UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL

TESE DE DOUTORADO

Condução de Calor em Nanofitas Quase-Periódicas de Grafeno-hBN

Por

Isaac de Macêdo Félix

NATAL - RN

- 2020 -

Isaac de Macêdo Félix

Condução de Calor em Nanofitas Quase-Periódicas de Grafeno-hBN

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Felipe Cavalcanti Pereira

NATAL - RN

- 2020 -

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial Prof. Ronaldo Xavier de Arruda - CCET

Félix, Isaac de Macêdo.
Condução de calor em nanofitas quase-periódicas de grafeno-hBN / Isaac de Macêdo Félix. - 2020.
215f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Física. Natal, 2020.
Orientador: Luiz Felipe Cavalcanti Pereira.

1. Física - Tese. 2. Dinâmica molecular - Tese. 3. Materiais 2D - Tese. 4. Super-redes de grafeno-hBN - Tese. 5. Quase-periodicidade - Tese. 6. Transporte térmico por fônons - Tese. 7. Materiais termoelétricos - Tese. I. Pereira, Luiz Felipe Cavalcanti. II. Título.

RN/UF/CCET CDU 53

Elaborado por Joseneide Ferreira Dantas - CRB-15/324

Isaac de Macêdo Félix

Condução de Calor em Nanofitas Quase-Periódicas de Grafeno-hBN

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Natal-RN, 04 de Agosto de 2020.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiz Felipe Cavalcanti Pereira
(Presidente - UFRN/DFTE e UFPE/DF)

Prof. Dr. Leonardo Dantas Machado
(Membro Interno - UFRN/DFTE)

Profa. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros
(Membro Interno - UFRN/DFTE)

Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca
(Membro Externo - UNICAMP/IFGW)

Prof. Dr. Anderson Luiz da Rocha e Barbosa
(Membro Externo - UFRPE/DF)

À minha família, amigos e todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos

Durante essa jornada, tive o privilégio de olhar para o lado e perceber que eu nunca estive sozinho. Espero trazer reconhecimento o suficiente a todos aqueles que me ajudaram nessa conquista.

A Deus, que me deu forças para superar cada obstáculo desde que cheguei a Natal.

> "*Porque estou contigo, ninguém se aproximará de ti para lhe fazer mal algum, pois tenho um numeroso povo nesta cidade.*" (Atos 18:10)

Minhas palavras não seriam capazes de descrever tamanha gratidão!

À minha família, pelos incentivos, compreensão, companheirismo e orações. De maneira especial, aos meus pais José Antônio (Zé do Relógio) e Maria Salete, aos meus irmão Josandro, Teodomiro, Ivanisa, Ivanete e Tiago e à minha namorada Géssyca. Eu não teria ido tão longe sem eles.

Ao Prof. Dr. Luiz Felipe C. Pereira, por assegurar que minha passagem pela DFTE fosse um tempo intenso e produtivo. Na condição de primeiro orientando, eu espero ter correspondido as suas expectativas. Sou muito grato pela sua orientação.

Aos professores do DFTE com quem eu pude conviver durante esse tempo. Em especial, aqueles que contribuíram para minha formação acadêmica e pessoal. Gostaria de mencionar o nome daqueles que compartilharam comigo um pouco de suas experiências: Prof. Dr. Liacir dos Santos Lucena, Prof. Dr. Francisco George Brady Moreira (*in memoriam*), Prof. Dr. Luciano Rodrigues da Silva, Profa. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros, Prof. Dr. Leonardo Dantas Machado e Prof. Dr. Bruno Ricardo de Carvalho. Devo destacar também o suporte que recebi do Prof. Dr. Felipe Bohn e do Prof. Dr. João Medeiros de Araújo na resolução de problemas técnicos. Minha passagem no DFTE não teria sido a mesma sem a atenção deles.

Também devo reconher os ensinamentos dos professores que outrora fizeram parte da minha trajetória estudantil, tanto no ensino superior, cursado na UFCG-CES, quanto

na educação básica, cursada nos colégios Vidal de Negreiros e Orlando Venâncio dos Santos, ambos situados na cidade de Cuité-PB. Que Deus os recompense pelo amor e dedicação ao ensino. Particularmente, gostaria de destacar o nome da Profa. Lucia Dantas que, do meu ponto de vista, foi a primeira pessoa a perceber minha aptidão para a área de Ciências Naturais e do Prof. Dr. Luis Alberto Terrazos Javier, pois, se não fosse pelo seu encorajamento talvez eu nunca tivesse embarcado nessa jornada.

Aos meus colegas de pós-graduação. Foi muito gratificante conhecê-los e trocar experiências sobre Física e sobre a vida. De maneira especial, gostaria de agradecer a Acácio, Allyson, Asnakew, Caciano, Carlinhos, Diego, Everson, Éric, Gesiel, Gleuson, Gustavo, Heitor, Igor, Ivandson, Jailsson, Lessandro, Núbia, Pablo, Renato e Roniel pelas ajudas e companherismo. Não posso esquecer dos meus colegas do grupo de pesquisa TNG, José Roberto e Dr. Rafael Tromer, nem de Dra. Aliliane Freitas. Espero ainda preservar todas as amizades que conquistei ao longo desses anos na UFRN. Dentre elas, eu destaco Emmanuel Duarte, Israel Araújo, Nadyne Amorim, Dr. Silas Pedrosa e Dr. Tiago Rafael. Posso dizer que tive a sorte de conhecê-los.

Aos funcionários da UFRN, principalmente aos que compõem o DFTE. Esses estiveram nos bastidores da minha formação, facilitando questões burocráticas (a todos da Coordenação e da secretária do DFTE) e proporcionando condições dignas para trabalhar (aos funcionários da limpeza, do RU e do serviço de manutenção). Devo reconhecer a competência e profissionalismo de Adeilda Silva, Max Cardoso, Michel, Paulo Guerra e Rafael Medeiros. Agradeço carinhosamente pelos serviços prestados.

Ao NPAD-IMD, na pessoa de Danilo Ichihara, que deu suporte computacional para execução da minha pesquisa. Também devo lembrar da assistência de Pedro Klisley na fase inicial deste projeto. Sou muito grato pela atenção e disponibilidade deles.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo compromisso firmado no financiamento desta pesquisa e por ajudar no progresso da ciência no Brasil.

A todos, minha eterna gratidão!

'' Não sei o que posso parecer aos olhos do mundo,

mas aos meus, pareço-me como um menino brincando à beira-mar,

divertindo-me por encontrar de vez em quando

uma pedra mais lisa ou uma concha mais bonita que o normal,

enquanto o grande oceano da verdade

ainda permanece por ser descoberto à minha frente.''

Isaac Newton

Resumo

O desenvolvimento da nanotecnologia tem exigido uma compreensão cada vez maior dos fenômenos ligados ao transporte de calor em nanoescala, a fim de encontrar estratégias promissoras para o gerenciamento térmico em dispositivos eletrônicos miniaturizados. Nesse sentido, super-redes semicondutoras (cujos fônons são os principais portadores de calor) têm se mostrado uma plataforma ideal para a exploração desses fenômenos, pois permitem controlar suas propriedades físicas ajustando unicamente o seu período de super-rede (tamanho da supercélula). No presente estudo, foram realizadas simulações de dinâmica molecular de não-equilíbrio para investigar o transporte térmico em super-redes de grafeno-hBN (nitreto de boro hexagonal) frente à quebra gradual da sua periodicidade. Para isso, foram construídas nanofitas quase-periódicas, situadas entre um meio periódico e desordenado, distribuindo os domínios de grafeno e hBN em suas supercélulas conforme as sequências de Fibonacci, Thue-Morse e Período-Duplo, que exibem um crescimento controlado a partir do caso periódico. Os resultados revelaram um comportamento semelhante para as três sequências analisadas. No caso periódico, há um comportamento não-monotônico da condutividade térmica em função do período de super-rede, que é uma consequência da transição do regime de transporte térmico coerente (fônons como ondas) para incoerente (fônons como partícula), como tem sido relatado na literatura. No entanto, à medida que a simetria de translação das nanofitas se degrada com a quase-periodicidade da supercélula, o regime de transporte térmico coerente é gradualmente suprimido devido ao espalhamento de fônons em diferentes escalas de comprimentos. Isso permite reduzir sua condutividade térmica de maneira controlada, podendo fornecer valor até 60% menor do que a condutividade térmica da sua contraparte periódica. Esse achado abre um novo horizonte para o controle do transporte calor em nanoescala e apresenta uma estratégia valiosa para o desenvolvimento de novos materiais termoelétricos.

Palavras-chave: Dinâmica molecular. Materiais 2D. Super-redes de grafeno-hBN. Quase-periodicidade. Transporte térmico por fônons. Materiais termoelétricos.

Abstract

The development of nanotechnology requires an increasing understanding of the phenomena related to nanoscale heat transport, in order to find promising strategies for thermal management in miniaturized electronic devices. In this sense, semiconductor superlattices (whose phonons are the main heat carriers) have been shown to be an ideal platform for the exploration of these phenomena, as they allow to control their physical properties by adjusting only their superlattice period (supercell size). In the present study, non-equilibrium molecular dynamics simulations were performed to investigate thermal transport in graphene-hBN superlattices in the face of a gradual deviation from their periodicity. For this purpose, quasiperiodic nanoribbons were built, which lie between periodic and disordered medium, distributing the domains of graphene and hBN in their supercells according to the Fibonacci, Thue-Morse and Double-Period sequences, which exhibit controlled growth from the periodic case. The results revealed a similar behavior for the three sequences analysed. In the periodic case, there is a non-monotonic behavior of the thermal conductivity with the superlattice period, which is a consequence of the crossover from the coherent (phonons wave-like) to incoherent (phonons particle-like) thermal transport regime, as has been reported in the literature. However, as the translation symmetry of the nanoribbons degrade with the quasiperiodicity of the supercell, the coherent thermal transport regime is gradually suppressed due to the diffuse scattering of phonons in different length scales. This allows to reduce its thermal conductivity in a controlled manner, being able to provide a value up to 60 % smaller than the thermal conductivity of its periodic counterpart. This finding opens a new horizon for the control of nanoscale heat transport and presents a valuable strategy for the development of new thermoelectric materials.

Keywords: Molecular dynamics. 2D materials. Graphene-hBN superlattices. Quasiperiodicity. Phonons thermal transport. Thermoelectric materials.

Lista de Figuras

1.1 Exemplos de materiais 2D, aplicações para diferentes faixas do espectro eletromagnético e estruturas de bandas. Da esquerda para a direita são apresentados: o nitreto de boro hexagonal (hBN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2), fósforo negro (fosforeno) e o grafeno. Esses materiais podem cobrir uma ampla gama de propriedades elétricas e ópticas. 3

1.2 Progresso de miniaturização de transistores (quadrados pretos), aumento do número de transistores contidos nos chips (círculos azuis) e lei de Moore (linha azul). 5

1.3 (a) Representação pictórica do efeito Seebeck (à esquerda) e do efeito Peltier (à direita). (b) Representação esquemática da montagem de um dispositivo termoelétrico. 6

1.4 (a) Imagem infravermelha do *chip* de teste quando um único ponto quente é alimentado. (b) Fotografia do refrigerador termoelétrico anexado à parte inferior do dissipador de calor de cobre. (c) Pacote eletrônico montado. 8

1.5 Representação de uma super-rede: (a) Periódica, (b) Aleatória e (c) Quase-periódica. Os casos periódico e quase-periódico apresentam um período de super-rede (em vermelho) que é replicado ao longo da direção de crescimento da super-rede. 9

1.6 (a) Dependência não-monotônica da condutividade térmica com o período de super-rede indicando a transição do regime de transporte térmico coerente-incoerente de super-redes de óxidos de perovskita. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM-*scanning transmission electron microscopy*) de uma super-rede de óxido de perovskita. 11

1.7 (a) Imagem pictórica dos procedimentos básicos para sintetizar as nanoestruturas de grafeno-hBN. (b)-(d) Imagens SEM de heteroestruturas contínuas de grafeno-hBN com domínios controlados e interfaces suaves de grafeno-hBN. (e) Amostra de grafeno-hBN preparada em uma folha de cobre. As áreas claras são domínios hBN e as áreas escuras são domínios de grafeno. (f) e (g) Padrões de coruja (grafeno) crescidos no plano do hBN, transferidos em dióxido de silício e polidimetilsiloxano (PDMS), respectivamente. 13

2.1 (a) Representação esquemática de como uma simulação computacional se conecta a previsões teóricas e resultados experimentais. (b) Conexão entre experimento, teoria e simulação computacional através do triângulo de Landau. 17

2.2 Etapas básicas de uma simulação de dinâmica molecular. 31

2.3 De acordo com a lei de Fourier, quando um material está sujeito a um gradiente de temperatura o calor é transportado da região de maior temperatura (T_1) para a de menor temperatura (T_2). 33

2.4 Cadeia diatômica unidimensional com massas m_1 e m_2 conectados por uma mola com constante elástica C. O parâmetro de rede da célula unitária é igual a a e o vetor de onda do espaço recíproco é dado por $\mathrm{k} = \pm\frac{\pi}{a}$. 35

2.5 Relação de dispersão para uma cadeia linear diatômica. O *gap* depende diretamente da diferença entre as massas dos átomos na célula unitária. 36

2.6 Velocidade de grupo absoluta em função do vetor de onda (a) e da frequência (b), obtida a partir da relação de dispersão. Os quadrados representam os ramos ópticos (ω_+) e os círculos cheios representam os ramos acústicos (ω_-). 37

2.7 Representação pictórica do método RNEMD. Um fluxo de calor é artificialmente imposto em virtude das permutações da energia cinética das partículas que se movem mais lentamente na região quente (vermelha) com a energia cinética das partículas que se movem mais rapidamente na região fria (azul). Em resposta, surge um gradiente de temperatura, o que permite calcular a condutividade térmica do sistema através da lei de Fourier. 43

2.8 Dados de simulação de uma nanofita BNC com comprimento nominal de 26 nm, contendo 4800 átomos. (a) Fluxo de calor em função do intervalo de simulação. Inicialmente J apresenta um comportamento transiente, mas se torna estacionário a partir de 6,5 ns. (b) Perfil de temperatura após o sistema alcançar o regime estacionário. Note que os gradientes de temperatura de ambos os lados da fonte de calor apresentam valores absolutos bem próximos. 45

2.9 Exemplo da densidade de estados vibracionais total (VDOS total) para uma nanofita BNC. A região sombreada marca a concentração dos diferentes estados vibracionais. 47

2.10 (a) Relação de dispersão de fônons para uma nanofitas BNC com oito átomos não equivalentes. (b) A célula unitária contém: dois de boro (átomos rosas), dois de nitrogênio (átomos azuis) e quatro de carbono (átomos cinza). Também é apresentada a primeira zona de Brillouin (retângulo cinza). (c) Velocidade de grupo absoluta em função da frequência, obtida a partir da relação de dispersão, $v_g = \partial\omega/\partial q$. 48

3.1 Representação da célula unitária (retângulo vermelho) de uma nanofita (a) de grafeno e (b) de hBN. 51

3.2 Condutividade térmica versus comprimento das nanofitas de (a) grafeno e (b) hBN. Os dados foram obtidas a partir do método RNEMD e as curvas foram obtidas através da Eq. (3.2). Aqui, as regiões **B**, **D** e **T** indicam os regimes balístico, difusivo e a transição balístico-difusivo, respectivamente, que são definidos considerando os pontos de inflexão do ajuste. 52

3.3 (a) Representação das células unitárias com domínios equivalentes de grafeno e hBN. Os vetores de rede (em vermelho) são apresentados apenas para $d = 3,44$ nm e em módulo valem $a_1 = 2 \cdot d$ e $a_2 = \sqrt{3} \cdot a$. (b) Representação de uma nanofita BNC periódica. Ela possui uma supercélula (retângulo azul) que foi construída replicando 20 vezes a célula unitária correspondente a $d = 1,72$ nm na direção y. Em seguida, a supercélula foi replicada 6 vezes na direção x, fornecendo uma amostra de nanofita com comprimento total de 21 nm e largura de 5 nm. 54

3.4 Dispersão de fônons para d = 0,43 nm, 0,86 nm e 1,72 nm. Apenas a faixa de frequência que cobre os modos acústicos é apresentada. As curvas em vermelho representam os modos acústicos longitudinal (LA), transversal (TA) e flexural (ZA). Os dois primeiros apresentam dispersão linear entre Γ e X, enquanto o terceiro apresenta dispersão quadrática. 56

3.5 Dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas (a) para $d \leq 1,72$ nm e (b) para $d \geq 1,72$ nm. Os dados foram obtidos através do método RNEMD e as curvas foram obtidas ajustando a Eq. (3.2) aos dados. 58

3.6 (a) Condutividade térmica intrínseca κ, (b) Livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e (c) Módulo da velocidade de grupo média dos fônons $|\bar{v}_g|$ em função do tamanho dos domínios d. Para $d = 1,72$ nm, κ e Λ atingem um valor mínimo, que marca o limite da transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente [52, 53]. Para $d \leq 1,72$ nm, há uma redução de 13 % de $|\bar{v}_g|$ em função de d, ao passo que, para $d > 1,72$ nm essa redução é de 1,4 %. 60

3.7 Representação pictórica do transporte térmico em nanofitas BNC. (a) No regime de transporte coerente, quando o período de super-rede ℓ_p é menor que o comprimento de coerência ($\ell_p < \lambda$), os fônons sofrem interferências construtivas e conseguem atravessar várias interfaces sem sofrerem espalhamento difuso. (b) Quando $\ell_p \approx \lambda$ praticamente não haverá interferência construtiva e o espalhamento de fônons nas interfaces será máximo. Aqui há uma transição do transporte coerente para incoerente. Esse é o período de super-rede que fornece a menor condutividade térmica. (c) Quando $\ell_p > \lambda$ o regime de transporte incoerente predomina. Como resultado, haverá um aumento da condutividade térmica devido à redução da densidade de interfaces. 63

3.8 Densidade de estados vibracionais (VDOS) total para nanofitas BNC com domínios de tamanho d. O número de picos pronunciados diminui à medida que d aumenta, o que pode indicar a redução de interferências construtivas para formar fônons coerentes. 64

3.9 Mudanças nas populações de fônons devido ao aumento do período da super-rede ($\ell_p = 2d$), relativas ao sistema com domínios de menores tamanhos ($d = 0,43$ nm): (a) Total, (b) Para os modos longitudinais, (c) Para os modos transversais e (d) Para os modos flexurais. 66

4.1 (a) Disposição dos domínios de hBN (A) e grafeno (B) até a quinta (5G) geração de Fibonacci. Cada geração corresponde a uma supercélula diferente. (b) Representação das nanofitas quase-periódicas até a quinta geração (5G). Elas foram obtidas replicando suas respectivas supercélulas na direção x. 72

4.2 Dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas para: (a) $d = 0,43$ nm, (b) $d = 0,86$ nm, (c) $d = 1,72$ nm e (d) $d = 3,44$ nm. 74

4.3 Condutividade térmica κ versus tamanho de domínios d. Para $d < 1,72$ nm, κ é fortemente impactada com a quebra da periodicidade. Para $d \geq 1,72$ nm, κ é sempre proporcional a d e deve assumir os mesmos valores para gerações $\geq$ 4G. À medida que a geração aumenta, a condutividade térmica mínima se desloca gradualmente para $d < 1.72$ nm, e assume valores cada vez menores. 76

4.4 Contribuição coerente da condutividade térmica global ($\kappa_{\text{coe.}}$) em função do tamanho dos domínios d. Para $d = 0.43$ nm a contribuição do regime de transporte coerente diminui gradualmente com a geração, mas é sempre superior a ~ 10 % até a oitava geração. Para $d \geq 1,72$ nm, pelo menos 90% da condutividade térmica é devido ao regime de transporte incoerente. 79

4.5 Condutividade intrínseca κ em função do período de super-rede ℓ_p. O período de super-rede em que a condutividade térmica assume seu valor mínimo é da ordem do comprimento de coerência dos fônons λ. 80

4.6 Estimativa do comprimento de coerência λ em relação a geração de Fibonacci. Conforme a geração aumenta, apenas os fônons com comprimentos de onda maiores que λ conseguem transportar calor coerentemente. 81

4.7 (a) Condutividade térmica intrínseca κ, (b) Livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e (c) Módulo da velocidade de grupo média v_g em função da geração de Fibonacci. À medida que a geração aumenta, κ e Λ inicialmente diminuem e depois flutuam em torno de um valor médio, enquanto que v_g apenas diminui com a geração. 82

4.8 Módulo de v_g em função do tamanho dos domínios d. À medida que a geração aumenta, v_g diminui e vai gradualmente se tornando constante em relação a d. 84

4.9 Representação da nanofita e da supercélula da terceira geração de Fibonacci. (a) A nanofita é obtida replicando a supercélula (retângulo tracejado preto) na direção x. (b) Devido às condições de contorno periódicas, a supercélula é invariante frente a um deslocamento nessa direção, de modo que ela pode ser redesenhada. (c) Uma vez que não existem interfaces entre dois domínios idênticos consecutivos, se inicialmente esse sistema for construído com domínios de tamanho d, essa nanofita será periódica, mas com domínios de hBN (**A**) duas vezes maiores que os de grafeno (**B**). 84

4.10 Principais mudanças na população de fônons total (setas azuis) devido ao aumento na geração, relativas a um sistema com tamanho de domínio $d = 3,44$ nm, cujo transporte térmico é predominantemente incoerente. Os painéis de (a) a (e) apresentam Δn da segunda à sexta geração de Fibonacci, respectivamente. 86

5.1 Distribuição dos elementos **A** (hBN) e **B** (grafeno) em cada geração da (a) sequência Thue-Morse e (b) sequência Período-Duplo. Cada geração representa uma supercélula diferente, que será replicada para construir nanofitas. 92

5.2 Dependência da condutividade térmica κ com o comprimento total das nanofitas L, (a)-(d) para a sequência Thue-Morse e (e)-(h) para a sequência Período-Duplo. Os dados foram obtidos a partir das simulações computacionais e as curvas foram obtidas ajustando a Eq. (3.2) a essas medições. 95

5.3 Condutividade térmica intrínseca κ versus tamanho de domínios d para nanofitas cuja supercélula segue (a) a sequência Thue-Morse e (b) a sequência Período-Duplo. Para ambas as sequências a primeira geração (1G) corresponde ao caso periódico. A incerteza das medições é de 5 %. 97

5.4 Nanofita e supercélula da segunda geração para as sequências (a) Thue-Morse e (b) Período-Duplo. Ao replicar as supercélula (retângulo tracejado vermelho) na direção x, obtém-se a nanofita para cada caso (item i-). Devido às condições de contorno periódicas na direção x, a supercélula deve ser invariante frente a um deslocamento nessa direção, de modo que ela pode ser redesenhada (item ii-). Uma vez que não existem interfaces entre dois domínios idênticos consecutivos, se inicialmente esses sistemas forem construídas com domínios de tamanho d, a nanofita que segue a sequência Thue-Morse será periódica com domínios equivalentes de tamanhos $2d$ e a nanofita que segue a sequência Período-Duplo também será periódica, mas com domínios de hBN (**A**) três vezes maiores que os domínios de grafeno (**B**). 100

5.5 Contribuição percentual do transporte térmico coerente em função do tamanho dos domínios (a) para a sequência Thue-Morse e (b) para a sequência Período-Duplo. 102

5.6 Contribuição percentual do transporte térmico coerente versus tamanho de domínios d para as sequências de Fibonacci (círculos pretos), Thue-Morse (quadrados vermelhos) e Período-Duplo (triângulos azuis). . . . 103

5.7 Dependência da condutividade térmica com a geração para as sequências Thue-Morse (em azul) e Período-Duplo (em vermelho). As linhas pretas indicam a condutividade térmica do caso periódico (1G). Nos painéis de (a) a (c), para $d < 1,72$ nm, o regime de transporte térmico coerente se manifesta e é observado uma redução de κ em função da geração, que se aproxima do respectivo limite aleatório (linhas cheias azuis e vermelhas). No entanto, à medida que d aumentam, o decaimento de κ com a geração se torna cada vez menor (setas verdes). Nos painéis de (d) a (f), para $d \geq 1,72$ nm, o transporte térmico é prediminamente incoerente e a quase-periodicidade não influencia na condutividade térmica desses sistemas (exceto para a segunda geração). 105

5.8 Condutividade térmica em função da geração quase-periódica para as nanofitas com domínios de menor tamanho ($d = 0,43$ nm) que seguem as sequências Thue-Morse (quadrados vermelhos) e Período-Duplo (triângulos azuis). As curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (5.11) aos dados. As linhas tracejadas de cores idênticas às medições indicam o limite aleatório para cada caso. 107

5.9 Condutividade térmica em função da geração quase-periódica para as sequências (a) Thue-Morse e (b) Período-Duplo. As curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (5.11) aos dados. 109

5.10 Condutividade térmica em função do período de super-rede para as sequências (a) Thue-Morse e (b) Período-Duplo. As curvas foram obtidas usando os dados da Tabela 5.4 na Eq. (5.16). 112

5.11 (a) Condutividade térmica em função da geração quase-periódica. As curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (5.11) aos dados. (b) Condutividade térmica em função do período de super-rede. As curvas foram obtidas usando os dados da Tabela 5.5 na Eq. (5.16). 115

C.1 Decomposição do transporte térmico de fônon para nanofitas BNC com tamanhos de domínios de $d = 0,43$ nm. O diagrama foi obtido a partir do modelo de dois fônon proposto por Wang et al. (2014) [157]. 159

E.1 Análise de Regressão para estimar (a) κ_0 e (b) κ_∞ para $d > 1,72$ nm. As medidas representadas por círculos pretos foram retiradas da base de dados (Tabela 5.5) e as representadas por quadrados vermelhos foram obtidos via Análise de Regressão. 166

E.2 Dependência da condutividade térmica em função (a) da geração e (b) do período de super-rede. As curvas foram obtidas usando Análise de Regressão e as medidas foram obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular. 167

E.3 Análise de Regressão para estimar κ_0 e κ_∞ para $d > 1,72$ nm. Os painéis (a) e (b) são referentes a sequência Thue-Morse e os painéis (c) e (d) são referentes a sequência Período-Duplo. As medidas representadas por círculos pretos foram retiradas da base de dados (Tabela 5.4) e as representadas por quadrados vermelhos foram obtidos via Análise de Regressão. 168

E.4 Dependência da condutividade térmica em função da geração e do período de super-rede para as sequências (a) e (b) Thue-Morse e (c) e (d) Período-Duplo. As curvas foram obtidas usando Análise de Regressão e as medidas foram obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular. 169

F.1 Esquema de acesso e montagem do ambiente contendo 64 nós computacionais em lâmina do NPAD/UFRN. 174

F.2 Adesão de pesquisadores ao NPAD entre março de 2016 a dezembro de 2019. 175

F.3 Relatório de uso do supercomputador pelo usuário *idmfelix* entre os anos de 2016 e 2019. São apresentados o tempo de uso, o número de máquinas requisitadas e o número de trabalhos (*jobs*) submetidos. 176

Lista de Tabelas

2.1 Parâmetros otimizados do potencial Tersoff para sistemas BNC [98]. . . 23

3.1 Medições da condutividade térmica intrínseca κ, do livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e do valor absoluto da velocidade de grupo média $|\bar{v}_g|$ para nanofitas BNC com domínios de tamanho d. 58

4.1 Lista dos períodos de super-rede ℓ_p das nanofitas BNC quase-periódicas com tamanho de domínio d. 73

4.2 Medições da condutividade térmica intrínseca κ (independente do comprimento) para nanofitas quase-periódicas com diferentes tamanhos de domínios d. 77

4.3 Medições do livre caminho médio efetivo Λ dos fônons para nanofitas quase-periódicas com diferentes tamanhos de domínios d. 77

5.1 Períodos de super-rede ℓ_p das novas nanofitas BNC quase-periódicas com domínios de tamanho d. 93

5.2 Medições da condutividade térmica intrínseca κ e do livre caminho médio efetivo Λ para nanofitas quase-periódicas que seguem a sequência Thue-Morse. 98

5.3 Medições da condutividade térmica intrínseca κ e do livre caminho médio efetivo Λ para nanofitas quase-periódicas que seguem a sequência Período-Duplo. 98

5.4 Constantes obtidas com o ajuste da Eq. (5.11) aos dados da Figura 5.7. 109

5.5 Constantes obtidas com o ajuste da Eq. (5.11) aos dados da Figura 5.11 (a) para nanofitas que seguem a sequência de Fibonacci. 115

D.1 Valores de ambos os termos da Eq. (D.18) até a oitava geração. O número de Fibonacci F_G é obtido subtraindo a coluna 2 da coluna 1. . 164

Lista de Abreviaturas

2D	-	Bidimensional
AFM	-	Microscopia de Força Atômica
BNC	-	Nanoestrutura de grafeno-hBN
BMS	-	*Bristol Myers Squibb*
BTE	-	Equação de transporte de Boltzmann
CES	-	Centro de Educação e Saúde
CI	-	Circuito integrado
CVD	-	Deposição de vapor químico
DF	-	Departamento de Física
DFTE	-	Departamento de Física Teórica e Experimental
EAM	-	*Embedded-Atom Method*
EFNNE	-	Encontro de Físicos do Norte e Nordeste
FIB	-	Feixe de íon focalizado
FIR	-	Infravermelho distante
GULP	-	*General Utility Lattice Program*
hBN	-	Nitreto de boro hexagonal
IBM	-	*International Business Machines Corporation*
IFGW	-	Instituto de Física Gleb Wataghin
IIP	-	Instituto Internacional de Física
IMD	-	Instituto Metrópole Digital
IoT	-	Internet das Coisas
LAMMPS	-	*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*
LLNL	-	*Lawrence Livermore National Laboratorie*
MIR	-	Infravermelho médio
NIR	-	Infravermelho próximo

NPAD	-	Núcleo de Processamento de Alto Desempenho da UFRN
NPT	-	*ensemble* isotérmico-isobárico
NVE	-	*ensemble* microcanônico
NVT	-	*ensemble* canônico
PDMS	-	Polidimetilsiloxano
ReaxFF	-	*Reactive Force Field*
REBO	-	*Reactive Empirical Bond Order*
RNEMD	-	Método de Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio Reverso
RTA	-	Aproximação do tempo de relaxação
SEM	-	Microscopia Eletrônica por Varredura
STM	-	Microscopia de Tunelamento por Varredura
STEM	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura
SSH	-	*Secure Shell*
TNG	-	*Transport in Nanostructures Group*
UFCG	-	Universidade Federal de Campina Grande
UFPE	-	Universidade Federal do Pernambuco
UFRN	-	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFRPE	-	Universidade Federal Rural do Pernambuco
UNICAMP	-	Universidade Estadual de Campinas
VACF	-	Função de autocorrelação das velocidades
VDOS	-	Densidade de estados vibracionais
VMD	-	*Visual Molecular Dynamics*

Sumário

Lista de Figuras **xiii**

Lista de Tabelas **xiv**

Lista de Abreviaturas **xv**

1 Introdução **1**

1.1 Nanotecnologia e Nanomateriais 1

1.2 Miniaturização de Dispositivos Eletrônicos 4

1.2.1 Lei de Moore 4

1.2.2 Problema no gerenciamento térmico 4

1.2.3 Dispositivos termoelétricos para remover pontos quentes 5

1.3 Super-Redes 9

1.3.1 Transporte térmico em super-redes 10

1.3.2 Super-redes 2D de grafeno-hBN (super-redes BNC) 12

1.4 Objetivos e Esboço da Tese 15

2 Materiais e Método **16**

2.1 Simulação Computacional 16

2.2 Dinâmica Molecular 18

2.2.1 Algoritmo *Velocity Verlet* 19

2.3 Potencial Interatômico 21

2.3.1 Potencial de Tersoff 21

2.3.2 Potencial de Tersoff para sistemas BNC 23

2.4 Mecânica Estatística 23

2.4.1 Hipótese Ergódica 24

2.4.2 *Ensembles* Estatísticos 25
2.5 Inicialização e Termalização 26
2.5.1 Termostato de Nosé-Hoover 27
2.5.2 Barostato de Nosé-Hoover 28
2.6 Etapas de uma Simulação de Dinâmica Molecular 30
2.7 Fundamentos do Transporte Térmico 32
2.7.1 Lei de Fourier 32
2.7.2 Visão microscópica e modelo diatômico unidimensional 34
2.7.3 Transporte térmico por fônons 37
2.8 Efeito de Tamanho 40
2.9 Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio 41
2.9.1 O Método RNEMD 42
2.9.2 Aplicação do método RNEMD 44
2.10 Espectro Vibracional 46
2.10.1 Densidade de Estados Vibracionais (VDOS) 46
2.10.2 Dispersão de fônons e velocidade de grupo 47

3 Transporte Térmico em Nanofitas BNC Periódicas 50
3.1 Nanofitas Uniformes de Grafeno e hBN 50
3.2 Nanofitas BNC Periódicas 53
3.3 Dispersão de fônons 55
3.4 Dependência da Condutividade Térmica com o Comprimento das Nanofitas 57
3.5 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho dos Domínios 59
3.6 Implicações do Regime de Transporte Térmico Coerente e Incoerente . 61
3.6.1 Significado da condutividade térmica mínima 62
3.6.2 Evidências experimentais: 62
3.7 Espectro vibracional 63
3.8 Síntese do Capítulo 67

4 Transporte Térmico em Nanofitas BNC Quase-Periódicas I 68
4.1 A Sequência de Fibonacci 69
4.2 Nanofitas BNC Quase-Periódicas 70

4.3 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho das Nanofitas 73
4.4 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho dos Domínios 75
4.5 Decomposição da Condutividade térmica 78
4.6 Estimativa de um Comprimento de Onda Crítico 79
4.7 Impacto da Quase-Periodicidade em κ, Λ e $\bar{v}_g$ 81
4.8 Análise Espectral da População de Fônons 85
4.9 Síntese do Capítulo 88

5 Transporte Térmico em Nanofitas BNC Quase-Periódicas II 89
5.1 Sequências Thue-Morse e Período-Duplo 90
5.2 Novas Nanofitas BNC Quase-Periódicas 90
5.3 Dependência da Condutividade Térmica com o Comprimento das Nanofitas 93
5.4 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho dos Domínios 96
5.5 Comportamento Particular da Segunda Geração 99
5.6 Decomposição da Condutividade térmica 101
5.7 Influência da Quase-Periodicidade na Condutividade Térmica 104
5.8 Relação Fundamental para a Condutividade Térmica de Nanofitas BNC Quase-Periódicas 106
5.8.1 Condutividade térmica versus geração quase-periódica 106
5.8.2 Condutividade térmica versus período de super-rede 110
5.8.3 Aplicando para a sequência de Fibonacci 113
5.9 Síntese do Capítulo 116

6 Conclusão e Perspectivas 117
6.1 Perspectivas 121
6.1.1 Investigações via *machine learning* 121
6.1.2 Localização de fônons e condução de calor espectral 122
6.2 Considerações Finais 122

Referências Bibliográficas 124

A Condutividade Térmica por Fônons 146

B Das Equações de Hamilton ao Algoritmo *Velocity Verlet* 150

B.1 Escrevendo o Algoritmo *Velocity Verlet* a partir das Equações de Hamilton 150

B.2 Propriedade Simplética do Algoritmo *Velocity Verlet* 154

C Decomposição do Transporte Térmico 157

C.1 Modelo de Dois Fônons 157

C.2 Aplicação para nanofitas BNC 158

D Prova da Eq. (4.5) 161

D.1 Período de Super-rede em Termos da Geração 164

E Prelúdio para Investigações via *Machine Learning* 165

E.1 Aplicação I: Sequência de Fibonacci 165

E.2 Aplicação II: Sequências Thue-Morse e Período-Duplo 167

F Recursos Computacionais 171

F.1 *Software* LAMMPS 171

F.1.1 Entrada e saída do LAMMPS 172

F.2 Uso dos Supercomputadores NPAD e Clima 172

F.2.1 Aparato computacional do NPAD 173

F.2.2 Relatório de uso do NPAD 174

Produção Durante o Doutorado 178

Índice Remissivo 182

Capítulo 1

Introdução

O emprego de nanomateriais na microeletrônica foi o alicerce fundamental para a miniaturização de dispositivos eletrônicos, uma das revoluções mais surpreendentes das últimas décadas que foi capaz de transformar aspectos sociais, econômicos, científicos e tecnológicos do mundo atual. Os avanços na microeletrônica não só melhoraram as tecnologias existentes como provocaram a popularização e surgimento de novas tecnologias, como a internet, dispositivos móveis e, mais recentemente, dispositivos inteligentes. Toda a tecnologia moderna que conhecemos e apreciamos é fruto de pesquisas científicas em nanomateriais. Ela tem deixado de ser um empreendimento raro e dispendioso e passou a ser uma necessidade disseminada e de preço relativamente acessível. Surpreendentemente, há mais de 60 anos Richard Feynman previu a revolução tecnológica que estava por vir.

1.1 Nanotecnologia e Nanomateriais

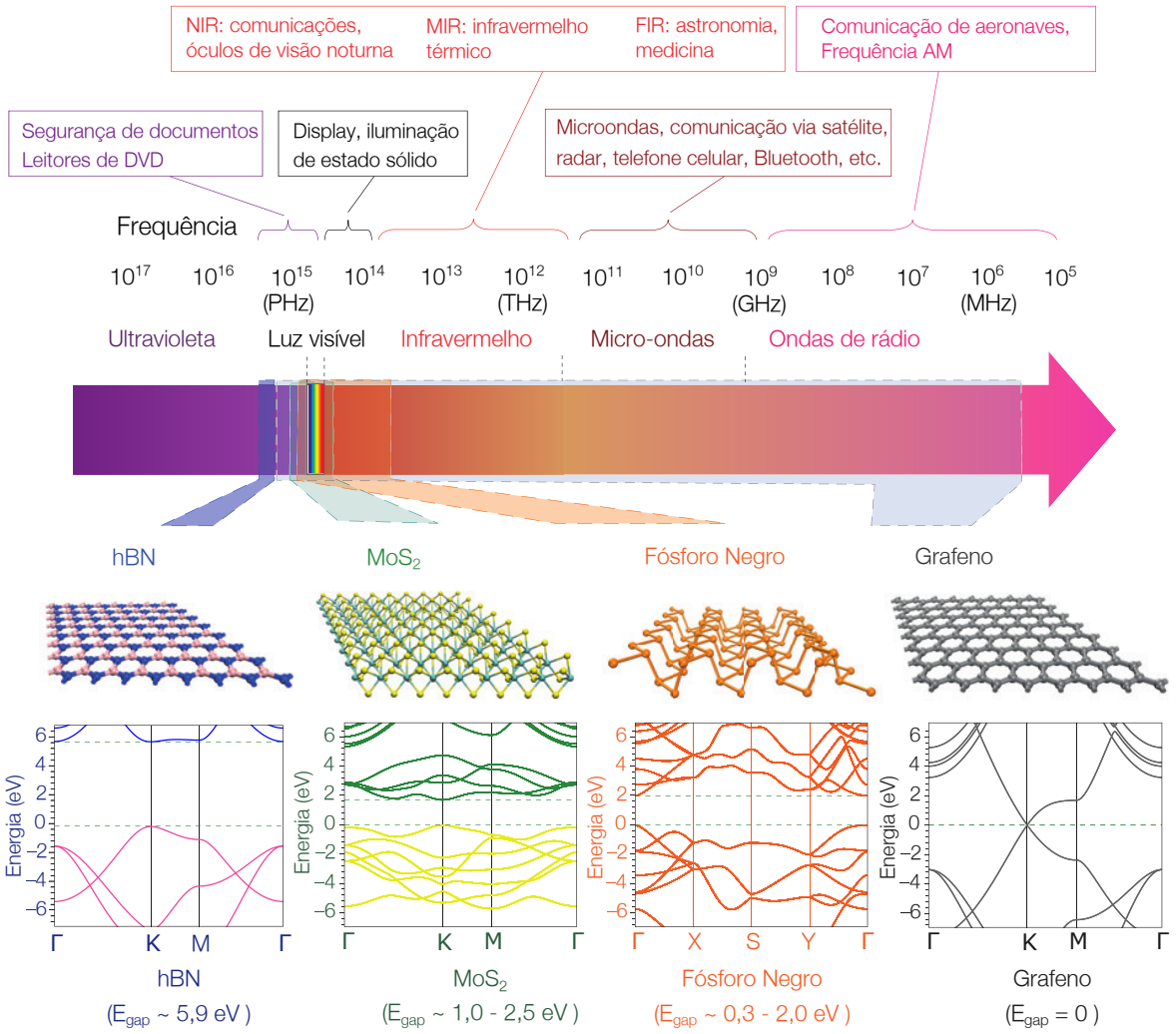
Em 1959, Feynman proferiu uma célebre palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech) intitulado *There's Plenty of Room at the Bottom* (Há muito espaço lá em baixo) [1]. Em seu discurso ele destacou o potencial que a natureza na escala atômica poderia ter no futuro e concluiu que o desenvolvimento de tecnologias para construir sistemas miniaturizados deveria ser interdisciplinar e ofereceria um novo mundo de possibilidades, que poderiam melhorar radicalmente a tecnologia e, consequentemente, a vida das pessoas. Essa palestra é considerada a primeira discussão científica sobre nanotecnologia da história [2, 3]. Até 1980, a visão de Feynman não

passava de uma ideia fantástica, mas com o surgimento de tecnologias como a microscopia de varredura por tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) em 1982 [4] e da microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*) em 1986 [5] se abriu o horizonte para sondar a matéria na escala atômica [3]. Pela invenção do STM, os pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física de 1986.

O descobrimento de alguns alótropos do carbono marcou o desenvolvimento em pesquisas de nanomateriais [3]. Em 1985, usando um laser para vaporizar hastes de grafite em uma atmosfera de gás hélio, pesquisadores da *Rice University* sintetizaram o *buckminsterfullerene* (ou simplesmente, fulereno) [6], uma molécula semelhante a uma bola de futebol que é composta inteiramente por átomos de carbono. Pela descoberta, Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley receberam o Prêmio Nobel de Química de 1996. Outro grande salto foi a descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima em 1991 [7], que usou uma técnica experimental semelhante à da síntese dos fulerenos. Através de microscopia eletrônica ele observou tubos coaxiais de folhas grafíticas, variando em número de 2 a cerca de 50 camadas. Pelos avanços na área de nanotubos de carbono, Iijima recebeu o Prêmio Kavli em Nanociência de 2008. O isolamento de uma camada de grafeno, a partir da esfoliação de um bloco de grafite usando uma fita adesiva [8], iniciou uma nova frente de pesquisa em nanomateriais que passou a ser chamada de "Materiais 2D". Também chamados de materiais bidimensionais ou materiais em monocamadas, os materiais 2D possuem a espessura de um átomo, que é a menor espessura que se pode imaginar. Presumia-se que o grafeno isolado não poderia existir à condições ambiente, até Andre Geim e Konstantin Novoselov o observarem pela primeira vez em 2004 [8]. O grafeno é uma monocamada plana (2D) de átomos de carbono, distribuídos nos vértices de uma rede hexagonal. Um milímetro de grafite consiste em cerca de três milhões de camadas de grafeno, empilhadas umas sobre as outras. Essas camadas são mantidas juntas por interação de Van der Waals e, portanto, são facilmente separadas. Pela descoberta do grafeno, Geim e Novoselov receberam o prêmio Nobel de Física de 2010.

O grafeno pode ser visto como o componente básico de outros alótropos de carbono, como o fulereno (0D), o nanotubo de carbono (1D) e o grafite (3D) [9]. Após sua descoberta, houve um progresso acelerado em pesquisas acerca de suas propriedades

físicas e aplicações [10, 11]. Logo em seguida, veio a descoberta de outros materiais 2D com propriedades físicas novas e distintas [12, 13, 14], como ilustra a Figura 1.1. Até o ano de 2018, mais de 50 materiais 2D já tinham sido sintetizados [14] e essa lista não parou de aumentar [15]. Eles têm sido de particular interesse para o desenvolvimento da microeletrônica [16, 17, 18] e têm apresentado potencial para auxiliar e até substituir o silício em dispositivos eletrônicos da próxima geração [19].



Adaptado de Xia et al. (2014) [12].

Figura 1.1: Exemplos de materiais 2D, aplicações para diferentes faixas do espectro eletromagnético e estruturas de bandas. Da esquerda para a direita são apresentados: o nitreto de boro hexagonal (hBN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2), fósforo negro (fosforeno) e o grafeno. Esses materiais podem cobrir uma ampla gama de propriedades elétricas e ópticas.

1.2 Miniaturização de Dispositivos Eletrônicos

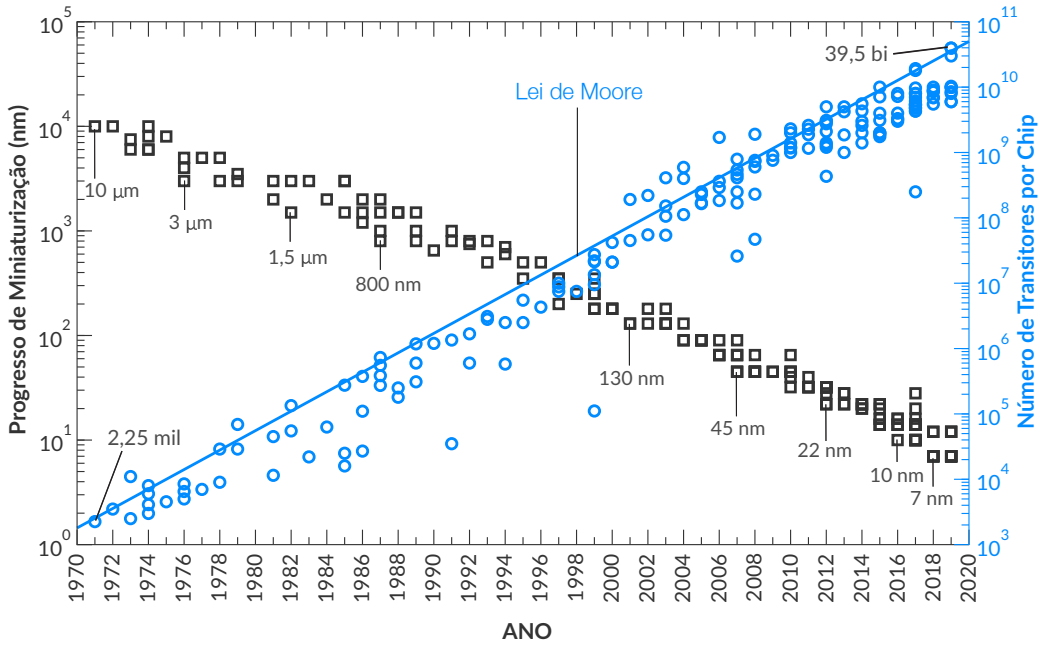
1.2.1 Lei de Moore

Os avanços nas pesquisas de nanomateriais penetraram em diversas áreas do conhecimento e finalmente chegou à indústria eletrônica, que certamente foi a que mais contribuiu para a implantação e disseminação da nanotecnologia no mundo. A miniaturização dos componentes eletrônicos tem se refletido no tamanho dos dispositivos eletrônicos modernos e induziu o crescente número de transistores contidos em *chips* de circuitos integrados (CIs). Na verdade, essa contagem começou a ser sistematicamente monitorada em 1965 [20, 21]. Dez anos depois, Gordon Moore (cofundador da Intel Corporation) fez uma previsão que determinaria o ritmo da revolução digital [22, 23]. Ele presumiu que o número de transistores em um *chip* dobraria a cada dois anos e, por isso, os CIs apresentariam maior velocidade de processamento de dados e melhor custo-benefício [23, 24]. Essa percepção ficou conhecida como lei de Moore e há mais de quatro décadas se transformou na regra de ouro da indústria eletrônica e no trampolim para a inovação tecnológica. A Figura 1.2 apresenta o progresso de miniaturização dos transistores (quadrados pretos) e o aumento do número de transistores por *chip* entre 1970 e 2019 (círculos azuis), obedecendo a lei de Moore (linha azul).

1.2.2 Problema no gerenciamento térmico

A alta densidade de transistores nos *chips* tem causado um autoaquecimento indesejado, que traz sérias consequências de desempenho e confiabilidade de muitos dispositivos eletrônicos modernos [25, 26, 27]. Além disso, esse aquecimento não ocorre de maneira uniforme, o que resulta em regiões de temperaturas elevadas, conhecidas como "pontos quentes", que torna a remoção de calor um problema ainda mais desafiador [27, 28]. A funcionalidade correta de cada transistor individualmente depende da temperatura de operação [29], e um modesto aumento de temperatura entre 10 e 15 °C pode dobrar as taxas de falhas do dispositivo [30, 31]. Portanto, o gerenciamento térmico adequado se faz necessário para manter os componentes operando dentro dos limites de confiabilidade.

Os dissipadores de calor convencionais usam materiais de alta condutividade térmica (em geral, cobre ou alumínio) aliados com graxa térmica e exaustores de calor



Dados disponíveis em: https://www.popflock.com/learn?s=Transistor_count

Figura 1.2: Progresso de miniaturização de transistores (quadrados pretos), aumento do número de transistores contidos nos chips (círculos azuis) e lei de Moore (linha azul).

por convecção natural (dutos de ar) e forçada (ventilador). No entanto, eles fornecem um resfriamento uniforme e, na tentativa de reduzir a temperatura dos pontos quentes, muitas vezes gera um superaquecimento desnecessário no restante do *chip*. Além disso, eles têm se tornado inviáveis para as tecnologias atuais devido a uma série de desvantagens, como a baixa taxa de remoção de calor, ruídos por causa da ventilação forçada e até mesmo pela quantidade de espaço que ele ocupa [25, 28], que geralmente é muito maior do que o próprio *chip*. Esforços significativos têm sido feitos para contornar esses problemas [26, 28, 32]. Particularmente, dispositivos termoelétricos têm provado ser uma alternativa eficiente para remover pontos quentes de forma seletiva [33, 34].

1.2.3 Dispositivos termoelétricos para remover pontos quentes

Os dispositivos termoelétricos são feitos a partir de materiais semicondutores com portadores elétricos positivos (tipo p) e negativos (tipo n) [35]. Eles têm a capacidade de gerar uma diferença de potencial elétrico quando expostos a um gradiente de temperatura (efeito Seebeck) ou, inversamente, produzir um gradiente de temperatura

quando sujeitos a uma diferença de potencial elétrico (efeito Peltier) [35, 36]. Os efeitos Seebeck e Peltier formam a base de funcionamento dos geradores e refrigeradores termoelétricos, respectivamente. Esses efeitos são ilustrados de maneira simplificada na Figura 1.3 (a). Um dispositivo termoelétrico convencional é composto de uma matriz de materiais semicondutores do tipo p e do tipo n que são orientados eletricamente em série, mas termicamente em paralelo [35]. Um metal é usado para conectar eletricamente os pilares semicondutores e, finalmente, este circuito é envolvido entre dois substratos cerâmicos que são eletricamente isolantes, mas termicamente condutores. A montagem de um dispositivo termoelétrico é ilustrada na Figura 1.3 (b).

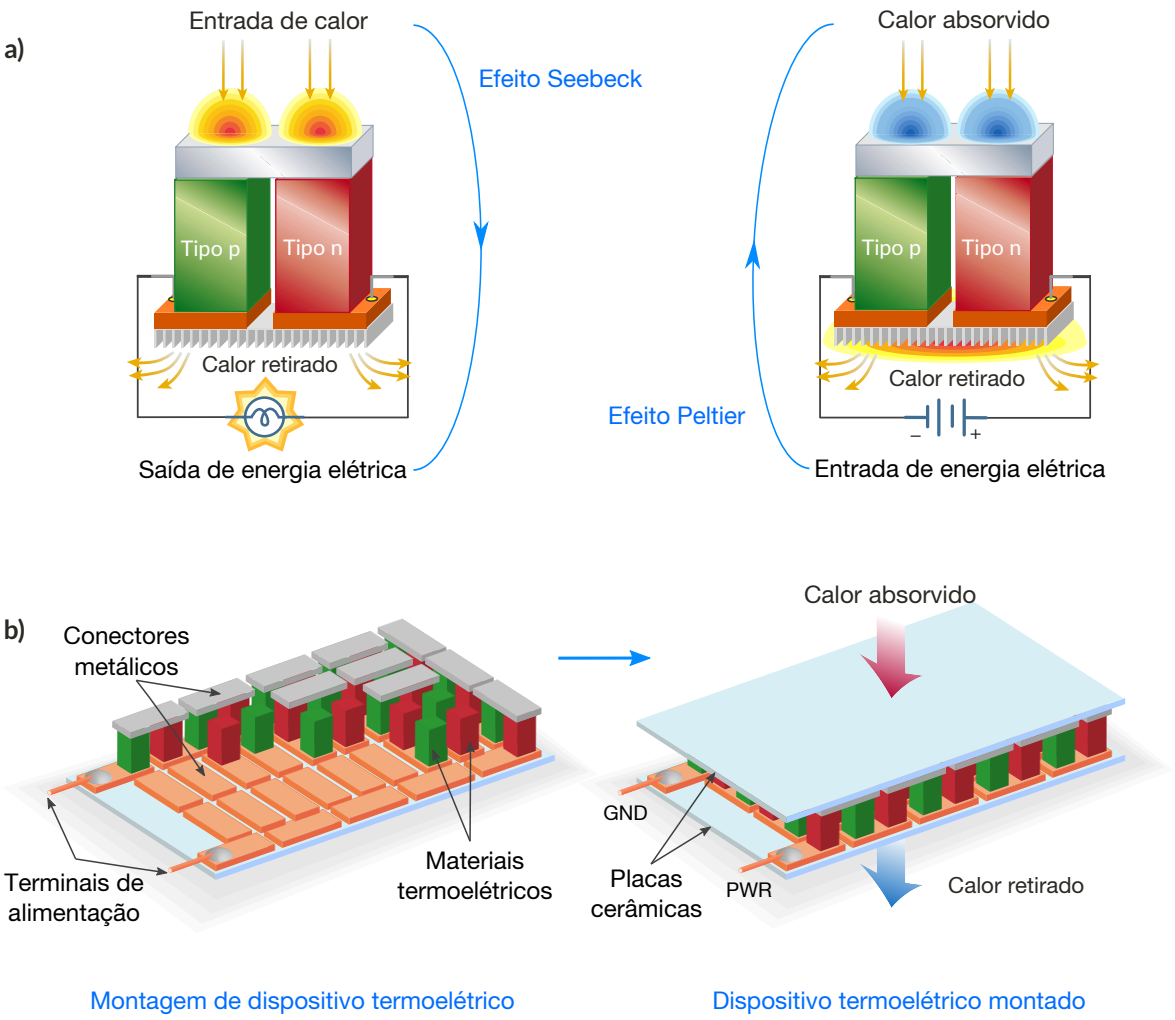


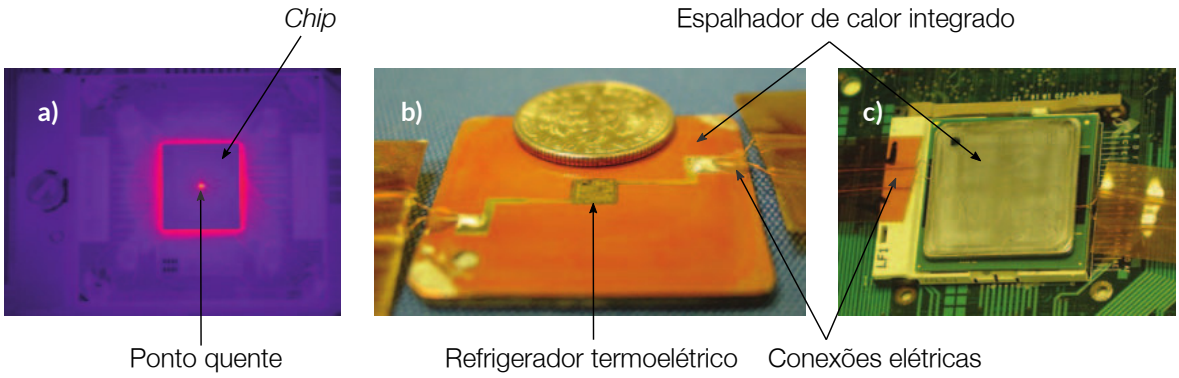
Figura 1.3: (a) Representação pictórica do efeito Seebeck (à esquerda) e do efeito Peltier (à direita). (b) Representação esquemática da montagem de um dispositivo termoelétrico.

O desempenho de um dispositivo termoelétrico depende diretamente dos materiais semicondutores que são usados. A eficiência de conversão termoelétrica de um material é medida a partir de um parâmetro adimensional chamado de figura de mérito ZT, que é escrita como [35]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa_e + \kappa_l}, \tag{1.1}$$

onde os termos do dividendo S, T e σ são o coeficiente Seebeck, a temperatura e a condutividade elétrica do material, respectivamente. O termo do divisor κ é a condutividade térmica do material, que é dada pela soma da contribuição dos elétrons κ_e com a contribuição da rede cristalina (fônons) κ_l. Em geral, um semicondutor é considerado um bom material termoelétrico quando $ZT > 1$ a 300 K.

Nas últimas décadas, foram desenvolvidas diversas estratégias para aprimorar ZT [35, 37]. Uma vez que κ_e e σ estão correlacionados (pela lei de Wiedemann-Franz, por exemplo), uma solução eficiente foi usar materiais semicondutores com baixos valores de κ_l [32, 38, 39, 40]. Particularmente, Venkatasubramanian et al. (2001) sintetizaram filmes finos baseados em super-redes de Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 e relataram uma figura de mérito relativamente alta à temperatura ambiente ($ZT = 2,4$), que foi associada ao baixo valor de sua condutividade térmica ($\kappa < 0,5$ W/m·K) [32]. Baseando-se nesse material, Chowdhury et al. (2009) desenvolveram um refrigerador termoelétrico integrado a um dissipador de cobre com o objetivo de remover pontos quentes [33], como mostra a Figura 1.4. O painel (a) apresenta uma imagem infravermelha do *chip* quando apenas uma região localizada é alimentada para simular um ponto quente (ponto avermelhado). Como o espalhador de calor teve que ser removido para tirar a foto, surgiu também uma região avermelhada ao redor do *chip* (esse é o único caminho condutor pelo qual o calor pode se propagar [33]). O painel (b) é uma fotografia do dispositivo termoelétrico anexado ao dissipador de calor. Finalmente, o painel (c) é uma fotografia do pacote eletrônico montado, com o refrigerador termoelétrico na parte inferior do dissipador de calor e em contato com o *chip*. Foi relatado que esse dispositivo poderia resfriar um ponto quente em até 15 °C em um regime de fluxo de calor considerado alto para um *chip* de silício ($\sim$1,3 kW/cm^2) [33], o que pode reduzir o número de falhas pela metade.



Adaptado de: Chowdhury et al. (2009) [33].

Figura 1.4: (a) Imagem infravermelha do *chip* de teste quando um único ponto quente é alimentado. (b) Fotografia do refrigerador termoelétrico anexado à parte inferior do dissipador de calor de cobre. (c) Pacote eletrônico montado.

Diferentemente dos dissipadores de calor convencionais, os refrigeradores termoelétricos miniaturizados podem focar diretamente nos pontos quentes sem superaquecer o restante do dispositivo, além de serem compactos, silenciosos e sem partes móveis, o que aumenta sua vida útil e diminui a necessidade de manutenção [41]. Estratégias eficientes têm sido adotadas para eliminar os pontos quentes a partir de refrigeradores termoelétricos [42, 43, 44, 45]. A capacidade de controlar fenômenos térmicos em materiais semicondutores nanoestruturados, cujos fônons são os principais portadores de calor, é o primeiro passo para o projeto de novos dispositivos termoelétricos [35].

Nas últimas décadas, o transporte térmico em nanomateriais tem sido controlado principalmente pela introdução de defeitos na rede, como impurezas, interfaces e superfícies [35, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Tais defeitos estruturais reduzem a condução de calor devido ao aumento do número de processos de espalhamentos dos portadores de calor. No entanto, essa abordagem leva em conta apenas a natureza corpuscular dos fônons. Recentemente, estudos baseados em super-redes revelaram uma nova abordagem fundamental para o controle do transporte de calor em nanoescala. Aqui, além dos processos de espalhamentos, os fônons são submetidos à efeitos de interferência de ondas, como têm sido relatado em trabalhos teóricos [52, 53], simulações computacionais [54, 55] e experimentos realizados recentemente [56, 57, 58].

1.3 Super-Redes

O termo super-rede se refere a uma estrutura formada por dois ou mais materiais distintos que se alternam ao longo de uma direção. A Figura 1.5 apresenta três modelos diferentes de super-redes, construídos alternando dois materiais distintos (material **A** e material **B**) com domínios de tamanhos equivalente d. No painel (a), esses materiais formam um período de super-rede (destacado de vermelho) que é replicado várias vezes ao longo da direção x, originando uma super-rede periódica. No painel (b), os materiais **A** e **B** são distribuídos aleatoriamente ao longo da direção x. Nesse caso, tem-se uma super-rede aleatória. No painel (c), os materiais **A** e **B** são distribuídos obedecendo certo padrão para formar um período de super-rede (de vermelho) que é replicado várias vezes ao longo da direção x. Isso fornece uma super-rede quase-periódica, que é um arranjo intermediário entre periódico e aleatório [59]. É possível produzir vários outros tipos de super-redes, alternando os materiais usando outras configurações ou até mesmo modificando o tamanho dos domínios.

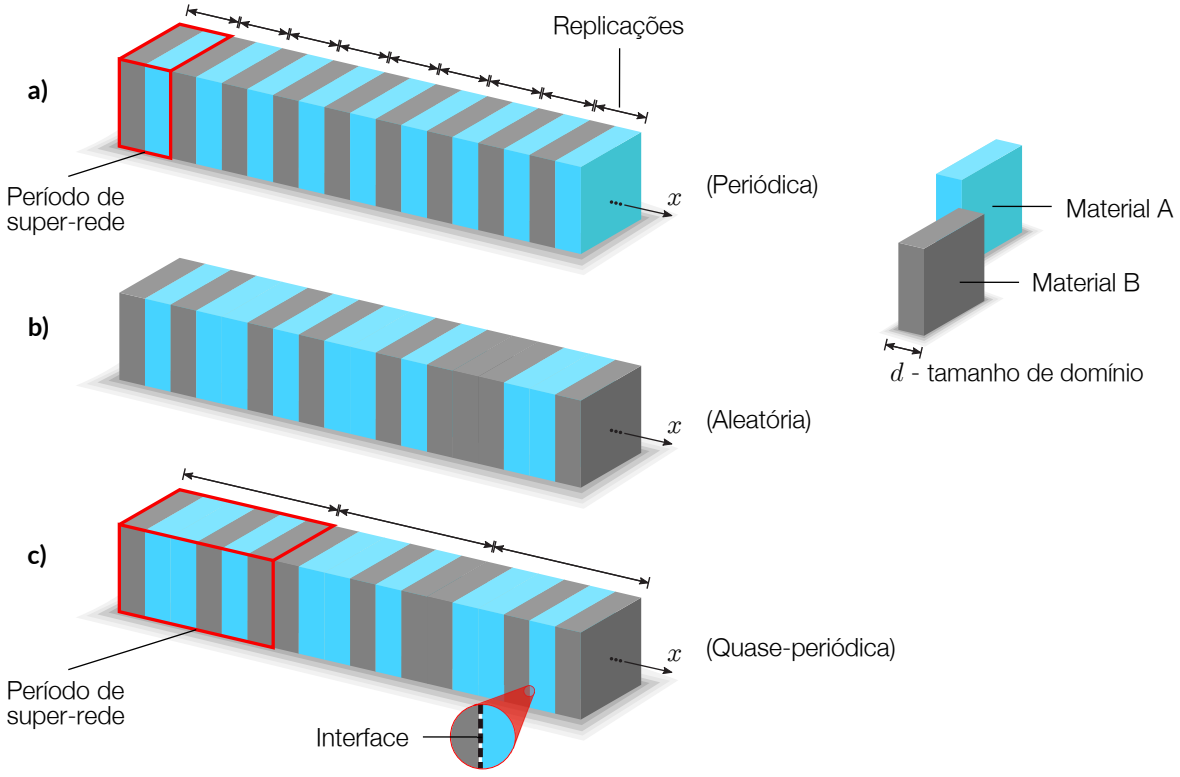


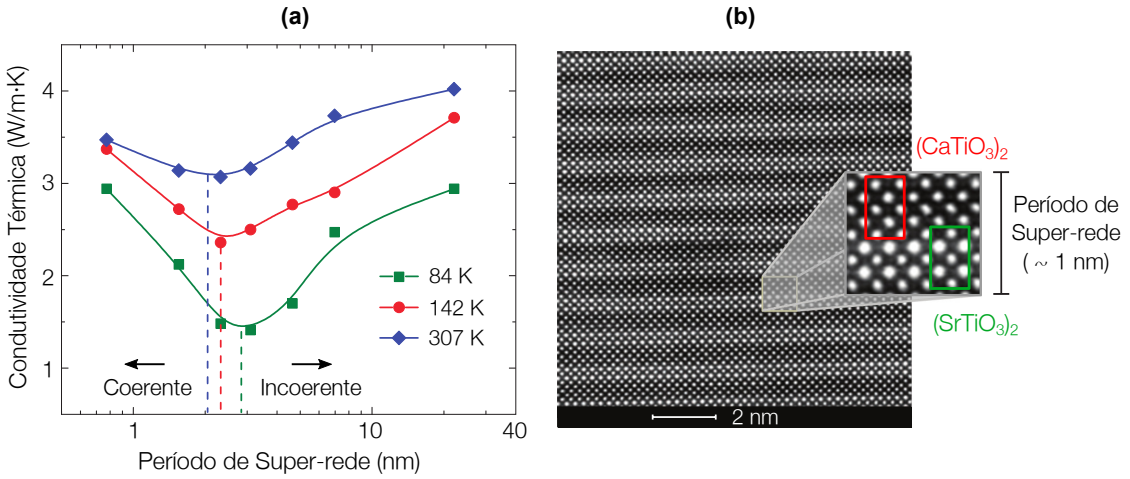
Figura 1.5: Representação de uma super-rede: (a) Periódica, (b) Aleatória e (c) Quase-periódica. Os casos periódico e quase-periódico apresentam um período de super-rede (em vermelho) que é replicado ao longo da direção de crescimento da super-rede.

Devido às diferenças físicas dos materiais que compõem uma super-rede, massas atômicas e propriedades térmicas, elétricas, ópticas, etc., existem interfaces entre dois domínios distintos (**AB** ou **BA**), ao passo que não há interfaces entre dois domínios idênticos (**AA** ou **BB**). Em geral, espera-se que uma super-rede seja capaz de combinar as propriedades físicas de seus constituintes e fornecer um novo material com propriedades físicas que podem ser controladas através das espécies atômicas, da densidade de interfaces e do tamanho dos domínios. Experimentos realizados recentemente relativo ao transporte de calor em super-redes confirmaram isso [56, 57, 58].

1.3.1 Transporte térmico em super-redes

As propriedades térmicas de super-redes têm sido amplamente investigadas devido ao seu potencial de aplicação em dispositivos termoelétricos, em especial, na exploração de novas estratégias para o gerenciamento térmico em nanoescala [32, 33, 37, 43]. Em geral, super-redes apresentam uma condutividade térmica muito abaixo do que a dos seus constituintes, o que pode elevar sua figura de mérito ZT, como foi discutido na Seção 1.2.3. Isso se deve ao impacto causado na sua dispersão de fônons devido à formação de minibandas na zona de Brillouin [52, 53, 60, 61]. Além disso, super-redes são a plataforma perfeita para investigar como as naturezas ondulatória e corpuscular dos fônons influenciam no transporte térmico [52, 53]. Um bom exemplo disso é a transição do regime de transporte térmico coerente-incoerente (onda-partícula), que ocorre à medida que o período de super-rede aumenta. Em geral, essa transição é indicada por uma condutividade térmica mínima quando o período de super-rede assume um valor crítico da ordem do comprimento de onda dos portadores de calor [53, 54], chamado aqui de comprimento de coerência. No regime coerente os fônons se propagam com fase constante e apresentam natureza ondulatória. Aqui, o período de super-rede é menor que o comprimento de coerência e os fônons ficam sujeitos a efeitos de interferência de ondas. Por outro lado, no regime incoerente os fônons perdem sua informação de fase e apresentam natureza corpuscular. Aqui, o período de super-rede é maior que o comprimento de coerência e os fônons ficam sujeitos a efeitos de espalhamentos [53].

Experimentalmente, a transição do regime de transporte coerente-incoerente foi relatada pela primeira vez por Ravichandran et al. (2014) [57], através de super-redes de óxidos de perovskita, como mostra a Figura 1.6. Eles observaram que, para uma



Adaptado de: Ravichandran et al. (2014) [57].

Figura 1.6: (a) Dependência não-monotônica da condutividade térmica com o período de super-rede indicando a transição do regime de transporte térmico coerente-incoerente de super-redes de óxidos de perovskita. (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM-*scanning transmission electron microscopy*) de uma super-rede de óxido de perovskita.

faixa de temperatura entre 84 e 307 K, essa transição ocorre quando o período de super-rede é da ordem de $\sim$ 2 - 3 nm, como indica a condutividade térmica mínima.

A qualidade das interfaces é um fator crítico para o transporte térmico em super-redes. Com efeito, quando uma super-rede é construída a partir de materiais com estruturas cristalinas muito diferentes, as interfaces muito rugosas perturbam a fase dos fônons, espalhando-os difusamente durante a propagação. Por outro lado, quando uma super-rede é construída a partir de materiais com estruturas cristalinas parecidas, os fônons espalhados nas interfaces suaves podem manter suas fases e interferir construtivamente, contribuindo para o transporte térmico coerente [53]. De fato, esse foi um dos principais motivos pelo qual a transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente pôde ser observada experimentalmente à temperatura ambiente [57, 58], como mostra a Figura 1.6 (a). Portanto, a preservação da fase dos fônons impõe fortes restrições na qualidade das interfaces e é de fundamental importância para o transporte térmico coerente. Recentemente, estudos através de simulações de dinâmica molecular em super-redes 2D também relataram a transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente [62, 63, 64]. em especial, para super-redes de grafeno-hBN [65, 66, 67], que podem ser sintetizadas com interfaces suaves

de espessura atômica [68, 69], apresentando um grande potencial para aplicações em dispositivos flexíveis da próxima geração.

1.3.2 Super-redes 2D de grafeno-hBN (super-redes BNC)

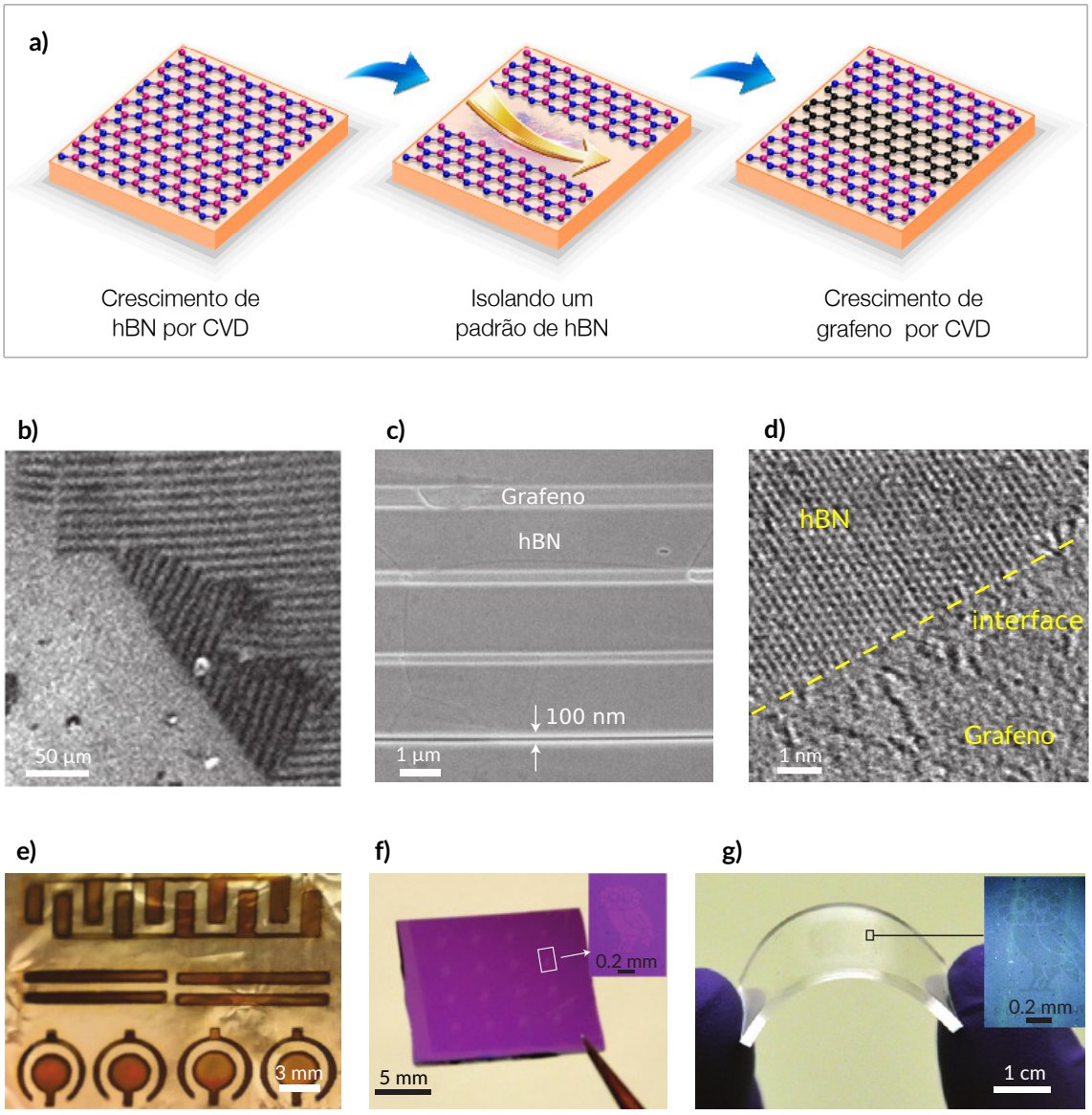
A estrutura cristalina do hBN é semelhante à do grafeno, com a diferença que ela é composta por átomos de boro e nitrogênio, distribuídos alternadamente nos vértices de uma rede cristalina hexagonal, enquanto o grafeno é composto unicamente por átomos de carbono. Os parâmetros de rede do grafeno e do hBN diferem entre si em menos de 2 % e as ligações entre seus átomos são isoeletrônicas, o que permite a síntese de heteroestruturas de grafeno-hBN com interfaces suaves [68, 69, 70]. Além disso, em ambos os materiais, os fônons são os principais portadores de calor à temperatura ambiente ($\kappa \approx \kappa_l$), enquanto os elétrons não exercem influência significativa [71]. Apesar dessas semelhanças, existem diferenças marcantes entre suas propriedades físicas (ver Figura 1.1). Por exemplo, o grafeno possui a maior condutividade térmica já observada em um material ($\kappa_{\text{Grafeno}} \sim 5000$ W/m·K) [72, 73] e é um semicondutor de *gap* nulo com excelentes propriedades de transporte à temperatura ambiente [8]. Por sua vez, a condutividade térmica do hBN é uma ordem de grandeza menor que a do grafeno ($\kappa_{\text{hBN}} \sim 400$ W/m·K) [74] e é um isolante com *gap* direto de ~ 5.9 eV [75]. Logo, espera-se que a combinação desses materiais forneça um material 2D com novas propriedades físicas.

Recentemente, heteroestruturas de grafeno-hBN foram sintetizadas com sucesso, através do método de deposição de vapor químico (CVD) usando diferentes estratégias [68, 69, 70, 76, 77, 78, 79]. Observou-se que, durante o seu crescimento, a obtenção de amostras com interfaces suaves era energeticamente mais favorável na direção zigue-zague do que na direção *armchair* [70, 78]. A Figura 1.7 (a) é uma representação pictórica das três etapas principais da síntese realizada por Liu et al. (2013) [68]:

i) Primeiramente um pó de amônia borano ($NH_3 - BH_3$) foi usado para produzir filmes de hBN em substratos de Cu/Ni usando CVD;

ii) Em seguida, uma parte do hBN foi isolada por máscaras e cortadas a laser;

iii) Finalmente, camadas de grafeno foram cultivadas na região vacante usando CH_4 como fonte de carbono e Ar/H_2 como gás portador.



Adaptado de: Liu et al. (2013) [68].

Figura 1.7: (a) Imagem pictórica dos procedimentos básicos para sintetizar as nanoestruturas de grafeno-hBN. (b)-(d) Imagens SEM de heteroestruturas contínuas de grafeno-hBN com domínios controlados e interfaces suaves de grafeno-hBN. (e) Amostra de grafeno-hBN preparada em uma folha de cobre. As áreas claras são domínios hBN e as áreas escuras são domínios de grafeno. (f) e (g) Padrões de coruja (grafeno) crescidos no plano do hBN, transferidos em dióxido de silício e polidimetilsiloxano (PDMS), respectivamente.

Essa abordagem permitiu a fabricação de heteroestruturas contínuas de grafeno-hBN com domínios controlados e interfaces suaves, como mostram as imagens por microscopia eletrônica de varredura (SEM-*scanning electron microscopy*), painéis de (b) a

(d) da Figura 1.7. Além disso, as heteroestruturas de grafeno-hBN são flexíveis e facilmente transferíveis para substratos [68]. O 1.7 (e) é uma foto de uma amostra de grafeno-hBN preparada em uma folha de cobre, onde as regiões escuras (pente, barra e anéis) são domínios de grafeno e as regiões mais claras são domínios de hBN. A técnica de fotolitografia e o método de feixe de íons focalizados (FIB-*focused ion beam*) também foram usados para gravação de máscaras com vários padrões em nanoescala, como mostram os painéis 1.7 (f) e (g).

A possibilidade de sintetizar heteroestruturas de grafeno e hBN em monocamadas com boa qualidade de interfaces tem motivado pesquisadores a investigar suas propriedades físicas. Recentemente foi relatado que super-redes BNC sempre originam estruturas semicondutoras [80] e que sua condutividade térmica é altamente sensível à concentração de domínios de hBN [81, 82]. Por sua vez, simulações de dinâmica molecular relataram a transição do transporte térmico coerente para incoerente e que sua condutividade térmica é sempre menor em relação ao grafeno e ao hBN isolados [65, 66, 67]. Também foi relatado que super-redes BNC podem apresentar propriedades termoelétricas ainda mais promissoras do que as dos seus constituintes isolados [81, 83], de maneira que a sua figura de mérito pode atingir um valor até 20 vezes maior que a do grafeno puro [81]. Portanto, super-redes BNC são de particular interesse para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e termoelétricos flexíveis da próxima geração, o que encoraja a busca de estratégias alternativas para reduzir ainda mais sua condutividade térmica.

Em geral, as propriedades de transporte são dominadas pela simetria translacional da rede cristalina [84]. Logo, um desvio na periodicidade pode levar a características incomuns do transporte térmico. Os trabalhos que investigaram o transporte térmico em super-redes BNC consideraram apenas o caso periódico [65, 66, 67]. Assim, considerar outros tipos de super-redes, além das periódicas, pode ser uma maneira ainda mais eficiente de reduzir sua condutividade térmica. O mecanismo defendido por trás dessa hipótese se baseia na premissa de que os fônons com diferentes comprimentos de onda podem ser espalhados de maneira controlada em diferentes escalas de comprimento, impedindo que eles interfiram construtivamente e contribuam para o transporte térmico coerente. Algo semelhante foi observado em super-redes hierárquicas [62, 85].

1.4 Objetivos e Esboço da Tese

Simulações de dinâmica molecular de não-equilíbrio foram empregadas para investigar sistematicamente o transporte térmico em super-redes BNC periódicas e quase-periódicas. Para isso, nanofitas BNC foram construídas alternando os domínios de grafeno e hBN de acordo com as sequências de Fibonacci, Thue-Morse e Período-Duplo, que podem ser obtidas a partir do caso periódico usando regras de inflação, como será apresentado mais adiante. Os objetivos desta tese são: investigar como os desvios da periodicidade podem influenciar no transporte térmico das nanofitas BNC e analisar os impactos nos regimes de transporte térmico coerente e incoerente separadamente.

O conteúdo que segue neste documento está organizado em mais cinco capítulos. No Capítulo 2, serão apresentados os fundamentos do transporte de calor por fônons e o método de dinâmica molecular de não-equilíbrio, usados para modelar o transporte de calor das nanofitas BNC periódicas e quase-periódicas. Depois, seguem três capítulos de resultados. No Capítulo 3, serão apresentados os principais resultados do caso periódico. Ele servirá como uma revisão dos principais conceitos sobre o transporte térmico por fônons em super-redes e serão particularmente úteis para a compreensão dos resultados dos casos quase-periódicos. No Capítulo 4, será apresentado o transporte térmico das nanofitas BNC quase-periódicas que seguem a sequência de Fibonacci. Analogamente, no Capítulo 5, será apresentado o transporte térmico das nanofitas BNC que seguem as sequências Thue-Morse e Período-Duplo. Também serão feitas comparações entre as três sequências a fim de apontar padrões para o transporte térmico em nanofitas BNC quase-periódicas. Finalmente, no Capítulo 6, será feita uma síntese dos principais resultados apresentados nesta tese e serão apresentadas algumas perspectivas.

Capítulo 2

Materiais e Método

Após a Segunda Guerra Mundial, a simulação computacional se tornou uma importante aliada para o desenvolvimento da ciência. Seja para descrever as propriedades físicas de um material, modelar proteínas ou prever como um vírus contagioso pode se espalhar, uma simulação computacional pode apresentar resultados de boa qualidade em um tempo relativamente curto, usando recursos muito mais baratos e acessíveis quando comparado aos de uma atividade experimental. O presente estudo foi desenvolvido através de simulações computacionais usando o método de dinâmica molecular, que será descrito ao longo deste capítulo.

2.1 Simulação Computacional

Uma simulação computacional pode servir como referência tanto para o desenvolvimento quanto para a modelagem de um estudo teórico. Ela também pode servir tanto para antecipar (prognóstico) quanto para reproduzir (diagnóstico) os resultados de um experimento realizado em laboratório [86]. Esse duplo papel da simulação computacional atua como uma ponte entre previsões teóricas e resultados experimentais, como ilustra a Figura 2.1 (a). Para Landau e Binder (2000), a descrição adequada de um fenômeno da natureza ocorre quando há uma conexão entre simulação computacional, teoria e experimento, de modo que cada um deve está fortemente conectado aos outros dois [87], semelhante aos lados de um triângulo, como ilustra a Figura 2.1 (b). Portanto, quando um cientista executa uma simulação computacional, ele está atuando tanto para oferecer *insights* quanto para ajudar na interpretação de resultados de um

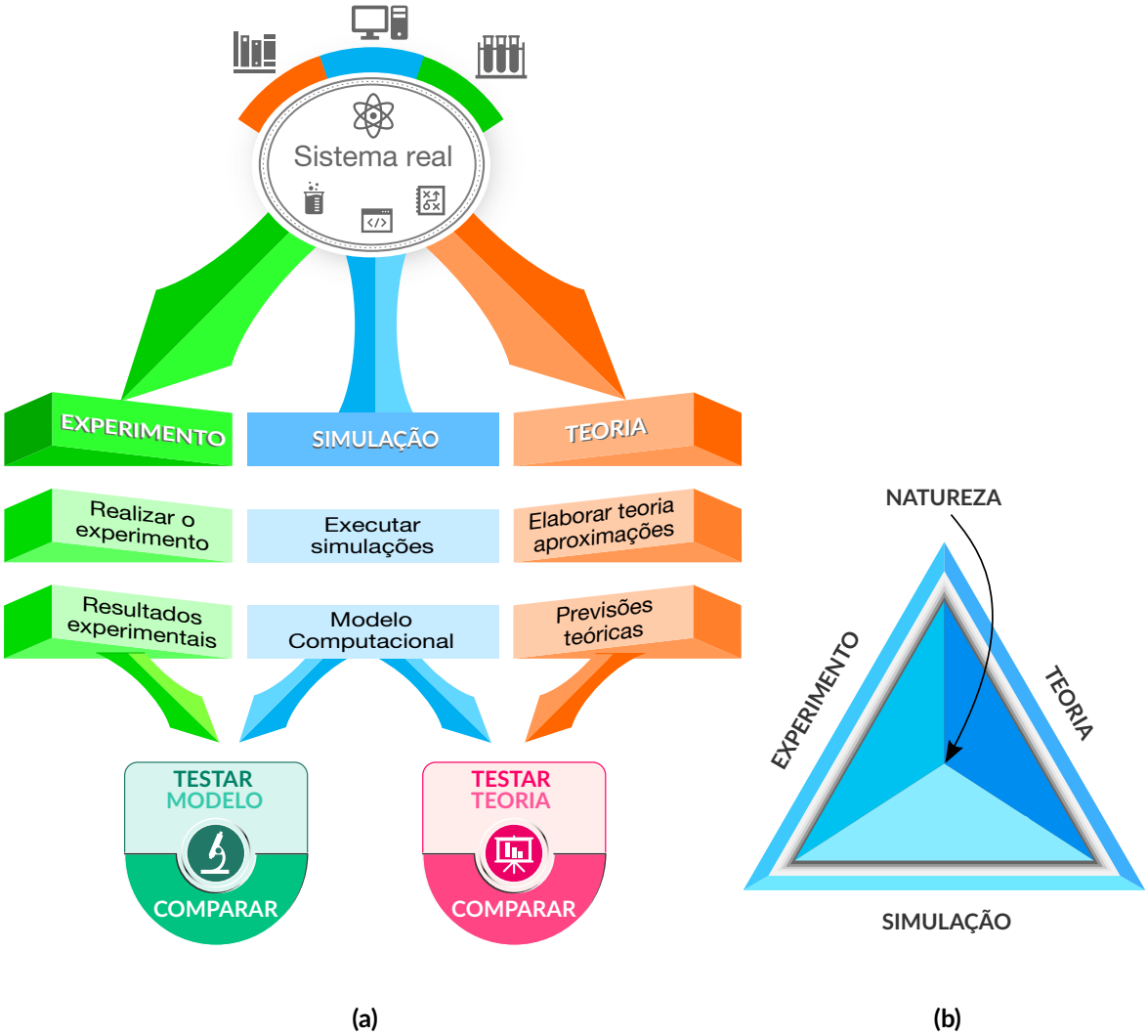


Figura 2.1: (a) Representação esquemática de como uma simulação computacional se conecta a previsões teóricas e resultados experimentais. (b) Conexão entre experimento, teoria e simulação computacional através do triângulo de Landau.

estudo teórico e/ou experimental. Por exemplo, pode ser difícil ou até mesmo impossível realizar experimentos sob condições físicas extremas (de temperatura e pressão, por exemplo). No entanto, uma simulação computacional pode reproduzir essas condições de maneira relativamente simples e eficaz. Da mesma forma, detalhes bastante sutis, como eventos na escala atômica, muitas vezes são difíceis de investigar experimentalmente, mas podem ser extraídos com certa facilidade a partir de uma simulação computacional. O surgimento de computadores de alto desempenho e o desenvolvimento de algoritmos e métodos cada vez mais precisos permitiu que essa ferramenta ganhasse um espaço privilegiado na ciência.

2.2 Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular é uma técnica de simulação computacional baseada no fato de que as trajetórias das partículas que compõem um sistema clássico são previstas integrando suas equações de movimento de acordo com a segunda lei de Newton. Dessa forma, a força $\mathbf{F}_i$ que atua sobre a i-ésima partícula de um sistema no instante de tempo t é dada por:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} \tag{2.1}$$

onde m_i é a massa, $\mathbf{r}_i$ é a posição, $\mathbf{v}_i$ é a velocidade e $\mathbf{a}_i$ é a aceleração. Por outro lado, essa força pode ser expressa pelo gradiente da energia potencial $V(\mathbf{r}_i)$ como:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{dV(\mathbf{r}_i)}{d\mathbf{r}_i}. \tag{2.2}$$

Combinando as Eqs. (2.1) e (2.2), obtém-se:

$$m_i \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{dV(\mathbf{r}_i)}{d\mathbf{r}_i}. \tag{2.3}$$

Portanto, definida a energia potencial pode-se prever $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{v}_i$ e $\mathbf{a}_i$, em função do tempo. Em geral, a energia potencial é uma função das posições de todos os N átomos do sistema. Devido à complexidade desta função, para $N > 2$, não há solução analítica para as equações de movimento e elas devem ser resolvidas numericamente. Vários esquemas de integração numérica têm sido propostos na literatura, tais como o algoritmo *leap-frog* [88, 89], o algoritmo de Beeman [90], o algoritmo de Verlet [91] e o algoritmo *velocity Verlet* [92]. Todos eles têm praticamente a mesma precisão e devem reproduzir os mesmos resultados. Particularmente, no presente estudo foi usado o algoritmo *velocity Verlet*, que será descrito na Seção 2.2.1.

Os algoritmos de integração numérica usados em dinâmica molecular são baseados em métodos de diferenças finitas e, portanto, dão origem a alguns erros intrínsecos, que se devem a erros de **truncamento** e de **arredondamento**. Os erros de truncamento estão relacionados com a precisão do método de diferenças finitas em relação à solução verdadeira. Os métodos de diferenças finitas são geralmente baseados em expansão em série de Taylor truncada em algum termo, daí o nome. Esses erros não dependem da implementação computacional, mas são inerentes ao algoritmo. Já os

erros de arredondamento estão associados diretamente com a implementação computacional do algoritmo. Por exemplo, a aritmética de computadores cuja arquitetura de *hardware* é 64 *bits* possui um número finito de dígitos maior aos de 32 *bits*. Portanto, eles apresentam menos erros de arredondamento.

2.2.1 Algoritmo *Velocity Verlet*

O algoritmo *velocity Verlet* consiste basicamente em escrever a posição instantânea $\mathbf{r}_i(t)$ de cada partícula que compõe um sistema em duas expansões em séries de Taylor, uma posterior $(t+dt)$ e outra anterior $(t-dt)$ ao instante de tempo t [91, 92]:

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)dt + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)dt^2 + \cdots, \tag{2.4}$$

$$\mathbf{r}_i(t-dt) = \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t)dt + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)dt^2 - \cdots, \tag{2.5}$$

onde $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$ e $\ddot{\mathbf{r}}_i(t)$ são as velocidades $\mathbf{v}_i$ e as acelerações $\mathbf{a}_i$ das partículas, respectivamente. A partir da segunda lei de Newton, pode-se escrever essas equações como:

$$\mathbf{r}_i(t+dt) \approx \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)dt + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)dt^2 + \mathcal{O}(t)dt^3, \tag{2.6}$$

$$\mathbf{r}_i(t-dt) \approx \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)dt + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)dt^2 - \mathcal{O}(t)dt^3, \tag{2.7}$$

onde $\mathcal{O}(t)$ representa os termos acima de segunda ordem. Considerando a Eq. (2.7) no passo de tempo posterior, tem-se:

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t+dt) - \mathbf{v}_i(t+dt)dt + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t+dt)dt^2 - \mathcal{O}(t+dt)dt^3. \tag{2.8}$$

Substituindo a Eq. (2.8) na Eq. (2.6) e resolvendo para $\mathbf{v}_i(t+dt)$, obtém-se:

$$\begin{aligned} \cancel{\mathbf{r}_i(t+dt)} \;=\; & \left\{\cancel{\mathbf{r}_i(t+dt)} - \mathbf{v}_i(t+dt)dt + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t+dt)dt^2 - \mathcal{O}(t+dt)dt^3\right\} \\ & + \left\{\mathbf{v}_i(t)dt + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)dt^2 + \mathcal{O}(t)dt^3\right\}, \end{aligned} \tag{2.9}$$

$$\therefore\quad \mathbf{v}_i(t+dt)\cancel{dt} = \mathbf{v}_i(t)\cancel{dt} + \frac{1}{2m_i}\left[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+dt)\right]dt\cancel{^2} - \underbrace{\left[\mathcal{O}(t+dt) - \mathcal{O}(t)\right]}_{\text{ruído}}dt\cancel{^3}. \tag{2.10}$$

Em simulações de dinâmica molecular, dt geralmente é muito pequeno (da ordem de pico ou femtossegundos, por exemplo) e os termos acima de segunda ordem são praticamente desprezíveis e correspondem aos ruídos inerentes a integração numérica. Portanto, a Eq. (2.10) pode ser simplificada como:

$$\mathbf{v}_i(t+dt) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\left[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+dt)\right] dt. \tag{2.11}$$

As Eqs. (2.6) e (2.11) compõem um novo conjunto de equações conhecido como "algoritmo *velocity Verlet*" [92]:

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)dt + \dfrac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)dt^2, \\ \mathbf{v}_i(t+dt) = \mathbf{v}_i(t) + \dfrac{1}{2m_i}\left[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+dt)\right] dt. \end{cases} \tag{2.12}$$

Interativamente, essa técnica envolve duas fases com uma avaliação das forças (aceleração) entre elas. Logo, para cada passo de tempo ($t \rightarrow t+dt$) esse algoritmo é codificado da seguinte maneira [93]:

Implementação Computacional

```
inicialização
 # atualiza as velocidades em meio passo de tempo (dt):
```

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)dt$$

```
 # atualiza as posições em um passo de tempo:
```

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) dt$$

```
 # calcula novas forças, F_i(t+dt).
 # atualiza as velocidades para outra metade de dt:
```

$$\mathbf{v}_i(t+dt) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{dt}{2}\right) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t+dt)dt$$

```
fim
```

Além da simplicidade de implementação computacional, o que torna o algoritmo *velocity Verlet* uma ferramenta atraente para simulações de dinâmica molecular é sua estabilidade numérica, principalmente, quando se usa um passo de tempo dt suficientemente pequeno, que reduz substancialmente os erros de arredondamento. Além disso, o algoritmo *velocity Verlet* é simplético, isto é, preserva a dinâmica hamiltoniana e, portanto, apresenta reversibilidade temporal e é invariante frente a uma transformação canônica, como é apresentado no Apêndice B. Portanto, dadas inicialmente as posições e velocidades de um sistema, composto por partículas que interagem mutuamente entre si sob certas condições (descritas por um campo de força interatômico apropriado), esse método integra numericamente e interativamente suas equações de movimento, proporcionando um novo conjunto de posições e velocidades para cada etapa de tempo. As trajetórias obtidas para essas partículas permitem calcular vários observáveis físicos do sistema através de médias estatísticas [94, 95], como será visto mais adiante.

2.3 Potencial Interatômico

Em simulações de dinâmica molecular, as interações atômicas devem ser especificadas através de um campo de força, capaz de descrever as interações intramoleculares (com ligação) e intermoleculares (sem ligação) do sistema. Em geral, o campo de força é parametrizado por meio de resultados experimentais ou cálculos quânticos, o que permite reproduzir um sistema real através de simulações de dinâmica molecular.

2.3.1 Potencial de Tersoff

O potencial de Tersoff foi originalmente proposto em 1986 por Jerry Tersoff [96], baseando-se principalmente no conceito de ordem de ligação de Pauling [97], onde as interações atômicas dependem do ambiente de ligação, ou seja, um átomo com muitos vizinhos forma ligações mais fracas do que um átomo com poucos vizinhos. Nesse formalismo a energia potencial é dada pela soma sobre todos os N átomos do sistema com energia E_i:

$$E = \sum_{i=1}^{N} E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N} V(r_{ij}), \tag{2.13}$$

onde r_{ij} é a distância entre dois átomos e $V(r_{ij})$ é a energia de interação entre eles.

Uma vez que a interação entre os átomos $i-j$ e $j-i$ é a mesma, o fator $\frac{1}{2}$ aparece na Eq. (2.13) é adicionado para que sua contribuição não seja contabilizada duas vezes. Em geral, a potencial potencial $V(r_{ij})$ é ser expressa como:

$$V(r_{ij}) = f_C(r_{ij})\left[f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\right]. \tag{2.14}$$

Aqui, os termos f_A e f_R representam a parte atrativa e repulsiva do potencial, respectivamente. O termo f_C representa uma função de corte suave para $R_{ij} < r_{ij} < S_{ij}$, onde R_{ij} é a distância que inclui os primeiros vizinhos e S_{ij} é a distância *cut-off*, onde o potencial é truncado. A ausência de um potencial degrau reduz a flutuação de energia do sistema e mantém a estabilidade numérica das simulações. Finalmente, o parâmetro b_{ij} depende do número de vizinhos e dos ângulos entre suas ligações. A complexidade da Eq. (2.14) está oculta nesse termo, pois ele inclui o conceito de ordem de ligação e, portanto, depende do ambiente local. Os termos f_C, f_R, f_A e b_{ij} são escritos como:

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{se } r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\left[\pi\left(\frac{r_{ij}-R_{ij}}{S_{ij}-R_{ij}}\right)\right], & \text{se } R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & \text{se } r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \tag{2.15}$$

$$f_R(r_{ij}) = A\exp(-\lambda_1 r_{ij}), \tag{2.16}$$

$$f_A(r_{ij}) = -B\exp(-\lambda_2 r_{ij}), \tag{2.17}$$

$$b_{ij} = (1+\beta_i^{n_i}\zeta_{ij}^{n_i})^{-\frac{1}{2n_i}}, \tag{2.18}$$

onde A, B, λ_1, λ_2, β_i e n_i são parâmetros a serem otimizados. O termo ζ_{ij} é o número de coordenação efetiva e é matematicamente expresso como:

$$\zeta_{ij} = \sum_{k\neq i,j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}), \tag{2.19}$$

tal que $g(\theta_{ijk})$ é uma função das interações intramoleculares do sistema, dada por:

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{d_i^2 + (\cos\theta_{ijk} - h_i)^2}, \tag{2.20}$$

onde c_i, d_i e h_i são parâmetros a serem otimizados e θ_{ijk} é o ângulo entre as ligações dos átomos $i-j$ e $j-k$.

2.3.2 Potencial de Tersoff para sistemas BNC

Em 2012, Kinaci et al. (2012) [98] parametrizaram com sucesso o potencial de Tersoff para sistemas de boro, nitrogênio e carbono (BNC), assumindo os parâmetros obtidos anteriormente por Lindsay e Broido (2010) para as interações carbono-carbono (C−C) [99] e por Sevik et al. (2011) para as interações boro-nitrogênio (B−N e N−B) [100], como mostra a Tabela 2.1. Por apresentar boa precisão numérica, esse potencial foi utilizado no presente estudo.

Tabela 2.1: Parâmetros otimizados do potencial Tersoff para sistemas BNC [98].

Parâmetro	C−B	C−C	C−N	B−C	B−N	N−B	N−C
$A(e\mathrm{V})$	1386,78	1393,6	1386,78	1386,78	1380,0	1380,0	1386,78
$B(e\mathrm{V})$	339,0689	430,0	387,5752	339,0689	340,0	340,0	387,5752
λ_1 (Å^{-1})	3,5279	3,4879	3,5279	3,5279	3,568	3,568	3,5279
λ_2 (Å^{-1})	2,2054	2,2119	2,2054	2,2054	2,199	2,199	2,2054
n_i	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751	0,72751
$\beta_{ij}(10^{-7})$	1,5724	1,5724	1,5724	1,25724	1,25724	1,25724	1,25724
c_i	38049	38049	38049	25000	25000	25000	25000
d_i	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484	4,3484
h_i	-0,93	-0,93	-0,93	-0,89	-0,89	-0,89	-0,89
R_{ij} (Å)	1,85	1,80	1,85	1,85	1,90	1,90	1,85
S_{ij} (Å)	2,05	2,10	2,05	2,05	2,00	2,00	2,05

2.4 Mecânica Estatística

Simulações de dinâmica molecular produzem informações detalhadas sobre o nível microscópico de um sistema, como as posições e velocidades atômicas para cada passo de simulação. No entanto, estas informações não podem ser associadas diretamente com suas propriedades macroscópicas, muito menos com quaisquer tipos de dados de um experimento realizado em laboratório. Para contornar esse problema usa-se a mecânica estatística, que permite traduzir as informações microscópicas obtidas através de simulações de dinâmica molecular em quantidades macroscópicas.

2.4.1 Hipótese Ergódica

Na mecânica estatística, as propriedades termodinâmicas de um sistema são calculadas pela média do espaço de fase a partir de uma função de probabilidade, escrita em termos das coordenadas generalizadas q e momentos generalizados p. Essa média é comumente chamada de "média de *ensemble*" e, para qualquer observável $A = A(q, p)$, pode ser escrita como:

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \frac{\iint A\rho(q,p)dqdp}{\iint \rho(q,p)dqdp}, \tag{2.21}$$

onde $\rho(q, p)$ é a densidade de probabilidade. Portanto, a média de *ensemble* considera todos os possíveis microestados acessíveis ao sistema.

Em simulações de dinâmica molecular as medições feitas sobre um sistema são tipicamente associadas com a média temporal de medições sequenciais tomadas ao longo de um período de tempo τ suficientemente longo, isto é,

$$\langle A \rangle_{\text{tempo}} = \lim_{\tau \to \infty} \int_0^\tau A(t)dt. \tag{2.22}$$

Nesse caso, os vetores do espaço de fase (microestados) são obtidos a partir da trajetória das partículas durante a simulação. Diferentemente da média de *ensemble*, na média temporal, apenas um conjunto de microestados acessíveis ao sistema pode ser amostrado. No entanto, se hipoteticamente o sistema puder evoluir no tempo indefinidamente, ele passará por todos os seus possíveis microestados. Daí, presume-se que:

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \langle A \rangle_{\text{tempo}}. \tag{2.23}$$

Esse resultado é conhecido como "hipótese ergódica" e é um dos axiomas fundamentais da mecânica estatística [101]. A Eq. (2.23) na prática não se aplica, mas trata-se de uma idealização. Mesmo assim, a hipótese ergódica se torna válida quando a trajetória visita uma quantidade razoável de pontos do espaço de fase. Isso essencialmente quer dizer que, é possível usar métodos estatísticos para inferir sobre as propriedades do sistema a partir de um conjunto de amostras dos seus possíveis microestados.

2.4.2 *Ensembles* Estatísticos

O conceito de *ensemble* foi introduzido por Josiah W. Gibbs e é definido como uma coleção de todos os possíveis microestados acessíveis ao sistema, que em média fornecem o mesmo estado termodinâmico. Apesar de ser um conceito oriundo da mecânica estatística, ele é frequentemente usado para descrever diferentes abordagens de simulações de dinâmica molecular, como é o caso das que serão brevemente descritas a seguir.

Ensemble NVE

O *ensemble* microcanônico (NVE) representa um sistema termodinâmico isolado, separado do meio externo por paredes físicas adiabáticas e impermeáveis à passagem de partículas. Portanto, trata-se de um sistema não invasivo, pois não há troca nem de partículas nem de energia com o meio externo, de modo que o número de partículas (N), o volume (V) e a energia total (E) do sistema são mantidos constantes. O *ensemble* NVE é comumente usado em simulações de dinâmica molecular para imprimir trajetórias atômicas quando o sistema atinge o regime estacionário, o que permite calcular observáveis físicos a partir da evolução temporal do espaço de fase considerando a hipótese ergódica.

Ensemble NVT

O *ensemble* canônico (NVT) representa um sistema termodinâmico que é construído por paredes físicas impermeáveis à passagem de partículas e diatérmicas, que permitem a troca de calor entre o sistema e um reservatório térmico. Aqui, o número de partículas (N), o volume (V) e a temperatura (T) são mantidos constante. Em simulações de dinâmica molecular, a temperatura pode ser mantida fixa através da utilização de algoritmos computacionais que simulam um banho térmico. Costuma-se usar o ensemble NVT no início da simulação para definir a temperatura do sistema. Essa etapa é tipicamente chamada de "termalização".

Ensemble NPT

O *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT) representa um sistema termodinâmico composto por paredes físicas diatérmicas, e impermeáveis à passagem de partículas,

onde pelo menos uma delas é móvel e está em contato com um reservatório térmico. Este *ensemble* requer que o número de partículas (N), a temperatura (T) e a pressão (P) sejam mantidos constantes, enquanto que o volume do sistema e a energia variam. Em simulações de dinâmica molecular, a temperatura é definida por um algoritmo computacional que simula um banho térmico e o volume do sistema é definido por um algoritmo que controla a pressão com base nas variações das dimensões da célula de simulação, o que permite o sistema relaxar a determinada temperatura e pressão.

2.5 Inicialização e Termalização

Para executar uma simulação de dinâmica molecular é necessário atribuir inicialmente uma posição e uma velocidade para cada átomo do sistema. Tipicamente, as posições atômicas são definidas a partir dos sítios da estrutura cristalina. Por outro lado, por se tratar de um método clássico, as velocidades dos átomos (v) são definidas a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann [93]:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \tag{2.24}$$

onde m é a massa, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A razão $\frac{k_B T}{m}$ é o desvio padrão da distribuição, $\sigma^2 = \frac{k_B T}{m}$ [95].

Em simulações de dinâmica molecular, a temperatura instantânea do sistema pode ser obtida a partir do teorema de equipartição de energia, como [95]:

$$\sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{\chi}{2} N k_B T(t), \tag{2.25}$$

$$\therefore \quad T(t) = \frac{1}{\chi \cdot k_B} \sum_i^N m_i v_i^2(t), \tag{2.26}$$

onde χ é o número de graus de liberdade do sistema e a soma é feita sobre todos os seus N átomos. Para calibrar o sistema a uma temperatura desejada T, é necessário dimensionar todas as componentes da velocidade por $\sqrt{T/T(t)}$, induzindo o sistema a buscar a partição de energia mais provável [93]. Esse truque assume a forma mais simples de um termostato. Tomando como base seu funcionamento, foram desenvol-

vidos termostatos mais sofisticados e eficientes para equilibrar simulações de dinâmica molecular [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109]. Particularmente, no presente estudo foi usado o termostato de Nosé-Hoover [102, 103, 104].

2.5.1 Termostato de Nosé-Hoover

Em 1984 Shuichi Nosé introduziu um termostato determinístico que considera o banho térmico como uma parte integrante do sistema. Para isso, Nosé definiu um Hamiltoniano estendido com base em variáveis escalonáveis no tempo [102, 103]:

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé}} = V(r) + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + \frac{p_s^2}{2Q} + (\chi + 1) k_B T \ln s, \tag{2.27}$$

onde $p_i = m_i v_i$ é o momento das partículas e χ o número de graus de liberdade do sistema. Os termos s, p_s e Q são responsáveis pelo acoplamento do banho térmico ao sistema. O termo s é um escalonamento variável no tempo, o termo p_s é o momento conjugado de s e o termo Q é um parâmetro inercial frequentemente mencionado como "massa do termostato" (com unidade $\text{kg} \cdot \text{m}^2$). O último termo determina o ponto de acoplamento do termostato ao sistema e está relacionado com o tempo de relaxação τ de acordo com a equação abaixo:

$$Q = \chi k_B T \tau^2. \tag{2.28}$$

O acoplamento adequado do termostato ao sistema depende diretamente de τ, que deve ser escolhido cuidadosamente. De fato, se o valor de Q for muito alto, o acoplamento do banho térmico ao sistema será tão fraco que a eficiência do termostato será reduzida, no sentido de que a termalização ocorrerá apenas após um intervalo de tempo relativamente longo. Por outro lado, se Q for muito pequeno o acoplamento do termostato ao sistema será tão forte que as interações descritas pelo campo de força podem se tornar impraticáveis, dando origem a instabilidade numérica durante a integração das equações de movimento.

A variável de escalonamento introduzidas por Nosé não é canônica, de modo que o hamiltoniano da Eq. (2.27) não se conserva. Em 1985, William G. Hoover simplificou o termostato introduzido por Nosé, substituindo o termo escalonamento temporal s por

outro relacionado à fricção ($\xi = \frac{d}{dt}\ln s$) para dar uma nova quantidade que conserva o hamiltoniano do sistema [104]. Essa nova abordagem é conhecida como termostato Nosé-Hoover e é escrito matematicamente como:

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé-Hoover}} = V(r) + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \chi k_B T \xi, \tag{2.29}$$

onde as equações básicas de movimento do termostato Nosé-Hoover são:

$$\dot{r_i} = \frac{p_i}{m}, \tag{2.30}$$

$$\dot{p_i} = -\frac{\partial V(r)}{\partial r_i} - p_i \frac{p_\xi}{Q} = F_i - p_i \frac{p_\xi}{Q}, \tag{2.31}$$

$$\dot{p}_\xi = \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{m_i} - \chi k_B T\right], \tag{2.32}$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q}. \tag{2.33}$$

As Eqs. (2.30) e (2.31) têm uma forma semelhante das que descrevem o movimento de um corpo sujeito a uma força de atrito, a Eq. (2.32) descreve o movimento do termostato acoplado ao sistema e a Eq. (2.33) determina a rapidez com que o sistema reage às mudanças de temperatura, ou seja, a rapidez com que a energia flui através do banho térmico para o sistema [105].

2.5.2 Barostato de Nosé-Hoover

Em 1986, logo após a formulação do seu termostato determinístico, Hoover idealizou um barostato capaz de preservar a dinâmica do sistema, enquanto o mesmo verificava as dimensões da caixa de simulação, relaxando-o a determinada pressão e temperatura [110]. O Hamiltoniano estendido para o algoritmo NPT de Hoover foi escrito como:

$$\mathcal{H}_{\text{NPT}} = V(r) + \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^{M} \frac{p_{\xi_j}^2}{2Q_j} + \chi k_B T \xi_1 + \sum_{j=2}^{M} k_B T \xi_j + PV + \frac{p_\epsilon^2}{2M_P}, \tag{2.34}$$

onde P é a pressão e V é o volume do sistema. O termo M_P é um parâmetro inércial (com unidades $\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^2$) relacionado com o acoplamento do barostato ao sistema e é frequentemente mencionado como "massa do pistão". Os demais termos correspondem ao termostato apresentado anteriormente. As equações de movimento para o barostato de Nosé-Hoover são:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} + r_i \left(\frac{\dot{V}}{3V} \right), \tag{2.35}$$

$$\dot{p}_i = F_i - p_i \left(\frac{\dot{V}}{3V} \right) - \dot{\xi}_1 p_i, \tag{2.36}$$

$$\dot{p}_\epsilon = 3V \left(P_{\mathrm{int}} - P \right) - \dot{\xi}_1 p_\epsilon, \tag{2.37}$$

$$\dot{p}_{\xi_1} = \left[\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{m_i} - \chi k_B T \right] - p_{\xi_1} \frac{p_\epsilon^2}{M_P} + \frac{p_{\xi_2}}{Q_2}, \tag{2.38}$$

$$\dot{p}_{\xi_j} = \left[\frac{p_{\xi_{j-1}}^2}{Q_{\xi_{j-1}}} - k_B T \right] - p_{\xi_j} \frac{p_{\xi_{j+1}}}{Q_{j+1}}, \tag{2.39}$$

$$\dot{p}_{\xi_M} = \left[\frac{p_{M-1}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right], \tag{2.40}$$

$$\dot{\xi}_j = \frac{p_{\xi_j}}{Q_j}. \tag{2.41}$$

Os termos $\dot{V}$ e P_{int}, são calculados como:

$$\dot{V} = V \left(\frac{3 p_\epsilon}{M_P} \right) \qquad \text{e} \qquad P_{\mathrm{int}} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{m_i} + r_i F_i \right). \tag{2.42}$$

O algoritmo NPT proposto por Hoover leva à amostragem correta dos estados de volume, que definem a condição de estresse que o sistema está sujeito (pressão positiva, negativa ou nula). No entanto, só há conservação do momento linear total quando o sistema está livre de forças externas, ou melhor, quando a resultante das forças externas é nula [111, 112]. Portanto, muitas vezes é conveniente construir a célula de simulação usando condições de contorno periódicas.

2.6 Etapas de uma Simulação de Dinâmica Molecular

A Figura 2.2 ilustra as etapas básicas de uma simulação de dinâmica molecular, que são:

1. Inicialização:

Inicialmente atribui-se as posições e velocidades iniciais para cada átomo do sistema. As posições são atribuídas aos vértices de sua estrutura cristalina, enquanto as velocidades são atribuídas usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Dessa forma, os átomos são ligeiramente afastados do equilíbrio, atingindo-o novamente após o tempo de relaxação. Nos *ensembles* NVT e NPT, estas velocidades são redimensionadas por um termostato para definir a temperatura do sistema.

2. Avaliação do campo de força:

Nesta etapa, é calculada a força resultante sobre cada átomo a partir de um campo de força adequado para tratar o sistema.

3. Integração das equações de movimento:

Esta etapa consiste em integrar numericamente as equações de movimento de cada partícula do sistema usando um passo de tempo dt suficientemente pequeno, a fim de conservar a energia do sistema ao longo do tempo e reduzir erros de arredondamento.

4. Atualização das posições e velocidades de cada átomo:

Após a integração das equações de movimento, deve-se atribuir as novas posições e velocidades dos átomos. Em seguida, a célula de simulação é avaliada para que não viole as condições de contorno estabelecidas para a célula de simulação.

5. Armazenamento das trajetórias atômicas:

Nesta etapa, as posições e as velocidades de cada átomo são armazenadas em um arquivo de dados. Daí, retorna-se à etapa 2 e repete-se todos os ciclos sucessivos para um passo de tempo $t + dt$, até que o número de passos de simulação atinja o limite pré-estabelecido.

6. Calcular os observáveis do sistema:

Finalmente, após a simulação ser concluída, usa-se o arquivo de dados contendo

as trajetórias atômicas (informações microscópicas) do sistema para calcular suas propriedades macroscópicas. Isso é feito analisando a evolução do espaço de fase de cada partícula através da Mecânica Estatística.

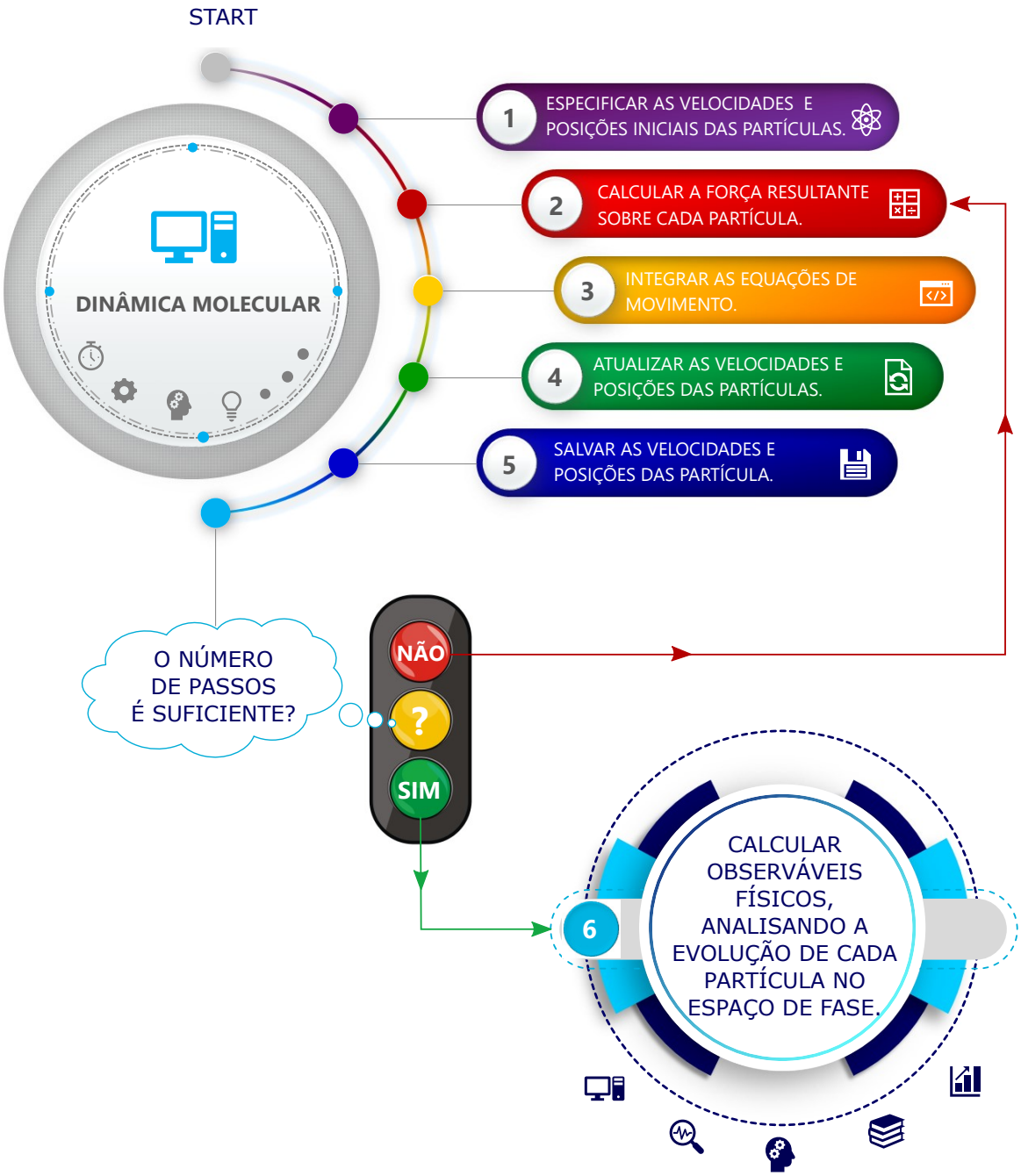


Figura 2.2: Etapas básicas de uma simulação de dinâmica molecular.

2.7 Fundamentos do Transporte Térmico

A transferência de calor em um meio (sólido ou fluido) ocorre em virtude da diferença de temperatura e se dá por três mecanismos: condução, convecção e radiação [113]. Até meados do século XIX, acreditava-se que um fluido invisível e inodoro denominado *calórico* era o responsável pela condução de calor nos corpos [114]. A Termodinâmica Clássica foi desenvolvida com base nesse entendimento [115]. Em 1807, Joseph Fourier apresentou um trabalho, intitulado "*Théorie de la Propagation de la Chaleur dans les Solides*" (Teoria da Propagação de Calor em Sólidos), onde descreveu alguns fenômenos associados a temperatura e propagação de calor, baseando-se principalmente em trabalhos anteriores de físicos, químicos e matemáticos [116]. Alguns anos depois, baseando-se na lei de resfriamento de Newton, Fourier estabeleceu o conceito de fluxo de calor e finalmente publicou sua obra seminal em 1822, intitulada "*Théorie Analytique de la Chaleur*" (Teoria Analítica do Calor) [117].

2.7.1 Lei de Fourier

A condução de calor em um meio ocorre quando ele está sujeito a um gradiente de temperatura, como ilustra a Figura 2.3. A quantidade de energia térmica que flui por unidade de área (seção transversal) e por unidade de tempo é conhecida como fluxo de calor [118]. A modelagem matemática desse fenômeno é conhecida como *lei de Fourier* [117]:

$$\mathbf{J} = -\overleftrightarrow{\kappa} \cdot \nabla T, \tag{2.43}$$

onde $\mathbf{J}$, $\overleftrightarrow{\kappa}$ e ∇T denotam, respectivamente, o vetor fluxo de calor, o tensor condutividade térmica e o gradiente de temperatura. O sinal de menos se deve ao fato de o calor ser transferido da região de maior temperatura para a de menor temperatura. Na forma matricial, a Eq. (2.43) é escrita como:

$$\begin{bmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \kappa_{xx} & \kappa_{xy} & \kappa_{xz} \\ \kappa_{yx} & \kappa_{yy} & \kappa_{yz} \\ \kappa_{zx} & \kappa_{zy} & \kappa_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial T}{\partial x} \\ \frac{\partial T}{\partial y} \\ \frac{\partial T}{\partial z} \end{bmatrix}, \tag{2.44}$$

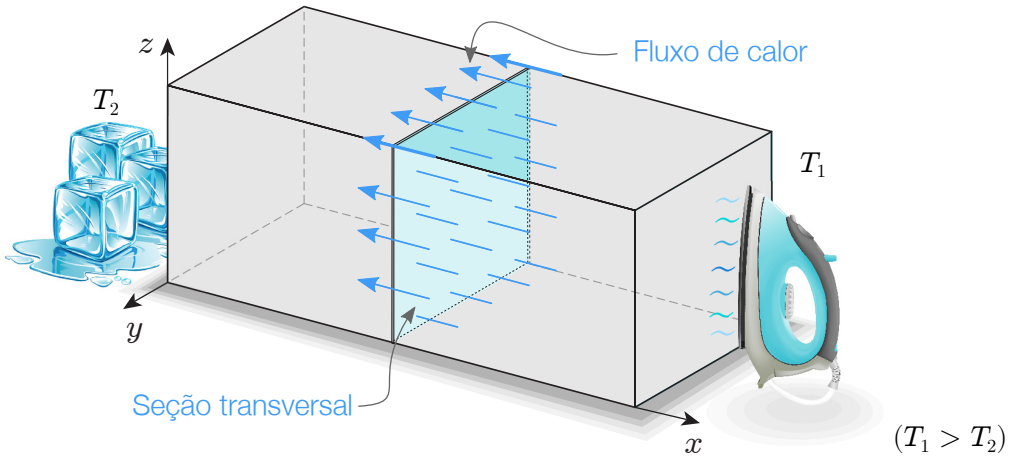


Figura 2.3: De acordo com a lei de Fourier, quando um material está sujeito a um gradiente de temperatura o calor é transportado da região de maior temperatura (T_1) para a de menor temperatura (T_2).

ou de forma mais simplificada:

$$J_i = -\sum_j \kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \tag{2.45}$$

em que J_i é o fluxo de calor na direção i, $\frac{\partial T}{\partial x_j}$ é a componente do gradiente de temperatura na direção j e κ_{ij} é um elemento do tensor condutividade térmica. Para materiais isotrópicos ou com geometria simétrica o tensor condutividade térmica da Eq. (2.45) é isotrópico, de tal modo que $\kappa_{ij} = \kappa\ \delta_{ij}$, onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. Assim, em uma dimensão ela se reduz a:

$$J = -\kappa \frac{dT}{dx}, \tag{2.46}$$

que é a lei de Fourier quando o gradiente de temperatura e o fluxo de calor são colineares. Reescrevendo a Eq. (2.46), obtém-se a condutividade térmica:

$$\kappa = -\frac{J}{dT/dx}. \tag{2.47}$$

É importante frisar que a lei de Fourier é puramente fenomenológica e, portanto, foi desenvolvida a partir de evidências experimentais. Além disso, ela se trata de uma equação de estado estacionário, o que significa que é válida quando o equilíbrio térmico é estabelecido e a distribuição de temperatura é invariante com o tempo.

2.7.2 Visão microscópica e modelo diatômico unidimensional

Na escala microscópica, a condução de calor em um sólido está relacionada com atividades atômicas e/ou moleculares e pode ser vista como a transferência de energia das partículas mais energéticas para as menos energéticas por meio da interação entre elas. Um sólido pode ser modelado como um arranjo periódico de osciladores harmônicos [119, 120]. Assim, as vibrações atômicas (com diferentes frequências) são decompostas em vários modos normais. Por simplicidade, pode-se considerar como exemplo uma rede unidimensional com dois átomos na célula unitária, um com massa m_1 e outro com massa m_2, que são conectados através de uma mola com constante elástica C, como ilustra a Figura 2.4. Neste exemplo específico, serão levados em conta apenas deslocamentos longitudinais, interações apenas de primeiros vizinhos e condições de contorno periódicas ao longo da direção de vibração.

As equações de movimento dos átomos com massas m_1 e m_2 são dadas, respectivamente, por:

$$m_1\ddot{u}_n = -C(2u_n - v_j - v_{n-1}), \tag{2.48}$$

$$m_2\ddot{v}_n = -C(2v_n - u_{j+1} - u_n), \tag{2.49}$$

onde C é a constante de ligação (do tipo mola) e u_n e v_n denotam os deslocamentos dos n-ésimos átomos com massas m_1 e m_2, respectivamente, em relação às suas posições de equilíbrio. Como as Eqs. (2.48) e (2.49) são lineares, suas soluções podem ser descritas como uma combinação linear de autovetores periodicamente espaciais (análogo às funções de onda de Bloch [119]), respeitando as condições de contorno estabelecidas anteriormente:

$$u_l = A_1 e^{i(\omega t - \mathrm{k}x_l)}, \tag{2.50}$$

$$v_l = A_2 e^{i(\omega t - \mathrm{k}x_l)}, \tag{2.51}$$

em que ω é a frequência angular de oscilação, k é o número de onda e x_l é a posição do átomo na cadeia. Substituindo u_l e v_l nas Eqs. (2.48) (2.49), encontra-se:

$$\omega^2 A_1 = \frac{C}{m_1}\left[2A_1 - 2A_2\cos\left(\frac{\mathrm{k}\cdot a}{2}\right)\right], \tag{2.52}$$

$$\omega^2 A_2 = \frac{C}{m_2}\left[2A_2 - 2A_1\cos\left(\frac{\mathrm{k}\cdot a}{2}\right)\right]. \tag{2.53}$$

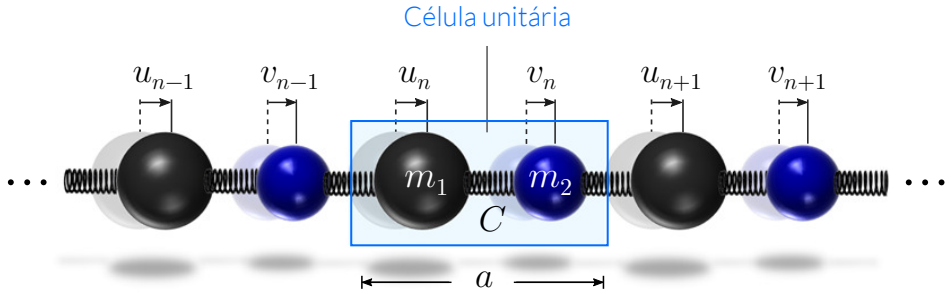


Figura 2.4: Cadeia diatômica unidimensional com massas m_1 e m_2 conectados por uma mola com constante elástica C. O parâmetro de rede da célula unitária é igual a a e o vetor de onda do espaço recíproco é dado por $\mathrm{k} = \pm\dfrac{\pi}{a}$.

Escrevendo esse resultado na forma matricial, obtém-se:

$$\omega^2 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2C}{m_1} & -\frac{2C}{m_1}\cos\left(\frac{\mathrm{k}\cdot a}{2}\right) \\ -\frac{2C}{m_2}\cos\left(\frac{\mathrm{k}\cdot a}{2}\right) & \frac{2C}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix}, \tag{2.54}$$

ou de forma mais geral:

$$\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^{2} \mathfrak{D}_{ij} A_i \qquad (i = 1, 2), \tag{2.55}$$

onde,

$$\mathfrak{D} = \begin{pmatrix} \frac{2C}{m_1} & -\frac{2C}{m_1}\cos\left(\frac{\mathrm{k}\cdot a}{2}\right) \\ -\frac{2C}{m_2}\cos\left(\frac{\mathrm{k}\cdot a}{2}\right) & \frac{2C}{m_2} \end{pmatrix} \tag{2.56}$$

é a matriz dinâmica do sistema, cujos autovalores são iguais a ω^2. Portanto, resolvendo a equação secular, $\det[\mathfrak{D} - \omega^2 \mathbf{I}] = 0$, onde $\mathbf{I}$ é matriz identidade, obtém-se as frequências naturais de oscilação do sistema [120, 121]:

$$\omega_{\pm}^2(\mathrm{k}) = C\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right) \pm C\sqrt{\left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right)^2 - \frac{4\sin^2\left(\frac{\mathrm{k}\cdot a}{2}\right)}{m_1 m_2}}. \tag{2.57}$$

Note que há uma dependência da frequência com o número de onda k. Isso fornece a relação de dispersão do sistema, como mostra a Figura 2.5. A raiz ω_+ é chamado de **ramo óptico**, quando os átomos de um mesmo sítio da rede de Bravais vibram fora de fase. A raiz ω_- é chamada de **ramo acústico**, quando os átomos vibram

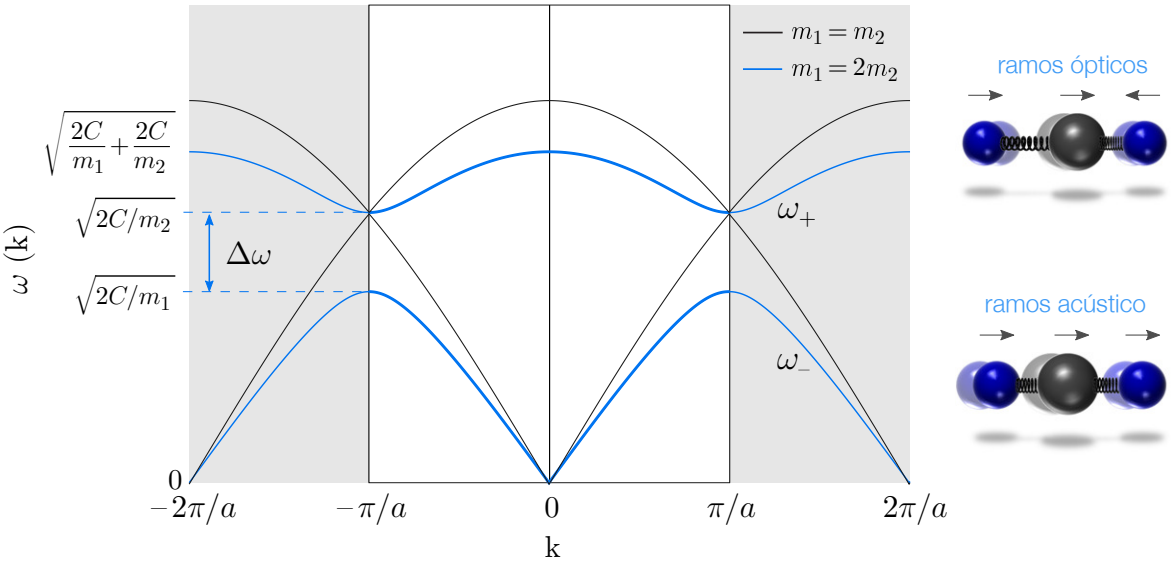


Figura 2.5: Relação de dispersão para uma cadeia linear diatômica. O *gap* depende diretamente da diferença entre as massas dos átomos na célula unitária.

em fase. Note também que não há diferença entre suas soluções para um número de onda k e um número de onda $\mathrm{k} + \frac{2\pi}{a}$. Assim, pode-se restringir essa análise apenas para valores entre $-\frac{\pi}{a}$ e $\frac{\pi}{a}$, que definem a primeira zona de Brillouin do cristal. Além disso, no centro da zona de Brillouin ($\mathrm{k} = 0$), têm-se:

$$\omega_+ = \sqrt{2C\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)} \qquad \text{e} \qquad \omega_- = 0. \tag{2.58}$$

Nos limites da zona de Brillouin $\left(\mathrm{k} = \pm\frac{\pi}{a}\right)$, têm-se:

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2C}{m_2}} \qquad \text{e} \qquad \omega_- = \sqrt{\frac{2C}{m_1}}. \tag{2.59}$$

O *gap* na relação de dispersão ($\Delta\omega$) depende diretamente da diferença entre as massas m_α e m_β:

$$\Delta\omega = \sqrt{2C\left(\frac{1}{m_2}-\frac{1}{m_1}\right)}. \tag{2.60}$$

De fato, quando $m_1 = m_2$ (curvas pretas) se observa um *gap* nulo ($\Delta\omega = 0$) na relação de dispersão e o ramo óptico e o ramo acústico se tocam nos pontos $\pm\frac{\pi}{a}$, originando estados degenerados.

Uma informação particularmente útil que a relação de dispersão pode fornecer é sobre a velocidade de transmissão de um pacote de onda no cristal, conhecida como velocidade de grupo v_g. Para isso basta derivar $\omega_\pm$ em relação ao vetor de onda k [120]:

$$v_g = \frac{d\omega_\pm}{d\mathrm{k}}. \tag{2.61}$$

Em geral, a inclinação dos modos acústicos é maior do que a dos modos ópticos, isso sugere que eles possuem (em valores absolutos) maior velocidade de grupo. Além disso, a anarmonicidade causada por diversos fatores físicos, inclusive pela diferença entre as massas, pode provocar uma redução significativa da velocidade de grupo, provocando regiões proibidas no espectro, como mostra a Figura 2.6. O painel (a) apresenta velocidade de grupo absoluta ($|v_g| = \sqrt{v_g^2}$) em função do vetor de onda k para $0 \leq \mathrm{k} \leq \frac{\pi}{a}$ e o painel (b) apresenta $|v_g|$ em função da frequência de oscilação ω.

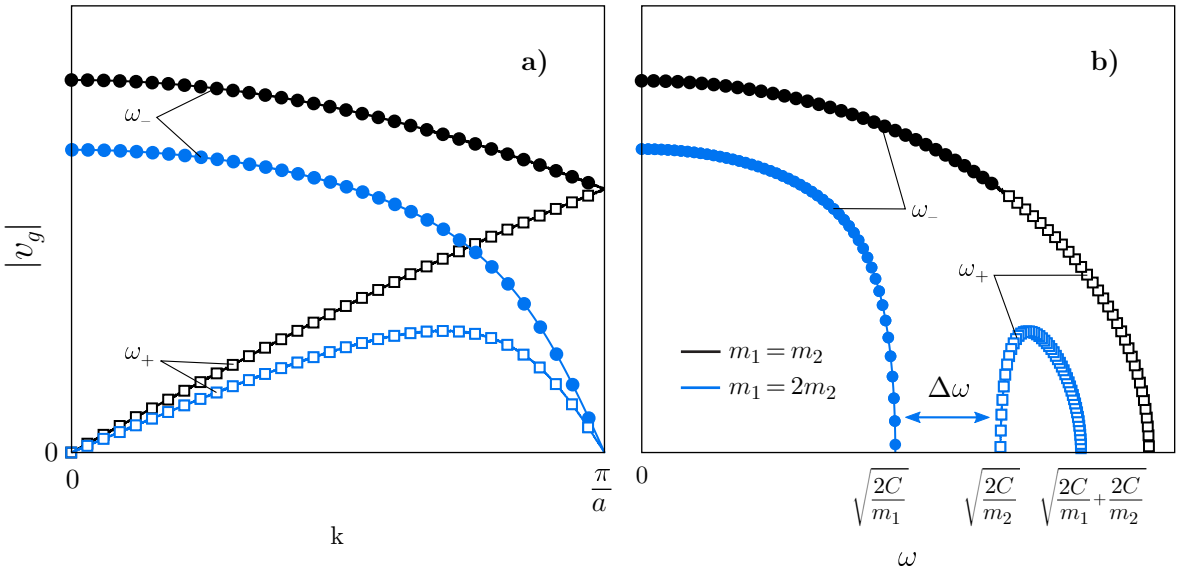


Figura 2.6: Velocidade de grupo absoluta em função do vetor de onda (a) e da frequência (b), obtida a partir da relação de dispersão. Os quadrados representam os ramos ópticos (ω_+) e os círculos cheios representam os ramos acústicos (ω_-).

2.7.3 Transporte térmico por fônons

Fundamentalmente, o transporte de calor em um sólido cristalino não metálico (semicondutores e dielétricos) ocorre por meio da vibração da rede em torno de sua

posição de equilíbrio. Nesse contexto, os **fônons**[1] são os modos normais das oscilações atômicas e existem nas formas de pacotes de onda ou de superposições de modos com diferentes frequências vibracionais, que transportam energia através da rede [119]. A vibração de um único átomo da rede afeta e é afetada pela vibração dos seus vizinhos. Como resultado, se um material for momentaneamente aquecido em uma de suas extremidades o calor irá se propagar para a outra até o sistema atingir o equilíbrio térmico, quando a vibração de todos os átomos estiverem (em média) no mesmo nível energético. No entanto, se a fonte de calor permanecer ativa durante um tempo suficientemente longo, será observado um fluxo de calor estacionário.

É possível modelar o transporte térmico de um sólido cristalino a partir de um arranjo periódico de N osciladores harmônicos. Aqui, o vetor fluxo de calor $\mathbf{J}$ é dado pela contribuição integral dos osciladores, como [122]:

$$\mathbf{J} = \int_0^{\omega'} \mathbf{v} \cdot N\hbar\omega \; D(\omega) \; d\omega, \tag{2.62}$$

onde ω é a frequência de oscilação, $\hbar$ é a constante reduzida de Planck, $\mathbf{v}$ é a velocidade vetorial dos portadores de calor e $D(\omega)$ é a densidade de estados vibracionais, que será apresentada na Seção 2.10.1. Considerando a equação de transporte de Boltzmann (BTE) na ausência de forças externas [123], tem-se:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla N = \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\sigma}, \tag{2.63}$$

onde ∇ é o operador gradiente. Na Eq. (2.63), os termos do lado esquerdo são chamados de termos de desvio, enquanto que o termo do lado direito é chamado de termo de espalhamento e é denotado pelo subscrito σ. A partir da aproximação do tempo de relaxação τ (aproximação RTA), o termo de espalhamento pode ser expresso como [123]:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\sigma} = \frac{N_0 - N}{\tau}, \tag{2.64}$$

onde N_0 é a função de distribuição de equilíbrio e segue a estatística de Bose-Einstein. Substituindo a Eq. (2.64) na Eq. (2.63) e considerando o regime estacionário $\left(\frac{\partial N}{\partial t} = 0\right)$

[1] O termo fônon é de origem grega *phonē*, que se traduz como **som** ou **voz** e foi introduzido em 1932 pelo físico soviético Igor Tamm.

na suposição de equilíbrio local ($\nabla N \approx \nabla N_0$), encontra-se:

$$N = N_0 - (\mathbf{v}\tau \cdot \nabla N_0)\,. \tag{2.65}$$

Usando esse resultado na Eq (2.62), obtém-se o cálculo da condutividade térmica devido aos fônons:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v_g^2 \tau, \tag{2.66}$$

onde C_V é a capacidade térmica por unidade de volume do cristal, v_g é a velocidade de grupo e τ é o tempo de vida dos fônons (ou tempo de relaxação). A demonstração detalhada da Eq. (2.66) é apresentada no Apêndice A.

Uma maneira alternativa de expressar a condutividade térmica da rede é por meio do livre caminho médio dos fônons (Λ), que se refere à distância média que os portadores de calor percorrerem entre duas colisões consecutivas. Nesse caso, considera-se $\Lambda = v_g\tau$, de modo que a Eq. (2.66) pode ser reescrita como:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v_g \Lambda. \tag{2.67}$$

O termo Λ da Eq. (2.67) [ou o termo τ da (2.66)] revela que, durante a condução de calor, os fônons podem ser submetidos a inúmeros processos de colisões enquanto fazem o percurso da fonte quente para a fonte fria. Essas colisões se dão devido a diferentes mecanismos de espalhamentos, como o espalhamento fônon-fônon, o espalhamento fônon-elétron, o espalhamento fônon-impureza, o espalhamento fônon-limite de borda e o espalhamento fônon-interface, que desempenham um papel importante na redistribuição de energia entre os fônons com diferentes frequências [84]. Particularmente, o espalhamento fônon-fônon pode ocorrer a partir de temperaturas muito baixas, da ordem de algumas dezenas de kelvins, pelos processos normais (tipo N) ou pelos processos *Umklapp*[2] (tipo U) [84]. Em ambos os casos há conservação de energia, no entanto, a conservação do momento cristalino total ocorre apenas para os processos do tipo N. Aqui, os fônons conseguem transportar energia mesmo após o espalhamento, pois, a direção de propagação não se altera. Por outro lado, nos processos do tipo U o mo-

[2]Em 1929 Rudolf Peierls cunhou o termo *Umklapp*, que deriva do alemão *umklappen* e no contexto do presente estudo ele pode ser traduzido para português como "invertido".

mento cristalino total é modificado após o espalhamento, frequentemente referido como "espalhamento difuso". Isso não só contribui para redistribuição de energia entre os fônons, como também modifica a direção de propagação, impedindo-os de transportar energia [84].

2.8 Efeito de Tamanho

A complexidade da Eq. (2.67) reside no termo do livre caminho médio dos fônons Λ, que deve considerar todos os processos de espalhamentos que ocorrem durante a transferência de calor. Sob a suposição de que esses processos ocorrem independentemente uns dos outros, aplica-se a regra de Matthiessen que assume um livre caminho médio efetivo, que é dado pela contribuição individual do livre caminho médio dos fônons para cada processo de espalhamento, $\Lambda_{\text{efetivo}}^{-1} = \sum_{\sigma} \Lambda_{\sigma}^{-1}$. Quando o comprimento do sistema L (distância entre as fontes de calor) é muito grande comparado ao livre caminho médio efetivo ($L >> \Lambda_{\text{efetivo}}$), os fônons estão imersos em um regime caótico, chamado de **regime difusivo**, onde sofrem inúmeras colisões. Aqui, a condutividade térmica é uma característica intrínseca do material. Por outro lado, quando o comprimento do sistema é muito pequeno comparado ao livre caminho médio efetivo dos fônons ($L << \Lambda_{\text{efetivo}}$), os portadores de calor estão imersos em um regime de colisão rarefeito, chamado de **regime balístico**, que produz um fenômeno conhecido como "efeito de tamanho". Aqui, a condutividade térmica depende fortemente das dimensões geométricas do sistema.

O efeito de tamanho também se manifesta quando o comprimento do sistema é da mesma ordem de magnitude que o livre caminho médio efetivo ($L \approx \Lambda_{\text{efetivo}}$). Nesse caso, os fônons estão imersos em um regime intermediário **balístico-difusivo** e a dependência da condutividade térmica com o comprimento do sistema é muito menor que a observada no regime balístico. Nos últimos anos, o efeito de tamanho tem sido amplamente relatado em materiais de baixa dimensionalidade [72, 124, 125, 126]. Particularmente, foi observado que o grafeno possui um livre caminho médio da ordem de 10^2 nm e que sua condutividade térmica apresenta uma dependência logarítmica em função do seu comprimento [72]. Uma formulação baseada na regra de Matthiessen estabelece que a dependência da condutividade térmica com o comprimento do sistema,

$\kappa(L)$, pode ser escrita como [127]:

$$\frac{1}{\kappa(L)} = \frac{1}{\kappa}\left(1 + \frac{\Lambda_{\text{efetivo}}}{L}\right), \tag{2.68}$$

onde κ é a condutividade térmica intrínseca do material, obtida no regime difusivo e que, portanto, independe do seu comprimento. A seguir, será apresentada uma maneira alternativa de calcular a condutividade térmica a partir de simulações de dinâmica molecular, sem que seja necessário calcular Λ explicitamente.

2.9 Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio

O método de dinâmica molecular de não-equilíbrio (NEMD) se baseia na lei de Fourier para determinar a condutividade térmica de determinados sistemas por meio de simulações de dinâmica molecular. Nesse caso, o gradiente de temperatura e o fluxo de calor devem ser colineares [128]. Tomando a direção x como sentido do gradiente de temperatura, pode-se definir a condutividade térmica usando médias temporais, como [128, 127]:

$$\kappa = -\lim_{\partial T/\partial x \to 0} \lim_{t \to \infty} \frac{\langle J(t) \rangle}{\langle \partial T/\partial x \rangle}, \tag{2.69}$$

onde o limite $\partial T/\partial x \to 0$ indica que a condutividade térmica é obtida durante o regime de resposta linear e o limite $t \to \infty$ indica que esse regime de resposta linear é alcançado com um tempo de simulação suficientemente longo. De acordo com a Eq. (2.69), o método NEMD envolve a criação de um gradiente de temperatura no domínio de simulação, imitando uma situação experimental. Existem duas formas muito usuais de determinar a condutividade térmica de um sistema usando esse método: a primeira é impondo um gradiente de temperatura para obter um fluxo de calor, conforme é feito experimentalmente. Essa forma é chamada de "método direto". A segunda é impondo um fluxo de calor para encontrar um gradiente de temperatura, ou seja, é o contrário do método direto. Sugestivamente essa forma é chamada de "método de dinâmica molecular de não-equilíbrio reverso" (RNEMD).

2.9.1 O Método RNEMD

O método RNEMD, também conhecido como "método de Müller-Plathe", foi empregado no presente estudo para investigar o transporte térmico em nanofitas BNC. Aqui, o sistema é inicialmente dividido em n caixas idênticas ao longo do seu comprimento, como mostra a Figura 2.7. As caixas das extremidades ficam localizadas em uma região rotulada como "fria", enquanto as caixas centrais ficam localizadas em uma região rotulada como "quente". Aplicando condições de contornos periódicas ao longo dessa direção, as caixas 0 e n se tornam idênticas. O fluxo de calor é artificialmente imposto ao sistema permutando as energias cinéticas das partículas que se movem mais lentamente na região quente (K_{Quente}) com as energias cinéticas das partículas que se movem mais rapidamente na região fria (K_{Fria}), tal que [128]:

$$\langle J \rangle = \frac{1}{2\Delta t A} \sum_{\text{troca}} \left(K_{\text{Quente}} - K_{\text{Fria}} \right). \tag{2.70}$$

onde o termo Δt é o tempo de simulação, A é a área da seção transversal (perpendicular à direção do fluxo de calor) e a soma é feita sobre todos os eventos de permutações. O fator 2 se deve ao fato de o fluxo de calor ser dividido em duas seções, como mostra a Figura 2.7. A frequência com que as energias cinéticas são trocadas deve ser cuidadosamente ajustada. Isso porque, cada permutação introduz uma pequena descontinuidade na trajetória dos átomos envolvidos. Assim, se as trocas acontecem com muita frequência, a energia total do sistema tende a aumentar. Por outro lado, se as trocas acontecem com pouca frequência, o sistema levará muito tempo para atingir o regime estacionário.

Quando as partículas com maiores energias cinéticas ocupam a região quente e as partículas com menores energias cinéticas ocupam a região fria, a média temporal do fluxo de calor se torna estacionária. A partir do teorema de equipartição de energia, a temperatura instantânea da i-ésima caixa é calculada como:

$$T_i = \frac{1}{3N_i k_B} \sum_{j=1}^{N_i} m_j v_j^2, \tag{2.71}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e a soma é feita sobre todos os N_i átomos da i-ésima caixa com massas m_j e velocidades v_j. Considerando a diferença de temperatura

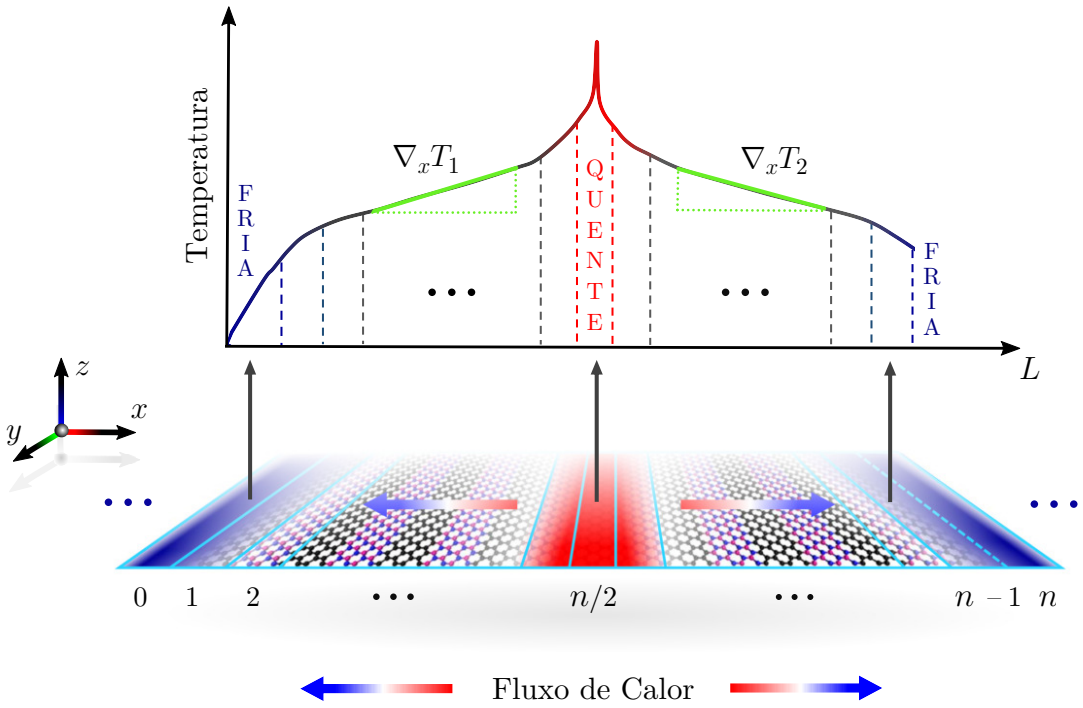


Figura 2.7: Representação pictórica do método RNEMD. Um fluxo de calor é artificialmente imposto em virtude das permutações da energia cinética das partículas que se movem mais lentamente na região quente (vermelha) com a energia cinética das partículas que se movem mais rapidamente na região fria (azul). Em resposta, surge um gradiente de temperatura, o que permite calcular a condutividade térmica do sistema através da lei de Fourier.

entre as caixas das regiões quente e fria, obtém-se o perfil de temperatura do sistema, cujo gradiente de temperatura pode ser medido, como:

$$\langle \nabla_x T \rangle = \frac{|\langle \nabla_x T_1 \rangle| + |\langle \nabla_x T_2 \rangle|}{2}, \tag{2.72}$$

onde foi definido $\nabla_x = \frac{\partial}{\partial x}$, a fim de reduzir a notação. Aqui, são consideradas ambas as direções do fluxo de calor, onde a temperatura aumenta $\langle \nabla T_1 \rangle$ e onde ela diminui $\langle \nabla T_2 \rangle$, conforme indicado pelas linhas verdes da Figura 2.7. Finalmente, usando as Eqs. (2.70) e (2.72) a partir da lei de Fourier, obtém-se o cálculo da condutividade térmica para simulações RNEMD [128]:

$$\kappa = -\frac{\langle J \rangle}{\langle \nabla_x T \rangle} = -\frac{\sum_{\text{troca}} (K_{\text{Quente}} - K_{\text{Fria}})}{2\Delta t A \cdot \langle \nabla_x T \rangle} \ . \tag{2.73}$$

2.9.2 Aplicação do método RNEMD

Para investigar o transporte de calor em nanofitas BNC foi usado o pacote computacional LAMMPS [129], que implementa o método RNEMD. As interações entre os átomos de carbono, boro e nitrogênio foram descritas através do potencial de Tersoff recentemente parametrizado por Kinaci et al. (2012) [98]. Foram empregadas condições de contorno periódicas ao longo do comprimento das nanofitas (direção x) e condições de contorno livre ao longo das outras duas direções. Para integrar as equações de movimento foi usado o algoritmo *velocity Verlet* [91, 92] com passo de tempo fixo de 0,5 fs. Os sistemas foram inicialmente equilibrados com um termostato Nosé-Hoover [105] à 300 K por 100 ps e relaxados à temperatura finita usando um barostasto de Nosé-Hoover [110], a fim de obter tensão nula ao longo da célula de simulação. Após atingir equilíbrio, o sistema foi autorizado a evoluir sob condições microcanônicas durante 40 milhões de passos de simulação ($\Delta t = 20$ ns). Nesse momento, um fluxo de calor foi imposto ao sistema conforme o método RNEMD [128]. Inicialmente, ele foi dividido em n caixas, em que cada uma continha em média 200 átomos. As permutações de energia cinética entre os átomos das regiões quente e fria foram realizadas a cada 1000 passos de simulação. Finalmente, após o sistema atingir o estado estacionário a condutividade térmica foi calculada usando a Eq. (2.73). A área de seção transversal das nanofitas foi definida multiplicando sua largura nominal de 5 nm por sua espessura de 0,335 nm, que é referente à espessura tanto do grafeno [130] quanto do hBN [131].

A Figura 2.8 apresenta o fluxo de calor e o perfil de temperatura de uma típica nanofita BNC simulada neste estudo. Particularmente, esse sistema é composto por 4800 átomos e possui um comprimento nominal total de $L = 26$ nm. Devido às condições de contorno periódicas, o transporte de calor acontece em duas seções de comprimento $L/2$, com 2400 átomos e comprimento de 13 nm cada uma. O painel (a) mostra que no início da simulação o fluxo de calor é transiente até $\Delta t = 6,5$ ns e a partir daí ele se torna estacionário. O fluxo de calor médio obtido no regime estacionário foi de $3,075 \pm 0,003 \times 10^{10}$ W/m^2, onde a incerteza foi calculada considerando sua flutuação nos últimos 5 milhões de passos de simulação. Conforme a Eq.(2.73), deve-se considerar a metade desse valor para cada seção de comprimento $L/2$. Assim, o fluxo de calor efetivo vale $\langle J \rangle = 1,538 \pm 0,002 \times 10^{10}$ W/m^2, onde esse valor foi arredondado na quarta casa decimal. O painel (b) apresenta o perfil de temperatura

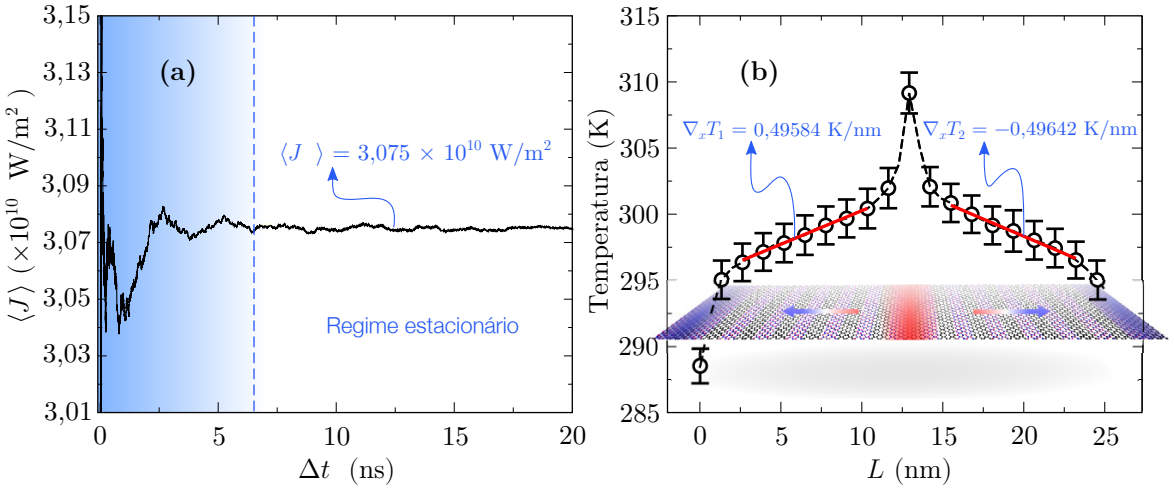


Figura 2.8: Dados de simulação de uma nanofita BNC com comprimento nominal de 26 nm, contendo 4800 átomos. (a) Fluxo de calor em função do intervalo de simulação. Inicialmente J apresenta um comportamento transiente, mas se torna estacionário a partir de 6,5 ns. (b) Perfil de temperatura após o sistema alcançar o regime estacionário. Note que os gradientes de temperatura de ambos os lados da fonte de calor apresentam valores absolutos bem próximos.

do sistema. Foi encontrada uma diferença relativa menor que 1% entre os gradientes de temperatura de cada lado da fonte de calor ($|\langle \nabla_x T_1 \rangle| = 0,4958 \pm 0,009$ K/nm e $|\langle \nabla_x T_2 \rangle| = 0,4964 \pm 0,010$ K/nm). Isso também confirma que o sistema alcançou o regime estacionário. Considerando a Eq. (2.72), encontra-se $\langle \nabla_x T \rangle = 0,4961 \pm 0,013$ K/nm $\equiv 4,961 \pm 0,13 \times 10^8$ K/m. Finalmente, usando os valores de $\langle J \rangle$ e $\langle \nabla_x T \rangle$ na Eq. (2.73), obtém-se $\kappa = 31,0 \pm 0,9$ W/m·K, que é a condutividade para uma nanofita BNC com comprimento nominal de 13 nm.

Nesse exemplo, o regime de resposta linear foi obtido a partir de $\Delta t = 6,5$ ns (13 milhões de passos de simulação). É evidente que esse valor deve aumentar com o comprimento das nanofitas. No entanto, mesmo para os maiores sistemas que foram investigados (com cerca de 200 mil átomos), o regime de resposta linear foi obtido abaixo de $\Delta t = 15$ ns (30 milhões de passos de simulação). Vale destacar que as primeiras simulações deste estudo foram realizadas usando 80 milhões de passos. Depois se percebeu que 40 milhões de passos eram mais do que suficiente para investigar o transporte térmico em nanofitas BNC. Além disso, a incerteza nas medições da condutividade térmica foi calculada através de propagação de erro e observou-se que ela é da ordem de 3 % do valor da condutividade térmica total. No entanto, como esse

cálculo não inclui algumas fontes de erros inerentes às simulações dinâmica molecular [132], para os sistemas que serão apresentados nos próximos capítulos a incerteza nas medições da condutividade térmica foi arredondado para 5 %.

2.10 Espectro Vibracional

Tanto no grafeno quanto no hBN os fônons são os principais portadores de calor à temperatura ambiente. Portanto, uma análise do espectro vibracional pode ajudar na investigação do transporte de calor em nanofitas BNC. A seguir serão apresentadas duas abordagens convenientes para realizar essa tarefa.

2.10.1 Densidade de Estados Vibracionais (VDOS)

A VDOS descreve o número de diferentes estados por unidade de volume que os fônons podem ocupar em um nível de energia particular [120, 121]. Em outras palavras, ela representa o número de modos vibracionais por unidade de frequência. Em simulações de dinâmica molecular, é possível extrair a VDOS de um sistema a partir das trajetórias de suas partículas, tomando a transformada de Fourier da função de autocorrelação das velocidades [133]. Para uma rede contendo N átomos a VDOS é expressa matematicamente, como:

$$D(\omega) = \int_0^\infty e^{2\pi i\omega t} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \mathbf{v}_j(t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0 + t) \right\rangle dt, \tag{2.74}$$

onde ω é a frequência de vibração dos fônons e $\mathbf{v}_j(t)$ é a velocidade do j-ésimo átomo no instante de tempo t. O termo entre brackets fornece a média temporal da função de autocorrelação das velocidades (VACF) [133, 134]:

$$\mathrm{VACF}(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \mathbf{v}_j(t_0) \cdot \mathbf{v}_j(t_0 + t) \right\rangle. \tag{2.75}$$

A Figura 2.9 apresenta a VDOS da nanofita BNC que foi analisada na Seção 2.9.2. Para isso, as trajetórias atômicas de 640 átomos foram examinadas durante 100

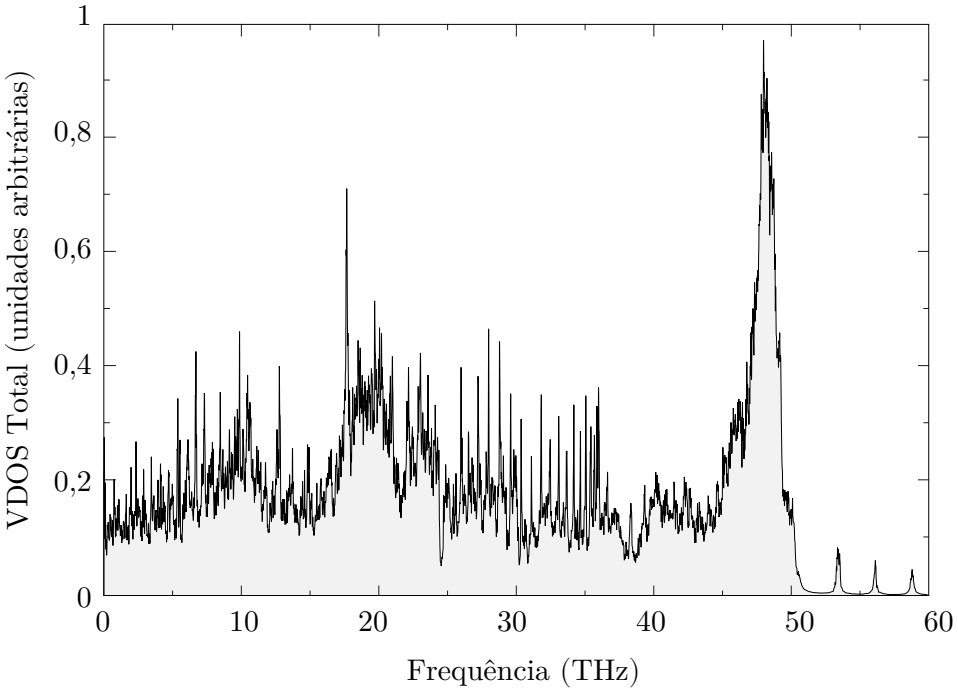


Figura 2.9: Exemplo da densidade de estados vibracionais total (VDOS total) para uma nanofita BNC. A região sombreada marca a concentração dos diferentes estados vibracionais.

ps e as velocidades atômicas foram impressas a cada 5 fs. Finalmente, a Eq. (2.75) foi usada para calcular a VACF e, em seguida, a Eq. (2.74) foi usada para calcular a VDOS. Em geral, a transformada de Fourier da VACF é diferente de zero para posições idênticas na VDOS, mas é modulada por um fator de ocupação [134]. Além disso, como o método de dinâmica molecular não é um formalismo puramente harmônico, a VDOS apresenta uma dependência de outros fatores físicos (tipos de átomos, temperatura e pressão, por exemplo) devido aos efeitos anarmônicos associados [93].

2.10.2 Dispersão de fônons e velocidade de grupo

Para calcular a dispersão de fônons foi usado o *software* GULP (*General Utility Lattice Program*) [135], que está baseado no método de dinâmica de rede [121]. O GULP determina a matriz dinâmica do sistema a partir de um deslocamento do arranjo inicial dos átomos, que interagem através do campo de força. Em seguida, ele resolve o problema de autovalores para fornecer as frequências naturais de oscilação e, consequentemente, a relação de dispersão de fônons, semelhante ao que foi feito na Seção 2.7.2.

Na Figura 2.10, o painel (a) apresenta a dispersão de fônons de uma nanofita BNC cuja célula unitária contém oito átomos não equivalentes: dois de boro (átomos rosas), dois de nitrogênio (átomos azuis) e quatro de carbono (átomos cinza), como mostra o painel (b). Também é ilustrado a primeira zona de Brillouin (retângulo cinza) e os pontos de alta simetria Γ, X, Y e M com coordenadas, respectivamente, $(0,0,0)$, $\left(\frac{1}{2},0,0\right)$, $\left(0,\frac{1}{2},0\right)$ e $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$ em vetores da rede recíproca. No painel (a), a relação de dispersão só é apresentada para direção da corrente de calor ($\Gamma \rightarrow$ X). No total há 24 curvas de dispersão de fônons, que são referentes aos possíveis modos vibracionais (graus de liberdade) da rede. De fato, cada átomo não equivalente possui três modos vibracionais: um longitudinal (L), um transversal (T) e um flexural (Z). O modo L é paralelo à direção de propagação dos fônons (especificada pelo vetor de onda $\vec{b}_1$), enquanto os modos T e Z são perpendiculares. Mas, os modos L e T vibram no plano, ao passo que, o modo Z vibra fora dele. No painel (a) da Figura 2.10 é possível enxergar nitidamente 22 modos, os outros dois estão degenerados próximo a 48 e 50 THz. Esses modos dão origem ao pico pronunciado que aparece na VDOS da

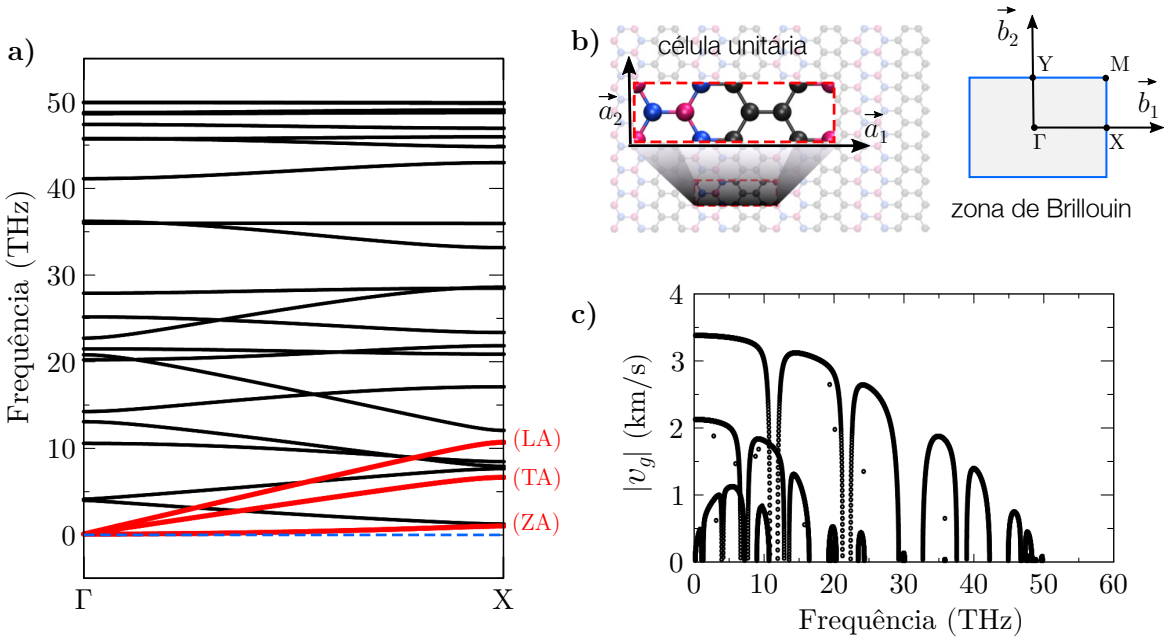


Figura 2.10: (a) Relação de dispersão de fônons para uma nanofitas BNC com oito átomos não equivalentes. (b) A célula unitária contém: dois de boro (átomos rosas), dois de nitrogênio (átomos azuis) e quatro de carbono (átomos cinza). Também é apresentada a primeira zona de Brillouin (retângulo cinza). (c) Velocidade de grupo absoluta em função da frequência, obtida a partir da relação de dispersão, $v_g = \partial\omega/\partial q$.

Figura 2.9. Foram destacados de vermelho os três modos do ramo acústico que exercem maior influência no transporte de calor. São eles: o modo acústico longitudinal (LA), o modo acústico transversal (TA) e o modo acústico flexural (ZA). Os dois primeiros apresentam dispersão linear enquanto o terceiro apresenta uma dispersão quadrática na vizinhança do ponto Γ, localizado no centro da primeira zona de Brillouin. A ausência de modos com frequência negativa (imaginária) demonstra que a escolha do campo de força usado para simular as nanofitas BNC mantém a estabilidade da estrutura cristalina.

Finalmente, o painel (c) da Figura 2.10 apresenta o valor absoluto da velocidade de grupo dos fônons em função da frequência para todos os modos vibracionais. Ela foi obtida diretamente das curvas de dispersão através da Eq. (2.61):

$$v_g = \frac{d\omega}{d\mathrm{k}}. \tag{2.76}$$

onde ω é a frequência angular e k é o vetor de onda. Note que $|v_g|$ diminui com a frequência, pois os modos ópticos apresentam pouca dispersão e, portanto, exercem pouca influência no transporte térmico. Além disso, na região onde há *band gaps* (regiões proibidas), a velocidade do grupo é indefinida, como foi discutido na Seção 2.7.2.

Capítulo 3

Transporte Térmico em Nanofitas BNC Periódicas

O método RNEMD (apresentado na Seção 2.9.1) foi usado para investigar o transporte térmico em nanofitas BNC periódicas e quase-periódicas. Neste capítulo, será analisado o transporte térmico das nanofitas BNC periódicas. Parte dos resultados apresentados aqui foram obtidos ainda durante o mestrado [93], mas esse trabalho só foi consolidado no doutorado e publicado no periódico *Scientific Reports*[1] [65]. Este capítulo traz os principais conceitos sobre o transporte de calor por fônons em super-redes BNC. Sua compreensão facilitará o entendimento dos resultados para os casos quase-periódicos, que serão discutidos nos Capítulos 4 e 5.

3.1 Nanofitas Uniformes de Grafeno e hBN

Antes de apresentar os resultados para as nanofitas BNC periódicas, será feita uma breve discussão sobre o transporte térmico em nanofitas uniformes de grafeno e hBN. Esses sistemas foram construídos considerando células unitárias com quatro átomos não-equivalentes, como ilustra a Figura 3.1. A célula unitária para as nanofitas de grafeno é composta unicamente por átomos de carbono [painel (a)], ao passo que, a célula unitária para as nanofitas de hBN é composta por dois átomos de boro e dois átomos de nitrogênio que se alternam entre si [painel (b)]. Para ambos os casos, o vetor

[1]Esse trabalho está entre os 25 primeiros trabalhos do Top 100 in Physics 2018, que reúne os 100 artigos de Física mais lidos de 2018 do periódico *Scientific Reports*. Para mais informações acesse o link: https://www.nature.com/collections/afggedgdbj/content/1-25

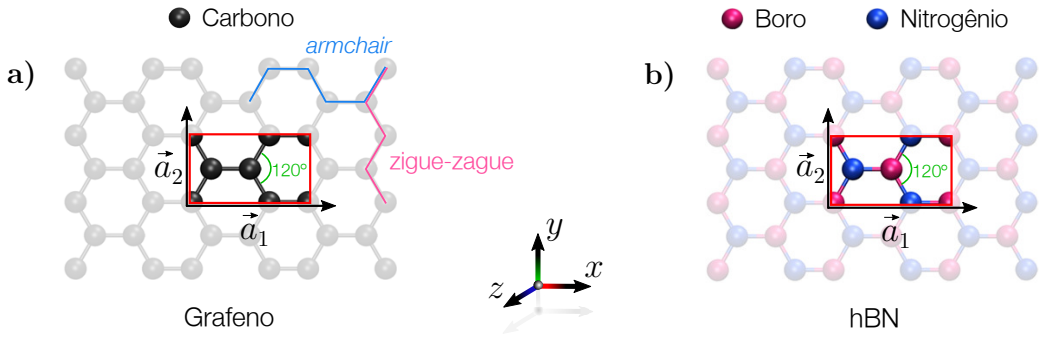


Figura 3.1: Representação da célula unitária (retângulo vermelho) de uma nanofita (a) de grafeno e (b) de hBN.

de rede $\vec{a}$ é dado por:

$$\vec{a} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 = 3 \cdot a \ \hat{x} + \sqrt{3} \cdot a \ \hat{y} \tag{3.1}$$

onde $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são as componentes do vetor de rede nas direções x e y, respectivamente. O termo a se refere ao parâmetro de rede e foi definido como sendo 0,142 nm para o grafeno e 0,144 nm para o hBN, de acordo com os valores encontrados na literatura [136]. Para investigar o transporte térmico desses sistemas, foram consideradas nanofitas com bordas *armchair* de vários comprimentos L, definidos a partir do número de replicações da célula unitária na direção x. No entanto, a largura nominal das nanofitas foi fixada em 5 nm, após 20 replicações da célula unitária na direção y. Seguindo o protocolo de simulação apresentado na Seção 2.9.2, foram usadas condições de contorno periódicas ao longo do comprimento das nanofitas (direção x) e condições de contorno livres nas outras direções. As simulações foram inicialmente calibradas para descrever sistemas à temperatura ambiente (300 K) e livre de tensão. Finalmente, o método RNEMD foi empregado para calcular a condutividade térmica das nanofitas.

A Figura 3.2 apresenta a dependência da condutividade térmica com o comprimento das amostras. As medidas obtidas através do método RNEMD são consistentes com os valores encontrados na literatura, tanto para as nanofitas de grafeno [100, 137, 138] quanto para as de hBN [100, 139]. Conforme discutido na Seção 2.8, quando as dimensões do sistema são da ordem do livre caminho médio dos fônons, os efeitos de tamanho na região entre os reservatórios de calor levam a uma dependência da condutividade térmica com o comprimento do material, conforme a Eq. (2.68):

$$\frac{1}{\kappa(L)} = \frac{1}{\kappa}\left(1 + \frac{\Lambda}{L}\right), \tag{3.2}$$

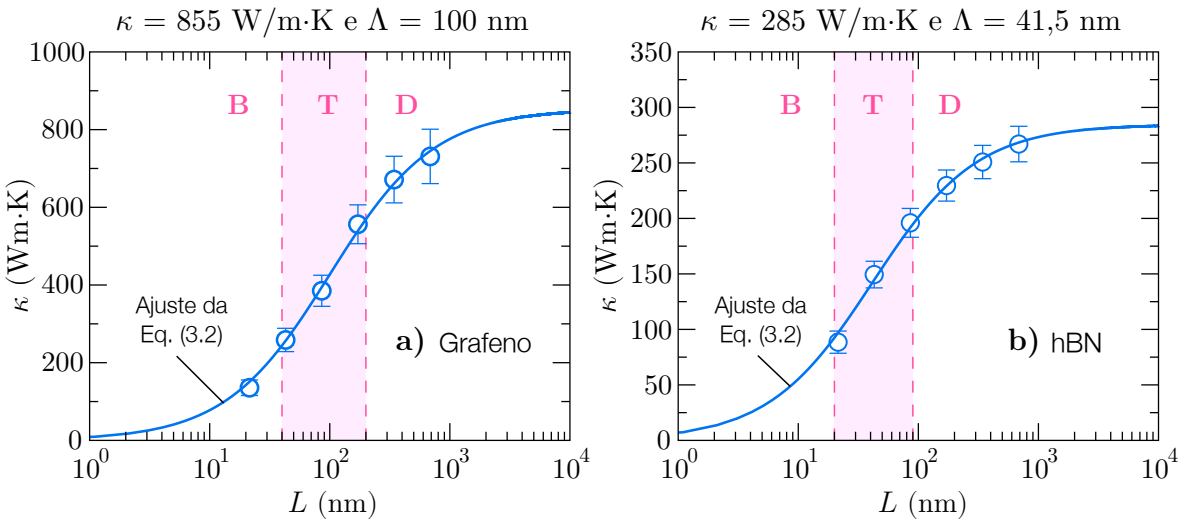


Figura 3.2: Condutividade térmica versus comprimento das nanofitas de (a) grafeno e (b) hBN. Os dados foram obtidas a partir do método RNEMD e as curvas foram obtidas através da Eq. (3.2). Aqui, as regiões **B**, **D** e **T** indicam os regimes balístico, difusivo e a transição balístico-difusivo, respectivamente, que são definidos considerando os pontos de inflexão do ajuste.

onde κ é a condutividade térmica intrínseca do material (independente do comprimento) e Λ é o livre caminho médio efetivo dos fônons. Através de um ajuste não-linear da Eq. (3.2) aos dados das simulações, obtém-se o comportamento de $\kappa(L)$ para nanofitas de grafeno e de hBN, como mostram as curvas da Figura 3.2. Uma vez que κ e Λ são considerados os coeficientes de ajuste, esse procedimento também permite estimar a condutividade térmica intrínseca e o livre caminho médio efetivo dos fônons. Particularmente, foi encontrado $\kappa = 855$ W/m·K e $\Lambda = 100$ nm para nanofitas de grafeno e $\kappa = 285$ W/m·K e $\Lambda = 41,5$ nm para nanofitas de hBN.

Ao extrapolar o ajuste para 10^0 nm $\leq L \leq 10^4$ nm, observa-se uma dependência $\kappa(L) \propto \log L$ que é tipicamente encontrada em materiais 2D [72, 124, 125]. Além disso, considerando os pontos de inflexão do ajuste, é possível identificar os três regimes de transporte de calor discutidos na Seção 2.8:

i) **Regime balístico** (região **B**): Quando há forte dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas. Ele é observado quando $L < 40$ nm para as nanofitas de grafeno e quando $L < 20$ nm para as nanofitas de hBN. Aqui, o livre caminho médio efetivo dos fônons é maior que o comprimento das amostras e, portanto, limitado por ele.

ii) **Regime difusivo** (região **D**): Quando a dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas apresenta fortes sinais de saturação. Ele é observado quando $L > 200$ nm para nanofitas de grafeno e quando $L > 90$ nm para as nanofitas de hBN. Aqui, o livre caminho médio efetivo dos fônons é menor que o comprimento das amostras.

iii) **Regime de transição balístico-difusivo** (região **T**): Quando a dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas diminui gradualmente. Ele é observado quando 40 nm $\leq L \leq$ 200 nm para as nanofitas de grafeno e quando 20 nm $\leq L \leq$ 90 nm para as nanofitas de hBN. Isso ocorre quando o comprimento das amostras é da ordem do livre caminho médio efetivo dos fônons.

É importante ressaltar que, além da dependência com o comprimento, a condutividade térmica dessas nanofitas também depende de sua largura e do tipo de borda (*armchair* ou zigue-zague). Em geral, espera-se que a condutividade térmica aumente em função da largura das nanofitas, devido a uma redução no espalhamento de fonons na interface, e que os sistemas com bordas *armchair* apresentem menor condutividade térmica do que os sistemas com borda zigue-zague [100, 137, 138, 139]. O mesmo também ocorre com as nanofitas BNC [98, 140], que serão apresentadas na Seção 3.2. Particularmente, nesse estudo foram consideradas apenas nanofitas com bordas *armchair* (por razões que serão apresentadas mais adiante) e largura nominal fixa de 5 nm, que é um valor factível para realização experimental e fabricação de nanodispositivos [141, 142, 143].

3.2 Nanofitas BNC Periódicas

As nanofitas BNC foram construídas a partir de células unitárias com domínios de grafeno e hBN de tamanhos equivalentes d. No total, foram consideradas oito células unitárias com domínios de tamanhos nominais entre $d = 0,43$ nm e 5,16 nm, como ilustra a Figura 3.3 (a). Em azul, é apresentado o valor exato de d em termos do parâmetro de rede da estrutura relaxada, $a = 0,143$ nm, que assume o valor médio entre os parâmetros de rede do grafeno e do hBN. O vetor de rede $\vec{a}_1$ (da direção x) depende do tamanho dos domínios e seu módulo vale $a_1 = 2 \cdot d = \ell_p$, em que ℓ_p é chamado de "período de super-rede". Por outro lado, o vetor de rede $\vec{a}_2$ (da direção y)

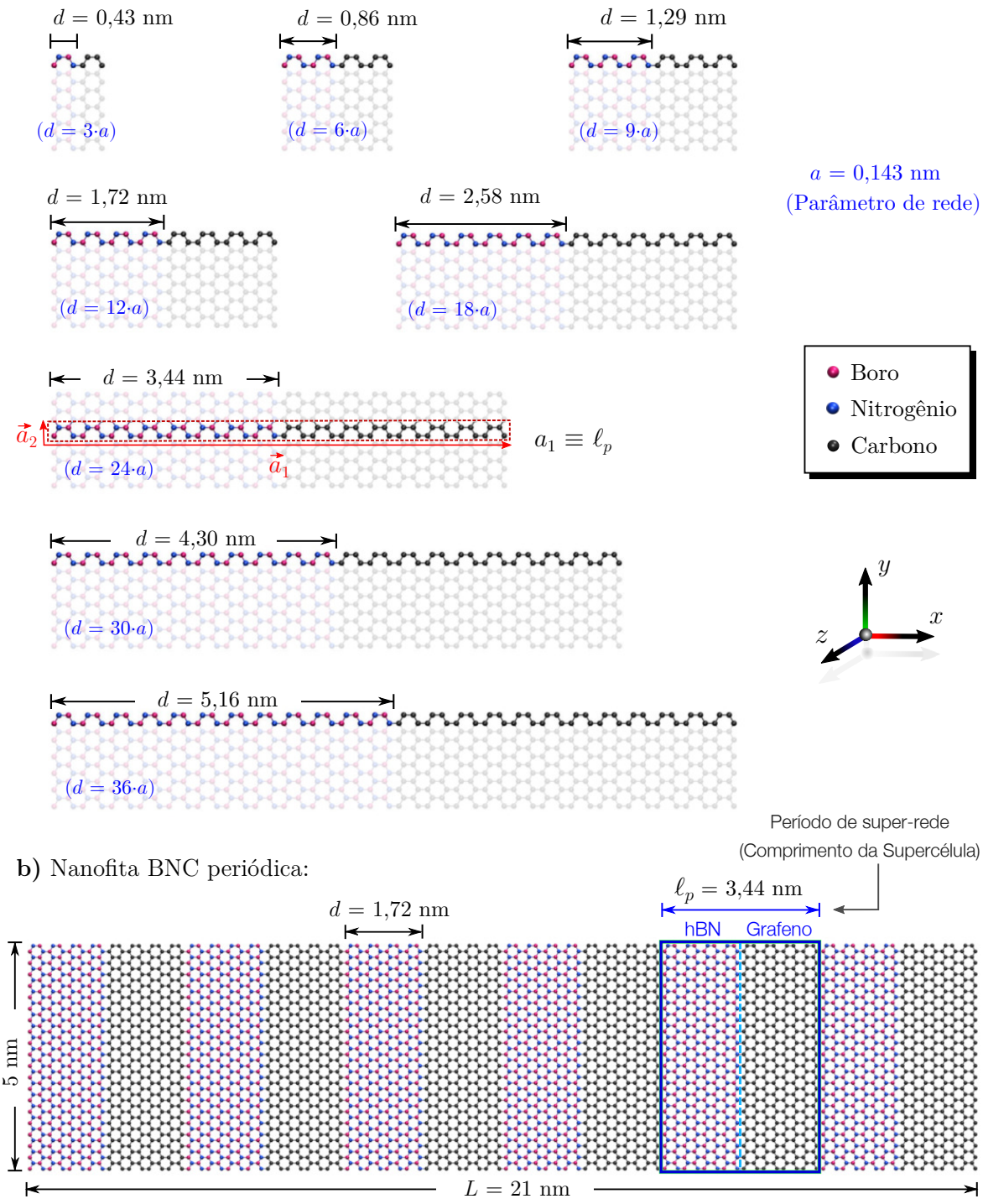


Figura 3.3: (a) Representação das células unitárias com domínios equivalentes de grafeno e hBN. Os vetores de rede (em vermelho) são apresentados apenas para $d = 3,44$ nm e em módulo valem $a_1 = 2{\cdot}d$ e $a_2 = \sqrt{3}{\cdot}a$. (b) Representação de uma nanofita BNC periódica. Ela possui uma supercélula (retângulo azul) que foi construída replicando 20 vezes a célula unitária correspondente a $d = 1,72$ nm na direção y. Em seguida, a supercélula foi replicada 6 vezes na direção x, fornecendo uma amostra de nanofita com comprimento total de 21 nm e largura de 5 nm.

independe do tamanho dos domínios e assume o mesmo valor em módulo para todos os casos, $a_2 = \sqrt{3} \cdot a$. Portanto, o vetor de rede para cada célula unitária pode ser escrito como:

$$\vec{a} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 = 2 \cdot d \ \hat{x} + \sqrt{3} \cdot a \ \hat{y} \tag{3.3}$$

Na Figura 3.3 (a), $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são apresentados apenas para $d = 3,44$ nm (vetores vermelhos), mas seguem a mesma analogia para os outros casos.

As nanofitas BNC foram construídas replicando cada célula unitária 20 vezes na direção y, fornecendo uma supercélula com largura nominal fixa de 5 nm e período de super-rede $\ell_p = 2 \cdot d$. Em seguida, a supercélula foi replicada n vezes na direção x, fornecendo uma nanofita com comprimento total L, tal que:

$$L = n \cdot \ell_p, \tag{3.4}$$

onde n são inteiros positivos. A Figura 3.3 (b) ilustra uma amostra de nanofita cuja supercélula possui domínios com tamanho nominal $d = 1,72$ nm e, portanto, um período de super-rede $\ell_p = 3,44$ nm. Ela foi construída após sua supercélula ser replicada 6 vezes ao longo da direção x, fornecendo uma amostra com comprimento total $L \approx 21$ nm. Nesse estudo, foram consideradas apenas nanofitas BNC com interfaces ziguezague (bordas *armchair*). A razão dessa escolha se deve ao fato de que, as super-redes BNC com essa orientação é mais preferível durante a síntese experimental [70], sempre originam estruturas semicondutoras [80] e apresentam melhor performance termoelétrica [81].

3.3 Dispersão de fônons

O primeiro resultado que é apresentado é a relação de dispersão de fônons para os sistemas com domínios de tamanho $d = 0{,}43$ nm, 0,86 nm e 1,72 nm, como ilustra a Figura 3.4. A ausência de modos com frequência negativa (imaginária) demonstra que a escolha do campo de força usado para descrever as interações atômicas mantém a estabilidade da estrutura cristalina. Apenas a faixa de frequência coberta pelos modos acústicos é apresentada, são eles os principais responsáveis pelo transporte de calor, como foi discutido na Seção 2.10.2. Os modos acústicos longitudinal (LA), transversal

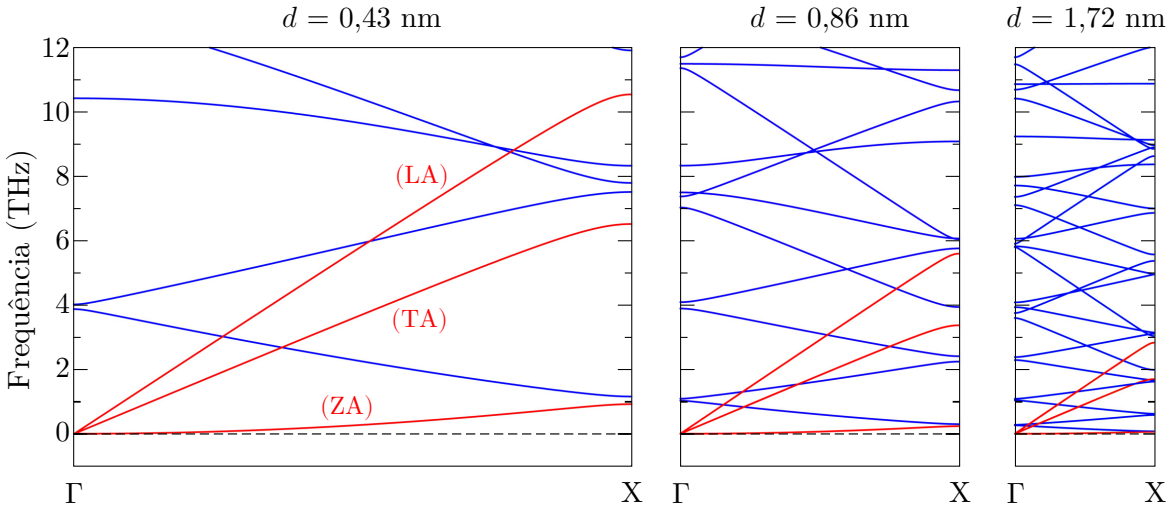


Figura 3.4: Dispersão de fônons para $d = 0{,}43$ nm, 0,86 nm e 1,72 nm. Apenas a faixa de frequência que cobre os modos acústicos é apresentada. As curvas em vermelho representam os modos acústicos longitudinal (LA), transversal (TA) e flexural (ZA). Os dois primeiros apresentam dispersão linear entre Γ e X, enquanto o terceiro apresenta dispersão quadrática.

(TA) e flexural (ZA) foram destacados de vermelho. Para materiais bidimensionais, os modos flexurais (fora do plano) são os que mais contribuem para o transporte térmico, enquanto os modos longitudinais e transversais desempenham um papel menos significativo [144, 145, 146]. Isso ocorre porque, apesar de os modos flexurais possuirem menor velocidade de grupo, eles apresentam maiores comprimentos de onda e, portanto, conseguem se propagar por um tempo maior antes de serem espalhados. É importante lembrar que o número de átomos não equivalentes na célula unitária cresce com d, de modo que, o número de modos vibracionais segue a mesma tendência. Além disso, o comprimento da primeira zona de Brillouin é inversamente proporcional a d, pois, $2\pi/a_1 = 2\pi/\ell_p = \pi/d$ [60, 61].

A inclinação das curvas de dispersão pode ser usada para calcular a velocidade de grupo dos fônons, como foi discutido nas Seções 2.7.2 e 2.10.2. Considerando todos os modos, a velocidade de grupo média $\bar{v}_g$ foi calculada para os três sistemas analisados na Figura 3.4. Em valores absolutos, foram encontrados $|\bar{v}_g| = 738{,}7$ m/s, 675,2 m/s e 647,1 m/s para $d = 0{,}43$ nm, 0,86 nm e 1,72 nm, respectivamente. Ou seja, o aumento do tamanho dos domínios d, ou melhor, do período de super-rede ℓ_p, leva a uma redução da velocidade de grupo média e, de acordo com a Eq. (2.67), isso

deve impactar a condutividade térmica das nanofitas BNC. Esse resultado está em consonância com a literatura [52, 53, 60, 61] e indica que, à medida que o período de super-rede aumenta, há formação de minibandas devido ao dobramento de bandas na zona de Brillouin [61]. Na Tabela 3.1 será apresentada uma relação completa dos valores de $|\bar{v}_g|$ para os diferentes valores de d que foram analisados.

3.4 Dependência da Condutividade Térmica com o Comprimento das Nanofitas

A Figura 3.5 apresenta a dependência da condutividade térmica em função do comprimento das nanofitas BNC, $\kappa(L)$. Os dados foram obtidos através do método RNEMD e são representados por dados simbolizados de diferentes formas e cores para cada valor de d analisado. Particularmente, o painel (a) ilustra $\kappa(L)$ para nanofitas com domínios $d \leq 1,72$ nm, enquanto o painel (b) ilustra $\kappa(L)$ para nanofitas com domínios $d \geq 1,72$ nm. A razão pela qual essa figura foi dividida em dois painéis será explicada mais adiante. Semelhante ao que foi feito na Seção 3.1 para as nanofitas uniformes, a Eq. (3.2) foi ajustada aos dados das simulações para apresentar a dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas BNC, como mostram as curvas de cores idênticas às respectivas medições. O ajuste foi realizado sobre os dados de amostras menores que 100 nm. Posteriormente, foram incluídos dados de amostras mais longas para os sistemas com $d = 0{,}43$ nm, 0,86 nm, 1,72 nm e 3,44 nm. Em geral, espera-se que essas novas medições apresentem maiores incertezas, mesmo assim, elas concordaram muito bem com as curvas, ficando dentro de uma barra de erro menor que 5%.

O ajuste da Eq. (3.2) aos dados das simulações permite identificar os três regimes de transporte de calor discutidos na Seção 3.1. Além disso, permite estimar tanto a condutividade térmica intrínseca κ quanto o livre caminho médio efetivo dos fônons Λ. A Tabela 3.1 apresenta os respectivos valores de κ e Λ obtidos para as nanofitas BNC. Ela também inclui os valores absolutos da velocidade de grupo média $|\bar{v}_g|$, que foram calculados a partir das curvas de dispersão de fônons. Outra informação que pode ser extraída da Figura 3.5 é sobre a influência do tamanho dos domínios no transporte térmico das nanofitas BNC. De fato, considerando um valor fixo de L se

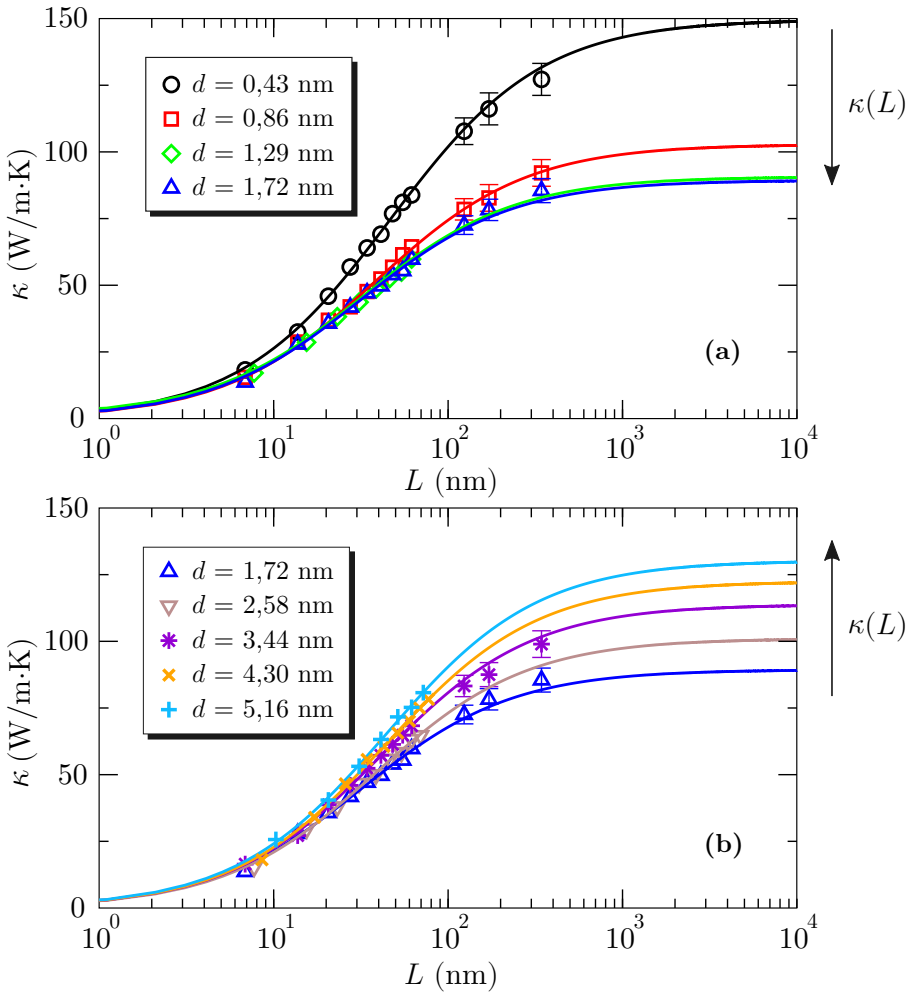


Figura 3.5: Dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas (a) para $d \leq 1,72$ nm e (b) para $d \geq 1,72$ nm. Os dados foram obtidos através do método RNEMD e as curvas foram obtidas ajustando a Eq. (3.2) aos dados.

Tabela 3.1: Medições da condutividade térmica intrínseca κ, do livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e do valor absoluto da velocidade de grupo média $|\bar{v}_g|$ para nanofitas BNC com domínios de tamanho d.

d (nm)	κ (W/m · K)	Λ (nm)	$\lvert\bar{v}_g\rvert$ (m/s)
0,43	149,7	46,8	738,7
0,86	102,8	38,2	675,2
1,29	89,7	32,5	655,8
1,72	89,4	31,8	647,1
2,58	101,2	38,4	642,0
3,44	114,3	41,4	639,2
4,30	122,4	43,6	638,6
5,16	130,1	44,0	638,3

observa que, para $d \leq 1,72$ nm, a condutividade térmica diminui com d, como mostra o painel (a). Por outro lado, para $d \geq 1,72$ nm, a condutividade térmica aumenta com d, como mostra o painel (b). Portanto, se faz necessário analisar sistematicamente a dependência da condutividade térmica com o tamanho dos domínios, como será apresentado a seguir.

3.5 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho dos Domínios

Os dados apresentados na Tabela 3.1 são plotados na Figura 3.6. Os painéis (a), (b) e (c) ilustram, respectivamente, a condutividade térmica intrínseca κ, o livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e o valor absoluto da velocidade de grupo média dos fônons $|\bar{v}_g|$ em função do tamanho dos domínios d. Note que, foram encontrados valores de κ entre 89,4 e 149,7 W/m·K , apenas modificando o tamanho de domínios. A menor condutividade térmica obtida apresenta um valor 89% menor que o encontrado para a nanofita de grafeno e 68% menor que o encontrado para a nanofita de hBN (ver Seção 3.1). Isso sugere que as super-redes BNC podem ser mais promissoras para aplicações em dispositivos termoelétricos do que os seus constituintes isolados, como têm sido relatado na literatura [81, 83]. Uma vantagem de usar super-redes é que não há necessidade de adicionar defeitos ou impurezas na rede para reduzir sua condutividade térmica e, portanto, como sua cristalinidade é preservada, espera-se que o transporte eletrônico não seja tão impactado [35].

Nas Figuras 3.6 (a) e (b), observa-se um comportamento não-monotônico de κ e Λ em função de d. O aumento de d inicialmente causa uma redução de κ até ele atingir um valor mínimo de $89,4$ W/m·K quando $d = 1,72$ nm e, então, κ começa a aumentar. Esse comportamento não-monotônico está em consonância com previsões teóricas [52, 53], experimentos [57, 58] e simulações computacionais [62, 63, 66, 67, 85] em super-redes. Em geral, ele é uma consequência da transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente [52]. Lembrando que, o transporte térmico é dito coerente quando os fônons se comportam como onda e estão sujeitos a efeitos de interferência nas interfaces, ao passo que, o transporte térmico é dito incoerente quando fônons se comportam como partículas e ficam sujeitos a espalhamento difuso nas interfaces. Na

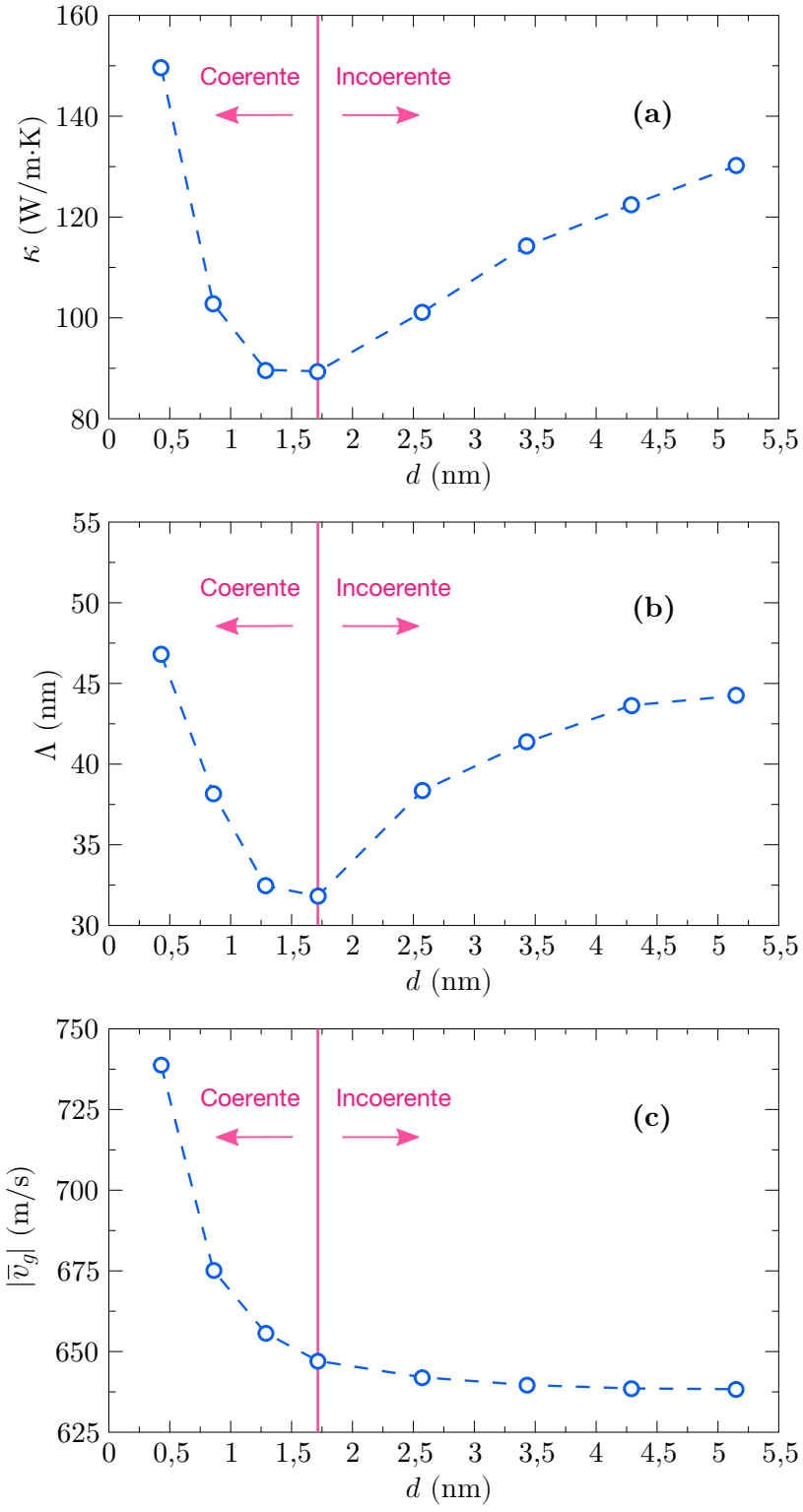


Figura 3.6: (a) Condutividade térmica intrínseca κ, (b) Livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e (c) Módulo da velocidade de grupo média dos fônons $|\bar{v}_g|$ em função do tamanho dos domínios d. Para $d = 1,72$ nm, κ e Λ atingem um valor mínimo, que marca o limite da transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente [52, 53]. Para $d \leq 1,72$ nm, há uma redução de 13 % de $|\bar{v}_g|$ em função de d, ao passo que, para $d > 1,72$ nm essa redução é de 1,4 %.

Figura 3.6 (a), à esquerda do mínimo, o transporte térmico é majoritariamente coerente e, à medida que d aumenta, o número de interfaces é reduzido e menos interferências construtivas ocorrem, resultando na redução da condutividade térmica [53]. Por outro lado, à direita do mínimo, o transporte térmico é majoritariamente incoerente. Assim, à medida que d aumenta o número de interfaces diminui e menos fônons são espalhados difusamente, resultando no aumento de Λ e, consequentemente, de κ [52, 53].

3.6 Implicações do Regime de Transporte Térmico Coerente e Incoerente

A natureza do transporte de calor em super-redes depende de quão "longe" os fônons conseguem se propagar sem perder sua informação de fase [56]. De fato, se os fônons conseguem atravessar várias interfaces carregando sua informação de fase, o transporte de calor é dito coerente. Assim, a super-rede deverá ser tratada como um material homogêneo (sem interfaces) com sua própria célula unitária e dispersão de fônons [52, 53]. Por outro lado, se a quebra de fase acontece rapidamente, antes dos fônons atravessarem pelo menos uma supercélula, o transporte é dito incoerente. Nesse caso, a super-rede atua como um material composto onde as interfaces devem ser consideradas e suas unidades repetitivas atuam como resistores térmicos em série [53, 147, 148].

A Figura 3.6 (c) também concorda com a existência de dois regimes de transporte térmico. Para $d < 1,72$ nm há uma redução de 13% de $|\bar{v}_g|$ em função de d, que é resultado de sobreposições de funções de ondas de Bloch devido à formação de minibandas na zona de Brillouin, como foi visto na Figura 3.4. Para $d > 1,72$ nm $|\bar{v}_g|$ se torna praticamente constante, indicando que os fônons estão cada vez mais fora de fase, de modo que, os efeitos de interferência construtiva e as mudanças induzidas pela dispersão de fônons podem ser negligenciados [56]. Portanto, para $d < 1,72$ nm os efeitos de onda devem ser considerados, mas para $d > 1,72$ nm eles podem ser desprezados. Dessa forma, as nanofitas BNC periódicas permitem que a natureza do transporte térmico seja controlada pelo tamanho dos domínios de grafeno e hBN, possibilitando sintonizar o período de super-rede que oferece a menor condutividade térmica da rede.

3.6.1 Significado da condutividade térmica mínima

A competição dos efeitos de interferência de onda e espalhamento difuso nas interfaces que os fônons experimentam leva a uma condutividade térmica mínima em função do tamanho dos domínios, como ilustra a Figura 3.6 (a). Em super-redes, essa condutividade térmica mínima indica a transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente e ocorre quando o período de super-rede ℓ_p é da ordem do comprimento de coerência dos fônons λ [53, 54], isto é, da ordem do comprimento de onda dos fônons que contribuem para o transporte térmico. A Figura 3.6 (a) indica que, para nanofitas BNC à temperatura ambiente, a transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente deve ocorrer quando $d = 1,72$ nm. Portanto, espera-se que os modos que contribuem para o transporte térmico possuam comprimento de coerência de $\lambda \approx 3,44$ nm, já que o período de super-rede vale $\ell_p = 2d$. A partir dessa interpretação e das considerações feitas até aqui, pode-se construir uma representação pictórica do transporte térmico em nanofitas BNC, como ilustra a Figura 3.7.

3.6.2 Evidências experimentais:

Experimentos realizados recentemente com outros tipos de super-redes também relataram a presença de uma condutividade térmica mínima em função do período de super-rede à temperatura ambiente [57, 58]. Saha et al. (2017) cresceram super-redes de filmes finos de TiN/(Al,Sc)N em substratos de MgO [58] e encontraram uma condutividade térmica mínima de $\sim 4,5$ W/m·K para um período de super-rede de $\ell_p \sim 2,9$ nm. Por sua vez, Ravichandran et al. (2014) investigaram o transporte térmico em super-redes de óxido de perovskita usando diversos substratos e duas técnicas de crescimento diferentes [57]. Em um dos casos, eles encontraram uma condutividade térmica mínima de $\sim 3,3$ W/m·K para um período de super-rede de $\ell_p \sim 2$ nm (ver Figura 1.6). Em ambos os estudos, a condutividade térmica mínima também foi associada com a transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente, seguindo as previsões teóricas de Simkin e Mahan (2000) [52]. Particularmente, Ravichandran et al. (2014) encontraram um comprimento de coerência de $\lambda \sim 3$ nm para os modos transversais e $\lambda \sim 4,5$ nm para os modos longitudinais de um dos compostos da super-rede de óxido de perovskita ($SrTiO_3$) [57]. No entanto, espera-se que quando esse material estiver em contato com o outro composto da super-rede ($CaTiO_3$), o comprimento de

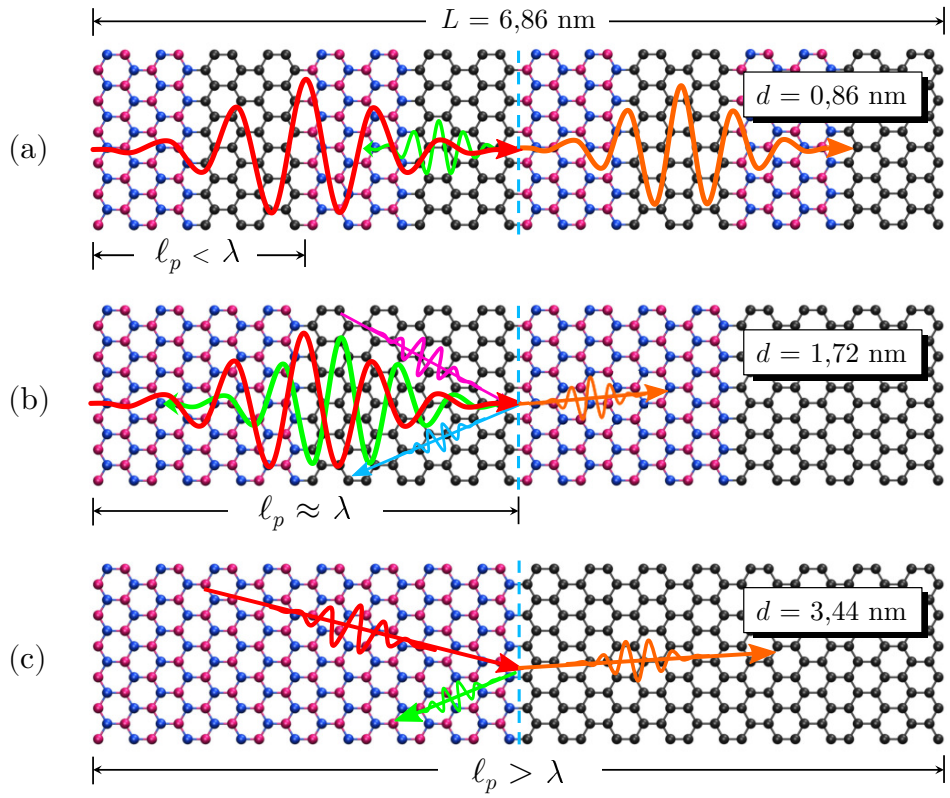


Figura 3.7: Representação pictórica do transporte térmico em nanofitas BNC. (a) No regime de transporte coerente, quando o período de super-rede ℓ_p é menor que o comprimento de coerência ($\ell_p < \lambda$), os fônons sofrem interferências construtivas e conseguem atravessar várias interfaces sem sofrerem espalhamento difuso. (b) Quando $\ell_p \approx \lambda$ praticamente não haverá interferência construtiva e o espalhamento de fônons nas interfaces será máximo. Aqui há uma transição do transporte coerente para incoerente. Esse é o período de super-rede que fornece a menor condutividade térmica. (c) Quando $\ell_p > \lambda$ o regime de transporte incoerente predomina. Como resultado, haverá um aumento da condutividade térmica devido à redução da densidade de interfaces.

coerência resultante seja ainda menor, devido à introdução de uma anarmonicidade, aproximando-se ainda mais do valor obtido para o período de super-rede que apresenta a condutividade térmica mínima. Portanto, relatos experimentais em super-redes também corroboram com a possibilidade da transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente em nanofitas BNC à temperatura ambiente.

3.7 Espectro vibracional

Afim de investigar outras evidências sobre a transição do regime de transporte térmico coerente-incoerente em nanofitas BNC, foi feita uma análise da sua densidade

de estados vibracionais (VDOS) a partir de simulações de dinâmica molecular (ver Seção 2.10.1). A Figura 3.8 ilustra a VDOS total para nanofitas com domínios de d = 0,43 nm, 0,86 nm, 1,72 nm e 3,44 nm. Um detalhe sútil que ela fornece é a diminuição do número de picos pronunciados à medida que d aumenta. Esses picos podem indicar a presença de interferências construtivas, que são fundamentais para formação de fônons coerentes. Portanto, à medida que a célula unitária aumenta, menos efeitos de interferências construtivas devem ocorrer, o que prejudica o transporte térmico coerente. Isso está de acordo com o resultado apresentado na Figura 3.6 (c) para a velocidade de grupo.

Os picos pronunciados que aparecem em torno da frequência de 48 THz se deve a modos ópticos que apresentam pouca dispersão, o que resulta em uma elevada degenerescência em torno dessa frequência, como discutido na Figura 2.10 (a). Esse também é um comportamento típico tanto do grafeno quanto do hBN isolados [149]. No grafeno, esse pico na VDOS é referente a banda G, observado através de espectroscopia Raman [150]. Contudo, fônons com frequências dessa magnitude não influenciam no transporte térmico.

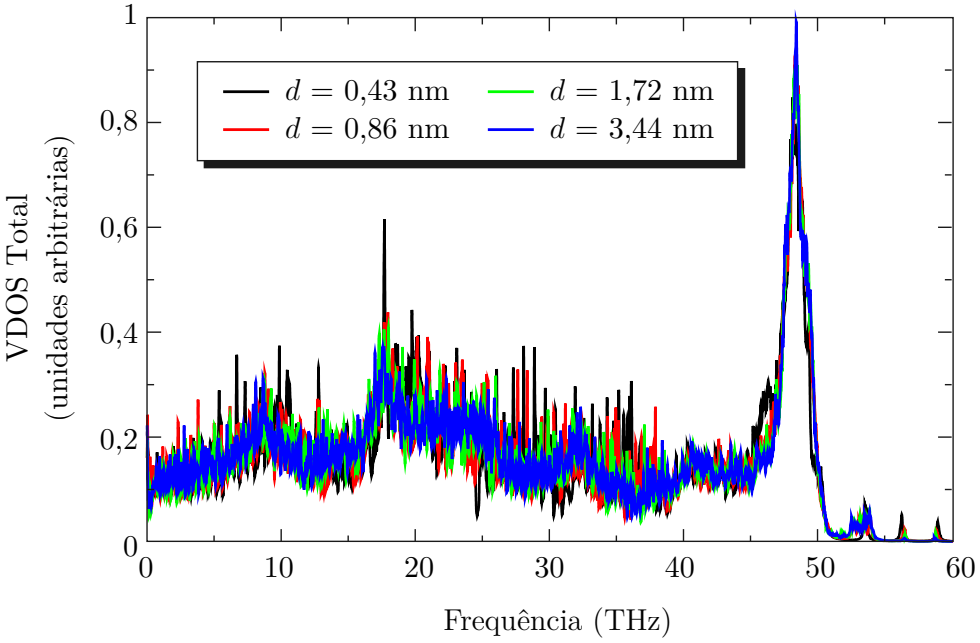


Figura 3.8: Densidade de estados vibracionais (VDOS) total para nanofitas BNC com domínios de tamanho d. O número de picos pronunciados diminui à medida que d aumenta, o que pode indicar a redução de interferências construtivas para formar fônons coerentes.

A contribuição individual dos ramos de polarização foi investigada a partir das mudanças induzidas na população de fônons em relação ao sistema que apresenta maior contribuição do regime de transporte térmico coerente. Para isso, foi calculada a razão entre o número de ocupação das nanofitas BNC em relação ao sistema com $d = 0,43$ nm, conforme proposto por Pereira e Donadio (2014) [151]:

$$\Delta \mathrm{n}(\omega) = \frac{1 + \int_0^{\omega} D(\omega')_d \, d\omega'}{1 + \int_0^{\omega} D(\omega')_{d=0,43 \text{ nm}} \, d\omega'} - 1, \tag{3.5}$$

onde $D(\omega')_d$ é a densidade de estados vibracionais para uma nanofita cujo tamanho dos domínios vale d. Em geral, Δn pode fornece as seguintes informações [151]:

$$\text{Se } \Delta \mathrm{n}(\omega) \begin{cases} < 0, & \text{há uma diminuição na população de fônons;} \\ = 0, & \text{nenhuma mudança ocorre na população de fônons;} \\ > 0, & \text{há um aumento na população de fônons.} \end{cases}$$

A Figura 3.9 apresenta as mudanças na população de fônons, relativas ao sistema com $d = 0,43$ nm. É importante lembrar que a faixa de frequência que cobre os modos acústicos (baixas frequências) é que exerce contribuição majoritária no transporte térmico. Assim, a apresentação do eixo de frequências na escala logarítmica se torna conveniente. No painel (a), o número de ocupação total para a nanofita BNC com $d = 0,86$ nm apresenta pequenas flutuações para frequências menores que 5 THz, ao passo que, há mudanças na população de fônons para $d \geq$ 1,72 nm nessa faixa de frequência.

Os painéis de (b) a (d) da Figura 3.9 apresentam as mudanças na população de fônons para cada ramo de polarização, em que LA/LO, TA/TO e ZA/ZO se referem aos ramos longitudinal, transversal e flexural, respectivamente. Comparando-os com o painel (a) fica evidente que o ramo flexural é o que exerce maior contribuição para Δn total e, portanto, para o transporte térmico dessa nanoestrutura. Isso está de acordo com resultados da literatura para o transporte térmico de materiais 2D [144, 145, 146]. Note que, para frequências abaixo de 5 THz, não é observada nenhuma mudança significativa para os modos no plano (LA/LO e TA/TO), como mostram as Figuras 3.9 (b) e (c). Por outro lado, os modos flexurais (ZA/ZO) apresentam mudanças nessa faixa de frequência. Isso ocorre principalmente para $d = 1,72$ nm, onde há uma redução

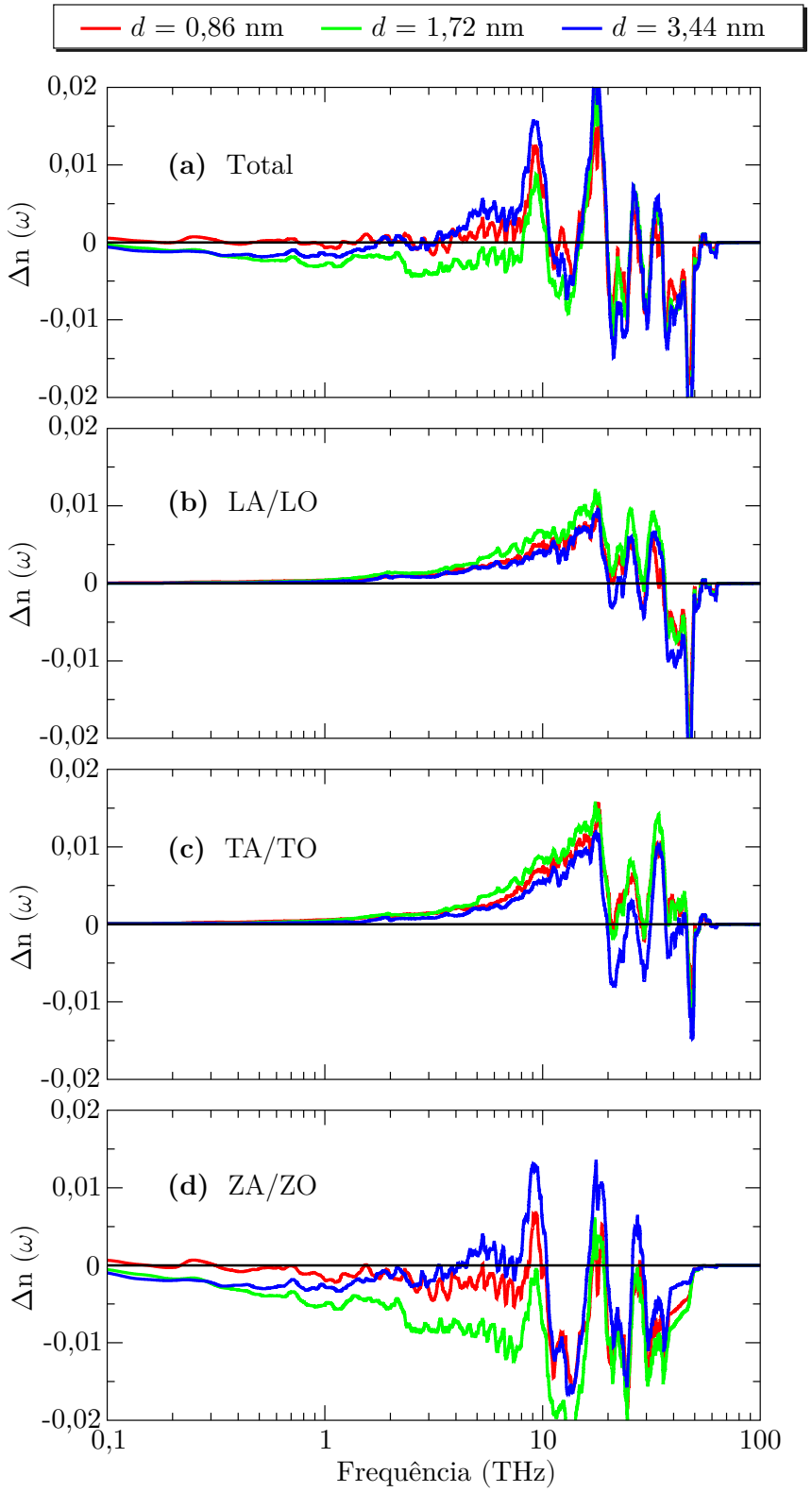


Figura 3.9: Mudanças nas populações de fônons devido ao aumento do período da super-rede ($\ell_p = 2d$), relativas ao sistema com domínios de menores tamanhos ($d = 0,43$ nm): (a) Total, (b) Para os modos longitudinais, (c) Para os modos transversais e (d) Para os modos flexurais.

acentuada da população de fônons que se estende até 8 HTz, como mostra a curva verde do painel (d). Curiosamente, esse é o valor crítico do tamanho dos domínios em que a condutividade térmica mínima aparece. Portanto, ela é uma consequência da redução da população de fônons dos modos flexurais [65].

3.8 Síntese do Capítulo

Em resumo, o transporte térmico em nanofitas BNC periódicas foi investigado através de simulação computacional usando método RNEMD. Foi observado um comportamento não-monotônico da condutividade térmica em função do tamanho dos domínios, que é atribuído à transição do regime de transporte térmico coerente-incoerente. Essa transição leva em conta e distingue a natureza dual dos fônons (onda-partícula) e é marcada por uma condutividade térmica mínima quando o período de super-rede é da ordem do comprimento de onda dos fônons que mais contribuem para o transporte térmico. A condutividade térmica mínima para nanofitas BNC está relacionada a uma redução da contribuição dos modos flexurais e foi encontrada para um período de super-rede $\ell_p = 3,44$ nm ($d = 1,72$ nm). Ela vale 89,4 W/m·K e é cerca de 89% menor do que o valor obtido para uma nanofita uniforme de grafeno. Portanto, esse material é um candidato promissor para aplicações em dispositivos termoelétricos da próxima geração [81, 83], o que encoraja o desenvolvimento de novas estratégias para reduzir ainda mais sua condutividade térmica.

Capítulo 4

Transporte Térmico em Nanofitas BNC Quase-Periódicas I

No capítulo anterior foi visto que as nanofitas BNC periódicas apresentam condutividades térmicas muito menores do que as das nanofitas de grafeno e hBN isoladas, o que as tornam uma classe de material de grande interesse para indústria de dispositivos termoelétricos. No entanto, considerar outros tipos de super-redes BNC, além das periódicas, pode ser uma maneira ainda mais eficiente de reduzir sua condutividade térmica. O mecanismo defendido por trás dessa hipótese se baseia na premissa de que um desvio da periodicidade reduz a simetria de translação do sistema, o que pode dificultar o transporte térmico por fônons, como foi observado para super-redes hierárquicas de grafeno isotopicamente modificado [62] e de nanofios de Si/Ge [85]. Em casos mais extremos, quando a super-rede não possui uma simetria de translação, foi observado tanto teoricamente [152, 153] quanto experimentalmente [154] que os portadores de calor sofrem efeito de localização, que é um fenômeno físico que sinaliza a ausência de transmissão de ondas em meios desordenados [155, 156]. Uma consequência direta disso é que, para sistemas suficientemente maiores que o comprimento de localização, quando a transmissão de fônons decai exponencialmente [156], o transporte térmico será predominantemente incoerente [157, 158, 159].

Neste capítulo, serão discutidos resultados inéditos de uma investigação sistemática do transporte térmico em super-redes quase-periódicas, que foram recentemente publicados no periódico *Carbon* [160]. Eles foram obtidos empregando o método RNEMD para nanofitas BNC quase-periódicas, cujas supercélulas foram construídas

seguindo a sequência de Fibonacci, onde os domínios grafeno e o hBN foram atribuídos a cada um dos elementos dessa sequência. Também foi investigado o transporte térmico de nanofitas BNC aleatórias, que servirão como referência para avaliar os impactos causados pela quase-periodicidade nos regimes de transporte coerente e incoerente.

4.1 A Sequência de Fibonacci

Por definição, a sequência de Fibonacci[1] é uma sequência infinita de números inteiros na qual, cada termo subsequente corresponde à soma do último e penúltimo número da sequência. Partindo de 0 e 1 os números que seguem a sequência de Fibonacci são: $1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, \cdots$. Existem diferentes maneiras de definir essa sequência e é fácil provar que todas elas são equivalentes entre si [59]. Uma definição baseada numa relação de recorrência para a G-ésima geração (S_G) pode ser expressa de acordo com a equação abaixo:

$$S_G = S_{G-1}S_{G-2} \qquad (\text{com } G \geq 2). \tag{4.1}$$

Logo, a construção de um algoritmo que usa essa relação requer duas condições iniciais a serem escolhidas, S_0 e S_1, como segue no diagrama abaixo:

Relação de Recorrência para a Sequência de Fibonacci

Seja $S_0 \equiv \mathbf{B}$ e $S_1 \equiv \mathbf{A}$. Logo, da Eq. (4.1) obtém-se:

$$\begin{aligned}
S_2 = S_1S_0 \quad &\Longrightarrow \quad S_2 \equiv \mathbf{AB} \\
S_3 = S_2S_1 \quad &\Longrightarrow \quad S_3 \equiv \mathbf{ABA} \\
S_4 = S_3S_2 \quad &\Longrightarrow \quad S_4 \equiv \mathbf{ABAAB} \\
S_5 = S_4S_3 \quad &\Longrightarrow \quad S_5 \equiv \mathbf{ABAABABA} \\
S_6 = S_5S_4 \quad &\Longrightarrow \quad S_6 \equiv \mathbf{ABAABABAABAAB} \\
\vdots \quad &\Longrightarrow \quad \vdots \\
S_G = S_{G-1}S_{G-2} \quad &\Longrightarrow \quad S_G \equiv \mathbf{ABAABABAABAAB}\cdots
\end{aligned}$$

[1] A sequência de Fibonacci foi popularizada a partir de um problema envolvendo o crescimento populacional de coelhos, abordado no livro *Liber Abaci* (Livro do Cálculo) de 1202 [161, 162]. Esse livro foi escrito por Leonardo de Pisa, também conhecido como Leonardo Fibonacci, cujo cognome é oriundo da abreviação em latim *filius Bonacci* (filho de Bonacci).

Alternativamente, a sequência de Fibonacci pode ser obtida por meio de uma regra de substituição (ou inflação), tal que [59]:

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{AB} \qquad \text{e} \qquad \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}. \tag{4.2}$$

Para uma dada geração de Fibonacci, o número total de elementos é definido pelo número de Fibonacci F_G, expresso como [59]:

$$F_G = F_{G-1} + F_{G-2} \qquad (\text{com } G \geq 2), \tag{4.3}$$

onde, inicialmente $F_0 = F_1 = 1$. Além disso, para uma dada geração o termo F_{G-1} fornece o número de elementos do tipo **A** e F_{G-2} fornece o número de elementos do tipo **B**. Conforme a geração de Fibonacci aumenta ($G \gg 2$), a razão F_{G-1}/F_{G-2} se aproxima de um número irracional φ, conhecido como *razão de ouro* (ou *número de ouro*), que aparece em vários padrões da natureza [161, 162], tal que:

$$\varphi = \lim_{G\rightarrow} \frac{F_{G-1}}{F_{G-2}} = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1,618034\cdots . \tag{4.4}$$

Opcionalmente, o número de Fibonacci para uma dada geração pode ser obtido a partir da razão de ouro através da relação [59]:

$$F_G = \frac{\varphi^{(G+1)} - (-\varphi)^{-(G+1)}}{\sqrt{5}} \qquad (\text{para } G \geq 0). \tag{4.5}$$

Isso significa que uma sequência de números racionais (ou seja, os números de Fibonacci) pode ser obtida a partir de números irracionais! A demonstração dessa expressão é feita no Apêndice D.

4.2 Nanofitas BNC Quase-Periódicas

As nanofitas BNC quase-periódicas foram construídas distribuindo os domínios de grafeno e hBN com tamanhos equivalentes de acordo com a sequência de Fibonacci, em que cada geração corresponde a uma supercélula diferente, como mostra a Figura 4.1 (a). Em seguida, essas supercélulas foram replicadas na direção perpendicular às interfaces para formar as nanofitas quase-periódicas, como ilustra a Figura 4.1 (b).

No total foram investigadas 7 gerações, da segunda à oitava (de 2G até 8G), com 7 tamanhos de domínios diferentes, entre d = 0,43 nm e 4,30 nm, o suficiente para discernir sobre o transporte de calor dessa nanoestrutura.

O número de domínios da supercélula cresce rapidamente com a geração e coincide com seu respectivo número de Fibonacci F_G. Foram considerados os elementos do tipo-**A** como sendo domínios de hBN e os elementos do tipo-**B** como sendo domínios de grafeno. Assim, à medida que a geração aumenta, a razão entre o número de domínios de hBN e o número de domínios de grafeno se aproxima do número de ouro φ. O motivo dessa escolha se deve ao fato de que a condutividade térmica de nanoestruturas BNC cai com a concentração de hBN, o que talvez melhore sua eficiência termoelétrica [81, 82]. Uma vez que os elementos do tipo-**A** são os mais presentes na sequência de Fibonacci, como mostra os padrões apresentados na Figura 4.1 (a), espera-se que essa escolha seja a mais conveniente para reduzir a condutividade térmica.

A Figura 4.1 (b) ilustra algumas amostras de nanofitas construídas a partir das supercélulas que seguem a sequência de Fibonacci. Note que a segunda geração retoma o caso periódico, discutido no Capítulo 3. Além disso, as supercélulas das demais gerações podem conter domínios desemparelhados de grafeno e hBN, diferentemente do caso periódico. Outro detalhe fundamental é o comprimento do período de superrede ℓ_p, que é medido em função de d como:

$$\ell_p(d) = F_G \cdot d. \tag{4.6}$$

onde F_G é o número de Fibonacci, calculado conforme a Eq. (4.3). Também é possível escrever ℓ_p em função da geração G a partir da Eq. (4.5) (ver Apêndice D.1):

$$\ell_p(G) = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot \varphi^{(G+1)} \cdot d. \tag{4.7}$$

Na Tabela 4.1 são listados todos os valores de ℓ_p que foram investigados. Eles variam de $\ell_p = 0,86$ nm a 146 nm.

As nanofitas BNC quase-periódicas foram simuladas seguindo o mesmo padrão das nanofitas BNC periódicas [ver Figura 3.3 (b)]. Ou seja, elas possuem uma largura nominal fixa de 5 nm ao longo da direção y e uma espessura de $0,335$ nm ao longo da direção z. O comprimento total das nanofitas ao longo da direção x foi calculado a

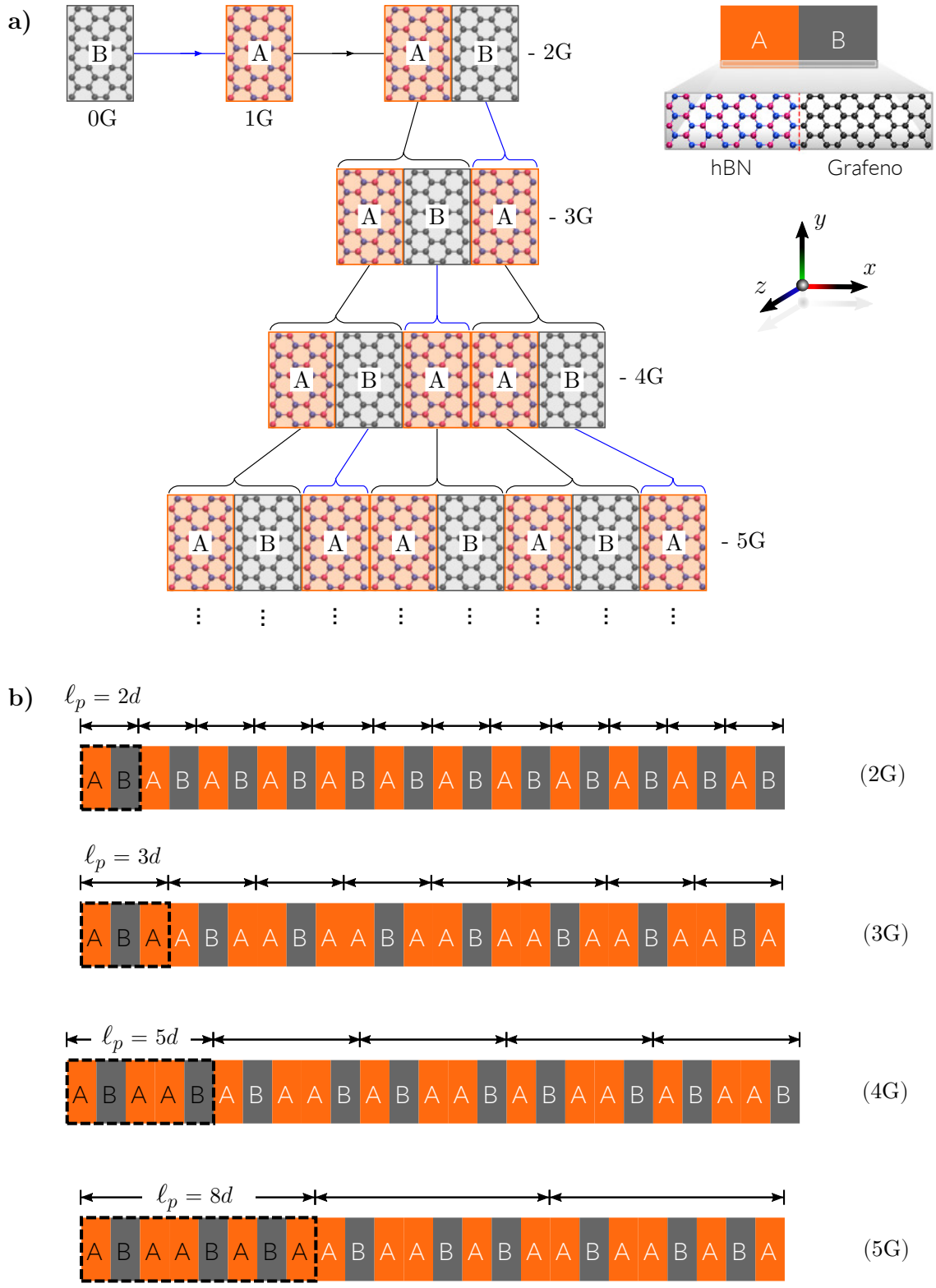


Figura 4.1: (a) Disposição dos domínios de hBN (A) e grafeno (B) até a quinta (5G) geração de Fibonacci. Cada geração corresponde a uma supercélula diferente. (b) Representação das nanofitas quase-periódicas até a quinta geração (5G). Elas foram obtidas replicando suas respectivas supercélulas na direção x.

Tabela 4.1: Lista dos períodos de super-rede ℓ_p das nanofitas BNC quase-periódicas com tamanho de domínio d.

	Período de Super-rede - ℓ_p (nm)						
d (nm)	2G	3G	4G	5G	6G	7G	8G
0,43	0,86	1,29	2,15	3,44	5,59	9,03	14,6
0,86	1,72	2,58	4,30	6,88	11,2	18,1	29,2
1,29	2,58	3,87	6,45	10,3	16,8	18,1	43,9
1,72	3,44	5,16	8,60	13,8	22,4	36,1	58,5
2,58	5,16	7,74	12,9	20,6	33,5	54,2	87,7
3,44	6,88	10,3	17,2	27,5	44,7	72,2	117,0
4,30	8,60	12,9	21,5	34,4	55,9	90,3	146,2

partir das Eqs. (3.4) e (4.6), tal que:

$$L = n \cdot \ell_p = n \cdot F_G \cdot d, \tag{4.8}$$

onde n são inteiros positivos. Foram usadas condições de contorno periódicas na direção x e condições de contorno livres nas outras direções. Além disso, os sistemas foram inicialmente equilibrados à 300 K para manter pressão nula em todas as direções da célula de simulação (ver Seção 2.9.2).

4.3 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho das Nanofitas

A Figura 4.2 apresenta a dependência da condutividade térmica com o comprimento total das nanofitas BNC quase-periódicas, cujas supercélulas foram construídas considerando da segunda à oitava geração de Fibonacci (2G - 8G). Os painéis (a) - (d) ilustram o comportamento de $\kappa(L)$ para 4 dos 7 tamanhos de domínios investigados, $d = 0,43$ nm, 0,86 nm, 1,72 nm e 3,44 nm, respectivamente. As medidas foram extraídas através do método RNEMD e, análogo ao que foi feito na Seção 3.4 para o caso periódico, as curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (2.68):

$$\frac{1}{\kappa(L)} = \frac{1}{\kappa}\left(1 + \frac{\Lambda}{L}\right), \tag{4.9}$$

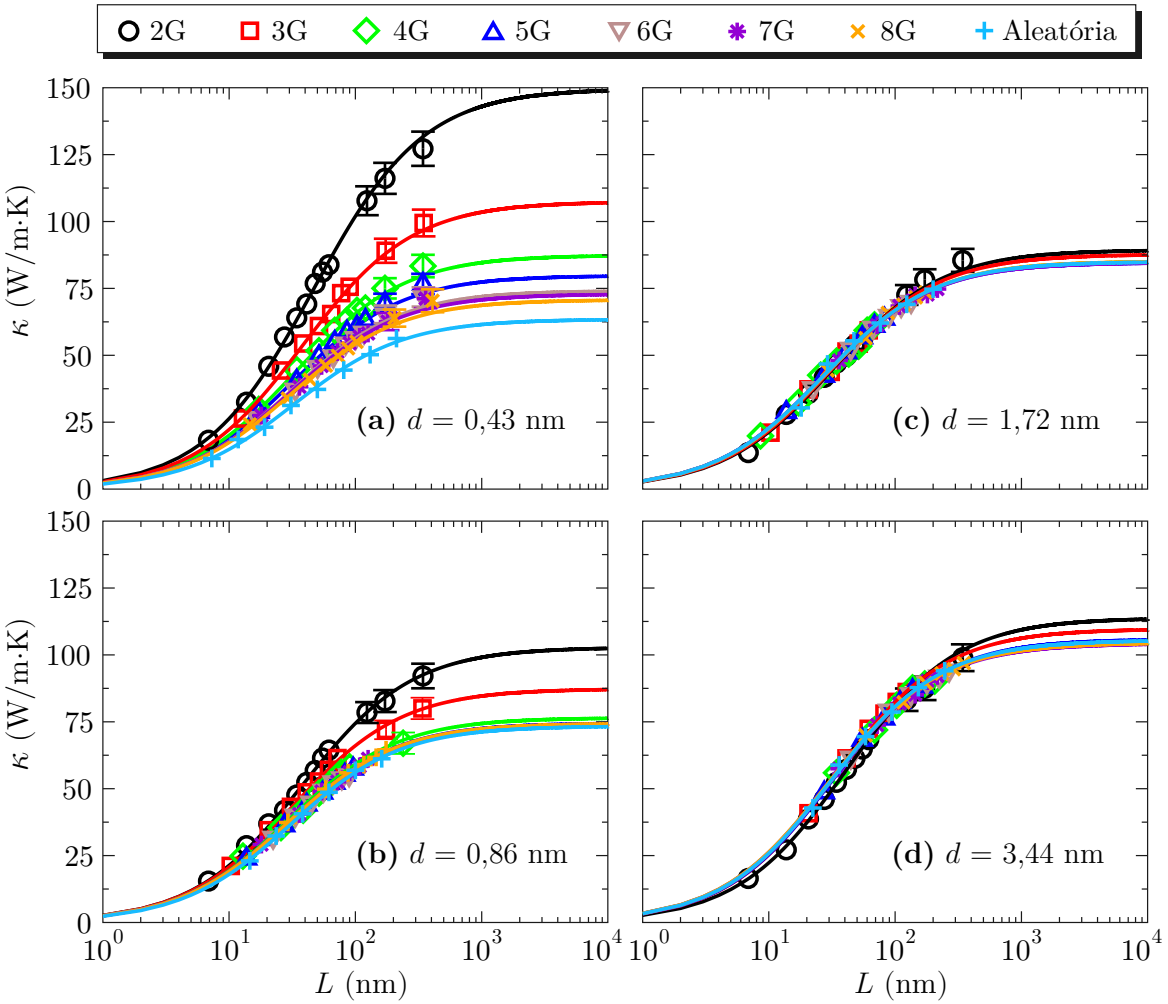


Figura 4.2: Dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas para: (a) $d = 0,43$ nm, (b) $d = 0,86$ nm, (c) $d = 1,72$ nm e (d) $d = 3,44$ nm.

onde κ é a condutividade térmica intrínseca do material (independente do comprimento) e Λ é o livre caminho médio efetivo dos fônons. As medições que possuem barra de erro foram incluídas posteriormente ao ajuste para avaliar o poder preditivo dessa equação para o caso quase-periódico. Foi encontrada uma diferença menor que 5% entre os valores da condutividade térmica desses novos dados e suas curvas correspondentes. Portanto, a Eq. (4.9) apresenta boa fidelidade para descrever o comportamento de $\kappa(L)$ tanto para nanofitas BNC periódicas quanto quase-periódicas. Também é possível identificar os três regimes de transporte de calor discutidos na Seção 3.1 para nanofitas uniformes de grafeno e hBN. A Figura 4.2 também inclui os dados de uma super-rede aleatória, que não possui simetria de translação. Esses sistemas foram gerados a partir da distribuição aleatória dos domínios de grafeno e hBN, ficando sujeitos a duas restrições:

i) Os domínios do tipo **B** (grafeno) nunca se repetem;

ii) A razão entre o número de domínios do tipo **A** e do tipo **B** ($N_{\mathbf{A}}/N_{\mathbf{B}}$) é a mais próxima possível do número de ouro φ.

Essas restrições são necessárias para aleatorizar sistematicamente os domínios de grafeno e hBN, preservando a densidade de interfaces e número de domínios das nanofitas quase-periódicas. Além disso, a condutividade térmica de cada nanofita aleatória foi obtida tomando a média de três simulações independentes. Em geral, espera-se que os fônons coerentes sofram localização entre os reservatórios de calor dessas nanofitas [152, 154, 157]. Assim, quando o seu comprimento for suficientemente maior que o comprimento de localização, o transporte térmico será predominantemente incoerente [157, 158, 159]. A partir de agora, isso será chamado de "limite aleatório".

De acordo com a Figura 4.2, a quase-periodicidade afeta de maneira apreciável o transporte térmico das nanofitas com domínios pequenos ($d < 1,72$ nm). De fato, para $d = 0,43$ nm [painel (a)], $\kappa(L)$ diminui à medida que a geração aumenta, aproximando-se gradualmente do limite aleatório. O mesmo ocorre para $d = 0,86$ nm [painel (b)] até a quarta geração (4G), quando $\kappa(L)$ atinge o limite aleatório. Por outro lado, para $d \geq 1,72$ nm [painéis (c) e (d)], não é observada nenhuma mudança significativa entre os casos periódico (2G), quase-periódico (demais gerações) e aleatório, de modo que, o transporte térmico é predominantemente incoerente. Uma vez que a supercélula e o número de interfaces da nanofita aumenta em função da geração (Figura 4.1), a redução gradual de $\kappa(L)$ para $d < 1,72$ nm [painéis (a) e (b) da Figura 4.2] pode estar relacionada com a supressão do transporte térmico coerente. Contudo, para reforçar essa hipótese outras análises precisam ser feitas.

4.4 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho dos Domínios

A Eq. (4.9) foi usada para estimar a condutividade térmica intrínseca κ e o livre caminho médio efetivo dos fônons Λ das nanofitas BNC quase-periódicas, semelhante ao que foi feito na Seção 3.4 para o caso periódico. As Tabelas 4.2 e 4.3 contêm uma lista completa dos valores obtidos para κ e Λ, respectivamente. Para facilitar a análise do transporte térmico para as nanofitas BNC quase-periódicas, a Figura 4.3 ilustra κ

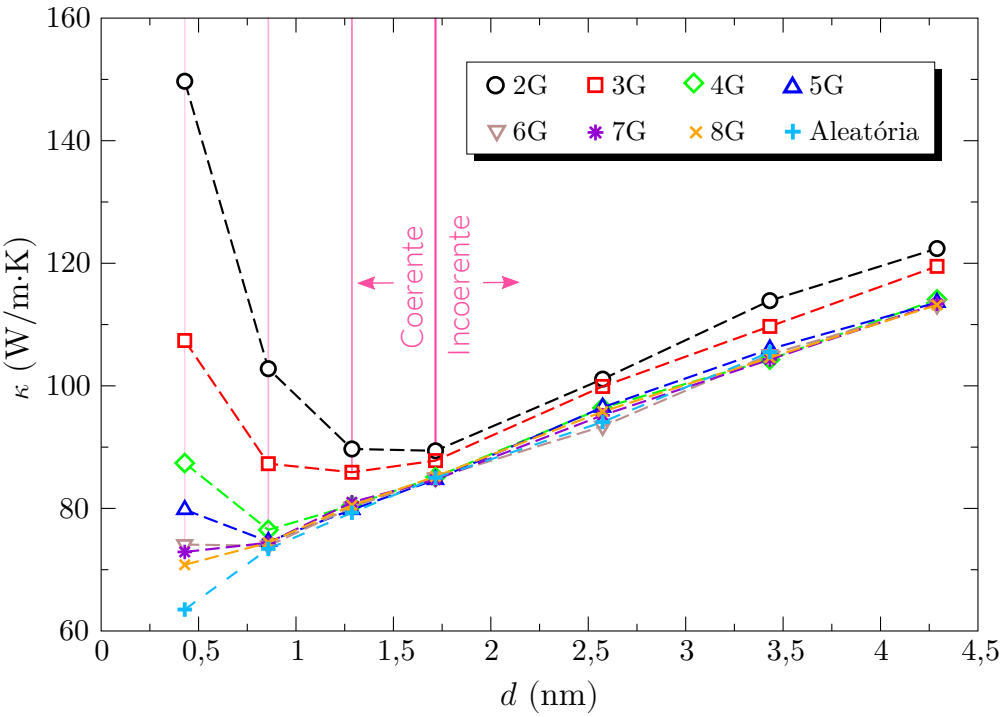


Figura 4.3: Condutividade térmica κ versus tamanho de domínios d. Para $d < 1,72$ nm, κ é fortemente impactada com a quebra da periodicidade. Para $d \geq 1,72$ nm, κ é sempre proporcional a d e deve assumir os mesmos valores para gerações $\geq$ 4G. À medida que a geração aumenta, a condutividade térmica mínima se desloca gradualmente para $d < 1.72$ nm, e assume valores cada vez menores.

em função de d para cada geração. Ela também inclui o valor de κ para nanofitas BNC aleatórias, construídas respeitando as restrições expostas na seção anterior. O caso periódico (2G) sempre apresenta valores de κ maiores do que os das demais gerações, que se aproximam gradualmente do limite aleatório. Mas, semelhante ao caso periódico, as nanofitas quase-periódicas também podem apresentar uma condutividade térmica mínima em função do tamanho dos domínios, que indica a transição coerente-incoerente do regime de transporte térmico. A Figura 4.3 também mostra que, à medida que a geração aumenta, a condutividade térmica mínima se desloca para domínios inferiores à $d = 1,72$ nm, tornando-se monotônica a partir da sétima geração (7G). De fato, a condutividade térmica mínima para o caso periódico (2G) aparece em $d = 1,72$ nm, para a terceira geração (3G) ela aparece em $d = 1,29$ nm, para a quarta (4G), quinta (5G) e sexta (6G) gerações ela aparece em $d = 0,86$ nm. Finalmente, a partir da sétima geração o comportamento de κ em função d se torna monotônico. Considerando que a incerteza dessas medições é de 5 %, não é descartada a possibilidade de que a condutividade térmica seja monotônica a partir da sexta geração.

Tabela 4.2: Medições da condutividade térmica intrínseca κ (independente do comprimento) para nanofitas quase-periódicas com diferentes tamanhos de domínios d.

	Condutividade Térmica κ (W/m · K)						
d (nm)	2G	3G	4G	5G	6G	7G	8G
0,43	149,7	107,4	87,4	79,8	74,1	72,9	70,8
0,86	102,8	87,3	76,5	74,6	73,9	74,4	74,7
1,29	89,7	85,9	80,5	79,8	80,2	81,0	80,5
1,72	89,4	86,3	86,1	84,7	85,0	84,7	85,2
2,58	101,1	99,9	96,4	96,5	93,4	95,2	95,8
3,44	114,3	109,7	104,3	106,0	105,1	104,3	104,6
4,30	122,4	119,5	114,1	113,6	113,2	113,4	113,0

Tabela 4.3: Medições do livre caminho médio efetivo Λ dos fônons para nanofitas quase-periódicas com diferentes tamanhos de domínios d.

	Livre Caminho Médio Λ (nm)						
d (nm)	2G	3G	4G	5G	6G	7G	8G
0,43	46,8	38,3	33,5	31,7	31,6	31,1	30,6
0,86	38,2	32,2	29,5	29,2	28,7	29,0	29,4
1,29	32,5	28,7	31,6	29,2	30,0	31,2	29,8
1,72	31,8	29,0	27,6	27,1	27,6	27,1	27,6
2,58	38,3	27,8	30,2	27,6	26,8	27,7	27,9
3,44	41,4	33,3	29,8	31,7	30,6	29,7	29,7
4,30	43,6	36,1	34,3	34,1	33,5	33,2	33,0

A presença de uma condutividade térmica mínima para algumas gerações sugere que as nanofitas BNC quase-periódicas podem formar seus próprios fônons coerentes através de interferências construtivas. Particularmente, a Figura 4.3 mostra que, para $d = 0,43$ nm, onde os efeitos do transporte térmico coerente são mais presentes, um aumento da geração reduz gradualmente a condutividade térmica. Apesar disso, até a oitava geração o seu valor ainda está acima do limite aleatório ($\sim 63,5$ W/m·K). Isso indica que o transporte térmico coerente é gradualmente suprimido com a geração e, apesar de não haver mais uma transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente, ainda há fônons com comprimentos de onda suficientemente longos, que interferem construtivamente e superam várias interfaces sem perder sua informação de fase. Ou seja, quando os domínios assumem o menor tamanho possível ainda há de haver transporte térmico coerente mesmo para as maiores gerações.

4.5 Decomposição da Condutividade térmica

A condutividade termica global de uma super-rede reúne as contribuições dos regimes de transporte coerente $\kappa_{\text{coe.}}$ e incoerente $\kappa_{\text{inc.}}$, de modo que ela pode ser expressa como [157]:

$$\kappa = \kappa_{\text{coe.}} + \kappa_{\text{inc.}}. \tag{4.10}$$

Partindo desse princípio, Wang et al. (2014) desenvolveram um modelo capaz de decompor $\kappa_{\text{coe.}}$ e $\kappa_{\text{inc.}}$ de uma super-rede, a partir da condutividade térmica da sua contraparte aleatória [157]. Eles usaram o fato de que super-redes aleatórias, em particular, não apresentam uma simetria translacional e a contribuição do regime coerente deve decair exponencialmente com o comprimento do sistema, devido aos efeitos de localização [156]. Como consequência, quando o comprimento da super-rede aleatória é muito maior que o comprimento de localização, a contribuição do regime de transporte térmico coerente pode ser negligenciada e apenas os fônons incoerentes contribuem para sua condutividade térmica $\kappa_{\text{ale.}}$, de modo que, $\kappa_{\text{ale.}} = \kappa_{\text{inc.}}$. Portanto, considerando super-redes suficientemente longas, conhecendo sua condutividade térmica global e a condutividade térmica de sua contraparte aleatória, é possível usar a Eq. (4.10) para estimar a condutividade térmica devido à contribuição do regime de transporte térmico coerente, tal que [157]:

$$\kappa_{\text{coe.}} = \kappa - \kappa_{\text{ale.}}. \tag{4.11}$$

Aqui é feito uma descrição simplificada do modelo de Wang et al. (2014) [157]. Detalhes da sua versão original, bem como sua aplicação para esse estudo, são apresentados no Apêndice C.

A Figura 4.4 apresenta a contribuição percentual do transporte térmico coerente para a condutividade térmica de nanofitas BNC quase-periódicas, normalizada pela sua respectiva condutividade térmica global:

$$\text{Contribuição de } \kappa_{\text{coe.}} = \left(\frac{\kappa_{\text{coe.}}}{\kappa}\right) \cdot 100. \tag{4.12}$$

Os valores de $\kappa_{\text{coe.}}$ foram obtidos a partir da Eq. (4.11) considerando os dados da Figura 4.3. Note que, para as nanofitas com domínios de $0,43$ nm, a contribuição dos fônons coerentes varia gradualmente de $\sim 60\%$ para a segunda geração a 10% para a

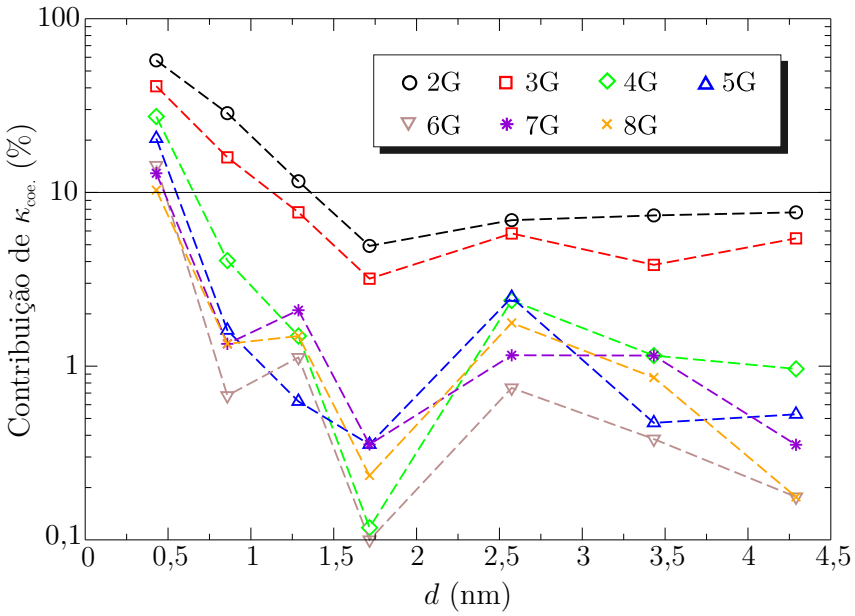


Figura 4.4: Contribuição coerente da condutividade térmica global ($\kappa_{\text{coe.}}$) em função do tamanho dos domínios d. Para $d = 0.43$ nm a contribuição do regime de transporte coerente diminui gradualmente com a geração, mas é sempre superior a ~ 10 % até a oitava geração. Para $d \geq 1,72$ nm, pelo menos 90% da condutividade térmica é devido ao regime de transporte incoerente.

oitava geração. Para $d = 0,86$ nm, apenas a segunda e a terceira geração apresentam uma contribuição maior que 10% dos fônons coerentes para a condutividade térmica global. Para $d \geq 1,72$ nm, pelo menos 90% da condutividade térmica em super-redes BNC quase-periódicas é devido ao transporte térmico incoerente. Finalmente, para $d > 0,86$ nm e a partir da quarta geração a contribuição do transporte térmico coerente é praticamente nula. Portanto, a análise baseada na decomposição da condutividade térmica corrobora com as conclusões tiradas da Figura 4.3 em relação à redução do transporte térmico coerente e mostra como a quebra da periodicidade e o tamanho dos domínios pode influenciá-lo.

4.6 Estimativa de um Comprimento de Onda Crítico

Em geral, espera-se que o comprimento de onda dos fônons que contribuem para o transporte térmico seja da ordem do período de super-rede ℓ_p quando a condutividade térmica assume seu valor mínimo [53, 54]. Para as nanofitas BNC quase-periódicas o período de super-rede é dado por $\ell_p(d) = F_G \cdot d$, em que F_G é o número de Fibonacci, como foi visto na Eq. (4.6). A relação completa dos valores ℓ_p está na Tabela 4.1. A

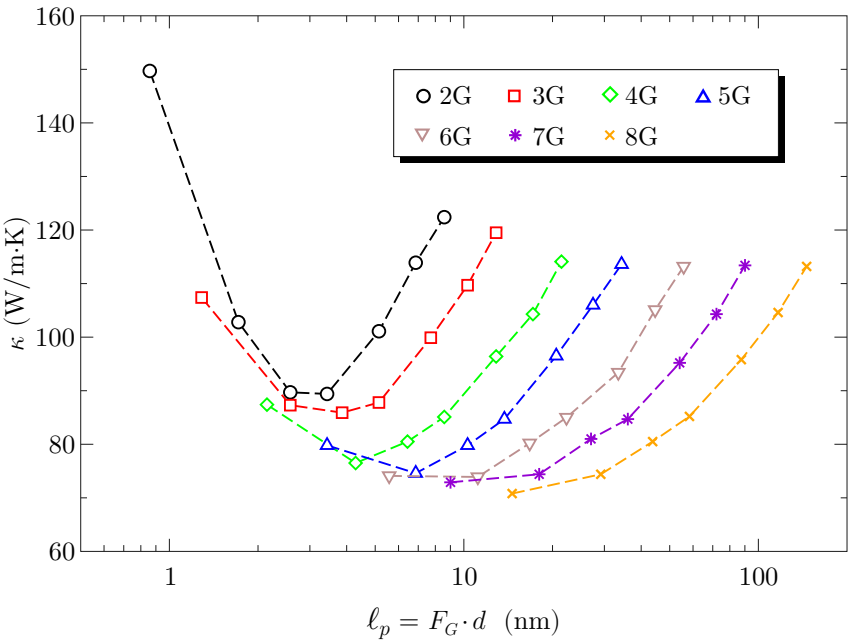


Figura 4.5: Condutividade intrínseca κ em função do período de super-rede ℓ_p. O período de super-rede em que a condutividade térmica assume seu valor mínimo é da ordem do comprimento de coerência dos fônons λ.

Figura 4.5 apresenta κ em função de ℓ_p. A partir dela foi possível estimar os valores de λ para as nanofitas quase-periódicas, apenas identificando os valores de ℓ_p em que a condutividade térmica mínima aparece. Dessa forma, foi encontrado $\lambda \sim 3,44$ nm para segunda geração (2G), $\sim 3,87$ nm para a terceira geração (3G), $\sim 4,30$ nm para a quarta geração (4G), $\sim 6,88$ nm para a quinta geração (5G) e $\sim 11,2$ nm para a sexta geração (6G), como é ilustrado na Figura 4.6. Uma vez que a condutividade térmica mínima desaparece para gerações superiores a 6G e, portanto, o transporte térmico se torna predominantemente incoerente, não é possível estimar λ para essas gerações por meio dessa análise. Mesmo assim, fica claro que ele aumenta com a geração.

Uma dúvida que pode surgir é: por que o comprimento de coerência dos fônons aumenta com a geração e a contribuição do regime de transporte térmico coerente diminui? o comprimento de coerência deve ser entendido como um parâmetro crítico, tal que, os fônons com comprimentos de onda menores que λ não conseguem transportar calor coerentemente. Logo, o aumento de λ com a geração indica que o regime de transporte térmico coerente é cada vez menos favorecido. De fato, à medida que a supercélula das nanofitas aumenta de uma geração para outra, parte dos portadores de calor, que outrora contribuíam para o transporte térmico coerente, passam a possuir

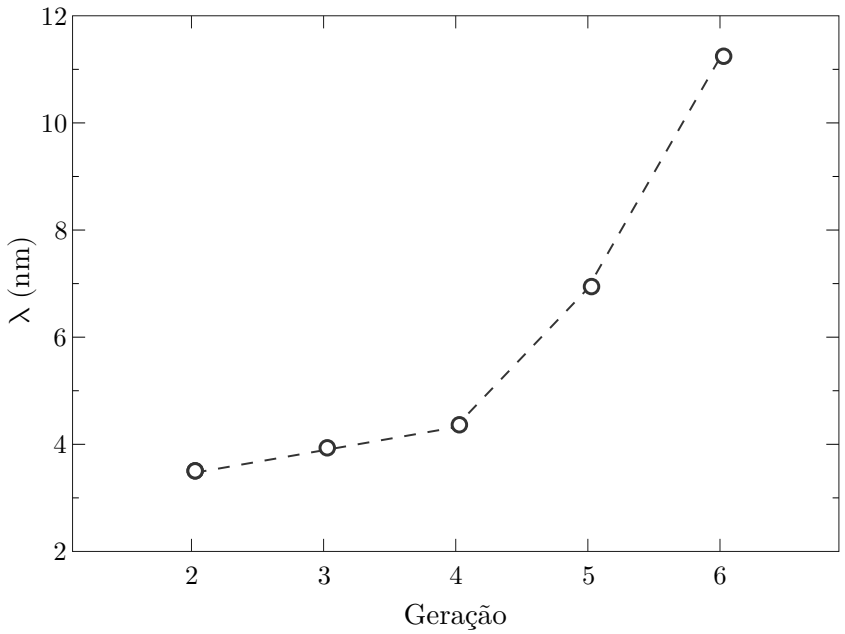


Figura 4.6: Estimativa do comprimento de coerência λ em relação a geração de Fibonacci. Conforme a geração aumenta, apenas os fônons com comprimentos de onda maiores que λ conseguem transportar calor coerentemente.

comprimentos de onda inferiores ao comprimento de coerência para a nova geração. Além disso, o aumento da geração naturalmente provoca uma redução da simetria de translação do sistema, de modo que esses fônons perdem sua informação de fase, o que dificulta a formação de novos fônons coerentes através de interferências construtivas.

4.7 Impacto da Quase-Periodicidade em κ, Λ e $\bar{v}_g$

A Figura 4.7 apresenta a influência da quase-periodicidade na condutividade térmica κ, no livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e na velocidade de grupo média $\bar{v}_g$ para nanofitas com domínios de diferentes tamanhos d. São apresentados apenas 4 dos 7 tamanhos de domínios investigados, d = 0,43 nm, 0,86 nm, 1,72 nm e 3,44 nm. Os painéis (a) e (b) apresentam κ e Λ em função da geração, respectivamente. Os dados foram obtidos na Seção 4.3 e estão listados nas Tabelas 4.2 e 4.3. Para $d = 0,43$ nm, tanto a condutividade térmica quanto o livre caminho médio efetivo dos fônons diminuem gradualmente até a oitava geração. Por outro lado, para $d \geq 0,86$ nm, ambos os valores de κ e Λ diminuem até a quarta geração e, então, passam a flutuar em torno de um valor médio à medida que a geração aumenta. Portanto, Λ determina o comportamento de κ para cada tamanho de domínio, satisfazendo a Eq. (2.67).

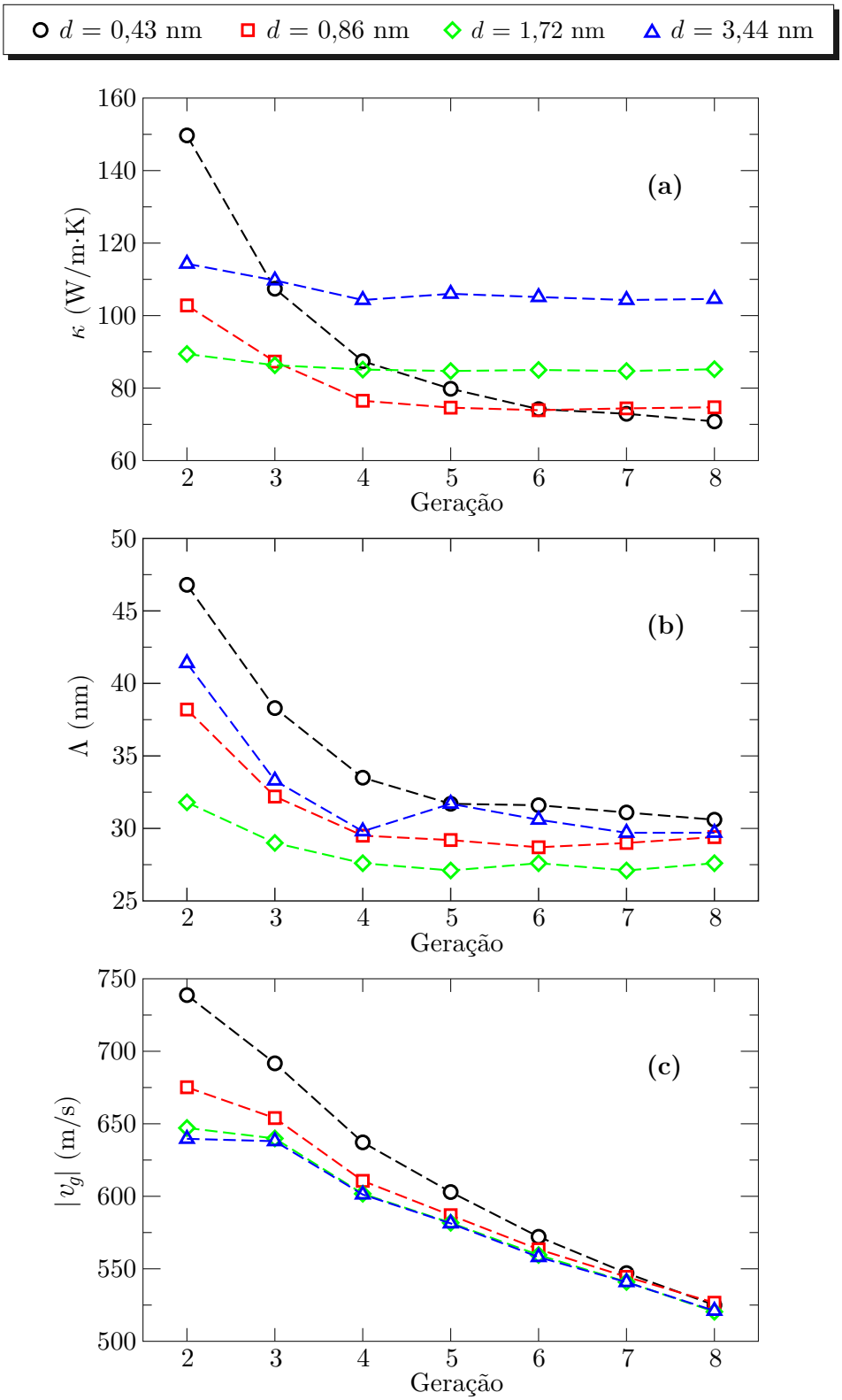


Figura 4.7: (a) Condutividade térmica intrínseca κ, (b) Livre caminho médio efetivo dos fônons Λ e (c) Módulo da velocidade de grupo média v_g em função da geração de Fibonacci. À medida que a geração aumenta, κ e Λ inicialmente diminuem e depois flutuam em torno de um valor médio, enquanto que v_g apenas diminui com a geração.

O painel (c) da Figura 4.7 apresenta o valor absoluto de $\bar{v}_g$ em função da geração, calculado diretamente da dispersão de fônons. Duas informações importantes são tiradas daqui: a primeira é que, para todos os tamanhos de domínios analisados, foi observada uma redução de $\bar{v}_g$ em função da geração quase-periódica. Isso ocorre porque, de acordo com Eq. (4.6), o período de super-rede aumenta com a geração induzindo a formação de minibandas na zona de Brillouin. A segunda é que, os valores de $\bar{v}_g$ são mais elevados para os domínios mais curtos, mas vão gradualmente se igualando à medida que d aumenta. De fato, conforme d aumenta, ocorrem menos interferências construtivas e os fônons ficam cada vez mais susceptíveis a espalhamentos difusos nas interfaces, análogo ao que foi observado para o caso periódico [ver Figura 3.6 (c)]. Para ilustrar melhor isso, os dados da Figura 4.7 (a) são apresentados sob uma nova perspectiva na Figura 4.8, em que os valores absolutos de $\bar{v}_g$ são plotados em função de d para cada geração. Note que, conforme a geração aumenta, $\bar{v}_g$ vai se tornando gradualmente constante em relação à d e assumindo valores cada vez menores. Portanto, a redução de $\bar{v}_g$ com a geração indica que a quase-periodicidade tem o potencial de suprimir o transporte térmico coerente. Esses resultados estão em consonância com a Figura 4.3, que mostra a condutividade térmica em função de d vai se tornando monotônica à medida que a geração aumenta.

Na Figura 4.8 também é observado que, à medida que d aumenta, a velocidade de grupo média para a terceira geração (quadrados vermelhos) vai assumindo valores cada vez mais próximos dos obtidos para o caso periódico (círculos pretos). Isso se deve às condições de contorno usadas para simular esse sistema, que o torna um novo caso periódico, como mostra a Figura 4.9. De fato, a supercélula referente a terceira geração de Fibonacci é representada como **ABA**. Logo, replicando-a na direção x, obtém-se a nanofita representada na Figura 4.9 (a), em que o retângulo tracejado preto indica sua supercélula. Uma vez que essa supercélula é invariante frente a um deslocamento na direção x, ela pode ser representada como **AAB**, como ilustra a Figura 4.9 (b). Mas, como não existem interfaces entre dois domínios idênticos consecutivos, a nanofita da terceira geração também assume um caráter periódico, como ilustra a Figura 4.9 (c). No entanto, sua supercélula possui um domínio de hBN (**A**) duas vezes maior que o domínio de grafeno (**B**), diferentemente da segunda geração que apresenta domínios de grafeno e de hBN de mesmo tamanho.

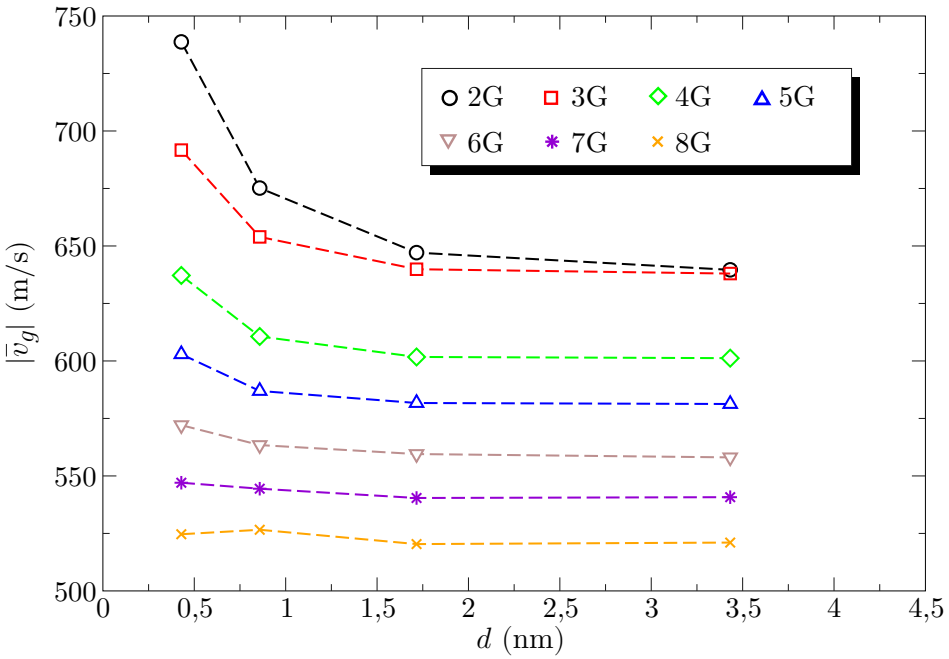


Figura 4.8: Módulo de v_g em função do tamanho dos domínios d. À medida que a geração aumenta, v_g diminui e vai gradualmente se tornando constante em relação a d.

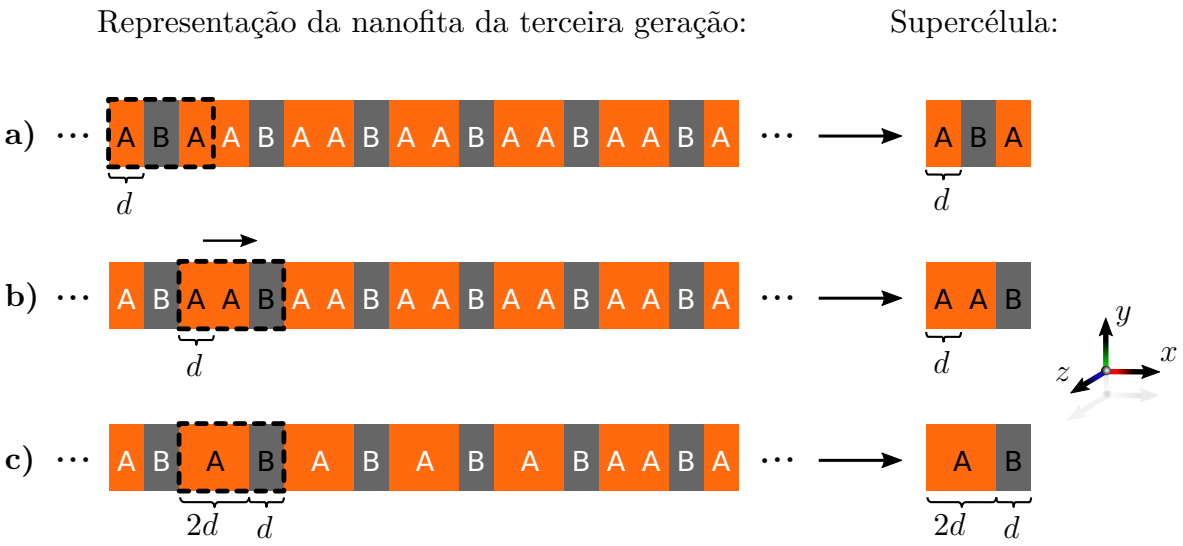


Figura 4.9: Representação da nanofita e da supercélula da terceira geração de Fibonacci. (a) A nanofita é obtida replicando a supercélula (retângulo tracejado preto) na direção x. (b) Devido às condições de contorno periódicas, a supercélula é invariante frente a um deslocamento nessa direção, de modo que ela pode ser redesenhada. (c) Uma vez que não existem interfaces entre dois domínios idênticos consecutivos, se inicialmente esse sistema for construído com domínios de tamanho d, essa nanofita será periódica, mas com domínios de hBN (**A**) duas vezes maiores que os de grafeno (**B**).

De acordo com a Figura 4.8, a incompatibilidade no tamanho dos domínios da terceira geração é refletida apenas no regime de transporte térmico coerente ($d < 1,72$ nm), como indica a redução da velocidade de grupo média em relação à segunda geração. Por outro lado, no regime de transporte térmico incoerente ($d \geq 1,72$ nm), a incompatibilidade do tamanho dos domínios da terceira geração pode ser negligenciada, de modo que sua velocidade de grupo média vai assumindo valores cada vez mais próximos aos da segunda geração. Note que isso está em consonância com os resultados apresentados na Figura 4.3 para a condutividade térmica desses sistemas.

4.8 Análise Espectral da População de Fônons

Ao longo deste capítulo foi visto que a quase-periodicidade pode suprimir o transporte térmico coerente em nanofitas BNC. De acordo com a Figura 4.4, a contribuição do transporte térmico coerente ocorre principalmente para domínios pequenos ($d < 1,72$ nm). Portanto, analisar o espectro de fônons desses sistemas pode ajudar a desvendar quais são os modos mais impactados com a quebra da periodicidade. Uma maneira de observar isso é por meio das mudanças na população de fônons Δn, relativo a um sistema cujo transporte térmico é predominantemente incoerente para todas as gerações ($d > 1,72$ nm). Aqui, Δn foi calculado a partir da razão entre o número de ocupação de cada sistema em relação ao sistema com $d = 3,44$ nm, conforme descrito na Eq. (3.5) [151]:

$$\Delta \mathrm{n}(\omega) = \frac{1 + \int_0^{\omega} D(\omega')_d \, d\omega'}{1 + \int_0^{\omega} D(\omega')_{d=3,44 \text{ nm}} \, d\omega'} - 1, \tag{4.13}$$

onde $D(\omega)_d$ é a densidade de estados vibracionais total de um sistema com domínios de tamanho d, indicado pelo subscrito. Os painéis de (a) a (e) da Figura 4.10 apresentam as mudanças na população de fônons total da segunda à sexta geração de Fibonacci, respectivamente, para supercélulas com $d = 0,43$ nm, 0,86 nm e 1,72 nm, relativo ao sistema com $d = 3,44$ nm. A análise desses dados é feita numa faixa de frequência de até 10 THz, pois, os modos acústicos (fônons de baixa frequência) são os principais responsáveis pelo transporte térmico, como foi discutido na Seção 3.7.

Para $d = 0,43$ nm (curvas pretas), é observado que um aumento na geração quase-periódica induz mudanças na população de fônons até a quinta geração e se

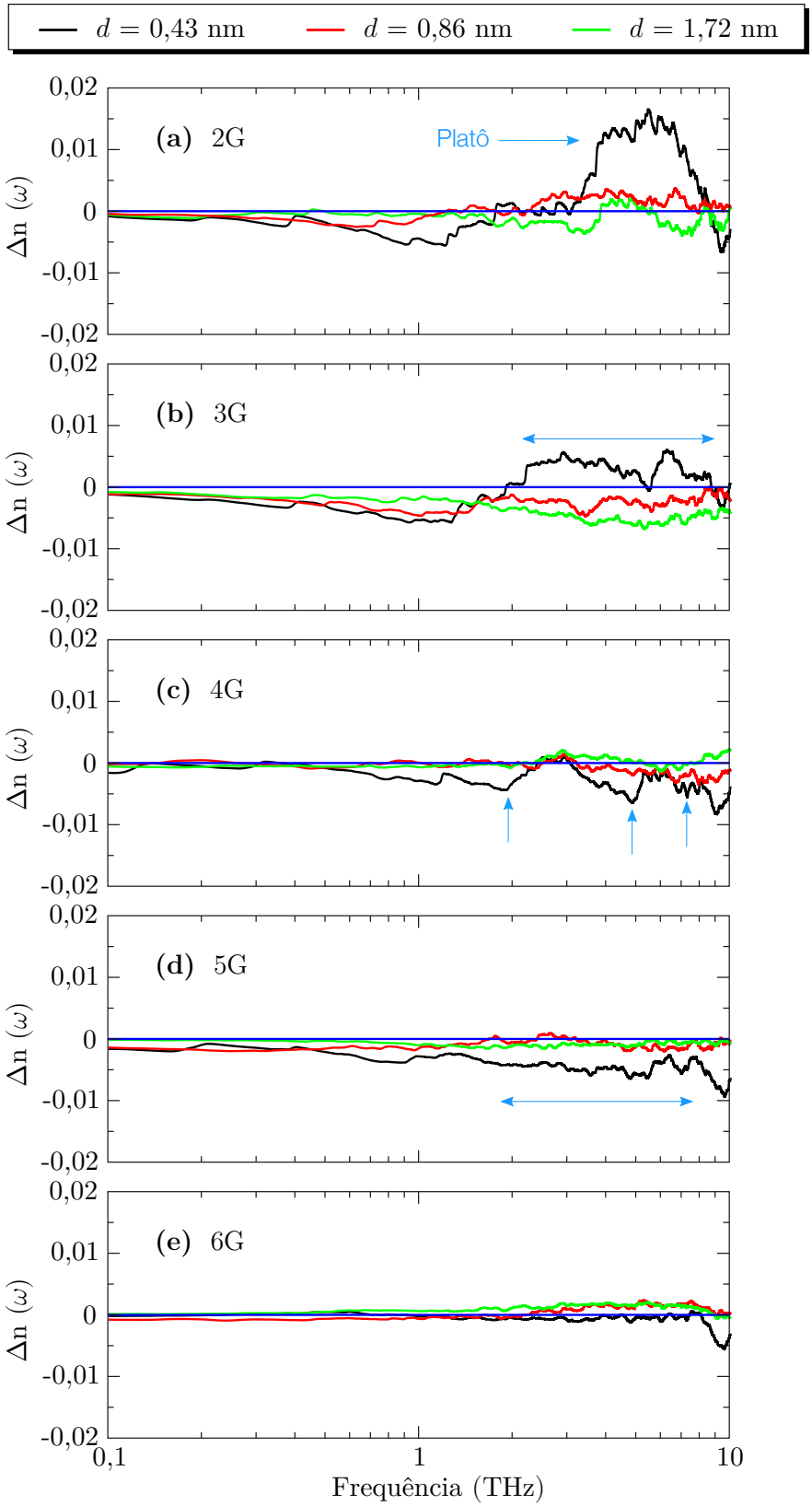


Figura 4.10: Principais mudanças na população de fônons total (setas azuis) devido ao aumento na geração, relativas a um sistema com tamanho de domínio $d = 3,44$ nm, cujo transporte térmico é predominantemente incoerente. Os painéis de (a) a (e) apresentam Δn da segunda à sexta geração de Fibonacci, respectivamente.

torna *flat* para gerações superiores. Para $d = 0,86$ nm (curvas vermelhas) e $d = 1,72$ nm (curvas verdes), Δn apresenta pequenas mudanças até a terceira geração e a partir da quarta geração ele flutua em torno de zero. Assim, os efeitos da quase-periodicidade em Δn também são mais evidentes para $d = 0,43$ nm, em que o transporte térmico coerente é mais presente. De fato, na segunda geração é observado um platô numa faixa de frequência entre $\sim$ 4 e 8 THz, como mostra o painel (a) da Figura 4.10. Para a terceira geração esse platô é achatado, alcançando um espectro de frequências ainda maior (entre $\sim$ 2 e 8 THz), mas se anulando entre 5 e 6 THz, como indica a seta de pontas duplas no painel (b). Na quarta geração, Δn começa a assumir valores negativos para frequências próximas de 2, 5 e 8 THz, como indicam as setas do painel (c). Na quinta geração, Δn se torna negativo em toda essa faixa de frequência analisada (entre $\sim$ 2 e 8 THz), como indica a seta de pontas duplas no painel (d). Por fim, a partir da sexta geração, surpreendentemente, não é observada nenhuma mudança significativa em Δn até 8 THz, como mostra o painel (e).

Uma vez que a densidade de interfaces é inversamente proporcional a d, o platô que aparece no painel (a) para $d = 0,43$ nm pode estar relacionado com a presença de interferências construtivas, devido à periodicidade do sistema. À medida que a geração (supercélula) aumenta, há formação de minibandas na zona de Brillouin e Δn diminui gradualmente na faixa de frequência que cobre o platô [painel (b)], passando a assumir valores negativos [painéis (c) e (d)]. Isso indica que os efeitos de interferências construtivas diminuem com a geração e os fônons com diferentes comprimentos de onda (ou frequência) são espalhados em diversas escalas de comprimento, o que compromete gradualmente o transporte térmico coerente. A partir da sexta geração, nenhuma mudança significativa de Δn é observada para $d = 0,43$ nm (relativa à $d = 3,44$ nm) até 8 THz e espera-se que o transporte térmico seja predominantemente incoerente. O mesmo ocorre para $d = 0,86$ nm e $d = 1,72$ nm a partir da quarta geração. Esse resultado está em consonância com a Figura 4.3, que mostra que a transição do transporte térmico coerente para incoerente (indicada pela condutividade térmica mínima) deve desaparecer entre a sexta e a sétima geração. Portanto, a análise espectral da população de fônons total também indica que a quase-periodicidade é capaz de suprimir gradualmente o transporte térmico coerente em nanofitas BNC. Além disso, ela revela que as principais mudanças ocorrem para modos com frequências entre 2 e 8 THz.

4.9 Síntese do Capítulo

Em síntese, o transporte térmico em nanofitas BNC quase-periódicas foi investigado através de simulações de dinâmica molecular de não-equilíbrio. Nessa abordagem a sequência de Fibonacci foi usada para estabelecer um padrão de quase-periodicidade. Cada geração dessa sequência foi atribuída a uma supercélula, cujos elementos dos tipos **A** e **B** deram espaço aos domínios de hBN e grafeno, respectivamente. Foi observado que, para nanofitas com domínios mais curtos ($d < 1,72$ nm), um aumento na geração quase-periódica suprime gradualmente o transporte térmico coerente, enquanto a condutividade térmica mínima desaparece. Particularmente, para nanofitas quase-periódicas com $d = 0,43$ nm, foi observado que sua condutividade térmica pode ser reduzida em 50 % quando comparada com sua contraparte periódica. Isso ocorre graças à redução de interferências construtivas à medida que a geração aumenta, principalmente entre 2 e 8 THz. Portanto, a estruturação quase-periódica seguindo a sequência de Fibonacci permite um maior controle do transporte térmico coerente e a redução da condutividade térmica global de nanofitas BNC, o que é de particular interesse para sua performance termoelétrica.

Capítulo 5

Transporte Térmico em Nanofitas BNC Quase-Periódicas II

No capítulo anterior foi visto que o regime de transporte térmico coerente presente nas nanofitas BNC é suprimido com a quase-periodicidade das suas supercélulas, que foram construídas revezando os domínios de grafeno e hBN de acordo com a sequência de Fibonacci. Isso influenciou na sua condutividade térmica global, principalmente para sistemas com domínios suficientemente pequenos ($d \leq 1,72$ nm), em que o regime de transporte térmico coerente se manifesta. Isso torna a estruturação quase-periódica uma estratégia valiosa para o controle do transporte de calor em nanoescala. No entanto, resta saber se esse efeito é um comportamento particular das nanofitas que seguem a sequência de Fibonacci ou se é um comportamento canônico da estruturação quase-periódica, independentemente da sequência usada para construir suas supercélulas. Para resolver esse dilema, convém investigar o transporte térmico de nanofitas BNC quase-periódicas considerando outros tipos de sequências.

Neste capítulo, serão apresentados os principais resultados de uma investigação sistemática do transporte térmico em nanofitas BNC quase-periódicas, que foram construídas a partir de supercélulas que seguem as sequências Thue-Morse e Período-Duplo. Também será apresentado um método relativamente simples, baseado nos resultados das simulações de dinâmica molecular e em conceitos fundamentais que regem o transporte de calor em super-redes, que é capaz de descrever a influência da quase-periodicidade nos regimes de transporte coerente e incoerente, bem como na condutividade térmica global desses sistemas.

5.1 Sequências Thue-Morse e Período-Duplo

As sequências Thue-Morse e Período-Duplo podem ser geradas seguindo uma regra de inflação [59], semelhante à sequência de Fibonacci. Se **A** e **B** são dois elementos distintos (blocos de construção) dessas sequências, a regra de substituição para a sequência Thue-Morse é

$$\mathbf{A} \to \mathbf{AB} \qquad \text{e} \qquad \mathbf{B} \to \mathbf{BA}, \qquad \text{(Thue-Morse)}$$

e para sequência Período-Duplo é

$$\mathbf{A} \to \mathbf{AB} \qquad \text{e} \qquad \mathbf{B} \to \mathbf{AA}. \qquad \text{(Período-Duplo)}$$

Se a construção dessas sequências iniciar a partir do elemento **A**, então, as sucessivas gerações das sequências Thue-Morse e Período-Duplo estarão de acordo com as Figuras 5.1 (a) e (b), respectivamente. Para ambas as sequências o número de blocos η aumenta com a geração quase-periódica G como:

$$\eta = 2^G, \qquad \text{(para } G \geq 1\text{)} \tag{5.1}$$

onde $G = 1, 2, 3, \cdots$ corresponde à primeira, segunda, terceira, $\cdots$ geração quase-periódica, respectivamente. A razão entre o número de blocos de construção **A** e **B** é constante e igual a 1 para a sequência Thue-Morse. Já para a sequência Período-Duplo essa razão não é constante e tende para 2 conforme o número de gerações vai para o infinito. Além disso, para a sequência Thue-Morse ambos os elementos do tipo **A** e **B** podem aparecer individualmente ou em duplas, enquanto que para a sequência Período-Duplo os blocos do tipo **A** aparecem individualmente ou em trios, mas, os elementos do tipo **B** sempre aparecem individualmente.

5.2 Novas Nanofitas BNC Quase-Periódicas

As nanofitas BNC quase-periódicas estudadas neste capítulo foram construídas considerando as sequências Thue-Morse e Período-Duplo, ilustradas nas Figuras 5.1 (a) e (b), respectivamente. Cada geração foi atribuída a uma supercélula diferente, que foi

replicada na direção perpendicular às interfaces, semelhante ao que foi feito na Figura 4.1 (b) para sequência de Fibonacci. Note que a primeira geração (1G) é idêntica para ambas as sequências e recupera o caso periódico, diferentemente da sequência de Fibonacci, onde o caso periódico se refere à segunda geração (2G). À medida que a geração aumenta, o número de domínios de cada supercélula aumenta, conforme a Eq. (5.1). Foram considerados os elementos do tipo **A** como sendo domínios de hBN e os elementos do tipo **B** como sendo domínios de grafeno, como foi feito também para a sequência de Fibonacci. Devido essa escolha, a razão entre o número de domínios de hBN e o número de domínios de grafeno é igual a 1 para as supercélulas que seguem a sequência Thue-Morse e se aproxima de 2 à medida que a geração aumenta para as supercélulas que seguem a sequência Período-Duplo. Apesar disso, a densidade de interface é a mesma para ambas as sequências, o que ajuda a compará-las sistematicamente.

Nessa nova abordagem, o período de super-rede ℓ_p de nanofitas com domínios equivalentes de tamanho d é medido em função da geração G como:

$$\ell_p(G) = \eta \cdot d = 2^G \cdot d, \tag{5.2}$$

onde η é obtido a partir da Eq. (5.1). Além disso, as novas nanofitas BNC quase-periódicas foram simuladas com o mesmo padrão das nanofitas analisadas anteriormente, ou seja, elas possuem uma largura nominal fixa de 5 nm ao longo da direção y e sua espessura foi mantida em 0,335 nm ao longo da direção z. O comprimento L das nanofitas ao longo da direção x depende do número de vezes que a supercélula é replicada. Logo,

$$L = n \cdot \ell_p = n \cdot 2^G \cdot d. \tag{5.3}$$

onde n são inteiros positivos. Vale lembrar que condições de contorno periódicas foram usadas na direção x e condições de contorno livre foram usadas nas outras duas direções. Além disso, os sistemas foram inicialmente relaxados à temperatura ambiente para manter a célula de simulação livre de tensão (ver Seção 2.9.2). No total foram investigadas 5 gerações dessas sequências (de 1G até 5G), com domínios de 6 tamanhos diferentes (entre $d = 0,43$ nm e $d = 3,44$ nm), o suficiente para discernir sobre o transporte de calor dessa nanoestrutura. Na Tabela 5.1 é listado todos os valores de ℓ_p que foram simulados, obtidos conforme a Eq. (5.2), que variam de 0,86 nm a 110 nm.

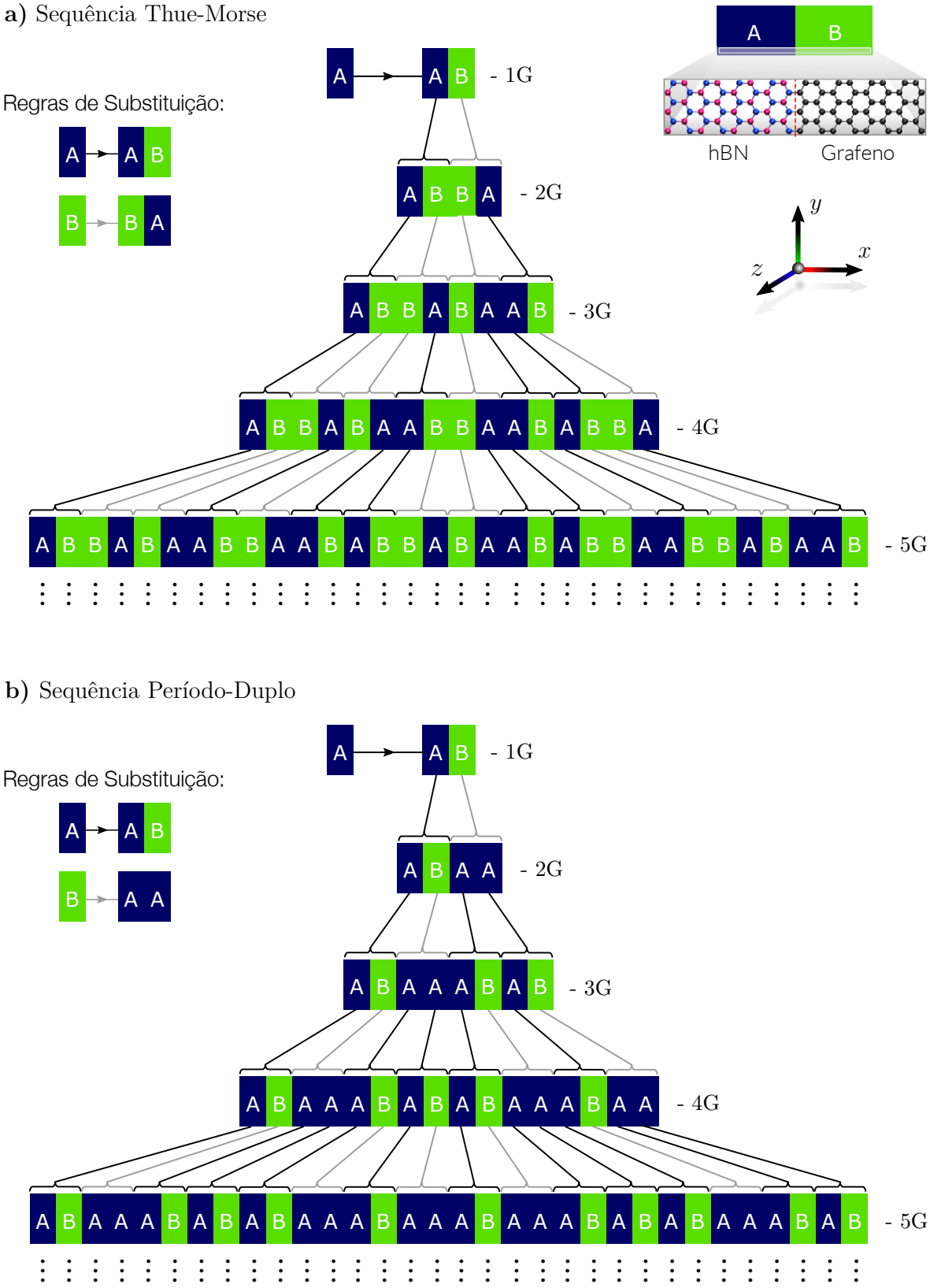


Figura 5.1: Distribuição dos elementos **A** (hBN) e **B** (grafeno) em cada geração da (a) sequência Thue-Morse e (b) sequência Período-Duplo. Cada geração representa uma supercélula diferente, que será replicada para construir nanofitas.

Tabela 5.1: Períodos de super-rede ℓ_p das novas nanofitas BNC quase-periódicas com domínios de tamanho d.

	Período de Super-rede - ℓ_p (nm)				
d (nm)	1G	2G	3G	4G	5G
0,43	0,86	1,72	3,44	6,88	13,8
0,86	1,72	3,44	6,88	13,8	27,5
1,29	2,58	5,16	10,3	20,6	41,3
1,72	3,44	6,88	13,8	27,5	55,0
2,58	5,16	10,3	20,6	41,3	82,6
3,44	6,88	13,8	27,5	55,0	110

5.3 Dependência da Condutividade Térmica com o Comprimento das Nanofitas

A Figura 5.2 apresenta a dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas para tamanhos de domínios entre $d = 0{,}43$ nm e 3,44 nm. Os painéis do lado esquerdo (a)−(d) apresentam o comportamento de $\kappa(L)$ para nanofitas que seguem a sequência Thue-Morse, ao passo que, os painéis do lado direito (e)−(h) apresentam o comportamento de $\kappa(L)$ para nanofitas que seguem a sequência Período-Duplo. A primeira geração é a mesma para as duas sequências (veja a Figura 5.1) e é referente ao caso periódico. As medidas foram extraídas através do método RNEMD e as curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (2.68):

$$\frac{1}{\kappa(L)} = \frac{1}{\kappa}\left(1 + \frac{\Lambda}{L}\right), \tag{5.4}$$

onde κ é a condutividade térmica intrínseca do material e Λ é o livre caminho médio efetivo dos fônons. A incerteza das medições é da ordem de 5 %.

Na Figura 5.2 também foram incluídos os dados da condutividade térmica de uma rede aleatória para cada tamanho de domínio correspondente. Esses sistemas foram gerados a partir da distribuição aleatória dos domínios de grafeno e hBN, ficando sujeitos às seguintes restrições:

Para a sequência Thue-Morse:

i) Os domínios de hBN e de grafeno podem aparecer individualmente ou em duplas;

ii) A razão entre o número de domínios de hBN e de grafeno é igual a 1.

Para a sequência Período-Duplo:

i) Os domínios de hBN podem aparecer individualmente ou em trios, mas os domínios de grafeno sempre aparecem individualmente;

ii) A razão entre o número de domínios de hBN e de grafeno é o mais próximo possível de 2.

Essas restrições são necessárias para aleatorizar sistematicamente os domínios de grafeno e hBN, preservando o máximo possível a densidade de interfaces e o número de domínios para cada sequência. A condutividade térmica de cada amostra da rede aleatória foi obtida através da média de duas simulações independentes. É importante lembrar que os fônons coerentes sofrem localização entre os reservatórios de calor das nanofitas aleatórias [152, 154, 157] e, portanto, para nanofitas suficientemente maiores que o comprimento de localização, o transporte será predominantemente incoerente [157, 158, 159]. A condutividade térmica da rede aleatória pode ser usada como referência para avaliar os impactos causados pela quase-periodicidade no regime de transporte coerente, como foi feito no capítulo anterior para a sequência de Fibonacci.

Na Figura 5.2, os painéis (a) e (e) mostram que $\kappa(L)$ diminui com a geração para $d = 0,43$ nm, aproximando-se gradualmente do limite aleatório tanto para a sequência Thue-Morse quanto para a sequência Período-Duplo. Os painéis (b) e (f) mostram que $\kappa(L)$ diminui até a terceira geração para $d = 0,86$ nm e alcança o limite aleatório a partir da quarta geração para ambas as sequências. Finalmente, para $d \geq 1,72$ nm, os painéis (c) e (d) para a sequência Thue-Morse e (g) e (h) para a sequência Período-Duplo mostram que $\kappa(L)$ flutua em torno do limite aleatório para todas as gerações, exceto para segunda geração que, curiosamente, assume valores mais altos. Essa discrepância será tratada mais adiante, o importante no momento é perceber que há um comportamento semelhante para ambas as sequências. Além disso, essa dependência da condutividade térmica com o comprimento das nanofitas também é semelhante ao que foi observado para a sequência de Fibonacci (ver Figura 4.2). Portanto, há evidências de que, independentemente da sequência, a estruturação quase-periódica pode impactar gradativamente o regime de transporte térmico coerente nas nanofitas BNC. No entanto, outras análises comparativas ajudarão a reforçar essa afirmação.

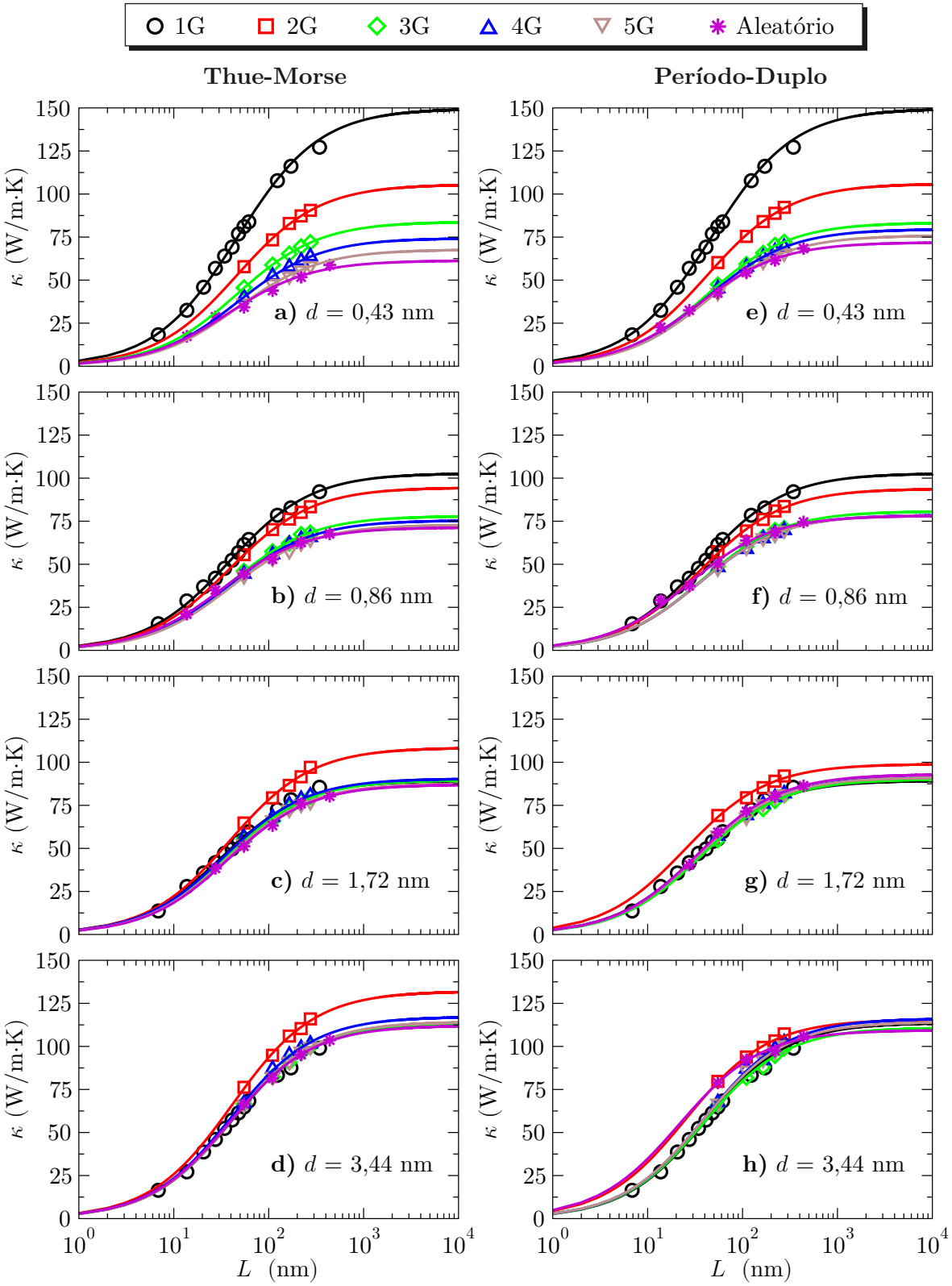


Figura 5.2: Dependência da condutividade térmica κ com o comprimento total das nanofitas L, (a)-(d) para a sequência Thue-Morse e (e)-(h) para a sequência Período-Duplo. Os dados foram obtidos a partir das simulações computacionais e as curvas foram obtidas ajustando a Eq. (3.2) a essas medições.

5.4 Dependência da Condutividade Térmica com o Tamanho dos Domínios

O ajuste da Eq. (5.4) aos dados obtidos com o método RNEMD serviu para estimar a condutividade térmica intrínseca κ e o livre caminho médio efetivo dos fônons Λ para as novas nanofitas quase-periódicas. O procedimento foi análogo aos feitos nas Seções 3.5 e 4.4. As Tabelas 5.2 e 5.3 contêm uma lista completa dos valores obtidos de κ e Λ para as nanofitas que seguem as sequências Thue-Morse e Período-Duplo, respectivamente. A incerteza dessas medições é de 5 %. Para facilitar a análise desses dados, a Figura 5.3 ilustra κ em função de d para cada geração analisada. O painel (a) é referente às nanofitas que seguem a sequência Thue-Morse e o painel (b) é referente às nanofitas que seguem a sequências Período-Duplo. Cada painel também inclui os valores da condutividade térmica do seu respectivo caso aleatório, construído respeitando as restrições expostas na seção anterior.

A Figura 5.3 revela que, para ambas as sequências, a dependência da condutividade térmica em função do tamanho dos domínios inicialmente é não-monotônica, mas, à medida que a geração aumenta, ela vai se tornando gradualmente monotônica. Logo, a condutividade térmica mínima se desloca gradualmente para valores de d cada vez menores até chegar em $d = 0,43$ nm e se tornar monotônica. De fato, para o caso periódico (1G) ela aparece em $d = 1,72$ nm. Para a segunda geração (2G), a condutividade térmica mínima aparece em $d = 0,86$ nm para a sequência Thue-Morse e em $d = 1,29$ nm para a sequência Período-Duplo. Para a terceira geração (3G), a condutividade térmica mínima de ambas as sequências aparece em $d = 0,86$ nm. Para a quarta geração (4G), ela aparece em $d = 0,43$ nm para a sequência Thue-Morse e, novamente, em $d = 0,86$ nm para a sequência Período-Duplo. Finalmente, a partir da quinta geração (5G), a condutividade térmica se torna monotônica em função de d para ambas as sequências. Vale salientar que, devido à incerteza das medições, a condutividade térmica mínima de algumas gerações pode aparecer para um valor de d maior ou menor. Por exemplo, para a terceira geração da sequência Período-Duplo [losangos verdes do painel (b)], ela pode estar entre $d = 0,43$ e 1,29 nm.

Já se sabe que a condutividade térmica mínima indica a transição do regime de transporte coerente para incoerente [52]. Sua presença em algumas gerações sugere que

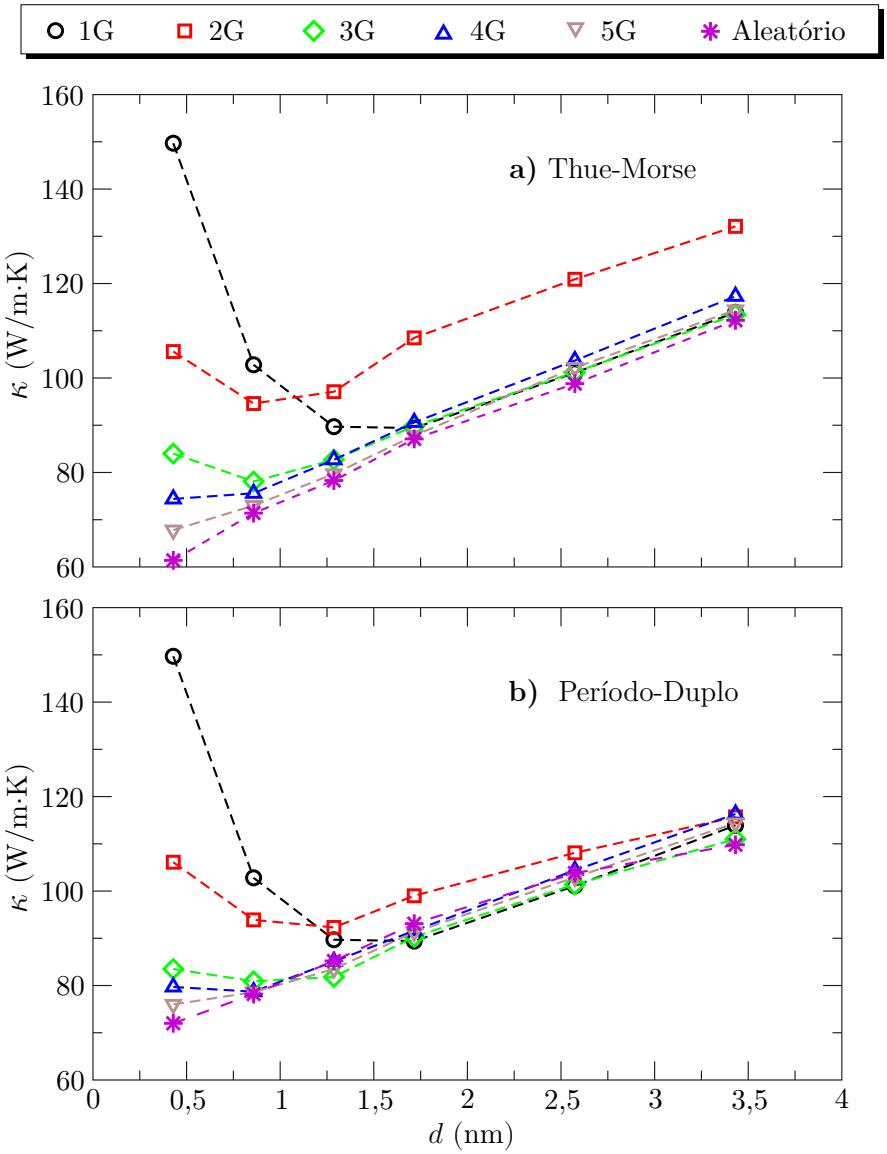


Figura 5.3: Condutividade térmica intrínseca κ versus tamanho de domínios d para nanofitas cuja supercélula segue (a) a sequência Thue-Morse e (b) a sequência Período-Duplo. Para ambas as sequências a primeira geração (1G) corresponde ao caso periódico. A incerteza das medições é de 5 %.

as novas nanofitas BNC quase-periódicas podem formar seus próprios fônons coerentes, graças a eventos de interferências construtivas [53, 54]. No entanto, o deslocamento da condutividade térmica mínima para tamanho de domínios cada vez menores sugere que, à medida que a geração aumenta, a formação de fônons coerentes é cada vez menos favorecida, de modo que a condutividade térmica mínima desaparece. Logo, não haverá mais a transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente e espera-se que ele se torne predominantemente incoerente.

Tabela 5.2: Medições da condutividade térmica intrínseca κ e do livre caminho médio efetivo Λ para nanofitas quase-periódicas que seguem a sequência Thue-Morse.

	Condutividade Térmica κ (W/m · K)				
d (nm)	1G	2G	3G	4G	5G
0,43	149,7	105,6	84,0	74,4	67,8
0,86	102,8	94,6	78,1	75,6	73,0
1,29	89,7	97,1	82,7	82,7	79,7
1,72	89,4	108,5	89,8	90,6	87,8
2,58	101,1	120,9	101,2	103,7	102,2
3,44	113,9	132,1	113,4	117,3	114,4
	Livre Caminho Médio Λ (nm)				
d (nm)	1G	2G	3G	4G	5G
0,43	46,8	46,2	46,5	47,0	46,7
0,86	38,2	38,7	38,9	38,6	39,3
1,29	32,5	37,1	33,9	34,2	35,3
1,72	31,8	38,7	35,8	33,9	36,1
2,58	38,3	40,5	39,8	39,2	39,3
3,44	41,0	41,2	39,7	40,1	40,9

Tabela 5.3: Medições da condutividade térmica intrínseca κ e do livre caminho médio efetivo Λ para nanofitas quase-periódicas que seguem a sequência Período-Duplo.

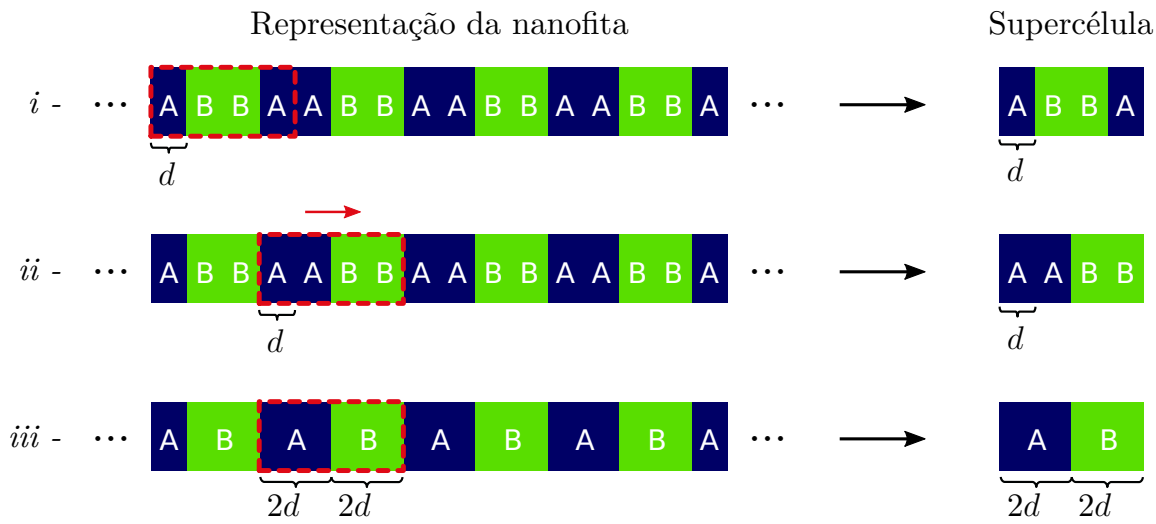
	Condutividade Térmica κ (W/m · K)				
d (nm)	1G	2G	3G	4G	5G
0,43	149,7	106,1	83,5	79,7	76,0
0,86	102,8	93,9	80,9	78,7	78,6
1,29	89,7	92,3	81,1	85,1	83,5
1,72	89,4	99,0	90,3	91,6	91,3
2,58	101,1	108,1	101,4	104,4	102,9
3,44	113,9	115,7	111,0	116,3	114,4
	Livre Caminho Médio Λ (nm)				
d (nm)	1G	2G	3G	4G	5G
0,43	46,8	42,8	42,6	41,9	41,7
0,86	38,2	36,6	36,5	35,4	35,1
1,29	32,5	29,0	33,2	34,0	35,1
1,72	31,8	24,8	35,7	33,9	33,8
2,58	38,3	28,4	35,4	36,2	36,9
3,44	41,0	25,2	38,7	39,4	38,3

Conforme a geração aumenta, a dependência da condutividade térmica com o tamanho dos domínios se aproxima do limite aleatório de cada sequência, como mostra a Figura 5.3. Isso reforça a ideia de que a quebra da periodicidade pode suprimir o transporte coerente das novas nanofitas BNC quase-periódicas. Apesar disso, para $d = 0,43$ nm a condutividade térmica não atinge o valor do limite aleatório até a quinta geração. Isso indica a presença de fônons com comprimentos de onda maiores do que a sua supercélula, que conseguem atravessar várias interfaces sem serem espalhados difusamente, já que eles não as "veem". Esses fônons preservam sua informação de fase e, portanto, são capazes de transportar calor coerentemente ao longo da rede. Particularmente, algumas nanofitas que seguem a sequência Período-Duplo apresentam condutividades térmicas um pouco menores do que a sua contraparte aleatória (1,29 nm $< d <$ 2,58 nm). No entanto, quando se considera a incerteza das medições elas assumem os mesmos valores (e até maiores). Portanto, a Figura 5.3 mostra que o comportamento de κ em função de d para essas novas nanofitas BNC quase-periódicas é semelhante à das que seguem a sequência de Fibonacci (ver Figura 4.3).

5.5 Comportamento Particular da Segunda Geração

Curiosamente, as nanofitas que foram construídas usando as supercélulas que seguem a segunda geração quase-periódica (2G), tanto para a sequência Thue-Morse quanto para a sequência Período-Duplo, apresentam condutividades térmicas superiores às das nanofitas periódicas (1G), como mostra a Figura 5.3. Isso se deve às condições de contorno periódicas usadas para simular esses sistemas, que podem ser tratados como casos periódicos distintos, como mostra a Figura 5.4. Por exemplo, a supercélula referente a segunda geração da sequência Thue-Morse é representada como **ABBA**. Logo, replicando-a na direção x, obtém-se a nanofita representada no item i- da Figura 5.4 (a), onde o retângulo tracejado vermelho indica sua supercélula. Uma vez que essa supercélula é invariante frente a um deslocamento na direção x, ela pode ser representada como **AABB**, como ilustra o item ii- da Figura 5.4 (a). No entanto, uma vez que não existem interfaces entre dois domínios idênticos consecutivos, se essas nanofitas forem construída com domínios individuais de hBN (**A**) e de grafeno (**B**) com um tamanho d, ela será equivalente a uma supercélula periódica com domínios

a) Segunda geração Thue-Morse:



b) Segunda geração Período-Duplo:

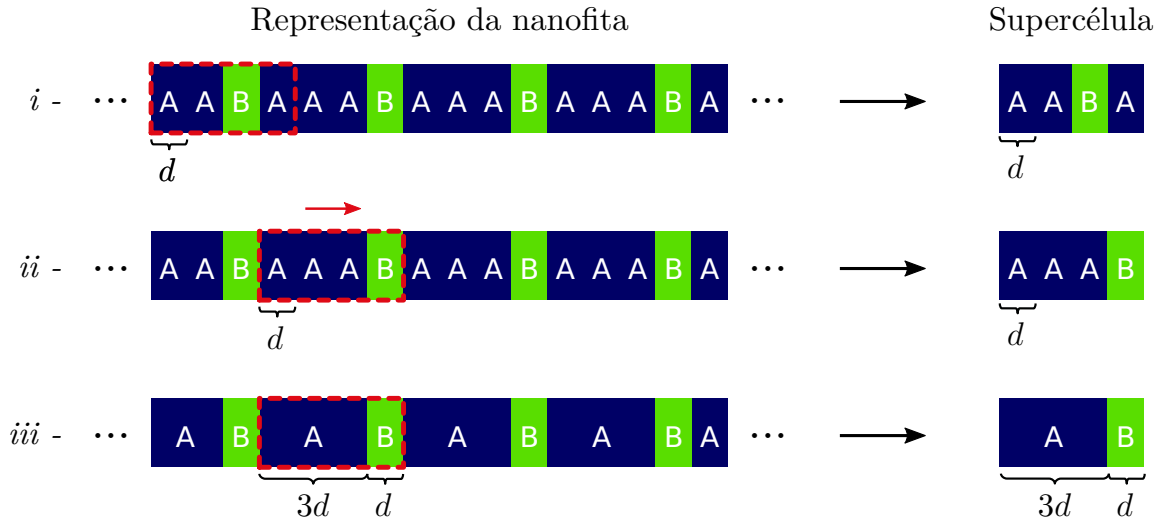


Figura 5.4: Nanofita e supercélula da segunda geração para as sequências (a) Thue-Morse e (b) Período-Duplo. Ao replicar as supercélula (retângulo tracejado vermelho) na direção x, obtém-se a nanofita para cada caso (item i-). Devido às condições de contorno periódicas na direção x, a supercélula deve ser invariante frente a um deslocamento nessa direção, de modo que ela pode ser redesenhada (item ii-). Uma vez que não existem interfaces entre dois domínios idênticos consecutivos, se inicialmente esses sistemas forem construídas com domínios de tamanho d, a nanofita que segue a sequência Thue-Morse será periódica com domínios equivalentes de tamanhos $2d$ e a nanofita que segue a sequência Período-Duplo também será periódica, mas com domínios de hBN (**A**) três vezes maiores que os domínios de grafeno (**B**).

de tamanho $2d$, como ilustra o item *iii-* da Figura 5.4 (a). De fato, consultando a Tabela 5.2 é possível verificar que o valor da condutividade térmica para a segunda geração Thue-Morse com $d = 1,72$ nm vale 108,5 $\mathrm{W/m \cdot K}$, enquanto que o valor da condutividade térmica para o caso periódico com $d = 3,44$ nm vale 113,9 $\mathrm{W/m \cdot K}$, o que representa uma diferença relativa menor que 5 %. Comparando a condutividade térmica para outros valores de d também se chega a mesma conclusão. Uma vez que a segunda geração da sequência Thue-Morse é referente ao caso periódico com domínios equivalente de tamanho $2d$, pode-se dizer que seus dados estão fora de escala no eixo d da Figura 5.3 (a), o que torna inconsistente sua comparação com as demais gerações. Note que, uma maneira prática de colocá-los em escala é transladando-os para um valor de d duas vezes maior.

De acordo com os itens *i-* e *ii-* da Figura 5.4 (b), a supercélula da segunda geração da sequência Período-Duplo, representada como **AABA**, pode ser redesenhada como **AAAB**, alogamente ao que foi feito anteriormente para a sequência Thue-Morse. Quando essa supercélula é replicada na direção x, obtém-se uma super-rede periódica onde os domínios de hBN (**A**) são três vezes maiores que os domínios de grafeno (**B**), como ilustra o item *iii* da Figura 5.4 (b). Portanto, para ambas as sequências a segunda geração equivale a um novo caso periódico.

5.6 Decomposição da Condutividade térmica

O modelo de Wang et al. (2014) empregado na Seção 4.5 foi usado mais uma vez para estimar a contribuição do regime de transporte térmico coerente $\kappa_{\mathrm{coe.}}$ relativo ao limite aleatório das sequências Thue-Morse e Período-Duplo, tal que [157]:

$$\kappa_{\mathrm{coe.}} = \kappa - \kappa_{\mathrm{ale.}}, \tag{5.5}$$

onde κ é a condutividade térmica global do sistema e $\kappa_{\mathrm{ale.}}$ é a condutividade térmica de sua contraparte aleatória. A Figura 5.5 apresenta a contribuição percentual do transporte térmico coerente, relativo ao limite aleatório de cada sistema, normalizada pela sua condutividade térmica global:

$$\text{Contribuição de } \kappa_{\mathrm{coe.}} = \left(\frac{\kappa - \kappa_{\mathrm{ale.}}}{\kappa} \right) \cdot 100. \tag{5.6}$$

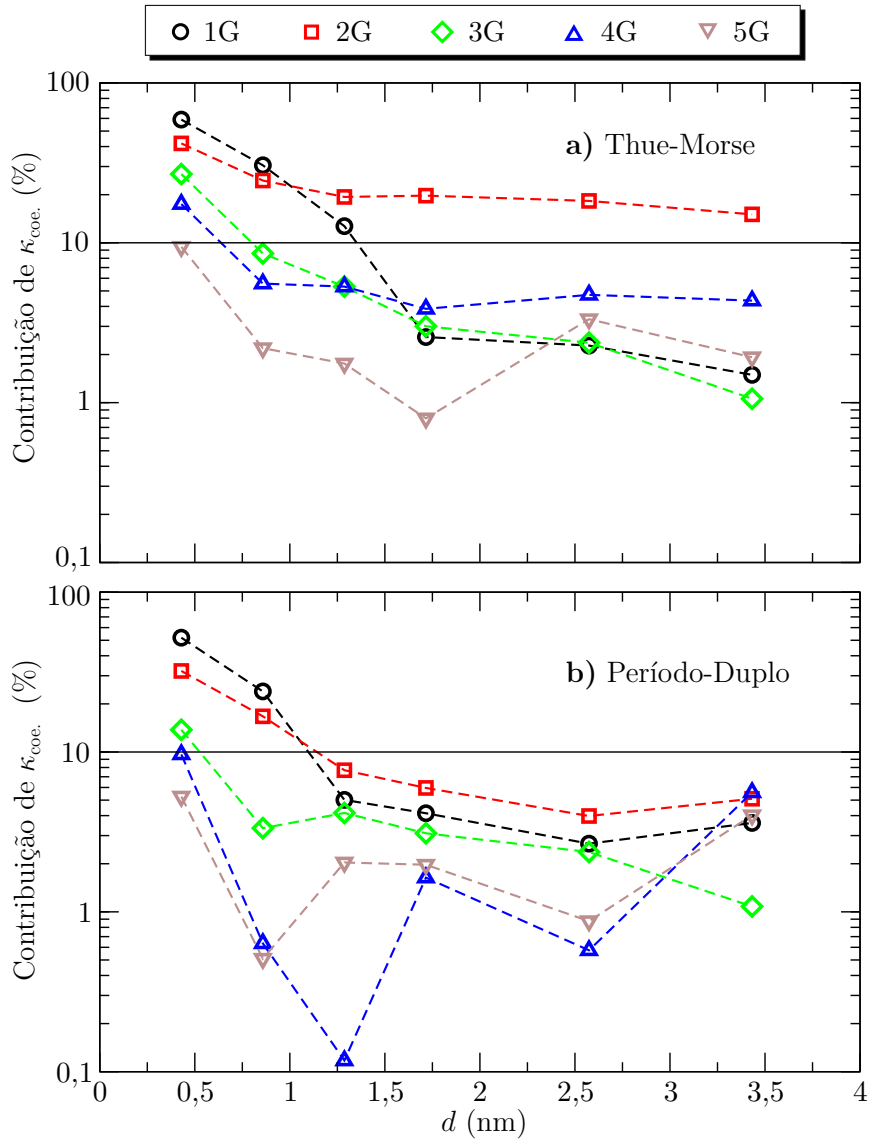


Figura 5.5: Contribuição percentual do transporte térmico coerente em função do tamanho dos domínios (a) para a sequência Thue-Morse e (b) para a sequência Período-Duplo.

O painel (a) se refere as nanofitas que seguem a sequência Thue-Morse e o painel (b) se refere as nanofitas que seguem a sequência Período-Duplo. Por motivos discutidos na Seção 5.5, a segunda geração apresenta um caso particular e não será incluída nessa análise. Note que, apenas as nanofitas quase-periódicas (3G, 4G e 5G) com domínios $d = 0,43$ nm apresentam uma contribuição maior que 10 % para o transporte coerente. No entanto, essa contribuição diminui gradualmente com a geração, principalmente para a sequência Período-Duplo. Isso é análogo ao que foi observado na Figura 4.4 para a sequência de Fibonacci.

Para comparar sistematicamente as três sequências analisadas nesse estudo, a Figura 5.6 apresenta a redução percentual da condutividade térmica do caso periódico em ralção ao limite aleatório de cada sequência, tal que:

$$\text{Redução de } \kappa = \left(\frac{\kappa_{\text{periódico}} - \kappa_{\text{aleatório}}}{\kappa_{\text{periódico}}} \right) \cdot 100. \tag{5.7}$$

Para as três sequências analisadas, a maior redução da condutividade térmica ocorre para $d < 1,72$ nm. Particularmente, para $d = 0,43$ nm essa redução é superior a 50 % e para $d = 0,86$ nm ela pode chegar a 30 %. No entanto, para $d \geq 1,29$ nm a redução da condutividade térmica é próxima de 10 % relativa às sequências de Fibonacci e Thue-Morse, mas é da ordem de 5 % relativa à sequência Período-Duplo. Para $d \geq 1,72$ nm a redução da condutividade térmica é sempre menor que 5% para as sequências Thue-Morse e Período-Duplo e se aproxima de 8% para a sequência de Fibonacci à medida que d aumenta. Portanto, pode-se dizer que, para $d < 1,72$ nm, as sequências de Fibonacci e Thue-Morse apresentam maior potencial para reduzir a condutividade térmica de nanofitas BNC. Mas, para $d \geq 1,72$ nm, a sequência de Fibonacci é a que apresenta maior redução.

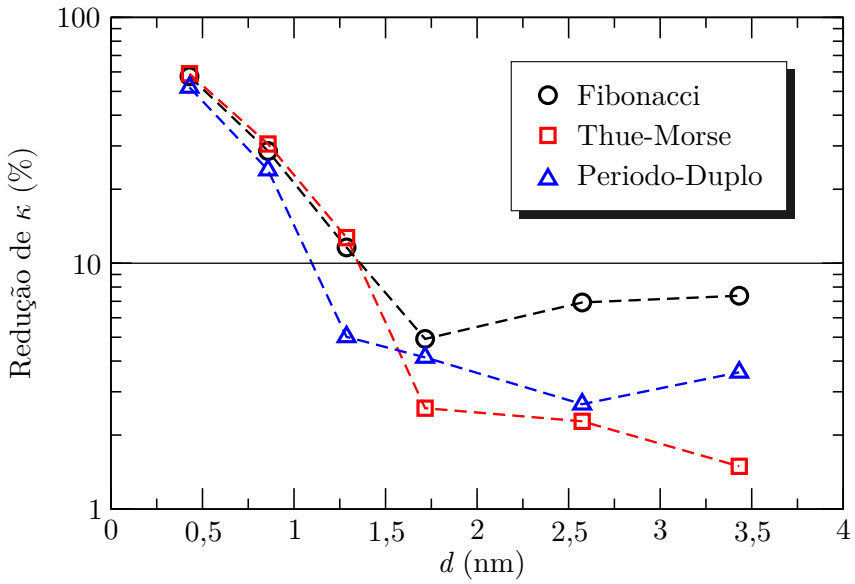


Figura 5.6: Contribuição percentual do transporte térmico coerente versus tamanho de domínios d para as sequências de Fibonacci (círculos pretos), Thue-Morse (quadrados vermelhos) e Período-Duplo (triângulos azuis).

5.7 Influência da Quase-Periodicidade na Condutividade Térmica

A Figura 5.7 apresenta a dependência da condutividade térmica com a geração para diferentes tamanhos de domínios. Os dados da sequência Thue-Morse (em vermelho) e da sequência Período-Duplo (em azul) foram plotados juntos para facilitar a comparação entre eles. Essa análise será dividida em duas partes: primeiramente, para $d < 1,72$ nm, em que o regime de transporte térmico coerente se manifesta, painéis (a) - (c). Em seguida, para $d \geq 1,72$ nm, em que o regime de transporte térmico coerente não se manifesta, painéis (d) - (f). Para não haver ambiguidade, não será levado em consideração os dados da segunda geração, pois, já se sabe que ela representa um caso particular (ver Seção 5.5).

Para $d < 1,72$ nm, observa-se que à medida que a geração aumenta, a condutividade térmica se aproxima gradualmente de seu valor para limite aleatório, como mostram os painéis (a)-(c). Isso ocorre porque um aumento da geração (ou da supercélula) provoca a formação de minibandas na zona de Brillouin, o que reduz a velocidade de grupo dos fônons. Esse resultado está em consonância com o transporte térmico das nanofitas BNC quase-periódica que seguem a sequência de Fibonacci (Figura 4.7). Ele indica que o regime de transporte térmico coerente é gradualmente suprimido com a quase-periodicidade. Nos painéis (a)-(c) também se observa que o decaimento da condutividade térmica com a geração se torna cada vez menor à medida que o tamanho dos domínios aumenta, como indicam as setas verdes. Isso ocorre porque a distância entre as interfaces vai ficando cada vez maior conforme d aumenta, resultando em menos efeitos de interferências construtivas, o que prejudica a formação de fônons coerentes [53]. De fato, nos Capítulos 3 e 4 foi visto que, tanto para nanofitas periódicas (Figura 3.6) quanto para nanofitas quase-periódicas que seguem a sequência de Fibonacci (Figura 4.8), para $d \leq 1,72$ nm a velocidade de grupo diminui gradualmente à medida que d aumenta, tornando-se constante para $d > 1,72$ nm. Devido ao custo computacional, a velocidade de grupo não foi calculada para as nanofitas que seguem as sequências Thue-Morse e Período-Duplo. No entanto, uma vez que o tamanho das suas supercélulas depende de d, como mostra a Eq. (5.2), espera-se obter um comportamento análogo aos observados nos capítulos anteriores.

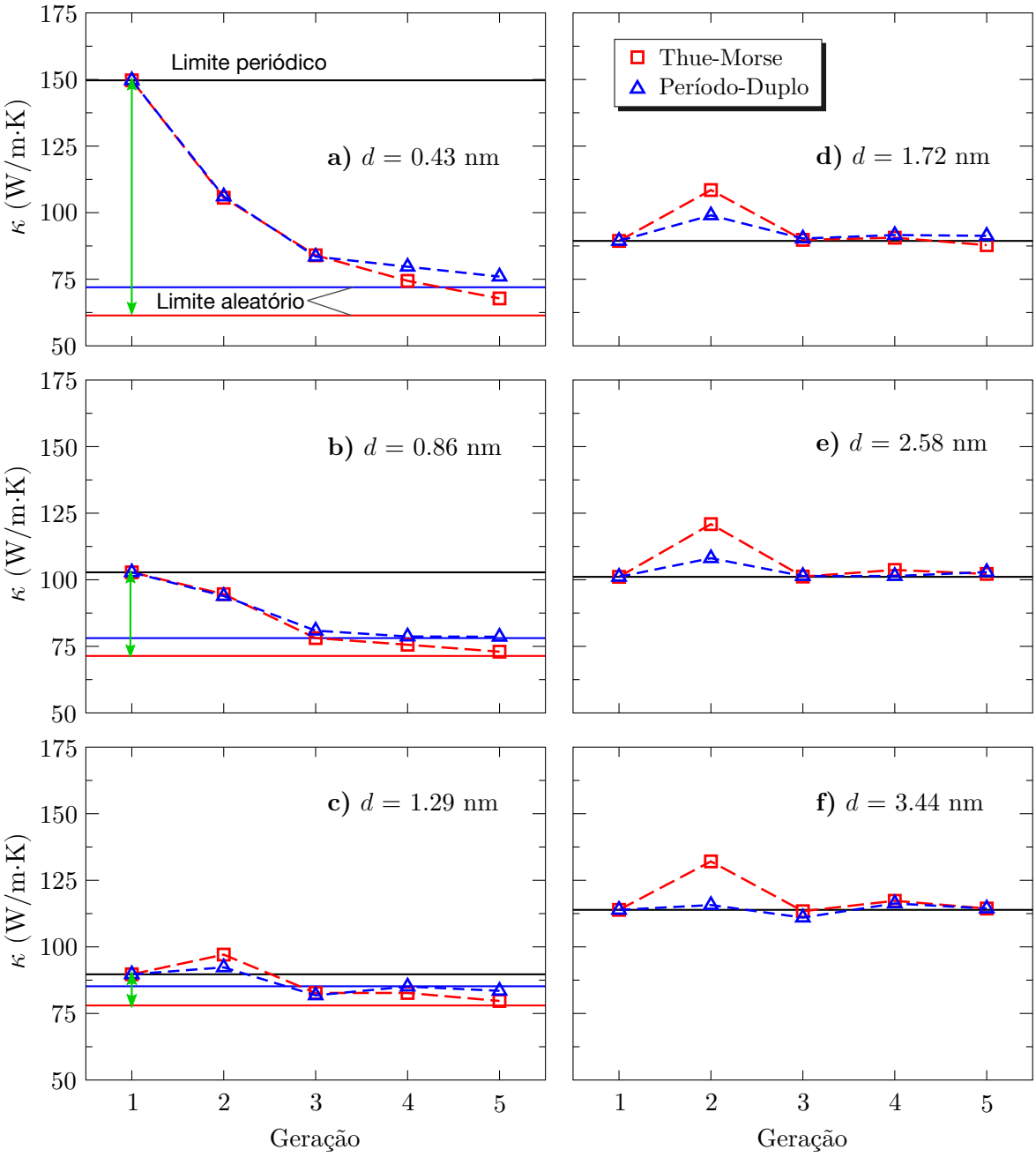


Figura 5.7: Dependência da condutividade térmica com a geração para as sequências Thue-Morse (em azul) e Período-Duplo (em vermelho). As linhas pretas indicam a condutividade térmica do caso periódico (1G). Nos painéis de (a) a (c), para $d < 1,72$ nm, o regime de transporte térmico coerente se manifesta e é observado uma redução de κ em função da geração, que se aproxima do respectivo limite aleatório (linhas cheias azuis e vermelhas). No entanto, à medida que d aumentam, o decaimento de κ com a geração se torna cada vez menor (setas verdes). Nos painéis de (d) a (f), para $d \geq 1,72$ nm, o transporte térmico é prediminamente incoerente e a quase-periodicidade não influencia na condutividade térmica desses sistemas (exceto para a segunda geração).

Para $d \geq 1,72$ nm, a condutividade térmica flutua em torno do valor obtido para o respectivo caso periódico conforme a geração quase-periódica aumenta (exceto para a segunda geração), como mostram os painéis de (d) - (f). Uma vez que a velocidade de grupo se torna constante para $d > 1,72$ nm (Figura 3.6), não deve haver contribuição do regime de transporte térmico coerente e, consequentemente, não se observa uma influência da quase-periodicidade no regime de transporte térmico incoerente. Portanto, pode-se concluir que a quase-periodicidade exerce uma influência significativa para sistemas em que o regime de transporte térmico coerente se manifesta ($d < 1,72$ nm), ao passo que ela não exerce influência quando o regime de transporte é predominantemente incoerente ($d \geq 1,72$ nm).

5.8 Relação Fundamental para a Condutividade Térmica de Nanofitas BNC Quase-Periódicas

Para descrever como a quase-periodicidade afeta o transporte térmico coerente nas nanofitas BNC, foi analisada a dependência da condutividade térmica com a geração para o menor tamanho de domínio possível ($d = 0,43$ nm), em que o regime de transporte térmico coerente apresenta maior contribuição. Para isso, foram realizadas novas simulações para obter a condutividade térmica até a sétima geração quase-periódica para ambas as sequências, com o objetivo de aumentar o espaço amostral e facilitar a análise desses dados. Em seguida, foi construído um modelo matemático baseado nos fenômenos que regem o transporte térmico em super-redes que foram discutidos até aqui, a partir do comportamento funcional da condutividade térmica em função do tamanho dos domínios (Figura 5.3) e da geração (Figura 5.7). Mas, para evitar ambiguidade, a segunda geração não será incluída nessa análise, uma vez que ela apresenta um comportamento particular (ver Seção 5.5).

5.8.1 Condutividade térmica versus geração quase-periódica

A Figura 5.8 apresenta a dependência da condutividade térmica κ com a geração para $d = 0,43$ nm. Ela é semelhante à Figura 5.7 (a), mas apresenta as novas medições de κ até a sétima geração. Para ambas as sequências é possível inferir que κ diminui exponencialmente com a geração. Além disso, já se sabe que a condutividade térmica

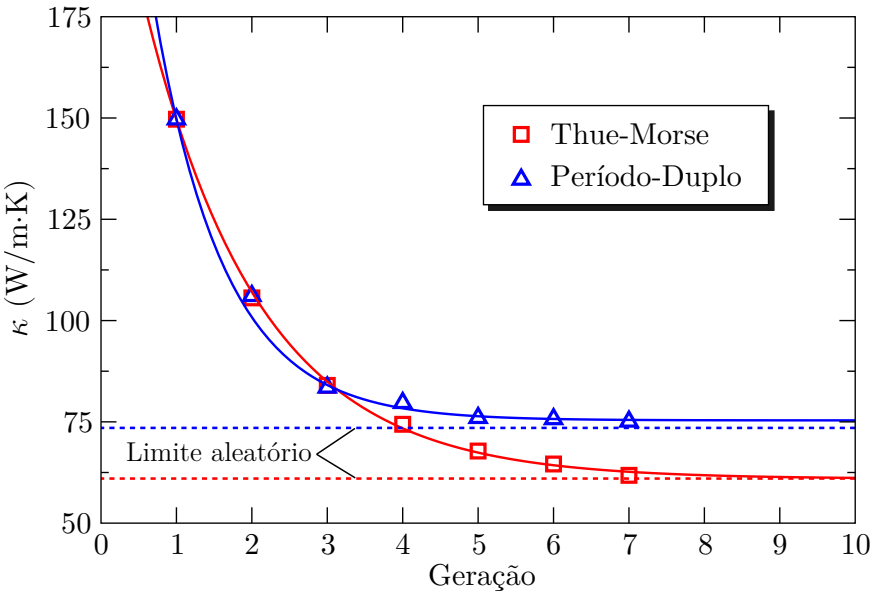


Figura 5.8: Condutividade térmica em função da geração quase-periódica para as nanofitas com domínios de menor tamanho ($d = 0,43$ nm) que seguem as sequências Thue-Morse (quadrados vermelhos) e Período-Duplo (triângulos azuis). As curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (5.11) aos dados. As linhas tracejadas de cores idênticas às medições indicam o limite aleatório para cada caso.

se aproxima gradualmente do seu limite aleatório à medida que a geração aumenta. Assim, para gerações suficientemente grandes, espera-se que o transporte térmico seja predominantemente incoerente. De maneira geral, a dependência da condutividade térmica com a geração quase-periódica, $\kappa(G)$, pode ser escrita como a soma das suas contribuições coerente $\kappa_{\text{coe.}}(G)$ e incoerente $\kappa_{\text{inc.}}(G)$:

$$\kappa(G) = \kappa_{\text{coe.}}(G) + \kappa_{\text{inc.}}(G). \tag{5.8}$$

Nesse caso, espera-se que a contribuição coerente decaia exponencialmente em função da geração G, como mostra a Figura 5.8, ao passo que a contribuição incoerente é invariante com a geração e assume um valor constante. Portanto, os termos $\kappa_{\text{coe.}}(G)$ e $\kappa_{\text{inc.}}(G)$ podem ser escritos, como:

$$\kappa_{\text{coe.}}(G) = \kappa_0 \exp\left(-G \cdot \varepsilon\right) \tag{5.9}$$

e

$$\kappa_{\text{inc.}}(G) = \kappa_\infty, \tag{5.10}$$

onde, κ_0, κ_∞ e ε são constantes. O termo κ_0 se refere à máxima contribuição coerente da condutividade térmica (quando $G \to 0$). Já o termo κ_∞ se refere à condutividade térmica do sistema quando ele está sujeito apenas ao transporte térmico incoerente (ou seja, para gerações suficientemente grandes). Finalmente, o termo ε é apenas um parâmetro que depende da sequência, como será visto mais adiante.

Usando as Eqs. (5.9) e (5.10) na Eq. (5.8) obtém-se:

$$\kappa(G) = \kappa_0 \exp\left(-G \cdot \varepsilon\right) + \kappa_\infty. \tag{5.11}$$

As constantes κ_0, κ_∞ e ε podem ser obtidas ajustando a Eq. (5.11) aos dados da condutividade térmica de cada sequência, como mostram as curvas de cores idênticas aos respectivos dados da Figura 5.8. Para ambas as sequências, as curvas se ajustam muito bem aos dados, o que torna viável o uso da Eq. (5.11) para descrever a dependência da condutividade térmica com a geração $\kappa(G)$ e estimar a partir de qual geração o transporte térmico será predominantemente incoerente ($\kappa \approx \kappa_\infty$). Mas, vale ressaltar que a Eq. (5.11) só tem significado físico quando G assume valores inteiros e é maior ou igual a um ($G \geq 1$) para essas sequências.

É possível generalizar essa análise para tamanho de domínios maiores. A Figura 5.9 apresenta a dependência da condutividade térmica com a geração para tamanhos de domínios entre $d = 0,43$ nm e 1,72 nm. O painel (a) é referente à sequência Thue-Morse e o painel (b) é referente à sequência Período-Duplo. Os dados foram obtidos a partir de simulações de dinâmica molecular e as curvas foram obtidas ajustando a Eq. (5.11) a eles. Por razões discutidas na Seção 5.5, os dados da segunda geração não foram incluídos no ajuste. Além disso, para manter uma análise sistemática entre todos os tamanhos de domínios analisados, os dados da sexta e da sétima geração para $d = 0,43$ nm dessa vez não foram incluídos no ajuste. A Tabela 5.4 apresenta os valores das constantes κ_0, κ_∞ e ε para cada valor de d. Note que, substituindo essas constantes nas Eqs. (5.9) e (5.10), é possível descrever separadamente as contribuições coerente $\kappa_{\text{coe.}}(G)$ e incoerente $\kappa_{\text{inc.}}(G)$ da condutividade térmica. Além disso, para ambas as sequências, a constante referente à contribuição do transporte térmico coerente (κ_0) se aproxima de zero à medida que o tamanho de domínio aumenta. Por outro lado, a constante referente à contribuição do transporte térmico incoerente (κ_∞) aumenta com d. Finalmente, o parâmetro ε flutua em torno 0,69 para a sequência Thue-Morse e

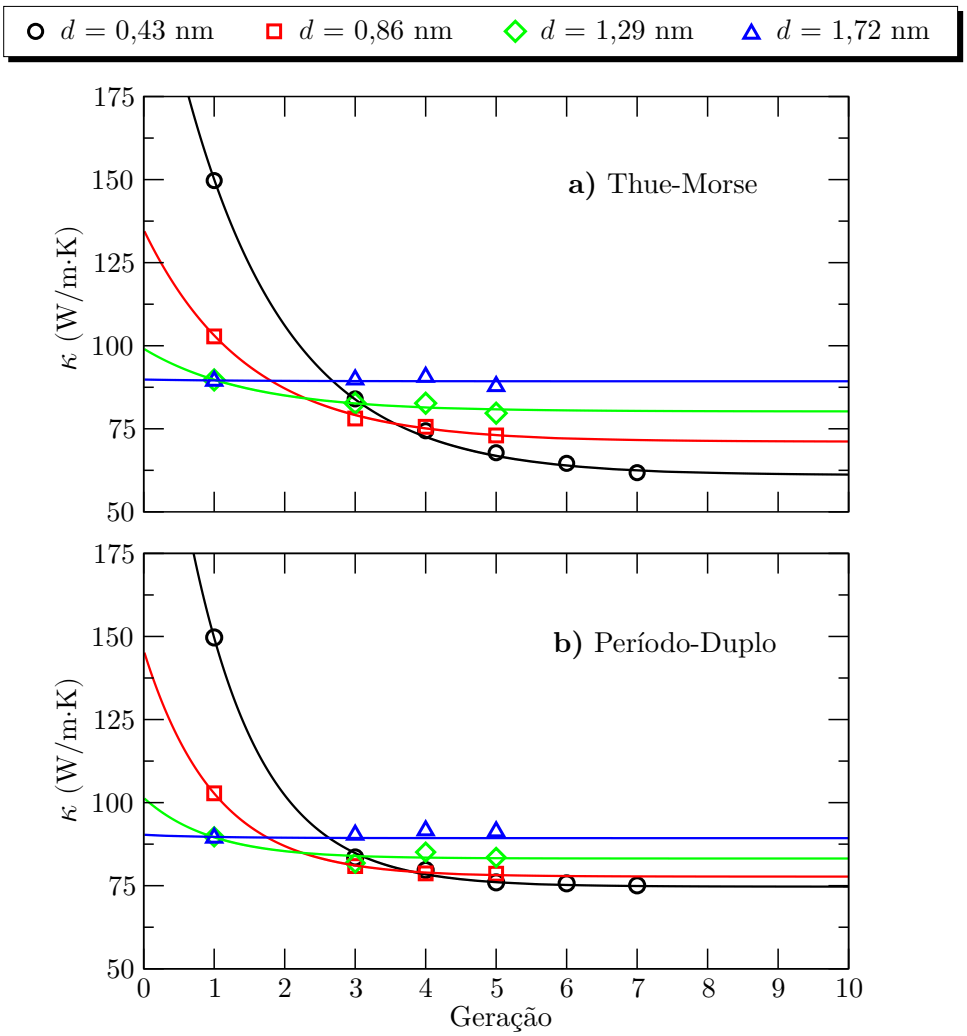


Figura 5.9: Condutividade térmica em função da geração quase-periódica para as sequências (a) Thue-Morse e (b) Período-Duplo. As curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (5.11) aos dados.

Tabela 5.4: Constantes obtidas com o ajuste da Eq. (5.11) aos dados da Figura 5.7.

	κ_0 (W/m·K)		κ_∞ (W/m·K)		ε	
d (nm)	TM	PD	TM	PD	TM	PD
0,43	175,7	203,6	61,0	74,7	0,68	1,00
0,86	63,8	68,1	71,1	77,7	0,69	1,02
1,29	18,9	18,3	80,2	83,2	0,68	1,04
1,72	0,52	1,02	89,3	89,3	0,70	1,02

TM - Sequência Thue-Morse.

PD - Sequência Período-Duplo.

em torno de 1,02 para a sequência Período-Duplo. A redução de κ_0 e o aumento de κ_∞ com o tamanho de domínio podem estar associados com a diminuição de interferências construtivas e o aumento do livre caminho médio dos fônons, respectivamente. Isso está em consonância com os resultados apresentados até agora, tanto para o caso periódico quanto para os casos quase-periódicos.

Para ambas as sequências é observado que, conforme d aumenta, a condutividade térmica converge para κ_∞ em gerações cada vez menores. No entanto, para $d \leq 0,86$ nm essa convergência ocorre mais rapidamente para a sequência Período-Duplo. Por exemplo, para $d = 0,43$ nm a condutividade térmica converge para κ_∞ a partir da sétima geração para a sequência Thue-Morse e a partir da quinta para sequência Período-Duplo. Para $d = 0,86$ nm a convergência ocorre a partir da quinta geração para a sequência Thue-Morse e a partir da quarta para sequência Período-Duplo. Para $d = 1,29$ nm a convergência ocorre a partir da terceira geração para ambas as sequências. Finalmente, pode-se inferir que, para $d \geq 1,72$ nm, o transporte térmico será predominantemente incoerente e invariante com a geração, $\kappa(G) = \kappa_{\text{inc.}}(G) = \kappa_\infty$, enquanto que a contribuição do transporte térmico coerente poderá ser negligenciada, $\kappa_{\text{coe.}}(G) \approx 0$. Isso está de acordo com o que foi exposto na Figura 5.7.

Uma vez que a Eq. (5.11) é escrita somando as Eqs. (5.9) e (5.10), é possível descrever separadamente as contribuições coerente e incoerente da condutividade térmica para nanofitas com diferentes tamanhos de domínios usando os dados da Tabela 5.4. De fato, a Eq. (5.11) foi escrita somando as Eqs. (5.9) e (5.10). Assim, para obter as contribuições coerente e incoerente da condutividade térmica em função da geração para cada tamanho de domínio basta usar os dados da Tabela 5.4 nessas equações separadamente.

5.8.2 Condutividade térmica versus período de super-rede

A Eq. (5.11) descreve com boa precisão a condutividade térmica em função da geração quase-periódica $\kappa(G)$ para nanofitas com diferentes tamanhos de domínios, como mostra a Figura 5.8. No entanto, G não é uma grandeza física, o que torna inviável o uso da Eq. (5.11) para mensurar e comparar os efeitos causados no transporte térmico devido a quase-periodicidade da super-rede. Felizmente G é usado para definir o período de super-rede ℓ_p das nanofitas, que é a grandeza física que define o

comprimento da sua supercélula, como mostra a Eq. (5.2). Logo, a partir dessa relação é possível definir G em termos de ℓ_p para cada tamanho de domínio d:

$$\ell_p(G) = 2^G \cdot d, \tag{5.12}$$

$$\therefore\ G(\ell_p) = \frac{1}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{\ell_p}{d}\right). \tag{5.13}$$

Introduzindo esse resultado na Eq. (5.11), obtém-se:

$$\kappa(\ell_p) = \kappa_0 \exp\left\{-\left[\frac{1}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{\ell_p}{d}\right)\right] \cdot \varepsilon\right\} + \kappa_\infty, \tag{5.14}$$

$$\therefore\ \kappa(\ell_p) = \kappa_0 \exp\left[\frac{\varepsilon}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{d}{\ell_p}\right)\right] + \kappa_\infty, \tag{5.15}$$

$$\therefore\ \kappa(\ell_p) = \kappa_0 \left(\frac{d}{\ell_p}\right)^{\varepsilon'} + \kappa_\infty, \tag{5.16}$$

em que foi definido $\varepsilon' = \dfrac{\varepsilon}{\ln 2}$. Essa nova expressão estabelece uma relação entre a condutividade térmica e o período de super-rede para cada tamanho de domínio. Aqui $\kappa(\ell_p)$ é uma função implícita de G.

A Figura 5.10 apresenta a dependência da condutividade térmica com o período de super-rede para as nanofitas BNC quase-periódicas com tamanhos de domínios entre $d = 0,43$ nm e 1,72 nm. O painel (a) é referente às nanofitas que seguem a sequência Thue-Morse e o painel (b) é referente as nanofitas que seguem a sequência Período-Duplo. As curvas foram obtidas usando os dados da Tabela 5.4 na Eq. (5.16). Para avaliar a precisão dessa nova equação, também foram incluídos os dados da condutividade térmica obtidos através das simulações de dinâmica molecular[1]. Para ambas as sequências, as curvas se sobrepõem muito bem aos dados, de modo que a Eq. (5.16) descreve de forma consistente a dependência da condutividade térmica em função do período de super-rede.

A Figura 5.10 (a) mostra que, à medida que d aumenta, a condutividade térmica das nanofitas BNC construídas seguindo a sequência Thue-Morse converge para κ_∞ em

[1]Para obter as medidas da Figura 5.10 basta associar os valores da condutividade térmica das sequências Thue-Morse (Tabela 5.2) e Período-Duplo (Tabela 5.3) ao valor do seu respectivo período de super-rede, que consta na Tabela 5.1.

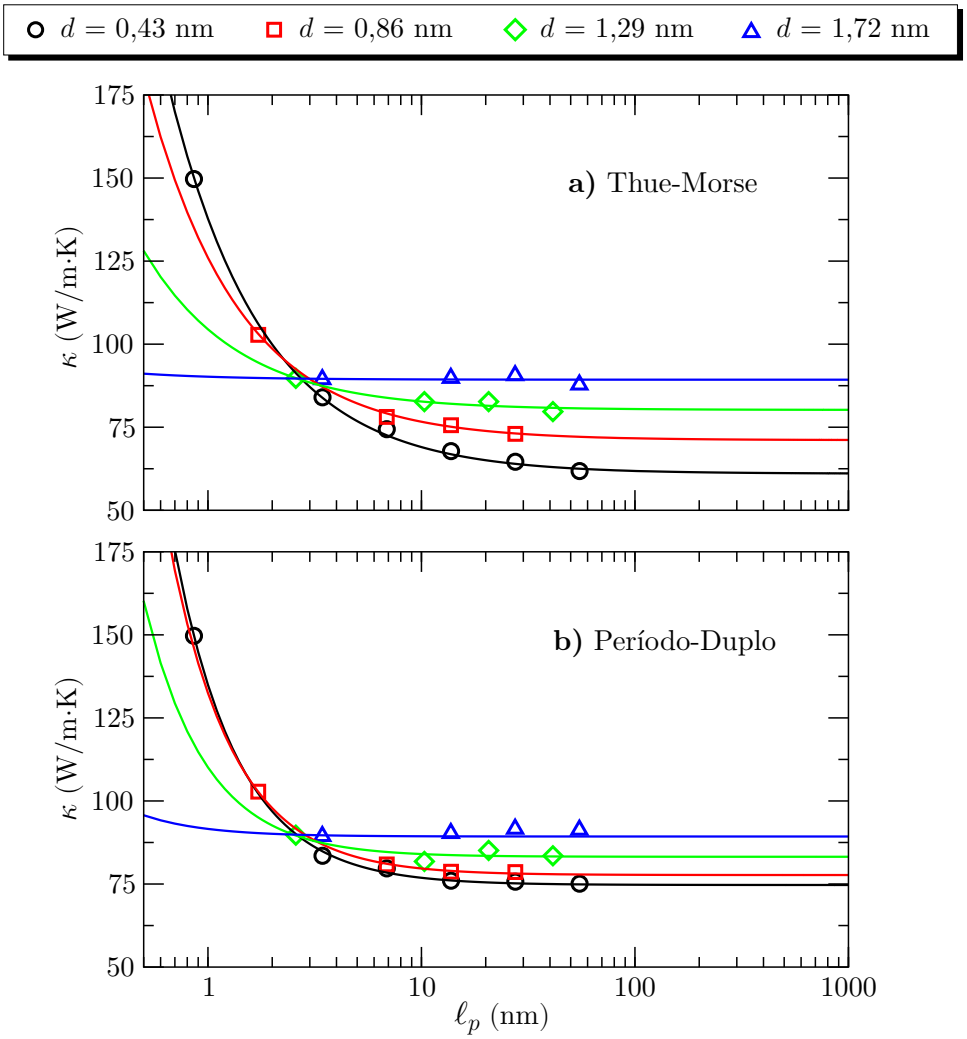


Figura 5.10: Condutividade térmica em função do período de super-rede para as sequências (a) Thue-Morse e (b) Período-Duplo. As curvas foram obtidas usando os dados da Tabela 5.4 na Eq. (5.16).

períodos de super-redes cada vez menores. Para $d = 0,43$ nm a condutividade térmica converge a partir de $\ell_p \approx 55$ nm, para $d = 0,86$ nm a convergência ocorre a partir de $\ell_p \approx 28$ nm, para $d = 1,29$ nm a convergência ocorre a partir de $\ell_p \approx 10$ nm e para $d \geq 1,72$ nm a condutividade térmica é invariante com ℓ_p. Por outro lado, a Figura 5.10 (b) mostra que, para $d < 1,29$ nm, a condutividade térmica das nanofitas BNC construídas seguindo a sequência Período-Duplo converge para κ_∞ a partir de $\ell_p \approx 10$ nm. No entanto, para $d \geq 1,72$ nm, sua condutividade térmica também é invariante com ℓ_p. O apêndice E apresenta os comportamentos de $\kappa(G)$ e $\kappa(\ell_p)$ para vários outros tamanhos de domínios d, que foram obtidos a partir de uma abordagem nova, mas que usa os padrões estabelecidos pelas Eqs. (5.11) e (5.16) para cada sequência.

5.8.3 Aplicando para a sequência de Fibonacci

O formalismo desenvolvido nas Seções 5.8.1 e 5.8.2 descreve com boa precisão o comportamento da condutividade térmica para as nanofitas quase-periódicas que seguem as sequências Thue-Morse e Período-Duplo. Ele também foi estendido para nanofitas que seguem a sequência de Fibonacci, como mostra a Figura 5.11. O painel (a) apresenta a condutividade térmica κ em função da geração G, onde as curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (5.11) aos dados. À medida que d aumenta, a condutividade térmica converge para o valor de κ_∞ em gerações cada vez menores, semelhante ao que ocorre para as outras sequências. Vale lembrar que o caso periódico da sequência de Fibonacci corresponde à segunda geração, enquanto que para as sequências Thue-Morse e Período-Duplo ele corresponde à primeira geração. A Tabela 5.5 apresenta os valores das constantes κ_0, κ_∞ e ε obtidas com o ajuste. Note que, diferentemente do que ocorre para as outras sequências, a constante κ_0 não se anula para a sequência de Fibonacci quando $d = 1,72$ nm, indicando que ainda haverá contribuição do transporte térmico coerente para essa sequência. Isso concorda com o que foi exposto na Seção 5.6, que mesmo para $d \geq 1,72$ nm, ainda haverá uma contribuição apreciável do transporte térmico coerente (ver Figura 5.6).

Para obter as curvas da Figura 5.11 (b), foi necessário escrever a geração G em função de ℓ_p [semelhante à Eq. (5.13)] e em seguida substituir na Eq. (5.11). Assim, convém reescrever a Eq. (4.7) colocando G em evidência:

$$\ell_p(G) = \frac{\varphi^{(G+1)}}{\sqrt{5}} \cdot d, \tag{5.17}$$

$$\therefore\ \ln\varphi \cdot (G+1) = \ln\left[\sqrt{5}\left(\frac{\ell_p}{d}\right)\right], \tag{5.18}$$

$$\therefore\ G(\ell_p) = \frac{1}{\ln\varphi}\ln\left[\sqrt{5}\left(\frac{\ell_p}{d}\right)\right] - 1, \tag{5.19}$$

onde φ é o número de ouro. Substituindo a Eq. (5.19) na Eq. (5.11), obtém-se:

$$\kappa(\ell_p) = \kappa_0 \cdot \exp\left\{\varepsilon - \frac{\varepsilon}{\ln\varphi}\ln\left[\sqrt{5}\left(\frac{\ell_p}{d}\right)\right]\right\} + \kappa_\infty, \tag{5.20}$$

$$\therefore\ \kappa(\ell_p) = \kappa_0 \cdot \exp(\varepsilon) \cdot \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{\ln\varphi}\ln\left[\sqrt{5}\left(\frac{\ell_p}{d}\right)\right]\right\} + \kappa_\infty, \tag{5.21}$$

$$\therefore\ \kappa(\ell_p) = \kappa_0 \cdot \exp(\varepsilon) \cdot \left[\frac{\sqrt{5}}{5}\left(\frac{d}{\ell_p}\right)\right]^{\varepsilon''} + \kappa_\infty, \tag{5.22}$$

onde $\varepsilon'' = \dfrac{\varepsilon}{\ln\varphi}$. A Eq. (5.22) fornece a dependência da condutividade térmica κ com o período de super-rede ℓ_p para a sequência de Fibonacci. Ela é análoga à Eq. (5.16) para as sequências Thue-Morse e Período-Duplo.

Agora, usando os dados da Tabela 5.5 na Eq. (5.22), obtém-se o comportamento da condutividade térmica em relação ao período de super-rede das nanofitas BNC que seguem a sequência de Fibonacci, como mostra a Figura 5.11 (b). Também são incluídas as medidas obtidas através das simulações, que coincide muito bem com as curvas. Conforme o tamanho de domínio aumenta, a condutividade térmica converge para seu respectivo valor de κ_∞ a partir de períodos de super-redes cada vez menores. Para $d = 0,43$ nm a condutividade térmica converge a partir de $\ell_p = 15$ nm, para $d = 0,86$ nm ela converge a partir de $\ell_p = 11$ nm e para $d = 1,29$ nm e $1,72$ nm ela converge a partir de $\ell_p = 6,5$ nm.

Comparando a condutividade térmica global das nanofitas periódicas com os valores de κ_∞ das nanofitas quase-periódicas (Tabelas 5.4 e 5.5), observa-se que: para $d = 0,43$ nm, a condutividade térmica das nanofitas quase-periódicas é reduzida em 60% quando se usa a sequência Thue-Morse, seguido de 53% para a sequência de Fibonacci e de 50 % para a sequência Período-Duplo. Para $d = 0,86$ nm, a condutividade térmica das nanofitas quase-periódicas sofre uma redução de 31% quando se usa a sequência Thue-Morse, seguido de 29% para a sequência de Fibonacci e de 25% para a sequência Período-Duplo. Para $d = 1,29$ nm, κ sofre uma redução de 11% tanto para a sequência Thue-Morse quanto para a sequência de Fibonacci e de 7% para a sequência Período-Duplo. Para $d = 1,72$ nm, a condutividade térmica das nanofitas quase-periódicas sofre uma redução próxima de 6% quando se usa a sequência de Fibonacci e menor que 1% para as sequências Thue-Morse e Período-Duplo. Esses valores são bem próximos aos que foram apresentados na Figura 5.6, com a diferença de que não foi necessário conhecer a condutividade térmica da contraparte aleatória de cada uma das sequências.

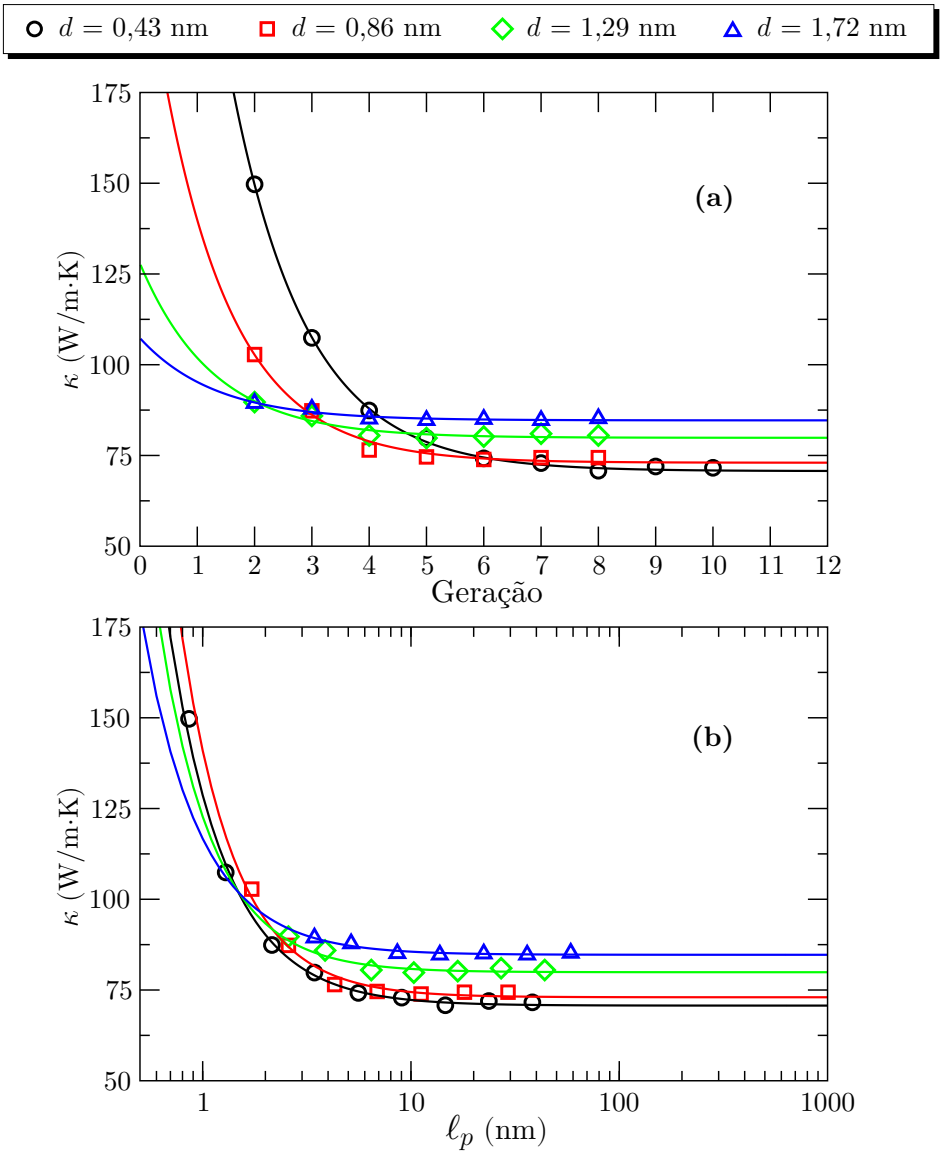


Figura 5.11: (a) Condutividade térmica em função da geração quase-periódica. As curvas foram obtidas através do ajuste da Eq. (5.11) aos dados. (b) Condutividade térmica em função do período de super-rede. As curvas foram obtidas usando os dados da Tabela 5.5 na Eq. (5.16).

Tabela 5.5: Constantes obtidas com o ajuste da Eq. (5.11) aos dados da Figura 5.11 (a) para nanofitas que seguem a sequência de Fibonacci.

d (nm)	κ_0 (W/m·K)	κ_∞ (W/m·K)	ε
0,43	362,1	70,7	0,76
0,86	150,3	73,0	0,81
1,29	48,1	79,9	0,78
1,72	22,7	84,7	0,76

5.9 Síntese do Capítulo

Em resumo, o método RNEMD foi novamente empregado para investigar o transporte térmico em nanofitas BNC quase-periódicas, construídas a partir de supercélulas que seguem as sequências Thue-Morse e Período-Duplo. Para $d < 1,72$ nm, foi observado que um aumento na geração quase-periódica pode suprimir gradualmente o transporte térmico coerente, de modo que a condutividade térmica mínima desaparece e se torna monotônica em função de d, semelhante ao que ocorre com as nanofitas que seguem a sequência de Fibonacci. Quando se compara com sua contraparte periódica com domínios de menor tamanho ($d = 0,43$ nm), a condutividade térmica das nanofitas BNC quase-periódicas pode ser reduzida em até 60 %. Isso indica que sua performance termoelétrica pode ser ajustada com a quase-periodicidade. Das sequências quase-periódicas investigadas, a Thue-Morse foi a que apresentou maior potencial para suprimir o transporte térmico coerente, seguida da sequência de Fibonacci e, por último, da sequência Período-Duplo. Esses resultados também encorajam a exploração de outras sequências que poderão ajudar a encontrar uma configuração otimizada para controlar o transporte de calor em super-redes. Particularmente, o formalismo desenvolvido na Seção 5.8 tornará essa tarefa menos trabalhosa, o que representa um avanço para o estudo do transporte térmico em nanoescala.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

O desenvolvimento do presente estudo permitiu uma investigação sistemática do transporte térmico por fônons em nanofitas BNC periódicas e quase-periódicas. Para isso, foram realizadas simulações de dinâmica molecular em larga escala, usando o pacote computacional LAMMPS. As nanofitas periódicas foram construídas replicando uma supercélula contendo um par de domínios de grafeno e hBN, de modo que eles fossem distribuídos alternadamente ao longo da célula de simulação. Por sua vez, as nanofitas quase-periódicas foram construídas replicando supercélulas contendo domínios de tamanhos equivalentes de grafeno e hBN, que foram distribuídos de acordo com as sequências de Fibonacci, Thue-Morse e Período-Duplo. Tanto para o caso periódico quanto para os casos quase-periódicos a largura nominal das nanofitas foi fixada em 5 nm, enquanto seu comprimento foi definido pela quantidade de replicações das supercélulas. O método RNEMD foi empregado para introduzir um fluxo de calor nas células de simulação, provocando-lhes um gradiente de temperatura, o que possibilitou calcular a condutividade térmica de amostras de nanofitas de vários comprimentos através da lei de Fourier.

Para o caso periódico (Capítulo 3), foi analisada a dependência da condutividade térmica em função do comprimento das nanofitas, em que foi possível identificar os regimes de transporte balístico e difusivo, bem como a transição balístico-difusivo. Essa análise também permitiu estimar a condutividade térmica intrínseca e o livre caminho médio efetivo dos fônons para as nanofitas com diferentes tamanhos de domínios. Em seguida, foi analisada a dependência da condutividade térmica em função do tamanho dos domínios, onde foi observado um comportamento não-monotônico que é atribuído

à transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente. De acordo com a literatura, essa transição leva em conta e distingue a natureza dual dos fônons (onda-partícula) e é marcada pela condutividade térmica mínima quando o período de super-rede (tamanho da supercélula) é da ordem do comprimento de coerência dos fônons. No presente estudo foi registrado uma condutividade térmica mínima de 89,4 W/m·K para nanofitas com período de super-rede de $\ell_p = 3,44$ nm ($d = 1,72$ nm). Esse valor é cerca de 89 % menor do que o obtido para a condutividade térmica de uma nanofita uniforme de grafeno e 68 % menor do que o obtido para uma nanofita uniforme de hBN.

A análise da velocidade de grupo média a partir da relação de dispersão de fônons também confirmou a presença dos regimes coerente e incoerente para o transporte térmico em nanofitas BNC periódicas. Para $d < 1,72$ nm, foi observada uma redução da velocidade de grupo média em função do tamanho dos domínios, que se deve à formação de minibandas na zona de Brillouin. Nesse caso, o transporte térmico coerente se manifesta, mas os efeitos de interferência construtiva e, consequentemente, a formação de fônons coerentes diminuem com o tamanho dos domínios. Por outro lado, para $d \geq 1,72$ nm, a velocidade de grupo média em função do tamanho de domínio se torna praticamente constante, indicando que os fônons estão cada vez mais fora de fase. Nesse caso, o transporte térmico é predominantemente incoerente, pois, as mudanças induzidas na relação de dispersão de fônons e, portanto, os efeitos de interferência construtiva podem ser negligenciados. Além disso, a análise espectral da população de fônons revelou que a transição do regime de transporte térmico coerente para incoerente, indicada pela condutividade térmica mínima, pode estar associada com a redução de modos flexurais para $d = 1,72$ nm. Portanto, é possível controlar o transporte térmico das nanofitas BNC periódicas através do tamanho dos domínios de grafeno e hBN.

Para os casos quase-periódicos (Capítulos 4 e 5) também foi analisada a dependência da condutividade térmica em função do comprimento das nanofitas. Novamente, foi possível identificar os regimes de transporte balístico, difusivo e a transição balístico-difusivo, bem como estimar a condutividade térmica intrínseca e o livre caminho médio efetivo dos fônons. Em seguida, foi analisada a dependência da condutividade térmica em função do tamanho dos domínios para diferentes gerações quase-periódicas. Par-

tindo do caso periódico, foi observado que, à medida que a geração aumenta, a condutividade térmica mínima se desloca para tamanhos de domínios cada vez menores até desaparecer e se tornar monotônica em função do tamanho dos domínios. Considerando a incerteza de 5 % no cálculo da condutividade térmica, isso ocorre a partir da sexta (ou sétima) geração para a sequência de Fibonacci, da quarta geração para a sequência Thue-Morse e da quarta (ou quinta) geração para a sequência Período-Duplo. Uma vez que a condutividade térmica mínima está associada com a transição coerente-incoerente, pôde-se concluir que a quase-periodicidade suprime gradualmente o regime de transporte térmico coerente, de modo que, apenas os fônons com comprimentos de onda maiores do que o período de super-rede poderão transportar calor coerentemente. Esse resultado está em consonância com a análise da relação de dispersão de fônons, que revelou que a velocidade de grupo média diminui gradualmente com a geração. A análise espectral para nanofitas com domínios de menor tamanho (d=0,43 nm) também confirmou essa tendência e revelou mudanças significativas na população de fônons, numa faixa de frequência entre 2 e 8 THz, à medida que a geração aumenta. Logo, o desvio da periodicidade pode induzir o espalhamento difuso de fônons em diversas escalas de comprimentos, o que possibilita um controle ainda maior do transporte de calor em nanofitas BNC.

O modelo de dois fônons foi empregado para decompor a contribuição coerente e incoerente da condutividade térmica, a fim de avaliar os impactos da quase-periodicidade em cada regime de transporte independentemente. Para isso, foi necessário considerar nanofitas aleatórias (cujo transporte térmico é totalmente incoerente para nanofitas suficientemente longas), preservando o número de domínios e a densidade de interfaces de cada uma das sequências. Comparando o caso periódico com o limite aleatório de cada sequência, foi observado que, para $d < 1,72$ nm há uma contribuição apreciável do transporte coerente para a condutividade térmica, que excede 50 % para as três sequências analisadas, podendo chegar a 60 % para a sequência Thue-Morse. Por outro lado, para $d \geq 1,72$ nm, essa contribuição é sempre menor que 8 % para as três sequências, indicando que o regime de transporte térmico é predominantemente incoerente. Logo, a estruturação quase-periódica é capaz de impactar o transporte térmico de maneira apreciável, tornando-se uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais termoelétricos da próxima geração.

Na Seção 5.8 foi construído um modelo relativamente simples capaz de descrever com boa precisão como a quase-periodicidade afeta a condutividade térmica das nanofitas BNC. Os ingredientes básicos desse modelo foram os fenômenos fundamentais que regem o transporte de calor em super-redes e os dados das simulações de dinâmica molecular. Ele foi desenvolvido analisando independentemente as contribuições coerente e incoerente da condutividade térmica em função da geração quase-periódica. Mas, por conveniência, essa análise também foi feita em termos do período de super-rede, já que ele, diferentemente da geração, é uma grandeza física. Esse formalismo reproduz com boa precisão os resultados do modelo de dois fônons para decompor as contribuições coerente e incoerente da condutividade térmica, sem que haja a necessidade de calcular a condutividade térmica da contraparte aleatória. Ele foi testado com êxito para as nanofitas BNC que seguem as sequências de Fibonacci, Thue-Morse e Período-Duplo, mas pode ser facilmente adaptado para outras sequências quase-periódicas. Portanto, o desenvolvimento desse modelo representa um avanço na pesquisa do transporte de calor em nanoescala para super-redes quase-periódicas.

Finalmente, uma discussão sobre as evidências experimentais do presente estudo merece atenção. Em princípio, as nanofitas BNC são factíveis do ponto de vista experimental, uma vez que as técnicas atuais de fabricação permitem a síntese de heteroestruturas de grafeno-hBN com domínios controlados [68]. No entanto, na literatura é relatado apenas a fabricação de super-redes de grafeno-hBN com domínios acima de 100 nm [68], que são bem maiores do que os explorados no presente estudo. Mesmo sabendo que é possível sintetizar heteroestruturas de grafeno-hBN com domínios de comprimento característico tão pequenos quanto 3 ou 4 nm [78, 70], a obtenção desses sistemas na ausência de defeitos estruturais e de desordem isotópica ainda é um desafio [70]. Portanto, de acordo com os resultados apresentados no presente estudo, é improvável que o regime de transporte coerente em super-redes BNC seja observado experimentalmente à temperatura ambiente, pelo menos num futuro próximo, devido às limitações das técnicas atuais de fabricação. Mas, espera-se que o transporte seja predominantemente incoerente e que sua condutividade térmica aumente em função do tamanho dos domínios.

6.1 Perspectivas

6.1.1 Investigações via *machine learning*

O método *machine learning* (aprendizado de máquina) tem sido amplamente utilizado para o reconhecimento de novos padrões de materiais com propriedades físicas optimizadas [163, 164]. Existem várias técnicas capazes de treinar uma máquina para desempenhar essa tarefa. Em Ciência dos Materiais as técnicas de Redes Bayesianas, Árvores de Decisão e Análise de Regressão são as mais usadas [163, 165, 166]. Em geral elas usam um banco de dados[1] contendo inúmeras informações relevantes sobre o sistema que vai ser estudado, desde sua configuração estrutural até as propriedades físico-químicas mais peculiares, que são analisadas através de métodos estatísticos adequados [167]. Essa técnica tem sido empregada com sucesso como uma rota alternativa para arquitetar materiais com propriedades termoelétricas promissoras [163, 168], como foi relatado recentemente para nanoestruturas porosas de grafeno [169, 170] e para investigação do transporte térmico em super-redes desordenadas (ou aperiódicas) de Si-Ge [153, 171]. No entanto, por se tratar de um assunto muito novo [160], pouco esforço tem sido feito para investigar o transporte térmico em super-redes quase-periódicas.

O formalismo desenvolvido na Seção 5.8 estabelece padrões para cada sequência quase-periódica, que podem ser explorados via *machine learning* com intuito de acelerar o desenvolvimento de novas pesquisas relacionadas ao transporte de calor em super-redes quase-periódicas. De fato, analisando as Tabelas 5.4 e 5.5 se observa que para cada uma das sequências a constante de proporcionalidade ε flutua em torno de um valor médio. Para a sequência Thue-Morse, $\varepsilon \sim 0,69$, para a sequência Período-Duplo, $\varepsilon \sim 1,02$ e para a sequência de Fibonacci, $\varepsilon \sim 0,78$. Além disso, para todos os casos a constante κ_∞ aumenta e a constante κ_0 diminui em função de d. Se essas informações forem repassadas para um algoritmo computacional, capaz de delinear um padrão para cada sequência, essa ação será revertida em redução do custo computacional e aumento de produtividade. O Apêndice E apresenta um exemplo rudimentar de como essa técnica pode ser implementada para ajudar a explorar o transporte térmico de outras configurações de nanofitas BNC quase-periódicas que não foram simuladas.

[1] Alguns bancos de dados abertos de interesse particular para a Física do Estado Sólido são listados nas referências [163, 167].

6.1.2 Localização de fônons e condução de calor espectral

Nos Capítulos 4 e 5 foi visto que o transporte térmico coerente é suprimido à medida que a quase-periodicidade aumenta, de modo que a condutividade térmica das nanofitas se aproxima gradualmente a do limite aleatório. Logo, essa discussão dá margem para uma nova interpretação relacionada com a natureza ondulatória do transporte de calor: a localização de fônons. Recentemente, importantes descobertas têm sido feitas a respeito desse assunto [152, 153, 154, 157, 158]. O método de decomposição do transporte térmico proposto por Wang et al. (2014) [157], detalhadamente descrito no Apêndice C, permite estimar o comprimento de localização de super-redes desordenadas. Mas, ele impõe que a condutância térmica sofra um decaimento exponencial e negligencia a independência espectral de cada modo, o que deixa essa análise incompleta. Uma alternativa é investigar a condução de calor e a transmissão de fônons a partir da análise espectral desenvolvida por Sääskilahti et al. (2014) [172, 173], como fizeram Hu et al. (2018) [158] e mais recentemente Juntunen et al. (2019) [152]. Por se tratar de uma abordagem relativamente nova, que pode impulsionar o desenvolvimento de novos materiais termoelétricos [174], convém investigar a localização de fônons em super-redes quase-periódica.

6.2 Considerações Finais

A nanotecnologia se faz cada vez mais presente na vida cotidiana e isso deve em grande parte a pesquisa científica em nanomateriais. Há algumas décadas, os computadores convencionais ocupavam salas inteiras, mas foram reduzidos para caber na palma da mão. Os *smartphones*, por exemplo, têm se tornado o dispositivo predileto para a maioria das pessoas. Seus chips foram os primeiros a serem fabricados com tecnologia de 10 nm e 7 nm e o desenvolvimento de técnicas mais avançadas de fabricação abre caminho para o uso de tecnologia de 5 nm ainda em 2020 [175]. Isso mostra como a lei de Moore continua ativa mesmo após quatro décadas de sua formulação, mas também evidencia a necessidade de estratégias mais promissoras para o gerenciamento térmico em nanoescala. Agora, o mundo se prepara para mais uma revolução tecnológica. O desenvolvimento da Internet das Coisas (IoT - *Internet of Things*) levará à instalação de bilhões de dispositivos miniaturizados (sem fios e sen-

sorizados) nas próximas décadas e, como Feynman dizia outrora, isso deverá ter um efeito profundo na sociedade e na maneira como as pessoas interagem com a realidade [176, 177]. Mas, como essa revolução será energeticamente alimentada é uma questão que ainda permanece em aberto. Atualmente, as baterias são a única solução prática para alimentar sistemas autônomos embarcados. No entanto, elas possuem limitações práticas em termos de durabilidade, bem como desvantagens do ponto de vista ecológico, quando não há um local adequado para descarte. Uma solução alternativa será o uso de geradores termoelétricos nanoestruturados que, além de serem potencialmente biodegradáveis [177], podem ser integrados ao dispositivo para coletar o calor residual do ambiente e convertê-lo em eletricidade, afim de substituir ou auxiliar as baterias, melhorando tanto a sua autonomia como também a sua vida útil [178, 179].

Em última análise, espera-se que a pesquisa científica em nanomateriais ajude no desenvolvimento de dispositivos termoelétricos nanoestruturados, que serão capazes de resolver várias limitações tecnológicas do mundo atual. Particularmente, a maior contribuição desse estudo foi usar materiais 2D para reconhecer que é possível controlar o transporte térmico coerente em super-redes quase-periódicas, de modo a fornecer um heteromaterial com uma condutividade térmica global ainda menor do que a da sua contraparte periódica ou de seus constituintes isolados. Isso torna a estruturação quase-periódica uma estratégia valiosa para o desenvolvimento de materiais termoelétricos da próxima geração.

Referências Bibliográficas

[1] FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom [data storage]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, IEEE Xplore, v. 1, n. 1, p. 60–66, 1959. ISSN 1941-0158. doi: https://dx.doi.org/10.1109/84.128057.

[2] DREXLER, K. E. Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy Sciences, v. 78, n. 9, p. 5275–5278, 1981. ISSN 0027-8424. doi: https://dx.doi.org/10.1073/pnas.78.9.5275.

[3] SHARON, M. *History of Nanotechnology: From Prehistoric to Modern Times*. New Jersey, EUA: John Wiley & Sons, 2019. (Advances in Nanotechnology & Applications). ISBN 1119460085.

[4] BINNIG, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 49, n. 1, p. 57, 1982. ISSN 1079-7114. doi: https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.49.57.

[5] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 56, n. 9, p. 930, 1986. ISSN 1079-7114. doi: https://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930.

[6] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. ISSN 1476-4687. doi: https://dx.doi.org/10.1038/318162a0.

[7] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991. ISSN 1476-4687. doi: https://dx.doi.org/10.1038/354056a0.

[8] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696,

p. 666–669, 2004. ISSN 0036-8075. doi: https://dx.doi.org/10.1126/science.1102896.

[9] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. ISSN 1476-4660. doi: https://dx.doi.org/10.1038/nmat1849.

[10] NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 81, p. 109–162, Jan 2009. ISSN 1539-0756. doi: https://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109.

[11] FÉLIX, I. de M. *Estudo da estrutura eletrônica do grafeno e grafeno hidratado.* Monografia (Graduação) — Universidade Federal de Campina Grande, Cuité-PB, Brasil, 2013. URL: http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/12784.

[12] XIA, F. et al. Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 12, p. 899, 2014. ISSN 1749-4893. doi: https://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2014.271.

[13] ZHANG, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, ACS Publications, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015. ISSN 1936-0851. doi: https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040.

[14] HAASTRUP, S. et al. The Computational 2D Materials Database: High-throughput modeling and discovery of atomically thin crystals. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 5, n. 4, p. 042002, sep 2018. ISSN 2053-1583. doi: https://doi.org/10.1088/2053-1583/aacfc1.

[15] LUO, B. et al. Graphene-like monolayer monoxides and monochlorides. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 116, n. 35, p. 17213–17218, 2019. ISSN 0027-8424. doi: https://doi.org/10.1073/pnas.1906510116.

[16] BRITNELL, L. et al. Field−Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 335, n. 6071, p. 947–950, 2012. ISSN 0036-8075. doi: https://doi.org/10.1126/science.1218461.

[17] VICARELLI, L. et al. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 10, p. 865–871, 2012. ISSN 1476-4660. doi: https://doi.org/10.1038/nmat3417.

[18] TAO, L. et al. Silicene field-effect transistors operating at room temperature. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 3, p. 227–231, 2015. ISSN 1748-3395. doi: https://doi.org/10.1038/nnano.2014.325.

[19] AKINWANDE, D. et al. Graphene and two-dimensional materials for silicon technology. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 573, n. 7775, p. 507–518, 2019. ISSN 1476-4687. doi: https://doi.org/10.1038/s41586-019-1573-9.

[20] MOORE, G. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, v. 38, n. 8, p. 114, 1965.

[21] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp.114 ff. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, IEEE Xplore, v. 11, n. 3, p. 33–35, set. 2006. ISSN 1098-4232. doi: https://doi.org/10.1109/N-SSC.2006.4785860.

[22] MOORE, G. E. et al. Progress In Digital Integrated Electronics. *IEDM Tech Digest*, v. 21, p. 11–13, 1975.

[23] MOORE, G. E. Progress in digital integrated electronics [Technical literaiture, Copyright 1975 IEEE. Reprinted, with permission. Technical Digest. International Electron Devices Meeting, IEEE, 1975, pp. 11-13.]. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, IEEE Xplore, v. 11, n. 3, p. 36–37, set. 2006. ISSN 1098-4232. doi: https://doi.org/10.1109/N-SSC.2006.4804410.

[24] DENNARD, R. H. et al. Design of ion-implanted MOSFET's with very small physical dimensions. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, IEEE Xplore, v. 9, n. 5, p. 256–268, 1974. ISSN 1558-173X. doi: https://doi.org/10.1109/JSSC.1974.1050511.

[25] MAHAJAN, R.; CHIU, C.-p.; CHRYSLER, G. Cooling a Microprocessor Chip. *Proceedings of the IEEE*, IEEE Xplore, v. 94, n. 8, p. 1476–1486, 2006. ISSN 1558-2256. doi: https://doi.org/10.1109/JPROC.2006.879800.

[26] GARIMELLA, S. V. et al. Thermal Challenges in Next-Generation Electronic Systems. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, IEEE

Xplore, v. 31, n. 4, p. 801–815, 2008. ISSN 1557-9972. doi: https://doi.org/10.1109/TCAPT.2008.2001197.

[27] BALANDIN, A. A. Chill Out. *IEEE Spectrum*, IEEE Xplore, v. 46, n. 10, p. 34–39, 2009. ISSN 1939-9340. doi: https://doi.org/10.1109/MSPEC.2009.5267996.

[28] BAR-COHEN, A.; ARIK, M.; OHADI, M. Liquid Cooling of High Flux Micro and Nano Electronic Components. *Proceedings of the IEEE*, IEEE Xplore, v. 94, n. 8, p. 1549–1570, 2006. ISSN 1558-2256. doi: https://doi.org/10.1109/JPROC.2006.879791.

[29] BLACK, J. R. Electromigration − A brief survey and some recent results. *IEEE Transactions on Electron Devices*, IEEE Xplore, v. 16, n. 4, p. 338–347, 1969. ISSN 1557-9646. doi: https://doi.org/10.1109/T-ED.1969.16754.

[30] GIACOMO, G. D.; GIACOMO, G. D. *Reliability of Electronic Packages and Semiconductor Devices*. New York,EUA: McGraw-Hill, 1997. (Electronic packaging and interconnection series). ISBN 9780070170247.

[31] VISWANATH, R. et al. Thermal Performance Challenges from Silicon to Systems. *Intel Technology Journal*, CiteSeer, 2000. URL: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.14.8322.

[32] VENKATASUBRAMANIAN, R. et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 413, n. 6856, p. 597, 2001. ISSN 1476-4687. doi: https://doi.org/10.1038/35098012.

[33] CHOWDHURY, I. et al. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 4, p. 235, 2009. ISSN 1748-3395. doi: https://doi.org/10.1038/nnano.2008.417.

[34] WANG, P. Recent Advance in Thermoelectric Devices for Electronics Cooling. In: *Encyclopedia of Thermal Packaging: Thermal Packaging Tools*. Genebra, Suiça: World Scientific, 2015. cap. 7, p. 145–168. ISBN 9789814327633. doi: https://doi.org/10.1142/9789814678063_0007.

[35] SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 2, p. 105–114, 2008. ISSN 1476-4660. doi: https://doi.org/10.1038/nmat2090.

[36] VINING, C. B. Semiconductors are cool. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 413, n. 6856, p. 577–578, 2001. ISSN 1476-4687. doi: https://doi.org/10.1038/35098159.

[37] DRESSELHAUS, M. S. et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 19, n. 8, p. 1043–1053, 2007. ISSN 09359648. doi: https://doi.org/10.1002/adma.200600527.

[38] BISWAS, K. et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 489, n. 7416, p. 414–418, 2012. ISSN 1476-4687. doi: https://doi.org/10.1038/nature11439.

[39] ZHAO, L.-D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 508, n. 7496, p. 373–377, 2014. ISSN 1476-4687. doi: https://doi.org/10.1038/nature13184.

[40] TAN, G. et al. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 12167, 2016. ISSN 2041-1723. doi: https://doi.org/10.1038/ncomms12167.

[41] ROWE, D. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, EUA: CRC Press, 1995. ISBN 9780849301469.

[42] LI, G. et al. Integrated microthermoelectric coolers with rapid response time and high device reliability. *Nature Electronics*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 10, p. 555–561, 2018. ISSN 2520-1131. doi: https://doi.org/10.1038/s41928-018-0148-3.

[43] BULMAN, G. et al. Superlattice-based thin-film thermoelectric modules with high cooling fluxes. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–7, 2016. ISSN 2041-1723. doi: https://doi.org/10.1038/ncomms10302.

[44] HAO, X. et al. Efficient on-chip hotspot removal combined solution of thermoelectric cooler and mini-channel heat sink. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier, v. 100, p. 170–178, 2016. ISSN 170 - 178. doi: https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.131.

[45] SABER, H. H.; ALSHEHRI, S. A.; MAREF, W. Performance optimization of cascaded and non-cascaded thermoelectric devices for cooling computer chips.

Energy Conversion and Management, Elsevier, v. 191, p. 174–192, 2019. ISSN 0196-8904. doi: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.028.

[46] KUROSAKI, K. et al. Ag_9TlTe_5: A high-performance thermoelectric bulk material with extremely low thermal conductivity. *Applied Physics Letters*, IOP Publishing, v. 87, n. 6, 2005. ISSN 1077-3118. doi: https://doi.org/10.1063/1.2009828.

[47] BROWN, S. R. et al. $Yb_{14}MnSb_{11}$: New High efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 18, n. 7, p. 1873–1877, 2006. ISSN 1520-5002. doi: https://doi.org/10.1021/cm060261t.

[48] VINEIS, C. J. et al. Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 36, p. 3970–3980, 2010. ISSN 09359648. doi: https://doi.org/10.1002/adma.201000839.

[49] CHEN, Z.-G. et al. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*, Elsevier, v. 22, n. 6, p. 535 – 549, 2012. ISSN 1002-0071. doi: https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.011.

[50] TOBERER, E. S.; BARANOWSKI, L. L.; DAMES, C. Advances in thermal conductivity. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, v. 42, p. 179–209, 2012. ISSN 1545-4118. doi: https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155040.

[51] ZEBARJADI, M. et al. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 5147–5162, 2012. ISSN 1754-5706. doi: https://doi.org/10.1039/C1EE02497C.

[52] SIMKIN, M. V.; MAHAN, G. D. Minimum thermal conductivity of superlattices. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 84, p. 927–930, 2000. ISSN 1079-7114. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.927.

[53] MALDOVAN, M. Phonon wave interference and thermal bandgap materials. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 14, n. 7, p. 667, 2015. ISSN 1476-4660. doi: https://doi.org/10.1038/nmat4308.

[54] LATOUR, B.; VOLZ, S.; CHALOPIN, Y. Microscopic description of thermal-phonon coherence: From coherent transport to diffuse interface scattering in superlattices. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 90, p. 014307, 2014. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.014307.

[55] LATOUR, B.; CHALOPIN, Y. Distinguishing between spatial coherence and temporal coherence of phonons. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 95, n. 21, p. 214310, 2017. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.214310.

[56] LUCKYANOVA, M. N. et al. Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 338, n. 6109, p. 936–939, 2012. ISSN 0036-8075. doi: https://doi.org/10.1126/science.1225549.

[57] RAVICHANDRAN, J. et al. Crossover from incoherent to coherent phonon scattering in epitaxial oxide superlattices. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 13, n. 2, p. 168, 2014. ISSN 1476-4660. doi: https://doi.org/10.1038/nmat3826.

[58] SAHA, B. et al. Phonon Wave Effects in the Thermal Transport of Epitaxial TiN/(Al,Sc)N Metal/Semiconductor Superlattices. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 121, n. 1, p. 015109, 2017. ISSN 1089-7550. doi: https://doi.org/10.1063/1.4973681.

[59] ALBUQUERQUE, E. L.; COTTAM, M. G. *Polaritons in Periodic and Quasiperiodic Structures*. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2004. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51627-5.X5000-7. ISBN 978-0-444-51627-5.

[60] TAMURA, S.; HURLEY, D. C.; WOLFE, J. P. Acoustic-phonon propagation in superlattices. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 38, p. 1427–1449, 1988. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.1427.

[61] HAMAGUCHI, C. *Basic Semiconductor Physics*. 3. ed. Gewerbestrasse, Alemanha: Springer International Publishing, 2017. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-66860-4. ISBN 978-3-319-66860-4.

[62] MU, X. et al. Coherent and incoherent phonon thermal transport in isotopically modified graphene superlattices. *Carbon*, Elsevier, v. 83, p. 208 – 216, 2015. ISSN 0008-6223. doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.028.

[63] WANG, X. et al. Coherent and incoherent phonon transport in a graphene and nitrogenated holey graphene superlattice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 35, p. 24240–24248, 2017. ISSN 1463-9084. doi: https://doi.org/10.1039/C7CP04219A.

[64] WANG, X. et al. Phonon thermal transport in silicene-germanene superlattice: a molecular dynamics study. *Nanotechnology*, AIP Publishing, v. 28, n. 25, p. 255403, 2017. ISSN 1361-6528. doi: https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa71fa.

[65] FELIX, I. M.; PEREIRA, L. F. C. Thermal Conductivity of Graphene-hBN Superlattice Ribbons. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 2737, 2018. ISSN 2045-2322. doi: https://doi.org/10.1038/s41598-018-20997-8.

[66] ZHU, T.; ERTEKIN, E. Phonon transport on two-dimensional graphene/boron nitride superlattices. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 90, n. 19, p. 195209, 2014. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.195209.

[67] CHEN, X.-K. et al. Phonon wave interference in graphene and boron nitride superlattice. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 109, n. 2, p. 023101, 2016. ISSN 1077-3118. doi: https://doi.org/10.1063/1.4958688.

[68] LIU, Z. et al. In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 2, p. 119–124, 2013. ISSN 1748-3395. doi: https://doi.org/10.1038/nnano.2012.256.

[69] LIU, L. et al. Heteroepitaxial Growth of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride Templated by Graphene Edges. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 343, n. 6167, p. 163–167, 2014. ISSN 1095-9203. doi: https://doi.org/10.1126/science.1246137.

[70] DROST, R. et al. Synthesis of extended atomically perfect zigzag graphene-boron nitride interfaces. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 16741, 2015. ISSN 2045-2322. doi: https://doi.org/10.1038/srep16741.

[71] GHOSH, d. et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics*

Letters, AIP Publishing, v. 92, n. 15, p. 151911, 2008. ISSN 1077-3118. doi: https://doi.org/10.1063/1.2907977.

[72] XU, X. et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 5, 2014. ISSN 2041-1723. doi: https://doi.org/10.1038/ncomms4689.

[73] BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single−Layer Graphene. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008. ISSN 1530-6992. doi: https://doi.org/10.1021/nl0731872.

[74] SICHEL, E. et al. Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 13, n. 10, p. 4607, 1976. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.4607.

[75] WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 6, p. 404, 2004. ISSN 1476-4660. doi: https://doi.org/10.1038/nmat1134.

[76] LIU, Z. et al. Direct Growth of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Stacked Layers. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 11, n. 5, p. 2032–2037, 2011. ISSN 1530-6992. doi: https://doi.org/10.1021/nl200464j.

[77] CI, L. et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 5, p. 430–435, 2010. ISSN 1476-4660. doi: https://doi.org/10.1038/nmat2711.

[78] GAO, Y. et al. Ttoward Single-Layer Uniform Hexagonal Boron Nitride-Graphene Patchworks with Zigzag Linking Edges. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 13, n. 7, p. 3439–3443, 2013. ISSN 1530-6992. doi: https://doi.org/10.1021/nl4021123.

[79] HAN, G. H. et al. Continuous Growth of Hexagonal Graphene and Boron Nitride In-Plane Heterostructures by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 7, n. 11, p. 10129–10138, 2013. ISSN 1936-086X. doi: https://doi.org/10.1021/nn404331f.

[80] LI, S. et al. Band gap engineering of graphene/h-bn hybrid superlattices nanoribbons. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 113, n. 3, p. 033703, 2013. ISSN 1089-7550. doi: https://doi.org/10.1063/1.4776208.

[81] YANG, K. et al. Enhanced thermoelectric properties in hybrid graphene/boron nitride nanoribbons. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 86, n. 4, p. 045425, 2012. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.045425.

[82] YOKOMIZO, Y.; NAKAMURA, J. Giant seebeck coefficient of the graphene/h-BN superlattices. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 103, n. 11, p. 113901, 2013. ISSN 1077-3118. doi: https://doi.org/10.1063/1.4820820.

[83] ZHOU, Z.; FAN, D.; LIU, H. Realizing high thermoelectric performance with comparable p-and n-type figure-of-merits in a graphene/h-BN superlattice monolayer. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 48, p. 26630–26636, 2019. ISSN 1463-9084. doi: https://doi.org/10.1039/C9CP05762E.

[84] ZIMAN, J. M. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Nova York, EUA: Oxford University Press, 2001. doi: https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507796.001.0001. ISBN 9780198507796.

[85] MU, X. et al. Ultra-low Thermal Conductivity in Si/Ge Hierarchical Superlattice Nanowire. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 16697, 2015. ISSN 2045-2322. doi: https://doi.org/10.1038/srep16697.

[86] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. 2. ed. Oxford, Reino Unido: Oxford University Press, 2017. doi: https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001. ISBN 9780198803195.

[87] LANDAU, D. P.; BINDER, K. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. 4. ed. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 2014. doi: https://doi.org/10.1017/CBO9781139696463. ISBN 9781139696463.

[88] HOCKNEY, R. W. The potential calculation and some applications. *Methods in Computational Physics*, Academic Press, New York, EUA, v. 9, p. 135–211, 1970.

[89] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. 2. ed. San Diego, EUA: Academic Press, 2002. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7. ISBN 978-0-12-267351-1.

[90] BEEMAN, D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 20, n. 2, p. 130 – 139, 1976. ISSN 0021-9991. doi: https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90059-0.

[91] VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. L. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, American Physical Society, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967. ISSN 1536-6065. doi: https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90059-0.

[92] VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. *Physical Review*, American Physical Society, v. 165, n. 1, p. 201–214, 1968. ISSN 1536-6065. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.201.

[93] FÉLIX, I. M. *Transporte Térmico em Nanofitas de Grafeno-Nitreto de Boro*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, Brasil, 2016. URL: https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/21498.

[94] RAPAPORT, D. C.; RAPAPORT, D. C. R. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2. ed. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 2004. doi: https://doi.org/10.1017/CBO9780511816581. ISBN 9780511816581.

[95] VOLLMAYR-LEE, K. Introduction to molecular dynamics simulations. *American Journal of Physics*, American Association of Physics Teachers, v. 88, n. 5, p. 401–422, 2020. ISSN 1943-2909. doi: https://doi.org/10.1119/10.0000654.

[96] TERSOFF, J. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 56, n. 6, p. 632, 1986. ISSN 1079-7114. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.632.

[97] PAULING, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 53, n. 4, p. 1367–1400, 1931. ISSN 0002-7863. doi: https://doi.org/10.1021/ja01355a027.

[98] KINACI, A. et al. Thermal Conductivity of BN-C Nanostructures. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 86, n. 11, p. 115410, 2012. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.115410.

[99] LINDSAY, L.; BROIDO, D.; MINGO, N. Flexural phonons and thermal transport in graphene. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 82, n. 11, p. 115427, 2010. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.115427.

[100] SEVIK, C. et al. Characterization of thermal transport in low-dimensional boron nitride nanostructures. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 84, n. 8, p. 085409, 2011. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085409.

[101] HUANG, K. *Statistical Mechanics*. 2. ed. New York, EUA: Wiley, 1987. 512 p. ISBN 9780471815181.

[102] NOSÉ, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984. ISSN 1362-3028. doi: https://doi.org/10.1080/00268978400101201.

[103] NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.447334.

[104] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985. ISSN 2469-9934. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695.

[105] NOSÉ, S. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, Oxford Academic, v. 103, p. 1–46, 1991. ISSN 0375-9687. doi: https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1.

[106] BERENDSEN, H. J. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.448118.

[107] MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.463940.

[108] MORISHITA, T. Fluctuation formulas in molecular-dynamics simulations with the weak coupling heat bath. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing,

v. 113, n. 8, p. 2976–2982, 2000. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.1287333.

[109] BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 126, n. 1, p. 014101, 2007. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.2408420.

[110] HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 34, n. 3, p. 2499, 1986. ISSN 2469-9934. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.2499.

[111] TUCKERMAN, M. E. et al. Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 115, n. 4, p. 1678–1702, 2001. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.1378321.

[112] ULINE, M. J.; CORTI, D. S. Molecular Dynamics at Constant Pressure: Allowing the System to Control Volume Fluctuations via a "Shell" Particle. *Entropy*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 15, n. 9, p. 3941–3969, 2013. ISSN 1099-4300. doi: https://doi.org/10.3390/e15093941.

[113] NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica 2 - Fluidos, Oscilações, Ondas e Calor*. 5. ed. São Paulo, Brasil: Editora Blucher, 2014. ISBN 9788521207474.

[114] WATANABE, M. The Development of the Dynamic Theory of Heat in Early Nineteenth Century England. *Annals of the Japan Association for Philosophy of Science*, Japan Association for Philosophy of Science, v. 2, n. 2, p. 70–89, 1962. ISSN 1884-1228. doi: https://doi.org/10.4288/jafpos1956.2.70.

[115] BALDOW, R.; JÚNIOR, F. N. M. Os livros didáticos de física e suas omissões e distorções na história do desenvolvimento da termodinâmica. *ALEXANDRIA: Revista de Educação em Ciência e Tecnologia*, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), v. 3, n. 1, p. 3–19, 2010. ISSN 1982-5153. url: https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6170862.

[116] FOURIER, J. B. J. *Théorie de la Propagation de la Chaleur dans les Solides*. Paris, França: Bibliotheque Nationale, 1972.

[117] FOURIER, J. B. J. *Théorie analytique de la chaleur*. Paris, França: F. Didot, 1822.

[118] INCROPERA, F. P. et al. *Fundamentals of heat and mass transfer*. 6. ed. Hoboken, EUA: John Wiley, 2007. ISBN 9780471457282.

[119] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do Estado Sólido*. São Paulo, Brasil: Cengage Learning, 2011. ISBN 9788522109029.

[120] KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8. ed. Rio de Janeiro, Brasil: Editora LTC, 2006. ISBN 9788521615057.

[121] SRIVASTAVA, G. P. *The physics of phonons*. Bristol, Inglaterra: A. Hilger, 1990. ISBN 9780852741535.

[122] BRÜESCH, P. *Phonons: Theory and Experiments III: Phenomena Related to Phonons*. Berlin, Alemanha: Springer Science & Business Media, 2012. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-642-52271-0. ISBN 9783642522710.

[123] KLEMENS, P. Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes. In: *Solid State Physics*. Sydney, Australia: Elsevier, 1958. v. 7, p. 1–98. ISBN 9780126077070. doi: https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60551-2.

[124] WANG, L.; HU, B.; LI, B. Logarithmic divergent thermal conductivity in two-dimensional nonlinear lattices. *Physical Review E*, American Physical Society, v. 86, n. 4, p. 040101, 2012. ISSN 2470-0053. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.040101.

[125] ZHANG, Z. et al. Size-dependent phononic thermal transport in low-dimensional nanomaterials. *Physics Reports*, Elsevier, v. 860, p. 1 – 26, 2020. ISSN 0370-1573. doi: https://doi.org/10.1016/j.physrep.2020.03.001.

[126] MINGO, N.; BROIDO, D. Length dependence of carbon nanotube thermal conductivity and the "problem of long waves". *Nano letters*, ACS Publications, v. 5, n. 7, p. 1221–1225, 2005. ISSN 1530-6984. doi: https://doi.org/10.1021/nl050714d.

[127] SCHELLING, P. K.; PHILLPOT, S. R.; KEBLINSKI, P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 65, n. 14, p. 144306, 2002. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.144306.

[128] MÜLLER-PLATHE, F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 106, n. 14, p. 6082–6085, 1997. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.473271.

[129] PLIMPTON, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 117, n. 1, p. 1 – 19, 1995. ISSN 0021-9991. doi: https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.

[130] LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. ISSN 0036-8075. doi: https://doi.org/10.1126/science.1157996.

[131] FALIN, A. et al. Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2017. ISSN 2041-1723. doi: https://doi.org/10.1038/ncomms15815.

[132] PATRONE, P. N.; DIENSTFREY, A. *Uncertainty quantification for molecular dynamics*. Nova Jersey, EUA: John Wiley & Sons, Ltd, 2018. 115–169 p. doi: https://doi.org/10.1002/9781119518068.ch3. ISBN 9781119518068.

[133] DICKEY, J.; PASKIN, A. Computer simulation of the lattice dynamics of solids. *Physical Review*, American Physical Society, v. 188, n. 3, p. 1407, 1969. ISSN 1536-6065. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRev.188.1407.

[134] GREST, G. et al. Density of states and the velocity autocorrelation function derived from quench studies. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 74, n. 6, p. 3532–3534, 1981. ISSN 1089-7690. doi: https://doi.org/10.1063/1.441508.

[135] GALE, J. D.; ROHL, A. L. The general utility lattice program (gulp). *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 29, n. 5, p. 291–341, 2003. ISSN 1029-0435. doi: https://doi.org/10.1080/0892702031000104887.

[136] PAULING, L. The structure and properties of graphite and boron nitride. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 56,

n. 6, p. 1646–1652, 1966. ISSN 0027-8424. doi: https://doi.org/10.1073/pnas.56.6.1646.

[137] GUO, Z.; ZHANG, D.; GONG, X.-G. Thermal conductivity of graphene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 95, n. 16, p. 163103, 2009. ISSN 0003-6951. doi: https://doi.org/10.1063/1.3246155.

[138] RENTERIA, J. D.; NIKA, D. L.; BALANDIN, A. A. Graphene thermal properties: applications in thermal management and energy storage. *Applied Sciences*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 4, n. 4, p. 525–547, 2014. ISSN 2076-3417. doi: https://doi.org/10.3390/app4040525.

[139] TABARRAEI, A. Thermal conductivity of monolayer hexagonal boron nitride nanoribbons. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 108, p. 66–71, 2015. ISSN 0927-0256. doi: https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.06.006.

[140] D'SOUZA, R.; MUKHERJEE, S. Thermoelectric transport in graphene/*h*BN/graphene heterostructures: A computational study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 81, p. 96–101, 2016. ISSN 13869477. doi: https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.03.006.

[141] GUO, J. Modeling of graphene nanoribbon devices. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 18, p. 5538–5548, 2012. ISSN 2040-3372. doi: https://doi.org/10.1039/C2NR31437A.

[142] UCHIDA, K. et al. Experimental study on carrier transport mechanism in ultrathin-body soi nand p-mosfets with soi thickness less than 5 nm. In: IEEE XPLORE. *Digest. International Electron Devices Meeting,*. San Francisco, EUA: IEEE Xplore, 2002. p. 47–50. ISBN 0-7803-7462-2. doi: https://doi.org/10.1109/IEDM.2002.1175776.

[143] HEEREMA, S. J.; DEKKER, C. Graphene nanodevices for dna sequencing. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 11, n. 2, p. 127–136, 2016. ISSN 1748-3395. doi: https://doi.org/10.1038/nnano.2015.307.

[144] PRASHER, R. Graphene Spreads the Heat. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 328, n. 5975, p. 185–186, 2010. ISSN 0036-8075. doi: https://doi.org/10.1126/science.1188998.

[145] SEOL, J. H. et al. Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 328, n. 5975, p. 213–216, 2010. ISSN 0036-8075. doi: https://doi.org/10.1126/science.1184014.

[146] FAN, Z. et al. Thermal conductivity decomposition in two-dimensional materials: Application to graphene. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 95, p. 144309, 2017. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.144309.

[147] SWARTZ, E. T.; POHL, R. O. Thermal boundary resistance. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 61, p. 605–668, 1989. ISSN 1539-0756. doi: https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.605.

[148] DAMES, C.; CHEN, G. Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 95, n. 2, p. 682–693, 2004. ISSN 0021-8979. doi: https://doi.org/10.1063/1.1631734.

[149] NAG, A. et al. Graphene Analogues of BN: Novel Synthesis and Properties. *ACS Nano*, ACS Publications, v. 4, n. 3, p. 1539–1544, 2010. ISSN 1936-0851. doi: https://doi.org/10.1021/nn9018762.

[150] MALARD, L. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, Elsevier, v. 473, n. 5 -6, p. 51 – 87, 2009. ISSN 0370-1573. doi: https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003.

[151] PEREIRA, L. F. C.; DONADIO, D. Divergence of the thermal conductivity in uniaxially strained graphene. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 87, n. 12, p. 125424, 2013. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.125424.

[152] JUNTUNEN, T.; VÄNSKÄ, O.; TITTONEN, I. Anderson Localization Quenches Thermal Transport in Aperiodic Superlattices. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 122, n. 10, p. 105901, 2019. ISSN 1079-7114. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.105901.

[153] CHOWDHURY, P. R. et al. Machine learning maximized anderson localization of phonons in aperiodic superlattices. *Nano Energy*, Elsevier, v. 69, p. 104428, 2020. ISSN 22112855. doi: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104428.

[154] LUCKYANOVA, M. N. et al. Phonon localization in heat conduction. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 4, n. 12, 2018. ISSN 2375-2548. doi: https://doi.org/10.1126/sciadv.aat9460.

[155] ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical review*, American Physical Society, v. 109, n. 5, p. 1492, 1958. ISSN 1536-6065. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.1492.

[156] SHENG, P. *Introduction to Wave Scattering, Localization and Mesoscopic Phenomena*. 2nd ed.. ed. Londres, Inglaterra: Springer, 2009. (Springer Series in Materials Science). doi: https://doi.org/10.1080/17455030701219165. ISBN 9783642067129.

[157] WANG, Y.; HUANG, H.; RUAN, X. Decomposition of coherent and incoherent phonon conduction in superlattices and random multilayers. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 90, n. 16, p. 165406, 2014. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.165406.

[158] HU, S. et al. Randomness-induced phonon localization in graphene heat conduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 9, n. 14, p. 3959–3968, 2018. ISSN 1948-7185. doi: https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b01653.

[159] HU, S. et al. Disorder limits the coherent phonon transport in two-dimensional phononic crystal structure. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 11, 2019. ISSN 2040-3364. doi: https://doi.org/10.1039/C9NR02548K.

[160] FELIX, I. M.; PEREIRA, L. F. C. Suppression of coherent thermal transport in quasiperiodic graphene-hBN superlattice ribbons. *Carbon*, Elsevier, v. 160, n. 30, p. 335 – 341, 2020. ISSN 0008-6223. doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.090.

[161] DUNLAP, R. A. *The golden ratio and Fibonacci numbers*. Nova Jersey, EUA: World Scientific, 1997. doi: https://doi.org/10.1142/3595. ISBN 978-981-238-630-4.

[162] LIVIO, M. *The golden ratio: The story of phi, the world's most astonishing number*. Nova York, EUA: Broadway Books, 2003. ISBN 9780767908160.

[163] SCHMIDT, J. et al. Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science. *NPJ Computational Materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–36, 2019. ISSN 2057-3960. doi: https://doi.org/10.1038/s41524-019-0221-0.

[164] HU, R. et al. Machine-learning-optimized aperiodic superlattice minimizes coherent phonon heat conduction. *Physical Review X*, American Physical Society, v. 10, n. 2, p. 021050, 2020. ISSN 2160-3308. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.021050.

[165] SUYKENS, J. A. Introduction to Machine Learning. In: *Academic Press Library in Signal Processing: Volume 1*. [S.l.]: Elsevier, 2014. v. 1, p. 765–773. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396502-8.00013-9.

[166] MARSLAND, S. *Machine Learning: An Algorithmic Perspective*. 2. ed. Boca Raton, EUA: CRC Press, 2014. (Chapman & Hall/CRC machine learning & pattern recognition series). ISBN 9781466583283.

[167] WEI, J. et al. Machine learning in materials science. *InfoMat*, Wiley Online Library, v. 1, n. 3, p. 338–358, 2019. ISSN 2567-3165. doi: https://doi.org/10.1002/inf2.12028.

[168] WAN, X. et al. Materials Discovery and Properties Prediction in Thermal Transport via Materials Informatics: A Mini Review. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 19, n. 6, p. 3387–3395, 2019. ISSN 1530-6984. doi: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05196.

[169] YAMAWAKI, M. et al. Multifunctional structural design of graphene thermoelectrics by Bayesian optimization. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, v. 4, n. 6, p. eaar4192, 2018. ISSN 2375-2548. doi: https://doi.org/10.1021/10.1126/sciadv.aar4192.

[170] WAN, J.; JIANG, J.-W.; PARK, H. S. Machine learning-based design of porous graphene with low thermal conductivity. *Carbon*, Elsevier, v. 157, p. 262–269, 2020. ISSN 0008-6223. doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.037.

[171] JU, S. et al. Designing nanostructures for phonon transport via Bayesian optimization. *Physical Review X*, American Physical Society, v. 7, n. 2, p. 021024, 2017. ISSN 2160-3308. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021024.

[172] SÄÄSKILAHTI, K. et al. Role of anharmonic phonon scattering in the spectrally decomposed thermal conductance at planar interfaces. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 90, n. 13, p. 134312, 2014. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.134312.

[173] SÄÄSKILAHTI, K. et al. Frequency-dependent phonon mean free path in carbon nanotubes from nonequilibrium molecular dynamics. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 91, n. 11, p. 115426, 2015. ISSN 2469-9969. doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.115426.

[174] TIAN, Z. Anderson Localization for Better Thermoelectrics? *ACS Nano*, ACS Publications, v. 13, n. 4, p. 3750–3753, 2019. ISSN 1936-0851. doi: https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02399.

[175] MOORE, S. K. *TSMC's 5-Nanometer Process on Track for First Half of 2020*. Nova York, EUA: IEEE Xplore, 2019. URL: https://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/devices/tsmc-5-nanometer-process.

[176] SAARIKKO, T.; WESTERGREN, U. H.; BLOMQUIST, T. The Internet of Things: Are you ready for what's coming? *Business Horizons*, Elsevier, v. 60, n. 5, p. 667–676, 2017. ISSN 00076813. doi: https://doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.010.

[177] YANG, Y. Multi-tier computing networks for intelligent IoT. *Nature Electronics*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 4–5, 2019. ISSN 2520-1131. doi: https://doi.org/10.1038/s41928-018-0195-9.

[178] TOMITA, M. et al. Modeling, Simulation, Fabrication, and Characterization of a 10 μW/cm^2 Class Si-Nanowire Thermoelectric Generator for IoT Applications. *IEEE Transactions on Electron Devices*, IEEE Xplore, v. 65, n. 11, p. 5180–5188, 2018. ISSN 0018-9383. doi: https://doi.org/10.1109/TED.2018.2867845.

[179] HU, G.; EDWARDS, H.; LEE, M. Silicon integrated circuit thermoelectric generators with a high specific power generation capacity. *Nature Electronics*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 7, p. 300–306, 2019. ISSN 2520-1131. doi: https://doi.org/10.1038/s41928-019-0271-9.

[180] HAHN, D. W.; ÖZISIK, M. N. *Heat Conduction*. 3. ed. Hoboken, EUA: John Wiley & Sons, 2012. doi: https://doi.org/10.1002/9781118411285. ISBN 9781118411285.

[181] TIEN, C. L.; MAJUMDAR, A.; GERNER, F. M. *Microscale Energy Transport*. Washington, EUA: Taylor & Francis, 1998. (Series in chemical and mechanical engineering). ISBN 9781560324591.

[182] GOLDSTEIN, H. et al. *Classical Mechanics*. 3. ed. San Francisco, EUA: Addison Wesley, 2002. ISBN 9780201657029.

[183] RAM, B. *Discrete Mathematics*. New Delhi, Índia: Pearson Education, 2012. ISBN 9788131733103.

[184] HUMPHREY, W. et al. Vmd: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, Elsevier, v. 14, n. 1, p. 33–38, 1996. ISSN 02637855. doi: https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5.

Apêndice A

Condutividade Térmica por Fônons

Na Mecânica Quântica, a energia de um oscilador harmônico é quantizada e dependente da frequência de oscilação:

$$E(\mathbf{k}) = \hbar\omega(\mathbf{k})\left(N_0 + \frac{1}{2}\right), \tag{A.1}$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ é a constante de Planck reduzida. As vibrações quantificadas da rede, com energia $\hbar\omega$, são chamadas de fônons. O termo N_0 é a função de distribuição de equilíbrio e representa o número de fônons no modo normal com frequência ω. Como os fônons são bósons, o número de fônons segue a estatística de Bose-Einstein:

$$N_0 = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) + 1\right]^{-1}, \tag{A.2}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Dessa maneira, os fônons podem ser considerados pseudo-partículas clássicas e o transporte térmico de um sólido pode ser descrito pelo transporte de fônons. Para calcular a condutividade térmica, pode-se recorrer a equação de transporte de Boltzmann (BTE) [123]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla_{\mathbf{r}} N + \mathbf{a}\cdot\nabla_{\mathbf{v}} N = \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\sigma}, \tag{A.3}$$

onde $N = N(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ é uma distribuição estatística de um *ensemble* de partículas, que é uma função da posição das partículas $\mathbf{r}$, do vetor de onda k e do tempo t. O termo $\mathbf{v}$ é o vetor velocidade e $\mathbf{a}$ o vetor aceleração (responsável pelas forças do sólido nas três direções principais). Os termos do lado esquerdo são chamados de termos de desvio,

enquanto que o termo do lado direito é chamado de termo de espalhamento (denotado por σ). Os operadores $\nabla_{\mathbf{r}}$ e $\nabla_{\mathbf{v}}$ são definidos como:

$$\nabla_{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{i}}\frac{\partial}{\partial x} + \hat{\mathbf{j}}\frac{\partial}{\partial y} + \hat{\mathbf{k}}\frac{\partial}{\partial z} \tag{A.4}$$

e

$$\nabla_{\mathbf{v}} = \hat{\mathbf{i}}\frac{\partial}{\partial v_x} + \hat{\mathbf{j}}\frac{\partial}{\partial v_y} + \hat{\mathbf{k}}\frac{\partial}{\partial v_z} \tag{A.5}$$

No caso mais simples, onde se considera um cristal unidimensional (direção x) e as forças são negligenciadas ($\mathbf{a} = 0$) a equação de transporte de Boltzmann pode ser expressa como [180, 181]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \mathbf{v}_x \cdot \hat{\mathbf{i}}\frac{\partial N}{\partial x} = \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\sigma}, \tag{A.6}$$

No estado estacionário, tem-se $\frac{\partial N}{\partial t} = 0$. A partir da aproximação do tempo de relaxação (aproximação RTA), onde se assume que o tempo de vida dos fônons (τ) independe da frequência, o termo de espalhamento pode ser expresso como [123]:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{\sigma} = \frac{N_0 - N}{\tau}, \tag{A.7}$$

Na suposição de equilíbrio local, tem-se $\frac{\partial N}{\partial x} \approx \frac{\partial N_0}{\partial x}$. Levando em conta essas três condições, a Eq. (A.6) pode ser reescrita como:

$$\mathbf{v}_x \cdot \hat{\mathbf{i}}\frac{\partial N_0}{\partial x} = \frac{N_0 - N}{\tau}, \tag{A.8}$$

$$\therefore \quad N = N_0 - \left(\mathbf{v}_x\tau \cdot \hat{\mathbf{i}}\frac{\partial N_0}{\partial x}\right). \tag{A.9}$$

De acordo com a Eq. (A.2), a distribuição de equilíbrio N_0 não é uma função x, mas, é função da temperatura. Nessa perspectiva, pode-se considerar a lei de Fick:

$$\frac{\partial N_0}{\partial x} = \frac{\partial N_0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x}. \tag{A.10}$$

Assim, a Eq. (A.9) pode ser reescrita como:

$$N = N_0 - \left(\mathbf{v}_x\tau\,\frac{\partial N_0}{\partial T}\right) \cdot \hat{\mathbf{i}}\frac{\partial T}{\partial x}. \tag{A.11}$$

Em geral, o vetor fluxo de calor **J** é dado pela contribuição integral dos portadores de calor e é expresso matematicamente como [122]:

$$\mathbf{J} = \int_0^{\omega_{\max}} \mathbf{v}_x \cdot N\hbar\omega \; D(\omega) \; d\omega, \tag{A.12}$$

onde $D(\omega)$ é a densidade de estados de fônons e $\omega_{\max}$ é sua frequência máxima de oscilação. Substituindo a Eq. (A.11) dentro da Eq. (A.12), obtém-se:

$$\mathbf{J} = \int_0^{\omega_{\max}} \mathbf{v}_x \cdot \left[N_0 - \left(\mathbf{v}_x \tau \; \frac{\partial N_0}{\partial T} \right) \cdot \hat{\mathbf{i}} \frac{\partial T}{\partial x} \right] \hbar\omega \; D(\omega) \; d\omega, \tag{A.13}$$

$$\mathbf{J} = \int_0^{\omega_{\max}} \mathbf{v}_x \; N_0 \hbar\omega \; D(\omega) d\omega - \int_0^{\omega_{\max}} v_x^2 \tau \; \frac{\partial N_0}{\partial T} \; \hbar\omega \; D(\omega) \; d\omega \left(\hat{\mathbf{i}} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \tag{A.14}$$

onde $\mathbf{v}_x \cdot \mathbf{v}_x = v_x^2$. Considerando que esse é meio isotrópico e encontra-se no equilíbrio, a integral contendo o vetor $\mathbf{v}_x$ deve se anular, pois, existe o mesmo número de fônons que se propagam com velocidades positivas e negativas. Assim,

$$\mathbf{J} = - \int_0^{\omega_{\max}} v_x^2 \tau \; \frac{\partial N_0}{\partial T} \hbar\omega \; D(\omega) \; d\omega \left(\hat{\mathbf{i}} \frac{\partial T}{\partial x} \right). \tag{A.15}$$

De acordo com a lei de Fourier, o fluxo de calor é o produto do gradiente de temperatura ($\hat{\mathbf{i}} \; \partial T/\partial x$) com a condutividade térmica κ, onde o sinal negativo se deve ao fato de o calor ser transferido da região de maior temperatura para a de menor temperatura. Portanto, o cálculo de κ pode ser expresso como:

$$\kappa = \int_0^{\omega_{\max}} v_x^2 \tau \; \frac{\partial N_0}{\partial T} \; \hbar\omega \; D(\omega) d\omega. \tag{A.16}$$

Considerando a Eq. (A.2), o calor específico do cristal $c(\omega)$ pode ser escrito como [122]:

$$c(\omega) = \frac{\partial N_0}{\partial T} \; \hbar\omega = k_B \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T} \right) + 1 \right]^2}. \tag{A.17}$$

Logo a Eq. (A.15) pode ser reescrita como [120]:

$$\kappa = \int_0^{\omega_{\max}} v_x^2 \tau \; c(\omega) D(\omega) d\omega. \tag{A.18}$$

Finalmente, considerando a velocidade média em um meio isotrópico, $v_x^2 = \frac{1}{3}v_g^2$ e realizando a integração, obtém-se [120]:

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3}C_V v_g^2 \tau} \quad \square \tag{A.19}$$

ou

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{3}C_V v_g \Lambda} \quad \square \tag{A.20}$$

onde C_V, v_g, τ e $\Lambda = v_g\tau$ são, respectivamente, a capacidade térmica por unidade de volume, a velocidade de grupo, o tempo de relaxação e o caminho livre da média do fônon.

Apêndice B

Das Equações de Hamilton ao Algoritmo *Velocity Verlet*

A partir das equações de Hamilton da Mecânica Clássica, pode-se escrever o algoritmo *velocity Verlet* de maneira mais formal para provar que ele é simplético, ou seja, preserva a dinâmica hamiltoniana e, portanto, apresenta reversibilidade temporal e é invariante sob transformações canônicas [93].

B.1 Escrevendo o Algoritmo *Velocity Verlet* a partir das Equações de Hamilton

O estado de um sistema clássico, composto por N partículas, a qualquer instante de tempo, pode ser determinado através da especificação do conjunto completo das coordenadas generalizadas $q = q_1, q_2, \cdots, q_N$ e momentos generalizados $p = p_1, p_2, \cdots, p_N$ de cada partícula. Em geral, ele corresponde a um único ponto do espaço de fase, $\Gamma = \Gamma(q,p) = \Gamma(q_1, \cdots, q_N; p_1, \cdots, p_N)$, que é a união de todos os possíveis estados do sistema. Das equações de Hamilton têm-se [182]:

$$\begin{aligned} \dot{q}_\alpha &= \frac{p_\alpha}{m_\alpha} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha} \ , \\ \dot{p}_\alpha &= F_\alpha = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha} \ . \end{aligned} \tag{B.1}$$

onde $\alpha = 1, 2 \cdots N$ representa o índice de cada partícula do sistema.

Pode-se obter a evolução temporal do espaço de fase a partir das equações de Hamilton fazendo:

$$\frac{d\Gamma(p,q)}{dt} = \sum_{\alpha=1}^{N}\left[\frac{\partial\Gamma}{\partial q_\alpha}\dot{q}_\alpha + \frac{\partial\Gamma}{\partial p_\alpha}\dot{p}_\alpha\right], \tag{B.2}$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{N}\left[\frac{\partial\Gamma}{\partial q_\alpha}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial\Gamma}{\partial p_\alpha}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_\alpha}\right], \tag{B.3}$$

$$= [\Gamma,\mathcal{H}]_{q,p}, \quad \text{(colchete de Poisson)} \tag{B.4}$$

$$= i\mathbf{L}\Gamma. \tag{B.5}$$

Onde $\mathbf{L}$ é o *operador de Liouville*, definido como:

$$\mathbf{L} = \sum_{\alpha=1}^{N}\left[\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_\alpha} - \frac{\partial}{\partial p_\alpha}\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_\alpha}\right]. \tag{B.6}$$

Reescrevendo a Eq. (B.5):

$$\frac{d\Gamma}{dt} = i\mathbf{L}\Gamma, \tag{B.7}$$

$$\therefore \quad \frac{d\Gamma}{\Gamma} = i\mathbf{L}dt, \tag{B.8}$$

$$\therefore \quad \ln\left[\frac{\Gamma}{\Gamma_0}\right] = i\mathbf{L}t, \tag{B.9}$$

$$\therefore \quad \Gamma = e^{i\mathbf{L}t}\Gamma_0. \tag{B.10}$$

Ou, de forma mais apropriada:

$$\begin{pmatrix} q(t) \\ p(t) \end{pmatrix} = e^{i\mathbf{L}t}\begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \end{pmatrix}. \tag{B.11}$$

A Eq. (B.11) apresenta evolução temporal do sistema a partir do operador de Liouville. O objetivo agora é conseguir criar um regime de propagação com um passo de tempo discreto Δt em vez de t. Reescrevendo o operador de Liouville (B.6) como uma soma

de dois operadores independentes:

$$\mathbf{L} = \sum_{\alpha=1}^{N}\left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\alpha}\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\right] - \sum_{\alpha=1}^{N}\left[\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_\alpha}\frac{\partial}{\partial p_\alpha}\right]. \tag{B.12}$$

Considerando novamente as equações de Hamilton, Eqs. (B.1):

$$\mathbf{L} = \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{N}\left[\frac{p_\alpha}{m_\alpha}\frac{\partial}{\partial q_\alpha}\right]}_{\mathbf{L}_1} + \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{N}\left[F_\alpha\frac{\partial}{\partial p_\alpha}\right]}_{\mathbf{L}_2}, \tag{B.13}$$

$$\therefore \quad \mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2, \tag{B.14}$$

ou,

$$i\mathbf{L} = i\mathbf{L}_1 + i\mathbf{L}_2. \tag{B.15}$$

Em geral, $i\mathbf{L}_1$ e $i\mathbf{L}_2$ não comutam [93], isto significa que,

$$e^{i\mathbf{L}t} = e^{i\mathbf{L}_1 t + i\mathbf{L}_2 t} \neq e^{i\mathbf{L}_1 t}e^{i\mathbf{L}_2 t}\ , \tag{B.16}$$

o que é um pouco inconveniente, caso se queira usar o operador de Liouville para obter a evolução temporal do espaço de fase. No entanto, pode-se considerar o teorema de Trotter, tal que [93]:

$$e^{A+B} = \lim_{M\to\infty}\left[e^{B/2M}e^{A/M}e^{B/2M}\right]^M. \tag{B.17}$$

Aplicando o teorema de Trotter na Eq. (B.16), tem-se:

$$e^{i\mathbf{L}_1 t + i\mathbf{L}_2 t} = \lim_{M\to\infty}\left[e^{i\mathbf{L}_2 t/2M}e^{i\mathbf{L}_1 t/M}e^{i\mathbf{L}_2 t/2M}\right]^M. \tag{B.18}$$

Introduzindo um passo de tempo discreto $\Delta t = t/M$ e escrevendo essa equação para M e Δt finitos, obtém-se [93]:

$$e^{i\mathbf{L}_1 t + i\mathbf{L}_2 t} \approx e^{i\mathbf{L}_2\Delta t/2}e^{i\mathbf{L}_1\Delta t}e^{i\mathbf{L}_2\Delta t/2} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \tag{B.19}$$

que pode ser usado para descrever a evolução do espaço de fase do sistema.

Aplicando o *teorema de Trotter* na Eq. (B.11) para um passo de tempo discreto e conectando os valores de $\mathbf{L}_1$ e $\mathbf{L}_2$ conforme a Eq.(B.13), obtém-se:

$$\begin{bmatrix} q(\Delta t) \\ p(\Delta t) \end{bmatrix} = e^{i\mathbf{L}\Delta t} \begin{bmatrix} q_0 \\ p_0 \end{bmatrix}, \tag{B.20}$$

$$= e^{i\mathbf{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathbf{L}_1\Delta t} e^{i\mathbf{L}_2\Delta t/2} \begin{bmatrix} q_0 \\ p_0 \end{bmatrix}, \tag{B.21}$$

$$= \underbrace{\exp\left(F\frac{\partial}{\partial p}\frac{\Delta t}{2}\right) \underbrace{\exp\left(\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q}\Delta t\right) \underbrace{\exp\left(F\frac{\partial}{\partial p}\frac{\Delta t}{2}\right) \begin{bmatrix} q_0 \\ p_0 \end{bmatrix}}_{Eq.(B.25)}}_{Eq.(B.26)}}_{Eq.(B.27)}. \tag{B.22}$$

Para aplicar operadores com exponenciais derivativas em uma função $g(x)$ qualquer, basta usar expansão em série de Taylor em torno do ponto $x + c$:

$$e^{c\frac{\partial}{\partial x}} = \left[1 + c\frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2}c^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \cdots\right] x, \tag{B.23}$$

$$\therefore \quad e^{c\frac{\partial}{\partial x}} = g(x + c). \tag{B.24}$$

Operando cada termo da Eq. (B.22) por vez, obtém-se:

$$\exp\left(F\frac{\partial}{\partial p}\frac{\Delta t}{2}\right) \begin{bmatrix} q_0 \\ p_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_0 \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2}F(q_0) \end{bmatrix} = \Pi, \tag{B.25}$$

$$\exp\left(\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q}\Delta t\right)\Pi = \begin{bmatrix} q_0 + \Delta t\frac{p_0}{m} \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2}F\left(q_0 + \Delta t\frac{p_0}{m}\right) \end{bmatrix} = \Psi, \tag{B.26}$$

$$\exp\left(F\frac{\partial}{\partial p}\frac{\Delta t}{2}\right)\Psi = \begin{bmatrix} q_0 + \frac{\Delta t}{m}\left(p_0 + \frac{\Delta t}{2}F(q_0)\right) \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2}F(q_0) + \frac{\Delta t}{2}F\left(q_0 + \frac{\Delta t}{m}\left(p_0 + \frac{\Delta t}{2}F\left(q_0\right)\right)\right) \end{bmatrix}. \tag{B.27}$$

Substituindo esse resultado na Eq. (B.22), encontra-se:

$$\begin{bmatrix} q(\Delta t) \\ p(\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_0 + \frac{\Delta t}{m}\left(p_0 + \frac{\Delta t}{2}F(q_0)\right) \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2}F(q_0) + \frac{\Delta t}{2}F\left(q_0 + \frac{\Delta t}{m}\left(p_0 + \frac{\Delta t}{2}F\left(q_0\right)\right)\right) \end{bmatrix}. \tag{B.28}$$

Usando o resultado de $q(\Delta t)$ em $p(\Delta t)$:

$$\begin{bmatrix} q(\Delta t) \\ p(\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_0 + \frac{\Delta t}{m}\left(p_0 + \frac{\Delta t}{2}F(q_0)\right) \\ p_0 + \frac{\Delta t}{2}F(q_0) + \frac{\Delta t}{2}F\left(q\left(\Delta t\right)\right) \end{bmatrix}. \tag{B.29}$$

Fazendo $\dot{q} = \frac{p}{m}$ essa última equação pode ser escrita como:

$$\begin{bmatrix} q(\Delta t) \\ \dot{q}(\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_0 + \dot{q}_0 \cdot \Delta t + \frac{1}{2m}F(q_0) \cdot \Delta t \\ \dot{q}_0 + \frac{1}{2m}\left[F(q_0) + F\left(q\left(\Delta t\right)\right)\right] \cdot \Delta t \end{bmatrix}. \tag{B.30}$$

Logo, partindo da evolução temporal do espaço de fase do sistema, a Eq. (B.30) é análoga a Eq. (2.12) e recupera o algoritmo *velocity Verlet*, para uma expansão de segunda ordem.

B.2 Propriedade Simplética do Algoritmo *Velocity Verlet*

Para mostrar que o algoritmo *Velocity Verlet* é simpléctico, tem-se que assegurar que [182]:

$$\mathbf{J} = \mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{J}\mathbf{M}. \tag{B.31}$$

Onde $\mathbf{M}$ a matriz jacobiana do espaço de fase,

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} \\ \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} & \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} \end{pmatrix}, \tag{B.32}$$

e $\mathbf{J}$ uma matriz da forma,

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{I} \\ -\mathbf{I} & 0 \end{pmatrix}. \tag{B.33}$$

Desenvolvendo a Eq. (B.31):

$$\mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{J}\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} \\ \frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} & \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} \\ \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} & \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} \end{pmatrix}, \tag{B.34}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} \\ \frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} & \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} & \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} \\ -\frac{\partial q}{\partial q_0} & -\frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} \end{pmatrix}, \tag{B.35}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{\partial q}{\partial q_0}\frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} - \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0}\frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial q}{\partial q_0}\frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} - \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0}\frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} \\ \frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0}\frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} - \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0}\frac{\partial q}{\partial q_0} & \frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0}\frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} - \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0}\frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} \end{pmatrix}, \tag{B.36}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial q}{\partial q_0}\frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} - \frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0}\frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} \\ \frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0}\frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} - \frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0}\frac{\partial q}{\partial q_0} & 0 \end{pmatrix}. \tag{B.37}$$

Tomando as derivadas da Eq. (B.30) de acordo com a Eq. (B.37):

$$\frac{\partial q}{\partial q_0} = 1 + \frac{\Delta t^2}{2m}\frac{\partial F(q_0)}{\partial q_0}, \tag{B.38}$$

$$\frac{\partial q}{\partial \dot{q}_0} = \Delta t, \tag{B.39}$$

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial q_0} = \frac{\Delta t}{2m}\left[\frac{\partial F(q_0)}{\partial q_0} + \cancelto{0}{\frac{\partial F(q)}{\partial q_0}}\right], \tag{B.40}$$

$$\frac{\partial \dot{q}}{\partial \dot{q}_0} = 1 + \frac{\Delta t}{2m}\left[\cancelto{0}{\frac{\partial F(q_0)}{\partial \dot{q}_0}} + \cancelto{0}{\frac{\partial F(q)}{\partial \dot{q}_0}}\right]. \tag{B.41}$$

Substituindo esses resultados na Eq. (B.37) obtém-se:

$$\mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{J}\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & \left[1 + \frac{\Delta t^2}{2m}\frac{\partial F(q_0)}{\partial q_0} - \frac{\Delta t^2}{2m}\frac{\partial F(q_0)}{\partial q_0}\right] \\ \left[\frac{\Delta t^2}{2m}\frac{\partial F(q_0)}{\partial q_0} - 1 - \frac{\Delta t^2}{2m}\frac{\partial F(q_0)}{\partial q_0}\right] & 0 \end{pmatrix} \tag{B.42}$$

$$\therefore \quad \mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{J}\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{B.43}$$

$$\therefore \quad \boxed{\mathbf{M}^{\dagger}\mathbf{J}\mathbf{M} = \mathbf{J}}\ \square. \tag{B.44}$$

Logo, o algoritmo *Velocity Verlet*, obtido através de uma expansão de segunda ordem na Seção 2.2.1 e partir das equações de Hamilton na Seção B.1, apresenta reversibilidade temporal e é invariante frente uma transformação canônica, $(q, p, t) \longrightarrow (Q, P, t)$.

Apêndice C

Decomposição do Transporte Térmico

C.1 Modelo de Dois Fônons

No modelo de Wang et al. (2014), também conhecido como modelo de dois fônons, os portadores de calor são divididos em dois grupos: os coerentes, que podem ser espalhados e localizados em redes aleatórias e os incoerentes, que podem ser espalhados nas interfaces tanto periódicas quanto aleatórias [157]. Com isso, o transporte térmico em sistemas periódicos e aleatórios podem ser tratados de maneiras distintas.

Para casos periódicos a dependência da condutância térmica $C_{\text{per.}}$ com o comprimento do sistema L pode ser escrita em termos da contribuição dos fônons coerentes $C_{\text{per,coe.}}$ e incoerentes $C_{\text{per,inc.}}$ como:

$$\begin{aligned} C_{\text{per.}}(L) &= C_{\text{per,coe.}}(L) + C_{\text{per,inc.}}(L) \\ &= C_{0,\text{coe.}}\left(\frac{\Lambda_{\text{coe.}}}{\Lambda_{\text{coe.}}+L}\right) + C_{0,\text{inc.}}\left(\frac{\Lambda_{\text{inc.}}}{\Lambda_{\text{inc.}}+L}\right), \end{aligned} \tag{C.1}$$

onde $C_{0,\zeta}$ é a condutância térmica no limite balístico e Λ_ζ é livre caminho médio para fônons coerentes ($\zeta = \text{coe.}$) e incoerentes ($\zeta = \text{inc.}$).

Para casos aleatórios espera-se que haja um decaimento exponencial da condutância térmica $C_{\text{ale.}}$ com o comprimento do sistema devido a localização de Anderson [157]. Mas, como o efeito de localização atua apenas sobre os fônons coerentes, $C_{\text{ale.}}$ inclui um decaimento exponencial na parte coerente da Eq. (C.1). Logo, a dependência da condutância térmica $C_{\text{ale.}}$ com o comprimento do sistema pode ser escrita em

termos da contribuição dos fônons coerentes $C_{\text{ale,coe.}}$ e incoerentes $C_{\text{ale,inc.}}$ como:

$$\begin{aligned} C_{\text{ale.}}(L) &= C_{\text{ale,coe.}}(L) + C_{\text{ale,inc.}}(L) \\ &= C_{0,\text{coe.}} \left(\frac{\Lambda_{\text{coe.}}}{\Lambda_{\text{coe.}} + L} \right) \exp\left(-\frac{L}{L_{\text{loc}}} \right) + C_{0,\text{inc.}} \left(\frac{\Lambda_{\text{inc.}}}{\Lambda_{\text{inc.}} + L} \right), \end{aligned} \tag{C.2}$$

onde é L_{loc} o comprimento de localização que descreve o quão rápido C decai com L na rede aleatória. Portanto, as Eqs. (C.1) e (C.2) são diferentes apenas pela exponencial na parte coerente da Eq. (C.2). Note que quando ($L \gg L_{\text{loc}}$) a parte coerente pode ser negligenciada. Logo,

$$C_{\text{ale.},L \gg L_{\text{loc}}}(L) \approx C_{\text{ale,inc.}}(L) = C_{0,\text{inc.}} \left(\frac{\Lambda_{\text{inc.}}}{\Lambda_{\text{inc.}} + L} \right). \tag{C.3}$$

A Eq. (C.3) é uma maneira alternativa de isolar a contribuição do transporte térmico incoerente. Para determinar sua contribuição coerente Wang et al. (2014) definiram $\Delta C(L) = C_{\text{per.}}(L) - C_{\text{ale.}}(L)$ e assumiram ($L \gg L_{\text{loc}}$) [157]. Assim, subtraindo a Eq. (C.3) da Eq. (C.1) foi encontrado:

$$\Delta C(L) \approx C_{\text{per,coe.}}(L) = C_{0,\text{coe.}} \left(\frac{\Lambda_{\text{coe.}}}{\Lambda_{\text{coe.}} + L} \right). \tag{C.4}$$

Finalmente, subtraindo Eq. (C.3) da Eq. (C.2), obtém-se:

$$C_{\text{ale,coe.}}(L) = G_{0,\text{coe.}} \left(\frac{\Lambda_{\text{coe.}}}{\Lambda_{\text{coe.}} + L} \right) \exp\left(-\frac{L}{L_{\text{loc}}} \right), \tag{C.5}$$

Vale lembrar que toda essa abordagem pode ser feita em termos da condutividade térmica κ, por meio da relação $\kappa(L) = G(L) \cdot L$ [157].

C.2 Aplicação para nanofitas BNC

A Figura C.1 apresenta o procedimento para decompor o transporte térmico para uma nanofita BNC com $d = 0,43$ nm. Segue o roteiro:

1) Inicialmente, tem-se apenas as medidas das condutâncias térmicas para o caso periódico $C_{\text{per.}}$ (círculos pretos) e aleatório $C_{\text{ale.}}$ (quadrados vermelhos).

2) Com os dados do passo 1 encontra-se $\Delta C = C_{\text{per.}} - C_{\text{ale.}}$.

3) Ajustando a Eq. (C.4) aos dados do passo 2 encontra-se $C_{0,\text{coe.}} = 1680$ MW/m^2·K e $\Lambda_{\text{coe.}} = 56.2$ nm. Extrapolando o ajuste obtém-se $C_{\text{per,coe.}}(L)$ (curva amarela).

4) Substituindo os valores obtidos do passo 3 na Eq. (C.1) e ajustando-a às medições periódicas (círculos pretos) encontra-se $C_{0,\text{inc.}} = 1535$ MW/m^2·K e $\Lambda_{\text{inc.}} = 37.2$ nm. Extrapolando esse ajuste obtém-se $C_{\text{per.}}(L)$ (curva preta).

5) Substituindo os valores obtidos do passo 4 na Eq. (C.3) e plotando-a obtém-se $C_{\text{per,inc.}}(L_x) = C_{\text{ale,inc.}}(L)$ (curva azul tracejada).

6) Substituindo os valores obtidos dos passos 3 e 4 na Eq. (C.2) e ajustando-a às medições aleatória (quadrados vermelhos) encontra-se $L_{\text{loc}} = 4.1$ nm.

7) Finalmente, usando os valores obtidos dos passos 3 e 5 na Eq. (C.5) e plotando-a obtém-se $C_{\text{ale,coe.}}(L)$ (curva rosa).

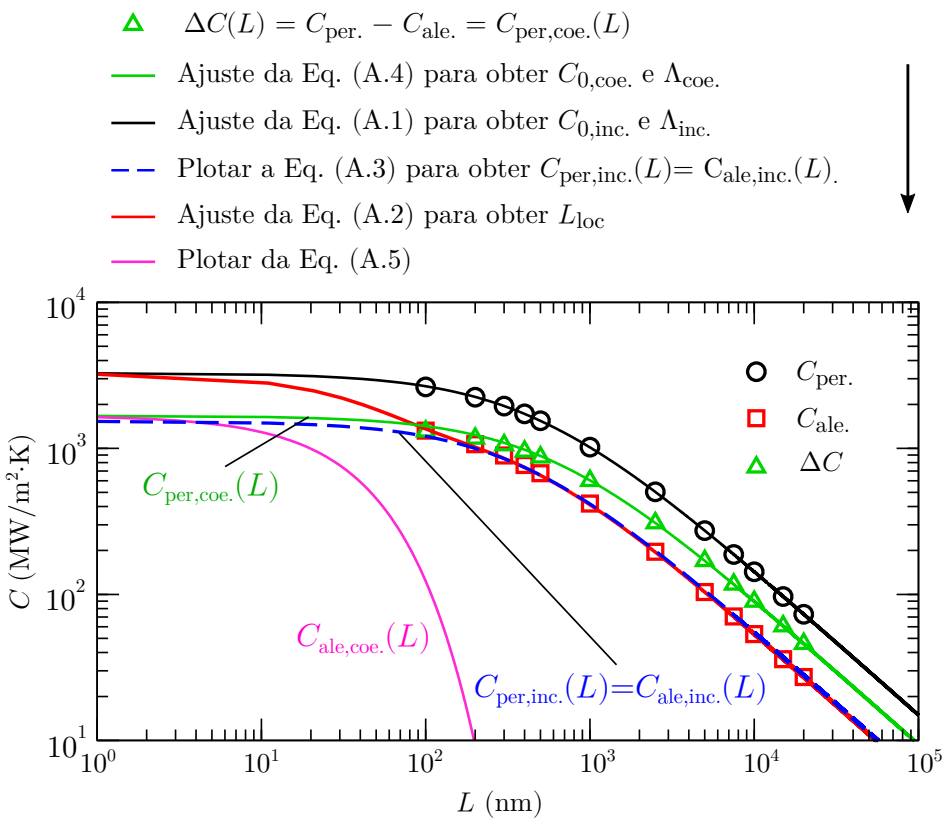


Figura C.1: Decomposição do transporte térmico de fônon para nanofitas BNC com tamanhos de domínios de $d = 0,43$ nm. O diagrama foi obtido a partir do modelo de dois fônon proposto por Wang et al. (2014) [157].

Repare que o modelo de Wang et al. (2014) também permite estimar o comprimento de localização L_{loc} de uma super-rede aleatória [157]. De fato, conforme visto no passo 6, foi encontrado $L_{\text{loc}} = 4,1$ nm, para uma nanofita BNC aleatória com domínios $d = 0,43$ nm. Esse valor indica o comprimento do sistema no qual a contribuição coerente da condutância térmica (transmissão de fônons) começa a decair exponencialmente [156], como mostra a curva rosa da Figura C.1. No entanto, esse comprimento de localização se refere a um valor médio relativo à todos os modos vibracionais de diferentes frequências.

Apêndice D

Prova da Eq. (4.5)

A sequência dos números de Fibonacci é

$$1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, \cdots \tag{D.1}$$

De acordo com a Eq. (4.3), a relação de recorrência que fornece essa sequência é definida como:

$$F_G = F_{G-1} + F_{G-2} \qquad (\text{para } F_G \geq 2), \tag{D.2}$$

com condições iniciais $F_0 = F_1 = 1$. Essa expressão é uma relação de recorrência linear homogênea de segunda ordem com coeficientes constantes. Escrevendo o número de Fibonacci na forma $F_G = c\rho^G$, para algumas constantes c e ρ, e usando a relação de recorrência da Eq. (D.2) tem-se [183]:

$$c\rho^G = c\rho^{G-1} + c\rho^{G-2}. \tag{D.3}$$

Dividindo ambos os lados dessa equação por $c\rho^{G-2}$, obtém-se uma equação de segundo grau:

$$\frac{c\rho^G}{c\rho^{G-2}} = \frac{c\rho^{G-1}}{c\rho^{G-2}} + \frac{c\rho^{G-2}}{c\rho^{G-2}}, \tag{D.4}$$

$$\therefore \quad \rho^2 - \rho - 1 = 0. \tag{D.5}$$

Usando Fórmula de Bháskara é possível encontrar as raízes dessa equação:

$$\rho = \frac{-(-1) \pm \sqrt{(-1)^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-1)}}{2 \cdot 1}, \tag{D.6}$$

$$\therefore \quad \rho_1 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \qquad \text{e} \qquad \rho_2 = \frac{1-\sqrt{5}}{2}. \tag{D.7}$$

Logo, o número de Fibonacci pode ser escrito como uma combinação linear de ρ_1 e ρ_2, tal que:

$$F_G = c_1 \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^G + c_2 \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^G. \tag{D.8}$$

Para determinar as constantes c_1 e c_2 da Eq.(D.8) é conveniente usar valores conhecidos de F_G. Por simplicidade serão consideradas as gerações $G = 0$ e $G = 1$:

- Para $G = 0$, $F_0 = 1$:

$$F_0 = c_1 \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^0 + c_2 \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^0, \tag{D.9}$$

$$\therefore \quad 1 = c_1 + c_2. \tag{D.10}$$

- Para $G = 1$, $F_1 = 1$:

$$F_1 = c_1 \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^1 + c_2 \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^1, \tag{D.11}$$

$$\therefore \quad 1 = c_1 \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right) + c_2 \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right). \tag{D.12}$$

Agora, basta resolver o sistema usando as Eqs. (D.10) e (D.12):

$$\begin{cases} 1 = c_1 + c_2, \\ 1 = c_1 \left(\dfrac{1+\sqrt{5}}{2}\right) + c_2 \left(\dfrac{1-\sqrt{5}}{2}\right). \end{cases} \tag{D.13}$$

Os valores encontrados são:

$$c_1 = \frac{1+\sqrt{5}}{2\sqrt{5}} \qquad \text{e} \qquad c_2 = -\frac{1-\sqrt{5}}{2\sqrt{5}}. \tag{D.14}$$

Substituindo-os na Eq. (D.8) obtém-se:

$$\begin{aligned} F_G &= \frac{1+\sqrt{5}}{2\sqrt{5}}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^G - \frac{1-\sqrt{5}}{2\sqrt{5}}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^G, \\ &= \frac{1}{\sqrt{5}}\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{G+1} - \frac{1}{\sqrt{5}}\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{G+1}, \\ &= \frac{1}{\sqrt{5}}\left[\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{G+1} - \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^{G+1}\right]. \end{aligned} \tag{D.15}$$

Note que,

$$\begin{aligned} &\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)\cdot\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right) = -1, \\ \therefore \quad &\left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right) = -\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{-1}. \end{aligned} \tag{D.16}$$

Substituindo esse resultado na Eq.(D.15), encontra-se:

$$F_G = \frac{1}{\sqrt{5}}\left\{\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{G+1} - \left[-\left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^{-1}\right]^{G+1}\right\}. \tag{D.17}$$

Finalmente, considerando o número de ouro, $\varphi = \dfrac{1+\sqrt{5}}{2}$, a Eq. (D.17) pode ser escrita como [59]:

$$\boxed{F_G = \frac{\varphi^{(G+1)} - (-\varphi)^{-(G+1)}}{\sqrt{5}}}\ . \qquad (\text{para } G \geq 0) \tag{D.18}$$

□

Portanto, os números de Fibonacci, que é uma sequência de números racionais, podem ser obtidos a partir de uma expressão fechada que é uma função de números irracionais! A Tabela D.1 apresenta o valor de cada termo dessa expressão até a oitava geração.

Tabela D.1: Valores de ambos os termos da Eq. (D.18) até a oitava geração. O número de Fibonacci F_G é obtido subtraindo a coluna 2 da coluna 1.

G	$\frac{1}{\sqrt{5}} \cdot \varphi^{(G+1)}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} \cdot (-\varphi)^{-(G+1)}$	F_G
0	$0,72360679774998\cdots$	$-0,276393202250021\cdots$	1
1	$1,17082039324994\cdots$	$0,170820393249937\cdots$	1
2	$1,89442719099992\cdots$	$-0,105572809000084\cdots$	2
3	$3,06524758424985\cdots$	$0,065247584249853\cdots$	3
4	$4,95967477524977\cdots$	$-0,040325224750231\cdots$	5
5	$8,02492235949962\cdots$	$0,024922359499622\cdots$	8
6	$12,9845971347494\cdots$	$-0,015402865250610\cdots$	13
7	$21,0095194942490\cdots$	$0,009519494249012\cdots$	21
8	$33,9941166289984\cdots$	$-0,005883371001598\cdots$	34

D.1 Período de Super-rede em Termos da Geração

A Eq. (D.18) permite calcular o número de Fibonacci para qualquer geração G de maneira exata. No entanto, seu dividendo $\left[\varphi^{(G+1)} - (-\varphi)^{-(G+1)}\right]$ a torna uma equação transcendental e, portanto, irredutível com a geração. A Tabela D.1 mostra que à medida que a geração aumenta, o termo que é subtraído oscila cada vez mais próximo de zero. Assim, para casos em que não se considera as gerações mais curtas e/ou que há certa flexibilidade com a exatidão do valor F_G, é possível aproximar a Eq. (D.18) para uma forma mais simplificada, negligenciando esse termo:

$$F_G = \frac{\varphi^{(G+1)} - \cancel{(-\varphi)^{-(G+1)}}^{(\text{para } G>>0)}}{\sqrt{5}} \quad \Longrightarrow \quad F_G \approx \frac{\varphi^{(G+1)}}{\sqrt{5}}. \tag{D.19}$$

Conforme a Eq. (4.6), o período de super-rede das nanofitas BNC quase-periódicas, construídas a partir de supercélulas que alternam os domínios de hBN e grafeno seguindo a sequência de Fibonacci, pode ser escrito em função de F_G como $\ell_p = F_G \cdot d$. Uma vez que nesse estudo não foram consideradas as duas menores gerações e ℓ_p (ou d) não necessariamente assume valores inteiros, então, a partir da Eq. (D.19) o período de super-rede dessas nanofitas pode ser escrito em função da geração como:

$$\boxed{\ell_p(G) \approx \frac{\varphi^{(G+1)}}{\sqrt{5}} \cdot d}\,. \tag{D.20}$$

Apêndice E

Prelúdio para Investigações via *Machine Learning*

E.1 Aplicação I: Sequência de Fibonacci

É possível intercalar o formalismo desenvolvido na Seção 5.8 com a Análise de Regressão via *machine learning* para encontrar um padrão para as constantes κ_0 e κ_∞ em relação a d. Por exemplo, considerando inicialmente o "banco de dados" da sequência de Fibonacci (Tabela 5.5), a máquina previamente treinada deverá ser capaz de reconhecer o comportamento funcional de κ_0 e κ_∞ em função de d, como mostram os painéis (a) e (b) da Figura E.1. As medidas representadas por quadrados vermelhos foram obtidas via Análise de Regressão às medidas do banco de dados (círculos pretos). Note que elas devem estar espaçadas em intervalos de $0,43$ nm, que corresponde ao comprimento de um hexágono de carbono (ou boro e nitrogênio) e que define o menor tamanho de domínio. Aqui, o algoritmo gerou várias curvas contendo os possíveis valores de κ_0 e κ_∞ para cada valor de d. Foi escolhida aquela que mais se assemelha ao problema. Essa etapa deve ser feita automaticamente a partir da análise de alguns parâmetros da regressão, como o erro da raiz quadrática média, coeficiente de correlação e variância. No entanto, uma vez que o banco de dados é limitado e por se tratar de um algoritmo preliminar, a curva (regressão) foi escolhida manualmente. Para κ_0, a regressão tem a forma:

$$y(x) = 155 - \frac{324}{x} + 2478 \cdot \exp(-2,2 \cdot x). \tag{E.1}$$

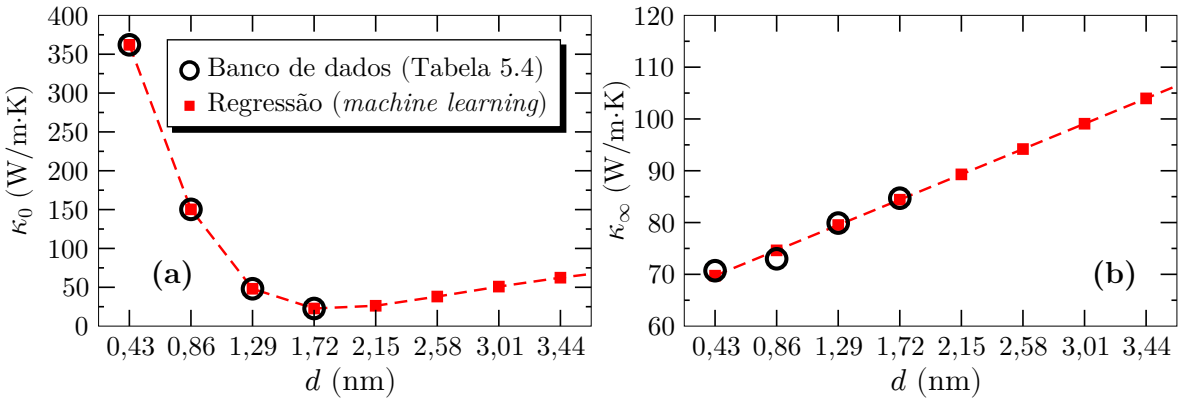


Figura E.1: Análise de Regressão para estimar (a) κ_0 e (b) κ_∞ para $d > 1,72$ nm. As medidas representadas por círculos pretos foram retiradas da base de dados (Tabela 5.5) e as representadas por quadrados vermelhos foram obtidos via Análise de Regressão.

Para κ_∞, a regressão tem a forma:

$$y(x) = 65 + 11 \cdot x \tag{E.2}$$

Após estimar os valores de κ_0 e κ_∞ para cada tamanho de domínio via Análise de Regressão, as Eqs. (5.11) e (5.22) podem ser usadas para estabelecer, respectivamente, a dependência da condutividade térmica com a geração $\kappa(G)$ e com o período de super-rede $\kappa(\ell_p)$, como mostram as curvas obtidas para diferentes tamanhos de domínios da Figura E.2. Vale lembrar que foi assumido $\varepsilon = 0,78$ para a sequência de Fibonacci, que é o valor médio desse parâmetro para diferentes tamanhos de domínios (ver Tabela 5.5). Para verificar a precisão desse algoritmo, também foram incluídos os dados obtidos através do método RNEMD, apresentados no Capítulo 4 (Tabela 4.2). O painel (a) apresenta a dependência da condutividade térmica com a geração e o painel (b) apresenta a dependência da condutividade térmica com o período de super-rede. Note que, apesar de essas curvas terem sido obtidas com um algoritmo ainda rudimentar, elas apresentam boa consistência com as medidas obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular. Além disso, esse algoritmo permitiu estimar o comportamento da condutividade térmica para $d = 2,15$ nm e $d = 3,01$ nm, que não foram investigados através do método RNEMD.

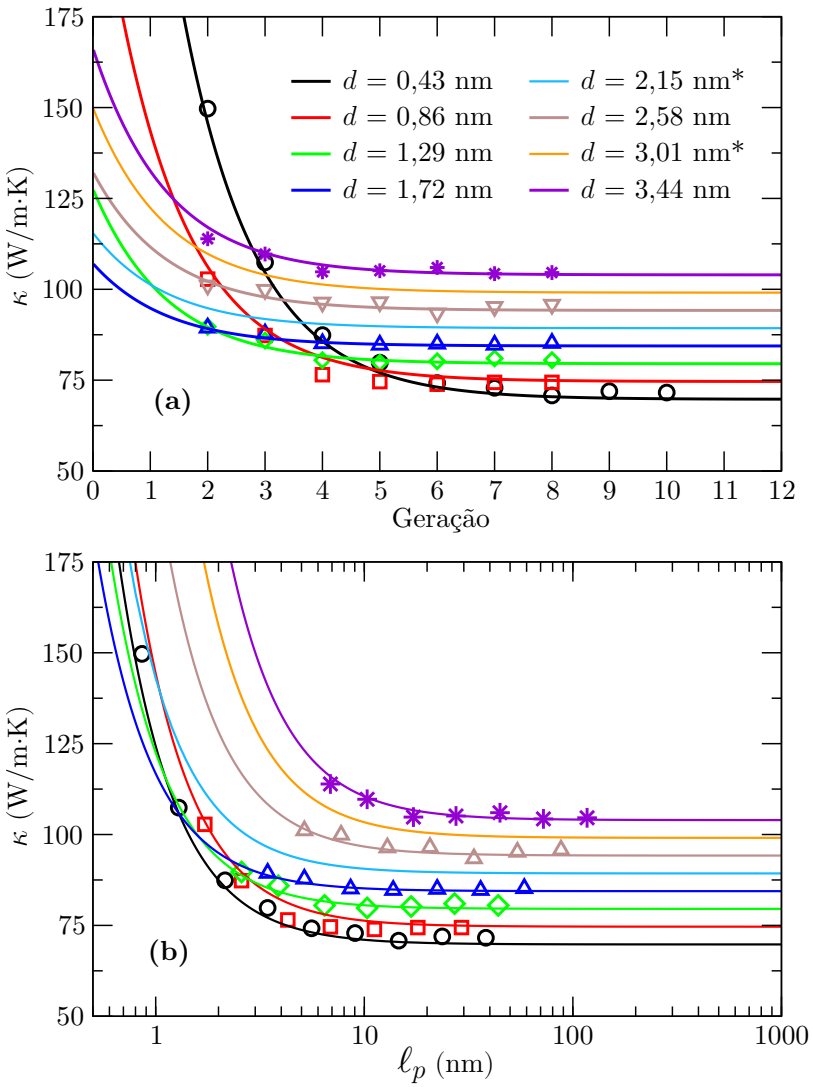


Figura E.2: Dependência da condutividade térmica em função (a) da geração e (b) do período de super-rede. As curvas foram obtidas usando Análise de Regressão e as medidas foram obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular.

E.2 Aplicação II: Sequências Thue-Morse e Período-Duplo

Seguindo a mesma ideia da seção anterior, o algoritmo de Análise de Regressão foi aplicado para encontrar as constantes κ_0, κ_∞ em função de d para as sequências Thue-Morse e Período-Duplo, como mostra a Figura E.4. Nesses casos, a Tabela 5.4 foi usada como banco de dados. Para a sequência Thue-More [painéis (a) e (b)] a regressão para κ_0 têm a forma:

$$y(x) = 516 \cdot \exp(-2,50 \cdot x), \tag{E.3}$$

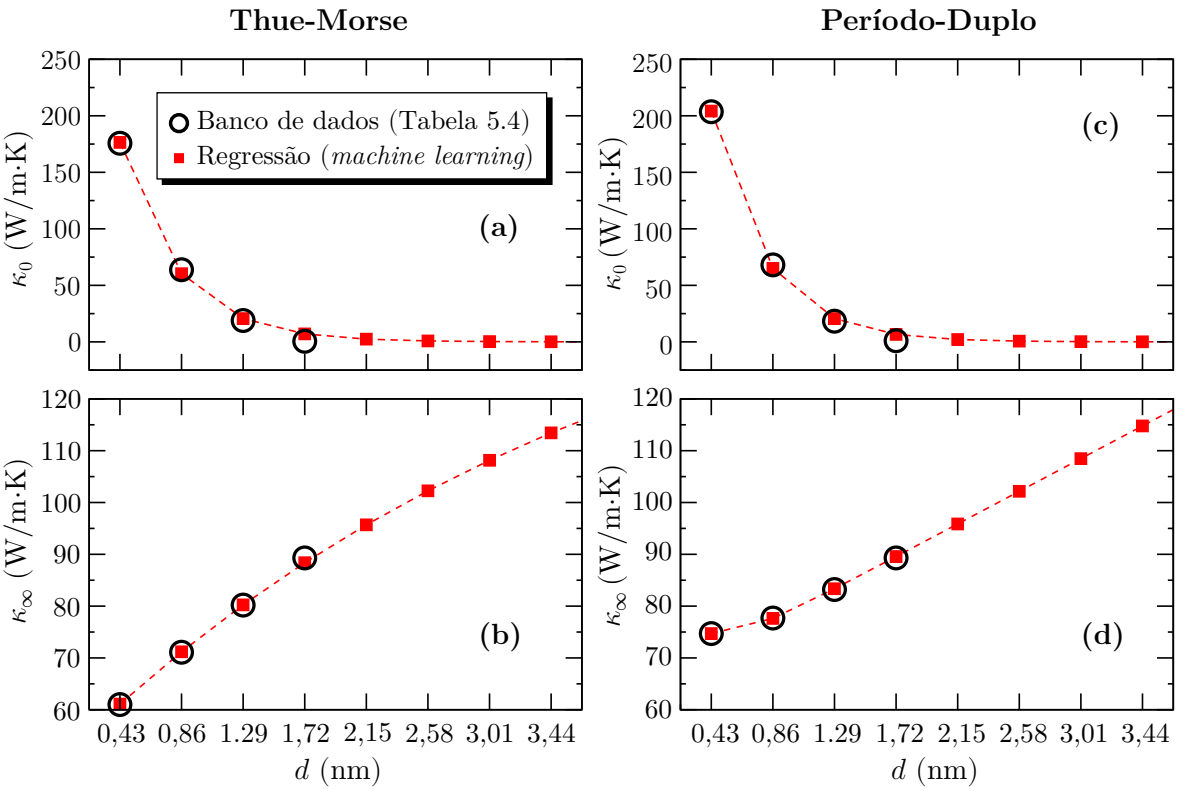


Figura E.3: Análise de Regressão para estimar κ_0 e κ_∞ para $d > 1,72$ nm. Os painéis (a) e (b) são referentes a sequência Thue-Morse e os painéis (c) e (d) são referentes a sequência Período-Duplo. As medidas representadas por círculos pretos foram retiradas da base de dados (Tabela 5.4) e as representadas por quadrados vermelhos foram obtidos via Análise de Regressão.

e a regressão para κ_∞ têm a forma:

$$y(x) = 44 + \frac{4.9}{x} + 47.9 \cdot \ln(x + 0.69). \tag{E.4}$$

Para a sequência Período-Duplo [painéis (c) e (d)] a regressão para κ_0 têm a forma:

$$y(x) = 642 \cdot \exp(-2,66 \cdot x), \tag{E.5}$$

e a regressão para κ_∞ têm a forma:

$$y(x) = 64,1 + 14,6 \cdot x + 18 \cdot \exp(-3.32 \cdot x). \tag{E.6}$$

Substituindo os dados obtidos para κ_0 e κ_∞ nas Eqs. (5.11) e (5.16) e assumindo o parâmetro $\varepsilon = 0,69$ para a sequência Thue-Morse e $\varepsilon = 1,02$ para a sequência

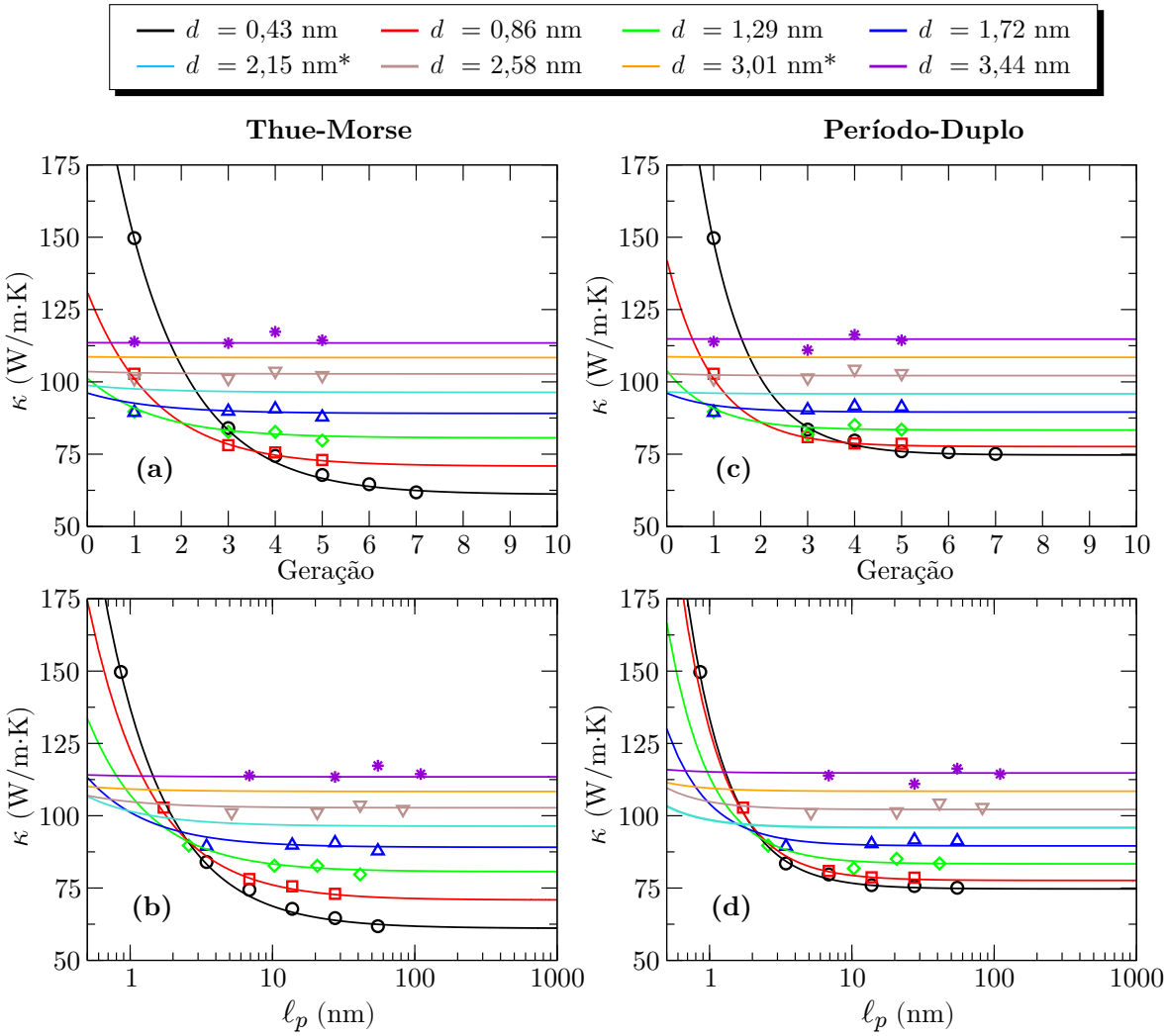


Figura E.4: Dependência da condutividade térmica em função da geração e do período de super-rede para as sequências (a) e (b) Thue-Morse e (c) e (d) Período-Duplo. As curvas foram obtidas usando Análise de Regressão e as medidas foram obtidas a partir de simulações de dinâmica molecular.

Período-Duplo, obtém-se as curvas da Figura E.4. Os painéis (a) e (b) apresentam, respectivamente, a dependência da condutividade térmica em função da geração e em função do período de super-rede para a sequência Thue-Morse. Analogamente, os painéis (c) e (d) apresentam esses diagramas para a sequência Período-Duplo. Os dados apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3 também foram incluídos para comparar os resultados obtidos através do método RNEMD com os obtidos com esse algoritmo.

Em princípio, é possível plotar $\kappa(G)$ e $\kappa(\ell_p)$ para qualquer valor de d. No entanto, por se tratar de um algoritmo preliminar foi preferível plotar os dados até $d = 3,44$ nm, que é possível comparar com os resultados das simulações. Para efeito de comparação sobre o custo computacional, se as curvas para $d = 2,15$ nm e $d = 3,01$

nm tivessem sido obtidas através de simulações de dinâmica molecular (com a mesma performance computacional das demais) elas demorariam algumas semanas para serem produzidas. No entanto, depois que esse algoritmo foi escrito elas ficaram prontas em minutos! Portanto, a implementação do método desenvolvido na Seção 5.8 intercalado com um algoritmo *machine learning* permite prever resultados de boa qualidade em pouco tempo, reduzindo substancialmente o custo computacional.

Apêndice F

Recursos Computacionais

F.1 *Software* LAMMPS

As simulações de dinâmica molecular apresentadas no presente estudo foram obtidos através do *software* LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [129]. Esse código é capaz de modelar sistemas que envolvem milhares de partículas, considerando uma grande variedade de campos de forças e condições de contornos. Ele implementado com o algoritmo *velocity-Verlet* para integrar as equações do movimento das partículas e é particularmente útil para simular sistemas atômicos, moleculares, poliméricos, metálicos, granulares e vários outros.

O LAMMPS é um *software* distribuído de acordo com os termos da Licença Pública GNU. Ele foi desenvolvido em 1990 pelos laboratórios Sandia e LLNL (*Lawrence Livermore National Laboratorie*), ambos pertencentes ao Departamento de Energia dos Estados Unidos e pelas companhias *Cray Research*, BMS (*Bristol Myers Squibb*) e *DuPont*, através de uma pesquisa corporativa [93]. A primeira versão do código foi escrita em FORTRAN 77 e disponibilizada em 1999. Depois o código foi escrito em FORTRAN 90 e disponibilizado em 2001. Sua versão mais recente foi escrita em C++ e vem sendo oferecida desde 2004. De lá pra cá, novos comandos vêm sendo incorporados e periodicamente versões mais atualizadas são liberadas na sua página da internet, http://lammps.sandia.gov. Lá, também pode ser encontrado diversas informações como: a documentação completa, artigos publicados, vídeos, listas de discussão, etc.

F.1.1 Entrada e saída do LAMMPS

Alguns exemplos de arquivos de entrada do LAMMPS estão disponíveis no seu site e inclusos no próprio pacote de instalação. Sinteticamente, ele é estruturado da seguinte forma:

i. Definição do tipo de sistema que será simulado (atômico, molecular, granular, polimérico, metálico ou híbrido);

ii. Definição da geometria do sistema;

iii. Definição do campo de força;

iv. Configurações de simulação, como intervalo de integração das equações de movimento, tempo de simulação e etc.;

v. Algoritmos e/ou fórmulas matemáticas para analisar as simulações.

Quando o arquivo de entrada do LAMMPS é executado, as informações sobre a simulação são impressas em um arquivo a cada passo de tempo. Isso permite que a dinâmica das partículas e outras informações termodinâmicas do sistema sejam visualizadas durante a simulação. O LAMMPS não fornece ferramentas para a visualização de simulações nem análise de dados, mas oferece uma lista de programas auxiliares que podem ser utilizados para tal. No presente estudo, foi usado o *software* VMD[1] (*Visual Molecular Dynamics*) [184] para visualizar os sistemas durante as simulações. Para acompanhar as informações termodinâmicas dos sistemas na íntegra foi empregado o softwares Gnuplot[2] e Xmgrace[3]. O LAMMPS pode ser executado de forma eficiente em um único processador. No entanto, ele foi projetado para ser executado principalmente em paralelo, o que melhora significativamente sua performance computacional.

F.2 Uso dos Supercomputadores NPAD e Clima

Um supercomputador (ou *cluster*, como também é conhecido) é um aglomerado de computadores com altíssima velocidade de processamento e com grande capacidade

[1] https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/
[2] http://www.gnuplot.info/
[3] http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/

de memória e armazenamento de dados. Geralmente eles são usados para a resolução de cálculos muito complexos e para realização simultânea de inúmeras tarefas intensivas, que dificilmente (ou até mesmo impossivelmente) seriam alcançadas com o uso de computadores convencionais. As simulações desenvolvidas ao longo desta pesquisa exigiram um grande esforço computacional e seria impossível concluí-las em tempo hábil se não fosse com ajuda de um supercomputador. Particularmente, foram utilizados dois *clusters* da própria UFRN por meio de acesso remoto *Secure Shell* (ssh): O Núcleo de Processamento de Alto Desempenho (NPAD), que está instalado no Instituto Metrópole Digital (IMD), e o CLIMA, que está instalado no Departamento de Física. Esse último foi usado para realizar testes e executar simulações prévias, a fim de definir os parâmetros a serem usados no arquivo de entrada das simulações principais. Ele também foi eventualmente usado para simular sistemas com alguns milhares de átomos, que apresentavam menor exigência computacional. Por outro lado, por apresentar maior robustez, o NPAD foi usado para executar as simulações principais, cujos sistemas maiores apresentavam quase 200 mil de átomos.

F.2.1 Aparato computacional do NPAD

O supercomputador do NPAD custou cerca de R$ 2,2 milhões. Ele possui 2.176 núcleos de processamento, 8.701 Gigabytes de memória RAM; 2 redes de interconexão Infiniband FDR (totalizando 108 Gigabytes/s de banda para comunicação entre os núcleos) e um sistema de arquivos paralelo LUSTRE® com 60 Terabytes. Particularmente, as simulações do presente estudo foram executadas no ambiente contendo 64 nós computacionais em lâmina (Figura F.1), cada um configurado com:

- 2 x CPU Intel Xeon Sixteen-Core E5-2698v3 de 2.3 GHz/40M cache/ 9.6 GT/s;
- 128 GB RAM DDR4 2133 RDIMM (8 x 16GB);
- 1 x chip dual-port Infiniband FDR 4x on-board;
- 1 x 120 GB SSD HD for local scratch;
- Porta gigE dedicada para gerenciamento.

As informações de *hardware* de outras máquinas do NPAD podem ser encontradas no site: http://www.npad.ufrn.br/hardware.php.

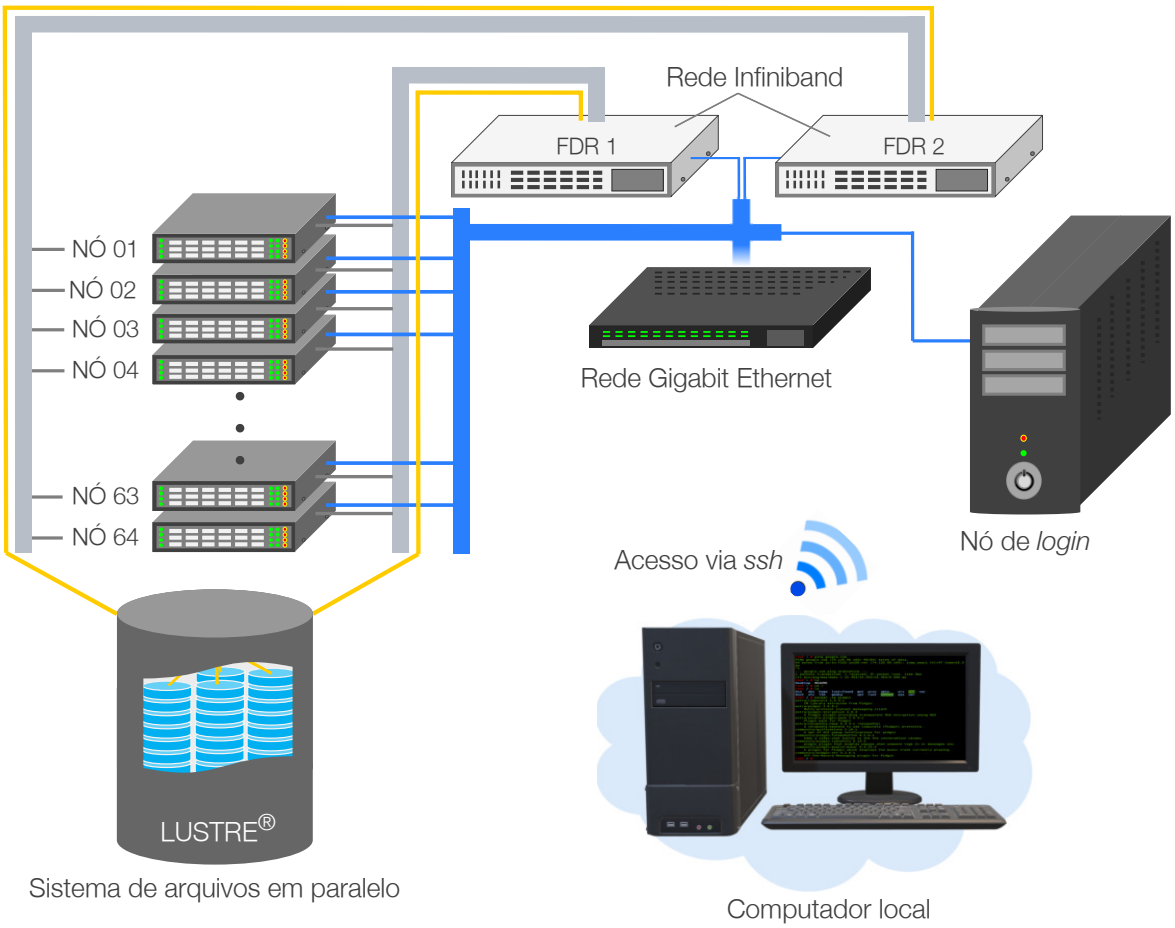
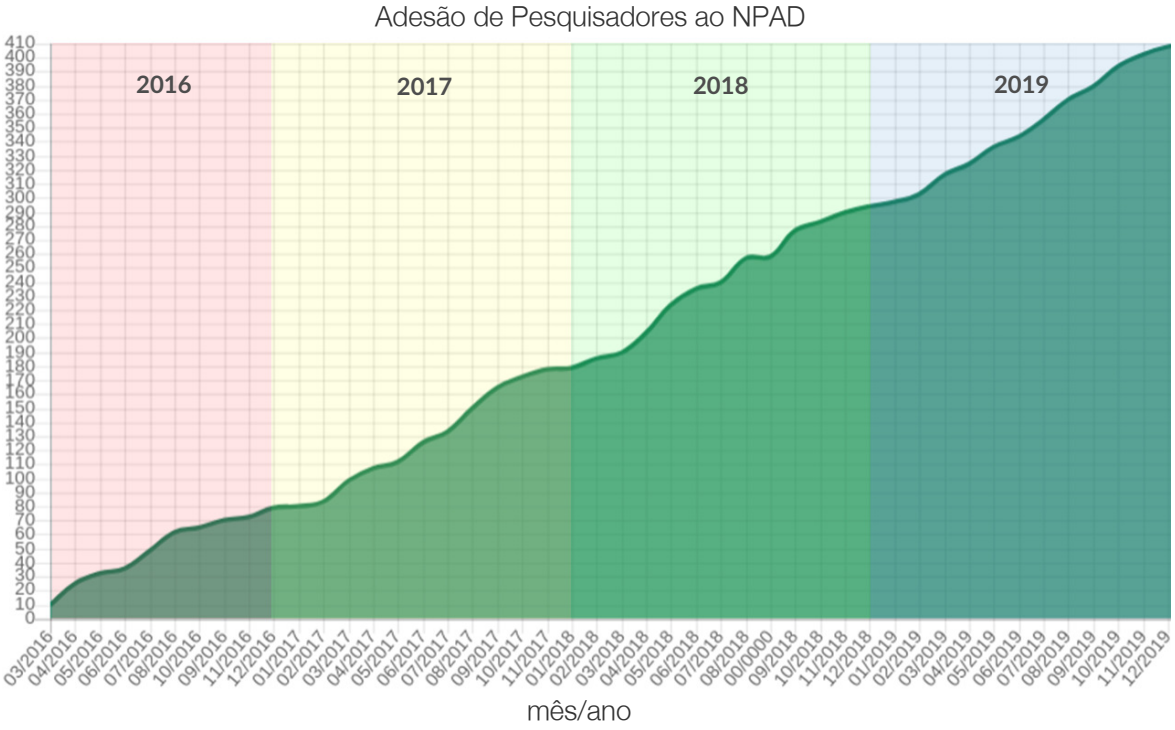


Figura F.1: Esquema de acesso e montagem do ambiente contendo 64 nós computacionais em lâmina do NPAD/UFRN.

F.2.2 Relatório de uso do NPAD

Os resultados apresentados nesta tese (Capítulos 3, 4 e 5) são frutos do maior esforço computacional do NPAD nos últimos anos. Segundo os dados disponibilizados pelo próprio NPAD[4], o tempo de uso do supercomputador pelo usuário *idmfelix* (autor da presente pesquisa) foi expressivo! O NPAD começou a operar em 2016. Até o final daquele ano já haviam cerca de 80 pesquisadores cadastrados e a conta *idmfelix* apareceu entre as cinco primeiras com maior tempo de uso do supercomputador. Até o final de 2017 o número de usuários mais que dobrou e a conta *idmfelix* foi a segunda com maior tempo de uso do supercomputador. Até final de 2018, o número de pesquisadores

[4]Todos os dados apresentados na Seção F.2.2 foram disponibilizados pelo NPAD em 27 de Janeiro de 2020.

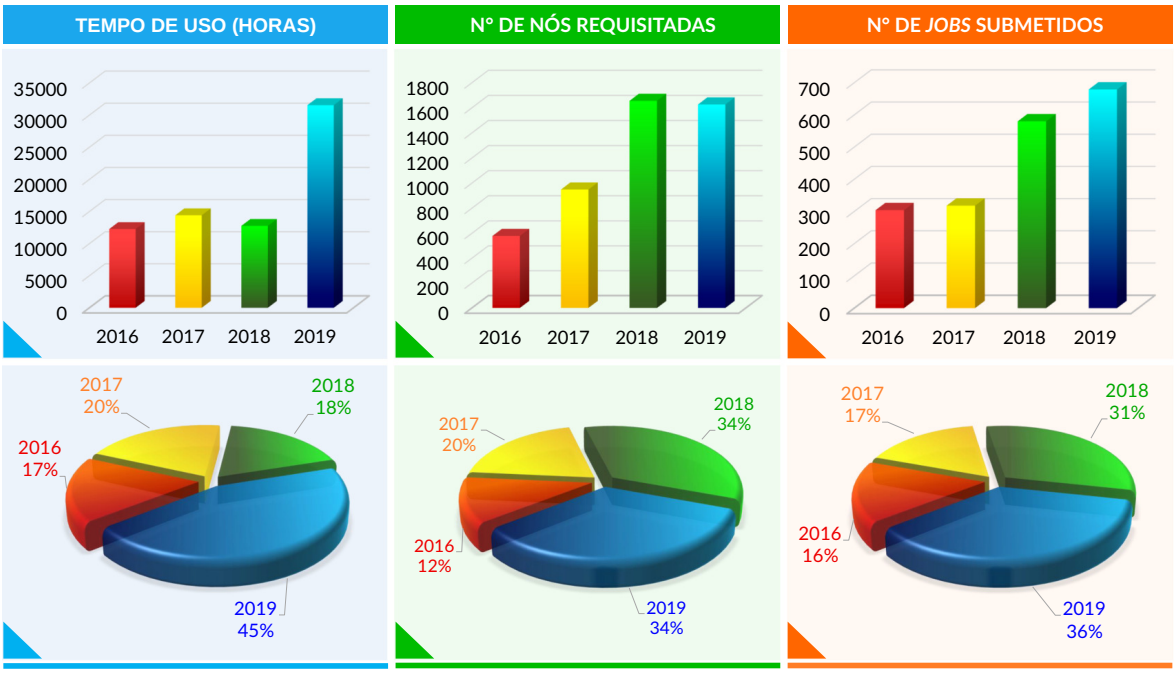


Dados fornecidos pelo NPAD/UFRN.

Figura F.2: Adesão de pesquisadores ao NPAD entre março de 2016 a dezembro de 2019.

usando o supercomputador já se aproximava de 300 e o usuário *idmfelix* apresentou maior tempo de uso. Finalmente, até o final de 2019 o NPAD ultrapassou a marca de 400 pesquisadores cadastrados e mais uma vez o usuário *idmfelix* apresentou maior tempo de uso do supercomputador. A Figura F.2 apresenta o crescimento do número de usuários entre março de 2016 e dezembro de 2019.

A Figura F.3 apresenta um breve relatório de uso do supercomputador pelo usuário *idmfelix* entre os anos de 2016 e 2019. Na parte de cima é apresentado o tempo de uso (em horas), o número de nós (máquinas) requisitados e o número de *jobs* (trabalhos) submetidos. Na parte de baixo é apresentado esses números em termos percentuais, relativo ao período total da pesquisa. No primeiro ano de pesquisa houve a menor usabilidade do supercomputador, mesmo assim ele foi acionado quase 300 vezes (número de *jobs* submetidos) resultando em mais de 1000 horas de performance computacional. Em 2017 esses números apresentaram aumento, quando comparado com



Dados fornecidos pelo NPAD/UFRN.

Figura F.3: Relatório de uso do supercomputador pelo usuário *idmfelix* entre os anos de 2016 e 2019. São apresentados o tempo de uso, o número de máquinas requisitadas e o número de trabalhos (*jobs*) submetidos.

o ano anterior. Em 2018 o número de trabalhos submetidos quase dobrou em relação à 2017, no entanto, o tempo de uso apresentou ligeira queda. Isso ocorreu devido à grande quantidade de máquinas que foram requisitadas naquele ano. Em 2019, o número de trabalhos submetidos voltou a aumentar e o tempo de uso do supercomputador mais que dobrou, mesmo tendo sido usado quase o mesmo número de máquinas do ano anterior. De fato, isso ocorreu devido a necessidade de simular sistemas maiores (veja Seção 5.8). Portanto, os números apresentados na Figura F.3 mostram a robustez da presente pesquisa ao mesmo tempo que sinaliza a grande contribuição do NPAD para o seu sucesso.

Produção Durante o Doutorado (entre 03/2016 e 03/2020)

1. Artigos Publicados

1. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Thermal conductivity of graphene-hBN superlattice ribbons. *Scientific Reports*, **8**, 2737 (2018).
   doi: https://doi.org/10.1038/s41598-018-20997-8.

2. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Suppression of coherent thermal transport in quasiperiodic graphene-hBN superlattice ribbons. *Carbon*, **160**, 335-341 (2020).
   doi: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.12.090.

3. R. M. Tromer; I. M. Félix; A. Freitas; S. Azevedo & L. F. C. Pereira. Diboron-porphyrin monolayer: A new 2D semiconductor. *Computational Materials Science*, **172**, 109338 (2020).
   doi: https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109338.

4. R. M. Tromer; A. Freitas; I. M. Félix; B. Mortazavi; L. D. Machado; S. Azevedo & L. F. C. Pereira. Electronic, optical and thermoelectric properties of boron-doped Nitrogenated Holey Graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, 21147-21157 (2020).
   doi: https://doi.org/10.1039/D0CP02869J.

2. Artigo em Preparção

1. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Thermal transport in quasiperiodic graphene-hBN superlattice ribbons.

3. Trabalhos Apresentados em Eventos

1. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Thermal transport in graphene-hBN superlattices. *2D Materials: From Fundamentals to Spintronics* (IIP-UFRN), Natal-RN, 2019. (Oral)

2. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Thermal transport in quasi-periodic graphene-hBN superlattices. *Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society*, Aracaju-SE, 2019. (Poster)

3. R. M. Tromer; I. M. Félix; A. Freitas; S. Azevedo & L. F. C. Pereira. A new 2D Diboron-porphyrin semiconductor material. *Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society*, Aracaju-SE, 2019. (Poster)

4. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Transporte térmico em nanofitas quase-periódicas de grafeno-BN. *XXXIV EFNNE*, Maceió-AL, 2019. (Oral)

5. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Suprimindo o transporte térmico coerente em super-redes de grafeno-BN. *XXXIV EFNNE*, Maceió-AL, 2019. (Poster)

6. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Transporte térmico em nanofitas quase-periódicas de grafeno-BN. *Encontro Potiguar de Física*, João Câmara-RN, 2019. (Oral)

7. I. M. Félix & L. F. C. Pereira Transporte térmico em nanofitas de grafeno-hBN. (Oral) I Semana do PPGF (DFTE-UFRN), Natal-RN, 2019. (Oral)

8. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Controlando a condutividade térmica em super-redes à base de grafeno. *II FisMat* (CES-UFCG), Cuité-PB, 2018. (Oral)

9. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Thermal conductivity of graphene-hBN superlattice ribbons. *Autumn Meeting of the Brazilian Physical Society*, Foz do Iguaçu-PR 2018. (Oral)

10. I. M. Félix & L. F. C. Pereira Transporte térmico em super-redes de grafeno-hBN. (Oral) I Semana do PPGF (DFTE-UFRN), Natal-RN, 2018. (Oral)

11. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Minimum thermal conductivity in BNC superlattices. *IX Brazilian Meeting on Simulational Physics* (IIP-UFRN), Natal-RN, 2017. (Poster)

12. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Transporte de fônons em super-redes quase-periódicas de grafeno-hBN. *Encontro Potiguar de Física*, Caicó-RN, 2017. (Oral)

13. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Controle da condutividade térmica em nanofitas de grafeno-hBN. *Encontro Potiguar de Física*, Caicó-RN, 2017. (Oral)

14. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Controlling the thermal conductivity of graphene-BN superlattices. *Thermal and Electronic Transport in Nanostructures* (IIP-UFRN), Natal-RN, 2016. (Poster)

15. I. M. Félix & L. F. C. Pereira. Thermal transport in graphene-BN superlattice. *Encontro de Física da SBF*, Natal-RN, 2016. (Poster)

Índice Remissivo

A

AFM 2
alótropos do carbono 2
algoritmo *velocity Verlet* 19, 20, 154
Análise de Regressão 121, 165, 169
Andre Geim 2
aprendizado de máquina 121
aproximação RTA 38, 147
Árvores de Decisão 121
autoaquecimento 4

B

banda G 64
barostato de Nosé-Hoover 28
BTE 38, 146

C

calórico 32
chip 4, 7, 122
circuito integrado 4
Clima 173
colchete de Poisson 151
componentes eletrônicos 4
comprimento de coerência 10, 62, 80
comprimento de localização ... 68, 94, 158
condutância térmica 157
condutividade térmica mínima . 62, 76, 96
conservação de energia 150
cut-off 22
CVD 12

D

delta de Kronecker 33
dinâmica de rede 47
dinâmica molecular 18, 30, 41
dispersão de fônons 47, 55
dispositivos eletrônicos 4, 14
dispositivos termoelétricos ... 6, 8, 59, 123
dissipadores de calor 4
distribuição de Bose-Einstein 38, 146
distribuição de Maxwell-Boltzmann 26

E

efeito de tamanho 40, 51
efeito Peltier 6
efeito Seebeck 6
ensembles 24, 25
epalhamento fônon-fônon 39
equação secular 35
equações de Hamilton 150
espaço de fase 150
espectro vibracional 46, 63
espectroscopia Raman 64

F

fônons 7, 38, 46
FIB 14
figura de mérito 7, 14
filmes finos 7
fotolitografia 14
fulereno 2

G

gap 12, 36
gerador termoelétrico 6, 123
Gerd Binnig 2
gerenciamento térmico 4, 10, 122
Gordon Moore 4
gradiente de temperatura 42, 43
grafeno 2, 12, 50
grafite 2
GULP 47

H

Harold Kroto 2
hBN 12, 50
Heinrich Rohrer 2
heteroestruturas 12, 14
hipótese ergódica 24

I

IMD 173
inovação tecnológica 4
integração numérica 20
interação de Van der Waals 2
Internet das Coisas 122
IoT 122

J

Jerry Tersoff 21
Joseph Fourier 32

K

Konstantin Novoselov 2

L

LAMMPS 44, 171
lei de Fick 147
lei de Fourier 32, 41
lei de Moore 4, 122
lei de Wiedemann-Franz 7
localização de fônons . 68, 75, 94, 122, 157

M

método de Müller-Plathe 42
machine learning 121, 165, 169
materiais 2D 2
matriz dinâmica 35
matriz identidade 35
matriz jacobiana 154
Mecânica Clássica 150
Mecânica Estatística 23
Mecânica Quântica 146
microeletrônica 1, 3
microscopia eletrônica 2
modelo de dois fônons 157
modelo diatômico unidimensional 34

N

número de Fibonacci 69, 70, 161, 163
número de ouro 69, 163
nanodispositivos 53
nanoescala 8, 10, 14
nanomateriais 1, 2

nanotecnologia 1, 4, 122
nanotubos de carbono 2
NEMD 41
NPAD 173

O

operador de Liouville 151
ordem de ligação 21
óxidos de perovskita 11

P

perfil de temperatura 42–44
pontos quentes 4
população de fônons 64, 85
potêncial interatômico 21
potencial de Tersoff 21, 23
primeira zona de Brillouin 36, 47, 55
processos *normal e Umklapp* 39
propriedade simplética 154
propriedades termoelétricas 14

R

razão de ouro 69, 163
Redes Bayesianas 121
refrigerador termoelétrico 6, 8
regime balístico e difusivo 40, 52
regime coerente e incoerente ... 10, 59, 61
regime de resposta linear 44
regime estacionário 44
regra de Matthiessen 40
regra de substituição 69, 90
relação de dispersão 35, 47, 55
relação de recorrência 69
Richard Feynman 1
Richard Smalley 2
RNEMD 41
Robert Curl 2

S

série de Taylor 19
segunda lei de Newton 18
SEM 13
semicondutores 8
sequência de Fibonacci 69, 161
sequência Período-Duplo 90
sequência Thue-Morse 90
simetria translacional 14, 68
simulação computacional 16, 30
smartphones 122
STM 2
Sumio Iijima 2
super-redes 7, 9

T

tecnologia 1
teorema de equipartição de energia 26, 42
teorema de Trotter 152
termalização 26
Termodinâmica Clássica 32
termostato de Nosé-Hoover 27
transistores 4
transporte eletrônico 59

V

VACF 46
VDOS 46, 64
velocidade de grupo 37, 49, 55
vibração da rede 38
vibrações atômicas 34