

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO ARARANGUÁ**

Júlia Sborz

**CÁLCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO HBN
DOPADO COM SILÍCIO VIA DINÂMICA MOLECULAR**

Araranguá

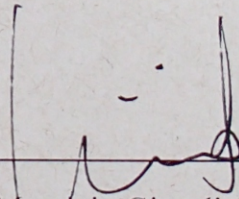
2016

JÚLIA SBORZ

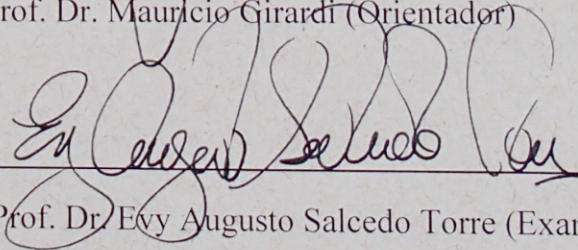
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

Trabalho de conclusão de curso na modalidade de artigo científico para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá

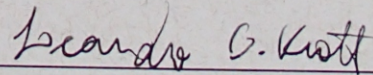
Aprovado em: 02/12/2016



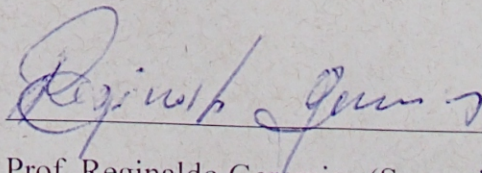
Prof. Dr. Mauricio Girardi (Orientador)



Prof. Dr. Evy Augusto Salcedo Torre (Examinador)



Prof. Dr. Leandro Batirolla Krott (Examinador)



Prof. Reginaldo Geremias (Supervisor)

Este trabalho é dedicado aos meus pais,
Vitor Antônio Sborz e Angelita Silvani
De Pin Sborz.

AGRADECIMENTOS

Ao meu professor e orientador Mauricio Girardi que acreditou em mim, me aconselhou e incentivou ao longo desse processo, sempre com muita paciência, atenção, inteligência e sabedoria.

À professora Cristina Amon que me permitiu fazer parte do *ATOMS laboratory* e me ensinou, juntamente com Carlos da Silva e David A. Romero grande parte do que sei sobre simulações em dinâmica molecular.

Aos meus ex-colegas de laboratório, Sami, Jim, Juan e Francisco, que considero grandes exemplos de vida e dedicação à ciência e ao conhecimento.

Aos meus pais, Vitor Antônio Sborz e Angelita Silvani De Pin Sborz, e à minha irmã, Camila Sborz, pelo incentivo e pela certeza de que sempre serão meu porto seguro.

Aos meus colegas de graduação, Éricka, Bruno, Mateus e Amanda, e em especial à Juliana Vitória Paim, que esteve ao meu lado nos melhores e nos piores momentos.

À minha melhor amiga Caroline Wilhelm Berres, à Caroline Gawlak e à Larissa De Pin Laux (*in memoriam*) que estiveram sempre dispostas a falar de qualquer coisa exceto engenharia.

Ao meu namorado, Ronaldo Tadeu Murguero Júnior, pelos conhecimentos compartilhados, pela compreensão e pelo apoio durante os últimos meses.

Aos meus colegas de trabalho Carla, Ana, Bruna, Clarisse, Rosa e Alvonir, juntamente aos meus incríveis alunos, que me ajudaram a conciliar meu trabalho à faculdade e tornaram esse período muito mais agradável.

A Deus por tornar tudo isso possível e por colocar cada uma das pessoas acima no meu caminho.

À UFSC pelo acesso ao conhecimento e pelos bons professores com quem venho aprendendo.

Um diamante é um pedaço de carvão que se saiu bem sob pressão.

(Henry Kissinger)

RESUMO

A nanotecnologia abre portas para uma nova era tecnológica, na qual materiais bidimensionais ganham destaque devido as suas propriedades excepcionais. O nitreto de boro hexagonal é um material de estrutura semelhante ao grafeno, porém com a vantagem de uma maior energia de *band gap*, fundamental para muitas aplicações em eletrônica. O presente estudo explora o efeito que a dopagem de hBN com silício, que possui excelentes características elétricas, provoca na condutividade térmica da rede. Para isso, foram executadas simulações computacionais via dinâmica molecular de não equilíbrio que submetem a rede a um gradiente de energia e, portanto, de temperatura.

Palavras-chave: Nitreto de boro hexagonal. Dopagem com silício. Dinâmica molecular.

ABSTRACT

Nanotechnology opens doors to a new technological era, in which two-dimensional materials stand out due to their exceptional properties. Hexagonal boron nitride is a material very similar to graphene when it comes to structure. However, it presents the advantage of having higher band gap energy, which is crucial for many applications in electronics. The present study explores the effect caused on thermal conductivity when hBN is doped with silicon, which has excellent electric characteristics. In order to accomplish this, we applied a non-equilibrium molecular dynamics technique that imposes an energy gradient, and, consequently, a temperature gradient on the lattice.

Keywords: 1.Hexagonal boron nitride 2. Silicon doping 3. Molecular dynamics simulation

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
1.1.3	Motivação e justificativa	14
1.1.4	Metodologia	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	RELEVÂNCIA DOS NANOMATERIAIS NO SETOR ENERGÉTICO	15
2.2	GRAFENO	16
2.2.0.1	Propriedades e aplicações	18
2.3	NITRETO DE BORO HEXAGONAL	18
2.3.1	Aplicações do Nitreto de Boro	21
2.4	SILÍCIO	21
2.4.1	Nitreto de Boro dopado com Silício	23
2.5	CONDUTIVIDADE TÉRMICA	26
2.5.1	Condutividade térmica para nanomateriais 2D	27
2.6	FÍSICA COMPUTACIONAL	27
2.6.1	Dinâmica molecular e sua utilização no cálculo da condutividade térmica	28
3	METODOLOGIA	30
3.1	CONSTRUÇÃO DA REDE	30
3.1.1	Estrutura da base	30
3.1.2	Dopagem das estruturas	33
3.2	DESCRIÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE OS ÁTOMOS DA REDE	34
3.3	SIMULAÇÕES EM DINÂMICA MOLECULAR	37
3.4	PÓS-PROCESSAMENTO DE DADOS	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS	48
	APÊNDICE A – Código de entrada no Moltemplate	56
	APÊNDICE B – Potencial Tersoff para BNSi	58
	APÊNDICE C – Dopagem probabilística da estrutura em Fortran95	61
	APÊNDICE D – Simulação no LAMMPS	63

APÊNDICE E - Pós-processamento de dados no MATLAB	66
--------------------------------------------------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe um conflito entre o crescimento da demanda energética e a redução da emissão dos gases do efeito estufa. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), o uso de energia no mundo deve aumentar em cerca de um terço até 2040. Simultaneamente o Acordo de Paris, já assinado por 195 países incluindo o Brasil, estabelece como meta a manutenção da temperatura média da Terra a menos de 2°C acima da temperatura pré-industrial. Este controle da temperatura global está diretamente vinculado a uma redução significativa das quantidades de dióxido de carbono lançadas anualmente. (OECD/IEA, 2015)

Há duas estratégias bem conhecidas para responder a essas condições. São elas: o crescimento do fornecimento de energia proveniente de fontes renováveis e os aprimoramentos quanto à eficiência energética. Segundo a previsão de 2013 do World Energy Council as fontes de energia fóssil representavam 82% em 2011 e representarão 76% em 2020 enquanto o crescimento de emissões de dióxido de carbono foi de 44% entre 1993 e 2011. Assim, conclui-se que a eficiência energética é um fator fundamental para que os objetivos ambientais sejam alcançados e a demanda energética seja sustentada. Nesse aspecto, a nanotecnologia apresenta potenciais únicos que são chave para os avanços tecnológicos do setor energético. (OECD/IEA, 2015)

De acordo com Dong *et al.* (2016), o governo americano investe grande parte dos recursos destinados ao Departamento de Energia, e também de outros departamentos federais, no programa Nacional de Incentivo à Nanotecnologia (NNI) desde 2000. A engenharia de energia pode, assim como outras engenharias, obter importantes avanços tecnológicos por meio da nanotecnologia.

Uma das áreas de estudo da nanotecnologia que é diretamente aplicada ao setor energético foca na maximização das taxas de transferência de calor em equipamentos térmicos, que pode ser feita através da deposição de nanopartículas de metais em nanofluidos. Além disso, as propriedades térmicas de nano materiais quase-2D, também conhecidos como Q2D (do inglês *quasi-two-dimensional*), são bastante atraentes para a indústria de eletrônicos. Essas estruturas podem ser definidas como uma camada de material com espessura de um átomo. (HEUBACH; BEUCKER; LANG-KOETZ, 2004)

Entre as pesquisas para explorar o potencial dos materiais Q2D, destacam-se os estudos do grafeno, nitrato de boro hexagonal, dissulfato

de molibdênio, silício hexagonal entre outros (JIANG, 2015). Um dos maiores desafios da atualidade é associar as propriedades mecânicas de materiais Q2D e suas capacidades de transferência de calor e massa. Dentre essas estruturas, o grafeno se destacou por muito tempo devido as suas propriedades eletrônicas e mecânicas extraordinárias, tais como sua elevada condutividade térmica. Adicionalmente a isso, ele pode ser suspenso entre dois condutores e, dessa forma, constituir uma excelente plataforma de teste para o estudo dos materiais Q2D. (XU *et al.*, 2014)

Segundo (WASSEI; KANER, 2010), o grafeno tem sido aplicado amplamente em células solares poliméricas devido a sua alta transparência, condutividade, estabilidade química e flexibilidade. Em 2015, Sun e colaboradores revisaram diversos métodos de aplicação do grafeno em células solares. O autor demonstrou que embora o grafeno seja superior a outros materiais em diversos aspectos, ainda é necessário descobrir novas rotas de fabricação para melhorar o fator de conversão de energia de células fotovoltaicas poliméricas baseadas em grafeno.

O setor eletrônico é um setor completamente dependente do fornecimento de energia elétrica. Nele, há a possibilidade de melhoramento de diodos eletrônicos através do uso de materiais Q2D, foco de estudo de Wang, Chen e Ruan (2012). Segundo os autores, a fabricação dos retificadores térmicos para os diodos apresentam, na maioria dos casos, forma e densidade de massa assimétricas ou uma interface entre dois materiais diferentes. Esses materiais são bastante delicados e, conseqüentemente, de difícil fabricação. Essa razão e também a limitação da condutividade térmica efetiva k nas interfaces dos materiais foram a motivação de Wang, Chen e Ruan (2012) para estudar as possibilidades fornecidas por um diodo feito de um único material com alto valor de k , como o grafeno e o nitreto de boro hexagonal.

Estruturas Q2D também oferecem a oportunidade de uma redução de tamanho dos dispositivos aliada ao aumento da capacidade de processamento dos mesmos, atualmente limitada pela capacidade de dispersão de calor sem produção de pontos específicos de aquecimento (SILVA *et al.*, 2014). Uma explicação da condutividade extremamente alta do grafeno é, de acordo com Pop, Varshney e Roy (2012), o fato de que ele possui uma anisotropia bastante elevada, uma vez que o fluxo de calor na direção paralela ao plano é mais de 100 vezes maior que o mesmo na direção perpendicular ao plano. Ainda segundo esses autores, isso se deve ao fato da ligação covalente sp_2 entre os átomos de carbono na direção do plano e às fracas forças de ligação de van der Waals que limitam a transferência de calor fora do plano.

Observações semelhantes também foram feitas para o nitreto de

boro hexagonal, hBN, uma vez que sua condutividade térmica é elevada e sua estrutura é bastante semelhante a do grafeno. As características de ligação também se repetem, sendo que entre os planos as ligações formadas são de van der Waals e as ligações entre boro e nitrogênio são do tipo covalente sp_2 . No entanto, para o nitreto de boro o orbital N pz é parcialmente deslocado com o orbital B pz, uma vez que o nitrogênio é mais eletronegativo que o boro. Enquanto isso, para o grafeno, os orbitais contribuem e, portanto, se deslocam igualmente. (WENG *et al.*, 2016).

Devido à importância da interação que ocorre em nível atômico, muitos estudos foram feitos considerando comprimentos geométricos nos quais as leis do contínuo não são válidas (SILVA *et al.*, 2014; DONG *et al.*, 2016). No entanto, Ji-Wu Jiang, em 2015, observou que a condutividade do grafeno não apenas cresce com o aumento do comprimento da sua nano estrutura, mas também que esse aumento continua após superar a extensão do caminho livre médio dos fônons de acordo com as pesquisas de Ghosh *et al.* (2008). Por essa razão, estudos atuais (WANG; CHEN; RUAN, 2012; POP; VARSHNEY; ROY, 2012) utilizam faixas de comprimento que englobam ambos os regimes balístico e de difusão de fônons.

O maior valor documentado de condutividade térmica para o grafite em temperatura ambiente é de 2000 W/(mK). A faixa de valores documentados para nanotubos de carbono (CNTs) varia entre aproximadamente 40 e 3000 W/(mK), considerado nanotubos de parede simples e dupla. Finalmente, para uma camada única de grafeno suspenso, esses valores variam de 1500 até 5800 W/(mK) (YU *et al.*, 2005; POP *et al.*, 2006; PETTES; SHI, 2009; KIM *et al.*, 2001; FUJII *et al.*, 2005; CHOI *et al.*, 2006; GHOSH *et al.*, 2010) apud (SADEGHI; PETTES; SHI, 2012).

No intuito de entender a física por trás da condutividade térmica surpreendente do grafeno e suas amplas variações, os autores variam parâmetros como espessura, defeitos, tensão axial aplicada a geometria (SILVA *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2015).

Já para o nitreto de boro, sabe-se que os valores de condutividade térmica são de cerca de 277.28 a 588.24 W/m.K para sua configuração hexagonal (morfologicamente semelhante ao grafeno). Para nanotubos, esse valor é de aproximadamente 300W/mK para sistemas puros isotopicamente e 200 W/(mK) para BNNTs naturais (TABARRAEI; WANG, 2016; SEVIK *et al.*, 2012).

A semelhança de estruturas e a complementariedade das propriedades físicas entre o grafeno e o nitreto de boro atraíram a atenção da

comunidade científica, pois a forma hexagonal e em camadas que é observada nesses materiais permite um empilhamento heterogêneo desses compostos. No entanto, algumas características do nitreto de boro hexagonal (hBN) se sobressaem. O hBN apresenta estabilidade química, afinidade eletrônica negativa, e, diferente do grafeno, alta energia de *band gap* (MAJETY *et al.*, 2013).

Embora apresente uma alta condutividade térmica, o nitreto de boro não apresenta condutividade elétrica elevada. Por essa razão, é interessante explorar as possibilidades que surgem ao unir o hBN com o silício, um material conhecido por sua alta condutividade elétrica e sua aplicação em dispositivos eletrônicos. As propriedades eletrônicas e magnéticas polarizadas por spin do hBN quando dopado com silício são interessantes para diversas aplicações em eletrônica bem como em dispositivos termoeletrônicos. Um outro aspecto interessante e ainda não muito explorado é a capacidade de catalizar reações oferecida pelo hBN dopado com silício, um material sem metais, altamente estável e eficaz na oxidação de CO. Sugere-se também que esse material possa vir a ser utilizado como revestimento em locais com grande geração de monóxido de carbono, por exemplo. (LIN; YE; HUANG, 2015; YING *et al.*, 2011; CAI *et al.*, 2016)

1.1 OBJETIVOS

Esta seção trata dos objetivos gerais e específicos do trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

Explorar a condutividade térmica do nitreto de boro hexagonal quando dopado com silício e encontrar uma relação entre a concentração de silício na estrutura e o seu efeito na condutividade térmica.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Construir um modelo computacional para a estrutura de nitreto de boro dopado com silício;
- Desenvolver um potencial interatômico capaz de reproduzir o comportamento da estrutura;
- Desenvolver simulações para análise da condutividade térmica ba-

seadas na técnica de Dinâmica Molecular de Não-Equilíbrio;

- Validar a simulação implementada de acordo com valores experimentais publicados;
- Avaliar as resposta do sistema quando a estrutura tiver diferentes concentrações de silício;
- Correlacionar os resultados com parâmetros físicos e mecânicos do material estudado.

1.1.3 Motivação e justificativa

Após um extenso período no qual grande parte da comunidade científica centralizou seus esforços para explorar as propriedades do grafeno, foram encontradas também limitações do material. Por essa razão, exploramos aqui um material estruturalmente semelhante, porém com algumas características bastante diferentes do grafeno. A escolha do silício como material dopante se deve à importância desse elemento nas tecnologias atuais.

Devido a inviabilidade econômica dos experimentos feitos na escala nanométrica 2D, a modelagem matemática e simulação do comportamento do hBN em resposta a diferentes condições do sistema são de demasiada importância. As simulações nessa escala também envolvem um alto custo computacional. Por essa razão, este trabalho pretende correlacionar algumas das variáveis que interferem expressivamente na condutividade térmica do hBN.

1.1.4 Metodologia

O presente trabalho investiga a resposta térmica de uma estrutura de hBN dopado com silício a uma diferença de energia imposta em suas extremidades. Isso é feito com o intuito de identificar potenciais aplicações da estrutura e compreender os fenômenos físicos envolvidos na situação proposta. O desenvolvimento desse estudo foi baseado nas seguintes etapas:

- Revisão da literatura científica sobre grafeno, nitreto de boro, silício e física computacional;
- Proposição e validação de simulações para o cálculo da condutividade térmica do hBN;

- Análise de resultados e correlação dos parâmetros envolvidos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 RELEVÂNCIA DOS NANOMATERIAIS NO SETOR ENERGÉTICO

Como observado por Moniz no prefácio do livro Nanotecnologia para o desafio energético (originalmente, em inglês, *Nanotechnology for the Energy Challenge*), de Javier Garcia-Martinez, é evidente que somente com tecnologia é possível prover comida, água limpa e energia em uma escala tão grande quanto a da população mundial - atualmente cerca de 7,5 bilhões de pessoas. Moniz ainda ressalta que o desenvolvimento da tecnologia atual depende, principalmente, da descoberta de novos materiais (MONIZ *et al.*, 2010; WORLDOMETERS, 2016).

A energia é movida pela ciência, e vice-versa, através da descoberta e aplicação de tecnologias. Segundo o IEA, *International Energy Agency*, há três gerações de energias renováveis caracterizadas pelo desenvolvimento tecnológico. A primeira geração ocorreu por conta de revolução industrial, e inclui hidrelétricas, combustão de biomassa e energia geotérmica. A segunda geração inclui aquecimento e resfriamento solar, energia eólica, diferentes tipos de bioenergia e a energia solar fotovoltaica. Por fim, a terceira geração ainda está sendo desenvolvida e incluirá energia solar concentrada, energia oceânica, sistemas geotérmicos melhorados e outros (SOURCEOCD, 2006).

A transição da primeira para a segunda geração ocorreu próxima aos anos 80 devido a crise nos preços do petróleo e muitos dos avanços decorreram do desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos materiais. Grande parte das mudanças ocorreu graças ao melhoramento de propriedades físicas e químicas de diversos materiais. A próxima transição, que já está ocorrendo, depende fortemente do desenvolvimento e do estudo das propriedades dos nanomateriais (SOURCEOCD, 2006).

Um exemplo bastante inusitado é a aplicação de nanotubos de carbonos em turbinas de corrente marinha. Embora ambas as tecnologias sejam emergentes e constantemente estudadas, elas não costumam ser pensadas de forma conjunta. Ainda assim, pode-se aplicar os nanotubos de carbono (CNTs) em turbinas marinhas para reforço estrutural, revestimento para prevenção de incrustação, monitoramento do estado estrutural e ainda em cabos e fios de alta performance (NG; LAM; PICHIAH, 2013).

Li *et al.* (2010) propuseram o uso do grafeno em células fotovoltaicas como uma alternativa ao comumente usado óxido de índio e

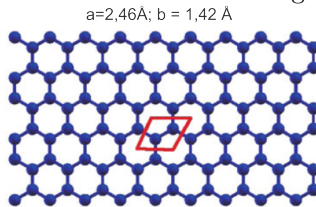
estanho. Segundo o autor, isso seria possibilitado com algumas modificações nas propriedades eletrônicas e melhoramentos nas técnicas de processamento. Nesse caso, as propriedades de flexibilidade e condutividade do grafeno quando associado ao silício formam junções Schottky e células solares altamente eficientes (LI *et al.*, 2010).

Há ainda a possibilidade de se utilizar essa tecnologia em forma de nanofluidos, para a calefação de edifícios em regiões frias. É possível controlar a concentração volumétrica de nanopartículas metálicas em um nanofluido e, assim, controlar também o coeficiente de transferência de calor. A análise de Kulkarni, Das e Vajjha (2009) mostra que o uso de nanofluidos em trocadores de calor reduz as taxas de fluxo de massa e volume, reduzindo, em consequência, o trabalho das bombas e os custos com energia. Para esse aumento de eficiência energética, materiais como óxido de cobre, óxido de alumínio e dióxido de silício também foram testados.

2.2 GRAFENO

O grafeno é um material de espessura monoatômica constituído unicamente por átomos de carbono com hibridização tipo sp^2 ligados de forma hexagonal. Cada átomo tem, portanto, um orbital s e dois orbitais p num mesmo plano, fato que contribui para a estabilidade mecânica de uma folha de carbono. A distância entre dois dos carbonos diretamente ligados, conforme a Figura 1, é de 1,42 Å. Quando diversas camadas de grafeno são empilhadas, sua interação ocorre pelas ligações de van de Waals, formando uma estrutura bem conhecida, o grafite (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010; MEHL *et al.*, 2014).

Figura 1 – Rede cristalina do grafeno.

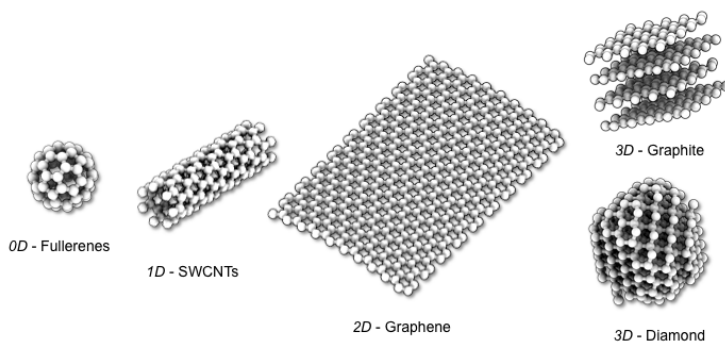


Fonte: Jiang (2015).

Há mais de 200 anos, Lavoisier identificou a versatilidade do carbono ao observar que o grafite e o diamante são constituídos desse

elemento. Ao longo dos anos, esses materiais vêm sendo estudados e aplicados em diferentes tecnologias. A comunidade científica também explora outros materiais constituídos de carbono, tais como grafeno (2D), nanotubos e fullerenos. Esses diferentes materiais formados essencialmente por carbono podem ser pensados como, com a exceção do diamante, diferentes formas de grafeno. (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010)

Figura 2 – Alótropos do carbono.



Fonte: Novoselov (2016).

No entanto, o grafeno foi um objeto de estudo apenas teórico por muitos anos. Finalmente, em 2004, o grafeno foi descoberto pelos físicos Konstantin Novoselov e Andre Geim. Os autores, da Universidade de Manchester, conquistaram o prêmio Nobel de Física com esse feito (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010; WASSEI; KANER, 2010; MEHL *et al.*, 2014).

Conforme descrito por Novoselov e colaboradores, os filmes de grafeno foram preparados através da esfoliação mecânica, isso é, por sucessivas etapas de *peeling*, de um pedaço de grafite. Esse processo foi realizado utilizando fitas comerciais e produziu estruturas da espessura de poucas camadas de átomos e até mesmo de apenas uma camada. Os autores observaram que o filme era de alta qualidade e apresentava características excepcionais nunca antes vistas em uma estrutura tão fina à temperatura ambiente. Dentre essas, se destaca o fato do grafeno ser o primeiro material cristalino, bidimensional e metálico a ser isolado de maneira estável (MEHL *et al.*, 2014).

2.2.0.1 Propriedades e aplicações

Quando Novoselov e Geim primeiramente descobriram o grafeno, eles estavam em busca de um material capaz de sobrepujar as limitações de desempenho encontradas em semicondutores. Na época, o melhoramento de semicondutores sucedia de tecnologias baseadas em silício. Já havia, no entanto, interesse em aplicar metais como materiais base para produção de transistores de efeito de campo (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

Rotkin e Hess (2004), propuseram também a construção de transistores totalmente metálicos. Em seu estudo do transporte de elétrons em uma dimensão (1D), destaca-se a redução de tamanho que pode ser proporcionada pelo uso de condutores metálicos. Para essa aplicação em específico, o uso do grafeno isoladamente não se mostrou atrativo em estudos posteriores, uma vez que este não possui *band gap* proibida mesmo exibindo valores de condutividade térmica extremamente altos (SILVA *et al.*, 2014).

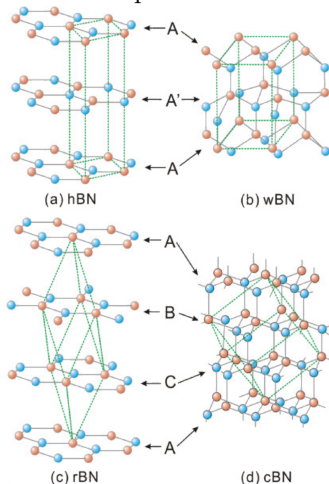
Atualmente, o grafeno representa uma excelente plataforma de testes para a comunidade científica. Dentre as áreas de pesquisa beneficiadas, destaca-se aqui a importância dos experimentos e simulações com grafeno para o estudo do transporte de fônons em materiais de baixa dimensão. Fônons, quase-partículas associadas às vibrações da rede, são os portadores primários de energia em cristais dielétricos e, portanto, seu estudo é considerado primordial para compreender o mecanismo de condutividade térmica em materiais extremamente pequenos (de ordem menor que seu caminho livre médio). (TURNERY, 2009; XU *et al.*, 2014)

2.3 NITRETO DE BORO HEXAGONAL

O nitreto de boro era considerado uma estrutura sintética até ser recentemente identificado na natureza (DOBZHINETSKAYA *et al.*, 2014). Há quatro possíveis estruturas para as redes de BN, todas elas similares às possíveis formas que o carbono pode assumir. O nitreto de boro hexagonal, hBN, é similar ao grafeno. O nitreto de boro cúbico, cBN, tem forma semelhante ao diamante. Por fim, o wBN é o nitreto de boro com uma estrutura semelhante à da wurtzita. Há ainda o BN romboédrico, rBN, que possui a mesma estrutura que o hBN para formar os hexágonos (eixo horizontal da Figura 3), onde eixo y apresenta simetria ternária nessa formação. Todas essas estruturas estão

ilustradas na Figura 3 (WENG *et al.*, 2016).

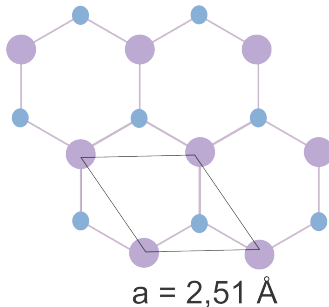
Figura 3 – Alótropos do Nitreto de Boro.



Fonte: Zhang *et al.* (2007).

A mais estável das formas, o nitreto de boro hexagonal, representa uma das estruturas mais intrigantes dentre as nanofolhas que podem ser comparadas ao grafeno. Essa estrutura dispõe de quantidades iguais de boro e nitrogênio em anéis hexagonais com uma constante de rede de $2,51 \text{ \AA}$, conforme ilustrado na 4. Atualmente, já foram sintetizadas folhas de BN e também nanotubos (BNNTs) (WENG *et al.*, 2016).

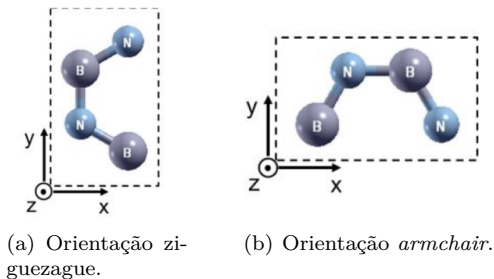
Figura 4 – Estrutura do Nitreto de Boro.



Os átomos da estrutura são ligados através de fortes ligações covalentes, enquanto as diferentes camadas são ligadas pelas relativamente fracas forças de van der Waals. Chen e colaboradores revelaram que BNNTs são muito resistentes à oxidação em altas temperaturas, sendo estáveis a até 900 graus Celsius. Além disso, BNNTs em ziguezague apresentam características desejáveis para semicondutores por seu caráter dielétrico. Ao contrário de materiais cuja base é o grafeno, os materiais baseados em nitreto de boro hexagonal permanecem estáveis em temperaturas bastante altas, de até 1000K (ZHANG; GUO; DAI, 2009; WENG *et al.*, 2016; LIN; YE; HUANG, 2015).

O hBN apresenta propriedades semelhantes àquelas do grafeno, o que é esperado devido à semelhança entre as duas estruturas. O hBN apresenta, assim como grafeno, anisotropia quanto à orientação ziguezague ou *armchair* dos hexágonos ao longo dos eixos x e y e perpendicularmente ao plano basal. Isso é, a estrutura apresenta diferentes propriedades quando analisada no eixo x e no eixo y , e propriedades ainda mais diferentes quando analisadas no eixo z - que, na referência aqui adotada, é referente à sobreposição das camadas (WENG *et al.*, 2016).

Figura 5 – Orientações em relação ao eixo x .



Fonte: Silva *et al.* (2014).

Além disso, o hBN apresenta elevada força mecânica, alta condutividade térmica e boa lubrificação. Mesmo que esses parâmetros sejam ainda mais elevados para o grafeno, o nitreto de boro hexagonal apresenta um diferencial, que é sua elevada energia de *band gap* de aproximadamente 5,5 eV. Essas e outras propriedades conferem ao hBN a versatilidade de aplicação em diversos campos, como eletrônica - atuando como semicondutor - e na construção de polímeros - no reforço de estruturas (BLASE *et al.*, 1994; WENG *et al.*, 2016; MORTAZAVI *et al.*,

2015).

2.3.1 Aplicações do Nitreto de Boro

O nitreto de boro é tão ou até mais versátil que o grafeno quanto à suas aplicações. Por exemplo, a forma dos nanotubos de grafeno e as estruturas 2D de óxido de grafeno chamaram muita atenção para aplicações biológicas, tais como a identificação, classificação e até mesmo segmentação de tumores. No entanto, a toxicidade desses materiais já foi comprovada. Ao mesmo tempo, os BNNTs e outras estruturas de BN têm se mostrado com uma melhor biocompatibilidade e uma menor citotoxicidade, embora ainda requerem estudos (WENG *et al.*, 2016).

Há ainda a possibilidade de aplicar o BN em dispositivos eletrônicos, uma vez que atua como uma barreira elétrica. Além disso, propõe-se que seja usado como substrato para equipamentos de alta performance devido ao nivelamento plano de sua superfície associado com sua alta condutividade térmica e elevada estabilidade térmica e química. Outras aplicações na área de nanofotônica, melhoramento da condutividade térmica, fotocatalise e catalise eletroquímica também são possíveis (WENG *et al.*, 2016; LIN; YE; HUANG, 2015).

2.4 SILÍCIO

A areia da praia é composta principalmente por silício, que é um semicondutor natural e muito abundante na crosta terrestre. O silício é, atualmente, a base de todos os sistemas e circuitos eletrônicos e está presente em diversos semicondutores, como diodos, tiristores e transistores. Ainda em 1965, Gordon Moore já havia notado que o silício oferecia um potencial de uso muito maior do que aquele aproveitado na época. Moore, co-fundador da Intel, observou que aproximando os componentes em um chip de silício seria possível aumentar significativamente a capacidade de processamento sem uso de outras tecnologias (INTEL, 2016; ELASSER; CHOW, 2002; TUOMI, 2002).

Figura 6 – Silício.



Fonte: Intel (2016).

Observando a evolução dos microchips de silício de menor custo, Gordon Moore elaborou o que é hoje conhecido como a Lei de Moore que afirma que o número de componentes por chip quadruplica a cada dois anos. Ela está baseada no fato de que o custo dos circuitos integrados é majoritariamente dependente do custo de acondicionamento dos componentes. Para a validade dessa lei, considera-se que o custo do silício é fixo e que o único fator capaz de aumentar a capacidade desses dispositivos é o conhecimento. Estudos feitos em 2012 mostram que a Lei de Moore ainda está acompanhando a evolução da tecnologia atual com precisão razoável (HUFF, 2002; TUOMI, 2002; DISNEY; SHEN, 2013).

Uma questão levantada por Moore, cuja resposta ainda está em aberto, se refere ao problema com o calor gerado nos microchips. A característica bidimensional dos circuitos integrados disponibiliza bastante área para a troca de calor. No entanto, a redução do tamanho desses microchips também se faz necessária para que estes possam operar sem danos resultantes de um superaquecimento (MOORE, 2006).

Hoje já é possível efetivar a validade das afirmações de Moore, como em:

Circuitos integrados conduzirão a tais maravilhas como computadores domésticos - ou ao menos terminais conectados a um computador central -, controles automáticos para automóveis, e equipamentos portáteis para comunicação pessoal. Hoje, o relógio digital de pulso precisa apenas de uma tela adequada (MOORE, 2006).

Embora ofereça diversas vantagens para o design de circuitos, o silício é frequentemente associado a elementos como carbono, formando carbeto de silício (SiC), para aumentar seu *band gap* (ou banda de valência). Assim como o SiC, o nitreto de gálio (GaN) também oferece

melhores propriedades do que o silício isolado. Entre essas propriedades destacam-se a maior condutividade térmica, a maior energia de *band gap* e maior campo de ruptura (ELASSER; CHOW, 2002).

O presente trabalho combina hBN com silício motivado pelos benefícios que podem ser obtidos ao utilizar o silício junto a outra substância. Além disso, estudamos a resposta de materiais possivelmente utilizados na indústria eletrônica quando submetidos à grandes diferenças de temperatura. Adicionalmente, as simulações realizadas podem auxiliar na identificação da limitação dos materiais.

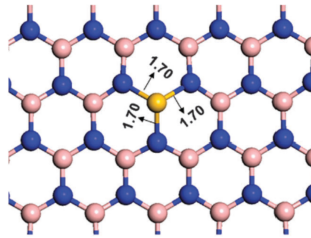
2.4.1 Nitreto de Boro dopado com Silício

Em busca de um material sem componentes metálicos e ambientalmente amigável capaz de oxidar o monóxido de carbono (CO), foi teoricamente constatado que nanofolhas de nitreto de boro dopadas com silício (Si-BNNS), são capazes de catalisar essa reação. Através de noções primitivas, foi proposto que as interações entre os átomos de silício e estruturas nanométricas de nitreto de boro hexagonal são fortes o bastante para admitir que esse composto seja bastante estável. Dessa forma, esses nanocompósitos são capazes de agir como catalisadores, modificando propriedades de estruturas externas a eles (LIN; YE; HUANG, 2015).

Ao substituir um átomo de boro por um de silício, constatou-se que o átomo depositado se posiciona um pouco acima do plano formado pela rede hBN. Assim, é formada uma estrutura tetraédrica, cujas ligações entre átomos de N e Si tem um comprimento estimado de 1,70 Å, adotado neste trabalho embora outras referências possam sugerir um valor de 1,71 ou 1,73 Å. Por essa ligação ter um comprimento maior que a ligação BN, o novo átomo é forçado a projetar-se para fora do plano estrutural, reduzindo a tensão da rede. Uma ilustração dessa formação é exibida na Figura 7 (LIN; YE; HUANG, 2015; GUPTA *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014).

Uma observação importante sobre essa estrutura, que foi considerada durante a metodologia deste trabalho, é que é mais provável que o átomo de silício substitua um átomo de boro do que um de nitrogênio. Essa descoberta, feita durante um estudo da estrutura através do método de Teoria do Funcional da Densidade (DFT), mostra que essa maior probabilidade está diretamente ligada à menor energia de formação que essa estruturação requer. Outros estudos atribuíram essa tendência ao fato de que a substituição de B por Si é um processo exo-

Figura 7 – Nitreto de Boro dopado com Silício.

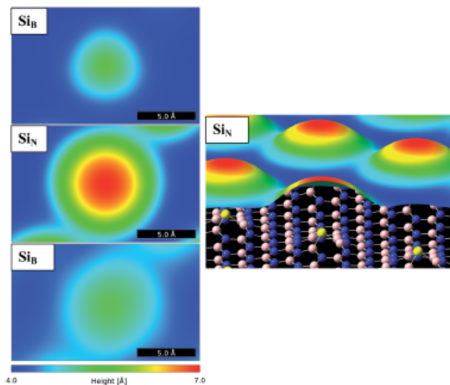


Fonte: Lin, Ye e Huang (2015).

térmico, ao contrário da substituição de N, e também à maior transferência de carga do silício para a rede (KÖKTEN; ERKOÇ, 2014; LIU *et al.*, 2014).

A estabilidade e a estrutura eletrônica de filmes de BN dopados com Si são aspectos já explorados por meio de simulações computacionais e medidas experimentais. É possível observar a configuração da estrutura hBN quando dopada com Si através do uso de microscópios de tunelamento, também chamados microscópios de corrente de tunelamento, (STM). A Figura 8 mostra a diferença de distorção na rede que ocorre devido à substituição de N ou B por Si (GUPTA *et al.*, 2014).

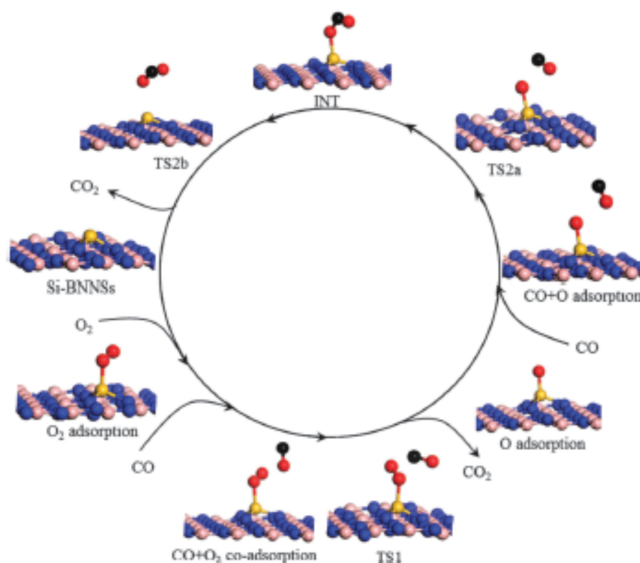
Figura 8 – Imagens obtidas por meio de um STM a corrente constante (1 nA, 100 mV) para hBN dopado com Si: SiB, SiN e SiBN para substituição de B, N e BN por Si, respectivamente.



Fonte: Gupta *et al.* (2014).

A estrutura Si-BNNS pode vir a ser extremamente vantajosa se utilizada para a catálise de reações de oxidação de CO. Estima-se que ela reduza a energia de ativação, isso é, a barreira de energia que impediria CO de se transformar em CO₂. Desse modo, a rede hBN dopada com Si age como um catalisador bastante estável e ativo, conforme ilustrado na Figura 9 (LIN; YE; HUANG, 2015).

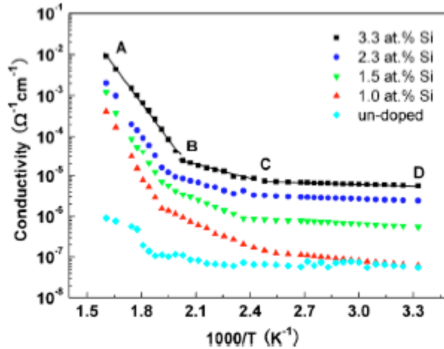
Figura 9 – Catálise da oxidação do CO através da adsorção de O₂ na rede hBN dopada com Si.



Fonte: Lin, Ye e Huang (2015).

Experimentos práticos já foram realizados com cBN dopado com Si, através de *co-sputtering* (pulverização catódica) *in situ*, em busca dos efeitos da presença de Si nas características elétricas do material. Assim, constatou-se que a resistência elétrica da rede decai com o aumento da concentração de Si. Os experimentos foram feitos variando a concentração de Si de 0,0% até 3,3% em temperaturas de 600 a 1000 K. A estrutura resistiu a essas temperaturas e mostrou que, conforme o habitual, a condutividade elétrica - nesse caso do tipo n - aumenta com a presença de Si e com o aumento da temperatura, conforme ilustrado na Figura 10. (YING *et al.*, 2011)

Figura 10 – Relação entre a condutividade elétrica, a concentração de Si e a temperatura do cBN dopado com silício



Fonte: Ying *et al.* (2011).

O limite de 3,3% de Si foi utilizado em mais trabalhos de Ying *et al.*, uma vez que o autor define esse valor como o limite para manter a significância da rede cBN. Além disso, ao testar concentrações de Si variando de 0 a 15,7%, Ying e colaboradores constataram que a rede permanece estável até 3,3% de Si. A partir dessa concentração, a rede começa a apresentar mistura de fases de cBN e hBN (YING *et al.*, 2010).

As observações de Ying e colaboradores quanto à condutividade elétrica do cBN dopado com Si possam talvez ser estendidas para hBN dopado com Si. Isso porque, segundo as observações anteriormente citadas de Liu *et al.* (2014) e de Cai *et al.* (2016), o silício transfere mais elétrons à rede do que o hBN. Já ao comparar a condutividade térmica de hBN puro e de Si puro, pode-se notar que a corrente de calor ao longo da rede hBN é seis vezes maior que a que ocorre no silício puro. Assim, conclui-se que a condutividade elétrica de uma rede hBN com Si é dominada pelos efeitos de Si, enquanto a condutividade térmica é dominada pelo hBN.

2.5 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica (k) em sólidos ou em fluidos quiescentes é descrita pela lei de Fourier,

$$\vec{J} = -k\nabla T, \quad (2.1)$$

como função do vetor fluxo de calor local (J) e do gradiente de temperatura (ΔT). Desde 1807, data do manuscrito de Fourier, essa descrição do processo de transferência de calor por condução foi empregada para compreender os processos de condução térmica. No entanto, ainda está sendo verificada a validade dessa lei para materiais extremamente pequenos (escala micro e inferiores) (XU *et al.*, 2014; NARASIMHAN, 1999). É importante notar que a lei de Fourier independe da geometria do material. No entanto, experimentos e simulações feitos com grafeno provaram que k é uma função diretamente proporcional ao logaritmo de L (comprimento da geometria) à temperatura ambiente mesmo quando L é uma ordem de magnitude maior que seu caminho livre médio. Os autores destacam a validade dessa afirmação apenas para valores de L maiores ou iguais à 700 nm, uma vez que as medições menores não possuem precisão o suficiente devido a magnitude relativa dos efeitos da resistência de contato (Rc) (XU *et al.*, 2014).

2.5.1 Condutividade térmica para nanomateriais 2D

Um fato bastante conhecido sobre o grafeno é que sua condutividade térmica aumenta com a diminuição da espessura da estrutura. O mesmo ocorre com o hBN, mas há uma diferença na maneira com que o calor é conduzido na estrutura. No grafeno, a condutividade térmica pode ser determinada segundo os elétrons livres e os fônons da estrutura. Já no hBN, essa propriedade depende unicamente dos fônons (WENG *et al.*, 2016).

Embora a condutividade térmica do grafeno seja muito maior que a condutividade térmica do hBN, esta ainda é considerada elevada. Um comparativo pode ser feito através dos dados obtidos para estruturas semelhantes de hBN e grafeno, que indicam que a condutividade térmica para o hBN e o grafeno foram, respectivamente, 447,537 W/(mK) e 1206,819W/(mK). Ambos os valores foram obtidos para uma estrutura em orientação zigzague, com 100 nm de comprimento e 20 nm de largura com condições de contorno periódicas (SILVA *et al.*, 2014).

2.6 FÍSICA COMPUTACIONAL

É de conhecimento comum que existem dois campos bastante distintos no estudo da física: a física teórica e a física experimental.

No entanto, na década de 50, começaram a surgir modelos computacionais nos Estados Unidos, usando métodos tais como o de Monte Carlo (MC) e simulações de dinâmica molecular (MD). A física computacional permite conectar a física teórica e a física experimental uma vez que seus modelos podem ser testados e seus resultados comparados com os experimentais e com os teóricos (SLOTMAN, 2012).

O surgimento da física computacional expandiu muito o alcance da física teórica. Isso porque é quase impossível resolver analiticamente a maioria dos modelos que incluem mais de dois corpos, com algumas exceções. A maioria dos problemas reais, no entanto, incluem de centenas até mols de partículas. Além disso, a física computacional permite realizar *experimentos* antes inviáveis ou perigosos devido às altas pressões e temperaturas às quais as estruturas podem ser submetidas (SLOTMAN; FASOLINO, 2012).

2.6.1 Dinâmica molecular e sua utilização no cálculo da condutividade térmica

A dinâmica molecular permite obter resultados numéricos para a trajetória de cada uma das N partículas, em fases sólidas, líquidas e gasosas, que compõe o sistema através de equações clássicas. Essas simulações permitem conhecer as posições e trajetórias de cada partícula, inclusive de um átomo em um líquido. O conhecimento desses parâmetros permite calcular grandezas macroscópicas, tais como temperatura e pressão, e explorar suas relações com os mais diferentes materiais, inclusive os que ainda estão em desenvolvimento (SLOTMAN, 2012).

Os métodos para prever a condutividade térmica através de simulações MD podem ser macroscópico ou modo-orientados, sendo estes últimos capazes de fornecer propriedades de fônons individuais. Dentre os métodos macroscópico-orientados, há o método direto, utilizado no presente trabalho, e o método de Green-Kubo. O método direto requer a criação de zonas com diferentes temperaturas, que podem ser estabelecidas através de termostatos estilo Nosé-Hoover com equações não Hamiltonianas (NVT, fixando o volume e a temperatura) ou através do estilo NVE, que fixam o volume e a energia a ele associado. Em ambos os casos, é importante lembrar que a simulação é extremamente dependente das condições iniciais, conforme a Teoria da Estabilidade de Lyapunov (HUBERMAN, 2013; SLOTMAN, 2012; PLIMPTON, 2016).

Há algumas limitações ao estudarmos a condutividade térmica de qualquer material. Em simulações MD, essas limitações estão di-

retamente ligadas à precisão dos valores de entrada para a simulação. O potencial interatômico é um dado de entrada necessário e crucial para representar o sistema real da forma mais fiel possível. Um potencial pode ser criado por modelos clássicos ou empíricos, e é muito importante que ele seja flexível, preciso, transferível e eficiente computacionalmente. (HUBERMAN, 2013; SLOTMAN, 2012)

Nem todos os potenciais funcionam corretamente ao investigarmos a condutividade térmica, uma vez que alguns resultados divergem daqueles obtidos experimentalmente. Stillinger-Weber (para o silício) e o potencial de ordem empírica de ligação reativa (REBO, para o carbono) não podem ser utilizados para medir a condutividade térmica, por exemplo, embora possam ser úteis em análises qualitativas. É comum, para o grafeno e para outros semicondutores, utilizar potenciais mais complexos tais como o Tersoff. Um melhoramento possível proposto por Huberman para os potenciais mais simples é o uso de DFT para gerar a dispersão dos fônons que pode então ser combinada com a dispersão de um potencial empírico através de HLD (*harmonic lattice dynamics*). (HUBERMAN, 2013; SLOTMAN, 2012)

3 METODOLOGIA

Estudos via simulações computacionais para compreender o comportamento de nanomateriais, com e sem defeitos e dopagens, estão se tornando cada vez mais populares (SILVA *et al.*, 2014; HUBERMAN, 2013; SLOTMAN, 2012). Um software bastante utilizado na área é o LAMMPS, cujo nome é um acrônimo em inglês para *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*. Esse software de código aberto utiliza o método de dinâmica molecular para simular e modelar partículas em escala atômica, no contínuo ou em meso escala. Este foi o pacote escolhido para executar as simulações a seguir descritas.

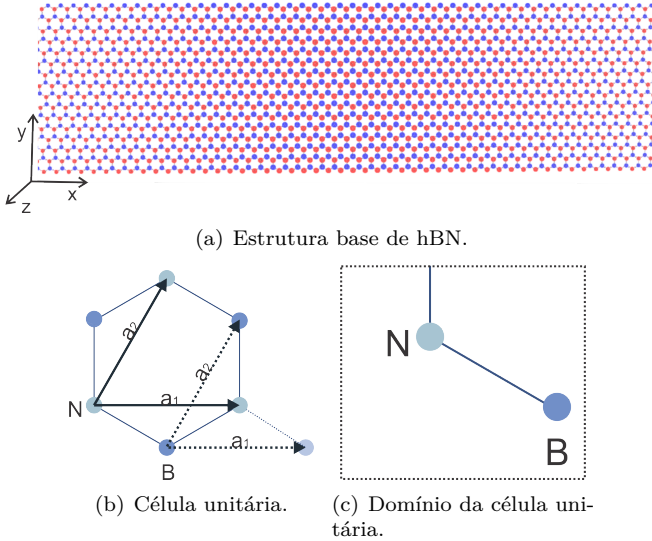
Diversas etapas foram necessárias para tornar possível a realização do presente estudo. Primeiramente, construímos uma estrutura virtual de nitreto de boro. Em seguida, essa estrutura foi dopada com diferentes percentuais de silício, substituindo-se aleatoriamente átomos de boro, gerando assim novas estruturas. A fim de realizar simulações de dinâmica molecular no software LAMMPS, foi necessário reproduzir as interações entre os três tipos de átomos envolvidos no sistema, através do ajuste de parâmetros para um potencial de três corpos. Finalmente foram executadas simulações de dinâmica molecular de não equilíbrio (NEMD) para a análise da condutividade térmica das estruturas com diferentes concentrações de silício.

3.1 CONSTRUÇÃO DA REDE

3.1.1 Estrutura da base

A construção da estrutura base de nitreto de boro, exibida na Figura 12(a), deu-se através do software Moltemplate, que é de código aberto e por isso foi selecionado dentre as opções de ferramentas de pré-processamento para o LAMMPS (JEWETT, 2016). Além disso, a visualização da estrutura foi feita principalmente através do VMD, do inglês *Visual Molecular Dynamics*, também um software de código aberto recomendado pelos desenvolvedores do LAMMPS (PLIMPTON, 2016).

Figura 11 – Estrutura do hBN.



Como pode ser visto na Figura 12(b), a estrutura hexagonal do nitreto de boro (hBN) tem representação como uma rede triangular de Bravais, ou seja, com uma base de apenas dois átomos. A Figura 12(c) ilustra esses dois átomos base como N (nitrogênio) e B (boro), que constituem, portanto, uma unidade celular da rede. A distância entre dois átomos, denominada a , é igual à 1,45 angstroms (FUCHS; GOERBIG, 2008; SILVA *et al.*, 2014).

Uma vez determinados os tipos e as posições iniciais dos átomos base, é necessário replicá-los em diferentes locais de modo a se formar uma rede hexagonal. Para isso, foram utilizados dois vetores, a_1 e a_2 , ilustrados na Figura 12(b), que podem ser descritos tais como os vetores base da rede triangular de Bravais, conforme as equações 3.1 e 3.2.

$$a_1 = \sqrt{3}ae_x \quad (3.1)$$

$$a_2 = ((\sqrt{3}a)/2)(e_x + \sqrt{3}e_y) \quad (3.2)$$

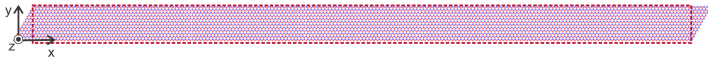
Para o nitreto de boro, temos então $a_1 = (2,511473671; 0)$ e $a_2 = (1,255736835; 2,175)$. É importante observar que esses vetores fazem

com que a estrutura cresce no sentido positivo do eixo x e do eixo y . Esse modo de construção força a estrutura a ser do tipo zigzague, sendo o único tipo de estrutura aqui estudado uma vez que esta possui maior condutividade térmica (SILVA *et al.*, 2014; TABARRAEI; WANG, 2016; TABARRAEI, 2015).

O vetor a_1 foi replicado 200 vezes, sendo então responsável pela criação de 200 novos átomos na direção imposta. Já o vetor a_2 foi replicado 12 vezes, resultando em uma geometria de 4800 átomos. Ao multiplicar esses valores (200 e 12) pelos seus respectivos vetores, tem-se que a nova estrutura terá uma dimensão de aproximadamente 502 Å em x e 26 Å em y .

Devido à forma com a qual a rede é construída, é gerada uma estrutura em forma de paralelogramo. Todavia, durante a execução no LAMMPS, os átomos presentes nas pontas do paralelogramo são excluídos conforme ilustrado na Figura 12, uma vez que a simulação é realizada em um espaço retangular para assegurar que existam átomos nas extremidades da estrutura, o que garante a eficácia das condições de contorno.

Figura 12 – Domínio utilizado.



Para garantir a validade dos resultados deste estudo, foi calculada a condutividade térmica da estrutura de 50,2 nm por 2,6 nm, e então comparada ao valor obtido por Tabarraei em 2015. Embora Tabarraei tenha executado a simulação através do método de dinâmica molecular reversa de não equilíbrio (RNEMD), os resultados obtidos foram bastante semelhantes. Encontramos um valor médio de $k_o = 132$ W/mK enquanto, por observações dos gráficos apresentados no artigo base, é de aproximadamente 110 W/mK. Uma diferença de fundamental importância a ser observada é que, devido às necessidades do método RNEMD, a simulação feita por Tabarraei zera o momento angular da estrutura a cada 50 fs.

3.1.2 Dopagem das estruturas

Uma vez testada a estrutura original e então validada, esta foi adotada como base para a formação de todas as outras redes empregadas no estudo. O arquivo de dados da rede pura (hBN) foi utilizado como entrada em um programa escrito em linguagem Fortran a fim substituir alguns átomos de boro por outros de silício, gerando assim uma rede hBN dopada.

Um arquivo estrutural do LAMMPS deve conter o número total de átomos, os tipos de átomos, o tamanho da caixa de simulação (nos eixos x , y e z), e, por fim, a descrição individual de cada átomo. Essa descrição é feita em cinco colunas diferentes: a primeira é destinada à identidade do átomo - que é dada por valores de 1 até o número total de átomos; a segunda coluna se refere ao tipo de átomo - aqui, usou-se tipo 1 para boro, 2 para nitrogênio e 3 para silício; as três colunas restantes, conforme exibido na Figura 13, correspondem à posição daquele determinado átomo nos eixos x , y e z .

Figura 13 – Descrição dos primeiros 23 átomos.

1	2	-0.62786842	-0.36250000	0.000
2	1	0.62786842	0.36250000	0.000
3	2	0.62786842	1.81250000	0.000
4	1	1.88360525	2.53750000	0.000
5	2	1.88360525	3.98750000	0.000
6	1	3.13934209	4.71250000	0.000
7	2	3.13934209	6.16250000	0.000
8	1	4.39507892	6.88750000	0.000
9	2	4.39507892	8.33750000	0.000
10	1	5.65081576	9.06250000	0.000
11	2	5.65081576	10.51250000	0.000
12	1	6.90655259	11.23750000	0.000
13	2	6.90655259	12.68750000	0.000
14	1	8.16228943	13.41250000	0.000
15	2	8.16228943	14.86250000	0.000
16	1	9.41802626	15.58750000	0.000
17	2	9.41802626	17.03750000	0.000
18	1	10.67376310	17.76250000	0.000
19	2	10.67376310	19.21250000	0.000
20	1	11.92949993	19.93750000	0.000
21	2	11.92949993	21.38750000	0.000
22	1	13.18523677	22.11250000	0.000
23	2	13.18523677	23.56250000	0.000

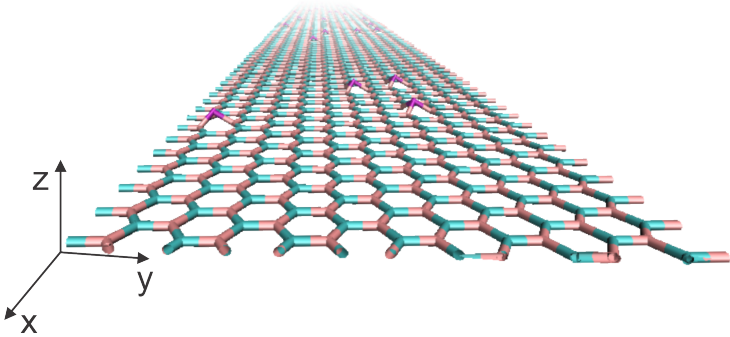
As unidades do sistema são definidas pelo LAMMPS, conforme o Anexo D. A entrada do sistema, Figura 13, deve estar em unidades coerentes com aquelas utilizadas no código principal. Neste caso, as posições estão em angstrom. Os demais parâmetros da 13 são adimensionais.

Com um arquivo de entrada semelhante à Figura 13, o programa em Fortran sorteia, dentre os átomos de boro, aqueles que serão substituídos por silício, em quantidade definida de acordo com a fração de

dopantes indicada na entrada do programa. Essa substituição ocorre através da troca do tipo de átomo e da posição em z , que, a partir dos dados publicados por Lin, Ye e Huang, é igual à 0,839 em relação ao plano da rede.

Um exemplo de estrutura dopada com 1 por cento de silício (em relação à quantidade total de átomos) é exibido na Figura 14. As posições em x e y para os átomos de silício foram mantidas iguais àquelas dos átomos de boro substituídos. Durante as simulações no LAMMPS, a estrutura relaxou, reposicionando os átomos na rede.

Figura 14 – Estrutura em estado inicial.



A análise foi feita para valores percentuais médios de dopagem iguais a 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%, 2,5% e 3,0% (TABARRAEI, 2015; YING *et al.*, 2010, 2011). Foram geradas 3 estruturas para cada porcentagem de defeitos, todas com disposições aleatórias de silício, a fim de se obter uma média das grandezas de interesse. Esses percentuais correspondem à 12, 24, 36, 48, 60, 72 átomos, pois embora existam 4800 átomos na estrutura a análise ocorre dividindo-a ao meio.

3.2 DESCRIÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE OS ÁTOMOS DA REDE

O potencial de interação para uma estrutura atômica é aquele que descreve as interações entre os átomos presentes no sistema, devendo ser modelado de acordo com as propriedades que serão investigadas (MATSUNAGA; IWAMOTO *et al.*, 2001). Uma busca na literatura não revelou a existência de simulações MD com nitreto de boro hexagonal dopado com silício, e por esta razão, fez-se necessária a construção de um potencial específico para essa estrutura.

Os potenciais do tipo Tersoff utilizados pelo LAMMPS são definidos por um conjunto de parâmetros (γ , λ_3 , c , d , $\cos(\theta_0)$, β , λ_3 , B , R , D , λ_1 e A) que podem ser considerados dependentes apenas dos tipos de átomo envolvidos na interação. Esses parâmetros permitem o cálculo da energia potencial através das equações 3.3 a 3.13 .

$$\sum_{j=i} E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (3.3)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})] \quad (3.4)$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(\lambda_{ij} r_{ij}) \quad (3.5)$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{ij} \exp(\mu_{ij} r_{ij}) \quad (3.6)$$

$$f_A(r_{ij}) = \begin{cases} 1, r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right), R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (3.7)$$

$$b_{ij} = \chi_{ij}(1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i}) \quad (3.8)$$

$$\chi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \quad (3.9)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2]} \quad (3.10)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_i + \lambda_j}{2}, \mu_{ij} = \frac{\mu_i + \mu_j}{2} \quad (3.11)$$

$$A_{ij} = (A_i + A_j)^{1/2}, B_{ij} = (B_i + B_j)^{1/2} \quad (3.12)$$

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}, S_{ij} = (S_i + S_j)^{1/2} \quad (3.13)$$

Nas quais i , j e k são os índices referentes aos átomos, r_{ij} é a distância de ligação entre os átomos i e j , e θ_{ij} é o ângulo entre as ligações ij e ik . Esses cinco parâmetros são extraídos de informações da própria simulação. O parâmetro χ_{ij} , presente na equação 6, é usado para fortalecer ou enfraquecer as ligações eletrovalentes. Um fator bastante importante nesse trabalho é o ω_{jk} , pois é responsável pela flexibilidade das ligações conforme as diferenças entre os átomos envolvidos (MUNETOH *et al.*, 2007) .

Primeiramente, tentou-se utilizar os parâmetros fornecidos por Matsunaga e Iwamoto para a construção do potencial. Porém, as considerações desses autores foram feitas para várias concentrações de BN em Si_3Na_4 , Si_3BN_5 , $Si_3B_2N_6$ e $Si_3B_3N_7$. Essas estruturas não possuem características hexagonais ou similares ao do nitreto de boro hexagonal. Logo, resultaram em quebras da estrutura e outros comportamentos incoerentes com as condições impostas.

Posteriormente, resolveu-se considerar que, como a estrutura utilizada é formada essencialmente por nitreto de boro hexagonal, o potencial BNC caracterizava uma boa plataforma para o início da construção do potencial. Isso porque esse potencial é muito utilizado para o estudo de grafeno dopado com nitreto de boro e vice-versa. As dopagens com silício implicam, no entanto, na inclusão de outros parâmetros (MATSUNAGA; FISHER; MATSUBARA, 2000).

A Tabela 1, disponível no artigo *Thermal conductivity of BN-C nanostructures*, mostra os parâmetros adotados para todas as iterações possíveis de BN-C. Nessa tabela, é possível observar que são considerados apenas os dois primeiros elementos da ligação em questão para o cálculo dos parâmetros. Enquanto X representa qualquer outro elemento ligado - seja ele C, B ou N.

Tabela 1 – Parâmetros para o cálculo do potencial Tersoff.

Parameters	C B X	C C X	C N X	B C X	B N X	N B X	N C X
A (eV)	1386.78	1393.6	1386.78	1386.78	1380.0	1380.0	1386.78
B' (eV)	339.06891	430.0	387.575152	339.068910	340.0	340.0	387.575152
λ^I (\AA^{-1})	3.5279	3.4879	3.5279	3.5279	3.568	3.568	3.5279
λ^{II} (\AA^{-1})	2.2054	2.2119	2.2054	2.2054	2.199	2.199	2.2054
n	0.72751	0.72751	0.72751	0.72751	0.72751	0.72751	0.72751
β (10^{-7})	1.5724	1.5724	1.5724	1.25724	1.25724	1.25724	1.25724
c	38049	38049	38049	25000	25000	25000	25000
d	4.3484	4.3484	4.3484	4.3484	4.3484	4.3484	4.3484
h	-0.93	-0.93	-0.93	-0.89	-0.89	-0.89	-0.89
R (\AA)	1.85	1.80	1.85	1.85	1.90	1.90	1.85
S (\AA)	2.05	2.10	2.05	2.05	2.00	2.00	2.05

Fonte: (KINACI *et al.*, 2012).

Considerou-se, portanto, que todos os valores da Tabela 1 são válidos mesmo quando, ao invés de C, B ou N, o terceiro elemento possa ser B, N ou Si. O segundo passo foi definir os valores para as interações entre N e Si. Estas foram, por sua vez, descritas de acordo com o potencial já disponível no LAMMPS baseado nos estudos de Mota, Justo e Fazzio (1998).

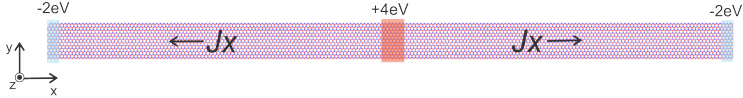
Finalmente, foi necessária a descrição das interações entre silício e boro, até então não definidas para nenhum potencial. Embora essas interações não ocorram diretamente, uma vez que apenas átomos de boro são retirados para a inserção de átomos de silício, elas são requisitadas pelo software para o funcionamento adequado da simulação. Os parâmetros utilizados para a descrição dessas interações entre silício e boro foram os mesmos empregados no estudo de Matsunaga, Iwamoto *et al.* (2001) para nitreto de silício contendo boro. Os parâmetros presentes no potencial utilizado para as simulações, denominado aqui BNSi3.0.tersoff, estão descritos no Anexo A.

3.3 SIMULAÇÕES EM DINÂMICA MOLECULAR

A parte principal do trabalho, e também de maior custo computacional, foi estimar a condutividade térmica da rede através do método direto (*direct method*). Este impõe a existência de três regiões artificiais na estrutura, conforme ilustrado na Figura 15. Duas delas são dissipadores de calor localizados cada um em um extremo do eixo x da

rede, e a terceira é uma fonte de calor, localizada no centro da estrutura. A largura dos dissipadores é igual à metade da largura da fonte de calor.

Figura 15 – Representação da simulação.



Essas três regiões são necessárias para que seja possível impor as condições periódicas de contorno no eixo x . Aos eixos y e z também são empregadas condições de contorno periódicas, sendo importante observar que diferentes valores de y foram testados para evitar que a condição de periodicidade pudesse interferir significativamente nos resultados, que estão diretamente ligados ao comprimento da estrutura em x . (TABARRAEI, 2015)

Uma vez impostos os fluxos de calor, J_x , nos átomos das três regiões, surge, naturalmente, um gradiente de temperatura, e consequentemente um fluxo de calor entre as regiões frias e a região quente. Para minimizar possíveis erros causados pela aleatoriedade em relação à distribuição dos átomos de silício, foi estimada a condutividade térmica dos dois lados da estrutura, aplicando a Lei de Fourier para condução térmica com um gradiente de temperatura em x , de modo a ser reescrita conforme a Equação 3.14.

$$J_x = \frac{Q}{A} = \frac{kdT}{dx}, \quad (3.14)$$

onde Q é a taxa de calor, isto é, a taxa com a qual a energia está sendo adicionada ou retirada do sistema; A é a área transversal percorrida pelo calor, dada pelo produto do comprimento de y e z ; k é a condutividade térmica, cujo valor deve ser calculado durante o pós processamento de dados; e a derivada dT/dx se refere ao gradiente de temperatura ao longo do eixo x .

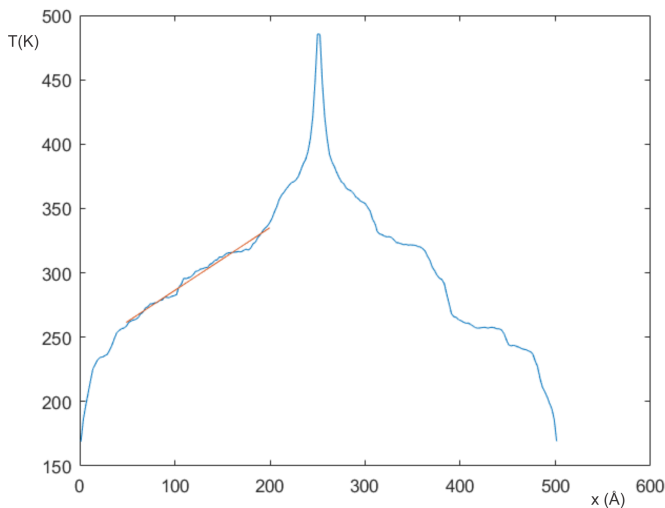
Inicialmente, foram geradas velocidades iniciais aleatórias para os átomos utilizando distribuição gaussiana. Durante a simulação, a caixa de 50,25 nm por 2,62 nm (L_x por L_y) foi submetida a um processo de termalização e equilíbrio, no qual a estrutura atingiu equilíbrio térmico após 400000 passos. Durante esse total de passos, as condições de contorno eram impostas a cada 100 passos. O *timestep* utilizado nessa primeira etapa foi de 0,0002 picossegundos.

Verificamos que para uma melhor relação entre custo computacional e confiabilidade dos resultados definindo um *timestep* de 0,0001 picossegundos e adicionando 4,0 eV/ps a cada 10 passos durante 6×10^6 passos na região quente e retirando, portanto, 2,0 eV/ps das regiões frias. Devido a essa divisão da caixa, o comprimento em x é, na verdade a metade do tamanho da caixa, 20,12 nm. Os valores gerados garantiram a estabilidade da estrutura, e então foram descartados para que, durante 8×10^6 passos, sejam impressos valores de temperatura em x a cada 10000 passos em um arquivo que será posteriormente processado. O perfil é constituído por 200 médias de valores de temperatura em uma coluna de átomos com a mesma posição em x .

3.4 PÓS-PROCESSAMENTO DE DADOS

Para ser possível calcular o valor de dT/dx da Equação 3.14, foi feita uma média no MATLAB em cada uma das 200 posições em x , do perfil de temperatura, que foi registrado em 800 diferentes momentos. Essa média foi então representada em um gráfico da temperatura versus comprimento em x , conforme a Figura 16. Como é possível observar na imagem, os valores se tornam extremos quando próximos às fontes ou dissipadores de calor, motivo pelo qual esses dados são descartados.

Figura 16 – Resultados obtidos no MATLAB para 2% de Si.



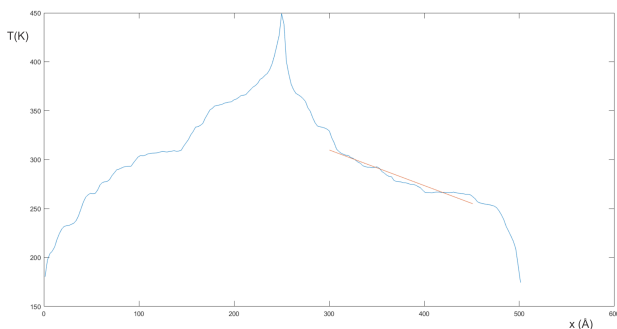
É possível notar, na Figura 16, que os dois lados da estrutura não são simétricos. Isso é esperado uma vez que os defeitos foram distribuídos aleatoriamente, sem considerar qualquer tipo de padrão ou simetria. Por essa razão, o gradiente foi analisado dos dois lados. A condutividade térmica de uma amostra com X% de defeitos aqui descrita é dada pela média das duas condutividades calculadas em uma mesma estrutura.

Uma vez calculadas as médias de temperatura e descartados os valores discrepantes, foi possível encontrar a melhor reta que aproxima o comportamento do gradiente de temperatura com o auxílio do comando *polyfit* do MATLAB. Com isso, a condutividade térmica foi diretamente calculada para cada um dos casos utilizando a Lei de Fourier.

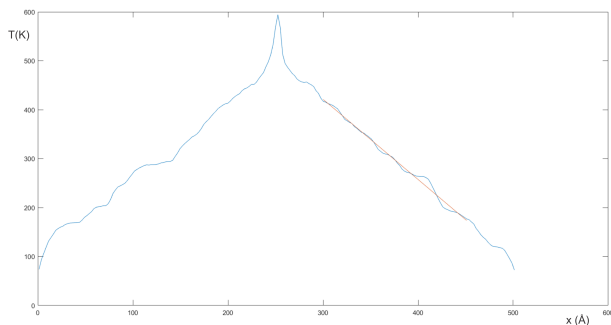
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise da condutividade térmica, foi necessário primeiramente validar os resultados através de simulações e encontrar os valores corretos para os parâmetros associados ao nitreto de boro hexagonal. Uma vez encontrado o valor médio de k_0 , igual a 132 W/mK, este foi adotado como base para comparação com os resultados subsequentes. Essas primeiras simulações levaram em média 22,5 horas de tempo de CPU cada e, embora executadas em diferentes computadores, todas foram executadas por 4 processadores em paralelo.

Figura 17 – Orientações em relação ao eixo x .



(a) Resultados para 0.5%.



(b) Resultados para 2.5%.

Do mesmo modo, foram geradas 3 configurações aleatórias para cada percentual de silício em análise. Além disso, foram observadas as condutividades térmicas do lado direito e esquerdo da estrutura. Conforme exibido nas Figuras 17(a) e 17(b), a diferença entre o lado esquerdo e direito da estrutura diminuíram conforme o percentual de silício.

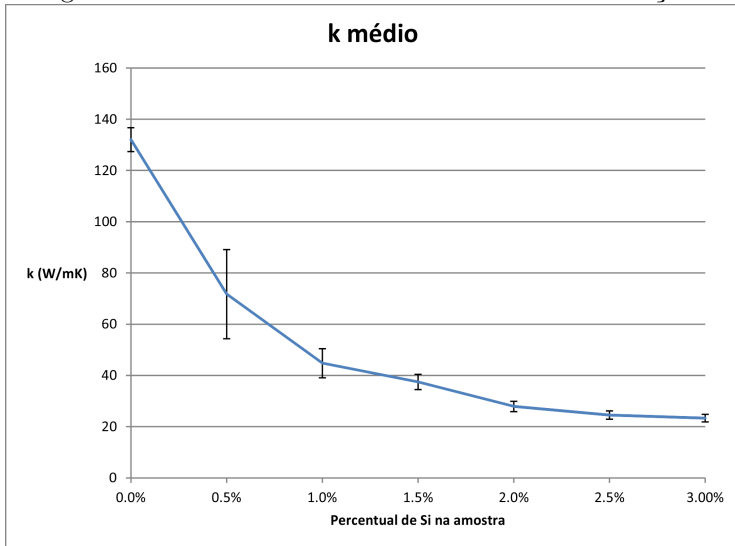
O aumento do percentual de silício na estrutura é, no entanto, restrito. Estudos feitos com a estrutura cBN constatam que, a partir de uma concentração de 3,3% ocorre a mistura de fases entre cBN e hBN. Em conformidade, os dados obtidos do LAMMPS indicaram que a energia cinética se tornou negativa a partir desse percentual, o que é fisicamente impossível (YING *et al.*, 2011).

Ainda com o objetivo de validar as simulações e também para confirmar as conclusões feitas por Tabarraei e Wang (2016) quanto à influência da largura (dimensão do eixo y) na condutividade térmica, foram executadas 5 simulações com diferentes valores de y . Enquanto Tabarraei (2015) observou a influência da largura em uma estrutura de 110 angstroms de comprimento, nós a observamos uma estrutura maior, de 502 Å. Na estrutura observada por Tabarraei (2015), a condutividade térmica varia pouco com a largura quando comparada à variação dessa propriedade com o comprimento.

Para a direção zigzag, aqui explorada, Tabarraei (2015) encontrou uma diferença de cerca de 15 W/(mK) para uma variação de y entre 10 e 110 Å, o que é relativamente pequeno uma vez que uma mesma variação de x implica em uma diferença de cerca de 250 W/(mK). De modo semelhante, encontramos uma variação de menos que 1 W/(mK) (mais precisamente de 0,9028 W/(mK)) para cada angstrom aumentado em y . A variação encontrada foi de 31,42 W/mK para os 34,8 Å de aumento em y .

Conforme exibido na Figura 18, o desvio padrão das médias de cada amostra também diminuiu significativamente com o aumento do percentual de Si na rede. Assim como a redução das diferenças ilustrada na Figura 18, essa diminuição pode se justificar pelo fato de que, com um menor número de átomos, há uma probabilidade maior de que todos eles permaneçam em um lado da rede.

Figura 18 – Condutividade térmica média das simulações.



Ao aumentar o número de átomos de silício em substituição dos átomos de boro, é muito mais improvável que todos os átomos substituídos estejam no mesmo lado da amostra. Isso pode ser provado matematicamente pela Equação 4.1, onde P_{total} é a probabilidade total, P_{evento} é a probabilidade de o evento ocorrer e n é o número de tentativas. A probabilidade de um evento ocorrer se dá pela probabilidade da ocorrência multiplicada pela probabilidade da próxima ocorrência, uma vez que devido ao grande tamanho da estrutura em relação à dopagem pode-se considerar que uma tentativa não altera o cenário para outra tentativa. Como a estrutura está dividida no meio, a probabilidade de um átomo cair no lado esquerdo ou direito é de 50% (ou 1/2).

$$P_{total} = (P_{evento})^n \quad (4.1)$$

Nesse caso, a probabilidade total é a probabilidade de que todos os átomos sejam sorteados de um mesmo lado, a probabilidade de o evento ocorrer é de 50% e o número de tentativas é o número de números aleatórios gerados para substituir átomos de boro por silício. Portanto, para os dois casos extremos aqui apresentados, tem-se que as probabilidades de que todos os átomos ocorram do mesmo lado são de $5,9610^{-6}$ % para 0,5% e $4,48.10^{-44}$.

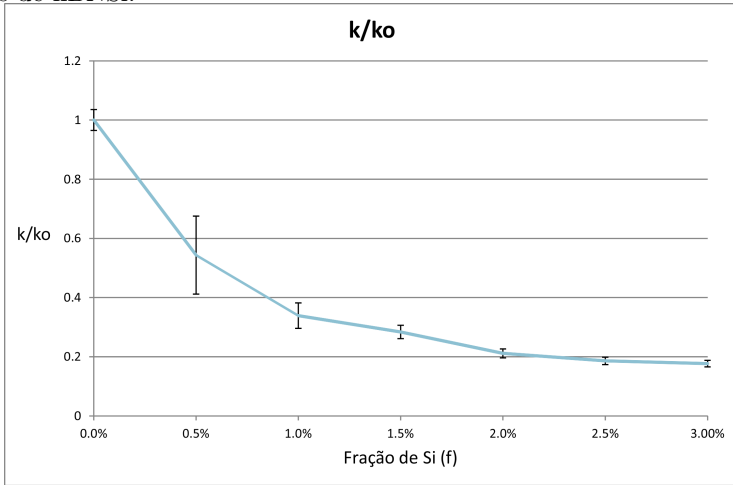
A Teoria do Meio Efetivo (EMT), originalmente proposta por Maxwell-Garnett, é um modo de determinar e comparar a condutividade térmica efetiva de um meio heterogêneo. O volume de cada fração e as propriedades individuais são os parâmetros utilizados no equacionamento dessa teoria, dado pela Equação 4.2 (PIETRAK; WISNIEWSKI, 2015).

$$\frac{k_{eff}}{k_m} = 1 + \frac{3\phi}{\frac{k_1 + 2k_m}{k_1 - k_m - \phi}}, \quad (4.2)$$

onde k_{eff} é a condutividade térmica efetiva, k_m é a condutividade térmica do principal constituinte, ϕ é a fração volumétrica de dopante e k_1 é a condutividade térmica do dopante. Ao invés de ϕ , artigos mais recentes utilizam o símbolo f para fração de dopante. Essa equação foi modificada ao longo do tempo para melhor descrever os efeitos causados pela resistência térmica de interface (ITR). A ITR provoca uma queda de temperatura na interface entre dois diferentes materiais combinando duas resistências, a resistência térmica de contato (TCR) e a resistência térmica de fronteira (TBR). (PIETRAK; WISNIEWSKI, 2015; TABARRAEI, 2015; HAO; FANG; XU, 2011; DING *et al.*, 2015)

O desenvolvimento das aproximações do meio efetivo permitiu equações mais adequadas para cada escala. Conforme explorado por Hao, Fang e Xu (2011) em suas simulações, há indícios de que a EMT de Maxwell-Garnett não seja válida para defeitos da dimensão de um único átomo devido à quebra da condição de fronteira causada pela intensidade de dispersão ocasionada. Assim, a equação que descreve a forma mais coerente e popular atualmente para o cálculo da condutividade média de uma rede composta é descrita pela Equação 4.3, de forma a descrever a curva da Figura 19.

Figura 19 – Análise da variação da condutividade térmica para 3 amostras de hBNSi.



$$\frac{k}{k_o} = (B + Af)^{-1}, \quad (4.3)$$

onde B é um parâmetro tipicamente próximo à 1, A é relativo à influência da fração de defeitos ou dopantes na estrutura e f é a fração de defeitos ou dopantes.

Conforme observado em estudos anteriores, quanto maior o valor do parâmetro A , maior o decaimento da condutividade térmica com aquele determinado defeito. O parâmetro B é tipicamente igual à aproximadamente 1, podendo variar na terceira casa decimal. A função encontrada para hBN dopado com Si é dada pela Equação 4.4

$$\frac{k}{k_o} = (1 + 1,75f)^{-1}. \quad (4.4)$$

Outros valores fornecidos pelo LAMMPS, são referentes a energia total, energia cinética, energia potencial, pressão e temperatura. A energia total possui valores de cerca de -36200 eV, sendo constantemente resultado da soma da energia potencial (aproximadamente -36410 eV) e da energia cinética (aproximadamente 190 eV). Esses valores de energia, são, no entanto, relativos ao potencial e forma da estrutura. A relevância aqui é que eles se mantêm constantes, o que assegura a acurácia da simulação. A temperatura, conforme esperado,

é de cerca de 300 K em toda a simulação.

Como esperado, as diferenças de temperatura aumentam com a quantidade de silício, uma vez que a mesma reduz a condutividade térmica. Para 0,5%, por exemplo, a temperatura mais alta encontrada foi de 486 K. Já para 3,0% esse valor foi de 607 K.

É válido lembrar que, devido ao tempo disponível para o desenvolvimento desse trabalho e também devido ao alto custo computacional das análises, não foi possível executar as mesmas simulações para diferentes *seeds* de velocidade inicial. Sabe-se, no entanto, que segundo a Teoria de Estabilidade de Lyapunov, as condições iniciais podem afetar significativamente a simulação, pois mesmo após a estrutura passar por um longo período de relaxação, alguns dados podem ter variações tendenciosas (BOBKO, 2010; SLOTMAN, 2012).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos o efeito do Si em uma estrutura de hBN em relação à condutividade térmica. Essa análise foi feita através de simulações em dinâmica molecular, que consideram toda a desarmônia das interações atômicas e consideram a dispersões dos fônons. Para isso, foram criadas estruturas virtuais de nitreto de boro hexagonal, substituindo alguns átomos aleatórios de boro por silício (de 0.5 a 3% do total de átomos), executadas as simulações no LAMMPS e analisados os resultados no MATLAB.

Não foi encontrado, na bibliografia de alcance dessa pesquisa, um potencial para o LAMMPS que descrevesse as interações dessa estrutura. Criou-se, portanto, um novo potencial a partir de artigos e potenciais já existentes. Os valores de condutividade térmica calculados, em média 132 W/mK, para uma estrutura perfeita são bastante próximos a valores já referenciados (110 W/mK segundo TABARRAEI, 2015).

Devido ao fato de que o hBN contribui majoritariamente para a condutividade térmica e o silício para a condutividade elétrica, os resultados obtidos foram coerentes com o esperado. A condutividade térmica diminuiu com o aumento da quantidade de silício na estrutura, seguindo padrões semelhantes àqueles já observados anteriormente em análises de condutividade térmica de redes com defeitos ou dopadas. Além disso, ao comparar os resultados obtidos ao de Tabarraei e Wang (2016), é possível notar que a dopagem com silício tem um impacto ainda maior na condutividade térmica quando comparado à presença de vacâncias na estrutura. Enquanto o parâmetro A da equação 4.3 é igual à 1,18 para vacâncias, esse mesmo é igual à 1,75 para a dopagem com Si, o que indica que uma determinada quantidade de silício reduzirá a condutividade térmica mais do que uma mesma quantidade de vacâncias.

Futuramente, pode-se investigar a relação dessa propriedade com o comportamento dos fônons através da Equação de Boltzmann. Além disso, experimentos podem ser feitos para verificar o desempenho da estrutura quanto à catálise de CO e dissipação de calor, a fim de utilizá-la em locais com saída de gases quentes. Um complemento interessante a essa análise é utilizar defeitos dispostos de forma organizada, a fim de explorar as respostas da estrutura em tais condições.

REFERÊNCIAS

- BLASE, X. *et al.* Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 28, n. 5, p. 335, 1994.
- BOBKO, N. **Estabilidade de Lyapunov e propriedades globais para modelos de dinâmica viral**. Dissertação (Mestrado), 2010.
- CAI, Y. *et al.* Decoupled electron and phonon transports in hexagonal boron nitride-silicene bilayer heterostructure. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 119, n. 6, p. 065102, 2016.
- CHOI, T.-Y. *et al.* Measurement of the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the four-point three- ω method. **Nano letters**, ACS Publications, v. 6, n. 8, p. 1589–1593, 2006.
- DING, Z. *et al.* Manipulating the thermal conductivity of monolayer mos2 via lattice defect and strain engineering. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 28, p. 16358–16365, 2015.
- DISNEY, D.; SHEN, Z. J. Review of silicon power semiconductor technologies for power supply on chip and power supply in package applications. **IEEE Transactions on Power Electronics**, IEEE, v. 28, n. 9, p. 4168–4181, 2013.
- DOBRZHINETSKAYA, L. F. *et al.* Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the earth's mantle. **American mineralogist**, v. 99, n. 4, p. 764–772, 2014.
- DONG, H. *et al.* The nanotechnology race between china and the united states. **Nano Today**, Elsevier, v. 11, n. 1, p. 7–12, 2016.
- ELASSER, A.; CHOW, T. P. Silicon carbide benefits and advantages for power electronics circuits and systems. **Proceedings of the IEEE**, IEEE, v. 90, n. 6, p. 969–986, 2002.
- FUCHS, J.-N.; GOERBIG, M. O. Introduction to the physical properties of graphene. **Lecture Notes**, 2008.
- FUJII, M. *et al.* Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. **Physical review letters**, APS, v. 95, n. 6, p. 065502, 2005.

- GHOSH, S. *et al.* Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 7, p. 555–558, 2010.
- GHOSH, S. *et al.* Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. **Applied Physics Letters**, New York [etc.] American Institute of Physics., v. 92, n. 15, p. 151911, 2008.
- GUPTA, S. K. *et al.* Effect of si doping on the electronic properties of bn monolayer. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 10, p. 5526–5531, 2014.
- HAO, F.; FANG, D.; XU, Z. Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects. **Applied physics letters**, AIP Publishing, v. 99, n. 4, p. 041901, 2011.
- HEUBACH, D.; BEUCKER, S.; LANG-KOETZ, C. **Uses of Nanotechnology in Environmental Technology in Hessen ? Innovation potentials for companies.** [S.l.], 2004.
- HUBERMAN, S. C. **Phonon Properties in Superlattices.** Tese (Doutorado) — University of Toronto, 2013.
- HUFF, H. R. An electronics division retrospective (1952-2002) and future opportunities in the twenty-first century. **Journal of The Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, v. 149, n. 5, p. S35–S58, 2002.
- INTEL. **Making Silicon Chips: from sand to circuits.** nov. 2016. Disponível em: <<http://www.intel.com/content/www/us/en/history/museum-making-silicon.html>>.
- JEWETT, A. **Moltemplate Home Page.** nov. 2016. Disponível em: <<http://www.moltemplate.org/>>.
- JIANG, J.-W. Graphene versus mos2: A short review. **Frontiers of Physics**, Springer, v. 10, n. 3, p. 287–302, 2015.
- KIM, P. *et al.* Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. **Physical review letters**, APS, v. 87, n. 21, p. 215502, 2001.
- KINACI, A. *et al.* Thermal conductivity of bn-c nanostructures. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 11, p. 115410, 2012.

- KÖKTEN, H.; ERKOÇ, Ş. A study on si and p doped h-bn sheets: Dft calculations. **Turkish Journal of Physics**, The Scientific and Technological Research Council of Turkey, v. 38, n. 3, p. 369–374, 2014.
- KULKARNI, D. P.; DAS, D. K.; VAJJHA, R. S. Application of nanofluids in heating buildings and reducing pollution. **Applied Energy**, Elsevier, v. 86, n. 12, p. 2566–2573, 2009.
- LI, X. *et al.* Graphene-on-silicon schottky junction solar cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 25, p. 2743–2748, 2010.
- LIN, S.; YE, X.; HUANG, J. Can metal-free silicon-doped hexagonal boron nitride nanosheets and nanotubes exhibit activity toward co oxidation? **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 2, p. 888–895, 2015.
- LIU, Y.-j. *et al.* Theoretical study on si-doped hexagonal boron nitride (h-bn) sheet: Electronic, magnetic properties, and reactivity. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 378, n. 40, p. 2989–2994, 2014.
- MAJETY, S. *et al.* Electrical transport properties of si-doped hexagonal boron nitride epilayers. **AIP Advances**, AIP Publishing, v. 3, n. 12, p. 122116, 2013.
- MATSUNAGA, K.; FISHER, C.; MATSUBARA, H. Tersoff potential parameters for simulating cubic boron carbonitrides. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 39, n. 1A, p. L48, 2000.
- MATSUNAGA, K.; IWAMOTO, Y. *et al.* Molecular dynamics study of atomic structure and diffusion behavior in amorphous silicon nitride containing boron. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 10, p. 2213–2219, 2001.
- MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Quim. Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.
- MONIZ, E. J. *et al.* **Nanotechnology for the energy challenge**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.
- 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 Newsletter**, v. 3, n. 20, p. 33–35, 2006.

MORTAZAVI, B. *et al.* Modelling heat conduction in polycrystalline hexagonal boron-nitride films. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, 2015.

MOTA, F. de B.; JUSTO, J.; FAZZIO, A. Structural properties of amorphous silicon nitride. **Physical Review B**, APS, v. 58, n. 13, p. 8323, 1998.

MUNETOH, S. *et al.* Interatomic potential for si–o systems using tersoff parameterization. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 39, n. 2, p. 334–339, 2007.

NARASIMHAN, T. Fourier's heat conduction equation: History, influence, and connections. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Earth and Planetary Sciences**, Springer, v. 108, n. 3, p. 117–148, 1999.

NG, K.-W.; LAM, W.-H.; PICHIAH, S. A review on potential applications of carbon nanotubes in marine current turbines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 28, p. 331–339, 2013.

NOVOSELOV, K. **Graphene: 2D carbon**. out. 2016. Disponível em: <<http://graphita.bo.imm.cnr.it/graphita2011/graphene.html>>.

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.

OECD/IEA. **World Energy Outlook 2015: Executive summary**. 9 rue de la Fédération, France, 2015.

PETTES, M. T.; SHI, L. Thermal and structural characterizations of individual single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 19, n. 24, p. 3918–3925, 2009.

PIETRAK, K.; WISNIEWSKI, T. S. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. **Journal of Power Technologies**, Warsaw University of Technology, Institute of Heat Engineering, v. 95, n. 1, p. 14, 2015.

PLIMPTON, S. **LAMMPS Molecular Dynamics Simulator**. nov. 2016. Disponível em: <<http://lammps.sandia.gov>>.

POP, E. *et al.* Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. **Nano letters**, ACS Publications, v. 6, n. 1, p. 96–100, 2006.

POP, E.; VARSHNEY, V.; ROY, A. K. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. **MRS bulletin**, Cambridge Univ Press, v. 37, n. 12, p. 1273–1281, 2012.

ROTKIN, S. V.; HESS, K. Possibility of a metallic field-effect transistor. **Applied physics letters**, AIP Publishing, v. 84, n. 16, p. 3139–3141, 2004.

SADEGHI, M. M.; PETTES, M. T.; SHI, L. Thermal transport in graphene. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 152, n. 15, p. 1321–1330, 2012.

SEVIK, C. *et al.* Influence of disorder on thermal transport properties of boron nitride nanostructures. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 7, p. 075403, 2012.

SILVA, C. da *et al.* Predicting phonon transport in two-dimensional boron nitride-graphene superlattices. In: AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. **ASME 2014 International Mechanical Engineering Congress and Exposition**. [S.l.], 2014. p. V08AT10A004–V08AT10A004.

SLOTMAN, G. **Structure, Stability and defects of single layer h-BN**. Dissertação (Mestrado) — Institute for Molecules and Materials - Radboud University, 2012.

SLOTMAN, G.; FASOLINO, A. Structure, stability and defects of single layer hexagonal bn in comparison to graphene. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 25, n. 4, p. 045009, 2012.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, Elsevier, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010.

SOURCEOCD. **World energy outlook**. [S.l.]: OECD/IEA, 2006.

SUN, Y. *et al.* Recent development of graphene materials applied in polymer solar cell. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 43, p. 973–980, 2015.

TABARRAEI, A. Thermal conductivity of monolayer hexagonal boron nitride nanoribbons. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 108, p. 66–71, 2015.

TABARRAEI, A.; WANG, X. Anomalous thermal conductivity of monolayer boron nitride. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 108, n. 18, p. 181904, 2016.

SILVA, C. da *et al.* (Ed.). **Thermal Response of Boron Nitride and Boron Nitride-Graphene Nanosheets to Uniaxial Tensile Strain**. Toronto, Ontario, Canada: The Canadian Society for Mechanical Engineering International Congress, 2014.

TUOMI, I. The future of knowledge management. **Lifelong learning in Europe**, v. 7, n. 2, p. 69–79, 2002.

TURNEY, J. E. **Predicting phonon properties and thermal conductivity using anharmonic lattice dynamics calculations**. Tese (Doutorado) — Carnegie Mellon University, 2009.

WANG, Y.; CHEN, S.; RUAN, X. Tunable thermal rectification in graphene nanoribbons through defect engineering: A molecular dynamics study. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 100, n. 16, p. 163101, 2012.

WASSEI, J. K.; KANER, R. B. Graphene, a promising transparent conductor. **Materials today**, Elsevier, v. 13, n. 3, p. 52–59, 2010.

WENG, Q. *et al.* Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, 2016.

WORLDOMETERS. **World Population Clock**. out. 2016.
Disponível em: <<http://www.worldometers.info/world-population/>>.

XU, X. *et al.* Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 5, 2014.

YING, J. *et al.* Effects of silicon incorporation on composition, structure and electric conductivity of cubic boron nitride thin films.

Diamond and Related Materials, Elsevier, v. 19, n. 11, p. 1371–1376, 2010.

YING, J. *et al.* Electrical transport properties of the si-doped cubic boron nitride thin films prepared by in situ cosputtering. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 109, n. 2, p. 023716, 2011.

YU, C. *et al.* Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. **Nano letters**, ACS Publications, v. 5, n. 9, p. 1842–1846, 2005.

ZHANG, W. *et al.* Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cbn) films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 40, n. 20, p. 6159, 2007.

ZHANG, Z.; GUO, W.; DAI, Y. Stability and electronic properties of small boron nitride nanotubes. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 105, n. 8, p. 084312, 2009.

APÊNDICE A – Código de entrada no Moltemplate


```

#minimal unit cell for hBN contains only 2 atoms (?):
# (which I arbitrarily named 'N1' and 'B1')
# This is a 2-dimensional hexagonal unit cell. The unit vectors are:
#
# (2.511473671, 0, 0)
# (1.255736835, 2.175, 0)

# create a sheet of single-layer hBN:
#
sheet = new hBN[220].move(2.511473671, 0, 0)
[12].move(1.255736835, 2.175, 0)
#
hBN {
    # atomID molID atomType charge x y
    #
    write("Data_Atoms") {
        $atom:B1 $mol:... @atom:../B 0.0 -0.6278684177 -0.3625
        0.0000
        $atom:N1 $mol:... @atom:../N 0.0 0.6278684177 0.3625
        0.0000
    }

    # Define size of the unit cell
    write_once("Data_Boundary") {
        0.0 552.53 xlo xhi
        0.0 26.1 ylo yhi
        0.0 10 zlo zhi
    }

    # Now define the 'B' and 'N' atom type
    write_once("In_Init") {
        pair_style tersoff
    }
}
# hBN
write_once("Data_Masses") {
    @atom:N 14.0
    @atom:B 11.0
}
write_once("In_Settings") {
    # i j epsilon sigma
    pair_coeff @atom:N @atom:N 0.4530 3.380
    pair_coeff @atom:B @atom:B 0.2030 3.215

    # units: kcal/mol angstrom
    #epsilon = 0.004 eV / 0.0433634

    # These Lennard-Jones parameters come from
    # Enhanced thermal conductivity and isotope
    # effect in single-layer hexagonal boron nitride (Lindsay, L.,
    # Broido, D. A. 2011).

    # Define groups consisting of B/N atoms in hBN molecules
    group Eboronnitride type @atom:B
    group Nboronnitride type @atom:N
}

```

APÊNDICE B – Potencial Tersoff para BNSi

```

# DATE: 2016-11-24 CONTRIBUTOR: Julia Sborz, BAsc Thesis
# This potential was built based on previous potentials
#
# Tersoff parameters for B, N, Si, and BN-Si hybrid based hBN nano
# structures
# LAMMPS reads the ones it needs
# these entries are in LAMMPS "metal" units:
# A,B = eV; lambda1,lambda2,lambda3 = 1/Angstroms; R,D = Angstroms
# other quantities are unitless

# 1. Physical Review B 84, 085409 2011
# Characterization of thermal transport in low-dimensional boron nitride
# nanostructures ,
#
# 2. Physical Review B 86, 075403 2012
# Influence of disorder on thermal transport properties of boron nitride
# nanostructures
#
# 3. Physical Review B 86, 075403 2012, Please see for further information
# about B-C and N-C parameters
# Thermal conductivity of BN-C nanostructures
#
# 4. Physical Review B, 86, 115410 (2012)
# Cem Sevik CITATION: Kinaci, Haskins, Sevik and Cagin
#
# 5. Physical Review B 81, 205441 2010
# Optimized Tersoff and Brenner empirical potential parameters for
# lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and
# graphene
#
# format of a single entry (one or more lines):
# element 1, element 2, element 3,
# m, gamma, lambda3, c, d, costheta0, n, beta, lambda2, B, R, D, lambda1,
# A
#de BNC.tersoff
N B B 3.0 1.0 0.0 25000 4.3484 -0.89000 0.72751 1.25724e-7
2.199 340.00 1.95 0.05 3.568 1380.0
N B N 3.0 1.0 0.0 25000 4.3484 -0.89000 0.72751 1.25724e-7
2.199 340.00 1.95 0.05 3.568 1380.0
N B Si 3.0 1.0 0.0 25000 4.3484 -0.89000 0.72751 1.25724e-7
2.199 340.00 1.95 0.05 3.568 1380.0
B N B 3.0 1.0 0.0 25000 4.3484 -0.89000 0.72751 1.25724e-7
2.199 340.00 1.95 0.05 3.568 1380.0
B N N 3.0 1.0 0.0 25000 4.3484 -0.89000 0.72751 1.25724e-7
2.199 340.00 1.95 0.05 3.568 1380.0
B N Si 3.0 1.0 0.0 25000 4.3484 -0.89000 0.72751 1.25724e-7
2.199 340.00 1.95 0.05 3.568 1380.0
N N B 3.0 1.0 0.0 17.7959 5.9484 0.00000 0.6184432 0.019251
2.6272721 138.77866 2.0 0.1 2.8293093
128.86866
N N N 3.0 1.0 0.0 17.7959 5.9484 0.00000 0.6184432 0.019251
2.6272721 138.77866 2.0 0.1 2.8293093
128.86866
B B B 3.0 1.0 0.0 0.52629 0.001587 0.5 3.9929061 1.6e-6
2.0774982 43.132016 2.0 0.1 2.2372578
40.0520156
B B N 3.0 1.0 0.0 0.52629 0.001587 0.5 3.9929061 1.6e-6
2.0774982 43.132016 2.0 0.1 2.2372578
40.0520156
B B Si 3.0 1.0 0.0 0.52629 0.001587 0.5 3.9929061 1.6e-6
2.0774982 43.132016 2.0 0.1 2.2372578
40.0520156

#data from the article:
# Applied Physics 2000-01-15
#Tersoff potential parameters for simulating cubic boron carbonitrides
#Matsunaga, Fischer and Matsubara
Si B B 3.0 1.0 0.0 100390 16.217 -0.59825 0.78734 1.1E-06
1.6589 294.04 1.924695077 0.124695077 2.4799
712.1574376
Si B N 3.0 1.0 0.0 100390 16.217 -0.59825 0.78734 1.1E-06
1.6589 294.04 1.924695077 0.124695077 2.4799
712.1574376
Si B Si 3.0 1.0 0.0 100390 16.217 -0.59825 0.78734 1.1E-06
1.6589 294.04 1.924695077 0.124695077 2.4799

```

712.1574376

B	Si	Si	3.0	1.0	0.0	0.52629	1.5870E-03	0.5	3.9929	1.60E-06
						294.035403	1.924695077	0.124695077	1.9922	
712.1574376										
B	Si	B	3.0	1.0	0.0	0.52629	1.5870E-03	0.5	3.9929	1.60E-06
						294.035403	1.924695077	0.124695077	1.9922	
712.1574376										
B	Si	N	3.0	1.0	0.0	0.52629	1.5870E-03	0.5	3.9929	1.60E-06
						294.035403	1.924695077	0.124695077	1.9922	
712.1574376										

#de SiN.tersoff, which was written by Eran Zvulun

Si	Si	Si	3.0	1.0	0.0	100390	16.217	-0.59825	0.78734	1.1E-06
						1.7322	471.18	2.85	0.15	2.4799
										1830.8
Si	Si	B	3.0	1.0	0.0	100390	16.217	-0.59825	0.78734	1.1E-06
						1.7322	471.18	2.85	0.15	2.4799
										1830.8
N	N	Si	3.0	1.0	0.0	20312	25.5103	-0.56239	1.33041	0
						0	2.35726042	0.15271	0	0
										0
N	Si	Si	3.0	1.0	0.0	20312	25.5103	-0.56239	1.33041	5.2938E-03
						2.0193	491.051	2.357260	0.15271	3.958315
										0
						3414.497139				
N	Si	N	3.0	1.0	0.0	20312	25.5103	-0.56239	1.33041	0
						0	1.95	0.15	0	0
										0
N	Si	B	3.0	1.0	0.0	20312	25.5103	-0.56239	1.33041	0
						0	1.95	0.15	0	0
										0
Si	N	N	3.0	1.0	0.0	100390	16.217	-0.59825	0.78734	1.1E-06
						2.0193	491.051	2.357260	0.152719	3.958315
										0
						3414.497139				
Si	Si	N	3.0	1.0	0.0	100390	16.217	-0.59825	0.78734	0
						0	2.35726	0.152719	0	0
										0
Si	N	Si	3.0	1.0	0.0	100390	16.217	-0.59825	0.78734	0
						0	2.85	0.15	0	0
										0
Si	N	B	3.0	1.0	0.0	100390	16.217	-0.59825	0.78734	1.1E-06
						2.0193	491.051	2.357260	0.152719	3.958315
										0
						3414.497139				

**APÊNDICE C - Dopagem probabilística da estrutura em
Fortran95**

```

program addsi
real :: u
integer:: num_vac, i, column, nx, tot, x, size, a
double precision, dimension(:), allocatable :: V3,V4,V5! A(nx*column)
integer, dimension(:), allocatable:: V1,V2
double precision, dimension(:), allocatable::tochange!posições removidas
character(len=25)::vetor1, vetor2, vetor3, vetor4, vetor5

column = 5
nx = 4800 !numero de átomos (=numero de linhas do arquivo de entrada)
num_vac = (nx*1/100)
!num_max = (nx*5/100)
!tot = nx*column

!determinação a dimensão das matrizes

allocate(V1(nx))
allocate(V2(nx))
allocate(V3(nx))
allocate(V4(nx))
allocate(V5(nx))

allocate(tochange(num_vac))

call random_seed()
open(10,file="hbntosi.data", status = "old", action="read") ! hbn.txt: estrutura de átomos *
pristine*
!leitura do arquivo como vetores de diferentes tipos
do i = 1,nx
read(10,*) V1(i),V2(i),V3(i),V4(i),V5(i)
enddo

!
do x = 1, num_vac
call random_number(u)
tochange(x) = floor(nx*u)
!print *, tochange(x)
enddo

!opening file to be written
open(16,file="hbnsi0.5%_s3.data", action="write")
a=0
do i = 1, nx
if ( (ANY(i == tochange)) .and. (V2(i)==1) ) then
V2(i)=3
V5(i)=0.839
write (vetor1, '(I6)') V1(i)
write (vetor2, '(I1)') V2(i)
write (vetor3, '(F13.8)') V3(i)
write (vetor4, '(F13.8)') V4(i)
write (vetor5, '(F8.3)') V5(i)
write(i6,*) adjustl(trim(vetor1)),\&
trim(vetor2),trim(vetor3),trim(vetor4),trim(vetor5)
a = a+1
else
write (vetor1, '(I6)') V1(i)
write (vetor2, '(I1)') V2(i)
write (vetor3, '(F13.8)') V3(i)
write (vetor4, '(F13.8)') V4(i)
write (vetor5, '(F8.3)') V5(i)
write(i6,*) adjustl(trim(vetor1)),\&
trim(vetor2),trim(vetor3),trim(vetor4),trim(vetor5)
endif
enddo
print *, a
!$counting
!$ if a /= num_vac then
!$ goto 24
!$ endif
!$
endprogram addsi

```

APÊNDICE D – Simulação no LAMMPS

```

#-----Prepare Geometry-----
#-pk omp
units metal
dimension 3
atom_style atomic
boundary p p p
read_data hnsi1%_s2.data
mass 1 11.0
mass 2 14.0
mass 3 28.0
#----- Potentials -----
pair_style tersoff
pair_coeff * * ./BNSi3.1.tersoff      B      N      Si
#-----Variables-----
# REGIONS PARAMETERS

#restart 100000 #backup.mpio

variable      nx      equal    200
variable      lhot1   equal    (1x/2)-(1x/${nx})
variable      lhot2   equal    (1x/2)+(1x/${nx})
variable      lcold1  equal    (1x-(1x/${nx}))
variable      lcold2  equal    1x
variable      lcold21 equal    0
variable      lcold22 equal    (1x/${nx})
variable      lnx     equal    (1x/${nx})

#REGIONS

region        hot      block  ${lhot1}  ${lhot2}  INF  INF  INF  INF  units  box
group         hot      region  hot
region        cold1   block  ${lcold1}  ${lcold2}  INF  INF  INF  INF  units  box
group         cold1   region  cold1
region        cold2   block  ${lcold21}  ${lcold22}  INF  INF  INF  INF  units  box
group         cold2   region  cold2

#

timestep      0.0002 # ps

variable      T        equal    300
variable      seed     equal    174324
variable      kb        equal    8.6173324e-5 # [eV/K] Boltzmann

# ----- NVT Ensemble -----
velocity      all create $T ${seed} mom yes rot yes dist gaussian # Generation of
              velocities
fix           1 all nvt temp $T $T 0.01 drag 0.2 # Equilibration and
              Thermalization

thermo_style  custom step temp press vol etotal pe ke
thermo       100
#dump        view all image 10000 dump*.jpg type type view 0 180 zoom 15
run          400000
unfix       1

# ----- NVE Ensemble-Initial data discard-----
reset_timestep 0
timestep      0.0001
fix           nvel all nve
fix           heating1 hot heat 10 4.0 # eV/psec
fix           cooling1 cold1 heat 10 -2.0 # eV/psec
fix           cooling2 cold2 heat 10 -2.0
run          6000000

```



```

unfix          nve1
unfix          heating1
unfix          cooling1
unfix          cooling2

# ----- NVE Ensemble -----

reset_timestep 0

#timestep      0.001

fix           nve          all  nve
compute       ke           all  ke/atom
variable      TEMP        atom  c_ke/(1.5*1.0*${kb})
compute       cci         all  chunk/atom bin/id x lower ${lxx}
fix           temp_profile all  ave/chunk 1 10000 10000 cci v_TEMP file temp300.nm.profile
             norm all

fix           heating     hot  heat 10 4.0 # eV/psec
fix           cooling      cold1 heat 10 -2.0 # eV/psec
fix           cooling2     cold2 heat 10 -2.0

run           8000000

```

APÊNDICE E - Pós-processamento de dados no MATLAB

```

1  format long;
2
3  %input file
4
5  sys.restfile = 'hbnsi0%_24y.profile'; %File
6  %% Read file:
7  fid=fopen(sys.restfile, 'r');
8  [A,count] = fscanf(fid,'%f %f %f %f', [4 inf]);
9  fclose(fid);
10
11  NZ = 200;
12  N = 800;
13
14  TA=[1:NZ,1:N];
15
16  for i=1:1:NZ
17  T = A(4,i:NZ:(NZ*N)); % row, column -> select only row 4, which represents the temperature
18  TA(i,1) = T(N);
19  for j=1:1:(N-1)
20  TA(i,j+1)=(1/(j+1))*(j*TA(i,j)+T(N-j));
21  end
22  end
23
24  steps=[1:NZ]';
25
26  %referent to the simulation cell where the k is calculated
27
28  % for k=1:1:NZ
29  % steps(k)= k*;
30  % end
31
32  for k=1:1:NZ
33      steps(k)= A(2,k);
34  end
35
36  profile = TA(1:NZ,N);
37
38  % old one, for silicon: p = polyfit(steps(((NZ/4)+44):((NZ/4)*3-44)),profile(((NZ/4)+44):((NZ/4)
39      *3-44)),1);
40
41  %fitting for the graphene cold-hot-cold model, calculating with 'half of
42  %the results'
43  p = polyfit(steps(((NZ*0.6):(NZ*0.9)),profile(((NZ*0.6):(NZ*0.9))),1);
44
45  %old one, for silicon: plot (steps,profile,(steps(((NZ/4)+44):((NZ/4)*3-44))), (p(1)*steps(((NZ
46      /4)+44):((NZ/4)*3-44))+p(2)));
47
48  pl = plot(steps, profile,(steps((NZ*0.6):(NZ*0.9)), (p(1)*steps(((NZ*0.6):(NZ*0.9)))+p(2)));
49  %set (pl, 'Color', 'LineWidht', 2);
50
51  Tgrad = p(1)/(1.0e-10); % t grad/angstrom
52
53  A = (0.333*2.62)*((1.0e-9)^2) ;%%0.34 espessura do atomo em nm X ly =A-cross sectional area
54
55  J = ((4*(1.0e12/6.2415e18)/A))/2; % ev/ps converted to J/s divided by A/2
56
57  Ki = -Tgrad/J % inverse of thermal conductivity
58
59  %valores máximos e mínimos
60  menorT = min(profile)
61  maiorT = max(profile)

```