

GABRIEL DE OLIVEIRA UEBE

**ESTUDO AB INITIO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIAIS
TERMOELÉTRICOS CALCOGENETOS DE BAIXA CONDUTIVIDADE TÉRMICA
DO TIPO $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{YZ}_2$ (Y = Ga, In; Z = S, Se, Te)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Pablo Damasceno Borges

**RIO PARANAÍBA – MINAS GERAIS
2022**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba

T

U22e
2022

Uebe, Gabriel de Oliveira, 1996-

Estudo ab initio de propriedades físico-químicas de materiais termoelétricos calcogenetos de baixa condutividade térmica do tipo $Cu_{1-x}Ag_xYZ_2$ ($Y = Ga, In$; $Z = S, Se, Te$) /

Gabriel de Oliveira Uebe. – Rio Paranaíba, MG, 2022.

109 f.: il. (algumas color.).

Orientador: Pablo Damasceno Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba, Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 103-109.

1. DFT. 2. Termoelétricos. 3. Calcopirita. I. Borges, Pablo Damasceno, 1975-. II. Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba. Química. Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais. III. Título.

540

Bibliotecário(a) responsável: Ana Paula de Souza CRB-6/2922


GABRIEL DE OLIVEIRA UEBE

**ESTUDO AB INITIO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIAIS
TERMOELÉTRICOS CALCOGENETOS DE BAIXA CONDUTIVIDADE TÉRMICA
DO TIPO $Cu_{1-x}Ag_xYZ_2$ (Y = Ga, In; Z = S, Se, Te)**


Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – Campus Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de setembro de 2022.

Assentimento:

 Documento assinado digitalmente
GABRIEL DE OLIVEIRA UEBE
Data: 23/05/2023 15:51:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Gabriel de Oliveira Uebe
Autor

 Documento assinado digitalmente
PABLO DAMASCENO BORGES
Data: 25/05/2023 17:58:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Pablo Damasceno Borges
Orientador

AGRADECIMENTOS

À Rúbia minha esposa, pelo suporte e carinho prestados durante a escrita deste trabalho. Minha família que está sempre presente em minha vida me dando forças e tudo o que fizeram para que eu chegasse até aqui.

Ao meu professor Pablo Borges, professor, orientador e amigo, pela paciência e atenção prestados durante esta escrita. Aos meus colegas de pesquisa; Nathan e Mario pelo companheirismo e ajuda. A Universidade Federal de Viçosa *campus* Rio Paranaíba meu muito obrigado por essa jornada. A CAPES pela ajuda financeira durante o desenvolvimento desta dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Número do processo: 88887.634221/2021-00 e 88887.493371/2020-00

RESUMO

UEBE, Gabriel de oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2022. **Estudo Ab initio de propriedades físico-químicas de matérias termoelétricos calcogenetos de baixa condutividade térmica do tipo $Cu_{1-x}Ag_xYZ_2$ ($Y = Ga, In$; $Z = S, Se, Te$).** Orientador: Pablo Damasceno Borges.

Atualmente, os termoelétricos atraem uma atenção cada vez maior por serem capazes de converter diretamente calor em energia elétrica, destacando como fonte de energia limpa. O desempenho desse dispositivo é determinado pela sua figura de mérito (ZT), definida como $ZT = \sigma S^2 T / \kappa_{Tot}$, onde, σ , S , T e κ_{Tot} denotam a condutividade elétrica, coeficiente de Seebeck, temperatura de trabalho em Kelvin e a condutividade térmica total, respectivamente. Materiais termoelétricos com alto valor de ZT demandam alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica. Contudo, a condutividade elétrica, o coeficiente de Seebeck e condutividade térmica estão intimamente relacionados, impondo dificuldades para a obtenção de materiais termoelétricos de alto rendimento. Uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho é utilizar de uma engenharia de *bandgap*, através de técnicas de dopagem, confinamento quântico, entre outras, de modo a aumentar o valor ZT . Além disso, atualmente existe uma busca por materiais termoelétricos, que apresentem baixa condutividade térmica, destacando os calcogenetos ternários e quaternários. Neste sentido, este trabalho apresenta um estudo teórico, através de cálculos de primeiros princípios (ab initio) e baseado na Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT), das propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas de calcogenetos do tipo $Cu_{1-x}Ag_xYZ_2$ ($Y = Ga, In$; $Z = S, Se, Te$). Suas propriedades termoelétricas foram estudadas através da teoria de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação e da banda rígida. Observou-se que os parâmetros de rede possuem comportamento de crescimento linear com relação ao aumento da concentração x do átomo de prata. Além disso, os resultados teóricos para as propriedades termoelétricas mostraram boa concordância com medidas experimentais para intervalos específicos de temperatura.

Palavras-chave: Termoelétricos. Calcogenetos. Primeiros princípios.

ABSTRACT

UEBE, Gabriel de oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September 2022. **AB initio study of physicochemical properties from chalcogenides thermoelectric materials with low thermal conductivity as type $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{YZ}_2$ ($Y = \text{Ga, In}$; $Z = \text{S, Se, Te}$).** Advisor: Pablo Damasceno Borges.

Currently, thermoelectric materials have attracted attention due to their ability to directly convert heat into electrical energy, standing out as a source of clean energy. The performance of these devices, at a given temperature T , is determined by the figure of merit (ZT), defined as $ZT = \sigma S^2 T / \kappa_{\text{Tot}}$, where, σ , S , T and κ_{Tot} denote the electrical conductivity, Seebeck coefficient, and total thermal conductivity, respectively. Thermoelectric materials with a high ZT value demand high electrical conductivity and low thermal conductivity. However, electrical conductivity, the Seebeck coefficient and thermal conductivity are closely related, imposing difficulties in obtaining high performance thermoelectric materials. An effective strategy to improve performance is to use bandgap engineering, through doping techniques, quantum confinement, among others, in order to increase the ZT value. In addition, there is currently a search for thermoelectric materials that have low thermal conductivity, highlighting the ternary and quaternary chalcogenides. Thus, this work presents a theoretical study, through first principles (ab initio) calculations and based on the Density Functional Theory (DFT), of the structural, electronic and thermoelectric properties of the chalcogenides $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{YZ}_2$ ($Y = \text{Ga, In}$; $Z = \text{S, Se, Te}$). Its thermoelectric properties were studied through Boltzmann's theory within relaxation time and the rigid band approximations. It was observed that the lattice parameters show a linear growth behavior in relation to the increase in the concentration x of the silver dopant. Furthermore, theoretical results for the thermoelectric properties showed good agreement with experimental measurements in certain temperature ranges.

Keywords: Thermoelectric. Chalcogenides. First principle

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática do efeito Seebeck	15
Figura 2 - Estrutura Tetragonal I-42d (#122) do tipo Calcopitira ABC ₂ , sendo A (Cu/Ag), B (In/Ga) e C (Te/Se/S).....	17
Figura 3 - Primeira Zona da Brillouin do grupo espacial I-42d (#122)	19
Figura 4 - Processo cíclico autoconsistente realizado no cálculo VASP	24
Figura 5 - Esquema para funções de onda (Ψ_k) periódicas para orbitas (a) e função de Wannier (w) para o orbital localizado (b)	23
Figura 6 - Fluxograma dos passos realizados para a determinação das propriedades termoelétricas, a partir dos códigos computacionais VASP, Wannier90 e Boltzmann	28
Figura 7 - Estrutura Tetragonal I-42d (#122) do tipo Calcopitira para (a) Cu _{0.75} Ag _{0.25} InTe ₂ , (b) Cu _{0.50} Ag _{0.50} InTe ₂ , (c) Cu _{0.25} Ag _{0.75} InTe ₂ e (d) AgInTe ₂ (d)	30
Figura 8 - Energia total E ₀ versus malha de pontos k's.....	31
Figura 9 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para a estrutura CuInTe ₂	32
Figura 10 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.75} Ag _{0.25} InTe ₂	33
Figura 11 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.50} Ag _{0.50} InTe ₂	34
Figura 12 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.25} Ag _{0.75} InTe ₂	35
Figura 13 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas AgInTe ₂	36
Figura 14 - Valores calculados e experimentais para os parâmetros a e b (a) e c (b) versus concentração (x) de prata no cristal de Cu _{1-x} Ag _x InTe ₂	37
Figura 15 - Estrutura de bandas para CuInTe ₂ GGA-PBE com correção mBJ. Eg = 0,78 eV.	38
Figura 16 - (a) TDOS (a) e PDOS GGA-PBE-mBJ. para os constituintes (b) Cu, (c) In e (d) Te para a estrutura CuInTe ₂	39
Figura 17 - (a) TDOS (a) e PDOS GGA-PBE-mBJ. para os constituintes (b) Ag, (c) In e (d) Te para a estrutura AgInTe ₂	40
Figura 18 - Estrutura de bandas para o sistema CuInTe ₂ calculadas utilizando as MLWF (círculos vermelhos) sobreposta as de cálculos de primeiros princípios (VASP) GGA-PBE-mBJ	42
Figura 19 - Estrutura de bandas para o sistema AgInTe ₂ calculadas utilizando as MLWF (círculos vermelhos) sobreposta as de cálculos de primeiros princípios GGA-PBE-mBJ.....	43

Figura 20 - Resultados teóricos e experimentais para o coeficiente de Seebeck (S) <i>versus</i> Temperatura para o sistema CuInTe_2 e AgInTe_2	44
Figura 21 - Condutividade elétrica (σ) <i>versus</i> Temperatura para os sistemas CuInTe_2 e AgInTe_2	45
Figura 22 - Fator de Potência ($S^2 \cdot \sigma$) <i>versus</i> Temperatura para o sistema CuInTe_2 e AgInTe_2	46
Figura 23 - Energia E_0 <i>versus</i> Volume (a) e Parâmetro c (b) para estrutura CuGaTe_2	47
Figura 24 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para estrutura $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{GaTe}_2$	48
Figura 25 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para estrutura $\text{Cu}_{0.50}\text{Ag}_{0.50}\text{GaTe}_2$	49
Figura 26 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para estrutura $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{GaTe}_2$	50
Figura 27 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para estrutura AgGaTe_2	51
Figura 28 - Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuGaTe_2	52
Figura 29 - Estrutura de bandas CuGaTe_2 calculadas por funções de wannier (círculos vermelhos) sobreposta as de cálculos de primeiros princípios GGA-PBE-mBJ	53
Figura 30 - Estrutura de bandas AgGaTe_2 calculadas por funções de wannier (círculos vermelhos) sobreposta as de cálculos de primeiros princípios GGA-PBE-mBJ	54
Figura 31 - Densidade de estados totais (a) e parciais GGA-PBE-mBJ dos átomos de Cu (b), Ga (c) e Te (d) para a estrutura CuGaTe_2	56
Figura 32 - Densidade de estados totais (a) e parciais GGA-PBE-mBJ dos átomos de Ag (b), Ga (c) e Te (d) para a estrutura AgGaTe_2	57
Figura 33 - Coeficiente de Seebeck (S) <i>versus</i> Temperatura para o sistema CuGaTe_2 ($x = 0$) e AgGaTe_2 ($x = 1$)	58
Figura 34 - Resistividade elétrica <i>versus</i> Temperatura para o sistema CuGaTe_2 ($x = 0$) e AgGaTe_2 ($x = 1$)	59
Figura 35 - Fator de Potência ($S^2 \cdot \sigma$) <i>versus</i> Temperatura para o sistema CuInTe_2 e AgInTe_2	60
Figura 36 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para a estrutura CuInSe_2	61
Figura 37 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{InSe}_2$	62
Figura 38 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.50}\text{Ag}_{0.50}\text{InSe}_2$	63
Figura 39 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{InSe}_2$	64
Figura 40 - Energia E_0 <i>versus</i> (a) Volume (Å^3) e (b) c/a para as estruturas AgInSe_2	65

Figura 41 - Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuInSe ₂	66
Figura 42 - Estrutura de bandas para CuInSe ₂ GGA-PBE-mBJ. E _g = 0,268 eV	67
Figura 43 - Estrutura de bandas para AgInSe ₂ GGA-PBE-mBJ	67
Figura 44 - Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), In (c) e Se (d) para a estrutura CuInSe ₂	69
Figura 45 - Densidade de estados totais (a) e parciais GGA-PBE-mBJ dos átomos de Ag (b), In (c) e Se (d) para a estrutura AgInSe ₂	70
Figura 46 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) Parâmetro c (Å) para a estrutura CuGaSe ₂ (x = 0)	71
Figura 47 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para a estrutura Cu _{0.75} Ag _{0.25} GaSe ₂ ..	72
Figura 48 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para a estrutura Cu _{0.50} Ag _{0.50} GaSe ₂ ..	73
Figura 49 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para a estrutura Cu _{0.25} Ag _{0.75} GaSe ₂ ..	74
Figura 50 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para a estrutura AgGaSe ₂	75
Figura 51 - Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuGaSe ₂	76
Figura 52 - Estrutura de bandas para CuGaSe ₂ GGA-PBE-mBJ	77
Figura 53 - Estrutura de bandas para AgGaSe ₂ GGA-PBE-mBJ	78
Figura 54 - Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), Ga (c) e Se (d) para a estrutura CuGaSe ₂ utilizando GGA-PBE-mBJ	79
Figura 55 - Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Ag (b), Ga (c) e Se (d) para a estrutura AgGaSe ₂ utilizando GGA-PBE-mBJ	80
Figura 56 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas CuInS ₂	81
Figura 57 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.75} Ag _{0.25} InS ₂ ..	82
Figura 58 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.50} Ag _{0.50} InS ₂ ..	83
Figura 59 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.25} Ag _{0.75} InS ₂ ..	84
Figura 60 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas AgInS ₂	85
Figura 61 - Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuInS ₂	86

Figura 62 - Estrutura de bandas para CuInS ₂ GGA-PBE-mBJ	87
Figura 63 - Estrutura de bandas para AgInS ₂ GGA-PBE-mBJ	88
Figura 64 - Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), In (c) e S (d) para a estrutura CuInS ₂	89
Figura 65 - Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Ag (b), In (c) e S (d) para a estrutura AgInS ₂	90
Figura 66 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas CuGaS ₂	91
Figura 67 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.75} Ag _{0.25} GaS ₂ . 92	
Figura 68 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.50} Ag _{0.50} GaS ₂ . 93	
Figura 69 - Energia E ₀ versus (a) Volume (Å ³) e (b) c/a para as estruturas Cu _{0.25} Ag _{0.75} GaS ₂ . 94	
Figura 71 - Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuGaS ₂	96
Figura 72 - Estrutura de bandas para CuGaS ₂ GGA-PBE-mBJ	97
Figura 73 - Estrutura de bandas para AgGaS ₂ utilizando GGA-PBE-mBJ.....	98
Figura 74 - Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), Ga (c) e S (d) para a estrutura CuGaS ₂ utilizando GGA-PBE-mBJ	99
Figura 75 - Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Ag (b), Ga (c) e S (d) para a estrutura AgGaS ₂ utilizando GGA-PBE-mBJ	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coordenadas atômicas para os átomos de Cu, In e Te na estrutura CuInTe ₂ e posições de Wyckoff do grupo espacial I-42d (No. #122).....	17
Tabela 2 - Comparação entre os valores calculados e experimentais [19] para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu _{1-x} Ag _x InTe ₂	37
Tabela 3 - Comparação entre valores teóricos (T) e experimentais (E) para os parâmetros de rede a , b e c e volume (V) dos sistemas Cu _{1-x} Ag _x GaTe ₂	52
Tabela 4 - Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu _{1-x} Ag _x InSe ₂	66
Tabela 5 - Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu _{1-x} Ag _x GaSe ₂	76
Tabela 6 - Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu _{1-x} Ag _x InS ₂	86
Tabela 7 - Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu _{1-x} Ag _x GaS ₂	96
Tabela 8 - <i>Bandgaps</i> calculados com GGA-PBE e correção mBJ, comparados a outros trabalhos teóricos [19,72-74] e experimentais [67], em eV.	101

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS	15
2.1 Materiais Termoelétricos	15
2.2 Estrutura do tipo calcopirita	17
2.3 Rede Recíproca - Zona de Brillouin	19
2.4 Teoria do Funcional da Densidade – DFT	20
2.5 Pacote computacional VASP	23
2.6 As funções especiais de Wannier	24
2.7 Pacote computacional Boltzmann	26
3. METODOLOGIA.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Sistema 1 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InTe}_2$	30
4.1.1. Propriedades Estruturais	30
4.1.2. Propriedades Eletrônicas.....	37
4.1.3. Propriedades Termoelétricas.....	39
4.2 Sistema 2 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaTe}_2$	46
4.2.1. Propriedades Estruturais	46
4.2.2. Propriedades Eletrônicas.....	53
4.2.3. Propriedades Termoelétricas.....	57
4.3 Sistema 3 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InSe}_2$	62
4.3.1. Propriedades Estruturais	62
4.3.2. Propriedades Eletrônicas.....	66
4.4 Sistema 4 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaSe}_2$	70
4.4.1. Propriedades Estruturais	70
4.4.2. Propriedades Eletrônicas.....	77
4.5 Sistema 5 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InS}_2$	80
4.5.1. Propriedades Estruturais	80
4.5.2. Propriedades Eletrônicas.....	87
4.6 Sistema 6 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaS}_2$	91
4.6.1. Propriedades Estruturais	91
4.6.2. Propriedades Eletrônicas.....	97
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	101
6. REFERÊNCIAS	103

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, as fontes tradicionais de energia não renováveis, além de poluentes, tornam-se cada vez mais escassas para o atendimento das demandas energéticas da humanidade. Desta maneira, torna-se importante a busca por novas fontes de energia, limpa e sustentáveis, destacando o aumento da eficiência energética. Dentre as várias soluções para contornar este problema estão os dispositivos termoelétricos (TE). Os TEs são capazes de converter energia térmica em energia elétrica, fazendo assim o reaproveitamento desta energia que seria dispersada para o meio. Estes dispositivos têm atraído muita atenção ultimamente pois possuem a vantagem de operar em estado sólido e não liberar gases poluentes, assim como por apresentar boa estabilidade e longa vida útil [1].

Os dispositivos TEs de estado sólido podem transformar energia térmica em energia elétrica através do efeito Seebeck, ou o inverso, transformar energia elétrica em térmica para processos de aquecimento ou resfriamento através do efeito de Peltier. Estes dispositivos são empregados nas mais modernas tecnologias da atualidade, tais como, aeroespacial, medicinal, instrumentos de precisão de medição e principalmente atende à necessidade de diminuição do desperdício de resíduos energéticos aliado à proteção ambiental [2].

O efeito Seebeck leva o nome de seu descobridor, Thomas Johann Seebeck, que em 1821 realizou experimentos em que um circuito feito de dois metais diferentes, com junções em diferentes temperaturas, desviaria um ímã de bússola [3,4]. A tensão produzida é proporcional à diferença de temperatura entre as duas junções. A constante de proporcionalidade (S ou α) é conhecida como coeficiente Seebeck, e muitas vezes referida como "termopotência".

T. J. Seebeck pesquisou diversos tipos de materiais: elementos, ligas e minerais, incluindo antimoneto de zinco, minerais calcogenetos, como PbS e arseneto de cobalto. A partir daí foi realizada uma ordenação qualitativa do efeito Seebeck relativo. Em 1910 Werner Haken,

seguindo os estudos de Becquerel [5] sobre os sistemas ZnSb e CdSb, caracterizou quantitativamente o coeficiente Seebeck ($\mu\text{V/K}$) e a condutividade elétrica de muitos compostos, tais como Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$, ligas de SnTe, Cu-Ni, classificando-os como bons materiais termoelétricos [6]. Em 1949 Abram Fedorovich Ioffe desenvolveu a teoria moderna da termoeletricidade usando o conceito de Figura de Mérito, comumente representada por “ZT” [7]. Ioffe também promoveu o uso de semicondutores como termoelétricos e utilizou os modelos da Física de semicondutores para analisar os resultados e otimizar o desempenho termoelétrico desses materiais, isto é, aumentar o valor de ZT. Semicondutores fortemente dopados tipicamente apresentam bons valores para ZT, tais como, os teluretos de antimônio, bismuto e chumbo. O trabalho de Ioffe para o desenvolvimento de dispositivos termoelétricos levou a alguns dos primeiros dispositivos comerciais de geração e resfriamento de energia termoelétrica. Ioffe foi um dos primeiros a promover o uso de ligas para reduzir a condutividade térmica da rede por defeitos pontuais.

Uma das primeiras demonstrações de resfriamento à 0°C foi realizada por H. Julian Goldsmid em 1954, usando termoelementos baseados em Bi_2Te_3 [8]. Goldsmid foi um dos primeiros a utilizar o fator de qualidade termoelétrica, identificando a importância da alta mobilidade, combinada com a massa efetiva e a baixa condutividade térmica de rede em semicondutores. Estes, quando devidamente dopados, produzem bons materiais termoelétricos. Goldsmid é autor do livro *Introduction to Thermoelectricity* (2010).

Atualmente existe uma busca por materiais termoelétricos, que apresentem baixa condutividade térmica [9-11] aliada a uma boa condutividade eletrônica. Para isto, busca-se o aprimoramento das propriedades de transporte elétrico, através de técnicas de dopagem, confinamento quântico, entre outras. Um dos maiores desafios enfrentados na busca de materiais termoelétricos de alto desempenho é conjugar a baixa condutividade térmica sem destruir simultaneamente sua condutividade elétrica. Atualmente existem importantes

materiais/conceitos sendo pesquisados com a finalidade de produzir dispositivos termoelétricos de alta eficiência, entre eles: i) *phonon-glass - electron-crystal* (PGEC) e *phonon-liquid electron-crystal* (PLEC); ii) super-redes e heteroestruturas; iii) 2D-materials (graphyne, graphidyne, layered dichalcogenides - MS_2 , etc); iv) materiais orgânicos (*organic thermoelectric* OTE); v) materiais do tipo *Half-Housler* (tipo: ABX); vi) materiais que apresentem baixa condutividade térmica [12,13-18]. Dentre os tipos de materiais potenciais candidatos para aplicação em dispositivos termoelétricos de alta eficiência, aqueles que apresentem baixa condutividade térmica chamam bastante atenção, tais como os calcogenetos (*chalcogenides*) [10], representados por ligas de calcopirita (c) ternárias I-III-VI₂ (I = Cu, Ag; III = Ga, In; VI = S, Se, Te) [19], ou quaternárias Cu_2XYZ_4 (X = Zn, Cd; Y = Sn, Pb; Z = S, Se, Te) [20-21].

Neste sentido, este trabalho apresenta o estudo teórico de primeiros princípios (*ab initio*), a partir de modelagem computacional baseada na Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT), das propriedades estruturais, eletrônicas, de transporte, magnéticas e termodinâmicas de materiais termoelétricos do tipo calcogenetos ternários. Especificamente foi realizado o estudo de calcogenetos ternários e quaternários de estrutura cristalina tetragonal do tipo calcopirita (*chalcopyrite*), grupo especial *I-42d* (#122), dados pela fórmula: $Cu_{1-x}Ag_xYZ_2$ (Y = Ga, In; Z = S, Se, Te), onde x representa a concentração de prata (Ag) no composto. Foram estudadas as propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas a partir da determinação dos parâmetros de rede, estrutura de bandas, densidade de estados eletrônicos, coeficiente seebeck (S), condutividade (σ) e fator de potência (PF). Os resultados teóricos para S, σ e PF, quando possível, foram comparados com medidas experimentais disponíveis na literatura, apresentando boa comparação em certos intervalos de temperatura.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS

2.1 Materiais Termoelétricos

Um termopar consiste em dois materiais diferentes conectados um ao outro, que quando sujeitos a uma diferença de temperatura ΔT entre suas extremidades, verifica-se o aparecimento de uma diferença de potencial ΔV . Assim, o princípio de funcionamento do termopar está relacionado às propriedades termoelétricas dos materiais que o forma. Isto é, alguns materiais quando sujeitos a um gradiente de temperatura apresentam uma diferença de potencial entre as suas extremidades. Este fenômeno físico é chamado de efeito Seebeck. Desta maneira, defini-se o coeficiente Seebeck como,

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

onde ΔV e ΔT são, respectivamente a diferença de potencial gerada e a diferença de temperatura entre as extremidades de um dado material. A Figura 1 apresenta o esquema de um termopar padrão.

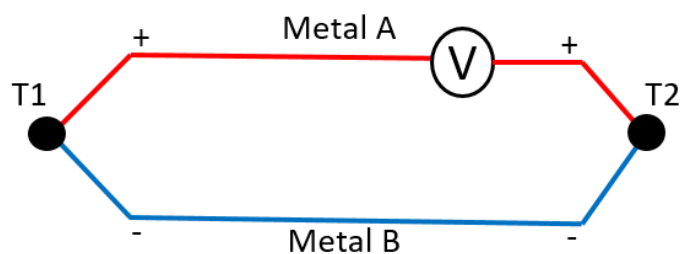


Figura 1. Representação esquemática de um termopar padrão.

Outro conceito essencial é a figura de mérito ZT [22], definida por,

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

onde σ é a condutividade elétrica, S é coeficiente de Seebeck, T a temperatura e $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ a condutividade térmica, composta pela contribuição eletrônica (κ_e) e da rede/fônons (κ_{ph}). A figura de mérito é responsável por definir a eficiência termoelétrica de um material. Independente da condutividade térmica (κ) define-se o fator de potência PF (*power factor*), como

$$PF = S^2 \cdot \sigma \quad (3)$$

que quantifica a capacidade de um determinado material para gerar energia. De forma geral pode-se verificar que para maximizar o ZT , um material termoelétrico ideal deve ter simultaneamente, alta condutividade elétrica, alto coeficiente Seebeck, alto fator de potência e baixa condutividade térmica. Neste sentido, a pesquisa em materiais termoelétricos tem como um dos seus principais desafios conseguir estas condições físicas reunidas. Geralmente um alto σ leva a um baixo S e um alto valor de κ . Deste modo, conseguir o ajuste fino dessas propriedades é de extrema importância para o estudo de materiais termoelétricos de alta eficiência [23].

O baixo valor de ZT dos materiais termoelétricos comercialmente disponíveis acaba por limitar suas aplicações. Metais e ligas metálicas cujos ZT s são muito baixos ($ZT \ll 1$) só podem ser aplicados em termopares para medir temperatura e energia radiante[24]. Materiais termoelétricos semicondutores, como ligas de Bi_2Te_3 e $SiGe$ com $ZT \sim 1$ [25] são utilizados comercialmente em refrigeração de baixa potência e geradores de energia termoelétrica de baixa potência, tais como, refrigeradores de bebidas e de diodo laser e geradores em missões espaciais [25]. Tornar os dispositivos termoelétricos competitivos em larga escala para aplicações comerciais de alta potência, exigem materiais com valores de ZT mais altos ($ZT > 3$) [26,27].

2.2 Estrutura do tipo calcopirita

Os sistemas cristalinos do tipo calcopirita possuem fórmula geral ABX_2 , onde A é Cu ou Ag, B é Al, Ga, In, ou em alguns casos, Fe ou Tl, e X é S, Se, ou Te [28]. Estas estruturas são tetragonais, pertencentes ao grupo espacial I-42d (#122), conforme mostrado na **Figura 2**, para o cristal de $CuInTe_2$. Os vetores primitivos que compõem a rede cristalina são dados pelas coordenadas $(a,0,0)$; $(0,b,0)$ e $(0,0,c)$, onde $a = b$ e $c = 2a$ representam os parâmetros de rede da estrutura. A célula unitária é composta de 16 átomos, sendo 04 no sítio A, 04 no sítio B e 08 no sítio X. A **Tabela 1** mostra as coordenadas de cada átomo da célula unitária, referentes às suas posições de Wyckoff para o caso $CuInTe_2$.

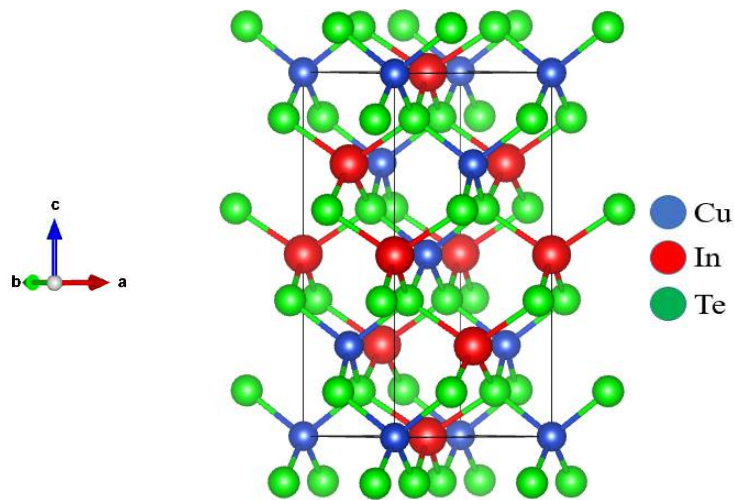


Figura 2 Estrutura Tetragonal I-42d (#122) do tipo Calcopirita ABC_2 , sendo A (Cu/Ag), B (In/Ga) e C (Te/Se/S).

Tabela 1 : Coordenadas atômicas para os átomos de Cu, In e Te na estrutura $CuInTe_2$ e posições de Wyckoff do grupo espacial I-42d (No. #122).

Átomo	X	Y	Z	Posição de Wyckoff
Cu 1	0	0,5	0,25	4a
Cu 2	0	0	0	4a
Cu 3	0,5	0	0,75	4a

Cu 4	0,5	0,5	0,5	4a
In 1	0,5	0	0,25	4b
In 2	0,5	0,5	0	4b
In 3	0	0,5	0,75	4a
In 4	0	0	0,5	4b
Te 1	0,75	0,714984	0,375	8d
Te 2	0,214984	0,75	0,125	8d
Te 3	0,785016	0,25	0,125	8d
Te 4	0,25	0,285016	0,375	8d
Te 5	0,25	0,214984	0,875	8d
Te 6	0,714984	0,25	0,625	8d
Te 7	0,285016	0,75	0,625	8d
Te 8	0,75	0,785016	0,875	8d

Além disso, mudanças estruturais tais como substituições e introdução de impuras podem trazer grande impacto nas propriedades de transporte eletrônico e na condução de calor nestas estruturas. Teoricamente, a substituição de Cu por Ag pode causar distorções tetraédricas e desordens estruturais na rede cristalina. Isto ocorre devido às diferentes características atômicas dos componentes. Como descrito no capítulo Resultados, fez parte deste trabalho investigativo a busca pelo entendimento do efeito da substituição de constituintes e inclusão de impureza de prata (Ag) no desempenho das propriedades termoelétricas em cristais do tipo calcopirita. Os compostos estudados possuem fórmula geral $Cu_{1-x}Ag_xYZ_2$, considerando $Y = In$ e Ga e $Z = Te, Se$ e S e x a concentração de prata no cristal.

2.3 Rede Recíproca - Zona de Brillouin

A **Figura 3** mostra a primeira zona de Brillouin, assim como pontos de alta simetria para estruturas cristalinas do grupo espacial I-42d (#122).

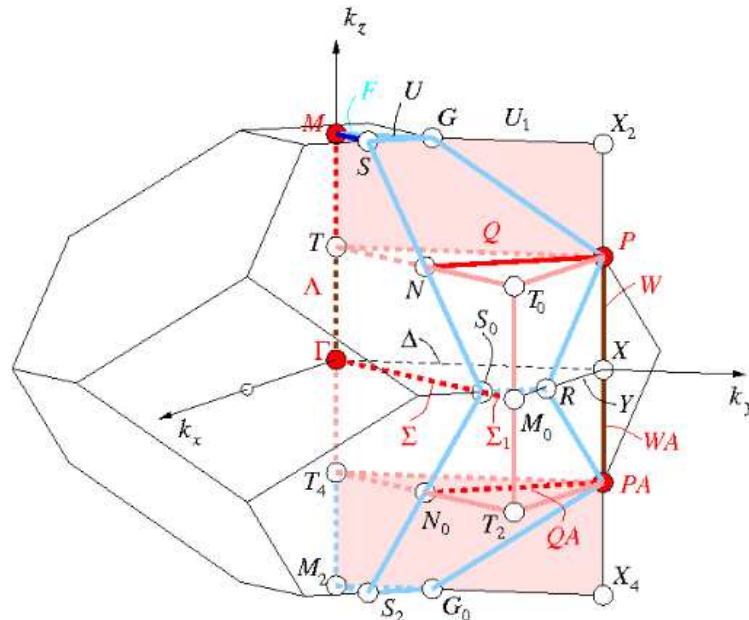


Figura 3. Primeira Zona da Brillouin e pontos de alta simetria do grupo espacial I-42d (#122). [29]

Cálculos de mecânica quântica, para a determinação de propriedades físico-químicas de estruturas cristalinas, envolvem a integração das funções de onda na primeira zona de Brillouin (BZ). Neste sentido, o método de Monkhorst-Pack é utilizado para gerar conjuntos de pontos especiais na BZ e proporcionar um meio eficiente para a integração das funções de onda periódicas [30].

Neste trabalho, o estudo dos sistemas cristalinos do tipo calcopirita foi realizado a partir de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), onde o esquema de Monkhorst-Pack foi aplicado para a escolha dos pontos k 's na primeira zona de Brillouin. Para a determinação das estruturas de bandas em cada caso, foi utilizado o caminho através dos pontos de alta simetria **Y- Γ -X-N**, conforme mostrado na **Figura 3**.

2.4 – Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Os cálculos das propriedades físico-químicas dos sistemas estudados foram realizados a partir da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT), desenvolvida por Hohenberg e Kohn [31]. Esta teoria parte do princípio do conhecimento da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ no estado fundamental para descrever um dado sistema quântico. Neste caso, a energia do sistema pode ser descrita como um funcional da densidade. Os teoremas **de Hohenberg e Kohn** (1964) postularam que: (1º) Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, o potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ é determinado univocamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$; e (2º) O funcional energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\mathbf{r})$ pode ser definido válido para qualquer potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Para qualquer $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particular a energia do estado fundamental do sistema é o valor mínimo global deste funcional, e a densidade que minimiza este funcional é exatamente a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

Já os estados eletrônicos de um dado sistema quântico são obtidos através das equações autoconsistentes de Kohn-Sham (1965). Este modelo tem por objetivo substituir o problema original de muitos corpos por um problema auxiliar de partículas independentes. Portanto, a partir da densidade $n(\mathbf{r})$ de um sistema de partículas interagentes, esta pode ser escrita através da densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes. Além disso, a DFT considera a energia de troca-correlação eletrônica, $E_{\text{xc}}[n]$, onde os efeitos de muitos corpos são incorporados.

Então, as equações de Kohn-Sham para o problema de muitos corpos para uma i -ésima partícula é dada como:

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i)\varphi_i(r) = 0 \quad (3)$$

onde φ_i é a função de onda da i -ésima partícula e \hat{H}_{KS} é a Hamiltoniana efetiva, dada por:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \quad (4)$$

sendo V_{KS} o potencial de Kohn-Sham definido como:

$$V_{KS} = V_{ne} + V_H + V_{xc} \quad (5)$$

onde V_{ne} representa o potencial de interação íon-elétron, V_H o potencial de interação elétron-elétron (potencial de Hartree) e V_{xc} o potencial de troca-correlação. Além disso, a densidade eletrônica é dada como:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (6)$$

Por fim o funcional da energia total é dado como:

$$E[n(r)] = T_s[n(r)] + E_{ne}[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (7)$$

onde o termo $T_s[n(r)]$ refere-se a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes, $E_{ne}[n(r)]$ é a energia íon-elétron, $E_H[n(r)]$ é a energia elétron-elétron (energia de Hartree) e $E_{xc}[n(r)]$ representa o termo de troca-correlação. E como este último termo não é algo trivial de se obter, faz-se necessário o uso de aproximações, como apresentadas abaixo.

Uma das aproximações para o termo de troca e correlação, mais importantes na DFT, é denominada LDA (*Local Density Approximation*). Esta aproximação considera que a energia de troca-correlação é dada a partir do modelo de um gás homogêneo de elétrons em todo o espaço, isto é, uma densidade eletrônica homogênea [32]. Além disso, na tentativa de melhorar a descrição do termo de troca-correlação surgiu o GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Esta aproximação considera um gradiente local da densidade eletrônica de carga. Entre os funcionais GGAs mais importantes estão o GGA-PW91, desenvolvidos por J.P. Perdew e Y. Wang [27] e o PBE desenvolvidos por J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof [33]. De forma

geral os funcionais GGAs melhoraram a descrição das propriedades físico-químicas de sistemas quânticos, quando comparada com a aproximação LDA. Estas aproximações são definidas como:

$$E_{xc}^{LDA} [n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (8)$$

$$E_{xc}^{GGA} [n] = \int n(\vec{r}) f_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (9)$$

Apesar do desenvolvimento de diversos funcionais para o termo de troca-correção, essas aproximações são limitadas para a obtenção de certas propriedades, como exemplo a energia de *gap*, que geralmente diverge dos resultados experimentais [35]. Isto ocorre em sua grande maioria para sistemas fortemente correlacionados, que possuem elétrons provenientes dos níveis d e f e desta maneira não são bem descritos. A correção dessa limitação do modelo é possível através dos chamados funcionais híbridos, tais como, o PBE0, HSE03 e HSE06 [35-38], onde o funcional energia de troca-correlação é modificado. Outra alternativa é a utilização de funcionais denominados meta-GGA, tal como o potencial mBJ (Modified Becke Johnson) [39]. Bons resultados para energias de *gap* foram obtidas para uma grande variedade de materiais diferentes, incluindo calcopirita semicondutora [40-42].

Em um sistema quântico, propriedades físico-químicas podem ser obtidas levando em conta apenas elétrons da camada de valência dos átomos que constituem o sistema. Isto é, os elétrons das camadas mais internas do átomo não participam ativamente das ligações químicas, fazendo com que suas propriedades quânticas se mantenham praticamente constante em diferentes meios. Sendo assim, considera-se duas regiões no átomo. A primeira região é chamada de caroço, constituída pelo núcleo atômico e os elétrons das camadas mais internas (elétrons de caroço) e a segunda região de valência, onde estão presentes os elétrons mais

externos (elétrons de valência). Estes, de maior energia, participam ativamente das ligações químicas e são responsáveis pelo contorno das principais propriedades físico-químicas dos sistemas quânticos. Os elétrons mais externos são influenciados potencialmente pelo núcleo atômico e pelos elétrons mais internos. Esta aproximação torna o estudo menos complexo, reduzindo o número de partículas quânticas e tornando o tempo de cálculo computacional mais reduzido.

E desta maneira, a partir dessa aproximação, surgiu o modelo teórico dos **pseudopotenciais**, que podem ser matematicamente modelados de diferentes maneiras. Para o desenvolvimento deste estudo, foram utilizados pseudopotenciais construídos a partir do método PAW (Projector Augmented-wave) [43-45], que é capaz de descrever com boa precisão sistemas fortemente correlacionados. Atualmente, o método PAW é tido como um dos mais eficientes para descrever de forma satisfatória sistemas quânticos.

2.5 Pacote computacional VASP

O pacote de simulação computacional VASP (*Vienna ab-initio simulation package*) [46,47] é utilizado para a realização de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) da estrutura de eletrônica de sistemas quânticos. Baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) e utilizando a abordagem de pseudopotenciais, a densidade de carga eletrônica é dada em função de um conjunto de ondas-planas [48-51].

A determinação do estado fundamental de um dado sistema quântico é feito a partir de um processo cíclico autoconsistente, que inicia com uma densidade de carga teste (n_{in}), conforme mostrado na **Figura 4**. Alguns critérios de convergência são necessários para a conclusão do processo, tais como, a diferença de energia total entre os ciclos e o as forças interatômicas. Após a finalização do processo autoconsistente, obtém-se a convergência do sistema e conseqüentemente a determinação da densidade de carga eletrônica otimizada.

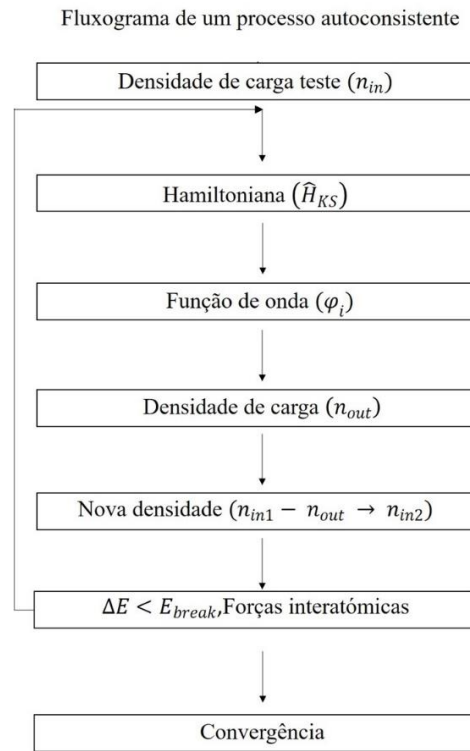


Figura 4: Processo cíclico autoconsistente realizado durante o cálculo VASP.

2.6 As funções especiais de Wannier

As funções Wannier são um conjunto completo de funções ortogonais usadas na física do estado sólido [52-54], permitindo a formação de uma base conveniente para a descrição dos estados eletrônicos de sistemas quânticos. As funções de Wannier podem ser escolhidas de várias formas diferentes. Como é sabido, cálculos de estrutura eletrônica são comumente realizados levando em conta condições periódicas de contorno. E considerando um cristal perfeito, este artifício matemático é aplicado a partir do modelo Bloch, onde os autoestados são dados dados pela seguinte relação:

$$\Psi_k(r) = e^{-ik \cdot r} u_k(r) \quad (10)$$

onde $u_k(r)$ possui a mesma periodicidade do cristal.

Por outro lado, a partir da superposição das funções de Bloch é possível construir um pacote de onda localizado para diferentes valores de k , conforme mostrado na **Figura 5** [52]. E

para obter esse pacote no espaço real é necessário realizar uma ampla superposição no espaço k , que é facilitada quando é realizada apenas na Zona de Brillouin (ZB). Sendo assim, define-se a função localizada de wannier (WF – *wannier functions*) como,

$$w(r) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} dk \Psi_{nk}(r) \quad (11)$$

Comumente as funções de Wannier podem ser usadas para a interpolação das estruturas de bandas calculadas a partir de cálculos de primeiros princípios. De forma aprimorada, as WFs são construídas, matematicamente, de forma que a sua localização máxima é imposta através da introdução de critério de localização bem definido. Estas funções são chamadas de *Maxmally Localized Wave Functions* (MLWF). Os detalhes dos critérios aplicados para a construção das MLWFs pode ser encontrado no trabalho de N. Marzari et al. [52]. Por fim, neste trabalho foram utilizadas as MLWFs através do pacote computacional Wannier90 [53,54], para a determinação das propriedades termoelétricas dos sistemas estudados, a partir da análise de suas estruturas de bandas calculadas utilizando-se o pacote computacional VASP.

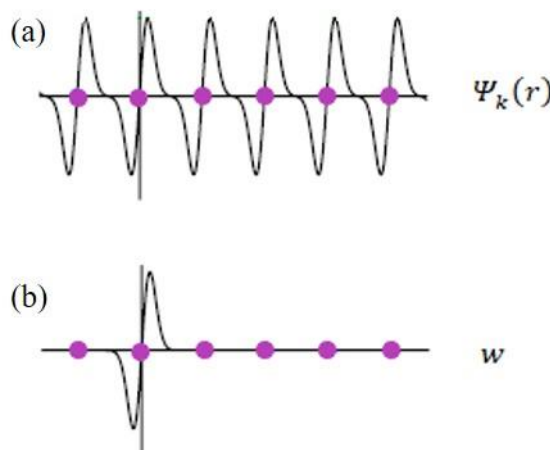


Figura 5: Esquema para uma dada (a) função de onda (Ψ_k) periódica e para (b) a função de Wannier (w). Figura adaptada do trabalho de Marzari et al. [52].

2.7 Pacote computacional BoltzWann

O código de BoltzWann [55] foi desenvolvido como um modulo do pacote computacional Wannier90 [56]. Esta ferramenta é utilizada para determinar as propriedades de transporte através da teoria de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação e da banda rígida [57-59]. É possível determinar a condutividade elétrica (σ), coeficiente seebeck (S) e o coeficiente K , relacionado à condutividade térmica (k). As equações implementadas no código são:

$$[\sigma]_{ij}(\mu, T) = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) \Sigma_{ij}(\varepsilon), \quad (12)$$

$$[\sigma S]_{ij}(\mu, T) = \frac{e}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu) \Sigma_{ij}(\varepsilon), \quad (13)$$

$$[K]_{ij}(\mu, T) = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \left(-\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right) (\varepsilon - \mu)^2 \Sigma_{ij}(\varepsilon), \quad (14)$$

onde $[\sigma S]$ é o produto dos tensores σ e S e $f(\varepsilon, \mu, T)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac,

$$f(\varepsilon, \mu, T) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (15)$$

O tensor Função de distribuição de transporte e $\Sigma_{ij}(\varepsilon)$ é dado pela equação abaixo,

$$\Sigma_{ij}(\varepsilon) = \frac{1}{V} \sum_{n,k} v_i(n, k) v_j(n, k) \tau(n, k) \delta(\varepsilon - E_{n,k}). \quad (16)$$

onde a soma é dada sobre todas as bandas n e todos os estados k (incluindo o spin). $E_{n,k}$ é a energia da n -ésima banda em k , $v_i(n; k)$ é a i -ésima componente da velocidade da banda em $(n; k)$, δ é a função delta de Dirac, $V = N_k \Omega_c$ é o volume total do sistema, considerando N_k e Ω_c como o número de pontos k s usados na zona de Brillouin e a unidade de volume da célula,

respectivamente e τ é o tempo de relaxação. Na aproximação do tempo de relaxação, τ é assumido como uma constante, ou seja, é independente de n e k .

3. METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado a partir de cálculos de primeiros princípios, baseado na teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*). Foram aplicados para o termo de troca-correlação a aproximação GGA-PBE, assim como o funcional meta-GGA, na abordagem mBJ (*Modified Becke-Johnson*), a fim de melhorar a descrição da energia de *gap* dos materiais estudados [61]. Para a descrição do sistema, foi utilizado o método de pseudopotenciais no formalismo PAW (*Projector-Augmented Wave*) [44], levando em conta a polarização de spin [31,33,62]. O modelo de Monkhorst-Pack [30] foi aplicado para a construção da malha de pontos k s na primeira zona de Brillouin. Todas as simulações foram realizadas utilizando o código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [63].

A partir das funções MLWFs, as estruturas de banda obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios foram interpoladas, utilizando o código computacional Wannier90. Os cálculos para a determinação das propriedades termoelétricas foram baseados na teoria de transporte de Boltzmann dentro da aproximação de tempo de relaxação constante (τ) e da banda rígida, conforme implementado no código BoltzWann [55].

A **Figura 6** apresenta os passos realizados para a determinação das propriedades termoelétricas dos sistemas estudados neste trabalho. A partir do VASP, foi realizado o cálculo da otimização da estrutura. Primeiramente foram realizados testes de convergência para a obtenção da energia de corte E_{cut} e o mesh de pontos K 's. Em seguida, os parâmetros de rede de cada sistema foram otimizados. Neste passo, variou-se os parâmetros a e b , mantendo-se c constante. Em sequência variou-se o parâmetro c , mantendo a e b (já otimizados) constantes.

Com isto, os parâmetros a, b e c foram otimizados na aproximação GGA-PBE para o termo de troca-correlação. A partir do cálculo convergido e os parâmetros otimizados, a correção mBJ foi aplicada para a determinação das densidades de estados totais (TDOS) e parciais (PDOS), além da estrutura de bandas.

Também a partir dos resultados obtidos do cálculo convergido VASP, foi utilizado o pacote computacional Wannier90, para a obtenção da estrutura de bandas a partir das funções MLWF. E após obter uma boa concordância entre os cálculos da estrutura de bandas via VASP e Wannier90, as propriedades termoelétricas foram determinadas a partir do código BoltzWann.

Arquivos de entrada VASP

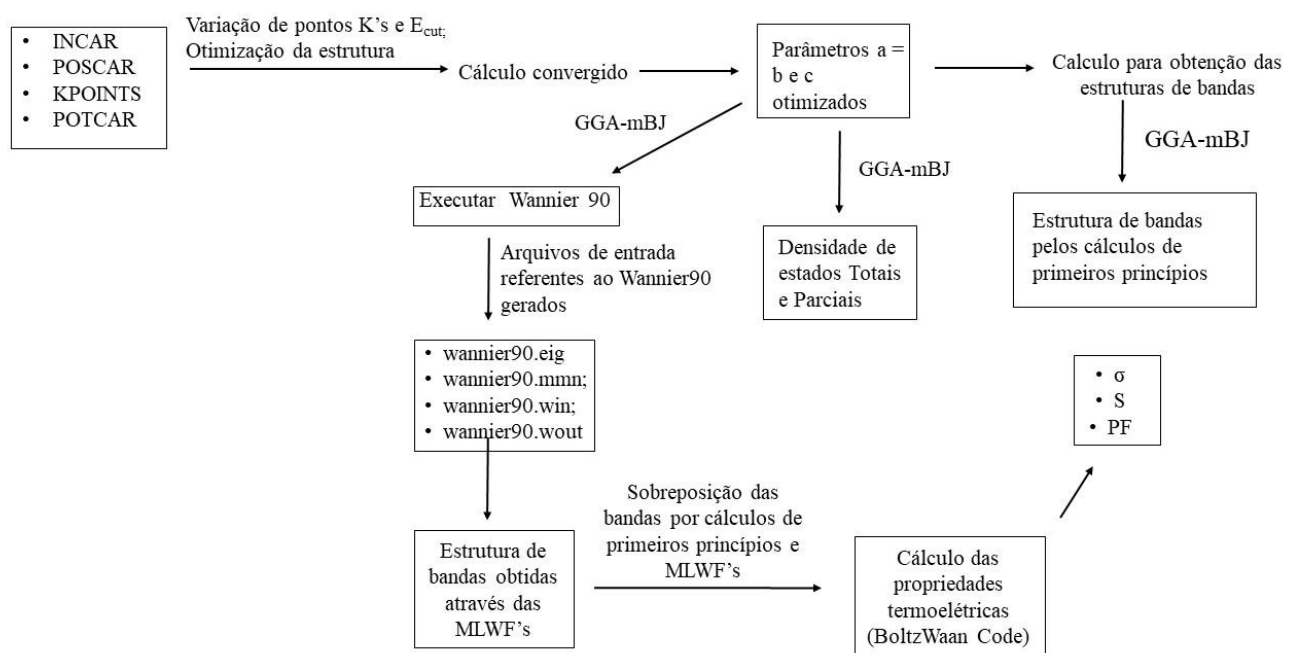
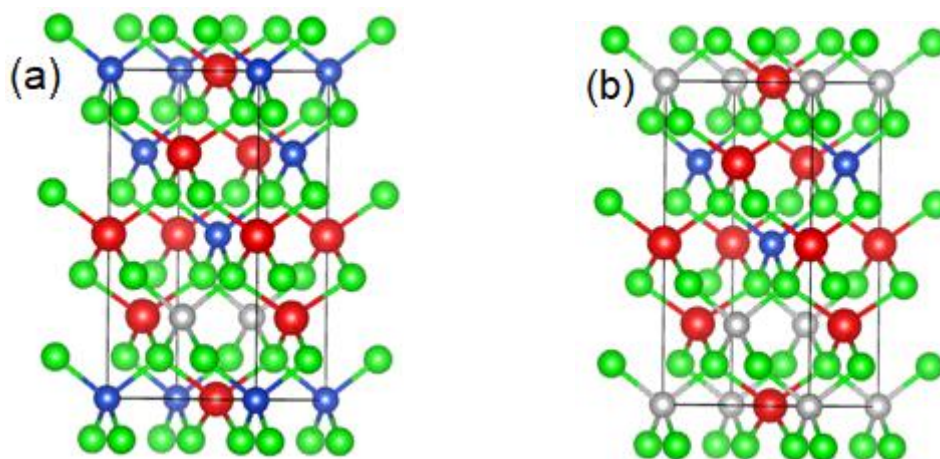


Figura 6 – Fluxograma dos passos realizados para a determinação das propriedades termoelétricas, a partir dos códigos computacionais VASP, Wannier90 e BoltzWann

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados do estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas dos compostos do tipo calcopirita $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{YZ}_2$, considerando $Y = \text{In}$ e Ga e $Z = \text{Te}$, Se e S ; onde x representa a concentração de prata no cristal, admitindo $x = 0$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ e 1 .

Para a realização das simulações, foi utilizada uma célula convencional de 16 átomos, composta por três posições de Wyckoff distintas, sendo 04 sítios 4a (Cu/Ag), 04 sítios 4b (In/Ga) e 08 sítios 8d (Te/Se/S), conforme detalhado na Tabela 1. Portanto, para simular as diversas concentrações x de prata, foram realizadas as seguintes substituições no sítio A: i) um átomo de Cu por um de prata corresponde a 25% (1/4) do total de átomos; ii) dois átomos de cobre por dois de prata correspondem a 50% (1/2); iii) três átomos de cobre por três de prata correspondem a 75% (3/4) e iv) quatro átomos de cobre por quatro e prata corresponde a 100%. A **Figura 7** mostra os sítios pelos quais os átomos de cobre forma substituídos pelos de prata de forma homogenia.



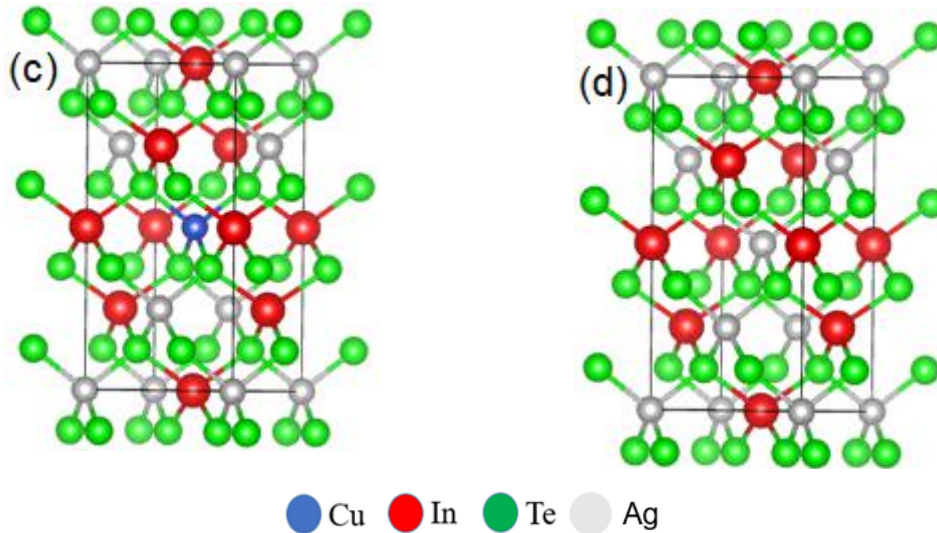


Figura 7: Estrutura Tetragonal I-42d (#122) do tipo Calcopitira para (a) Cu_{0.75}Ag_{0.25}InTe₂, (b) Cu_{0.50}Ag_{0.50}InTe₂, (c) Cu_{0.25}Ag_{0.75}InTe₂ e (d) AgInTe₂ (d).

4.1 Sistema 1 – Cu_{1-x}Ag_xInTe₂

4.1.1 Propriedades Estruturais

Inicialmente otimizou-se a estrutura CuInTe₂ sem a presença de prata ($x = 0$). Para isso, os cálculos foram realizados utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE-PAW [44], levando em conta a polarização do spin do sistema. O modelo de Monkhorst-Pack [30] foi utilizado para a construção da malha (*mesh*) de pontos k 's (k_x, k_y, k_z) na zona de Brillouin. Desta forma, a fim de determinar a quantidade de pontos k 's a serem utilizados, foi realizado testes de convergência da energia total do sistema. A partir de uma energia de corte E_{cut} igual a 350 eV, variou-se o *mesh* de pontos k 's e a energia total do sistema, E_0 (eV), foi determinada para cada caso. Conforme mostrado na **Figura 8**, o sistema atingiu boa convergência em energia a partir da malha (6x6x3).

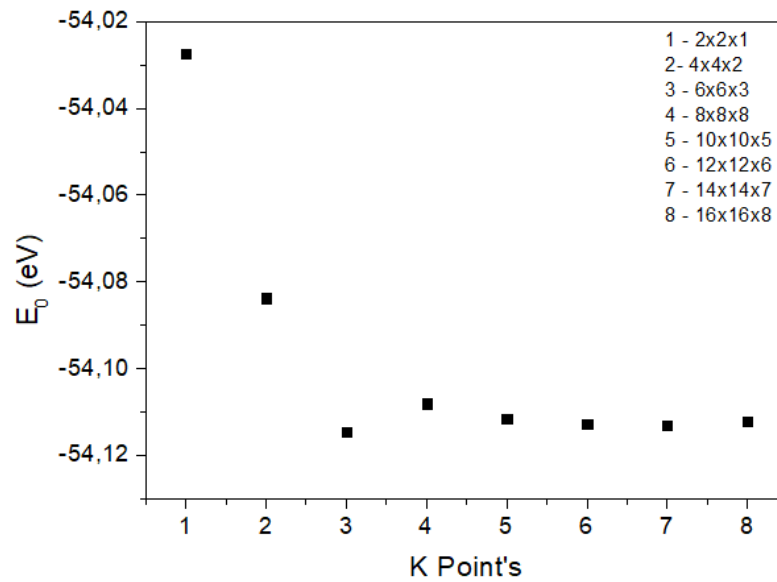


Figura 8. Energia total E_0 versus malha de pontos k's.

Com o *mesh* de pontos k's (6x6x3) e energia de corte E_{cut} (350 eV) definidos, os parâmetros de rede foram otimizados. Conforme mostrado nas **Figuras 9** (a) e (b), o volume foi otimizado e considerando os parâmetros a e b constantes o parâmetro c foi obtido. O volume otimizado é $V = 501 \text{ \AA}^3$ e os parâmetros de rede $a = b = 6,288 \text{ \AA}$ e $c = 12,638 \text{ \AA}$, apresentando boa concordância com os valores experimentais disponíveis na literatura [19], isto é, $a = 6,193 \text{ \AA}$ e $c = 12,414 \text{ \AA}$.

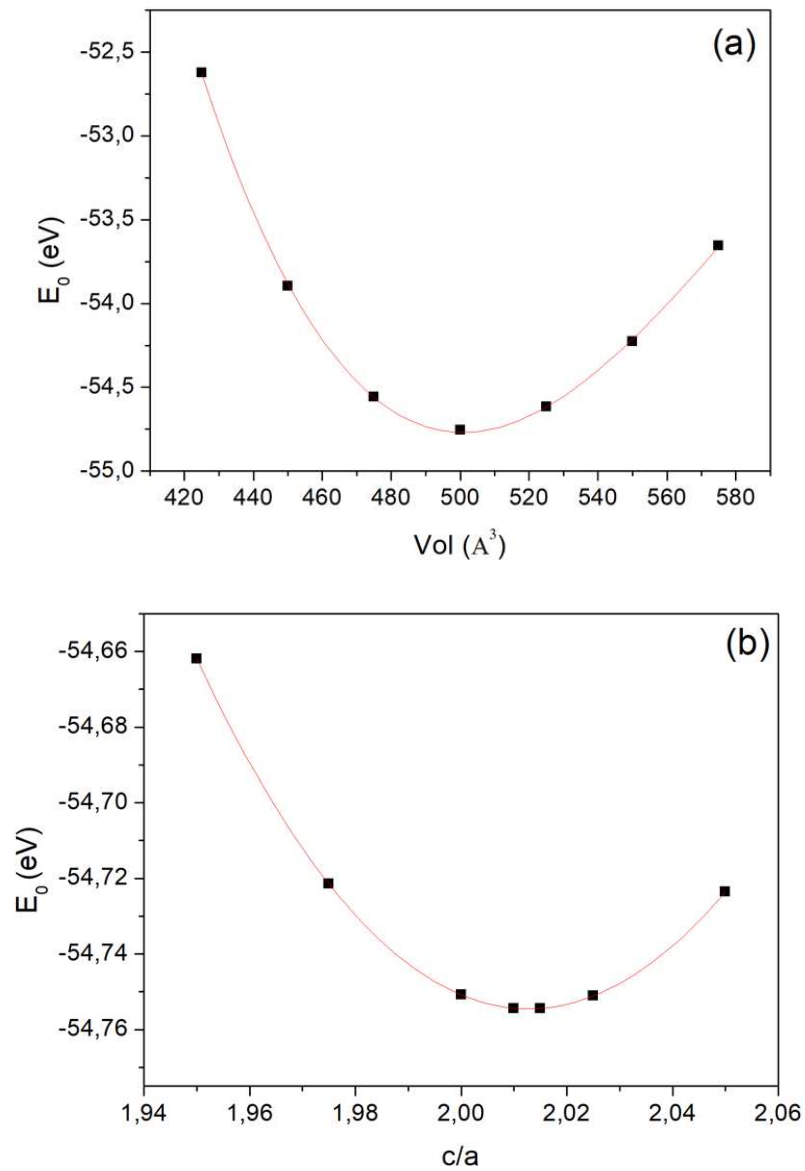


Figura 9. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para a estrutura CuInTe_2 .

De forma semelhante à estrutura CuInTe_2 e conforme mostrado nas **Figuras 10, 11, 12** e **13**, os volumes e os parâmetros de rede $a = b$ e c foram otimizados para as estruturas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InTe}_2$ nas concentrações de prata $x = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$.

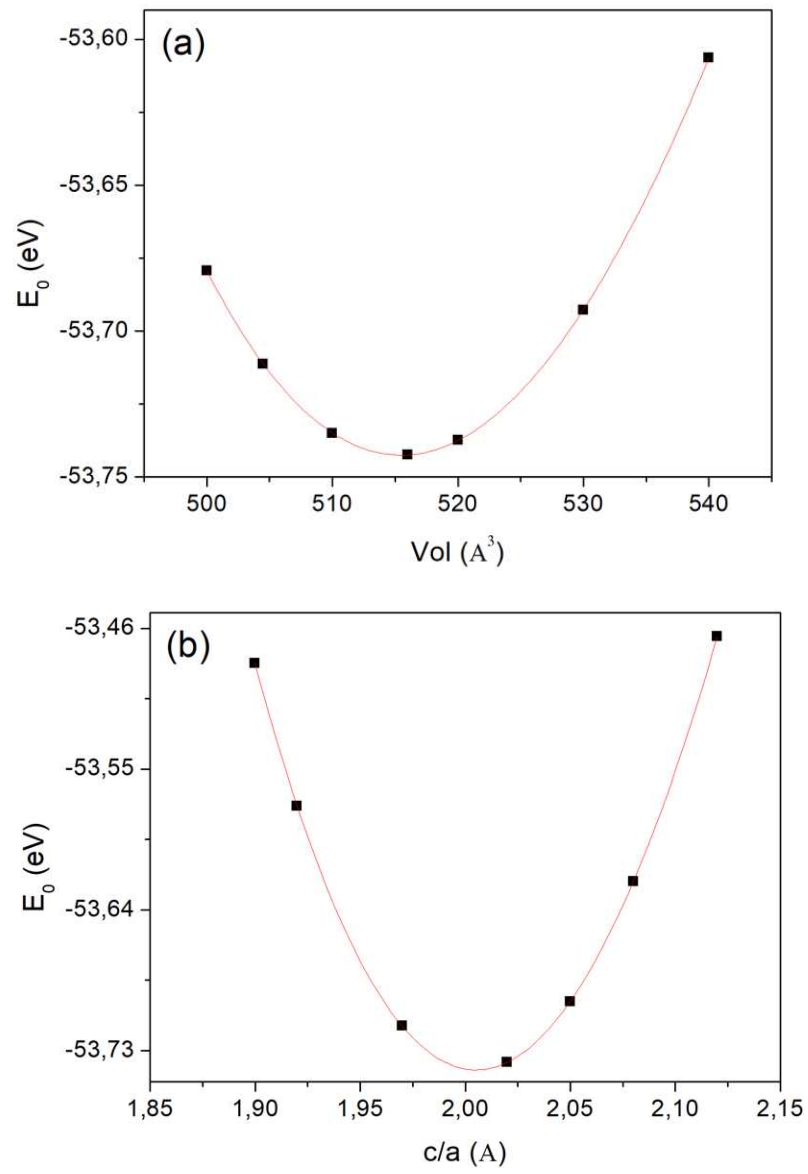


Figura 10. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{InTe}_2$.

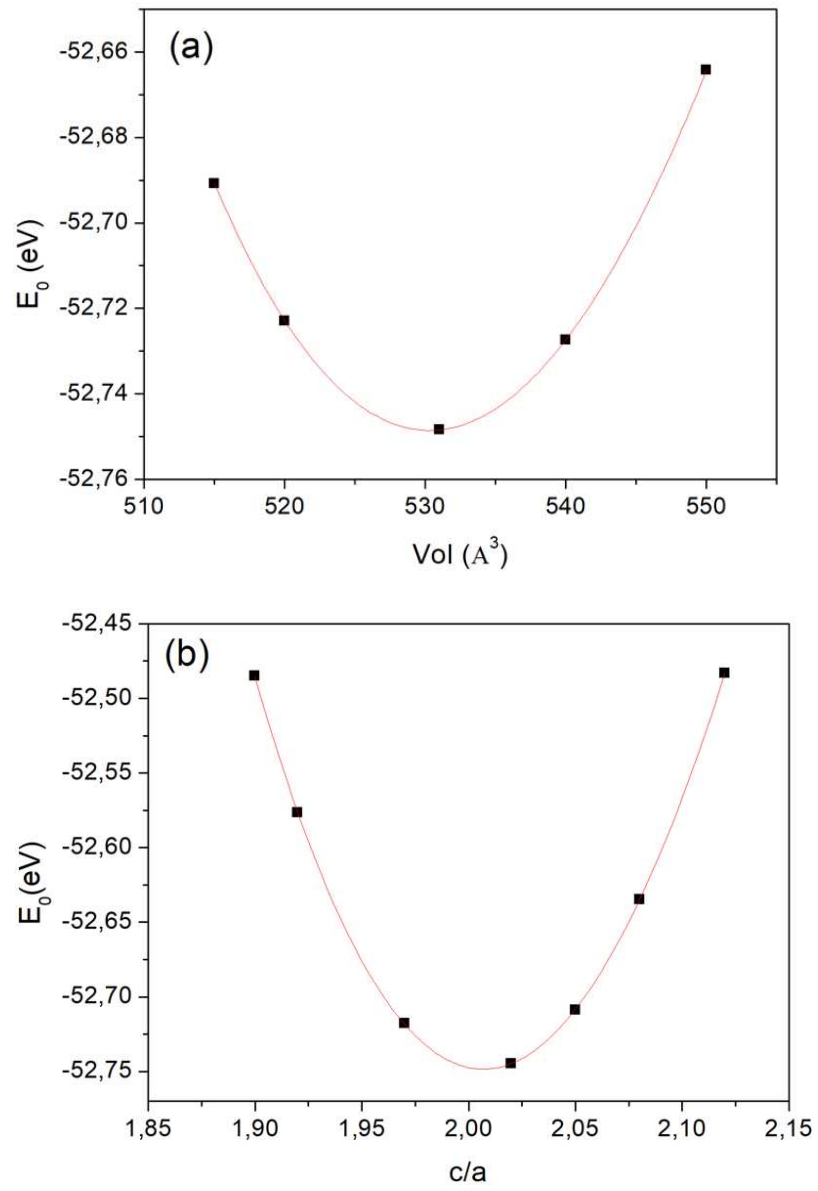


Figura 11. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas

$\text{Cu}_{0.50}\text{Ag}_{0.50}\text{InTe}_2$.

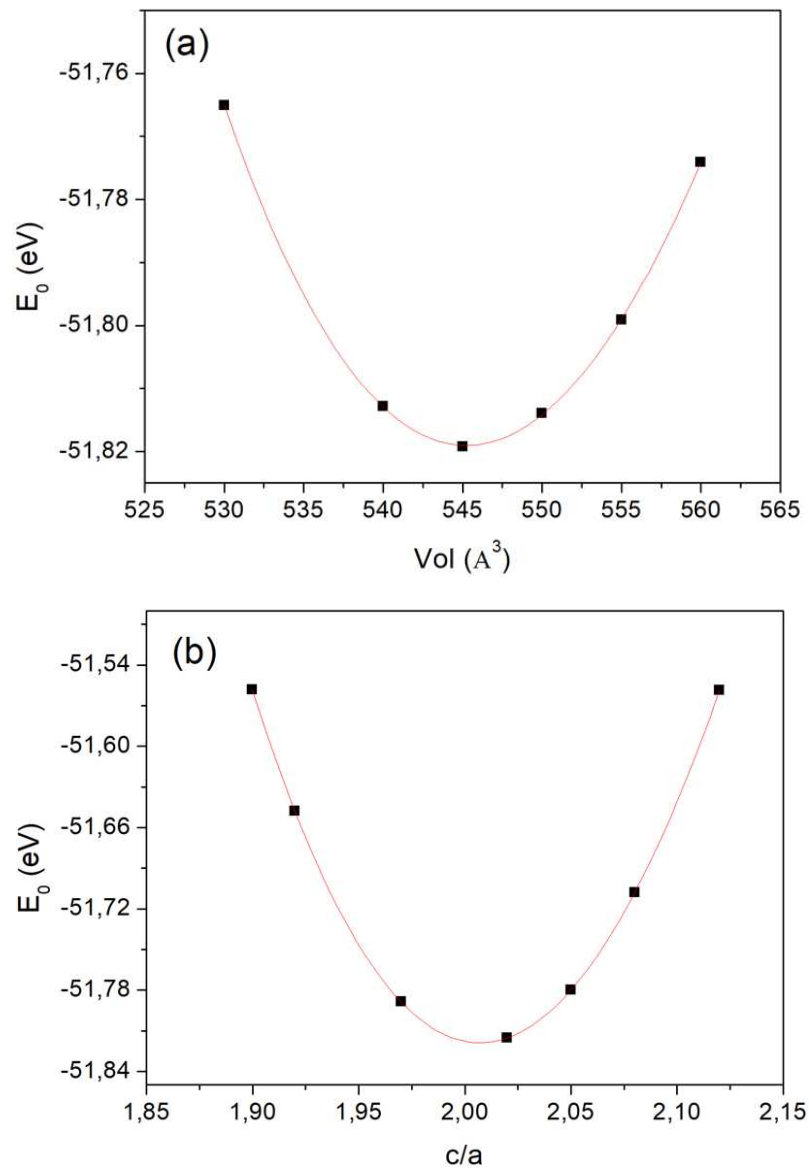


Figura 12. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{InTe}_2$.

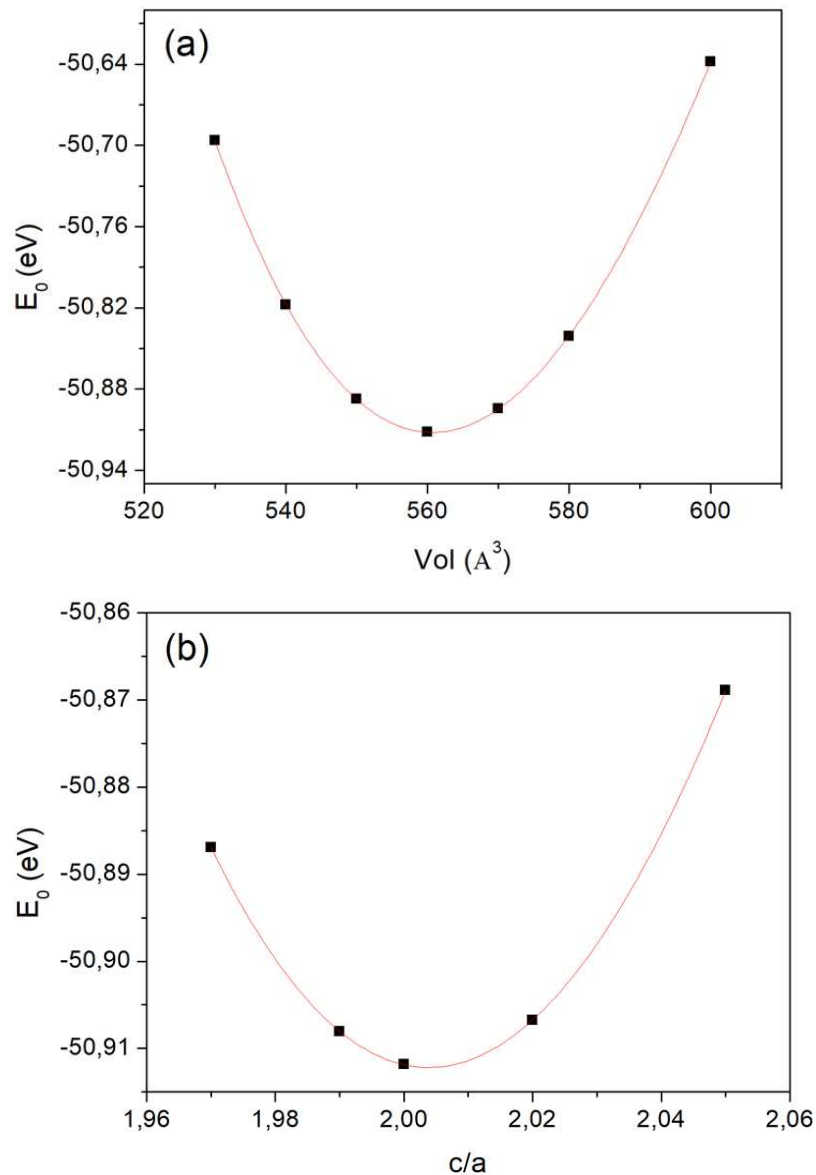


Figura 13. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas AgInTe_2 .

Através dos resultados obtidos para os parâmetros de rede das estruturas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InTe}_2$, observa-se que há uma dependência linear entre o volume e o parâmetro c com relação à concentração de Ag, como mostrado nas **Figuras 14 (a) e (b)**. Este comportamento também é observado experimentalmente [19]. Os resultados estão coerentes com o fato de o raio atômico da prata ($1,72 \text{ \AA}$) ser maior que o do cobre ($1,28 \text{ \AA}$), então fazendo que haja um aumento do volume da célula unitária. E conforme apresentado na **Tabela 2**, observa-se uma boa

concordância entre os valores dos parâmetros estruturais calculados e as medidas experimentais de difração de raios-x, disponíveis na literatura [19].

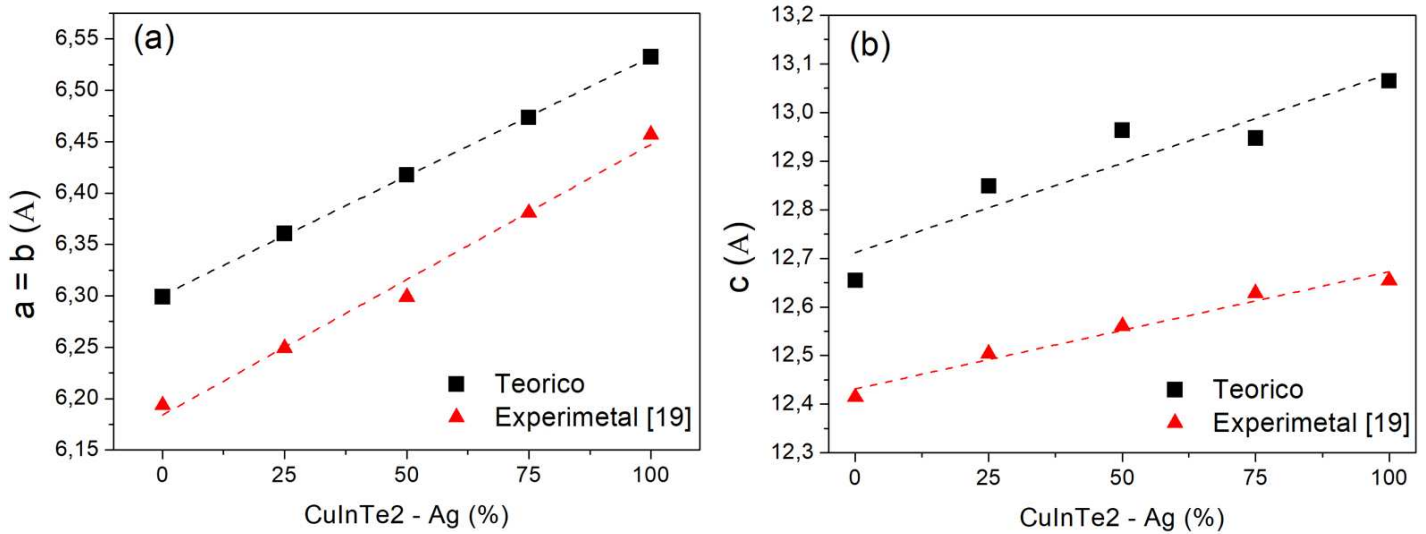


Figura 14. Valores calculados e experimentais [19] para os parâmetros a e b (a) e c (b) *versus* concentração (x) de prata no cristal de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InTe}_2$.

Tabela 2. Comparação entre os valores calculados e experimentais [19] para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InTe}_2$.

Sistema	a = b (Å)		c (Å)		Volume (Å ³)	
	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico
CuInTe₂	6,1936	6,2880	12,4144	12,6388	475	501
Cu_{0.75}Ag_{0.25}InTe₂	6,2491	6,3606	12,5041	12,8485	490	517
Cu_{0.5}Ag_{0.5}InTe₂	6,2988	6,4175	12,5602	12,9635	500	531
Cu_{0.25}Ag_{0.75}InTe₂	6,3806	6,4735	12,6280	12,947	515	545
AgInTe₂	6,4568	6,5323	12,6540	13,06	530	560

4.1.2 Propriedade Eletrônicas

Utilizado os parâmetros de rede otimizados, as estruturas de bandas e as densidades de estados foram determinadas. É sabido que o cálculo a partir do funcional de troca e correlação do tipo GGA-PBE subestima o *bandgap* [11,64]. Desta maneira, uma melhor descrição para os sistemas foram obtidas a partir da utilização do funcional meta-GGA mBJ (*Modified Becke-*

Johnson) [39]. A **Figura 15**, mostra a estrutura de bandas para o CuInTe_2 no caminho Y-G-X-N na primeira zona de Brillouin. Foi obtido um *bandgap* direto de 0,780 eV no ponto Gama, em boa concordância com outros descritos para este sistema na literatura, tais como: 0,95 eV [65], e o intervalo de 0,88 a 1,44 eV [11]

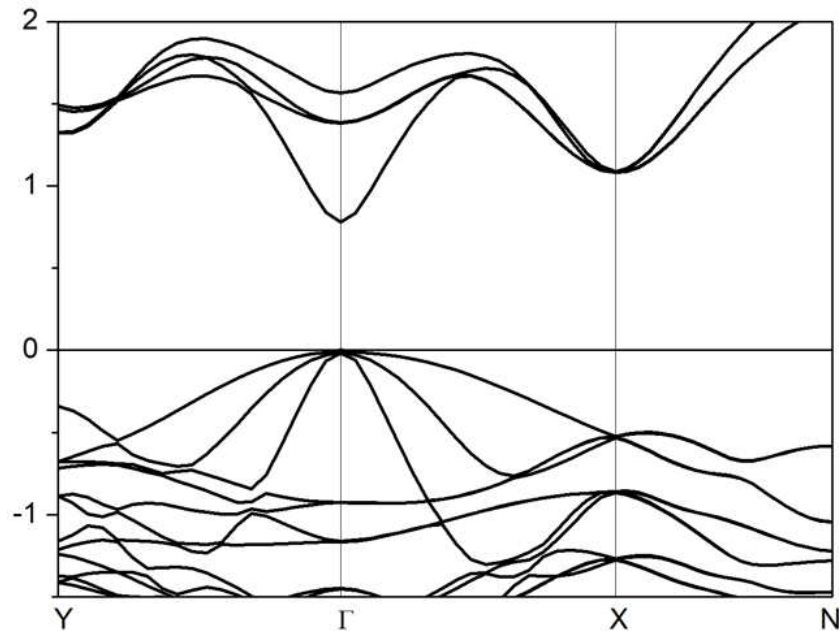


Figura 15. Estrutura de bandas para CuInTe_2 GGA-PBE com correção mBJ. $E_g = 0,78$ eV

A seguir foram calculadas as densidades de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) para a estrutura CuInTe_2 . A **Figura 16** (a) apresentada a TDOS onde a largura da banda de valência é entorno de 2,3 eV. De acordo com a densidade de estados parciais, mostrado na **Figura 16** (b), os estados de energia que formam a banda de valência possuem principalmente, caráter *d* proveniente do átomo de Cu. Já o fundo da banda de condução tem maior contribuição do átomo de In, proveniente dos subnível *s*, conforme mostrado na **Figura 16** (c). De acordo com a **Figura 16** (d), observa-se hibridização $\text{Te}(p)$ - $\text{Cu}(d)$ na banda valência, assim como $\text{Te}(p)$ - $\text{In}(s)$ na banda de condução.

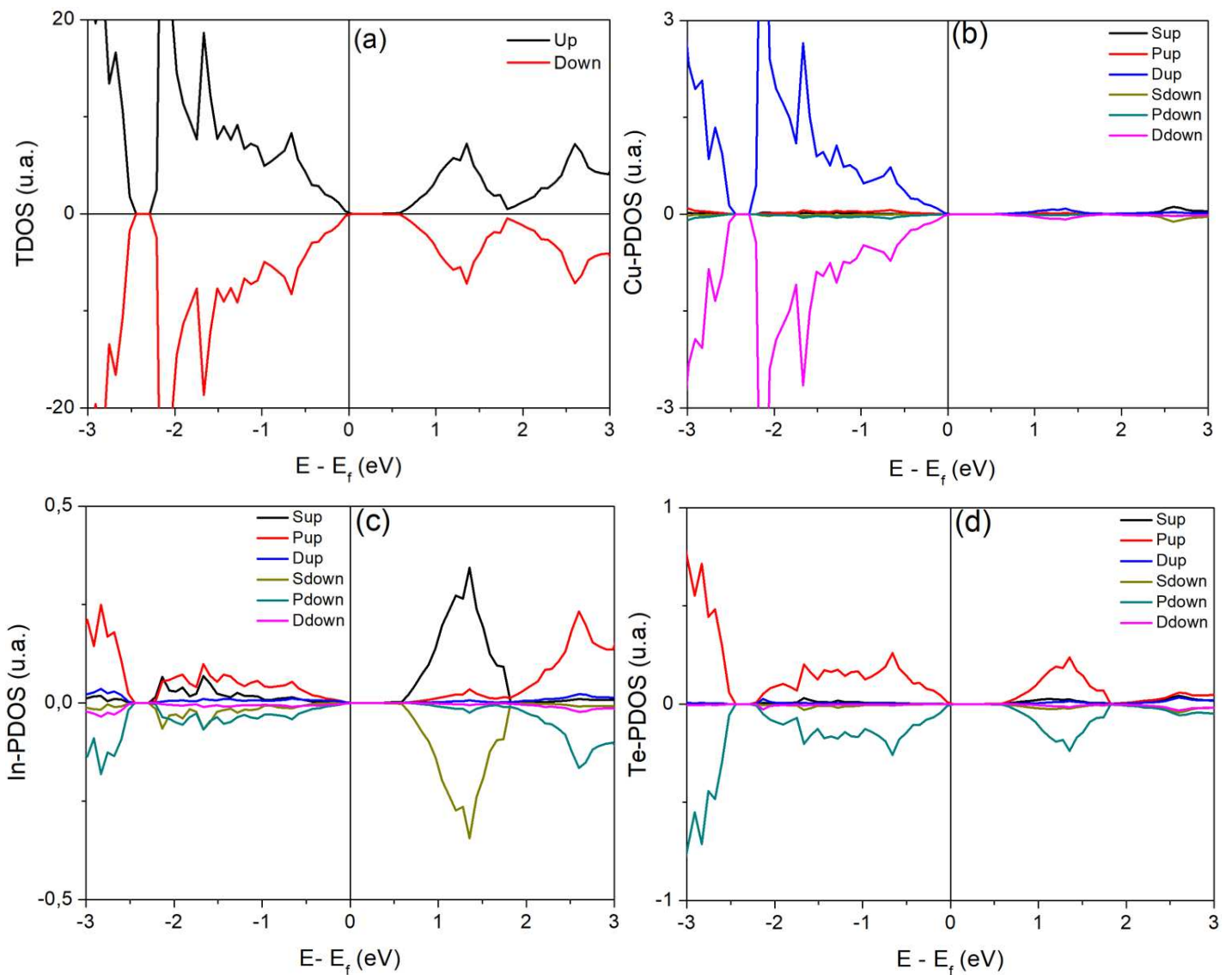


Figura 16. (a) TDOS (a) e PDOS GGA-PBE-mBJ. para os constituintes (b) Cu, (c) In e (d) Te para a estrutura CuInTe_2 .

Também foram calculadas a TDOS e a PDOS para o sistema AgInTe_2 , onde todos os átomos cobre foram substituídos por átomos de prata ($x = 1$). Na **Figura 17** (a) é apresentada a TDOS onde valor da largura da banda de valência é próximo a 5 eV.

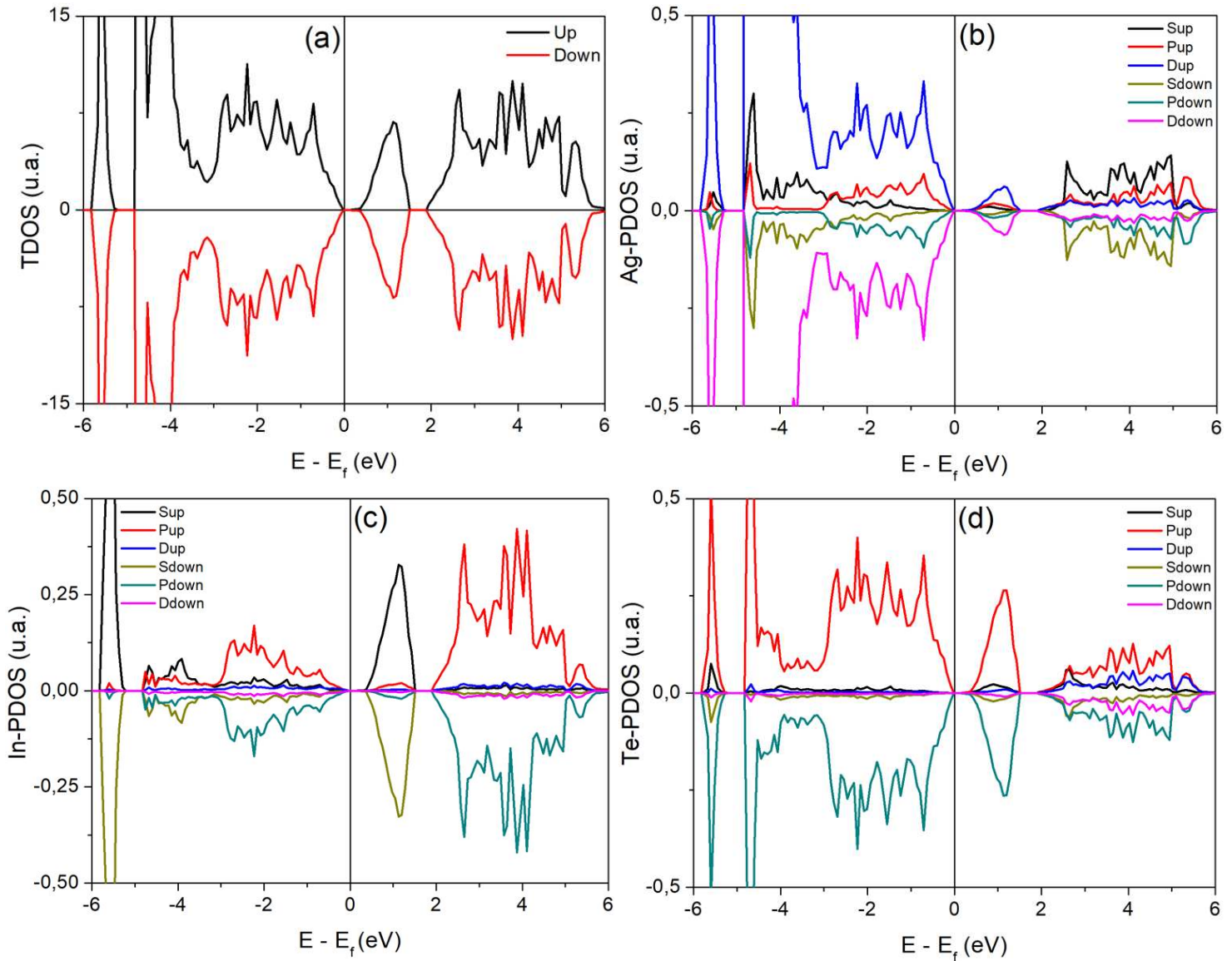


Figura 17. (a) TDOS (a) e PDOS GGA-PBE-mBJ. para os constituintes (b) Ag, (c) In e (d) Te para a estrutura AgInTe_2

Também é observado através da PDOS que a banda de valência é principalmente formada por estados de energia com carácter d da prata **Figura 17** (b), com uma pequena presença de sub-níveis p . Em comparação com a PDOS do sistema CuInTe_2 , a banda de valência tem carácter principalmente do sub-nível d do cobre. Por sua vez, os subníveis s e p do átomo de índio contribui em grande parte para a formação da banda de condução, conforme mostrado na **Figura 17** (c). E por fim, nota-se as hibridizações $\text{Te}(p)\text{-Ag}(d)$ na banda valência, assim como $\text{Te}(p)\text{-In}(s)$ na banda de condução, conforme visto na **Figura 17** (d). Este comportamento é semelhante ao do sistema CuInTe_2 . Comparando-se as TDOS dos dois

sistemas, observou-se que a largura da banda de valência da estrutura contendo Cu é de aproximadamente 2 eV enquanto que para o sistema com Ag é próximo a 5 eV, observando assim um aumento de ~ 3 eV devido à substituição de cobre por prata.

4.1.3 Propriedades Termoelétricas

As variáveis termoelétricas foram obtidas através da utilização das funções de Wannier (MLWF), baseando-se na teoria de transporte de Boltzmann implementados nos códigos Wannier90 e BoltzWann [55]. Os detalhes dos passos realizados estão apresentados no capítulo Metodologia.

A partir do cálculo da estrutura de bandas, realizado através do pacote computacional VASP, obteve-se também as estruturas de bandas a partir de um processo de interpolação, onde as funções MLWFs foram utilizadas. Este cálculo foi realizado através do pacote computacional Wannier90 [66]. A **Figura 18** mostra, para o CuInTe_2 , o comparativo dos resultados obtidos para a estrutura de bandas através dos cálculos de primeiros princípios e os utilizando as MLWFs. Pode-se notar boa concordância entre os resultados. A energia de Fermi foi ajustada no zero.

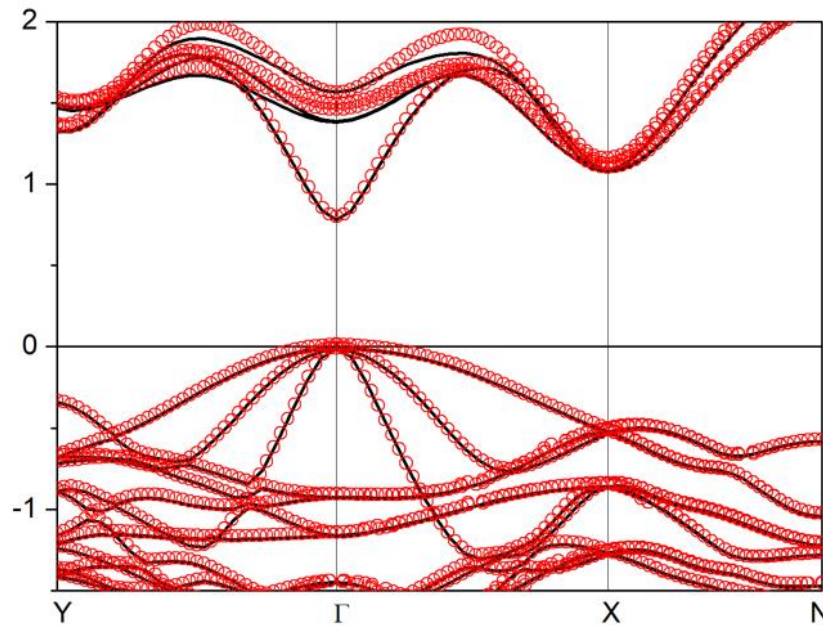


Figura 18 Estrutura de bandas para o sistema CuInTe_2 calculadas utilizando as MLWF (círculos vermelhos) sobreposta as dos cálculos de primeiros princípios (VASP) GGA-PBE-mBJ. A Energia de Fermi (E_F) foi ajustada no zero.

Igualmente ao CuInTe_2 , calculou-se a estrutura de bandas para o AgInTe_2 , a partir de cálculos de primeiros princípios utilizado para o termo de troca e correlação o GGA-PBE, incluindo a correção mBJ. Também foi realizada interpolação a partir das funções MLWF. Ambos os cálculos apresentaram boa concordância, como pode ser observado na **Figura 19**. A estrutura AgInTe_2 apresentou um *bandgap* direto no ponto gama de 0,856 eV, em boa concordância com os resultados experimentais de 0,96 – 1,04 [67].

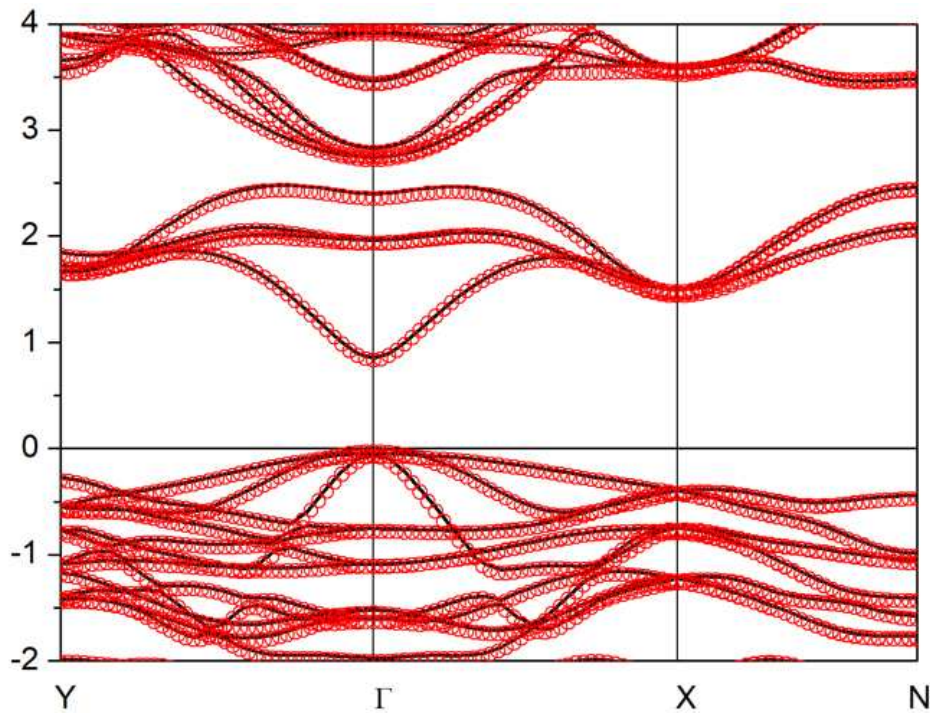


Figura 19 Estrutura de bandas para o sistema AgInTe_2 calculadas utilizando as MLWF (círculos vermelhos) sobreposta as dos cálculos de primeiros princípios GGA-PBE-mBJ ($E_g = 0,856 \text{ eV}$). A Energia de Fermi (E_f) foi ajustada no zero.

A partir das estruturas de bandas, foram calculadas as propriedades termoelétricas dos sistemas CuInTe_2 e AgInTe_2 . A **Figura 20** apresenta os resultados teóricos e experimentais [19] para o coeficiente de Seebeck (S) *versus* Temperatura. Para o CuInTe_2 , o melhor ajuste entre a curva teórica e as medidas experimentais ocorreu para altas temperaturas $560 \text{ K} \sim 850 \text{ K}$. Neste caso, tomando como referência a energia de Fermi (E_f), a diferença entre potencial químico μ e a energia de Fermi é $\mu - E_f = 0,3733 \text{ eV}$. Já para a estrutura AgInTe_2 , observe-se que os valores teóricos estão superestimados. Apesar disso, observa-se que o comportamento da curva teórica se assemelha muito com o da curva experimental, ou seja, o coeficiente Seebeck decresce com o aumento da temperatura. Neste caso, $\mu - E_f = 0,0248 \text{ eV}$. Por fim o caráter positivo de S , confirmam que os sistemas CuInTe_2 e AgInTe_2 são semicondutores do tipo-p.

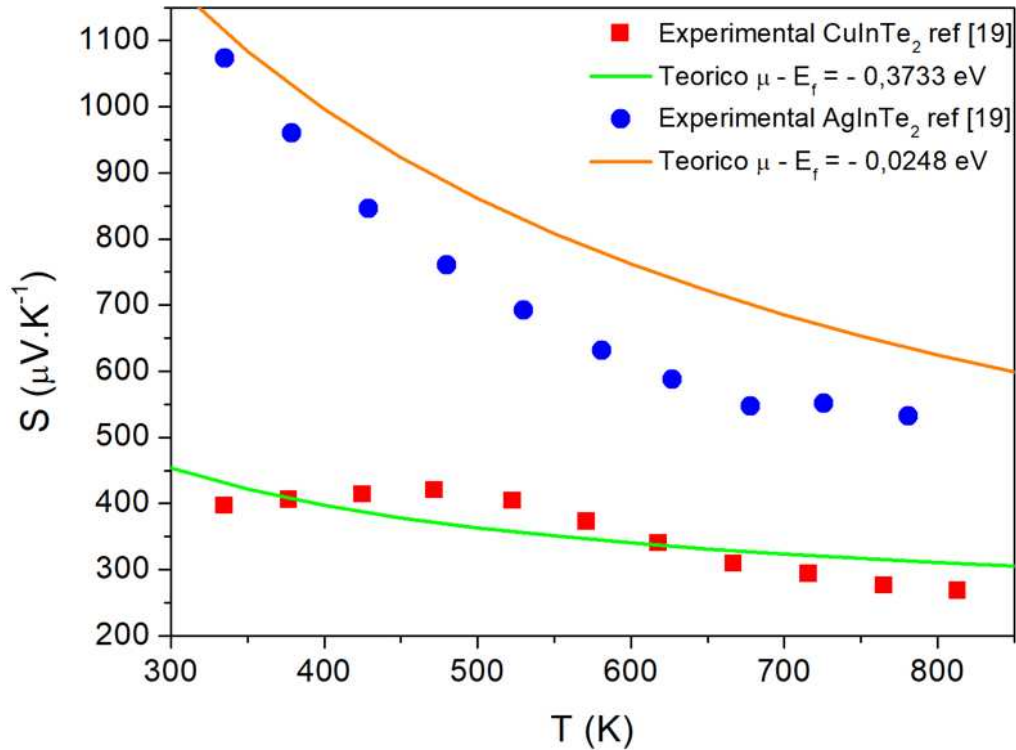


Figura 20. Resultados teóricos e experimentais [19] para o coeficiente de Seebeck (S) versus Temperatura para os sistemas CuInTe_2 e AgInTe_2 .

Após a análise do coeficiente Seebeck e da determinação do potencial químico ($\mu - E_f$), o tempo de relaxação, τ (fs), foi obtido para os sistemas CuInTe_2 e AgInTe_2 a partir dos ajustes das curvas teóricas com os dados experimentais para a condutividade elétrica (σ) em função da temperatura T . A **Figura 21** mostra que para $\tau = 4$ fs uma boa concordância no comportamento crescente de σ é observada para o CuInTe_2 , principalmente para altas temperaturas ($T > 600$ K). Também é observado que a presença de prata nessa estrutura do tipo calcopirita reduz de forma significativa a condutividade elétrica, com pode ser visto para AgInTe_2 .

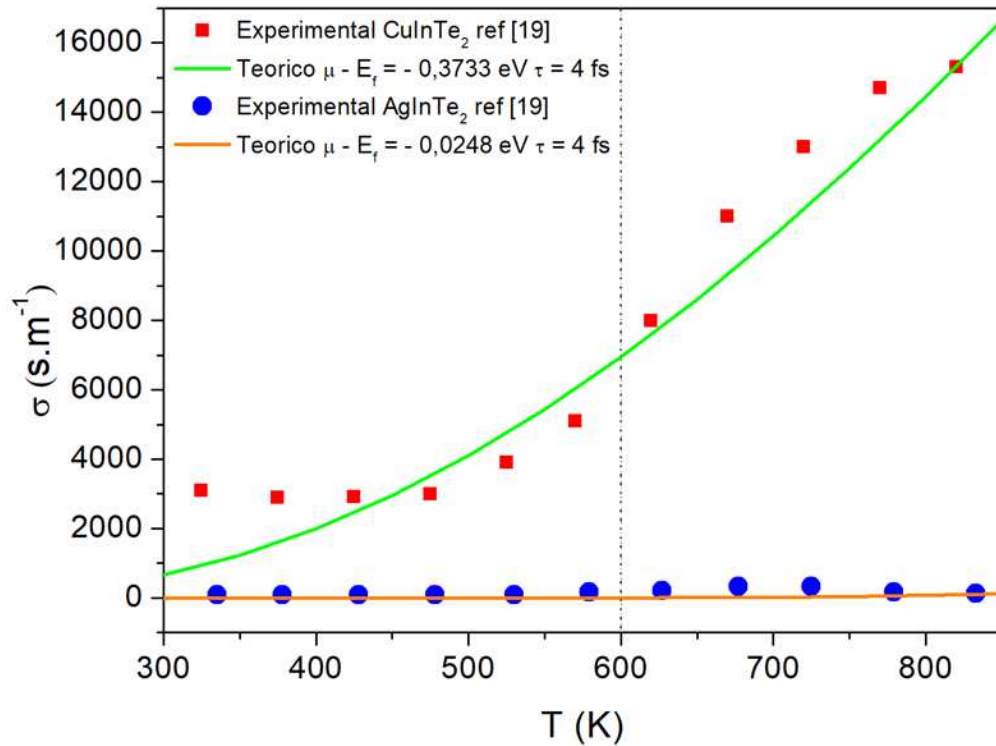


Figura 21. Condutividade elétrica (σ) versus Temperatura para os sistemas CuInTe_2 e AgInTe_2 .

O fator de potência ($S^2 \cdot \sigma$) também foi determinado. Conforme mostrado na **Figura 22**, para o CuInTe_2 observou-se boa concordância entre a curva teórica e os dados experimentais para o intervalo de temperatura 525-660 K. Já para a estrutura AgInTe_2 , observa-se boa concordância para a faixa de temperatura 325-540 K. Neste caso o resultado teórico subestima os valores do fator de potência.

Por fim, nesta seção foram apresentados os resultados teóricos para propriedades termoelétricas dos sistemas CuInTe_2 e AgInTe_2 . A partir de cálculos de primeiros princípios em conjunção com as funções especiais de Wannier (MLWF), o coeficiente Seebeck, a condutividade elétrica e o Fator de Potência foram comparados com medidas experimentais disponíveis na literatura [19]. Observou-se que os resultados teóricos tiveram boa concordância com as medidas experimentais para intervalos específicos de temperatura. Esta limitação de previsão pode ser justificada pelo fato do modelo ser realizado na condição de banda rígida e considerando o tempo de relaxação constante. Além disso, apenas foi considerado a

contribuição eletrônica pra tais grandezas, não sendo levado em conta a contribuição dos efeitos vibracionais da rede (fônons). E de forma conclusiva, pode-se inferir que nos intervalos de temperatura onde ocorreu melhor concordância entre os valores teóricos e experimentais a contribuição eletrônica é mais significativa quando comparada com a contribuição da rede.

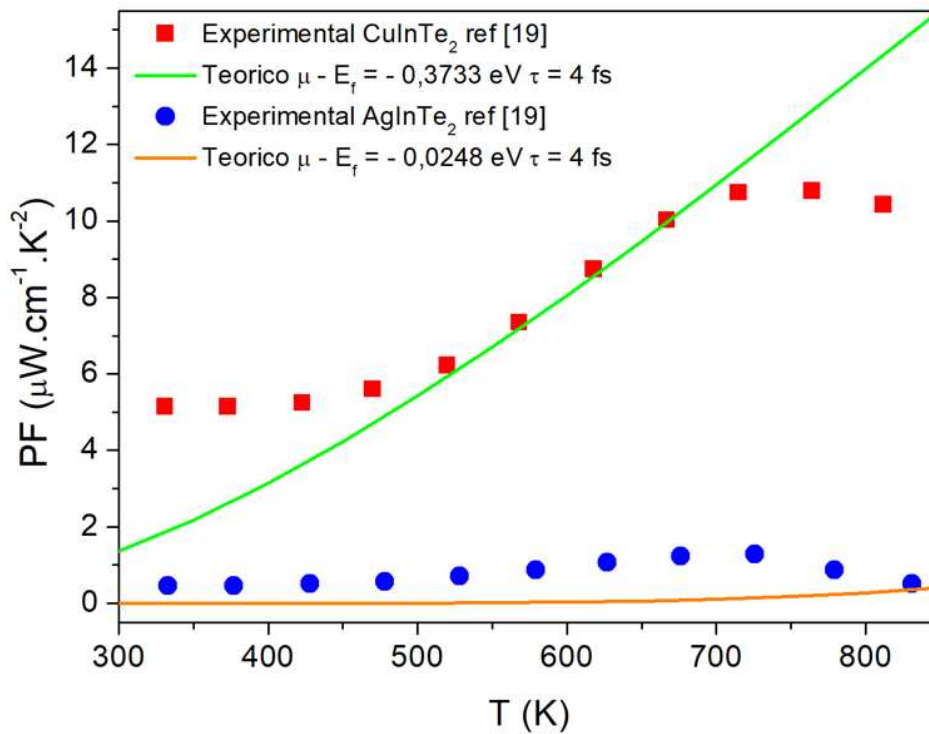


Figura 22. Fator de Potência ($S^2 \cdot \sigma$) versus Temperatura para o sistema CuInTe₂ e AgInTe₂.

4.2 Sistema 2 – Cu_{1-x}Ag_xGaTe₂

4.2.1 Propriedades Estruturais

Semelhante ao estudo apresentado, na sessão 4.1, o estudo das propriedades estruturais também foi realizado para os sistemas Cu_{1-x}Ag_xGaTe₂. A partir do *mesh* de pontos *k*'s (6x6x3), energia de corte E_{cut} (350 eV) e utilizando o funcional GGA-PBE-PAW, o volume e os parâmetros de rede $a = b$ e c foram inicialmente otimizados para o sistema puro CuGaTe₂, como mostrado nas **Figura 23 (a) e (b)**, onde obteve-se um volume de 455 Å³, sendo $a = b = 6.104$

\AA e $c = 12.148 \text{\AA}$. Já as **Figuras 24 a 27**, mostram as curvas de otimização dos volumes e os parâmetros de rede em função da energia total para os sistemas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaTe}_2$ para as concentrações de prata $x = 0,25; 0,50; 0,75$ e 1 . A Tabela 3 mostra os valores otimizados para V , a , b e c .

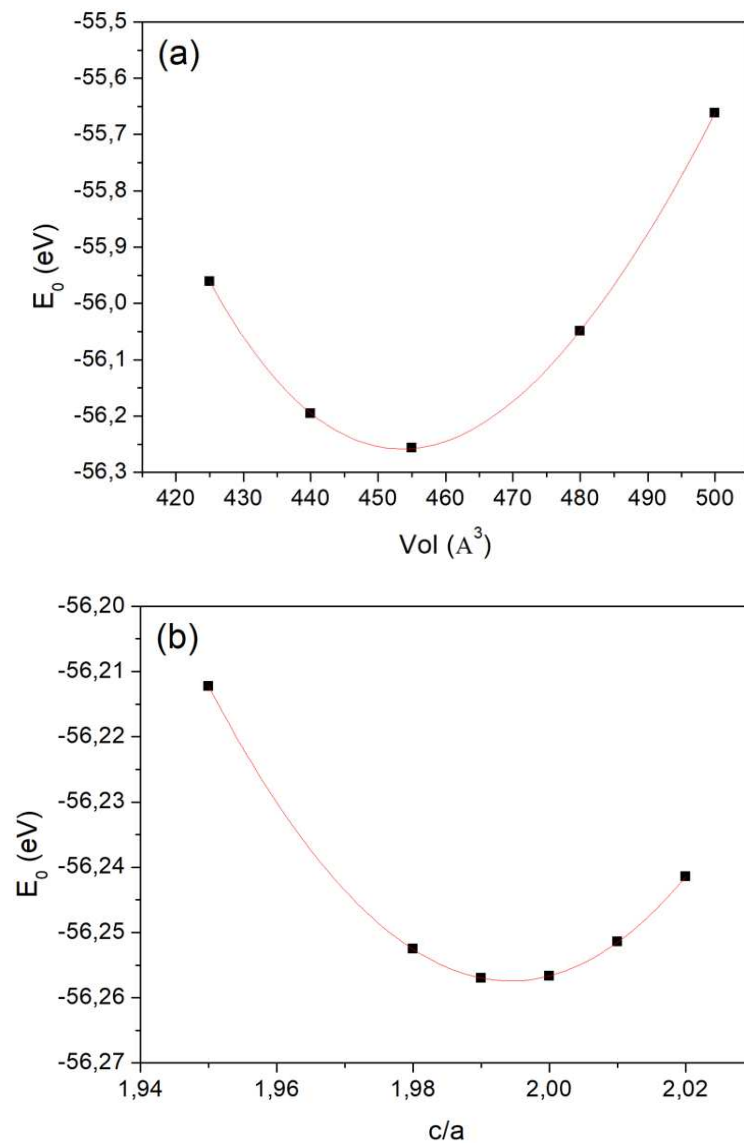


Figura 23 Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para estrutura CuGaTe_2 .

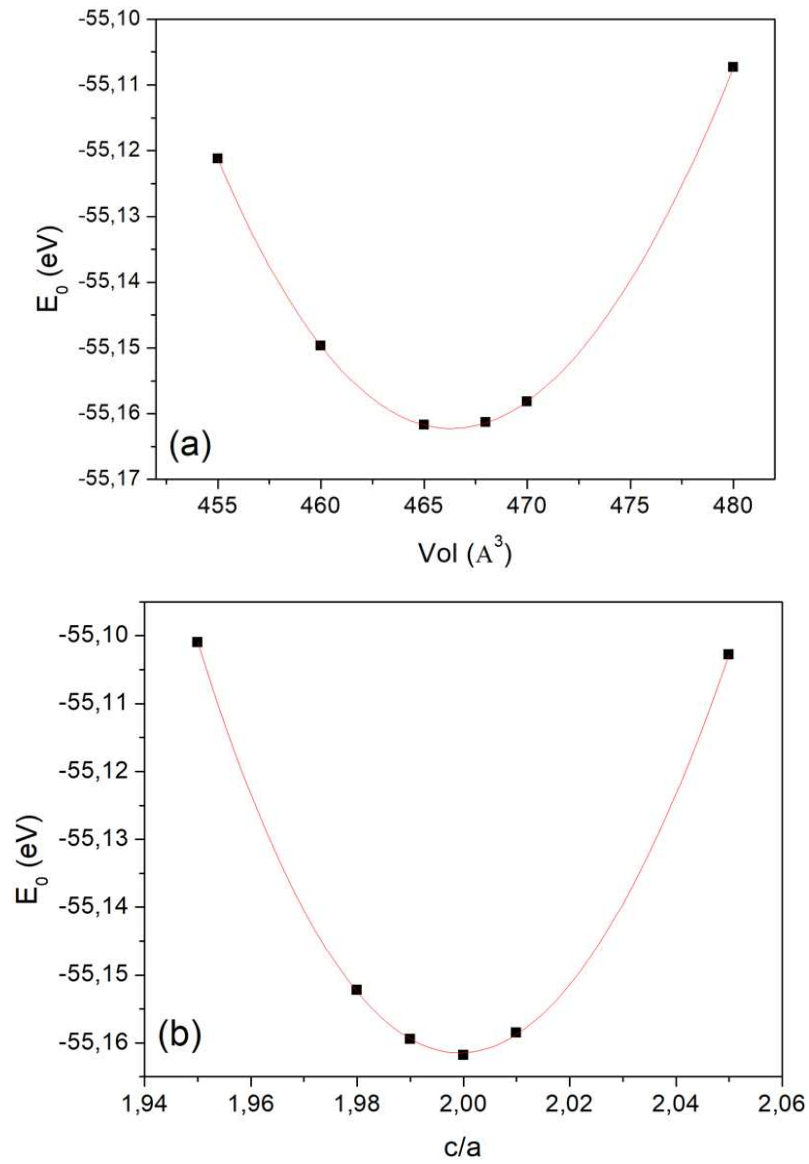


Figura 24 Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para estrutura

$\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{GaTe}_2$.

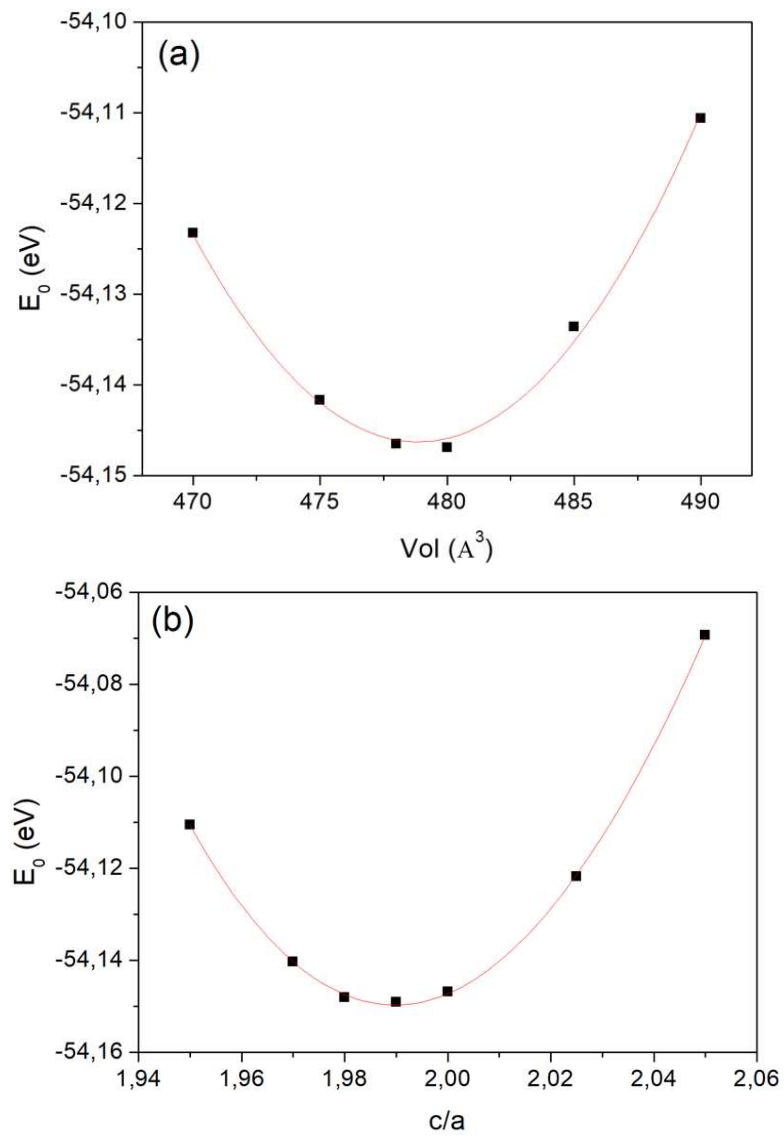


Figura 25 Energia E_0 versus Volume (a) e Parâmetro c (b) para estrutura

Cu_{0.50}Ag_{0.50}GaTe₂.

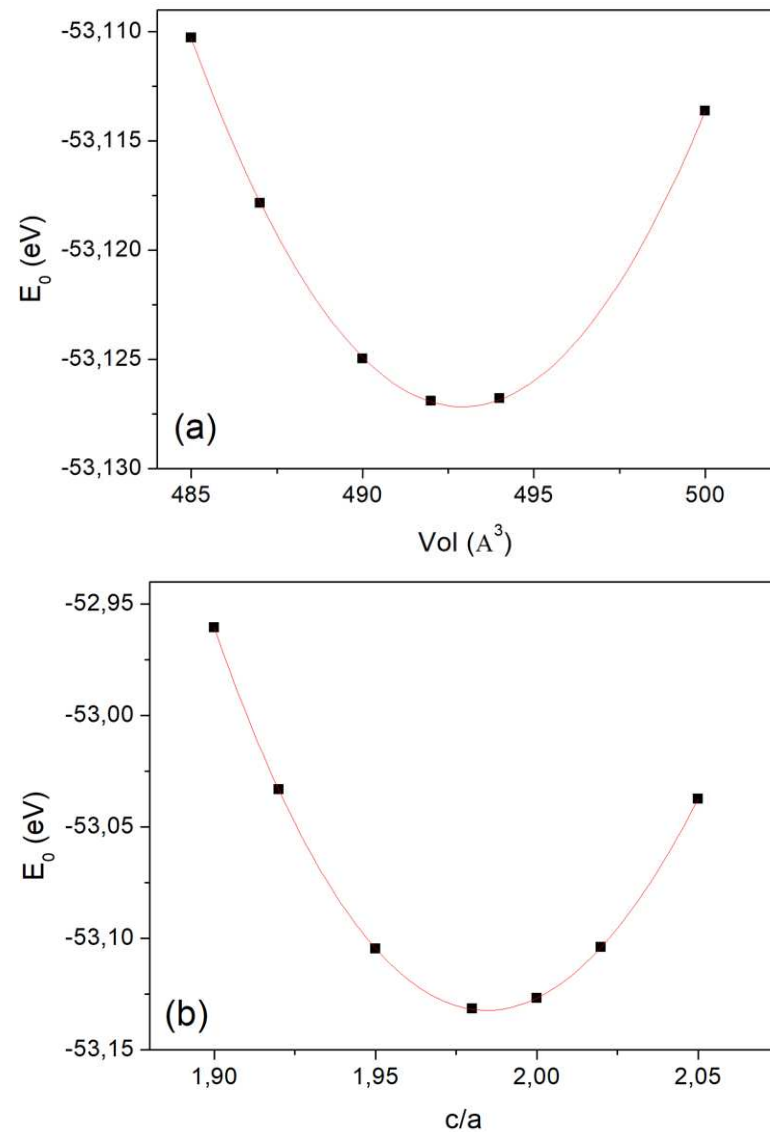


Figura 26 Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para estrutura $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{GaTe}_2$.

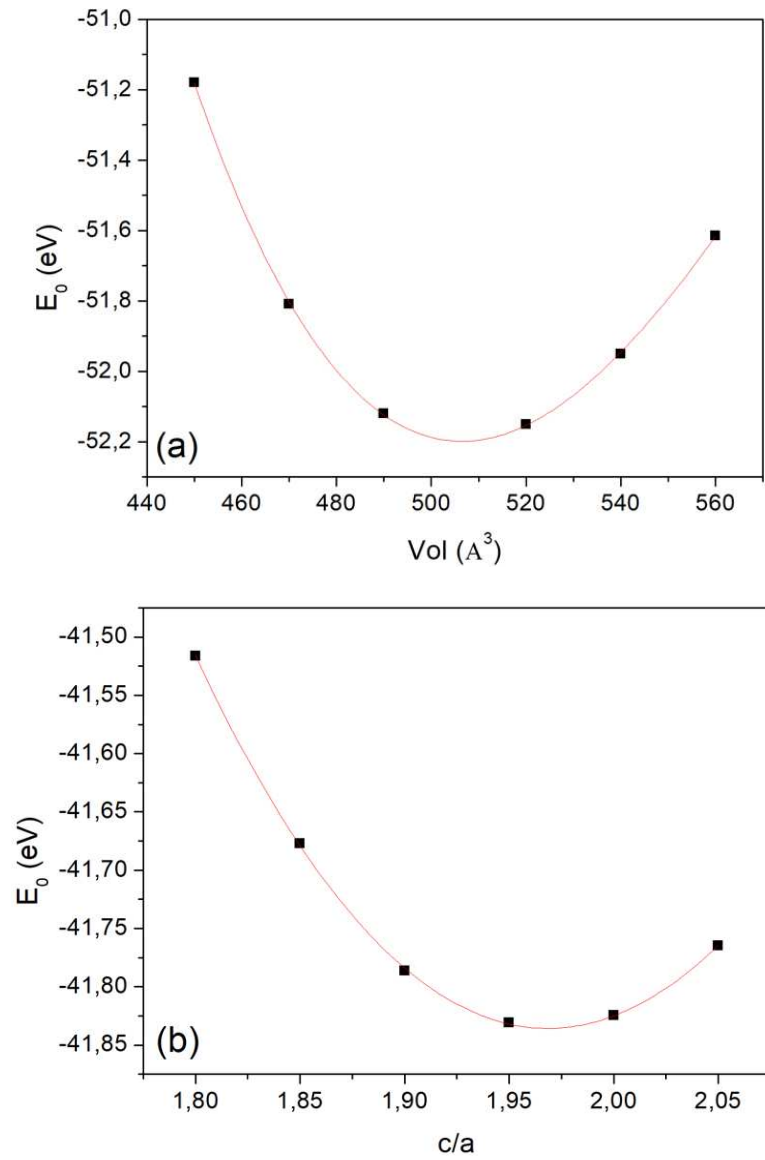


Figura 27 Energia E_0 versus Volume (a) e Parâmetro c (b) para estrutura AgGaTe₂.

Tabela 3: Comparação entre valores teóricos (T) e experimentais (E) para os parâmetros de rede a, b e c e volume (V) dos sistemas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaTe}_2$.

Sistema	a = b (Å)		c (Å)		V (Å ³)		(*)
	E[68]	T	E[68]	T	E*	T	
CuGaTe₂	6,02	6,104	11,94	12,148	432*	455	
Cu_{0.75}Ag_{0.25}GaTe₂	6,08	6,150	11,97	12,300	442*	465	
Cu_{0.5}Ag_{0.5}GaTe₂	6,13	6,214	11,99	12,370	450*	480	
Cu_{0.25}Ag_{0.75}GaTe₂	6,23	6,274	12,00	12,423	465*	493	
AgGaTe₂	6,29	6,345	11,95	12,500	472*	506	

calculados manualmente, com auxílio do programa VESTA

As Figuras 28 (a) e (b) mostram a tendência de crescimento linear dos parâmetros de rede a=b e c em função da concentração de prata para os sistemas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaTe}_2$. São apresentados de forma comparativa os resultados teóricos e experimentais [68]. Pode-se observar boa concordância.

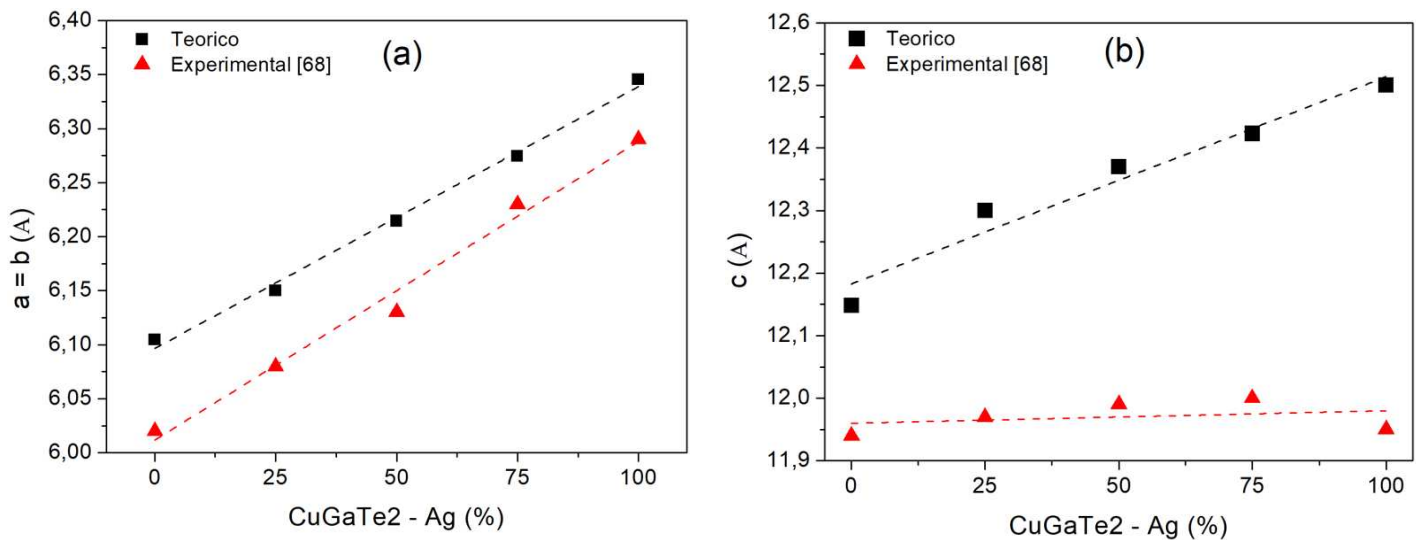


Figura 28 Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuGaTe_2 .

4.2.2 Propriedades eletrônicas

A partir dos parâmetros de rede otimizados, realizou-se o estudo da estrutura eletrônica do $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaTe}_2$ a partir da determinação das estruturas de bandas e as densidades de estados. A fim de obter um melhor resultado para o *bandgap*, utilizou-se o funcional meta-GGA mBJ (*Modified Becke-Johnson*) [39]. De acordo com a **Figura 29**, o resultado do cálculo da estrutura de bandas para o sistema CuGaTe_2 mostra um gap direto, no ponto gama, igual 0,898 eV. Neste caso, um valor menor que o experimental 1,23 eV [67].

As estruturas de bandas também foram obtidas a partir da interpolação das funções MLWFs, através do pacote computacional Wannier90 [66]. A **Figura 29** mostra o comparativo dos resultados obtidos para a estrutura de bandas através dos cálculos de primeiros princípios e a partir das MLWFs. Pode-se notar boa concordância entre os resultados. A energia de Fermi foi ajustada no zero.

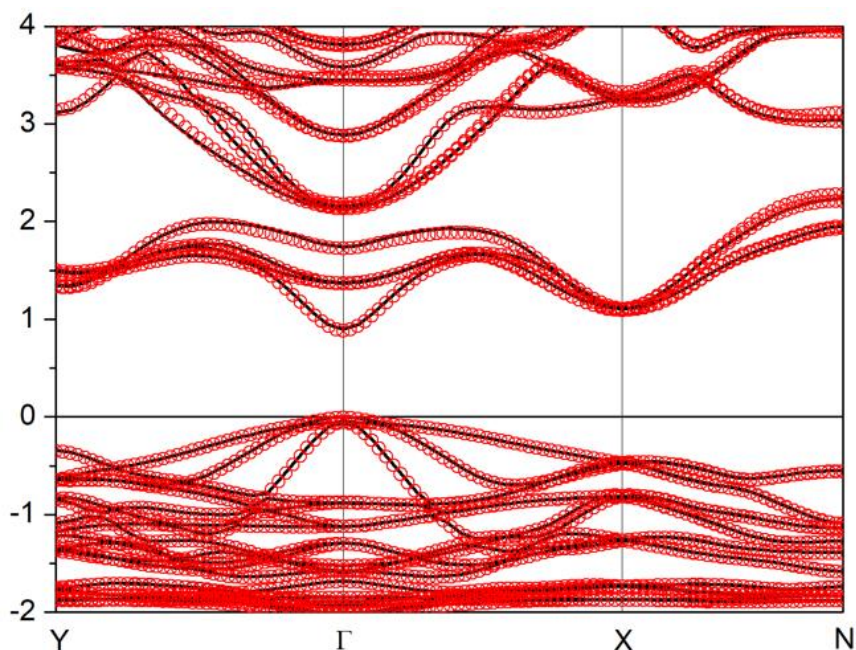


Figura 29 Estrutura de bandas CuGaTe_2 calculadas por funções de wannier (círculos vermelhos) sobreposta as de cálculos de primeiros princípios GGA-PBE-mBJ ($E_g = 0,898$ eV). Energia de Fermi (E_F) se encontra no zero.

O mesmo foi realizado para a determinação da estrutura de bandas para o AgGaTe_2 como pode ser visto na **Figura 30**. O *bandgap* obtido foi de 1,04 eV.

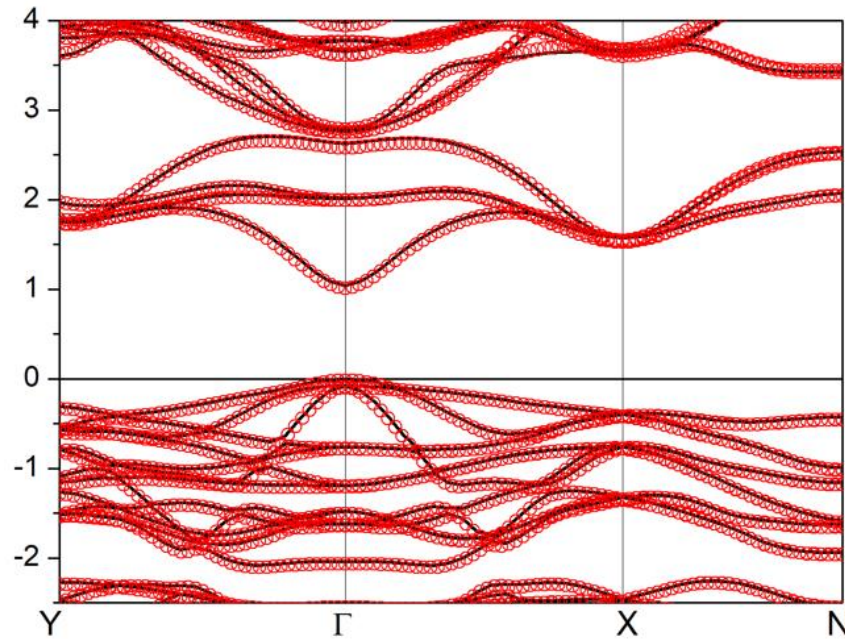


Figura 30 Estrutura de bandas AgGaTe_2 calculadas por funções de wannier (círculos vermelhos) sobreposta as de cálculos de primeiros princípios GGA-PBE-mBJ ($E_g = 1,04$ eV). Energia de Fermi (E_F) se encontra no zero.

Observou-se que a substituição de cobre por prata faz o *bandgap* aumentar, sendo a diferença entre as duas estruturas CuGaTe_2 e AgGaTe_2 igual a 0,142 eV. As densidades de estados também foram obtidas para as estruturas de CuGaTe_2 e AgGaTe_2 , conforme mostrado nas **Figura 31 e 32**.

A **Figura 31 (a)** mostra a densidade de estados total calculada para o sistema CuGaTe_2 , indicando uma largura de banda de valência igual a 2 eV. A PDOS mostrada na **Figura 31 (b)**, indica uma forte contribuição dos sub-níveis *d* do cobre na banda de valência. Já a banda de condução possui principalmente caráter *s* dos átomos de gálio, conforme mostrado na **Figura 31 (c)**. A **Figura 31 (d)** indica a contribuição do sub-nível *p* dos átomos de Te, tanto na banda de valência, quanto na banda de condução.

A **Figura 32 (a)** mostra a densidade de estados total calculada para o sistema AgGaTe_2 , indicando uma largura de banda de valência ~ 4 eV. Para a densidade de estados parcial do átomo de Ag **Figura 32 (b)**, notamos uma grande contribuição do sub-nível d na banda de valência. A banda de condução tem forte caráter s dos átomos de gálio, como pode ser visto na **Figura 32 (c)**. A **Figura 31 (d)** indica a contribuição do sub-nível p dos átomos de Te, tanto na banda de valência, quanto na banda de condução.

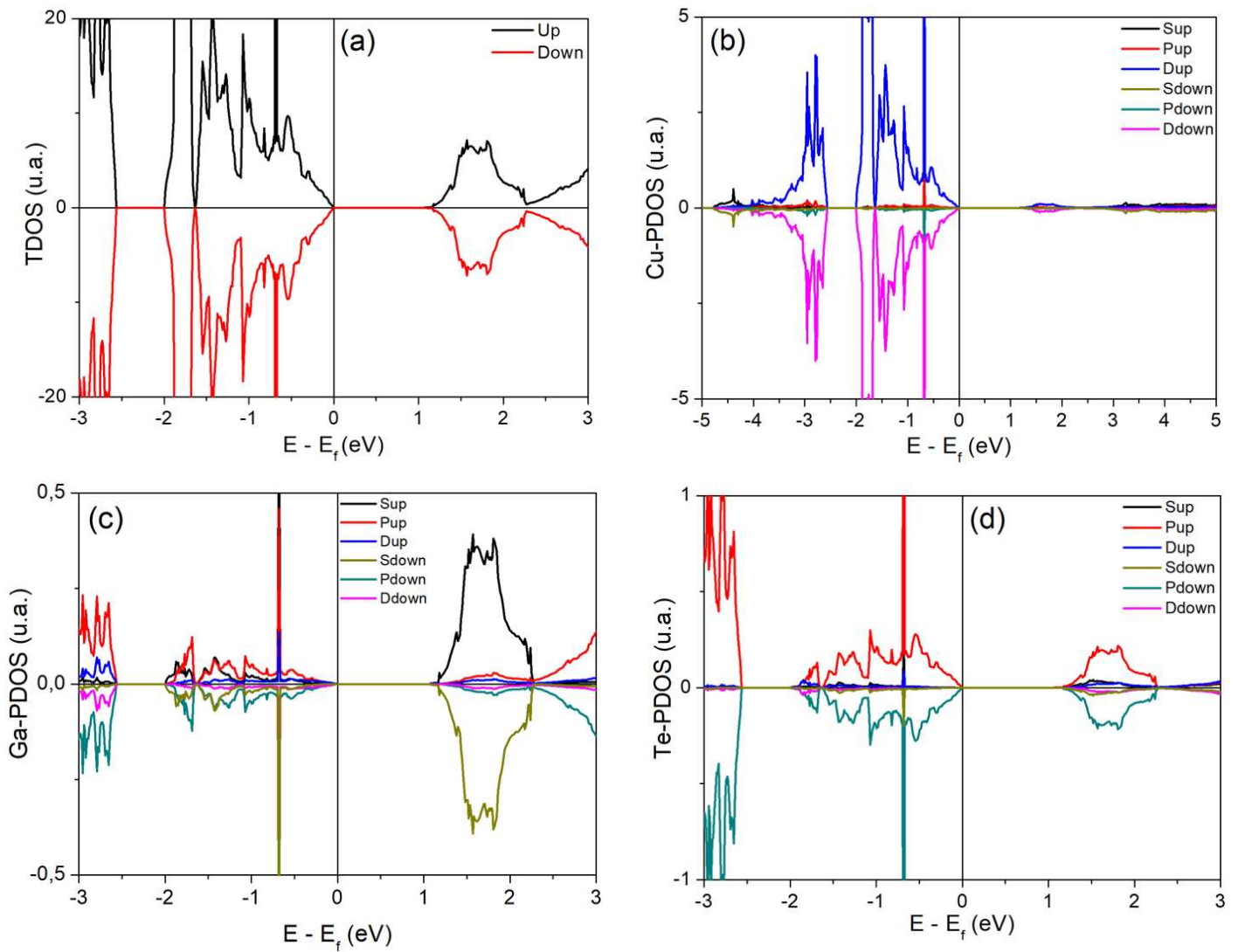


Figura 31 Densidade de estados totais (a) e parciais GGA-PBE-mBJ dos átomos de Cu (b), Ga (c) e Te (d) para a estrutura CuGaTe₂.

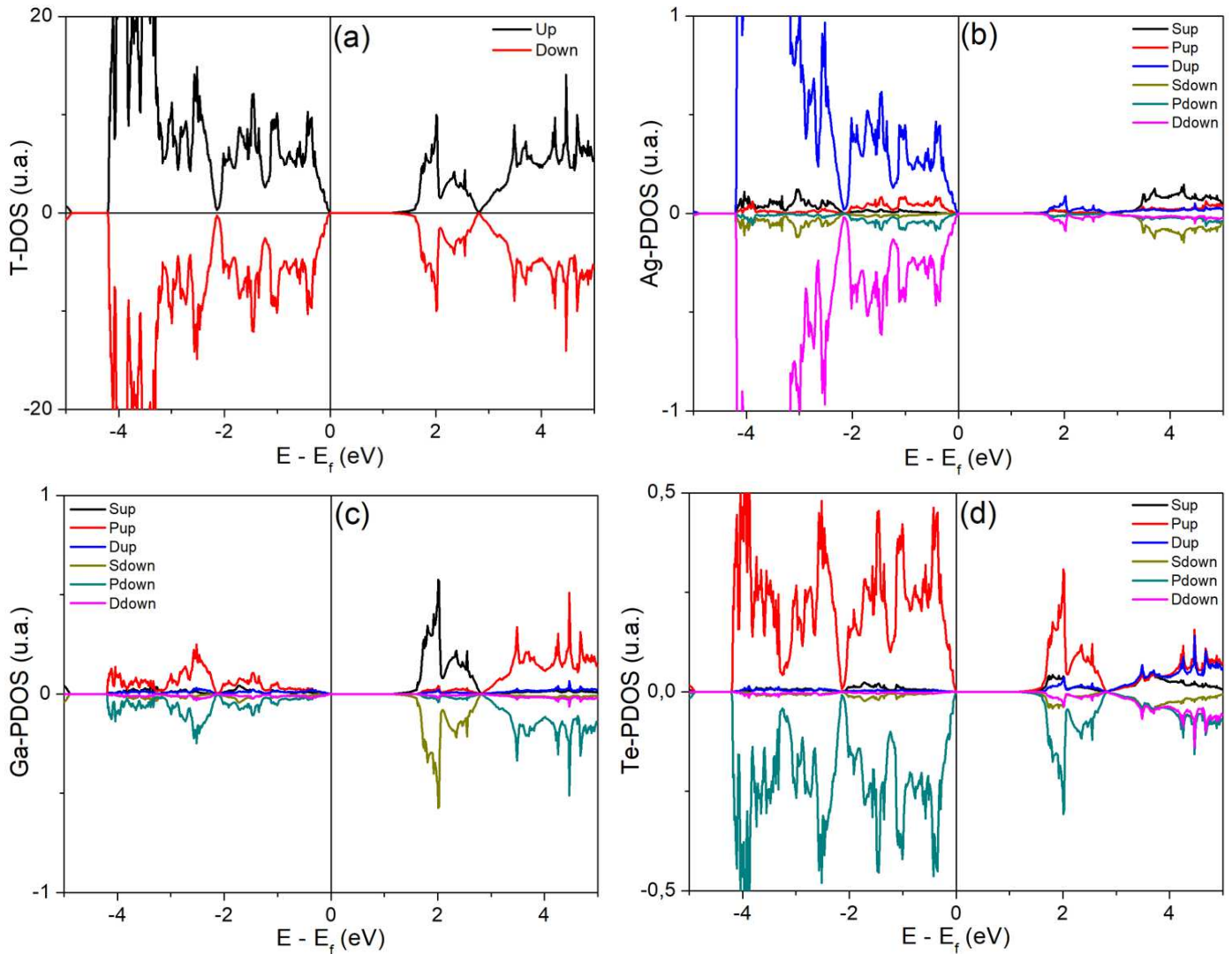


Figura 32 Densidade de estados totais (a) e parciais GGA-PBE-mBJ dos átomos de Ag (b), Ga (c) e Te (d) para a estrutura AgGaTe₂.

4.2.3 Propriedades Termoelétricas

A análise das propriedades termoelétricas também foi realizada para os sistemas CuGaTe₂ e AgGaTe₂. Primeiramente foi calculado o coeficiente de Seebeck e os resultados comparados com dados experimentais disponíveis na literatura [68], conforme mostrado na **Figura 33**. No caso do sistema CuGaTe₂, com o potencial químico com relação à Energia de Fermi ($\mu - E_f$) igual a -0,3777 eV, os resultados teóricos ajustam aos dados experimentais na faixa de temperatura intermediária de 400-600 K. Para AgGaTe₂, foi possível ajustar a curva teórica tanto para altas e baixas temperaturas. Para faixa de temperatura baixa de 300-500 K, μ

- $E_f = -0,147$ eV, desviando-se para $T > 500$. E na faixa de alta temperatura 600-900 K, utilizou-se $\mu - E_f = -0,227$ eV.

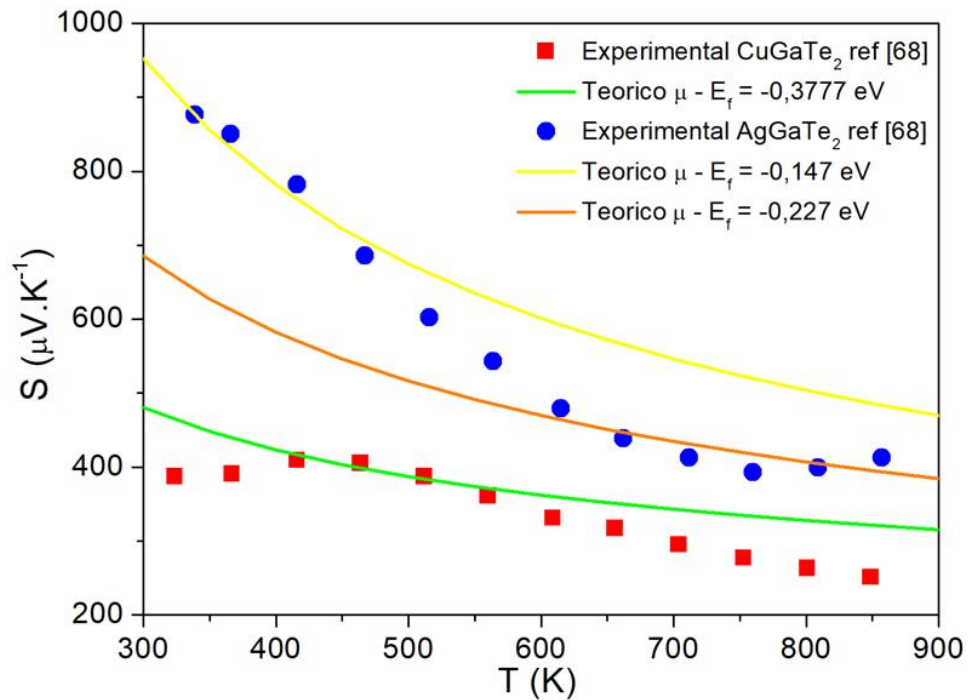


Figura 33 Coeficiente de Seebeck (S) versus Temperatura para o sistema CuGaTe₂ (x = 0) e AgGaTe₂ (x = 1).

Por outro lado, a partir do cálculo da condutividade elétrica (σ), obteve-se a resistividade elétrica (ρ), a fim de comparação com dados experimentais [68]. Para o sistema CuGaTe₂, mostrado na **Figura 34**, um bom ajuste foi obtido para altas temperaturas > 600 K, considerando $\mu - E_f = -0,3777$ eV e o tempo de relaxação $\tau = 5$ fs. Já para o sistema AgGaTe₂, nota-se boa concordância para baixas temperaturas ($T < 400$ K), admitindo $\mu - E_f = -0,147$ eV e $\tau = 0,5$ fs, assim como para altas temperaturas ($T > 500$ K), com $\mu - E_f = -0,227$ eV e $\tau = 0,5$ fs

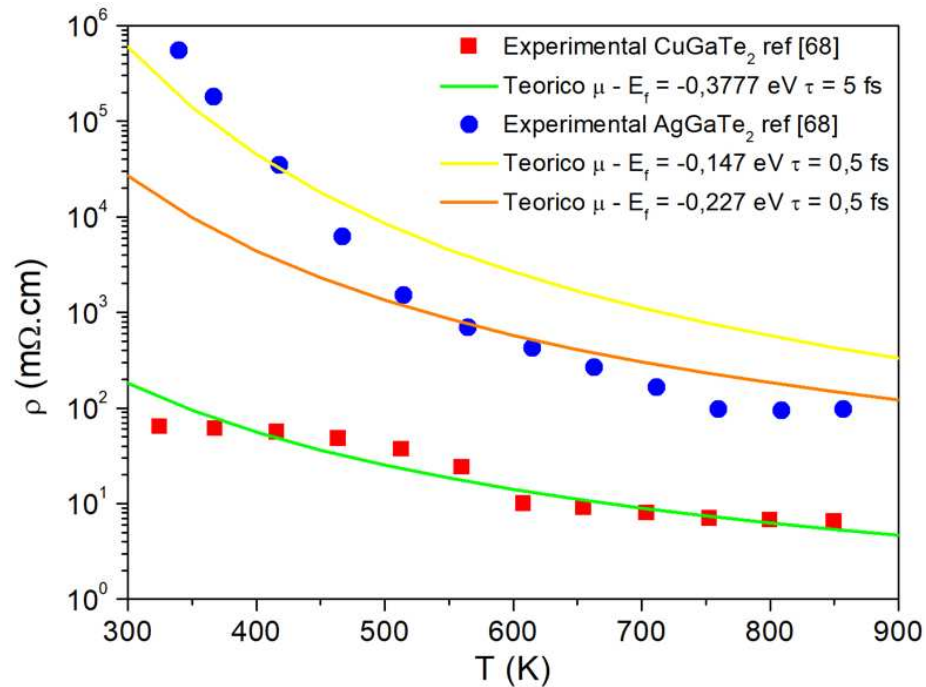


Figura 34 Resistividade elétrica *versus* Temperatura para o sistema CuGaTe₂ (x = 0) e AgGaTe₂ (x = 1).

A partir dos valores obtidos para a condutividade elétrica e o coeficiente de Seebeck, calculou-se o Fator de Potência ($\sigma^2.S$). Para o sistema CuGaTe₂, a **Figura 35** mostra que para a faixa de temperatura 400-700 K, considerando $\mu - E_f = -0,3777$ eV e $\tau = 5$ fs, os resultados teóricos são subestimados, quando comparados com os dados experimentais [68]. Apesar disso, observa boa concordância na tendência de crescimento do fator de potência. Já para altas temperaturas > 700 K tem-se uma divergência entre os resultados, o que já seria esperado uma vez que o mesmo ocorre para o Coeficiente de Seebeck. E analisando a estrutura AgGaTe₂, foi possível o ajuste teórico apenas para $\mu - E_f = -0,147$ eV e $\tau = 0,5$ fs, na faixa de baixa temperatura 300-500 K.

Assim como observado para o Sistema 1 (Cu_{1-x}Ag_xInTe₂), nota-se que os resultados teóricos para os parâmetros termoelétricos tiveram boa concordância com dados experimentais para intervalos específicos de temperatura. Este comportamento pode ser justificado pelo limite do modelo teórico, implementado na condição da aproximação da banda rígida e tempo de

relaxação constante. No mais, apenas a contribuição eletrônica é levada em conta, omitindo os efeitos vibracionais da rede (fônons). Isto leva a concluir que, para os intervalos de temperatura onde ocorreu melhor concordância entre os valores teóricos e experimentais a contribuição eletrônica é mais significativa quando comparada com a contribuição da rede.

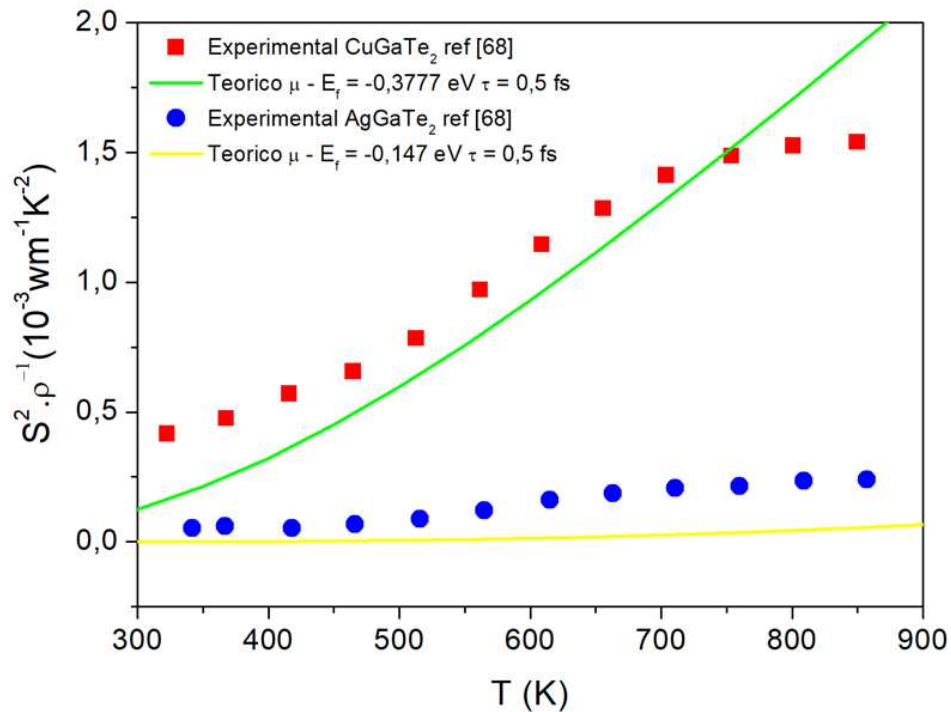


Figura 35 Fator de Potência ($S^2 \cdot \sigma$) versus Temperatura para o sistema CuInTe₂ e AgInTe₂.

4.3 Sistema 3 – Cu_{1-x}Ag_xInSe₂

4.3.1 Propriedades Estruturais

As propriedades estruturais do sistema CuInSe₂ foram determinadas utilizando-se dos mesmos critérios e abordagem de cálculo de primeiros princípios, apresentados nas seções anteriores. Isto é, o mesh de pontos K 's igual a 6x6x3 e energia de corte E_{cut} igual 350 eV. Os cálculos foram realizados utilizando o funcional GGA-PBE-PAW. As Figuras 36 (a) e (b) indicam, respectivamente, as curvas de otimização do volume igual a 407 Å³ e do parâmetro c = 11,6937 Å, com $a = b = 5,9059$ Å. De forma semelhante, as Figuras 37 a 40 mostram as

curvas de otimização dos parâmetros de rede para as estruturas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InSe}_2$ em termos da concentração (x) de prata.

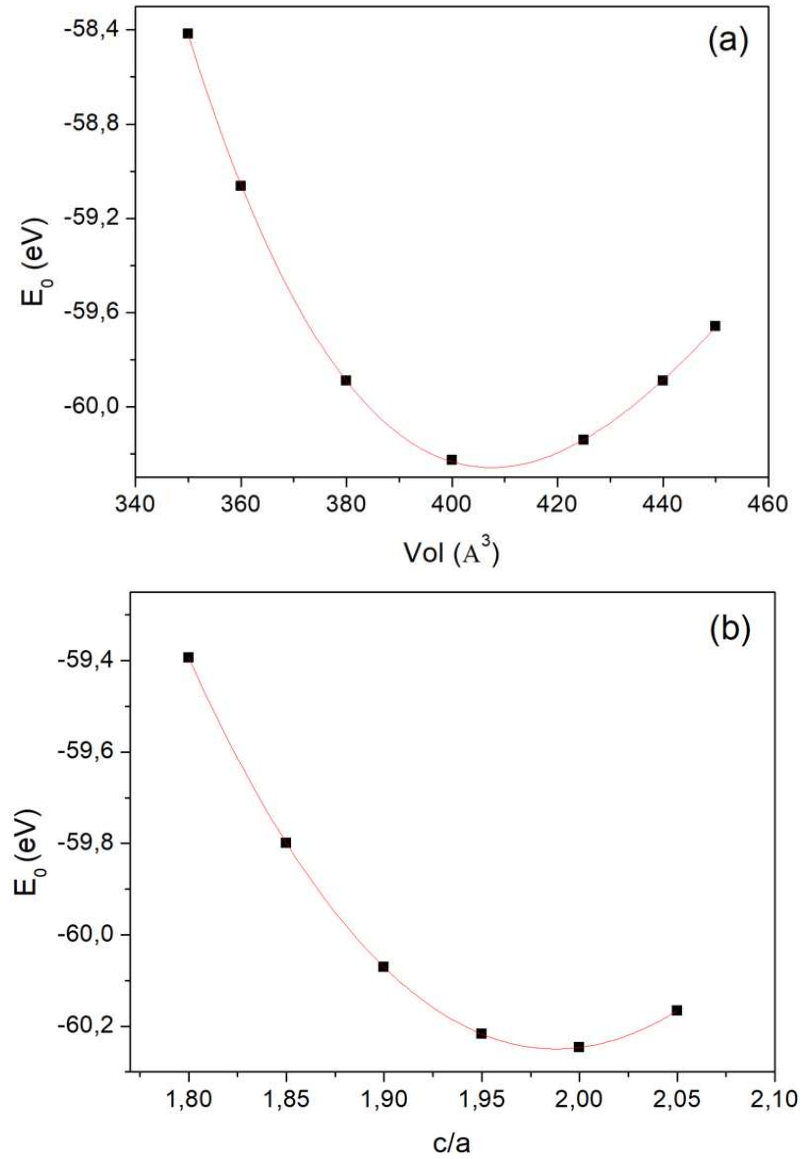


Figura 36. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para a estrutura CuInSe_2 .

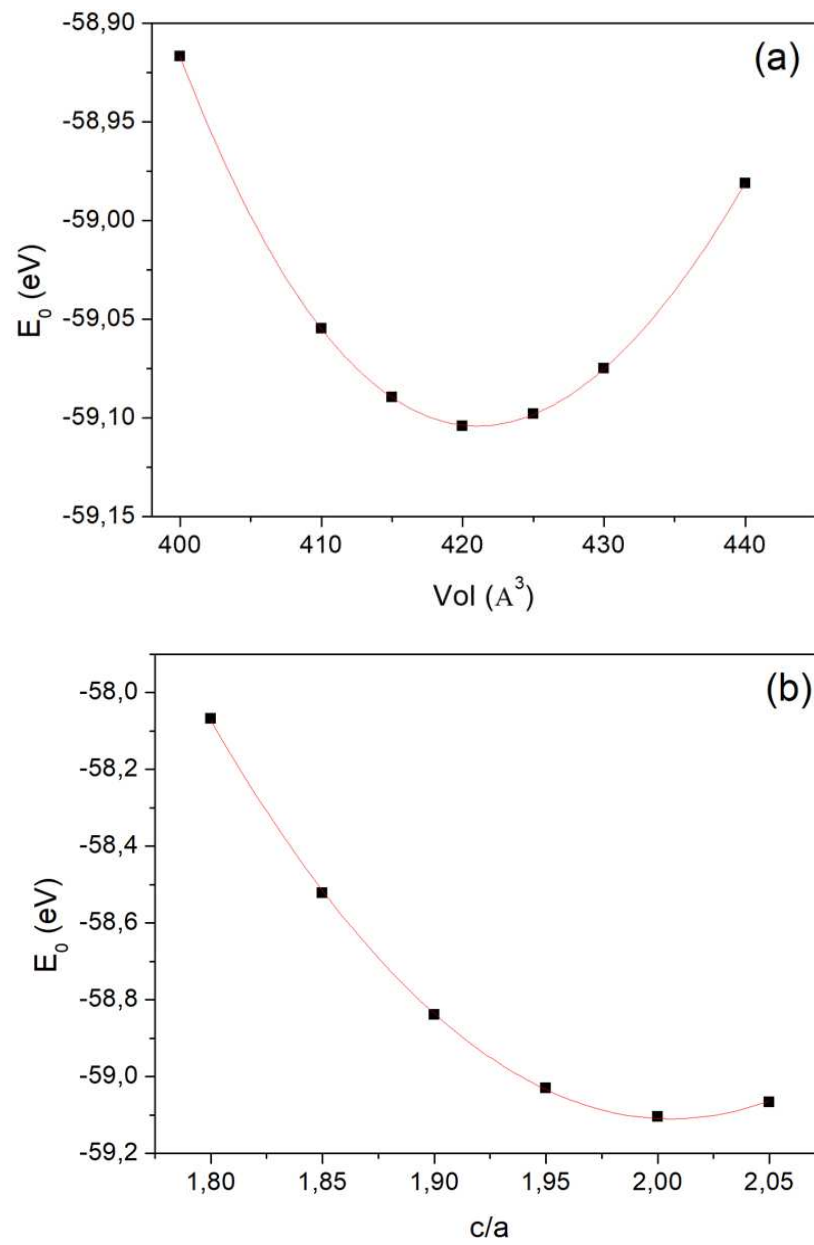


Figura 37. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}\text{InSe}_2$.

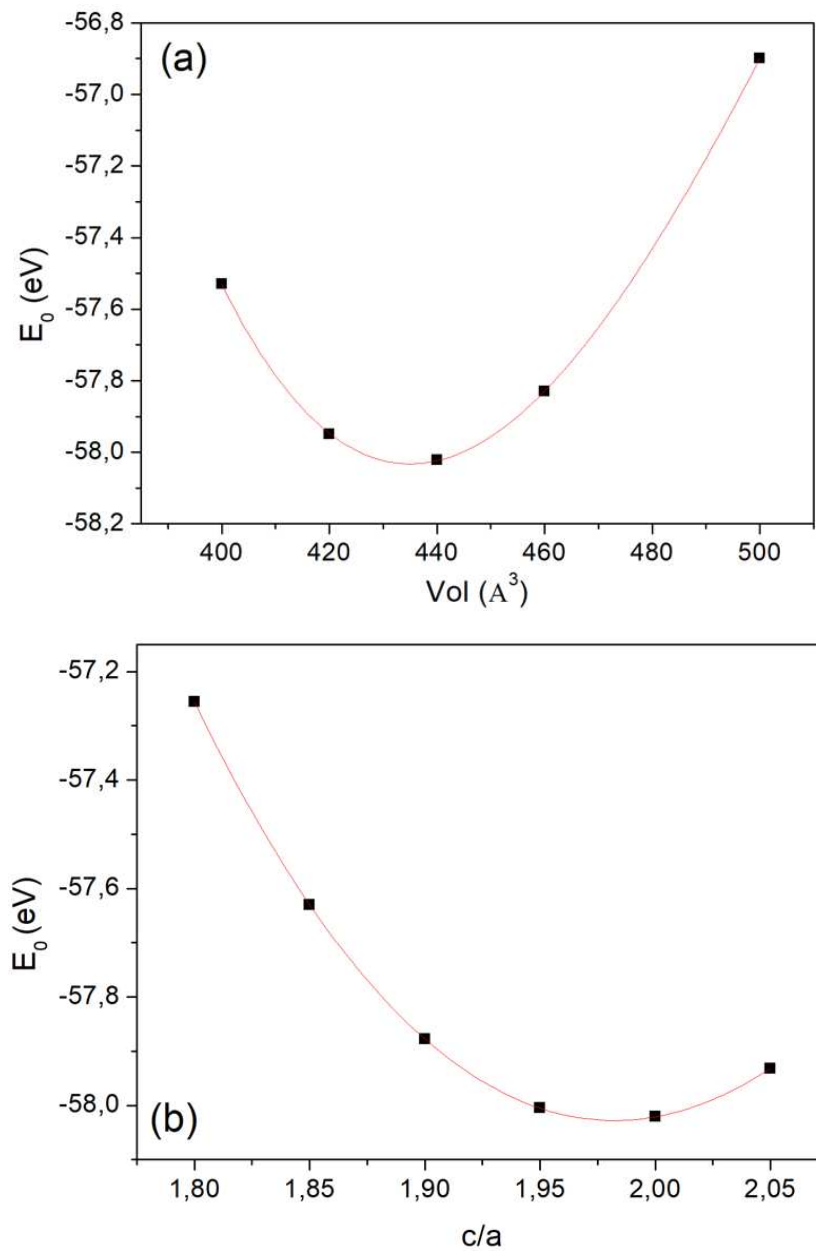
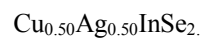


Figura 38. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas



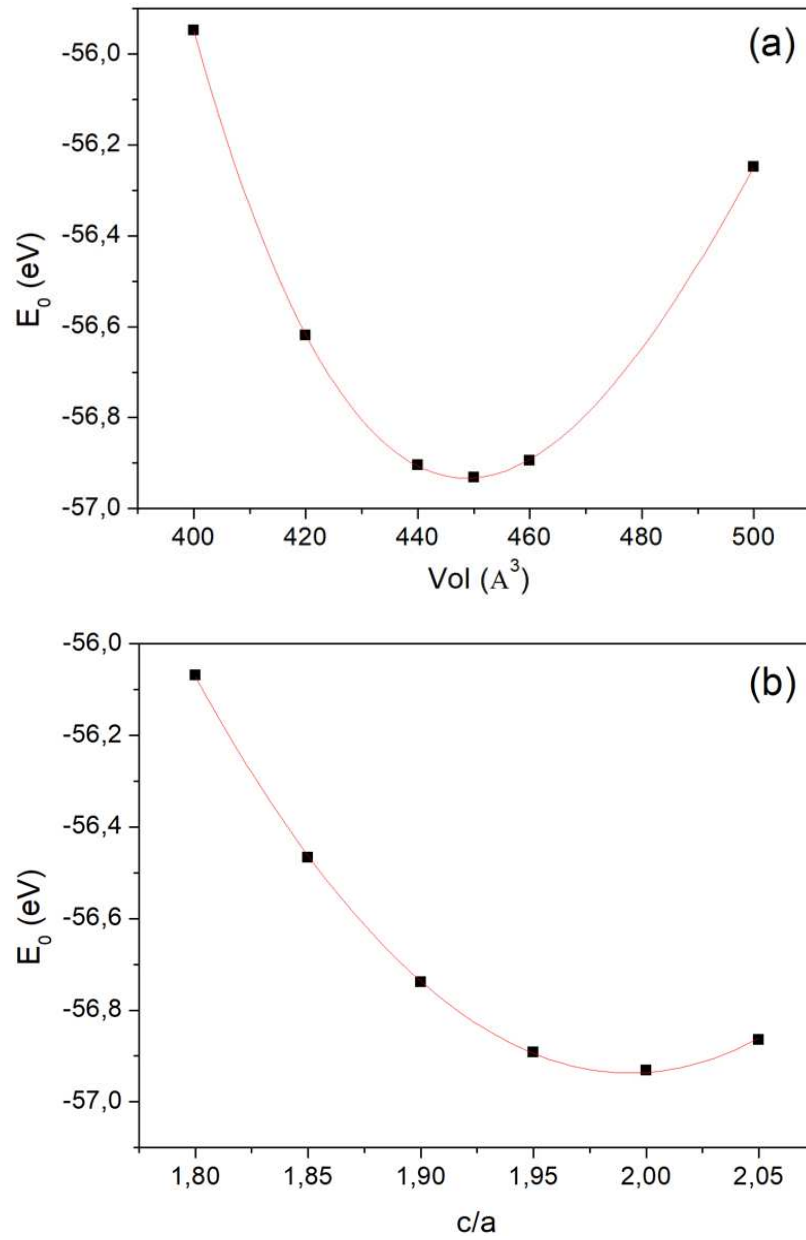


Figura 39. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{InSe}_2$.

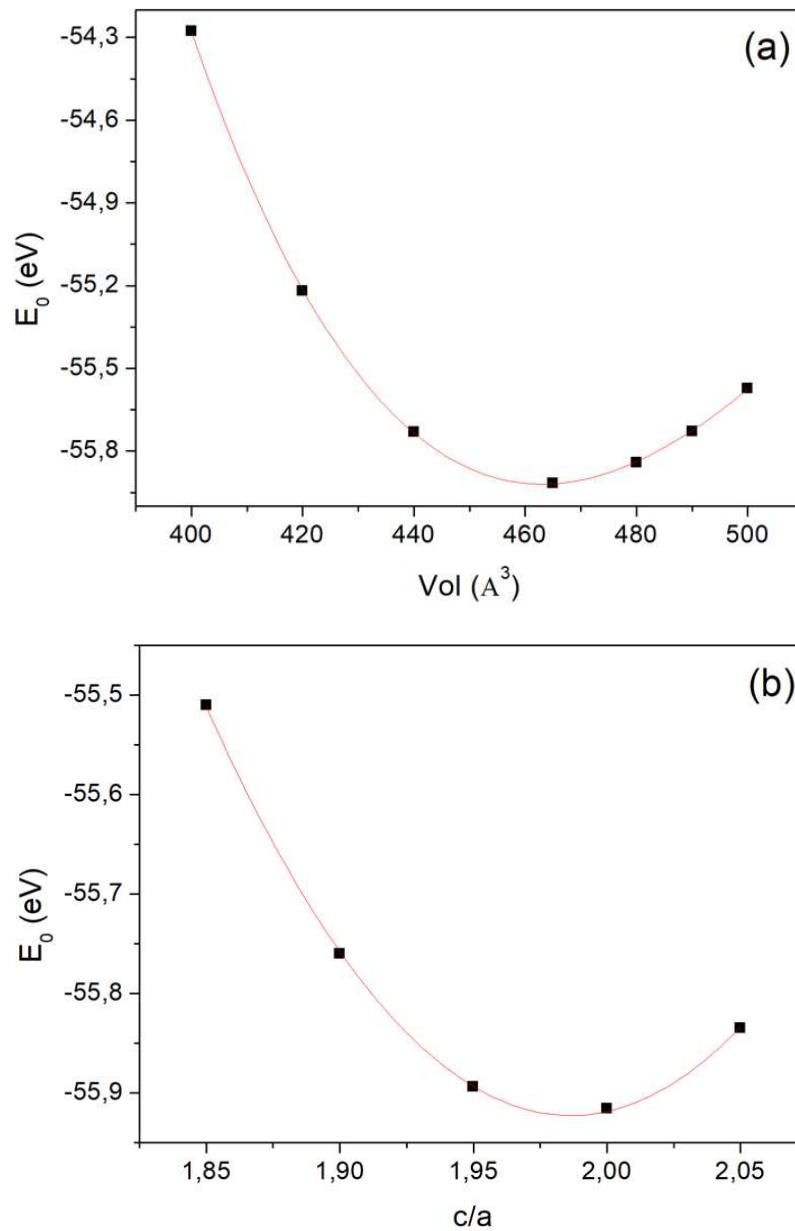


Figura 40. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas AgInSe_2 .

As Figuras 41 (a) e (b) mostram a tendência de crescimento linear dos parâmetros de rede $a=b$ e c em função da concentração de prata para os sistemas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InSe}_2$. São apresentados de forma comparativa os resultados teóricos e experimentais [69,70]. Os resultados calculados e experimentais encontram-se disponíveis na **Tabela 4**.

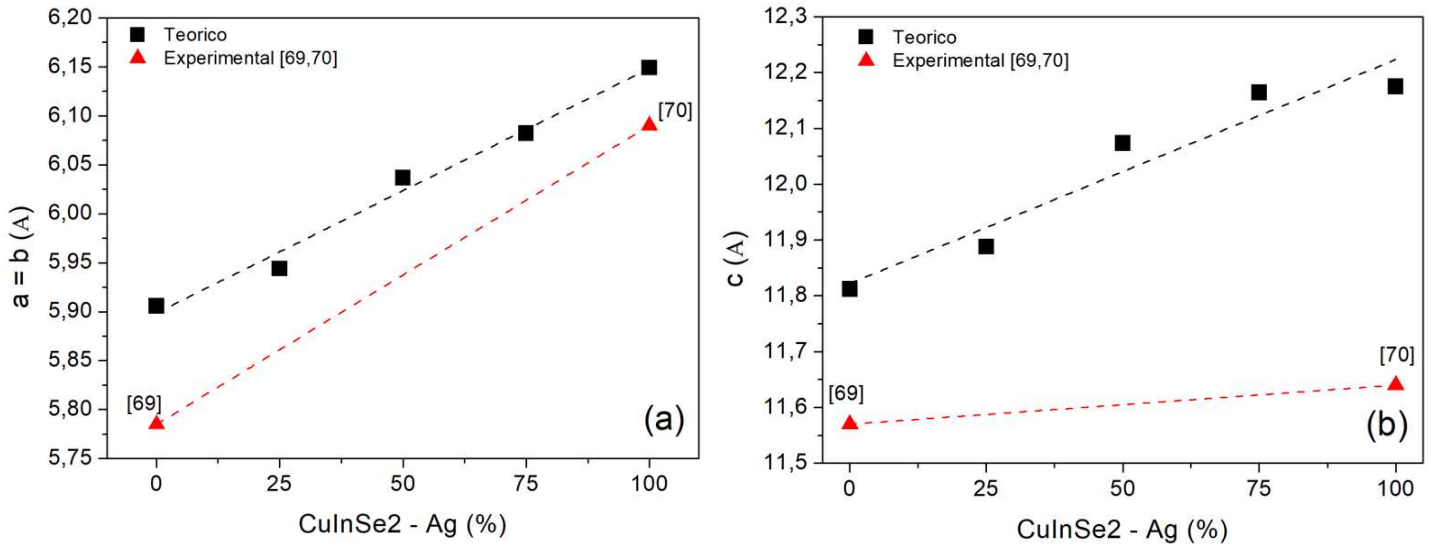


Figura 41 Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuInSe₂.

Tabela 4. Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu_{1-x}Ag_xInSe₂.

Sistema	$a = b$ (Å)		c (Å)		Vol (Å ³)	
	E	T	E	T	E	T
CuInSe₂	5,785 ³	5,9059	11,57 ³	11,6937	387,2*	407
Cu_{0.75}Ag_{0.25}InSe₂	-	5,9439	-	11,8878	-	420
Cu_{0.5}Ag_{0.5}InSe₂	-	6,0368	-	11,9528	-	435
Cu_{0.25}Ag_{0.75}InSe₂	-	6,0822	-	12,1644	-	450
AgInSe₂	6,09 ⁴	6,1490	11,64 ⁴	12,1751	431,7*	465

(*) Calculados manualmente, com auxílio do programa VESTA

4.3.2 Propriedade Eletrônicas

Utilizado os parâmetros de rede otimizados, as estruturas de bandas e as densidades de estados foram determinadas para o CuInSe₂. Como mostrado na **Figura 42**, foi determinado um *bandgap* direto, no ponto gama, igual a 0,268 eV. Para estrutura de AgInSe₂, conforme pode ser visto na **Figura 43**, obteve-se um *bandgap* de 0,93 eV. Comparando os resultados, observa-se um aumento significativo na energia de *gap*, quando o cobre é substituído pela prata.

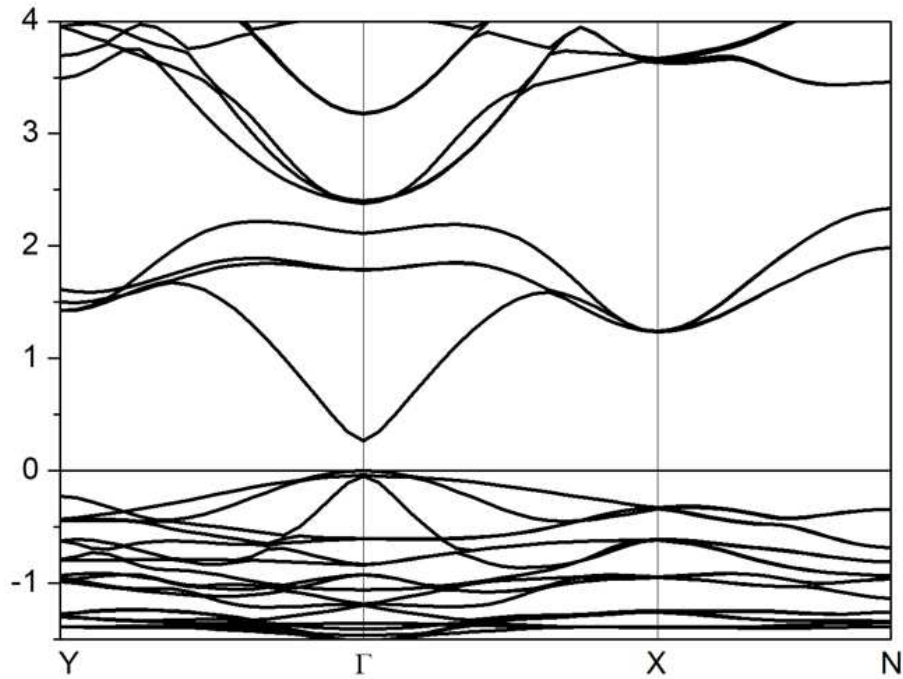


Figura 42. Estrutura de bandas para CuInSe_2 GGA-PBE-mBJ. $E_g = 0,268$ eV

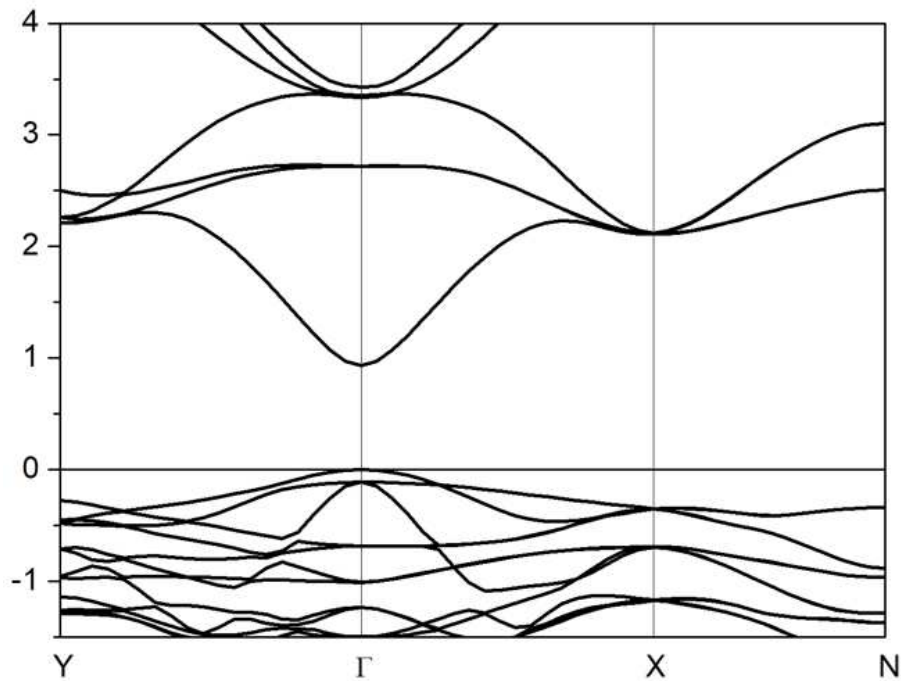


Figura 43. Estrutura de bandas para AgInSe_2 GGA-PBE-mBJ. $E_g = 0,93$ eV

A **Figura 44 (a)** mostra a TDOS para a estrutura CuInSe_2 , mostrando uma largura de banda de valência igual a 1,5 eV. Como mostrado na **Figura 44 (b)**, os estados de energia que formam a banda de valência possuem principalmente caráter d proveniente do átomo de Cu. Já o fundo da banda de condução tem maior contribuição do átomo de In, proveniente dos subnível

s, conforme mostrado na **Figura 44 (c)**. De acordo com a **Figura 44 (d)**, observa-se hibridização $Se(p)$ - $Cu(d)$ na banda valência, assim como $Se(p)$ - $In(s)$ na banda de condução.

Também foi calculada a TDOS e a PDOS para o sistema $AgInSe_2$, onde todos os átomos cobre foram substituídos por átomos de prata ($x = 1$). Na **Figura 45 (a)** é apresentada a TDOS onde a banda de valência possui uma largura de 4 eV, um aumento de 2,5 eV em comparação a TDOS da estrutura $CuInSe_2$. É observado através da PDOS que a banda de valência é principalmente formada pela hibridização $Ag(d)$ - $Se(p)$, conforme visto nas **Figuras 45 (b) e (d)**. Em comparação com a PDOS do sistema $CuInSe_2$, a banda de valência tem carácter principalmente do sub-nível *d* do cobre. Por sua vez, o subnível *s* do átomo de índio realiza a hibridização $In(s)$ - $Se(p)$ em grande parte para a formação da banda de condução, conforme mostrado na **Figura 45 (c)**.

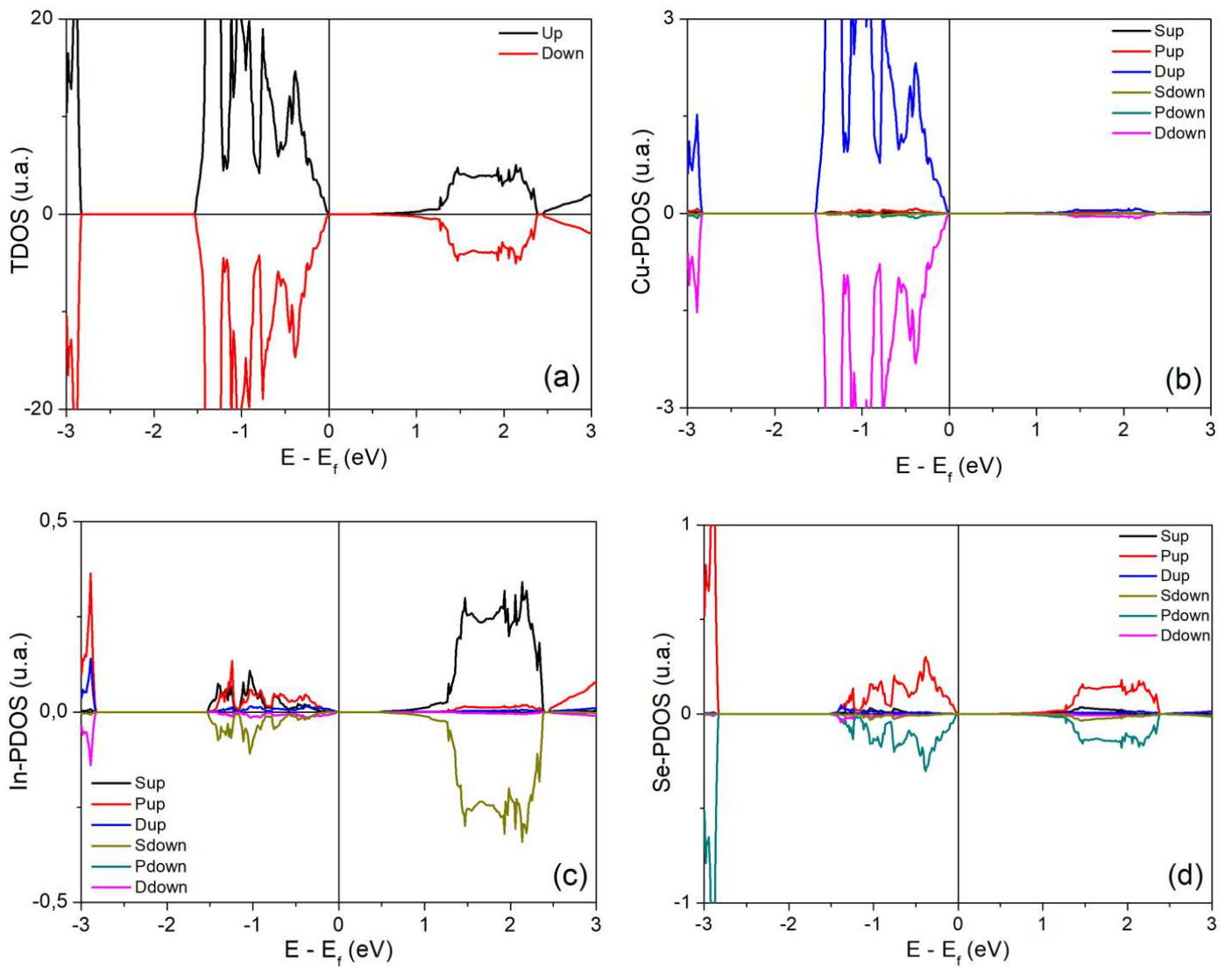


Figura 44. Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), In (c) e Se (d) para a estrutura CuInSe₂.

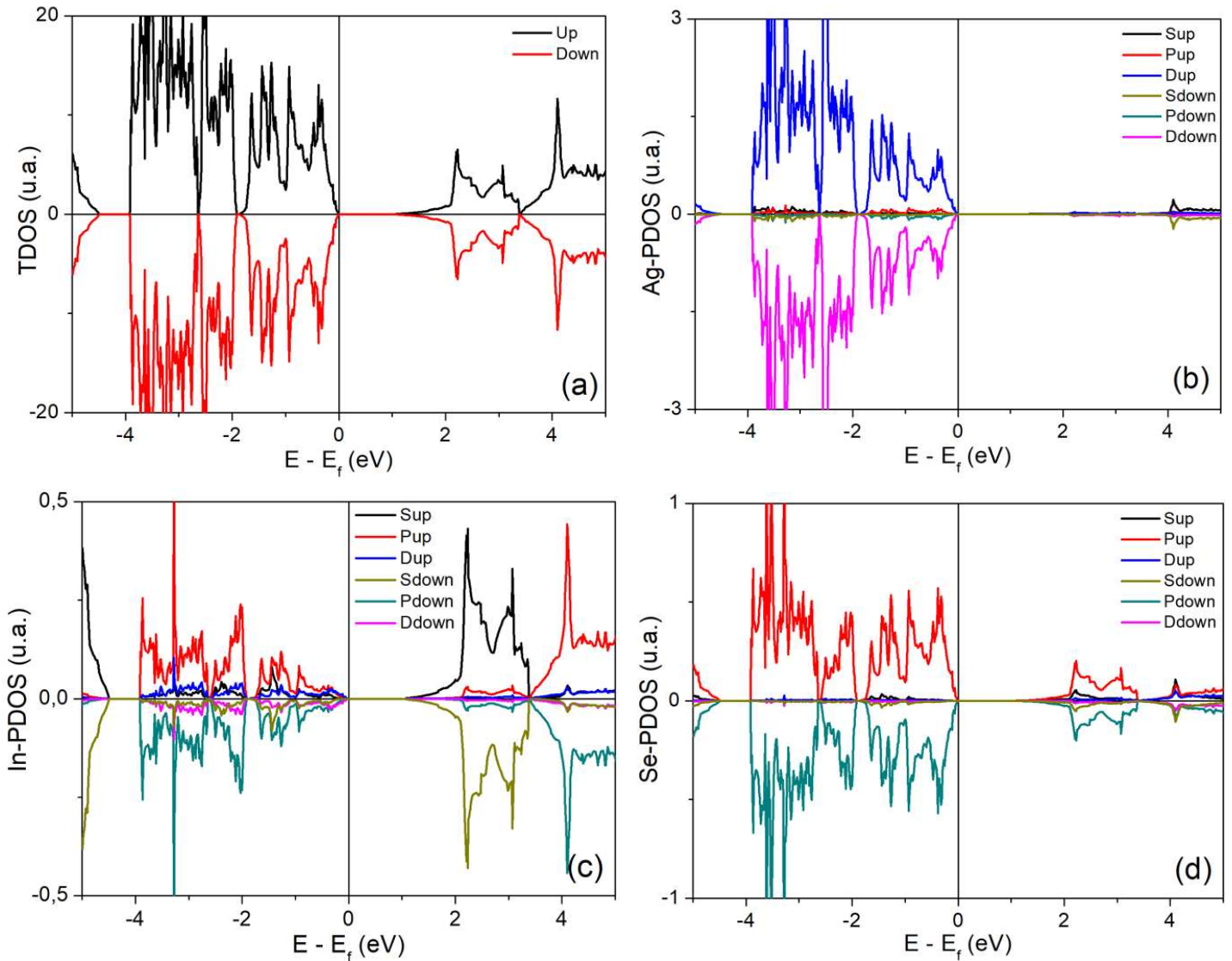


Figura 45 Densidade de estados totais (a) e parciais GGA-PBE-mBJ dos átomos de Ag (b), In (c) e Se (d) para a estrutura AgInSe₂.

4.4 Sistema 4 – Cu_{1-x}Ag_xGaSe₂

4.4.1 Propriedades Estruturais

Inicialmente os parâmetros de rede do sistema CuGaSe₂ foram otimizados. Para isso, utilizando-se um mesh de pontos K 's igual a 6x6x3, E_{cut} de 350 eV e o funcional GGA-PBE-PAW. Conforme mostrado nas curvas de otimização dadas nas **Figuras 46 (a) e (b)**, obtêve-se um volume de 363 Å³, $a = b = 5,7235$ Å e $c = 11,167$ Å. De forma semelhante, as **Figuras 47 a 50** mostram as curvas de otimização dos parâmetros de rede para as estruturas Cu_{1-x}Ag_xGaSe₂ em termos da concentração (x) de prata.

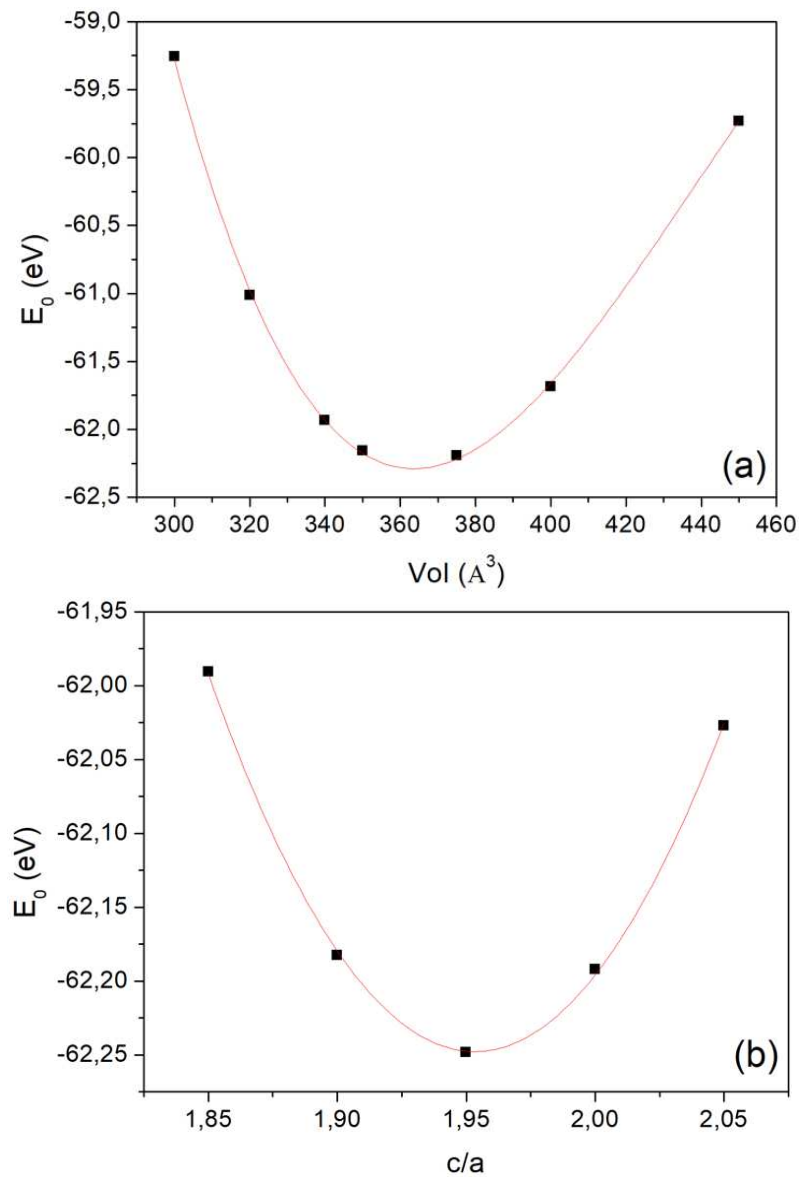


Figura 46. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para a estrutura CuGaSe_2 .

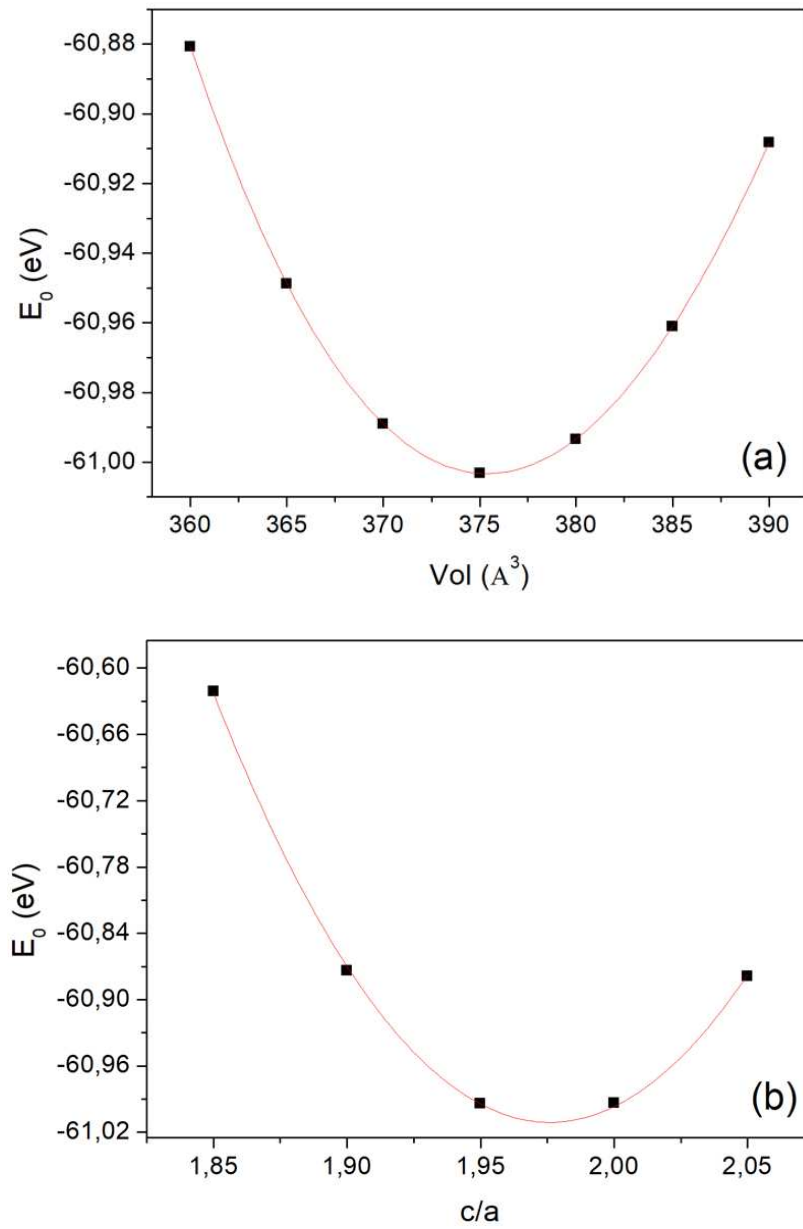
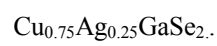


Figura 47. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para a estrutura



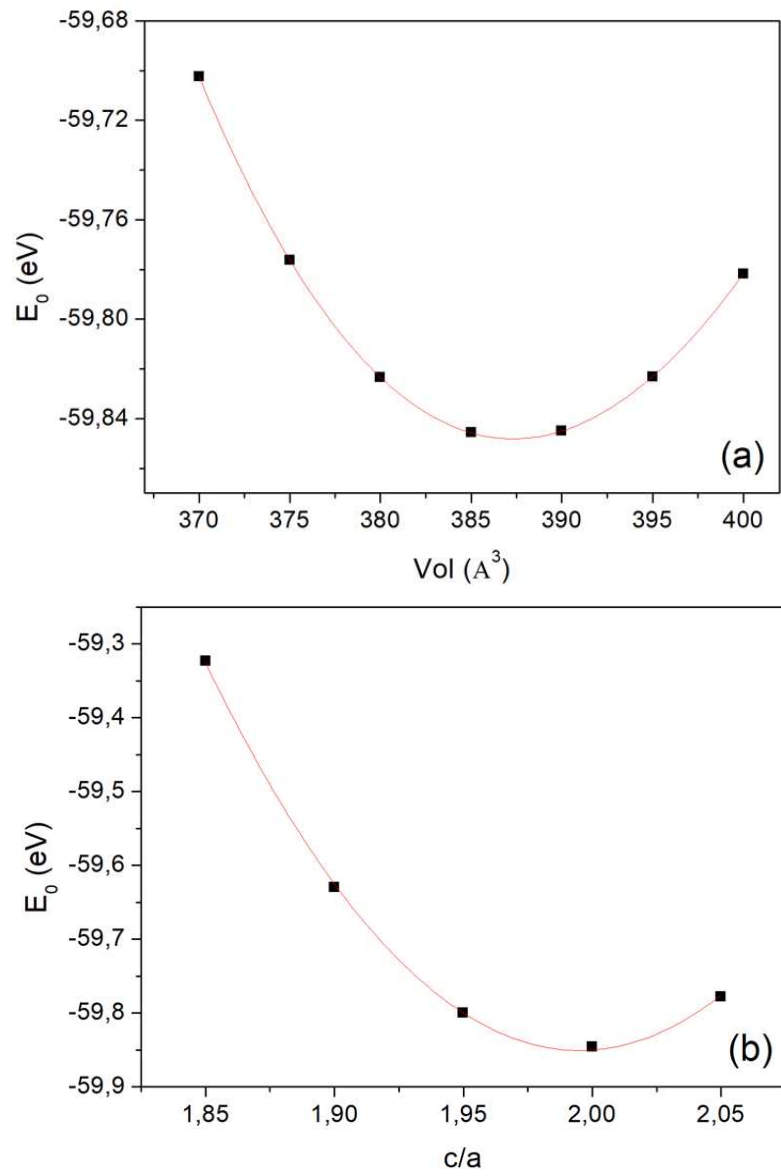


Figura 48. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para a estrutura $\text{Cu}_{0.50}\text{Ag}_{0.50}\text{GaSe}_2$.

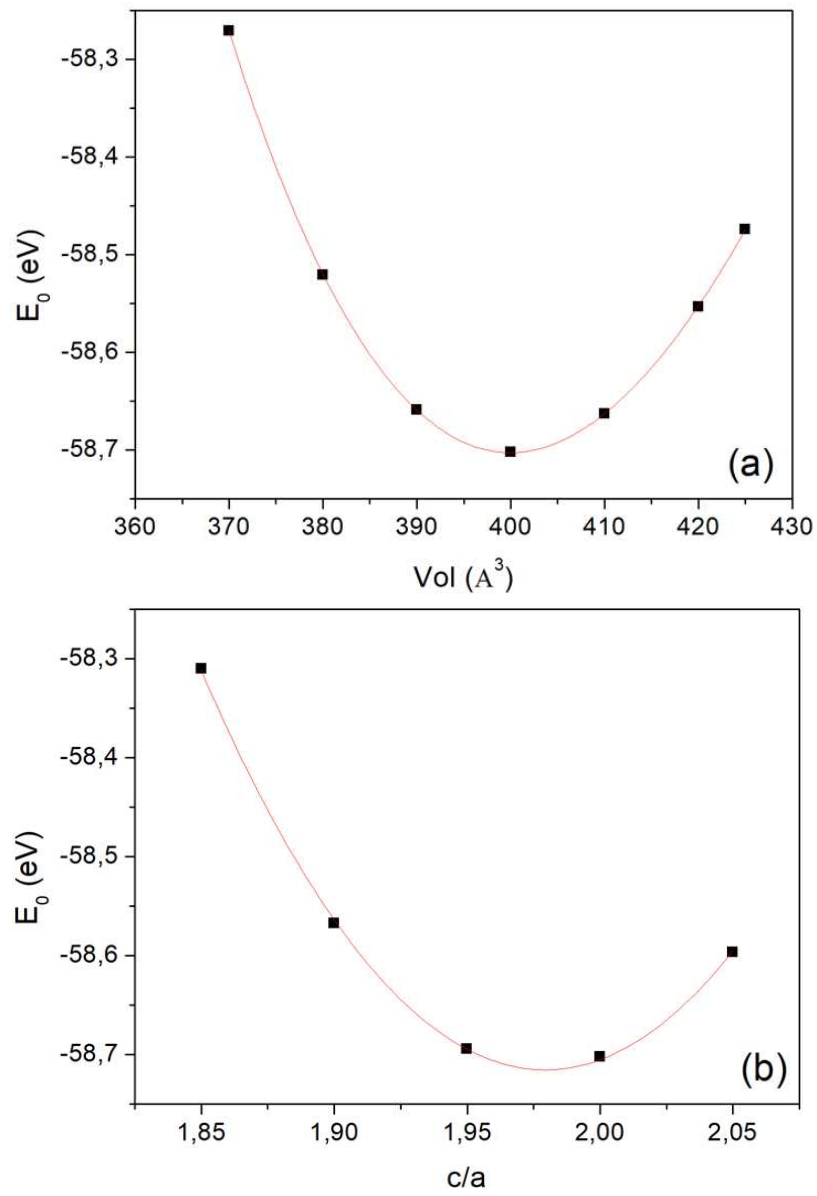


Figura 49. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para a estrutura $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{GaSe}_2$.

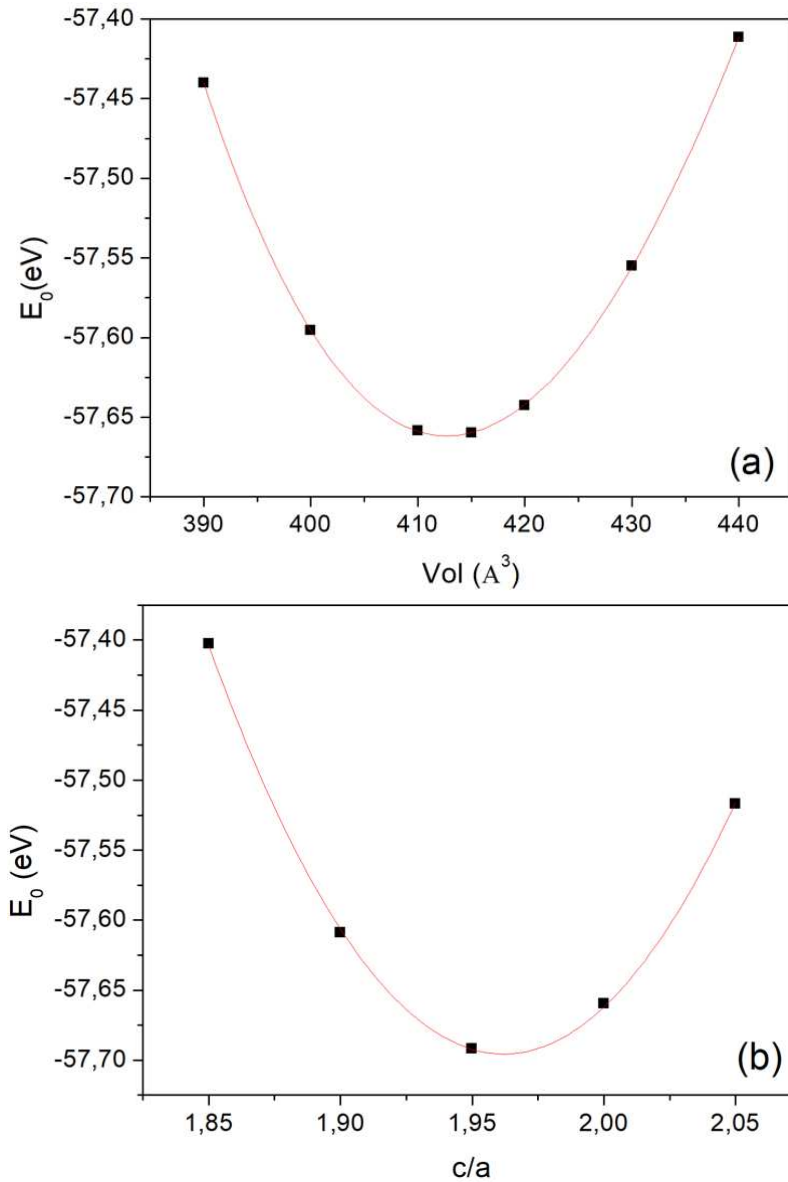


Figura 50. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para a estrutura AgGaSe_2 .

Através dos resultados obtidos para os parâmetros de rede da estrutura $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaSe}_2$ (Figuras 46 a 50), a Figura 51 e a Tabela 5 apresentam de forma comparativa os valores teóricos com os dados experimentais disponíveis na literatura [70,71]. Foram encontrados para comparação apenas os valores de $a = b$ e c das estruturas CuGaSe_2 ($x = 0$) e AgGaSe_2 ($x = 1$) como pode ser visto na Figura 51. Ao observar os resultados teóricos para os parâmetros a , b e c , nota-se uma dependência linear com relação à adição de prata. Entretanto, os resultados

experimentais apresentam um aumento do parâmetro a , com maior inclinação, quando comparado com os resultados teóricos, **Figura 51 (a)**. Por outro lado, o parâmetro c diminui, mostrando uma tendência inversa ao do resultado teórico, **Figura 51 (b)**. Apesar disso, tanto os valores calculados, quanto os dados experimentais mostram que ocorre aumento líquido no volume da célula com a substituição Cu por Ag.

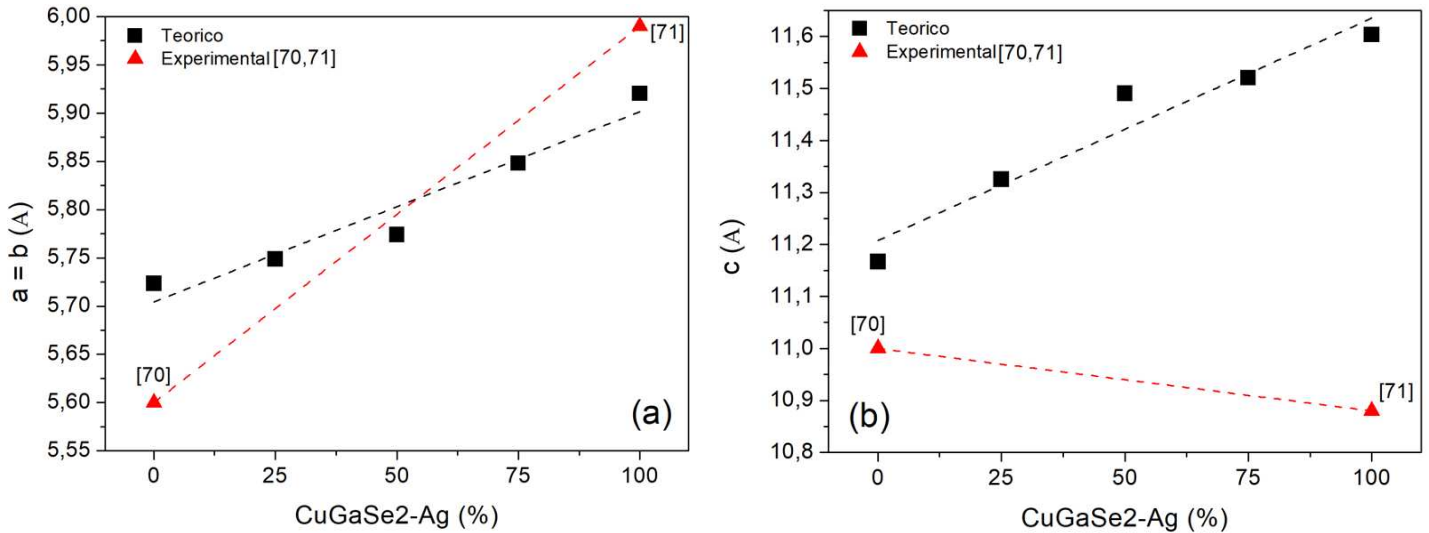


Figura 51 Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuGaSe₂.

Tabela 5. Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu_{1-x}Ag_xGaSe₂.

Sistema	$a = b$ (Å)		c (Å)		Vol (Å ³)	
	E	T	E	T	E	T
CuGaSe ₂	5,60 ⁴	5,7235	11,0 ⁴	11,1670	344,96*	363
Cu _{0.75} Ag _{0.25} GaSe ₂	-	5,7488	-	11,3253	-	376
Cu _{0.5} Ag _{0.5} GaSe ₂	-	5,7740	-	11,4902	-	387
Cu _{0.25} Ag _{0.75} GaSe ₂	-	5,8480	-	11,5206	-	400
AgGaSe ₂	5,9932 ⁵	5,9202	10,8840 ⁵	11,6036	390,94*	412

(*) Calculado manualmente, com auxílio do programa VESTA.

4.4.2 Propriedade Eletrônicas

Utilizado os parâmetros de rede otimizados do CuGaSe_2 , as estruturas de bandas e as densidades de estados foram determinadas. Utilizando-se do funcional de troca e correlação meta-GGA mBJ, através do caminho Y-G-X-N na primeira zona de Brillouin, o *bandgap* (E_g) foi determinado, sendo direto no ponto gama e valor igual a 0,769 eV, conforme mostrado na **Figura 52**. Também foi realizado os cálculos para a estrutura de AgGaSe_2 , conforme pode ser visto na **Figura 53**. Para este sistema obteve-se $E_g = 1,333$ eV. É observado que a substituição de Cu por Ag provoca um aumento no *bandgap* de 0,564 eV.

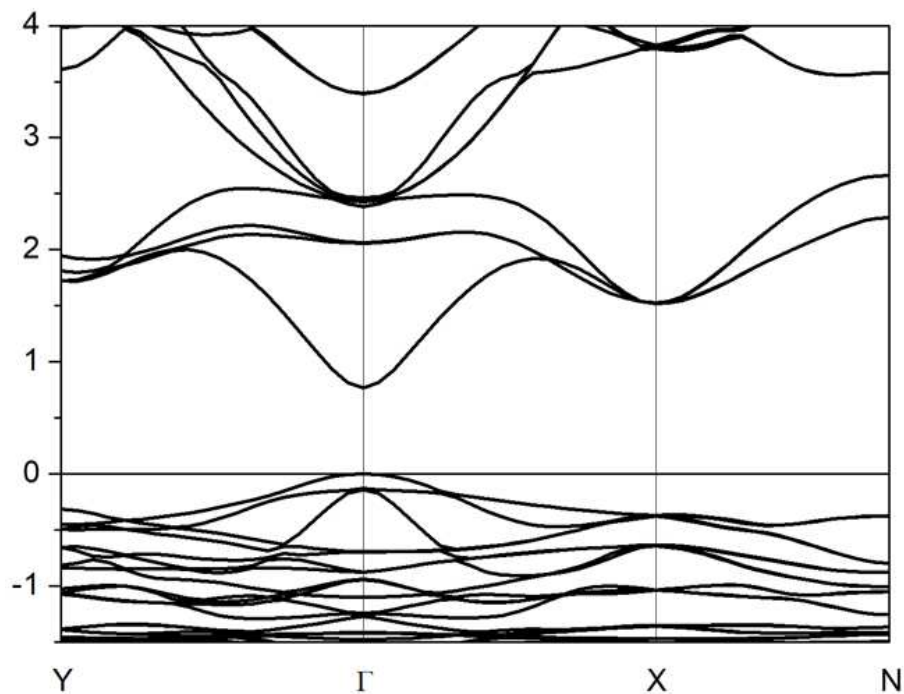


Figura 52. Estrutura de bandas para CuGaSe_2 GGA-PBE-mBJ. $E_g = 0,769$ eV

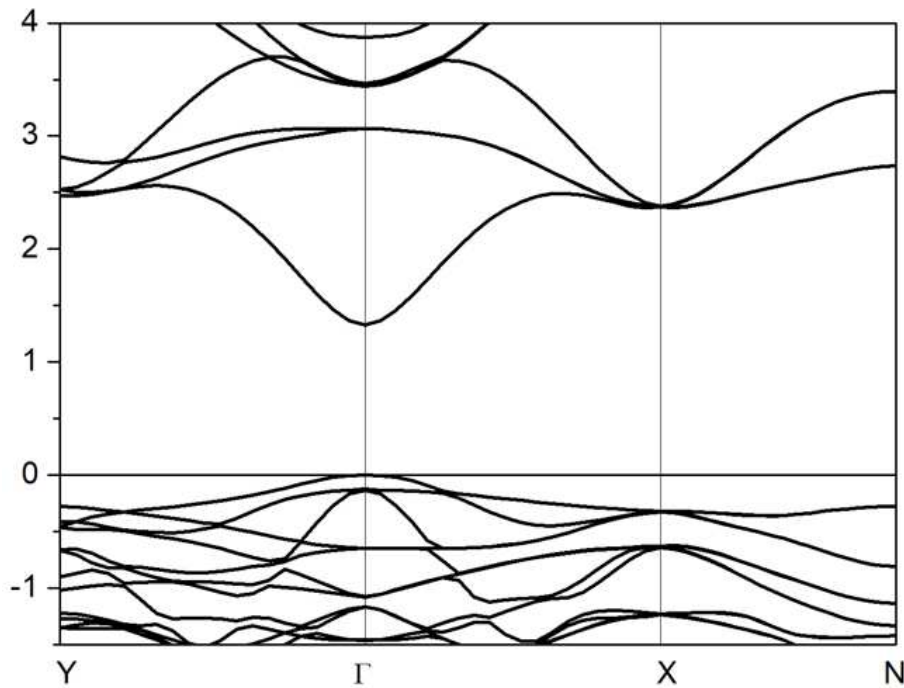


Figura 53. Estrutura de bandas para AgGaSe_2 GGA-PBE-mBJ. $E_g = 1,333$ eV

Conforme mostrado na **Figura 54 (a)**, a estrutura CuGaSe_2 apresenta uma largura da banda de valência de 1,5 eV. De acordo com a densidade de estados parciais, mostrado na **Figura 54 (b)**, os estados de energia que formam a banda de valência possuem principalmente, caráter d proveniente do átomo de Cu. Já o fundo da banda de condução tem maior contribuição do átomo de Ga, proveniente dos subnível s , conforme mostrado na **Figura 5.48 (c)**. De acordo com a **Figura 54 (d)**, observa-se hibridização $\text{Se}(p)\text{-Cu}(d)$ na banda valência, assim como $\text{Se}(p)\text{-Ga}(s)$ na banda de condução. Já para o para o sistema AgGaSe_2 , a TDOS mostra uma largura na banda de valência de 1,88 eV conforme visto na **Figura 55 (a)**. É observado através da PDOS que a banda de valência é principalmente formada pela hibridização $\text{Ag}(d)\text{-Se}(p)$ **Figura 55 (b) e (d)**. Por sua vez, o subnível s do átomo de índio realiza a hibridização $\text{Ga}(s)\text{-Se}(p)$ em grande parte para a formação da banda de condução, conforme mostrado na **Figura 55 (c)**.

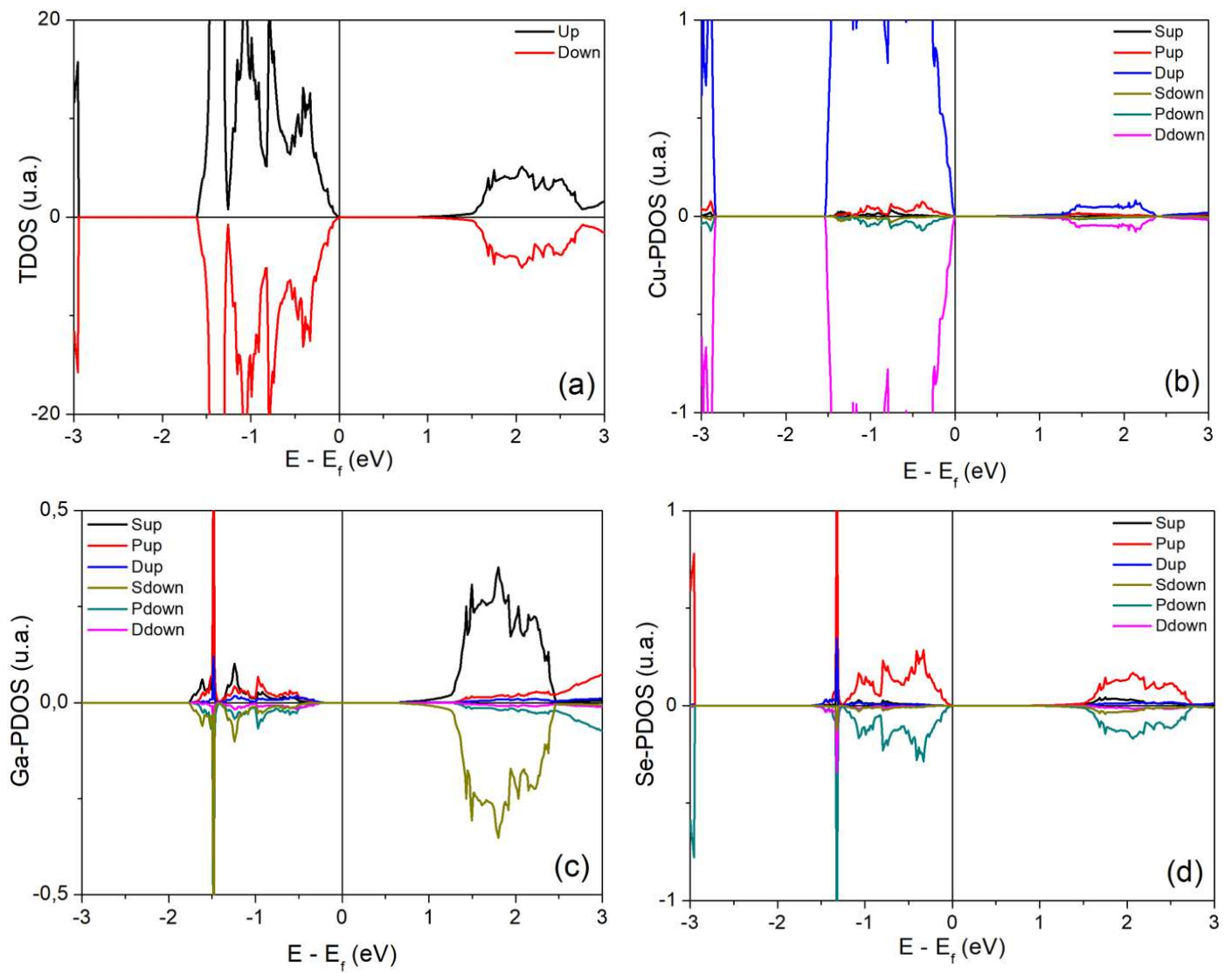


Figura 54 Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), Ga (c) e Se (d) para a estrutura CuGaSe_2 utilizando GGA-PBE-mBJ.

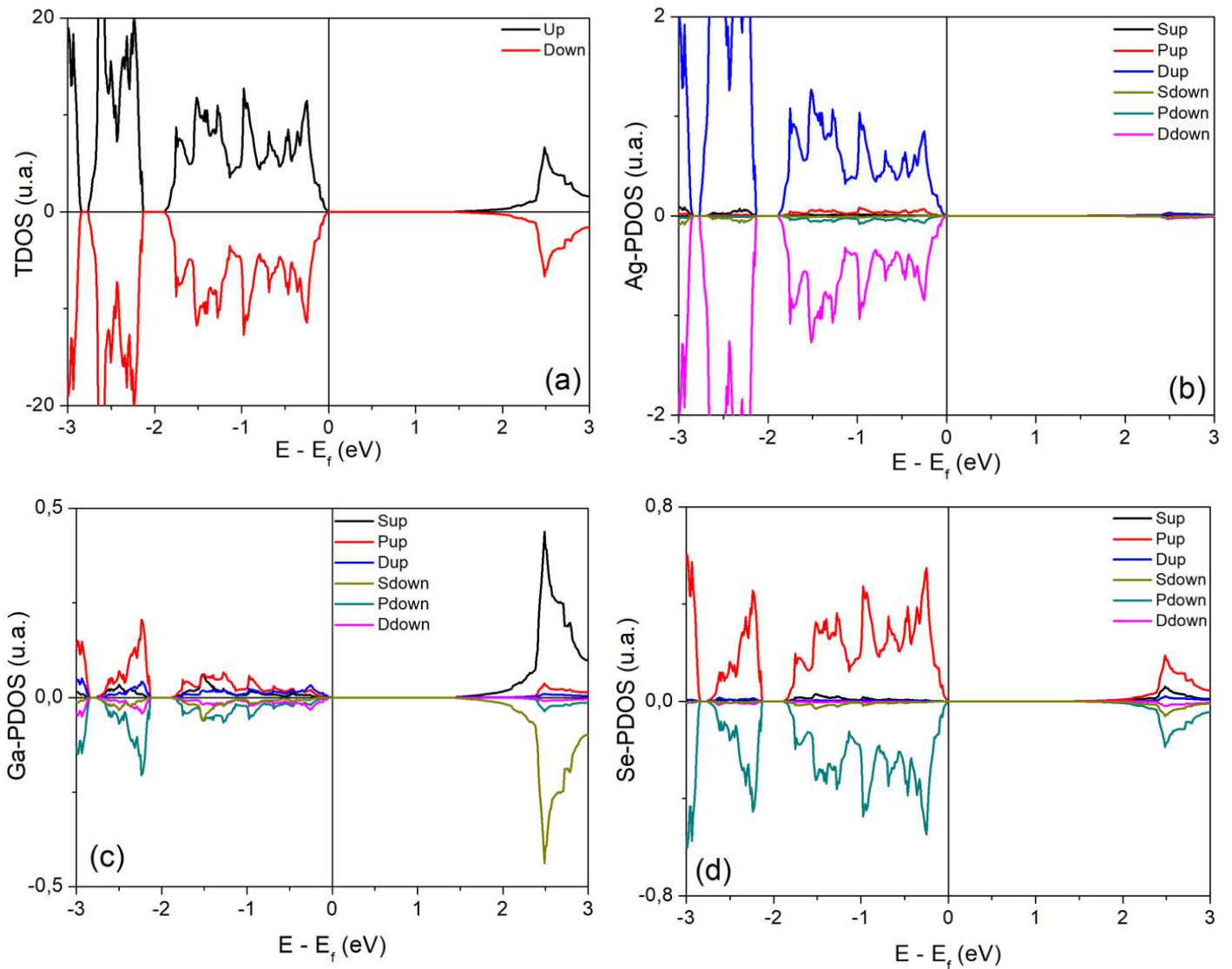


Figura 55 Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Ag (b), Ga (c) e Se (d) para a estrutura AgGaSe_2 utilizando GGA-PBE-mBJ.

4.5 Sistema 5 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InS}_2$

4.5.1 Propriedades Estruturais

O sistema CuAgInS_2 foi otimizado utilizando um mesh de pontos K 's igual $a_6 \times b_6 \times c_3$, E_{cut} de 350 eV e o funcional GGA-PAW-PBE. As **Figuras 56 (a) e (b)** mostram, respectivamente, as curvas de otimização para o volume, 350 \AA^3 , e para o parâmetro $c = 11,1868 \text{ \AA}$, considerando $a = b = 5,5934 \text{ \AA}$. De forma semelhante, as **Figuras 57 a 60** mostram as curvas de otimização dos parâmetros de rede para as estruturas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InS}_2$ em termos da concentração (x) de prata.

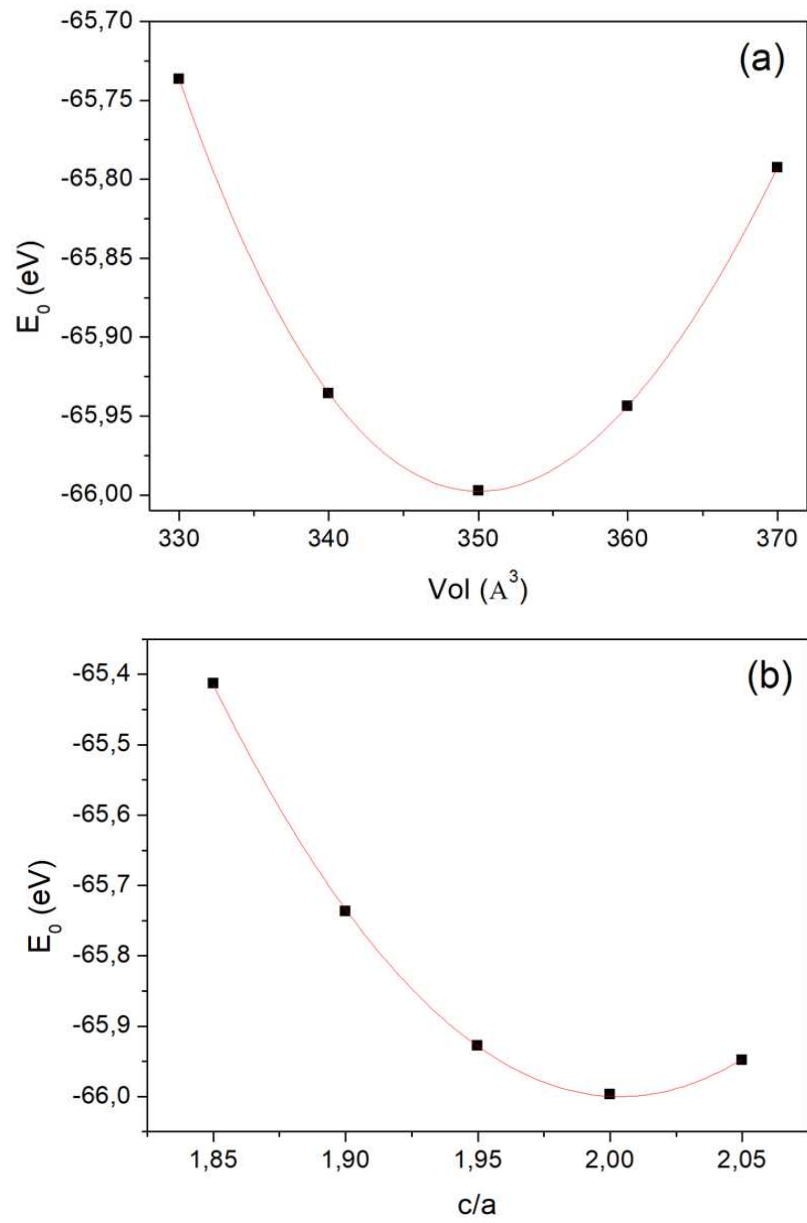


Figura 56. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas CuInS_2 .

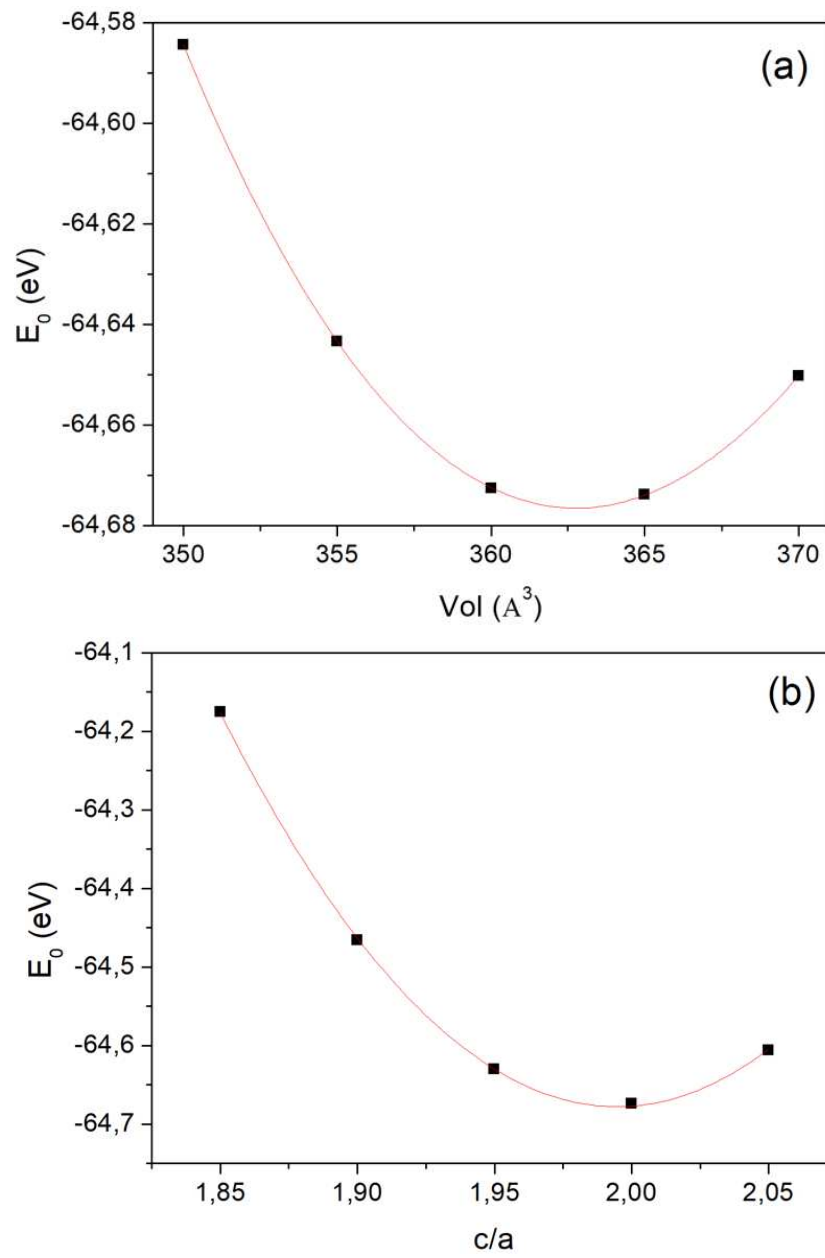
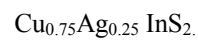


Figura 57. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas



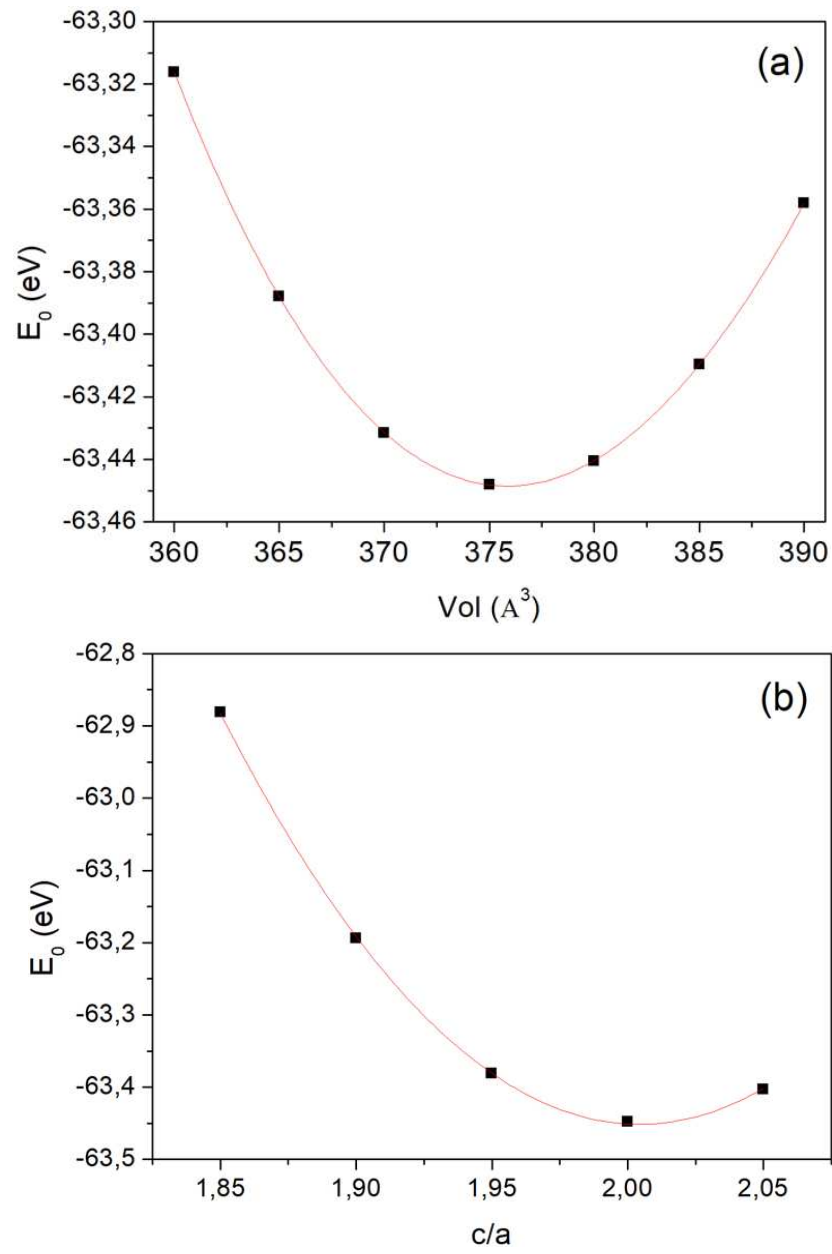


Figura 58. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.50}\text{Ag}_{0.50}\text{InS}_2$.

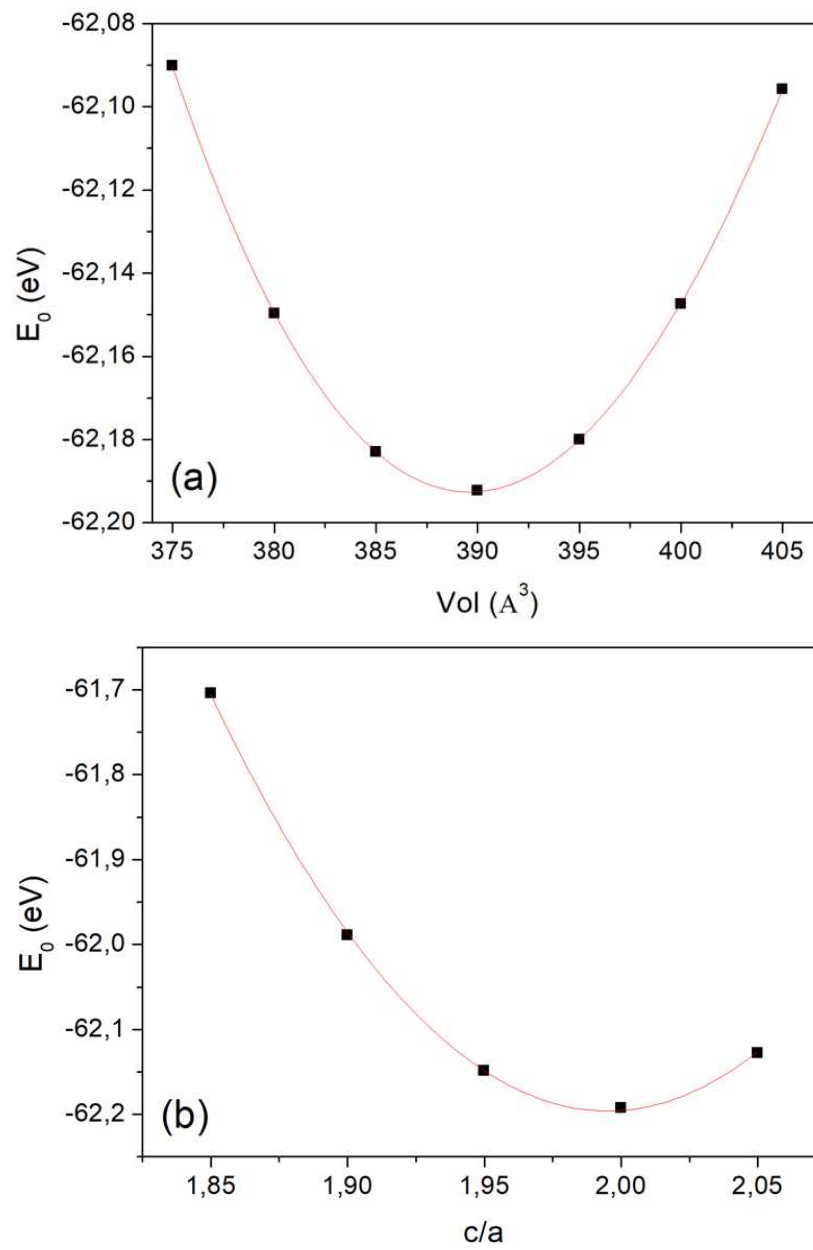


Figura 59. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.75}\text{InS}_2$.

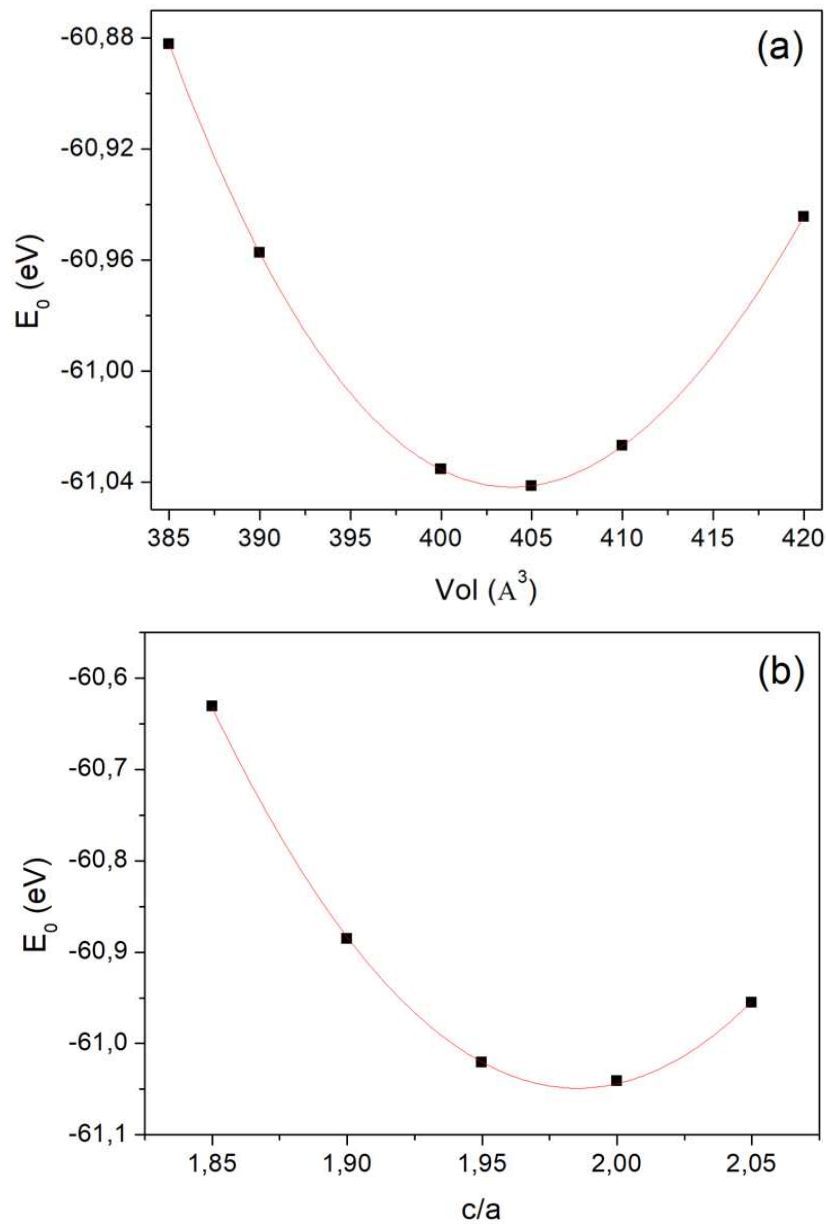


Figura 60. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas AgInS_2 .

Os resultados teóricos e experimentais apresentados na **Figura 61** e na **Tabela 6** mostram que os parâmetros a , b e c da célula unitária crescem linearmente com o aumento da adição de prata na estrutura. O mesmo comportamento foi observado anteriormente para as outras estruturas. Além disso, os resultados experimentais apresentam um aumento do

parâmetro a , com uma inclinação levemente maior, quando comparado com os resultados teóricos, **Figura 61 (a)**.

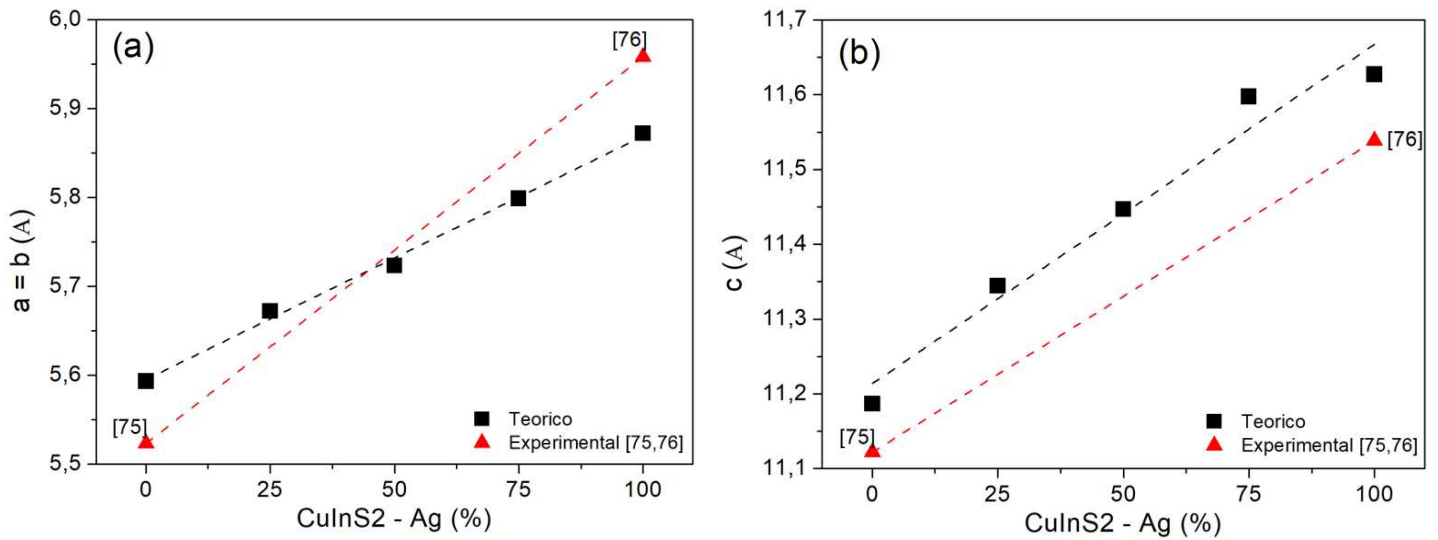


Figura 61 Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuInS₂.

Tabela 6. Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu_{1-x}Ag_xInS₂.

Sistema	$a = b$ (Å)		c (Å)		Vol (Å ³)	
	E	T	E	T	E	T
CuInS₂	5.5234 ⁷⁵	5.5934	11.1220 ⁷⁵	11.1868	339,3*	350
Cu_{0.75}Ag_{0.25}InS₂	-	5.6722	-	11.3444	-	365
Cu_{0.5}Ag_{0.5}InS₂	-	5.7235	-	11.4470	-	375
Cu_{0.25}Ag_{0.75}InS₂	-	5.7988	-	11.5976	-	390
AgInS₂	5.9581 ⁷⁶	5.8723	11.5387 ⁷⁶	11.6271	409.6 ⁷⁶	403

(*) Calculado manualmente com auxílio do programa VESTA

4.5.2 Propriedade Eletrônicas

Utilizado os parâmetros de rede otimizados, as estruturas de bandas e as densidades de estados foram determinadas, utilizando-se o funcional de troca e correlação meta-GGA mBJ, através do caminho Y-G-X-N na primeira zona de Brillouin. O sistema CuInS_2 apresenta comportamento semicondutor com um *bandgap* (E_g) direto no ponto gama igual 0,519 eV, como mostrado na **Figura 62**.

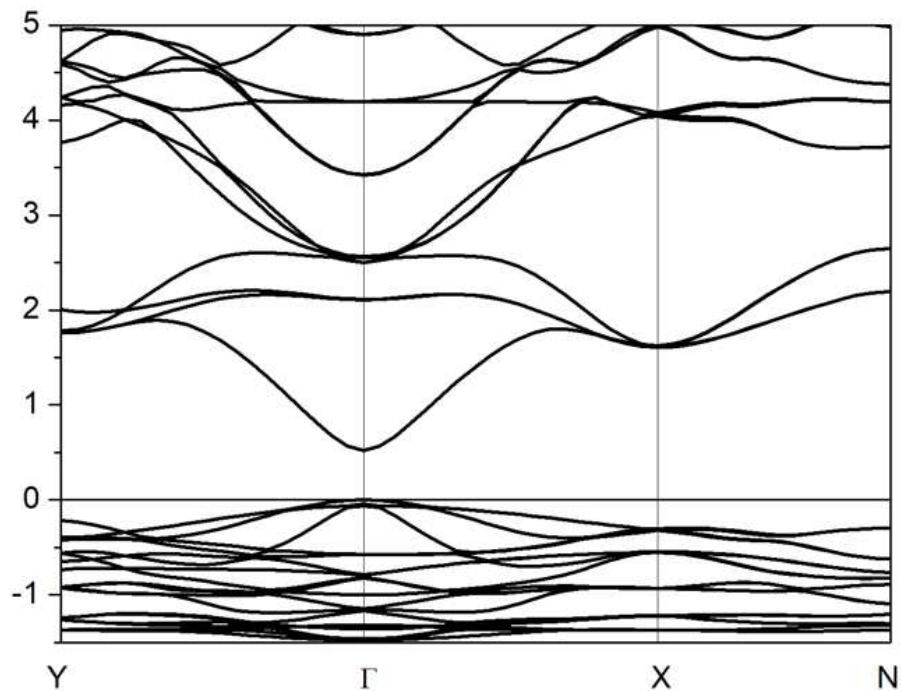


Figura 62. Estrutura de bandas para CuInS_2 GGA-PBE-mBJ. $E_g = 0,519$ eV

Também foi realizado os cálculos para a estrutura de AgInS_2 , conforme pode ser visto na **Figura 63**. Para este sistema obteve-se $E_g = 1,389$ eV, indicando um aumento de 0,87 eV no *bandgap* devido à troca de Cu por Ag.

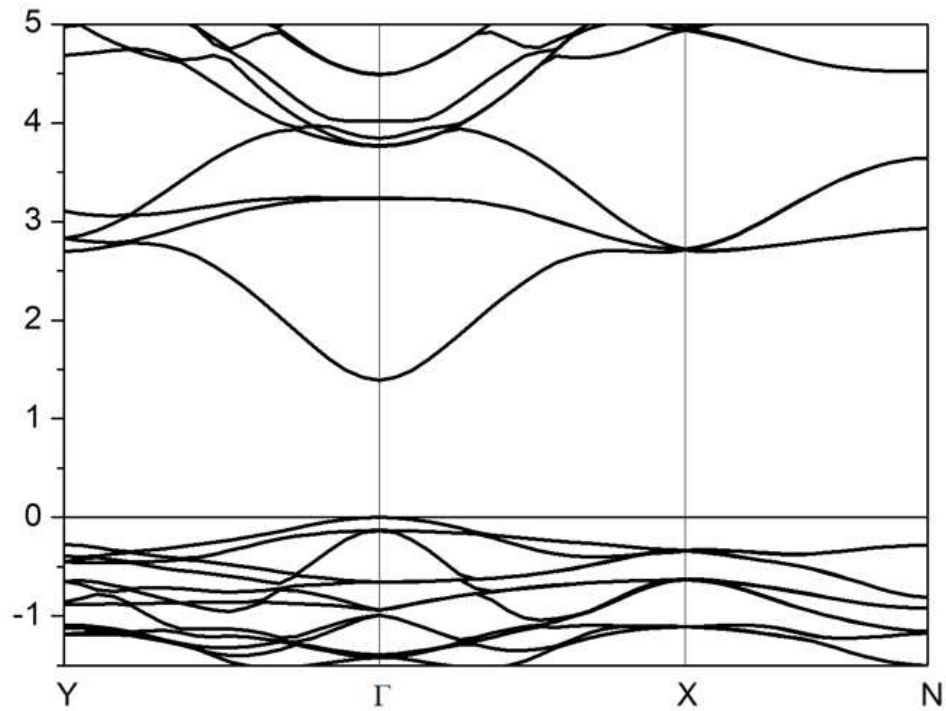


Figura 63. Estrutura de bandas para AgInS₂ GGA-PBE-mBJ. E_g = 1,389 eV

A seguir foi calculado a densidade de estados, totais (TDOS) e parciais (PDOS) para a estrutura CuInS₂. Conforme mostrado na **Figura 64 (a)**, a largura da banda de valência é de 1,5 eV. De acordo com a densidade de estados parciais, mostrado na **Figura 64 (b)**, os estados de energia que formam a banda de valência possuem principalmente, caráter *d* proveniente do átomo de Cu. Já o fundo da banda de condução tem maior contribuição do átomo de In, proveniente dos subnível *s*, conforme mostrado na **Figura 64 (c)**. De acordo com a **Figura 64 (d)**, observa-se hibridização S(*p*)-Cu(*d*) na banda valência, assim como S(*p*)-In(*s*) na banda de condução.

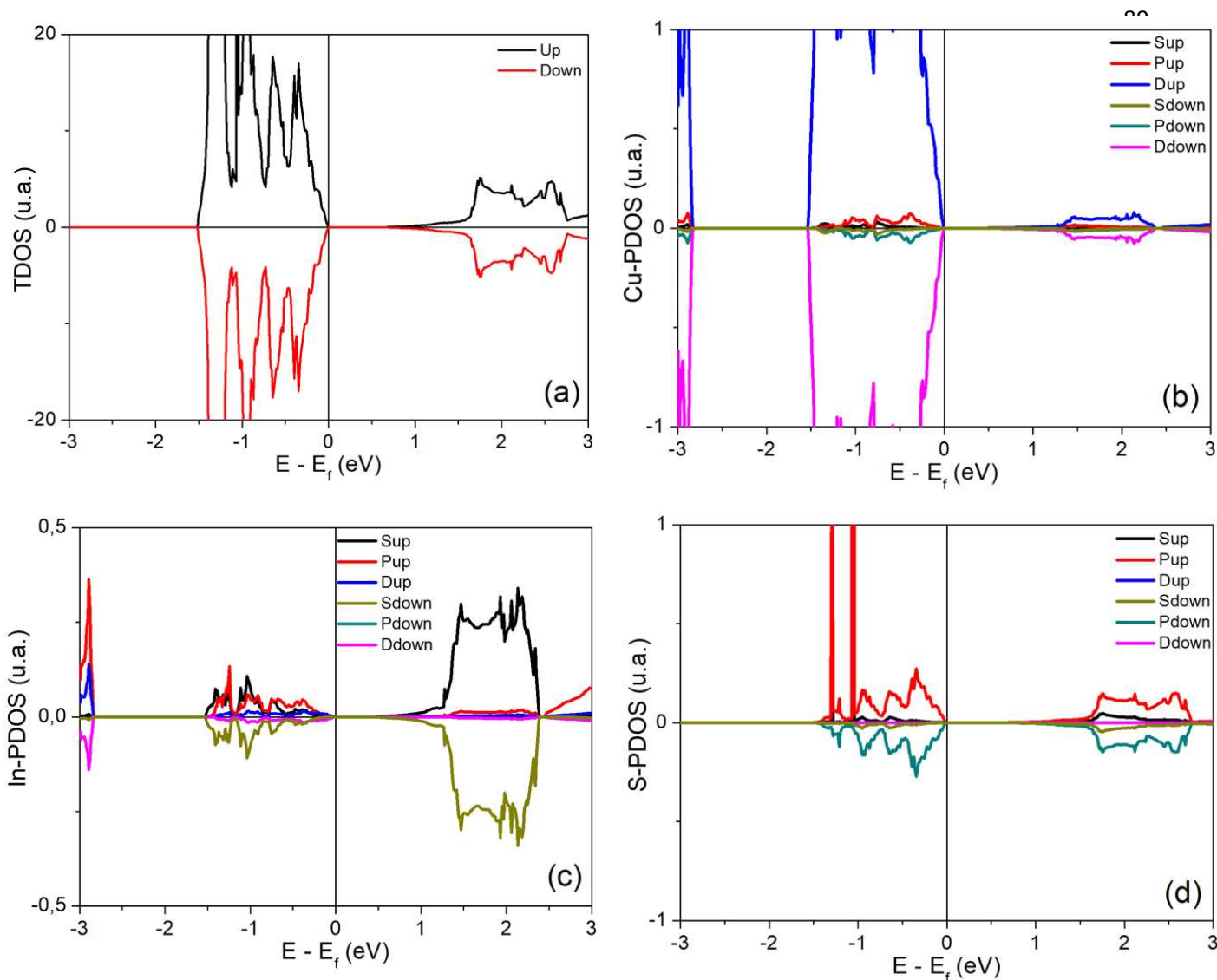


Figura 64 Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), In (c) e S (d) para a estrutura CuInS₂.

Também foi calculada a TDOS para AgInS₂ com uma largura na banda de valência de 1,58 eV conforme visto na **Figura 65 (a)**. É observado através da PDOS que a banda de valência é principalmente formada pela hibridização Ag(*d*)-S(*p*), conforme mostrado nas figuras **65 (b)** e **(d)**. Por sua vez, o subnível *s* do átomo de índio realiza a hibridização In(*s*)-S(*p*) em grande parte para a formação da banda de condução, conforme mostrado na **Figura 65 (c)**.

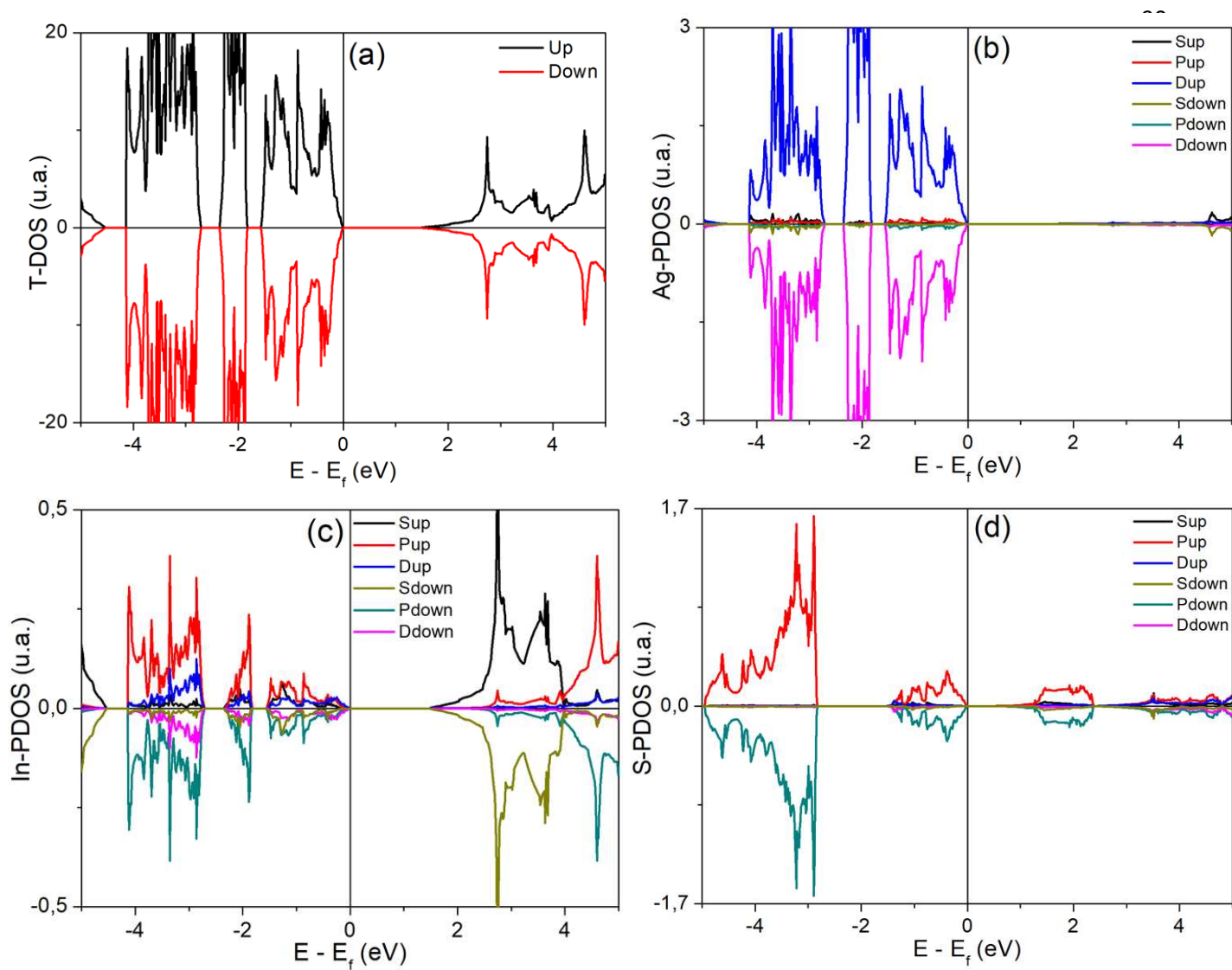


Figura 65 Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Ag (b), In (c) e S (d) para a estrutura AgInS_2 .

4.6 Sistema 6 – $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaS}_2$

4.6.1 Propriedades Estruturais

O sistema CuGaS_2 foi otimizado utilizando-se um mesh de pontos K 's igual a $6 \times 6 \times 3$, E_{cut} de 350 eV e funcional GGA-PAW-PBE. As **Figuras 66 (a)** e **(b)** mostram, respectivamente, as curvas de otimização para o volume, 307 \AA^3 e parâmetro $c = 10,6852 \text{ \AA}$, considerando $a = b = 5,3426 \text{ \AA}$. As **Figuras 67 a 70** mostram as curvas de otimização dos parâmetros de rede para as estruturas $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaS}_2$.

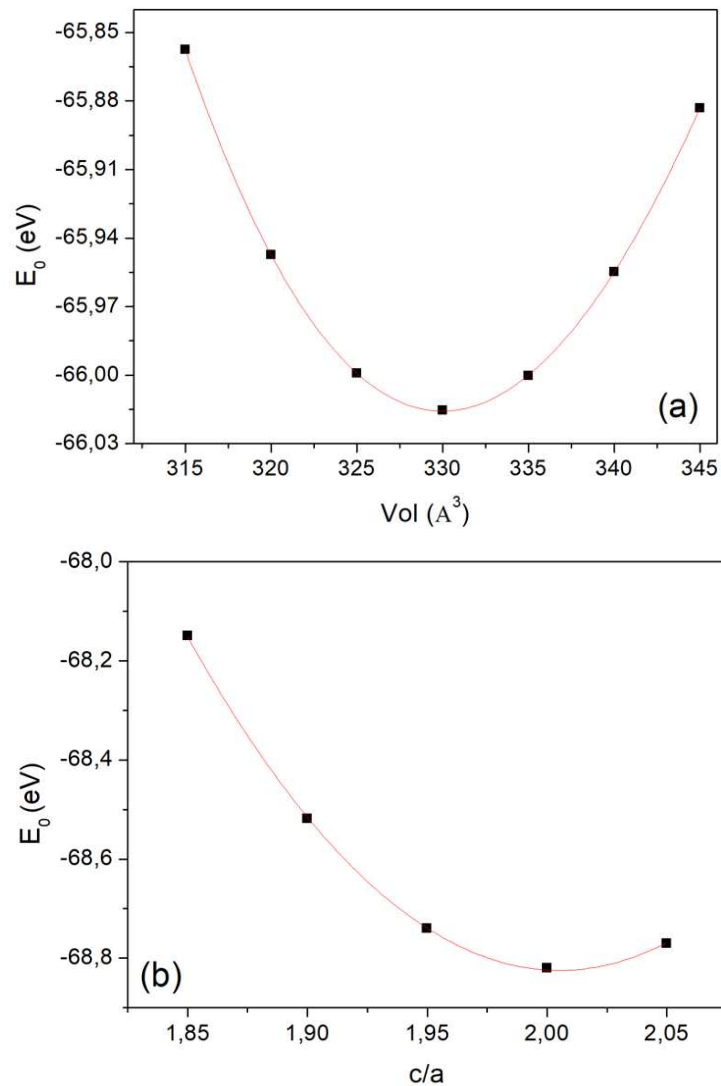


Figura 66. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas CuGaS_2 .

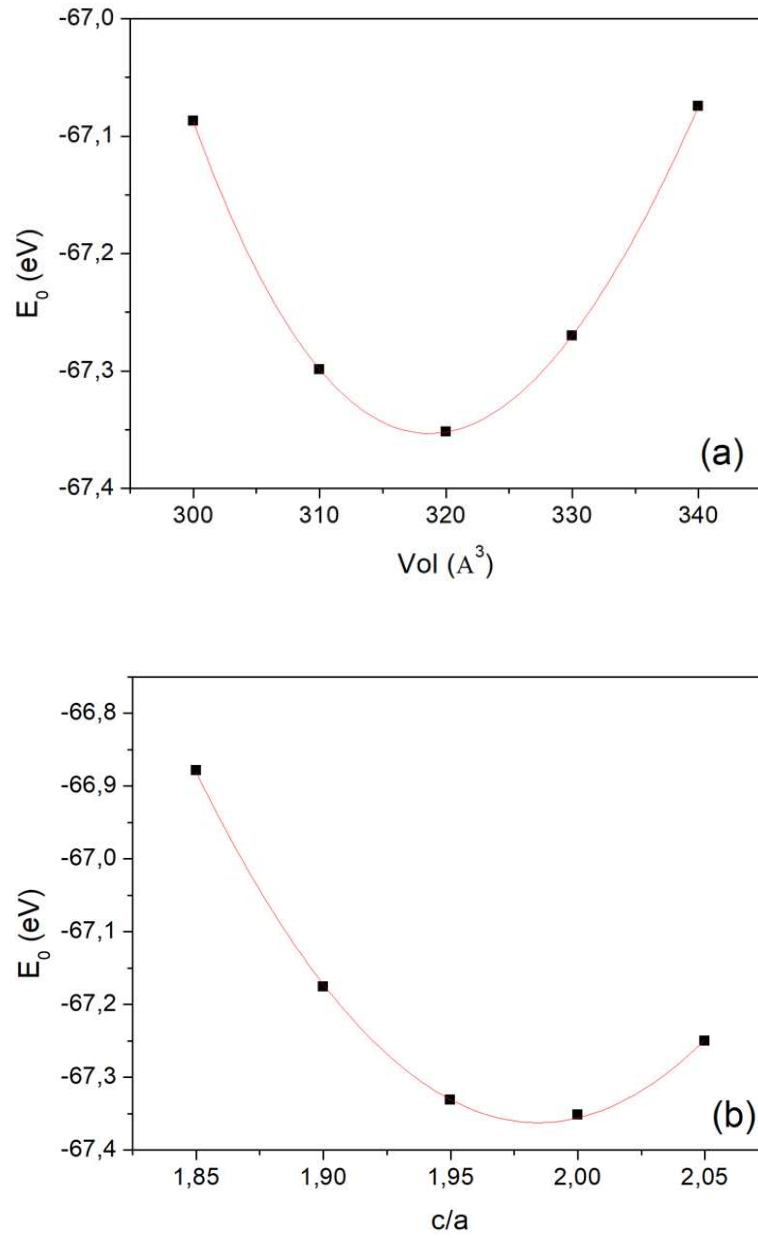
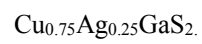


Figura 67. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas



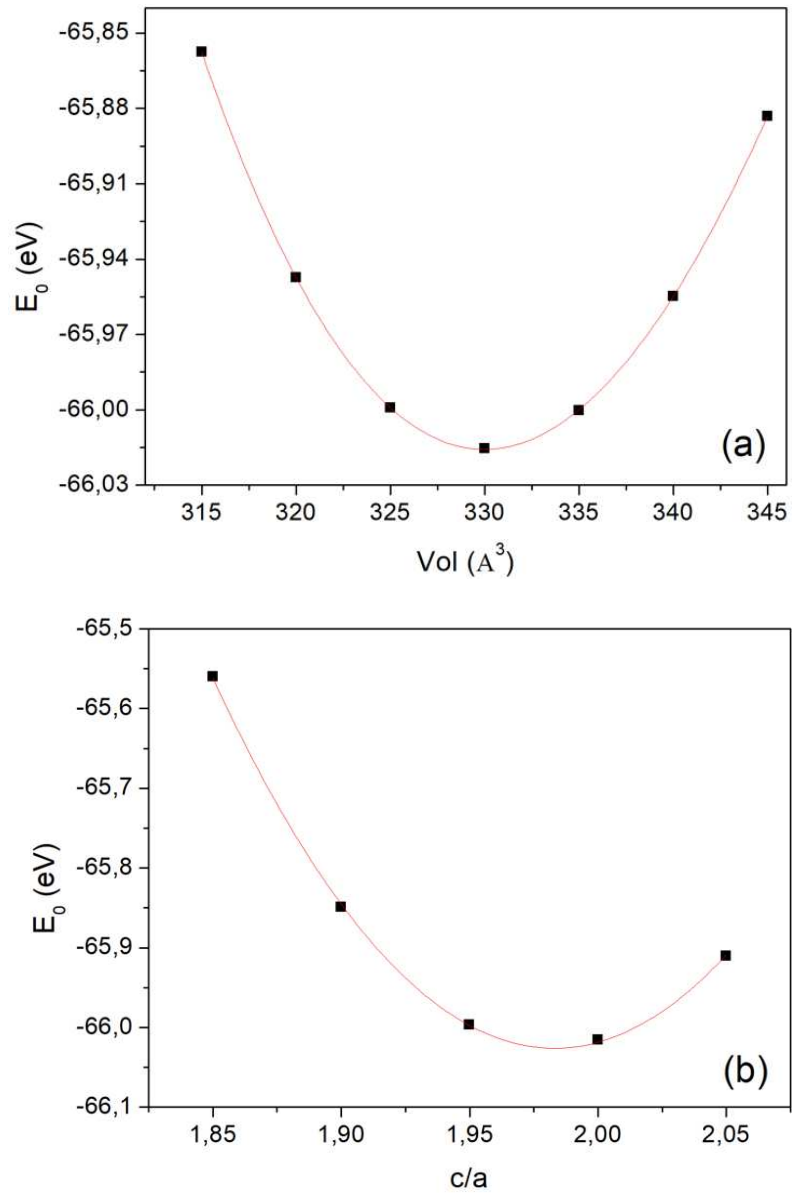
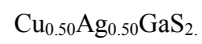


Figura 68. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas



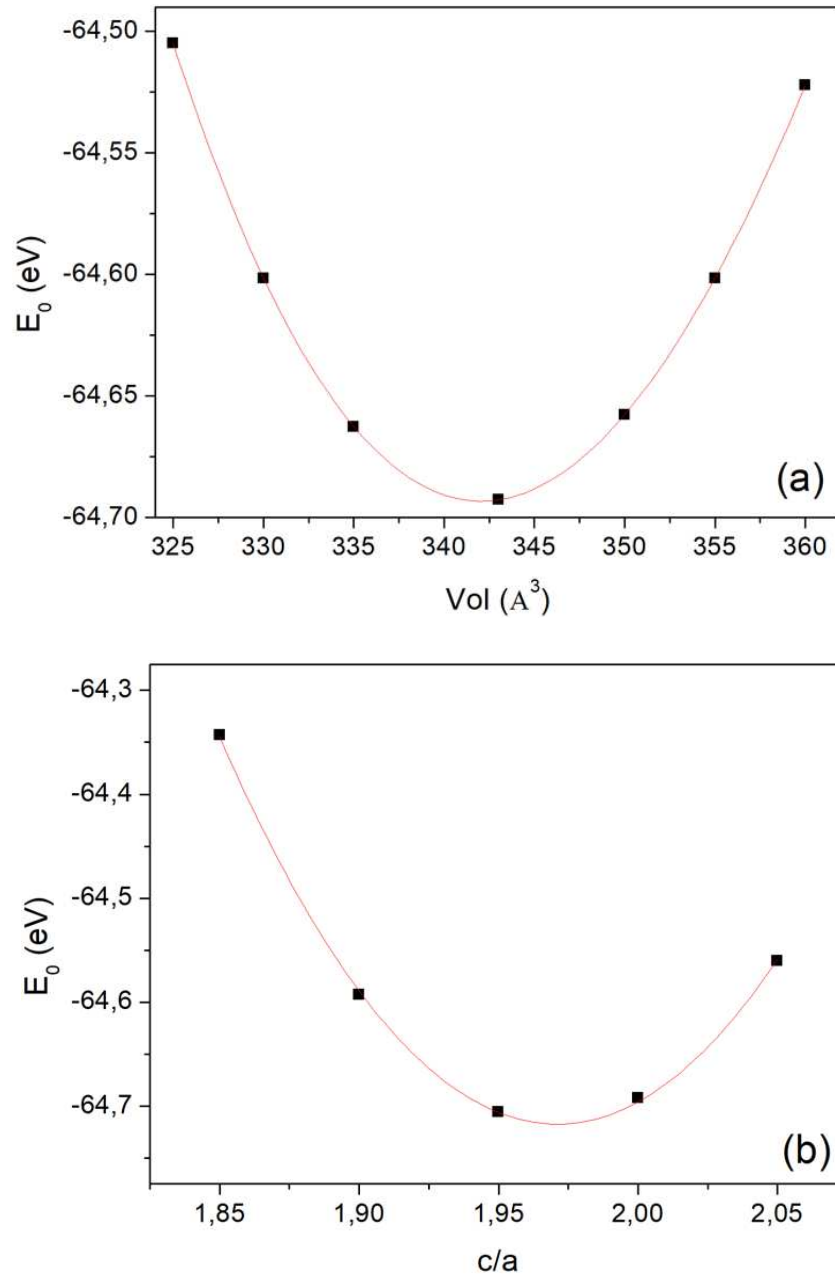
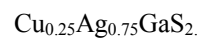


Figura 69. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas



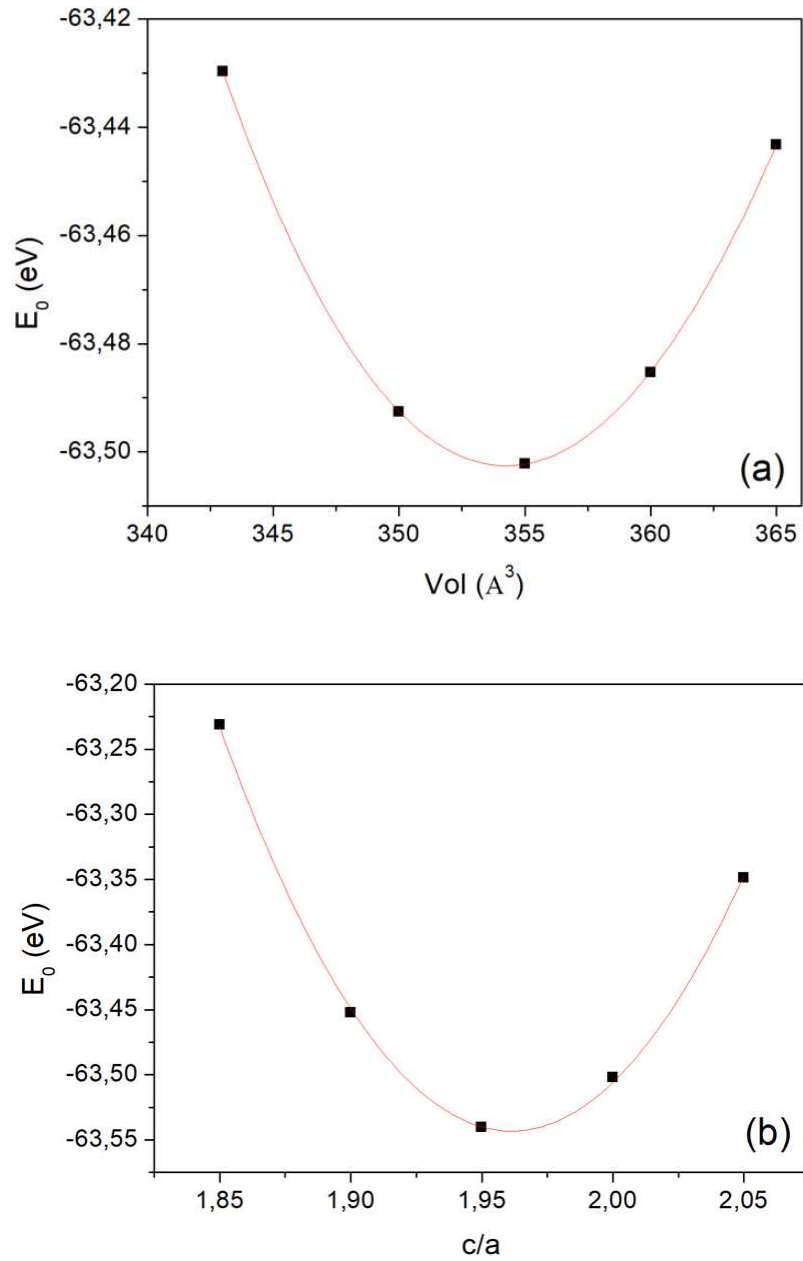


Figura 70. Energia E_0 versus (a) Volume (\AA^3) e (b) c/a para as estruturas AgGaS_2 .

Os resultados teóricos e experimentais apresentados na **Figura 71** e na **Tabela 7** mostram que os parâmetros a , b e c da célula unitária crescem linearmente com o aumento da adição de prata na estrutura. O mesmo comportamento foi observado anteriormente para as outras estruturas. Além disso, os resultados experimentais apresentam um aumento do parâmetro a , com uma inclinação levemente maior, quando comparado com os resultados

teóricos, **Figura 71 (a)**. Para este sistema, resultados experimentais mostram uma diminuição no parâmetro c , **Figura 71 (b)**. Entretanto, nota-se um aumento do volume experimental. Isso ocorre devido a um maior aumento do parâmetro a e $b \sim 0,4$ comparado com a diminuição do parâmetro $c \sim 0,2$. Desta forma, mantendo o crescimento da célula unitária a medida que a concentração de Ag aumenta.

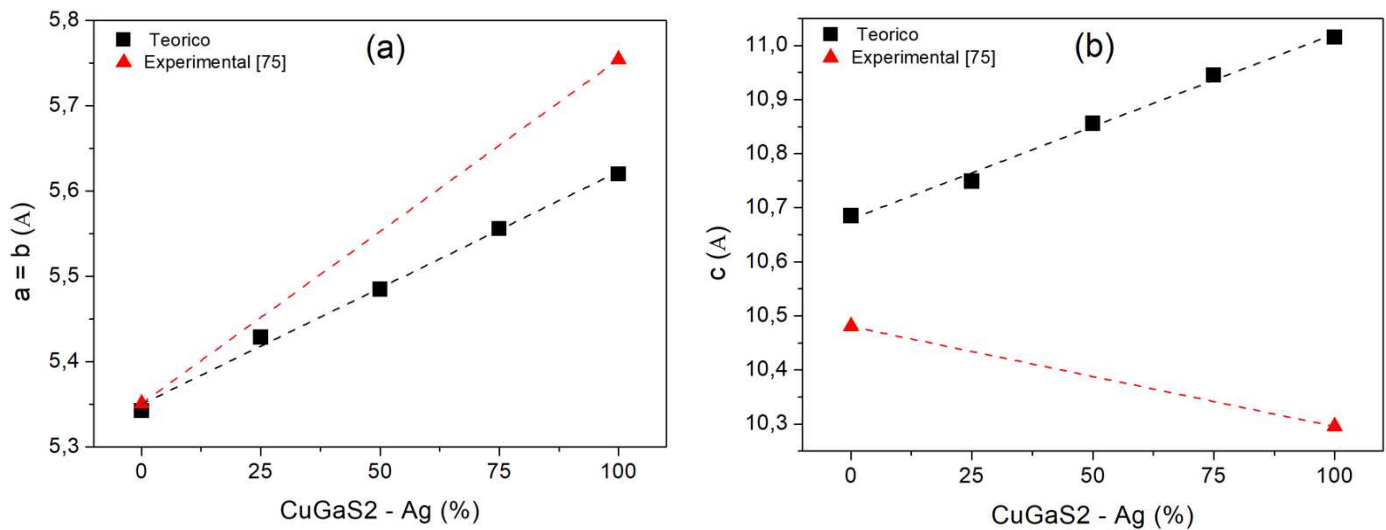


Figura 71 Parâmetros a e b (a) e c (b) em função da concentração de Ag para estrutura CuGaS₂.

Tabela 7. Comparação entre os valores calculados e experimentais para os parâmetros de rede e volumes em função da concentração x de prata no cristal de Cu_{1-x}Ag_xGaS₂.

Sistema	$a = b$ (Å)		c (Å)		Vol (Å ³)	
	E	T	E	T	E	T
CuGaS₂	5,3511 ⁶	5,3426	10,4805 ⁶	10,6852	300,10*	307
Cu_{0.75}Ag_{0.25}GaS₂	-	5,4288	-	10,7490	-	318
Cu_{0.5}Ag_{0.5}GaS₂	-	5,4848	-	10,8559	-	330
Cu_{0.25}Ag_{0.75}GaS₂	-	5,5559	-	10,9451	-	341
AgGaS₂	5,7542 ⁶	5,6199	10,2956 ⁶	11,0151	340,89*	354

(*) Calculado manualmente com auxílio do programa VESTA

4.6.2 Propriedade Eletrônicas

A partir dos parâmetros de rede otimizados para o CuGaS_2 , as estruturas de bandas e as densidades de estados foram determinadas, utilizando o funcional de troca e correlação meta-GGA mBJ, através do caminho Y-G-X-N na primeira zona de Brillouin. Conforme mostrado na **Figura 72**, o *bandgap* é direto no ponto gama e igual a 1,397 eV. Semelhantemente foi realizado os cálculos para a estrutura AgGaS_2 , conforme mostrado na **Figura 73**. Para este sistema obteve-se $E_g = 2,056$ eV. Um aumento significativo de 0,659 eV é observado no *bandgap*, quando o átomo de Cu é substituído por Ag na estrutura.

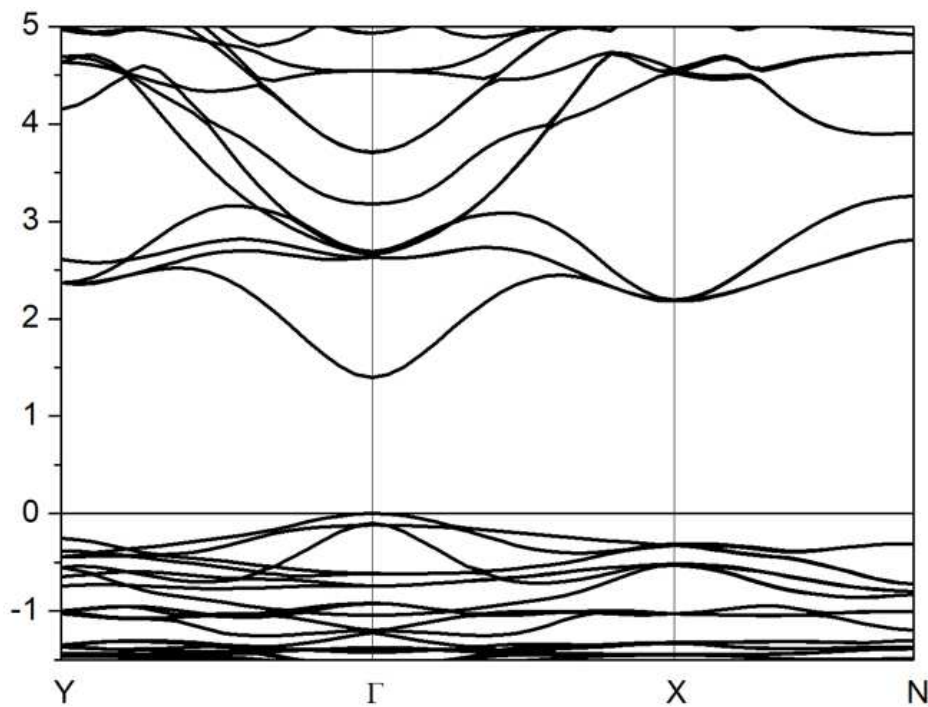


Figura 72. Estrutura de bandas para CuGaS_2 GGA-PBE-mBJ. $E_g = 1,397$ eV

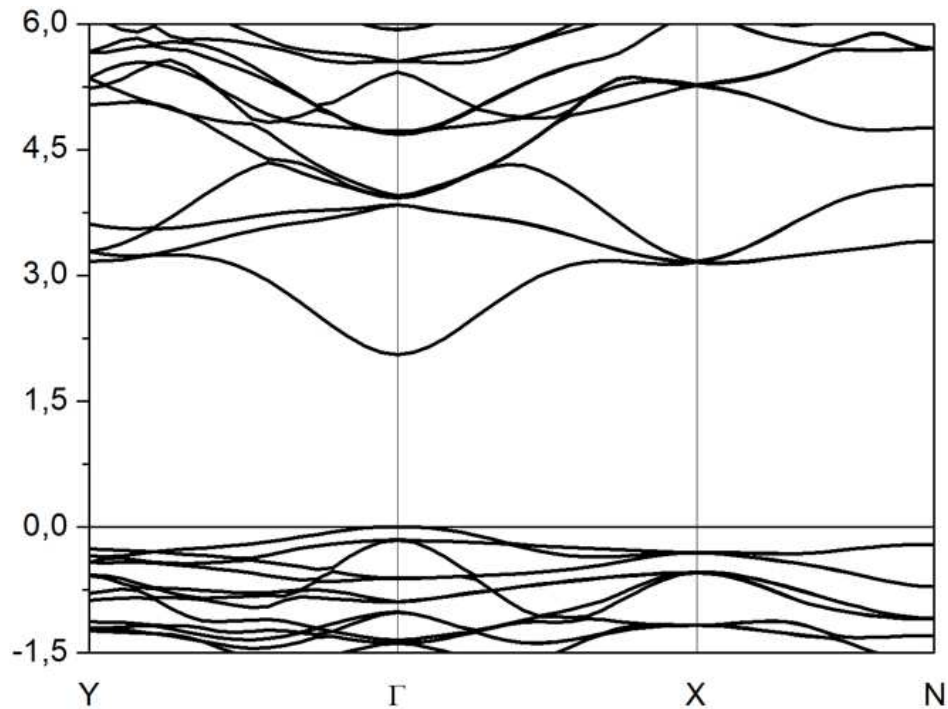


Figura 73. Estrutura de bandas para AgGaS₂ utilizando GGA-PBE-mBJ. $E_g = 2,056$ eV

A seguir foi calculado a densidade de estados, totais (TDOS) para a estrutura CuGaS₂, a qual possui uma largura na banda de valência de 1,6 eV conforme visto na **Figura 74 (a)**. De acordo com a densidade de estados parciais, mostrado na **Figura 74 (b)**, os estados de energia que formam a banda de valência possuem principalmente, caráter *d* proveniente do átomo de Cu. Já o fundo da banda de condução tem maior contribuição do átomo de Ga, proveniente dos subnível *s*, conforme mostrado na **Figura 74 (c)**. De acordo com a **Figura 74 (d)**, observa-se hibridização S(*p*)-Cu(*d*) na banda valência, assim como S(*p*)-Ga(*s*) na banda de condução.

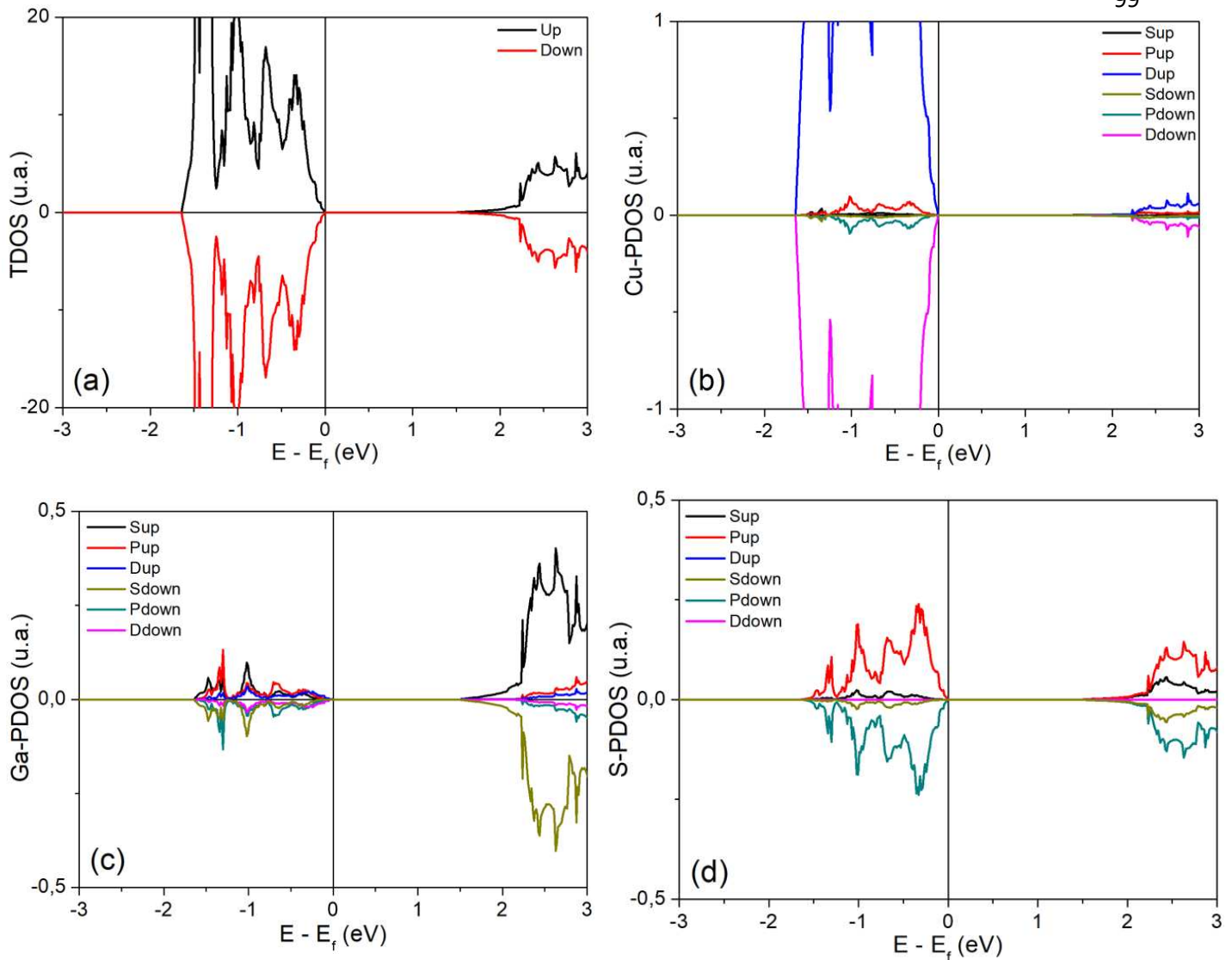


Figura 74 Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Cu (b), Ga (c) e S (d) para a estrutura CuGaS_2 utilizando GGA-PBE-mBJ.

Também foi calculado para o sistema AgGaS_2 a TDOS com uma largura na banda de valência igual a 1,6 eV, como pode ser visto na **Figura 75 (a)**. É observado através da PDOS que a banda de valência é principalmente formada pela hibridização $\text{Ag}(d)\text{-S}(p)$, conforme mostrado nas figuras **75 (b)** e **(d)**. Por sua vez, observa-se principalmente a hibridização $\text{Ga}(s,p)\text{-S}(p)$ para a formação da banda de condução, conforme mostrado nas figuras **75 (c)** e **(d)**.

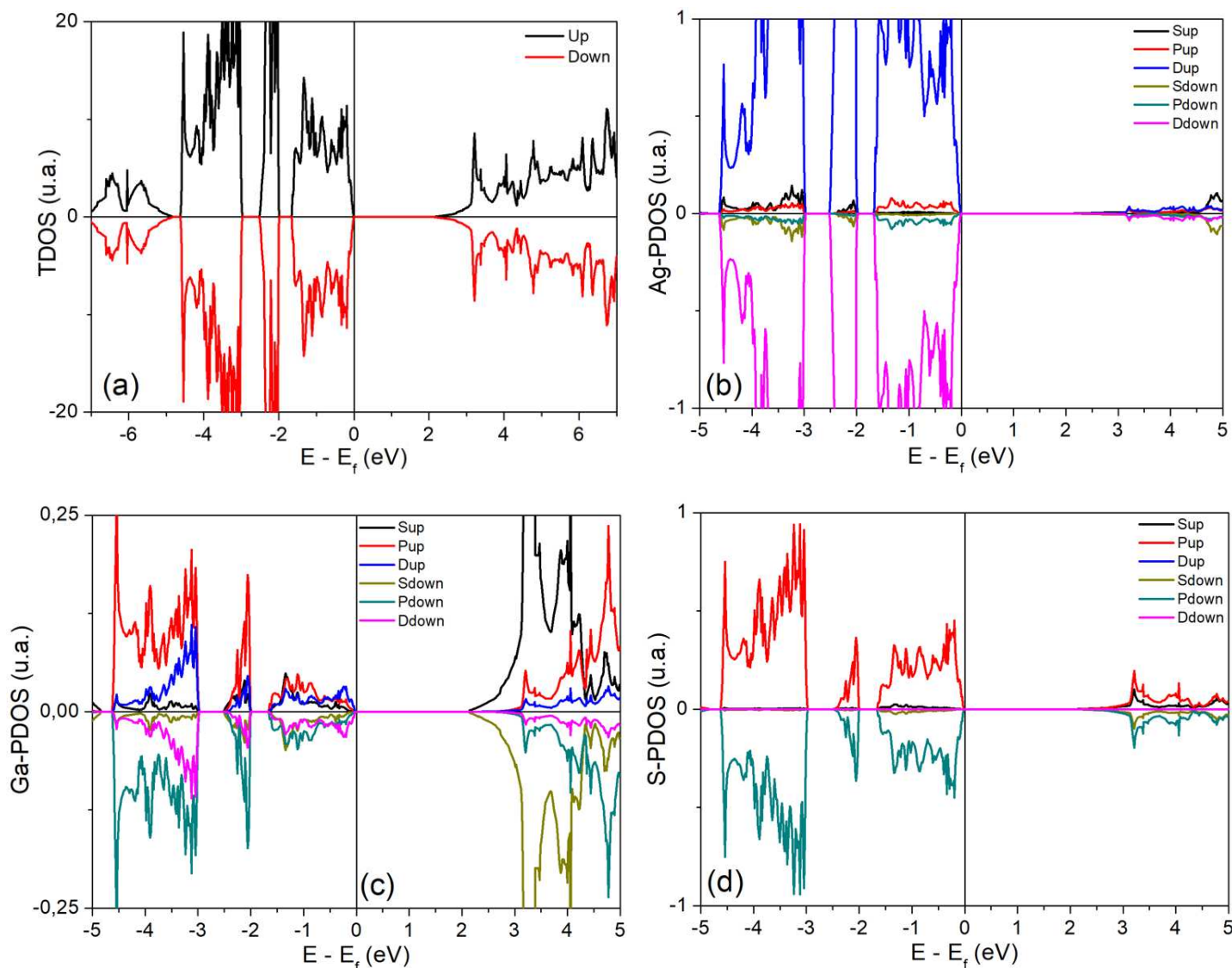


Figura 75 Densidade de estados totais (a) e parciais dos átomos de Ag (b), Ga (c) e S (d) para a estrutura AgGaS₂ utilizando GGA-PBE-mBJ.

Por fim, a **Tabela 8** apresenta de forma completa os valores dos *bandgap* calculados neste trabalho e comparados com outros resultados teóricos e experimentais. Para todas as estruturas dos compostos do tipo calcopirita Cu_{1-x}Ag_xYZ₂ estudados observa-se que: i) todos possuem comportamento semicondutor e ii) a substituição de cobre por prata nas estruturas eleva o valor da energia de *gap* e o aumento na largura da banda de valência.

Tabela 8: *Bandgaps* calculados com GGA-PBE e correção mBJ, comparados a outros trabalhos teóricos [19,72-74] e experimentais [67], em eV.

Sistema	Este trabalho	Outros Trabalhos	Experimental
CuInTe2	0,780	0,800; 0,8625 ¹⁹	0,96 – 1,06
AgInTe2	0,856	1,04 ¹¹ ; 0,9341 ¹⁹	0,96 – 1,04
CuInSe2	0,268	0,04 ⁷³	1,04
AgInSe2	0,930	0,13 ⁷³	1,24
CuInS2	0,519	0,04 ⁷³	1,53
AgInS2	1,389	2,09 ⁷⁴	1,87
CuGaTe2	0,898		1,23
AgGaTe2	1,04		1,1 – 1,326
CuGaSe2	0,769	0,14 ⁷³	1,68
AgGaSe2	1,333	0,35 ⁷³	1,83
CuGaS2	1,397	0,9 ⁷³	2,43
AgGaS2	2,056		2,51 – 2,73

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho teve como objetivo apresentar os resultados do estudo teórico de primeiros princípios (*ab initio*), a partir de modelagem computacional baseada na Teoria do Funcional da Densidade, das propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas de materiais termoelétricos do tipo calcogenetos ternários e fórmula $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{YZ}_2$ (Y = Ga, In; Z = S, Se, Te). Para a obtenção das propriedades termoelétricas foi utilizada a teórica de transporte de Boltzmann, na aproximação do tempo de relaxação constante e da banda rígida.

Para as propriedades estruturais, observou-se que os parâmetros de rede possuem comportamento de crescimento linear com relação ao aumento da concentração x do átomo de prata. Este comportamento é devido a diferença entre os raios atômicos do Cu (1,28 Å) e Ag (1,72 Å). Conforme foi mostrado, os valores obtidos para a, b e c apresentaram uma boa concordância com dados experimentais de difração de raios-X disponíveis na literatura.

As análises das propriedades eletrônicas foram realizadas a partir da determinação das estruturas de bandas e densidade de estados. Para as densidades de estados, tanto totais quanto

parciais, observa-se que as formas de hibridização ocorrem de forma semelhantemente entre as estruturas onde os principais destas são do tipo Cu (d)- Z_2 (p) para formação das bandas de valência e $Z_2(p)$ - $Y(s)$ para a banda de condução. Notou-se também que, a substituição de átomos de Cu por átomos de Ag, leva a um aumento na energia de gap, assim como na largura da banda de valência. Além disso, a partir das estruturas de bandas e densidade de estados observou-se que todos os compostos do tipo calcopirita $Cu_{1-x}Ag_xYZ_2$ estudados apresentaram comportamento semicondutor, além do fato da substituição de cobre por prata eleva o valor da energia de *gap*. Os valores de *bandgaps* estão reunidos na **Tabela 8**.

As propriedades termoelétricas foram obtidas para quatro estruturas, sendo elas: $CuInTe_2$, $AgInTe_2$, $CuGaTe_2$ e $AgGaTe_2$. Dentre as grandezas estudadas estão o coeficiente de Seebeck, a condutividade elétrica e o fator de potência. Para todos os casos, os resultados teóricos foram ajustados aos dados experimentais disponíveis na literatura. Para cada caso foi determinado o potencial químico em termos do nível de Fermi ($\mu-E_F$) e o tempo de relaxação (τ). Observou-se que os resultados teóricos tiveram boa concordância com as medidas experimentais para intervalos específicos de temperatura. Esta limitação de previsão pode ser justificada pelo fato do modelo ser realizado na condição da aproximação da banda rígida e considerando o tempo de relaxação constante. Além disso, nesta abordagem apenas a contribuição eletrônica é considerada para tais grandezas, não sendo incorporada a contribuição dos efeitos vibracionais da rede (fônons). E de forma conclusiva, pode-se inferir que nos intervalos de temperatura onde ocorreu melhor concordância entre os valores teóricos e experimentais a contribuição eletrônica é mais significativa quando comparada com a contribuição da rede. Por fim, observou-se que o coeficiente Seebeck é maior para as estruturas que possuem cobre na estrutura ($CuInTe_2$ e $CuGaTe_2$). Já o fator de potência apresentou valores maiores para os sistemas que possuem prata na estrutura ($AgInTe_2$ e $AgGaTe_2$).

É conclusivo que, para a realização de futuros trabalhos, será importante considerar para esses sistemas: i) o comportamento das grandezas termoelétricas para diversas concentrações de prata; ii) considerar outros dopantes; iii) inclusão de efeitos de rede na análise e previsão da figura de mérito ZT , pois estes efeitos contribuem significativamente para a obtenção das variáveis que compõem a figura de mérito, tal como a condutividade térmica. Esta grandeza é essencial para a realização de um estudo mais completo e mais próximo da realidade; iv) estudo de super-redes e heteroestruturas como abordagem de confinamento quântico, a fim de maximizar ZT .

6. REFERÊNCIAS.

- [1] D. M. Rowe, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Ed: D. M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1995, Ch. 1.
- [2] M. S. El-Genk, H. H. Saber, in *CRC Handbook of Thermoelectrics: Micro to Nano* (Ed: D. M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, FL, USA 2006, Ch. 43.
- [3] Th. J. Seebeck "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz"1822-23 in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70 (1895). Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2.
- [4] G. Magnus, *Poggendorfs Annalen der Physik* 83 p469 (1851)
- [5] E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. (4) 8. (1866)
- [6] W. Haken, *Annalen der Physik* 832 p291-336 (1910)
- [7] M. V. Vedernikov and E. K. Iordanishvili "A. F. Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion" 17th Int. Conf. on Thermoelectrics vol 1, pp 37-42 (1998); A. F. Ioffe "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling"
- [8] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas "The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration" *British J. Appl. Phys.* 5, 386 (1954)
- [9] TAN, Gangjian; ZHAO, Li-Dong; KANATZIDIS, Mercuri G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical reviews*, v. 116, n. 19, p. 12123-12149, 2016.
- [10] KUROSAKI, Ken; YAMANAKA, Shinsuke. Low-thermal-conductivity group 13 chalcogenides as high-efficiency thermoelectric materials. 2013.
- [11] Shankar, A., Thapa, R. K., & Mandal, P. K. (2016, October). Electronic and optical properties of CuInTe₂. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 765, No. 1, p. 012008). IOP Publishing.

- [12] Glen Slack in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. Rowe, M.) p407–440 (1995).
- [13] Li, X., Hu, C., Kang, X., Len, Q., Xi, Y., Zhang, K., & Liu, H. (2013). Introducing kalium into copper sulfide for the enhancement of thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(44), 13721-13726.
- [14] Toshima, N. (2017). Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials. *Synthetic Metals*, *225*, 3-21
- [15] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B., & Felser, C. (2012). Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, *27*(6), 063001.
- [16] Liu, W., Yan, X., Chen, G., & Ren, Z. (2012). Recent advances in thermoelectric nanocomposites. *Nano Energy*, *1*(1), 42-56.
- [17] Hicks, L. D., & Dresselhaus, M. S. (1993). Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Physical review B*, *47*(24), 16631.
- [18] Borges, P. D., Silva, D. E. S., Castro, N. S., Ferreira, C. R., Pinto, F. G., Tronto, J., & Scolfaro, L. (2015). Ab initio study of thermoelectric properties of doped SnO₂ superlattices. *Journal of Solid State Chemistry*, *231*, 123-131.
- [19] Wang, C., Ma, Q., Xue, H., Wang, Q., Luo, P., Yang, J., & Luo, J. (2020). Tetrahedral Distortion and Thermoelectric Performance of the Ag-Substituted CuInTe₂ Chalcopyrite Compound. *ACS Applied Energy Materials*, *3*(11), 11015-11023.
- [20] Wang, B., Xiang, H., Nakayama, T., Zhou, J., & Li, B. (2017). Theoretical investigation on thermoelectric properties of Cu-based chalcopyrite compounds. *Physical Review B*, *95*(3), 035201.
- [21] AHMOUM, H., et al. Electronic and thermoelectric properties of chalcopyrite compounds Cu₂(XY)S₄ (X= Zn, Cd and Y= Sn, Pb): first-principles study. *Indian Journal of Physics*, 2020, 1-7.

- [22] M. V. Vedernikov, E. K. Iordanishvili, in Proceedings of the 17th International Conference on Thermoelectrics, Nagoya, Japan, May 24–28, 1998, pp. 37–42.
- [23] Taroni, P. J., Hoces, I., Stingelin, N., Heeney, M., & Bilotti, E. (2014). Thermoelectric materials: A brief historical survey from metal junctions and inorganic semiconductors to organic polymers. *Israel Journal of Chemistry*, 54(5-6), 534-552.
- [24] D. D. Pollock, Thermocouples: Theory and Properties, CRC Press, Boca Raton, FL 1991.
- [25] Lan, Y., Minnich, A. J., Chen, G., & Ren, Z. (2010). Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 20(3), 357-376.
- [26] Bell, L. E. (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895), 1457-1461.
- [27] YANG, Jihui; CAILLAT, Thierry. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. **MRS bulletin**, v. 31, n. 3, p. 224-229, 2006.
- [28] AUSTIN, I. G.; GOODMAN, C. H. L.; PENGELLY, A. E. New semiconductors with the chalcopyrite structure. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 103, n. 11, p. 609, 1956.
- [29] Bilbao Crystallographic Server, 2019. Primeira Zona de Brillouin. Disponível em: <<https://www.cryst.ehu.es/>>
- [30] Hendrik J. Monkhorst e James D. Pack. Phys. Rev. B 13, 5158 (1976)
- [31] HOHENBERG, P. e KOHN, W. Phys. Rev. 136, B864 (1964);
- [32] BYLASKA, Eric J.; WEARE, John H.; KAWAI, Ryoichi. Development of bond-length alternation in very large carbon rings: LDA pseudopotential results. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. R7488, 1998.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

- [34] VIANNA, José David M. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional**. Livraria da Física, 2004.
- [35] HENDERSON, T., M, PAIER., J., e SCUSERIA, G., E. Phys. Stat. Sol. B248, 4, 767-774 (2011).
- [36] HEYD, J., SCUSERIA, G. E., e ERNZERHOF, M. J. Chem. Phys. 124, 219906 (2006).
- [37] SHOKRI, A., YAZDANI, A., e RAHIMI, K. Mat. Today Comm.. 22, 100756 (2020).
- [38] KRUKAU, A. V., VYDROV, O. A., IZMAYLOV, A. F., e SCUSERIA, G. E. J. Chem. Phys. 125, 224106 (2006).
- [39] D. Becke, E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [40] W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, Phys. Rev. B 82, 125208 (2010).
- [41] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, and Y. Yao, Phys. Rev. B 82, 235121 (2010).
- [42] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996), 7th ed.
- [43] KRESSE, G. e JOUBERT, J. Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- [44] BLOCHL, P. Phys. Rev. B50, 17953 (1994).
- [45] LOUCKS, T. L. The Augmented Plane Wave Method. Benjamin, New York, (1967).
- [46] KRESSE, G., FURTHMULLER, J. VASP the GUIDE. Institut fur Materialphysik, Universitat Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, (2007).
- [47] KRESSE, G., FURTHMULLER, J. Comput. Mat. Sci. 6, 15 (1996).
- [48] BLOCHL, P. Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- [49] VANDERBILT, D. Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [50] KRESSE, G. e JOUBERT, D. Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- [51] PULAY, P. Chem. Phys. Lett. 73, 393 (1980).

- [52] MARZARI, Nicola; MOSTO, Arash A.; JONATHAN, R. Yates. IvoSouza, and Vanderbilt, David. **Rev. Mod. Phys**, v. 84, p. 1419, 2012.
- [53] WANNIER, Gregory H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. **Physical Review**, v. 52, n. 3, p. 191, 1937.
- [54] WANNIER, Gregory H. Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields. **Reviews of Modern Physics**, v. 34, n. 4, p. 645, 1962.
- [55] G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari, and N. Marzari, BoltzWann: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis, *Comp. Phys. Comm.* 185, 422 (2014), DOI:10.1016/j.cpc.2013.09.015.
- [56] A.A. Mostofi, J.R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari, *Comput. Phys. Comm.* 178 (2008) 685–699.
- [57] GRESSMAN, Philip T.; STRAIN, Robert M. Global classical solutions of the Boltzmann equation with long-range interactions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, n. 13, p. 5744-5749, 2010.
- [58] MERMIN, N. David; ASHCROFT, Neil W. Hans Bethe's contributions to solid-state physics. In: **Hans Bethe And His Physics**. 2006. p. 189-200.
- [59] Y. Takagiwa, Y. Pei, G. Pomrehn, G.J. Snyder, *APL Mater.* 1 (2013) 011101
- [60] D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [61] KOLLER, David; TRAN, Fabien; BLAHA, Peter. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. **Physical Review B**, v. 83, n. 19, p. 195134, 2011.
- [62] W. Kohn e L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [63] G. Kresse e J. Futhmuller. *Comput. Mater. Sci.* 6, 15 (1996) G. Kresse e J. Futhmuller. *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).

- [64] Zhang, X. Z., Shen, K. S., Jiao, Z. Y., & Huang, X. F. (2013). A study of the electronic structures and optical properties of CuXTe_2 (X= Al, Ga, In) ternary semiconductors. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1010, 67-72.
- [65] KAZMERSKI, L. L.; JUANG, Y. J. Vacuum-deposited CuInTe_2 thin films: Growth, structural, and electrical properties. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 14, n. 3, p. 769-776, 1977.
- [66] Mostofi, A. A., Yates, J. R., Lee, Y. S., Souza, I., Vanderbilt, D., & Marzari, N. (2008). wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer physics communications*, 178(9), 685-801.
- [67] JAFFE, J. E.; ZUNGER, Alex. Theory of the band-gap anomaly in ABC 2 chalcopyrite semiconductors. **Physical Review B**, v. 29, n. 4, p. 1882, 1984.
- [68] Yusufu, A., Kurosaki, K., Ohishi, Y., Muta, H., & Yamanaka, S. (2013). Thermoelectric properties of chalcopyrite-type CuGaTe_2 with Ag substituted into the Cu sites. *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(8R), 081801.
- [69] Wasim, S. M. (1986). Transport properties of CuInSe_2 . *Solar cells*, 16, 289-316.
- [70] LERNER, Lawrence S. CuGaSe_2 and AgInSe_2 : Preparation and properties of single crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 1, p. 1-8, 1966.
- [71] Matsuo, H., Yoshino, K., & Ikari, T. (2006). Characterization of AgGaSe_2 thin films grown by post annealing method. *Thin solid films*, 515(2), 505-508.
- [72] TELL, B.; SHAY, J. L.; KASPER, H. M. Some properties of AgAlTe_2 , AgGaTe_2 , and AgInTe_2 . *Physical Review B*, v. 9, n. 12, p. 5203, 1974.
- [73] MAEDA, T.; TAKEICHI, T.; WADA, T. Systematic studies on electronic structures of CuInSe_2 and the other chalcopyrite related compounds by first principles calculations. *physica status solidi (a)*, v. 203, n. 11, p. 2634-2638, 2006.

- [74] Liu, J., Chen, S., Liu, Q., Zhu, Y., & Lu, Y. (2014). Density functional theory study on electronic and photocatalytic properties of orthorhombic AgInS₂. *Computational materials science*, *91*, 159-164.1984