

Maicon Luan Stefan

Estudo Teórico da Impureza de Índio no Nanofio de Telureto de Estanho (SnTe)

Toledo

2018

Maicon Luan Stefan

Estudo Teórico da Impureza de Índio no Nanofio de Telureto de Estanho (SnTe)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Toledo como requisito básico para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Diretoria de Graduação e Educação Profissional

Tecnologia em Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Ernesto O. Wrasse

Toledo

2018

Maicon Luan Stefan

Estudo Teórico da Impureza de Índio no Nanofio de Telureto de Estanho (SnTe)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Toledo como requisito básico para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.*

Prof. Dr. Ernesto O. Wrasse
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Schneider
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- UTFPR Toledo

Prof. Dr. Marcelo Fernandes
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- UTFPR Toledo

Toledo
2018

*A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Ernesto Wrasse, pela orientação, incentivo, conhecimento repassado e amizade.

Agradeço também a Tainá Matendal de Souza pelo apoio, amizade, incentivo e parceria recíproca.

Aos amigos do JITEM, por todo apoio e incentivo durante a graduação, além da diversão e descontração.

A todos os professores do curso de Tecnologia em Processos Químicos pelo conhecimento transmitido.

A coordenação do Curso e a Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR.

Ao CENAPAD-SP por colaborar com a pesquisa.

Aos amigos e familiares, que sempre me apoiaram e incentivaram;

Em especial aos meus pais, Leonel e Marlete em cujo exemplo sempre procurei me espelhar, e também ao meu irmão Mateus, que juntos sempre me deram total apoio, carinho e incentivo.

Resumo

A busca por novas fontes de energia tem levado ao estudo de materiais termoelétricos. Um dos candidatos a serem materiais termoelétricos eficientes são os nanofios semicondutores. O SnTe é um dos materiais mais estudados para a aplicação em dispositivos termoelétricos, e estudos recentes mostram que o confinamento quântico e a dopagem deste material podem aumentar a sua eficiência termoelétrica. Neste trabalho estudamos a dopagem do *bulk* e do nanofio do SnTe com os elementos do Grupo IIIA (In, Al, Ga e Tl). Os cálculos computacionais foram realizados com a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), conforme implementado no código VASP. Nossos resultados para as propriedades eletrônicas do SnTe indicam um acréscimo na eficiência termoelétrica com o confinamento quântico, devido a um aumento na densidade de estados próximo ao topo da banda de valência e ao fundo da banda de condução. Entre as impurezas estudadas, Ga e Tl substitucionais ao Sn introduzem níveis de impureza próximo ao topo da banda de valência, tornando-os bons candidatos para aumentar a eficiência termoelétrica de nanofios de SnTe.

Palavras-chave: *bulk. gap.* Propriedades Termoelétricas. Figura de mérito (ZT). dopagem. Grupo IIIA.

Abstract

The search of new energy sources has been going to the study of thermoelectrics materials. One candidate to be an efficient thermoelectric are the semiconductor nanowires. SnTe is one of the most studied materials for application in thermoelectric devices, and recent studies show that quantum confinement and doping of this material can increase its thermoelectric efficiency. In our work we study SnTe bulk and nanowire doped with Group IIIA elements (Al, Ga, In and Tl). Computational calculations were realized with the Density Functional Theory (DFT), as implemented in the VASP code. Our results for SnTe electronic properties indicate an increase in the thermoelectric efficiency with quantum confinement, due to an increase of the density of states near valence band maximum and conduction band minimum. Among the impurities studied, Ga and Tl substitutional to Sn introduce impurity levels near the VBM, making these doping good candidates to improve the thermoelectric efficiency of SnTe nanowires.

Keywords: *bulk. gap.* Thermoelectric Properties. Figure of merit (ZT). Doping. Group IIIA.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Imagem MEV do Nanofio de telureto de estanho (SnTe)	13
Figura 2 – Estrutura Condutores, Semicondutores e Isolantes. Representação de bandas de valência e condução em condutores, semicondutores e isolantes.	15
Figura 3 – Cella unitária SnTe/PbTe	16
Figura 4 – Efeitos de Dopagens Tipo p e Tipo n	17
Figura 5 – Tipos de dopagem	18
Figura 6 – Parâmetro de Rede	21
Figura 7 – Parâmetro de Rede - SnTe	22
Figura 8 – BULK de SnTe	23
Figura 9 – Nanofio SnTe	24
Figura 10 – Níveis de energia SnTe - Nanofio e <i>bulk</i>	25
Figura 11 – Bandas de SnTe com impurezas substitucionais ao estanho	29
Figura 12 – Bandas de SnTe com impurezas substitucionais ao telúrio	30
Figura 13 – Sítios não equivalentes e direção de crescimento do nanofio de SnTe . .	32
Figura 14 – Bandas de energia do nanofio de SnTe com impurezas substitucionais ao estanho	34
Figura 15 – Densidades de estados projetadas dos nanofios dopados com Tl e Ga .	36

Lista de tabelas

Tabela 1 – ZT máximo de materiais	17
Tabela 2 – Parâmetros de rede e energia para Bulk de SnTe	21
Tabela 3 – Energia de formação do SnTe com impurezas substitucionais	27
Tabela 4 – Energia de relaxação da estrutura dopada	27
Tabela 5 – Energia de formação de Nanofio de SnTe dopados e energia de relaxação	32

Lista de abreviaturas e siglas

SnTe	Telureto de estanho
PbTe	Telureto de chumbo
TE	Termoelétrico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MCBJ	Junções de quebra controlada de forma mecânica
MBE	Epitaxia por feixe molar
CVD	Deposição Física de Vapor
VLS	Vapor-líquido-sólido
E_g	Energia de <i>gap</i>
a_0	Parâmetro de rede
ZT	Figura de mérito
DFT	Density Functional Theory
NaCl	Cloreto de Sódio
PbSe	Seleneto de Chumbo
SO	Spin-órbita
E_f	Energia de formação
E_r	Energia de relaxação
X_{Sn}	Impureza substitucional a Sn
X_{Te}	Impureza substitucional a Te
pDOS	Densidade de estados projetada

Lista de símbolos

μm	Micrômetro
nm	Nanômetro
$\Omega\cdot\text{cm}$	Ohm centímetro
pm	Picômetro
K	Kelvin
Å	Ångstrom
eV	Eletronvolt
\vec{r}	Incerteza de posição
\vec{p}	Incerteza de momento

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Objetivos	12
1.1.1	Objetivos Gerais	12
1.1.2	Objetivos Específicos	12
1.2	Justificativa	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	Nanofios semicondutores	13
2.1.1	Semicondutores	14
2.1.2	Nanofios de Telureto de Estanho (SnTe)	15
3	METODOLOGIA	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1	Telureto de Estanho	21
4.1.1	Parâmetro de Rede	21
4.1.2	Estruturas do <i>Bulk</i> e Nanofio	23
4.1.3	Propriedades eletrônicas	24
4.2	BULK	26
4.2.1	Energia de Formação	26
4.2.2	Energia de Relaxação	27
4.2.3	Propriedades eletrônicas	28
4.2.3.1	Dopagem substitucional ao estanho	28
4.2.3.2	Dopagem Substitucional ao telúrio	29
4.3	Nanofios	31
4.3.1	SnTe	31
4.3.2	Propriedades eletrônicas	33
4.4	Coeficiente Termoelétrico	35
5	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	38

1 Introdução

Vivemos atualmente em uma época com vasta tecnologia, com diversos dispositivos eletrônicos, como computadores e celulares, onde em curtos espaços de tempo são lançados equipamentos mais modernos. Estes dispositivos possuem principalmente mais capacidade de armazenamento e processamento, mas com um detalhe: sempre diminuindo o tamanho dos componentes eletrônicos. Estudos mostram que a cada 3 anos, os dispositivos eletrônicos tem uma diminuição no seu tamanho equivalente a 33% quanto se tem um aumento de quatro vezes o número de transistores em seu interior (1). Todo este avanço da tecnologia eletrônica se deve ao conhecimento da mecânica quântica e suas aplicações, que possibilitou o entendimento das propriedades dos materiais a partir da descrição dos seus constituintes básicos.

A possibilidade de se trabalhar com átomos e organizá-los de forma desejada originou a chamada nanotecnologia. O termo "nano" engloba estruturas com tamanho de 0.1 a 100 nanômetros (10^{-9} metros)(2), e devido ao seu pequeno tamanho, são muito utilizadas em dispositivos eletrônicos. Uma nanoestrutura muito utilizada e de grande importância na eletrônica são os promissores nanofios semicondutores (1)(3). Nanofios são estruturas unidimensionais cujo comprimento é da ordem de micrômetros e seu diâmetro da ordem de nanômetros.

Uma característica importante das nanoestruturas é que as suas propriedades geralmente diferem das observadas na forma cristalina, também chamada de *bulk* (4) (5). Exemplos desta mudança são a resistividade e a condutividade (5). Estas mudanças de propriedades são provocadas pelo confinamento quântico, que é um efeito devido a redução da dimensionalidade do material.

A mudança das características do *bulk* para nanoestruturas torna-se um grande atrativo para pesquisas, além de os nanocomponentes possuem várias aplicações. Uma das possíveis aplicações de nanofios é em dispositivos termoelétricos, que basicamente convertem diferenças de temperatura em energia elétrica.

Um dos nanofios mais utilizados atualmente é o telureto de chumbo (PbTe), que foi proposto como um material de alta eficiência termoelétrica. Entretanto apresenta um problema que é a toxicidade do chumbo. Um material que não apresenta este problema e possui características semelhantes ao PbTe é o telureto de estanho (SnTe).

O SnTe é um semicondutor promissor, onde pesquisas buscam o melhoramento de suas propriedades termoelétricas. O melhoramento das propriedades TE dos nanofios, além do confinamento quântico, pode ser feita basicamente por mais dois modos: inserindo impurezas (outros átomos na composição dos nanofios) ou defeitos (retirada de átomos

que compõe os nanofios). Neste trabalho vamos estudar nanofios de SnTe dopados com impurezas de índio (In) e dos demais elementos do Grupo IIIA (Al, Ga e Tl).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

Efeitos das impurezas de Índio em propriedades dos nanofios de Telureto de Estanho.

1.1.2 Objetivos Específicos

Estudo das propriedades estruturais e termoelétricas dos nanofios de SnTe prístino e dopado com impurezas do Grupo IIIA;

Estudar mudanças das propriedades do nanofio após simulação de dopagem com impurezas de In, Ga, Al e Tl;

Analisar características do nanofio dopado e suas vantagens termoelétricas em relação ao nanofio sem impureza e ao *bulk*.

1.2 Justificativa

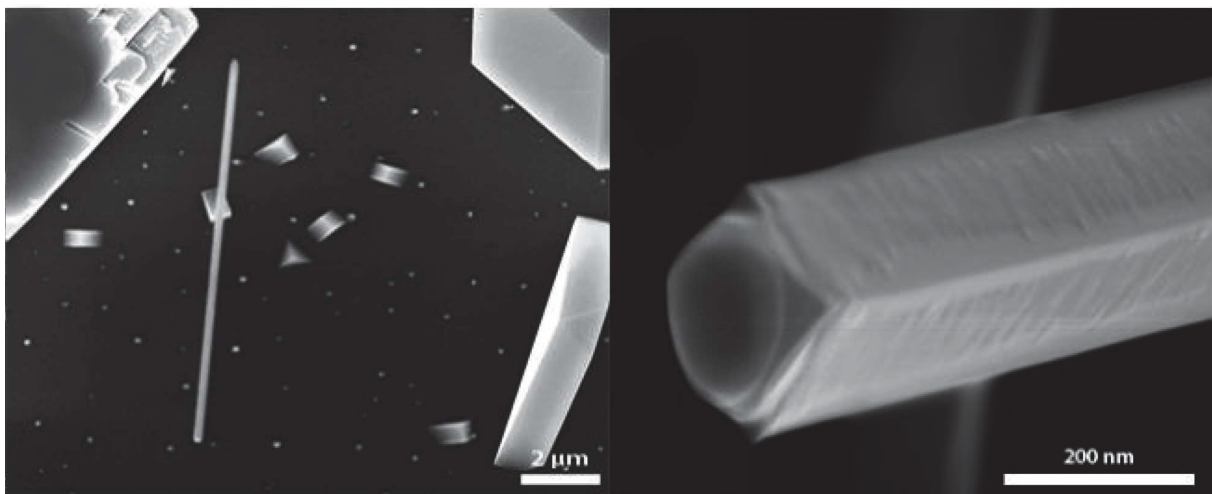
O nanofio semicondutor de SnTe é promissor para aplicação em componentes eletrônicos devido as suas características de *gap* estreito, de propriedades termoelétricas e estruturais, e que, na busca por fontes mais limpas, podem substituir os nanofios de chumbo. Neste caso, afim de melhorar as propriedades do nanofio de SnTe, propõe-se a dopagem do material com índio, e assim aumentar ainda mais o potencial para aplicação de nanofios SnTe em materiais termoelétricos.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Nanofios semicondutores

Os nanofios semicondutores são nanoestruturas de pequeno diâmetro e comprimento grande, sendo considerados estruturas unidimensionais(4), feitos de materiais com características semicondutoras. O diâmetro dos nanofios é expresso em nanômetros (nm), enquanto o comprimento em micrômetros (μm). Um nanofio é representado na Figura 1 em imagem produzida por microscópio eletrônico de varredura (MEV). Devido ao fato dos nanofios serem unidimensionais, eles apresentam confinamento quântico em duas direções. Com o confinamento, os elétrons se movem em baixa velocidade nestas direções (y e z), enquanto na direção sem confinamento (x), os elétrons se movem com velocidades mais altas (6).

Figura 1 – Imagem MEV do Nanofio de telureto de estanho (SnTe)



Fonte: Adaptado de Sagir, M.(7)

O confinamento quântico segue o princípio de Heisenberg, onde as barreiras criadas que impedem crescimento em determinadas direções fazem a incerteza da posição (\vec{r}) do elétron diminuir, mas por sua vez, eleva a incerteza do momento (\vec{p}), e este efeito pode causar mudanças nos nanofios semicondutores em relação a macroestrutura, como alterações nas bandas de condução e valência dos semicondutores com a inserção de mais níveis de energia (3).

Propriedades de nanofios e demais nanoestruturas tem relação direta com o diâmetro dos mesmos, e mudanças no diâmetro podem causar significativas alterações de propriedades (1)(8)(9). Por sofrerem menor variação das características eletrônicas com mudanças pequenas na estrutura, os nanofios semicondutores levam vantagem em relação a nanotubos

e folhas de grafeno (1), tornando ainda mais importante o uso de nanofios semicondutores em equipamentos eletrônicos e, respectivamente, seu estudo.

Nanofios também possuem uma grande relação área/volume, graças a sua estrutura unidimensional. Essa característica leva para a superfície uma grande porcentagem dos átomos presentes nos nanofios, criando uma relação direta entre a superfície e propriedades termoelétricas (TE), químicas e óticas dos nanofios (3) (8).

Para síntese de nanofios existem várias técnicas, sendo as principais *pin-plate* (produzido pelo contato de uma superfície com um microscópio de tunelamento), HRTEM (microscópio de alta resolução que gera imagens a partir de filme auto-suportado), MCBJ (junções de quebra controlada de forma mecânica), método de deposição química entre eletrodo de ouro e ponta de microscópio de tunelamento, nanoescultura por feixes de elétrons e nanolitografia (5). Outras técnicas são as de MBE (epitaxia de feixe molar), *laser-ablation* (alvos do material bombardeados com laser) e as mais utilizadas, que são as técnicas de CVD (deposição física de vapor) e de VLS (vapor-líquido-sólido) (1).

As técnicas de crescimento de nanofios são classificadas em técnicas *bottom-up* e *top-down*. Métodos de *top-down* produzem nanofios e outras nanoestruturas com modificação em materiais macroestruturais até chegar ao tamanho desejado do material, enquanto os métodos de *bottom-up* seguem sentido contrário e as estruturas são criadas a partir de átomos e moléculas, se mostrando mais eficientes (1) (10).

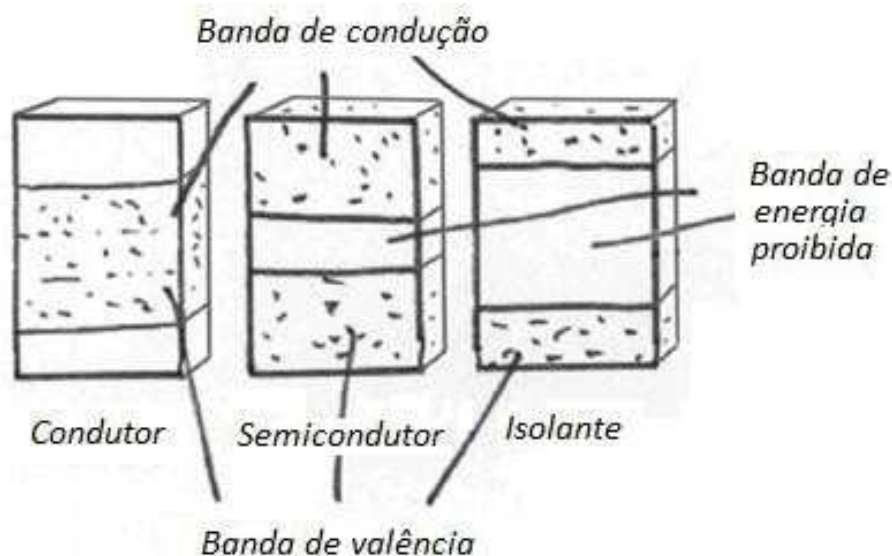
2.1.1 Semicondutores

Os semicondutores são materiais com características de condutividade que ficam entre os condutores e isolantes. Semicondutores possuem bandas de valência cheia e de condução vazia na temperatura de 0K e comportam-se, nesta temperatura, como isolantes (2). As bandas de condução e de valência estão separadas por uma banda de energia proibida, ou *gap* de energia, que é pequena em semicondutores e grande em isolantes, como mostra a Figura 2. Dentro dos semicondutores ainda existem os semicondutores de *gap* estreito, que são aqueles com *gap* de energia (E_g) na ordem de 0,5 eV (11).

Além da diferença no *gap*, outra propriedade que caracteriza os semicondutores é a resistividade. Na temperatura ambiente, a resistividade para metais é de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ para isolantes e entre $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ e $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ para semicondutores (1). Novamente podemos ver que semicondutores possuem propriedades intermediárias entre metais e isolantes.

Nos semicondutores um pequeno ganho de energia, muitas vezes a própria energia térmica da temperatura ambiente, excita os elétrons da banda de valência e os leva para a banda de condução, permitindo a passagem de corrente elétrica. Quando ocorre o decaimento do elétron de um estado de maior energia para um nível mais baixo, a energia

Figura 2 – Estrutura Condutores, Semicondutores e Isolantes. Representação de bandas de valência e condução em condutores, semicondutores e isolantes.



Fonte: Silva, J.C. (2)

do elétron é liberada na forma de um fóton (2) (11).

2.1.2 Nanofios de Telureto de Estanho (SnTe)

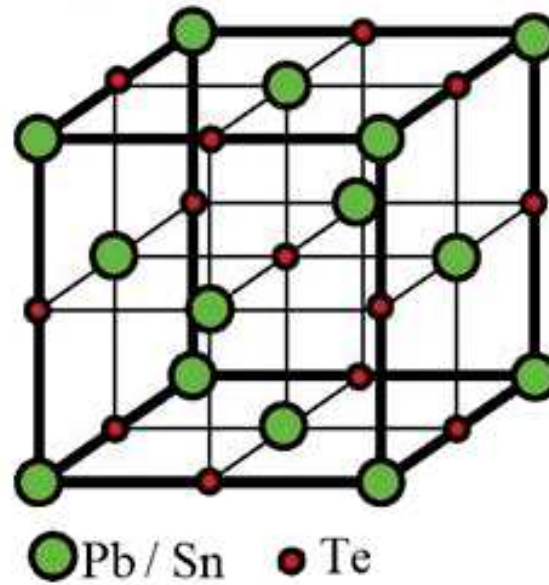
O telureto de estanho (SnTe) é um semicondutor de estrutura cristalina cúbica de sal de rocha (parâmetro de rede $a = 0,63$ nm) (7)(12)(13) e de *gap* estreito (0,18 eV)(14)(15), ambas características semelhantes ao telureto de chumbo (PbTe) (16) (17). A estrutura cristalina do SnTe e do PbTe está representada na Figura 3, onde podemos observar que cada átomo de Sn(Te) está ligado a seis átomos de Te(Sn), ou seja, os átomos ocupam sítios octaédricos.

Na última década foi proposto uma nova classe de materiais cujo *bulk* é isolante (*gap* infinito), mas possui estados metálicos (*gap* nulo) em sua superfície, os chamados isolantes topológicos, que possuem esta característica eletrônica devido a forte interação *spin*-órbita(11)(18). O SnTe é classificado como isolante topológico cristalino, pois os estados metálicos da superfície neste material são protegidos contra o espalhamento desde que a simetria cristalina seja mantida(7)(19)(20).

O nanofio de SnTe possui propriedades termoelétricas (TE) promissoras (8)(17)(21), além de ser um grande candidato a substituir o Pb para muitas aplicações de interesse tecnológico (14). A opção de substituto acontece porque nanofios de chumbo, como PbSe e PbTe que são os mais empregados atualmente, tem alta toxicidade. Na busca por fontes de energia mais limpas, há uma necessidade de encontrar materiais com uma alta eficiência termoelétrica e que não sejam tóxicos, sendo o SnTe um bom candidato (14)(16)(22)(23).

As propriedades termoelétricas podem ser definidas como conversão de gradiente

Figura 3 – Cella unitária SnTe/PbTe



Fonte: Adaptado de Tavares, Mariana A.B. (11)

térmico em energia elétrica (Efeito Seebeck). A eficiência de um dispositivo termoeletrônico é dada pela grandeza adimensional *figura de mérito* (ZT), onde $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$ (4)(17)(22)(23)(24)(25).

Na equação de ZT , σ é a condutividade elétrica, S é o coeficiente de Seebeck, T a temperatura e κ representa a condutividade térmica. O κ é formado pela condutividade térmica eletrônica (κ_{el}) e de rede ou fônon (κ_{ph}), a qual representa a maior parte na condutividade térmica total(8) (26). Entretanto existe uma dificuldade em aumentar a eficiência termoelétrica, onde o melhoramento de um parâmetro acaba por prejudicar outro, pois S , σ e κ são dependentes entre si (8).

Materiais com alta eficiência termoelétrica devem apresentar pequena condutividade térmica e alta condutividade elétrica, além de uma boa taxa de conversão do gradiente de temperatura em energia elétrica. Materiais com eficiências térmicas desejadas apresentam ZT na faixa de 3, sendo que valores na ordem de 2 já possuem viabilidade de aplicação (4). A Tabela 1 apresenta valores de ZT para alguns semicondutores.

O PbTe apresenta alto ZT , garantindo que é um bom material termoelétrico, enquanto o SnTe apresenta propriedades termoelétricas fracas, já que possui baixa condutividade elétrica e alta condutividade térmica (8). O ZT para o SnTe intrínseco é de 0,5 em 900K (17).

Apesar de apresentar baixo ZT , o SnTe continua promissor, já que efeitos como dopagem e criação de defeitos melhoram as propriedades TE (29), formando um semicondutor extrínseco. Naturalmente o SnTe já apresenta defeitos intrínsecos (vacâncias de Sn), ou seja, é um semicondutor do tipo p (17)(21)(29), que deixa a energia de Fermi

Tabela 1 – ZT máximo de materiais

Material	ZT	Temperatura (K)
$Gd_xSn_{1-x}Te$	0,4	773
SnTe	0,5	900
$I_xSn_{1-x}Te$	0,6	700
Bi_2Te_3	0,84	300
SnTe–AgBiTe	1,1	800
$Mg_xSn_{1-x}Te$	1,1	850
$In_xSn_{1-x}Te$	1,1	873
$Ca_xSn_{1-x}Te$	1,3	875
$AgSbTe_2$	1,3	400
$Sn_xPb_{1-x}Te$	1,5	773
$Na_xPb_{1-x}Te$	2,2	915

Fonte: Zhou, M., *et al*(17); Tan, G., *et al*(16); Li, W., *et al*(23); Chen, Y., *et al* (25); Pereira, P. B., *et al*(21); Xu, E. Z., *et al*(8); Zhang, Q., *et al*(24); Biswas, K., *et al*(27) e Rosi, F. D.(28).

próxima a banda de valência. Uma característica de semicondutores do tipo *p* é a presença de níveis de energia vazios um pouco acima do topo da banda de valência, enquanto os semicondutores do tipo *n* possuem níveis de energia vazios próximo ao fundo da banda de condução, como representa a Figura 4.

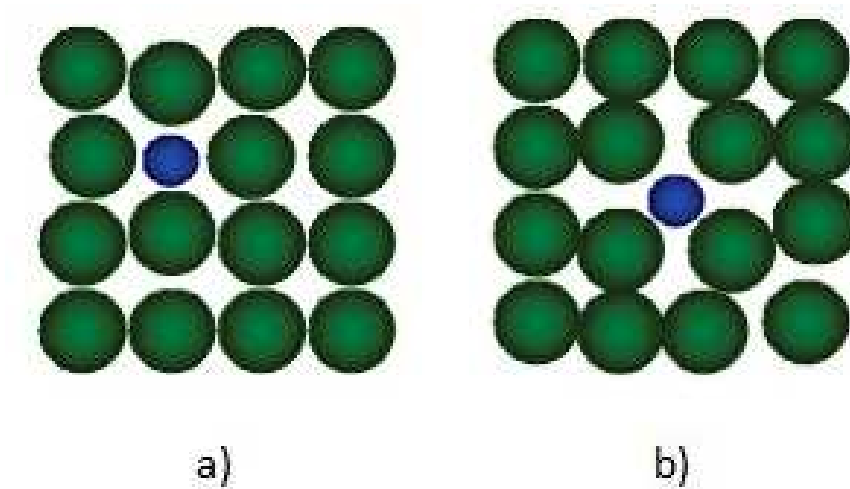
Figura 4 – Efeitos de Dopagens Tipo *p* e Tipo *n*

Fonte: Autoria própria

A dopagem consiste basicamente em adicionar átomos de elementos diferentes (impurezas) na estrutura, por exemplo, do SnTe. Um grupo muito usado como dopante são os elementos do grupo IIIA, composto por alumínio (Al), gálio (Ga), índio (In) e tálio (Tl)(4). As dopagens podem ser feitas por meio do método substitucional, que consiste em trocar um átomo formador da estrutura por uma impureza. O outro método é o intersticial, onde a impureza é adicionada entre os elementos constituintes da estrutura. A Figura 5

representa a dopagem substitucional e intersticial.

Figura 5 – Tipos de dopagem



a) Impureza substitucional. b) Impureza intersticial. Fonte: Silva, J.C.(2)

Os dopantes alteram as propriedades termoelétricas dos nanofios semicondutores por possuírem um elétron a mais ou a menos na camada de valência, formando semicondutores do tipo n ou tipo p , respectivamente(2)(4).

Do ponto de vista de propriedades termoelétricas, é interessante que as impurezas aumentem a densidade de estados na região do topo da banda de valência ou no fundo da banda de condução.

3 Metodologia

Neste trabalho vamos estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de sólidos, o que significa que temos que resolver a equação de Schrödinger independente do tempo $H\Psi = E\Psi$, onde H é o hamiltoniano do sistema, Ψ é a função de onda de um determinado estado quântico para todos os constituintes do sistema, e E representa a energia total.

Para um determinado sistema a equação de Schrödinger é escrita como:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}. \quad (3.1)$$

Aqui T_e é a energia cinética dos elétrons, T_N a energia cinética dos núcleos, V_{ee} o termo de energia potencial de repulsão entre os elétrons, V_{eN} o termo de energia potencial referente a atração entre elétrons e núcleos, e V_{NN} a energia potencial associada a repulsão nuclear, que são escritos como:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 \quad (3.3)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.4)$$

$$V_{eN} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (3.5)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I,J;I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.6)$$

Os índices minúsculos dizem respeito aos elétrons, e os índices maiúsculos descrevem os núcleos. Para resolver essa equação, temos que separar a parte nuclear da eletrônica, o que é feito usando a aproximação de Born-Oppenheimer, que leva em conta o fato que elétrons são mais leves e com velocidades maiores que o núcleo. Podemos considerar então que T_N é zero, e V_{NN} é um termo constante. Isso simplifica a equação para um problema eletrônico $H_{el}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r})$ onde o hamiltoniano é escrito como:

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}. \quad (3.7)$$

Apesar da simplificação, o problema ainda não pode ser resolvido, pois $\psi_i(\vec{r})$ é a função de onda de todos os elétrons, e não temos uma função. A saída é usar a densidade

eletrônica para escrever os termos de $H_e l$, que é conhecido como a teoria do funcional da densidade, ou DFT (do inglês Density Functional Theory). A DFT foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964, e permite descrever as propriedades de sólidos(30).

A solução é chamada de autoconsistente, pois propomos uma densidade inicial para escrever os termos em $H_e l$, e com isso resolvemos a equação de Schrödinger eletrônica, obtendo as $\psi_i(\vec{r})$. Com as funções de onda uma nova densidade eletrônica é escrita, e se ela for igual a densidade tentativa resolvemos o problema. Caso contrário, as duas densidades são combinadas para escrever uma nova densidade tentativa, e o processo é repetido até que a convergência seja atingida.

Essa metodologia está implementada no código computacional VASP, que será usada nesse trabalho(31). O programa é executado no CENAPAD-SP da UNICAMP em Campinas.

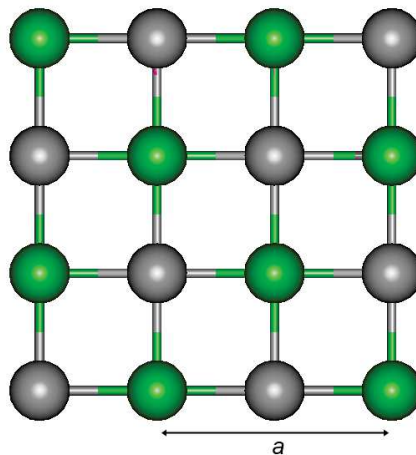
4 Resultados e discussões

4.1 Telureto de Estanho

4.1.1 Parâmetro de Rede

Nesta seção vamos tratar sobre as simulações iniciais para o estudo dos efeitos das impurezas e confinamento quântico sobre a estrutura do telureto de estanho. As primeiras simulações foram realizadas para a obtenção do parâmetro de rede da estrutura do telureto de estanho na fase *bulk*. Simbolizado por a , o parâmetro de rede é definido como a distância entre os átomos de uma mesma espécie dentro da estrutura cristalina do SnTe, como mostra a Figura 6. Esta estrutura é similar ao NaCl, PbSe, PbTe, entre outros.

Figura 6 – Parâmetro de Rede



Esferas verdes simbolizam átomos de uma espécie e esferas cinzas representam átomos de uma espécie diferente. Fonte: Autoria própria

Para cúbica simples, este parâmetro é a distância dos átomos na estrutura com maior estabilidade, ou então, menor energia da sistema. Tendo valores como base a , realizou-se as simulações, obtendo assim a energia do sistema, como mostra a Tabela 2.

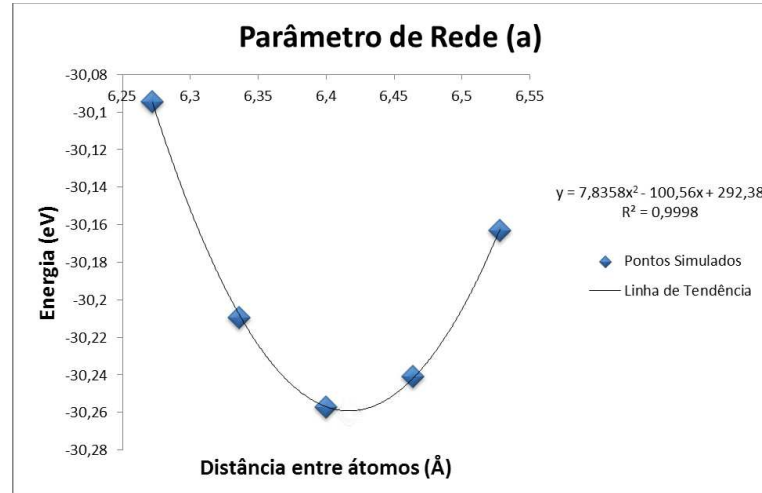
Tabela 2 – Parâmetros de rede e energia para Bulk de SnTe

Parâmetro (Å)	Energia (eV)
6,400	-30,2568
6,464	-30,2406
6,336	-30,2095
6,272	-30,0942
6,528	-30,1629

Fonte: Autoria própria

Com os valores obtidos, construímos um gráfico da energia E em função do parâmetro de rede a . Este gráfico está representado na Figura 7. Os pontos obtidos podem ser interpolados por uma função quadrática, dada por:

Figura 7 – Parâmetro de Rede - SnTe



Fonte: Autoria própria

$$E = 292,4 - 100,56a + 7,8358a^2 \quad (4.1)$$

Derivando E em relação ao parâmetro de rede a e igualando a zero, obtemos o mínimo da função, ou seja, o parâmetro de rede de equilíbrio a_0 , que corresponde à configuração de menor energia. Desta forma temos:

$$\frac{dE}{da} = 0 - 100,56 + 2(7,8358)a = 0 \quad (4.2)$$

e finalmente:

$$a_0 = \frac{100,56}{15,6716} = 6,417\text{Å} \quad (4.3)$$

O valor obtido com os novos cálculos, $a_0=6,417\text{Å}$, é similar ao valor experimental, de $6,3\text{Å}$ (7)(12)(13). Isso mostra que a metodologia utilizada descreve de maneira correta as as propriedades estruturais do *bulk* de SnTe. Após obtido o valor de a_0 , realizamos os cálculos de energia do sistema com este parâmetro de rede, chegando a um valor de E_0 igual a $-30,2591$, confirmando que $6,417\text{Å}$ é o sistema de menor energia.

De posse do valor de a_0 , podemos determinar as propriedades eletrônicas do *bulk* de SnTe. Além disso, quando analisamos o efeito de impurezas do Grupo IIIA podemos empregar o mesmo valor do a_0 puro, pois queremos analisar o efeito destas impurezas na configuração mais estável do SnTe.

Nas próximas seções apresentaremos as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas de *bulk* e nanofio do telureto de estanho.

4.1.2 Estruturas do *Bulk* e Nanofio

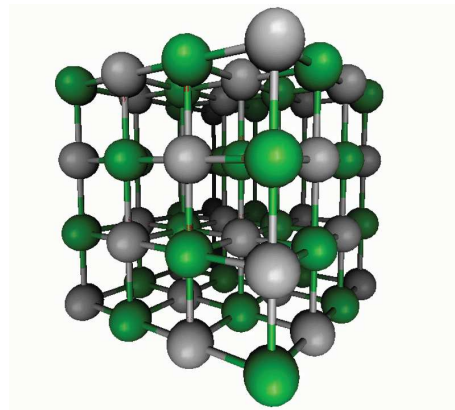
Nesta seção serão apresentadas as estruturas do *bulk* e nanofios utilizadas para as simulações computacionais e estudos de efeitos provocados pelas dopagens e confinamento quântico.

As impurezas, em determinados materiais, são indesejáveis. Entretanto em semicondutores, as impurezas tem por objetivo melhorar as propriedades eletrônicas dos mesmos (4). Além das propriedades eletrônicas, como condutividade elétrica, outras propriedades também são alteradas, como as estruturais e termoelétricas.

As impurezas utilizados para estudos de dopagem no SnTe são os elementos do Grupo IIIA (In, Al, Ga e Tl), que possuem uma camada de valência com três elétrons, um a menos que o estanho. Com estas características eletrônicas, estudos mostram que em materiais com estrutura parecida, como o PbTe, os elementos do Grupo IIIA melhoram as propriedades eletrônicas da estrutura e resultam em dopagens tanto do tipo *n* quanto do tipo *p* (4). Isso justifica uma análise cuidadosa dos efeitos de impurezas nas propriedades eletrônicas do SnTe.

Para o *bulk*, foram utilizadas estruturas com 64 átomos, sendo o puro composto por 32 átomos de Sn e Te, cada, como mostra a Figura 8. Para as estruturas dopadas, o SnTe também utilizamos a célula de 64 átomos, sendo 31 de uma espécie (Sn ou Te), 32 da outra espécie (Sn ou Te), e uma impureza.

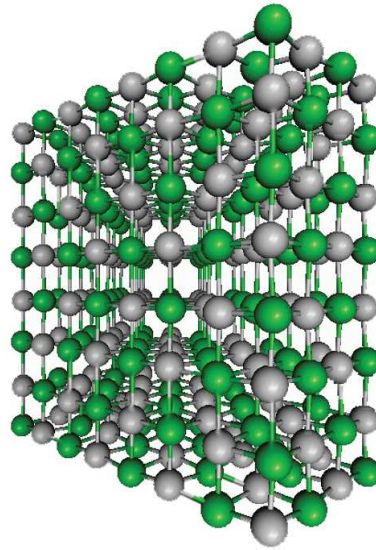
Figura 8 – BULK de SnTe



Estrutura pristina do SnTe. Esferas verdes representam Sn e esferas cinzas representando Te. Fonte: Autoria própria

Nos nanofios de SnTe, a estrutura estudada é composta por 256 átomos, como mostra Figura 9, sendo 128 átomos de cada espécie. Para os nanofios foi obtido um valor de a_0 similar ao do *bulk*, que é $6,417\text{\AA}$. O diâmetro do nanofio é de $2,25\text{ nm}$. Para as duas estruturas, *bulk* e nanofio, o efeito da interação spin-órbita nas propriedades estruturais é muito pequeno e pode ser desconsiderado.

Figura 9 – Nanofio SnTe



Estrutura simulada do nanofio de SnTe. Esferas verdes representam Sn e esferas cinzas, Te.
Fonte: Autoria própria

Outro aspecto de estudo nos nanofios, além dos efeitos das dopagens com as mesmas impurezas utilizadas no *bulk* (Grupo IIIA), é o confinamento quântico existente nas nanoestruturas, que também altera as configurações eletrônicas do material, quando comparado ao *bulk*, como será apresentado na próxima seção.

4.1.3 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas de um material são obtidas através dos cálculos das bandas de energia, representadas pelos níveis de energia. Através de um cálculo de bandas, determinamos o *gap* de energia, que é obtido por um cálculo da densidade eletrônica de estados. O *gap* é determinado pela distância, em eV, entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. A obtenção do *gap* e do que acontece no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução são os objetos de estudo deste trabalho. A influência das impurezas nas propriedades eletrônicas, e conseqüentemente nas propriedades termoelétricas, é determinada pela posição dos níveis de energia na banda.

As bandas de energia para o telureto de estanho pristino e dopado com In, Al, Ga e Tl, dopagens estas substitucionais ao Sn e substitucionais ao Te, levam em conta a estrutura sem e com efeito *spin-órbita*. A interação *spin-órbita* (SO) é um efeito existente nos átomos que leva em conta o acoplamento do spin e da órbita do elétron. O efeito spin-órbita tem origem relativística, associada ao campo magnético do átomo, gerado pela movimentação de cargas elétricas, e o dipolo magnético do spin do elétron (32). Logo, esta interação gera um campo magnético interno dependente da função de onda do elétron, uma vez que a direção e intensidade do campo magnético depende da direção e velocidade

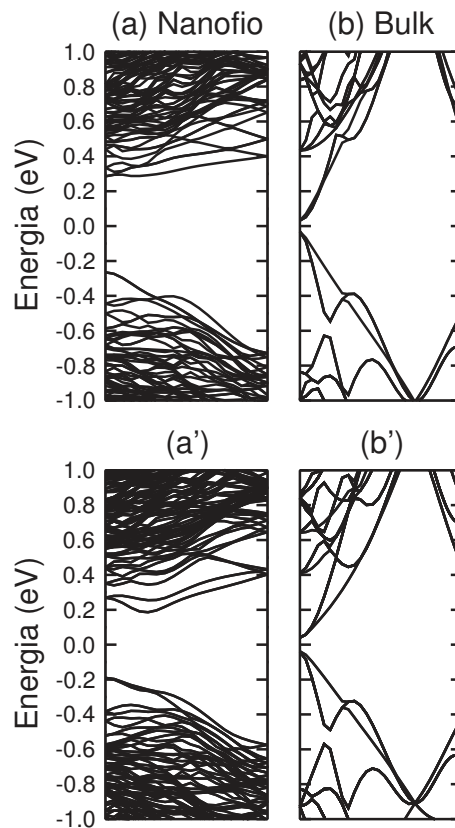
de movimentação dos elétrons (33).

Por meio das análises das bandas de energia, foi possível observar uma diferença no *gap* do *bulk* sem SO em comparação ao material pristino com a aplicação do efeito. Para a estrutura sem SO, o *gap* é de 0,06 eV, contra -0,08 eV (*gap* invertido) para o telureto de estanho com o efeito SO. Esse *gap* invertido caracteriza o SnTe como um isolante topológico, uma nova classe de materiais onde o *bulk* é isolante e a superfície é condutora (34)(35).

Os efeitos que acontecem no *gap* e também nas bandas de condução e de valência são os principais pontos de estudo após a dopagem e confinamento quântico do SnTe.

A Figura 10 apresenta a estrutura eletrônica do *bulk* e nanofio intrínsecos. É possível observar um significativo aumento do *gap* no nanofio em comparação ao *bulk*. No *bulk*, o *gap* encontrado é de 0,06 eV sem SO e -0,08 eV com SO. Já no nanofio, o *gap* é de 0,55 eV sem efeito SO, e de 0,38 eV sob efeito do *spin-órbita*. Podemos ver que o efeito do SO no *gap* é muito parecido no *bulk* e nanofio. No *bulk*, há uma redução de 0,14 eV quando o SO, e no nanofio esta diferença é 0,17 eV.

Figura 10 – Níveis de energia SnTe - Nanofio e *bulk*



Estruturas de bandas do nanofio e *bulk* de SnTe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (a) nanofio e (b) *bulk*. Os índices com apóstrofe indicam os cálculos com spin-órbita para os mesmos sistemas. O nível de Fermi está localizado no ponto zero de energia. Fonte: Autoria própria

Além da mudança no tamanho do *gap*, efeito este provocado pelo confinamento quântico presente no nanofio, é possível observar uma maior densidade de estados eletrônicos, representados por um maior número de níveis de energia do nanofio, em relação ao *bulk*.

No *bulk* e no nanofios também foram realizados cálculos estruturais e eletrônicos com a presença de impurezas, conforme apresentaremos nas próximas sessões.

4.2 BULK

Nesta seção apresentaremos os resultados dos estudos dos efeitos das impurezas sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* do telureto de estanho.

4.2.1 Energia de Formação

A primeira análise realizada sobre a dopagem do *bulk* de SnTe é a energia de formação das impurezas. A energia de formação, definida como a energia necessária para inserção de uma impureza na estrutura do semiconductor, é um parâmetro importante para a avaliação de viabilidade de estudo de uma dopagem.

Com a energia de formação (E_f) é possível descobrir qual a estrutura dopada mais estável, ou seja, qual das impurezas é mais fácil de ser produzida na estrutura do SnTe. Para os cálculos, utilizou-se a equação abaixo:

$$E_f(x) = (E0_{(SnTe:X)}) - (E0_{(SnTe)}) + \mu_A - \mu_B \quad (4.4)$$

onde $E0_{(SnTe:X)}$ é a energia total do SnTe com a impureza, $E0_{(SnTe)}$ é a energia total do SnTe sem defeito, μ_A é o potencial químico do átomo removido (Sn ou Te) e μ_B é o potencial químico do inserido na estrutura.

No *bulk* de SnTe, para a dopagem com elementos do Grupo IIIA (Al, In, Ga e Tl), a impureza que apresentou menor energia de formação foi o In, como mostra a Tabela 3. Comparado com os demais elementos, a energia necessária para adicionar o In na estrutura é muito mais baixa que dos demais átomos, mostrando que essa é a dopagem mais provável. Podemos observar que o Tl substitucional do Sn possui uma E_f pouco maior que a do In, de modo que esta dopagem também poderá ser observada.

Analisando os dados obtidos, a dopagem preferencial do In e dos demais elementos é substitucional ao Sn, já que a E_f é bem menor quando feita a dopagem no lugar do Sn em relação à dopagem substitucional ao Te. Outro dado importante é que o In apresenta menor E_f nos dois tipos de dopagem estudados, quando comparado ao Al, Ga e Tl.

Tabela 3 – Energia de formação do SnTe com impurezas substitucionais

Impureza	X_{Sn}	X_{Te}
In	0,15 eV	1,69 eV
Al	0,62 eV	2,16 eV
Ga	0,31 eV	1,87 eV
Tl	0,19 eV	1,98 eV

Fonte: Autoria própria

As presença das impurezas no sistema também provocam alterações estruturais no sistema. Os cálculos relacionados a interferência da impureza na estrutura será apresentada na próxima seção.

4.2.2 Energia de Relaxação

A Energia de relaxação é definida como o grau de modificação da estrutura na reorganização dos átomos, buscando a menor energia do sistema.

Com base nos resultados obtidos, representados na Tabela 4, foi possível observar que cada dopante relaxa o sistema de forma diferente, com grau maior ou menor de energia de relaxação.

Tabela 4 – Energia de relaxação da estrutura dopada

Dopagem	Energia de Relaxação
In_{Sn}	0,00 eV
In_{Te}	0,01 eV
Al_{Sn}	0,11 eV
Al_{Te}	0,14 eV
Ga_{Sn}	0,02 eV
Ga_{Te}	0,07 eV
Tl_{Sn}	0,11 eV
Tl_{Te}	0,02 eV

Fonte: Autoria própria

Um detalhe importante é que o In substitucional ao Sn apresenta um grau de relaxação igual a zero, o que pode ser entendido como sendo que o In ocupa exatamente o mesmo espaço antes ocupado por um determinado átomo de Sn. Neste caso pode-se afirmar que o material não sofre mudanças estruturais quando inserida a impureza de In.

Quando inserido no lugar do Te, novamente uma baixíssima energia é liberada durante a reorganização do sistema contendo In. O motivo deste baixo grau de relaxação é relacionado à proximidade entre o tamanho dos átomos de In, Sn e Te. Segundo Slater(36), o Sn e Te possuem um raio atômico de 145 pm e 140 pm, respectivamente, enquanto o In possui um raio de 155 pm. Gálio possui um raio atômico de 130 pm, que é mais próximo

aos raios de Sn e Te, quando comparados com os raios atômicos de Al (125 pm) e Tl (190 pm), o que comprova também índices de E_r baixos.

Visto as impurezas modificam muito pouco a estrutura do *bulk* de SnTe, não apresentaremos figuras contendo as impurezas, uma vez que ficaria repetitivo e cansativo para o leitor, sem acrescentar nenhuma nova informação ao trabalho.

Como já visto, as impurezas necessitam de uma energia para serem formadas e geram mudanças na estrutura do *bulk* do SnTe. Entretanto elas também provocam modificações nas propriedades eletrônicas do material, que será apresentado na próxima seção.

4.2.3 Propriedades eletrônicas

Nesta seção serão apresentados e analisados os efeitos que acontecem na parte eletrônica do sistema dopado, como mudanças no *gap* e nas bandas de condução e valência do SnTe. Primeiro vamos analisar a influência de impurezas do Grupo IIIA substitucionais ao Sn, e posteriormente faremos a mesma análise para impurezas substitucionais ao Te.

4.2.3.1 Dopagem substitucional ao estanho

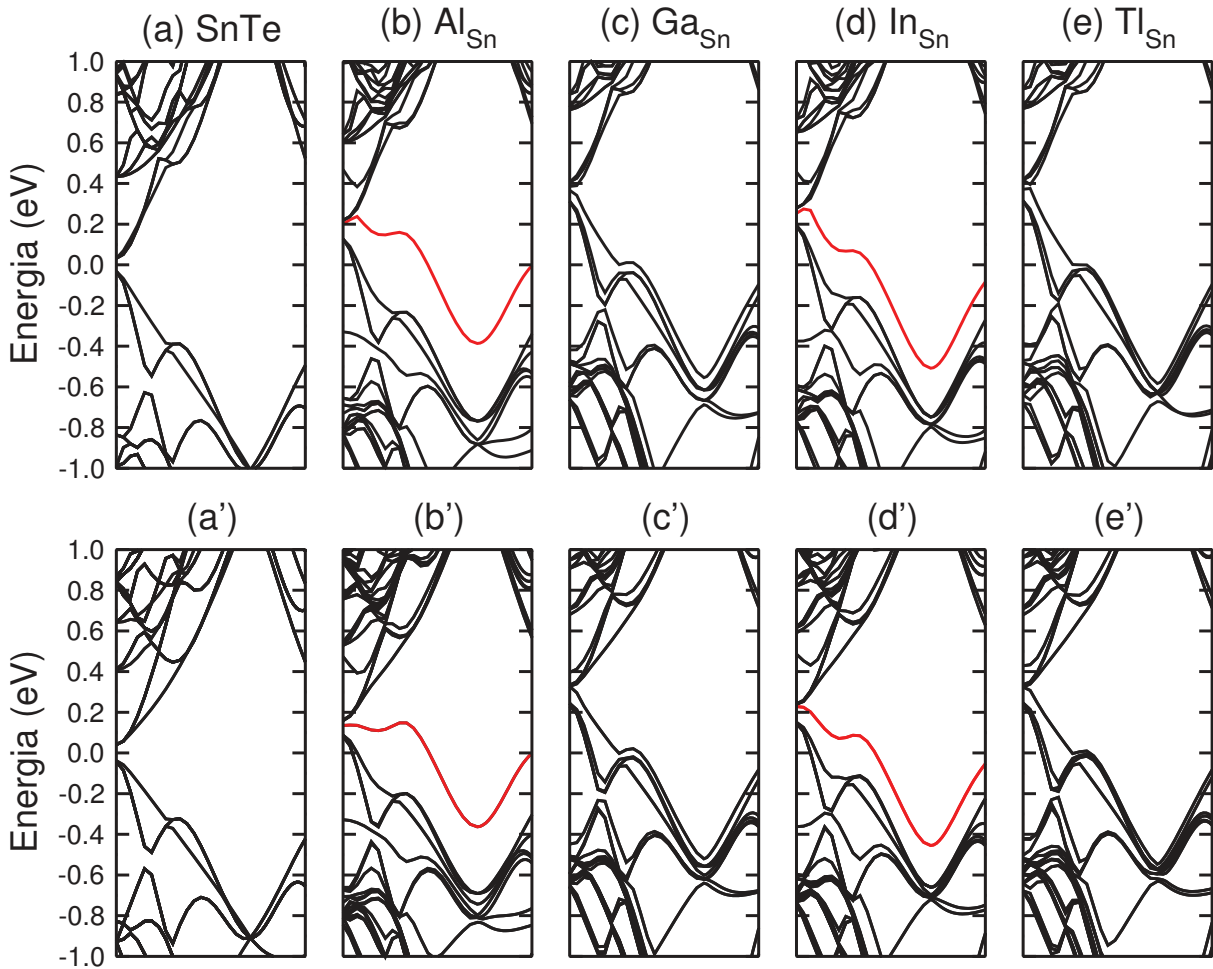
Nesta subseção são analisados os efeitos eletrônicos provocados pelas impurezas no *bulk* de SnTe. As estruturas eletrônicas das dopagens do SnTe estão representadas na Figura 11. Analisando os níveis de energia introduzidos pelas impurezas substitucionais, pode-se observar diferenças entre eles, ou seja, a influência de cada impureza nas propriedades eletrônicas do *bulk* do SnTe é diferente.

Conforme podemos ver na Figura 11, em todos os casos é possível observar um aumento nos níveis de energia no material dopado quando comparado ao pristino, em especial na banda de valência. Quando dopado com Al ou In, o efeito provocado pela impureza é mais evidente, uma vez que estes dopantes inserem um nível de energia exatamente no meio do *gap*. Estes níveis estão destacados nas representações de bandas de energia na Figura 11.

O nível no meio do *gap*, entretanto, não é desejável se pensarmos na eficiência termoelétrica. Esse nível age como centro espalhador de elétrons, aumentando a condutividade térmica, e conseqüentemente diminuindo o valor de ZT.

Os elementos Ga e Tl, por sua vez, inserem níveis de energia mais significantes próximos ao topo da banda de valência. Além disso, provocam o deslocamento do Nível de Fermi para o interior da banda de valência, caracterizando uma dopagem tipo *p*. Com estas características, Ga e Tl apresentam-se como mais promissores para a aplicação em materiais termoelétricos, pois um aumento da densidade de estados no topo da banda de valência aumenta ZT.

Figura 11 – Bandas de SnTe com impurezas substitucionais ao estanho



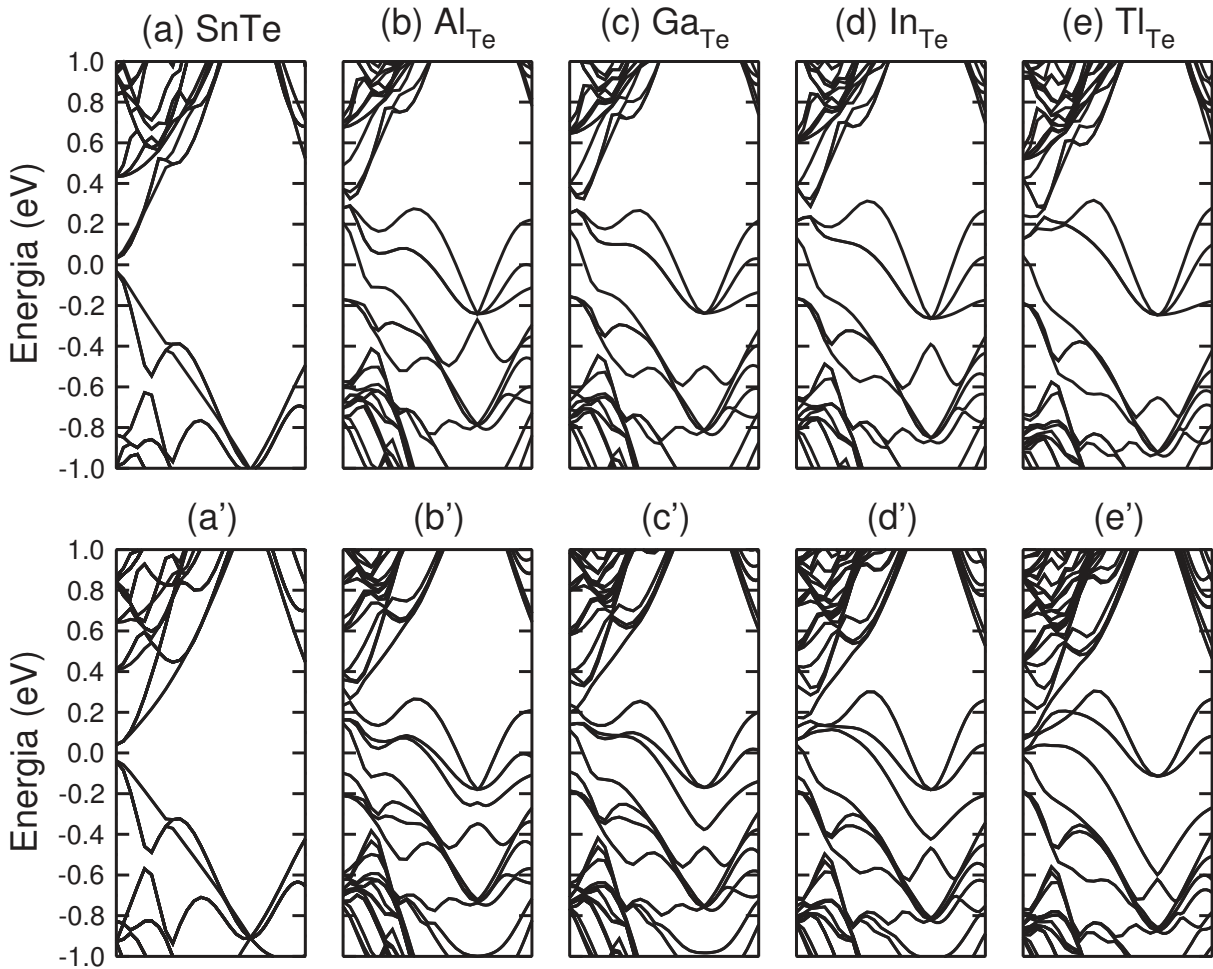
Estruturas de bandas das dopagens no bulk de SnTe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (b) Al_{Sn} , (c) Ga_{Sn} , (d) In_{Sn} , e (e) Tl_{Sn} . Os índices com apóstrofe indicam os cálculos com spin-órbita para as mesmas dopagens. Em (a) e (a') temos o sistema prístino, sem e com SO, respectivamente. O nível de Fermi está localizado no ponto zero de energia. Fonte: Autoria própria

Os efeitos acima descritos também se repetem quando incluímos em nossos cálculos a interação *spin-órbita*. Além disso, fazendo a comparação entre o sistema com e sem o efeito SO, observa-se que os cálculos com a presença de *spin-órbita* possuem maior densidade eletrônica, em ambas as bandas (valência e condução). Isso se deve à quebra de degenerescência de spin, que dobra o número de níveis de energia. Os níveis introduzidos pelas impurezas praticamente não são afetados pelo efeito SO, o que se deve a serem átomos pouco pesados onde este efeito é muito pequeno.

4.2.3.2 Dopagem Substitucional ao telúrio

Nesta subseção serão analisadas e discutidas as propriedades eletrônicas dos sistemas dopados do *bulk* de SnTe, com impurezas substitucionais ao Te. A estrutura eletrônicas destas estruturas dopadas está representada na Figura 12.

Figura 12 – Bandas de SnTe com impurezas substitucionais ao telúrio



Estruturas de bandas das dopagens no bulk de SnTe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (b) Al_{Te} , (c) Ga_{Te} , (d) In_{Te} , e (e) Tl_{Te} . Os índices com apóstrofe indicam os cálculos com spin-órbita para as mesmas dopagens. Em (a) e (a') temos o sistema prístico, sem e com SO, respectivamente. O nível de Fermi está localizado no ponto zero de energia. Fonte: Autoria própria

A dopagem substitucional ao Telúrio provoca uma maior mudança na estrutura de bandas do SnTe, quando comparado com a dopagem substitucional ao estanho. É possível observar que todas as impurezas elevam a densidade de níveis de energia, principalmente na banda de valência. Este maior número de níveis energéticos é observado tanto nas estruturas com e sem a presença do efeito SO.

Todas as dopagens levam o nível de energia de Fermi para dentro da banda de valência, caracterizando que todas são dopagens tipo p . Entretanto, o *gap* não é mais visível, uma vez que as impurezas inserem níveis de energia no meio do mesmo, tornando o sistema em metálico. Apresentamos estas bandas de energia apenas para enriquecer a discussão, visto que devido as altas energias de formação, estas dopagens substitucionais ao telúrio dificilmente serão observadas.

4.3 Nanofios

Na sessão dos nanofios serão apresentados e discutidos os efeitos provocados pelas dopagens substitucionais ao Sn e o confinamento quântico. Diferentemente do *bulk*, no nanofio não foram realizados cálculos sobre a dopagem substitucional ao Te, uma vez que estas apresentaram elevadas energias de formação no *bulk*, como já descrito na seção anterior.

4.3.1 SnTe

O sistema do nanofio é composto por 254 átomos, sendo 128 de estanho e o mesmo número de átomos de telúrio, conforme já demonstrado na Figura 9. Usamos uma sistema maior para minimizar a interação entre impurezas vizinhas.

Para os nanofios utilizou-se apenas testes com impurezas X_{Sn} , uma vez que no *bulk* os resultados obtidos para o material dopado X_{Te} apresentaram energia de formação muito mais elevadas que X_{Sn} , além de piores resultados para a aplicação termoelétrica.

No caso do nanofio foi analisado qual a região mais favorável energeticamente para a dopagem, ou seja, qual o sítio mais estável. Os sítios não equivalentes, representados na Figura 13, são definidos como os possíveis pontos de dopagem em um nanofio. Eles não são equivalentes entre si, mas cada um dos demais átomos da estrutura dos nanofios é equivalente a um destes dez sítios, representados por A, B, C, D, E, F, G, H, I e J. Estes sítios não equivalentes são válidos apenas para este diâmetro de estrutura, no caso, 2,25 nm. Sistemas de nanofios com diâmetro diferente possuirão outros sítios não equivalentes, uma vez que o diâmetro é interfere nas propriedades dos nanofios.

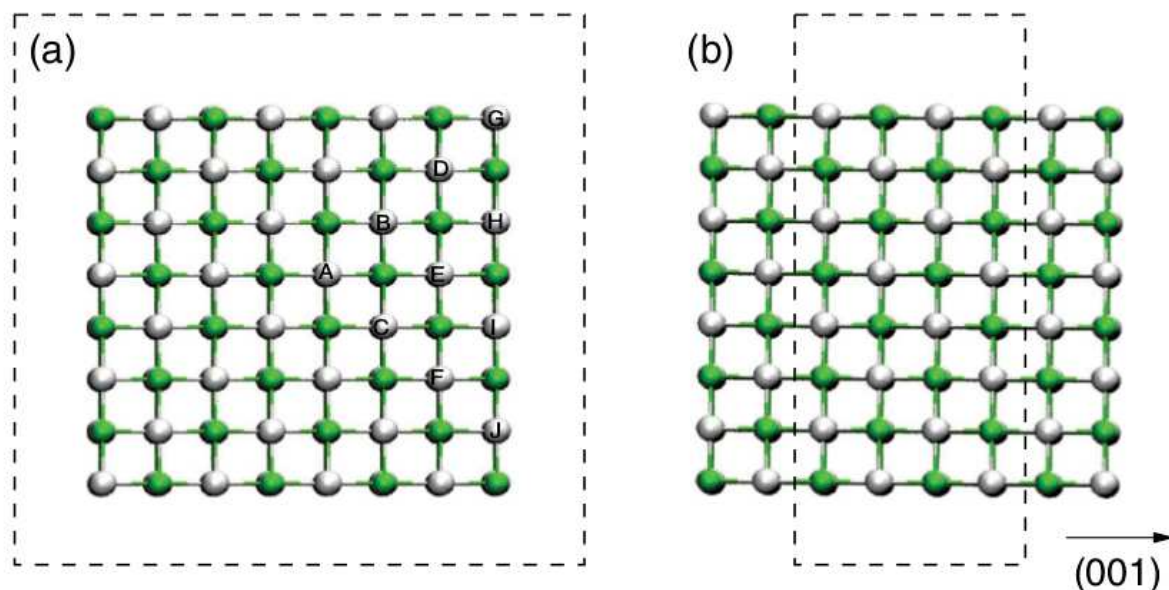
Por interagir de forma diferente com a estrutura, cada impureza apresenta maior estabilidade em um sítio específico. Dentre as dopagens estudadas, somente a impureza de Ga apresentou menor energia de formação em um sítio do centro da estrutura. Nas demais dopagens, a maior estabilidade é nos sítios da superfície do nanofio.

Para determinar a estabilidades das dopagens utiliza-se da energia de formação das impurezas nos sítios ativos do nanofio. As impurezas e suas respectivas E_f estão representados na Tabela 5, além da E_r da impureza no sítio.

Analisando os dados, observamos, como já descrito anteriormente, que a dopagem com Ga é a única que apresenta a maior estabilidade em um sítio do centro do sistema. O sítio C é o de menor E_f do Ga, e o sítio vizinho (B), possui uma energia de formação de apenas 0,003 eV maior. Para as demais impurezas, os sítios com menor energia de formação estão na superfície: In no sítio I, Al no sítio J e Tl no sítio H.

Ao contrário do que acontece no *bulk*, a dopagem com In apresenta a maior energia de formação no nanofio, quando comparada com as outras impurezas do Grupo IIIA. No

Figura 13 – Sítios não equivalentes e direção de crescimento do nanofio de SnTe



a) Visão de confinamento do nanofio contendo sítios não equivalentes. b) Visão lateral ed crescimento do nanofio SnTe. As esferas brancas representam átomos de Sn e as verdes Te.

Fonte: Wrasse, E. O. *et al* (37)

Tabela 5 – Energia de formação de Nanofio de SnTe dopados e energia de relaxação

Sítio	In_{Sn}		Al_{Sn}		Ga_{Sn}		Tl_{Sn}	
	E_f (eV)	E_r (eV)	E_f (eV)	E_r (eV)	E_f (eV)	E_r (eV)	E_f (eV)	E_r (eV)
A	0,65	0,04	0,56	0,20	0,28	0,10	0,23	0,23
B	0,65	0,05	0,58	0,20	0,274	0,10	0,19	0,26
C	0,65	0,05	0,56	0,20	0,273	0,10	0,21	0,24
D	0,72	0,03	0,50	0,25	0,36	0,08	0,36	0,23
E	0,69	0,04	0,53	0,23	0,32	0,09	0,30	0,23
F	0,69	0,04	0,54	0,23	0,32	0,09	0,29	0,25
G	0,68	0,08	0,53	0,32	0,33	0,11	0,15	0,37
H	0,65	0,06	0,56	0,25	0,31	0,09	0,14	0,31
I	0,64	0,06	0,54	0,26	0,30	0,09	0,15	0,31
J	0,68	0,06	0,49	0,31	0,34	0,10	0,20	0,34

Fonte: Autoria própria

nanofio, a menor energia de formação é do Tl, que no *bulk* tem a segunda menor E_f . Depois do Tl, seguem Ga, Al, e por fim In, na ordem crescente de estabilidade de dopagem no nanofio.

Analisando a energia de relaxação dos sistemas, observa-se que, assim como no *bulk*, o In provoca a menor reorganização da estrutura. Gálio também possui produz uma pequena modificação estrutural do sistema do nanofio de SnTe, quando comparado com as impurezas de Al e Tl. As baixas E_r de In e Ga são explicadas novamente pelo raio atômico e sua proximidade o tamanho do átomo de Sn. In e Ga possuem raios atômicos de 155pm

e 130pm, respectivamente, contra 145pm de raio do Sn (36). Nas dopagens com Al e Tl observamos, em todos os sítios, os maiores valores de energia de relaxação, ou seja, estas impurezas provocam maiores modificações estruturais no sistema.

Excetuando a impureza de Ga e In, que possuem uma pequena variação da E_r entre os sítios, as demais impurezas (Al e Tl) provocam menores interferências estruturais no centro do sistema do nanofio. Nos sítios da superfície, observamos que a energia de relaxação possui valores maiores, significando maiores alterações da estrutura do nanofio dopado com Al e Tl.

Da mesma forma que no *bulk*, a presença de impurezas no nanofio também geram alterações nas propriedades eletrônicas do sistema, e por sua vez, nas propriedades TE. Na próxima seção apresentaremos os cálculos referente a estas propriedades.

4.3.2 Propriedades eletrônicas

Nesta subseção serão apresentados e analisados os cálculos eletrônicos do nanofio dopado de SnTe. As estruturas de banda destas dopagens com os elementos do Grupo IIIA estão demonstradas na Figura 14. Os cálculos foram realizados nos sítios mais estáveis de cada impureza.

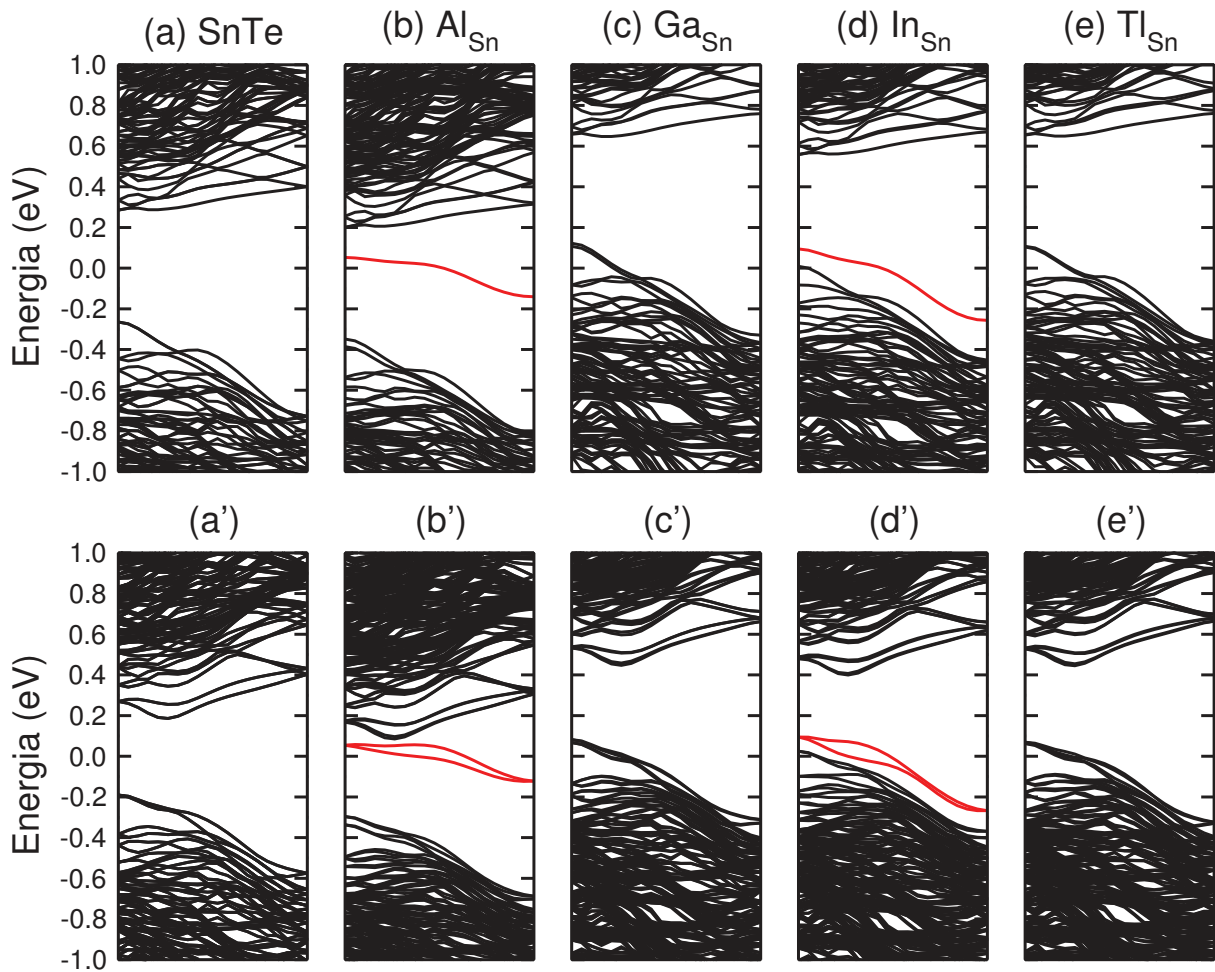
Analisando as estruturas de banda, no nanofio de SnTe, o *gap* é de 0,55 eV sem efeito SO, e de 0,38 eV sob efeito de SO, como já apresentado anteriormente. Este considerável aumento do *gap* em relação a estrutura cristalina é resultado do confinamento quântico presente nos nanofios.

As impurezas, por sua vez, provocam um efeito semelhante ao que causam nas bandas energéticas do *bulk*. Em todos os casos é possível observar um aumento nos níveis de energia no material dopado quando comparado ao nanofio sem impurezas. Novamente quando dopado com Al ou In, o efeito provocado por estas impurezas é mais evidente, uma vez que estes dopantes também inserem no nanofio um nível de energia exatamente no meio do *gap*. Assim como no *bulk*, este nível no *gap* é indesejável.

No nanofio sob efeito de SO, o nível energético do Al e In no meio do *gap* se altera. Dois níveis aparecem, ao invés de apenas um. Isto significa que estes níveis, com o efeito SO, são afetados e se dividem, ou seja, o par de elétrons deste nível possuem "caminhos" diferentes a percorrerem na banda de condução. Isto também é observado em outros níveis das estruturas, e esse deve-se a quebra de degenerescência de spin, da mesma forma que já observamos no *bulk*.

Ga e Tl, também assim como no *bulk*, apresentam melhores resultados do ponto de vista termoelétrico. No caso destas impurezas, os níveis são inseridos no interior da banda de valência, resultando em dopagens do tipo *p*. O In, apesar de possuir um nível no meio do *gap*, quando aplicado o SO, este nível fica próximo a banda de valência, e a Energia

Figura 14 – Bandas de energia do nanofio de SnTe com impurezas substitucionais ao estanho



Estruturas de bandas das dopagens no nanofio de SnTe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (b) Al_{Sn} , (c) Ga_{Sn} , (d) In_{Sn} , e (e) Tl_{Sn} . Os índices com apóstrofe indicam os cálculos com spin-órbita para as mesmas dopagens. Em (a) e (a') temos o sistema prístico, sem e com SO, respectivamente. O nível de Fermi está localizado no ponto zero de energia. Fonte: Autoria própria

de Fermi passa a estar dentro desta mesma banda, o que também caracteriza, neste caso, como dopagem do tipo p .

Na dopagem com Al, quando inserido SO, o nível da Energia de Fermi fica próximo a banda de valência, mas não chega a tocar na mesma. A Energia de Fermi apenas corta o nível de energia inserido pelo Al. Caso o nível da Energia de Fermi estivesse cortando a banda de condução, esta dopagem seria classificada como tipo n . Por introduzir esses níveis no *gap*, a impureza de Al substitucional ao Sn deve diminuir a eficiência termoelétrica dos nanofios de SnTe.

Devido as características apresentadas, as impurezas de In, Ga e Tl são mais promissoras para aumentar a eficiência termoelétrica de nanofios de SnTe. Dessa forma teremos dois mecanismos associados ao aumento de ZT, quando comparado ao *bulk*:

o confinamento quântico, que aumenta a densidade de estados próximos ao topo da banda de valência; e os níveis de impureza, que aumentam ainda mais a densidade de estados nesta região. As características termoelétricas dos nanofios dopados e sua eficiência apresentaremos de forma mais detalhada na próxima seção.

4.4 Coeficiente Termoelétrico

Nesta seção analisaremos a eficiência termoelétrica dos sistemas estudados, desde o *bulk* até os nanofios.

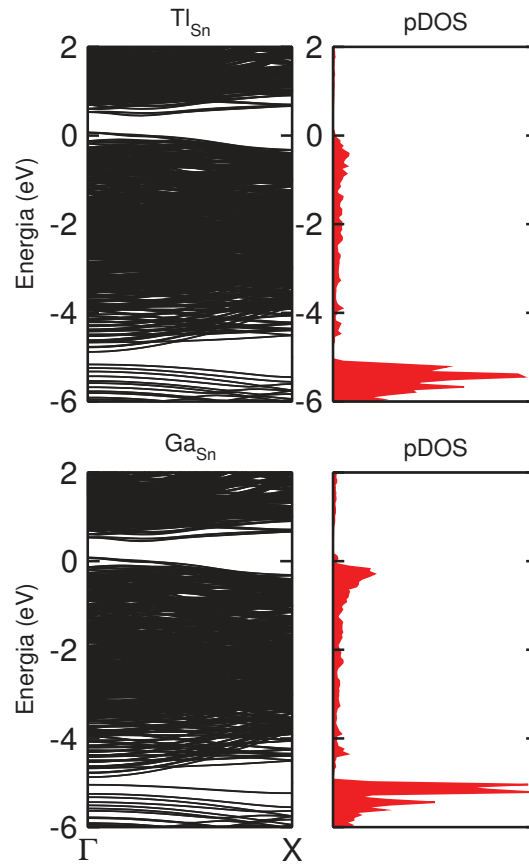
Com base nos cálculos realizados e já demonstrados nas seções anteriores, podemos propor que as impurezas de Tl e Ga irão aumentar a eficiência do SnTe. As referidas impurezas apresentam baixas energias de formação tanto no *bulk* quanto no nanofio, tornando provável a sua obtenção. Além disso, a presença da impureza do Tl ou Ga no SnTe insere mais níveis de energia próximo ao topo da banda de valência, comparado ao In, impureza base do estudo.

Ainda comparando In, Tl e Ga, a impureza de In insere um mesmo padrão de níveis nos sistemas de *bulk* e nanofio, entretanto possui baixa E_f no *bulk* e alta no nanofio, além da estrutura eletrônica do sistema dopado com In possuir menos níveis de energia próximo ao topo da banda de valência. O Tl, por sua vez, apresenta baixas energias de formação no nanofio e no *bulk*, além de não inserir níveis no *gap*, apenas no topo da banda de valência, conforme desejado para melhores propriedades TE. O Ga, por sua vez, possui baixa E_f no nanofio, e também insere vários níveis de energia no topo da banda de valência.

Empiricamente, In possui um ZT de entorno de 1,1 a 873K (24), e como o Tl e o Ga apresentam resultados eletrônicos mais aperfeiçoados, acreditamos que os sistemas $Tl_xSn_{1-x}Te$ e $Ga_xSn_{1-x}Te$ apresentem um valor de ZT ainda maior, o que os consolida como um bom material termoelétrico. O sistema puro de SnTe possui um ZT aproximado de 0,83 na mesma temperatura (873K)(24), logo existe um grande aperfeiçoamento da figura de mérito após a dopagem.

Afim de descobrir qual das duas impurezas apresenta melhores propriedades TE, realizamos os cálculos de densidade de estados projetada (pDOS) dos nanofios com as referidas impurezas (Ga e Tl), conforme mostra a Figura 15. Apesar do Tl possuir menor E_f , os cálculos mostraram que impureza com melhor eficiência termoelétrica é o Ga. Comparados os pDOS das duas impurezas, observamos que ambas inserem grande número de níveis de energia na região de -5 a -6 eV, mas como na região do topo da banda de valência, que é a região responsável pelo melhoramento TE, o Ga insere mais níveis que o Tl. Com base nestes dados, podemos confirmar que o Ga terá uma eficiência melhor que o Tl, e conseqüentemente, melhor que as demais impurezas estudadas.

Figura 15 – Densidades de estados projetadas dos nanofios dopados com Tl e Ga



Fonte: Autoria própria

A impureza que não apresentou resultados termoelétricos satisfatórios foi o Al. Esta impureza inseriu, tanto no *bulk* quanto no nanofio, níveis energéticos no meio do *gap*. Níveis no meio do *gap* aumentam a condutividade térmica do material, e conseqüentemente, diminui *ZT*. Este também é o caso do nanofio de SnTe dopado com In sem SO e o *bulk* com impureza de In, que também possui níveis de energia no meio do *gap*.

De forma geral, observamos que os nanofios apresentam propriedades termoelétricas mais promissoras, em comparação ao *bulk*. Esta melhora está diretamente relacionada ao confinamento quântico presente nas estruturas dos nanofios. Este efeito aumenta a densidade de estados do sistema, provocando a elevação da condutividade elétrica, e logo, aumento do *ZT*.

5 Conclusão

O estudo demonstrou como as impurezas interferem de forma diferente nos sistemas estruturais e eletrônicos do SnTe. Na parte estrutural, além da diferença entre as interferências pelas impurezas, um mesmo dopante pode provocar efeitos diferentes quando comparamos *bulk* e nanofio, como o In, que possui baixa E_f no *bulk* e alta no nanofio, comprovando que o confinamento quântico presente na última estrutura também provoca mudanças na estrutura do sistema.

O Al também tem efeitos diferentes no *bulk* e nanofio, quando comparamos as bandas de energia. No *bulk*, observamos que a impureza insere níveis no meio do *gap*, mas mesmo assim, forma uma dopagem tipo-*p*. Já no nanofio, o Al insere apenas níveis no meio do *gap*. Mais uma vez é possível afirmar que o confinamento quântico tem função importante nos nanofios. O confinamento quântico também é responsável por aumentar o *gap* do SnTe no nanofio, melhorando as propriedades termoelétricas do mesmo.

Sobre as propriedades TE, confirmamos o motivo da melhora da eficiência TE do SnTe dopado com In, e mesmo sem os cálculos específicos dos valores de ZT, que podem ser feitos em trabalhos futuros, verificamos que o nanofio de SnTe dopado com Ga ou Tl se apresentam como materiais termoelétricos mais promissores que a dopagem com In, uma vez que estas duas impurezas inserem níveis energéticos mais próximos ao topo da banda de valência.

Referências

- 1 LEÃO, C. R. *Propriedades eletrônicas de nanofios semicondutores*. Tese (Doutorado). Disponível em: <<https://doi.org/10.11606%2Ft.43.2008.tde-19112008-104834>>. Citado 3 vezes nas páginas 11, 13 e 14.
- 2 SILVA, J. C. da. *Defeitos Intrínsecos e Impurezas em Nanofios de InN*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 11, 14, 15 e 18.
- 3 SOMBRIO, C. I. L. *Síntese, engenharia de defeitos e caracterização óptica de nanofios de ZnO*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 3 2015. Citado 3 vezes nas páginas 11, 13 e 14.
- 4 WRASSE, E. O. *Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e termelétricas de nanofios de PbSe e PbTe*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2013. Citado 6 vezes nas páginas 11, 13, 16, 17, 18 e 23.
- 5 AMORIM, E. P. M. *Propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de cobre e ouro*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 14.
- 6 NOVAES, M. Mecânica quântica básica. In: _____. 1. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2016. v. 1, cap. 4, p. 67–74. Citado na página 13.
- 7 SAGHIR, M. et al. Synthesis and characterization of nanomaterials of the topological crystalline insulator SnTe. *Crystal Growth & Design*, American Chemical Society (ACS), v. 14, n. 4, p. 2009–2013, apr 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fcg500122b>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 15 e 22.
- 8 XU, E. Z. et al. Diameter dependent thermoelectric properties of individual SnTe nanowires. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 7, p. 2869–2876, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2F4nr05870d>>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 14, 15, 16 e 17.
- 9 WRASSE, E. O. et al. Quantum confinement and spin-orbit interactions in PbSe and PbTe nanowires: First-principles calculation. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 84, n. 24, dec 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103%2Fphysrevb.84.245324>>. Citado na página 13.
- 10 JUNIOR, E. H. *Estudo teórico da evolução dinâmica de nanofios de ouro puros e com impurezas*. Tese (Doutorado). Disponível em: <<https://doi.org/10.11606%2Ft.43.2009.tde-12052009-103009>>. Citado na página 14.
- 11 TAVARES, M. A. B. *Estudo das propriedades de transporte elétrico em nanoestruturas de Pb (1-x) Sn (x) Te*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Itajuba, Itajuba, 9 2016. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 16.
- 12 ZOU, Y.-C. et al. Surface-energy engineered bi-doped SnTe nanoribbons with weak antilocalization effect and linear magnetoresistance. *Nanoscale*, Royal

- Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 46, p. 19383–19389, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2F6nr07140f>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 22.
- 13 MIOTKOWSKA, S. et al. The lattice constants of ternary and quaternary alloys in the PbTe–SnTe–MnTe system. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier BV, v. 200, n. 3-4, p. 483–489, apr 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2Fs0022-0248%2899%2900038-x>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 22.
- 14 GUO, S. et al. Shape-controlled narrow-gap SnTe nanostructures: From nanocubes to nanorods and nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 137, n. 48, p. 15074–15077, dec 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021%2Fjacs.5b09490>>. Citado na página 15.
- 15 NING, J. et al. Synthesis of narrow band gap SnTe nanocrystals: nanoparticles and single crystal nanowires via oriented attachment. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 12, n. 12, p. 4275, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2F004098n>>. Citado na página 15.
- 16 TAN, G. et al. SnTe–AgBiTe₂ as an efficient thermoelectric material with low thermal conductivity. *J. Mater. Chem. A*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 2, n. 48, p. 20849–20854, nov 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2F4ta05530f>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 17.
- 17 ZHOU, M. et al. Optimization of thermoelectric efficiency in SnTe: the case for the light band. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 16, n. 38, p. 20741–20748, aug 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2F4cp02091j>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 17.
- 18 ATHERTON, S.; STEELE, B.; SASAKI, S. Unexpected au alloying in tailoring in-doped snTe nanostructures with gold nanoparticles. *Crystals*, v. 7, n. 3, 2017. Citado na página 15.
- 19 TANAKA, Y. et al. Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe. *Nature Physics*, Springer Nature, v. 8, n. 11, p. 800–803, sep 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038%2Fnphys2442>>. Citado na página 15.
- 20 HSIEH, T. H. et al. Topological crystalline insulators in the SnTe material class. *Nature Communications*, Springer Nature, v. 3, p. 982, jul 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038%2Fncomms1969>>. Citado na página 15.
- 21 PEREIRA, P. B. et al. Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe. *physica status solidi (b)*, Wiley-Blackwell, v. 250, n. 7, p. 1300–1307, dec 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2Fpssb.201248412>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 17.
- 22 WRASSE, E. O. et al. Size- effect induced high thermoelectric figure of merit in PbSe and PbTe nanowires. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 16, n. 17, p. 8114, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2F3cp55233k>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 23 LI, W. et al. Promoting SnTe as an eco-friendly solution for p-PbTe thermoelectric via band convergence and interstitial defects. *Advanced Materials*, Wiley-Blackwell, v. 29, n. 17,

- p. 1605887, mar 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2Fadma.201605887>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 17.
- 24 ZHANG, Q. et al. High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 110, n. 33, p. 13261–13266, jul 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1073%2Fpnas.1305735110>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 17 e 35.
- 25 CHEN, Y. et al. SnTe-AgSbTe₂ thermoelectric alloys. *Advanced Energy Materials*, Wiley-Blackwell, v. 2, n. 1, p. 58–62, nov 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002%2Faenm.201100460>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.
- 26 ZHOU, X. et al. Thermoelectric properties and microstructure of SnTe-bi/sub 2/te/sub 3/ alloys. In: *Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics (Cat. No.01TH8589)*. IEEE. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109%2Fict.2001.979834>>. Citado na página 16.
- 27 BISWAS, K. et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, Springer Nature, v. 489, n. 7416, p. 414–418, sep 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038%2Fnature11439>>. Citado na página 17.
- 28 ROSI, F. Thermoelectricity and thermoelectric power generation. *Solid-State Electronics*, Elsevier BV, v. 11, n. 9, p. 833–868, sep 1968. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2F0038-1101%2868%2990104-4>>. Citado na página 17.
- 29 ROGACHEVA, E.; NASHCHEKINA, O.; DRESSELHALIS, M. The optimization of thermoelectric parameters when introducing impurities with variable valence. In: *Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No.03TH8726)*. IEEE. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109%2Fict.2003.1287499>>. Citado na página 16.
- 30 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103%2Fphysrev.136.b864>>. Citado na página 20.
- 31 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 54, n. 16, p. 11169–11186, oct 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103%2Fphysrevb.54.11169>>. Citado na página 20.
- 32 DIAS, M. R. d. S. et al. Estudo de efeitos quânticos nas propriedades eletrônicas de nanofios semicondutores. Universidade Federal de São Carlos, 2010. Citado na página 24.
- 33 LIMA, E. N. et al. Estudo dos efeitos de confinamento quântico em semicondutores magnéticos e isolantes topológicos. Universidade Federal de Uberlândia, 2014. Citado na página 25.
- 34 FU, L.; KANE, C. L. Topological insulators with inversion symmetry. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 4, p. 045302, 2007. Citado na página 25.
- 35 FU, L. Topological crystalline insulators. *Physical Review Letters*, APS, v. 106, n. 10, p. 106802, 2011. Citado na página 25.

36 SLATER, J. C. Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 41, n. 10, p. 3199–3204, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 33.

37 WRASSE, E. O. et al. First-principles study of group III impurity doped PbSe: Bulk and nanowire. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 87, n. 8, feb 2013. Disponível em: <[https://doi.org/10.1103%2Fphysrevb.87.085428](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.085428)>. Citado na página 32.