

Tainá Matendal de Souza

**Estudo Teórico de Defeitos Intrínsecos em  
Nanofios de Telureto de Estanho**

Toledo

2018

Tainá Matendal de Souza

## **Estudo Teórico de Defeitos Intrínsecos em Nanofios de Telureto de Estanho**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus 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 Wrasse

Toledo

2018

Tainá Matendal de Souza

## **Estudo Teórico de Defeitos Intrínsecos em Nanofios de Telureto de Estanho**

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

---

**Prof. Dr. Ernesto Wrasse**  
Orientador

---

**Prof. Dr. Douglas José Coutinho**

---

**Prof. Dra. Kelen Menezes Flores  
Rossi de Aguiar**

Toledo  
2018

*Duas coisas são infinitas: o universo e a estupidez humana.  
Mas, em relação ao universo, ainda não tenho certeza absoluta.*

*-Albert Einstein*

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha mãe, que apesar de não estar mais entre nós, me ensinou a jamais desistir dos meus sonhos.

Agradeço ao meu namorado Ivan Luis que me compreendeu em dias de desânimo e cansaço, por me aturar em dias difíceis e me dar forças.

Ao Maicon Stefan, por sempre estar ao meu lado, agradeço todo o companheirismo e os dias de trabalho e descontração para que as coisas ficassem mais leves e menos estressantes.

Ao meu orientador Ernesto Wrasse, agradeço à todo o conhecimento repassado, ao apoio dado de forma tão especial e atenciosa, por aguentar meu desespero e me tranquilizar nos momentos mais críticos. As noites com pizza e café jamais serão esquecidas.

A coordenação e todos os docentes do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR campus Toledo por ter tanta paciência conosco.

Ao grupo JITEM, pela amizade, carinho, conversas, ajudas e churrascos de domingo.

Ao CENAPAD-SP pelos recursos e facilidades computacionais oferecidos.

# Resumo

Nanofios semicondutores são estruturas com dimensão na ordem de nanômetros que apresentam um *gap* de energia pequeno e possuem grande potencial de aplicação na área eletrônica. Dentre as aplicações de nanofios semicondutores estão os dispositivos termoelétricos, nos quais diferenças de temperatura são convertidas em corrente elétrica devido ao efeito Seebeck. Um dos nanofios termoelétricos mais utilizados atualmente é o Telureto de Chumbo (PbTe), porém devido a preocupações ambientais busca-se materiais substitutos. A proposta deste trabalho foi substituir o chumbo por estanho, pois o Telureto de Estanho (SnTe) possui a mesma estrutura cristalina de sal de rocha do PbTe, além de ter se mostrado um nanofio semiconductor com grande potencial. Porém, eletronicamente, o SnTe tem um desempenho inferior ao PbTe. Sendo assim, existe a necessidade de uma otimização nas propriedades termoelétricas do SnTe e sabe-se que defeitos podem melhorar as propriedades de um material. Neste trabalho avaliou-se a influência de defeitos (vacâncias e antissítios) visando o aumento da eficiência termoelétrica desse material. Através de cálculos computacionais foi possível definir os parâmetros de rede mais estáveis do material, tanto no *bulk* como no nanofio. Após localizar o sítio com energia mais estável de cada defeito realizamos simulações com e sem a influência da Interação Spin-Órbita (ISO) afim de verificar as mudanças ocorridas em cada um. Podemos concluir que a vacância de estanho modifica as propriedades eletrônicas de forma semelhante no *bulk* e nanofio, introduzindo níveis de defeito no interior da banda de valência, tornando este defeito um bom candidato a material Termoelétrico. Os outros defeitos não se mostraram eficientes, pois o antissítio de telúrio no lugar do estanho apresentou níveis no *gap* e a vacância de telúrio assim como o antissítio de estanho no lugar do telúrio não apresentaram níveis de defeito no nível de Fermi, não diferenciando muito suas características eletrônicas do semiconductor pristino.

**Palavras-chave:** Nanofios semicondutores. Nanofios termoelétricos.

# Abstract

Semiconductor nanowires are structures with dimension in order of nanometers that present a small energy *gap* and have great potential for application in electronic area. Among the applications of semiconductor nanowires are thermoelectric devices, in which temperature differences are converted into electric current due to the Seebeck effect. One of the most widely used thermoelectric nanowires today is PbTe, however due to environmental concerns, substitute materials are sought. The purpose of this work was to replace lead with selenium, as the SnTe has the same crystal structure of rock salt of PbTe, and has shown to be a semiconductor nanowire with great potential. However, electronically, SnTe performs less than PbTe. Therefore, there is a need for an optimization in the thermal properties of the SnTe. It is known that defects can improve the properties of a material. This work evaluates the influence of defects (vacancies and antisites) in order to increase the thermoelectric efficiency of this material. Through computational calculations it was possible to define the most stable lattice parameters of the material, in both *bulk* and nanowire. After locating the site with the most stable energy for each defect, we performed simulations with and without the influence of spin orbit interaction in order to verify the changes that occurred in each one. We can conclude that the vacancy of Sn modifies the electronic properties in a similar way in *bulk* and nanowire, introducing defect levels inside the valence band, making this defect a good candidate for thermoelectric material. The other defects were not efficient because the  $Te_{Sn}$  antisite showed levels in the gap and the Te vacancy as well as the SnTe antisite did not show defect levels at the Fermi level, not very differentiating their electronic characteristics from the pristine semiconductor.

**Keywords:** Semiconductor nanowire. Thermoelectric nanowire.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Bandas de condução e bandas de valência para isolantes, condutores e semicondutores. . . . .	16
Figura 2 – Estrutura cristalina do SnTe. As esferas brancas representam os átomos de Sn e as esferas verdes os átomos de Te. . . . .	17
Figura 3 – Nanofio de SnTe . . . . .	19
Figura 4 – Bandas de condução, valência e níveis de Fermi conforme os semicondutores Tipo $p$ e Tipo $n$ . . . . .	20
Figura 5 – Parametro de rede representado por $a$ . . . . .	23
Figura 6 – Estrutura pristina do <i>bulk</i> de SnTe . . . . .	25
Figura 7 – Bandas de energia das vacâncias no <i>Bulk</i> de SnTe . . . . .	27
Figura 8 – Bandas de energia dos antissítios no <i>Bulk</i> de SnTe . . . . .	28
Figura 9 – Direção de (a) confinamento e (b) crescimento para a estrutura de SnTe	29
Figura 10 – Estrutura do nanofio pristino . . . . .	30
Figura 11 – Bandas de energia das vacâncias do nanofio de SnTe . . . . .	32
Figura 12 – Bandas de energia dos antissítios do nanofio de SnTe . . . . .	33



# Lista de tabelas

Tabela 1 – Exemplos de diferentes materiais com seu ZT. . . . .	19
Tabela 2 – Parâmetros de Rede para o Bulk de SnTe . . . . .	24
Tabela 3 – Energia de formação e relaxação dos defeitos no <i>bulk</i> . . . . .	26
Tabela 4 – Energia de formação e relaxação das vacâncias e dos antissítios . . . . .	30

# Lista de abreviaturas e siglas

$a$	Parâmetro de rede
$a_0$	Parâmetro de rede mais estável
CdTe	Telureto de Cádmio
CENAPAD-SP	Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo
DFT	Teoria do Funcional da Densidade, do inglês <i>Density Functional Theory</i>
$E_f$	Energia de formação
$E_r$	Energia de relaxação
fcc	Cúbica de face centrada, do inglês <i>face centered cubic</i>
GeTe	Telureto de germânio
H	Halmitoniano
HgTe	Telureto de mercúrio
ISO	Interação Spin-Órbita
NaCl	Cloreto de Sódio
$n_{Sn}$	Número de átomos de estanho
$n_{Te}$	Número de átomos de telúrio
PbSe	Seleneto de chumbo
PbTe	Telureto de chumbo
S	Seebeck
SC	Cúbica simples, do inglês <i>simple cubic</i>
Sn	Estanho
SnTe	Telureto de estanho
$Sn_{Te}$	Antissítio de um átomo de estanho no lugar de um átomo de telúrio
T	Temperatura

Te	Telúrio
TE	Termoelétrico
$Te_{Sn}$	Antissítio de um átomo de telúrio no lugar de um átomo de estanho
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
VASP	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>
$V_{Sn}$	Vacância de estanho
$V_{Te}$	Vacância de telúrio
ZT	Figura de mérito do coeficiente termoelétrico

# Lista de símbolos

$\sigma$	Condutividade elétrica
$\psi$	Função de onda
$\mu_{Sn}$	Potenciais químicos do estanho
$\mu_{Te}$	Potenciais químicos do telúrio
$\vec{a}_1$	Crescimento da estrutura na direção (1 0 0)
$\vec{a}_2$	Crescimento da estrutura na direção (0 1 0)
$\vec{a}_3$	Crescimento da estrutura na direção (0 0 1)
Å	Angstrom
eV	Eletronvolt
$\kappa$	Condutividade térmica
$\kappa_e$	Componente eletrônico
$\kappa_L$	Componente térmico
m	metro
nm	nanômetro
$\vec{r}$	Posição

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>15</b>
1.1.1	Objetivos Gerais	15
1.1.2	Objetivos Específicos	15
<b>1.2</b>	<b>Justificativa</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Nanofios Semicondutores</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Termoeletricidade</b>	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Propriedades Termoelétricas do Telureto de estanho</b>	<b>18</b>
<b>2.4</b>	<b>Defeitos em nanofios de Telureto de Estanho</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>23</b>
<b>4.1</b>	<b>Telureto de Estanho</b>	<b>23</b>
4.1.1	Parâmetro de Rede	23
4.1.2	Acoplamento spin-órbita	24
<b>4.2</b>	<b>Defeitos no <i>bulk</i> de SnTe</b>	<b>25</b>
4.2.1	Propriedades Eletrônicas	27
<b>4.3</b>	<b>Nanofios</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>34</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>35</b>

# 1 Introdução

Nas últimas décadas a evolução tecnológica tem sido notável, porém a busca por novos materiais com melhor desempenho e custos mais baixos tem sido de grande esforço por parte dos pesquisadores, principalmente na área eletrônica (1). Com os novos conhecimentos difundidos através da mecânica quântica foi possível a compreensão da matéria em um nível microscópico e o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica com maior eficiência (2). As aplicações de nanoestruturas, apesar de limitada, tem melhorado diversas áreas como saúde, indústrias farmacêuticas, químicas, alimentícias e principalmente na parte eletrônica (1)(2)(3). Os dispositivos eletrônicos se baseiam na física de semicondutores(2).

Os semicondutores apresentam condutividade intermediária entre condutores e isolantes, possuindo como característica uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia(2). As bandas de valência e de condução são separadas por um *gap* estreito, ou seja, uma banda de energia proibida que é relativamente pequena, permitindo que os elétrons sejam excitados com menores gastos de energia (2)(4). Nos últimos anos, nanoestruturas de semicondutores tem despertado especial interesse da comunidade científica.

Nanoestruturas são sistemas que possuem pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros ( $10^{-9}m$ ). Suas propriedades diferem daquelas observadas na fase cristalina, também conhecida como *bulk*(3). Em geral, as nanoestruturas apresentam um *gap* de energia maior que o *bulk*, de forma que propriedades como condutividade elétrica, massa efetiva, entre outras, sejam diferentes nos dois sistemas.

Os nanofios são um exemplo de nanoestruturas e são consideradas unidimensionais, pois seu comprimento é muito maior que seu diâmetro(3). Nanofios semicondutores possuem grande potencial de aplicação na área eletrônica e isso vem elevando a importância de seu estudo(5)(6). Isso acontece devido a facilidade de integração deste material se comparado a outras nanoestruturas semicondutoras, como o grafeno e nanotubos de carbono (5)(6).

Existem técnicas que tornam possíveis a síntese de nanofios, permitindo um controle quase total de sua estrutura atômica, fazendo com que o material possua as propriedades desejadas(6), porém um dos problemas enfrentados atualmente é o alto custo deste processo e o desenvolvimento de novas tecnologias para sua produção implica em elevados investimentos(1).

Dentre as aplicações de nanofios estão os dispositivos termoeletricos, nos quais diferenças de temperatura são convertidas em corrente elétrica devido ao efeito Seebeck. A demanda por materiais com propriedades termoeletricas (TE) tem aumentado significativamente, devido ao crescente interesse pela energia limpa(7)(8). Um dos nanofios mais

utilizados por possuir características TE, além de possuir características optoeletrônicas é o telureto de chumbo (PbTe), porém devido a preocupações ambientais, pois o chumbo é um metal pesado e descartes incorretos de produtos contendo este material pode causar danos a saúde, tem-se procurado materiais substitutos(4)(7)(9). Esta substituição pode ser feita pelo telureto de estanho (SnTe), pois possui a mesma estrutura cristalina de sal de rocha do PbTe, além de ter se mostrado um nanofio semiconductor com grande potencial TE(7). Porém, eletronicamente, o SnTe tem um desempenho inferior ao PbTe, pois o deslocamento de energia entre as bandas de valência em SnTe são maiores do que em PbTe, levando a uma diminuição da densidade de estados próximo ao topo da banda de valência (9).

Sendo assim existe a necessidade de uma otimização nas propriedades termoelétricas do SnTe(9). Atualmente há vários métodos para alterar os parâmetros termoelétricos, sendo alguns deles o confinamento quântico, a introdução de impurezas e a criação de defeitos. Neste trabalho vamos estudar a influência de defeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de SnTe, visando o aumento da eficiência termoelétrica desses materiais.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivos Gerais

Identificar e simular defeitos em nanofios de telureto de estanho.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Estudar nanofios de telureto de estanho e suas propriedades termoelétricas;

Simular vacâncias e antissítios no *bulk* e em nanofios de telureto de estanho;

Analisar a influência de defeitos nas propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas de nanofios de telureto de estanho.

## 1.2 Justificativa

Os nanofios possuem diversas aplicações tecnológicas como na construção de fotodetectores, dispositivos opto-eletrônicos e seu uso potencial no processamento de informação quântica e aplicações fotônicas. Um dos nanofios mais utilizados é o PbTe, porém, devido a implicações ecológicas, estão sendo estudadas as possibilidades de substituição por SnTe, pois ambos possuem propriedades estruturais idênticas.



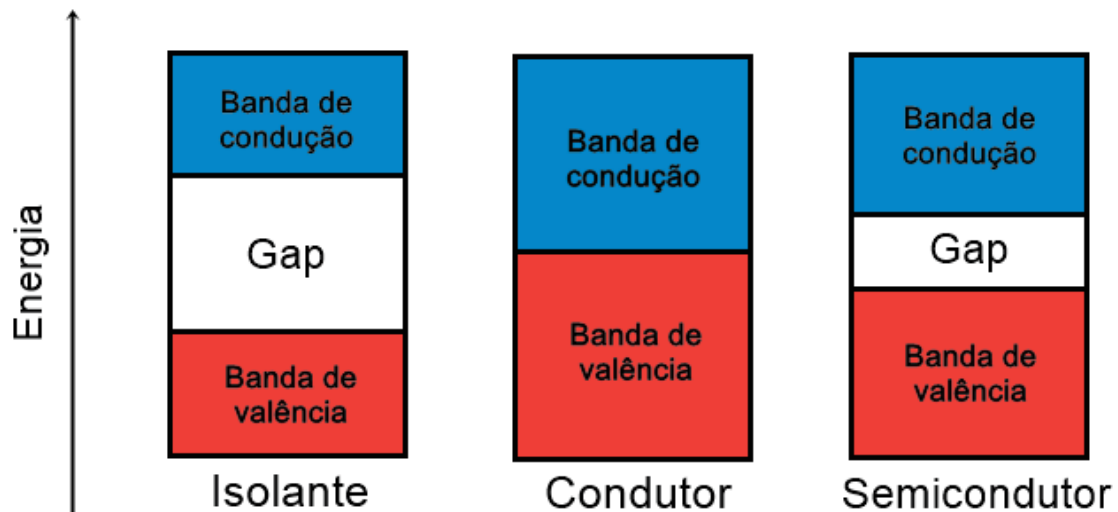
## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Nanofios Semicondutores

Nos últimos anos os semicondutores estão cada vez mais presentes em nossas vidas, sendo a essência de aparelhos eletrônicos utilizados atualmente. Os semicondutores possuem condução intermediária entre condutores e isolantes, possuindo como característica uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia(2). A banda de valência e a banda de condução são separadas por uma banda de energia proibida, chamada de *gap*. Nos semicondutores o *gap* é estreito, pois esta banda de energia proibida é relativamente pequena, permitindo que os elétrons sejam excitados com menores gastos de energia, sendo o valor do *gap* de energia menores que 1,0 eV(4).

Na Figura 1 é mostrado esquematicamente as bandas de valência e bandas de condução para isolantes, condutores e semicondutores, respectivamente.

Figura 1 – Bandas de condução e bandas de valência para isolantes, condutores e semicondutores.



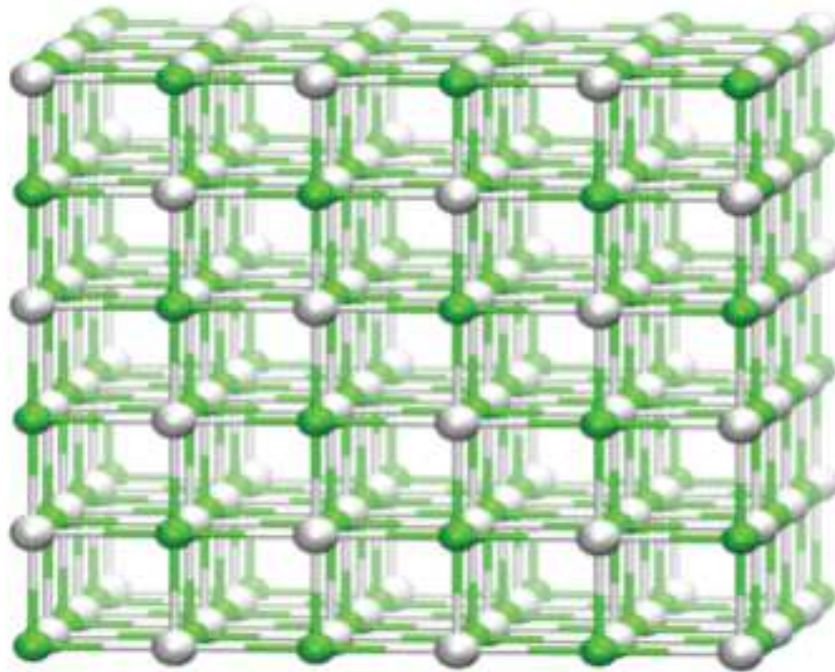
Fonte: Autoria própria.

Dentre os semicondutores de *gap* estreito mais utilizados estão os das famílias 4A-6A (PbSe, PbTe, SnTe, GeTe) e também das famílias 2B-6A (HgTe, CdTe), pois possuem alta eficiência quântica(4). Para ser um semicondutor aplicável na prática é necessário que o material possua portadores de carga livres, ou seja, excesso de elétrons ou buracos, onde um sempre deve ser maior que o outro. (2). É possível obter isto através da adição de outros átomos no semicondutor prístino (puro), adição esta também conhecida como dopagem. Para aplicação tecnológica semicondutores prístinos são poucos utilizados, pois sua condutividade é pequena e varia consideravelmente conforme a temperatura.

O telureto de estanho (SnTe) é um material semicondutor de *gap* estreito (valor de  $gap = 0,27 \text{ eV}$ (4)) (10)(11), possuindo a mesma estrutura de sal de rocha de PbTe (7) (12) (parâmetro de rede =  $6,3 \text{ \AA}$ )(12)(13). Apesar do SnTe ser um semicondutor, sua superfície é metálica fazendo com que seja um material robusto contra impurezas e defeitos, devido a esta proteção topológica. Essas características tornam o SnTe um isolante topológico cristalino(14)(15)(16).

Na Figura 2 está representado a estrutura cristalina do nanofio de SnTe que tem a formação semelhante ao do PbTe.

Figura 2 – Estrutura cristalina do SnTe. As esferas brancas representam os átomos de Sn e as esferas verdes os átomos de Te.



Fonte: Wrasse, E.(3).

O isolante topológico cristalino é uma nova classe de materiais onde o *bulk* é isolante e a superfície possui estados metálicos. Nesta classe existe um forte efeito de acoplamento *spin*-órbita(17)(4), que pode ser entendido como a interação do *spin* do elétron com o momento angular total do átomo. Em um isolante topológico cristalino os estados metálicos das superfícies são mantidos desde que a simetria cristalina do material seja preservada.

O SnTe é também um composto que faz parte do grupo IV-VI, cristalizando na forma de NaCl e o qual é caracterizado por possuir altas concentrações de defeitos não-estequiométricos(10)(18). Se houver um excesso de telúrio o material semicondutor é do tipo *p*, caso exista um excesso de estanho, é do tipo *n*(4)(19).

## 2.2 Termoeletricidade

### 2.3 Propriedades Termoelétricas do Telureto de estanho

Dispositivos termoelétricos (TE) são usados para conversão de energia térmica em eletricidade(3), utilizando o efeito Seebeck. Estes dispositivos vem despertando interesse devido a alta procura por componentes que fornecem energia limpa(7). Além desta, existem ainda outras vantagens de se usar um dispositivo termoelétrico, tais como a não geração de ruídos, leveza do dispositivo e também o possível reaproveitamento da energia dissipada em forma de calor como em motores elétricos (3). Por isso são desejados materiais com alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica para se ter uma maior eficiência termoelétrica do semicondutor. A eficiência termoelétrica do material é caracterizado por uma grandeza adimensional, sendo:  $ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa}$ , onde S,  $\sigma$  e  $\kappa$  representam o coeficiente de Seebeck, condutividade elétrica e condutividade térmica, respectivamente e T a temperatura. O valor de  $\kappa$  pode ainda ser representado por  $\kappa_E$  e  $\kappa_L$ , onde seriam o componente eletrônico e o componente da rede da condutividade térmica, respectivamente. No entanto aumentar ZT pode ser um grande desafio, pois os valores de S,  $\sigma$  e  $\kappa$  estão acoplados entre si, portanto quando se melhora um parâmetro geralmente se prejudica o outro (7). Um fator além dos citados que também altera os valores de ZT é o diâmetro do nanofio, sendo que ao diminuir o diâmetro o coeficiente de Seebeck aumenta (7).

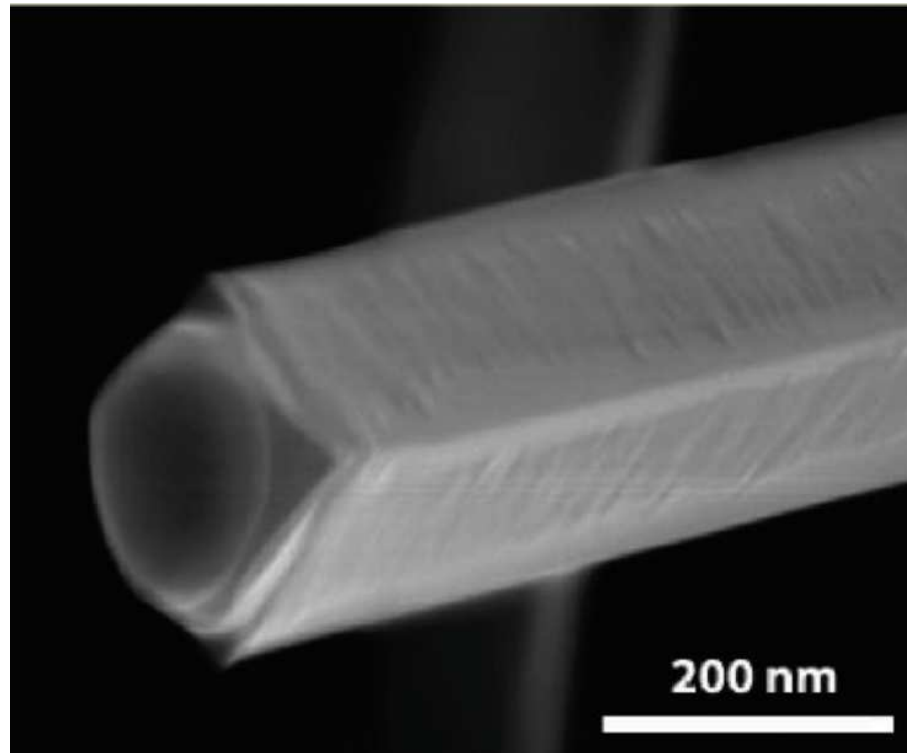
Na Figura 3 observa-se um nanofio desenvolvido em um trabalho experimental, afirmando o argumento de ser um material unidimensional, no qual seu diâmetro é muito menor que seu comprimento.

Atualmente se tem observado que materiais com ZT em torno de 3 são aplicáveis pois possuem eficiência semelhante aos materiais convencionais. Dispositivos que possuem um valor de ZT próximo a 2 já são viáveis (3). A Tabela 1 compara diferentes materiais e seus respectivos ZT com relação a temperatura.

Estudos teóricos e observações experimentais tem mostrado que existem maneiras eficientes de se aumentar as propriedades termoelétricas, sendo as principais o confinamento quântico, a inserção de defeitos (vacâncias e antissítios) e a dopagem(3). Estes três mecanismos aumentam o número de estados na região do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução, ocasionando um aumento da eficiência termoelétrica.

Os recentes estudos mostram que o SnTe possui alta condutividade térmica, resultando em um ZT inferior ao desejado (ZT não excede 0,35) (7)(10), conduzindo a um desempenho inferior com relação ao PbTe (9). No entanto os mecanismos anteriormente citados podem ser usados para aumentar o ZT do SnTe, tornando-o um material competitivo para aplicação em dispositivos termoelétricos.

Figura 3 – Nanofio de SnTe



Fonte: Saghir, M., *et al*(14)

Tabela 1 – Exemplos de diferentes materiais com seu ZT.

Material	ZT	Temperatura (K)
$PbTe : Na$	2,2	915
$PbTe : Sn$	1,5	773
$AgSbTe_2$	1,3	400
$SnTe : Ca$	1,3	875
$SnTe : In$	1,1	873
$SnTe : Mg$	1,1	850
$SnTe - AgBiTe$	1,1	800
$Bi_2Te_3$	0,84	300
$SnTe : I$	0,6	700
$SnTe : Gd$	0,4	773

Fontes: Rosi, F. D.(20), Biswas, K., *et al*(21), Zhang, Q., *et al*(22), Xu, E. Z., *et al*(7), Pereira, P. B., *et al*(12), Chen, Y., *et al*(23), Li, W., *et al*(9), Tan, G., *et al*(24) e Zhou, M., *et al*(25).

## 2.4 Defeitos em nanofios de Telureto de Estanho

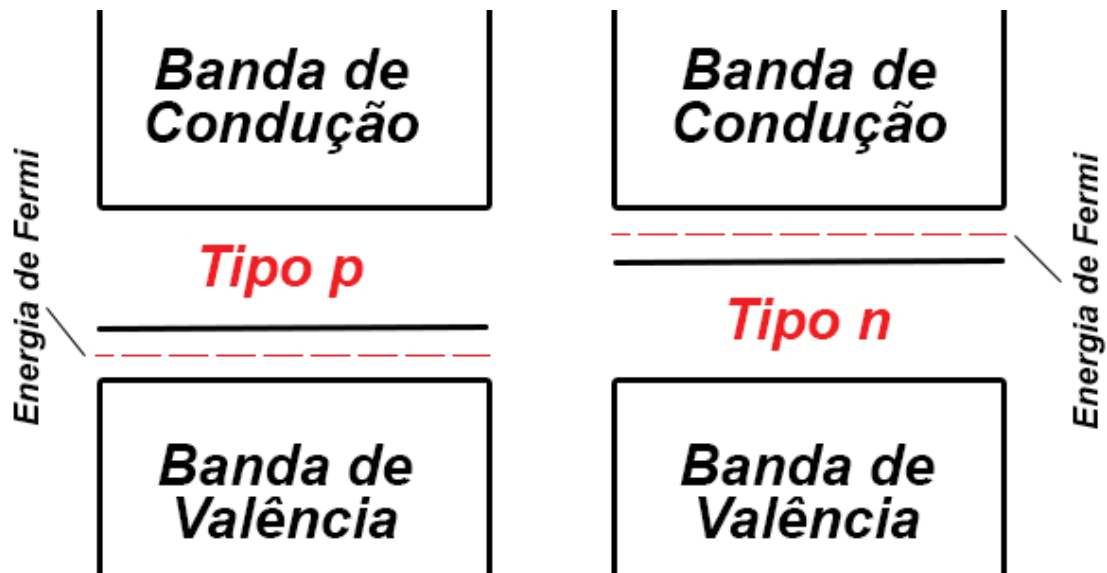
O estudo e compreensão de defeitos é extremamente importante, pois os compostos na natureza não são encontrados na sua forma intrínseca, apresentando diferentes imperfeições em sua estrutura. Isso acontece pois os defeitos podem exigir um menor gasto de energia de formação, tornando o composto mais estável em sua presença. Para se ter um material viável para aplicações é necessário avaliar a criação de defeitos, de forma a definir

o melhor processo para acrescentar ou retirar elementos da estrutura.

Os defeitos podem influenciar na formação de níveis de energia dentro do *gap* de um material semiconductor ou isolante(5) e podem ser criados durante o crescimento do material, através da temperatura ou atmosfera onde está acontecendo o processo, ou mesmo depois de crescidos, por irradiação, difusão e implantação iônica(5). Além de melhorar as propriedades termoelétricas, a inserção de defeitos pode também alterar propriedades óticas e elétricas do material e efetivamente ocorrerá a variação da estrutura do cristal onde, conseqüentemente, criará condições pelas quais os elétrons serão espalhados por fônons(18). Estes fônons podem ser descritos como as partículas associadas às vibrações da rede, e estão diretamente relacionados com a condutividade térmica do material.

Para um semiconductor a estrutura eletrônica e formação de canais de condução dependem da posição do nível de Fermi. Em um semiconductor sem dopagem o nível de Fermi se encontra no meio do *gap*(2) e no caso de um semiconductor dopado o nível de Fermi pode estar localizado tanto no topo da banda de valência (semiconductor tipo *p*) ou no fundo da banda de condução (semiconductor tipo *n*)(2)(26). Na Figura 4 está representado as bandas de condução, valência e os níveis de Fermi para cada tipo de semiconductor.

Figura 4 – Bandas de condução, valência e níveis de Fermi conforme os semicondutores Tipo *p* e Tipo *n*



Fonte: Autoria própria.

Duas formas de criar defeitos são através de antissítios e vacâncias. Os antissítios são defeitos onde um átomo ocupa o espaço de outro, por exemplo na estrutura de  $\text{SnTe}$  o Sn entra no lugar de Te, onde o inverso também pode acontecer ( $\text{Te}_{\text{Sn}}$ ). As vacâncias ocorrem devido a ausência de átomos em determinado espaço da estrutura do material. No SnTe podemos ter a vacância de Sn e a vacância de Te. Esses defeitos são chamados intrínsecos, visto que não há a presença de nenhum átomo que não componha o material.

### 3 Metodologia

Para obter as propriedades estruturais e eletrônicas de um sólido temos que resolver a equação de Schrödinger de um sistema de muitos núcleos e elétrons interagentes. O problema é que essa equação só possui solução analítica para átomos de um elétron, e portanto aproximações são necessárias. A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por  $H\Psi = E\Psi$ , onde  $H$  é o hamiltoniano do sistema que contém todos os termos de energia,  $\Psi$  a função de onda de um determinado estado quântico para todos os elétrons e núcleos do sistema, e  $E$  representa a energia total referente ao estado representado pela função de onda  $\Psi$ .

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

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

Onde  $T_e$  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 ( $i$  e  $j$ ) são referentes aos elétrons, enquanto que os índices maiúsculos ( $I$  e  $J$ ) são referentes aos núcleos.

A solução dessa equação só é possível se desacoplarmos o problema nuclear do eletrônico, que é conhecido como aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação pode ser feita pois os núcleos são mais massivos que os elétrons, e portanto se movem

mais devagar. Assim, a energia cinética dos núcleos é nula e o termo  $V_{NN}$  é uma constante. Podemos então escrever um hamiltoniano eletrônico dado por:

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

Agora temos uma equação do tipo Schrödinger só para os elétrons, que é dada por:

$$H_{el}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Nessa equação  $\psi_i(\vec{r})$  é a função de onda para todos os elétrons do sistema, e  $\epsilon_i$  a energia. Isso simplifica o problema, mas continuamos tendo uma única equação para todos os elétrons, e assim a solução não é possível.

Para contornar essa dificuldade empregamos a Teoria do Funcional da Densidade, conhecida como DFT (do inglês *Density Functional Theory*). A DFT foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964(27), e considera a densidade eletrônica como objeto fundamental ao invés da função de onda. O problema é que para resolver a equação temos que saber escrever o hamiltoniano, que depende da densidade eletrônica. Mas para escrever a densidade eletrônica temos que saber as funções de onda, que são soluções da equação de Schrödinger eletrônica. Assim o problema tem que ser resolvido de maneira autoconsistente.

No processo autoconsistente propomos uma densidade inicial, e resolvemos a equação para obter as funções de onda  $\psi_i(\vec{r})$ . Com essas funções de onda escrevemos uma nova densidade eletrônica, e se ela for igual a densidade anterior o problema está resolvido, caso contrário uma nova densidade tentativa é escrita como uma combinação das duas densidades. Esse processo é feito até que se encontre a densidade eletrônica do sistema.

Cabe lembrar que na DFT resolvemos apenas o estado fundamental, portanto não podemos tratar estados excitados. Isso não impede a análise das propriedades nas quais estamos interessados, sendo a metodologia adequada para tratar o nosso problema. Em nosso trabalho vamos usar o código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*)(28), que está implementado no CENAPAD-SP da UNICAMP em Campinas.

## 4 Resultados

### 4.1 Telureto de Estanho

#### 4.1.1 Parâmetro de Rede

Nesta seção iremos discutir as propriedades estruturais do *bulk* e dos nanofios de SnTe, onde vamos calcular os parâmetros de rede de equilíbrio do material nessas duas estruturas. Com o objetivo de validar nossos resultados e o método utilizado, vamos comparar os valores obtidos para  $a_0$  com resultados encontrados na literatura. Isso irá garantir que estamos analisando a estrutura mais estável, podendo então partir para a descrição das propriedades eletrônicas do SnTe.

A estrutura mais estável para o SnTe é a sal de rocha, cuja a célula unitária mínima é a cúbica de face centrada (fcc, do inglês *face centered cubic*), cujos vetores são:

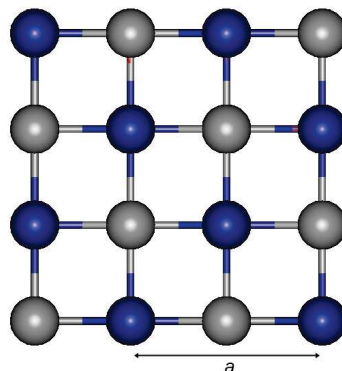
$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j} \quad (4.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (4.2)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k} \quad (4.3)$$

onde  $a$  representa a distância entre dois átomos da mesma espécie e está ilustrado na Figura 5. Neste trabalho utilizamos uma célula unitária contendo 8 átomos, numa estrutura que forma uma cúbica simples. Os vetores da rede de uma cúbica simples são dados por  $\vec{a}_1 = a\hat{i}$ ,  $\vec{a}_2 = a\hat{j}$  e  $\vec{a}_3 = a\hat{k}$ .

Figura 5 – Parametro de rede representado por  $a$



Fonte: Autoria própria



Primeiramente devemos encontrar o valor do parâmetro de rede mais estável ( $a_0$ ), garantindo o menor estado de energia do sistema. Dessa forma obteremos maior confiabilidade em nossos resultados em termos de propriedade energética, estruturais e eletrônicas (3).

Para encontrar o valor de  $a_0$  uma série de cálculos foram realizados sem alterar a estrutura cristalina, mas mudando os valores de  $a$ . Com isso obtivemos os valores de energia para cada parâmetro de rede  $a$ , conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de Rede para o Bulk de SnTe

$\text{Å}$	$E_0$ (eV)
6,272	-30,0942
6,336	-30,2095
6,400	-30,2568
6,464	-30,2406
6,528	-30,1629

Fonte: Autoria própria

Como podemos observar na Tabela 2 a energia diminui conforme aumenta a distancia entre os átomos, porém a partir de 6,400 Å a energia tende a aumentar novamente, saindo de seu estado mais estável. Fazendo a utilização de ferramentas de cálculo obtivemos que uma função quadrática descreve bem os pontos obtidos, resultando na equação:

$$E = 292,5 - 100,6a + 7,8387a^2, \quad (4.4)$$

Se derivarmos E em relação a  $a$  e igualarmos a zero, teremos o valor de  $a$ , que minimiza a função, ou seja, o parâmetro de rede de equilíbrio  $a_0$ . Dessa forma:

$$\frac{dE}{da} = 0 - 100,6 + 2(7,8387)a = 0, \quad (4.5)$$

onde obtemos:

$$a = 6,417\text{Å} \quad (4.6)$$

Cálculos similares foram realizados no nanofio, e o parâmetro de rede de equilíbrio obtido é muito parecido com o do *bulk*. Isso mostra que para o SnTe as propriedades estruturais não são influenciadas pelo confinamento quântico. Observamos também que incluir a ISO não modifica o valor de  $a_0$ , tanto no *bulk* quanto no nanofio.

#### 4.1.2 Acoplamento spin-órbita

O acoplamento spin órbita se refere á propriedade eletromagnética que correlaciona a dinâmica do spin ao movimento orbital do elétron. Isso significa que os elétrons em

movimento criam um campo magnético, originário do momento angular orbital do elétron, ao redor do núcleo no referencial de repouso do elétron se acoplando ao seu spin.

Este acoplamento, também chamado de interação spin-órbita (ISO) provoca mudanças profundas em estruturas de bandas, pois gera alterações nos níveis de energia atômicos dos elétrons.

Um dos efeitos da ISO na estrutura de bandas de um material é quebrar a degenerescência de spin, ou seja, um nível de energia que tinha dois elétrons se tornam dois níveis com um elétron cada. Outro efeito em sistemas com átomos pesados (como o Te) é a diminuição do *gap* de energia. Como veremos, é fundamental incluir essa interação para descrever corretamente as propriedades eletrônicas do SnTe.

## 4.2 Defeitos no *bulk* de SnTe

Nesta seção vamos entender o efeito de defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios) nas propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* de SnTe. Conforme já descrito na introdução, as vacâncias ocorrem quando temos a falta de um átomo na estrutura. Já os antissítios, ocorrem quando um átomo substitui o outro. Aqui vamos estudar a vacância de Sn e a vacância de Te, que representaremos como  $V_{Sn}$  e  $V_{Te}$ , respectivamente. Os antissítios estudados serão um átomo de Sn substituindo um átomo de Te, que representamos como  $Sn_{Te}$ , e um átomo de Te substituindo um átomo de Sn, que representaremos como  $Te_{Sn}$ .

O *bulk* de SnTe pode ser descrito como uma estrutura cristalina do tipo cúbica simples (SC, do inglês *Simple Cubic*), possuindo 8 átomos na célula unitária. Para estudar os defeitos intrínsecos utilizamos uma célula unitária de 64 átomos, minimizando assim a interação entre os defeitos.

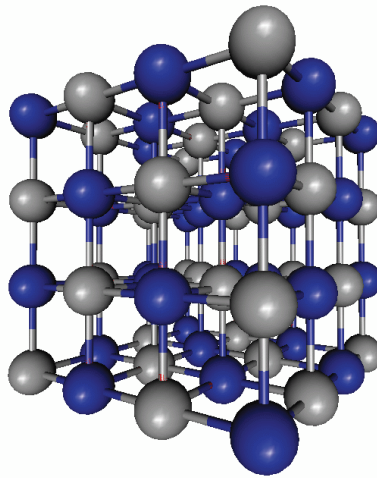
A probabilidade de que um defeito ocorra pode ser medida pela energia de formação, que é o valor de energia requerida para a formação de cada defeito criado no SnTe. Esses valores foram obtidos através dos cálculos demonstrados a seguir e avaliamos qual defeito foi o mais estável e energeticamente favorável.

$$E_f(X) = E(SnTe : X) - E(SnTe) - n_{Sn}\mu_{Sn} - n_{Te}\mu_{Te} \quad (4.7)$$

onde  $E(SnTe : X)$  é a energia total do SnTe com defeito,  $E(SnTe)$  é a energia total do sistema sem defeito,  $n_{Sn}$  e  $n_{Te}$  são números de átomos de Sn e Te envolvidos no defeito, e  $\mu_{Sn}$  e  $\mu_{Te}$  são os potenciais químicos calculados, ou seja, a energia por átomo na fase mais estável (Sn e Te metálicos). Na equação  $n_{Sn}$  e  $n_{Te}$  podem assumir os valores +1 e -1, quando o átomo deixa ou entra na estrutura, ou ainda 0 se não está diretamente envolvido no defeito, no caso de uma vacância.

Outra grandeza de importante avaliação é a Energia de relaxação, onde esta indica

Figura 6 – Estrutura pristina do *bulk* de SnTe. Esferas cinzas representam Te e esferas azuis representam Sn.



Fonte: Autoria própria

o quanto o defeito modifica a estabilidade e a energia dos átomos vizinhos. Obtemos esse resultado através do módulo da diferença entre o sistema com relaxação e sem relaxação.

A partir dos cálculos definimos as Energias de formação ( $E_f$ ) e Energia de relaxação ( $E_r$ ) para os defeitos da estrutura do *Bulk*, onde os valores estão mostrados na Tabela abaixo.

Tabela 3 – Energia de formação e relaxação dos defeitos no *bulk*

	$E_f$ (eV)	$E_r$ (eV)
$V_{Sn}$	1,002	0,165
$V_{Te}$	2,015	0,015
$Sn_{Te}$	1,371	0,055
$Te_{Sn}$	1,486	0,029

Fonte: Autoria própria

De todos os defeitos estudados, o mais estável é a vacância de Sn, pois possui uma energia de formação menor quando comparado aos outros defeitos. Já a vacância de Te é o defeito que apresenta a maior energia de formação, devido principalmente à sua baixa energia de relaxação. Nesse caso, o valor pequeno de  $E_r$  significa que os átomos vizinhos ao defeito mudaram pouco as suas posições.

Esse resultado mostra que no processo de formação do *bulk* de SnTe é provável que tenhamos a presença de vacâncias de Sn. Com isso, é importante analisar a influência desse defeito nas propriedades eletrônicas do SnTe, comparando a influência dos demais defeitos. Esses resultados serão apresentados na próxima seção.

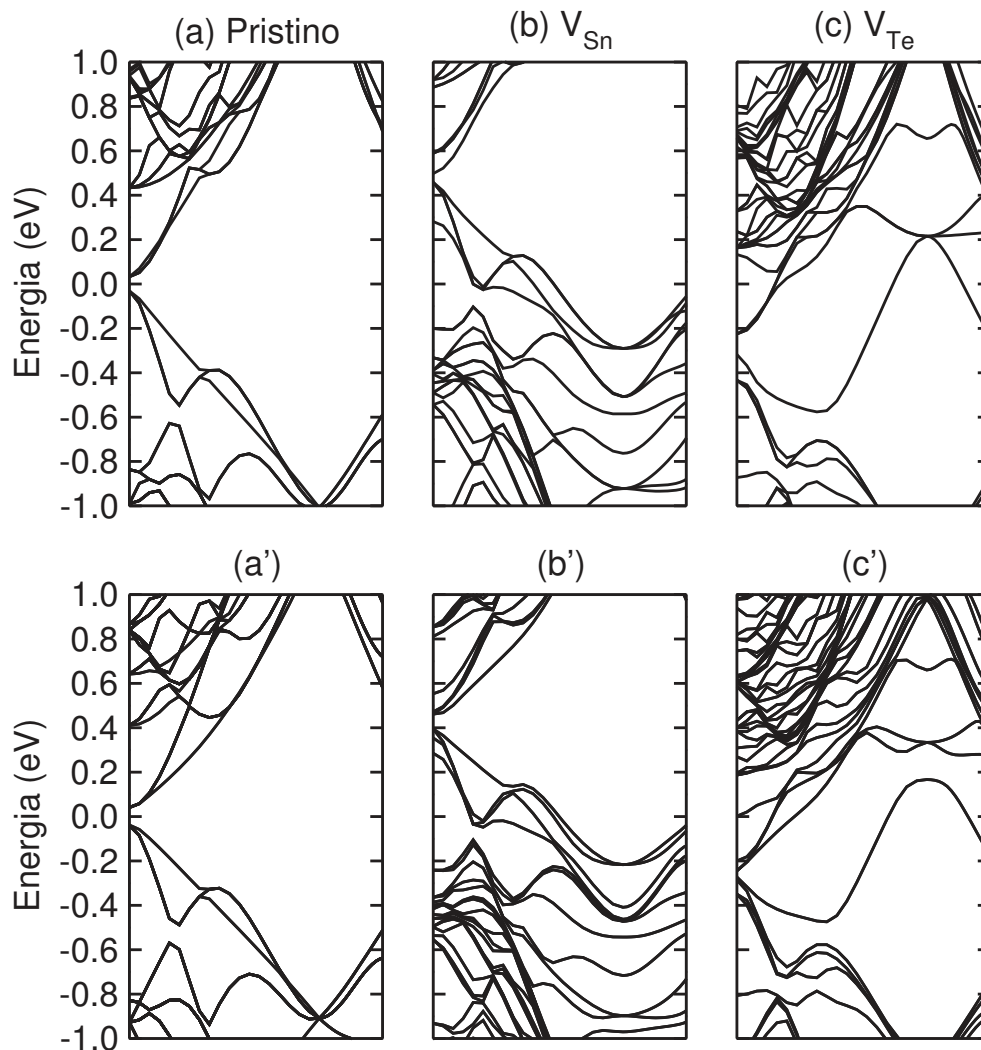
### 4.2.1 Propriedades Eletrônicas

Nesta subseção vamos analisar os resultados obtidos com a inserção dos defeitos no *Bulk* e no nanofio.

A Figura 7 mostra as estruturas de bandas para as vacâncias, comparadas à estrutura de bandas do *bulk* pristino. Aqui analisamos o efeito da ISO, visto que como esse efeito é importante no sistema pristino deve ser relevante também quando os defeitos estão presentes.

Primeiramente vamos analisar a influência da  $V_{Sn}$  na estrutura de bandas do SnTe. Observamos que as propriedades eletrônicas são alteradas com este defeito. A vacância de Sn se mostra um defeito de tipo p, pois o nível de Fermi se encontra no interior da banda

Figura 7 – Bandas de energia das vacâncias no *Bulk* de SnTe. Onde (a) representa o *bulk* de SnTe pristino sem o efeito da ISO, (a') *bulk* pristino com efeito da ISO; (b) vacância de Sn sem efeito da ISO, (b') vacância de Sn com efeito da ISO; (c) vacância de Te sem efeito da ISO e (c') vacância de Te com efeito da ISO.



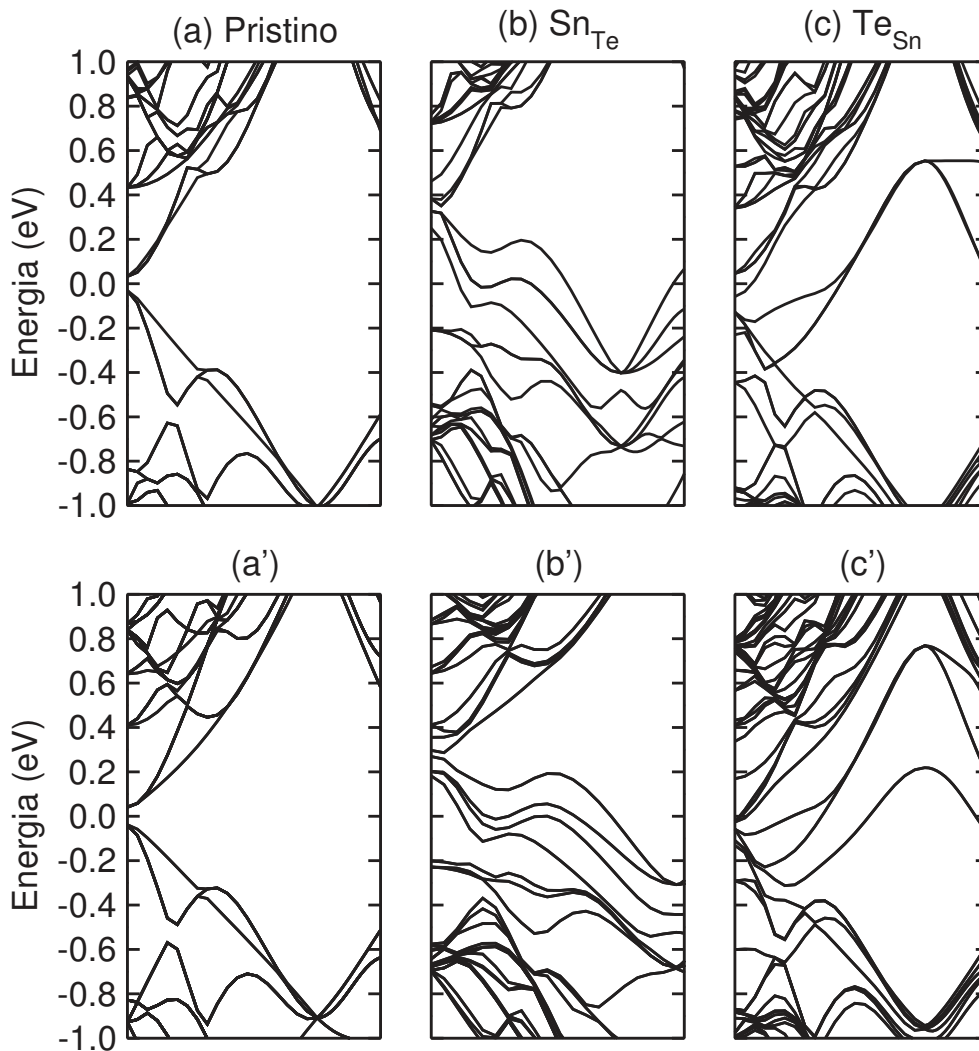
Fonte: Autoria própria

de valência. Quando incluímos a ISO há um aumento no número de níveis de estado e o nível de Fermi desce de modo sutil.

Por outro lado a vacância de Te possui níveis de defeito onde havia o *gap*, ou seja, o *gap* é inexistente nesse caso, fazendo com que o material não tenha muita probabilidade de se tornar um bom termoelétrico pois não existe propriedades de semiconductor. Além disso, níveis no *gap* atuam como centros espalhadores de elétrons, o que aumenta a condutividade térmica.

Na Figura 8 analisamos os efeitos dos antissítios na estrutura de bandas do *bulk* de SnTe, comparando as bandas do sistema com os antissítios  $Sn_{Te}$  e  $Te_{Sn}$  e a banda do *bulk* pristino

Figura 8 – Bandas de energia dos antissítios no *Bulk* de SnTe



Onde (a) representa o *bulk* de SnTe pristino sem efeito da ISO, (a') *bulk* pristino com efeito da ISO; (b) antissítio de Sn sem efeito da ISO, (b') antissítio de Sn com efeito da ISO; (c) antissítio de Te sem efeito da ISO e (c') antissítio de Te com efeito da ISO. Fonte: Autoria própria

No caso dos antissítios, observamos uma situação similar ao que ocorre com a  $V_{Te}$ .

Tanto nas bandas sem e com ISO, níveis de defeitos são introduzidos na região de *gap* de energia, o que leva sistema a adquirir um caráter metálico. Isso não é favorável do ponto de vista da eficiência termoelétrica, visto que para metais, o ZT é baixo comparado a semicondutores.

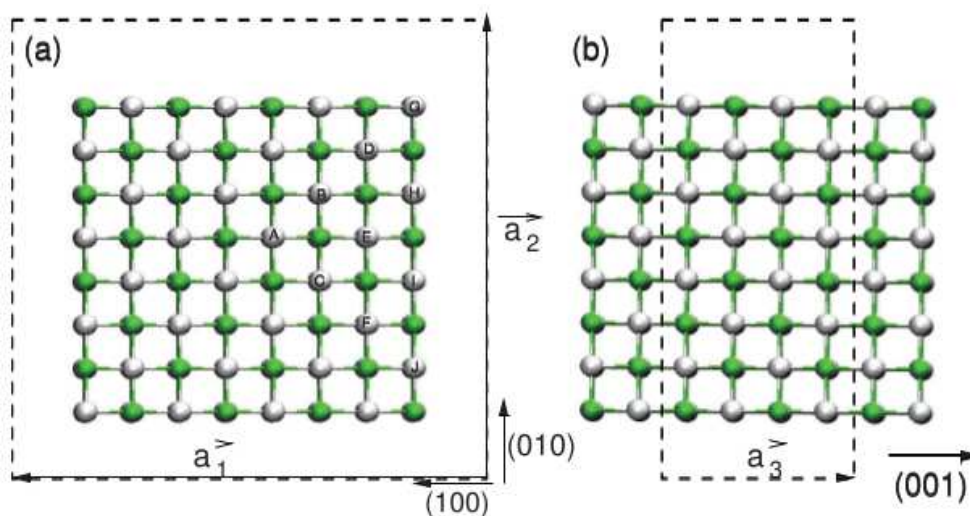
Do ponto de vista das propriedades termoelétricas, apenas a vacância de Sn se mostra promissora. Como esse defeito introduz níveis próximos ao topo da banda de valência, há um aumento do número de estados nessa região e deve haver um consequente aumento de ZT.

### 4.3 Nanofios

Nesta seção iremos apresentar os resultados dos defeitos inseridos no nanofio, que possui propriedades estruturais e eletrônicas diferentes do *bulk* apresentados na seção anterior. Devido ao confinamento quântico, o *gap* no nanofio é de 0,074 eV e, enquanto no *bulk* é de 0,001 eV (com ISO). Isso leva a crer que a influência de defeitos deve ser diferente nos nanofios e no bulk.

Nanofios são estruturas unidimensionais, pois crescem apenas em uma direção, ocorrendo o efeito do confinamento quântico. Na Figura 9(a) são mostrados os 10 pontos não equivalentes nos quais podemos criar defeitos no nanofio (representados como A, B, C, D, E, F, G, H, I e J), onde cada átomo necessita valores de energia diferentes para ser retirado ou inserido da estrutura. É ilustrado também a direção de confinamento do nanofio para  $\vec{a}_1$  (100) e para  $\vec{a}_2$  (010), e na Figura 9(b) mostra o crescimento na direção para  $\vec{a}_3$  (001).

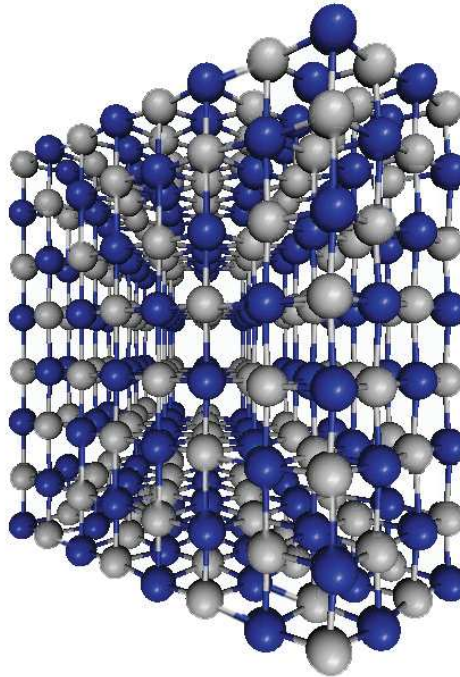
Figura 9 – Direção de (a) confinamento e (b) crescimento para a estrutura de SnTe



Fonte: Wrasse, E. O., *et al*(29)



Figura 10 – Estrutura do nanofio pristino



Esferas cinzas representam Te e esferas azuis representam Sn. Fonte: Autoria própria

Assim como no *bulk*, os defeitos intrínsecos induzidos no nanofio foram as vacâncias e os antissítios. Primeiramente verificamos qual o sítio mais estável de cada defeito avaliando sua Energia de formação ( $E_f$ ) e o módulo da Energia de relaxação ( $E_r$ ). Os dados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Energia de formação e relaxação das vacâncias e dos antissítios

Sítio	$V_{Sn}$		$V_{Te}$		$Sn_{Te}$		$Te_{Sn}$	
	$E_f$ (eV)	$E_r$ (eV)	$E_f$ (eV)	$E_r$ (eV)	$E_f$ (eV)	$E_r$ (eV)	$E_f$ (eV)	$E_r$ (eV)
A	0,733	0,386	1,746	5,937	1,308	5,777	1,769	0,072
B	<b>0,675</b>	0,384	1,702	5,953	1,432	5,727	1,712	0,070
C	0,706	0,385	1,727	5,947	1,372	5,741	1,475	0,308
D	0,929	0,442	1,524	6,283	<b>1,240</b>	5,829	1,886	0,189
E	0,859	0,396	1,640	6,094	1,260	5,850	1,583	0,327
F	0,850	0,389	1,630	6,088	1,306	5,806	1,416	0,399
G	0,735	0,507	<b>1,292</b>	6,201	1,670	6,014	1,569	0,145
H	0,719	0,431	1,505	6,074	1,535	5,891	1,116	0,615
I	0,760	0,426	1,520	6,079	1,522	5,867	1,064	0,635
J	0,914	0,410	1,389	6,252	1,490	5,887	<b>0,983</b>	0,692

Fonte: Autoria própria

Verificamos que todos os defeitos tiveram sítios mais estáveis diferenciados. A  $V_{Sn}$  apresenta o B como sítio mais estável, sendo este localizado mais ao centro do nanofio.

A  $V_{Te}$  por outro lado tem o sítio G como mais estável, ponto mais externo do nanofio. Os antissítios apresentam comportamento semelhante a das vacâncias, com um defeito mais estável no centro e o outro mais estável na borda. O antissítio de  $Sn_{Te}$  possui energia de formação menor no sítio D, e para o antissítio de  $Te_{Sn}$  a menor energia de formação observada foi no sítio J.

Em termos da energia de relaxação, é possível afirmar que a vacância de Sn e o antissítio de Te afetam de maneira menos significativa as estruturas vizinhas se comparados aos outros defeitos criados. A vacância de Te e o antissítio de Sn apresentam energia de relaxação mais elevada, afetando os átomos vizinhos de forma mais acentuada. Uma possível explicação para este efeito seria o volume atômico, onde podemos observar que para ambos os casos é necessário remover um átomo de Te, que possui volume atômico superior ao Sn, explicando tal comportamento.

Com base nos dados obtidos na Tabela 4, analisamos o efeito dos defeitos nas propriedades eletrônicas do nanofio de SnTe para os sítios com menor energia de formação. Comparamos as bandas do sistema com defeito e a banda do sistema pristino, verificando também o efeito da ISO.

Inicialmente analisamos a influência das vacâncias nas propriedades eletrônicas nos nanofios de SnTe, comparando a estrutura de bandas com e sem a inclusão da ISO. Esses resultados são apresentados na Figura 11, onde comparamos a estrutura de bandas do nanofio na presença das vacâncias com o nanofio pristino.

Analisando o efeito da vacância de Sn, observamos que o nível de Fermi se encontra no interior da banda de valência, caracterizando um semicondutor do tipo p. Portanto, a influência da  $V_{Sn}$  nas propriedades eletrônicas do SnTe é similar no *bulk* e no nanofio. Já para a vacância de Te observamos um cenário diferente. Como podemos ver na Figura 11 (c), na presença da  $V_{Te}$  não há nenhum nível cruzando o nível de Fermi. Dessa forma, o nanofio de SnTe mantém as características de um semicondutor intrínseco.

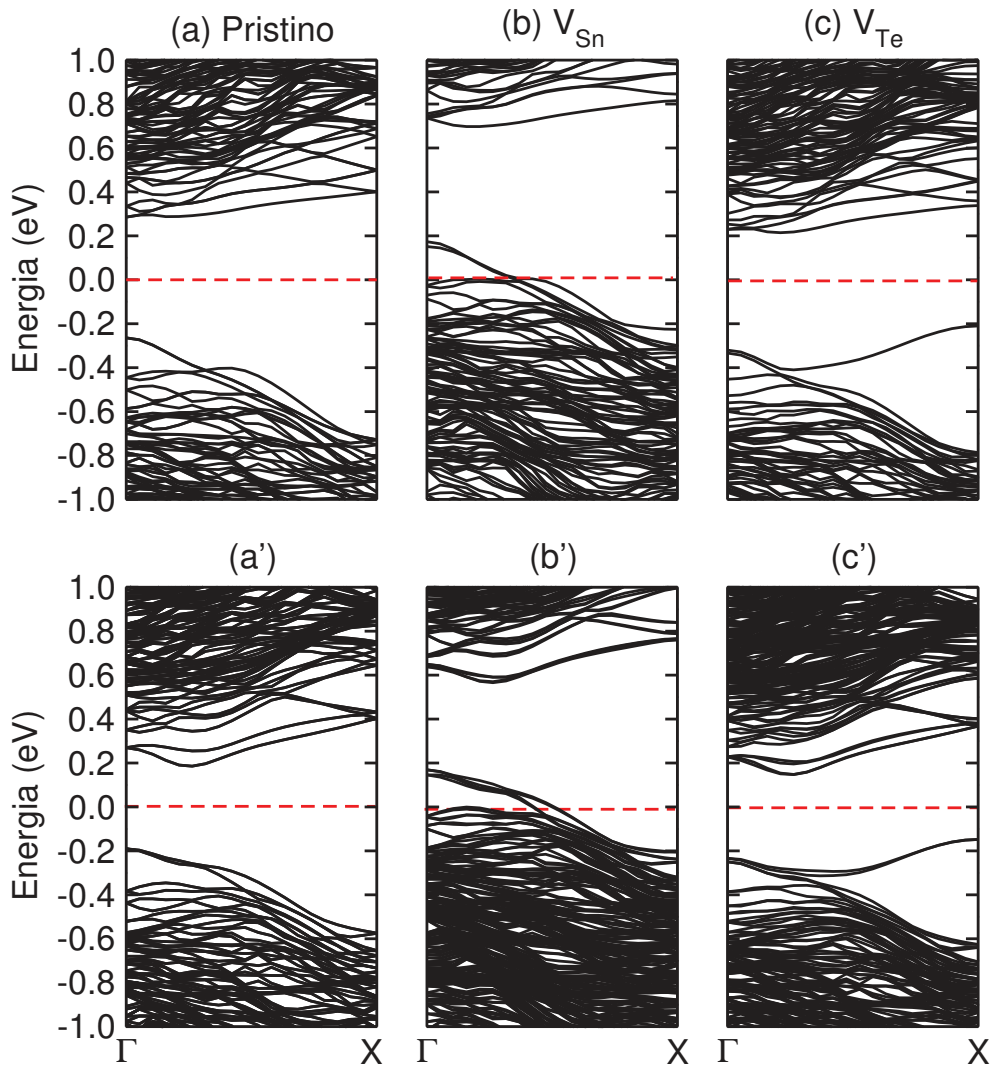
Na Figura 12 comparamos a estrutura de bandas do nanofio na presença de antissítios com o nanofio pristino. É possível verificar também a influência da ISO sobre estes defeitos.

No caso dos antissítios, observamos que o  $Te_{Sn}$  possui níveis no *gap*. Podemos também verificar que quando há a inserção da ISO no defeito a densidade eletrônica duplica os níveis. Isso se deve à quebra de degenerescência de spin, que dobra o número de níveis de energia. Outra diferença que podemos observar nesse tipo de defeito é o comportamento deste nível, iniciando no topo da banda de valência e finalizando no interior da banda de condução.

Já para  $Sn_{Te}$  obtivemos resultados diferentes do antissítio anterior. Observamos que aqui não há nenhum nível cruzando o nível de Fermi, portanto, o nanofio com presença



Figura 11 – Bandas de energia das vacâncias do nanofio de SnTe. Onde (a) representa o nanofio de SnTe prístino sem o efeito da ISO, (a') nanofio prístino com efeito da ISO; (b) vacância de Sn sem efeito da ISO, (b') vacância de Sn com efeito da ISO; (c) vacância de Te sem efeito da ISO e (c') vacância de Te com efeito da ISO. A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi.

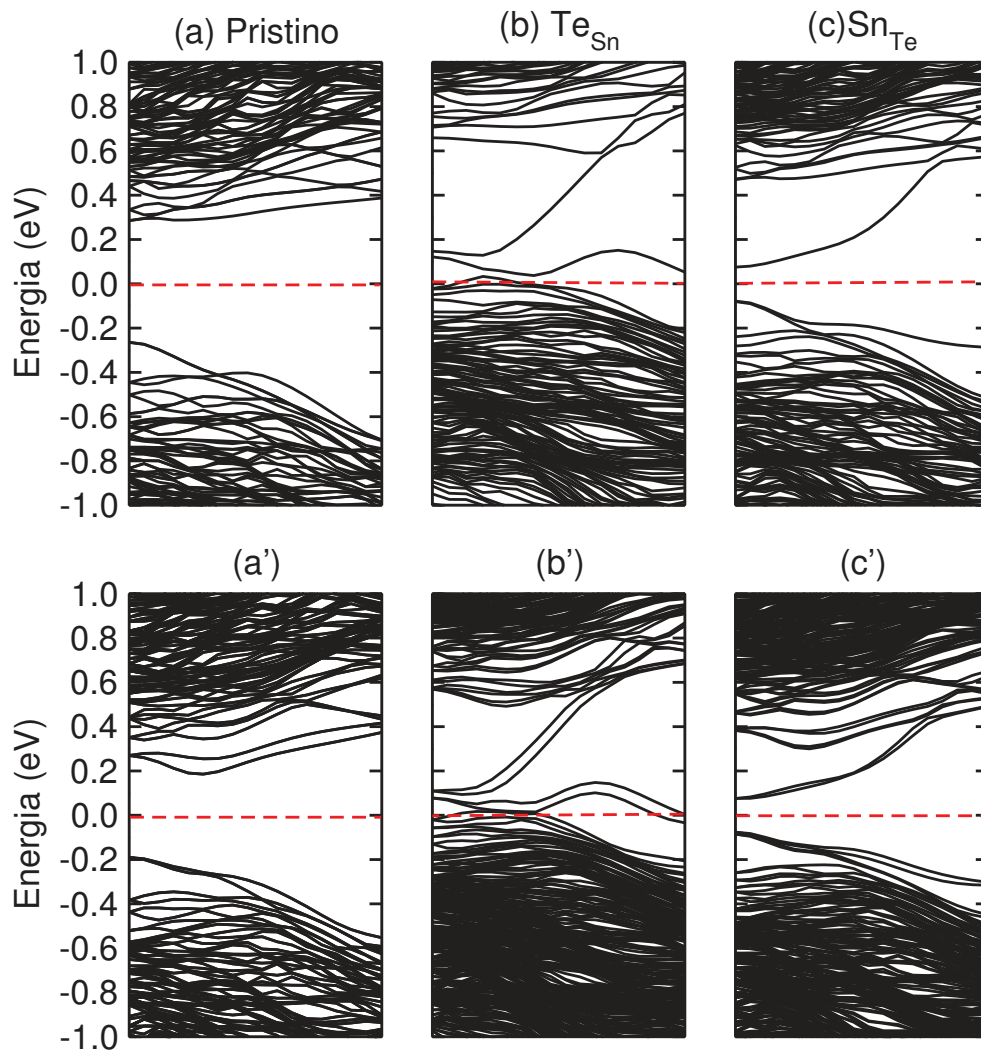


Fonte: Autoria própria

de um defeito como este se caracteriza como um semiconductor intrínseco, assim como a  $V_{Te}$ , tornando-o possivelmente um semiconductor com coeficiente termoelétrico ineficiente.

Resumidamente, observamos portanto que a  $V_{Sn}$  se caracteriza por ser um semiconductor do tipo p, indicando que se tornaria um bom termoelétrico. Por outro lado o antissítio  $Te_{Sn}$  incluiu níveis no *gap*, possivelmente impossibilitando seu uso como material TE. Já a  $V_{Te}$  e o antissítio de  $Sn_{Te}$  não apresentaram níveis cruzando o nível de Fermi, logo em ambos os casos o material manteve-se em seu estado inicial, como o SnTe prístino, possivelmente não tonando mais eficiente seu coeficiente termoelétrico.

Figura 12 – Bandas de energia dos antissítios do nanofio de SnTe



Onde (a) representa o nanofio de SnTe prístino sem efeito da ISO, (a') nanofio prístino com efeito da ISO; (b) antissítio de Te sem efeito da ISO, (b') antissítio de Te com efeito da ISO; (c) antissítio de Sn sem efeito da ISO e (c') antissítio de Sn com efeito da ISO. A linha vermelha tracejada representa o nível de Fermi. Fonte: Autoria própria

## 5 Conclusão

Através de pesquisa na literatura existente, observamos a importância da utilização do SnTe para dispositivos eletrônicos, uma vez que é possível substituir o Pb por Sn. Porém ainda é muito escasso o estudo teórico que trata sobre defeitos neste nanofio, e um entendimento detalhado dos efeitos causados pelos defeitos é fundamental.

A partir dos cálculos realizados e observando os resultados obtidos podemos concluir que a vacância de Sn modifica as propriedades eletrônicas do SnTe de forma semelhante no *Bulk* e nanofio, introduzindo níveis de defeito no interior da banda de valência. Como esse é o defeito com a menor energia de formação, é provável que durante o processo de síntese dos nanofios vacâncias de Sn sejam observadas. Esses resultados tornam esse sistema um bom candidato a um dispositivo termoelétrico eficiente, pois tanto o confinamento quântico quanto a dopagem do tipo p aumentam a eficiência termoelétrica.

Os outros defeitos não se mostraram promissores, pois a vacância de Te e o antissítio de  $Sn_{Te}$  não apresentaram níveis de defeito cruzando o nível de Fermi, mantendo em ambos os casos o material igual ao seu pristino, não havendo alterações eletrônicas significativas. Já o antissítio  $Te_{Sn}$  incluiu níveis no *gap*, logo isso faz com que deixe de ser um material semicondutor, requisito mínimo para se tornar um bom termoelétrico.

## Referências

- 1 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 13.
- 2 SILVA, J. C. da. *Defeitos Intrínsecos e Impurezas em Nanofios de InN*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 12 2014. Citado 3 vezes nas páginas 13, 16 e 20.
- 3 WRASSE, E. O. *Estudo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Termoelétricas de Nanofio de PbSe e PbTe*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 4 2013. Citado 4 vezes nas páginas 13, 17, 18 e 24.
- 4 TAVARES, M. A. B. *Estudo das propriedades de transporte elétrico em nanoestruturas de Pb(1-x)Sn(x)Te*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Itajubá, 9 2016. Citado 4 vezes nas páginas 13, 14, 16 e 17.
- 5 LISEVSKI, C. I. *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 2 vezes nas páginas 13 e 20.
- 6 LEÃO, C. R. *Propriedades eletrônicas de nanofios semicondutores*. Tese (Doutorado). Disponível em: <<https://doi.org/10.11606%2Ft.43.2008.tde-19112008-104834>>. Citado na página 13.
- 7 XU, E. Z. et al. Diameter dependent thermoelectric properties of individual (sn)te nanowires. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 7, p. 2869–2876, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2Fc4nr05870d>>. Citado 5 vezes nas páginas 13, 14, 17, 18 e 19.
- 8 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%2Fc3cp55233k>>. Citado na página 13.
- 9 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 14, 18 e 19.
- 10 ROGACHEVA, E.; NASHCHEKINA, O.; DRESSELHALIS, M. The optimization of thermoelectric parameters when introducing impurities with variable valence. In: *Proceedings ICT03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No.03TH8726)*. IEEE. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109%2Fict.2003.1287499>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- 11 KAFALAS, J. A.; BREBRICK, R. F.; STRAUSS, A. J. EVIDENCE THAT SnTe IS a SEMICONDUCTOR. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 4, n. 5, p. 93–94, mar 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063%2F1.1753977>>. Citado na página 17.

- 12 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 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- 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 na página 17.
- 14 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 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- 15 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 17.
- 16 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 17.
- 17 FU, L. Topological crystalline insulators. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 106, n. 10, mar 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103%2Fphysrevlett.106.106802>>. Citado na página 17.
- 18 ROGACHEVA, E.; DZYUBENKO, N. The improvement of thermoelectric properties of heterophase alloys based on tin telluride. In: *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT99 (Cat. No.99TH8407)*. IEEE. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109%2Fict.1999.843374>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 20.
- 19 FERREIRA, S. O. et al. Band crossing evidence in PbSnTe observed by optical transmission measurements. *Brazilian Journal of Physics*, FapUNIFESP (SciELO), v. 29, n. 4, p. 771–774, dec 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590%2Fs0103-97331999000400033>>. Citado na página 17.
- 20 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 19.
- 21 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 19.
- 22 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 na página 19.
- 23 CHEN, Y. et al. SnTe-AgSbTe<sub>2</sub> 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 na página 19.

- 24 TAN, G. et al. SnTe–AgBiTe<sub>2</sub> 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%2Fc4ta05530f>>. Citado na página 19.
- 25 ZHOU, M. et al. Optimization of thermoelectric efficiency in SnTe: the case for the light band. *Phys. Chem.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 16, n. 38, p. 20741–20748, aug 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039%2Fc4cp02091j>>. Citado na página 19.
- 26 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>>. Citado na página 20.
- 27 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 22.
- 28 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, oct 1996. Citado na página 22.
- 29 WRASSE, E. O.; VENEZUELA, P.; BAIERLE, R. J. Ab initio study of point defects in PbSe and PbTe: Bulk and nanowire. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 116, n. 18, p. 183703, nov 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063%2F1.4901640>>. Citado na página 29.