cristal é a rede de Bravais com a devida base. Com isso, é possível determinar V_n , que será fixo nos cálculos da estrutura eletrônica. Em seguida, se inicia o cálculo com um “chute” inicial para a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, onde um bom ponto de partida, é tomar a densidade como sendo a superposição da densidade eletrônica dos átomos isolados. Com $n(\mathbf{r})$ determinado é possível determinar V_H e V_{xc} , este último, desde que escolhida a aproximação que será utilizada. Com todos os potenciais determinados, é possível determinar as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$ que por fim, permitem determinar uma nova densidade eletrônica. Esse processo pode ser repetido quantas vezes for preciso, até que a variação na densidade eletrônica (ou, o que é mais comum, na energia eletrônica) entre passos sucessivos esteja dentro de um critério de convergência preestabelecido. A figura 9 mostra esquematicamente esse processo.

Restam ainda dois problemas para que de fato seja possível resolver as equações de Kohn-Sham, o primeiro, como comentado logo acima, é a determinação da forma funcional da energia de troca e correlação, quanto ao segundo, não foi feita nenhuma menção no texto até então, mas, da forma como está na equação 4.48, o termo de potencial externo

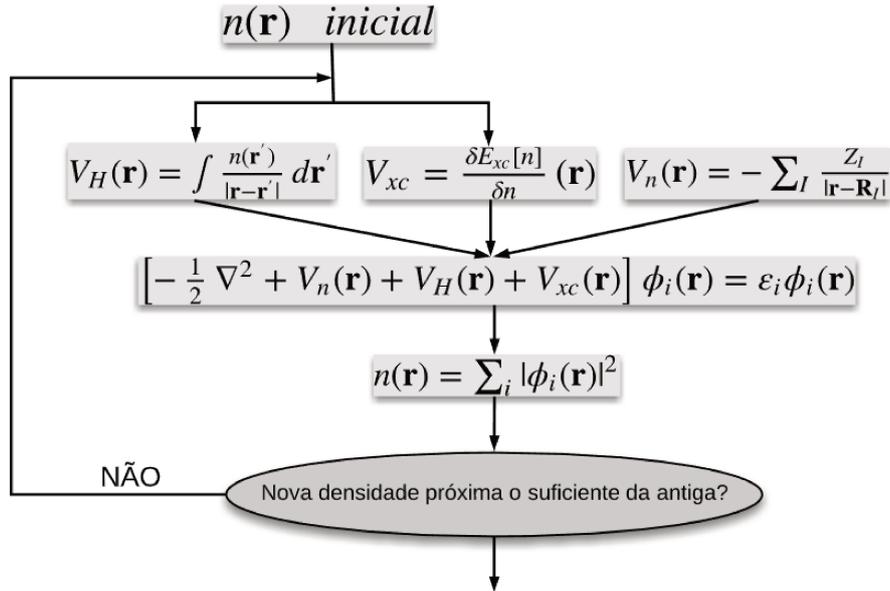


Figura 9 – Representação esquemática da solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham.

V_n torna os cálculos computacionais extremamente custosos, impossibilitando na prática que sistemas mais complexos sejam tratáveis. Assim, uma aproximação também tem de ser tomada para o mesmo, os chamados *pseudopotenciais*. Vamos discutir cada um desses problemas a seguir.

4.3 Energia de troca e correlação

Dos resultados anteriores, vemos que o problema chave da teoria do funcional da densidade está na determinação da forma funcional da energia de troca e correlação. De fato, desde a formulação das equações de Kohn-Sham diversas aproximações surgiram na literatura [43], e ainda hoje, grande parte dos esforços teóricos em DFT é encontrar aproximações cada vez melhores e mais eficientes.

4.3.1 Aproximação de densidade local (LDA)

A primeira aproximação, que também serve de ponto inicial para a maioria das aproximações mais robustas, se baseia em mapear localmente a energia de troca e correlação do sistema como sendo a de um gás de elétrons uniforme, uma vez que a primeira pode ser obtida analiticamente como sendo²:

$$E_X(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V, \quad (4.50)$$

onde n é a densidade eletrônica. Quanto à energia de correlação, não há uma forma analítica para a mesma, entretanto, pode-se obter ótimos resultados por meio de simulações

² Os passos principais na obtenção desse resultado podem ser vistos no apêndice B.

estocásticas para o sistema, onde se calcula a energia total e posteriormente se subtrai as energias conhecidas, de onde se obtém [52]:

$$E_C = nV \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.0020 r_s \ln r_r - 0.0116 r_s, & \text{se } r_s < 1. \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}, & \text{se } r_s \geq 1. \end{cases} \quad (4.51)$$

Onde r_s é o raio de Wigner-Seitz, que se relaciona com a densidade eletrônica por:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.52)$$

Em posse desses resultados, como discutido, podemos aproximar localmente a energia de troca e correlação do sistema de interesse para a de um gás uniforme, ou seja:

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{UG}[n(\mathbf{r})]}{V} d\mathbf{r} = n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{UG}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (4.53)$$

Onde o sobrescrito 'UG' indica "Gás uniforme", e ϵ é a energia de troca e correlação por elétron.

Esse tipo de aproximação é conhecida como aproximação de densidade local (LDA), e com isso, podemos aproximar a energia de troca e correlação de um sistema qualquer somando a contribuição para cada elemento de volume $d\mathbf{r}$, ou seja:

$$E_{xc} = \int_V dE_{xc} = \int_V n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{UG}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (4.54)$$

Dessa definição fica claro que a densidade eletrônica deve variar lentamente para que seja possível a determinação de um elemento de volume onde dE_{xc} seja praticamente constante, ou seja, no limite de pequenas variações a equação 4.54 se torna exata.

4.3.2 Comentários sobre spin e aproximações de gradiente generalizado (GGA)

O desenvolvimento anterior bem como o do apêndice B foram desenvolvidos para o caso onde não há momento magnético líquido. Quando isso não é verdade, é necessário incluir as contribuições de spin nas expressões anteriores. Para as equações de Kohn-Sham, é suficiente considerar que o vetor \mathbf{r} é um vetor generalizado, que contém coordenadas de posição e spin. Os potenciais V_n e V_H não são spin dependentes e permanecem inalterados. Quanto à equação 4.54, temos:

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int_V n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{UG}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (4.55)$$

onde agora o sobrescrito "LSDA" indica "*local spin density approximation*". A energia de troca e correlação por elétron para o caso de um gás de elétrons independentes spin-polarizado também é bem conhecida, e pode ser vista por exemplo, na referência [53].

Uma primeira tentativa de melhorar a LSDA, seria tomar uma aproximação de segunda ordem no gradiente (GEA) [54] da densidade eletrônica. Assim:

$$E_{xc}^{GEA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + \sum_{\sigma, \sigma'} \int C_{xc}^{\sigma, \sigma'}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}) \nabla n_{\sigma} \cdot \nabla n_{\sigma'} / n_{\sigma}^{2/3} n_{\sigma'}^{2/3}. \quad (4.56)$$

Porém, diferente do que se espera inicialmente, para átomos, moléculas e sólidos, as aproximações GEA são menos precisas que aproximações LSDA. Isso nos mostra que a densidade eletrônica de sistemas reais não está próxima do limite de variação lenta [55]. A razão para os melhores resultados da LSDA vem do fato que ela preserva algumas propriedades da energia de troca e correlação exata [56], enquanto que a GEA não preserva as mesmas [57].

As aproximações mais utilizadas são conhecidas como aproximações de gradiente generalizado (GGA) e possuem a forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}) d\mathbf{r}, \quad (4.57)$$

Existem diversas GGA distintas, que vêm através da determinação semiempírica ou teórica da função f ³. A GGA mais utilizada em estado sólido, e que também foi utilizada neste trabalho, foi criada por [Perdew, Burke e Ernzerhof](#) [63] e é conhecida como método PBE. A discussão da obtenção dos resultados fica fora do escopo desse trabalho, de modo que nos limitamos a apresentar a forma funcional das aproximações. Para a energia de troca, a mesma é dada por:

$$E_x^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2} E_x^{GGA}[2n_{\uparrow}] + \frac{1}{2} E_x^{GGA}[2n_{\downarrow}], \quad (4.58)$$

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{UG}(n) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (4.59)$$

sendo:

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad (4.60)$$

$$\epsilon_x^{UG}(n) = -\frac{3k_F}{4\pi}, \quad (4.61)$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.62)$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}, \quad (4.63)$$

$$F_x(s) = 1 + \rho - \frac{\rho}{1 + \frac{\mu s^2}{\rho}}. \quad (4.64)$$

³ Ver por exemplo, as referências [58–63].

Com $\rho = 0.804$ e $\mu = 0.21951$.

Quanto à energia de correlação, a mesma possui a seguinte forma no método PBE:

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n(\mathbf{r})[\epsilon_c^{UG}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]d\mathbf{r}, \quad (4.65)$$

sendo agora:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.66)$$

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n}, \quad (4.67)$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s \phi n}, \quad (4.68)$$

$$\phi = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}], \quad (4.69)$$

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}, \quad (4.70)$$

$$H = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (4.71)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[-\frac{\epsilon_x^{UG}}{\gamma \phi^3} \right] - 1 \right\}^{-1}, \quad (4.72)$$

com $\gamma = 0.031091$ e $\beta = 0.066725$.

4.3.3 Comentários sobre interações de van der Waals

Os potenciais de troca e correlação citados nas seções anteriores são incapazes de descrever corretamente as interações de van der Waals que surgem de correlações advindas de flutuações nas distribuições eletrônicas. Para que interações desse tipo sejam incorporadas na metodologia, se soma à energia de Kohn-Shan, E_{KS} , discutida anteriormente, a energia vinda dessas interações de longo alcance. Assim:

$$E = E_{KS} + E_{VDW}. \quad (4.73)$$

Existem diversas metodologias para o termo de correção E_{VDW} ⁴. Em nossos cálculos utilizamos o método DFT-D3 conforme desenvolvido por Grimme et al. [69], e assim como

⁴ ver por exemplo, referências [64–68].

na seção anterior, nos limitamos somente à apresentar as relações que descrevem essas interações. Nesse método, o termo E_{VDW} assume a forma:

$$E_{VDW} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \sum_L \left(f_{d,6}(r_{i,j,L}) \frac{C_{6,i,j}}{r_{i,j,L}^6} + f_{d,8}(r_{i,j,L}) \frac{C_{8,i,j}}{r_{i,j,L}^8} \right), \quad (4.74)$$

onde a soma em i e j são feitas até o número N de átomos na célula unitária, L indica a célula, $r_{i,j,L}$ é a distância entre o átomo i na célula de referência $L = 0$ e o átomo j na célula L . Os coeficientes $C_{6,i,j}$ e $C_{8,i,j}$ são os coeficientes de dispersão para o par atômico i, j e são dependentes da geometria local por meio do número de coordenação de cada átomo⁵. Por fim, a função $f_{d,n}(r_{i,j,L})$ é uma função de corte que diminui as interações de van der Waals quando r decresce, em especial, quando a distância interatômica se aproxima de distâncias de ligações atômicas típicas. No método utilizado, essa função assume a forma:

$$f_{d,n}(r_{i,j,L}) = \frac{s_n}{1 + 6 \left(\frac{r_{i,j}}{s_{R,n} R_{0,i,j}} \right)^{-\alpha_n}}, \quad (4.75)$$

sendo que nessa, $R_{0,i,j} = \sqrt{C_{8,i,j}/C_{6,i,j}}$, $\alpha_6 = 14$, $\alpha_8 = 16$, $s_{R,8} = 1$, e os termos restantes são ajustados conforme a GGA escolhida. No caso do método PBE: $s_6 = 1$, $s_8 = 0.722$ e $s_{R,6} = 1.127$.

Vale destacar que todas essas correções também são estendidas a correções nas forças atômicas, de modo que a depender da estrutura cristalina do composto analisado, a inclusão dessas correções nos cálculos de DFT podem levar a melhores resultados na determinação, por exemplo, de parâmetros de rede.

4.4 Solução das equação de Kohn-Sham em sistemas periódicos

Uma vez que em sistemas cristalinos temos condições de contorno periódicas, as funções de onda devem ser tal que:

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}), \quad (4.76)$$

onde \mathbf{R} é um vetor da rede. Por esse motivo, é usual que em problemas de matéria condensada se escreva as funções de onda em uma base de ondas planas, uma vez que temos do teorema de Bloch:

$$\phi_{n,\mathbf{k}} = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.77)$$

podemos expandir as funções $\phi_i(\mathbf{r})$ em uma série de Fourier:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (4.78)$$

⁵ Pode-se ver mais sobre a determinação desses termos, por exemplo, na referência [70].

onde \mathbf{G} é um vetor pertencente à rede recíproca e $C_n(\mathbf{G})$ são os coeficientes da expansão de Fourier. Substituindo a equação anterior na equação de Kohn-Sham temos:

$$\left[-\frac{1}{2} + V_n + V_H + V_{xc}\right] \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.79)$$

multiplicando ambos os lados por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}$ e integrando por toda a zona de Brillouin temos:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 + V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\right] C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}') = \varepsilon_{n,\mathbf{k}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (4.80)$$

onde $V_{eff} = V_n + V_H + V_{xc}$.

Dessa forma, a grandeza a se determinar passam a ser os coeficientes $C_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$, a equação anterior pode ser escrita em forma matricial, e o processo de se obter os coeficientes passa a ser um problema de determinação de autovalores e autovetores. Com os coeficientes determinados, pode-se reconstruir as funções de onda através da equação 4.78 e o processo auto consistente representado na figura 9 pode ser feito.

Da forma como está a equação 4.78, o número de ondas planas que constituem a base onde as funções $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ são escritas é infinito, o que obviamente, não é possível computacionalmente. De fato, o número de ondas planas deve ser finito para a realização dos cálculos, para isso definimos um único parâmetro, conhecido como energia de corte, E_{cut} , que é definido como a energia cinética associada com a onda plana que tem maior vetor de onda \mathbf{G} . Ou seja:

$$E_{cut} = \frac{|\mathbf{G}_{max}|^2}{2}. \quad (4.81)$$

Dessa forma, fica claro que a quantidade de ondas planas utilizadas na base influencia diretamente na precisão com que o cálculo pode ser realizado, e também terá um impacto direto na capacidade e tempo computacional necessários para os cálculos serem realizados. Diversas metodologias são utilizadas a fim de descrever da melhor maneira possível as funções de onda utilizando o mínimo possível de ondas planas. A seguir, são feitos alguns comentários sobre esses métodos.

4.4.1 Pseudopotenciais

Apesar dos elétrons serem partículas indistinguíveis, o comportamento de cada elétron está fortemente ligado com a posição média com que o mesmo se encontra no átomo, nos permitindo classificá-los em dois grupos distintos: os elétrons de caroço, são aqueles que, em média, se encontram mais próximos dos núcleos atômicos, e como estão fortemente ligados com os prótons, em geral, permanecem assim, apenas oscilando rapidamente pela forte atração de Coulombiana a que estão submetidos, independente do ambiente em que o átomo se encontra, seja isolado ou em um sólido. Além disso, esses elétrons acabam

“neutralizando” parte da carga nuclear sentida pelo elétrons mais externos. Esses por sua vez, são chamados de elétrons de valência, e são aqueles que se encontram, em média, mais distantes do núcleo atômico (Geralmente, os elétrons da última camada atômica), por estarem mais fracamente ligados são eles, por exemplo, que formam ligações químicas, são retirados quando o átomo se torna ionizado ou conduzem eletricidade.

Uma vez que os elétrons de caroço não participam das ligações nas formações de sólidos ou mesmo nos fenômenos de transporte de carga e/ou energia, seria de grande ajuda se de alguma maneira fosse possível simplesmente remover os núcleos e elétrons de caroço do nosso modelo, e descrever apenas os elétrons de valência, esse processo é conhecido como *frozen-core approximation*. Com isso, os elétrons de caroço acabam “blindando” a carga nuclear, e somente uma força suave atua nos elétrons de valência. Esse processo é representado de maneira esquemática na figura 10.

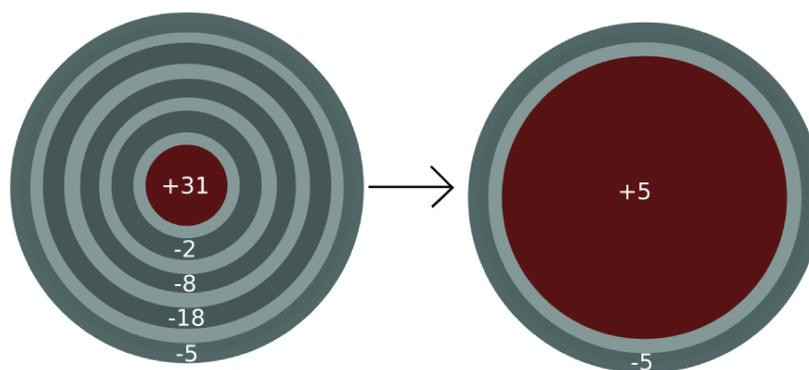


Figura 10 – Representação esquemática da aproximação froze-core para um átomo de Arsênio.

Além da implicação direta na redução da quantidade de elétrons que precisam ser descritos pelo modelo, essa aproximação gera, como veremos à seguir, implicações muito mais profundas na expansão das funções de onda em séries de Fourier, de modo que sistemas com mais que alguns poucos átomos só podem ser estudados dentro dessa aproximação.

Como os elétrons de caroço estão fortemente ligados com o núcleo atômico, suas funções de onda são altamente localizadas. Assim, quando uma função de onda de valência passa pela região de caroço, ela tem de oscilar rapidamente, com vários nós, a fim de ser ortogonal às funções de onda de caroço, o que garante que cada função de onda seja única. Isso faz com que, em um cálculo computacional, a descrição da função de onda original, Ψ_{TE} , onde o subscrito indica “todos os elétrons”, se torne extremamente custosa, sendo demandada uma quantidade imensa de ondas planas para a base, a fim de descrever corretamente essa função de onda.

A ideia então é construir uma pseudo função de onda que reproduza a função de onda original na região dos elétrons de valência, porém, seja suave e sem nós na região

dos elétrons de caroço, além de manter algumas propriedades de interesse. A figura 11 representa esquematicamente essa ideia.

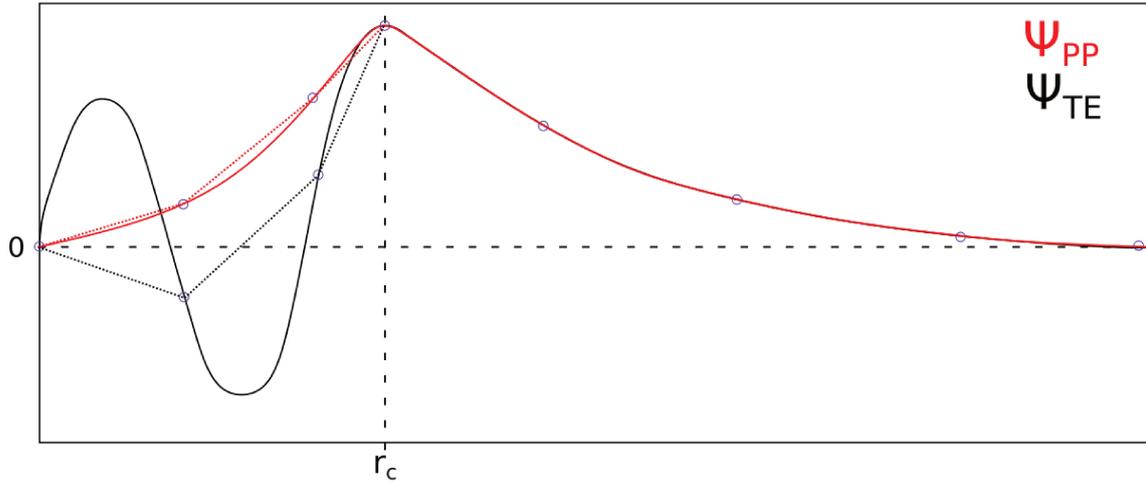


Figura 11 – Representação esquemática da ideia por trás do método de pseudopotenciais. As linhas sólidas representam as funções de onda pseudo e TE. As linhas pontilhadas representam a reconstrução das mesmas em uma rede discreta igualmente espaçada. Nota-se que, na função TE uma rede extremamente fina seria necessária para descrever os detalhes da mesma na região dos elétrons de caroço. O eixo horizontal representa a distância radial em unidades arbitrárias.

Para fazer essa substituição de Ψ_{TE} por Ψ_{PP} o seguinte procedimento é adotado:

- Calcula-se as funções de onda de Kohn-Sham, Ψ_{TE} , na presença dos elétrons de caroço para um átomo isolado.
- Toma-se uma distância radial de corte, r_c , que irá definir a região de pseudização $0 < r < r_c$ onde a função de onda será modificada.
- Nessa região, a função de onda é substituída por uma função suave e sem nós.
- A nova função de onda deve ser tal que:

$$\Psi_{TE}(r_c) = \Psi_{PP}(r_c) \quad e \quad \left. \frac{\partial \Psi_{TE}(r)}{\partial r} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial \Psi_{PP}(r)}{\partial r} \right|_{r=r_c}. \quad (4.82)$$

A metodologia anterior determina Ψ_{PP} , porém ainda envolve o cálculo da função de onda de todos os elétrons. A questão remanescente é como determinar a função de onda suavizada diretamente das equações de Kohn-Sham. Para isso, definimos um potencial nuclear modificado, ou pseudopotencial, tal que (i) fora da região de pseudização esse coincida com o potencial original obtido por um cálculo envolvendo todos os elétrons e (ii) dentro da região de pseudização reproduza precisamente a pseudo função de onda.

Existem várias metodologias para a sistematização das ideias descritas anteriormente, e de fato construir os pseudopotenciais. Essas constituem um campo de pesquisa em

Física por si só, e descrevê-los aqui foge da proposta deste texto. Para o leitor interessado, os principais métodos pseudopotenciais em matéria condensada são os *pseudopotenciais de norma conservada* que pode ser consultado nas referências [71–74], *pseudopotenciais ultrasoft* [75–77], e o que de fato foi usado nesse trabalho o método *Projector augmented-wave* [78–80].

5 Metodologia do trabalho

Todas as simulações dos coeficientes de transporte foram feitas usando os resultados da equação de transporte de Boltzmann, como implementado no código BoltzTraP [81]. Uma vez que o BoltzTraP calcula os coeficientes de transporte por meio da determinação dos tensores dados pelas equações 3.37–3.40 vemos que, além da estrutura cristalina, precisamos de informações sobre o tempo de relaxação τ ; das bandas eletrônicas bem como as velocidades dadas pelas derivadas das bandas; e por fim, do potencial químico do material de interesse. Como já discutido, ao assumir que o tempo de relaxação é independente de \mathbf{k} , podemos retirar τ das integrais e calcular a razão de σ e κ_e pelo tempo de relaxação. Sendo, respectivamente σ_{boltz} e κ_{eboltz} a condutividade elétrica e térmica em função de τ calculadas pelo BoltzTraP, teremos:

$$\sigma = \tau \sigma_{boltz}, \quad \kappa_e = \tau \kappa_{eboltz}. \quad (5.1)$$

Aqui, vale um comentário importante sobre a condutividade térmica eletrônica calculada. Como pode ser visto na documentação do BoltzTraP, a grandeza calculada pelo mesmo (e na maioria dos softwares que implementam o formalismo semiclássico) é a condutividade térmica eletrônica quando o potencial eletroquímico na amostra é igual a zero, denotada aqui por κ_0 . Isso corresponde somente ao primeiro termo na equação 3.42. Ou seja:

$$\kappa_0 = \frac{1}{T} \mathbf{K}_{22}. \quad (5.2)$$

Porém, a condutividade térmica que é de fato medida no laboratório, e que entra na expressão 2.9 da figura de mérito, é a condutividade térmica quando a corrente elétrica na amostra é igual a zero, que é o caso adotado para chegar nas equações 3.42 e 3.44. Usando a notação anterior temos então:

$$\kappa_e = \kappa_0 - T \sigma \mathbf{S}^2, \quad (5.3)$$

e é esse resultado que deve ser usado na expressão da figura de mérito. Uma vez que o próprio BoltzTraP realiza os cálculos de σ e \mathbf{S} , não se faz necessária nenhuma alteração no código original, podendo κ_{eboltz} ser determinado com um pós-processamento simples dos próprios resultados BoltzTraP.

Além dos resultados obtidos pela equação 5.1 ao fazer o tempo de relaxação independente da energia dos portadores, o ponto chave do método semiempírico que iremos utilizar em parte desse trabalho é que, ao considerarmos que τ independe de \mathbf{k} , o coeficiente Seebeck passa a ser independente do tempo de relaxação. Assim, desde que tenhamos

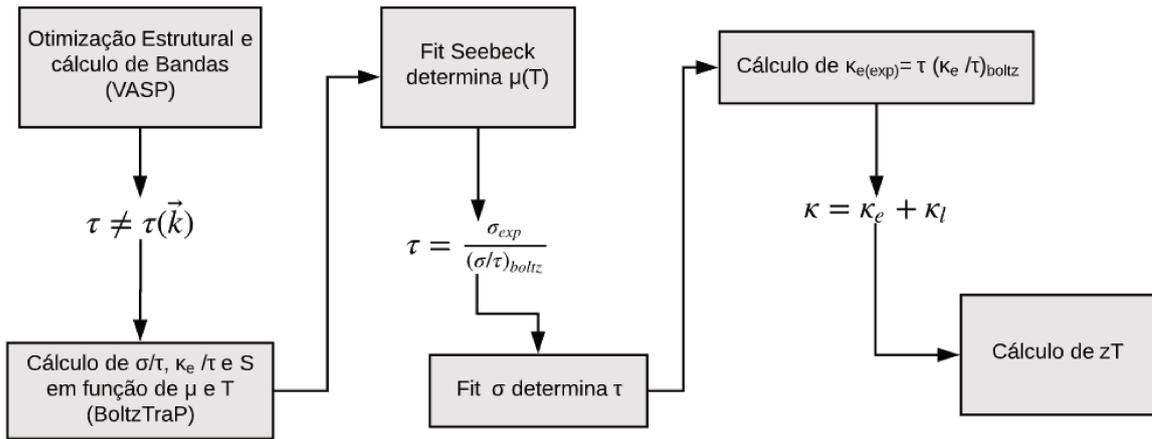


Figura 12 – Representação esquemática do desenvolvimento metodológico para o cálculo da figura de mérito.

informações sobre as bandas eletrônicas, podemos calcular \mathbf{S} com a equação 3.43 tendo o potencial químico como um parâmetro livre. Munidos dos dados experimentais para o coeficiente Seebeck, um ajuste entre os dados nos permite determinar o potencial químico em função da temperatura. Com o potencial químico determinado é possível calcular σ_{boltz} e através da equação 5.1 e de medidas experimentais para a condutividade elétrica, determinar os tempos de relaxação em função da temperatura. Finalmente, em posse dos resultados para os tempos de relaxação, podemos calcular a condutividade térmica com a equação 5.1 e com isso, teremos toda a informação necessária para o cálculo da figura de mérito. Na figura 12, é apresentado esquematicamente o processo descrito acima.

Resta ainda tratar o problema das energias e velocidades dos portadores de carga. Para isso, usamos as técnicas da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), através do método Projector augmented Wave (PAW) conforme implementada no *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP) [82–85]. Além disso, para os potenciais de troca e correlação, o funcional Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) foi utilizado. Correções para levar em conta as interações de van der Waals entre as camadas também foram explicitamente incluídas em todos os cálculos conforme o método de Grimme et al. [69]

Uma vez que o BoltzTraP calcula as integrais por meio de uma interpolação das bandas eletrônicas, e as velocidades são dadas por derivadas dessas interpolações, os resultados para as bandas eletrônicas que servirão de entrada no BoltzTraP devem estar muito bem convergidos a fim de minimizar os erros resultantes desse processo. Para isso, precisamos de uma estrutura cristalina bem relaxada, e ainda, um cálculo cuidadoso da estrutura eletrônica por meio de uma alta densidade de pontos no espaço recíproco, como pode ser verificado na seção de resultados.

6 Resultados

6.1 Estrutura cristalina

O semicondutor trisseleneto de arsênio (As_2Se_3) em sua forma cristalina se apresenta em uma estrutura monoclínica (Grupo espacial $P2_1/n$) com seus átomos arranjados em camadas, de modo que uma célula unitária contém duas dessas que se relacionam uma com a outra por uma rotação de π em torno do eixo **b** (perpendicular às camadas atômicas) [8, 86–89], possuindo 20 átomos dispostos conforme figura 13. No plano ao longo das camadas, os átomos se encontram fortemente ligados por ligações covalentes, enquanto que forças do tipo van der Waals são responsáveis por manter as camadas atômicas unidas.

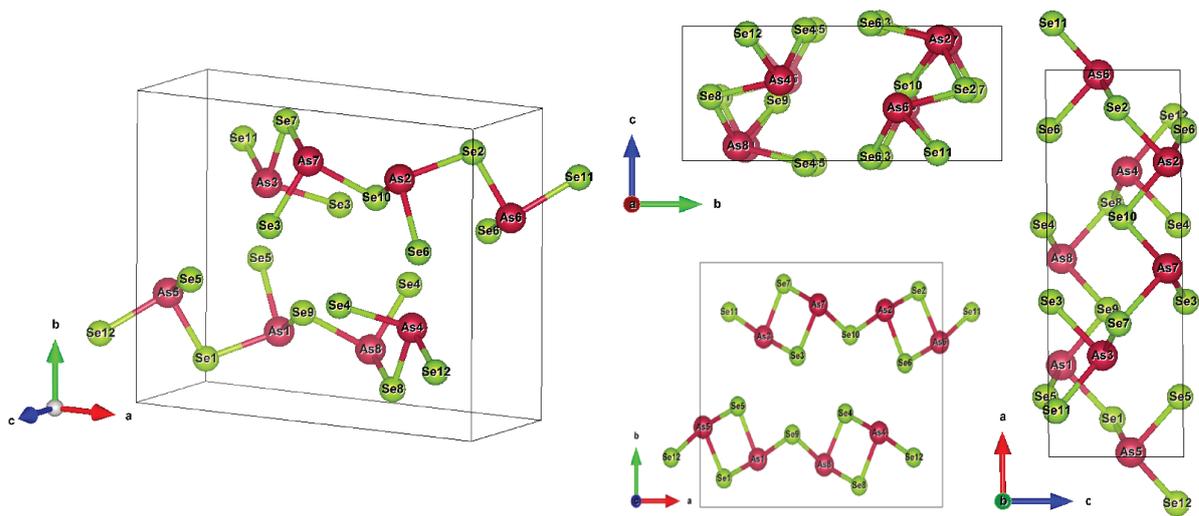


Figura 13 – Representação da Estrutura do As_2Se_3 ao longo das três direções cristalinas.

Os átomos de As existem em dois tipos de ambientes químicos, identificados como As(1) e As(2), onde cada um desses se encontra ligado a mais três átomos de Se. Já os átomos de Se são vistos em três ambientes químicos distintos (Se(1), Se(2), Se(3)) ligados a dois átomos de As.

Átomos de As e Se do tipo 1 e 2 formam dois tipos de cadeias que se alternam ao longo do plano das camadas ligadas por um átomo de Se do tipo 3, conforme visto na figura 14. Com as posições desses cinco átomos, a célula unitária pode ser construída levando em conta as quatro operações de simetria:

$$\begin{aligned}
 &(x, y, z), \quad (1 - x, 1 - y, 1 - z), \\
 &\left(\frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z\right), \\
 &\left(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}\right).
 \end{aligned} \tag{6.1}$$

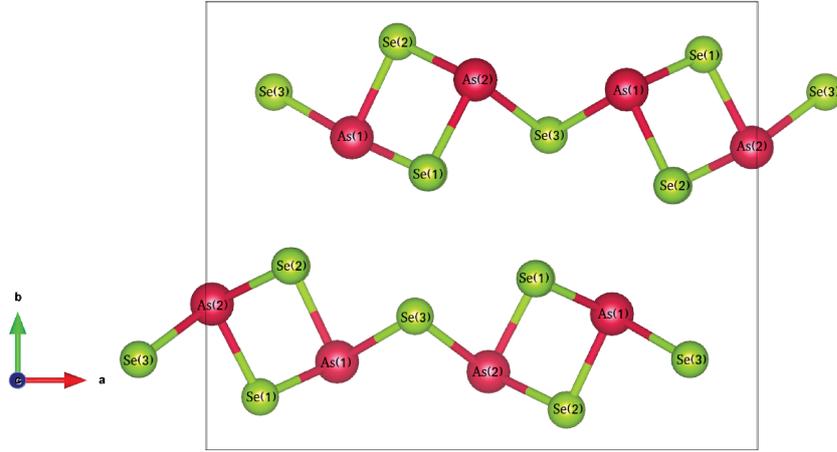


Figura 14 – Representação dos 5 ambientes químicos que compõem os cristais do As_2Se_3 .

6.1.1 Relaxação estrutural

Para a relaxação da estrutura cristalina, foi usada a energia de corte de 700 eV para a base de ondas planas e uma rede de $5 \times 7 \times 15$ pontos no espaço recíproco. Para os cálculos da estrutura eletrônica, uma diferença máxima de 1×10^{-9} eV entre passos sucessivos foi usada como critério de convergência, e como condição estrutural, uma força máxima por átomo de 1×10^{-5} eV/Å.

A estrutura inicial foi tomada conforme dada em Stergiou e Rentzeperis [88]. Uma bateria de cálculos de relaxação foi realizada permitindo que as posições atômicas e os ângulos entre os eixos primitivos variassem livremente para volumes fixos ligeiramente diferentes do volume inicial, e os dados foram fitados usando a equação de estado de Murnaghan [90]:

$$E(V) = E_0 + K_0 V_0 \left[\frac{1}{K'_0(K'_0 - 1)} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-K'_0} + \frac{V}{K'_0 V_0} - \frac{1}{K'_0 - 1} \right], \quad (6.2)$$

onde E_0 e V_0 são respectivamente a energia total e o volume inicial, K_0 o módulo de Bulk e K'_0 sua derivada com relação à pressão.

Para variar o volume, multiplicamos os eixos primitivos por um parâmetro f , conforme já implementado no VASP. Em termos do parâmetro f o novo volume é dado por $V = f^3 V_0$, fazendo o ajuste de nossos dados obtivemos $f=1,0065$, o que nos dá um volume de $522,36 \text{ \AA}^3$ para a célula relaxada. Os parâmetros advindo do ajuste, são dados na tabela 2.

Tabela 2 – Valores obtidos do ajuste da equação de estado de Murnaghan.

Parâmetro	f	E_0 (eV)	K_0 (GPa)	K'_0
Valor	1,0065	-85,814	117,6	20,74

Na tabela 3, temos as posições atômicas finais após os cálculos de relaxação. A

Tabela 3 – Posições atômicas em coordenadas fracionárias para o As_2Se_3 após os cálculos de relaxação.

Direção	As(1)	As(2)	Se(1)	Se(2)	Se(3)
a	0.235	0.009	0.096	0.151	0.377
b	0.197	0.324	0.116	0.411	0.299
c	0.088	0.599	0.460	0.962	0.429

célula completa pode ser obtida com os dados da mesma juntamente com as operações de simetria dadas pela equação 6.1.

Já na tabela 4, é apresentada uma comparação dos nossos cálculos com os de outras referências. Vemos desses dados que os valores obtidos em nosso trabalho se encontram em acordo com os resultados teóricos e experimentais, e que de fato, as interações de longo alcance precisam ser incluídas para obtermos melhores resultados para a direção **b**, mostrando que essas interações estão presentes no cristal.

Tabela 4 – Parâmetros de rede para o As_2Se_3 . * Representam dados experimentais. ** Cálculo realizado sem incluir correções de van der Waals.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ
Este trabalho	12.216	10.039	4.259	90	90.526	90
Este trabalho **	12.117	10.989	4.505	90	90.271	90
González-Romero et al. [10]	12.20	10.04	4.27	90	90.47	90
Vaipolin [86]	12.053	9.890	4.277	90	90.47	90
Vaipolin [91]*	11.49	9.59	4.25	90	90.45	90
Stergiou [88]*	12.0774	9.9037	4.2835	90	90.458	90
Renninger e Averbach [87]*	12.84	9.94	4.30	90	90.47	90

6.1.2 Estrutura eletrônica

A fim de visualizar a estrutura de bandas do trisseleneto de arsênio, usamos o procedimento descrito por [Setyawan e Curtarolo \[92\]](#), que propõem uma metodologia padronizada para a determinação da célula unitária e das coordenadas dos pontos de alta simetria na zona de Brillouin para todas as redes de Bravais.

Uma representação da zona de Brillouin com os pontos de alta simetria no caso de uma rede monoclinica pode ser vista na figura 15, onde o caminho sugerido pela metodologia anterior para a análise das bandas, de modo a cobrir toda a zona irreduzível da primeira zona de Brillouin é dado por:

$$\Gamma - Y - H - C - E - M_1 - A - X - \Gamma - Z - D - M | Z - A | D - Y | X - H_1$$

Por fim, temos o resultado para as bandas de energia obtidas com o VASP na figura 16, dessa vemos que o trisseleneto de arsênio apresenta o máximo da banda de

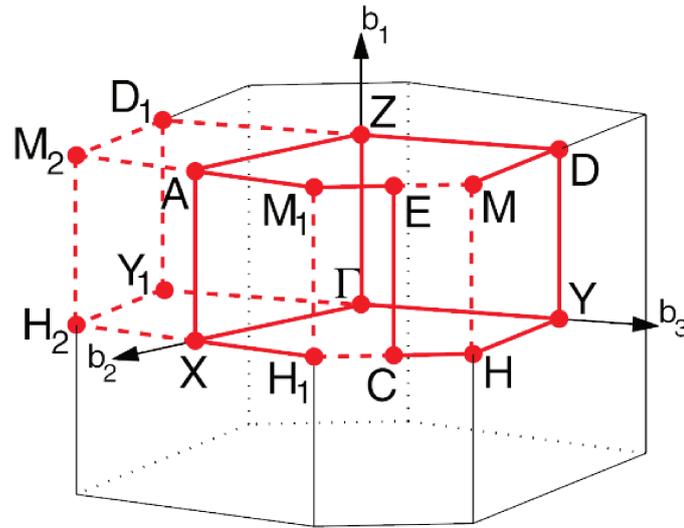


Figura 15 – Representação da zona de Brillouin do As_2Se_3 com os pontos de alta simetria para o cálculo das bandas eletrônicas.

valência no ponto D (fixado em 0 eV) com vários máximos secundários, como o pico no caminho $\Gamma - Y$ com energia -0,282 eV e os pontos E e Γ com energias de -0,412 e -0,423 eV respectivamente. Já o mínimo da banda de condução se encontra no caminho entre os pontos X e H_1 com energia de 1,210 eV e mínimos secundários são encontrados nos caminhos $X-\Gamma$ e $Z-D$ com energias 1,215 e 1,240 eV.

Claramente, o semicondutor As_3Se_3 apresenta um gap de energia do tipo indireto, com uma barreira de energia de 1,210 eV. Este valor está de acordo com outros cálculos teóricos, como por exemplo as referências [9, 93] com valores de 1,26 eV e 1,45 eV¹ respectivamente. Além disso, o menor gap direto, se encontra no ponto Γ com energia de 1.407 eV. Vale destacar que, como esperado, os cálculos de DFT subestimam o valor do gap de energia, que apresenta valores experimentais próximos de 2.0 eV [94, 95].

6.2 Coeficientes de transporte

Após obtida a estrutura de bandas eletrônicas com os cálculos de DFT, para calcular os coeficientes de transporte é necessário “abrir” o gap de energia de maneira rígida (sem mudar a forma das bandas) para levar o gap de energia calculado para o experimental de 2 eV, função essa já implementada no BoltzTraP e comumente conhecida na literatura como *scissors operator* [96].

A fim de minimizar os erros nas interpolações e cálculos das derivadas realizadas pelo BoltzTraP, uma análise cuidadosa da convergência dos coeficientes de transporte foi realizada. Para isso, cálculos estáticos (sem atualização da célula e das posições atômicas)

¹ Este valor foi obtido com cálculos de DFT sem a inclusão das interações de van der Walls.

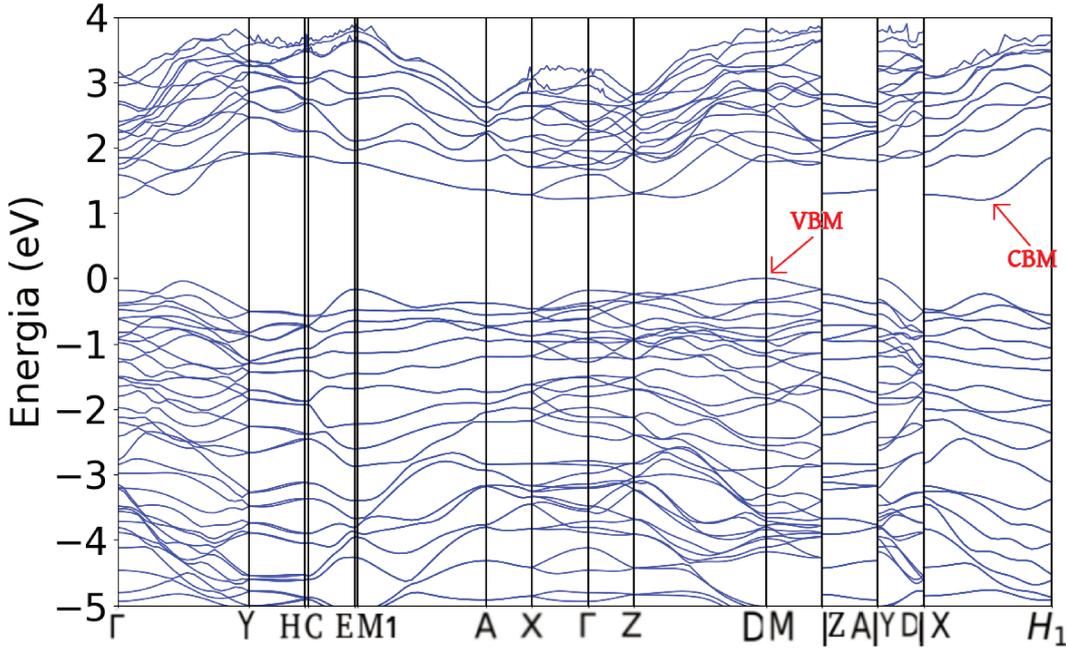


Figura 16 – Estrutura de bandas eletrônicas para o As_2Se_3 .

de DFT foram realizados para a estrutura eletrônica, aumentando a densidade da rede no espaço recíproco e esses foram usados como entrada nos cálculos dos coeficientes de transporte no BoltzTraP. Para conseguirmos uma variação máxima menor que 1% na condutividade elétrica ao ir aumentando a densidade da rede, chegamos em uma rede de $15 \times 19 \times 45$ pontos no espaço recíproco (figura 17), o que deixa claro como esses cálculos são sensíveis à rede.

Os cálculos foram realizados no intervalo de temperaturas de 0 a 600 K, uma vez que o ponto de fusão do As_2Se_3 está em 633K [97]. Já para o cálculo numérico das integrais de transporte, o método do tetraedro [98] foi utilizado conforme implementado no BoltzTraP.

6.2.1 Coeficiente Seebeck e potencial químico

Conforme discutido, ao tomarmos a aproximação de que o tempo de relaxação é independente da energia dos portadores de carga, o coeficiente Seebeck deixa de depender do mesmo, se tornando função apenas da temperatura, T , e do potencial químico $\mu(T)$. Em geral, o coeficiente Seebeck apresenta um comportamento linear com o inverso da temperatura, conforme a expressão [31]:

$$S = -\frac{k_b}{e} \left[\frac{E_{CBM} - \mu + \delta T}{k_b T} + A \right], \quad (6.3)$$

onde E_{CBM} é a energia mínima da banda de condução, μ é o potencial químico em 0 K, δ é a dependência do potencial químico com a temperatura e A é um termo proporcional ao

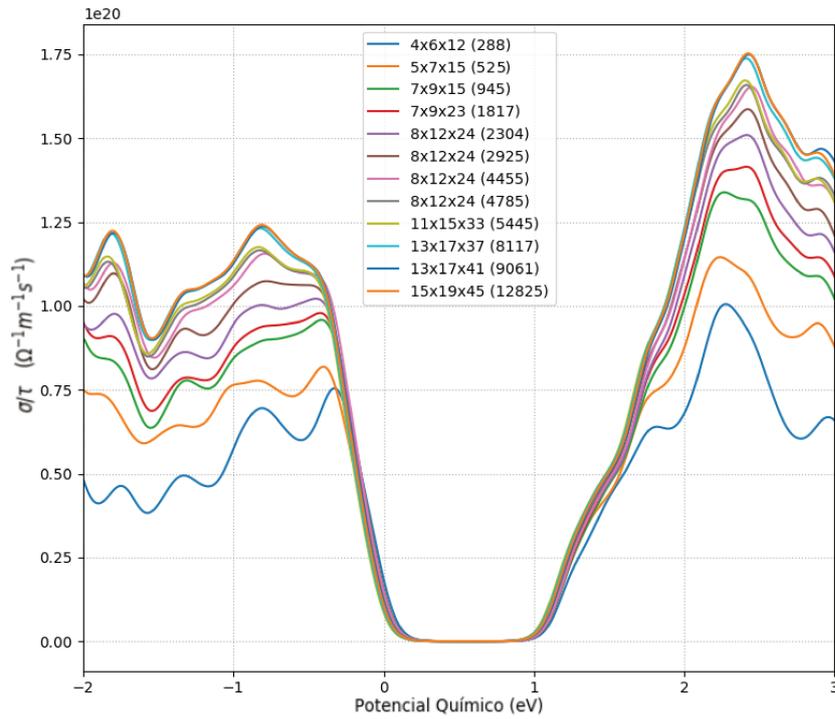


Figura 17 – Convergência da condutividade elétrica com densidade da rede recíproca.

espalhamento.

Com os cálculos realizados, podemos determinar o potencial químico ajustando o coeficiente Seebeck. Os resultados para o ajuste podem ser vistos na figura 18, onde o ajuste do Seebeck foi realizado para a direção **a** conforme os dados medidos por Brunst e Weiser [94].

O processo de ajustar o coeficiente Seebeck serve, a princípio, para a determinação do potencial químico do material. Porém como já temos disponíveis dados experimentais para o potencial químico, sendo que $\mu_{exp}(T) = (0.00032 \times T + 1.23)eV$ [94], esse processo terá um papel talvez até mais importante: ele será nossa ferramenta de verificação metodológica. Afinal, uma série de aproximações foram tomadas, dentre elas as principais:

- Aproximação de gradiente generalizado (pelo método PBE) para a energia de troca e correlação, bem como as correções para as interações de Van der Waals.
- Potenciais atômicos aproximados pelo método Projector Augmented Wave.
- Funções de onda expandidas em uma série de Fourier finita ($E < E_{cut}$).
- Descrição semiclássica dos portadores.
- Equação de Boltzmann linearizada e na aproximação do tempo de relaxação.
- Tempos de relaxação independente da energia dos portadores.

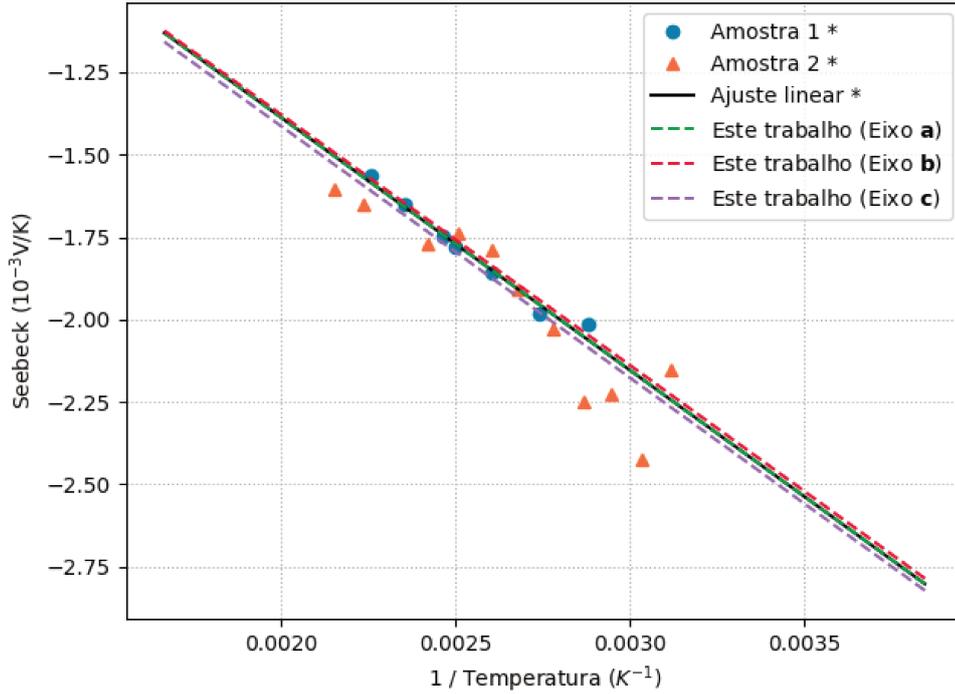


Figura 18 – Coeficiente Seebeck experimental e calculado com o fit já realizado para a direção **a**.
* São dados experimentais da referência [94].

Tabela 5 – Comparação entre os coeficientes linear e angular do ajuste dos dados obtidos nesse trabalho e dados experimentais.

	$\delta(meV/K)$	$\mu(0)(eV)$
Este trabalho	0,306	1,246
Brunst e Weiser	0,32	1,23
$\Delta(\%)$	4,4	1,3

A princípio, não podemos garantir que o As_2Se_3 possa ser bem descrito com essa série de aproximações, em especial, a suposta independência dos tempos de relaxação com a energia dos portadores, que é relativamente forte. Então, nossa maneira de garantir a qualidade dos cálculos foi verificar quão bem o potencial químico experimental é representado pelo advindo do ajuste entre coeficiente Seebeck calculado e experimental. Os resultados do ajuste para $\mu(T)$ estão apresentados na figura 19.

Na tabela 5, temos uma comparação quantitativa entre o ajuste linear do potencial químico calculado e os dados experimentais. Os cálculos no BoltzTraP convergiram somente para temperaturas acima de 260 K, o que é esperado da aproximação semiclássica. No intervalo de temperaturas onde foram feitos os cálculos ($260 \leq T \leq 600$)K, o maior desvio do potencial químico com relação ao da referência foi de 0.012 eV à 326 K, correspondente a uma diferença de 0.9%.

Com esses resultados, ficamos seguros para seguir os cálculos para os outros coeficientes.

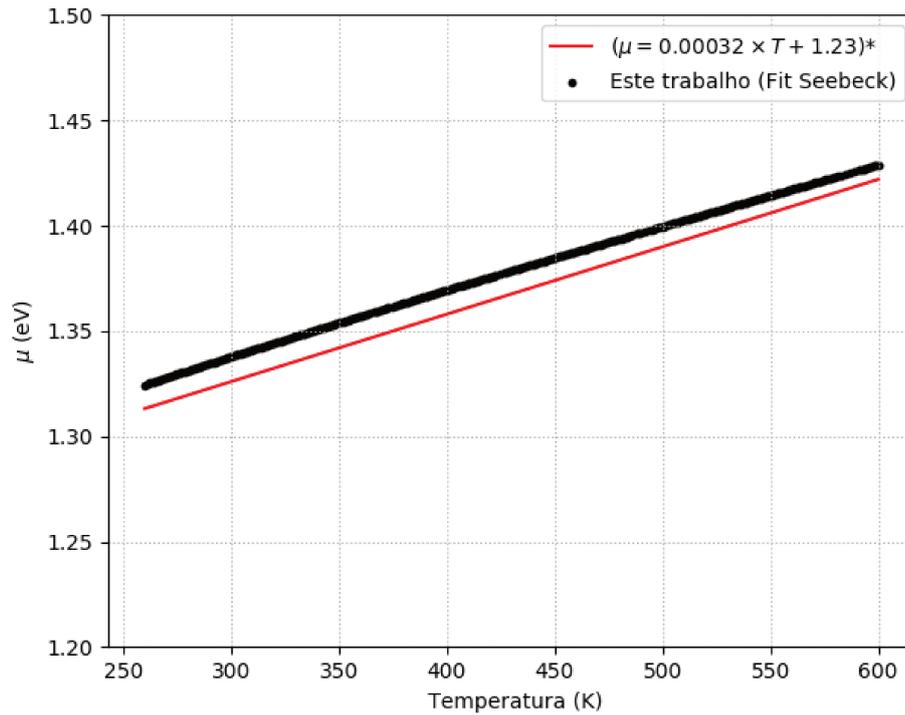


Figura 19 – Potencial químico calculado e experimental. * Referência [94].

6.2.2 Condutividade elétrica e tempos de relaxação

Tomando os resultados para o potencial químico podemos extrair a condutividade elétrica em função de τ e através da equação 5.1, calcular o tempo de relaxação em função da temperatura para cada direção. Na figura 20, temos a razão σ/τ calculada para as direções cristalinas e os dados experimentais da referência [94]. Nas medidas, Brunst e Weiser não obtiveram diferenças significativas na condutividade elétrica para as direções contidas nas camadas atômicas, por isso apenas dois conjuntos de medidas são apresentados para cada amostra. A fim de obter melhores detalhes da dependência de τ com a temperatura, trabalhamos com as equações que descrevem os dados experimentais, uma vez que temos um comportamento do tipo:

$$\ln(\sigma) = A \left(\frac{1}{T} \right) + B, \quad (6.4)$$

realizamos um ajuste linear dos dados experimentais para cada curva, e para a aplicação da equação 5.1 usamos:

$$\sigma_{exp} = e^{(A/T+B)}. \quad (6.5)$$

Os coeficientes A e B para cada uma das curvas da figura 20 são dados na tabela 6.

As duas amostras distintas que tem seus resultados apresentados por Brunst e Weiser correspondem aos casos limites de um conjunto com várias amostras, ou seja, foram apresentados os dados para a amostra em que se mediu a maior condutividade elétrica

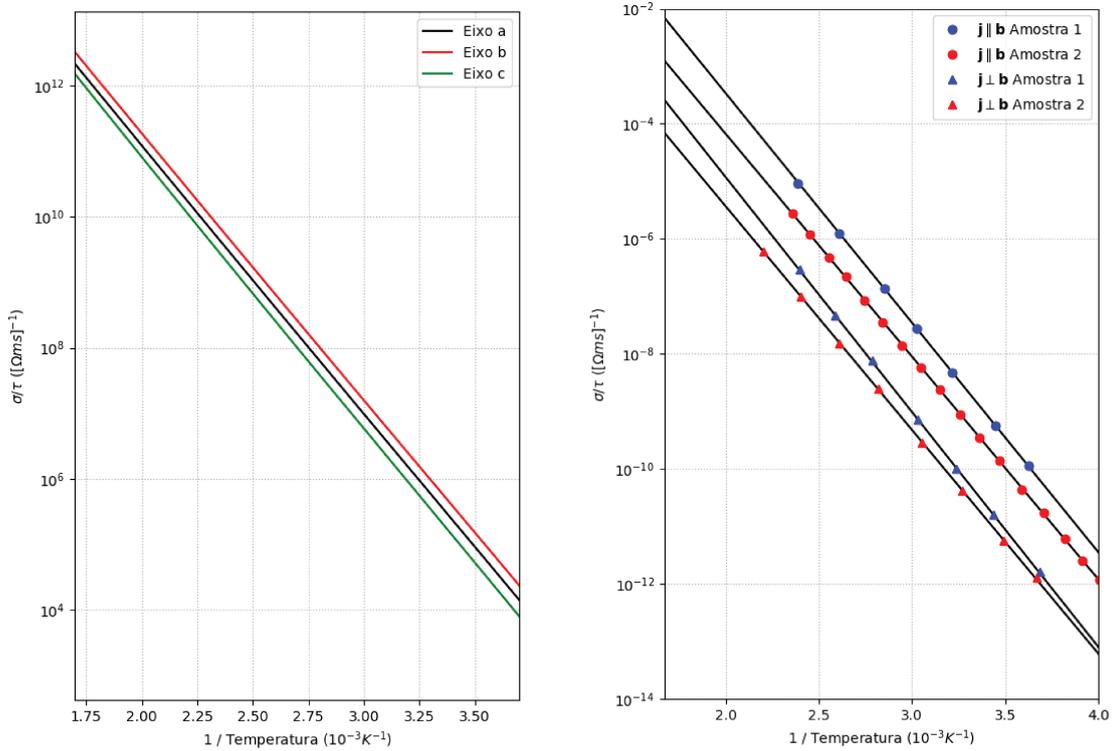


Figura 20 – Condutividade elétrica por unidade de τ calculada (esquerda) e condutividade elétrica experimental (direita) [94].

Tabela 6 – Coeficientes do ajuste linear para cada conjunto de dados da condutividade elétrica experimental.

Conjunto de dados	A(K $\Omega^{-1}m^{-1}$)	B($\Omega^{-1}m^{-1}$)
Amostra 1 ($\mathbf{j} \perp \mathbf{b}$)	-9182,2686	10,3708
Amostra 1 ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$)	-9399,0130	7,4446
Amostra 2 ($\mathbf{j} \perp \mathbf{b}$)	-8912,2685	8,2045
Amostra 2 ($\mathbf{j} \parallel \mathbf{b}$)	-8950,2631	5,3809

dentre todas (amostra 1) e a menor (amostra 2) condutividade elétrica. Com isso, temos todas as ferramentas necessárias para o cálculo dos tempos de relaxação. Ao realizar os ajustes, obtivemos os resultados para os tempos de relaxação vistos na figura 21.

Ainda da figura 21, percebemos a importância de levar em consideração a dependência do tempo de relaxação com a temperatura, pois no intervalo relativamente pequeno de temperaturas entre 260 e 600 K, os valores de τ variam em torno de 50%. Além disso, vemos que existe uma grande anisotropia nos processos de espalhamento no As_2Se_3 , pois, enquanto que nas direções que constituem as camadas atômicas que formam o cristal os tempos de relaxação são relativamente próximos, o mesmo difere por quase duas ordens de grandeza em relação à direção perpendicular às camadas. Isso era esperado, uma vez que os processos de espalhamento nessa direção podem ser muito mais complexos.

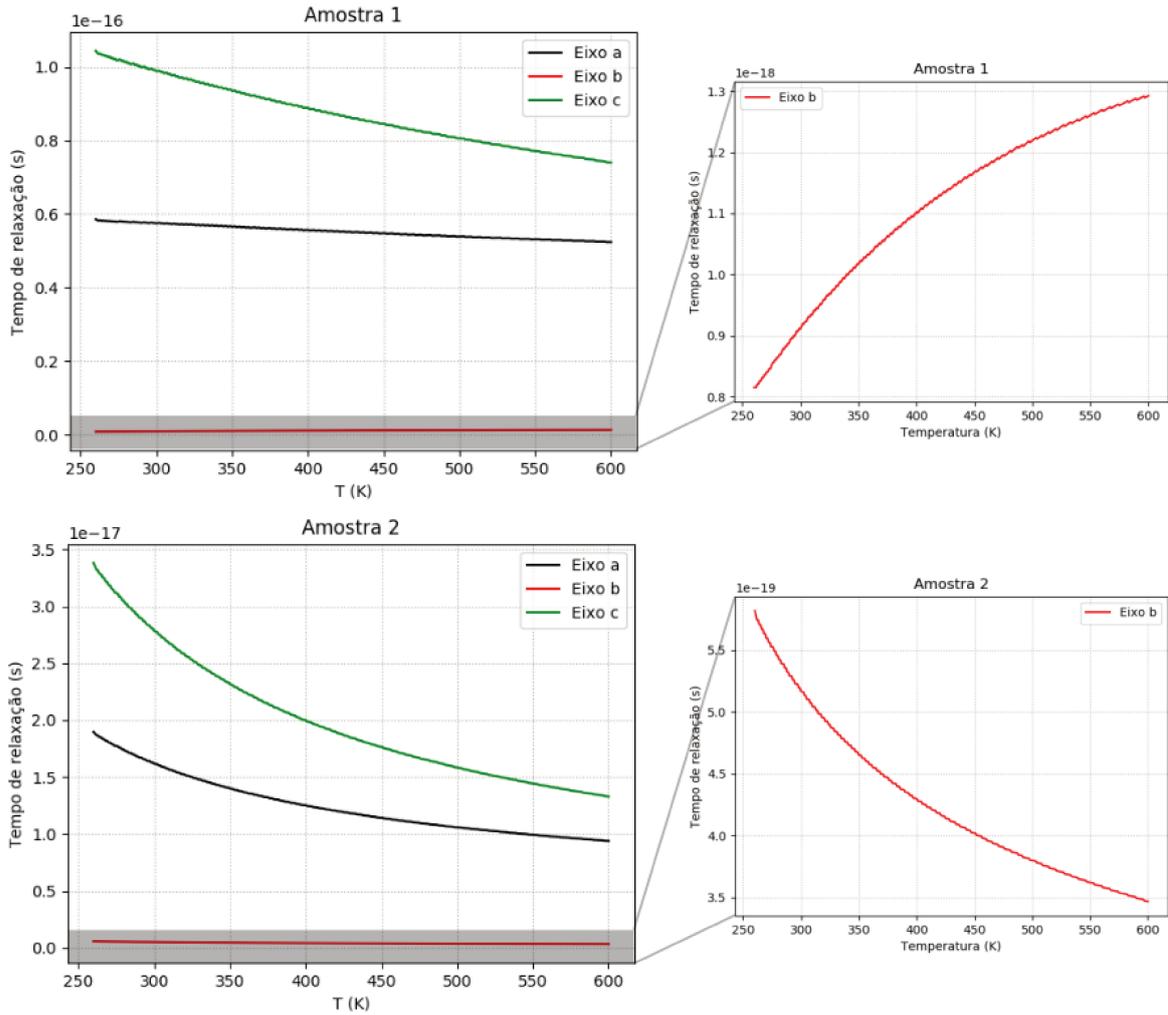


Figura 21 – Tempos de relaxação em função da temperatura para as direções cristalinas em duas amostras distintas de As_2Se_3 .

Os valores obtidos para os tempos de relaxação no As_2Se_3 se encontram consideravelmente abaixo dos tempos típicos encontrados na literatura para outros materiais cristalinos, que em situações normais de transporte, geralmente se encontram em ordens de grandeza de 1 a 10 femtossegundos [99–102]. Vale destacar aqui que, apesar dos tempos de relaxação atípicos, isso não representa um problema na metodologia utilizada, visto que se encontram de acordo com as baixas condutividades elétricas medidas nos cristais de As_2Se_3 , essas também, ordens de grandeza menores que em cristais similares. Atribuímos esse comportamento atípico da condutividade elétrica, e consequentemente dos tempos de relaxação, à presença de defeitos que devem existir no As_2Se_3 , discutidos a seguir.

6.2.2.1 Defeitos e tempo de relaxação

Como discutido, acreditamos que os baixos tempos de relaxação obtidos anteriormente ocorrem possivelmente pela alta concentração de defeitos nas amostras experimentais do As_2Se_3 . De fato, é sabido que a presença de defeitos de anti-sítio é comum nesse mate-

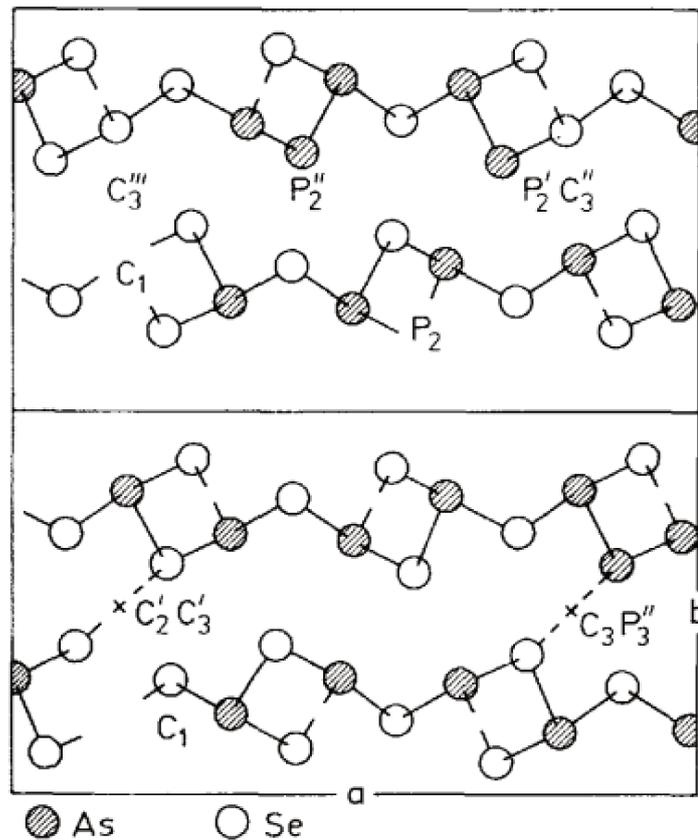


Figura 22 – Defeitos de anti-sítio produzidos no As_2Se_3 cristalino. Fonte: Referência [94].

rial [94,103]. Para nos referir a esses defeitos, vamos usar a notação adotada por [Vanderbilt e Joannopoulos](#) [104], onde C irá representar o calcogênio Se, e P o pnictogênio As. Números subscritos representam o número de coordenação do átomo em questão, e as linhas sobrescritas quantos desses átomos são da mesma espécie. Por exemplo, P_2'' , representa um átomo de As que ocupa o lugar de um átomo de Se com número de coordenação 2, e esse átomo se encontra ligado com mais dois átomos de As. O que é claramente um defeito, pois como podemos ver nas figuras 13 e 14, cada átomo de Se faz ligações somente com átomos de As e vice-versa. Na figura 22 temos uma representação desses defeitos.

Notemos que um átomo de Se carregado positivamente possui a mesma configuração eletrônica que um átomo de As ($[Ar]3d^{10}4s^24p^3$), e obviamente, um átomo de As carregado negativamente possui a mesma configuração eletrônica que um átomo de Se neutro ($[Ar]3d^{10}4s^24p^4$), e isso faz que que esses íons citados possam substituir facilmente seu recíproco, facilitando a formação desses defeitos de anti-sítio.

Como esses defeitos são carregados, eles podem gerar dependendo de sua concentração, um grande espalhamento de elétrons e explicar os baixos tempos de relaxação. Entretanto, os defeitos de equilíbrio que são criados termicamente discutidos anteriormente, tiveram sua concentração estimada [103], onde foram calculadas concentrações relativamente baixas (entre 10^{15} e 10^{18} defeitos/cm³), não suficientes para explicar os

valores de τ .

Um efeito importante gerado por esses defeitos, que vale a pena ser mencionado é que, conforme pode ser visto também na referência [94], o potencial químico do As_2Se_3 se encontra “pinado” em 1,23 eV acima do topo da banda de valência com uma dependência δ com a temperatura de $\delta = 0,32meV/K$. O termo pinado representa o fato que não foi possível alterar o potencial químico através da dopagem do semiconductor, pois esses defeitos criam níveis de energia dentro do gap, e esses por sua vez acabaram capturando os elétrons ou buracos fornecidos pelas tentativas de dopagem realizadas por Brunst e Weiser.

Voltando aos tempos de relaxação, nossa hipótese é que durante o crescimento dos cristais de As_2Se_3 outros defeitos foram incorporados nas amostras, e esses por sua vez, contribuem ainda mais para os espalhamentos. Uma possibilidade é que essas amostras tenham sido crescidas fora da composição estequiométrica ideal de 2 arsênios para cada 3 selênios, e assim, uma vez que a estrutura eletrônica de ambos é muito parecida, o cristal pode ser crescido sem distorções da ordem cristalina, porém, com uma alta concentração de defeitos de antisítio que pode ser bem maior que a concentração de equilíbrio da ordem de 10^{15} a 10^{18} defeitos/cm³ [103] causadas por exemplo, por efeitos térmicos.

Um dado que sustenta essa hipótese, é que a condutividade elétrica apresenta diferenças consideráveis para diferentes amostras, como pode ser visto na figura 20, a diferença na condutividade para amostras diferentes nas mesmas condições é de quase uma ordem de grandeza. Isso, para amostras crescidas com o mesmo processo, pois, se considerarmos outras referências para o As_2Se_3 , essa diferença fica ainda maior. Conforme podemos ver na figura 23, as diferenças entre as referências podem chegar a cinco ordens de grandeza em uma mesma temperatura, o que nos indica que algum fator relacionado com a forma como essas amostras são crescidas interferem fortemente na mobilidade dos elétrons.

6.2.3 Condutividade Térmica

Como discutido, para realizar cálculos computacionais da condutividade térmica, é costumeiro separar a mesma em duas contribuições distintas. A primeira, κ_l , é advinda do transporte de energia térmica realizado pela rede cristalina, e a segunda, κ_e , a contribuição dos portadores de carga, que é a grandeza que podemos calcular com a equação 5.3 proveniente da solução da equação de transporte de Boltzmann para os mesmos.

A condutividade térmica eletrônica, será dada conforme as equações 5.2 e 5.3, de modo que a condutividade térmica real será:

$$\kappa_e = \tau \cdot (\kappa_{0boltz} - T\sigma_{boltz}S^2). \quad (6.6)$$

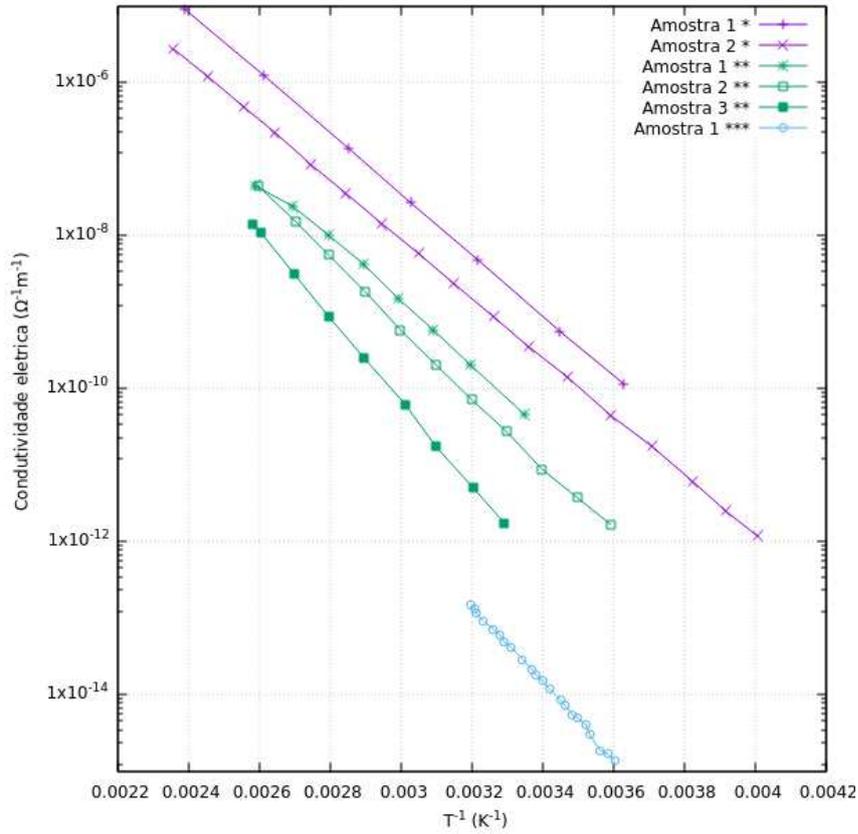


Figura 23 – Comparação entre condutividades experimentais em direções contidas nas camadas do As_2Se_3 em diferentes referências. * Referência [94], ** Referência [105], *** Referência [106].

Apesar de não ser discutido sobre esse detalhe da condutividade térmica na documentação do BoltzTraP, devemos nos atentar à diferença entre a condutividade térmica quando a corrente elétrica ou gradiente do potencial eletroquímico é igual a zero. Na maioria dos casos, a diferença entre ambas é de fato, irrelevante, porém, quando o potencial químico se encontra próximo dos extremos do gap de energia, esse fato não pode ser ignorado, conforme pode ser visto na figura 24 onde plotamos tanto κ_e quanto κ_0 e também a diferença entre ambos em uma dada direção cristalina no As_2Se_3 .

Para a condutividade térmica dos fônons, utilizamos os dados calculados por González-Romero et al. [10], obtidos por meio de cálculos de primeiros princípios usando a DFT e a equação de transporte de Boltzmann. Na figura 25, são apresentados os resultados obtidos para κ_e e κ calculados com os tempos de relaxação obtidos para a amostra 2 ².

Aqui, a contribuição dos portadores de carga para a condutividade térmica é irrelevante, sendo várias ordens de grandeza menor que a dos fônons. Porém nas seções seguintes, quando analisarmos a dependência dos coeficientes de transporte com o potencial

² Daqui em diante usamos os tempos de relaxação calculados com os dados da amostra 2, uma vez que a amostra 1 apresenta um comportamento atípico para a direção **b** com o tempo de relaxação aumentando com a temperatura.

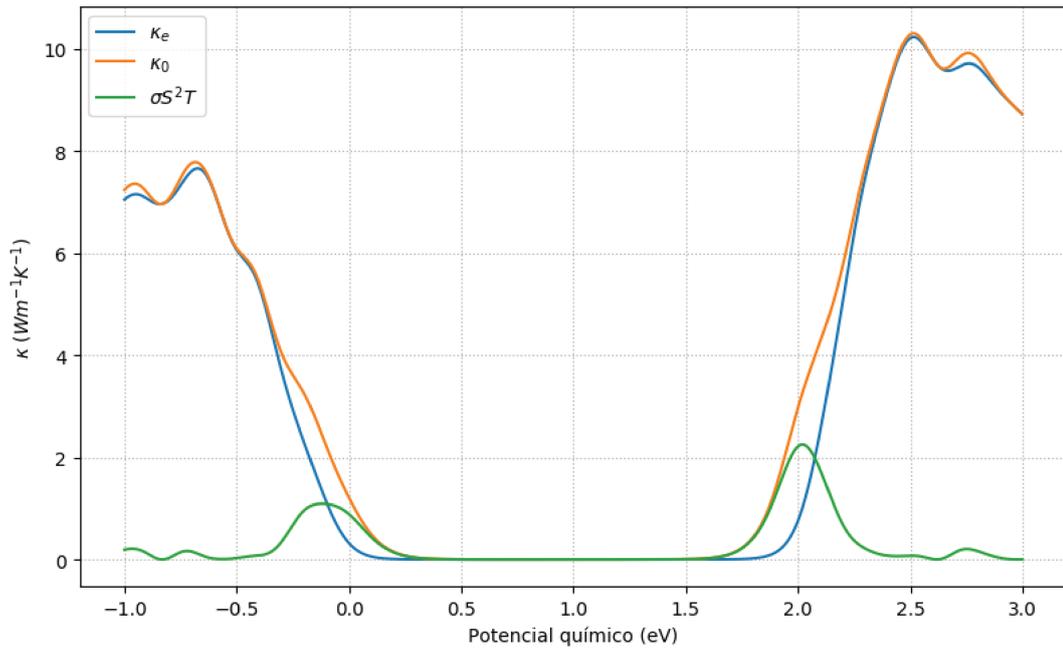


Figura 24 – Comparação entre condutividade térmica à corrente elétrica (κ_e) nula e gradiente de potencial eletroquímico (κ_0) nulo. Plot para a direção \mathbf{b} no As_2Se_3 com $T = 600$ K e $\tau = 1fs$, arbitrariamente escolhido.

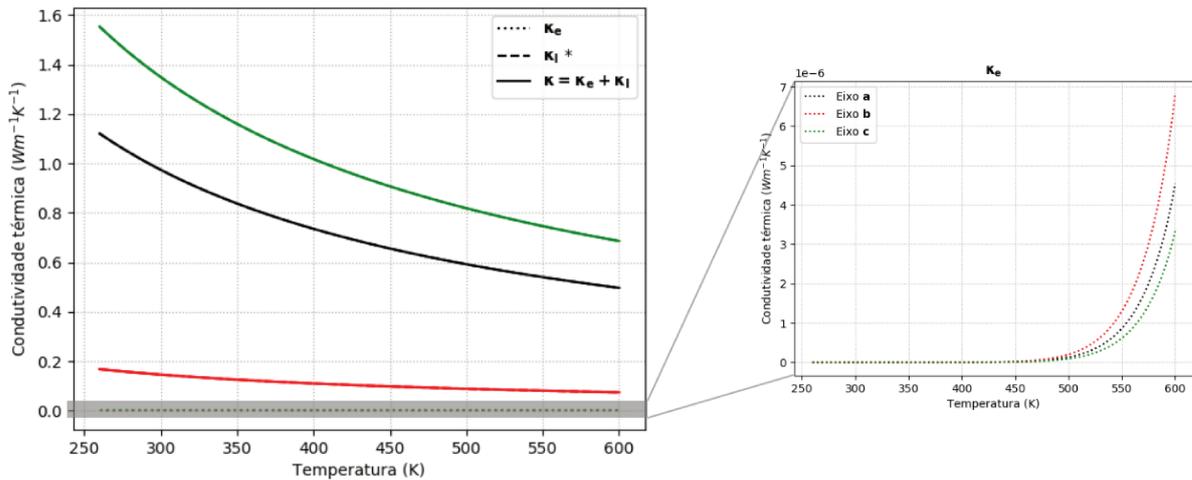


Figura 25 – Condutividade térmica devido aos portadores de carga, fônons e condutividade térmica total para as direções cristalinas. As cores representam as direções seguindo o padrão das figuras anteriores.

químico, sua contribuição será de grande importância, inclusive, sendo um dos principais fatores na dificuldade em se obter figuras de mérito mais altas.

6.3 Figura de mérito

Desde o início do trabalho, se esperava obter figuras de mérito baixas para o As_2Se_3 intrínseco, uma vez que sua condutividade elétrica apresenta valores muito baixos

como vimos nas seções anteriores. De fato, temos na figura 26 a figura de mérito para o caso intrínseco, onde os valores calculados foram da ordem de 10^{-7} usando os tempos de relaxação da amostra 2. A figura de mérito é calculada pela equação já apresentada, e repetida aqui por completeza:

$$zT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_e + \kappa_l} T. \quad (6.7)$$

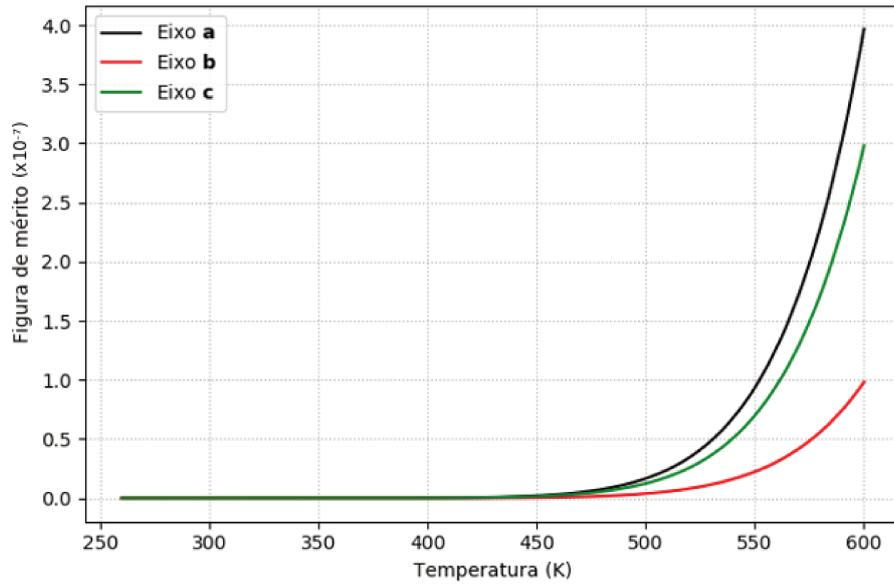


Figura 26 – Figura de mérito para o As_2Se_3 intrínseco ao longo das direções cristalinas, usando os tempos de relaxação da amostra 2.

6.3.1 Dependência com o potencial químico

O objetivo principal neste trabalho, é observar o comportamento da figura de mérito quando deslocamos a posição do potencial químico, situação essa que pode ser alcançada através da dopagem do semicondutor, caso a mesma seja possível. Para isso, assumimos que tanto a condutividade térmica devida aos fônons, quanto os tempos de relaxação dos processos de espalhamento não são dependentes do potencial químico. Na figura 27 são mostrados os resultados para a figura de mérito da amostra experimental 2 em função do potencial químico e da temperatura, para as direções cristalinas.

O primeiro fato que nos chama a atenção nos resultados das figuras é a existência de dois picos de zT quando variado o potencial químico. Um aumento da figura de mérito era esperado quando elevado o potencial químico, porém uma diminuição do mesmo, ou seja, ao transformar o As_2Se_3 em um semicondutor do tipo p gera figuras de mérito mais altas que o do tipo n para as direções contidas nas camadas. Outro resultado interessante, é que a figura de mérito é monotonicamente crescente com a temperatura para todas as

direções cristalinas, o que seria um bom caminho para o aumento de zT , não fosse o ponto de fusão relativamente baixo do material.

Apesar de obtermos um aumento significativo da figura de mérito ao mudar a posição do potencial químico, de cerca de cinco ordens de grandeza, ainda continuamos com resultados não muito animadores, com uma figura de mérito máxima de 0.006 à 600 K. Isso acontece por conta dos baixíssimos tempos de relaxação que impedem o crescimento do fator de potência ($PF = \sigma S^2$).

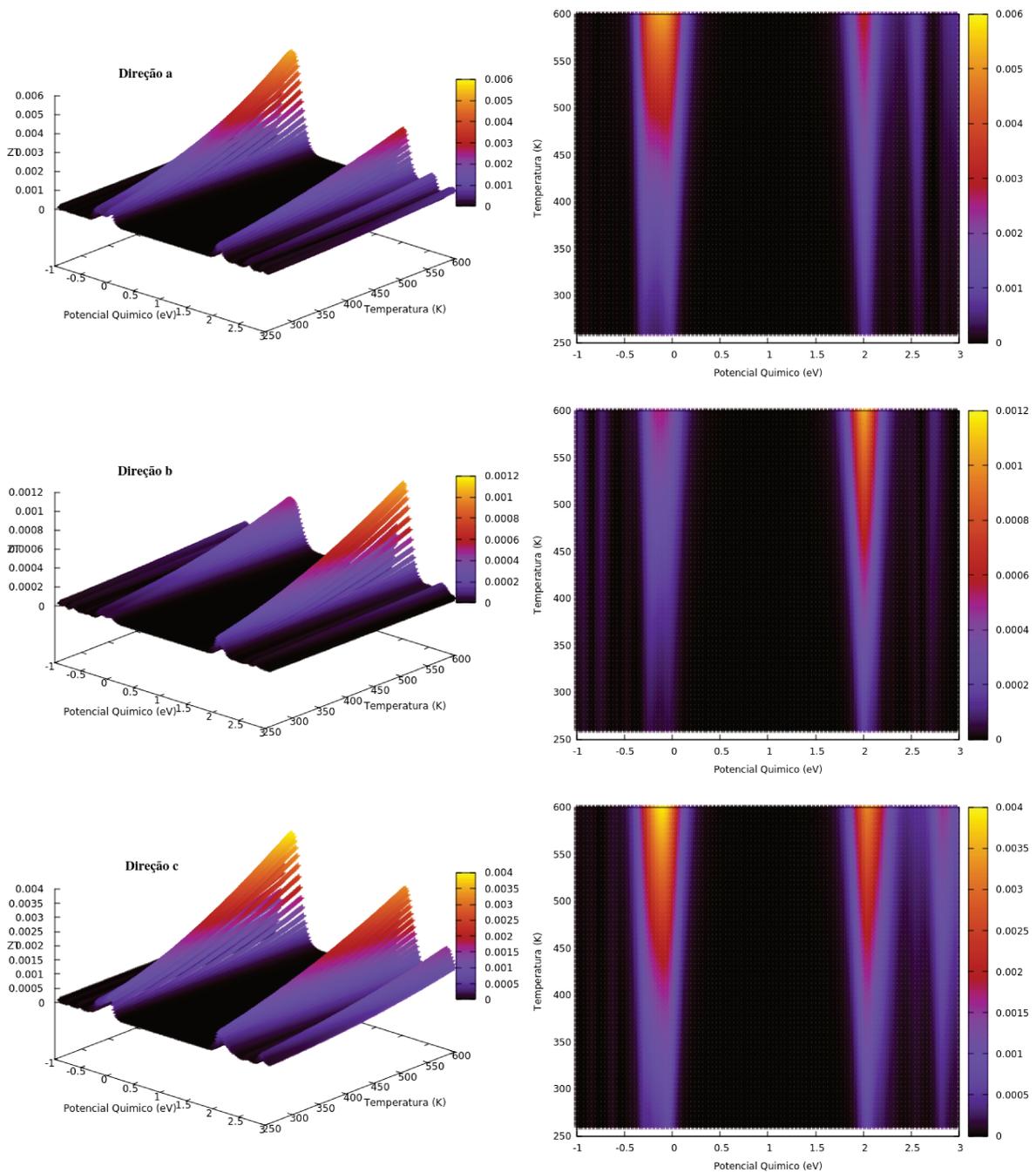


Figura 27 – Figura de mérito em função da temperatura e do potencial químico para cada direção cristalina na amostra 2.

6.3.1.1 Entendendo a dependência de zT com o potencial químico

A fim de entender melhor a dependência da figura de mérito com o potencial químico e com a temperatura ($zT(\mu, T)$) vistos na seção anterior, devemos observar como os coeficientes de transporte dependem dos mesmos. Uma vez que zT é monotonicamente crescente com T , vamos fazer nossa análise com a temperatura fixa em 600 K. Na figura 28 temos os coeficientes de transporte em função do potencial químico para a direção **a** na amostra 2. Podemos notar que a figura de mérito tem a mesma forma do fator de potência, que é o numerador na fração da equação 6.7, isso ocorre pois como os tempos de relaxação são muito baixos temos $\kappa_l \gg \kappa_e$ mesmo variando o potencial químico, dessa forma o denominador é aproximadamente constante. Além disso, apesar de a condutividade elétrica crescer quando cruzamos os limites da banda de valência ou de condução, o coeficiente Seebeck se aproxima de 0 nessas regiões, impedindo o aumento da figura de mérito.

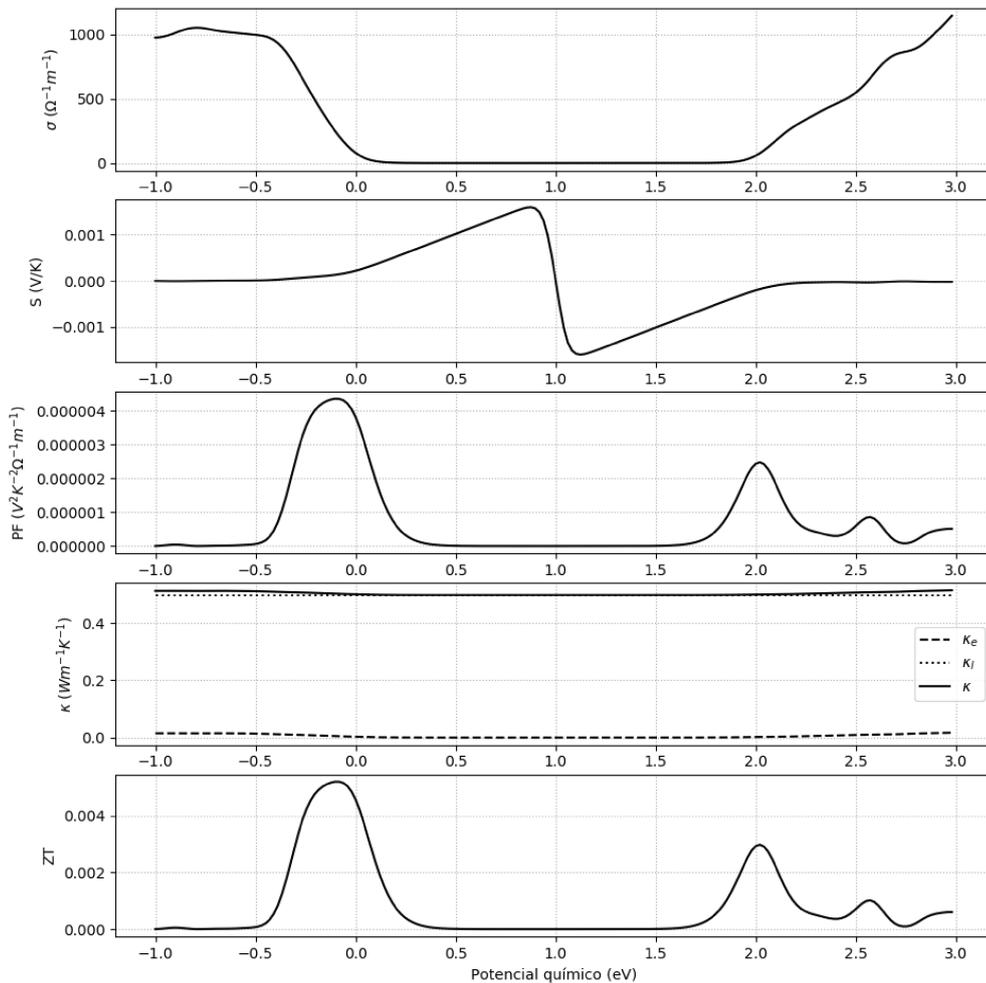


Figura 28 – Coeficientes de transporte em função do potencial químico para $T = 600$ K no As_2Se_3 .

O comportamento dos coeficientes de transporte para as outras direções cristalinas, seguem a mesma linha e não são apresentados aqui. Os resultados estão apresentados no anexo A.

6.3.2 Dependência com o tempo de relaxação

Como atribuímos como causa aos baixos tempos de relaxação espalhamentos causados por defeitos que são incorporados na amostra durante o seu crescimento, fizemos uma segunda suposição a fim de observar o comportamento da figura de mérito: motivados pela dependência da condutividade com o cristal no qual se realiza a medida (figura 23), o que provavelmente ocorre pela presença de maiores ou menores concentrações de centros espalhadores, caso seja possível crescer amostras “melhores”, de modo que os tempos de relaxação nos cristais de As_2Se_3 tome valores dentro do intervalo para outros cristais semicondutores (por exemplo, o $SnSe$ [100]), queremos estudar o comportamento de zT nessa situação. Na figura 29 temos os resultados para $zT(\mu, \tau)$.

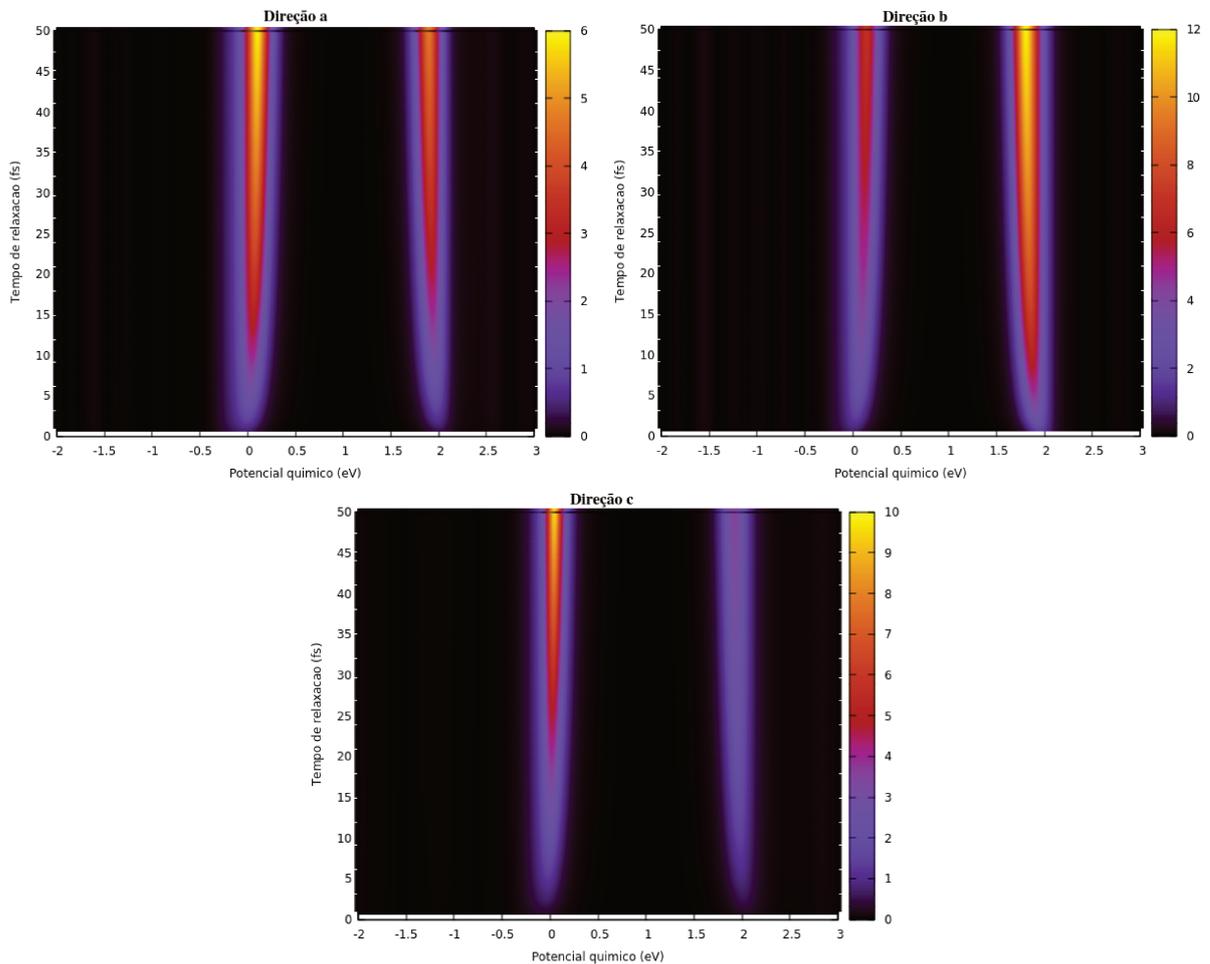


Figura 29 – Figura de mérito calculada em função do potencial químico e do tempo de relaxação para as direções cristalinas com $T = 600$ K.

É notável a sensibilidade da figura de mérito com os processos de espalhamento que ocorrem no cristal. Em cristais de $SnSe$ os tempos de relaxação estão em torno de 20 fs, que nos dá para o As_2Se_3 figuras de mérito entre 2 e 9 para as diferentes direções cristalinas.

Vale destacar que para valores de tempo de relaxação maiores que os apresentados

na figura anterior (50 fs) o crescimento da figura de mérito se torna cada vez mais lento, pois nesse caso, a condutividade térmica dos portadores de carga passa a dominar sobre a condutividade da rede, crescendo com uma taxa próxima à da condutividade elétrica, fazendo com que a figura de mérito se torne constante com o tempo de relaxação. Esse tipo de comportamento é intrínseco dos materiais, e não há meios simples de contornar esse "problema". A condutividade térmica e elétrica são fundamentalmente relacionadas, e o aumento de uma leva, em geral, ao aumento de outra. No caso de metais temos a conhecida lei de Wiedemann-Franz onde as grandezas se relacionam por:

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T}, \quad (6.8)$$

onde L é o número de Lorentz. Apesar de em muitos casos a lei anterior não se aplicar, em geral, o comportamento das condutividades é próximo do enunciado. Na figura 30 temos os coeficientes de transporte em função do potencial químico para $\tau = 20 \times 10^{-15}$ s onde esse comportamento pode ser observado³.

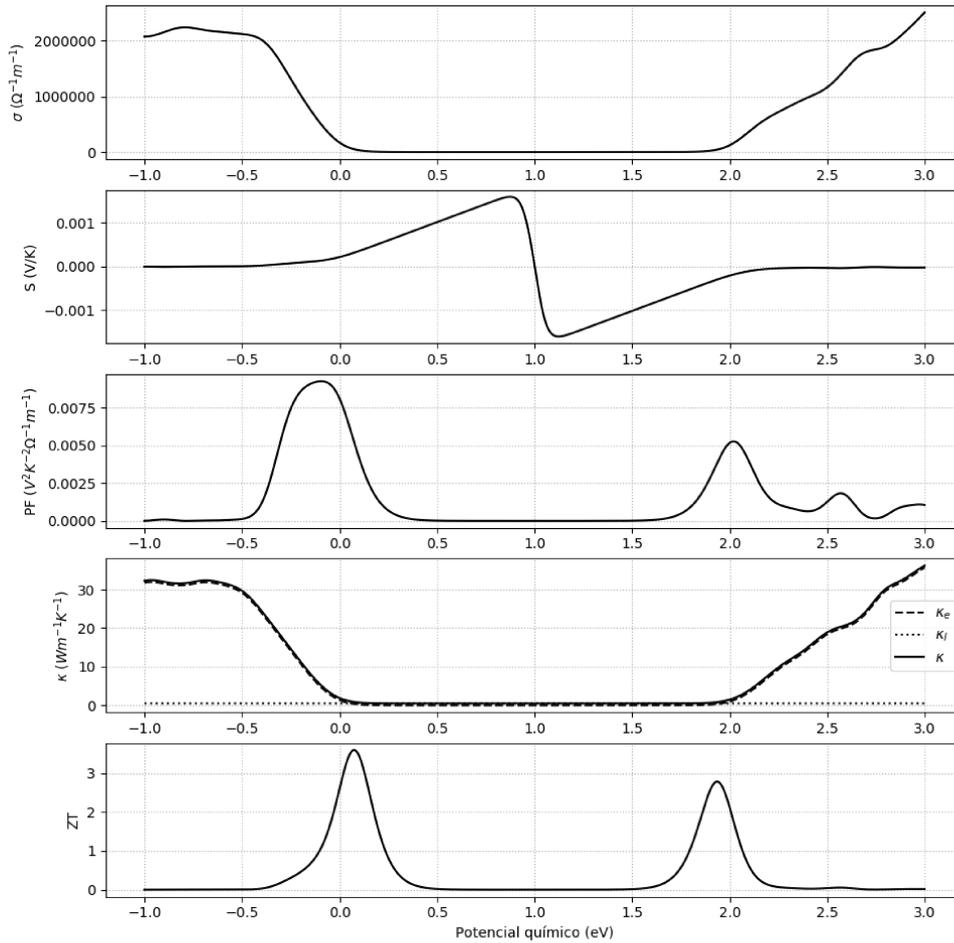


Figura 30 – Coeficientes de transporte em função do potencial químico para $T = 600$ K e $\tau = 20 \times 10^{-15}$ s.

³ As outras direções cristalinas podem ser encontradas no anexo B.

Observa-se também que o fato de a condutividade térmica dos elétrons passar a ser relevante nessa situação, o pico da figura de mérito em função do potencial químico se torna mais estreito e é trazido para dentro do gap de energia.

7 Conclusão

Foi apresentada nesse trabalho uma série de cálculos computacionais com o objetivo de determinar a figura de mérito do As_2Se_3 , que podem ser divididos em três partes principais: Na primeira parte, cálculos por primeiros princípios foram realizados a fim de otimizar a estrutura cristalina do material e em seguida é feito o cálculo da estrutura de bandas eletrônicas. Na segunda parte, uma aproximação semiclássica foi utilizada e os coeficientes de transporte foram obtidos, por meio da equação de Boltzmann linearizada no tempo de relaxação, como funções do potencial químico e do tempo de relaxação. Por fim, um ajuste com os dados experimentais foi realizado a fim de determinar $\mu(T)$ e $\tau(T)$.

Os cálculos estruturais e de bandas eletrônicas foram realizados com a DFT conforme implementado no VASP. Na otimização estrutural, obtivemos resultados de acordo com dados experimentais e conseguimos verificar que, de fato, interações tipo Van der Waals devem ser incluídas explicitamente nos cálculos a fim de se reproduzir de maneira mais próxima da realidade a estrutura cristalina do As_2Se_3 . Quanto às bandas eletrônicas, necessárias para que os cálculos da aproximação semiclássica possam ser realizados, nossos resultados se mostraram em bom acordo com outros resultados de DFT.

Quanto aos cálculos dos coeficientes de transporte, o ajuste feito entre coeficiente Seebeck calculado e o experimental nos deu um potencial químico que concorda com boa precisão com outras referências. Em se tratando de verificação, esse é o principal resultado deste trabalho, pois nos permite concluir que a metodologia utilizada de fato reproduz o cristal real de interesse. Sabendo disso, e frente aos resultados para os tempos de relaxação, juntamente com a observação da grande variação da condutividade elétrica experimental para medidas de diferentes referências, concluímos que as amostras utilizadas para fazer os ajustes de nossos dados calculados, devem conter uma alta concentração de defeitos chamados de antisítios, incorporados no crescimento dos cristais, além daqueles formados termicamente no As_2Se_3 como já discutido. Outro destaque que deve ser feito aqui é a importância de se considerar a condutividade térmica calculada quando a corrente elétrica na amostra é igual a zero assim como deduzimos da equação de Boltzmann, que é o que de fato é medido experimentalmente.

Para a amostra que utilizamos de referência, vemos que mesmo que seja possível alterar a posição do potencial químico através da dopagem dos cristais, não conseguimos obter valores relevantes para a figura de mérito, ficando com números bem menores que 1. Porém, ao supormos que a quantidade de defeitos (e conseqüentemente os tempo de relaxação) possa ser controlada no crescimento das amostras, conseguimos aumentar a figura de mérito para valores maiores que 10. Porém, como dito, esse resultado depende

de uma sequência de três hipóteses que precisam ser melhor verificadas, que podem servir de motivação para um trabalho futuro.

- A primeira delas, e digamos, intermediária, é a de que a dopagem do As_2Se_3 seja possível, uma vez que na referência [94], foi observada uma “pinagem” do potencial químico, atribuída aos estados ocupáveis criados dentro do gap de energia pelos defeitos de antisítio, que acabam por capturar os elétrons ou buracos fornecidos por agentes dopantes.
- A segunda e mais fraca delas, é se de fato, os baixos tempos de relaxação obtidos por meio do ajuste da condutividade elétrica são causados por defeitos carregados incorporados no cristal durante seu crescimento. Essa hipótese é mais fraca no sentido que como para cristais típicos, o espalhamento por fônons difere dos encontrados nesse trabalho por várias ordens de grandeza, não há, a princípio, motivos para crer que isso deveria ocorrer no As_2Se_3 .

Essa afirmação pode ser verificada através de cálculos de primeiros princípios, calculando-se diretamente os tempos de relaxação devido ao espalhamento por fônons e defeitos¹. De fato, existem métodos computacionais para realizar esses cálculos por primeiros princípios [108], porém o mesmo apresenta um custo computacional relativamente alto, e só foi testado em sistemas com células unitárias consideravelmente menores que a do As_2Se_3 . Caso os cálculos sejam possíveis, um dos parâmetros de entrada nesses cálculos é a concentração de defeitos, de modo que poderíamos verificar se as concentrações de defeitos necessárias para se chegar aos tempos de relaxação obtidos nesse trabalho são de fato maiores que as concentrações de defeitos de equilíbrio.

- A terceira e mais forte hipótese, é a de que, caso a hipótese anterior seja verificada, a concentração de defeitos carregados que são incorporados durante o crescimento das amostras possa ser controlada de fato. Não há justificativas fundamentais para essa hipótese, se baseando apenas no fato que, como há poucos dados experimentais para o trisseleneto de arsênio em sua forma cristalina, e principalmente pelo fato dessas medidas apresentarem uma diferença significativa entre si, além de serem relativamente antigas, talvez seja possível crescer amostras com uma concentração menor de defeitos com métodos modernos. Essa questão, somente pode ser respondida com o crescimento de amostras em laboratório.

Em resumo, a principal conclusão desse trabalho é que caso seja possível a dopagem e o crescimento de amostras com menos defeitos, o trisseleneto de arsênio se apresenta como um bom candidato para aplicações termoelétricas.

¹ A teoria por trás desses cálculos é relativamente complicada e foge do escopo desse texto. Detalhes podem ser vistos na referência [107].

Referências

- 1 IEA. *Electricity Information 2019*. Paris, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/electricity-information-2019>>. Citado na página 15.
- 2 LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. d. et al. Geração termelétrica: planejamento, projeto e operação. *Rio de Janeiro: Interciência*, v. 2, p. 2, 2004. Citado na página 15.
- 3 DUDLEY, B. et al. Bp statistical review of world energy. *BP Statistical Review, London, UK, accessed Aug*, v. 6, p. 2018, 2018. Citado na página 15.
- 4 SEEBECK, T. J. *Ueber Den Magnetismus Der Galvanischen Kette (German Edition)*. [S.l.]: Nabu Press, 2012. ISBN 1248458109. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 20.
- 5 PELTIER, J. C. A. Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électrique. *Annales de Chimie et de Physique*, n. 56, p. 371–386, 1834. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 21.
- 6 GOLDSMID, H. J. *Introduction to Thermoelectricity*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-642-00716-3>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 23 e 95.
- 7 ZHAO, L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 508, n. 7496, p. 373–377, abr. 2014. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature13184>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 25.
- 8 ANTONELLI, A.; TARNOW, E.; JOANNOPOULOS, J. D. Crystalline As_2Se_3 : Electronic and geometric structure. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 34, n. 6, p. 4059–4073, set. 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.34.4059>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 62.
- 9 ANTONELLI, A.; TARNOW, E.; JOANNOPOULOS, J. New insight into the electronic structure of a as 2 se 3. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 4, p. 2968, 1986. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 65.
- 10 GONZÁLEZ-ROMERO, R. L. et al. Ultralow and anisotropic thermal conductivity in semiconductor As_2Se_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 20, n. 3, p. 1809–1816, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7cp07242b>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 64 e 74.
- 11 IOFFE, A. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. [S.l.]: Infosearch, 1957. ISBN 0850860393. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 22.
- 12 PRYDS, N.; BJØRK, R. 4 - oxide thermoelectrics: From materials to module. In: GUILLON, O. (Ed.). *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage*. Elsevier, 2020, (Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials). p. 131 – 156. ISBN 978-0-08-102726-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081027264000041>>. Citado na página 21.

- 13 THOMSON, W. 4. on a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, Cambridge University Press (CUP), v. 3, p. 91–98, 1857. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/s0370164600027310>>. Citado na página 22.
- 14 FERENCÉ, M.; LEMON, H. B.; STEPHENSON, R. J. *Analytical Experimental Physics*. [S.l.]: The University of Chicago Press, 1956. Citado na página 22.
- 15 ROWE, D. (Ed.). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. [S.l.]: CRC Press, 2005. ISBN 0849322642. Citado na página 23.
- 16 ETTINGSHAUSEN, A. v.; NERNST, W. Ueber das auftreten electromotorischer kräfte in metallplatten, welche von einem wärmestrome durchflossen werden und sich im magnetischen felde befinden. *Annalen der Physik und Chemie*, Wiley, v. 265, n. 10, p. 343–347, 1886. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/andp.18862651010>>. Citado na página 23.
- 17 BEL, R. et al. Giant nernst effect in CeCoIn₅. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 92, n. 21, maio 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.92.217002>>. Citado na página 23.
- 18 HUEBENER, R. P.; SEHER, A. Nernst effect and flux flow in superconductors. i. niobium. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 181, n. 2, p. 701–709, maio 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.181.701>>. Citado na página 23.
- 19 HUEBENER, R. P.; SEHER, A. Nernst effect and flux flow in superconductors. II. lead films. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 181, n. 2, p. 710–716, maio 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.181.710>>. Citado na página 23.
- 20 KIM, S. C.; HAMINS, A. On the temperature measurement bias and time response of an aspirated thermocouple in fire environment. *Journal of Fire Sciences*, v. 26, n. 6, p. 509–529, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0734904108093516>>. Citado na página 24.
- 21 ALTENKIRCH, E. Uber den nortzeffkt der thermosaule. *Phys. Z*, v. 10, p. 560–580, 1909. Citado na página 24.
- 22 RIFFAT, S.; MA, X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier BV, v. 23, n. 8, p. 913–935, jun. 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s1359-4311\(03\)00012-7](https://doi.org/10.1016/s1359-4311(03)00012-7)>. Citado na página 24.
- 23 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)*. 1997. p. 459–462. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/ict.1997.667185>>. Citado na página 25.
- 24 HEREMANS, J. P. et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 321, n. 5888, p. 554–557, jul. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1126/science.1159725>>. Citado na página 25.

- 25 PEI, Y. et al. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 6, p. 2085, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c0ee00456a>>. Citado na página 25.
- 26 KUZNETSOV, V. et al. Preparation and thermoelectric properties of $A_8^{II} B_{16}^{III} B_{30}^{IV}$ clathrate compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 87, p. 7871 – 7875, 07 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.373469>>. Citado na página 25.
- 27 VINING, C. B. An inconvenient truth about thermoelectrics. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 8, n. 2, p. 83–85, fev. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat2361>>. Citado na página 26.
- 28 CHEN, Z.-G. et al. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*, Elsevier BV, v. 22, n. 6, p. 535–549, dez. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.011>>. Citado na página 25.
- 29 TRITT, T. et al. Thermoelectric materials - new directions and approaches, symposium held in san francisco, california, u.s.a. on march 31-april 3 1997. p. 351, 01 1997. Citado na página 26.
- 30 GOUPIL, C. et al. Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications. *Entropy*, MDPI AG, v. 13, n. 8, p. 1481–1517, ago. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/e13081481>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 95.
- 31 BOUKAI, A. I. et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, v. 451, n. 7175, p. 168–171, 2008. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature06458>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 66.
- 32 MAHAN, G. D.; LINDSAY, L.; BROIDO, D. A. The seebeck coefficient and phonon drag in silicon. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 116, n. 24, p. 245102, dez. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4904925>>. Citado na página 27.
- 33 TSCHOEGL, N. W. *Fundamentals of Equilibrium and Steady-State Thermodynamics*. Elsevier Science, 2000. Disponível em: <<https://www.xarg.org/ref/a/B00F8I22VE/>>. Citado na página 28.
- 34 ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 37, n. 4, p. 405–426, fev. 1931. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.37.405>>. Citado na página 30.
- 35 ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 38, n. 12, p. 2265–2279, dez. 1931. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.38.2265>>. Citado na página 30.
- 36 WINTERBONE, D. E. *Advanced Thermodynamics for Engineers*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2015. Citado na página 30.
- 37 ASHCROFT, N. *Solid state physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. ISBN 0030839939. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- 38 KETTERSON, J. B. *The Physics of solids*. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2016. ISBN 9780198742906. Citado 3 vezes nas páginas 33, 37 e 100.

- 39 MARDER, M. *Condensed matter physics*. Hoboken, N.J: Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-61798-4. Citado na página 35.
- 40 DRESSELHAUS, M. et al. *Solid State Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-662-55922-2>>. Citado na página 35.
- 41 BRILLOUIN, L. *Wave propagation in periodic structures; electric filters and crystal lattices*. New York: Dover Publications, 1953. ISBN 0486600343. Citado na página 36.
- 42 MESSIAH, A. *Quantum mechanics*. Mineola, N.Y: Dover Publications, 1999. ISBN 978-0486409245. Citado na página 42.
- 43 GIUSTINO, F. *Materials modelling using density functional theory : properties and predictions*. Oxford: Oxford University Press, 2014. ISBN 9780199662432. Citado 3 vezes nas páginas 42, 46 e 51.
- 44 SHULL, H.; HALL, G. G. Atomic units. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 184, n. 4698, p. 1559–1560, nov. 1959. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/1841559a0>>. Citado na página 43.
- 45 OKADA, Y.; TOKUMARU, Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 k. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 56, n. 2, p. 314–320, jul. 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.333965>>. Citado na página 43.
- 46 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 5, p. 1253–1266, out. 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>>. Citado na página 44.
- 47 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 34, n. 10, p. 1293–1322, 1929. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.34.1293>>. Citado na página 45.
- 48 LEE, J. *Computational Material Science : an Introduction*. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis, 2017. ISBN 9781498749732. Citado na página 46.
- 49 SHOLL, D. *Density functional theory : a practical introduction*. Hoboken, N.J: Wiley, 2009. ISBN 9780470373170. Citado na página 47.
- 50 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>>. Citado na página 47.
- 51 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>>. Citado na página 49.
- 52 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 23, n. 10, p. 5048–5079, maio 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.23.5048>>. Citado na página 52.

- 53 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.45.13244>>. Citado na página 52.
- 54 MA, S. KENG; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 165, n. 1, p. 18–31, jan. 1968. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.165.18>>. Citado na página 53.
- 55 ERNZERHOF, M.; BURKE, K.; PERDEW, J. P. Density functional theory, the exchange hole, and the molecular bond. In: *Theoretical and Computational Chemistry*. Elsevier, 1996. p. 207–238. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s1380-7323\(96\)80088-4](https://doi.org/10.1016/s1380-7323(96)80088-4)>. Citado na página 53.
- 56 GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 13, n. 10, p. 4274–4298, maio 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.13.4274>>. Citado na página 53.
- 57 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. i. analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 21, n. 12, p. 5469–5493, jun. 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.21.5469>>. Citado na página 53.
- 58 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.45.13244>>. Citado na página 53.
- 59 ARMIENTO, R.; MATTSSON, A. E. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 72, n. 8, ago. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.72.085108>>. Citado na página 53.
- 60 ARMIENTO, R.; MATTSSON, A. E. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 72, n. 8, ago. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.72.085108>>. Citado na página 53.
- 61 HEDIN, L.; LUNDQVIST, B. I. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 4, n. 14, p. 2064–2083, oct 1971. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3719%2F4%2F14%2F022>>. Citado na página 53.
- 62 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 45, n. 7, p. 566–569, ago. 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>>. Citado na página 53.
- 63 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 77, n. 18, p.

- 3865–3868, out. 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>>. Citado na página 53.
- 64 BUČKO, T. et al. Many-body dispersion corrections for periodic systems: an efficient reciprocal space implementation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 4, p. 045201, jan 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F28%2F4%2F045201>>. Citado na página 54.
- 65 TKATCHENKO, A. et al. Accurate and efficient method for many-body van der waals interactions. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 108, n. 23, jun. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.236402>>. Citado na página 54.
- 66 AMBROSETTI, A. et al. Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 140, n. 18, p. 18A508, maio 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4865104>>. Citado na página 54.
- 67 BRÉMOND, É. et al. How important is self-consistency for the dDsC density dependent dispersion correction? *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 140, n. 18, p. 18A516, maio 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4867195>>. Citado na página 54.
- 68 KERBER, T.; SIERKA, M.; SAUER, J. Application of semiempirical long-range dispersion corrections to periodic systems in density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley, v. 29, n. 13, p. 2088–2097, out. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jcc.21069>>. Citado na página 54.
- 69 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, abr. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3382344>>. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 61.
- 70 JOHNSON, E. R.; BECKE, A. D. A post-hartree-fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 124, n. 17, p. 174104, maio 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2190220>>. Citado na página 55.
- 71 HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 43, n. 20, p. 1494–1497, nov. 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.43.1494>>. Citado na página 59.
- 72 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 43, n. 3, p. 1993–2006, jan. 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.43.1993>>. Citado na página 59.
- 73 HAMANN, D. R. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 88, n. 8, ago. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.88.085117>>. Citado na página 59.

- 74 HAMANN, D. R. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 40, n. 5, p. 2980–2987, ago. 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.40.2980>>. Citado na página 59.
- 75 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 41, n. 11, p. 7892–7895, abr. 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.41.7892>>. Citado na página 59.
- 76 KRESSE, G.; HAFNER, J. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 6, n. 40, p. 8245–8257, oct 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F6%2F40%2F015>>. Citado na página 59.
- 77 MORONI, E. G. et al. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic fe, co, and ni: From atoms to solids. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 56, n. 24, p. 15629–15646, dez. 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.56.15629>>. Citado na página 59.
- 78 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 59, n. 3, p. 1758–1775, jan. 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758>>. Citado na página 59.
- 79 BLöCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 50, n. 24, p. 17953–17979, dez. 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.50.17953>>. Citado na página 59.
- 80 YAN, J. et al. Linear density response function in the projector augmented wave method: Applications to solids, surfaces, and interfaces. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 83, n. 24, jun. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.83.245122>>. Citado na página 59.
- 81 MADSEN, G. K.; SINGH, D. J. BoltzTraP. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, Elsevier BV, v. 175, n. 1, p. 67–71, jul. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>>. Citado na página 60.
- 82 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initiomolecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 47, n. 1, p. 558–561, jan. 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.47.558>>. Citado na página 61.
- 83 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initiomolecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 49, n. 20, p. 14251–14269, maio 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.49.14251>>. Citado na página 61.
- 84 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 6, n. 1, p. 15–50, jul. 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)>. Citado na página 61.

- 85 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 54, n. 16, p. 11169–11186, out. 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>>. Citado na página 61.
- 86 VAIPOLIN, A. Refining the structure of crystalline As_2Se_3 by finding probable corrections to the atomic coordinates. *SOVIET PHYS CRYSTALLOGR*, v. 10, n. 5, p. 509–512, 1966. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 64.
- 87 RENNINGER, A. L.; AVERBACH, B. L. Crystalline structures of As_2Se_3 and As_4Se_4 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 29, n. 8, p. 1583–1589, ago. 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/s0567740873005091>>. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 64.
- 88 STERGIOU, A. C.; RENTZEPERIS, P. J. The crystal structure of arsenic selenide, As_2Se_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*, Walter de Gruyter GmbH, v. 173, n. 3-4, p. 185–191, jan. 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1524/zkri.1985.173.3-4.185>>. Citado 3 vezes nas páginas 62, 63 e 64.
- 89 PERSSON, K. *Materials Data on As_2Se_3 (SG:14) by Materials Project*. 2016. Citado na página 62.
- 90 MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 30, n. 9, p. 244–247, set. 1944. Disponível em: <<https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>>. Citado na página 63.
- 91 VAIPOLIN, A. Properties of as_2se_3 crystals. *SOVIET PHYSICS SOLID STATE*, v. 6, n. 6, p. 1388–1390, 1964. Citado na página 64.
- 92 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 49, n. 2, p. 299–312, ago. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>>. Citado na página 64.
- 93 JAIN, A. et al. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, v. 1, n. 1, p. 011002, 2013. ISSN 2166532X. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/AMPADS/v1/i1/p011002/s1&Agg=doi>>. Acesso em: nov. 2019. Citado na página 65.
- 94 BRUNST, G.; WEISER, G. Defect-controlled conductivity in As_2Se_3 single crystals. *Philosophical Magazine B*, Informa UK Limited, v. 51, n. 1, p. 67–77, jan. 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01418618508242767>>. Citado 9 vezes nas páginas 65, 67, 68, 69, 70, 72, 73, 74 e 83.
- 95 ALTHAUS, H. L.; WEISER, G.; NAGEL, S. Optical spectra and band structure of As_2Se_3 . *Physica Status Solidi (b)*, Wiley, v. 87, n. 1, p. 117–128, maio 1978. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pssb.2220870114>>. Citado na página 65.
- 96 ALKAUSKAS, A. *Advanced calculations for defects in materials : electronic structure methods*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. ISBN 978-3-527-41024-8. Citado na página 65.

- 97 BORISOVA, Z. U. *Glassy Semiconductors*. Springer US, 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0851-6>>. Citado na página 66.
- 98 BLÖCHL, P. E.; JEPSEN, O.; ANDERSEN, O. K. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 49, n. 23, p. 16223–16233, jun. 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.49.16223>>. Citado na página 66.
- 99 GONZÁLEZ-ROMERO, R. L.; ANTONELLI, A. Estimating carrier relaxation times in the ba8ga16ge30 clathrate in the extrinsic regime. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 19, n. 4, p. 3010–3018, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c6cp08026j>>. Citado na página 71.
- 100 GONZÁLEZ-ROMERO, R. L.; ANTONELLI, A.; MELÉNDEZ, J. J. Insights into the thermoelectric properties of SnSe from ab initio calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 20, p. 12804–12815, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 79.
- 101 ICHIHASHI, F. et al. Temperature dependence of carrier relaxation time in gallium phosphide evaluated by photoemission measurements. *AIP Advances*, AIP Publishing, v. 7, n. 11, p. 115314, nov. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4997800>>. Citado na página 71.
- 102 LIU, J. et al. Carrier mobility and relaxation time in BiCuSeO. *Physics Letters A*, Elsevier BV, v. 383, n. 34, p. 125990, dez. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.125990>>. Citado na página 71.
- 103 TARNOW, E.; JOANNOPOULOS, J. D.; PAYNE, M. C. Antisites, antistructures, and bond-switching reactions in layered chalcogenides. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 39, n. 9, p. 6017–6024, mar. 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.39.6017>>. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 73.
- 104 VANDERBILT, D.; JOANNOPOULOS, J. D. Theory of defect states in glassyAs2se3. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 23, n. 6, p. 2596–2606, mar. 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.23.2596>>. Citado na página 72.
- 105 WOOD, C.; OWEN, A. The thermal activation energy of crystalline as2se3. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 20, n. 4, p. 329–331, out. 1976. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)90518-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90518-4)>. Citado na página 74.
- 106 MARSHALL, J. M. Electron transport in arsenic triselenide single crystals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 10, n. 8, p. 1283–1288, apr 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3719%2F10%2F8%2F030>>. Citado na página 74.
- 107 ASKEROV, B. M. *Electron transport phenomena in semiconductors*. Singapore River Edge, NJ: World Scientific, 1994. ISBN 9810212836. Citado na página 83.
- 108 Chaves, A. et al. Thermoelectric transport properties with non-parabolicity, degeneracy and multiplicity of band edges: The case of anisotropic p-type SnSe. In: *APS March Meeting Abstracts*. [S.l.: s.n.], 2019. (APS Meeting Abstracts, v. 2019), p. R47.013. Citado na página 83.

109 FETTER, A. *Quantum theory of many-particle systems*. Mineola, N.Y: Dover Publications, 2003. ISBN 9780486428277. Citado 2 vezes nas páginas 100 e 101.

Apêndices

APÊNDICE A – Obtenção da expressão para a figura de mérito

Baseados nos resultados mostrados em [6, 30] tentaremos desenvolver de maneira clara os cálculos para obtenção das relações para a eficiência e figura de mérito de um gerador termoelétrico. Para isso, vamos considerar o gerador termoelétrico representado na figura 31, onde temos o reservatório fonte de calor na temperatura T_h e o reservatório dissipador de calor a uma temperatura menor T_c , ligado com os semicondutores A e B por junções ideais com resistividade elétrica nula. Os semicondutores A e B possuem condutividade elétrica σ_i , condutividade térmica κ_i , coeficiente Seebeck S_i , coeficiente Peltier Π_i , área de seção reta A_i e comprimento L_i sendo $i = A, B$. Vamos considerar ainda, por simplicidade, que o sistema se encontra isolado termicamente de modo que somente fonte e dissipador trocam calor através dos semicondutores.

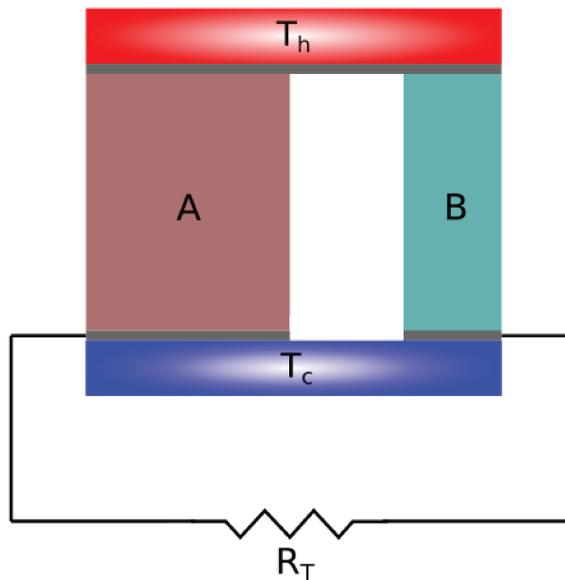


Figura 31 – Representação de gerador termoelétrico

Ao atingir um estado estacionário, uma diferença de potencial V é estabelecida na resistência de trabalho R_T fazendo com que trabalho útil possa ser extraído do sistema. Dessa forma, podemos calcular a eficiência η desse gerador como sendo:

$$\eta = \frac{\text{trabalho obtido}}{\text{energia injetada}} = \frac{\omega}{Q}. \quad (\text{A.1})$$

A resistência de trabalho está ligada em série com os semicondutores A e B de

modo que teremos para a corrente I no sistema com uso da equação 2.1:

$$I = \frac{V}{R_A + R_B + R_T} = \frac{S_{AB}\Delta T}{R_A + R_B + R_T}, \quad (\text{A.2})$$

de onde obtemos para o trabalho obtido:

$$\omega = R_T I^2 = \left[\frac{S_{AB}\Delta T}{R_A + R_B + R_T} \right]^2 R_T. \quad (\text{A.3})$$

Quanto ao calor fornecido pela fonte, temos três processos distintos a serem considerados:

Calor de condução Q_c : devido à diferença de temperatura $\Delta T = T_h - T_c$ calor flui naturalmente de maneira irreversível entre a fonte e o dissipador, usando a lei de Fourier obtemos para esse processo:

$$Q_c = \left(\frac{\kappa_A A_A}{L_A} + \frac{\kappa_B A_B}{L_B} \right) \Delta T = \lambda_{AB} \Delta T. \quad (\text{A.4})$$

Calor de compensação ao efeito Peltier Q_p : como uma corrente I flui pelo sistema, uma quantidade Q_p de calor é retirada da fonte quente pelo efeito Peltier para que a temperatura T_h seja mantida constante, sabendo disso, e usando a equação 2.3 temos:

$$Q_p = \Pi_{AB} I = S_{AB} T_h I. \quad (\text{A.5})$$

Efeito Joule Q_j : por fim, dada a presença da corrente elétrica I , calor é produzido irreversivelmente em ambos os semicondutores por meio do efeito Joule (junções, fios e resistência de trabalho são ideais), onde dada a simetria do sistema, podemos argumentar que metade desse calor produzido é diretamente dissipado pelo reservatório frio, enquanto que a outra metade é "devolvida" ao reservatório quente, de modo que a contribuição Q_j do efeito Joule ao processo é dada por:

$$Q_j = -\frac{1}{2}(R_A + R_B)I^2. \quad (\text{A.6})$$

Unindo esses efeitos e denotando por simplicidade $R_A + R_B = R_{AB}$ temos:

$$Q = Q_c + Q_p + Q_j = \lambda_{AB} \Delta T + S_{AB} T_h I - \frac{1}{2}(R_{AB})I^2. \quad (\text{A.7})$$

Definindo ainda uma grandeza adimensional $m = \frac{R_T}{R_{AB}}$ podemos reescrever algumas das expressões anteriores de maneira mais conveniente:

$$\omega = \frac{S_{AB}^2 \Delta T^2}{(R_{AB} + R_T)^2} R_L = \frac{S_{AB}^2 \Delta T^2}{R_{AB}} \frac{m}{(m+1)^2}, \quad (\text{A.8})$$

$$Q_p = S_{AB}T_h \frac{S_{AB}\Delta T}{R_{AB} + R_T} = \frac{S_{AB}^2 T_h \Delta T}{R_{AB}(m+1)}, \quad (\text{A.9})$$

$$Q_j = -\frac{1}{2}R_{AB} \frac{S_{AB}^2 \Delta T^2}{(R_{AB} + R_T)^2} = -\frac{1}{2} \frac{S_{AB}^2 \Delta T^2}{R_{AB}(m+1)^2}. \quad (\text{A.10})$$

Logo, temos para a eficiência do gerador:

$$\eta = \frac{\frac{S_{AB}^2 \Delta T^2}{R_{AB}} \frac{m}{(m+1)^2}}{\lambda_{AB} \Delta T + \frac{S_{AB}^2 T_h \Delta T}{R_{AB}(m+1)} - \frac{1}{2} \frac{S_{AB}^2 \Delta T^2}{R_{AB}(m+1)^2}}, \quad (\text{A.11})$$

que pode ser escrita de maneira mais clara, ao definirmos uma grandeza que chamamos de figura de mérito $z = S_{AB}^2 / \lambda_{AB} R_{AB}$:

$$\eta = \frac{\frac{m \Delta T}{(m+1)^2}}{\frac{1}{z} + \frac{T_h}{(m+1)} - \frac{1}{2} \frac{\Delta T^2}{(m+1)^2}}, \quad (\text{A.12})$$

que pode ser reorganizada de uma maneira mais sugestiva:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{m}{m+1 + \frac{(m+1)^2}{zT_h} - \frac{\Delta T}{2T_h}}. \quad (\text{A.13})$$

Esse resultado é particularmente interessante pelo fato que obtemos para a eficiência de um gerador termoelétrico o produto da eficiência de Carnot ($\eta_c = \Delta T / T_h$) por um termo dependente das propriedades do gerador. De fato, esse termo sempre será menor que 1, o que coloca a expressão de acordo com o esperado. Antes dessa análise, voltemos nossa atenção para o termo $m = \frac{R_T}{R_{AB}}$. Como estamos interessados em obter um gerador com o máximo de eficiência possível, podemos encontrar a relação entre R_T e R_{AB} que maximiza a eficiência fazendo:

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial m} \right|_{m=M} = 0, \quad (\text{A.14})$$

$$= \frac{1}{(M+1)^2} \left[1 + \frac{(M+1)}{zT_h} - \frac{\Delta T}{2T_h(M+1)} \right] - \frac{M}{M+1} \left[\frac{1}{zT_h} + \frac{\Delta T}{2T_h(M+1)^2} \right] = 0,$$

de onde obtemos, com um pouco de álgebra:

$$M = \sqrt{1 + zT_m}, \quad T_m = \frac{T_h + T_c}{2}, \quad (\text{A.15})$$

substituindo M na equação A.13:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + zT_m}}{\sqrt{1 + zT_m} + 1 + \frac{(\sqrt{1 + zT_m} + 1)^2}{zT_h} - \frac{\Delta T}{2T_h}}, \quad (\text{A.16})$$

que pode ser simplificada, nos dando finalmente:

$$\eta_{max} = \eta_c \frac{\sqrt{1 + zT_m} - 1}{\sqrt{1 + zT_m} + \frac{T_c}{T_h}} = \eta_c \frac{M - 1}{M + \frac{T_c}{T_h}}. \quad (\text{A.17})$$

Agora, voltemos novamente nossa atenção para a figura de mérito z definida anteriormente:

$$z = \frac{S_{AB}^2}{\lambda_{AB} R_{AB}}. \quad (\text{A.18})$$

Como vimos na equação 2.6, o coeficiente Seebeck relativo é dado pela diferença dos coeficientes Seebeck absolutos de cada material, de modo que podemos escrever:

$$z = \frac{(S_A - S_B)^2}{(R_A + R_B)(\lambda_A + \lambda_B)} = \frac{(S_A - S_B)^2}{\left(\frac{\rho_A L_A}{A_A} + \frac{\rho_B L_B}{A_B}\right)\left(\frac{\kappa_A A_A}{L_A} + \frac{\kappa_B A_B}{L_B}\right)}, \quad (\text{A.19})$$

onde $\rho_i = 1/\sigma_i$ é a resistividade elétrica. Podemos notar claramente que, definido dessa forma, z é um termo que depende da geometria do dispositivo, o que é pouco interessante. A fim de definir uma figura de mérito para o material em si, vamos determinar a geometria que maximiza z , uma vez que o interesse é sempre em uma maior eficiência não há, a princípio, nenhum motivo para construir um dispositivo fora dessa geometria, de modo que os esforços podem ser direcionados aos estudos dos materiais. Para isso, temos de minimizar o numerador da equação A.19, que vamos definir por simplicidade como $F = F(A_A, A_B, L_A, L_B)$:

$$F = \left(\frac{\rho_A L_A}{A_A} + \frac{\rho_B L_B}{A_B}\right)\left(\frac{\kappa_A A_A}{L_A} + \frac{\kappa_B A_B}{L_B}\right) = \rho_A \kappa_A + \rho_B \kappa_B + \frac{\rho_A L_A \kappa_B A_B}{A_A L_B} + \frac{\rho_B L_B \kappa_A A_A}{A_B L_A}, \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{\partial F}{\partial A_B} = 0 \Rightarrow A'_B = \frac{L_B A_A}{L_A} \left[\frac{\rho_B \kappa_A}{\rho_A \kappa_B} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial F}{\partial L_B} = 0 \Rightarrow L'_B = \frac{L_A A_B}{A_B} \left[\frac{\rho_A \kappa_B}{\rho_B \kappa_A} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{\partial F}{\partial A_A} = 0 \Rightarrow A'_A = \frac{L_A A_B}{L_B} \left[\frac{\rho_A \kappa_B}{\rho_B \kappa_A} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial F}{\partial L_A} = 0 \Rightarrow L'_A = \frac{L_B A_A}{A_A} \left[\frac{\rho_B \kappa_A}{\rho_A \kappa_B} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.24})$$

Tomando o produto das equações A.21 e A.22:

$$L_B A_A = \frac{L_A^2 A_B^2 \rho_A \kappa_B}{A_A L_B \rho_B \kappa_A}, \quad (\text{A.25})$$

e das equações A.23 e A.24:

$$L_A A_B = \frac{L_B^2 A_A^2 \rho_A \kappa_B}{A_B L_A \rho_A \kappa_B}, \quad (\text{A.26})$$

por fim, tomando a razão entre A.25 e A.26:

$$\frac{L_B A_A}{L_A A_B} = \left(\frac{\rho_A \kappa_B}{\rho_B \kappa_A} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.27})$$

que é a condição geométrica que otimiza a eficiência do gerador, assim ficamos com a figura de mérito:

$$z = \frac{(S_A - S_B)^2}{[(\rho_A \kappa_A)^{\frac{1}{2}} + (\rho_B \kappa_B)^{\frac{1}{2}}]^2}. \quad (\text{A.28})$$

Usando os mesmos argumentos do capítulo 2, se um dos materiais é um supercondutor podemos definir uma figura de mérito absoluta. Além disso, a fim de tornar esse parâmetro adimensional, chamamos não z — que tem dimensão de inverso de temperatura e aparece sempre multiplicada por uma temperatura na expressão da eficiência — mas sim o produto zT de figura de mérito, ficando assim com:

$$\boxed{zT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T}. \quad (\text{A.29})$$

APÊNDICE B – Energia de troca para um gás de elétrons livres

Em um gás de elétrons livres (Gás de Fermi), podemos representar os elétrons por ondas planas com vetor de onda \mathbf{k} tal que, em unidades Hartree:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{B.1})$$

onde V é o volume da caixa que contém os N elétrons. As energias se relacionam com o vetor de onda pela relação:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{|\mathbf{k}|^2}{2}. \quad (\text{B.2})$$

A autoenergia do estado ocupado com maior energia é conhecida como energia de Fermi, denotada por ε_F . O grande trunfo do modelo de elétron livre é que qualquer propriedade física pode ser descrita em termos de uma única propriedade do sistema: a densidade eletrônica $n = N/V$. O vetor de onda de Fermi, definido através da energia de Fermi ($\varepsilon_F = k_F^2/2$), é dado em termos da densidade eletrônica por [38]:

$$k_F = \sqrt{3\pi^2 n}. \quad (\text{B.3})$$

Com isso, podemos determinar a energia de troca E_X para o gás de Fermi, que no caso de momento magnético líquido igual a zero, pode ser calculada resolvendo a integral [109]:

$$E_X = -\frac{1}{2} 2 \sum_{i,j} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{B.4})$$

Onde a soma é feita em todos os estados ocupados i, j , o termo $1/2$ exclui a contagem dupla do par i, j e o fator 2 é incluído pois, como estamos no caso de momento magnético igual a zero, cada estado deve conter dois elétrons com diferentes spins. Como no caso de um gás de Fermi temos um espectro contínuo de autovalores, podemos substituir as somas pela integral:

$$\sum_i \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_f} d\mathbf{k}, \quad (\text{B.5})$$

assim, a equação B.4 se torna:

$$E_X = -\frac{V^2}{(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{B.6})$$

Onde os limites de integração foram omitidos apenas para que a notação não fique muito carregada. Como as funções de onda para os elétrons livres são ondas planas dadas pela

B.1, ficamos com:

$$\begin{aligned}
 E_X &= -\frac{V^2}{(2\pi)^6} \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
 &= -\frac{1}{(2\pi)^6} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{k}' \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

Considerando que na expressão anterior, somente a posição relativa $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ é levada em conta, e além disso, escrevendo os vetores de onda \mathbf{k} em termos do vetor de onda de Fermi, vamos fazer as substituições:

$$\mathbf{u} = k_F(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \mathbf{q} = \frac{\mathbf{k}}{k_F}, \quad \mathbf{q}' = \frac{\mathbf{k}'}{k_F} \Rightarrow d\mathbf{r}' = \frac{d\mathbf{u}}{k_F^3}, \quad d\mathbf{k} = k_F^3 d\mathbf{q}, \quad d\mathbf{k}' = k_F^3 d\mathbf{q}', \tag{B.8}$$

o que nos dá:

$$\begin{aligned}
 E_X &= -\frac{1}{(2\pi)^6} \int k_F^3 d\mathbf{q} \int k_F^3 d\mathbf{q}' \int d\mathbf{r} \int \frac{d\mathbf{u}}{k_F^3} \frac{e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{u}}}{\frac{\mathbf{u}}{k_F}} \\
 &= -\frac{1}{(2\pi)^6} k_F^4 \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{q}' \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{u} \frac{e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{u}}}{\mathbf{u}},
 \end{aligned} \tag{B.9}$$

uma vez que $\int_V d\mathbf{r} = V$ podemos reescrever:

$$E_X = -\frac{V}{(2\pi)^6} k_F^4 \int_0^1 d\mathbf{q} \int_0^1 d\mathbf{q}' \int_0^V d\mathbf{u} \frac{e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{u}}}{\mathbf{u}}, \tag{B.10}$$

A integral tripla anterior é apenas uma constante na expressão de E_X , de fato, pode-se mostrar que [109], no limite de V grande:

$$\int_0^1 d\mathbf{q} \int_0^1 d\mathbf{q}' \int_0^V d\mathbf{u} \frac{e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{u}}}{\mathbf{u}} = 16\pi^3. \tag{B.11}$$

De modo que obtemos:

$$E_X = -\frac{16\pi^3 V}{(2\pi)^6} k_F^4. \tag{B.12}$$

Por fim, usando a equação B.3 e rearranjando as constantes, obtemos:

$$E_X(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V. \tag{B.13}$$

Anexos

ANEXO A – Coeficientes de transporte em função do potencial químico à 600 K na amostra 2

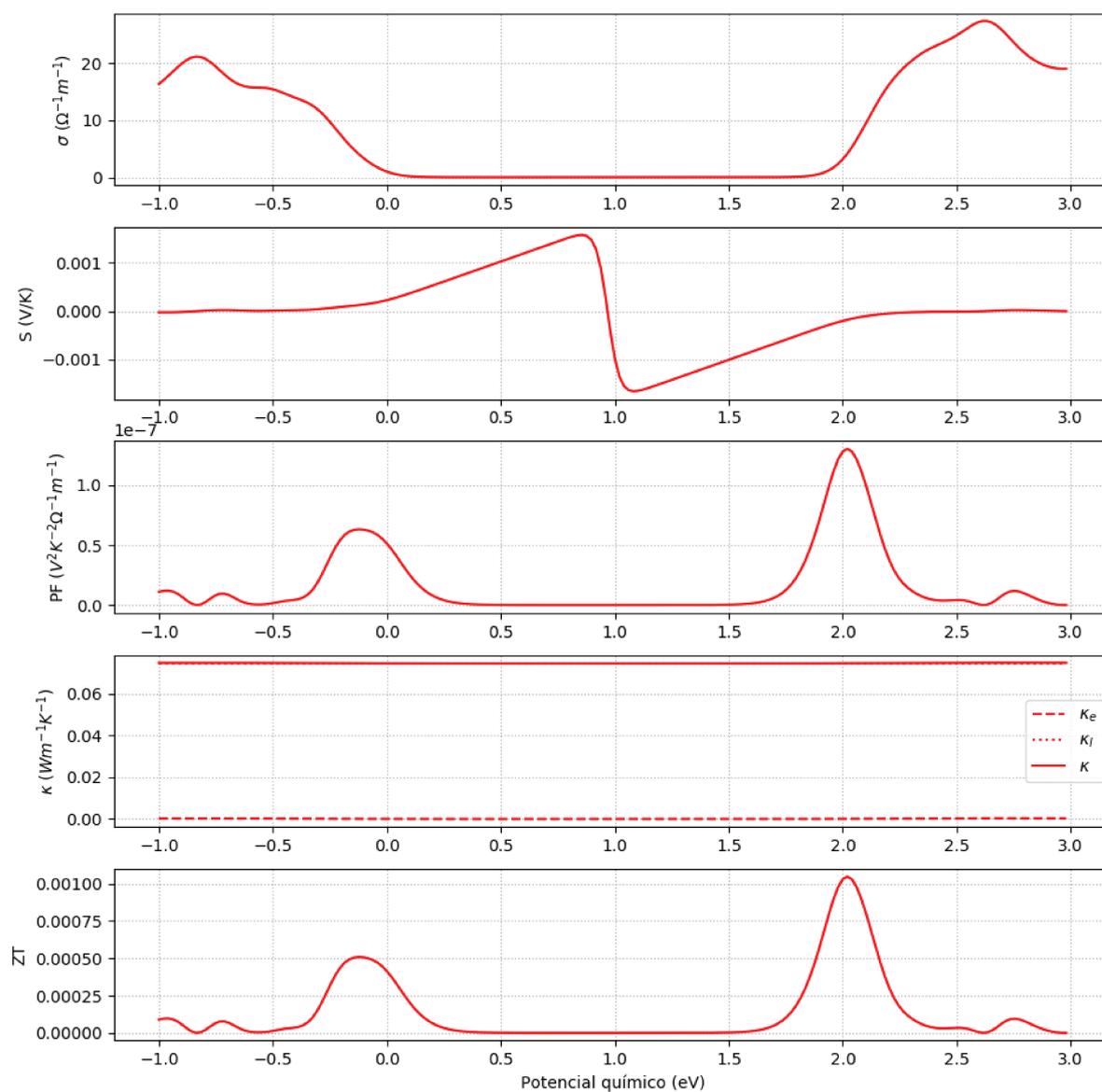


Figura 32 – Coeficientes de transporte na direção **b** para a amostra 2.

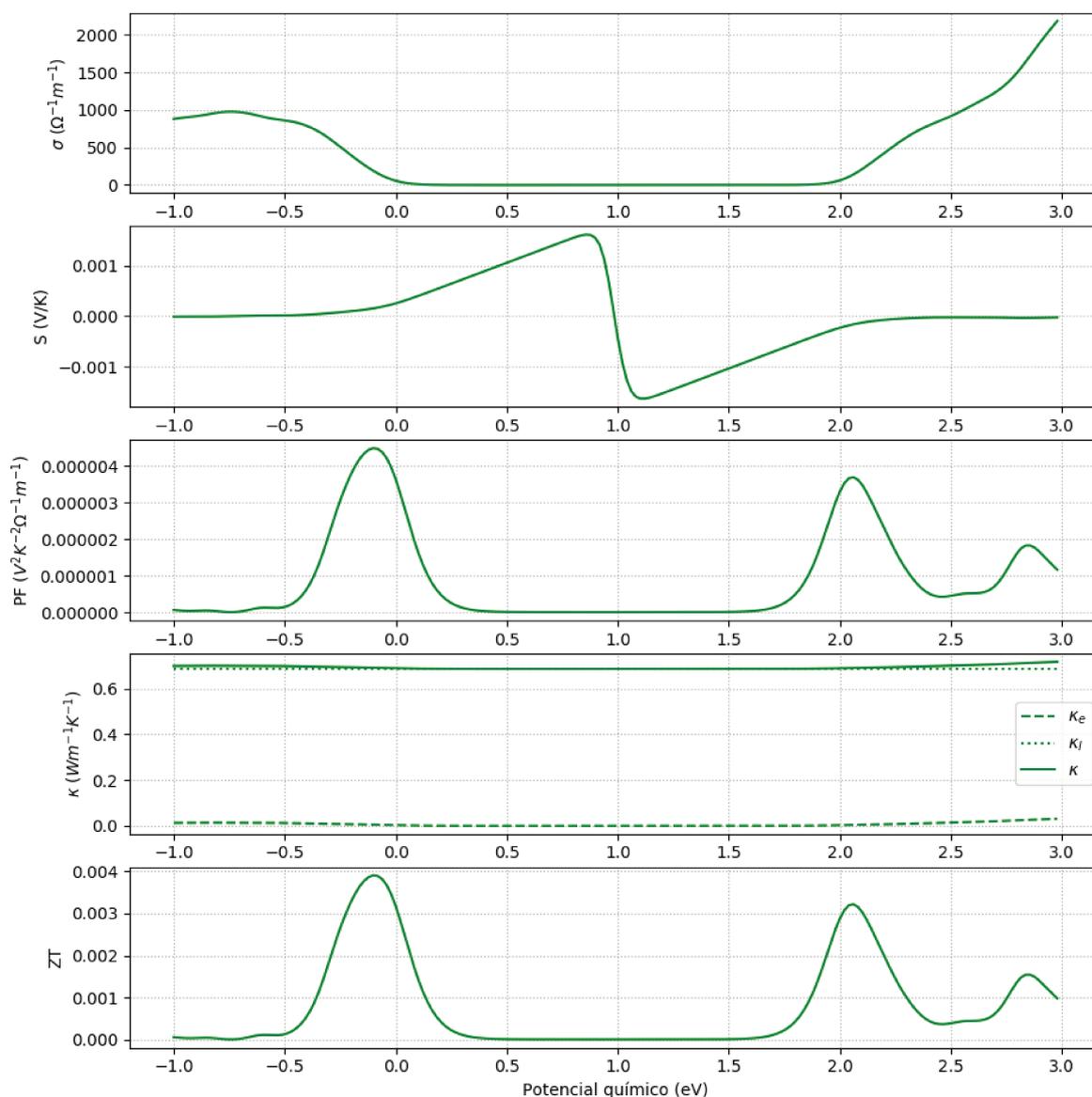


Figura 33 – Coeficientes de transporte na direção c para a amostra 2.

ANEXO B – Coeficientes de transporte em função do potencial químico à 600 K com

$$\tau = 20fs$$

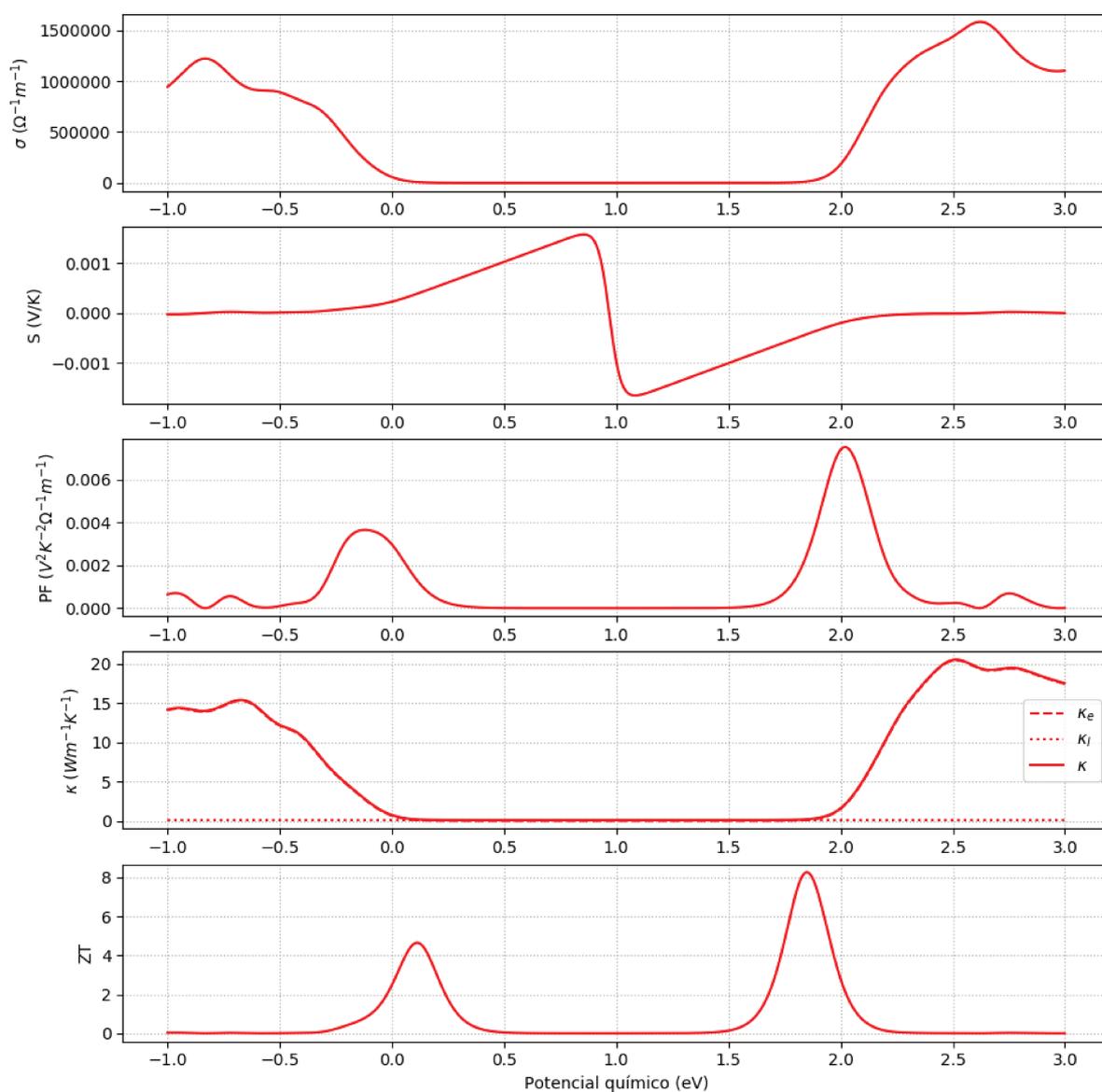


Figura 34 – Coeficientes de transporte na direção \mathbf{b} com $\tau = 20fs$.

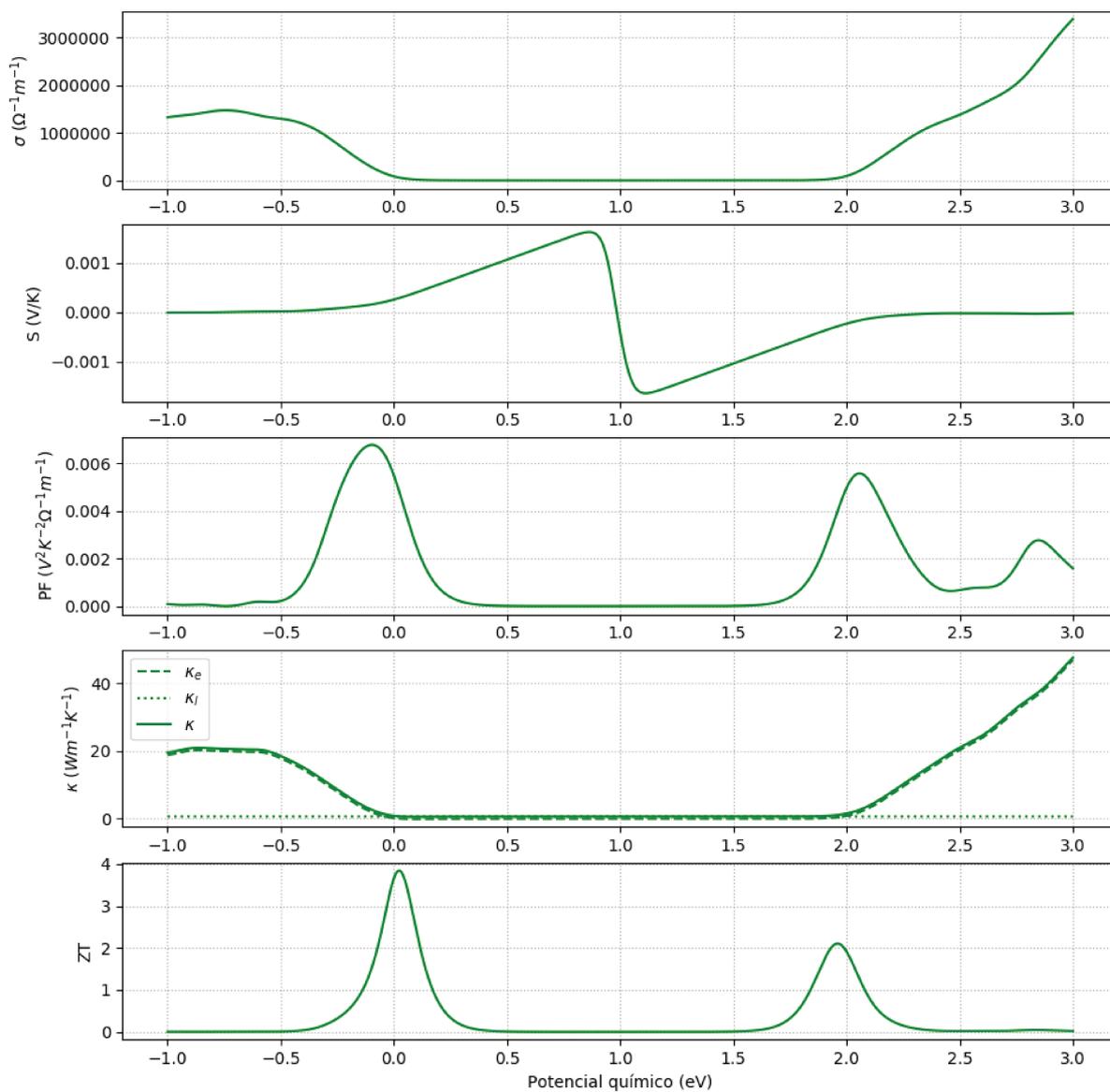


Figura 35 – Coeficientes de transporte na direção \mathbf{c} com $\tau = 20fs$.