

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
TERMOELÉTRICAS DE NANOFIOS DE PbSe
E PbTe

TESE DE DOUTORADO

Ernesto Osvaldo Wrasse

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
TERMOELÉTRICAS DE NANOFIOS DE PbSe
E PbTe**

por

Ernesto Osvaldo Wrasse

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Doutor em Física.**

Orientador: Rogério José Baierle

Santa Maria, RS, Brasil

2013

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**


A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
TERMOELÉTRICAS DE NANOFIOS DE PBSE E PBTE**

elaborada por
Ernesto Osvaldo Wrasse

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:


Rogério José Baierle, Dr.
(Presidente/orientador)


Antônio Tavares da Costa Jr., Dr. (UFF)


Rubem Luis Sommer, Dr. (CBPF)


Walter Manuel Orellana Muñoz, Dr. (UNAB-Chile)


Fábio Mallmann Zimermann, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 29 de abril de 2013.

Aos meus pais e a minha irmã, com todo o amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Rogério José Baierle pela orientação, amizade e incentivo ao longo desses anos;

Aos professores Adalberto Fazzio, Tomé Schmidt e Pedro Venezuela, por terem me recebido em suas instituições e pela colaboração no trabalho,

Aos professores Paulo César Piquini e Leandro Barros da Silva, pelas discussões e amizade;

Aos colegas do LEELMAT, pela amizade e apoio, e por terem tornado a minha rotina agradável durante esses anos;

Ao Paulino e a Saionara, por toda a ajuda e bom humor;

Ao coordenador do Programa de Pós Graduação em Física, Lúcio S. Dorneles;

Aos professores do Departamento de Física da UFSM,

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

Em especial aos meus pais, Guido e Vera, e a minha irmã Grétia, que me deram todo o apoio e carinho, e em cujo exemplo sempre procurei me espelhar.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E TERMOELÉTRICAS DE NANOFIO DE PbSe E PbTe

AUTOR: ERNESTO OSVALDO WRASSE

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, Abril de 2013.

Neste trabalho estudamos simultaneamente as propriedades estruturais, eletrônicas e termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe, analisando os efeitos do confinamento quântico, a dependência com a estequiometria planar e a interação spin-órbita. Estudamos também estes nanofios na presença de defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios) e impurezas do grupo III (Al, Ga, In e Tl). Utilizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT).

Observamos que os nanofios são mais estáveis na estrutura *rock salt*, e alinhados ao longo da direção (001). As propriedades eletrônicas desse nanofios são influenciadas por três efeitos: o confinamento quântico, a interação spin-órbita, e a estequiometria planar. O confinamento quântico aumenta a eficiência termoelétrica do PbSe e PbTe em comparação ao observado para o *bulk*, chegando a um aumento de até duas ordens de grandeza, fazendo com que os nanofios de PbSe e PbTe tenham um grande potencial para serem utilizados em dispositivos termoelétricos.

Estudamos a influência de defeitos intrínsecos e da dopagem de impurezas do grupo III nas principais propriedades do PbSe e PbTe, onde mostramos que essa influência é diferente no *bulk* e no nanofio. Defeitos intrínsecos e impurezas do grupo III que alteram a densidade de estados eletrônicos (DOS) nas proximidades do topo da banda de valência ou do fundo

da banda de condução, observamos um aumento da eficiência termoelétrica dos nanofios de PbSe e PbTe. Porém aqueles que introduzem níveis no *gap* de energia fazem com que a eficiência termoelétrica diminua. O aumento (diminuição) da eficiência termoelétrica está associado(a) ao menor (maior) valor da condutividade térmica eletrônica. De maneira geral, mostramos que nanofios de PbSe e PbTe são materiais muito promissores para a aplicação em dispositivos termoelétricos, eletrônicos, óticos, etc.

Palavras-chave: teoria do funcional da densidade; nanofios, defeitos, impurezas, termoeletricidade.

ABSTRACT

Doctor's Thesis

Programa de Pós-Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

STUDY OF THE STRUCTURAL, ELECTRONIC AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PbSe AND PbTe NANOWIRES

AUTHOR: ERNESTO OSVALDO WRASSE

ADVISER: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Santa Maria, April, 2013.

In this work we study simultaneously the structural, electronic and thermoelectric properties of PbSe and PbTe nanowires, analyzing the quantum confinement effects, the dependence with the planar stoichiometry and the spin-orbit interactions. We also study these nanowires in the presence of intrinsic defects (vacancies and antisites) and doped with group III (Al, Ga, In, and Tl) impurity. We use first principles calculations within the formalism of the density functional theory (DFT). We observed that the nanowires are more stable in the rock salt structure and aligned along the (001) direction. The electronic properties of nanowires are influenced by three effects: the quantum confinement, spin-orbit interactions and the planar stoichiometry. The quantum confinement increases the thermoelectric efficiency of the PbSe and PbTe nanowires when compared to the system in the bulk phase, reaching an increase up to two orders in the magnitude, leading the PbSe and PbTe nanowires with great potential to be used in thermoelectric devices. We studied the influence of intrinsic defects and group III impurity doping in the main properties of PbSe and PbTe, we show that these defects give rise to different electronic properties in the nanowires as compared to the bulk one. Intrinsic defects and group III impurities, which modify the electronic density of states (DOS) near to the top of the valence band or near to the bottom of the conduction band increase the thermoelectric efficiency of the PbSe and

PbTe nanowires. However, defects that introduce electronic levels in energy band gap are shown to cause and degradation in the thermoelectric efficiency. The increase (decrease) in thermoelectric efficiency is associated with a lower (higher) value of electronic part of the thermal conductivity. In summary, we show that PbSe and PbTe nanowires are very promising materials to be used in thermoelectric, electronic and optical devices.

Keywords: density functional theory, nanowires, defects, impurities, thermoelectricity.

Sumário

1	Introdução	21
1.1	Seleneto de chumbo (PbSe) e telureto de chumbo (PbTe)	22
1.2	Propriedades termoelétricas	30
2	Metodologia	35
2.1	Introdução	35
2.2	Aproximação de Born e Oppenheimer	36
2.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	37
2.3.1	Equações de Kohn-Sham	40
2.4	Aproximações para o funcional de troca e correlação	42
2.4.1	Aproximação da densidade local	42
2.4.2	Aproximação do gradiente generalizado	43
2.4.3	Funcionais híbridos	43
2.5	Funções de Base	44
2.5.1	Método dos pontos especiais	47
2.6	A DFT para o caso de spin	50
2.6.1	A interação spin-órbita na DFT	51
2.6.2	Teorema de Bloch para o caso de polarização de spin	53
2.7	Método de Pseudopotenciais	53
2.7.1	Método PAW	55
2.8	Propriedades termoelétricas	58
2.8.1	Transmitância eletrônica	61
2.9	Detalhes técnicos	62

3	Nanofios de PbSe e PbTe	63
3.1	Propriedades estruturais	65
3.2	Propriedades eletrônicas	68
4	Defeitos intrínsecos: vacâncias e antissítios	78
4.1	Defeitos intrínsecos em PbSe	79
4.1.1	Propriedades eletrônicas	87
4.2	Defeitos intrínsecos em PbTe	97
4.2.1	Propriedades eletrônicas	104
4.3	Conclusões do capítulo	115
5	Dopagem de nanofios de PbSe e PbTe com elementos do Grupo III	117
5.1	Dopagem de PbSe com elementos do grupo III	118
5.1.1	Propriedades eletrônicas	124
5.2	Dopagem de PbTe com elementos do grupo III	130
5.2.1	Propriedades eletrônicas	134
5.3	Conclusões do capítulo	138
6	Propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe	140
6.1	Propriedades termoelétricas de nanofios de PbTe	152
6.2	Defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe e PbTe: propriedades termoelétricas	162
6.3	Impurezas do grupo III em nanofios de PbSe e PbTe: propriedades termoelétricas	173
7	Conclusões	180
A	Aproximações para o cálculo das propriedades termoelétricas	193
A.1	Aproximação do tempo de relaxação	194
B	Modelo de dois níveis	201

Lista de Tabelas

1.1	Resultados de parâmetro de rede de equilíbrio e <i>bulk modulus</i> para o PbSe e o PbTe na fase <i>bulk</i> , comparados a resultados de outros trabalhos que empregam metodologias similares, bem como a dados experimentais.	26
1.2	Resultados de <i>gap</i> de energia para o PbSe e o PbTe na fase <i>bulk</i> , comparados a resultados de outros trabalhos teóricos e a dados experimentais. Aqui E_g representa o <i>gap</i> de energia, e SO a interação spin-órbita.	29
4.1	Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) em eV para os defeitos intrínsecos no PbSe: bulk e nanofio. Os índices dos sítios estão indicados na figura 4.1. . . .	81
4.2	Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) (eV) para os defeitos intrínsecos no PbTe, bulk e nanofio. Os índices dos sítios estão indicados na figura 4.1. . . .	99
5.1	Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) (eV) para as impurezas do grupo III dopando PbSe, bulk e nanofio. Os índices dos sítios estão indicados na figura 5.1.	121
5.2	Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) (em eV) para as impurezas do grupo III dopando PbTe, bulk e nanofio. Os índices dos sítios substitucionais do nanofio estão indicados na figura 5.1.	132

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina do tipo <i>rock salt</i> . As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Se ou Te. O parâmetro de rede a é igual a distância entre dois átomos de Pb mais próximos, conforme representado na parte inferior esquerda da figura.	23
1.2	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> de PbSe, em (a) sem a interação spin-órbita, e em (b) com a interação spin-órbita. Em (c) e (d) a estrutura de bandas do <i>bulk</i> de PbTe sem e com spin-órbita, respectivamente. As linhas tracejadas em vermelho representam a energia de Fermi.	28
1.3	Representação pictórica do equipamento utilizado para a observação dos efeitos termoelétricos. Adaptado de http://osfundamentosdafisica.blogspot.com.br , última visualização em 12/03/2013.	31
1.4	Exemplo de aplicação dos efeitos termoelétricos. Em (a) e (b) uma geladeira portátil, que utiliza o efeito Peltier para resfriar alimentos e climatizar ambientes. Em (c) uma panela cujo revestimento permite carregar a bateria de um celular através do efeito Seebeck durante o processo de cozimento de alimentos.	32
2.1	Representação pictórica do equipamento utilizado para a observação dos efeitos termoelétricos.	59
3.1	Nanofios de PbSe obtidos a partir da conexão de nanocristais, em (a) na direção (001) e em (b) na direção (110). Imagem retirada da referência [34].	64

3.2	Visão frontal das células unitárias utilizadas nos cálculos para da estabilidade de nanofios PbSe e PbTe, para diferentes direções de crescimento temos nanofios com face quadrada, em (a) o nanofio crescido na direção (001), em (b) na direção (110), e em (c) na direção (111) com face quadrada. Os nanofios octavados nas direções (001), (110) e (111) estão representados em (a'), (b') e (c'), respectivamente. As esferas cinzas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se(Te) para os nanofios de PbSe(PbTe).	66
3.3	Configurações otimizadas dos nanofios de PbSe das células unitárias com diâmetro (número de átomos) igual a (a) 9,2Å(32), (b) 13,1Å(50), (c) 16,4Å(72), (d) 19,7Å(98), (e) 21,6Å(128), (f) 24,8Å(162), (g) 28,0Å(200), e (h) 31,0Å(242). As esferas cinzas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se. Configurações similares são observadas para os nanofios de PbTe otimizados.	67
3.4	Gráficos da energia por átomo em função do diâmetro para nanofios de PbSe (a) e nanofios de PbTe (b). As linhas contínuas em preto servem apenas de guia para os olhos, e as linhas tracejadas em azul e em vermelho representam as energias por átomo no <i>bulk</i> , para cálculos com e sem spin-órbita, respectivamente.	68
3.5	Estrutura de bandas dos nanofios de PbSe do tipo I, com diâmetros de (a) 9,2Å, (b) 16,4Å, (c) 21,6Å, e (d) 28,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.	69
3.6	Estrutura de bandas dos nanofios de PbSe do tipo II, com diâmetros de (a) 13,1Å, (b) 19,7Å, (c) 24,8Å, e (d) 31,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.	71
3.7	Densidade de carga calculada no VBM em (a) e (b) e no CBM em (c) e (d) de um nanofio de PbSe do tipo I, com diâmetro de 21,6Å. Em (a) e (c) os cálculos são sem spin-órbita, e em (b) e (d) os resultados obtidos com spin-órbita. Em todos os cálculos utilizamos uma isosuperfície de 0,001 $e/\text{Å}^3$	72
3.8	O mesmo da figura 3.7, para um nanofio de PbSe do tipo II com diâmetro de 24,8 Å.	73

3.9	Estrutura de bandas dos nanofios de PbTe do tipo I, com diâmetros de (a) 9,7Å, (b) 16,3Å, (c) 23,0Å, e (d) 30,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.	74
3.10	Estrutura de bandas dos nanofios de PbTe do tipo II, com diâmetros de (a) 13,2Å, (b) 19,8Å, (c) 26,3Å, e (d) 33,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.	75
3.11	Efeito da interação spin-órbita no <i>gap</i> de energia em função do diâmetro para nanofios de PbSe e PbTe. As linhas tracejadas representam o efeito no <i>gap</i> do <i>bulk</i> .	76
4.1	Celula unitária utilizada nos cálculos de defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe e PbTe. Em (a) temos os sítios de defeito não equivalentes (A-J), e em (b) uma visão lateral da célula unitária utilizada. As esferas brancas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se ou Te para os nanofios de PbSe ou PbTe, respectivamente.	79
4.2	Posições atômicas após a relaxação do nanofio de PbSe na presença de uma V_{Se} . As esferas brancas representam os átomos de Pb e as esferas verdes os átomos de Se.	82
4.3	Posições atômicas após a relaxação do nanofio de PbSe, em (a) na presença do antissítio Pb_{Se} e em (b) na presença do antissítio Se_{Pb} . As esferas brancas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se. Os antissítios são representados em vermelho para melhor visualização.	83
4.4	Energias de formação dos estados de carga dos defeitos intrínsecos (a) V_{Pb} , (b) V_{Se} , (c) Pb_{Se} , e (d) Se_{Pb} no nanofio de PbSe, calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam a energia de formação dos estados de carga neutros.	86
4.5	Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no <i>bulk</i> de PbSe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (b) V_{Pb} , (c) V_{Se} , (d) Pb_{Se} , e (e) Se_{Pb} . Em (a) temos o sistema pristino. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	88

4.6	Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no nanofio de PbSe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (a) V_{Pb} , (b) V_{Se} , (c) Pb_{Se} , e (d) Se_{Pb} , calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	90
4.7	Densidade de carga do nível de defeito introduzido pela V_{Se} , calculada no ponto X utilizando uma isosuperfície de $0,05 e/\text{Å}^3$. As esferas brancas representam átomos de Pb, e as esferas verdes representam átomos de Se.	92
4.8	Densidade de carga para o nível de defeito ressonante com a energia de Fermi para o antissítio Pb_{Se} no nanofio de PbSe. Esta densidade é calculada no ponto X utilizando uma isosuperfície de $0.003 e/\text{Å}^3$. As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Se. Para facilitar a visualização, o átomo Pb_{Se} está representado em vermelho.	93
4.9	Estruturas de bandas para os estados de carga estáveis para o antissítio Pb_{Se} no nanofio de PbSe. Em (a) o estado de carga neutro, em (b) o estado de carga q^{+1} , e em (c) o estado de carga q^{+2} . As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	94
4.10	Densidade de carga calculada para os níveis de defeito do antissítio Se_{Pb} no nanofio de PbSe. Em (a) a densidade de carga do nível ocupado localizado na região do <i>gap</i> de energia, e em (b) a densidade de carga do nível não ocupado. Ambas densidades são calculadas no ponto X, e com uma isosuperfície de $0.01 e/\text{Å}^3$. As esferas brancas representam os átomos de Pb, as esferas verdes os átomos de Se, e o átomo no sítio do defeito está representado em vermelho.	95
4.11	Estrutura de bandas para o antissítio Se_{Pb} no nanofio de PbSe. Em (a) para o estado de carga neutro, em (b) para o estado de carga q^{-1} , e em (c) para o estado de carga q^{+1} . As linhas horizontais em vermelho representam o nível de Fermi.	96
4.12	Posições atômicas após a relaxação das vacâncias de (a) Pb e de (b) Te no nanofio de PbTe. As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Te.	100

4.13	Posições atômicas após a relaxação dos antissítios (a) Pb_{Te} e de (b) Te_{Pb} no nanofio de PbTe. As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Te. Para facilitar a visualização os antissítios são representados na cor vermelha.	101
4.14	Energias de formação dos estados de carga dos defeitos intrínsecos (a) V_{Pb} , (b) V_{Te} , (c) Pb_{Te} , e (d) Te_{Pb} no nanofio de PbTe, calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam a energia de formação dos estados de carga neutros.	103
4.15	Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no <i>bulk</i> de PbTe. Os índices sem (com) apóstrofe indicam os cálculos sem (com) spin-órbita para (a) <i>bulk</i> pristino, (b) V_{Pb} , (c) V_{Te} , (d) Pb_{Te} , e (e) Te_{Pb} , calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	105
4.16	Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no nanofio de PbTe. Os índices sem (com) apóstrofe indicam os cálculos sem (com) spin-órbita para (a) V_{Pb} , (b) V_{Te} , (c) Pb_{Te} , e (d) Te_{Pb} , calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	107
4.17	Densidades de carga para os níveis de defeito da (a) V_{Pb} e da V_{Te} calculadas no ponto Γ , utilizando uma isosuperfície de $0,04 e/\text{\AA}^3$	108
4.18	Estruturas de bandas para as vacâncias no nanofio de PbTe. Em (a) para a V_{Pb} no estado de carga neutro, em (b) para a V_{Pb} no estado de carga q^{-2} , em (c) para a V_{Te} no estado de carga neutro, e em (d) para a V_{Te} no estado de carga q^{+2} . As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	109
4.19	Densidades de carga para os níveis de defeito do antissítio Pb_{Te} localizados próximo ao nível de Fermi. Em (a) a densidade de carga para o nível de defeito ocupado, e em (b) para o nível de defeito não ocupado. Em ambos os casos utilizamos uma isosuperfície de $0,01 e/\text{\AA}^3$, e as densidades foram obtidas para o ponto Γ	111

4.20	Estruturas de bandas do antissítio Pb_{Te} nanofio de PbTe, sendo em (a) para o estado de carga q^{+2} e em (b) para o estado de carga q^{+1} , ambos no sítio H. Em (c) o estado de carga neutro e em (d) o estado de carga q^{-2} , ambos no sítio J. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	112
4.21	Densidade de carga para o nível de defeito do antissítio Te_{Pb} , calculada no ponto Γ onde utilizamos uma isosuperfície de $0,04 e/\text{\AA}^3$	114
4.22	Estruturas de bandas do antissítio Te_{Pb} nanofio de PbTe, em (a) para o estado de carga neutro, em (b) para o estado de carga q^{+2} , e em (c) para o estado de carga q^{-2} . As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.	115
5.1	Celula unitária utilizada nos cálculos de dopagem de nanofios de PbSe e PbTe com elementos do Grupo III da tabela periódica. Em (a) os sítios substitucionais não equivalentes (A-J), e em (b) uma visão lateral da célula unitária utilizada. As esferas brancas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se ou Te para os nanofios de PbSe ou PbTe.	120
5.2	Estruturas cristalinas do nanofio de PbSe dopado com Al e Ga. Em (a) e (c) a visão frontal das estruturas otimizadas para as dopagens de Al e Ga, respectivamente. Em (b) a visão lateral do nanofio de PbSe com a impureza de Al_{Pb} , e em (d) a visão lateral do nanofio de PbSe dopado com a impureza de Ga_{Pb} . Em todas as figuras a impureza é representada pela esfera vermelha.	122
5.3	Estruturas de bandas do bulk de PbSe pristino (a) e dopado com Al (b), Ga (c), In (d) e Tl (e), calculadas sem considerar a interação spin-órbita. Os índices com apóstrofe indicam as estruturas de bandas calculadas com a inclusão da interação spin-órbita, e seguem a mesma ordem da coluna superior.	125

5.4	Estruturas de bandas e densidade de estados projetada (pDOS) do nanofio de PbSe dopado com Al (a), Ga (b), In (c) e Tl (d), sem considerar os efeitos da interação spin-órbita. Os índices com apóstrofe indicam as estruturas de bandas obtidas com a inclusão do efeito da interação spin-órbita, mantendo a mesma sequência da coluna superior. As linhas em vermelho representam os níveis de defeito, e as linhas tracejadas em preto o nível de Fermi. A linha contínua em preto representa a DOS total, a linha contínua magenta a pDOS sobre a impureza, a linha pontilhada em verde representa a pDOS sobre os átomos de Se vizinhos à impureza, e a linha tracejada em azul representa a DOS sobre o átomo de Pb vizinho à impureza.	126
5.5	Representação pictórica do modelo de dois níveis da equação 5.2.	127
5.6	Diagramas esquemáticos representando os níveis de defeito do bulk (a) e do nanofio (b) de PbSe dopados com elementos do grupo III. Os níveis a direita e a esquerda de BV (banda de valência) e BC (banda de condução) representam os níveis eletrônicos dos átomos isolados.	128
5.7	Estruturas de bandas do bulk de PbTe pristino (a), dopado com Al (b), Ga (c), In (d) e Tl (e). Os índices sem apóstrofe indicam as estruturas de bandas calculadas sem a inclusão da interação spin-órbita.	135
5.8	Estruturas de bandas do nanofio de PbTe dopado com Al (a), Ga (b), In (c) e Tl (d). Os índices sem apóstrofe indicam as estruturas de bandas obtidas sem a inclusão do efeito da interação spin-órbita. As linhas em vermelho representam os níveis de defeito, e as linhas tracejadas em preto o nível de Fermi. A linha contínua em preto representa a DOS total, a linha contínua magenta a pDOS sobre a impureza, a linha pontilhada em verde representa a pDOS sobre os átomos de Se vizinhos à impureza, e a linha tracejada em azul representa a DOS sobre o átomo de Pb vizinho à impureza.	136
5.9	Diagramas esquemáticos representando os níveis de defeito do bulk (a) e do nanofio (b) de PbTe dopados com elementos do grupo III. Os níveis a direita e a esquerda de BV (banda de valência) e BC (banda de condução) representam os níveis eletrônicos dos átomos isolados.	137

6.1	Estrutura de bandas do <i>bulk</i> de PbSe calculada com o funcional GGA-PBE (a), e com o funcional híbrido (b). A estrutura de bandas em (b) foi obtida utilizando 10% da forma exata do funcional de troca (<i>exchange</i>).	141
6.2	Propriedades termoelétricas do <i>bulk</i> de PbSe, calculadas utilizando o funcional híbrido (10% do funcional de troca exato). Em (a) a condutância G, em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , em (c) o coeficiente Seebeck S, em (d) o fator de potência (PF do inglês <i>power factor</i>), e em (e) a figura de mérito eletrônica ZT.	143
6.3	Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe do grupo I, em função do potencial químico eletrônico μ_{el} (ver Apêndice A). Em (a) a condutância G, em (b) o coeficiente Seebeck S, em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito eletrônica ZT. Os cálculos dessas propriedades foram realizados a 300K.	144
6.4	Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe do grupo II. Em (a) a condutância G, em (b) o coeficiente Seebeck S, em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito eletrônica ZT. Todas as propriedades foram obtidas à temperatura de 300K.	146
6.5	Condutância G (a), coeficiente Seebeck S (b), e fator de potência FP (c) em função do diâmetro dos nanofios. Em preto para nanofios do grupo I (esferas preenchidas), e em vermelho para nanofios do grupo II (esferas sem preenchimento). As linhas tracejadas em azul representam os valores dessas grandezas para o <i>bulk</i> de PbSe, que assim como para os nanofios foram obtidas a temperatura de 300K.	147
6.6	Condutividade térmica eletrônica κ_{el} dos nanofios de PbSe em função do diâmetro, em preto para nanofios do grupo I e em vermelho para nanofios do grupo II. O valor de κ_{el} para o <i>bulk</i> é representado pela linha tracejada em azul. Todos os resultados foram obtidos à temperatura ambiente (300K).	149
6.7	Figura de mérito eletrônica ZT em função do diâmetro dos nanofios de PbSe. O ZT dos nanofios do grupo I é representado em preto, e o dos nanofios do grupo II em vermelho. A linha tracejada em azul representa o ZT do <i>bulk</i> de PbSe calculado a 300K, temperatura também utilizada nos cálculos dos nanofios. . . .	150

6.8	<i>Gap</i> de energia em função do diâmetro dos nanofios de PbSe do grupo I (em preto) e do grupo II (em vermelho). O <i>gap</i> do <i>bulk</i> de PbSe é representado pela linha tracejada em azul.	151
6.9	Propriedades termoelétricas do <i>bulk</i> de PbTe, calculadas a temperatura de 300K. Em (a) a condutância G , em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , em (c) o coeficiente Seebeck S , em (d) o fator de potência (FP), e em (e) a figura de mérito ZT.	153
6.10	Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbTe do grupo I. Em (a) a condutância G , em (b) o coeficiente Seebeck S , em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito ZT. Os cálculos foram realizados a 300K.	154
6.11	Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbTe do grupo I. Em (a) a condutância G , em (b) o coeficiente Seebeck S , em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito eletrônica ZT. Os cálculos dessas propriedades foram realizados a 300K.	157
6.12	Condutância G (a), coeficiente Seebeck S (b), e fator de potência FP (c) em função do diâmetro dos nanofios. Em preto para nanofios do grupo I (esferas sólidas), e em vermelho para nanofios do grupo II (esferas vazias). As linhas tracejadas em azul representam os valores dessas grandezas para o <i>bulk</i> de PbTe. Novamente os valores são para a temperatura de 300K.	158
6.13	Condutividade térmica eletrônica κ_{el} dos nanofios de PbTe em função do diâmetro, em preto para nanofios do grupo I e em vermelho para nanofios do grupo II. O valor de κ_{el} para o <i>bulk</i> é representado pela linha tracejada em azul. Resultados obtidos à temperatura ambiente (300K).	159
6.14	Figura de mérito ZT em função do diâmetro dos nanofios de PbTe. O ZT dos nanofios do grupo I é representado em preto, e o dos nanofios do grupo II em vermelho. A linha tracejada em azul representa o ZT do <i>bulk</i> de PbTe calculado a 300K.	160
6.15	Figura de mérito ZT do nanofio de PbSe na presença de vacâncias. Em (a) para a V_{Pb} , e em (b) para a V_{Se} . Resultados obtidos a 300K.	163

6.16	Propriedades termoelétricas do nanofio de PbSe na presença da V_{Pb} . Em (a) o fator de potência FP, e em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el}	164
6.17	Propriedades termoelétricas do nanofio de PbSe na presença da V_{Se} . Em (a) o fator de potência FP, e em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el}	165
6.18	Figura de mérito ZT do nanofio de PbSe, em (a) na presença do antissítio Pb_{Se} e em (b) para o antissítio Se_{Pb} , obtida a temperatura de 300K.	167
6.19	Figura de mérito do nanofio de PbTe. Em (a) para a V_{Pb} , e em (b) para a V_{Te} . Resultados obtidos a temperatura de 300K.	169
6.20	Propriedades termoelétricas do nanofio de PbTe na presença de vacâncias. Em (a) e (b) o fator de potencia para a V_{Pb} e para a V_{Te} , respectivamente. Em (a') e (b') a condutividade térmica eletrônica κ_{el} para a V_{Pb} e para a V_{Te} , respectivamente.	171
6.21	Propriedades termoelétricas do nanofio de PbSe dopado com impurezas de grupo III. Em (a) o fator de potência FP, em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (c) a figura de mérito ZT. Resultados obtidos a temperatura ambiente (300K).	175
6.22	Propriedades termoelétricas do nanofio de PbTe dopado com impurezas de grupo III. Em (a) o fator de potência FP, em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (c) a figura de mérito ZT. Resultados obtidos a temperatura ambiente (300K).	176

Capítulo 1

Introdução

O estudo de materiais nanoestruturados tais como nanotubos, nanofios e nanofitas, vem crescendo nas últimas décadas. A descoberta dos nanotubos de carbono pode ser considerada como um dos marcos para o início dessa área de estudos, [1] sendo impulsionada pela previsão teórica e futura descoberta do grafeno, [2] material bidimensional cuja espessura é a de um átomo de carbono. A partir daí materiais nanoestruturados de uma série de outros elementos e ligas foram propostos através de modelos teóricos, [3–5] e sintetizados utilizando diversas técnicas experimentais. [6–9]

Em geral, materiais nanoestruturados apresentam propriedades diferentes das observadas na fase cristalina também chamada de *bulk*. Observa-se que as nanoestruturas são potenciais materiais para aplicações em dispositivos eletrônicos, óticos, entre outros. Além disso, há um interesse puramente acadêmico no estudo destes materiais que são confinados em uma ou mais direções. Devido ao confinamento quântico uma série de novos fenômenos são observados, como será discutido nesta tese.

Os nanofios são um exemplo de materiais nanonoestruturados, pois apresentam confinamento em duas direções. Como o comprimento (da ordem de μm) é muito maior que o diâmetro (da ordem de nm) são considerados unidimensionais. Uma característica peculiar dos nanofios é que possuem uma estrutura cristalina (caroço do nanofio) semelhante a do *bulk*, e também possuem uma razão área de

superfície/volume muito maior que a dos cristais. Assim, a comparação das propriedades dos nanofios com as observadas no *bulk* deve levar em conta a superfície dos nanofios e o confinamento quântico. Na literatura encontra-se vários trabalhos que se dedicam a essa questão, tanto através de modelos teóricos, similares ao que empregamos nesse trabalho, [10–12] quanto através de medidas experimentais utilizando as mais variadas técnicas. [13–15]

Além dessa abordagem mais acadêmica, que visa entender os efeitos do confinamento quântico nas principais propriedades dos nanofios, há também a busca por novos materiais que possam ser utilizados em dispositivos eletrônicos, óticos, e mais recentemente em dispositivos termoelétricos. A termoeletricidade consiste basicamente na geração de correntes elétricas a partir de gradientes de temperatura, cuja fenomenologia será amplamente discutida ao longo do texto.

Nesse trabalho utilizamos cálculos de primeiros princípios para estudar nanofios de seleneto de chumbo (PbSe) e telureto de chumbo (PbTe). Em um primeiro momento vamos analisar a dependência das principais propriedades desses nanofios com o diâmetro. Na sequência do trabalho vamos estudar esses nanofios na presença de defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios), além da dopagem com impurezas do grupo III da tabela periódica (Al, Ga, In, e Tl). Para concluir, analisamos a influência do confinamento quântico nas propriedades termoelétricas do PbSe e PbTe, bem como a influência dos defeitos intrínsecos e impurezas já mencionados.

Na sequência faremos uma introdução descrevendo as principais características do PbSe e do PbTe, bem como do estado da arte no estudo destes materiais.

1.1 Seleneto de chumbo (PbSe) e telureto de chumbo (PbTe)

O seleneto de chumbo (PbSe) e o telureto de chumbo (PbTe) são materiais amplamente estudados desde a década de 1950, onde especialmente o PbTe foi tido como um dos materiais mais promissores para a fabricação de dispositivos termoelétricos eficientes. Apesar do PbSe apresentar uma eficiência termoelétrica inferior a do

PbTe, o PbSe é mais abundante na natureza. Isso têm motivado tentativas de aumentar a eficiência termoelétrica tanto do PbSe quanto do PbTe.

Ambos os materiais apresentam como estrutura cristalina mais estável a *rock salt* (ver figura 1.1), similar à do cloreto de sódio (NaCl). [16] São semicondutores de *gap* pequeno, cujos valores medidos a temperatura ambiente são de $0,15eV$ para o PbSe e de $0,19eV$ para o PbTe. [17] São utilizados em uma série de aplicações tecnológicas como lasers e diodos, [18–20] em aplicações envolvendo a spintrônica, [21,22] e mais recentemente em dispositivos termoelétricos. [23,24]

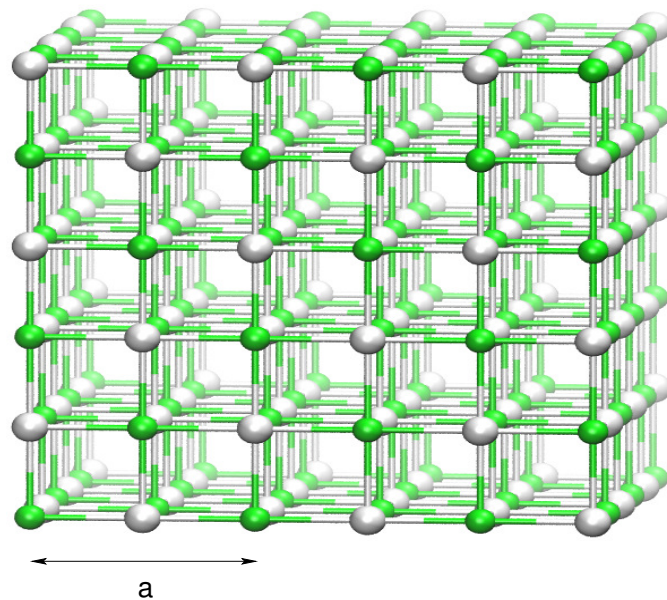


Figura 1.1: Estrutura cristalina do tipo *rock salt*. As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Se ou Te. O parâmetro de rede a é igual a distância entre dois átomos de Pb mais próximos, conforme representado na parte inferior esquerda da figura.

Apesar da eficiência termoelétrica de um dispositivo que usa o PbSe e o PbTe ser uma das maiores entre os dispositivos termoelétricos que usam materiais na fase *bulk*, essa eficiência ainda é muito baixa para eventuais aplicações no mercado em substituição aos aparelhos convencionais como geradores, refrigeradores, etc.. Isso significa

que a termoeletricidade é considerada um desafio para dispositivos convencionais. A parte fenomenológica envolvida na determinação da eficiência termoelétrica será descrita em maiores detalhes no capítulo de metodologia e no Apêndice A. Por ora, iremos apenas destacar a motivação para realizarmos esse trabalho, com uma breve descrição do estado da arte referente a busca por materiais termoelétricos eficientes.

Modelos teóricos e observações experimentais têm mostrado que há duas formas de aumentar significativamente a eficiência termoelétrica de materiais: (i) o confinamento quântico, na forma de materiais nanoestruturados; [3, 25–30] e (ii) a dopagem com impurezas que introduzam mudanças na densidade de estados eletrônicos (DOS, do inglês *density of states*) nas proximidades do topo da banda de valência (VBM, do inglês *valence band maximum*) ou no fundo da banda de condução (CBM, do inglês *conduction band minimum*). [31–33]

Os nanofios de PbSe e PbTe têm se mostrado promissores para a aplicação em dispositivos termoelétricos, como atesta uma série de estudos experimentais desses sistemas. [34–36] Da mesma forma ocorre com a dopagem desses materiais na fase *bulk*, onde tanto resultados de previsões teóricas quanto de observações experimentais mostram um aumento da eficiência termoelétrica, com destaque para dopagens com elementos químicos do grupo III (Al, Ga, In, e Tl). [37–40]

O objetivo deste trabalho é entender a influência do confinamento quântico nas principais propriedades de nanofios de PbSe e PbTe, e a partir da descrição detalhada das propriedades eletrônicas obter as propriedades termoelétricas dos nanofios. Vamos analisar a influência de defeitos intrínsecos nesses sistemas, visto que no processo de crescimento podem ocorrer a falta de átomos na rede cristalina (vacâncias), ou um átomo de uma determinada espécie química ocupar o sítio de um átomo de espécie química diferente (antissítios). Essa análise se justifica pela importância de entender como os defeitos influenciam as propriedades dos nanofios de PbSe e PbTe.

Como já foi dito anteriormente, o PbSe e o PbTe dopados com elementos químicos do grupo III apresentam uma eficiência termoelétrica superior ao sistema prístino (sem defeito). Além disso, a literatura apresenta que os nanofios de PbSe e PbTe são mais promissores para a aplicação em dispositivos termoelétricos que o *bulk*

desse materiais. Motivados por esses resultados, vamos unir essas duas estratégias para estudar nanofios de PbSe e PbTe dopados com impurezas do grupo III, e vamos verificar se o confinamento quântico aliado a dopagem desses materiais irá aumentar a eficiência termoelétrica.

Com o intuito de estabelecer valores de referência e verificar a acurácia da metodologia utilizada, vamos reproduzir os cálculos já existentes na literatura para as principais propriedades físicas do PbSe e PbTe na fase *bulk*. Isso permitirá que comparemos os resultados obtidos para os nanofios com os do *bulk*, determinando assim os efeitos do confinamento quântico nos materiais em estudo.

A célula unitária mínima da estrutura *rock salt* possui dois átomos arranjados em uma rede cúbica de face centrada (fcc, do inglês *face centered cubic*), e cujos vetores da base são:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j}, \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k}, \quad (1.2)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k}, \quad (1.3)$$

onde a é o parâmetro de rede do material conforme representado na figura 1.1.

O primeiro passo ao estudar as propriedades de um material através de cálculos de primeiros princípios (cuja metodologia será descrita no capítulo 2) é obter o parâmetro de rede de equilíbrio (a_0), ou seja, o valor de a para o qual temos o menor valor de energia do sistema. No caso específico dos materiais que estudamos, trabalhos que utilizam uma metodologia similar a que empregamos mostram que há uma grande influência da interação spin-órbita nas propriedades eletrônicas desses sistemas. Vamos verificar essa influência nas propriedades eletrônicas, mas iremos também analisar se as propriedades estruturais e mecânicas são influenciadas por essa interação. Assim, teremos um maior domínio do método que mais adiante será utilizado para analisar as propriedades energética, estruturais e eletrônicas dos nanofios.

Para obter o parâmetro de rede de equilíbrio dos sistemas em estudo, realizamos uma série de cálculos estáticos (sem mudanças na estrutura cristalina) variando o valor de a . Analisando a dependência da energia com o parâmetro de rede, obtemos o valor que minimiza a energia no *bulk* de PbSe e de PbTe. Como pode ser visto na tabela 1.1, nosso método apresenta resultados confiáveis quando comparados aos valores obtidos com métodos de cálculos similares ao utilizado, e este método fornece resultados razoáveis (em comparação aos experimentais) para as principais grandezas estruturais.. É importante também notar que o efeito da interação spin-órbita para a_0 é pequeno, o que leva a acreditar que as propriedades estruturais dos sistemas em questão não são afetadas de forma significativa por essa interação.

Tabela 1.1: Resultados de parâmetro de rede de equilíbrio e *bulk modulus* para o PbSe e o PbTe na fase *bulk*, comparados a resultados de outros trabalhos que empregam metodologias similares, bem como a dados experimentais.

	PbSe		PbTe	
	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$
Este trabalho				
PAW-PBE sem spin-órbita	6,203	47,7	6,562	39,3
PAW-PBE com spin-órbita	6,200	46,3	6,553	37,7
Trabalhos Teóricos				
FP-LAPW PBE [41]	6,232	47,0	6,572	39,4
FP-LAPW GGA [42]	6,196	49,1	6,565	41,1
PAW-PBE [43]	6,214	44,6	6,568	37,2
PAW-HSE03 [43]	6,170	48,3	6,519	40,4
Trabalhos Experimentais				
Landolt [17]	6,124	54,1	6,462	39,8
Dornhaus [44]	6,117	54,1	6,443	41,1

A determinação das propriedades mecânicas do PbSe e PbTe é feita através do cálculo do módulo de compressibilidade volumétrico B_0 , ou simplesmente *bulk modulus*. Para isso utilizamos a equação de Murnaghan, [45] e os valores obtidos são apresentados na tabela 1.1. Comparando com resultados experimentais e valores obtidos com métodos similares ao que utilizamos, podemos observar que os nossos resultados estão em bom acordo, dando credibilidade ao método que empregamos. É interessante notar também que, a exemplo do que foi observado para o parâmetro de rede de equilíbrio, não há influência significativa da interação spin-órbita no *bulk modulus*, tanto para o PbSe quanto para o PbTe.

Agora vamos analisar as propriedades eletrônicas do PbSe e do PbTe, através do cálculo da estrutura de bandas. Como os materiais que estamos estudando são compostos por átomos pesados, as propriedades eletrônicas desses materiais devem ser influenciadas pela interação spin-órbita. Na figura 1.2 apresentamos a estrutura de bandas do *bulk* de PbSe e PbTe, onde comparamos o cálculo sem spin-órbita com o que inclui essa interação relativística. Podemos ver que para ambos os materiais temos uma influência significativa da interação spin-órbita na estrutura de bandas, onde o *gap* de energia é reduzido significativamente pelo SO.

No caso do PbSe, quando não incluímos a interação spin-órbita o valor do *gap* de energia é de $0,42eV$. Ao incluir a interação spin-órbita, o *gap* é reduzido para $0,02eV$, que é menor que o valor experimental de $0,17eV$. Como podemos ver ao comparar as partes (a) e (b) da figura 1.2, o maior efeito ocorre na banda de condução. Isso se deve ao fato do CBM ser originário principalmente por orbitais p dos átomos de Pb, enquanto que o VBM se origina principalmente por orbitais p dos átomos de Se. Um cálculo de átomo isolado mostra que a diferença de energia de um cálculo com spin-órbita e de um cálculo sem spin-órbita para o átomo de Pb é em torno de $1eV$, enquanto que para o átomo de Se essa diferença é praticamente nula. Isso indica que haverá um efeito de spin-órbita nos níveis provenientes do Pb, enquanto que nos níveis do átomo de Se esse efeito não deverá ser observado, o que confirmamos no cálculo da estrutura de bandas apresentado na figura 1.2.

A mesma análise foi feita para o PbTe, e comparando as partes (c) e (d) da figura

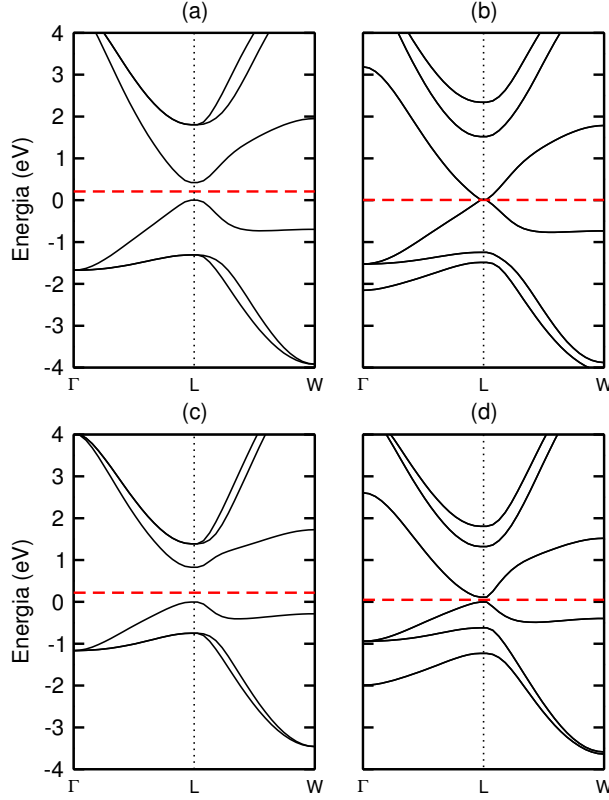


Figura 1.2: Estrutura de bandas do *bulk* de PbSe, em (a) sem a interação spin-órbita, e em (b) com a interação spin-órbita. Em (c) e (d) a estrutura de bandas do *bulk* de PbTe sem e com spin-órbita, respectivamente. As linhas tracejadas em vermelho representam a energia de Fermi.

1.2 vemos que o efeito de spin-órbita é ainda maior do que no PbSe. Quando não levamos em conta a interação spin-órbita o *gap* de energia é de $0,82eV$, já quando essa interação é incluída o *gap* é de $0,11eV$. Lembrando que o valor experimental é de $0,19eV$, novamente ao incluir a interação spin-órbita temos um *gap* menor que o experimental. Esse é o resultado esperado com a metodologia empregada (DFT e funcional GGA-PBE que será discutida posteriormente), cujo fato de subestimar o *gap* é bem conhecido.

Comparando as partes (c) e (d) da figura 1.2 vemos que o efeito da interação spin-órbita ocorre tanto no VBM quanto no CBM, onde o VBM é predominantemente originário dos orbitais p do Te e o CBM dos orbitais p do Pb. Um cálculo de átomo isolado para o átomo de Te mostra que quando incluímos o efeito spin-órbita a energia total é $0,6eV$ menor do que a obtida sem incluir esse efeito, o que é coerente

com o fato de observarmos um efeito também no VBM para o PbTe. Além disso, o átomo de Te é mais pesado que o de Se, e portanto o fato do Te apresentar um efeito spin-órbita bem maior que o Se está de acordo com o que se obtém para o PbSe e o PbTe.

Na tabela 1.2 comparamos nossos resultados para o *gap* de energia do PbSe e do PbTe com resultados experimentais e teóricos, podemos ver que os valores obtidos estão em bom acordo com a literatura. O fato dos valores de *gap* serem menores que os observados experimentalmente já é esperado, pois em geral cálculos de DFT subestimam o *gap* de energia.

Tabela 1.2: Resultados de *gap* de energia para o PbSe e o PbTe na fase *bulk*, comparados a resultados de outros trabalhos teóricos e a dados experimentais. Aqui E_g representa o *gap* de energia, e SO a interação spin-órbita.

	PbSe	PbTe
	E_g (eV)	E_g (eV)
Este trabalho		
PAW-PBE	0,42	0,83
PAW-PBE-SO	0,02	0,11
Trabalhos Teóricos		
FP-LAPW PBE [41]	0.30	0,73
FP-LAPW PBE-SO [41]	0.12	0,16
FP-LAPW GGA [42]	0,38	0,74
FP-LAPW GGA-SO [42]	0,21	0,19
Trabalhos Experimentais		
Landolt [17]	0,15	0,19

Esses resultados mostram que para uma análise o mais correta possível das propriedades eletrônicas do PbSe e do PbTe, é imprescindível incluírmos a interação

spin-órbita. Portanto quando estudarmos os nanofios desses materiais, teremos que analisar como a interação spin-órbita influencia as propriedades eletrônicas desses sistemas. Além disso, vamos analisar se os efeitos dessa interação em sistemas confinados são diferentes dos observados no *bulk*.

1.2 Propriedades termoelétricas

Os efeitos termoelétricos são conhecidos desde as primeiras décadas do século XIX, mas apenas na década de 1950 passaram a ser considerados para possíveis aplicações tecnológicas. Desde então, a busca por materiais com uma eficiência termoelétrica que torne viável a produção em série de dispositivos termoelétricos têm crescido. Além disso, o entendimento da fenomenologia envolvida na termoeletricidade é um problema interessante em física básica.

A termoeletricidade surgiu em 1821 com o trabalho do físico alemão Thomas Johann Seebeck (1770-1831). Uma representação pictórica do experimento de Seebeck pode ser visto na figura 1.3, onde ele observou que ao estabelecer um gradiente de temperatura ∇T entre as junções de dois materiais diferentes surgia uma diferença de potencial elétrico. Esse fenômeno recebe o nome de efeito Seebeck, e a constante de proporcionalidade entre o gradiente de temperatura e o potencial elétrico é chamada de constante de Seebeck, sendo representada pela letra S . Quanto maior o valor dessa constante, maior é a taxa com que o material converte um gradiente de temperatura em potencial elétrico.

A explicação para esse fenômeno é devido ao fato que quando aquecemos uma das junções, o número de elétrons com energia maior que a energia de Fermi aumenta nessa extremidade, pois o aumento da temperatura resulta em um aumento na energia dos elétrons. Assim o número de portadores de carga na extremidade “quente” é maior do que na extremidade “fria”, surgindo portanto uma diferença de potencial entre as duas junções.

Se os materiais A e B na figura 1.3 estiverem em equilíbrio térmico, ou seja $\nabla T = 0$, e estabelecermos uma diferença de potencial entre as junções, vamos observar que

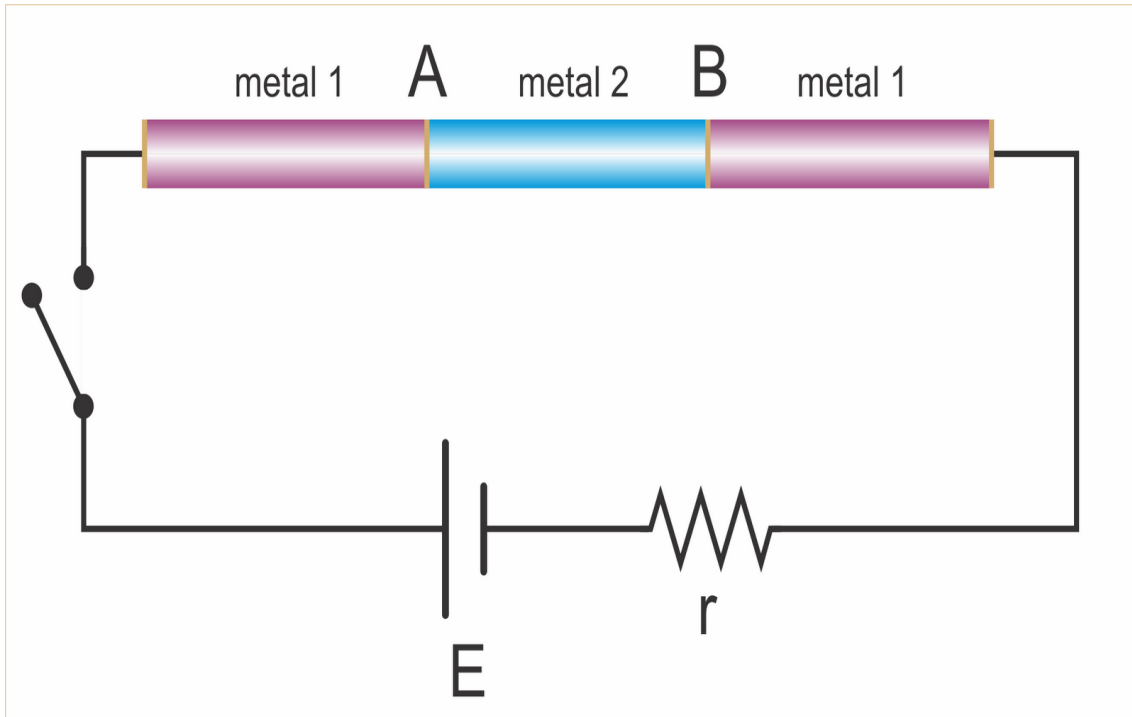


Figura 1.3: Representação pictórica do equipamento utilizado para a observação dos efeitos termoelétricos. Adaptado de <http://osfundamentosdafisica.blogspot.com.br>, última visualização em 12/03/2013.

a temperatura de uma das junções irá aumentar e conseqüentemente a da outra junção irá diminuir. Esse efeito foi primeiramente observado pelo físico francês Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845), e em homenagem ao seu descobridor é chamado de efeito Peltier.

A termoeletricidade como fonte de energia exibe uma série de vantagens. Em primeiro lugar trata-se de uma energia limpa, pois não causa impactos substanciais ao meio ambiente. Além disso, os dispositivos termoelétricos já existentes são em geral leves e não produzem ruído, o que é uma vantagem significativa em relação aos dispositivos similares que utilizam outras fontes de energia. Há também a possibilidade bastante viável de utilizar materiais com boa eficiência termoelétrica para reaproveitar a energia dissipada na forma de calor em motores elétricos, motores à combustão, caldeiras, etc..

A partir da década de 1950 os fenômenos termoelétricos acima descritos moti-



Figura 1.4: Exemplo de aplicação dos efeitos termoelétricos. Em (a) e (b) uma geladeira portátil, que utiliza o efeito Peltier para resfriar alimentos e climatizar ambientes. Em (c) uma panela cujo revestimento permite carregar a bateria de um celular através do efeito Seebeck durante o processo de cozimento de alimentos.

varam pesquisas visando aplicações tecnológicas, tanto em geradores termoelétricos (efeito Seebeck), quanto em refrigeradores (efeito Peltier). Um empecilho para a produção em larga escala de dispositivos termoelétricos é a baixa eficiência, que fica muito aquém daquela esperada para competir com os dispositivos convencionais existentes para geração de energia e refrigeração. A eficiência termoelétrica é dada pela figura de mérito ZT , uma grandeza adimensional dada pela equação:

$$ZT = \frac{GS^2}{\kappa}T, \quad (1.4)$$

onde G é a condutância, S é o coeficiente Seebeck, κ é a condutividade térmica, e T é a temperatura de operação do dispositivo termoelétrico.

Pela equação 1.4 podemos ver que um material para ser um bom termoelétrico deve conduzir bem correntes elétricas, e ser um mau condutor de calor. Além disso a taxa com que esse material converte um gradiente de temperatura em corrente elétrica deve ser alta, ou seja, deve possuir um alto valor de S . Estima-se que um dispositivo termoelétrico com eficiência similar a dos dispositivos convencionais encontrados no mercado deve ter um ZT em torno de 3. Para valores de ZT maiores que 2 algumas aplicações já seriam viáveis.

O primeiro material estudado como possível dispositivo termoelétrico foi o Bi_2Te_3 , cujo valor de ZT medido a 300 K é de 0,84, [46]. Após ficar praticamente no ostracismo entre as décadas de 1960 e 1990, trabalhos pioneiros de Hicks e Dresselhaus propuseram um modelo teórico para o estudo das propriedades termoelétricas em nanofios semicondutores, o que deu novo fôlego ao estudo das propriedades termoelétricas. [3, 25] Um surpreendente valor de ZT , maior que 14, foi previsto para um nanofio de Bi_2Te_3 com diâmetro de $0,5\text{ nm}$, [3] tornando os materiais nanoestruturados promissores para aplicações em dispositivos termoelétricos.

Ligas de diversos materiais também tem se mostrado promissoras quanto à aplicações em termoeletricidade. Como exemplo temos os compostos conhecidos como LAST- m ($AgPb_mSbTe_{2-m}$) onde para $m = 30$ foi observado um ZT de 2,2 a 800 K . [47] Lin e Dresselhaus mostraram através de um modelo teórico que uma rede de nanofios de PbSe e PbTe irá apresentar valores de ZT entre 4 e 6. [27] O fato dessas ligas apresentarem um alto valor de ZT se deve a redução na condutividade térmica, especialmente pela diminuição do espalhamento por fônons nas interfaces.

Outros artifícios para aumentar a eficiência termoelétrica de um material são a dopagem com impurezas e a inclusão de defeitos (vacâncias e antissítios). A explicação para isso é que se tivermos um aumento da densidade de estados (DOS) próximo ao VBM ou ao CBM um aumento no valor de ZT será observado. A inclusão de defeitos têm sido uma das estratégias mais adotadas para aumentar a eficiência termoelétrica do PbSe e PbTe. Conforme vimos na seção anterior, a dopagem com

elementos do grupo III têm se mostrado a mais promissora fonte para o aumento de ZT.

Capítulo 2

Metodologia

Nesse capítulo vamos apresentar a metodologia utilizada neste trabalho. Faremos inicialmente uma descrição do problema a ser resolvido, que consiste de um sistema de núcleos e elétrons interagentes. A seguir descreveremos as aproximações necessárias para viabilizar a solução do problema, bem como as peculiaridades do método que empregamos.

2.1 Introdução

Para estudar as propriedades eletrônicas de um material, temos que recorrer à mecânica quântica, que possui as ferramentas necessárias (e apropriadas) para tratar um sistema de núcleos e elétrons interagentes. Isto significa que para um sistema não relativístico devemos resolver a equação de Schrödinger para esse sistema, $H\Psi = E\Psi$, onde H é o hamiltoniano do sistema, Ψ é a função de onda de todos os constituintes do sistema, e E o autovalor de energia do sistema no estado quântico representado pela função de onda Ψ . Esta equação aparentemente é de fácil solução, mas essa hipótese é refutada tão logo somos apresentados ao hamiltoniano de um sistema de N núcleos e n elétrons interagentes:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}, \quad (2.1)$$

onde T_e e T_N representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente; V_{ee} é o termo de energia potencial associado a interação entre elétrons, V_{eN}

o termo de energia potencial referente a interação elétron-núcleo, e V_{NN} a energia potencial associada a interação nuclear. Estes termos podem ser escritos da seguinte forma:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^N \nabla_I^2 \quad (2.3)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

$$V_{eN} = -\sum_{i,I}^{n,N} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.5)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.6)$$

Os índices minúsculos indicam as coordenadas eletrônicas, enquanto que os índices maiúsculos se referem às coordenadas nucleares. Aqui cabe ressaltar que efeitos relativísticos como a interação spin-órbita não estão sendo considerados. Esta interação será tratada como um termo *a posteriori*, conforme iremos descrever no desenvolvimento da metodologia a ser utilizada.

2.2 Aproximação de Born e Oppenheimer

A equação de Schrödinger só tem solução analítica exata para átomos de um elétron. Para sistemas com muitos átomos e elétrons há um acoplamento dos problemas nuclear e eletrônico, o que impossibilita uma solução exata. Para contornar essa dificuldade, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer (ou aproximação adiabática), que desacopla os movimentos nuclear e eletrônico. [48]

Essa aproximação se vale do fato dos núcleos serem muito mais massivos que os elétrons, sendo a razão entre a massa do núcleo e a massa do elétron de 1836,1. Consequentemente os núcleos possuem uma velocidade bem menor que a dos elétrons,

e assim é razoável supor que os elétrons ajustem o seu movimento instantaneamente às mudanças nas posições nucleares. Isso é equivalente a considerar que os elétrons se movem interagindo entre eles e com um campo de núcleos em repouso. Dessa forma podemos considerar para a solução do problema eletrônico que a energia cinética nuclear (T_N) é nula, e a energia de interação nuclear é uma constante que pode ser ignorada, pois o potencial é sempre definido a menos de um valor constante. Assim, o hamiltoniano da equação 2.1 pode ser reescrito como um hamiltoniano eletrônico:

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{eN}. \quad (2.7)$$

A equação a ser resolvida agora é $H_{el}\phi = \epsilon_{el}\phi$, onde ϕ é a função de onda para todos os elétrons do sistema, e ϵ_{el} o autovalor da energia eletrônica.

Apesar de tratarmos apenas o problema eletrônico, continuamos tendo uma única equação para um sistema de muitas partículas, no caso para n elétrons, dificultando ainda a solução do problema. Desse modo, é necessária outra aproximação, que possibilite a solução do problema eletrônico ao mesmo tempo que descreva bem as propriedades do sistema, como bandas de energia, parâmetro de rede de equilíbrio, energias de ligação, etc..

Como veremos a seguir, uma possível saída é resolver o problema considerando a densidade eletrônica como a variável fundamental ao invés da função de onda, de modo que as propriedades do sistema são obtidas como um funcional desta densidade.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A idéia de obter as propriedades de um sistema a partir da densidade eletrônica já havia sido proposta de maneira independente por Thomas e Fermi, na década de 1920. [49, 50] A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) utiliza essa mesma premissa, e está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [51].

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn estabelece uma relação unívoca entre

a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, e o potencial externo que age sobre os elétrons, $v(\vec{r})$. Em outras palavras, dois potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ que diferem por um termo não constante, não podem levar a uma configuração de mesma densidade eletrônica, ou seja, $\rho_0(\vec{r})$ deve ser diferente de $\rho'_0(\vec{r})$ se $v(\vec{r})$ é diferente de $v'(\vec{r})$.

Para provar esse teorema, consideramos inicialmente um sistema cujo estado fundamental é representado pela função de onda ψ , sendo descrito por um hamiltoniano \hat{H} com um potencial externo $v(\vec{r})$. Vamos supor que existe um outro potencial $v'(\vec{r})$, que leva a um hamiltoniano \hat{H}' e a uma função de onda para o estado fundamental ψ' . Se assumimos que ambos potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ levam a uma mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental, teremos um absurdo como ficará provado a seguir.

Seja $E(E')$ o autovalor de energia do estado fundamental representado por $\psi(\psi')$, podemos então escrever $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle (E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle)$, onde o hamiltoniano é dado por $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} (\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}')$. Como E é a energia do estado fundamental, temos que:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle. \quad (2.8)$$

Somando do lado direito da equação 2.8 o termo $\langle \psi' | \hat{V}' - \hat{V} | \psi' \rangle$, e como $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$, ficamos com:

$$E < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (2.9)$$

Agora, como $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r})$ podemos escrever:

$$E < E' + \int d^3r \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]. \quad (2.10)$$

Se partirmos da equação $E = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$ e desenvolvermos a mesma sequência de passos obtemos:

$$E' < E + \int d^3r \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]. \quad (2.11)$$

Somando as equações 2.10 e 2.11 vem que:

$$E + E' < E + E' + \int d^3r \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] + \int d^3r \rho(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]. \quad (2.12)$$

Como assumimos que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é a mesma para ambas configurações de potencial externo, os dois últimos termos da equação 2.12 se anulam, de modo que ficamos com $E + E' < E + E'$, o que é inconsistente. Dessa forma, fica provado que dois potenciais externos diferentes não podem levar a configurações com a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, estabelecendo portanto uma relação unívoca entre o potencial externo e a densidade eletrônica. Além disso, vimos também que se $\psi \neq \psi'$ não podemos obter a mesma densidade $\rho(\vec{r})$, de forma que há também uma relação unívoca entre a função de onda e a densidade eletrônica, o que permite afirmar que ambas (densidade eletrônica e função de onda) possuem igualmente todas as informações do sistema. Assim, as grandezas físicas podem ser escritas como funcionais da densidade eletrônica, como indicamos abaixo:

$$a = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = a[\rho(\vec{r})]. \quad (2.13)$$

O segundo teorema pode ser enunciado da seguinte forma: a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Se considerarmos uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ diferente de $\rho_0(\vec{r})$, isso implica que $\psi \neq \psi_0$, o que significa que $E > E_0$. Seguindo o mesmo raciocínio, se $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$, logo $\psi = \psi_0$ e portanto $E = E_0$.

Na DFT escrevemos a energia eletrônica como um funcional da densidade:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho]. \quad (2.14)$$

Os termos de energia cinética $T[\rho]$ e o termo de interação entre os elétrons $U[\rho]$ são independentes do sistema em questão, e por isso a soma desses termos é definida como um funcional universal $F[\rho]$, estando a peculiaridade de cada sistema inserida no potencial externo $V[\rho]$. Assim, a expressão para a energia eletrônica é reescrita como:

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho], \quad (2.15)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal conhecido como o funcional de Kohn-Sham. Como veremos a seguir, foi o trabalho de Kohn e Sham [52], em 1965, que possibilitou a utilização desse método em cálculos de estrutura eletrônica.

2.3.1 Equações de Kohn-Sham

Em seu famoso trabalho de 1965, Kohn e Sham propuseram um método para obter a densidade eletrônica do estado fundamental, e a partir desta densidade obtiveram as propriedades de um sistema de núcleos e elétrons interagentes (átomos, moléculas, etc.). Eles separaram do funcional universal $F[\rho]$ o termo de interação coulombiana e a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, ficando portanto:

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{tc}[\rho], \quad (2.16)$$

onde $E_{tc}[\rho]$ é o chamado funcional de troca e correlação. Este termo contém a energia de troca e a energia de correlação eletrônica estática, provenientes do termo de interação entre os elétrons, e a energia de correlação eletrônica dinâmica. Este último somado a $T_0[\rho]$ dá a energia cinética total dos elétrons. Dessa forma, tudo o que não se conhece sobre o sistema está contido agora no funcional de troca e correlação $E_{tc}[\rho]$.

Escrevendo o potencial externo $V[\rho]$ como a integral $\int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$, e com $F[\rho]$ dado pela equação 2.16, o funcional de energia fica:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{tc}[\rho]. \quad (2.17)$$

Como vimos na Seção 2.2, o funcional $E[\rho]$ têm o seu valor mínimo para a densidade eletrônica correta, $\rho_0(\vec{r})$. Assim, minimizando a equação 2.17 em relação a $\rho(\vec{r})$ e considerando o vínculo que o número de elétrons no sistema deve ser fixo, obtemos a densidade eletrônica para o estado fundamental. Escrevemos então:

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N]) = 0. \quad (2.18)$$

Aqui, μ é um multiplicador de Lagrange, e $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N$ é o vínculo que garante que o número de elétrons é fixo. Aplicando o teorema variacional à equação 2.17 ficamos com:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{tc}[\rho], \quad (2.19)$$

onde definimos o potencial de troca e correlação $v_{tc}[\rho] = \frac{\delta E_{tc}}{\delta \rho}$. Temos:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

Com isso a equação 2.19 fica:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v^{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2. \quad (2.20)$$

Aqui, definimos o potencial de Kohn-Sham, $v^{KS}[\rho] = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{tc}[\rho]$.

Dessa forma, as equações de Kohn-Sham são escritas como:

$$H^{KS} \psi_i(\vec{r}) = (v^{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Note que, para obter os autovalores (ϵ_i) e os orbitais ($\psi_i(\vec{r})$), temos que conhecer a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que por sua vez é determinada pelos próprios orbitais $\psi_i(\vec{r})$. Dessa forma, a solução das equações de Kohn-Sham se dá através de um processo autoconsistente, onde “chutamos” um valor inicial para $\rho(\vec{r})$ (densidade tentativa), escrevemos o potencial de Kohn-Sham para essa densidade, e resolvemos a equação (2.21), obtendo os orbitais de Kohn-Sham $\psi_i(\vec{r})$.

De posse dos orbitais de Kohn-Sham, escrevemos uma nova densidade eletrônica, $\rho'(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})$. Se essa nova densidade eletrônica for igual (segundo um critério de convergência pré-estabelecido) à densidade tentativa $\rho(\vec{r})$, resolvemos o problema, caso contrário, o processo é reiniciado usando uma mistura entre as densidades de entrada e de saída, até que a convergência seja atingida.

Obtida a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$, o problema de um sistema de elétrons interagentes que se movem em um campo de núcleos fixos está resolvido, desde que conheçamos a forma exata para o funcional de troca e correlação, $E_{tc}[\rho]$. Na prática, não conhecemos a forma exata deste termo, de modo que para resolver o problema, teremos que utilizar uma forma conhecida que descreva este termo através de uma aproximação. Esta aproximação deve estar fundamentada em critérios fisicamente relevantes, e na próxima seção vamos apresentar os modelos mais utilizados para descrever o termo de troca e correlação.

2.4 Aproximações para o funcional de troca e correlação

A escolha da aproximação que será utilizada para descrever o funcional de troca e correlação depende das peculiaridades de cada sistema. Conforme veremos a seguir, sistemas onde a densidade eletrônica varia de maneira mais abrupta requerem um tratamento mais sofisticado do que aqueles onde se observa uma maior uniformidade de $\rho(\vec{r})$. Na sequência vamos descrever as aproximações mais utilizadas para a descrição do funcional $E_{tc}[\rho]$.

2.4.1 Aproximação da densidade local

Uma aproximação bastante utilizada para o funcional $E_{tc}[\rho]$ é a LDA (do inglês, *Local Density Approximation*), segundo a qual a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ varia de maneira uniforme, de modo que nas vizinhanças de um determinado ponto \vec{r} ela pode ser considerada constante. Segundo esse raciocínio, o sistema pode ser dividido em volumes infinitesimais, dentro dos quais $\rho(\vec{r})$ é constante. Assim, a energia de troca e correlação em um volume infinitesimal que contém um gás de elétrons interagentes de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, pode ser aproximada pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons não interagentes com a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ e ocupando o mesmo volume. A energia de troca e correlação de todo o gás é obtida somando as contribuições de todos os volumes infinitesimais. Seja então $\epsilon_{tc}(\rho(\vec{r}))$ a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$, podemos escrever a energia de troca e correlação de um gás de elétrons interagentes como:

$$E_{tc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{tc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.22)$$

Esta aproximação permite a inclusão da polarização de spin [53], resultando na chamada LSDA (Local Spin Density approximation). Neste caso $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$, onde ρ_{\uparrow} e ρ_{\downarrow} são as partes da densidade eletrônica referentes a elétrons com spin *up* e spin *down*, respectivamente.

2.4.2 Aproximação do gradiente generalizado

Apesar dos resultados obtidos com a LDA estarem em bom acordo com os resultados experimentais, em sistemas reais obviamente $\rho(\vec{r})$ não varia de maneira uniforme, e uma aproximação mais sofisticada que leva essa não uniformidade em conta é a GGA (do inglês, Generalized Gradient Approximation), na qual a energia de troca e correlação $E_{tc}[\rho]$ é escrita em termos do gradiente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Dentre as diversas propostas existentes para o funcional GGA, no nosso trabalho utilizamos a desenvolvida por Perdew, Burkner e Erzenhof (PBE) [54], onde o funcional de troca e correlação é escrito como:

$$E_{tc}^{GGA} = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.23)$$

Essa forma para o funcional GGA é bastante utilizada, apresentando bons resultados para diversos sistemas, o que o torna confiável para a realização de nossos cálculos.

2.4.3 Funcionais híbridos

Os funcionais descritos anteriormente são eficazes na descrição das principais propriedades de uma série de materiais, mas no entanto há um problema quanto à descrição do *gap* de energia. Em geral, tanto a LDA quanto os funcionais GGA subestimam o valor do *gap* se comparados aos valores experimentais. Assim para análises que requerem uma descrição o mais precisa possível do *gap* de energia, os resultados obtidos utilizando essas aproximações não são satisfatórios.

Uma estratégia para contornar esse problema é a utilização de funcionais híbridos. [55, 56] Como o próprio nome já diz, esses funcionais são uma combinação do termo $E_{tc}[\rho]$ advindo do funcional LDA ou de um dos funcionais GGA, com o termo de troca exato (Hartree-Fock). Matematicamente podemos escrever:

$$E_{tc}[\rho] = (1 - \alpha)E_t^{LDA,GGA}[\rho] + \alpha E_t[\rho] + E_c^{LDA,GGA}[\rho], \quad (2.24)$$

onde $E_t^{LDA,GGA}$ e $E_c^{LDA,GGA}$ são os termos de troca e de correlação eletrônica obtidos a partir da LDA ou GGA, $E_t[\rho]$ é o termo de troca exato, e o parâmetro α define qual a porcentagem do funcional de troca exato utilizamos para escrever $E_{tc}[\rho]$.

O valor de α pode variar entre 0 e 1, e esse valor é ajustado de forma a se obter o *gap* de energia correto. Nos casos limites podemos ver que para $\alpha = 0$ recuperamos o funcional $E_{tc}[\rho]$ da aproximação utilizada (no nosso caso GGA-PBE). Já quando tivermos $\alpha = 1$ teremos 100% do termo de troca exato. Apesar de eficaz, essa estratégia demanda um alto custo computacional, tornando-a praticável apenas para sistemas compostos por poucos átomos (menos de 10).

2.5 Funções de Base

Em nossos cálculos, utilizamos o método da supercélula, onde um sistema com um número muito grande de constituintes pode ser dividido em várias células unitárias compostas por um número finito de átomos cada uma. Na prática, resolvemos o problema para uma célula unitária, considerando que esta se repete infinitamente, formando o cristal. Isto significa que o sistema é periódico, ou seja, o potencial externo sobre os elétrons é tal que $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, onde \vec{r} é o vetor posição e \vec{R} um vetor de translação da rede.

Os orbitais de Kohn-Sham da equação 2.21 devem ser escritos de alguma forma, para que o problema possa ser resolvido, e uma maneira que facilita (ou possibilita) a solução é escrevê-los como uma expansão de um conjunto de ondas planas (PW), que devem formar uma base completa e refletir a periodicidade da rede.

Assim, escrevemos os orbitais de Kohn-Sham como uma expansão em ondas planas, da maneira que segue:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (2.25)$$

Onde a função $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ descreve a periodicidade da rede, sendo dada na expansão em PW por $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$, ficando então:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}. \quad (2.26)$$

Aqui, \vec{G} são os vetores da rede recíproca, e portanto a soma nos orbitais de Kohn-Sham da equação 2.26 é efetuada no espaço dos momentos. Quanto mais termos levamos em conta na expansão, mais preciso será nosso cálculo, porém há um limite computacional que deve ser levado em conta. Por isso, a soma em \vec{G} é restrita a uma energia de corte, que pode ser entendida como o valor máximo de energia cinética para um elétron do sistema. Matematicamente, isso pode ser expresso como:

$$E_{corte} \geq \frac{1}{2}|\vec{G} + \vec{k}|^2. \quad (2.27)$$

Usando a expansão em ondas planas, as equações de Kohn-Sham são escritas como:

$$\begin{aligned} \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle \\ = \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Onde multiplicamos à esquerda um dos termos da expansão e tomamos o produto escalar. Vamos agora desenvolver cada termo separadamente, começando pela energia cinética:

$$\begin{aligned} \langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \\ \langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}|^2 C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \\ \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}'}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

O termo referente ao potencial de Kohn-Sham fica:

$$\begin{aligned} \langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | V_{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \rangle = \\ \langle C_{n,\vec{G}'} | \sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') | C_{n,\vec{G}} \rangle = \\ \sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde $V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = \langle e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | V_{KS} | e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \rangle$ são as transformadas de Fourier do potencial de Kohn-Sham.

O termo a direita na equação 2.28 fica:

$$\langle C_{n, \vec{G}'} e^{i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n, \vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \rangle = \epsilon_n(\vec{k}) C_{n, \vec{G}'}^* C_{n, \vec{G}'}. \quad (2.31)$$

Substituindo as expressões 2.29, 2.30 e 2.31 na equação 2.28 temos:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n, \vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n, \vec{G}} = 0. \quad (2.32)$$

Se multiplicarmos a equação 2.32 por $C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}')$ e somarmos sobre todos os \vec{G}' 's, obtemos os autovalores de energia $\epsilon_n(\vec{k})$ como:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \sum_{\vec{G}'} |C_{n, \vec{k}}(\vec{G}')|^2 \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 + \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') C_{n, \vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n, \vec{k}}(\vec{G}). \quad (2.33)$$

Se somarmos agora os autovalores $\epsilon_n(\vec{k})$ sobre todos os n elétrons, e sobre todos os vetores \vec{k} , podemos escrever a energia total de um sistema de elétrons e núcleos interagentes no espaço dos momentos, como segue:

$$E = \sum_{n, \vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \left[\frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{Coul}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{G}} \mu_{tc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\vec{\mu}} - \vec{R}_{\vec{\nu}}|}. \quad (2.34)$$

A soma sobre os autovalores não nos dá o valor exato da energia total, e por isso aparecem o segundo e o terceiro termos na equação 2.34, e o último termo inclui as interações entre os núcleos, que não é considerada na solução das equações de Kohn-Sham.

Esta energia é calculada pelo código computacional VASP, onde necessitamos basicamente fornecer a energia de corte para obter os coeficientes da expansão dos orbitais de Kohn-Sham. De posse desses orbitais, podemos escrever a densidade eletrônica como $\rho(\vec{r}) = \sum_n |\psi_n|^2$, cujos $\psi_{n, \vec{k}}(\vec{r})$ são obtidos pela resolução das equações de Kohn-Sham no espaço recíproco, ou seja, obtém-se os coeficientes das funções de base (ondas planas) através da solução das equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente.

2.5.1 Método dos pontos especiais

Em princípio a solução das equações de Kohn-Sham necessita que a soma nas equações 2.26 e 2.34 seja feita para um número infinito de pontos $\vec{k}'s$, mas como veremos nessa seção é possível simplificar o problema escolhendo apenas alguns pontos representativos para a descrição do sistema, e a partir daí obter as principais propriedades através de $\rho(\vec{r})$.

Um dos trabalhos pioneiros no sentido de resolver esse problema foi a proposição de Baldereschi, [57] onde ele demonstrou que a utilização de apenas um único ponto \vec{k} seria suficiente (em primeira aproximação) para resolver problemas de estado sólido no espaço recíproco. Esse ponto é chamado de *mean-value point* (que em uma tradução literal seria ponto de valor médio), e é escolhido de tal forma que a função de onda nas suas proximidades é aproximadamente o valor médio da função de onda em todos os outros pontos do espaço recíproco.

Na tentativa de sofisticar o método proposto por Baldereschi, Chadi e Cohen desenvolveram um método que inclui um número maior de pontos $\vec{k}'s$ no cálculo. [58]

Seja uma função qualquer no espaço recíproco dada por $g(\vec{k})$, somos capazes de escrevê-la em termos das suas componentes de Fourier:

$$g(\vec{k}) = f_o + \sum_{m=1}^{\infty} g_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \quad (2.35)$$

A partir dessa função escrevemos uma nova função que contém toda a simetria da rede, tal que:

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_i g(T_i \vec{k}), \quad (2.36)$$

onde os T_i 's são as operações de simetria do grupo T, e n_T é o número de elementos desse grupo. A partir da equação 2.35 podemos reescrever a função $f(\vec{k})$ como:

$$f(\vec{k}) = f_o + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}), \quad (2.37)$$

onde definimos que:

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{|\vec{R}|=C_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}, m = 1, 2, \dots \quad (2.38)$$

A soma em $|\vec{R}|$ se restringe aos vetores da rede direta que são equivalentes entre si, mediante qualquer operação de simetria contida no grupo T. As funções $A_m(\vec{k})$ possuem a completa simetria da rede recíproca, ou seja, podemos escrever:

$$A_m(\vec{k} + \vec{G}) = A_m(\vec{k}), \quad (2.39)$$

$$A_m(T\vec{k}) = A_m(\vec{k}), \quad (2.40)$$

onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca. A equação 2.38 associa cada $A_m(\vec{k})$ com uma camada de vetores da rede, sendo funções reais que satisfazem as relações:

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) d^3k = 0, m = 1, 2, \dots \quad (2.41)$$

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d^3k = N_n \delta_{mn}, \quad (2.42)$$

$$A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) = \sum_j a_j(m, n) A_j(\vec{k}), \quad (2.43)$$

onde Ω é o volume da célula unitária, N_n é o número de vetores na camada n , e os $a_j(n, m)$'s são números interiores que podem ser determinados a partir da escolha de n e m .

Integrando a função $f(\vec{k})$ em toda a zona de Brillouin teremos o valor médio dessa função, ou seja:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f(\vec{k}) d^3k. \quad (2.44)$$

Substituindo a equação 2.37 em 2.44, e utilizando a relação 2.41, obtemos que $\bar{f} = f_0$, e o mesmo procedimento revela que o valor médio de $G(\vec{k})$ também é igual a f_0 . A integral sobre a zona de Brillouin pode ser resolvida, mas demanda um custo computacional que torna a sua solução impraticável.

Baldereschi propôs então escrever a função para apenas um determinado ponto \vec{k} , [57] de maneira que a função $A_m(\vec{k})$ seja igual a zero para qualquer valor de m na equação 2.38. Isso pode ser escrito como $A_m(\vec{k}_0) = 0$, onde o ponto \vec{k}_0 é o *mean-value point* definido anteriormente. Esse método se mostrou eficiente para resolver

alguns problemas em estado sólido, mas uma solução que inclua um número maior (ainda que finito) de pontos \vec{k} 's é necessária para uma aproximação mais eficaz de funções periódicas.

A proposição de Chadi e Cohen foi encontrar um número finito de pontos \vec{k} 's tal que:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0, m = 1, \dots, N \quad (2.45)$$

onde os α_i 's determinam o peso de cada ponto \vec{k} que é solução para a equação 2.45, e estão sujeitos ao vínculo $\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$. Supondo agora que há dois vetores \vec{k}_1 e \vec{k}_2 que satisfazem a equação 2.45, um conjunto de pontos que também é solução dessa equação pode ser obtido mediante a transformação:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_1 + T_i \vec{k}_2, \quad (2.46)$$

e assim temos um conjunto finito de pontos \vec{k} 's com os quais obtemos o valor médio da função $f(\vec{k})$. Fazendo a mesma operação da equação 2.46 para esse conjunto de pontos teremos um novo conjunto, e assim sucessivamente. Esse procedimento apesar de eficaz, aumenta rapidamente o número de pontos \vec{k} 's necessários para uma boa descrição de determinadas propriedades de um sistema. Neste trabalho utilizamos o procedimento de Monkhorst e Pack, [59] conforme será descrito a seguir.

O método dos pontos especiais de Monkhorst e Pack se baseia no procedimento desenvolvido por Chadi e Cohen, incluindo sofisticções que permitem uma boa descrição de funções de onda periódicas utilizando um número menor de pontos \vec{k} 's que o utilizado no modelo de Chadi e Cohen. Para isso definem uma sequência de números dada por:

$$u_r = \frac{2r - q - 1}{2q} (r = 1, 2, \dots, q), \quad (2.47)$$

onde q é um número inteiro que determina o número de pontos especiais. A partir dos u_r 's podemos definir:

$$\vec{k} = u_p \vec{b}_1 + u_r \vec{b}_2 + u_s \vec{b}_3, \quad (2.48)$$

e temos q^3 pontos diferentes uniformemente distribuídos pela zona de Brillouin. A grande diferença no método de Monkhorst e Pack diz respeito aos pontos \vec{k} 's que

são equivalentes na zona de Brillouin. Se um dado ponto \vec{k}_1 é equivalente mediante uma operação do grupo T a um outro ponto \vec{k}_2 , o peso do ponto \vec{k}_1 é dobrado, e assim sucessivamente para todos os pontos que são equivalentes a ele. Isso reduz de maneira drástica o número de pontos necessários para uma descrição satisfatória das principais propriedades de um sistema, tornando viável computacionalmente a obtenção dessas propriedades.

2.6 A DFT para o caso de spin

O hamiltoniano de Kohn-Sham H_{KS} e a função de onda ψ contém informações somente sobre as coordenadas espaciais dos elétrons, mas sabemos que há um quarto grau de liberdade para o elétron associado ao momento angular de spin. Dessa forma, devemos reescrever o hamiltoniano eletrônico e a função de onda, de modo a incluir esse grau de liberdade no problema.

A função de onda de um sistema de n elétrons interagentes será agora escrita em função das coordenadas espaciais \vec{r} e das coordenadas de spin s , cujos possíveis valores de s são $1/2$ e $-1/2$, associados aos estados de spin \uparrow (up) e \downarrow (down). Como o spin é intrínseco ao elétron, não há uma dependência deste com as coordenadas espaciais do elétron, o que permite que escrevamos a função de onda de todos os elétrons como um produto da função de onda espacial ψ e da função de onda de spin $\chi(s)$, ficando assim:

$$\phi(\vec{r}, s) = \psi(\vec{r})\chi(s). \quad (2.49)$$

Isto significa que agora devemos resolver as equações de Kohn-Sham da forma $[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) + v_s^{tc}(\vec{r})]\phi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s}\phi_{i,s}(\vec{r})$, onde $s = \alpha, \beta$ (spin up e spin down). A densidade de carga fica

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i n_{i,s} |\phi_{i,s}(\vec{r})|^2, \quad (2.50)$$

onde $n_{i,s}$ ($0 \leq n_{i,s} \leq 1$) são as ocupações. Temos ainda que $v_s(\vec{r}) = v_s^{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$ e $v_s^{tc}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{tc}[\tilde{\rho}_s(\vec{r})]}{\delta \rho_s(\vec{r})}$, onde $\tilde{\rho}_s(\vec{r})$ é a densidade de spin, que pode ser definida por uma matriz 2×2 cujos elementos são $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \langle \phi_\beta(\vec{r}) | \phi_\alpha(\vec{r}) \rangle$. A

densidade de carga $\rho(\vec{r})$ será então $\rho(\vec{r}) = Tr\tilde{\rho}_s(\vec{r})$ onde Tr significa o traço da matriz densidade $\tilde{\rho}_s$.

A energia total é obtida através do funcional:

$$E_T[\tilde{\rho}] = T_0[\tilde{\rho}] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E^{tc}[\tilde{\rho}] + \sum_s \int V_s^{ext}(\vec{r})\rho_s(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.51)$$

O formalismo do SP-DFT (Spin Polarized Density Functional Theory) permite que um potencial externo que depende do spin seja acoplado ao hamiltoniano. Neste caso estamos interessados na interação spin-órbita, que será tratada na SP-DFT como um potencial externo.

2.6.1 A interação spin-órbita na DFT

No hamiltoniano, temos que incluir um termo que comumente é omitido, já que a sua influência nas propriedades dos materiais mais estudados utilizando cálculos de primeiros princípios não é significativa, o que não se aplica ao nosso caso, como veremos mais adiante. Este termo é incluído no hamiltoniano para descrever o acoplamento entre o momento angular orbital do elétron e o seu spin, sendo chamado de termo de interação spin-órbita, H_{SO} , que pode ser escrito como:

$$H_{SO} = \sum_i \frac{\hbar}{4m^2c^2} |\nabla V(\vec{r}) \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.52)$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial periódico (cristalino) que atua sobre o elétron i e que possui um momento \vec{p} , com as componentes de spin descritas pelas matrizes de Pauli σ_x , σ_y e σ_z , tal que $\vec{\sigma} = \sigma_x \hat{i} + \sigma_y \hat{j} + \sigma_z \hat{k}$, sendo:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

Com isso a equação de Schrödinger $H\psi = E\psi$, onde H é o hamiltoniano sem a presença da interação spin-órbita necessita ser generalizada, ou seja, se considerarmos explicitamente a interação spin-órbita a equação de Schrödinger toma a forma:

$$\left\{ \begin{pmatrix} H & 0 \\ 0 & H \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \sum_{i=x,y,z} (\nabla V(\vec{r}) \times \vec{p})_i \sigma_i \right\} \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}, 1/2) \\ \psi(\vec{r}, -1/2) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi(\vec{r}, 1/2) \\ \psi(\vec{r}, -1/2) \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

onde $\psi(\vec{r}, 1/2)$ e $\psi(\vec{r}, -1/2)$ são os spin-orbitais do sistema. Na teoria do funcional da densidade com o termo de polarização de spin (sem interação spin-órbita) e a temperatura nula temos que resolver dois conjuntos de equações do tipo equação de Schrödinger, a saber:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_s^{tc}(\vec{r}) \right] \psi_{is}(\vec{r}) = \epsilon_{is} \psi_{is}(\vec{r}), \quad (2.55)$$

ou $H_{KS}^s \psi_{is}(\vec{r}) = \epsilon_{is} \psi_{is}(\vec{r})$, sendo H_{KS}^s o hamiltoniano de Kohn-Sham, e calcular a densidade de spin:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i n_{i,s} |\psi_{is}(\vec{r})|^2, \quad (2.56)$$

onde $n_{i,s}$ ($0 \leq n_{i,s} \leq 1$) são as ocupações e $v_s^{TC} = \frac{\delta E^{TC}(\rho_s)}{\delta \rho_s}$ é o termo de troca e correlação.

Para incluirmos a interação spin-órbita na teoria do funcional da densidade devemos adicionar H_{SO} a H_{KS}^s e as equações a serem resolvidas são $(H_{KS}^s + H_{SO}) \psi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s} \psi_{i,s}(\vec{r})$ e as densidades $(\rho_s(\vec{r}))$ serão obtidas a partir da solução deste hamiltoniano.

Contudo, neste caso o termo de energia cinética $T_0[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ é generalizado de maneira a incluir o funcional spin-densidade para o sistema de elétrons não interagentes. Da mesma forma o termo E^{TC} irá depender de H_{SO} , ou seja, devemos ter um funcional de troca e correlação que seja apropriado para levar em conta os efeitos da interação spin-órbita.

Na aproximação local (LSD = local spin density) isto não é relevante, pois o acoplamento spin-órbita é ausente para um gás de elétrons homogêneo. Na aproximação do gradiente generalizado (GGA) isto deveria ser mais relevante, pois a interação spin-órbita deverá influenciar as vizinhanças. No entanto, usa-se a mesma aproximação para os diversos GGA com spin-órbita e sem spin-órbita, a única diferença consiste em adicionar ao hamiltoniano de Kohn-Sham o termo de spin-órbita e resolver as equações $(H_{KS}^s + H_{SO}) \psi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s} \psi_{i,s}(\vec{r})$ com o mesmo funcional de troca e correlação.

A justificativa principal em não se construir um funcional diferente para E_{TC} é que para o caso sem interação spin-órbita não se conhece a forma exata desse fun-

cional, e construir um novo E_{TC} já estará levando em conta os problemas inerentes a GGA.

2.6.2 Teorema de Bloch para o caso de polarização de spin

O termo H_{SO} possui a simetria completa do cristal, portanto o hamiltoniano total $H_T = H + H_{SO}$, onde H é a parte do hamiltoniano que não leva em conta as interações de spin-órbita, deve comutar com todos os elementos do grupo espacial g ao qual pertence o cristal. Isto significa que:

$$[H_T, g] = [H + H_{SO}, g] = 0. \quad (2.57)$$

Vamos agora analisar isto do ponto de vista de simetria de translação. Na ausência de spin temos a simetria de translação, ou seja, $[H, T_R] = 0$ onde T_R é o operador de translação. Isto leva ao teorema de Bloch, que permite que escrevamos:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.58)$$

onde Ω é o volume da célula unitária, e $u(\vec{k}, \vec{r})$ deve possuir a simetria completa do cristal. No caso de polarização de spin o teorema de Bloch fica representado como:

$$\begin{pmatrix} \psi_{\lambda\vec{k}}(\vec{r}, 1/2) \\ \psi_{\lambda\vec{k}}(\vec{r}, -1/2) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \begin{pmatrix} u_{\lambda\vec{k}}(\vec{r}, 1/2) \\ u_{\lambda\vec{k}}(\vec{r}, -1/2) \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

onde $u_{\lambda\vec{k}}$ são funções para o caso de polarização de spin e que possuem a completa simetria do cristal. Se \vec{k} for restrito a primeira zona de Brillouin então $E_\lambda(\vec{k})$ são os autovalores de energia que formam um contínuo (banda de energia), e λ são os índices de banda que levam em conta os números quânticos orbitais e de spin.

2.7 Método de Pseudopotenciais

As aproximações feitas até aqui, já simplificaram significativamente a solução do nosso problema, que é resolver a equação de Schrödinger para um sistema de núcleos e elétrons interagentes. Mesmo assim, resolver as equações de Kohn-Sham para todos

os elétrons do sistema, exigiria um tempo computacional muito grande. Novamente, baseados em considerações físicas, podemos nos valer de uma aproximação para contornar esta dificuldade.

Sabemos que em um sólido, os elétrons estão distribuídos de maneira a obedecer o princípio de exclusão de Pauli. Dessa forma, há elétrons mais próximos ao núcleo atômico, os chamados elétrons de caroço, e elétrons mais afastados do núcleo, os elétrons de valência. Supondo a aplicação de um potencial externo, é fácil concluir que quanto mais afastado do núcleo estiver um elétron, mais suscetível estará a ação desse potencial. Por outro lado, os elétrons que estão mais próximos ao núcleo atômico, obviamente estão mais ligados a ele, e assim são menos afetados (em comparação aos elétrons de valência) pela ação do potencial inicialmente suposto. Concluímos assim que os elétrons de valência são os mais relevantes nas ligações entre os átomos que compõem um sólido.

Em cálculos de estrutura eletrônica, costuma-se definir um caroço atômico, formado pelo núcleo e pelos elétrons mais internos (elétrons de caroço), sendo o potencial gerado por esse caroço atômico chamado de pseudopotencial, ao qual ficam sujeitos os elétrons de valência. Assim, o processo autoconsistente leva em conta apenas os elétrons de valência, considerando os elétrons de caroço fixos, o que diminui consideravelmente o esforço computacional para resolver o problema.

Os primeiros pseudopotenciais desenvolvidos foram os chamados pseudopotenciais empíricos, em seguida vieram os pseudopotenciais *ab initio*, dentre os quais destacamos os de norma conservada. A característica mais marcante desses pseudopotenciais, é que dentro de um raio de corte r_C , que define o tamanho do caroço atômico, as pseudofunções de onda (ψ^{PS}) diferem das funções de onda de todos os elétrons (ψ_{AE}), mas mantém a mesma norma, ou seja:

$$\int_0^{r_C} \psi^{*PS}(r)\psi^{PS}(r)dr = \int_0^{r_C} \psi^*(r)\psi(r)dr. \quad (2.60)$$

Esses pseudopotenciais são bastante utilizados, mas para descrever alguns orbitais de valência (como os $2p$ do átomo de O, por exemplo) não se mostram eficientes. Outra classe de pseudopotenciais são os chamados pseudopotencias *ultrasoft*,

que não possuem o vínculo da conservação da norma, e foram desenvolvidos por Vanderbilt [60].

Os pseudopotenciais *ultrasoft* são escritos segundo a prescrição de Kleinman-Bylander [61], onde o pseudopotencial é escrito como a soma de uma parte local com uma parte não local, de maneira que o termo local vai a zero acima do raio de corte r_C . Pelo fato das propriedades de espalhamento serem verificadas para um grande número de valores de energia, e não só para uma única energia como ocorre nos pseudopotenciais de norma conservada, há uma maior transferibilidade dos potenciais do tipo *ultrasoft*, ou seja, são aplicáveis a diferentes sistemas sem a necessidade de quaisquer alterações.

Além de descrever bem o sistema em estudo, o uso desses pseudopotenciais requer um menor número de ondas planas na expansão dos orbitais de Kohn-Sham, permitindo uma rápida convergência do cálculo, diminuindo conseqüentemente o tempo e alocação de memória dos computadores utilizados no cálculo. A idéia central dos métodos de pseudopotenciais serviu de base para o desenvolvimento do método PAW, conforme veremos a seguir.

2.7.1 Método PAW

Como vimos, nos diversos métodos de pseudopotenciais há um tratamento diferente para elétrons de caroço e elétrons de valência. O mesmo ocorre no método PAW, [62] onde é definida uma região de caroço Ω_R centrada no núcleo atômico, e que contém os elétrons de caroço. Seja essa região uma esfera em torno do átomo, o raio R dessa esfera delimita as regiões de caroço e valência.

Devido ao potencial atrativo do núcleo, as funções de onda que descrevem os elétrons de valência oscilam fortemente nessa região, o que torna necessário o uso de um número muito grande de ondas planas, fazendo com que a solução do problema seja impraticável.

No método PAW contornamos essa dificuldade definindo primeiramente um conjunto de pseudofunções de onda $\tilde{\psi}$, ortogonais aos estados de caroço, e que são idênticas às funções de onda exatas ψ_{AE} fora da região de caroço. Essas pseudo-

funções são escolhidas de forma que sejam suaves na região do caroço, e no raio R as pseudofunções $\tilde{\psi}$ e as funções ψ devem coincidir, bem como as suas derivadas.

Deve haver portanto uma transformação linear que leve do espaço das pseudofunções ao espaço das funções exatas, ou seja, um operador tal que possamos escrever:

$$|\psi_{AE}\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.61)$$

O valor esperado de um operador A é escrito no espaço das funções ψ_{AE} como $A = \langle\psi_{AE}|A|\psi_{AE}\rangle$, e mediante uma transformação τ podemos obter o valor esperado desse mesmo operador no espaço das funções de onda $\tilde{\psi}$ escrevendo $A = \langle\tilde{\psi}|\tilde{A}|\tilde{\psi}\rangle$, onde $\tilde{A} = \tau^\dagger A \tau$.

Uma escolha para o operador transformação linear τ deve levar em conta o fato que fora da região do caroço as pseudofunções $\tilde{\psi}$ e as funções de onda ψ_{AE} coincidem, e dessa forma τ deve agir sobre as pseudofunções de onda apenas dentro de Ω_R , ou seja:

$$\tau = 1 + \sum_R \tilde{\tau}_R \quad (2.62)$$

sendo R o raio da esfera que define Ω_R .

O problema agora é descrever da forma mais correta possível os estados de valência na região do caroço. Ou seja, escrever as funções de onda que representam esses estados de uma maneira mais satisfatória. Para isso, começamos por escrever as pseudofunções de onda na região do caroço em termos de ondas parciais $\tilde{\phi}_i$, como segue:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (2.63)$$

onde a forma como os coeficientes dessa expansão (c_i) serão determinados é discutida a seguir. Os índices i se referem aos sítios atômicos e aos números quânticos associados ao momento angular, l e m .

Agora agindo com o operador τ sobre as $\tilde{\phi}$ teremos as ondas parciais exatas ϕ_i , ou seja, $|\phi\rangle = \tau|\tilde{\phi}_i\rangle$. Ou ainda:

$$|\psi_{AE}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i. \quad (2.64)$$

As funções representadas nas equações 2.63 e 2.64 são restritas a Ω_R e os coeficientes c_i são os mesmo em ambas, sendo as ϕ_i e as $\tilde{\phi}_i$ funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos. Se subtrairmos da pseudofunção $\tilde{\psi}$ as funções $\tilde{\phi}_i$, cancelamos a suavidade da pseudofunção na região do caroço. E somando as funções ϕ à pseudofunção $\tilde{\psi}$ acrescentamos um termo que descreve de maneira mais correta os estados de valência na região do caroço, mas com a vantagem de que agora a solução nessa região são funções de átomo isolado.

A função de onda total para os elétrons de valência é então escrita como:

$$|\psi_{AE}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i. \quad (2.65)$$

Com isso, identificamos imediatamente o operador de transformação linear como sendo:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) c_i. \quad (2.66)$$

Para obter os coeficientes c_i definimos um conjunto de funções projetoras \tilde{p}_i , localizadas em Ω_R e cujo produto escalar com as pseudofunções $\tilde{\psi}$ são os próprios coeficientes c_i , ou seja:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.67)$$

Assim, vemos que um operador linear do tipo $\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |$ nos leva do espaço das pseudofunções $\tilde{\psi}$ para o espaço das funções ψ_{AE} .

As funções de onda para os elétrons de caroço são obtidas de maneira similar ao que foi feito para os elétrons de valência, com a vantagem de não precisarmos definir funções projetoras, ficando então:

$$|\psi^C\rangle = |\tilde{\psi}^C\rangle + |\phi^C\rangle - |\tilde{\phi}^C\rangle. \quad (2.68)$$

Esses estados de caroço não participam do processo autoconsistente, sendo a densidade eletrônica do caroço definida a partir da solução do átomo isolado. Isso simplifica de maneira eficaz o problema, pois diminui o número de equações a serem resolvidas, o que resulta em um menor custo computacional.

Para obter as grandezas físicas devemos ser capazes de escrever o valor esperado de um dado operador A em termos das pseudofunções de onda, como veremos a

seguir. O valor esperado desse operador é escrito como:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle, \quad (2.69)$$

ou em termos das pseudofunções:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (2.70)$$

onde n é o índice de banda, f_n é a ocupação da banda n , e o operador \tilde{A} é definido como $\tilde{A} = \tau^\dagger A \tau$. Aplicando o operador τ da equação 2.66 no operador A , e como na região aumentada $\Omega_R \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ e fora da região $\Omega_R |\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle$, temos que:

$$\tilde{A} = A + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle (\langle \phi_i | A | \phi_j \rangle - \langle \tilde{\phi}_i | A | \tilde{\phi}_j \rangle) \langle \tilde{p}_j|. \quad (2.71)$$

Assim basta substituir a equação 2.71 na equação 2.70 para que obtenhamos o valor esperado do operador A . Como exemplo podemos calcular o valor esperado do operador de projeção no espaço real $|r\rangle \langle r|$, que é a própria densidade eletrônica ρ no ponto \vec{r} do espaço real. Substituindo A por $|r\rangle \langle r|$ na equação 2.71, e este resultado na equação 2.70, podemos escrever a densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$ como:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \rho^1(\vec{r}) - \rho^{-1}(\vec{r}), \quad (2.72)$$

onde:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (2.73)$$

$$\rho^1(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | r \rangle \langle r | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (2.74)$$

e,

$$\rho^{-1}(\vec{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (2.75)$$

2.8 Propriedades termoelétricas

As possíveis aplicações dos efeitos termoelétricos se dá tanto em geradores de energia (efeito Seebeck) como em refrigeradores (efeito Peltier), e portanto uma das

primeiras questões a serem respondidas diz respeito a eficiência de geradores e refrigeradores termoelétricos. A dedução da eficiência de dispositivos termoelétricos é encontrada em diversos trabalhos na literatura, [46, 63, 64] e baseados nesses resultados progressos mostraremos a seguir como podemos quantificar essa eficiência.

Tomemos um circuito como o esquematizado na figura 2.1. Quando aquecemos uma das extremidades desse sistema, teremos uma diferença de temperatura $\Delta T = T_H - T_C$. Devido a essa diferença, uma corrente I passa a fluir no circuito. Temos portanto um sistema que converte de forma direta uma diferença de temperatura em corrente elétrica, e a eficiência desse processo de conversão é dada pela razão entre a potência $I^2 R_L$ e o calor absorvido na fonte “quente”. A R_L é a resistência do multímetro que fecha o circuito da figura 2.1.

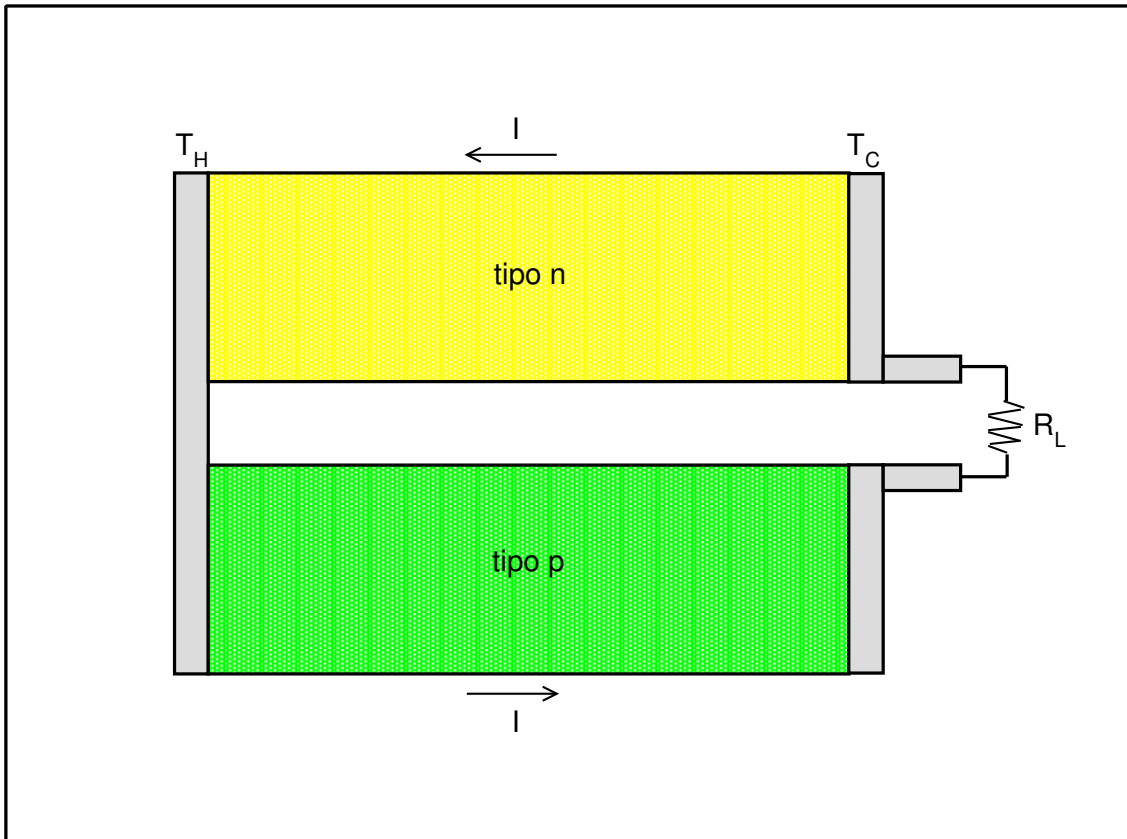


Figura 2.1: Representação pictórica do equipamento utilizado para a observação dos efeitos termoelétricos.

O calor absorvido na fonte quente é composto pela contribuição do efeito Peltier,

que chamamos de Q_1 , e pelo calor cedido de uma fonte externa, que definimos como Q_2 . Lembrando a equação matemática do efeito Peltier dada no capítulo de introdução, podemos escrever:

$$Q_1 = SIT_H, \quad (2.76)$$

onde S é o coeficiente Seebeck. Já Q_2 pode ser escrito como:

$$Q_2 = \kappa(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I^2R. \quad (2.77)$$

Aqui, κ é a condutividade térmica do sistema, e R é a soma das resistências dos dois eletrodos. O segundo termo na equação 2.77 é acrescentado devido ao calor dissipado através do efeito Joule. Dessa forma, a eficiência Σ pode ser escrita como:

$$\Sigma = \frac{I^2R_L}{SIT_H + \kappa(T_H - T_C) - \frac{1}{2}I^2R}. \quad (2.78)$$

Para encontrar a eficiência máxima de um gerador termoelétrico temos que derivar Σ em relação a R_L/R e igualar a zero, obtendo assim o valor de R_L que maximiza Σ . Fazendo isso podemos escrever:

$$\Sigma_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{(1 + Z\bar{T}) + \frac{T_C}{T_H}}}, \quad (2.79)$$

que pode ser reescrita como:

$$\Sigma_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left(1 - \frac{1 + T_C/T_H}{\sqrt{(1 + Z\bar{T}) + T_C/T_H}} \right), \quad (2.80)$$

onde $\bar{T} = \frac{T_H + T_C}{2}$ é a temperatura média entre os eletrodos, e definimos a quantidade Z como $Z = \frac{S^2}{R\kappa}$. O produto adimensional $Z\bar{T}$ é a chamada figura de mérito, cujo valor é comumente utilizado para definir a eficiência de um dispositivo termoelétrico. Lembrando que a condutância G é o inverso da resistência, ou seja, $G = 1/R$, reescrevemos a expressão da figura de mérito como:

$$Z\bar{T} = \frac{GS^2}{\kappa}\bar{T}. \quad (2.81)$$

O primeiro termo da equação 2.80 é a eficiência de uma máquina de Carnot, que é atenuada pela energia dispendida na forma de calor através do efeito Joule. Assim, quanto menor for o segundo termo da equação, maior a eficiência do dispositivo. No

limite em que $ZT = 0$, temos que o valor de Σ tende a ser nulo. Assim, quanto maior o valor da figura de mérito ZT maior será a eficiência termoelétrica.

A condutividade térmica κ pode ser escrita como uma soma da contribuição dos elétrons (κ_{el}) e da contribuição dos fônons (κ_{ph}). Neste trabalho calculamos apenas a contribuição eletrônica de κ , de maneira que os valores para ZT que obtemos devem ser interpretados como limites superiores dessa quantidade.

Todas as grandezas termoelétricas envolvidas no cálculo de ZT são determinadas a partir da transmitância eletrônica $T(E)$, conforme dedução apresentada no apêndice A. A implementação para o cálculo dessas grandezas, e consequentemente de ZT , a partir de $T(E)$ foi realizada no grupo SAMPA do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP), sendo objeto de estudo na elaboração da tese de doutorado do aluno Alberto Torres, ainda a ser publicada. Uma limitação inerente ao método utilizado é a falha em descrever as propriedades termoelétricas a altas temperaturas, e dessa maneira realizamos todos os cálculos a temperatura ambiente (300K).

2.8.1 Transmitância eletrônica

Para determinar as grandezas termoelétricas envolvidas no cálculo de ZT temos que conhecer a transmitância eletrônica $T(E)$, que dá a probabilidade de um elétron ser transmitido. No nosso trabalho não realizamos um cálculo de transporte eletrônico propriamente dito, mas a partir da estrutura de bandas podemos obter a função $T(E)$ de um sistema. Segundo esse método, consideramos o nosso sistema como sendo infinito. Em outras palavras, a região espalhadora e os eletrodos são o mesmo material.

A princípio essa abordagem introduz limitações, mas por outro lado há vantagens que tornam o método eficaz na determinação das propriedades termoelétricas do PbSe e PbTe. Como vimos no capítulo de introdução, esses materiais apresentam uma forte influência da interação spin-órbita nas suas propriedades eletrônicas, o que deve se refletir também nas propriedades termoelétricas. Como os métodos de cálculo de transporte eletrônico existentes não incluem essa interação a nossa abor-

dagem é mais completa, uma vez que determinamos as propriedades termoeleétricas do PbSe e do PbTe incluindo a interação spin-órbita.

2.9 Detalhes técnicos

A metodologia até aqui apresentada (exceto a parte de termoeletricidade) está implementada no código computacional VASP (do inglês *Vienna Ab-initio Simulation Package*), [65, 66] que utilizamos em todos os cálculos desse trabalho. A otimização das posições atômicas ocorre quando as forças sobre os átomos forem menores que $0,025 \text{ eV}/\text{Å}$, e a convergência na energia total é obtida para 10^{-5} eV . Utilizamos um conjunto de pontos \vec{k} 's segundo a prescrição de Monkhorst e Pack de $4 \times 4 \times 4$ para o *bulk* de PbSe e PbTe, e de $1 \times 1 \times 4$ para os nanofios. Realizamos testes para vários conjuntos de pontos \vec{k} 's, de maneira a garantir que os conjuntos utilizados são representativos para a descrição dos sistemas que estudamos.

Tanto para o PbSe como para o PbTe, utilizamos uma energia de corte para as ondas planas de 250 meV , e uma energia de corte nas ondas parciais que descrevem os estados de caroço de 450 meV . No caso dos nanofios, para que não ocorra a interação entre a célula unitária e as suas imagens periódicas nas direções perpendiculares à de crescimento, utilizamos uma separação de 10 Å entre a célula unitária e as suas imagens periódicas. Todos esses valores foram cuidadosamente testados.

Capítulo 3

Nanofios de PbSe e PbTe

No capítulo de Introdução vimos que sistemas nanoestruturados, dos quais fazem parte os nanofios, apresentam propriedades diferentes das observadas na fase *bulk*. A redução da dimensionalidade pode em geral trazer vantagens do ponto de vista de aplicações tecnológicas, sendo um exemplo o aumento da eficiência termoelétrica em sistemas nanoestruturados quando comparada a eficiência do material na fase *bulk*. Dessa forma, é necessário conhecer como as propriedades de um determinado material são influenciadas pela redução de dimensionalidade, e para casos específicos como a aplicação em dispositivos termoelétricos é imprescindível uma descrição detalhada das propriedades eletrônicas desses sistemas de baixa dimensionalidade.

Nanofios de PbSe e PbTe têm sido amplamente estudados, sendo obtidos experimentalmente através de diversas técnicas, como transporte de vapor químico [34] (CVT, do inglês *Chemical Vapor Transport*), a partir de soluções coloidais [67], por processos hidrotérmicos [36], litografia [68], entre outros. Cho e colaboradores [6] obtiveram nanofios de PbSe ligando nanopartículas de PbSe, conseguindo controlar a direção de crescimento dos nanofios conforme indica a figura 3.1. Já Fardy e colaboradores [34] mostraram que nanofios de PbSe e de PbTe obtidos pelo método CVT mantém a estrutura *rock salt*, não havendo nenhuma estrutura de transição. Além disso observaram que os parâmetros de rede de equilíbrio são similares aos observados na fase *bulk* desses materiais, e que a direção de crescimento preferencial é a (100).

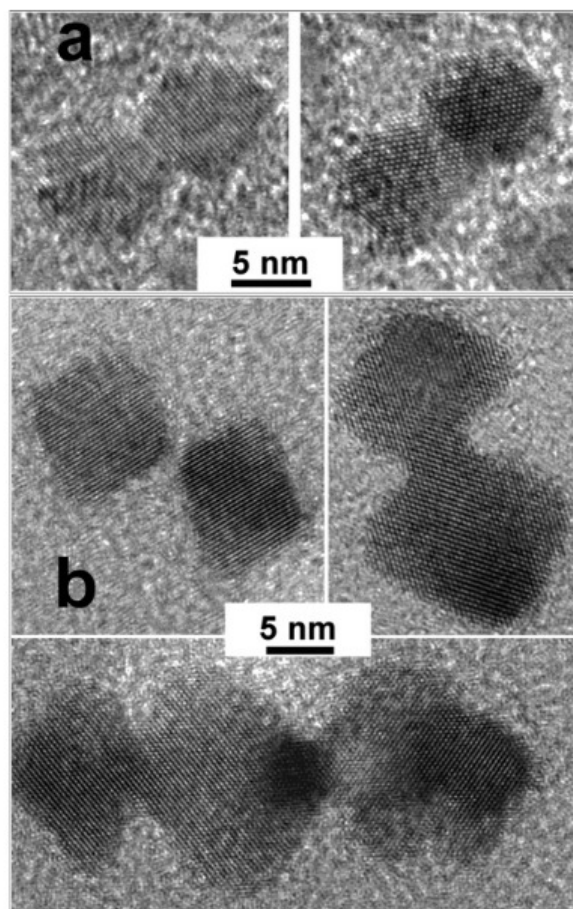


Figura 3.1: Nanofios de PbSe obtidos a partir da conexão de nanocristais, em (a) na direção (001) e em (b) na direção (110). Imagem retirada da referência [34].

Cálculos teóricos são imprescindíveis para descrever as propriedades de materiais que possuem potencial tecnológico, especialmente para o entendimento das suas propriedades eletrônicas. Trabalhos que investigam os nanofios de PbSe e PbTe através de cálculos de primeiros princípios têm sido publicados recentemente, analisando a estabilidade desses nanofios [69], e as propriedades óticas e eletrônicas [70–72]. Lin e Dresselhaus [27] propuseram um modelo teórico para calcular as propriedades termoelétricas de nanofios de sais de chumbo (PbSe, PbTe e PbS), mostrando que a eficiência desses materiais como dispositivos termoelétricos é cerca de uma ordem de grandeza maior que o observado na fase *bulk*.

Nesse capítulo vamos nos dedicar a descrição das propriedades estruturais e

eletrônicas de nanofios de PbSe e PbTe, estabelecendo inicialmente qual direção cristalográfica é a mais favorável energeticamente. Como no *bulk* de PbSe e PbTe há uma forte influência da interação spin-órbita na estrutura de bandas (capítulo 1), espera-se que o mesmo ocorra nos nanofios, e dessa forma analisamos o efeito combinado do confinamento quântico e da interação spin-órbita nas propriedades eletrônicas de nanofios de PbSe e PbTe.

Veremos também que a estequiometria planar, cujo significado será descrito mais adiante, influencia de maneira drástica a estrutura eletrônica desses materiais. Com isso vamos entender como as propriedades físicas (especialmente as eletrônicas) dos nanofios de PbSe e PbTe são influenciadas pelos três efeitos acima descritos, permitindo mais adiante obter as propriedades termoelétricas desses nanofios.

3.1 Propriedades estruturais

O primeiro passo ao estudar nanofios é determinar qual a direção cristalográfica é mais favorável energeticamente. Para isso estudamos nanofios de PbSe e PbTe na estrutura *rock salt*, crescidos nas direções cristalográficas (001), (110) e (111), com diâmetros de aproximadamente 21\AA para o PbSe e 23\AA para o PbTe. Consideramos também diferentes tipos de clivagem, conforme pode ser visto na figura 3.2, onde podemos ter nanofios de face quadrada ou octavada.

Dentre as direções cristalográficas estudadas, tanto para o PbSe quanto para o PbTe obtivemos que a mais estável é a direção (001), o que está de acordo com um resultado obtido para nanofios de PbTe utilizando uma metodologia similar a que empregamos neste trabalho. Observamos também que a face quadrada é mais estável se comparada à face octavada, o que pode ser explicado pelo número de átomos com duas ligações pendentes em cada configuração. Partindo da estrutura com face quadrada, podemos remover átomos de modo a obter a estrutura da figura 3.2(a'), e é fácil perceber que conforme removemos os átomos da superfície aumenta o número de átomos com duas ligações pendentes, o que torna o nanofio octavado menos estável que o quadrático.

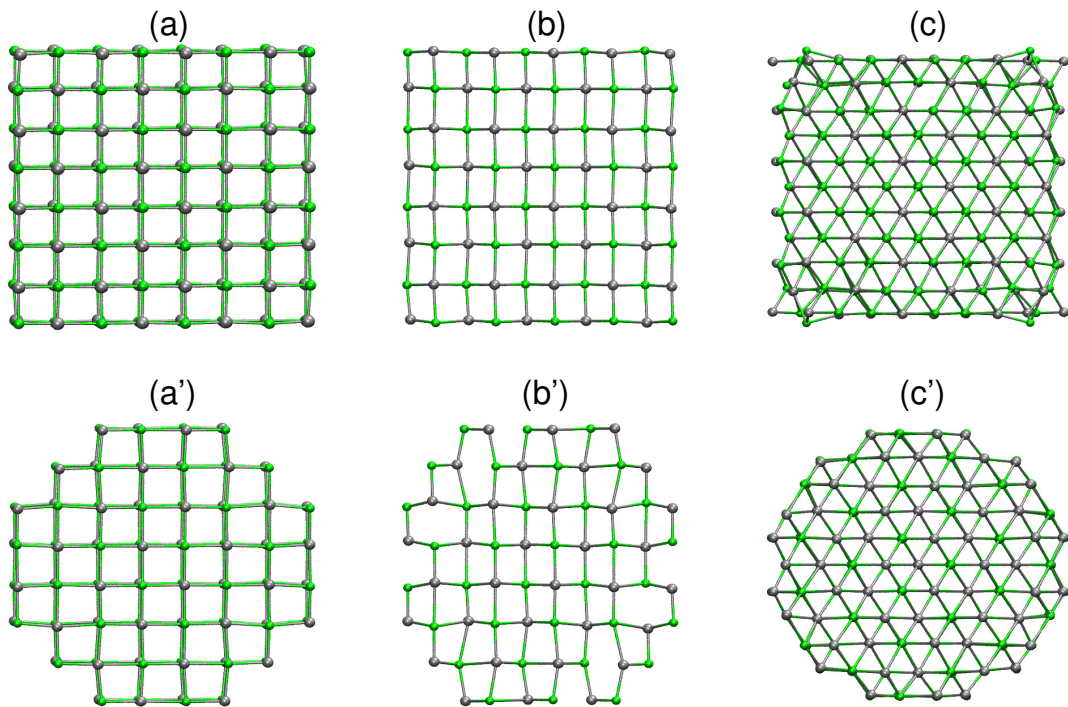


Figura 3.2: Visão frontal das células unitárias utilizadas nos cálculos para da estabilidade de nanofios PbSe e PbTe, para diferentes direções de crescimento temos nanofios com face quadrada, em (a) o nanofio crescido na direção (001), em (b) na direção (110), e em (c) na direção (111) com face quadrada. Os nanofios octavados nas direções (001), (110) e (111) estão representados em (a'), (b') e (c'), respectivamente. As esferas cinzas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se(Te) para os nanofios de PbSe(PbTe).

Daqui em diante trataremos apenas dos nanofios crescidos na direção (001) e com face quadrada. Para estabelecer uma relação entre as propriedades eletrônicas e o diâmetro dos nanofios estudamos oito nanofios de dimensões diferentes, com diâmetros variando de 9,2 a 31,0Å para o PbSe e de 9,7 a 33,0Å para o PbTe. Para cada diâmetro foi calculado o parâmetro de rede de equilíbrio, e observamos que não há dependência deste com as dimensões perpendiculares à de crescimento dos nanofios, ou seja, praticamente não varia com o diâmetro dos nanofios e é similar ao valor observado para o *bulk*.

Cabe ressaltar que a célula unitária utilizada em nossos cálculos é composta de dois planos, como pode ser verificado na figura 3.3. Na mesma figura podemos

observar que os nanofios em (a), (c), (e) e (g) possuem um número par de átomos por plano, enquanto que nos nanofios representados em (b), (d), (f) e (h) temos um número ímpar de átomos por plano. Isso permite separar os nanofios em dois grupos: os que chamamos de tipo I possuem um número par de átomos por plano, tendo portanto uma estequiometria planar 1:1; e os que chamamos de tipo II, onde a estequiometria planar 1:1 não é mantida. Essa separação dos nanofios de acordo com a estequiometria planar será muito útil na análise das propriedades eletrônicas, como veremos na próxima sessão.

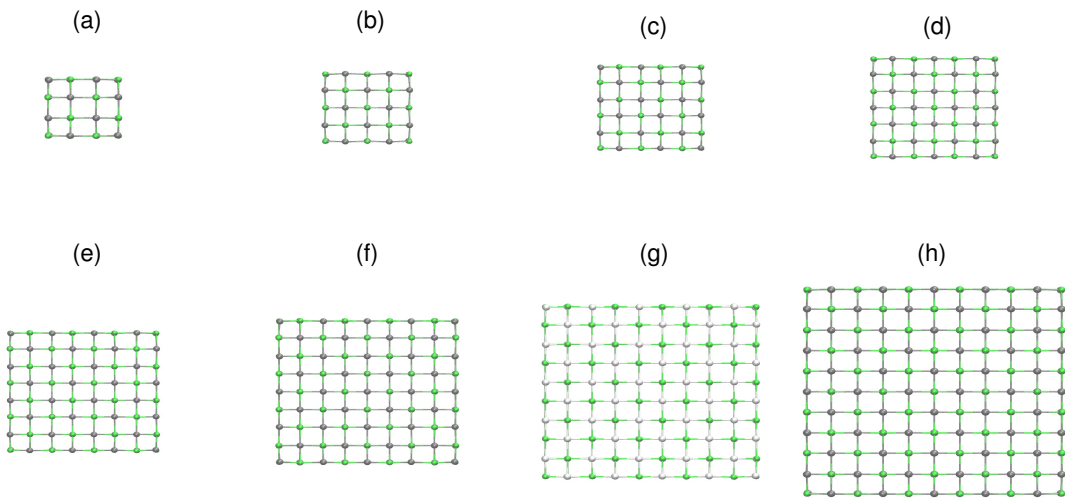


Figura 3.3: Configurações otimizadas dos nanofios de PbSe das células unitárias com diâmetro (número de átomos) igual a (a) 9,2Å(32), (b) 13,1Å(50), (c) 16,4Å(72), (d) 19,7Å(98), (e) 21,6Å(128), (f) 24,8Å(162), (g) 28,0Å(200), e (h) 31,0Å(242). As esferas cinzas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se. Configurações similares são observadas para os nanofios de PbTe otimizados.

Na figura 3.4 apresentamos a energia por átomo para os nanofios de PbSe e PbTe, obtida em cálculos com e sem a interação spin-órbita. Podemos observar que o efeito da interação spin-órbita ocorre no sentido de diminuir a energia do sistema e independe do diâmetro dos nanofios, ou seja, a diferença na energia por átomo entre os cálculos com e sem spin-órbita é praticamente a mesma para todos os nanofios estudados.

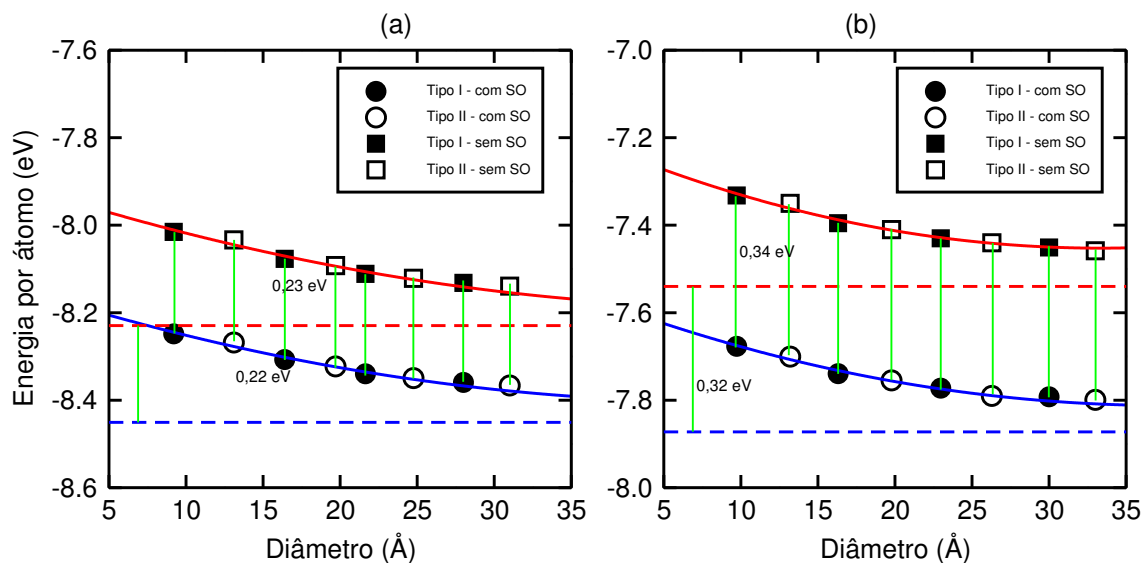


Figura 3.4: Gráficos da energia por átomo em função do diâmetro para nanofios de PbSe (a) e nanofios de PbTe (b). As linhas contínuas em preto servem apenas de guia para os olhos, e as linhas tracejadas em azul e em vermelho representam as energias por átomo no *bulk*, para cálculos com e sem spin-órbita, respectivamente.

Um detalhe interessante é que tanto para o PbSe quanto para o PbTe, a diferença de energia observada nos nanofios é a similar a observada no *bulk*, indicando mais uma vez que a interação spin-órbita não influencia as propriedades estruturais desses sistemas. Comparando o PbSe ao PbTe, vemos que a diferença em energia do cálculo com e sem spin-órbita é maior no PbTe. Isso indica que a influência dessa interação nas propriedades eletrônicas será maior no PbTe do que no PbSe, o que discutiremos na próxima seção.

3.2 Propriedades eletrônicas

Nessa seção vamos estudar as propriedades eletrônicas de nanofios de PbSe e PbTe, procurando estabelecer uma relação entre essas propriedades com o diâmetro dos nanofios. Inicialmente faremos essa análise para os nanofios de PbSe, e posteriormente para o nanofios de PbTe.

Para analisar as propriedades eletrônicas de nanofios de PbSe calculamos as

estruturas de bandas desses sistemas, que são apresentadas nas figuras 3.5 e 3.6 para nanofios do tipo I e do do tipo II, respectivamente. Observa-se que de forma similar ao *bulk*, a interação spin-órbita influencia principalmente a banda de condução, que é proveniente de estados p do Pb. Podemos ver nessas figuras que quando não consideramos a interação spin-órbita, tanto para os nanofios do tipo I quanto para os do tipo II o *gap* é direto e localizado no ponto X (contorno da zona de Brillouin).

Observa-se que a interação spin-órbita influencia as propriedades eletrônicas de forma diferente para os dois tipos de nanofios. Para ambos os tipos o *gap* de energia é reduzido, e comparando as figuras 3.5 e 3.6 fica claro que a redução é maior nos nanofios do tipo II do que nos do tipo I. Os nanofios do tipo II mantém o *gap* direto no ponto X mas os nanofios do tipo I passam a ter um *gap* indireto devido ao efeito da interação spin-órbita, de maneira que as propriedades eletrônicas de nanofios do tipo I e do tipo II diferem quando essa interação é incluída nos cálculos.

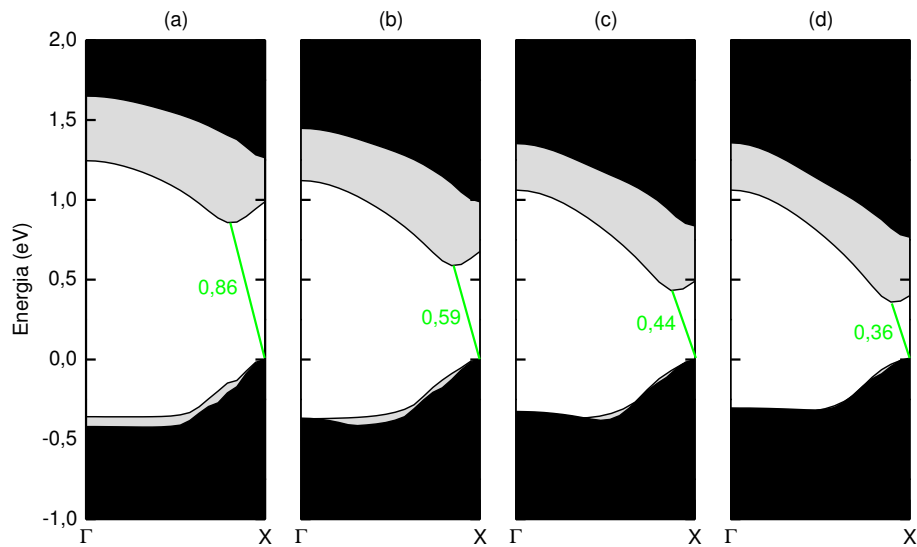


Figura 3.5: Estrutura de bandas dos nanofios de PbSe do tipo I, com diâmetros de (a) 9,2Å, (b) 16,4Å, (c) 21,6Å, e (d) 28,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.

É importante notar que para os nanofios do tipo I o CBM se localiza em um ponto ao longo da direção $\Gamma - X$, e o VBM está localizado sempre no ponto X independente

do diâmetro do nanofio. Conforme aumentamos o diâmetro do nanofio, o CBM se aproxima do ponto X, indicando que para diâmetros muito grandes teremos um *gap* direto e localizado no ponto X. Isso é coerente pois se pensarmos em um nanofio com diâmetro infinito teríamos uma estrutura do tipo *bulk*, que como vimos anteriormente possui *gap* direto, e assim os nanofios do tipo I tendem a ter um *gap* direto para diâmetros maiores do que os estudados neste trabalho.

A diferença entre o *gap* de energia do cálculo sem spin-órbita e do *gap* obtido em um cálculo com spin-órbita, permite quantificar a influência da interação spin-órbita nas propriedades eletrônicas dos nanofios. Para os nanofios do tipo I essa diferença é de $0,40 \text{ eV}$, valor igual ao observado no *bulk*. Por outro lado, os nanofios do tipo II apresentam um efeito de spin-órbita maior, de $0,68 \text{ eV}$ para o nanofio de $13,1 \text{ \AA}$, de $0,57 \text{ eV}$ para o nanofio de $19,7 \text{ \AA}$, de $0,52 \text{ eV}$ para o nanofio de $24,8 \text{ \AA}$, e de $0,46 \text{ eV}$ para o nanofio de $31,0 \text{ \AA}$. É interessante notar que com o aumento do diâmetro nos nanofios do tipo II a influência da interação spin-órbita no *gap* diminui.

Para diâmetros muito maiores a distinção entre nanofios do tipo I e II é irrelevante, visto que o número de átomos será muito grande e o fato de haver um átomo de Pb ou de Se a mais por plano não trará grandes consequências. Assim, para diâmetros grandes (da ordem dos observados experimentalmente) a influência da interação spin-órbita no *gap* será sempre de aproximadamente $0,40 \text{ eV}$, mesmo que tenhamos uma diferença de um átomo por plano.

Agora a questão passa a ser: por que o efeito de spin-órbita é maior nos nanofios do tipo II do que nos do tipo I? Para tentar elucidar essa questão calculamos a densidade de carga para o CBM, para um nanofio do tipo I e um do tipo II, como mostrado nas figuras 3.7 e 3.8 respectivamente. Nos nanofios do tipo I a densidade de carga está localizada nos átomos de Pb em toda a estrutura (nos dois planos da célula unitária), enquanto que nos nanofios do tipo II ela se localiza principalmente nos planos que contém um átomo de Pb a mais que Se.

Quando estudamos o *bulk* de PbSe, analisamos um átomo de Pb isolado (usando a mesma metodologia) e comparamos um cálculo sem spin-órbita com o resultado obtido em um cálculo que inclui essa interação. Observamos uma diferença na

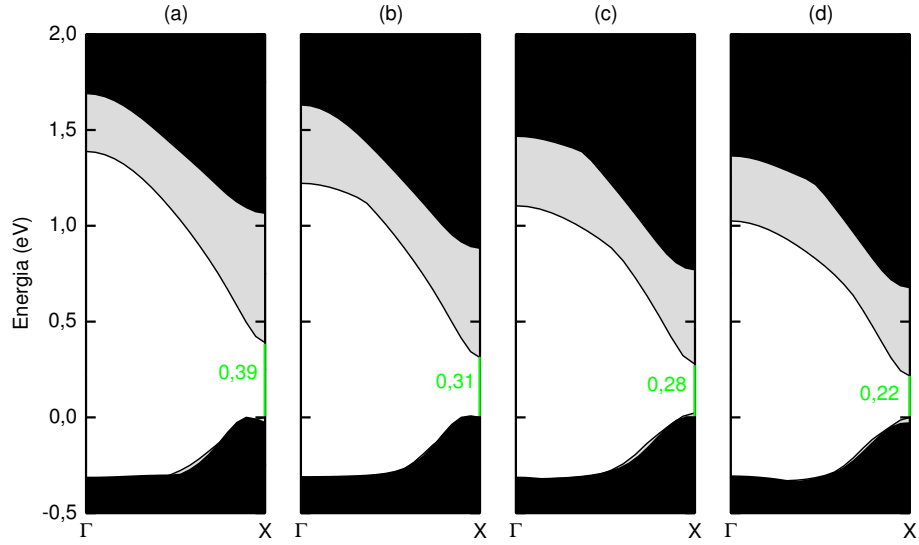


Figura 3.6: Estrutura de bandas dos nanofios de PbSe do tipo II, com diâmetros de (a) 13,1Å, (b) 19,7Å, (c) 24,8Å, e (d) 31,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.

energia de $1eV$, sendo que a configuração onde a interação spin-órbita foi incluída é a mais estável (mais baixa energia). Uma análise similar para o átomo de Se mostrou que a diferença de energia entre as duas configurações (sem e com spin-órbita) é menor que $1meV$, e portanto vemos que o efeito de spin-órbita observado em nanofios de PbSe se dá devido a presença do Pb. Assim observamos que nos nanofios do tipo II a densidade de carga está mais localizada do que nos nanofios do tipo I, e como o átomo de Pb apresenta uma forte interação spin-órbita a influência dessa interação nas propriedades eletrônicas é maior para os nanofios do tipo II.

Concluimos assim que efeitos de spin-órbita são extremamente importantes em nanofios de PbSe. Observamos também que para nanofios de diâmetro pequeno poderemos ter uma oscilação no *gap* devido ao fato de não termos uma estequiometria planar 1 : 1. Contudo para nanofios de diâmetros maiores esta oscilação deverá desaparecer, pois neste caso a estequiometria planar deverá se aproximar de 1 : 1. Outra coisa importante é que os nossos resultados indicam que os efeitos de spin-órbita para nanofios de diâmetro grande deverão ser similares àqueles observados no

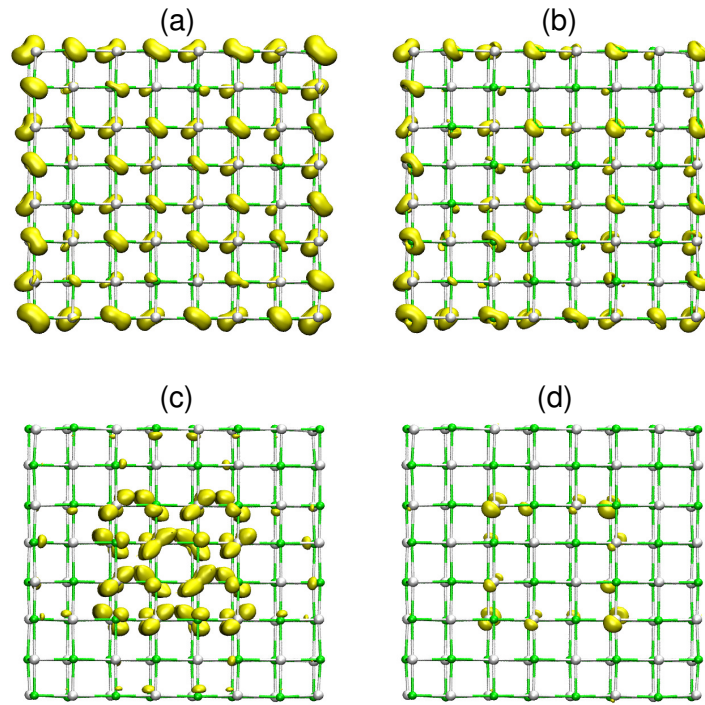


Figura 3.7: Densidade de carga calculada no VBM em (a) e (b) e no CBM em (c) e (d) de um nanofio de PbSe do tipo I, com diâmetro de $21,6\text{\AA}$. Em (a) e (c) os cálculos são sem spin-órbita, e em (b) e (d) os resultados obtidos com spin-órbita. Em todos os cálculos utilizamos uma isosuperfície de $0,001 e/\text{\AA}^3$.

bulk de PbSe, um resultado esperado, pois neste caso os efeitos de superfície deverão ser menos relevantes.

Assim as propriedades eletrônicas de nanofios de PbSe são influenciadas por três efeitos: pelo confinamento quântico, que é responsável pelo aumento do *gap* de energia; pela interação spin-órbita, que reduz o *gap* e nos nanofios do tipo I altera a dispersão do CBM; e pela estequiometria planar, visto que os efeitos da interação spin-órbita são diferentes se a estequiometria planar for 1 : 1 (tipo I) ou diferente de 1 : 1 (tipo II).

Uma análise similar foi feita para nanofios de PbTe, onde calculamos as estruturas de bandas de oito nanofios com diâmetros diferentes, sendo quatro nanofios com estequiometria planar 1 : 1 (tipo I) e quatro com um número ímpar de átomos por plano, e portanto com estequiometria planar diferente de 1 : 1 (tipo II).

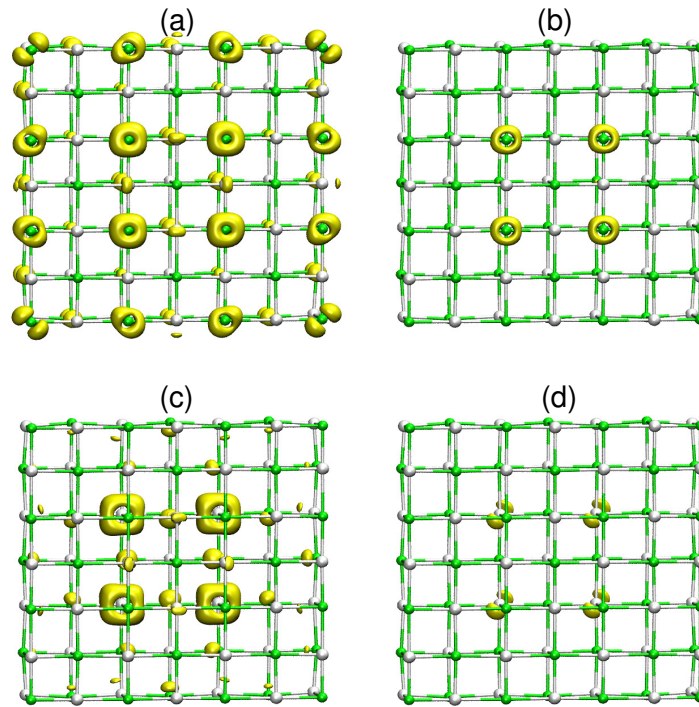


Figura 3.8: O mesmo da figura 3.7, para um nanofio de PbSe do tipo II com diâmetro de $24,8 \text{ \AA}$.

A estrutura de bandas dos nanofios de PbTe do tipo I e do tipo II são apresentadas nas figuras 3.9 e 3.10, onde podemos observar uma redução significativa no *gap* de energia devido à interação spin-órbita. Apesar do maior efeito da interação spin-órbita ocorrer na banda de condução, há uma influência menor mas não desprezível na banda de valência.

Isso ocorre pelo fato do átomo de Te possuir um efeito spin-órbita significativo, pois em um cálculo de átomo isolado obtivemos que ao incluir a interação spin-órbita a energia diminui em $0,6 \text{ eV}$, que apesar de ser menor que o efeito observado no átomo de Pb ($1,0 \text{ eV}$) não pode ser desprezado. Como o topo da banda de valência é oriunda principalmente dos orbitais *p* do Te, o VBM em PbTe é influenciado pelo efeito da interação spin-órbita.

Ao compararmos as figuras 3.9 e 3.10 vemos que o efeito da interação spin-órbita é diferente nos dois casos, a começar pela redução do *gap* de energia que é maior nos nanofios do tipo II do que nos do tipo I. Nos nanofios do tipo II o VBM e o CBM

estão localizados no ponto X tanto no cálculo sem spin-órbita quanto no cálculo com spin-órbita, de modo que essa interação não altera de maneira significativa a dispersão dos níveis e o *gap* é direto no ponto X nos dois casos.

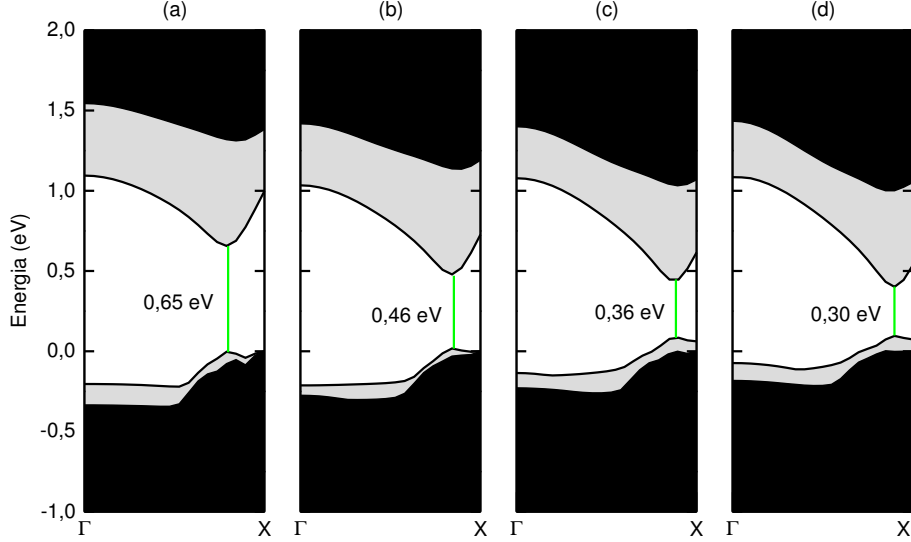


Figura 3.9: Estrutura de bandas dos nanofios de PbTe do tipo I, com diâmetros de (a) 9,7Å, (b) 16,3Å, (c) 23,0Å, e (d) 30,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.

Para os nanofios do tipo I temos um cenário diferente. No cálculo sem spin-órbita obtemos um *gap* indireto, com o VBM localizado no ponto X e o CBM num ponto ao longo da direção $\Gamma - X$, porém quando incluímos a interação spin-órbita há uma alteração significativa na dispersão dos níveis. Isso faz com que ambos, VBM e CBM, passem a estar localizados no mesmo ponto caracterizando um sistema de *gap* direto. O *gap* nos nanofios do tipo I não está localizado no ponto X como ocorre nos nanofios do tipo II, mas num ponto ao longo da direção $\Gamma - X$ ao qual chamamos de L' . Conforme aumentamos o diâmetro dos nanofios do tipo I o ponto L' migra em direção ao ponto X, e para diâmetros grandes provavelmente o *gap* estará localizado no ponto X.

Dessa forma, vemos que o efeito de spin-órbita nos nanofios do tipo I é diferente do observado nos nanofios do tipo II, como já havíamos observado no PbSe. Um

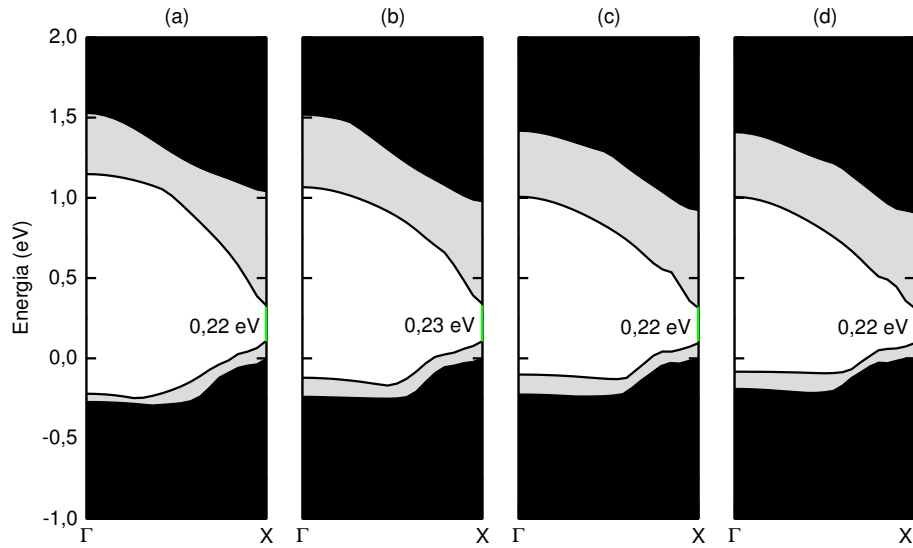


Figura 3.10: Estrutura de bandas dos nanofios de PbTe do tipo II, com diâmetros de (a) 13,2Å, (b) 19,8Å, (c) 26,3Å, e (d) 33,0Å. A parte hachurada em preto representa a estrutura de bandas calculada sem a interação spin-órbita, e a parte hachurada em cinza representa a estrutura de bandas calculada com a interação spin-órbita.

cálculo da densidade de carga no VBM e no CBM mostra que para nanofios do tipo I a densidade de carga está distribuída ao longo do nanofio, enquanto que nos nanofios do tipo II a densidade de carga calculada do VBM está localizada no plano que possui um átomo de Te a mais do que de Pb, e a do CBM está localizada no plano que possui um átomo de Pb a mais. Esses resultados são similares aos obtidos para o PbSe e apresentados nas figuras 3.7 e 3.8, por isso optamos por não incluir figuras de densidade de carga para os nanofios de PbTe, afim de evitar a repetição.

Se compararmos o efeito de spin-órbita nas propriedades eletrônicas dos nanofios de PbTe com o que foi observado para os nanofios de PbSe, percebemos que nos primeiros esse efeito é maior, o que fica evidente quando analisamos a diminuição no *gap* devido a inclusão de spin-órbita conforme apresentado na figura 3.11. Nos nanofios de PbTe há uma diminuição do *gap* sempre superior a 0,6 eV, chegando a 0,82 eV para o diâmetro de 13,2 Å, enquanto que para os nanofios de PbSe esse efeito não passa de 0,70 eV. Essa diferença provém do fato de que nos nanofios de PbSe apenas o CBM é influenciado pela interação spin-órbita, e para os nanofios

de PbTe observamos uma influência também no VBM, de modo a ocasionar uma redução maior no *gap* de energia, como já discutido anteriormente.

Podemos ver também na figura 3.11 que para nanofios do tipo I o efeito da interação spin-órbita no *gap* é menor que no *bulk*, enquanto para os nanofios do tipo II esse efeito é maior que no *bulk*. Notamos também que o efeito spin-órbita tem uma forte dependência com o diâmetro para nanofios do tipo II, e já para os nanofios do tipo I essa dependência é pequena. Isso ajuda a entender porque a variação do *gap* de energia com o diâmetro nos nanofios do tipo I é semelhante a observada para nanofios III-V, [12, 73] e no caso dos nanofios do tipo II o *gap* é praticamente constante com o diâmetro.

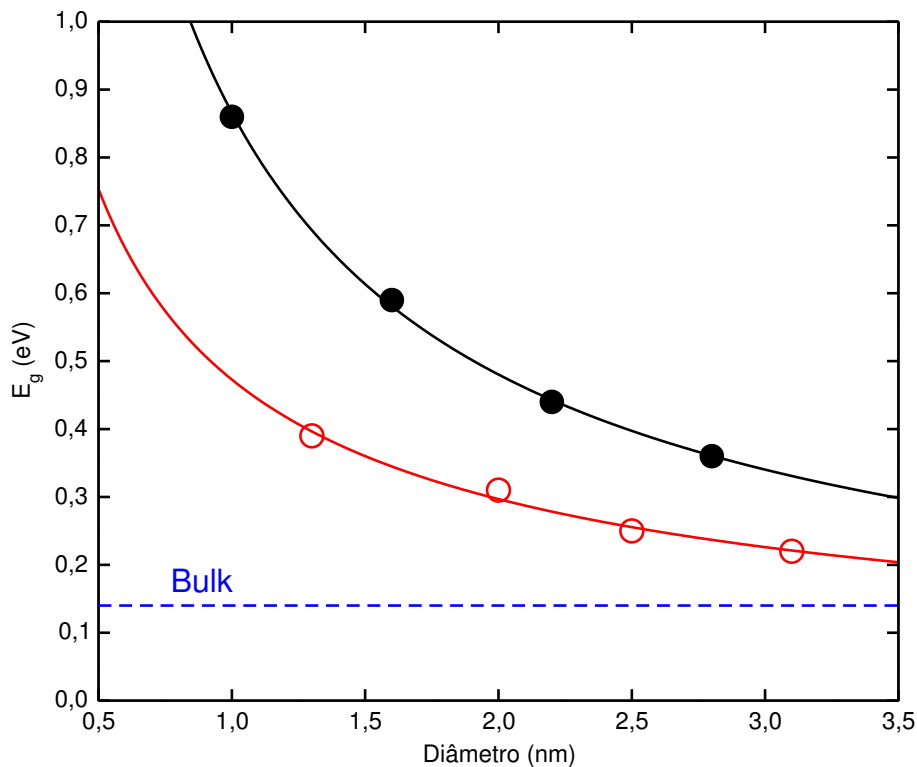


Figura 3.11: Efeito da interação spin-órbita no *gap* de energia em função do diâmetro para nanofios de PbSe e PbTe. As linhas tracejadas representam o efeito no *gap* do *bulk*.

Conforme mostram os nossos resultados, é imprescindível a inclusão da interação spin-órbita, pois além de definir o valor absoluto do *gap* essa interação faz com que nanofios com estequiometria planar diferente possuam propriedades eletrônicas

diferentes. No caso dos nanofios de PbSe podemos ter tanto um sistema com *gap* direto (tipo II) quanto com *gap* indireto (tipo I), já nos nanofios de PbTe teremos sempre um sistema com *gap* direto.

Dessa forma caracterizamos as principais propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de PbSe e PbTe. Este estudo permitiu que entendêssemos de forma concomitante como as propriedades eletrônicas são influenciadas pelo confinamento quântico e pela interação spin-órbita, e mostramos que esses efeitos dependem da estequiometria planar dos nanofios. [74]

Convém lembrar que os nanofios são crescidos fora do equilíbrio termodinâmico, o que favorece a presença de defeitos. Além disso, defeitos em semicondutores são importantes para que possamos “adaptar” as propriedades do semicondutor as necessidades de um dispositivo, por exemplo realizar dopagens do tipo *p* ou do tipo *n* com a inclusão de impurezas. Assim caracterizados os nanofios, vamos fazer um estudo das propriedades desses nanofios na presença de defeitos como impurezas e defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios). Nosso objetivo é entender como esses defeitos influenciam as propriedades dos nanofios, sendo esses resultados apresentados nos próximos capítulos.

Também podemos estudar as propriedades termoelétricas desses sistemas, avaliando a dependência dessas propriedades com a dimensionalidade dos nanofios, o que será discutido mais adiante. No próximo capítulo vamos estudar a influência de defeitos intrínsecos nas principais propriedades do PbSe e PbTe.

Capítulo 4

Defeitos intrínsecos: vacâncias e antissítios

No processo de crescimento de materiais é muito comum a presença de defeitos. Para PbSe e PbTe (e também outros materiais) podem ocorrer imperfeições na estrutura cristalina desses sistemas, como por exemplo o excesso de átomos de uma determinada espécie. No caso de materiais binários ocorre a quebra da estequiometria 1 : 1. Esse excesso de átomos de uma determinada espécie atômica pode ter duas causas: a presença de vacâncias, que é um defeito onde observamos a falta de um ou mais átomos na estrutura cristalina; ou a presença de defeitos do tipo antissítios, onde um átomo de uma determinada espécie ocupa o sítio que seria de um átomo de outra espécie, como por exemplo o Pb ocupando o sítio do Se no PbSe.

Esses dois tipos de defeitos (vacâncias e antissítios) são classificados como defeitos intrínsecos ou pontuais no material. Se desejarmos utilizar o material para um dispositivo é imprescindível que este tipo de defeito seja bem caracterizado. Assim é importante entender qual desses defeitos têm a menor energia de formação, e portanto a maior probabilidade de estar presente. Uma vez entendida a parte energética, deve-se analisar os efeitos deste defeito na geometria e como a mudança estrutural perturba as propriedades eletrônicas do material.

Nesse capítulo apresentaremos nossos resultados para defeitos intrínsecos em PbSe e PbTe: *bulk* e nanofio. Vamos avaliar a relação entre as dopagens no *bulk* e

no nanofio, e comparar os resultados do PbSe com os do PbTe. Na próxima seção apresentaremos os resultados para os defeitos intrínsecos em PbSe, na sequência resultados para o PbTe, e por fim faremos uma discussão mais geral, comparando as propriedades estruturais e eletrônicas dos diferentes defeitos nos dois materiais.

4.1 Defeitos intrínsecos em PbSe

As células unitárias utilizadas possuem 64 átomos para o *bulk* e 256 átomos para o nanofio. O nanofio é do tipo I com diâmetro de 2,3 nm representado na figura 4.1, onde estão indicados os 10 sítios de defeito não equivalentes. Usamos uma notação convencional para os defeitos, na qual as vacâncias de Pb e Se são escritas como V_{Pb} e V_{Se} , respectivamente. Quando um Pb substitui um Se temos o antisítio Pb_{Se} , e quando um Se substitui um Pb temos o antisítio Se_{Pb} .

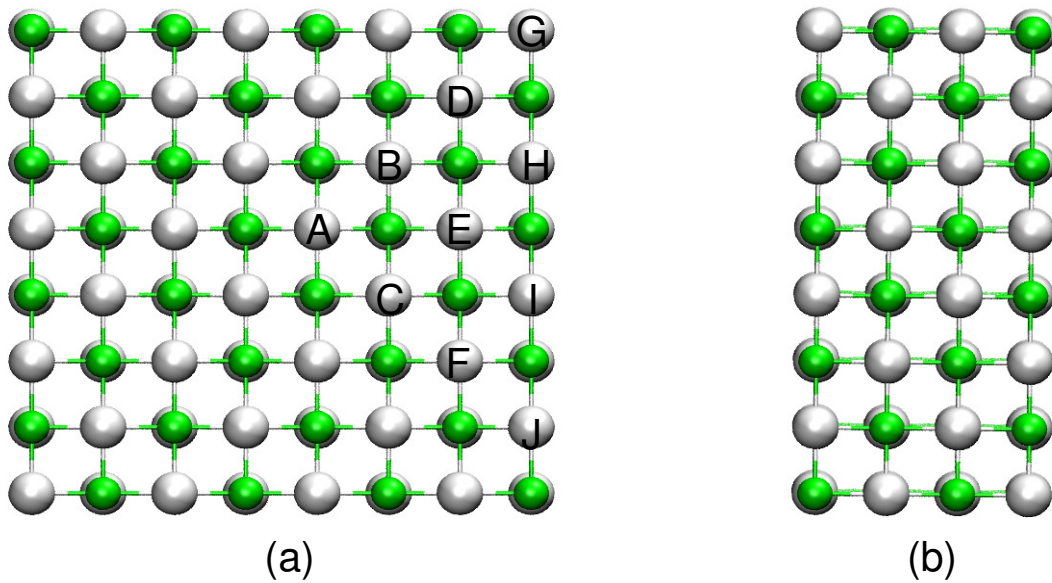


Figura 4.1: Celula unitária utilizada nos cálculos de defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe e PbTe. Em (a) temos os sítios de defeito não equivalentes (A-J), e em (b) uma visão lateral da célula unitária utilizada. As esferas brancas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se ou Te para os nanofios de PbSe ou PbTe, respectivamente.

Para analisar a estabilidade dos defeitos e verificar se determinada região do

nanofio é energeticamente favorável para o defeito em relação as demais, calculamos as energias de formação dos defeitos intrínsecos no *bulk* e em todos os sítios não equivalentes do nanofio. A energia de formação para o estado de carga neutro de um defeito X é calculada a partir da equação:

$$E^f(X) = E(PbSe : X) - E(PbSe) - n_{Pb}\mu_{Pb} - n_{Se}\mu_{Se}, \quad (4.1)$$

onde $E(PbSe : X)$ é a energia total do sistema com defeito, $E(PbSe)$ é a energia total do sistema pristino, n_{Pb} e n_{Se} são o número de átomos de Pb e Se envolvidos no defeito, e μ_{Pb} e μ_{Se} são os potenciais químicos calculados, ou seja, a energia por átomo na fase mais estável (Pb e Se metálicos). Na equação 4.1 n_{Pb} e n_{Se} 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 interessante a ser considerada é a energia e geometria de relaxação, que indica o quanto o defeito modifica a energia de estabilidade e as posições dos átomos vizinhos. A energia de relaxação é definida como a diferença entre a energia do sistema após a relaxação e a energia do sistema sem relaxação. Os resultados para as energias de formação e relaxação são apresentados na tabela 4.1.

Podemos ver que no *bulk* o defeito com menor energia de formação é a vacância de Se, enquanto que no nanofio é o antissítio Se_{Pb} . Observamos também que as energias de relaxação são maiores no nanofio em comparação ao *bulk*, e como consequência as energias de formação são menores no nanofio. Ainda na tabela 4.1 podemos ver que para todos os defeitos estudados há uma preferência pelos sítios da superfície do nanofio, exceto para a vacância de Pb onde o sítio com menor energia de formação é o B (localizado no centro do nanofio).

Os maiores valores de energia de relaxação no nanofio do que no *bulk* indicam que deve haver uma mudança maior nas posições dos átomos vizinhos ao defeito. Para verificar isso comparamos as posições dos átomos após a relaxação com as posições iniciais (sistema não relaxado) tanto no *bulk* quanto no nanofio. No *bulk* as posições dos átomos vizinhos praticamente não se alteram com a relaxação, sendo que para todos os defeitos observamos variações menores que $0,1 \text{ \AA}$ nas posições atômicas, o que é condizente com as baixas energias de relaxação.

Tabela 4.1: Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) em eV para os defeitos intrínsecos no PbSe: bulk e nanofio. Os índices dos sítios estão indicados na figura 4.1.

Sítio	V_{Pb}		V_{Se}		Pb_{Se}		Se_{Pb}	
	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}
A	1,86	0,50	2,01	0,12	2,57	0,19	2,22	0,63
B	1,82	0,47	2,03	0,14	2,53	0,25	2,22	0,65
C	1,84	0,47	2,02	0,13	2,55	0,22	2,04	0,79
D	1,99	0,51	1,81	0,31	2,22	0,59	2,10	0,85
E	1,94	0,47	1,90	0,20	2,53	0,26	2,01	0,84
F	1,94	0,44	1,93	0,20	2,49	0,29	1,87	0,90
G	1,96	0,46	1,74	0,24	2,28	0,77	2,06	0,66
H	1,91	0,46	1,90	0,18	2,25	0,64	1,71	1,08
I	1,95	0,45	1,90	0,17	2,26	0,62	1,68	1,05
J	2,06	0,42	1,78	0,24	2,23	0,65	1,51	1,08
Bulk	2,19	0,26	2,13	0,02	2,47	0,13	2,49	0,02

No nanofio analisamos as posições dos átomos após a relaxação nos sítios mais estáveis, e notamos uma mudança mais significativa do que a observada no *bulk*. No caso da vacância de Pb, o sítio mais estável (sítio B) possui seis átomos de Se vizinhos, sendo dois ao longo da direção de crescimento e quatro no plano perpendicular a essa direção. Os dois átomos localizados ao longo da direção de crescimento variam muito pouco as suas posições após a relaxação, sendo o mesmo observado para os dois átomos localizados no plano perpendicular a direção (001) e que estão mais próximos da superfície. Já os dois átomos vizinhos que estão mais distantes da superfície têm uma alteração mais significativa nas suas posições após a relaxação, afastando-se do sítio da vacância de uma distância de $0,2 \text{ \AA}$.

Para a vacância de Se temos uma situação diferente, pois o sítio mais estável para esse defeito está localizado na superfície do nanofio, mais precisamente no sítio

G que possui quatro átomos de Pb vizinhos. Como podemos ver na figura 4.2, os dois átomos de Pb vizinhos ao sítio da vacância indicados como Pb^1 e Pb^2 relaxam de maneira que uma ligação destes átomos com um átomo de Se é quebrada. Isto ocorre porque estes átomos de Pb deslocam-se um em direção ao outro, ficando a uma distância de $3,47 \text{ \AA}$, que é cerca de 80% da distância original (sistema prístino). Os outros dois átomos de Pb vizinhos ao Se removido e cuja ligação Pb-Se era ao longo da direção de crescimento não apresentam alterações significativas nas suas posições após a relaxação, com variações menores que $0,1 \text{ \AA}$ nas posições desses átomos após a relaxação.

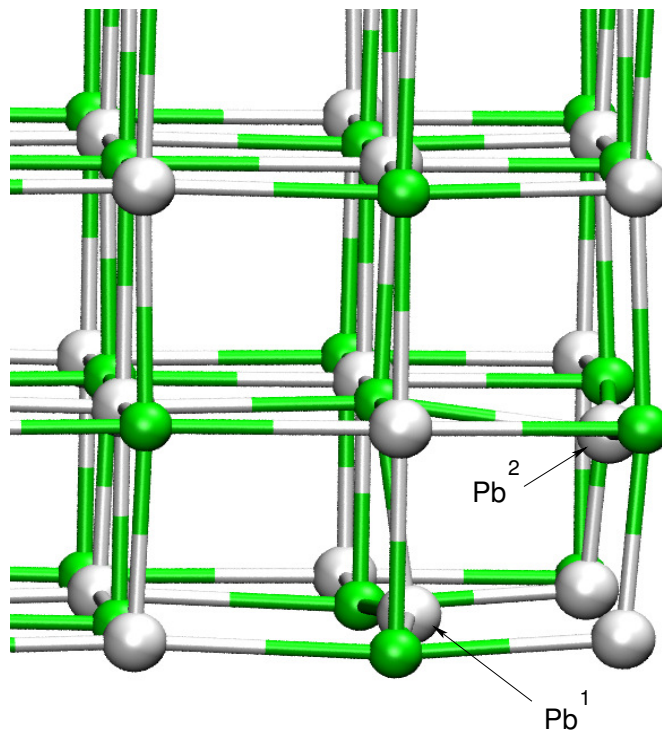


Figura 4.2: Posições atômicas após a relaxação do nanofio de PbSe na presença de uma V_{Se} . As esferas brancas representam os átomos de Pb e as esferas verdes os átomos de Se.

Na figura 4.3, apresentamos as posições atômicas após a relaxação para os antissítios Pb_{Se} e Se_{Pb} nos sítios D e J, respectivamente. Para facilitar a visualização os átomos que se encontram no sítio do defeito são representados em vermelho. Para o antissítio Pb_{Se} podemos ver que o Pb_{Se} se move em direção a superfície do nanofio,

e um átomo de Se da superfície move-se em direção a este. Isto faz com que um átomo de Pb mais interno fique com uma coordenação mais baixa (5 átomos), e um átomo de Se da superfície aumente a sua coordenação passando da coordenação 5 para a coordenação 6.

Após a relaxação, a distância Pb-Se entre o antissítio e o átomo de Se da superfície que moveu-se em direção ao centro do nanofio é de $2,97 \text{ \AA}$, o que indica que ocorre a formação de uma forte ligação entre estes dois átomos. Observamos também que os dois átomos de Pb vizinhos ao Pb_{Se} e localizados na superfície do nanofio se afastam do sítio Pb_{Se} , ou seja, temos que o antissítio Pb_{Se} causa uma grande mudança na superfície e imediações do nanofio de PbSe.

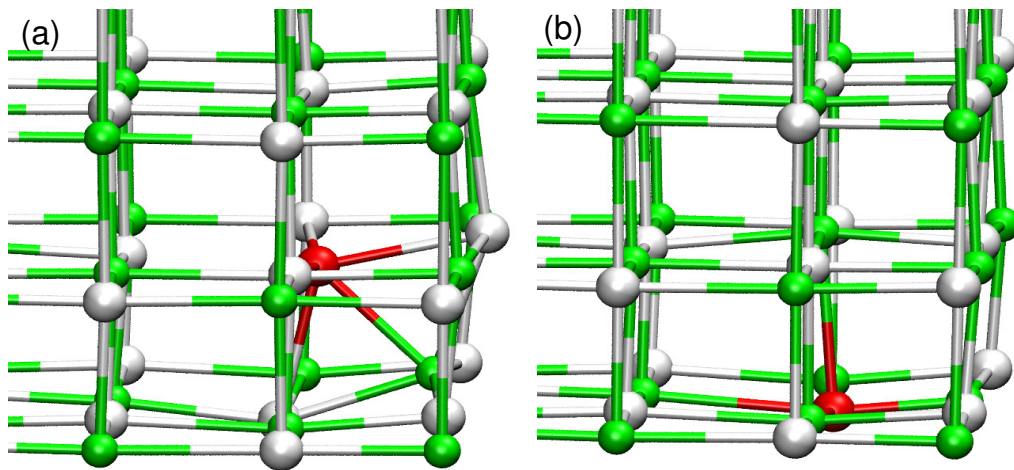


Figura 4.3: Posições atômicas após a relaxação do nanofio de PbSe, em (a) na presença do antissítio Pb_{Se} e em (b) na presença do antissítio Se_{Pb} . As esferas brancas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se. Os antissítios são representados em vermelho para melhor visualização.

Para o antissítio Se_{Pb} o sítio mais estável é o J, localizado na superfície do nanofio, sendo que nesse sítio o átomo Se_{Pb} possui 5 átomos de Se vizinhos. Como podemos ver na figura 4.3, os dois átomos de Se vizinhos localizados ao longo da direção de crescimento praticamente não alteram as suas posições após a relaxação. O Se_{Pb} se move em direção a superfície do nanofio, e um Se vizinho localizado na

superfície se move em direção ao antissítio, diminuindo a distância entre esse átomos de 0,53 Å. Há outro átomo vizinho ao defeito que está localizado na superfície do nanofio, para o qual observamos uma relaxação muito pequena (menor que 0,10 Å). O quinto vizinho (ligação ao Se_{Pb} perpendicular à direção de crescimento) se afasta do Se_{Pb} de 0,25 Å.

Para entendermos este tipo de relaxação, devemos analisar qual é a diferença entre os dois átomos vizinhos localizados na superfície e os átomos no caroço do nanofio, que é basicamente a coordenação atômica, ou seja, o número de átomos aos quais estão ligados inicialmente. Para o átomo que se move em direção ao antissítio a coordenação é 4, menor que a do átomo vizinho que não apresenta uma relaxação significativa e possui coordenação 5. Para o átomo com coordenação menor o grau de liberdade é maior (menor vínculo para movimentar-se), permitindo uma maior relaxação do que a observada para o átomo vizinho com coordenação 5.

Até aqui consideramos os defeitos intrínsecos apenas em estados de carga neutros, mas é possível que um estado de carga diferente do neutro seja o mais estável. Para isso calculamos os defeitos intrínsecos no *bulk* e no nanofio retirando ou adicionando elétrons ao sistema. Representamos como q^{+n} (q^{-n}) para a retirada (adição) de n elétrons.

A energia de formação de um defeito com estado de carga q^n é calculada a partir da equação:

$$E^f(X) = E(PbSe : X) - E(PbSe) - n_{Pb}\mu_{Pb} - n_{Se}\mu_{Se} + q^n(\epsilon_v + E_F + \Delta) \quad (4.2)$$

onde q^n é a carga, ϵ_v é o autovalor referente ao topo da banda de valência, e E_F é a energia de Fermi, que varia de 0 (zero) até o valor do *gap* de energia. Aqui $E(PbSe : X)$ representa a energia total do PbSe com defeito e calculada no estado de carga q , as demais grandezas seguem as definições anteriores (equação 4.1). Como estamos utilizando o método de supercélula, um “gel” de cargas opostas é adicionado ao sistema para que haja a neutralidade das cargas.

O termo Δ é a diferença no potencial eletrostático do sistema pristino e do sistema com defeito, calculada numa região o mais afastada possível do defeito.

Longe do defeito o potencial eletrostático do sistema pristino e do sistema dopado devem ser iguais, se não existir uma interação de defeitos. Na prática existe essa interação e com isso esse termo é uma correção para a interação coulombiana entre o defeito carregado e as suas imagens periódicas. Para verificar a confiabilidade dessa correção, realizamos um cálculo da V_{Pb} na célula unitária de 256 átomos do *bulk* de PbSe. Aplicando a correção do potencial eletrostático na célula de 256 átomos e na de 64 átomos, observamos que os valores da energia de formação da V_{Pb} são bem similares, com uma diferença menor que $0,02 \text{ eV}$. Essa correção foi proposta por Van de Walle e colaboradores, [75] e desde então têm sido amplamente utilizada em cálculos de defeitos carregados. [76–78]

Os resultados das energias de formação para os estados de carga no nanofio de PbSe são apresentados na figura 4.4. Para a vacância de Pb observamos que o estado de carga mais estável é o q^{-2} , ou seja, quando temos dois elétrons a mais no sistema. No caso de E_F estar profundo na BV (altas dopagens do tipo p) os estados de carga neutro (q^0) e q^{+1} também podem ser observados como indica a figura 4.4. No *bulk* uma análise similar mostra que somente o estado de carga q^{-2} é observado, não havendo nenhum cruzamento entre as retas mesmo para E_F profundo na BV ou na BC.

Na vacância de Se do nanofio o sistema tem mais baixa energia quando há dois elétrons a menos, caracterizando o estado de carga q^{+2} . O mesmo resultado é obtido no *bulk*, e portanto na presença da vacância de Se o estado neutro (assim como qualquer estado de carga diferente de q^{+2}) não deve ser observado, tanto no *bulk* quanto no nanofio.

O antissítio Pb_{Se} no *bulk* de PbSe é mais estável no estado de carga q^{+2} . No nanofio, devido a abertura do *gap* o estado de carga q^{+1} também é observado, como podemos ver na parte (c) da figura 4.4. Vemos também que o estado de carga neutro e os estados de carga negativos não devem ser observados, indicando que o antissítio Pb_{Se} será obtido em um sistema com carga positiva.

Um caso peculiar se comparado aos demais defeitos intrínsecos é o do antissítio Se_{Pb} , onde na região do *gap* de energia é observado apenas o estado de carga neutro,

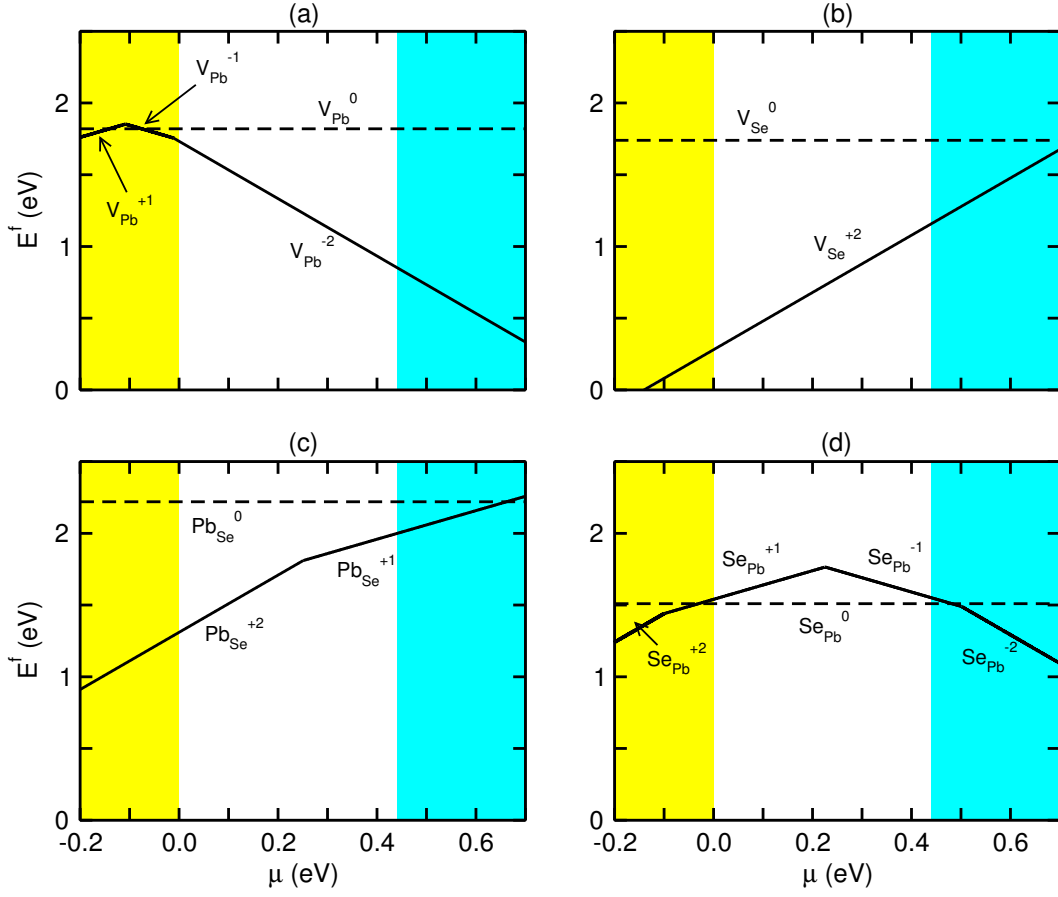


Figura 4.4: Energias de formação dos estados de carga dos defeitos intrínsecos (a) V_{Pb} , (b) V_{Se} , (c) Pb_{Se} , e (d) Se_{Pb} no nanofio de PbSe, calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam a energia de formação dos estados de carga neutros.

tanto no *bulk* quanto no nanofio. Variando a posição do nível de Fermi no nanofio de maneira que E_F esteja na BV ou na BC, estados de carga diferentes do neutro serão observados. Em um sistema do tipo *p* o nível de Fermi estará localizado na banda de valência, e como podemos ver na parte (d) da figura 4.4 devemos observar o estado de carga q^{+1} . Já quando o nível de Fermi estiver na banda de condução e próximo ao CBM (dopagem do tipo *n*), o estado de carga q^{-2} deve ser observado.

Conforme já mencionamos anteriormente, as energias de formação para os estados de carga no nanofio de PbSe foram calculadas para os sítios mais estáveis obtidos para o estado neutro. Há a possibilidade de um determinado defeito ser mais estável em um sítio para o estado de carga neutro, e um estado de carga di-

ferente do neutro ser mais estável em outro sítio. Para verificar isso calculamos as energias de formação para os estados de carga em todos os sítios não equivalentes na figura 4.1, onde observamos que o sítio que é mais estável no estado de carga neutro, é também o mais estável para os demais estados de carga.

Assim caracterizamos a influência dos defeitos intrínsecos nas propriedades estruturais do PbSe; *bulk* e nanofio. Obtivemos as energias de formação desses defeitos, estabelecendo quais os sítios possuem a menor energia de formação no nanofio, e quais os estados de carga energeticamente favoráveis para cada defeito. Na próxima seção faremos uma análise da influência desses defeitos nas propriedades eletrônicas do *bulk* e do nanofio de PbSe.

4.1.1 Propriedades eletrônicas

Nessa seção apresentaremos os resultados da influência de defeitos intrínsecos nas propriedades eletrônicas do PbSe para o *bulk* e o nanofio. Para isso analisamos a estrutura de bandas desses materiais na presença de defeitos, comparando à estrutura de bandas do sistema pristino (sem defeitos).

Inicialmente vamos analisar a influência dos defeitos nas propriedades eletrônicas do *bulk*, somente no estado de carga neutro. Como podemos ver na figura 4.5, cada defeito influencia de maneira diferente as propriedades eletrônicas do *bulk* de PbSe. Comparando os cálculos sem spin-órbita com cálculos onde adicionamos essa interação, podemos ver que alguns níveis de defeito são influenciados pela interação spin-órbita e alguns não apresentam uma influência significativa. Isso indica que os níveis de defeito que são influenciados pela interação spin-órbita são provenientes de átomos de Pb, pois como discutimos anteriormente são esses os átomos que apresentam um efeito de SO mais significativo.

Na figura 4.5 observamos que devido a presença da vacância de Pb, o *bulk* de PbSe passa a ter características de semicondutor do tipo *p*, pois o nível de Fermi está localizado na banda de valência. Já a vacância de Se introduz um nível de defeito na região do *gap* de energia, e pela posição do nível de Fermi temos um sistema com características de semicondutor do tipo *n*, pois E_F corta a BC.

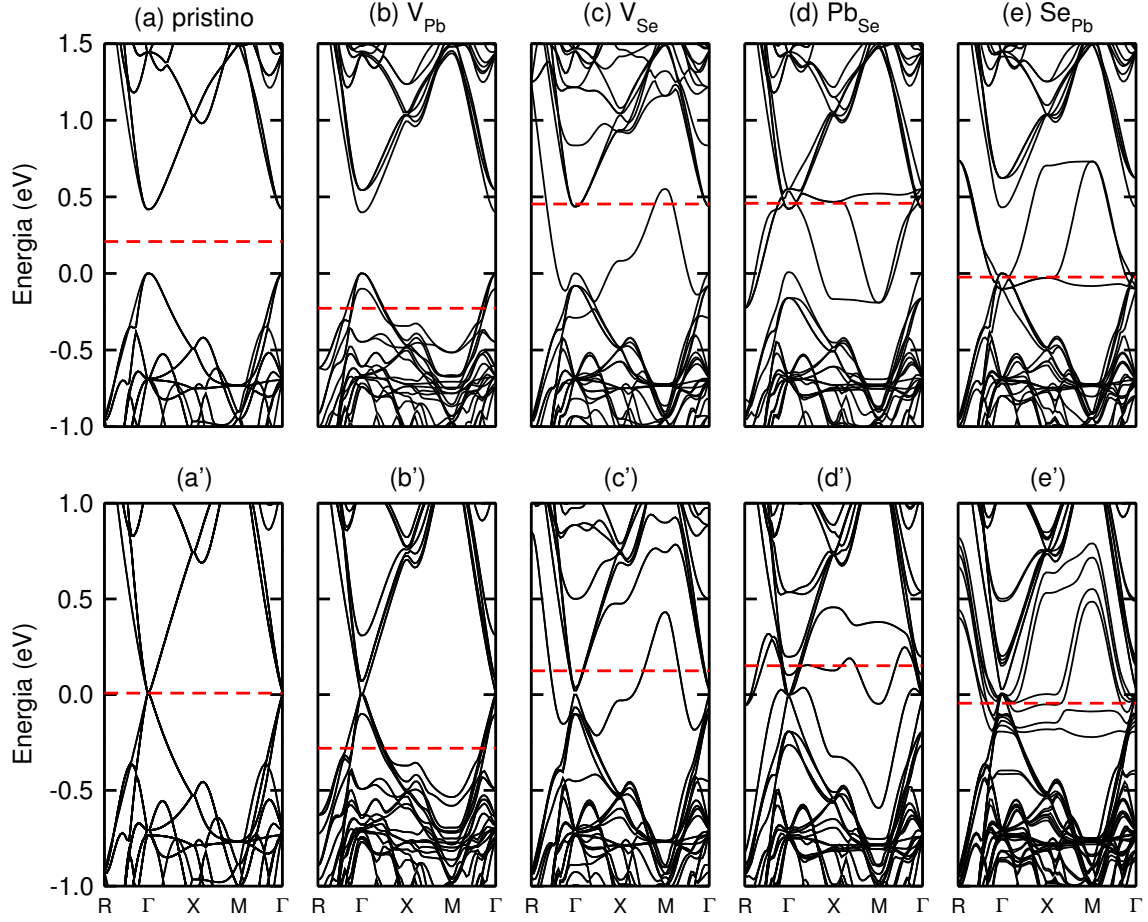


Figura 4.5: Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no *bulk* de PbSe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (b) V_{Pb} , (c) V_{Se} , (d) Pb_{Se} , e (e) Se_{Pb} . Em (a) temos o sistema prístino. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

Comparando as estruturas de bandas obtidas em cálculos com e sem spin-órbita para a vacância de Se, podemos observar que essa interação introduz um efeito significativo no nível de defeito, indicando que esse nível é proveniente de átomos de Pb. Isso é confirmado através de uma análise quantitativa da contribuição dos orbitais de cada átomo para esse nível, onde vemos que a maior contribuição vêm dos orbitais p dos átomos de Pb vizinhos ao sítio da vacância.

No caso do antissítio Pb_{Se} observamos três níveis de defeito bidegenerados e ocupados por dois elétrons. Comparando a estrutura de bandas do cálculo com spin-órbita com a obtida sem considerar essa interação, partes (d') e (d) na figura 4.5 respectivamente, podemos ver que os níveis de defeito introduzidos pelo antissítio

são fortemente influenciados pela interação spin-órbita. Quando não consideramos a interação spin-órbita há degenerescências nos pontos Γ , X e M , e quando essa interação é incluída notamos a quebra dessa degenerescência, com uma grande alteração na dispersão dos níveis de defeito.

Esses resultados indicam que os níveis de defeito são oriundos de átomos de Pb, dada a forte influência da interação spin-órbita que é observada. Repetindo a análise feita anteriormente para a vacância de Se, obtivemos que os três níveis de defeito são originários principalmente dos orbitais p do átomo de Pb no sítio do Se. Há uma contribuição menor porém relevante dos orbitais p dos átomos de Pb vizinhos ao antissítio, de maneira que isso explica o grande efeito da interação spin-órbita observada para esses níveis.

Para o antissítio Se_{Pb} há três níveis de defeito com características similares as dos níveis observados no antissítio Pb_{Se} . No cálculo sem spin-órbita observa-se que para o Pb_{Se} o nível de Fermi está próximo ao CBM, enquanto para o Se_{Pb} o nível de Fermi está próximo ao VBM. Outra diferença entre os dois antissítios está na influência da interação spin-órbita, como podemos ver ao comparar as estruturas de bandas nas figuras 4.5(e) e 4.5(e'). Apesar de ocorrer a quebra das degenerescências dos níveis nos pontos Γ , X , e M , a interação spin-órbita não influencia de maneira tão significativa a dispersão dos níveis de defeito, ao contrário do que foi observado para o antissítio Pb_{Se} .

Utilizando-se da mesma análise feita para o antissítio Pb_{Se} observamos que esses níveis são originários de orbitais p de átomos de Se. A maior contribuição vem do próprio antissítio, com uma contribuição menor dos átomos de Se vizinhos ao sítio do defeito. Conforme já foi discutido, o átomo de Se possui uma fraca interação spin-órbita, e por esse motivo os níveis de defeito introduzidos pelo antissítio Se_{Pb} no *bulk* de PbSe são pouco influenciados por essa interação.

Passamos agora ao cálculo das estruturas de bandas de defeitos intrínsecos no nanofio de PbSe, somente para os sítios mais estáveis. Os resultados são apresentados na figura 4.6. Comparando ao que foi obtido para o *bulk* de PbSe na figura 4.5, vemos que a influência das vacâncias nas propriedades eletrônicas desse material é

a mesma no *bulk* e no nanofio. A exemplo do que ocorre no *bulk*, a vacância de Pb faz com que tenhamos estados não ocupados no topo da banda de valência, o que caracteriza um semiconductor do tipo *p*. No entanto, o estado de carga mais estável é o q^{-2} , e um cálculo de estrutura de bandas mostra que nesse caso o nível de Fermi está localizado no *gap* de energia, de maneira que o sistema irá recuperar as características de semiconductor.

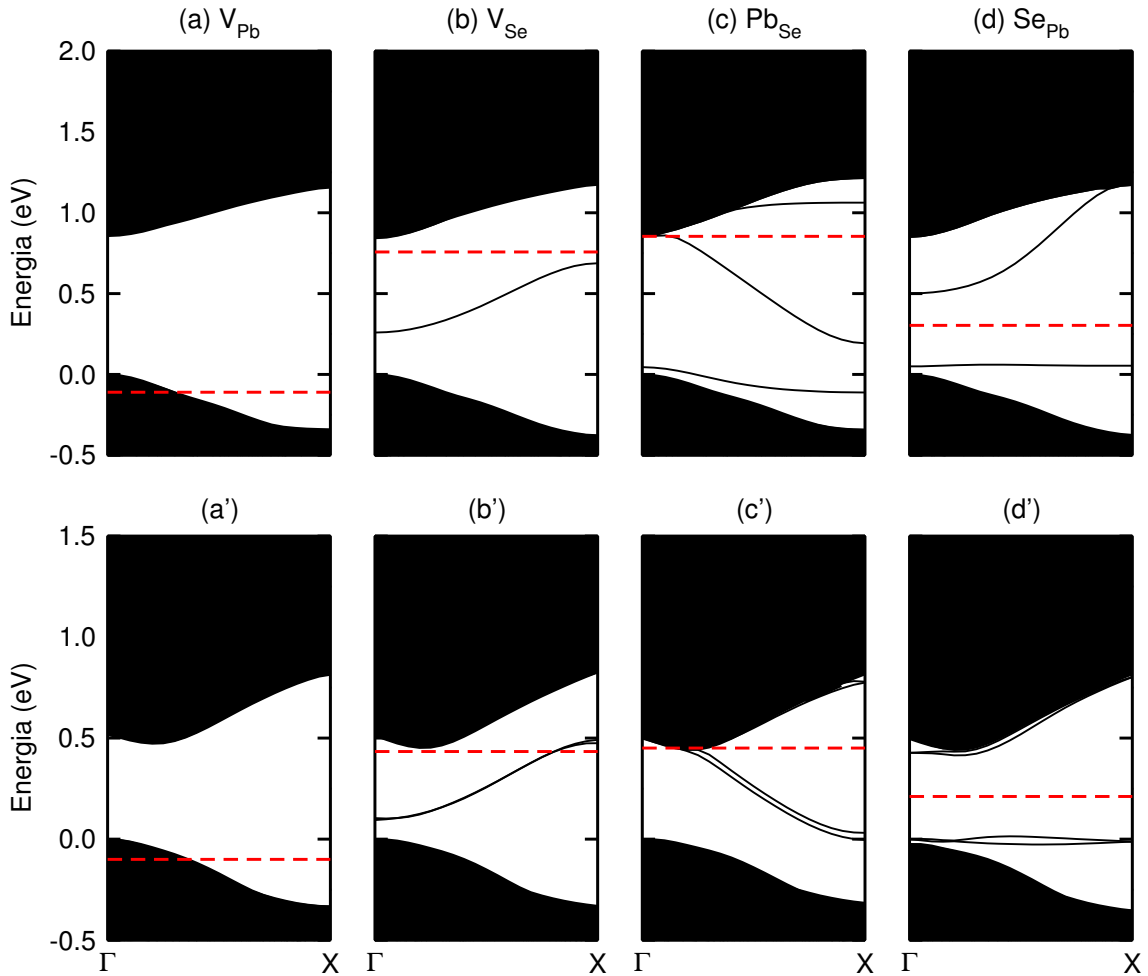


Figura 4.6: Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no nanofio de PbSe. Os índices sem apóstrofe indicam os cálculos sem spin-órbita para (a) V_{Pb} , (b) V_{Se} , (c) Pb_{Se} , e (d) Se_{Pb} , calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

Já a vacância de Se introduz um caráter metálico no sistema, pois como podemos ver na parte (b') da figura 4.6 o nível de Fermi cruza o nível de defeito. Há uma diferença sutil entre o *bulk* e o nanofio devido exclusivamente a efeitos do confinamento

quântico. No *bulk* observamos que o nível de defeito se localiza principalmente na região do *gap* de energia, mas devido ao fato desse *gap* ser pequeno próximo ao ponto Γ o nível de defeito é ressonante com a banda de valência (BV). Quando confinamos o material (como é o caso de um nanofio) ocorre um aumento no *gap* de energia, o que faz com que o nível de defeito esteja inteiramente localizado na região do *gap* de energia.

Se compararmos os cálculos das estruturas de bandas com e sem spin-órbita para a vacância de Se no nanofio, apresentadas nas figuras 4.6(b') e 4.6(b) respectivamente, podemos ver que o nível de defeito é influenciado pela interação spin-órbita. Esse efeito fica evidente se olharmos para a distância em energia do nível de defeito ao VBM, pois esta diminui quando incluímos a interação spin-órbita. Neste caso o VBM é um bom referencial, pois como vimos no capítulo 3 o efeito de spin-órbita não têm uma influência significativa para esse nível. É importante ressaltar que sem spin-órbita temos um semicondutor com um nível profundo e localizado no *gap*, e quando a interação spin-órbita é incluída o sistema passa a ser metálico pois o nível de Fermi cruza o nível de defeito.

O efeito da interação spin-órbita no nível de defeito introduzido pela vacância de Se indica que esse nível é proveniente de átomos de Pb, e para investigar isso calculamos a densidade de carga desse nível no ponto Γ , que é apresentada na figura 4.7. Podemos ver que a densidade de carga está mais localizada sobre átomos de Pb, mais precisamente nos átomos vizinhos ao sítio da vacância, como já havíamos previsto.

Há uma pequena concentração da densidade de carga sobre dois átomos de Se, cuja ligação com os átomos de Pb vizinhos ao defeito foi rompida após a relaxação. Essa análise confirma também o que supomos quando discutimos a influência da V_{Se} na estrutura do nanofio, pois há uma grande concentração da densidade de carga na região entre os dois átomos de Pb vizinhos que se aproximam, mostrando que conforme havíamos suposto anteriormente há a formação de uma ligação entre esses átomos após a relaxação.

Calculamos também a estrutura de bandas para o estado de carga mais estável

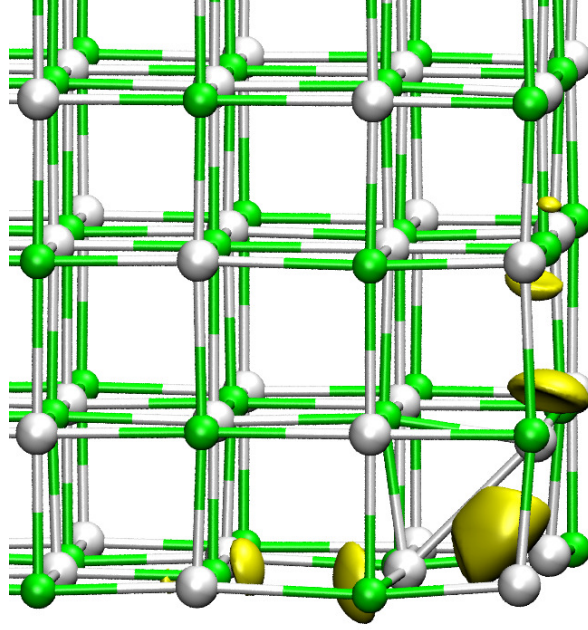


Figura 4.7: Densidade de carga do nível de defeito introduzido pela V_{Se} , calculada no ponto X utilizando uma isosuperfície de $0,05 e/\text{\AA}^3$. As esferas brancas representam átomos de Pb, e as esferas verdes representam átomos de Se.

da V_{Se} , que como vimos na figura 4.4 é o q^{+2} . A única diferença em relação a estrutura de bandas do estado de carga neutro, é que o nível de defeito está vazio. Isso é coerente, já que estamos removendo dois elétrons do sistema.

Para o antissítio Pb_{Se} no nanofio, observamos na estrutura de bandas obtida sem incluir a interação spin-órbita, três níveis de defeito, sendo um ocupado e próximo ao VBM, um nível na região do *gap* de energia ressonante com o nível de Fermi, e um nível vazio ressonante na banda de condução. Quando incluímos a interação spin-órbita, além da influência no CBM, observamos uma alteração significativa na posição dos níveis de defeito, como pode ser visto comparando as figuras 4.6(c) e 4.6(d).

No cálculo com a interação spin-órbita, o nível ocupado localiza-se na banda de valência, enquanto que o nível de defeito vazio fica localizado na banda de condução, exceto na região próxima ao ponto X onde apresenta valores de energia ligeiramente menores que os do fundo da banda de condução. O nível profundo no *gap* não

apresenta grandes mudanças fazendo com que o sistema com e sem spin-órbita exiba características de semiconductor do tipo n .

Para analisar a localização do nível no gap , calculamos a densidade de carga na região de energia desse nível, conforme apresentado na figura 4.8. Podemos ver que a densidade de carga se localiza principalmente no átomo Pb_{Se} , com uma contribuição menor dos átomos de Pb cuja ligação com o Pb_{Se} é ao longo da direção de crescimento.

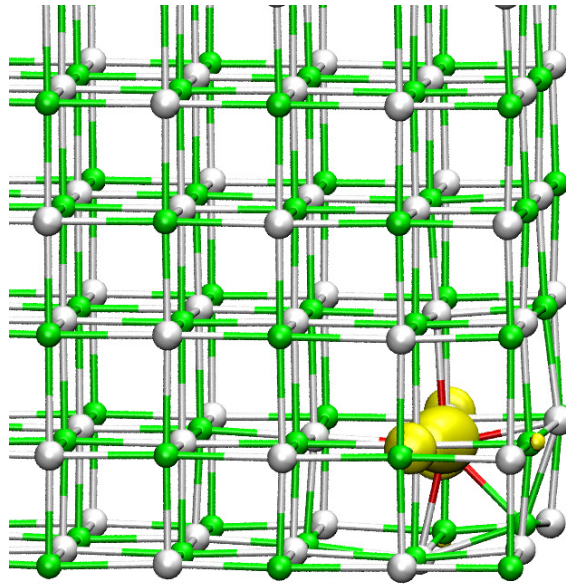


Figura 4.8: Densidade de carga para o nível de defeito ressonante com a energia de Fermi para o antissítio Pb_{Se} no nanofio de PbSe. Esta densidade é calculada no ponto X utilizando uma isosuperfície de $0.003 e/\text{\AA}^3$. As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Se. Para facilitar a visualização, o átomo Pb_{Se} está representado em vermelho.

Na figura 4.4 vimos que para o antissítio Pb_{Se} os estados de carga q^{+1} e q^{+2} são mais estáveis que o estado de carga neutro. Analisando as estruturas de bandas para esses estados apresentadas na figura 4.9, podemos ver que há uma diferença entre a estrutura de bandas do estado de carga neutro e aqueles com carga positiva. Conforme removemos elétrons do sistema, observamos que o nível de defeito passa a estar localizado mais próximo da BC enquanto que a energia de Fermi desloca-se

em direção a BV. Para o estado de carga q^{+1} observamos um nível de defeito que cruza o nível de Fermi, caracterizando um sistema metálico. No caso do estado de carga q^{+2} temos uma situação diferente, com o nível de defeito acima da energia de Fermi e portanto vazio, e o sistema apresenta características de semicondutor.

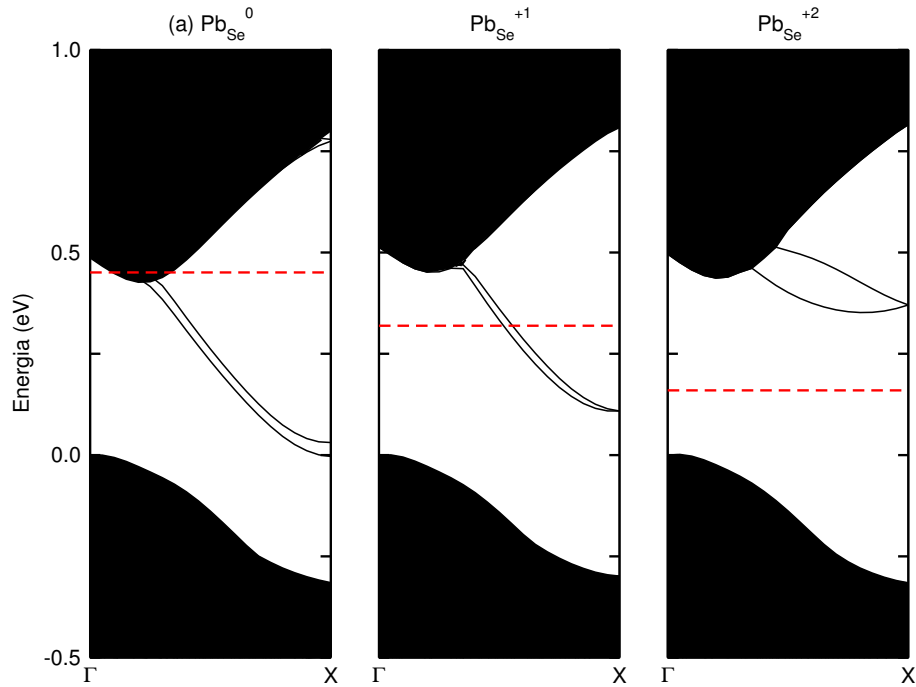


Figura 4.9: Estruturas de bandas para os estados de carga estáveis para o antissítio Pb_{Se} no nanofio de PbSe. Em (a) o estado de carga neutro, em (b) o estado de carga q^{+1} , e em (c) o estado de carga q^{+2} . As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

Para o antissítio Se_{Pb} no estado de carga neutro temos dois níveis de defeito ocupados, sendo um ressonante com a banda de valência e outro na região do *gap* de energia, como pode ser visto na figura 4.6(d). Ainda nessa figura notamos um nível de defeito vazio. Quando incluímos a interação spin-órbita os níveis ocupados não são influenciados de maneira significativa, mantendo praticamente os mesmos valores de energia em relação ao VBM. O mesmo ocorre para o nível de defeito vazio, cujo fato de estar localizado na banda de condução se deve ao efeito da interação spin-órbita no CBM, e não no nível de defeito.

Ao contrário do observado no antissítio Pb_{Se} , vimos que os níveis de defeito introduzidos pelo antissítio Se_{Pb} não são influenciados de maneira significativa pela

interação spin-órbita. Isso leva a crer que esses níveis são originários dos átomos de Se, o que é confirmado através do cálculo da densidade de carga na região de energia dos níveis de defeito apresentados na figura 4.10. Podemos ver que tanto o nível ocupado quanto o nível vazio são provenientes principalmente do átomo de Se substitucional, pois a maior concentração da densidade de carga é nesse átomo.

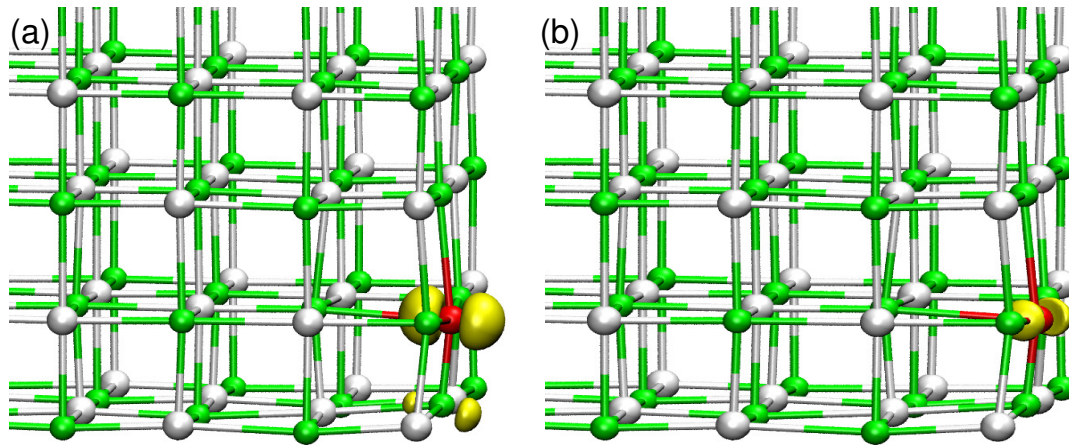


Figura 4.10: Densidade de carga calculada para os níveis de defeito do antissítio Se_{Pb} no nanofio de PbSe. Em (a) a densidade de carga do nível ocupado localizado na região do *gap* de energia, e em (b) a densidade de carga do nível não ocupado. Ambas densidades são calculadas no ponto X , e com uma isosuperfície de $0.01 e/\text{Å}^3$. As esferas brancas representam os átomos de Pb, as esferas verdes os átomos de Se, e o átomo no sítio do defeito está representado em vermelho.

Para o nível ocupado que está localizado na banda de condução, o resultado do cálculo da densidade de carga é similar ao obtido para o nível ocupado que se localiza na região do *gap* de energia. Isso mostra que os níveis de defeito são provenientes de átomos de Se, principalmente do Se_{Pb} , o que explica o fato desses níveis não apresentarem uma dependência significativa com a interação spin-órbita.

Variando o potencial químico, desde o VBM até o CBM, vimos na figura 4.4 que o antissítio Se_{Pb} é sempre mais estável no estado de carga neutro. Na mesma figura podemos perceber que se o nível de Fermi estiver localizado na BV o estado de carga q^{+1} será observado, enquanto que se o nível de Fermi estiver localizado na BC o estado de carga q^{-1} será observado. Devido a esse fato calculamos a estrutura

de bandas para os estados carregados, conforme apresentado na figura 4.11.

No estado de carga q^{-1} temos um elétron a mais no sistema, e como os níveis de defeito no estado de carga neutro estão ocupados esse elétron ocupa um nível vazio na BC. Isso faz com que o nível de Fermi passe a ser ressonante com a BC, conforme pode ser visto na figura 4.11(b), e o sistema apresenta características de semicondutor do tipo n .

Já para o estado de carga q^{+1} um elétron é removido do sistema, e como podemos ver na figura 4.11(c) há uma grande diferença da estrutura de bandas desse sistema em relação ao sistema neutro. Primeiramente notamos que não há mais degenerescência entre os níveis de defeito em nenhum ponto, como era observado no sistema neutro. Agora temos um nível de defeito ocupado e um nível de defeito vazio, com o nível de Fermi ressonante com a BV. Dessa forma, temos um sistema com características de semicondutor do tipo p .

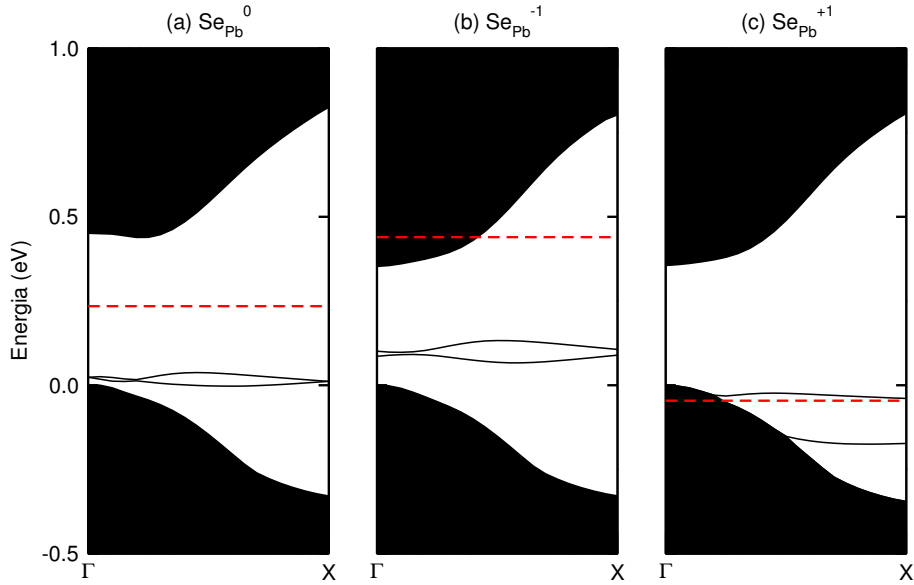


Figura 4.11: Estrutura de bandas para o antissítio Se_{Pb} no nanofio de PbSe. Em (a) para o estado de carga neutro, em (b) para o estado de carga q^{-1} , e em (c) para o estado de carga q^{+1} . As linhas horizontais em vermelho representam o nível de Fermi.

Como vimos até aqui, os defeitos intrínsecos influenciam de maneira diferente as propriedades eletrônicas do PbSe. É fundamental a inclusão da interação spin-órbita

nesses cálculos, pois se o nível de defeito se origina do Pb esse efeito será grande. Por fim observamos que para defeitos com excesso ou falta de elétrons, a influência nas propriedades eletrônicas é diferente do que ocorre no estado de carga neutro. Segundo os nossos cálculos de energia de formação, há uma grande probabilidade de observarmos estados de carga diferentes do neutro, o que torna a análise da estrutura de bandas essencial para uma descrição detalhada desses sistemas.

4.2 Defeitos intrínsecos em PbTe

Apresentamos nessa seção os nossos resultados para defeitos intrínsecos em PbTe, onde analisamos a influências desses defeitos nas propriedades eletrônicas e estruturais, tanto do *bulk* quanto do nanofio. As células unitárias possuem as mesmas características das utilizadas para o PbSe, com 64 átomos para o *bulk* e 256 átomos no nanofio. Os sítios não equivalentes nos quais o defeito pode ocorrer são os mesmos do PbSe e ilustrados na figura 4.1.

Inicialmente analisamos a estabilidade dos defeitos intrínsecos, calculando a energia de formação a partir da equação:

$$E^f(X) = E(\text{PbTe} : X) - E(\text{PbTe}) - n_{\text{Pb}}\mu_{\text{Pb}} - n_{\text{Te}}\mu_{\text{Te}}, \quad (4.3)$$

onde $E(\text{PbTe} : X)$ é a energia total do sistema com defeito, $E(\text{PbTe})$ é a energia total do sistema pristino, n_{Pb} e n_{Te} são o número de átomos de Pb e Te envolvidos no defeito, e μ_{Pb} e μ_{Te} são os potenciais químicos calculados na fase mais estável (Pb e Te metálicos). As energias de formação dos defeitos intrínsecos (estado de carga q^0) no *bulk* e nos 10 sítios substitucionais não equivalentes são apresentadas na tabela 4.2, juntamente com as energias de relaxação.

No *bulk* observamos que os antissítios apresentam uma energia de formação menor que as vacâncias, sendo o antissítio Te_{Pb} o defeito com maior probabilidade de ser encontrado. A diferença na energia de formação do antissítio Te_{Pb} e da vacância de Pb é de 0,34 eV, o que está de acordo com medidas experimentais para o *bulk* de PbTe que indicam um excesso de átomos de Te devido principalmente a presença de antissítios. [79, 80]

Para os defeitos que introduzem um excesso de Pb no material, Pb_{Te} e V_{Te} , as energias de formação apresentam valores muito próximos, indicando que a probabilidade de encontrar esses defeitos em um ambiente de crescimento com excesso de Pb é praticamente igual. É importante notar os baixos valores para as energias de relaxação, que não ultrapassam $0,07 eV$. Isso está de acordo com a análise da geometria de equilíbrio, a qual indica que as posições atômicas após a relaxação são praticamente as mesmas observadas antes da relaxação. Também não são observadas reconstruções de ligações entre os átomos, de forma que a presença de defeitos no *bulk* de PbTe influenciam pouco as propriedades estruturais do material.

Uma coisa importante a ser observada se compararmos as energias de formação dos defeitos pontuais (vacâncias e antissítios) em PbSe com PbTe (nanofio e *bulk*) é que as energias de formação para estes defeitos são menores no PbTe que no PbSe. Isto está de acordo com o fato que o calor de formação (H_f) do PbTe é menor que o PbSe, obtemos H_f igual a $1,25 eV$ e $0,70 eV$ para o PbSe e PbTe, respectivamente. O menor calor de formação indica que as ligações Pb-Te são mais fracas que as Pb-Se, e como defeitos intrínsecos implicam em rompimento destas ligações, devemos ter mais baixas energias de formação para estes defeitos em PbTe comparado ao PbSe.

Comparando as energias de formação das vacâncias de Pb e Te vemos que há uma diferença de $0,11 eV$, com a vacância de Te tendo uma energia de formação menor como pode ser visto na tabela 4.2. Essa tendência já havia sido observada em um trabalho utilizando uma metodologia similar a que empregamos, e com uma célula unitária de 64 átomos. [81] No entanto, a diferença entre as energias de formação observada nesse caso foi de $0,05 eV$, sendo o valor de E^f de $2,19 eV$ para V_{Pb} e de $2,14 eV$ para V_{Te} .

O que muda no nosso método em comparação ao da referência [81], é o fato de incluirmos a interação spin-órbita nos cálculos da energia de formação. Como a estequiometria do sistema não é mais 1:1 na presença de defeitos e o efeito da interação spin-órbita é diferente para cada espécie atômica, incluir os efeitos dessa interação na determinação da estabilidade dos defeitos é essencial para que tenhamos

Tabela 4.2: Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) (eV) para os defeitos intrínsecos no PbTe, bulk e nanofio. Os índices dos sítios estão indicados na figura 4.1.

Sítio	V_{Pb}		V_{Te}		Pb_{Te}		Te_{Pb}	
	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}
A	1,82	0,30	1,67	0,19	1,83	0,07	1,95	0,06
B	1,78	0,26	1,67	0,21	1,80	0,09	1,91	0,06
C	1,80	0,27	1,67	0,20	1,81	0,08	1,59	0,38
D	1,89	0,34	1,42	0,38	1,75	0,15	1,84	0,31
E	1,87	0,30	1,54	0,27	1,77	0,11	1,74	0,29
F	1,88	0,27	1,56	0,27	1,75	0,11	1,49	0,45
G	1,56	0,41	1,30	0,28	1,75	0,24	1,50	0,33
H	1,76	0,26	1,49	0,25	1,71	0,22	1,20	0,68
I	1,80	0,26	1,50	0,23	1,72	0,22	1,15	0,69
J	1,86	0,44	1,35	0,32	1,66	0,22	1,03	0,73
Bulk	1,95	0,07	1,84	0,03	1,82	0,01	1,61	0,00

uma descrição adequada desses sistemas.

No nanofio os sítios mais estáveis apresentam energias de formação menores do que no *bulk*, sendo observada para todos os defeitos estudados uma preferência pelos sítios da superfície do nanofio. Nos sítios do centro do nanofio as energias de formação são semelhantes às obtidas no *bulk*, podendo ser maiores em alguns casos. Isso indica que a probabilidade de defeitos intrínsecos serem observados no centro do nanofio é muito pequena.

Na tabela 4.2 podemos ver que ambas as vacâncias possuem energia de formação mais baixa quando localizadas no sítio G, cuja coordenação do átomo removido é 4. Já os antissítios são energeticamente mais favoráveis no sítio J, que por sua vez apresenta coordenação 5. Comparando as energias de formação nos diferentes sítios, vemos que há uma tendência maior para os antissítios migrarem para a superfície

do nanofio do que nas vacâncias, especialmente para o antissítio Te_{Pb} .

Diferente do *bulk* onde as energias de relaxação são pequenas e portanto não há uma mudança significativa nas posições atômicas, no nanofio espera-se que ocorra uma influência maior dos defeitos nas vizinhanças do sítio do defeito. Isso se justifica ao compararmos as energias de relaxação no nanofio e no *bulk*, onde observa-se que esses valores são muito maiores no nanofio.

Na figura 4.12 são apresentadas as posições atômicas do nanofio de PbTe na presença das vacâncias de Pb e Te, considerando o sítio onde o defeito é mais estável. Para a V_{Pb} observamos que os átomos de Te cuja ligação com o átomo de Pb removido era ao longo da direção de crescimento se afastam do sítio do defeito de $0,50 \text{ \AA}$. Isso faz com que os átomos de Pb que são segundos vizinhos do sítio do defeito também tenham as suas posições alteradas, e com isso a distância de ligação Pb-Te ao longo da direção perpendicular a (001) também muda, diminuindo de $0,11 \text{ \AA}$. Já a distância de ligação Pb-Te ao longo da direção de crescimento diminui em $0,37 \text{ \AA}$.

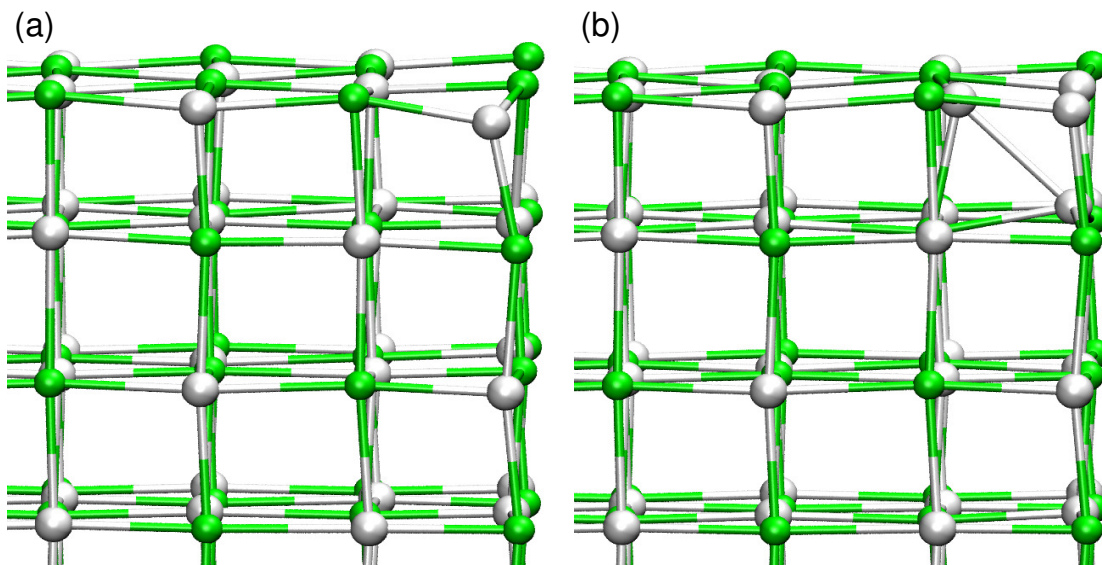


Figura 4.12: Posições atômicas após a relaxação das vacâncias de (a) Pb e de (b) Te no nanofio de PbTe. As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Te.

Para a V_{Te} observamos um cenário diferente. Os dois átomos de Pb cuja ligação com o átomo de Te removido para formar a vacância era ao longo da direção per-

pendicular à direção de crescimento, movem-se um em direção ao outro como pode ser visto na parte (b) da figura 4.12. A distância Pb-Pb entre esses átomos passa a ser de $3,44 \text{ \AA}$ após a relaxação, ou seja, $0,77 \text{ \AA}$ menor que a observada antes da relaxação. Isso indica que há uma reconstrução das ligações quebradas devido à V_{Te} , resultando em uma ligação Pb-Pb.

Na figura 4.13 apresentamos as posições atômicas após a relaxação para os antissítios Pb_{Te} e Te_{Pb} , ambos no sítio mais estável (sítio J). Observamos que após a relaxação o átomo de Pb_{Te} se afasta de $0,50 \text{ \AA}$ ao longo da normal a superfície do nanofio. Podemos ver também que o átomo de Pb vizinho ao defeito e que está mais próximo do centro do nanofio se move em direção ao antissítio, o mesmo ocorrendo para o átomo vizinho que está localizado na superfície e possui coordenação 4. O deslocamento desses átomos é $0,29 \text{ \AA}$, de maneira que a distância Pb-Pb entre o antissítio e esses dois átomos é de $3,40 \text{ \AA}$ após a relaxação, $0,21 \text{ \AA}$ menor que a distância observada antes da relaxação do nanofio.

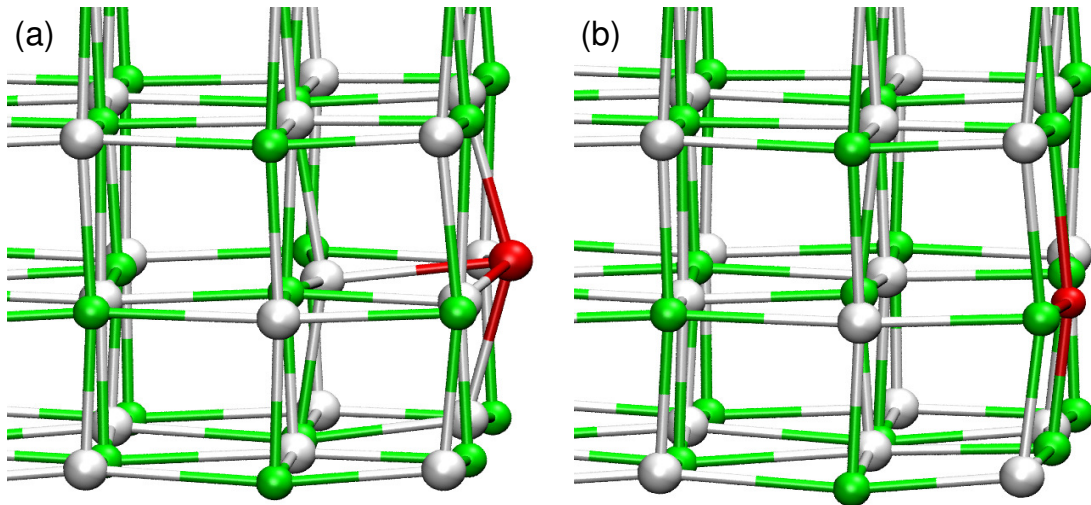


Figura 4.13: Posições atômicas após a relaxação dos antissítios (a) Pb_{Te} e de (b) Te_{Pb} no nanofio de PbTe. As esferas brancas representam os átomos de Pb, e as esferas verdes os átomos de Te. Para facilitar a visualização os antissítios são representados na cor vermelha.

Para o antissítio Te_{Pb} , os maiores efeitos nas posições atômicas após a relaxação são observados no Te_{Pb} e no átomo de Te vizinho que não se encontra na superfície

do nanofio. Esses átomos se afastam entre si, de maneira que a distância entre eles que antes da relaxação era de $3,12 \text{ \AA}$, passa a ser de $3,73 \text{ \AA}$. Isso indica uma quebra na ligação Te-Te entre esses átomos, significando que o Te_{Pb} fica ligado a 4 átomos de Te após a relaxação.

A exemplo do que foi feito para o PbSe, calculamos as energias de formação dos defeitos no PbTe para estados de carga diferentes do neutro (estados carregados). Para isso utilizamos a equação:

$$E^f(X) = E(PbTe : X) - E(PbTe) - n_{Pb}\mu_{Pb} - n_{Te}\mu_{Te} + q^n(\epsilon_v + E_F + \Delta) \quad (4.4)$$

onde as grandezas envolvidas são as mesmas descritas anteriormente nas equações 4.2 e 4.3. As energias de formação dos defeitos no nanofio de PbTe são apresentadas na figura 4.14.

Para as vacâncias as energias de formação dos estados carregados apresentam resultados semelhantes no *bulk* e no nanofio, sendo a V_{Pb} mais estável no estado de carga q^{-2} (dois elétrons a mais no sistema), e a V_{Se} no estado de carga q^{+2} (dois elétrons a menos no sistema). Para a V_{Pb} no nanofio quando tivermos altas concentrações de dopantes do tipo *p*, o estado de carga q^{+2} deve ser observado. Já para a V_{Se} no nanofio o estado de carga q^{+2} será o único observado, independente do tipo de dopagem.

Para os antissítios Pb_{Te} e Te_{Pb} no *bulk* o estado de carga q^{+2} é o mais estável, mesmo se o nível de Fermi estiver ressonante com a BV ou com a BC. Já no nanofio temos uma situação diferente da observada no *bulk*, como pode ser visto nas partes (c) e (d) da figura 4.14. No caso do antissítio Te_{Pb} o estado de carga neutro é o mais estável na região do *gap* de energia, exceto se o nível de Fermi estiver próximo ao VBM. Neste caso o estado de carga q^{+2} é o mais estável, e portanto quando tivermos uma dopagem do tipo *p* esse será o estado observado. Para que o estado de carga q^{-2} seja observado devemos ter uma alta dopagem do tipo *n*, de maneira que o nível de Fermi esteja ressonante com a BC e em energias bem mais altas que o CBM.

O fato do defeito carregado e no estado de carga neutro apresentar energia de formação menor no mesmo sítio não é válido para o Pb_{Te} , conforme podemos observar na parte (c) da figura 4.14. Para o estado de carga neutro a energia de formação

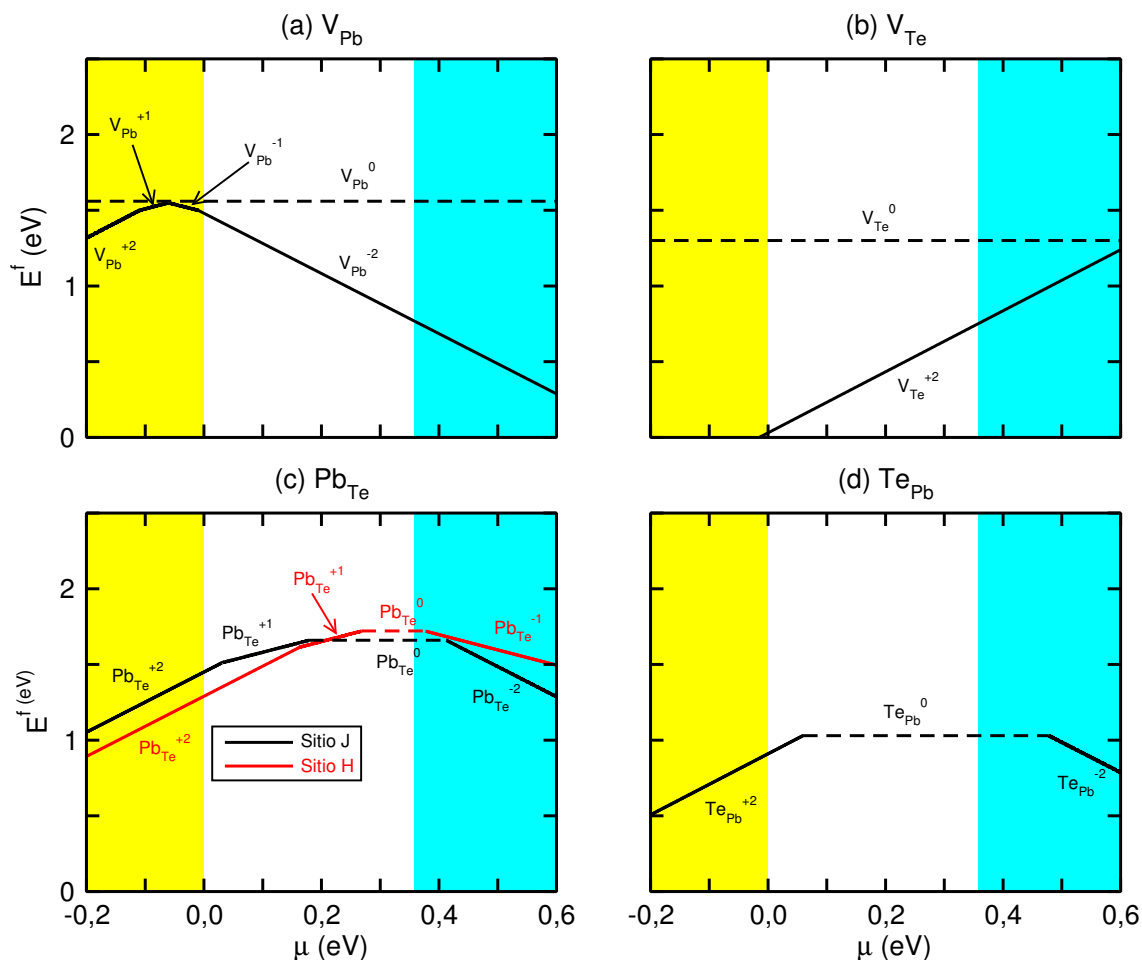


Figura 4.14: Energias de formação dos estados de carga dos defeitos intrínsecos (a) V_{Pb} , (b) V_{Te} , (c) Pb_{Te} , e (d) Te_{Pb} no nanofio de PbTe, calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam a energia de formação dos estados de carga neutros.

é mais baixa quando o antissítio se localiza no sítio J, e se o nível de Fermi estiver com energia próximo do CBM esse estado de carga será o de mais baixa energia. Uma alta dopagem do tipo n fará com que o nível de Fermi esteja ressonante com a BC, e nesse caso o estado de carga q^{-2} no sítio J será o de mais baixa energia.

Agora se o nível de Fermi estiver com energia próximo ao VBM os estados de carga positivos são os mais estáveis, e teremos uma situação diferente da observada nos outros defeitos. Nesse caso não será o sítio J que terá a menor energia de formação mas sim o sítio H, contudo ambos sítios são da superfície do nanofio (ver figura 4.1). Assim dependendo da dopagem (tipo p ou tipo n) o antissítio Pb_{Te}

poderá ser observado em sítios diferentes, mas sempre na superfície do nanofio.

Dessa forma caracterizamos a influência de vacâncias e antissítios nas propriedades estruturais do PbTe: *bulk* e nanofio, analisando a estabilidade desses defeitos através do cálculo da energia de formação. Na próxima seção faremos a análise da influência desses defeitos nas propriedades eletrônicas do PbTe, tanto no *bulk* quanto no nanofio.

4.2.1 Propriedades eletrônicas

Nessa seção vamos analisar a influência de defeitos intrínsecos nas propriedades eletrônicas do PbTe, comparando os resultados no *bulk* e no nanofio afim de verificar se há um efeito do confinamento quântico nas propriedades eletrônicas. Da mesma forma que procedemos para o PbSe, vamos avaliar o efeito da interação spin-órbita nos níveis que são introduzidos pelos defeitos.

Vamos iniciar essa discussão pelo *bulk*, onde calculamos a estrutura de bandas do PbTe na presença de defeitos intrínsecos. Os resultados são apresentados na figura 4.15, onde podemos comparar a estrutura de bandas do sistema com defeito com a estrutura de bandas do sistema pristino.

No caso da V_{Pb} observamos um nível bidegenerado localizado na BV, próximo ao VBM. Quando incluímos a interação spin-órbita (parte (b') da figura 4.15) ocorre a quebra da degenerescência desse nível, ocasionando uma maior dispersão. Apesar dessa influência, as características do sistema são as mesmas incluindo ou não a interação spin-órbita, visto que em ambos os casos o nível de Fermi está ressonante com a BV, caracterizando um semiconductor do tipo *p*.

Já quando a V_{Te} está presente o nível de Fermi está ressonante com a BC, tanto no cálculo sem spin-órbita quanto quando incluímos essa interação. Observamos um nível de defeito na região de energia do *gap*, e podemos perceber que quando a interação spin-órbita é incluída esse nível passa a estar localizado em energias menores. Isso indica que esse nível é originário dos átomos de Pb, o que é confirmado pela análise da PDOS onde observamos que o nível de defeito se origina principalmente dos orbitais *p* dos átomos de Pb vizinhos ao sítio da V_{Te} .

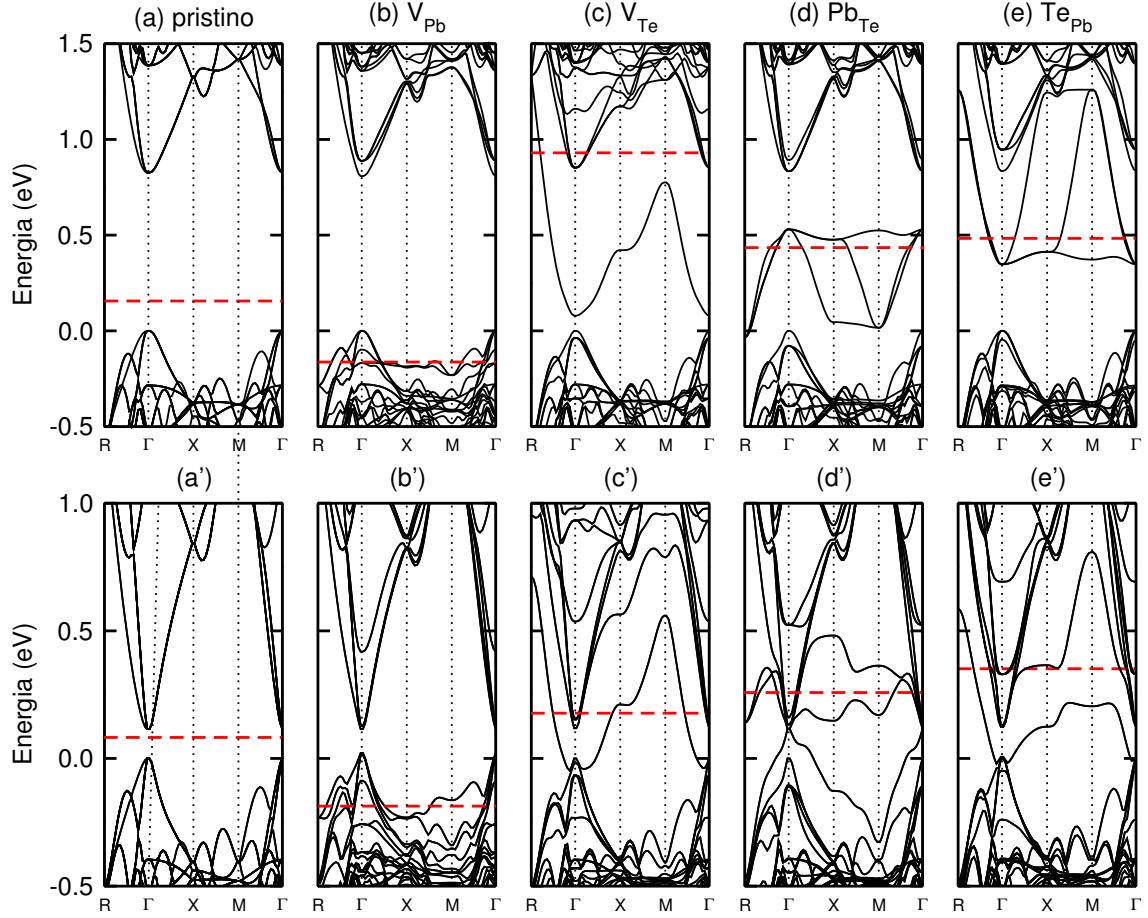


Figura 4.15: Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no *bulk* de PbTe. Os índices sem (com) apóstrofe indicam os cálculos sem (com) spin-órbita para (a) *bulk* pristino, (b) V_{Pb} , (c) V_{Te} , (d) Pb_{Te} , e (e) Te_{Pb} , calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

Comparandos os nossos resultados para vacâncias no *bulk* de PbTe com dados existentes na literatura, vemos que estes estão em bom acordo. Utilizando o modelo de Slater-Koster, [82] Parada e Pratt [83] já haviam observado que a V_{Pb} introduz dois buracos na BV, resultando em um semiconductor do tipo p . Observaram também que a V_{Te} introduz dois elétrons na BC, de modo que o sistema possui características de um semiconductor do tipo n . Esse método no entanto não leva em conta a relaxação autoconsistente dos estados eletrônicos, fazendo com que a localização dos níveis de defeito devido a V_{Te} não seja bem descrita.

Trabalhos mais recentes deram nova luz a essa discussão, descrevendo de ma-

neira mais acurada as propriedades eletrônicas do PbTe na presença de vacâncias. Utilizando uma metodologia similar a que empregamos em nosso trabalho, Ahmad e colaboradores descreveram a posição dos níveis de defeito introduzidos pelas vacâncias. [84] No entanto, este trabalho não considerou o efeito da relaxação atômica, efeito esse incluído em um trabalho de Hoang e colaboradores, [81] e cujos resultados são similares aos que obtivemos.

A influência da interação spin-órbita é mais importante quando antissítios estão presentes, pois como podemos ver na figura 4.15, o fato de incluirmos ou não essa interação não influi apenas na posição do nível de defeito, mas modifica as características do material. Para ambos os antissítios, observamos três níveis de defeito localizados no *gap* de energia, onde o nível de Fermi cruza estes defeitos caracterizando esses sistemas como metálicos. Quando a interação spin-órbita é incluída o nível de Fermi passa a ser ressonante com a BC, e o PbTe na presença dos antissítios Pb_{Te} e Te_{Pb} é um semicondutor do tipo n . Isso mostra que além da significativa influência da interação spin-órbita no *gap* de energia do sistema pristino, é fundamental que levemos em conta essa interação ao estudar defeitos no PbTe.

Uma vez caracterizada a influência dos defeitos intrínsecos nas propriedades eletrônicas do *bulk* de PbTe, passamos a analisar como esses defeitos influenciam as propriedades eletrônicas do nanofio de PbTe. Na figura 4.16 apresentamos as estruturas de bandas do nanofio de PbTe na presença de defeitos intrínsecos, comparando o cálculo sem spin-órbita com os resultados obtidos quando essa interação é incluída.

Comparando as partes (a) e (a') da figura 4.16 aos resultados obtidos no *bulk*, podemos perceber que a V_{Pb} introduz um nível de defeito não ocupado localizado no *gap* de energia. Isso caracteriza o nanofio de PbTe na presença da V_{Pb} como um semicondutor, da mesma forma que ocorre no *bulk*. No entanto no *bulk* observamos um caráter de semicondutor do tipo p , enquanto que no nanofio devido ao confinamento quântico o nível de Fermi está localizado no *gap*.

Calculando a densidade de carga na região de energia do nível de defeito, obtemos que esta se localiza principalmente nos átomos de Te vizinhos ao sítio da V_{Pb} ,

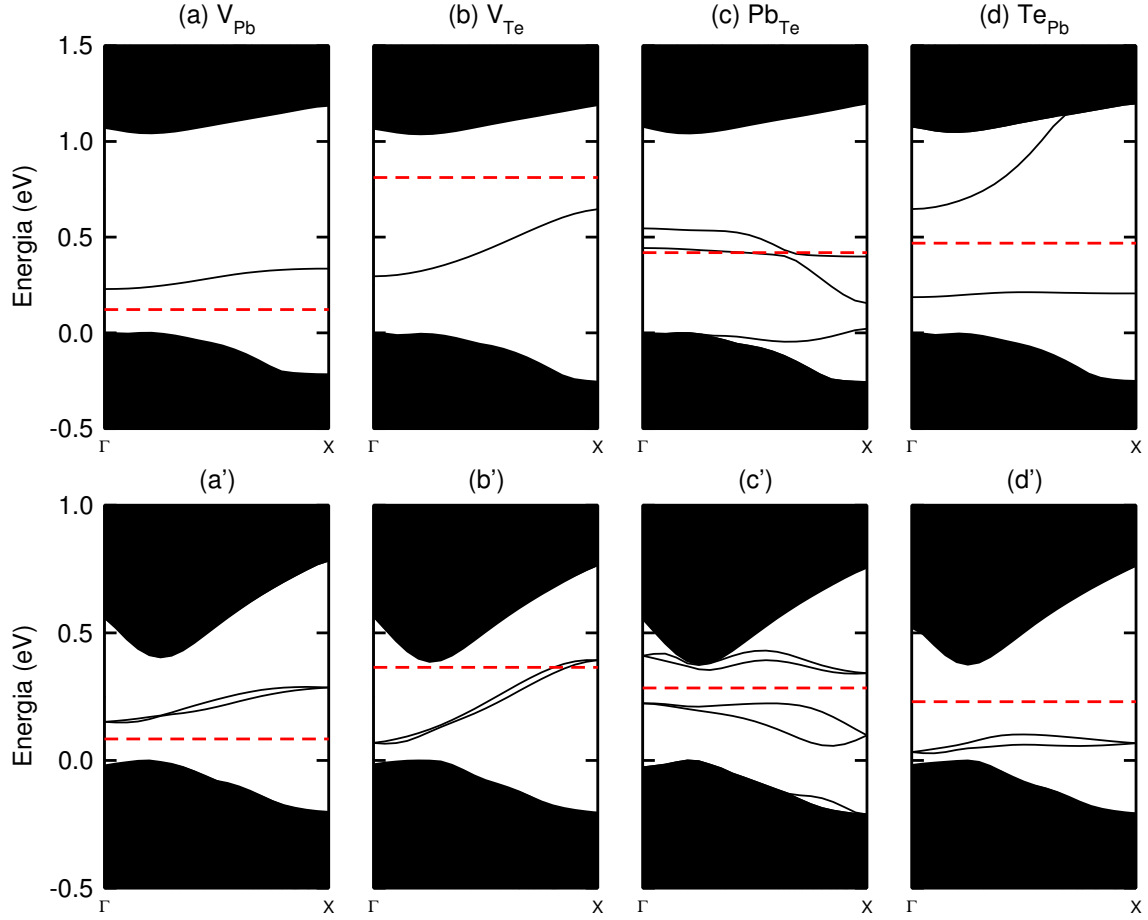


Figura 4.16: Estruturas de bandas dos defeitos intrínsecos no nanofio de PbTe. Os índices sem (com) apóstrofe indicam os cálculos sem (com) spin-órbita para (a) V_{Pb} , (b) V_{Te} , (c) Pb_{Te} , e (d) Te_{Pb} , calculadas nos sítios mais estáveis. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

conforme podemos ver na figura 4.17(a). Isso faz com que a interação spin-órbita apresente pouca influência na posição do nível de defeito, fazendo com que o material mantenha as características de semicondutor.

Para a V_{Te} observamos que a inclusão da interação spin-órbita altera as características do material. No cálculo sem spin-órbita, há um nível de defeito bidengenerado localizado no *gap* e com valores de energia menores que a energia de Fermi, tratando-se portanto de um semicondutor. A interação spin-órbita faz com que esse nível de defeito tenha valores mais baixos de energia, e além disso observamos que o nível de Fermi cruza esse nível fazendo com que o sistema tenha características

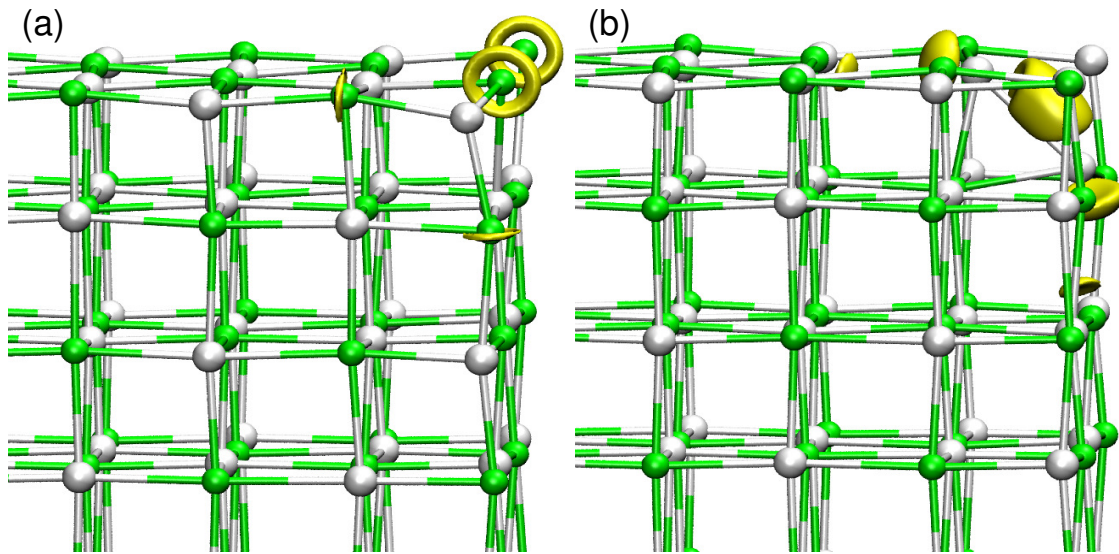


Figura 4.17: Densidades de carga para os níveis de defeito da (a) V_{Pb} e da V_{Te} calculadas no ponto Γ , utilizando uma isosuperfície de $0,04 e/\text{\AA}^3$.

metálicas.

Comparando os resultados da V_{Te} no nanofio com os obtidos para o *bulk*, vemos que novamente o confinamento quântico tem um efeito importante. No *bulk* o sistema possui sempre características de semiconductor do tipo n , independente de incluirmos ou não a interação spin-órbita. As diferenças no nanofio já aparecem no cálculo sem spin-órbita, visto que o nível de Fermi está localizado no *gap* de energia e não ressonante com a BC como ocorre para o *bulk*. Quando a interação spin-órbita é incluída essa diferença é ainda mais evidente, pois o nanofio na presença da V_{Te} passa a ter características metálicas nesse caso. Dessa forma podemos ver que a influência da interação spin-órbita no PbTe na presença da V_{Te} é diferente no *bulk* e no nanofio.

Na figura 4.17(b) podemos ver que a densidade de carga calculada na região de energia do nível de defeito está localizada nos átomos de Pb vizinhos a V_{Te} , o que já era esperado devido a grande influência da interação spin-órbita nesse nível. Outro detalhe interessante é a concentração de densidade de carga na região entre os dois átomos de Pb que se aproximam após a relaxação, o que evidencia a formação

de uma ligação Pb-Pb entre esse átomos, confirmando o que havíamos suposto na análise das propriedades estruturais.

Até aqui analisamos a influência de vacâncias nas propriedades eletrônicas do PbTe apenas para estados de carga neutros, mas conforme vimos na seção anterior (ver figura 4.14) a V_{Pb} é mais estável no estado de carga q^{-2} e a V_{Te} no estado de carga q^{+2} . Calculamos as estruturas de bandas para os estados de carga mais estáveis afim de verificar se há uma mudança em relação ao observado no estado de carga neutro, sendo os resultados apresentados na figura 4.18.

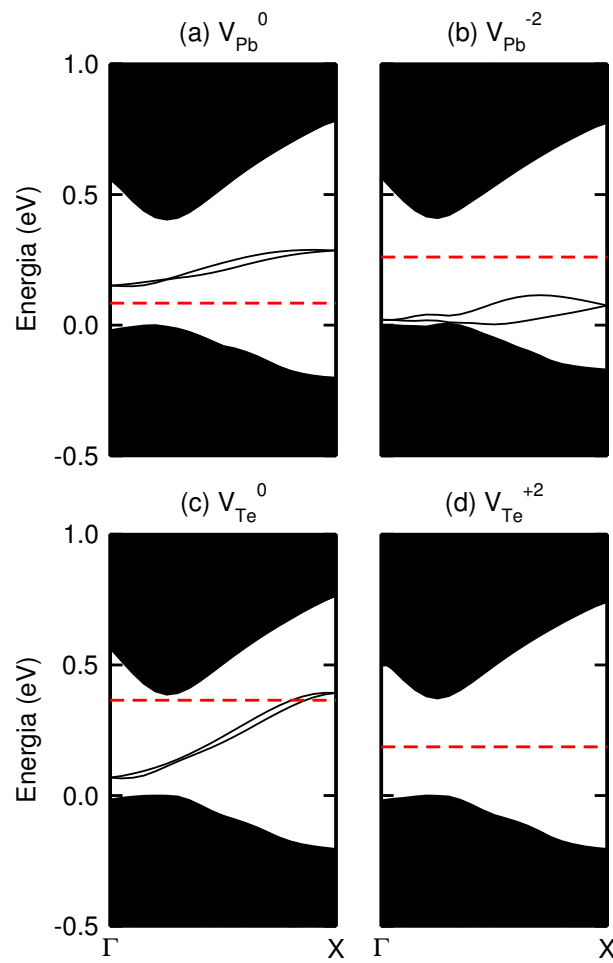


Figura 4.18: Estruturas de bandas para as vacâncias no nanofio de PbTe. Em (a) para a V_{Pb} no estado de carga neutro, em (b) para a V_{Pb} no estado de carga q^{-2} , em (c) para a V_{Te} no estado de carga neutro, e em (d) para a V_{Te} no estado de carga q^{+2} . As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

Quando a V_{Pb} está no estado de carga q^{-2} significa que adicionamos dois elétrons ao sistema, e como podemos perceber comparando as partes (a) e (b) da figura 4.18 há uma mudança significativa na estrutura de bandas do sistema carregado em relação ao sistema neutro. Os elétrons que são adicionados ao sistema ocupam os dois níveis de defeito vazios, de modo que o nível de Fermi passa a se localizar em valores mais altos de energia. No entanto essas mudanças na estrutura de bandas não alteram as características semicondutoras do material.

Já para a V_{Te} no estado de carga q^{+2} , onde dois elétrons são removidos do sistema, as mudanças nas propriedades eletrônicas comparado ao sistema neutro são mais drásticas. Comparando as partes (c) e (d) da figura 4.18, podemos perceber que o sistema carregado é um semicondutor, diferente do observado para o sistema neutro que exibe características metálicas. Isso ocorre porque os níveis de defeito parcialmente ocupados no sistema carregado passam a ser níveis vazios quando dois elétrons são removidos, e como não há mais níveis cruzando o nível de Fermi o sistema deixa de ser metálico. Para complementar a discussão, uma análise da PDOS para a V_{Te} no estado de carga q^{+2} mostra que os níveis de defeito estão localizados na BC, o que é coerente visto que se tratam de níveis não ocupados.

Os resultados no nanofio são similares aos obtidos para o *bulk*, onde tanto para a V_{Pb} no estado de carga q^{-2} quanto para a V_{Te} no estado de carga q^{+2} o nível de Fermi está localizado no *gap* de energia. Como em ambos os casos nenhum nível cruza o nível de Fermi, o sistema mantém o caráter semicondutor da mesma maneira que ocorre para esses defeitos carregados no nanofio.

Agora voltaremos a nossa atenção para a influência dos antissítios nas propriedades eletrônicas do nanofio de PbTe. Quando analisamos a estrutura de bandas para o antissítio Pb_{Te} sem incluir a interação spin-órbita (parte (c) da figura 4.16, observamos níveis de defeito que cruzam o nível de Fermi, e portanto o sistema apresenta características metálicas. Ao incluir os efeitos da interação spin-órbita um cenário diferente é observado, como podemos ver na parte (c') da figura 4.16. Devido a quebra da degenerescência dos níveis de defeito não há níveis cruzando o nível de Fermi, e assim o material recupera as características de semicondutor do

sistema pristino. Como vimos anteriormente uma situação semelhante é observada no *bulk*, sendo a única diferença em relação ao nanofio que ao incluir a interação spin-órbita o nível passa a ser ressonante com a BC, o que caracteriza o material como um semiconductor do tipo n .

Afim de verificar qual a origem dos níveis de defeito introduzidos pelo antissítio Pb_{Te} no nanofio, calculamos a densidade de carga na região de energia onde esses níveis estão localizados. Na figura 4.19 vemos que tanto para o nível de defeito ocupado quanto para o vazio, a densidade de carga está localizada principalmente no Pb_{Te} . Como o átomo de Pb apresenta uma grande influência da interação spin-órbita, isso acarreta uma mudança significativa tanto na localização quanto na dispersão dos níveis de defeito introduzidos pelo antissítio Pb_{Te} .

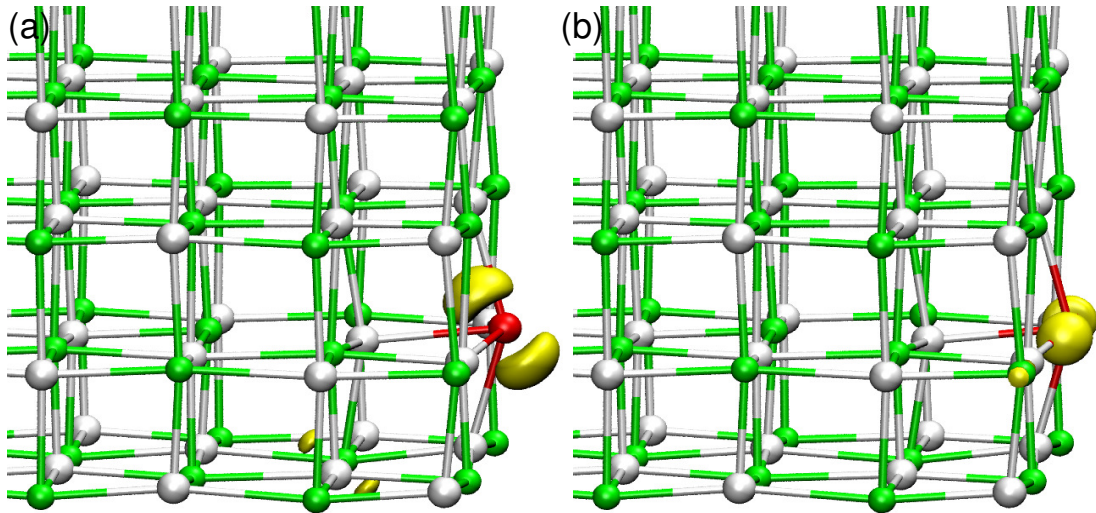


Figura 4.19: Densidades de carga para os níveis de defeito do antissítio Pb_{Te} localizados próximo ao nível de Fermi. Em (a) a densidade de carga para o nível de defeito ocupado, e em (b) para o nível de defeito não ocupado. Em ambos os casos utilizamos uma isosuperfície de $0,01 e/\text{Å}^3$, e as densidades foram obtidas para o ponto Γ .

Considerando o sítio J não só o estado de carga neutro será observado, mas também o estado de carga q^{-2} como vimos na figura 4.14. Na mesma figura podemos notar que os estados de carga positivos também serão observados, mas nesse caso apresentam menor energia de formação no sítio H. Assim temos que analisar a

estrutura de bandas para esses casos, comparando com a estrutura de bandas do sistema neutro (q^0).

Na figura 4.20 apresentamos as estruturas de bandas para os estados carregados mais estáveis. Comparando a banda do estado de carga q^{-2} no sítio J com o sistema neutro, podemos ver que para o sistema carregado o nível de Fermi cruza os níveis de defeito. Isso significa que esse sistema com dois elétrons a mais passa a ter características metálicas, diferente do que é observado para o sistema neutro onde temos um semicondutor.

Analisando agora as estruturas de bandas dos estados de carga positivos no sítio H, observamos que a dispersão dos níveis de defeito é diferente do que é observado para o estado de carga neutro no sítio J. Além disso, no caso do estado de carga q^{+1} o nível de Fermi cruza os níveis de defeito, e portanto o sistema é metálico. Isso não ocorre para o estado de carga q^{+2} , onde o sistema volta a ter características de semicondutor.

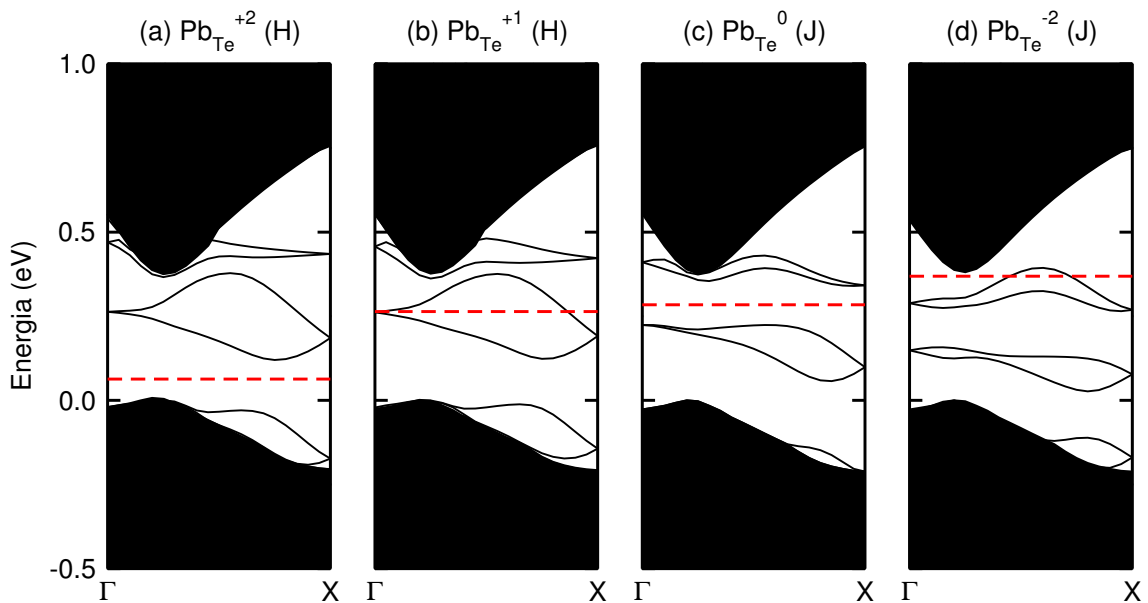


Figura 4.20: Estruturas de bandas do antissítio Pb_{Te} nanofio de PbTe, sendo em (a) para o estado de carga q^{+2} e em (b) para o estado de carga q^{+1} , ambos no sítio H. Em (c) o estado de carga neutro e em (d) o estado de carga q^{-2} , ambos no sítio J. As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

Essa análise mostra que o antissítio Pb_{Te} influencia fortemente as propriedades eletrônicas do nanofio de PbTe, e dependendo do sítio e do estado de carga mais estável as características do material serão diferentes. Em outras palavras, de acordo com a posição do nível de Fermi poderemos ter um sistema semiconductor ou um sistema metálico.

Por fim analisamos a influência do antissítio Te_{Pb} na estrutura de bandas do nanofio de PbTe. Na figura 4.16(d) vemos que no cálculo sem spin-órbita há dois níveis de defeito (bidegenerados) localizados no *gap*, sendo um ocupado e um vazio. Já discutimos anteriormente que a interação spin-órbita no PbTe afeta principalmente o CBM, e isso faz com que o nível vazio passe a se localizar na BC quando essa interação é incluída.

No VBM o efeito de spin-órbita não é tão significativo, e como podemos perceber ao comparar as partes (d) e (d') da figura 4.16 os níveis de defeito ocupados também não apresentam uma mudança significativa devido a esse efeito, continuando localizados no *gap* quando o spin-órbita é incluído. Como o nível de Fermi não cruza nenhum nível de defeito, o sistema mantém as características semicondutoras quando incluímos a interação spin-órbita.

Calculamos a densidade de carga na região de energia dos níveis de defeito ocupados, considerando apenas o ponto Γ . Como podemos ver na figura 4.21 a densidade de carga se localiza principalmente no antissítio Te_{Pb} , o que está de acordo com o fato de que esses níveis apresentam pouca influência devido a interação spin-órbita.

Como vimos na discussão das propriedades estruturais, o antissítio Te_{Pb} não é observado apenas no estado de carga neutro mas também no estado de carga q^{+2} . Calculamos a estrutura de bandas para esse estado de carga conforme apresentado na figura 4.22, onde observamos que devido ao fato de termos dois elétrons a menos no sistema os níveis de defeito que antes estavam ocupados passam a estar vazios. Isso faz com que o nível de Fermi se localize em valores menores de energia, e não cruze nenhum nível. Assim o sistema recupera as características semicondutoras quando dois elétrons são removidos.

Vimos também que para altas dopagens do tipo n o antissítio Te_{Pb} no nanofio

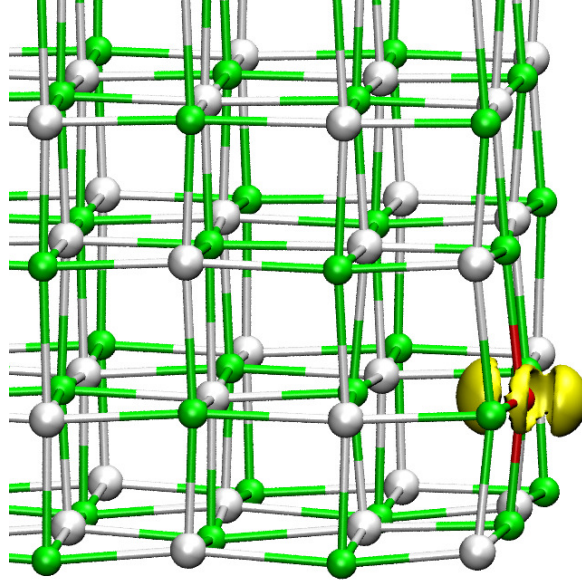


Figura 4.21: Densidade de carga para o nível de defeito do antissítio Te_{Pb} , calculada no ponto Γ onde utilizamos uma isosuperfície de $0,04 e/\text{\AA}^3$.

de PbTe será observado no estado de carga q^{-2} , ou seja, quando temos dois elétrons a mais no sistema. Esses elétrons ocupam níveis na BC fazendo com que o nível de Fermi esteja ressonante com a BC, conforme apresentado na figura 4.22. Temos portanto um sistema com características de semicondutor do tipo n , da mesma forma que havíamos observado para o antissítio Te_{Pb} no *bulk*.

Assim caracterizamos a influência de defeitos do tipo vacâncias e antissítios nas propriedades estruturais do PbTe: *bulk* e nanofio. Comparamos as energias de formação e relaxação no *bulk* e no nanofio, e no caso do nanofio estabelecemos quais os sítios mais estáveis para que os defeitos sejam observados. Mostramos também que esses defeitos podem ser observados em estados de carga diferentes do neutro, e que devido a abertura do *gap* alguns estados de carga que não são observados no *bulk* são observados no nanofio.

Por fim analisamos como a estrutura de bandas é influenciada pelos defeitos, comparando a influência no *bulk* e no nanofio. Além disso verificamos a diferença nas propriedades eletrônicas dos defeitos carregados (quando mais estáveis que o

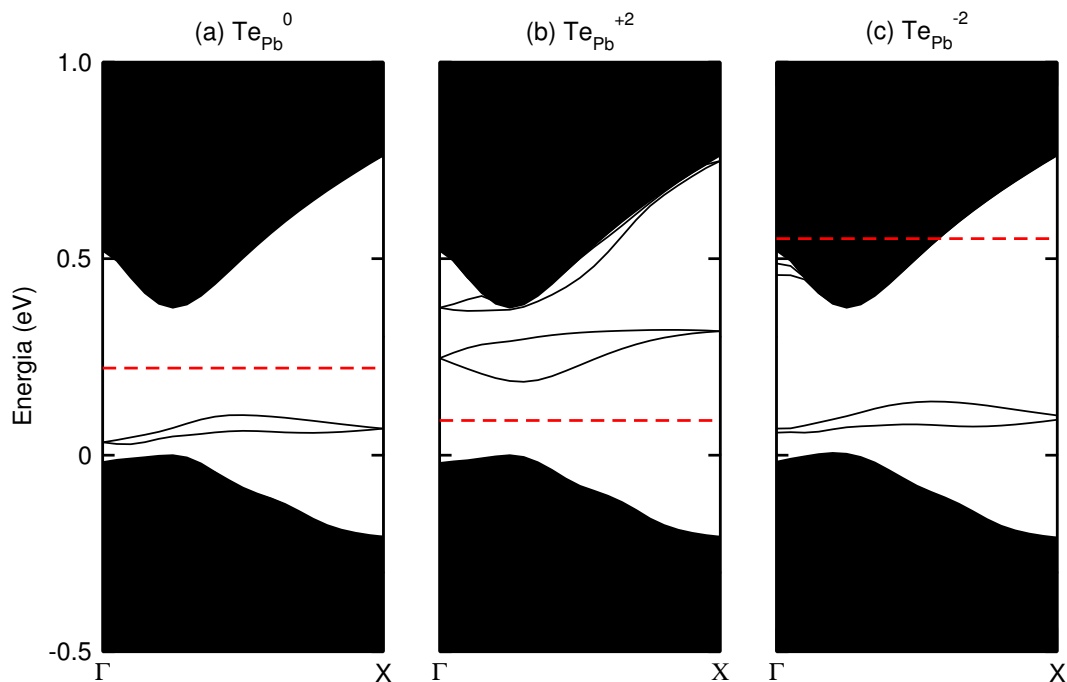


Figura 4.22: Estruturas de bandas do antissítio Te_{Pb} nanofio de PbTe, em (a) para o estado de carga neutro, em (b) para o estado de carga q^{+2} , e em (c) para o estado de carga q^{-2} . As linhas horizontais tracejadas representam o nível de Fermi.

estado neutro) comparadas as obtidas para os defeitos no estado neutro. Na próxima sessão faremos uma comparação dos resultados para defeitos intrínsecos no PbSe e no PbTe.

4.3 Conclusões do capítulo

Vimos neste capítulo que defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios) influenciam de maneira diferente as propriedades estruturais e eletrônicas do PbSe e PbTe. No *bulk* de PbSe as vacâncias apresentam uma energia de formação menor que a dos antissítios, no *bulk* de PbTe observamos um cenário distinto, visto que os antissítios são mais favoráveis energeticamente do que as vacâncias.

Quando ocorre o confinamento quântico o antissítio Se_{Pb} , que no *bulk* de PbSe apresenta a maior energia de formação, passa a ser o defeito mais favorável energeticamente. Isso se deve a alta energia de relaxação observada para esse defeito (em

torno de $1eV$). Já no nanofio de PbTe, o antissítio Te_{Pb} continua sendo o defeito mais estável a exemplo do que é observado no *bulk*, mas as vacâncias apresentam uma energia de relaxação maior que a do antissítio Pb_{Te} . Isso faz com que no nanofio as vacâncias sejam mais favoráveis energeticamente que o antissítio Pb_{Te} , de modo diverso ao observado no *bulk*.

Para a maior parte dos defeitos em nanofios de PbSe e PbTe observamos uma preferência energética pelo sítios da superfície, exceto para a V_{Pb} e o Pb_{Se} no nanofio de PbSe cujos sítios com menor energia de formação se localizam no centro do nanofio. Porém a diferença de energia é pequena e podemos inferir que estes defeitos deverão ser igualmente prováveis ao longo de todo o diâmetro do nanofio.

Na parte eletrônica a diferença mais pronunciada ocorre quando comparamos a influência do antissítio Se_{Pb} no PbSe e do antissítio Te_{Pb} no PbTe, onde no *bulk* o Se_{Pb} introduz um caráter de semiconductor do tipo p , enquanto que o Te_{Pb} introduz um caráter de semiconductor do tipo n . Já quando ocorre o confinamento quântico observamos um efeito similar dos dois antissítios, visto que tanto o Se_{Pb} no nanofio de PbSe quanto o antissítio Te_{Pb} no nanofio de PbTe mantém o caráter semiconductor do sistema, com o nível de Fermi localizado no *gap* de energia. Estes resultados estão sendo condensados na forma de um artigo que deverá ser submetido para publicação ainda no primeiro semestre de 2013.

Do ponto de vista das propriedades termoelétricas, os defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe e PbTe se mostram uma alternativa promissora para aumentar a eficiência termoelétrica desses materiais, especialmente os que modificam a densidade de estados eletrônicos nas proximidades do VBM e do CBM. A influência dos defeitos intrínsecos nas propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe e PbTe serão discutidas em detalhes no capítulo 6.

Capítulo 5

Dopagem de nanofios de PbSe e PbTe com elementos do Grupo III

O termo impureza em física significa que temos a presença de elementos diferentes daqueles que compõem um dado material. Muitas vezes a presença de impurezas é indesejável, mas como veremos isso nem sempre é verdade para semicondutores.

Se por um lado há a necessidade de materiais livres de impurezas, em alguns casos a presença destas pode ser vantajoso do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Isso gera uma nova necessidade na área experimental, que é o controle das concentrações de impurezas para garantir um desempenho satisfatório. No caso específico dos materiais que estudamos, PbSe e PbTe, há uma busca crescente por dopagens com impurezas que modifiquem as propriedades eletrônicas, de tal forma que a eficiência termoelétrica dos materiais dopados seja superior a observada no sistema não dopado ou pristino (livre de impurezas).

A dopagem de PbSe e PbTe com elementos do grupo III da tabela periódica (alumínio (Al), gálio (Ga), índio (In) e tálio (Tl)) vêm sendo amplamente estudada, motivada principalmente pelo fato da presença dessas impurezas aumentar a eficiência termoelétrica. Os elementos do grupo III possuem três elétrons na camada de valência, com uma configuração eletrônica do tipo s^2p^1 . Quando um desses átomos substitui o Pb, o sistema ficará com um elétron a menos na camada de valência pois a configuração eletrônica do Pb é s^2p^2 , indicando que essas dopagens

devem resultar em um semicondutor do tipo p . No entanto medidas experimentais mostram que a dopagem com Al resulta em um semicondutor do tipo n , [37, 85]. Esse comportamento inesperado não encontra uma explicação nos modelos teóricos que foram propostos até aqui, sendo esta uma questão ainda em aberto.

Quanto a eficiência termoelétrica, Androulakis e colaboradores realizaram medidas experimentais das propriedades termoelétricas de PbSe dopado com Ga, In e Tl, [40] obtendo que os sistemas dopados são mais eficientes se comparados ao PbSe pristino. Em trabalhos recentes foi observado que a impureza de Al, tanto no PbSe quanto no PbTe, aumenta de forma significativa a eficiência termoelétrica desses materiais, tornando possível a obtenção de um material com boa eficiência termoelétrica e que seja um semicondutor do tipo n . [37, 85]

Se o PbSe e o PbTe na fase *bulk* dopados com elementos do grupo III já se mostram promissores quanto à eficiência termoelétrica, as dopagens nos nanofios desses materiais devem ser ainda mais promissoras, pois aliam duas condições que são favoráveis a obtenção de um material termoelétrico eficiente: a redução da dimensionalidade e a “distorção” da densidade de estados na região de energia do nível de Fermi. Por isso, é essencial conhecer a estabilidade dessas impurezas nos nanofios de PbSe e PbTe, bem como estabelecer de que forma a presença destas altera as propriedades eletrônicas desses sistemas nanoestruturados. Assim, estudamos nanofios de PbSe e PbTe dopados com Al, Ga, In e Tl. Analisamos a estabilidade dessas dopagens, a influência nas propriedades eletrônicas, e comparamos os resultados da dopagem nos nanofios com os obtidos para a dopagem no bulk. Inicialmente faremos a análise para o PbSe e na sequência estendemos a discussão para o PbTe, deixando para a seção de conclusões a comparação dos resultados obtidos para os dois materiais.

5.1 Dopagem de PbSe com elementos do grupo III

Ao estudar a dopagem de materias utilizando o método da super-célula, um

dos primeiros cuidados a serem tomados é quanto a distância entre impurezas. Em nossos cálculos consideramos sempre uma impureza por célula unitária, mas temos que ter em mente a distância que esta ficará das impurezas localizadas nas imagens periódicas da célula unitária. Para minimizar os efeitos dessas interações, utilizamos uma célula unitária de 64 átomos para o bulk, e uma célula unitária de 256 átomos para o nanofio. No caso do nanofio, vamos estudar as impurezas do grupo III em um nanofio do tipo I com diâmetro de 2.3 nm, onde dobramos o tamanho da célula unitária na direção periódica de forma a minimizar a interação entre impurezas.

No nanofio temos 10 sítios substitucionais não equivalentes, conforme mostrado na figura 5.1. O primeiro passo é analisar a energia de formação das impurezas em cada um desses sítios, estabelecendo assim se um sítio ou uma região do nanofio é energeticamente mais favorável para a dopagem. Essas energias de formação são calculadas (tanto para nanofios como no cristal) a partir da equação:

$$E^f(X_{Pb}) = E(PbSe : X_{Pb}) - E(PbSe) + \mu_{Pb} - \mu_X \quad (5.1)$$

onde $E(PbSe : X_{Pb})$ é a energia total do nanofio de PbSe com a impureza X_{Pb} , $E(PbSe)$ é a energia total do PbSe pristino, μ_{Pb} e μ_X são os potenciais químicos do Pb e da impureza X (X = Al, Ga, In e Tl) calculados na estrutura mais estável de cada átomo (fase metálica).

Na tabela 5.1 vemos que no bulk a impureza com menor energia de formação é o In_{Pb} , enquanto que no nanofio a dopagem mais favorável energeticamente é a da impureza de Al_{Pb} . No nanofio todas as impurezas apresentam energias de formação menores nos sítios da superfície (G-J), exceto o In_{Pb} que tem praticamente a mesma energia de formação no bulk e ao longo de todo o diâmetro do nanofio, indicando que a probabilidade de encontrar o In é a mesma no caroço e na superfície do nanofio. Já para as outras impurezas, percebemos uma maior probabilidade de encontrar a impureza na superfície. No caso do Al_{Pb} chama a atenção o fato dessa impureza apresentar uma energia de formação negativa no nanofio, especialmente nos sítios da superfície. Isso se deve a grande relaxação observada nesse caso, que é quantificada pela grandeza E^{relax} definida como a diferença entre a energia do sistema após a relaxação e a energia do sistema não relaxado.

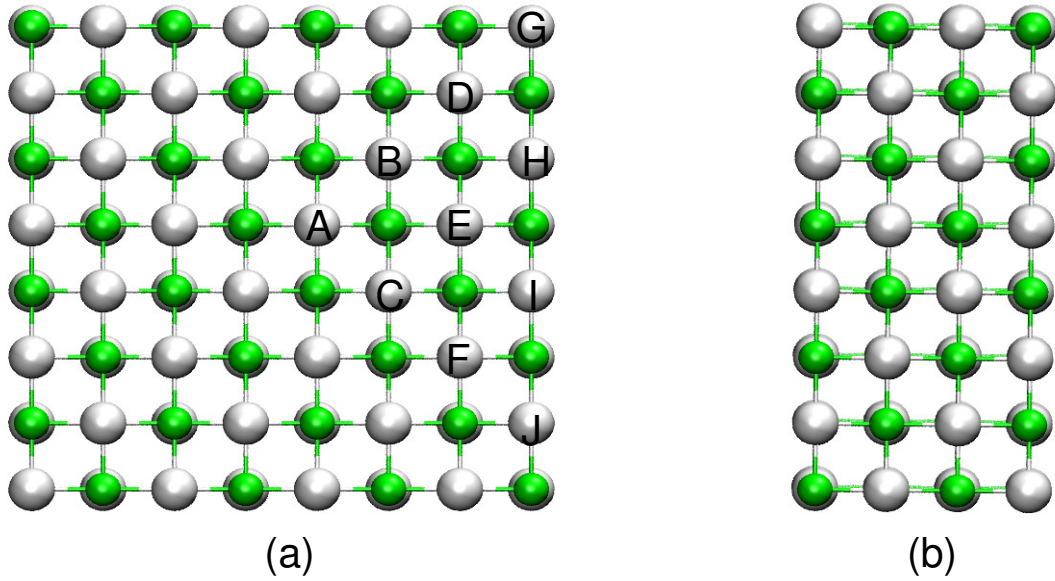


Figura 5.1: Celula unitária utilizada nos cálculos de dopagem de nanofios de PbSe e PbTe com elementos do Grupo III da tabela periódica. Em (a) os sítios substitucionais não equivalentes (A-J), e em (b) uma visão lateral da célula unitária utilizada. As esferas brancas representam os átomos de Pb e as verdes os átomos de Se ou Te para os nanofios de PbSe ou PbTe.

Os valores de E^{relax} estão diretamente associados a perturbação causada pela impureza, ou seja, quanto maior esse valor maior a relaxação atômica nas vizinhanças do sítio substitucional. Para o bulk a impureza está ligada a seis átomos de Se, que se deslocam após a relaxação de maneira diferente para cada impureza. No caso da dopagem com Al, Ga e In observamos que os átomos de Se vizinhos se aproximam do sítio substitucional, diminuindo a distância de ligação Se-impureza de $0,32\text{\AA}$ para o Al, de $0,11\text{\AA}$ para o Ga, e de $0,06\text{\AA}$ para o In. Uma situação diferente é observada na dopagem com Tl, onde os átomos de Se vizinhos à impureza se afastam desta, aumentando as distâncias de ligação Se-Tl de $0,04\text{\AA}$. Assim temos que quanto maior a energia de relaxação, maior é a diferença na distância de ligação Se-impureza comparada com a distância Se-Pb no sistema pristino.

O motivo pelo qual essa tendência é observada pode ser entendida analisando os raios de covalência dos átomos envolvidos. O átomo de Pb possui um raio de

Tabela 5.1: Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) (eV) para as impurezas do grupo III dopando PbSe, bulk e nanofio. Os índices dos sítios estão indicados na figura 5.1.

Sítio	Al		Ga		In		Tl	
	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}
A	0.31	0.52	0.77	0.16	0.42	0.06	0.72	0.06
B	0.15	0.72	0.78	0.17	0.43	0.05	0.68	0.06
C	0.21	0.68	0.78	0.17	0.42	0.05	0.70	0.07
D	-0.17	0.87	0.70	0.24	0.42	0.07	0.80	0.04
E	-0.05	0.77	0.74	0.20	0.42	0.07	0.77	0.05
F	0.15	0.74	0.74	0.21	0.42	0.06	0.76	0.05
G	-0.48	1.26	0.58	0.32	0.42	0.10	0.65	0.13
H	-0.19	0.96	0.69	0.24	0.42	0.07	0.66	0.11
I	-0.12	0.89	0.70	0.23	0.41	0.07	0.66	0.10
J	-0.22	0.98	0.66	0.28	0.40	0.09	0.71	0.08
Bulk	0.56	0.40	0.85	0.07	0.40	0.03	0.75	0.02

covalência de 147 pm , sendo que os átomos de Al, Ga e In apresentam raios de covalência menores que o do Pb, de 118 pm , 126 pm e 144 pm , respectivamente. O átomo de Tl possui um raio covalente um pouco maior que o do Pb, de 148 pm . Comparando os raios de covalência das impurezas com o do Pb e nos valendo mais uma vez da tabela 5.1, podemos concluir que quanto maior a diferença entre esses valores maior é a energia de relaxação. Também podemos observar que para uma impureza com raio de covalência menor que a do Pb a relaxação se dá de forma que os átomos de Se vizinhos se aproximam do sítio substitucional, enquanto que para uma impureza com raio de covalência maior que a do Pb os átomos vizinhos se afastam.

Conforme já mencionamos a impureza de In tem um comportamento peculiar em relação as demais impurezas, com valores de E^{rel} e por conseguinte de E^f muito

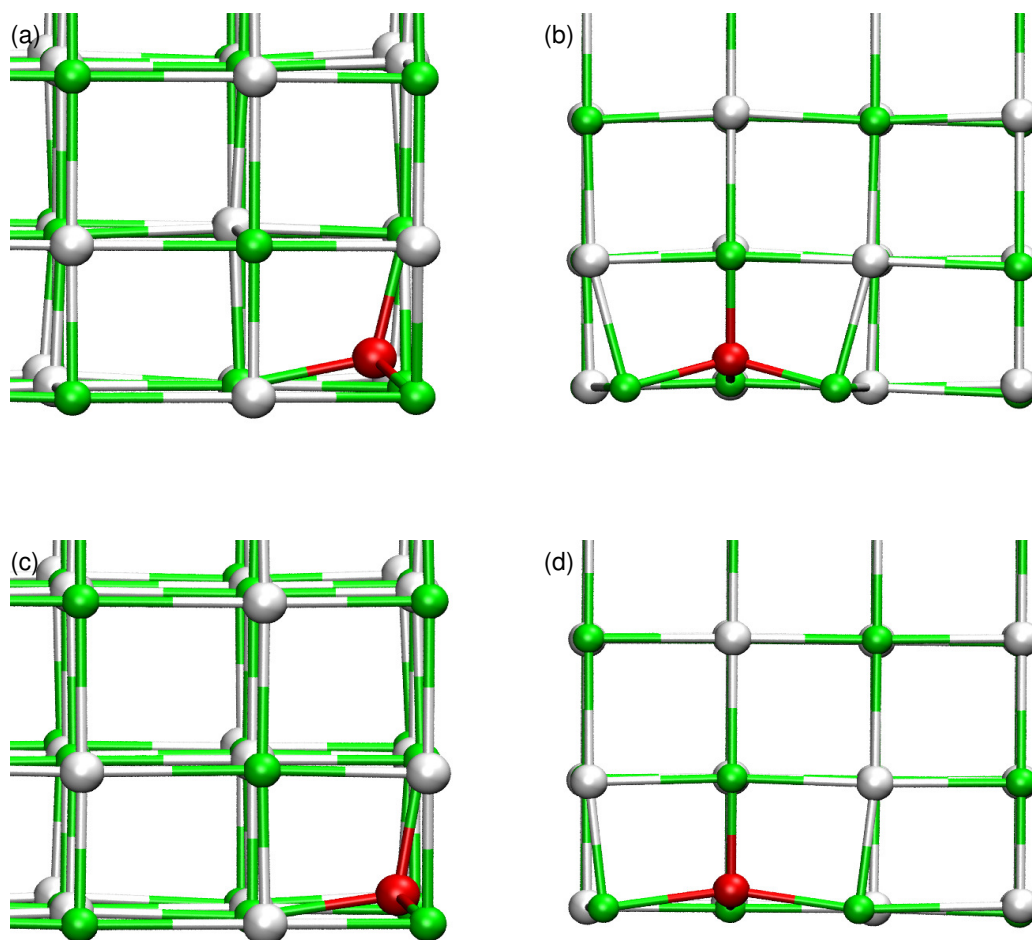


Figura 5.2: Estruturas cristalinas do nanofio de PbSe dopado com Al e Ga. Em (a) e (c) a visão frontal das estruturas otimizadas para as dopagens de Al e Ga, respectivamente. Em (b) a visão lateral do nanofio de PbSe com a impureza de Al_{Pb} , e em (d) a visão lateral do nanofio de PbSe dopado com a impureza de Ga_{Pb} . Em todas as figuras a impureza é representada pela esfera vermelha.

similares no bulk e em todos os sítios do nanofio. Para a impureza de Tl observamos um cenário parecido, com uma ligeira preferência pelos sítios da superfície, devido a energia de relaxação ser um pouco maior nesses casos comparada a dos sítios do centro do nanofio. Novamente isto pode ser explicado pelos valores dos raios de covalência, que como vimos são similares para os átomos de Pb, In e Tl. De acordo com os baixos valores de E^{rel} , a presença das impurezas de In e Tl não perturba

de maneira significativa a estrutura cristalina do nanofio, independente do sítio que considerarmos.

Para as impurezas de Al e Ga observamos uma diferença significativa entre as energias de formação no bulk e no nanofio, também são observados valores diferentes de E^f entre os sítios substitucionais do nanofio. Para ambas as impurezas o valor de E^f no centro do nanofio (sítio A) é um pouco menor do que no bulk e conforme deslocamos a impureza para a superfície do nanofio essa diferença aumenta, principalmente no caso do Al onde obtemos valores negativos de E^f em uma série de sítios. Essa grande diminuição na energia de formação para sítios superficiais está associada ao aumento da energia de relaxação, indicando que as impurezas de Al e Ga interagem de forma diferente com os átomos vizinhos de acordo com a posição do sítio substitucional. De fato no sítio A observamos algo semelhante ao que ocorre no bulk, com os átomos de Se vizinhos se aproximando do sítio substitucional. A diminuição nas distâncias de ligação Se-impureza é de 0,32 Å para o Al e de 0,18 Å para o Ga, valores similares aos obtidos para essas dopagens no bulk.

É importante ressaltar que no centro do nanofio as impurezas substitucionais ficam ligadas a seis átomos de Se, enquanto na superfície o número de átomos de Se ligados a impureza é menor. Isso permite uma maior relaxação da estrutura cristalina, como podemos ver para a dopagem de Al e Ga no sítio G (mais estável) cujas estruturas cristalinas após a relaxação são apresentadas na figura 5.2. Diferente do que ocorre no bulk e nos sítios localizados no centro do nanofio, na superfície é a impureza que tem a sua posição inicial alterada após a relaxação, e no caso do Al a impureza move-se em direção ao centro do nanofio de modo que a distância de ligação Al-Se é a mesma para os quatro átomos de Se vizinhos (2,45 Å). Os dois átomos de Se vizinhos à impureza e cuja ligação é ao longo da direção de crescimento (em detalhes na parte (b) da figura 5.2) têm as suas posições alteradas após a relaxação, de modo a romper a ligação com o átomo de Pb vizinho. A impureza de Ga também se move em direção ao centro do nanofio, mas por ter um raio de covalência maior que o do Al o seu deslocamento é menor, ou seja, perturba menos a rede cristalina. Após a relaxação as distâncias de ligação Ga-Se na direção de crescimento diminuem

de 0,10 Å, e de 0,26 Å no plano perpendicular à direção de crescimento.

Portanto, há dois efeitos que caracterizam a estabilidade de impurezas do grupo III em PbSe: a diferença entre o raio de covalência da impureza e do átomo de Pb; e no caso específico do nanofio a coordenação do sítio substitucional. Uma vez estabelecidas as posições mais favoráveis energeticamente para a dopagem de nanofios de PbSe com elementos químicos do grupo III, vamos analisar os efeitos dessas dopagens nas propriedades eletrônicas desse material.

5.1.1 Propriedades eletrônicas

Conforme já discutimos na introdução deste capítulo, as impurezas do grupo III em PbSe e PbTe podem tornar o PbSe tanto um semicondutor do tipo p quanto um do tipo n. Há vários cálculos teóricos que levam a esses resultados, mas sem explicar porque impurezas com a mesma configuração eletrônica na camada de valência (s^2p^1) influenciam de maneira tão diferente as propriedades eletrônicas do PbSe. Nessa seção apresentamos os resultados para as impurezas no sítio do Pb.

No bulk de PbSe obtemos que as impurezas de Al e In levam o PbSe a um semicondutor do tipo n, enquanto que impurezas de Ga e Tl resultam em um semicondutor do tipo p, conforme pode ser visto na figura 5.3. No caso da impureza de In o nível de Fermi está localizado no *gap* de energia quando não consideramos a interação spin-órbita (figura 5.3(d)), o que já havia sido observado em um trabalho cuja metodologia é similar a que empregamos aqui. [86] Quando incluímos a interação SO (figura 5.3(d')) há uma diminuição no *gap* e o nível de Fermi passa a se localizar dentro da banda de condução. Isto confirma que a interação SO é importante para uma correta descrição das propriedades eletrônicas.

No nanofio nos concentramos na análise da estrutura de bandas para os sítios mais estáveis (superfície do nanofio), cujos resultados podem ser vistos na figura 5.4. Para as dopagens de Al e Tl observamos um resultado similar ao do bulk, com o Al introduzindo níveis ressonantes na banda de condução enquanto a impureza de Tl introduz níveis ressonantes na banda de valência. As diferenças na dopagem do bulk e do nanofio aparecem quando analisamos as impurezas de Ga e In. Enquanto

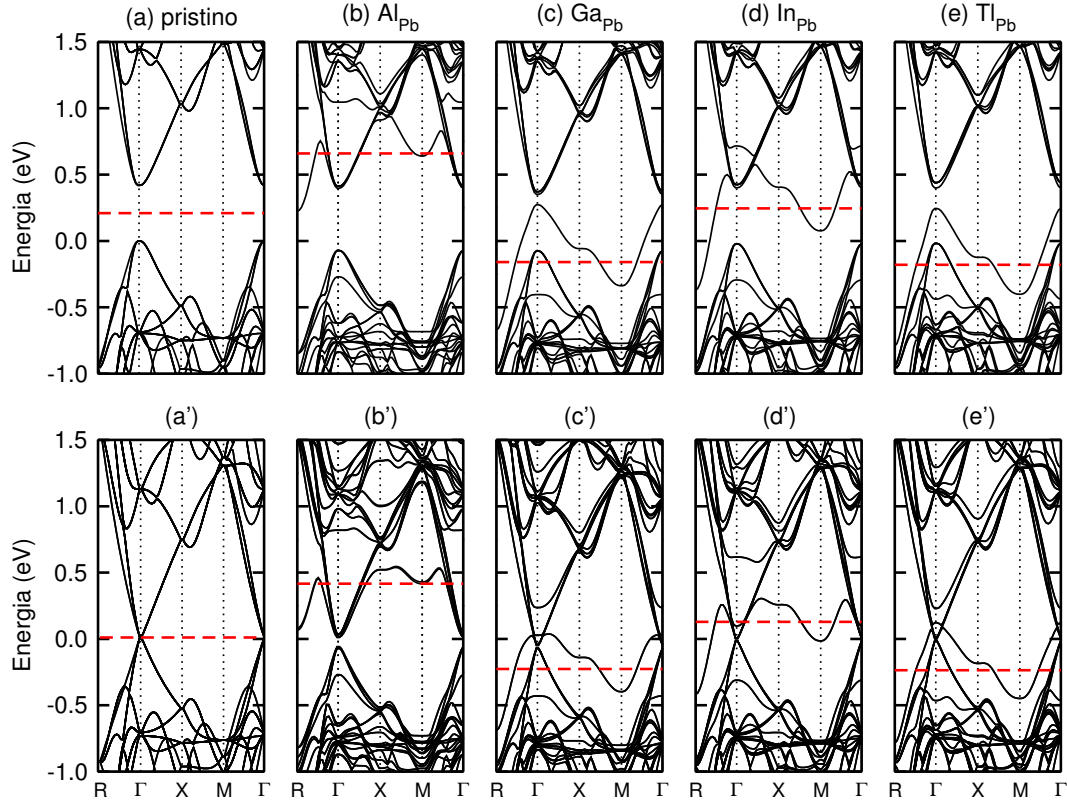


Figura 5.3: Estruturas de bandas do bulk de PbSe pristino (a) e dopado com Al (b), Ga (c), In (d) e Tl (e), calculadas sem considerar a interação spin-órbita. Os índices com apóstrofe indicam as estruturas de bandas calculadas com a inclusão da interação spin-órbita, e seguem a mesma ordem da coluna superior.

que no bulk o Ga introduz níveis ressonantes na banda de condução e o In na banda de valência, no nanofio ambas impurezas introduzem níveis na região do *gap*. É interessante notar que no nanofio os níveis de defeito na dopagem com Ga estão mais distantes da banda de valência do que os introduzidos pela impureza de In.

O fato das impurezas de Ga e In introduzirem níveis no *gap* do nanofio pode ser entendido como efeito do confinamento quântico, pois vimos que quando o PbSe é confinado ocorre a abertura do *gap* de energia. Como no *bulk* os níveis introduzidos por Ga e In estão próximos ao VBM e CBM, com a abertura do *gap* no nanofio passam a estar localizados no *gap*. Mas isso não explica porque os níveis do Ga apresentam valores de energia mais baixos (mais negativos) que os do In no bulk, e mais altos (menos negativos) no nanofio. E além disso, a questão inicial que

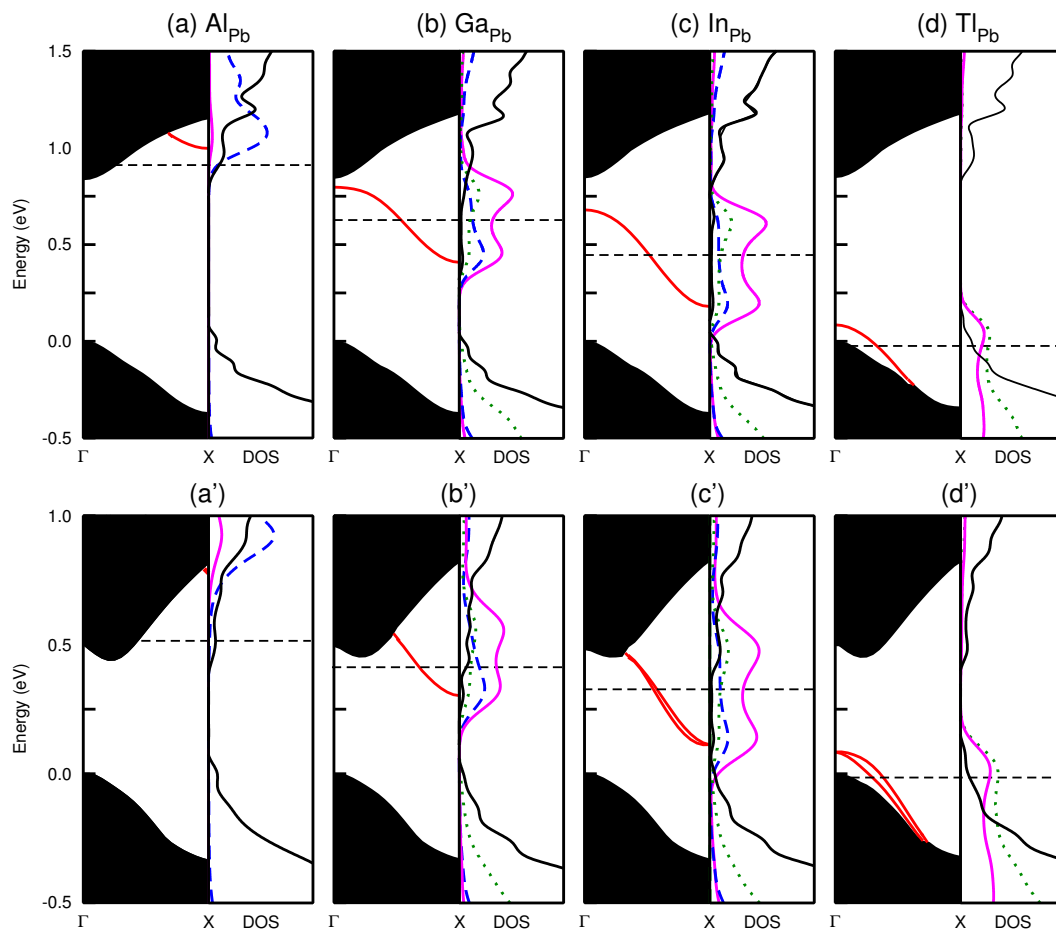


Figura 5.4: Estruturas de bandas e densidade de estados projetada (pDOS) do nanofio de PbSe dopado com Al (a), Ga (b), In (c) e Tl (d), sem considerar os efeitos da interação spin-órbita. Os índices com apóstrofe indicam as estruturas de bandas obtidas com a inclusão do efeito da interação spin-órbita, mantendo a mesma seqüência da coluna superior. As linhas em vermelho representam os níveis de defeito, e as linhas tracejadas em preto o nível de Fermi. A linha contínua em preto representa a DOS total, a linha contínua magenta a pDOS sobre a impureza, a linha pontilhada em verde representa a pDOS sobre os átomos de Se vizinhos à impureza, e a linha tracejada em azul representa a DOS sobre o átomo de Pb vizinho à impureza.

propomos ainda não foi respondida: por que elementos do mesmo grupo da tabela periódica influenciam de modo tão diferente as propriedades eletrônicas do PbSe? Para responder essas questões usamos um modelo muito utilizado para explicar as propriedades eletrônicas de impurezas em semicondutores, [87] e inserimos os dados de cálculos *ab initio* neste modelo.

Em todas as dopagens, tanto no bulk quanto no nanofio, observamos dois níveis de impureza. Um próximo ao *gap* de energia que é representado nas figuras 5.3 e 5.4, que é o nível antiligante. O outro nível de impureza está localizado cerca de 5 eV abaixo do topo da banda de valência, que é o nível ligante. Para explicar a posição desses níveis consideramos um modelo conforme esquematizado na figura 5.5, onde ε_I corresponde a energia dos orbitais *s* da impureza, e ε_{Se} representa a energia dos orbitais *p* do átomo de Se, que são obtidos através de cálculos de primeiros princípios para átomos isolados. Segundo esse modelo, os estados ligante (E_{lig}) e antiligante (E_{anti}) são escritos como:

$$E_{anti,lig} = \bar{\varepsilon} \pm \sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_{I,H}^2}, \quad (5.2)$$

onde $\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_I + \varepsilon_H}{2}$, $\varepsilon_{I,H}$ é a energia de acoplamento ($\varepsilon_{I,H} = \langle I | \Delta V | H \rangle$) entre os orbitais atômicos ε_I e ε_H (host), e Δ é definido como $\Delta = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_H}{2}$. O sinal (+) corresponde ao nível antiligante e o sinal (-) ao ligante. A dedução da equação 5.2 é feita no Apêndice B, e é baseada num modelo existente na literatura [87]. Neste modelo o fator mais relevante é que similiar ao que é observado para níveis moleculares, temos que se os níveis da impureza e do cristal (host) estiverem mais próximos em energia um maior distanciamento entre o ligante e o antiligante deve ser observado.

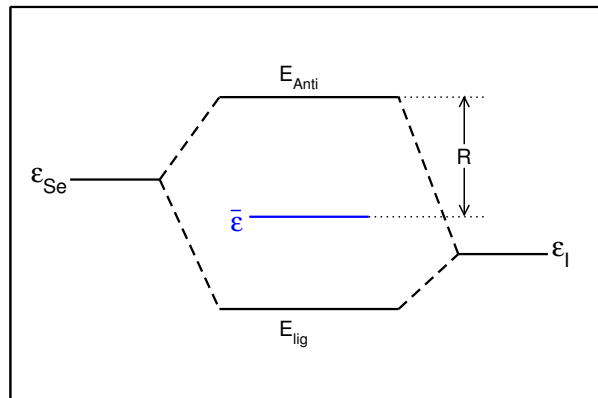


Figura 5.5: Representação pictórica do modelo de dois níveis da equação 5.2.

Nos diagramas da figura 5.6 todos os níveis eletrônicos tem uma referência comum, que são os orbitais *s* de uma molécula de H_2 . Essa molécula é adicionada

ao cálculo do nanofio e dos átomos isolados, sendo a distância entre a molécula de H_2 e o sistema em estudo grande o suficiente para que não ocorra interação entre eles (aproximadamente 5 \AA). No caso do bulk não é possível realizar a simulação incluindo a molécula de H_2 , e para que tenhamos todos os níveis com a mesma referência, supomos que a diferença de energia entre os níveis da molécula de H_2 e o primeiro estado ocupado (níveis s do Se) do nanofio se mantém no bulk. Essa consideração é razoável, já que os níveis s do Se são profundos e não devem ser influenciados de modo significativo pelo confinamento quântico.

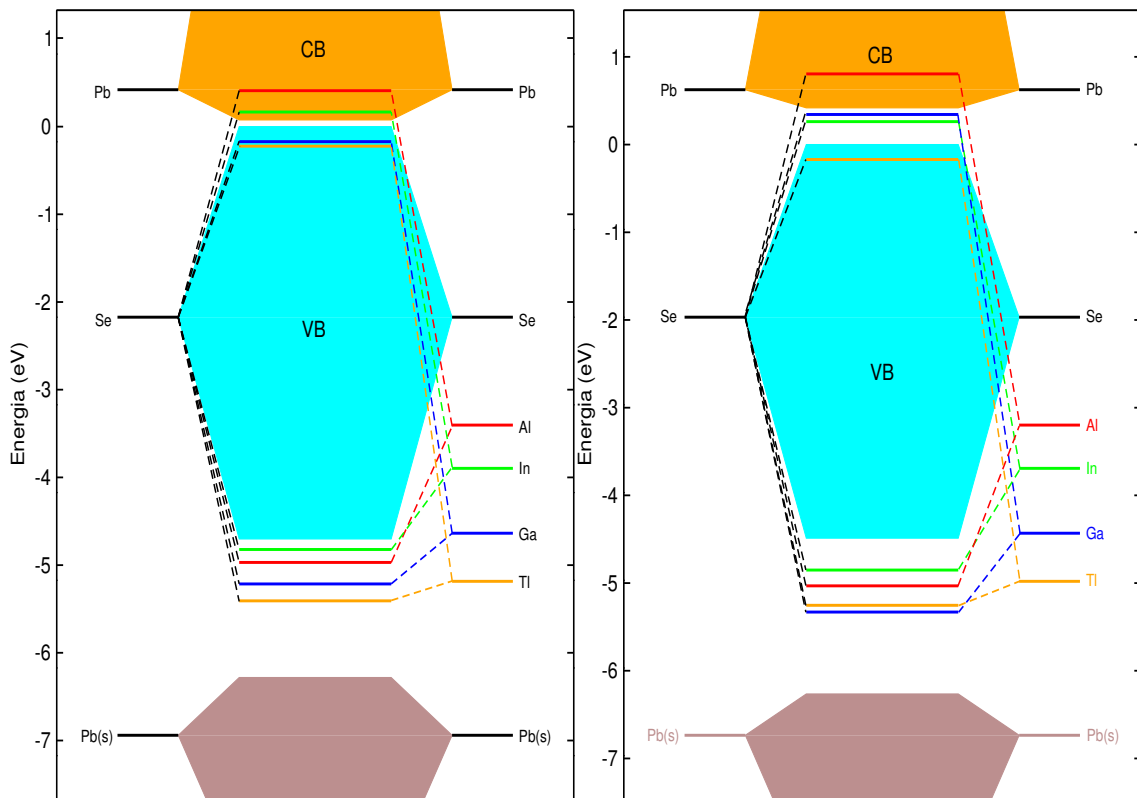


Figura 5.6: Diagramas esquemáticos representando os níveis de defeito do bulk (a) e do nanofio (b) de PbSe dopados com elementos do grupo III. Os níveis a direita e a esquerda de BV (banda de valência) e BC (banda de condução) representam os níveis eletrônicos dos átomos isolados.

Quanto mais próximos estão os níveis da impureza (ε_I) e do Se (ε_H), maior é a interação entre eles ($\varepsilon_{I,H}$). Na figura 5.6 podemos ver que os orbitais s do Al e do In estão mais próximos dos níveis p do Se, fazendo com que o nível E_{anti} se localize ressonante na banda de condução do PbSe. Já para as impurezas de Ga e

Tl a interação entre ε_I e ε_H é menor, pois a diferença de energia entre os níveis s dessas impurezas e os níveis p do Se é maior do que no caso do Al e do In. Isso faz com que o nível E_{anti} fique localizado próximo ao topo da banda de valência, de maneira que a dopagem do *bulk* de PbSe com Ga e Tl resulta em um semicondutor do tipo p . Portanto o fato de obtermos semicondutores do tipo n e do tipo p na dopagem do PbSe com elementos do grupo III, é explicado pela posição dos orbitais s da impureza em relação aos orbitais p do átomo de Se. Dessa forma estabelecemos que quando a interação entre ε_I e ε_H é maior obtemos um semicondutor do tipo n , e quando essa interação é menor temos um semicondutor do tipo p .

Na figura 5.6 observa-se que para o átomo isolado temos $\varepsilon_{Al} > \varepsilon_{In} > \varepsilon_{Ga} > \varepsilon_{Tl}$. Quando esses níveis se acoplam com o campo cristalino (ε_H) teremos uma separação em dois níveis, originando os níveis ligante e antiligante. A sequência em energia para os níveis ligante e antiligante permanece a mesma dos níveis atômicos das impurezas. Já no nanofio, podemos ver na parte (b) da figura 5.6 que a sequência dos níveis ligante e antiligante não é a mesma que no átomo isolado, pois o nível antiligante do Ga está mais alto em energia que o nível antiligante do In. Para explicar porque as propriedades eletrônicas do nanofio de PbSe dopado são diferentes em comparação ao *bulk*, vamos recorrer a equação 5.2. Os termos $\bar{\varepsilon}$ e Δ são os mesmos no *bulk* e no nanofio, pois dependem apenas dos valores de energia dos orbitais atômicos (ε_I e ε_{Se}). Dessa forma, o que deve mudar quando passamos do *bulk* para o nanofio é a interação entre ε_I e ε_H , representada pelo termo $\varepsilon_{I,H}$ na equação 5.2. Isso mostra que a influência do campo cristalino nos orbitais s dos elementos do grupo III é diferente no *bulk* e no nanofio, o que está de acordo com a maior energia de relaxação obtida para o nanofio.

Na tabela 5.1 vemos que a energia de relaxação da impureza de Ga é maior no nanofio do que no *bulk*, enquanto que para a impureza de In não há uma mudança significativa no valor de E_{rel} devido ao confinamento. Além disso, o valor de E_{rel} para a impureza de Ga no nanofio de PbSe é 3 vezes superior que para a impureza de In, enquanto que no *bulk* esses valores são similares para ambas impurezas. Isso explica porque o nível antiligante da impureza de Ga tem energia mais alta que

o da impureza de In no nanofio de PbSe, havendo uma inversão em comparação ao que é observado no *bulk*. Essa análise é estendida para as impurezas de Al e Tl, e acreditamos que possa ser estendida também a outras impurezas dopando semicondutores. Para o Al a energia de relaxação no nanofio é 0,86 eV maior do que no *bulk*, e como pode ser visto na figura 5.6 o nível antiligante do Al localiza-se em mais altas energias no nanofio em comparação ao *bulk*. Já no caso da impureza de Tl a diferença de E_{rel} no *bulk* e no nanofio é bem menor, sendo 0,11 eV maior no nanofio, fazendo com que a posição do nível antiligante seja muito similar nas duas estruturas.

Finalizando, vimos que a posição do estado antiligante na dopagem de PbSe com elementos do grupo III é influenciada por dois fatores: pela posição energética do orbital s da impureza em relação ao orbital p do Se, e pela energia de relaxação. Estes dois fatores possibilitam entender porque impurezas com a mesma valência (3 elétrons na camada de valência) levam a diferentes configurações eletrônicas quando localizadas no sítio do Pb. O modelo aqui utilizado junto com os nossos cálculos de primeiros princípios permite explicar porque obtemos um caráter de semicondutor do tipo n para as impurezas de Al (*bulk* e nanofio) e Ga (*bulk*), fato que é classificado como inesperado pois para a dopagem convencional de semicondutores temos que se a valência da impureza for mais baixa que a do átomo substituído, um caráter p deve ser obtido. Na próxima sessão faremos uma análise similar para a dopagem de PbTe (*bulk* e nanofio), onde empregaremos o mesmo modelo. Cabe ainda ressaltar que estes resultados para o PbSe foram publicados recentemente. [88]

5.2 Dopagem de PbTe com elementos do grupo III

Nessa seção apresentamos os resultados da dopagem de PbTe (*bulk* e nanofio) com Al, Ga, In e Tl. As células unitárias utilizadas têm o mesmo número de átomos que as empregadas para o PbSe, ou seja, 64 átomos para o *bulk* e 256 átomos para o nanofio. Calculamos as energias de formação das dopagens utilizando a equação

5.1, e os resultados são apresentados na tabela 5.2. No *bulk* a impureza de In é a energeticamente mais favorável, enquanto no nanofio a dopagem com Al apresenta a menor energia de formação. Todas as impurezas têm energia de formação menores no nanofio do que no *bulk*, e no caso do nanofio a dopagem nos sítios da superfície (sítios G-J na figura 5.1) é mais favorável energeticamente se comparada a dopagem nos sítios do centro (sítios A-F na figura 5.1), seguindo a mesma tendência observada no PbSe. Nossos resultados para a energia de formação das impurezas de Ga, In e Tl estão em bom acordo com os resultados de um trabalho que utiliza uma metodologia similar a usada neste trabalho, [81] onde são obtidos valores de 0,86 eV para o Ga, 0,48 eV para o In, e 0,66 eV para o Tl.

Do mesmo modo que observamos no PbSe, quanto maior a diferença entre o raio de covalência da impureza e o raio de covalência do átomo de Pb, maior é o valor da energia de relaxação. Podemos confirmar isso na tabela 5.2, onde as energias de relaxação para as impurezas de In e Tl que possuem raios de covalência similares ao do Pb são menores em comparação às observadas para as impurezas de Al e Ga, cujos raios de covalência por sua vez são menores que o do átomo de Pb. Como veremos a seguir, as impurezas do grupo III no PbTe fazem com que as posições dos átomos vizinhos ao sítio substitucional não mais sejam aquelas do sistema pristino, ou seja, temos uma relaxação até primeiros vizinhos. Para segundos vizinhos essa relaxação é muito pequena, menor que 0,1 Å.

Para as dopagens com Al, Ga e In no *bulk* de PbTe observamos que os átomos de Te vizinhos se aproximam da impureza, diminuindo a distância de ligação entre a impureza e os átomos vizinhos de 0,21 Å, 0,10 Å e 0,04 Å, respectivamente. Já para a impureza de Tl, cujo raio de covalência é ligeiramente maior que o do Pb os átomos de Te vizinhos se afastam do sítio substitucional, aumentando a distância de ligação Te-Tl em 0,04 Å. Nesse caso vale o mesmo que foi observado no *bulk* de PbSe, onde para impurezas com raio de covalência menor que o do átomo substituído a distância de ligação entre a impureza e os átomos vizinhos diminui, enquanto que para impurezas com raio de covalência maior que o do átomo substituído essa distância aumenta.

Tabela 5.2: Energias de formação (E^f) e de relaxação (E^{rel}) (em eV) para as impurezas do grupo III dopando PbTe, bulk e nanofio. Os índices dos sítios substitucionais do nanofio estão indicados na figura 5.1.

Sítio	Al		Ga		In		Tl	
	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}	E^f	E^{rel}
A	0.74	0.35	0.75	0.11	0.42	0.03	0.54	0.05
B	0.74	0.34	0.72	0.12	0.39	0.03	0.52	0.05
C	0.74	0.35	0.73	0.12	0.40	0.03	0.53	0.05
D	0.61	0.45	0.73	0.18	0.44	0.05	0.62	0.04
E	0.69	0.40	0.74	0.15	0.43	0.04	0.59	0.04
F	0.68	0.39	0.72	0.15	0.42	0.04	0.57	0.05
G	0.15	0.51	0.59	0.19	0.37	0.06	0.43	0.10
H	0.66	0.39	0.67	0.15	0.39	0.04	0.46	0.07
I	0.65	0.40	0.68	0.15	0.39	0.04	0.48	0.07
J	0.32	0.48	0.65	0.19	0.38	0.05	0.52	0.06
Bulk	0.86	0.25	0.82	0.06	0.42	0.02	0.61	0.01

Quando as impurezas estão localizadas no centro do nanofio (sítio A) observamos um cenário semelhante ao observado no *bulk*, sendo as energias de formação e relaxação similares nesses casos. Essa similaridade se mantém quando analisamos as posições finais dos átomos após a relaxação, com os átomos vizinhos se aproximando da impureza no caso do Al, Ga e In, e aumentando a distância de ligação no caso da impureza de Tl. É importante lembrar que não há um sítio substitucional no centro geométrico do nanofio, de forma que os átomos de Te vizinhos ao sítio A não apresentam todos a mesma distância em relação à superfície, como pode ser visto na figura 5.1. Isso implica em diferentes relaxações para os átomos vizinhos, sendo as maiores relaxações observadas para os átomos de Te vizinhos a impureza que estão mais próximos da superfície. A distância de ligação Te-impureza ao longo da direção de crescimento diminui de 0,21 Å, 0,12 Å, e 0,05 Å para as impurezas de Al, Ga e

In, respectivamente, e aumenta de $0,05 \text{ \AA}$ para a impureza de Tl.

Quanto aos átomos vizinhos cuja ligação com a impureza é no plano perpendicular a direção de crescimento, observamos que os dois átomos vizinhos mais próximos da superfície relaxam mais em comparação aos dois átomos que estão mais distantes da superfície. Para os vizinhos mais próximos da superfície as distâncias de ligação Te-impureza diminuem de $0,35 \text{ \AA}$ para o Al, de $0,26 \text{ \AA}$ para o Ga, e de $0,08 \text{ \AA}$ para o In, e aumenta de $0,11 \text{ \AA}$ para o Tl. Para os vizinhos mais afastados, as distâncias de ligação Te-impureza diminuem de $0,14 \text{ \AA}$, $0,02 \text{ \AA}$ e $0,05 \text{ \AA}$ para o Al, Ga e In, respectivamente, enquanto para a impureza de Tl essa distância aumenta de $0,04 \text{ \AA}$.

No sítio substitucional mais estável (superfície do nanofio sítio G), as energias de relaxação são maiores do que para os sítios do centro do nanofio. Nesse sítio a impureza está ligada a quatro átomos de Te, sendo dois ao longo da direção de crescimento e dois no plano perpendicular a essa direção. As impurezas de In e Tl influenciam muito pouco as posições dos átomos vizinhos ao sítio substitucional, e as impurezas mantêm praticamente a mesma posição após a relaxação. Isso está de acordo com as baixas energias de relaxação dessas impurezas, como pode ser observado na tabela 5.2.

As impurezas de Al e Ga possuem energias de relaxação maiores que as do In e do Tl, o que se reflete em uma maior influência nas posições dos átomos de Te vizinhos. As posições dos átomos após a relaxação resultam numa configuração semelhante àquela observada quando as impurezas de Al e Ga estão presentes no nanofio de PbSe, conforme vimos na figura 5.2, onde as impurezas migram em direção ao centro do nanofio e os átomos vizinhos cuja ligação com a impureza é ao longo da direção de crescimento se movem em direção ao sítio substitucional. As semelhanças dessas dopagens no sítio G dos nanofios de PbSe e PbTe continuam quando analisamos as impurezas de Al e Ga separadamente. A exemplo do que observamos no nanofio de PbSe, o Al dopando o nanofio de PbTe no sítio G fica praticamente equidistante aos quatro átomos de Te vizinhos, sendo a distância de ligação Te-Al ao longo da direção de crescimento de $2,71 \text{ \AA}$, e no plano perpendicular a essa direção de $2,69 \text{ \AA}$. Comparando com as distâncias de ligação antes da relaxação, vemos que ao longo da

direção de crescimento a distância de ligação Te-Al diminuiu em $0,57 \text{ \AA}$ e no plano perpendicular a direção de crescimento diminuiu em $0,37 \text{ \AA}$. É interessante analisar também os ângulos de ligação Te-Al-Te. Este ângulo é de $101,0^\circ$, próximo ao valor do ângulo tetraédral que é de $109,4^\circ$, o que significa que temos praticamente uma simetria tetraédrica ao redor do defeito.

A energia de relaxação da impureza de Ga é menor que a da impureza de Al, o que está de acordo com o fato que a diminuição nas distâncias de ligação Te-impureza também são menores. Ao longo da direção de crescimento a distância de ligação Te-Ga após a relaxação é de $3,09 \text{ \AA}$, portanto $0,19 \text{ \AA}$ menor que antes da relaxação. No plano perpendicular a direção de crescimento a distância Te-Ga é de $2,84 \text{ \AA}$ após a relaxação, sendo $0,22 \text{ \AA}$ menor que a observada antes da relaxação.

De maneira geral vimos que a influência de elementos do grupo III nas propriedades estruturais do PbTe, *bulk* e nanofio, são similares as observadas no PbSe, com as energias de formação dessas impurezas menores no nanofio em comparação ao *bulk* e com uma preferência pelos sítios substitucionais da superfície do nanofio. Na próxima seção vamos analisar a influência dessas impurezas nas propriedades eletrônicas do PbTe, inicialmente no *bulk* e na sequência para o nanofio.

5.2.1 Propriedades eletrônicas

As estruturas de bandas do *bulk* de PbTe dopado com elementos do grupo III são apresentadas na figura 5.7. Podemos ver que as impurezas de Al e In introduzem um caráter de semicondutor do tipo *n*, pois o nível de Fermi está localizado na banda de condução quando essas impurezas estão presentes. Já na presença das impurezas de Ga e Tl, o nível de Fermi passa a se localizar na banda de valência, dando um caráter de semicondutor do tipo *p* ao *bulk* de PbTe. Resultados similares foram obtidos para o PbSe, conforme vimos anteriormente na figura 5.3.

No nanofio analisamos as propriedades eletrônicas apenas para os sítios substitucionais mais estáveis, ou seja, para o sítio G (superfície do nanofio). Para a impureza de Al observamos uma influência similar nas propriedades eletrônicas do *bulk* e do nanofio, o que fica evidente ao compararmos as figuras 5.7 e 5.8. O PbTe

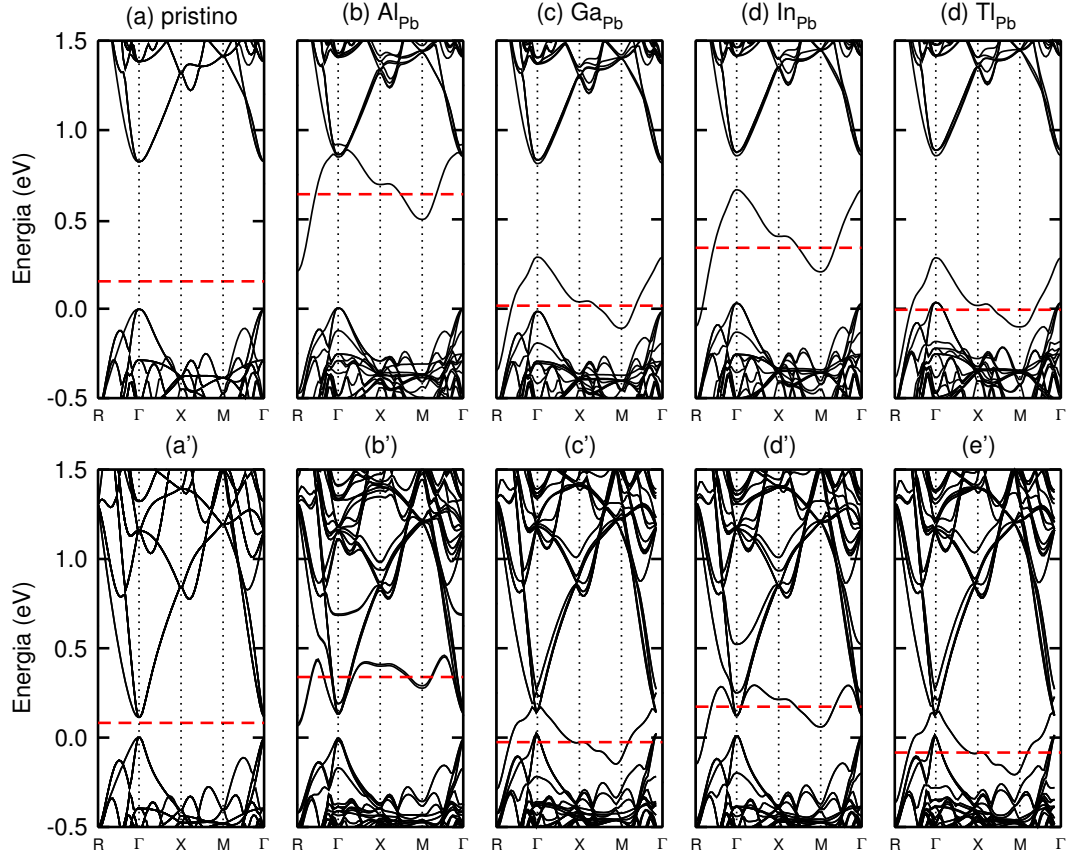


Figura 5.7: Estruturas de bandas do bulk de PbTe prstino (a), dopado com Al (b), Ga (c), In (d) e Tl (e). Os índices sem apóstrofe indicam as estruturas de bandas calculadas sem a inclusão da interação spin-órbita.

dopado com Al mantém o caráter de semicondutor do tipo n , pois o nível de Fermi está ressonante com a banda de condução. As impurezas de Ga e In levam o *bulk* a um caráter do tipo p e do tipo n , respectivamente, e no nanofio introduzem níveis de defeito na região do *gap* de energia, como pode ser visto nas partes (c') e (d') da figura 5.8. Esses resultados são similares aos obtidos para o nanofio de PbSe, com a única diferença que no PbTe o nível de defeito referente a impureza de In está mais alto em energia que o nível do Ga.

Para a impureza de Tl observamos um cenário diferente no *bulk* e no nanofio. Enquanto no *bulk* obtemos um semicondutor do tipo p , no nanofio a impureza de Tl introduz um nível parcialmente ocupado na região do *gap* de energia, caracterizando um sistema metálico. Esse comportamento é diferente do que observamos para

a impureza de Tl no PbSe, onde tanto no *bulk* quanto no nanofio o caráter de semiconductor do tipo *p* é observado.

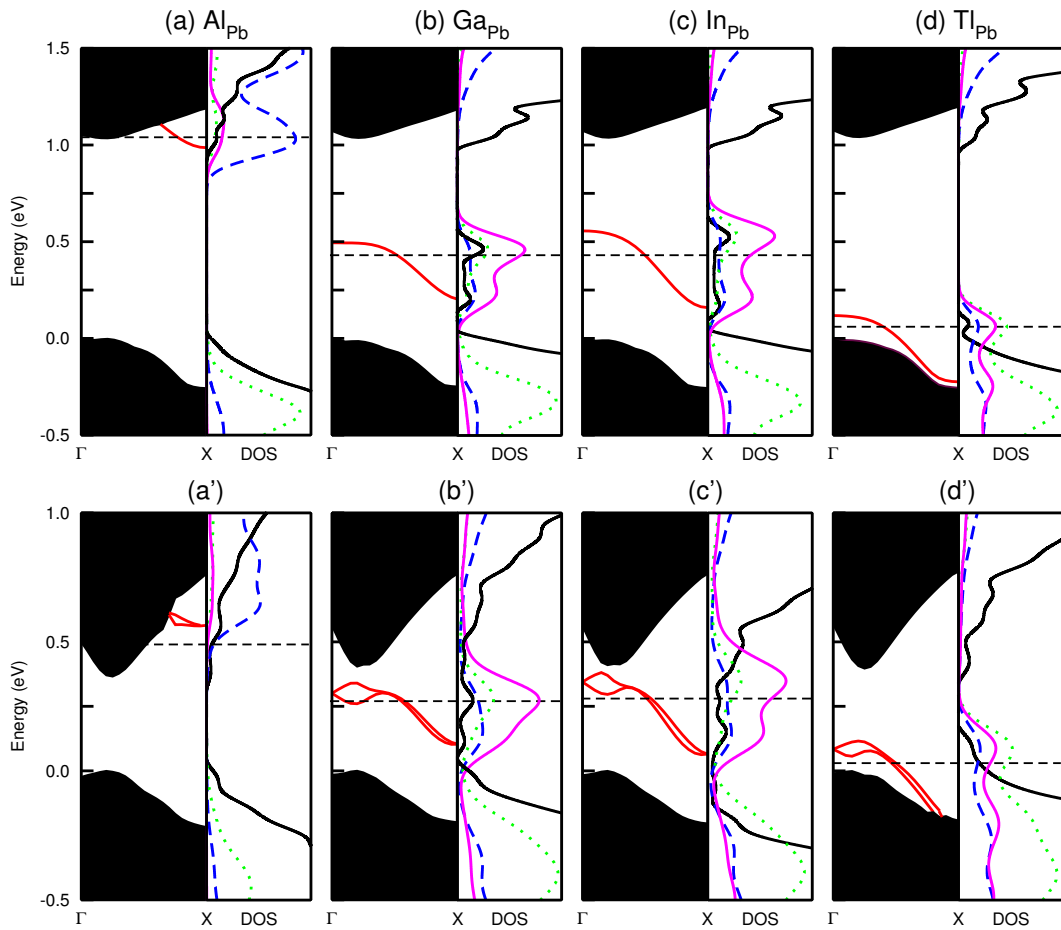


Figura 5.8: Estruturas de bandas do nanofio de PbTe dopado com Al (a), Ga (b), In (c) e Tl (d). Os índices sem apóstrofe indicam as estruturas de bandas obtidas sem a inclusão do efeito da interação spin-órbita. As linhas em vermelho representam os níveis de defeito, e as linhas tracejadas em preto o nível de Fermi. A linha contínua em preto representa a DOS total, a linha contínua magenta a pDOS sobre a impureza, a linha pontilhada em verde representa a pDOS sobre os átomos de Se vizinhos à impureza, e a linha tracejada em azul representa a DOS sobre o átomo de Pb vizinho à impureza.

A exemplo do que ocorre no PbSe, além do nível de defeito (antiligante) na região do *gap* de energia, observamos outro nível (ligante) localizado a cerca de 5 eV abaixo do topo da banda de valência. O modelo da equação 5.2 e que é esquematizado na figura 5.5 é utilizado aqui para explicar a posição dos níveis ligante e antiligante no

PbTe, caracterizando de maneira mais clara a influência das impurezas do grupo III.

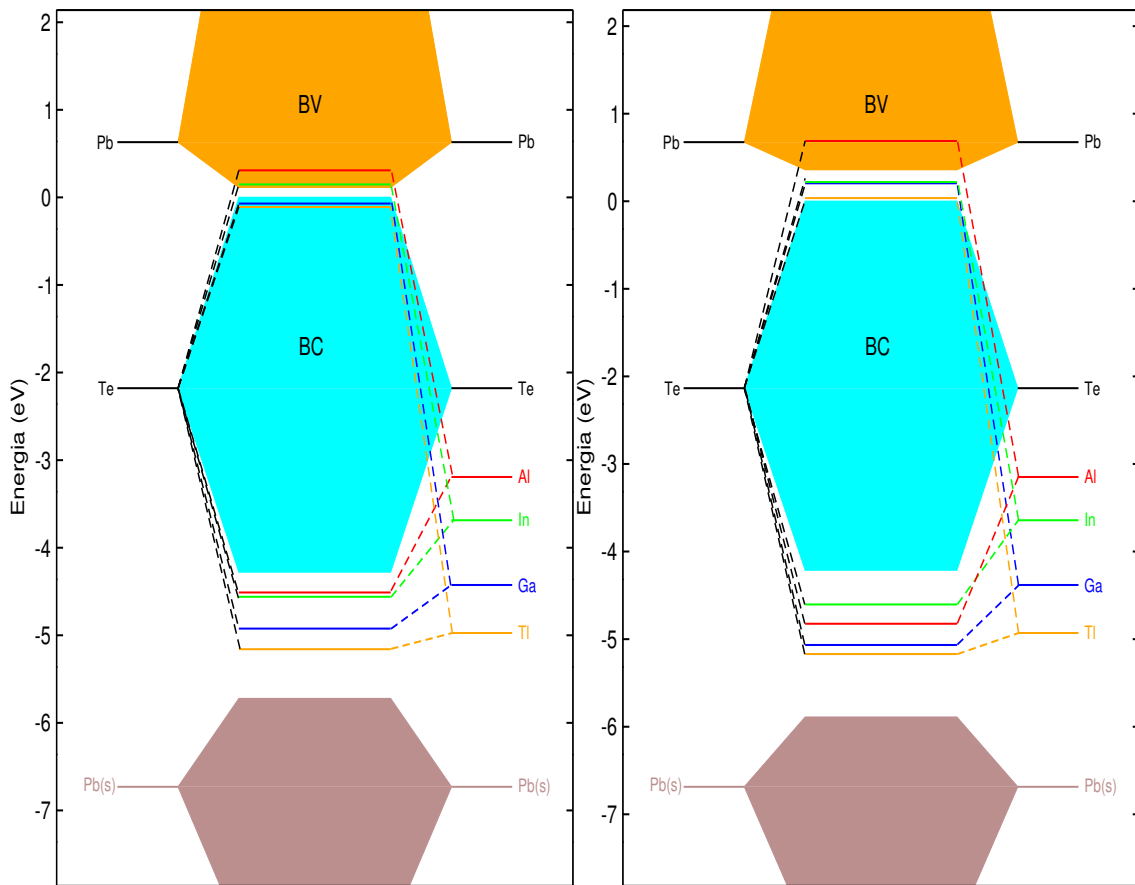


Figura 5.9: Diagramas esquemáticos representando os níveis de defeito do bulk (a) e do nanofio (b) de PbTe dopados com elementos do grupo III. Os níveis a direita e a esquerda de BV (banda de valência) e BC (banda de condução) representam os níveis eletrônicos dos átomos isolados.

Observamos na figura 5.9 que tanto no *bulk* quanto no nanofio a ordem em energia dos níveis atômicos das impurezas, ε_I , é a mesma dos níveis antiligantes, E_{Anti} . No *bulk* os estados ligantes (E_{lig}) também mantém a ordem de energia dos níveis atômicos das impurezas, mas no nanofio observamos que o estado ligante do In está mais alto em energia que os demais, invertendo a posição com o Al em relação aos níveis atômicos. Isso ocorre pelo fato de que a energia de relaxação da impureza de Al no nanofio é maior do que no *bulk*, ocasionando uma maior separação entre os níveis ligante e antiligante, enquanto que para a impureza de In a energia de relaxação é praticamente a mesma nos dois sistemas. Já mostramos anteriormente

que quanto mais próximos estiverem o nível eletrônico da impureza e o nível do *host* (níveis p do Te, ε_H), maior será a separação entre os níveis ligante e antiligante. Além disso, a energia de relaxação tem um papel importante na posição dos níveis E_{Lig} e E_{Anti} , pois é associado ao termo $\varepsilon_{I,H}$ na equação 5.2.

Para a impureza de Ga também observamos uma separação maior entre os níveis E_{Lig} e E_{Anti} no nanofio do que no *bulk*, o que novamente é devido ao fato da energia de relaxação dessa impureza ser maior no nanofio que no *bulk*. Já as impurezas de In e Tl têm energia de relaxação muito próximas no *bulk* e no nanofio, de forma que a separação em energia dos estados ligante e antiligante também é similar para essas impurezas. Dessa forma caracterizamos a influência de elementos do grupo III nas propriedades eletrônicas do PbTe, no *bulk* e no nanofio, e a seguir faremos uma síntese desse capítulo, comparando os resultados das dopagens no PbSe e no PbTe.

5.3 Conclusões do capítulo

Há várias similaridades na influência de impurezas do grupo III no PbSe e no PbTe. Nos nanofios desses materiais vimos que a dopagem em sítios da superfície têm energia de formação menor do que em sítios do centro do nanofio, e para o centro do nanofio os valores de energia de formação são mais próximos aos valores observados no *bulk*. A influência nas propriedades eletrônicas é a mesma nos dois materiais quando estão na fase *bulk*, mas quando ocorre o confinamento quântico aparecem diferenças sutis. A dopagem com Tl no nanofio de PbSe introduz um caráter de semicondutor do tipo p , enquanto que no nanofio de PbTe a impureza de Tl introduz um caráter metálico no sistema. Essa diferença pode ser explicada analisando a posição dos níveis eletrônicos da impureza de Tl nos materiais na fase *bulk*, onde observamos que no PbSe o nível antiligante está mais afastado em energia do VBM em comparação ao PbTe. No nanofio devido ao confinamento quântico ocorre a abertura do *gap* de energia, no PbSe o nível antiligante permanece em grande parte dentro da banda de valência, enquanto que no nanofio de PbTe localiza-se principalmente na região do *gap* de energia, resultando em um sistema

com caráter metálico.

No nanofio de PbSe vimos que o nível antiligante associado à impureza de Ga está mais alto em energia que o nível antiligante do In, invertendo a ordem que é observada no *bulk*. Isto ocorre devido a impureza de Ga no nanofio de PbSe apresentar uma grande energia de relaxação. Já no nanofio de PbTe a ordem em energia dos níveis antiligantes é a mesma do *bulk*, não ocorrendo a inversão entre os níveis do Ga e do In. Isso se deve ao fato da impureza de Ga no nanofio de PbTe ter uma energia de relaxação menor do que no nanofio de PbSe, com valores de $0,19 \text{ eV}$ e $0,32 \text{ eV}$, respectivamente. Dessa forma, a separação dos estados ligante e antiligante no nanofio de PbTe não é grande o suficiente para que o estado antiligante do Ga fique mais alto em energia que o nível antiligante do In.

As impurezas de Al e Tl nos nanofios introduzem níveis de defeito próximos ao CBM e VBM, respectivamente, o que ocasiona uma distorção na densidade de estados nessa região de energia. Conforme já discutimos anteriormente, essa é uma característica presente em materiais que possuem uma boa eficiência termoelétrica, tornando nanofios de PbSe e PbTe dopados com Al e Tl bons candidatos a dispositivos termoelétricos. Para verificar essas hipóteses, posteriormente faremos uma análise das propriedades termoelétricas do PbSe e PbTe dopados com elementos do grupo III.

Capítulo 6

Propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe

Para a determinação das propriedades termoelétricas de um sistema é essencial uma descrição (mais correta possível) da estrutura de bandas desse sistema. No capítulo 2 obtivemos um *gap* de energia de $0,02 \text{ eV}$ para o *bulk* de PbSe, que é menor que o valor experimental de $0,15 \text{ eV}$. Mas nesse caso o problema não está apenas no valor absoluto do *gap* de energia, mas principalmente na dispersão dos níveis de energia próximos ao nível de Fermi. Como podemos ver na figura 6.1 a dispersão do VBM e do CBM é quase linear nas proximidades do ponto L, de maneira que sequer somos capazes de visualizar o *gap* de energia nessa figura.

A falta de uma boa descrição da região do *gap* faz com que as propriedades termoelétricas sejam não confiáveis, e no nosso caso obtemos um *ZT* praticamente nulo. Para corrigir isso utilizamos um artifício no qual parte do termo de troca é descrito pela aproximação utilizada nos demais cálculos (GGA-PBE) e uma parte é descrita de maneira exata. Esta é a razão pela qual estes métodos são chamados de métodos dos funcionais híbridos. A fenomenologia referente a essa aproximação está descrita no capítulo de metodologia.

A estrutura de bandas do *bulk* de PbSe foi calculada variando a porcentagem do funcional de troca correto, afim de obter o *gap* experimental. Para uma situação onde temos 10% do funcional de troca exato, e portanto 90% do funcional GGA-

PBE, obtivemos um *gap* de energia de 0,14 eV, que está em muito bom acordo com o resultado experimental já mencionado. A estrutura de bandas obtida com o método do funcional híbrido é comparada a estrutura de bandas obtida com 100% do funcional GGA-PBE na figura 6.1.

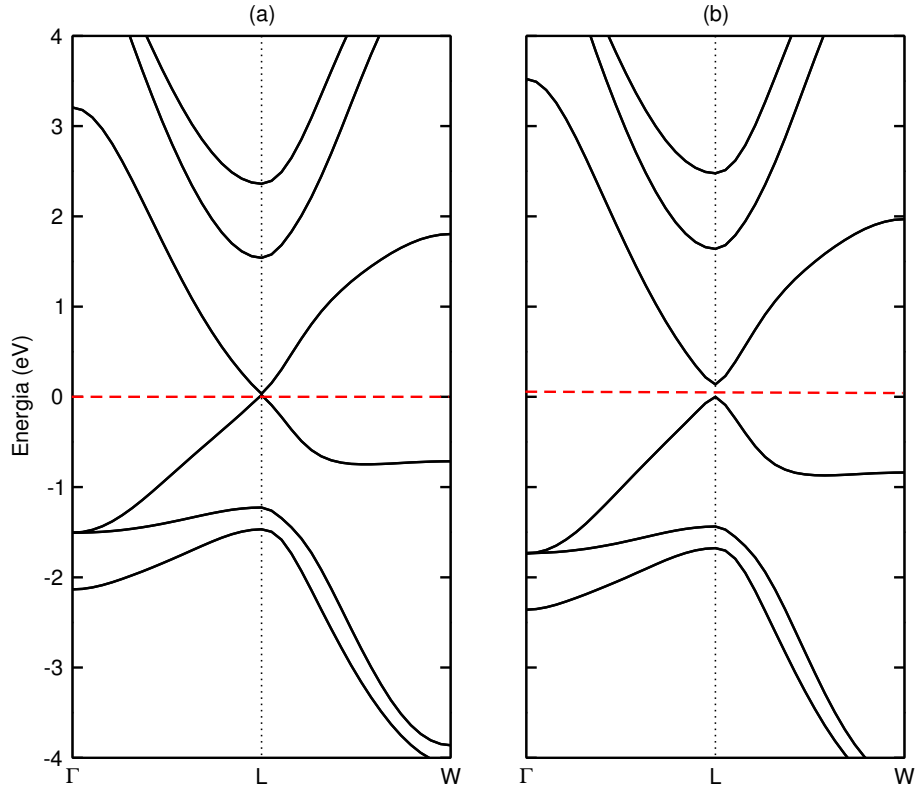


Figura 6.1: Estrutura de bandas do *bulk* de PbSe calculada com o funcional GGA-PBE (a), e com o funcional híbrido (b). A estrutura de bandas em (b) foi obtida utilizando 10% da forma exata do funcional de troca (*exchange*).

Os funcionais híbridos serão utilizados apenas no *bulk*, e o fato de não aplicarmos esse método para os nanofios de PbSe se deve ao fato do custo computacional ser muito alto, tornando inviável o emprego desse método para sistemas com um número maior de átomos como é o caso dos nanofios. No entanto isso não impede que façamos a análise das propriedades termoelétricas dos nanofios, pois a utilização de funcionais híbridos iria apenas modificar o valor do *gap* de energia, não causando neste caso uma mudança significativa na dispersão dos níveis de energia próximos ao VBM e ao CBM.

Na figura 6.2 apresentamos as propriedades termoelétricas do *bulk* de PbSe, calculadas à temperatura ambiente (300K). Na parte (e) da figura observamos dois picos para o ZT, ambos localizados próximos ao *gap* de energia. Um pico está associado ao topo da banda de valência, e o outro ao fundo da banda de condução. Em ambos os casos o valor de ZT é de 1,05, que é maior do que o valor experimental de 0,60. No entanto, precisamos ter em mente que o nosso valor de ZT é um limite superior visto que não incluímos a condutividade térmica dos fônons em nossos cálculos.

É interessante observar que os picos do ZT são praticamente iguais. Isso indica que tanto uma dopagem do tipo *p* quanto do tipo *n* irá aumentar a eficiência termoelétrica do PbSe. Além disso permite que o mesmo material mas com diferentes dopagens possa ser utilizado em um dispositivo termoelétrico com junções *p-n*.

Já foi discutido que a redução da dimensionalidade de um material está associada ao aumento da eficiência termoelétrica. Isso nos motivou a estudar as propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe, afim de verificar se as propriedades termoelétricas são influenciadas pelo confinamento quântico. Faremos também uma comparação com os resultados obtidos para o *bulk*, e dessa forma podemos estabelecer se nanofios de PbSe são mais promissores do que o *bulk* no que diz respeito a aplicações em dispositivos termoelétricos.

Conforme discutimos anteriormente, as propriedades eletrônicas dos nanofios de PbSe apresentam uma grande influência da interação spin-órbita. Vimos também que essa influência é diferente de acordo com a estequiometria planar do nanofio, fazendo com que os nanofios do grupo I (estequiometria planar 1:1) tenham propriedades eletrônicas diferentes das apresentadas pelos nanofios do grupo II (estequiometria planar diferente de 1:1). Espera-se portanto que as propriedades termoelétricas desses nanofios também dependam da estequiometria planar, e por isso vamos analisar as propriedades termoelétricas dos dois grupos de nanofios separadamente.

Para nanofios do grupo I a dependência das propriedades termoelétricas com o diâmetro está apresentada na figura 6.3, onde de imediato podemos perceber que há um grande efeito do confinamento quântico nessas propriedades. Para o nanofio de

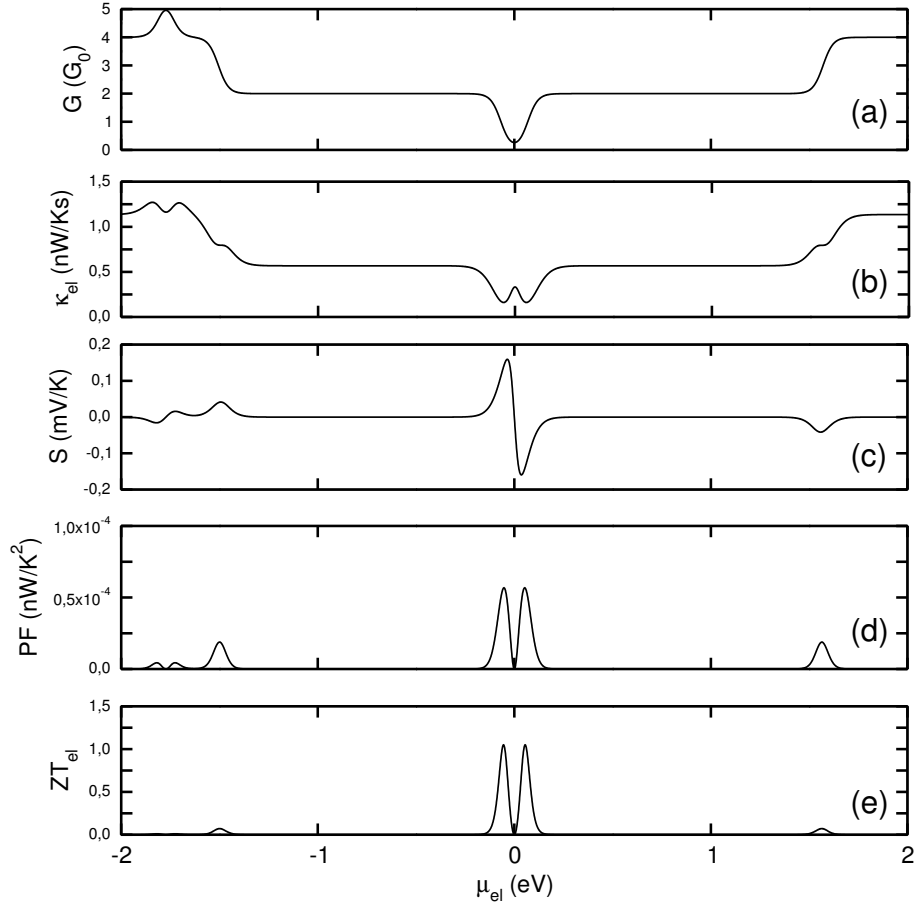


Figura 6.2: Propriedades termoelétricas do *bulk* de PbSe, calculadas utilizando o funcional híbrido (10% do funcional de troca exato). Em (a) a condutância G , em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , em (c) o coeficiente Seebeck S , em (d) o fator de potência (PF do inglês *power factor*), e em (e) a figura de mérito eletrônica ZT .

menor diâmetro (aproximadamente $1nm$) obtemos um ZT de 135, sendo portanto duas ordens de grandeza maior que o valor obtido para o *bulk*. Mesmo para o nanofio de diâmetro maior (em torno de $3nm$) a eficiência termoelétrica é muito maior do que no *bulk*, pois o valor de ZT nesse caso é de 13,3 e portanto uma ordem de grandeza superior ao do *bulk*.

Para que possamos entender melhor este aumento de ZT quando o diâmetro do nanofio diminui, é necessário que conheçamos quais das grandezas relacionadas à eficiência termoelétrica são responsáveis pelo grande aumento no valor de ZT com a redução do diâmetro. Ao analisar a figura 6.3 podemos ver que o coeficiente Seebeck

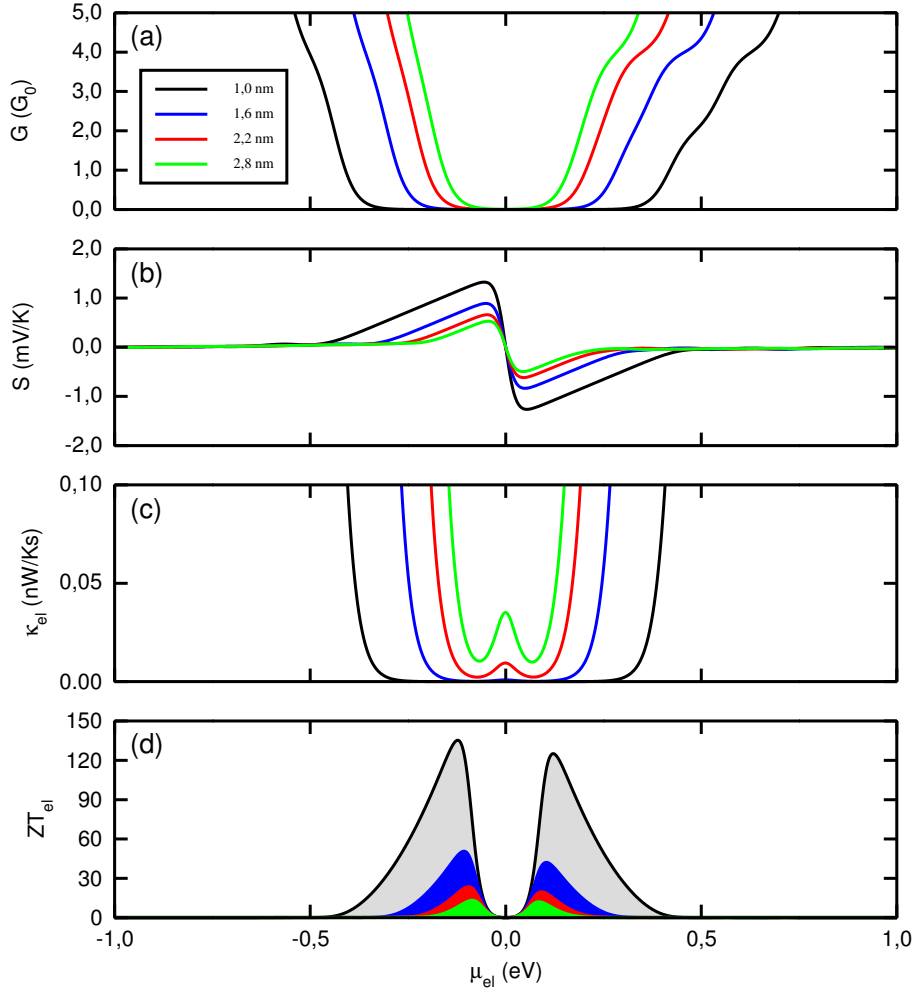


Figura 6.3: Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe do grupo I, em função do potencial químico eletrônico μ_{el} (ver Apêndice A). Em (a) a condutância G , em (b) o coeficiente Seebeck S , em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito eletrônica ZT . Os cálculos dessas propriedades foram realizados a 300K.

S aumenta com a redução do diâmetro dos nanofios, enquanto que a condutância G diminui. Na equação para ZT o numerador é dado por S^2G , que é chamado de fator de potência. Mesmo a dependência desse fator de potência sendo linear com G , a diminuição dessa grandeza com o diâmetro é tão grande que compensa o aumento do coeficiente Seebeck S . Isso faz com que o fator de potência diminua quando o diâmetro dos nanofios diminui, e se fôssemos analisar apenas esse fator chegaríamos a conclusão que a redução na dimensionalidade diminui a eficiência termoelétrica.

Por outro lado o denominador da equação para ZT , que é a própria condutivi-

dade térmica eletrônica κ_{el} , diminui rapidamente com a diminuição do diâmetro dos nanofios como pode ser verificado na parte (c) da figura 6.3. Para que tenhamos uma idéia dessa diminuição, a diferença de κ_{el} entre o menor e o maior diâmetro do nanofio é de quatro ordens de grandeza. Assim o grande aumento na eficiência termoelétrica de nanofios de PbSe do grupo I com a diminuição do diâmetro, está diretamente associado à diminuição da condutividade térmica eletrônica.

Analisando agora as propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe do grupo II, podemos notar algumas similaridades em relação ao que é observado para os nanofios do grupo I. Conforme pode ser visto na figura 6.4 o valor de ZT aumenta com a diminuição do diâmetro dos nanofios, fato este que já havia sido observado no grupo I. As diferenças entre os dois grupos surgem quando comparamos os valores das grandezas termoelétricas.

Comparando os valores de ZT para os dois grupos podemos ver que os nanofios do grupo I apresentam um ZT superior ao do grupo II. Enquanto o maior valor no grupo I é de 135,0, no grupo II o maior valor de ZT é de 19,0. Cabe ressaltar que os nanofios que apresentam o maior valor de ZT em cada grupo possuem diâmetros parecidos, de 1,0 e 1,3 nm para os nanofios dos grupos I e II, respectivamente. Isso mostra que a estequiometria planar do nanofio influencia as propriedades termoelétricas, a exemplo do que já havíamos observado nas propriedades eletrônicas.

Para ambos os grupos de nanofios podemos ver nas figuras 6.3 e 6.4 que o maior pico para ZT está sempre localizado na região em que μ_e (potencial químico eletrônico) está ressonante com a BV. Se pensarmos em dopar esses materiais afim de aumentar a eficiência termoelétrica, esse resultado indica que uma dopagem que resulte em um semicondutor do tipo p (nível de Fermi na BV) seja mais eficiente no sentido de aumentar o valor de ZT do que uma dopagem que introduza um caráter de semicondutor do tipo n (nível de Fermi na BC) nesses nanofios.

Já identificamos que os nanofios do grupo I apresentam uma eficiência termoelétrica muito superior aos do grupo II, mas queremos saber qual das grandezas termoelétricas envolvidas é determinante para essa diferença. Para isso vamos analisar essas grandezas em função do diâmetro dos nanofios, dessa forma esperamos

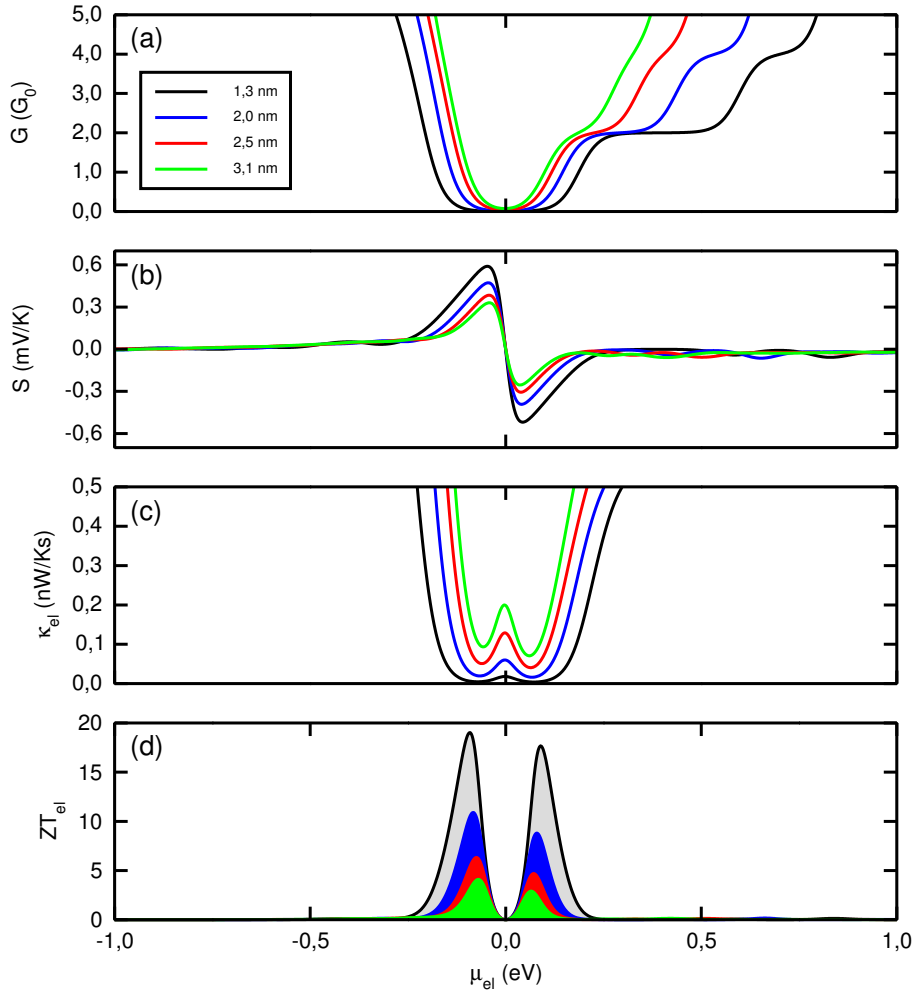


Figura 6.4: Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe do grupo II. Em (a) a condutância G , em (b) o coeficiente Seebeck S , em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito eletrônica ZT . Todas as propriedades foram obtidas à temperatura de 300K.

determinar o que faz com que a eficiência termoelétrica nos dois grupos de nanofios seja diferente.

Na figura 6.5 apresentamos as grandezas que aparecem no denominador da equação para ZT em função do diâmetro dos nanofios, ou seja, a condutância G e o coeficiente Seebeck S , bem como o próprio denominador de ZT que é chamado de fator de potência FP . Já havíamos discutido que a condutância para nanofios do grupo I decresce rapidamente com o diâmetro, e na parte (a) da figura 6.5 podemos ver que essa grandeza é maior para os nanofios do grupo II. Já no caso do coeficiente

Seebeck, apresentado na parte (b) da figura 6.5, ocorre o contrário do observado para a condutância, visto que os nanofios do grupo I apresentam um valor de S maior que os nanofios do grupo II.

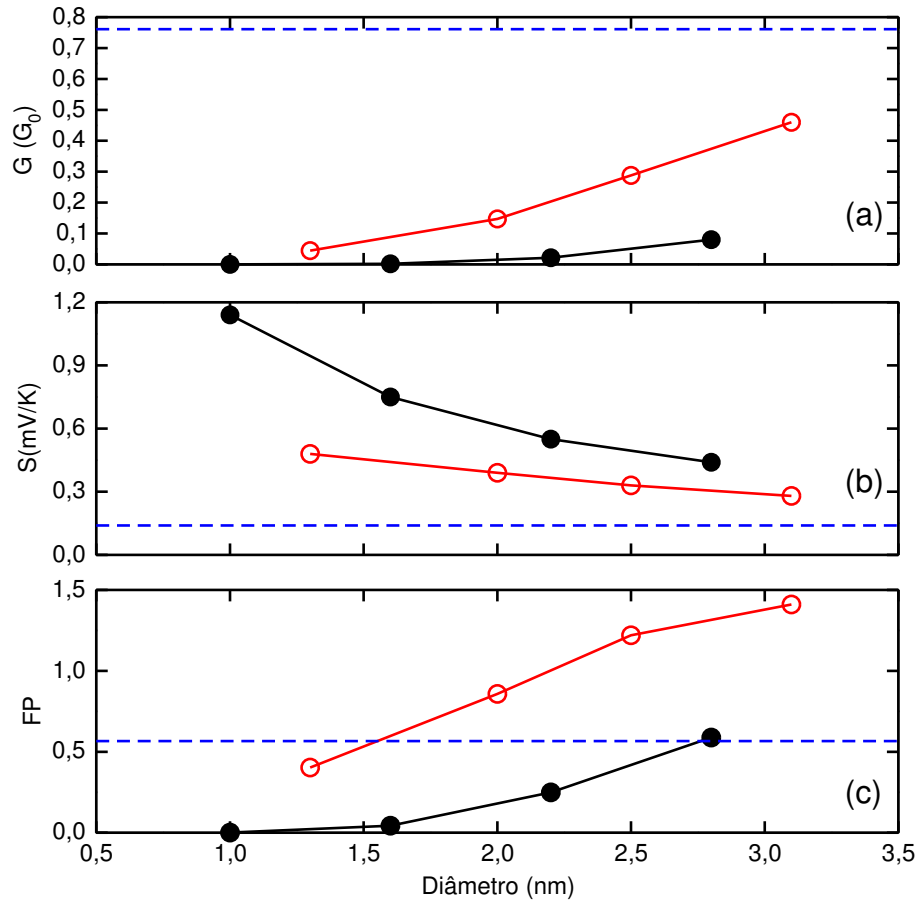


Figura 6.5: Condutância G (a), coeficiente Seebeck S (b), e fator de potência FP (c) em função do diâmetro dos nanofios. Em preto para nanofios do grupo I (esferas preenchidas), e em vermelho para nanofios do grupo II (esferas sem preenchimento). As linhas tracejadas em azul representam os valores dessas grandezas para o *bulk* de PbSe, que assim como para os nanofios foram obtidas a temperatura de 300K.

Do ponto de vista da eficiência termoelétrica o que é determinante para o valor de ZT é o fator de potência FP , que é dado por GS^2 . Assim é a variação dessa grandeza com o diâmetro dos nanofios que de fato nos interessa. Na parte (c) da figura 6.5 podemos ver que os nanofios do grupo II apresentam um fator de potencia maior que os do grupo I, fato este devido principalmente aos baixos valores de condutância

observados para os nanofios do grupo I. O valor dessa grandeza é tão menor para o grupo I que compensa o fato de S ser maior no grupo I do que no grupo II, e além disso o fator de potência é proporcional a S^2 , enquanto que a dependência com G é linear.

Na figura 6.5 representamos também os valores das grandezas em questão para o *bulk* de PbSe, representados pelas linhas tracejadas em azul. Para ambos os grupos de nanofios, observamos que tanto a condutância quanto o coeficiente Seebeck tendem ao valor do *bulk* se extrapolarmos as curvas para diâmetros maiores. Isso é esperado pois conforme já discutimos na análise das propriedades eletrônicas, para diâmetros grandes (acima de 10 nm, por exemplo) o fato de haver um átomo a mais por plano não será muito relevante.

Se resumissemos a nossa análise apenas ao fator de potência, diríamos que os nanofios do grupo II apresentam um potencial maior do que os do grupo I do ponto de vista da eficiência termoelétrica. No entanto vimos que o ZT para o grupo I é muito maior do que para o grupo II, e portanto temos que repetir a análise anterior para o numerador da equação de ZT, a condutividade térmica eletrônica (κ_{el}).

Na figura 6.6 apresentamos κ_{el} em função do diâmetro dos nanofios, e podemos ver que o valor dessa grandeza é maior para os nanofios do grupo II em relação aos do grupo I. Comparando os nanofios de cada grupo que apresentam o maior valor de ZT, com 1,0 e 1,3 nm de diâmetro, o valor de κ_{el} para o nanofio do grupo I (1,0 nm) é três ordens de grandeza menor que para o nanofio do grupo II (1,3 nm). Notamos também que para os dois grupos de nanofios o valor de κ_{el} aumenta com o aumento do diâmetro, tendendo para o valor obtido no *bulk* de PbSe.

De todas essas análises podemos concluir que, nanofios de PbSe do grupo I apresentam uma eficiência termoelétrica muito maior que a observada nos nanofios do grupo II, e isso se deve pelo fato da condutividade térmica eletrônica κ_{el} ser muito menor nos nanofios do grupo I em comparação aos do grupo II.

Para concluir analisamos como o valor de ZT varia com o diâmetro dos nanofios, conforme representado na figura 6.7. Comparando a curva para os nanofios do grupo I (em preto) com a curva para os nanofios do grupo II (em vermelho), fica ainda

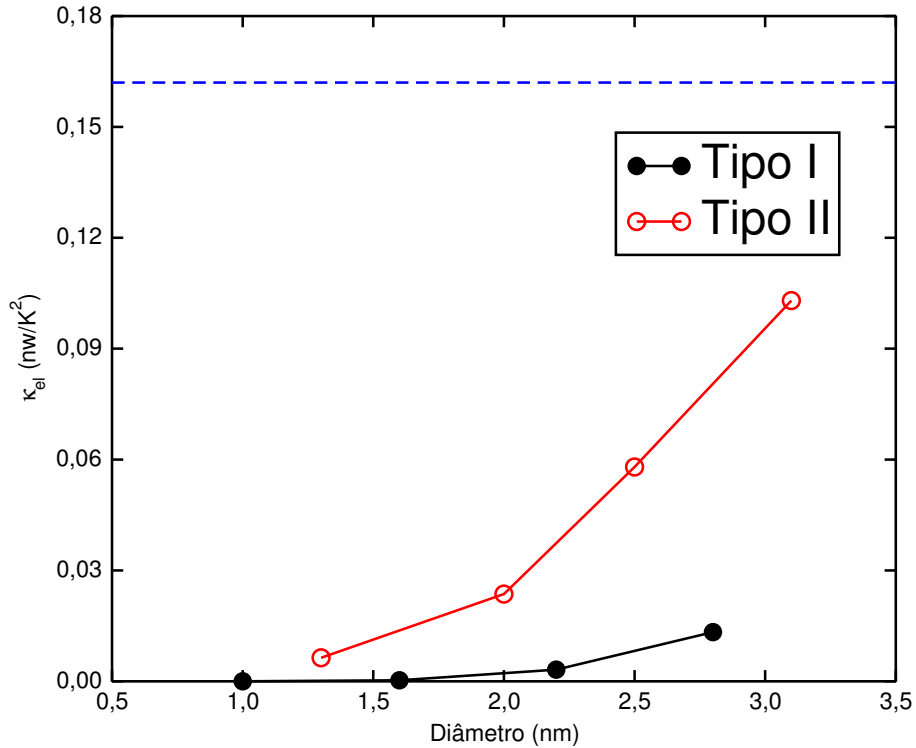


Figura 6.6: Condutividade térmica eletrônica κ_{el} dos nanofios de PbSe em função do diâmetro, em preto para nanofios do grupo I e em vermelho para nanofios do grupo II. O valor de κ_{el} para o *bulk* é representado pela linha tracejada em azul. Todos os resultados foram obtidos à temperatura ambiente (300K).

mais evidente a grande diferença no valor de ZT entre os dois grupos. Conforme o diâmetro dos nanofios aumenta a diferença no valor de ZT entre os dois grupos diminui, de maneira que para diâmetros muito grandes ambas as curvas tendem para o valor de ZT do *bulk*.

É importante notar que mesmo que os nanofios do grupo II tenham valores de ZT menores que os do grupo I, esses valores ainda são bem superiores ao observado para o *bulk*. Como exemplo, o menor valor de ZT dentre os nanofios estudados é de 4,1 para o nanofio do grupo II com diâmetro de 3,1 nm, valor esse superior ao do *bulk* que como vimos é de 1,0.

Assim vimos que nanofios de PbSe são promissores para aplicações em dispositivos termoelétricos, apresentando valores de ZT maiores que o do *bulk*. Além disso para diâmetros da ordem de alguns nanômetros, mostramos que a estequiometria

planar têm um papel fundamental na determinação das propriedades termoelétricas, de maneira que os nanofios que possuem estequiometria planar 1:1 (grupo I) apresentam um ZT maior que os nanofios que não possuem estequiometria planar 1:1 (grupo II).

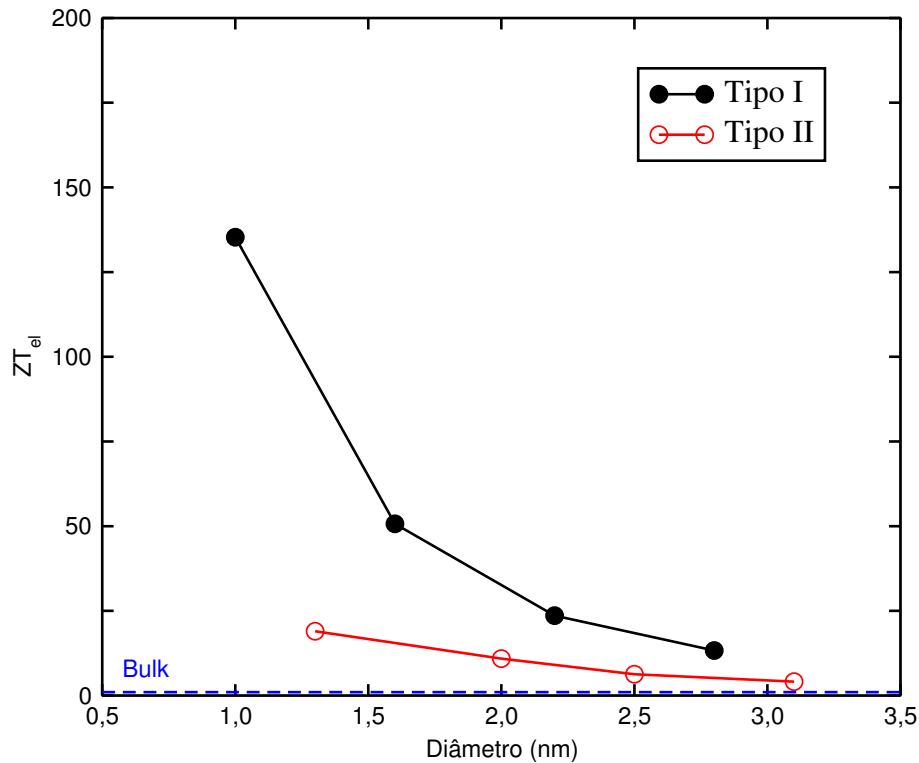


Figura 6.7: Figura de mérito eletrônica ZT em função do diâmetro dos nanofios de PbSe. O ZT dos nanofios do grupo I é representado em preto, e o dos nanofios do grupo II em vermelho. A linha tracejada em azul representa o ZT do *bulk* de PbSe calculado a 300K, temperatura também utilizada nos cálculos dos nanofios.

O fato dos nanofios do grupo I apresentarem uma eficiência termoelétrica superior que os do grupo II deve estar ligado a diferença nas propriedades eletrônicas desses dois grupos, visto que as grandezas termoelétricas têm dependência com a transmitância. Isso fica claro quando analisamos a variação do *gap* de energia E_g com o diâmetro, conforme apresentado na figura 6.8, e comparamos com o gráfico de ZT em função do diâmetro na figura 6.7.

Para os dois grupos de nanofios observamos a mesma tendência quando o diâmetro é reduzido, sendo observado um aumento no *gap* de energia nos dois casos. Esse au-

mento no entanto é maior para os nanofios do grupo I do que para os do grupo II, resultando em um valor maior de ZT para o primeiro grupo conforme já discutimos. Extrapolando para diâmetros maiores, o gap obviamente tende para o valor do *bulk* da mesma forma que ocorre com o valor de ZT , e assim para diâmetros grandes a estequiometria planar diferindo por apenas por um átomo já não deve influenciar as propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe.

Além do gap de energia, a dispersão do topo da BV e do fundo da BC é diferente para nanofios do grupo I e do grupo II, e quanto menor for o diâmetro do nanofio maior é a diferença na dispersão entre os dois grupos. Esta diferença na dispersão faz com que a $T(E)$ também seja diferente para os dois grupos, e isto é o principal fator responsável pelo valor de ZT ser muito diferente nos dois grupos de nanofios.

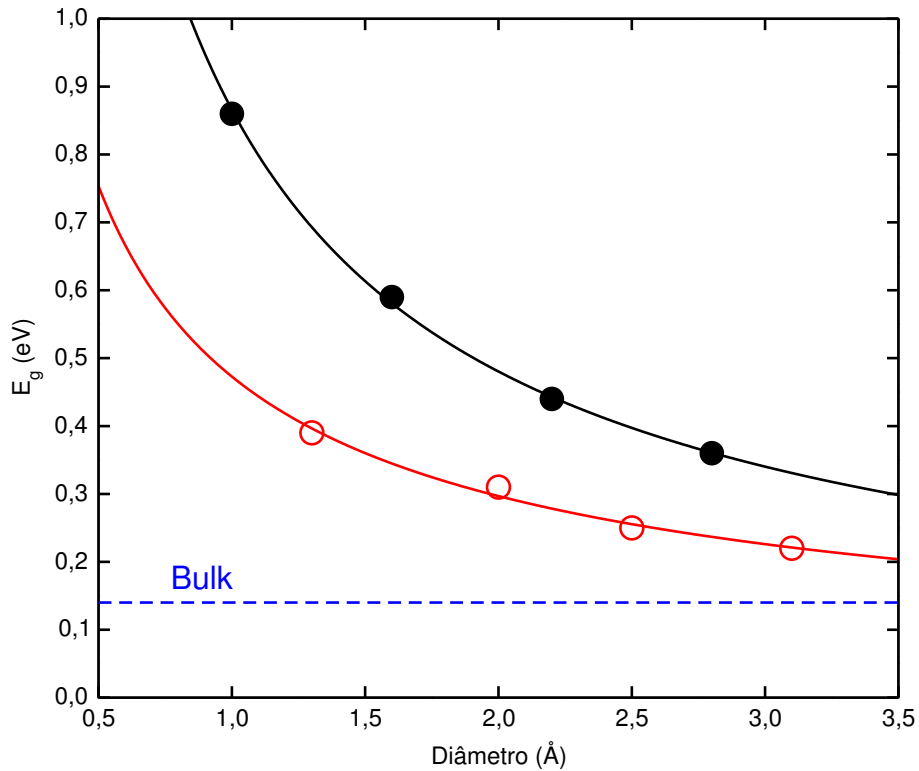


Figura 6.8: Gap de energia em função do diâmetro dos nanofios de PbSe do grupo I (em preto) e do grupo II (em vermelho). O gap do *bulk* de PbSe é representado pela linha tracejada em azul.

Por não incluirmos em nossos cálculos a contribuição dos fônons para a condutividade térmica, os valores obtidos para ZT são limites superiores. De qualquer

forma nossos resultados permitem concluir que nanofios de PbSe são bons candidatos a dispositivos termoelétricos eficientes. Além disso mostramos que ao reduzir a dimensionalidade desse material, a estequiometria planar têm um papel fundamental na determinação das grandezas termoelétricas, especialmente para a condutividade térmica eletrônica κ_{el} . Mais adiante vamos mostrar como a presença de defeitos influencia as propriedades termoelétricas desses nanofios, bem como analisaremos a influência da dopagem com elementos do grupo III da tabela periódica (Al, Ga, In e Tl) nessas mesmas propriedades. Na próxima seção vamos estender a análise para os nanofios de PbTe.

6.1 Propriedades termoelétricas de nanofios de PbTe

Nessa seção vamos analisar as propriedades termoelétricas de nanofios de PbTe, comparando a eficiência termoelétrica desses nanofios com a eficiência termoelétrica do *bulk* de PbTe. Também vamos investigar se, a exemplo do que foi observado para os nanofios de PbSe, a estequiometria planar influencia as propriedades termoelétricas dos nanofios de PbTe.

Iniciamos a discussão com a análise das propriedades termoelétricas do *bulk* de PbTe, e nesse caso não é necessário utilizar funcionais híbridos, pois conforme vimos no capítulo 3 o funcional utilizado (neste caso o GGA) descreve de maneira satisfatória o *gap* de energia do *bulk* de PbTe. As propriedades termoelétricas do *bulk* de PbTe calculadas a temperatura de 300 K são apresentados na figura 6.9. Na parte (e) dessa figura observamos dois picos para ZT , ambos com o valor de 0,66. Esse valor é maior que o obtido experimentalmente a temperatura ambiente (300K), que é de 0,36. [89] Devemos lembrar novamente que o valor de ZT obtido com nossos cálculos é um limite superior para ZT , o que explica o fato desse valor ser maior que o obtido experimentalmente.

Podemos notar que ambos os picos para ZT , um localizado na BV e um na BC, tem o mesmo valor. Isto significa que tanto uma dopagem do tipo *p* quanto do tipo

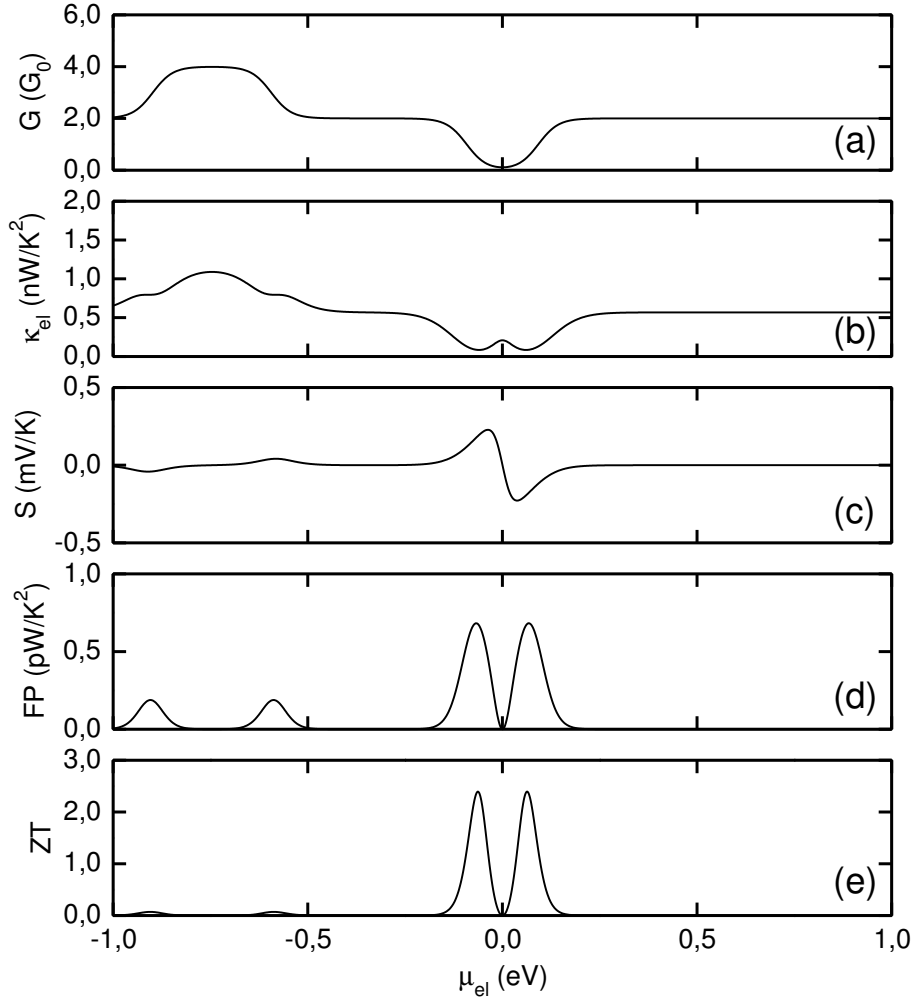


Figura 6.9: Propriedades termoelétricas do *bulk* de PbTe, calculadas a temperatura de 300K. Em (a) a condutância G , em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , em (c) o coeficiente Seebeck S , em (d) o fator de potência (FP), e em (e) a figura de mérito ZT .

n podem aumentar a eficiência termoelétrica, e da mesma forma que observamos para o *bulk* de PbSe esse fato torna possível utilizar o PbTe em um dispositivo termoelétrico com junções p - n .

Passamos agora a discutir as propriedades termoelétricas dos nanofios. No capítulo 3 vimos que a influência da interação spin-órbita nas propriedades eletrônicas dos nanofios de PbTe depende da estequiometria planar dos nanofios. Assim, vamos analisar separadamente as propriedades termoelétricas de nanofios de PbTe do grupo I e do grupo II, verificando a dependência das grandezas termoelétricas com

o diâmetro dos nanofios e comparando aos resultados obtidos para o *bulk*.

Para os nanofios que possuem estequiometria planar 1:1 (grupo I) as grandezas termoelétrica são apresentadas na figura 6.10, onde podemos ver que as grandezas termoelétricas têm uma dependência com o diâmetro dos nanofios, sendo observado um grande aumento de ZT com a diminuição do diâmetro. O nanofio de menor diâmetro (1nm) apresenta um pico para ZT de 71,1, que é duas ordens de grandeza maior que o valor obtido para o *bulk*.

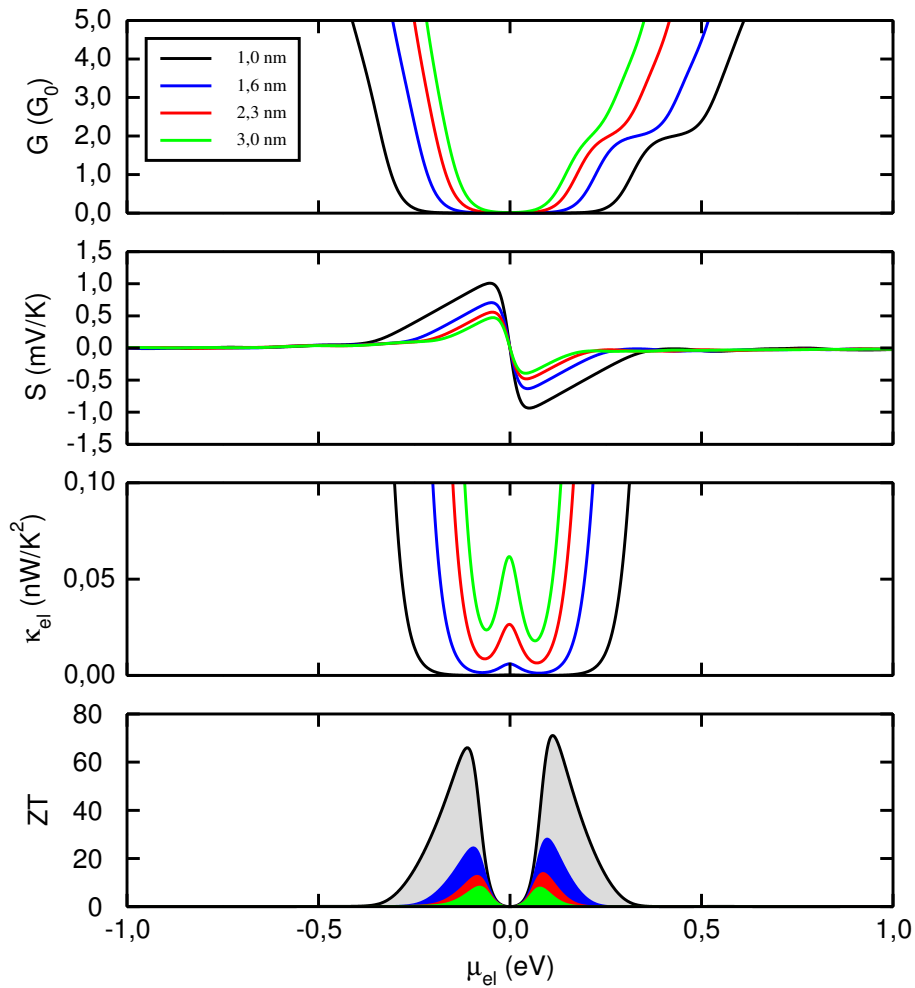


Figura 6.10: Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbTe do grupo I. Em (a) a condutância G , em (b) o coeficiente Seebeck S , em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito ZT . Os cálculos foram realizados a 300K.

Um fato interessante é que para os três nanofios de menor diâmetro o maior pico de ZT está localizado na BC, enquanto para o nanofio de maior diâmetro o maior

pico de ZT se localiza na BV. Isto significa que para nanofios de PbTe do grupo I com diâmetro menor que $3nm$ dopagens do tipo n devem aumentar a eficiência termoelétrica, enquanto que aqueles com diâmetro maior que $3nm$ devem ter um acréscimo na eficiência termoelétrica para dopagens do tipo p .

Como podemos ver na parte (d) da figura 6.10 o valor de ZT aumenta rapidamente com a diminuição do diâmetro. Em termos quantitativos, o nanofio de maior diâmetro tem um pico máximo para ZT de 8,3, que é cerca de uma ordem de grandeza menor que o ZT do nanofio de menor diâmetro. Assim, temos que novamente analisar qual a dependência das grandezas termoelétricas com o diâmetro dos nanofios.

Primeiramente vamos analisar as grandezas que descrevem o fator de potência, ou seja, a condutância G e o coeficiente Seebeck S . Como podemos ver nas partes (a) e (b) da figura 6.10, o valor de G diminui com a diminuição do diâmetro enquanto que o valor de S aumenta. A exemplo do que já havíamos observado para os nanofios de PbSe, a diminuição de G é muito maior que o aumento do valor de S e isso faz com que o fator de potência (dado por σS^2) diminua quando o diâmetro dos nanofios de PbTe do grupo I diminui. Com isso o fator de potência anda na contramão para o aumento da eficiência termoelétrica, visto que corresponde ao denominador da equação para ZT .

Por outro lado, a condutividade térmica eletrônica κ_{el} diminui rapidamente com a redução do diâmetro, de forma a compensar a diminuição no valor do fator de potência. Para que tenhamos uma idéia da magnitude dessa diminuição, o valor de κ_{el} para o nanofio de menor diâmetro é três ordens de grandeza menor que o observado para o nanofio de maior diâmetro. Dessa forma podemos concluir que, o grande aumento de ZT com a redução do diâmetro de nanofios de PbTe do grupo I é devido a grande diminuição no valor de κ_{el} .

No capítulo 3 vimos que as propriedades eletrônicas dos nanofios de PbTe do grupo II não apresentam uma dependência significativa com o diâmetro, sendo o *gap* de energia praticamente constante. Isso se reflete nas propriedades termoelétricas desses nanofios, que a exemplo das propriedades eletrônicas não possuem uma de-

pendência significativa com o diâmetro como pode ser visto na figura 6.11. Na parte (d) dessa figura vemos que o valor de ZT praticamente não depende do diâmetro dos nanofios, e o mesmo ocorre para as grandezas termoelétricas envolvidas na equação para ZT .

Também podemos observar que para os dois nanofios de diâmetro menor (1,3 e 2,0nm) o maior pico para ZT está localizado na BC, enquanto que para os nanofios com diâmetro maior (2,6 e 3,3nm) o maior pico de ZT está localizado na BV. Já havíamos observado essa tendência para os nanofios do grupo I, de modo que independente da estequiometria planar nanofios com diâmetros menores que 2,5nm deverão ter uma maior eficiência termoelétrica com dopagens do tipo n . Já para nanofios com diâmetros maiores que 2,5nm dopagens do tipo p devem aumentar a eficiência termoelétrica, tanto de nanofios do grupo I quanto do grupo II.

O maior valor de ZT para os nanofios do grupo II é de 4,3 (nanofio de 2nm) de diâmetro, e o menor valor é de 3,5 (nanofio com diâmetro de 2,6nm). Comparando aos valores de ZT obtidos para os nanofios de PbTe do grupo I, vemos que a eficiência termoelétrica dos nanofios do grupo II é bem menor. Para termos uma idéia dessa diferença, o maior valor de ZT obtido para nanofios do grupo I é de 71,1, ou seja, 16,5 vezes maior que o maior valor obtido para nanofio do grupo II.

Quando comparamos as grandezas termoelétricas dos nanofios do grupo II com os valores obtidos para o *bulk*, vemos que esses valores possuem praticamente a mesma ordem de grandeza. Isso faz com que o ZT dos nanofios do grupo II seja apenas um pouco maior que o valor obtido para o *bulk*, mesmo para os menores diâmetros. Já mencionamos anteriormente que para diâmetros grandes a estequiometria planar não terá um efeito significativo nas propriedades eletrônicas, e por conseguinte nas propriedades termoelétricas, dos nanofios de PbTe. Isto significa que aumentando o diâmetro dos nanofios naturalmente o valor de ZT tenderá ao valor obtido para o *bulk*.

Para entendermos o fato que os nanofios de PbTe do grupo I apresentam uma eficiência termoelétrica superior aos do grupo II vamos analisar a dependência das grandezas termoelétricas com o diâmetro dos nanofios. Começamos pelas grandezas

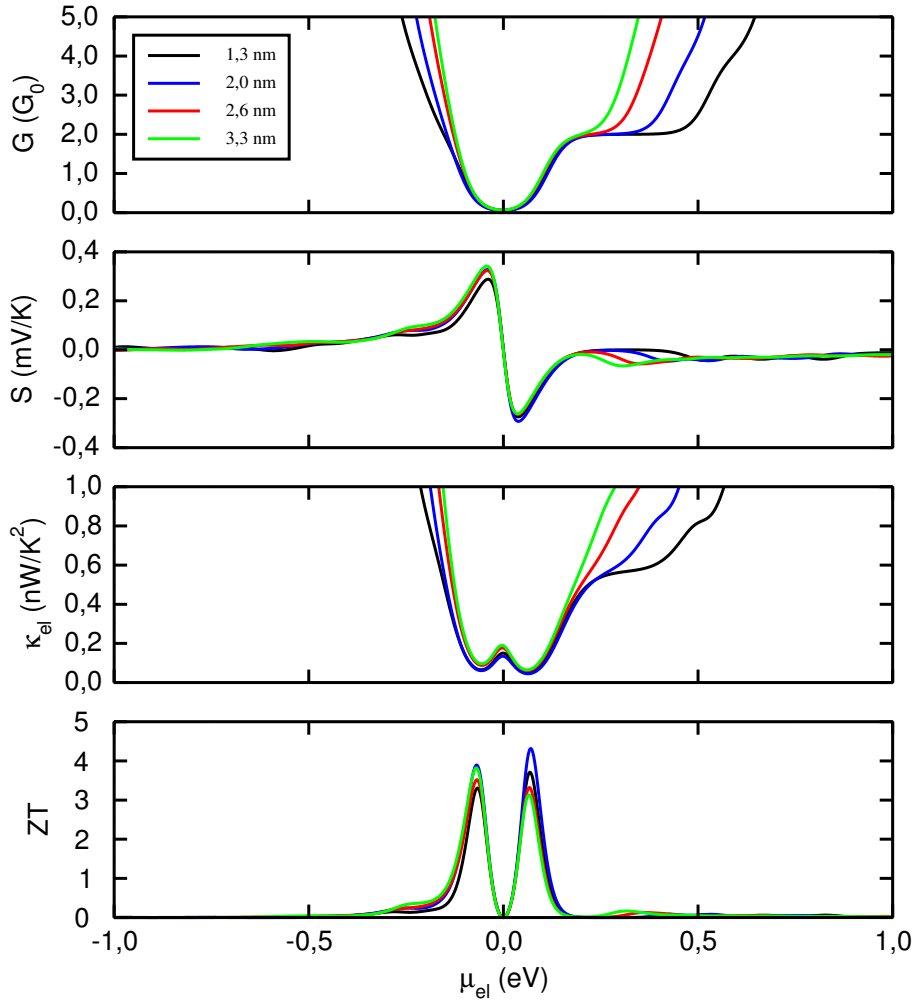


Figura 6.11: Propriedades termoelétricas dos nanofios de PbTe do grupo I. Em (a) a condutância G , em (b) o coeficiente Seebeck S , em (c) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (d) a figura de mérito eletrônica ZT . Os cálculos dessas propriedades foram realizados a 300K.

envolvidas no denominador da equação para ZT , que como vimos anteriormente são a condutância G e o coeficiente Seebeck S . Na figura 6.12 podemos ver que independente da estequiometria planar o valor de G é menor para os nanofios do que para o *bulk*, enquanto que o valor de S é maior nos nanofios.

É interessante analisarmos o numerador da equação para o cálculo de ZT , o chamado fator de potência FP que matematicamente é escrito como GS^2 . Conforme pode ser visto na parte (c) da figura 6.12 o *bulk* de PbTe possui um fator de potência maior que o dos nanofios. Podemos ver também que os nanofios do grupo II possuem

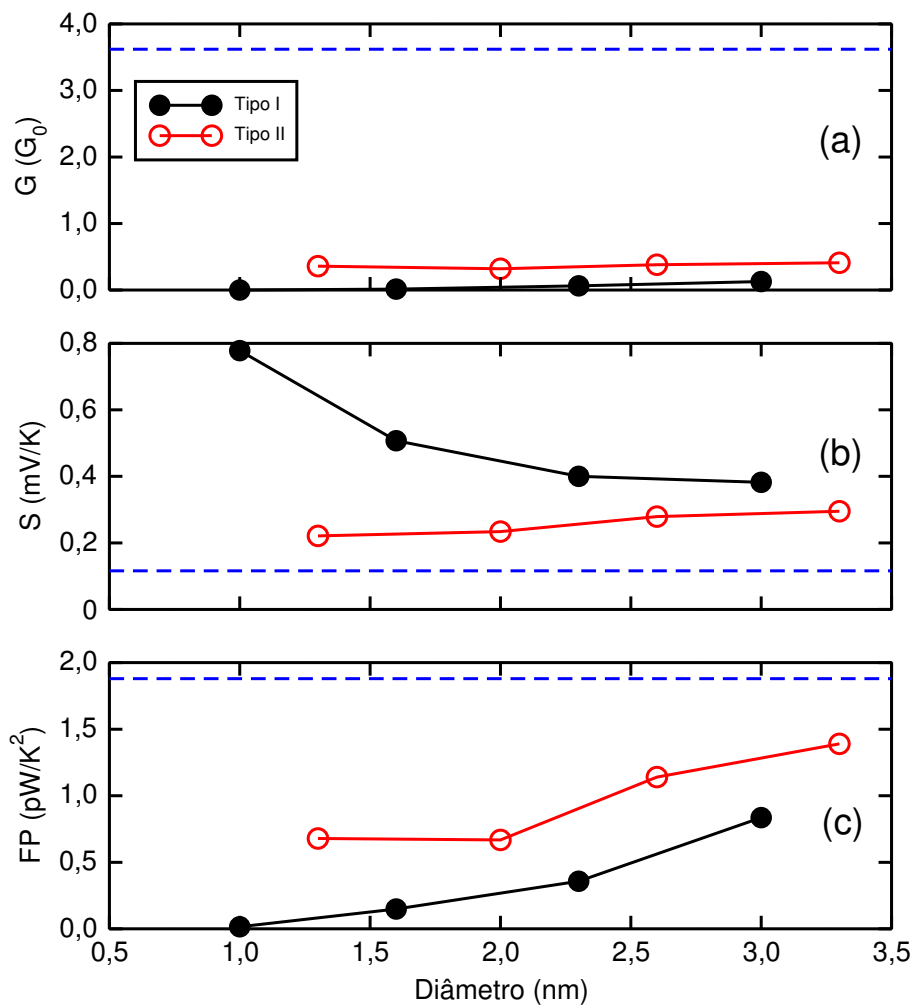


Figura 6.12: Condutância G (a), coeficiente Seebeck S (b), e fator de potência FP (c) em função do diâmetro dos nanofios. Em preto para nanofios do grupo I (esferas sólidas), e em vermelho para nanofios do grupo II (esferas vazias). As linhas tracejadas em azul representam os valores dessas grandezas para o *bulk* de PbTe. Novamente os valores são para a temperatura de 300K.

um valor de FP superior ao observado para os do grupo I, e portanto uma análise apenas do fator de potência indica que o *bulk* apresenta uma eficiência termoelétrica superior a dos nanofios do grupo II, que por sua vez teriam uma eficiência superior a dos nanofios do grupo I. No entanto ao analisarmos os valores de ZT observamos o contrário.

A mesma análise foi feita para o denominador da equação para ZT (6.13) dado pela condutividade térmica eletrônica κ_{el} . O valor de κ_{el} é muito maior para o *bulk*

do que para os nanofios, principalmente os do grupo I. O nanofio de menor diâmetro do grupo I (1,0nm) apresenta um valor de κ_{el} que é praticamente quatro ordens de grandeza menor que o obtido para o *bulk*. Esse fato não só compensa a diferença que observamos no fator de potencia, mas faz com que o ZT desse nanofio seja duas ordens de grandeza superior ao do *bulk*.

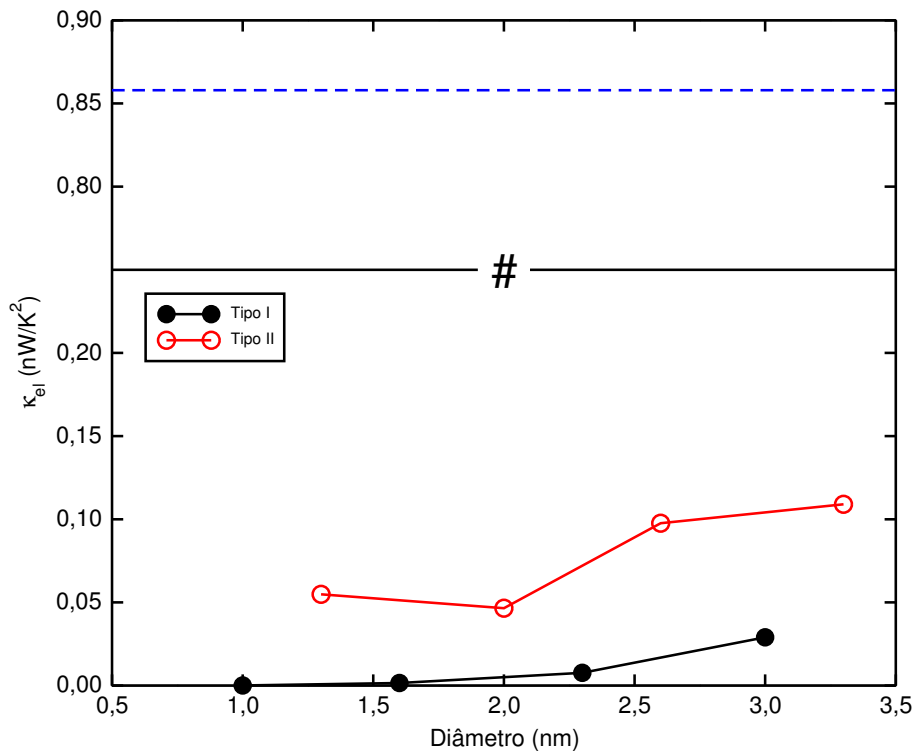


Figura 6.13: Condutividade térmica eletrônica κ_{el} dos nanofios de PbTe em função do diâmetro, em preto para nanofios do grupo I e em vermelho para nanofios do grupo II. O valor de κ_{el} para o *bulk* é representado pela linha tracejada em azul. Resultados obtidos à temperatura ambiente (300K).

Agora comparando os valores de κ_{el} entre os nanofios dos dois grupos, vemos que o valor de κ_{el} é sempre menor nos nanofios do grupo I do que nos do grupo II. Por exemplo o nanofio de maior diâmetro no grupo I têm um valor de κ_{el} menor que qualquer nanofio do grupo II, mesmo os de menor diâmetro. Com isso concluímos que o fato de nanofios de PbTe apresentarem um valor de ZT muito maior que o obtido para o *bulk*, se deve ao fato da condutividade térmica eletrônica ser muito menor nos nanofios do que no *bulk*. Além disso o fato de nanofios do grupo I

possuírem uma eficiência termoelétrica bem maior que a obtida para os nanofios do grupo II também está ligado a essa grandeza, como pode ser verificado na figura 6.13.

Se compararmos a parte (c) da figura 6.12 com a figura 6.13, percebemos que a dependência do fator de potência e de κ_{el} com o diâmetro dos nanofios do grupo II é similar. Como o valor de ZT é dado pela razão dessas duas quantidades, a eficiência termoelétrica de nanofios de PbTe do grupo II é praticamente constante com o diâmetro, conforme podemos verificar na figura 6.14. Já os nanofios do grupo I apresentam uma grande dependência de κ_{el} com o diâmetro, o mesmo é verificado para ZT que aumenta rapidamente com a diminuição do diâmetro dos nanofios.

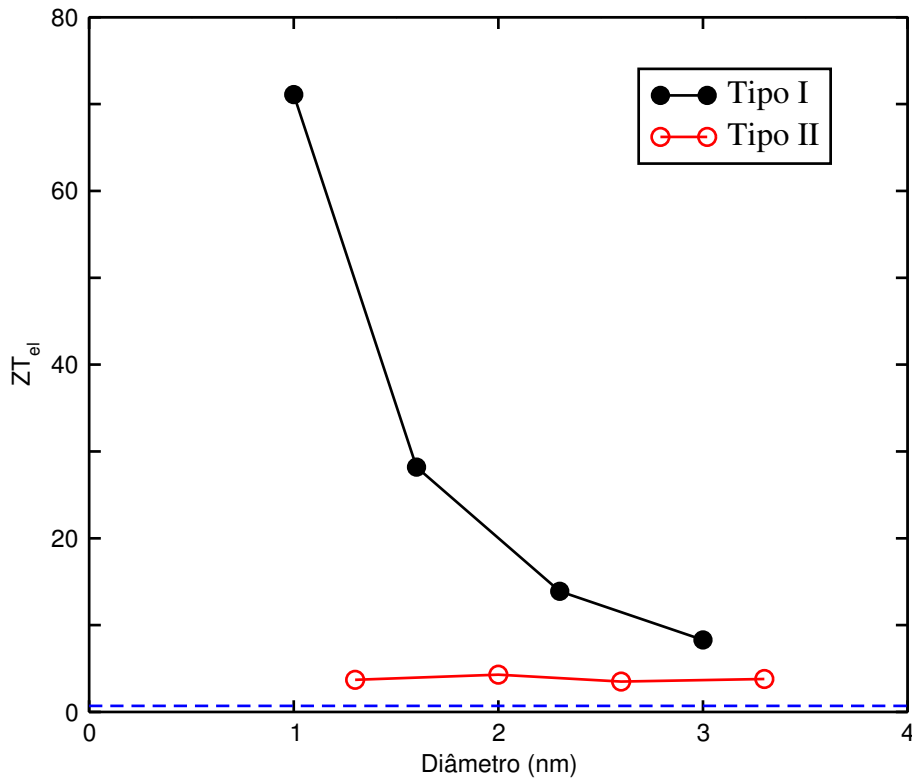


Figura 6.14: Figura de mérito ZT em função do diâmetro dos nanofios de PbTe. O ZT dos nanofios do grupo I é representado em preto, e o dos nanofios do grupo II em vermelho. A linha tracejada em azul representa o ZT do *bulk* de PbTe calculado a 300K.

Para os nanofios de PbSe associamos a eficiência termoelétrica desses nanofios com as propriedades eletrônicas. Em outras palavras, mostramos que os efeitos

de confinamento quântico e a interação spin-órbita nas propriedades eletrônicas dependerem da estequiometria planar. Isso se reflete também nas propriedades termoelétricas. Para os nanofios de PbTe temos o mesmo cenário, onde a influência da estequiometria planar nas propriedades termoelétricas é ainda mais evidente.

Quando discutimos as propriedades eletrônicas dos nanofios de PbTe no capítulo 3, observamos que tanto o *gap* de energia quanto a dispersão dos níveis próximos ao topo da BV e ao fundo da BC mudam significativamente com a diminuição do diâmetro, mas apenas para nanofios cuja estequiometria planar é 1:1 (nanofios do grupo I). Para nanofios do grupo II essa dependência não é observada, sendo o *gap* de energia e a dispersão dos níveis próximos ao topo da BV e ao fundo da BC pouco influenciados com a diminuição do diâmetro. Com isso, a transmitância $T(E)$ será diferente para os dois grupos de nanofios, o que explica o fato das propriedades termoelétricas dos nanofios do grupo I apresentarem uma grande dependência com o diâmetro, enquanto para os nanofios do grupo II essa dependência não é observada.

De maneira geral podemos ver que nanofios de PbTe são promissores como dispositivos termoelétricos eficientes, especialmente os que apresentam estequiometria planar 1:1. Apesar dos valores de ZT que obtivemos serem limites superiores, o ganho em eficiência termoelétrica comparado ao *bulk* é muito grande e permite que esses materiais sejam colocados na categoria de bons candidatos a dispositivos termoelétricos. Cabe ressaltar aqui que não estamos incluindo fônons no cálculo de ZT . Para nanofios de PbTe foi observado experimentalmente que com a redução do diâmetro dos nanofios a condutividade térmica devido aos fônons diminui. [90] Isso significa que a diminuição no limite superior de ZT devido a inclusão de fônons deve ser menor para os nanofios de menor diâmetro, de maneira que a tendência de ZT com o diâmetro (figura 6.14) não só irá se manter como a razão entre os valores de ZT do nanofio de menor e maior diâmetro deve aumentar.

Nas seções seguintes vamos analisar como a presença de defeitos intrínsecos e a dopagem com elementos do grupo III influenciam as propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe.

6.2 Defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe e PbTe: propriedades termoelétricas

Nessa seção vamos analisar a influência de defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios) nas propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe. No capítulo 4 estudamos a influência desses defeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de PbSe e PbTe, onde vimos que as propriedades eletrônicas dos nanofios mudam com a presença de defeitos. Isso leva a crer que as propriedades termoelétricas dos nanofios na presença de defeitos intrínsecos irão apresentar propriedades termoelétricas distintas das observadas para nos nanofios prístinos.

Conforme foi discutido no capítulo 4, estudamos a presença de defeitos intrínsecos em nanofios cuja estequiometria planar é 1:1 (grupo I), tanto para o PbSe quanto para o PbTe, com um diâmetro de $2,2nm$ para o PbSe e de $2,3nm$ para o PbTe. Escolhemos nanofios com essa particularidade em relação a estequiometria planar devido ao fato dos nanofios do grupo I apresentarem uma eficiência termoelétrica muito superior a dos nanofios do grupo II, tanto para o PbSe quanto para o PbTe.

Também no capítulo 4 vimos que não necessariamente o estado de carga neutro é o mais estável para defeitos intrínsecos, e assim analisamos as propriedades termoelétricas do nanofio de PbSe para os estados de carga mais estáveis, e quando for o caso de um defeito carregado ser mais estável comparamos os resultados aos obtidos para o estado de carga neutro. Cabe ressaltar que a nossa análise se detém apenas aos defeitos nos sítios mais estáveis.

Inicialmente vamos discutir os resultados para os nanofios de PbSe, e mais adiante vamos estender a discussão para os nanofios de PbTe. No caso das vacâncias no nanofio de PbSe, mostramos que a V_{Pb} é mais estável no estado de carga q^{-2} enquanto que a V_{Se} é mais estável no estado de carga q^{+2} . Como podemos ver na figura 6.15, o nanofio de PbSe na presença de uma vacância de Pb apresenta um aumento no valor de ZT, enquanto que a presença de uma vacância de Se faz com que o ZT diminua em relação ao nanofio prístino.

Para a V_{Pb} no estado de carga neutro observamos um aumento no valor de ZT

em relação ao nanofio pristino de 19%, e para a V_{Pb} no estado de carga mais estável (q^{-2}) o aumento é de 15%. Já para a V_{Se} no estado de carga neutro o valor de ZT é menor que 1, e mesmo no estado de carga mais estável (q^{+2}) o valor de ZT é menor que o observado no nanofio pristino.

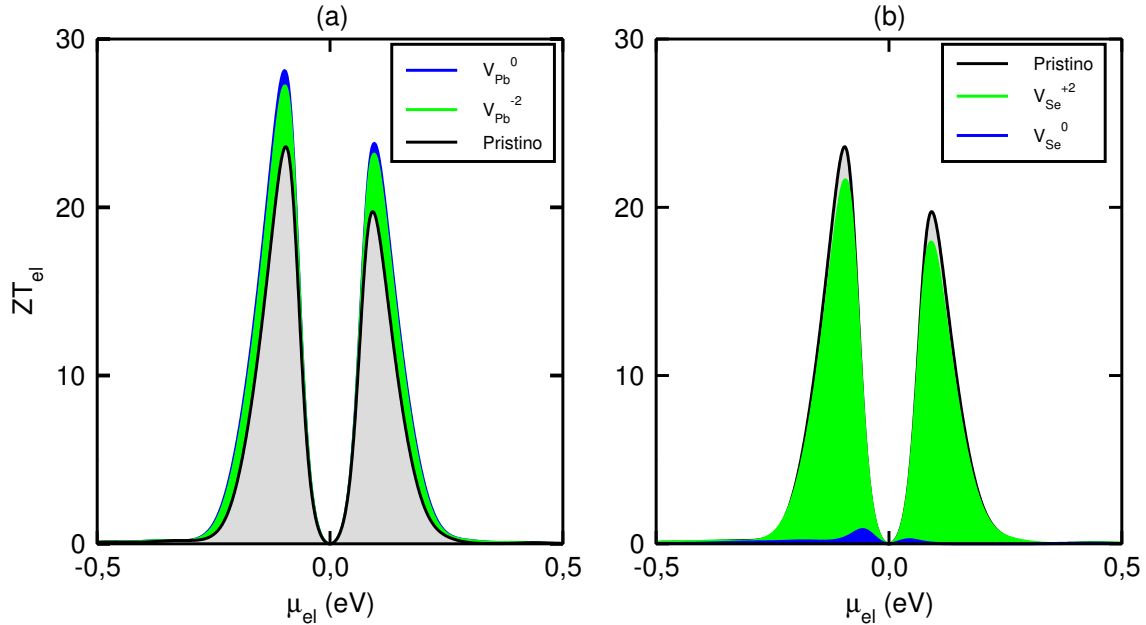


Figura 6.15: Figura de mérito ZT do nanofio de PbSe na presença de vacâncias. Em (a) para a V_{Pb} , e em (b) para a V_{Se} . Resultados obtidos a 300K.

Uma vez que o PbSe com vacâncias (V_{Pb} ou V_{Se}) apresenta um valor de ZT diferente do observado no nanofio pristino, espera-se que as grandezas termoeletricas envolvidas no cálculo de ZT também sejam influenciadas pela presença desses defeitos. Para verificar isso analisamos a influência das vacâncias no denominador e no numerador da equação para ZT, dados pelo fator de potência FP e pela condutividade térmica eletrônica κ_{el} , respectivamente. Os resultados dessas análise para a V_{Pb} são apresentados na figura 6.16.

Na parte (a) da figura 6.16 podemos ver que os picos de FP são menores na presença da V_{Pb} do que o observado para o nanofio pristino. Por outro lado na parte (b) vemos que o valor de κ_{el} é menor para o nanofio na presença da V_{Pb} , e essa diminuição não só compensa o fato de FP ser menor para o nanofio com defeito

mas faz com que ocorra um aumento de ZT . Notamos também que a influência nas grandezas termoeletricas é muito similar para a V_{Pb} no estado de carga neutro e no estado de carga q^{-2} , o que condiz com o fato do valor de ZT ser também similar nos dois casos.

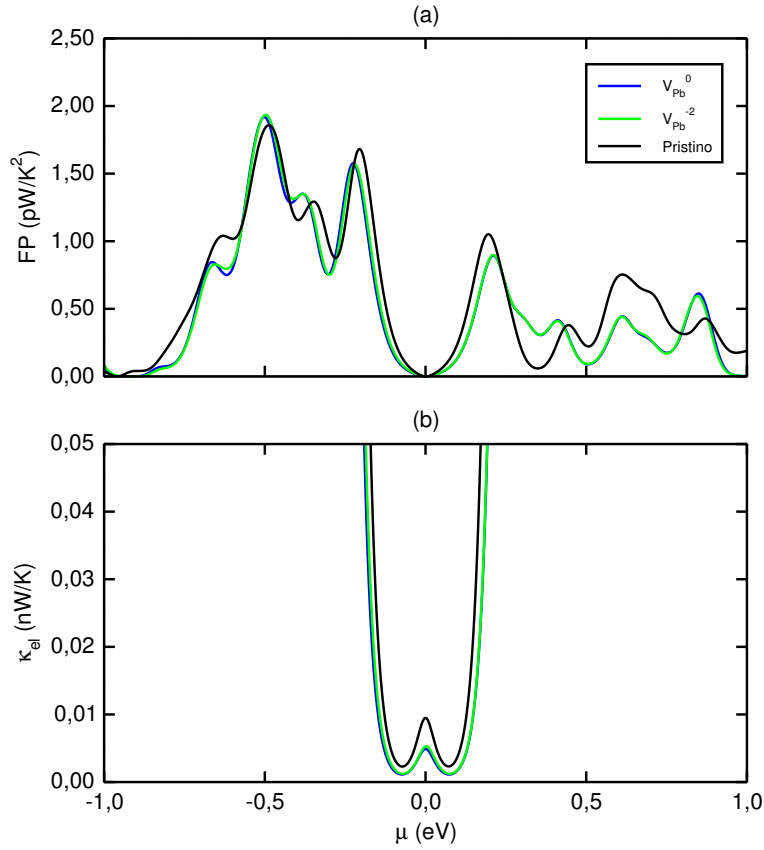


Figura 6.16: Propriedades termoeletricas do nanofio de PbSe na presença da V_{Pb} . Em (a) o fator de potência FP, e em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} .

Uma análise similar foi feita para a V_{Se} , e os resultados são apresentados na figura 6.17. De imediato podemos ver que as grandezas termoeletricas para a V_{Se} no estado de carga neutro são muito diferentes das observadas para o nanofio pristino. Essa diferença é mais pronunciada quando analisamos κ_{el} na parte (b) da figura 6.17, onde em termos quantitativos o nanofio de PbSe com a V_{Se} no estado de carga neutro apresenta um valor de κ_{el} que é praticamente três ordens de grandeza superior que o observado para o nanofio pristino. Assim, o fato do nanofio de PbSe com uma V_{Se}^0 apresentar um valor de ZT muito inferior ao do nanofio pristino se deve ao grande

aumento de κ_{el} .

Para a V_{Se}^{+2} observamos uma maior semelhança das grandezas termoeétricas com as obtidas para o nanofio pristino. No entanto, o valor de FP para o nanofio com defeito é menor que do nanofio pristino, de modo que a presença do defeito reduz a eficiência termoeétrica. Além disso, o valor de κ_{el} é maior no nanofio com defeito do que no pristino, e assim tanto o denominador quanto o numerador da equação de ZT apresentam valores mais favoráveis do ponto de vista da eficiência termoeétrica no nanofio pristino em comparação ao nanofio com a V_{Se} .

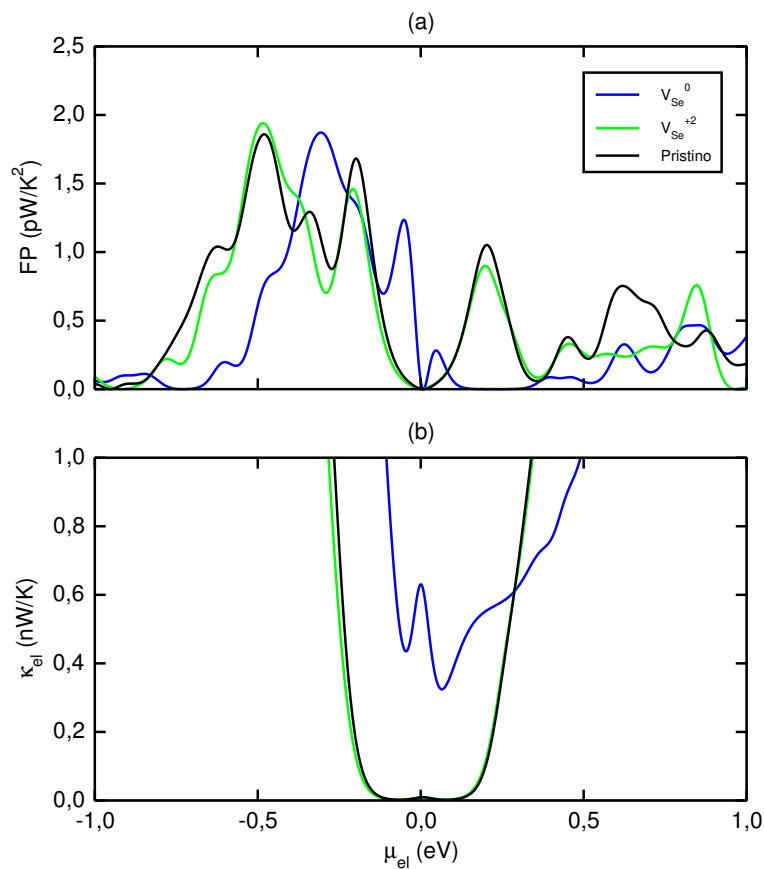


Figura 6.17: Propriedades termoeétricas do nanofio de PbSe na presença da V_{Se} . Em (a) o fator de potência FP, e em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} .

O fato da V_{Pb} no nanofio de PbSe aumentar a eficiência termoeétrica está ligado a influência desse defeito nas propriedades eletrônicas. Como vimos no capítulo 4, a V_{Pb} introduz um caráter de semicondutor do tipo p ao material, havendo uma

mudança na DOS na região de energia do nível de Fermi. Isso significa que a transmitância $T(E)$ será diferente no nanofio com defeito e no nanofio pristino, e por esse motivo é observado uma diminuição na condutividade térmica eletrônica, e conseqüentemente um aumento no valor de ZT. Já a V_{Se} introduz um nível de defeito no *gap* de energia, de modo que não há uma alteração significativa da DOS nas proximidades do fundo da BC e do topo da BV. Nesse caso a condutividade térmica eletrônica aumenta consideravelmente, e portanto há uma diminuição no valor de ZT em relação ao observado para o nanofio pristino.

Modelos teóricos similares ao que utilizamos já haviam proposto que defeitos que introduzem níveis ressonantes ao topo da BV ou ao fundo da BC aumentam o valor de ZT, enquanto os defeitos que introduzem níveis localizados na região do *gap* de energia diminuem o ZT. [91,92] Além disso, uma série de observações experimentais confirmam essa tendência, [38,93,94] de modo que a partir dos resultados apresentados podemos concluir que a presença de V_{Pb} em nanofios de PbSe aumentará a eficiência termoelétrica desse material, enquanto que a presença de V_{Se} resultará em uma eficiência termoelétrica menor que a observada para o nanofio pristino.

Agora faremos a análise das propriedades termoelétricas para os antissítios Pb_{Se} e Se_{Pb} no nanofio de PbSe, a exemplo do que foi feito para as vacâncias vamos verificar a influencia desses defeitos na eficiência termoelétrica e nas grandezas envolvidas na determinação dessa eficiência. Iniciamos essa análise pelos valores de ZT, que são apresentados na figura 6.18. Podemos perceber de imediato que a presença de defeitos do tipo antissítio diminui a eficiência termoelétrica do nanofio de PbSe, e em alguns casos observamos uma redução drástica no valor de ZT.

No caso do antissítio Pb_{Se} o melhor resultado para ZT é obtido quando esse defeito está no estado de carga q^{+2} , onde observamos um pico de 14,1 (parte (a) da figura 6.18). Esse valor corresponde a 60% do ZT obtido para o nanofio pristino, portanto não havendo ganho na eficiência termoelétrica devido a esse defeito. No caso do estado de carga q^{+1} há uma grande redução no valor de ZT, cujo pico principal nesse caso é de 1,0. No estado de carga neutro obtivemos um valor máximo de 0,2. Como esse valor é duas ordens de grandeza menor que o ZT do nanofio

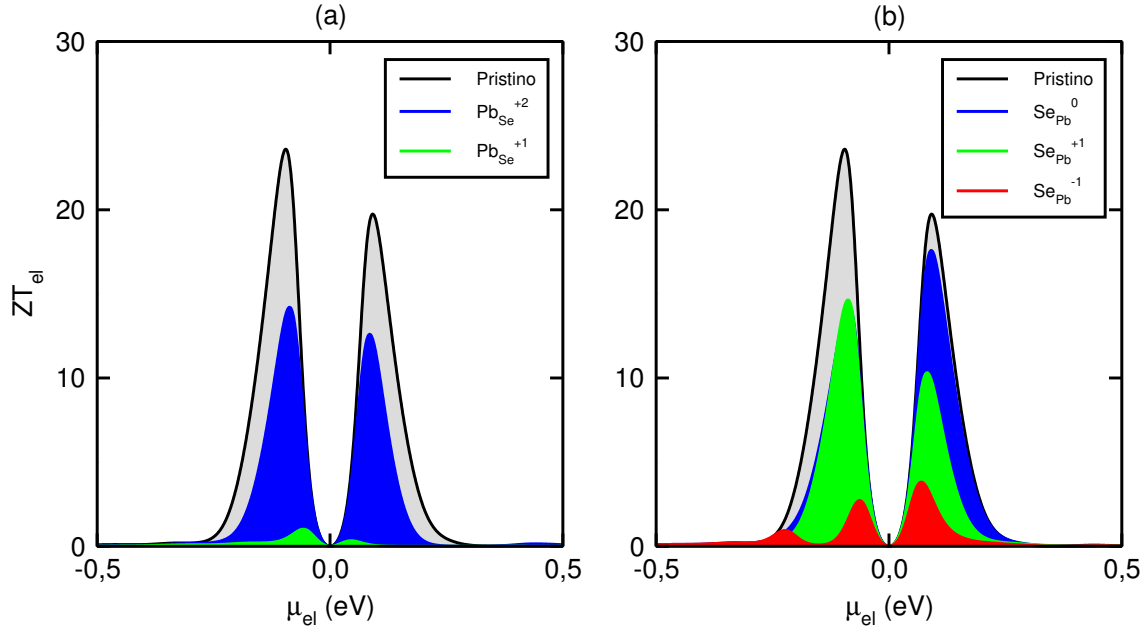


Figura 6.18: Figura de mérito ZT do nanofio de PbSe, em (a) na presença do antissítio Pb_{Se} e em (b) para o antissítio Se_{Pb} , obtida a temperatura de 300K.

pristino, não está contido na figura 6.18.

Para o antissítio Se_{Pb} temos um cenário um pouco diferente, sendo o maior valor de ZT observado para o estado de carga neutro, como podemos ver na parte (b) da figura 6.18. O maior pico de ZT nesse caso é de 17,6, que corresponde a 75% do valor obtido para o nanofio pristino. Mas devemos notar que o pico para ZT no nanofio com defeito está localizado na BC, e apresenta um valor similar ao pico para ZT do nanofio pristino na BC (cerca de 90%). Analisamos também o valor de ZT considerando o antissítio Se_{Pb} nos estados de carga q^{-1} e q^{+1} , e vimos que a eficiência termoelétrica do nanofio de PbSe é menor na presença desses defeitos que no nanofio pristino.

Resumindo, o que observamos foi um aumento no valor de κ_{el} , resultando em uma diminuição da eficiência termoelétrica. Esses resultados não surpreendem. pois vimos no capítulo 4 que os antissítios introduzem níveis de defeito no gap de energia do nanofio resultando no aumento de κ_{el} . Inclusive, podemos ver que nos casos onde obtivemos um valor de ZT muito menor que o do nanofio pristino (Pb_{Se}^0 , Pb_{Se}^{+1} , e

Se_{Pb}^{-1}) os níveis de defeito estão mais localizados no *gap*, enquanto que nos outros casos para alguns pontos ao longo da trajetória $\Gamma - K$ os níveis de defeito se localizam na BV ou na BC.

De modo geral vimos que defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe reduzem a eficiência termoelétrica desse material, devido aos níveis de defeito estarem localizados no *gap* de energia, o que aumenta a contribuição eletrônica da condutividade térmica e conseqüentemente reduz o valor de ZT. A única exceção é a V_{Pb} , que introduz níveis de defeito ressonantes ao topo da BV modificando a DOS nessa região de energia. Conseqüentemente a transmitância também será diferente, e isso faz com que o valor de κ_{el} seja menor que o obtido para o nanofio pristino, de maneira que observamos um aumento de até 19% na eficiência termoelétrica no nanofio de PbSe na presença da V_{Pb} .

Agora vamos estender a análise para os defeitos intrínsecos em nanofios de PbTe, inicialmente para as vacâncias e na sequência para os antissítios. Os resultados de ZT para as vacâncias no nanofio de PbTe são apresentados na figura 6.19, onde analisamos as vacâncias nos estados de carga mais estáveis, e para efeitos de comparação no estado de carga neutro. Em uma primeira análise podemos ver que apenas a V_{Te} no estado de carga q^{+2} apresenta um valor de ZT maior que o do nanofio pristino, e que para ambas as vacâncias no estado de carga neutro a eficiência termoelétrica é baixa se comparada a observada no nanofio pristino.

Analisando caso a caso, para a V_{Pb} no estado de carga q^{-2} (mais estável) o maior pico em ZT corresponde a 69% do valor obtido para o nanofio pristino. Já para esse defeito no estado de carga neutro o ZT é ainda menor, sendo o maior pico de 1,9. Esse valor é praticamente uma ordem de grandeza menor que o do nanofio pristino (13,9). Esses resultados mostram que a presença de vacâncias de Pb no nanofio de PbTe reduz a eficiência termoelétrica desse material, ao contrário do que obtivemos anteriormente para o nanofio de PbSe.

Para a V_{Te} no estado de carga mais estável (q^{+2}) observamos um pico em ZT localizado na BC e cujo valor é de 15,8, o que corresponde a um aumento de 14% na eficiência termoelétrica comparado ao nanofio pristino. Esse aumento não é

observado no estado de carga neutro, onde temos um valor de ZT bem inferior, de apenas 0,6. Como o estado de carga q^{+2} é o mais estável para esse defeito, os nossos resultados indicam que o nanofio de PbTe na presença da V_{Te}^{+2} deverá apresentar uma eficiência termoelétrica maior que a observada no nanofio pristino.

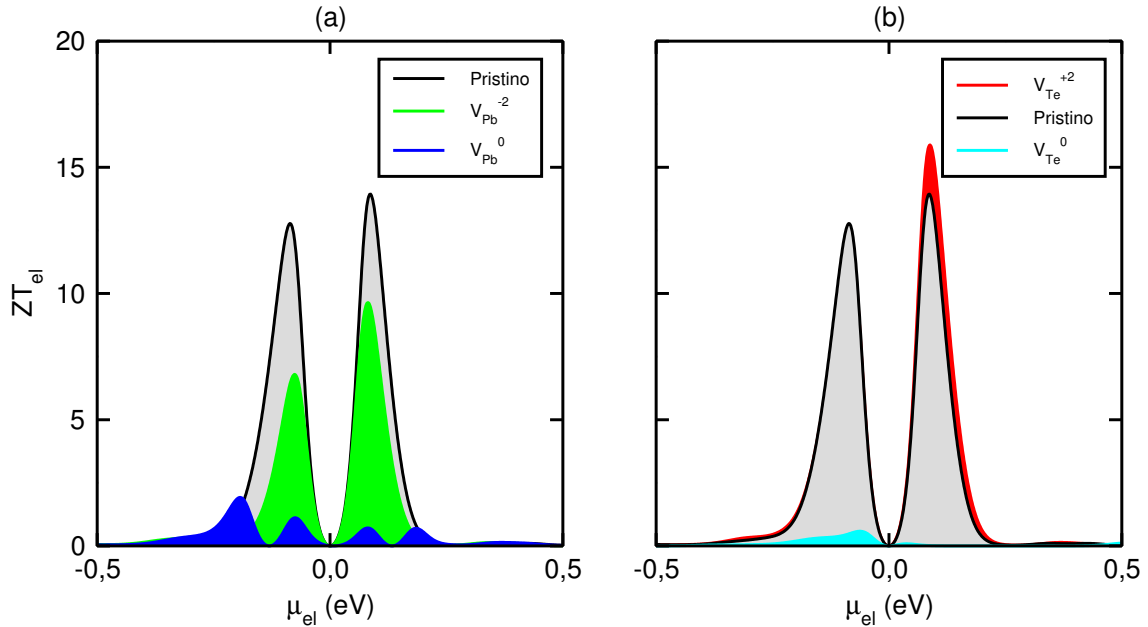


Figura 6.19: Figura de mérito do nanofio de PbTe. Em (a) para a V_{Pb} , e em (b) para a V_{Te} . Resultados obtidos a temperatura de 300K.

É importante analisar qual das grandezas termoelétricas é a responsável pelo aumento da eficiência termoelétrica no caso da V_{Te} , e pela redução dessa eficiência na presença da V_{Pb} . Afim de verificar isso, analisamos o fator de potência FP e a condutividade térmica eletrônica κ_{el} para cada caso, sendo os resultados apresentados na figura 6.20. No caso da V_{Pb}^{-2} o valor de FP é similar ao observado para o nanofio pristino, mas em compensação o valor de κ_{el} é maior no nanofio com defeito. Quantitativamente para o nanofio pristino o valor de κ_{el} é de $7,70 pW/K$, e para o nanofio com a V_{Pb}^{-2} é de $13,40 pW/K$. Esse aumento na condutividade térmica eletrônica reduz o valor de ZT , e por esse motivo há uma perda na eficiência termoelétrica devido a presença da V_{Pb} . Para a V_{Pb}^0 o valor de κ_{el} é ainda maior, praticamente duas ordens de grandeza maior que no nanofio pristino, o que reduz

ainda mais o valor de ZT conforme vimos na figura 6.19.

Assim como a redução na eficiência termoelétrica devido a V_{Pb} está associada ao aumento de κ_{el} , para a V_{Te} o aumento de ZT está associado a redução dessa grandeza. Isso porque o valor de FP para o nanofio pristino e na presença da V_{Te}^{+2} é praticamente o mesmo, enquanto que o valor de κ_{el} é menor no nanofio com o defeito. Para que tenhamos uma idéia dessa diferença, no nanofio com a V_{Te}^{+2} o valor de κ_{el} é de 4,62 pW/K e para o nanofio pristino é de 7,70 pW/K. Já para a V_{Te} no estado de carga neutro o valor de κ_{el} é duas ordens de grandeza maior que no nanofio pristino, sendo esse o motivo que leva a um valor de ZT bem inferior para o sistema com defeito.

O cálculo das propriedades termoelétricas para ambas as vacâncias no estado de carga neutro em um primeiro momento parece desnecessário, não acrescentando nenhuma informação relevante a discussão. No entanto quando vamos relacionar a influência de um defeito nas propriedades termoelétricas com a influência desse mesmo defeito nas propriedades eletrônicas, é importante comparar casos em que ocorre o aumento na eficiência termoelétrica com casos onde uma redução no valor de ZT é observada.

No caso da V_{Te} , vimos no capítulo 4 que para o estado de carga neutro esse defeito introduz níveis na região do *gap* de energia, resultando em um caráter metálico para o sistema. O caráter semiconductor do sistema é recuperado quando introduzimos uma V_{Te} no estado de carga q^{+2} , pois os níveis de defeito passam a se localizar na BC e o nível de Fermi está localizado no *gap* de energia. Dessa forma a V_{Te}^{+2} modifica a DOS nas proximidades do fundo da BC resultando na diminuição de κ_{el} , enquanto que a V_{Te}^0 introduz estados no *gap* de energia o que aumenta o valor de κ_{el} . Assim, as propriedades eletrônicas são determinantes para as grandezas termoelétricas, como já havíamos mostrado para o nanofio de PbSe.

Para a V_{Pb} no estado de carga neutro também observamos níveis de defeito no *gap*, o que explica o grande valor de κ_{el} e a conseqüente redução de ZT. No caso da V_{Pb}^{-2} os níveis de defeito permanecem localizados na região de energia do *gap*, mas agora esses níveis estão ocupados e mais próximos do topo da BV, alterando a DOS

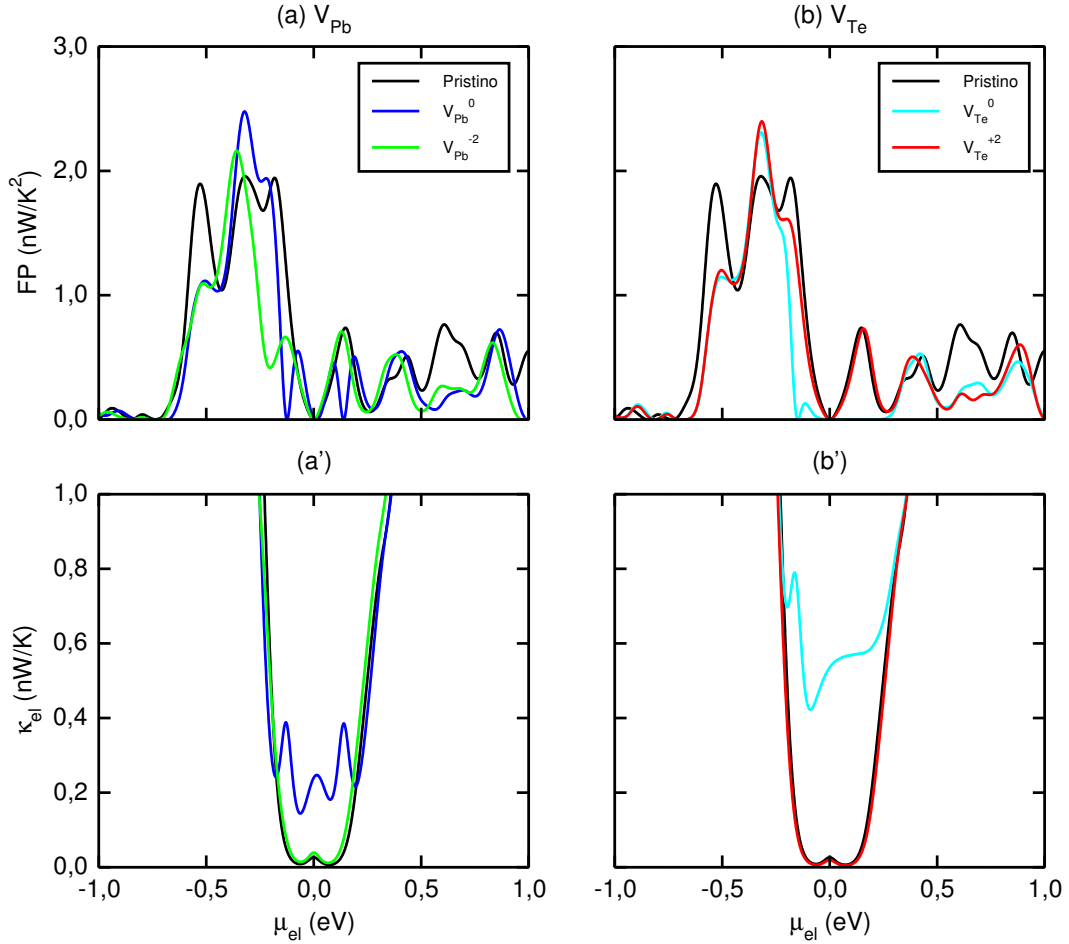


Figura 6.20: Propriedades termoelétricas do nanofio de PbTe na presença de vacâncias. Em (a) e (b) o fator de potencia para a V_{Pb} e para a V_{Te} , respectivamente. Em (a') e (b') a condutividade térmica eletrônica κ_{el} para a V_{Pb} e para a V_{Te} , respectivamente.

nas proximidades do VBM. Isso faz com que o aumento no valor de κ_{el} não seja tão significativo quanto o observado para o estado de carga neutro.

Faremos agora uma breve descrição das propriedades térmicas dos antissítios Pb_{Te} e Te_{Pb} . No caso do Pb_{Te} , analisamos as propriedades termoelétricas do estado de carga neutro e do estado de carga q^{-2} no sítio J, além do estado de carga q^{+2} no sítio H. Esses são os estados de carga mais estáveis, e que provavelmente serão observados para o antissítio Pb_{Te} no nanofio de PbTe. Os resultados dessa análise mostram que a eficiência termoelétrica do nanofio de PbTe é drasticamente reduzida devido ao antissítio Pb_{Te} , sendo o maior valor obtido para o estado de carga q^{+2}

(sítio H) de apenas 1,5 (valor esse uma ordem de grandeza menor que o do nanofio pristino). A explicação para essa baixa eficiência termoelétrica é a mesma dada anteriormente, ou seja, os níveis de defeito localizados no *gap* de energia causam um aumento no valor de κ_{el} e a conseqüente redução no valor de ZT.

Para o antissítio Te_{Pb} a análise das propriedades termoelétricas também não produz resultados animadores. Calculamos essas propriedades para os estados de carga q^0 , q^{+2} e q^{-2} , e em nenhum caso obtivemos um ZT superior ao do nanofio pristino. O maior valor obtido foi para o estado de carga neutro, com um pico para ZT de 8,1. que corresponde a 58% do valor obtido para o nanofio pristino. A explicação para a redução da eficiência termoelétrica é a mesma dada para o antissítio Pb_{Te} , que é o fato desse defeito introduzir níveis no *gap* de energia. A única diferença é que no caso do antissítio Te_{Pb} (especialmente para o estado de carga neutro) há alguns níveis de defeito localizados na BC. Contudo os níveis que estão localizados no *gap* influenciam de maneira mais significativa a transmitância e conseqüentemente as propriedades termoelétricas do nanofio de PbTe.

Assim analisamos a influência de defeitos intrínsecos nas propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe. Mostramos que em apenas dois casos há um aumento na eficiência termoelétrica devido a presença de um defeito: V_{Pb}^{-2} no nanofio de PbSe e V_{Te}^{+2} no nanofio de PbTe. Vimos também que a influência dos defeitos nas propriedades eletrônicas dos nanofios indica qual será a influência nas propriedades termoelétricas, visto que para defeitos que introduzem níveis no *gap* de energia observamos um aumento significativo na condutividade térmica eletrônica κ_{el} , resultando na redução da eficiência termoelétrica. Por outro lado, defeitos que introduzem níveis nas proximidades da BV ou da BC alteram a DOS nessa região de energia, e nesses casos ocorre a redução de κ_{el} o que acarreta um aumento na eficiência termoelétrica dos nanofios.

Assim, somos levados a concluir que em geral os defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe e PbTe diminuem o ZT. Isto ocorre quando temos níveis no *gap* de energia, o que resulta em um maior espalhamento dos elétrons (aumento de κ_{el}). Na próxima seção vamos repetir a análise feita aqui para estudar a influência de impurezas do

grupo III nas propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe.

6.3 Impurezas do grupo III em nanofios de PbSe e PbTe: propriedades termoelétricas

Nessa seção vamos analisar a influências de impurezas do grupo III (Al, Ga, In e Tl) nas propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe. Recentemente foi demonstrado que essas impurezas aumentam a eficiência termoelétrica do PbSe e PbTe na fase *bulk*, o que torna interessante investigar como essas impurezas influenciam as propriedades termoelétricas desses materiais em estruturas nanométricas, no caso nanofios.

No capítulo 5 fizemos uma descrição detalhada da influência de impurezas do grupo III nas principais propriedades do PbSe e PbTe, para o *bulk* e nanofio. Para ambos os materiais as dopagens foram estudadas em um nanofio do grupo I, com diâmetro de 2,2 *nm* para o PbSe e de 2,3 *nm* para o PbTe. Mostramos que há uma preferência energética dessas impurezas em substituir os átomos de Pb da superfície em relação aos dos centro do nanofio, e as propriedades eletrônicas dependem da impureza. Como as propriedades termoelétricas dependem diretamente das propriedades eletrônicas através da transmitância $T(E)$, isso indica que cada impureza deve influenciar de maneira diferente as propriedades termoelétricas dos nanofios de PbSe e PbTe.

Iniciamos a nossa análise pelo nanofio de PbSe, e posteriormente estenderemos a discussão para o nanofio de PbTe. Na figura 6.21 apresentamos o fator de potência FP, a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e a figura de mérito adimensional ZT para o nanofio de PbSe pristino e dopado com elementos do grupo III da tabela periódica. Esses resultados foram obtidos a temperatura ambiente (300K).

Na parte (c) da figura 6.21 podemos ver que nenhuma das dopagens aumenta a eficiência termoelétrica do nanofio de PbSe, sendo o maior valor de ZT observado para a impureza Al_{Pb} que é igual ao valor obtido para o nanofio pristino (23,6). Isso é coerente com o que foi observado nas propriedades eletrônicas, onde mostramos

que a impureza de Al_{Pb} introduz níveis profundos na BC. Dessa forma não há uma alteração significativa da DOS na região de energia próximo ao CBM, e consequentemente a transmitância do nanofio pristino e dopado com Al é muito similar. Isso faz com que as o fator de potência e κ_{el} sejam similares para os dois sistemas, o que leva ao fato da eficiência termoelétrica não ser alterada devido a impureza de Al.

Para a impureza de Tl_{Pb} o maior valor de ZT é de 13,6, estando esse pico localizado na BC. Essa valor corresponde a 58% do ZT obtido para o nanofio pristino, e portanto há uma redução significativa na eficiência termoelétrica do nanofio de PbSe devido a impureza de Tl_{Pb} . O principal fator que resulta nessa redução é o aumento no valor de κ_{el} no nanofio dopado, como podemos ver na parte (b) da figura 6.21. Em termos quantitativos, o valor de κ_{el} no nanofio dopado com Tl_{Pb} é praticamente duas vezes maior que no nanofio pristino. Isso está associado a influência da impureza de Tl_{Pb} no nanofio de PbSe, que apresenta um caráter de semiconductor do tipo p mas com o nível de defeito localizado no gap de energia, exceto para pontos muito próximos ao contorno da zona de Brillouin (ponto X) onde os níveis de defeito se encontram ressonantes ao VBM. Devido aos níveis de defeito estarem localizados no gap , ocorrerá um maior espalhamento dos elétrons nessa região o que resulta no aumento de κ_{el} .

Mostramos no capítulo 5 que os níveis de defeitos introduzidos pelas impurezas de Ga_{Pb} e In_{Pb} estão localizados no gap de energia, e como podemos ver na figura 6.21 isso resulta na redução da eficiência termoelétrica do nanofio de PbSe. No caso da impureza de Ga_{Pb} observamos um aumento de κ_{el} , de modo que o seu valor é uma ordem de grandeza maior do que no nanofio. Com isso o pico máximo de ZT é de 9,7, que corresponde a 41% do valor obtido para o nanofio pristino. Já para a impureza de In_{Pb} o aumento de κ_{el} é ainda maior, sendo praticamente duas ordens de grandeza superior ao do nanofio pristino. Isso faz com que o valor de ZT seja de apenas 1,1, reduzindo drasticamente a eficiência termoelétrica do nanofio de PbSe.

O fato de κ_{el} ter um valor maior para a impureza de In_{Pb} em comparação a impureza de Ga_{Pb} , pode ser entendida se olharmos novamente para a influências dessas impurezas nas propriedades eletrônicas do nanofio de PbSe. Conforme já foi

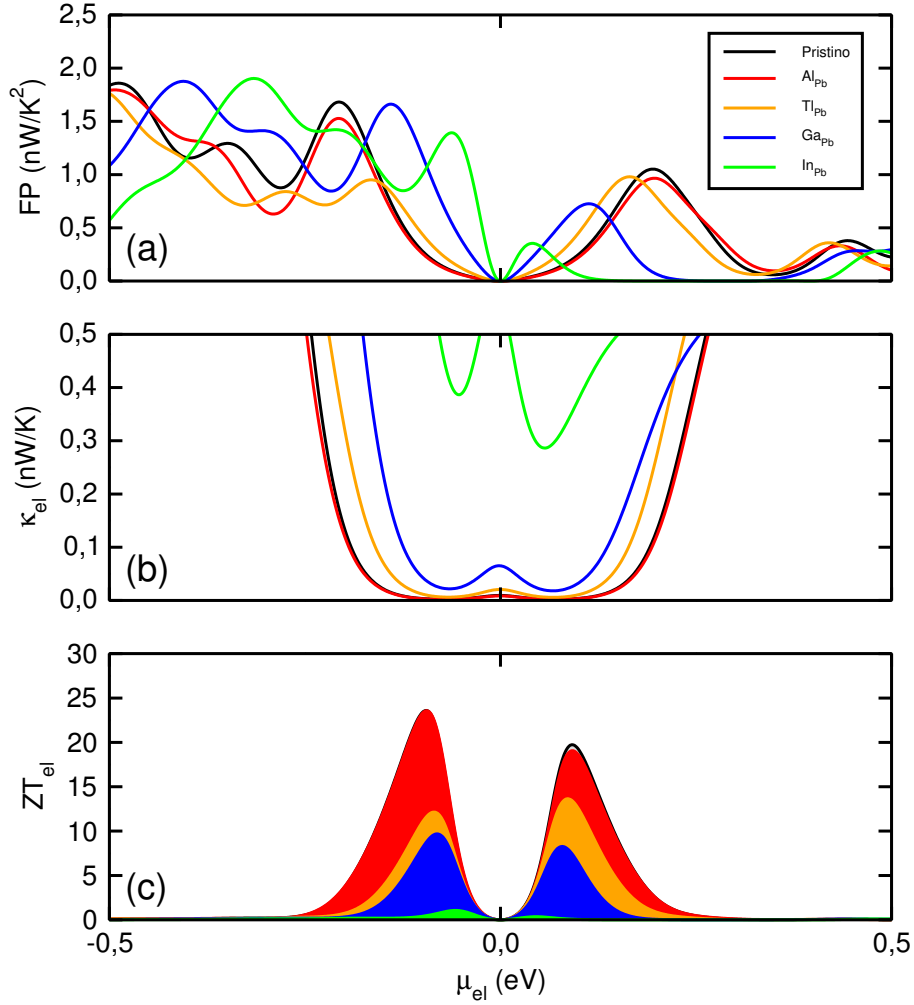


Figura 6.21: Propriedades termoelétricas do nanofio de PbSe dopado com impurezas de grupo III. Em (a) o fator de potência FP, em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (c) a figura de mérito ZT. Resultados obtidos a temperatura ambiente (300K).

dito, ambas as impurezas introduzem níveis no *gap* de energia. Há no entanto uma diferença sutil entre os dois casos, que acaba sendo determinante para as propriedades termoelétricas. O nível de defeito introduzido pela impureza de Ga_{Pb} está mais próximo do CBM que o nível de defeito da impureza de In_{Pb} , e isso faz com que o espalhamento de elétrons seja maior no caso do In_{Pb} . Como consequência direta, a condutividade térmica eletrônica κ_{el} é maior para o nanofio de PbSe dopado com a impureza de In_{Pb} em comparação a dopagem com a impureza de Ga_{Pb} .

Agora vamos analisar a influência das impurezas do grupo III nas propriedades

termoelétricas do nanofio de PbTe. Na figura 6.22 apresentamos os resultados para as grandezas termoelétricas do nanofio de PbTe dopado com impurezas do grupo III, calculadas a temperatura de 300K e para os sítios mais substitucionais mais estáveis. Em uma primeira análise podemos perceber que a impureza de Al_{Pb} aumenta a eficiência termoelétrica do nanofio de PbTe, já que o valor de ZT é superior ao obtido para o nanofio pristino.

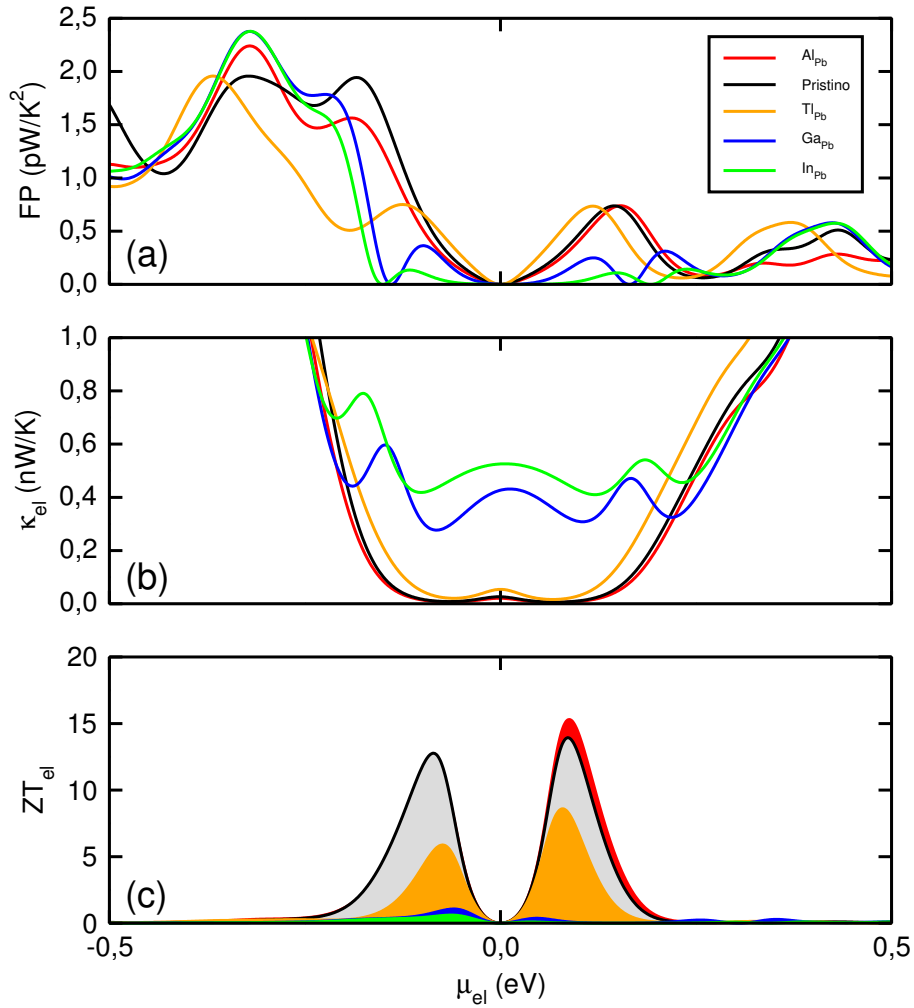


Figura 6.22: Propriedades termoelétricas do nanofio de PbTe dopado com impurezas de grupo III. Em (a) o fator de potência FP , em (b) a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , e em (c) a figura de mérito ZT . Resultados obtidos a temperatura ambiente (300K).

O maior valor de ZT para o nanofio com a impureza de Al_{Pb} , a exemplo do que ocorre para o nanofio pristino, está localizado na BC. Esse valor é de 15,3,

o que corresponde a um ganho de 10% na eficiência termoelétrica comparado ao nanofio pristino. Na parte (a) da figura 6.22 podemos ver que para o valor de μ_e correspondente ao pico máximo em ZT, o valor de FP para o nanofio dopado é ligeiramente menor que o do nanofio pristino. O fato pelo qual o ZT do nanofio dopado com Al_{Pb} aumenta é a redução no valor de κ_{el} . Fazendo uma análise no valor de μ_e que corresponde ao pico em ZT, observamos que devido a impureza de Al_{Pb} ocorre uma redução de 20% no valor de κ_{el} .

Diferente do que foi observado para o nanofio de PbSe, onde a impureza de Al_{Pb} introduz níveis profundos na BC, no caso do PbTe observamos níveis de defeito próximos ao CBM. Isso faz com que a DOS seja alterada nessa região de energia, de maneira que a transmitância $T(E)$ será diferente no nanofio dopado comparado ao nanofio pristino, resultando nas mudanças nas propriedades termoelétricas que são observadas na figura 6.22.

Para a impureza Tl_{Pb} temos um cenário semelhante ao observado no nanofio de PbSe, uma vez que a influência dessa impureza nas propriedades eletrônicas de ambos os nanofios é similar. Os níveis de defeito introduzidos pela impureza de Tl_{Pb} estão localizados no *gap* de energia, exceto nas proximidades do contorno da zona de Brillouin (ponto X) onde ficam ressonantes ao VBM. Assim há um espalhamento maior dos elétrons, resultando em um aumento de κ_{el} como pode ser visto na parte (b) da figura 6.22.

O valor de κ_{el} para o nanofio com a impureza de Tl_{Pb} é de $1,80 \times 10^{-2} nW/K$ no valor de μ_e referente ao pico em ZT, enquanto que para o nanofio pristino esse valor é de $0,77 \times 10^{-2} nW/K$. Portanto, o valor de κ_{el} no nanofio dopado é mais que o dobro do obtido para o nanofio pristino, o que resulta na redução da eficiência termoelétrica como pode ser visualizada na parte (c) da figura 6.22. O maior valor de ZT para a impureza de Tl_{Pb} é de 8,6, o que corresponde a 62% do valor obtido para o nanofio pristino, resultado semelhante ao que obtivemos para a impureza de Tl_{Pb} no nanofio de PbSe.

No caso das impurezas de Ga_{Pb} e In_{Pb} observamos uma grande redução no valor de ZT, com valores máximos de ZT de 1,1 e 0,6, respectivamente. Na parte (b) da

figura 6.22 podemos ver que devido a essas impurezas há um aumento significativo de κ_{el} , sendo duas ordens de grandeza maior que o obtido no nanofio pristino. Além disso, na parte (a) da mesma figura observamos uma redução no FP quando as impurezas estão presentes, e esses dois fatores resultam na baixa eficiência termoelétrica devido a essas dopagens.

Esses resultados não são surpreendentes se lembrarmos da influência das impurezas de Ga_{Pb} e In_{Pb} nas propriedades eletrônicas do nanofio de PbTe. O que observamos no capítulo 5 foi que, devido a essas impurezas, são introduzidos níveis de defeito localizados o *gap* de energia. Dessa forma há um grande espalhamento dos elétrons, ocasionando o aumento de κ_{el} que é apresentado na figura 6.22.

Assim completamos a análise das propriedades termoelétricas de nanofios de PbSe e PbTe, dopados com elementos do grupo III. Mostramos que no nanofio de PbSe nenhuma das impurezas aumenta a eficiência termoelétrica do material, sendo o melhor resultado observado para a impureza de Al_{Pb} que apresenta um ZT igual ao do nanofio pristino. No nanofio de PbTe mostramos que a impureza de Al_{Pb} aumenta a eficiência termoelétrica em 10%, e esse aumento está associado ao fato da impureza alterar a DOS nas proximidades do CBM. Para as demais impurezas, tanto no nanofio de PbSe quanto no de PbTe, mostramos que ocorre uma redução na eficiência termoelétrica devido ao aumento da condutividade térmica eletrônica κ_{el} . Também vimos que esse aumento está associado ao fato das impurezas introduzirem níveis no *gap* de energia, o que aumenta o espalhamento dos elétrons. Como a energia de formação da impureza de Al_{Pb} é baixa, inclusive com valores negativos, podemos concluir que a dopagem de nanofios de PbTe com a impureza de Al_{Pb} é um bom candidato para aumentar a eficiência termoelétrica desse material, podendo vir a ser utilizado em dispositivos termoelétricos com uma eficiência superior a dos dispositivos atuais.

É importante destacar que estamos usando a DFT-GGA para descrever a estrutura eletrônica de bandas, e esta aproximação subestima o *gap* de energia. Assim, níveis de defeito que estão ressonantes com a BC podem na prática estar próximos ao CBM, fazendo com que ocorra um aumento do ZT. Isto deve valer principalmente

para o Al_{Pb} , e dessa forma impurezas de Al poderão aumentar consideravelmente a eficiência termoelétrica de nanofios de PbSe e PbTe, como já foi previamente observado e discutido por Zhang e colaboradores. [85]

Devemos lembrar que tanto para o caso de defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios) como no caso de impurezas do grupo III, analisamos o efeito em ZT apenas na parte eletrônica. No entanto estes defeitos podem influenciar ainda mais o valor de ZT , desde que a condutividade térmica da rede seja influenciada pelas impurezas e defeitos.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas, e termoelétricas de nanofios IV-VI, mais especificamente de PbSe e PbTe. Analisamos também a influência de defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios) e impurezas do grupo III (Al, Ga, In, e Tl) nessas propriedades, comparando os efeitos no *bulk* e no nanofio.

Conforme mostramos, as propriedades eletrônicas dos nanofios de PbSe e PbTe são fortemente influenciadas por três efeitos: o confinamento quântico, a interação spin-órbita, e a estequiometria planar. O efeito da interação spin-órbita aumenta quando confinamos o material, e é maior para os nanofios que apresentam estequiometria planar diferente da 1 : 1. No caso específico dos nanofios de PbTe que não possuem estequiometria planar 1 : 1, mostramos que o efeito spin-órbita é tão pronunciado que o *gap* de energia desses nanofios é praticamente constante com o diâmetro. Já para os nanofios cuja estequiometria planar é 1 : 1 a variação do *gap* de energia com o diâmetro é similar a observada para nanofios semicondutores do tipo III-V, onde ocorre o aumento do *gap* com a redução do diâmetro.

A influência desses efeitos nas propriedades eletrônicas dos nanofios de PbSe e PbTe se reflete nas propriedades termoelétricas. Tanto para o PbSe quanto para o PbTe observamos um aumento significativo da eficiência termoelétrica para nanofios com estequiometria planar 1 : 1 em comparação ao *bulk*. Já os nanofios que não seguem a estequiometria planar 1 : 1 este aumento é bem menor. Para os menores diâmetros estudados o valor de ZT é duas ordens de grandeza maior que no *bulk*, e

mesmo para os nanofios de diâmetro maior observamos um aumento substancial na eficiência termoelétrica.

Esta dependência das propriedades termoelétricas com a estequiometria planar ocorre devido ao fato que as propriedades eletrônicas dos nanofios são dependentes desta estequiometria planar, ou seja, o grande aumento no ZT é devido a grande redução de κ_{el} para os nanofios. Isto é válido principalmente para os nanofios que possuem estequiometria planar 1 : 1, onde a redução no valor de κ_{el} é bem maior que a observada para os nanofios que não mantêm a estequiometria planar 1 : 1.

Defeitos intrínsecos (vacâncias e antissítios) alteram de maneira distinta as principais propriedades do PbSe e PbTe, e essa influência é diferente no *bulk* e no nanofio para ambos os materiais. No *bulk* de PbSe as vacâncias apresentam uma energia de formação menor que a dos antissítios, sendo o inverso observado para o *bulk* de PbTe. No nanofio de PbSe o antissítio Se_{Pb} é o mais favorável energeticamente, devido ao fato de apresentar uma alta energia de relaxação. O antissítio Te_{Pb} é o defeito com menor energia de formação tanto no *bulk* quanto no nanofio de PbTe, e a maior energia de relaxação faz com que as vacâncias tenham uma energia de formação menor que a observada para o Pb_{Te} no nanofio. Há uma preferência energética dos defeitos para os sítios localizados na superfície dos nanofios, exceto para a V_{Pb} e o Pb_{Se} no nanofio de PbSe cujos sítios mais estáveis estão localizados no centro do nanofio.

A influência nas propriedades eletrônicas da V_{Pb} é similar no PbSe e no PbTe, introduzindo um caráter de semicondutor do tipo *p* no *bulk* desses materiais. Já nos nanofios como ocorre a abertura do *gap* de energia devido ao confinamento quântico, o nível de Fermi passa a se localizar no *gap* de maneira similar ao observado no nanofio pristino para ambos os materiais. A influência da V_{Se} no PbSe e a V_{Te} no PbTe (parte eletrônica) também são similares, onde observamos um caráter de semicondutor do tipo *n* no *bulk*. Em ambos os nanofios observamos níveis de defeito no *gap* de energia, e pela posição do nível de Fermi ambos os sistemas passam a ter um caráter metálico. Agora quando consideramos esses defeitos nos estados de carga mais estáveis, V_{Se}^{+2} e V_{Te}^{+2} , tanto o nanofio de PbSe quanto o de PbTe recuperam as

propriedades de semicondutor.

No caso dos antissítios, o Pb_{Se} e o Pb_{Te} introduzem um caráter de semicondutor do tipo n no *bulk* de PbSe e PbTe. Nos respectivos nanofios, observamos um resultado similar, com um caráter semicondutor para os estados de carga Pb_{Se}^{+2} e Pb_{Te}^{+2} , e passando a ter um caráter metálico nos estados de carga Pb_{Se}^{+1} e Pb_{Te}^{+1} . O Se_{Pb} no *bulk* introduz um caráter de semicondutor do tipo p , enquanto que o Te_{Pb} no *bulk* de PbTe leva a um caráter de semicondutor do tipo n . Já para o nanofio de PbSe com o antissítio Se_{Pb} e o nanofio de PbTe com o antissítio Te_{Pb} , temos um sistema semicondutor com o nível de Fermi no *gap* de energia..

As impurezas do grupo III (Al, Ga, In, e Tl) no nanofio de PbSe e no nanofio de PbTe substituem preferencialmente os sítios da superfície, exceto para a impureza de In_{Pb} , onde as energias de formação nos sítios do centro e da superfície dos nanofios são similares. Em ambos os nanofios a impureza de Al_{Pb} é a mais favorável energeticamente, sendo a única dopagem que apresenta valores negativos de energia de formação.

A influência das impurezas do grupo III no PbSe e PbTe na fase *bulk* é similar, mas para as dopagens nos nanofios observamos diferenças entre os materiais. No caso da impureza de Tl_{Pb} no nanofio de PbSe observamos um caráter de semicondutor do tipo p , enquanto que no nanofio de PbTe é observado um caráter metálico. Essa diferença é explicada pela posição dos níveis eletrônicos do Tl no *bulk* desses materiais, onde vimos que no PbSe o nível antiligante está mais afastado em energia do VBM do que no PbTe. Quando há o confinamento quântico ocorre a abertura do *gap*, e no PbSe o nível antiligante da impureza de Tl_{Pb} permanece em grande parte localizado na BV, enquanto que no PbTe esse nível passa a se localizar na região do *gap* de energia, tornando o sistema metálico.

No nanofio de PbSe observamos que o nível antiligante da impureza de Ga_{Pb} está localizado em valores de energia superiores ao do nível da impureza de In_{Pb} , invertendo a ordem observada no *bulk*. Isso se deve a alta energia de relaxação observada para a impureza de Ga_{Pb} no nanofio, o que faz com que o nível antiligante dessa impureza esteja localizado em energias mais altas no nanofio do que no *bulk*.

Já no nanofio de PbTe é observada a mesma tendência do *bulk*, o que se deve ao fato da energia de relaxação da impureza de Ga_{Pb} ser menor do que o observado no nanofio de PbSe. Isso faz com que o nível antiligante da impureza de Ga_{Pb} fique localizado em energias mais baixas que o observado para o nível antiligante da impureza de In_{Pb} .

De modo geral, mostramos que defeitos ou impurezas que introduzem níveis ressonantes ao VBM ou ao CBM aumentam a eficiência termoelétrica de nanofios de PbSe e PbTe, enquanto para níveis de defeito localizados no *gap* de energia há uma redução dessa eficiência. Isto está associado ao fato que níveis ressonantes ao VBM ou ao CBM reduzem o valor de κ_{el} , enquanto que níveis de defeito localizados no *gap* de energia aumentam o valor de κ_{el} . No nanofio de PbSe a V_{Pb} resulta em um aumento no valor de ZT, enquanto no nanofio de PbTe isso é observado para a V_{Te} . Os demais defeitos ocasionam uma redução na eficiência termoelétrica desses nanofios, pelo fato de introduzirem níveis de defeito no *gap*. No caso das impurezas do grupo III apenas o nanofio de PbTe dopado com Al_{Pb} apresentou um valor de ZT superior ao do sistema pristino, e no nanofio de PbSe nenhuma das dopagens se mostrou vantajosa do ponto de vista da eficiência termoelétrica.

Finalizando, podemos afirmar que nanofios de PbSe e PbTe são materiais com potencial aplicação em dispositivos. Estes materiais apresentam efeitos de confinamento quântico, forte interação spin-órbita (ideal para spintrônica), e sobretudo a redução da dimensionalidade faz com que as propriedades termoelétricas do PbSe e PbTe sejam ainda mais promissoras em nanofios se comparadas com as do *bulk*.

Referências Bibliográficas

- [1] AJAYAN,P.M.; IJIMA,S. Smallest Carbon Nanotube. **Nature** 358, 23 (1992).
- [2] NOVOSELOV,K.S.; *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science** 306, 666 (2004).
- [3] HICKS,L.D.; DRESSELHAUS,M.S. Thermoelectric Figure of Merit of a One-dimensional Conductor. **Phys. Rev. B** 47, 16631 (1993).
- [4] FAGAN,S.B.; *et al.* *Ab Initio* Calculations for a Hypothetical Material: Silicon Nanotubes. **Phys. Rev. B** 61, 9994 (2000).
- [5] MIYAMOTO,Y.; *et al.* Chiral Tubules of Hexagonal BC₂N **Phys. Rev. B** 50, 4976 (1994).
- [6] CHO,K.S.; *et al.* Designing PbSe Nanowires and Nanorings Through Oriented Attachment of Nanoparticles. **J. Amer. Chem. Soc.** 127, 7140 (2005).
- [7] CHOPRA,N.G.; *et al.* Boron Nitride Nanotubes. **Science** 269, 966 (1995).
- [8] XIA,Y.N.; *et al.* One-dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. **Adv. Mat.** 15, 353 (2003).
- [9] PAN,Z.W.; DAI,Z.R.; WANG,Z.L. Nanobelts of Semiconducting Oxides. **Science** 291, 1947 (2001).
- [10] CHAO,X.Y.; *et al.* Quantum Confinement and Electronic Properties of Silicon Nanowires. **Phys. Rev. Lett.** 92, 236805 (2004).

- [11] SUN,X.; ZHANG,Z.; DRESSELHAUS,M.S. Theoretical Modeling of Thermoelectricity in Bi Nanowires. **Appl. Phys. Lett.** 74, 4005 (1999).
- [12] DOS SANTOS,C.L.; PIQUINI,P. Diameter Dependence of Mechanical, Electrical, and Structural Properties of InAs and InP Nanowires: A First-principal Study. **Phys. Rev. B** 81, 075408 (2010).
- [13] CHEN,C.Q.; *et al.* Size Dependence of Young's Modulus in ZnO Nanowires. **Phys. Rev. Lett.** 96, 075505 (2006).
- [14] HEREMANS,J.; *et al.* Bismuth Nanowire Arrays: Synthesis and Galvanomagnetic Properties. **Phys. Rev. B** 61, 2921 (2000).
- [15] JING,G.Y.; *et al.* Surface Effects on Elastic Properties of Silver Nanowires: Contact Atomic-force. **Phys. Rev. B** 73, 235409 (2006).
- [16] WYCKOFF,R.W.G. *Crystal Structures*, v.1, (John Wiley, Nova York, 1966).
- [17] LANDOLT-BÖRNSTEIN *Semiconductors: Group IV Elements, IV-VI and III-IV Compounds*, New Series, Group III, Vol.41, Pt. A, editado por O. Madelung, U. Rössler, e M. Schulz (Springer-Verlag, Berlim, 2005).
- [18] JOHN,J.; ZOGG,H. Infrared *p-n*-junction Diodes in Epitaxial Narrow Gap PbTe Layers on Si Substrates. **J. Appl. Phys** 85, 3364 (1989).
- [19] HEREMANS,J.P.; TRUSH,C.M.; MORELLI,D.T. Thermopower Enhancement in Lead Telluride Nanostructures. **Phys. Rev. B** 70, 115334 (2004).
- [20] GELBSTEIN,Y.; DASHEVSKY,Z.; DARIEL,M.P. The Search for Mechanically Stable PbTe Based Thermoelectric Materials. **J. Appl. Phys** 104, 033702 (2008).
- [21] NADJ-PERGE,S.; *et al.* Spin-orbit Qubit in a Semiconductor Nanowire. **Nature** 468, 1084 (2010).

- [22] JIN,S.; WU,H.; XU,T. Large Rashba Splitting in Highly Asymmetric CdTe/PbTe/PbSrTe Quantum Well Structures. **Appl. Phys. Lett.** 95, 132105 (2009).
- [23] DUGHAISH,Z.H. Lead Telluride as a Thermoelectric Material for Thermoelectric Power generation. **Physica B** 322, 205 (2002).
- [24] PARKER,D.; *et al.* Thermoelectric Properties of *n*-type PbSe revisited. **J. Appl. Phys.** 111, 123701 (2012).
- [25] HICKS,L.D.; DRESSELHAUS,M.S. Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit. **Phys. Rev. B** 47, 12727 (1993).
- [26] LIN,Y.M.; SUN,X.Z.; DRESSELHAUS,M.S. Theoretical Investigation of Thermoelectric Transport Properties of Cylindrical Bi Nanowires. **Phys. Rev. B** 62, 4610 (2000).
- [27] LIN,Y.M.; DRESSELHAUS,M.S. Thermoelectric Properties of Superlattice Nanowires. **Phys. Rev. B** 68, 075304 (2003).
- [28] MARKUSSEN,T.; JAUHO,A.-P.; BRANDBYGE,M. Electron and Phonon Transport in Silicon Nanowires: Atomistic Approach to Thermoelectric Properties. **Phys. Rev. B** 79, 035415 (2009).
- [29] ZHOU,J.H; *et al.* Thermoelectric Properties of Individual Electrodeposited Bismuth Telluride Nanowires. **Appl. Phys. Lett.** 87, 133109 (2005).
- [30] YAO,Q.; *et al.* Enhanced Thermoelectric Performance of Single-walled Carbon Nanotubes/Polyaniline Hybrid Nanocomposites. **ACS Nano** 4, 2445 (2010).
- [31] SAKURADA,S.; SHUTOH,N. Effect of Ti Substitution on the Thermoelectric Properties of (Zr,Hf)NiSn Half-Heusler Compounds. **Appl. Phys. Lett.** 86, 082105 (2005).

- [32] TERASAKI,I.; TSUKADA,I.; IGUCHI,Y. Impurity-induced Transition and Impurity-enhanced Thermopower in the Thermoelectric Oxide $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ **Phys. Rev. B** 65, 195106 (2002).
- [33] MEHTA,R.J.; *et al.* Seebeck and Figure of Merit Enhancement in Nanostructured Antimony Telluride by Antisite Defect Suppression through Sulfur Doping. **Nano Lett.** 12, 4523 (2012).
- [34] FARDY,M.; *et al.* Synthesis and Thermoelectrical Characterization of Lead Chalcogenide Nanowires. **Adv. Mat.** 19, 3047 (2007).
- [35] LIANG,W.J.; *et al.* Field-effect Modulation of Seebeck Coefficient in Single PbSe Nanowires. **Nano Lett.** 9, 1689 (2009).
- [36] TAI,G.; ZHOU,B.; GUO,W.L. Structural Characterization and Thermoelectric Transport Properties of Uniform Single-crystalline Lead Telluride Nanowires. **J. Phys. Chem. C** 112, 11314 (2008).
- [37] JAWORSKI,C.J.; HEREMANS,J.P. Thermoelectric Transport Properties of the *n*-type Impurity Al in PbTe. **Phys. Rev. B** 85, 033204 (2012).
- [38] HEREMANS,J.P.; *et al.* Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. **Science** 321, 554 (2008).
- [39] DASHEVSKY,Z.; *et al.* Thermoelectric Efficiency in Graded Indium-doped PbTe Crystals. **J. Appl. Phys.** 92, 1425 (2002).
- [40] ANDROULAKIS,J.; *et al.* High-temperature Thermoelectric Properties of *n*-type PbSe Doped with Ga, In, and Pb. **Phys. Rev. B** 83, 195209 (2011).
- [41] ALBANESI,E.A.; *et al.* Electronic Structure, Structural Properties, and Dielectric Functions of IV-VI Semiconductors: PbSe and PbTe. **Phys. Rev. B** 61, 16589 (2000).

- [42] LACH-HAB,M.; PAPACONSTANTOPOULOS,D.A.; MEHL,M.J. Electronic Structure Calculations of Lead Chalcogenides PbS, PbSe, PbTe. **J. Phys. Chem. Solids** 63, 833 (2002).
- [43] HUMMER,K.; GRÜNEIS,A.; KRESSE,G. Structural and Electronic Properties of Lead Chalcogenides From First Principles. **Phys. Rev. B** 75, 195211 (2007).
- [44] DORHNAUS,R.; NIMTZ,G.; SCHLICHT,B. *Narrow-gap Semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [45] MURNAGHAN,F.D. The Compressibility of Media Under Extreme Pressures. **Proc. Nat. Acad. Sci.** 30, 244 (1944).
- [46] ROSI,F.D. Thermoelectricity and Thermoelectric Power Generation. **Solid-State Electron.** 11, 833 (1968).
- [47] HSU,K.F.; *et al.* Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. **Science** 303, 818 (2004).
- [48] BORN,M.; OPPENHEIMER,R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. Phys.** 84, 457 (1927).
- [49] THOMAS,L.H. The Calculation of Atomic Fields. **Proc. Camb. Philos. Soc.** 23, 542 (1926).
- [50] FERMI,E. Eine Statistische Methode zur Bestimmung Einiger Geschäften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des Periodische Systems der Elemente. **Z. Phys.** 48, 73 (1928).
- [51] HOHENBERG,K.; KOHN,W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.** 136, B864 (1964).
- [52] KOHN,W.; SHAM,J. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.** 140, A1133 (1965).
- [53] OLIVER,G.L.; PERDEW,J.P. Spin-density Gradient Expansion for the Kinetic Energy. **Phys. Rev. A** 20, 397 (1979).

- [54] PERDEW,J.P.; BURKE,K.; ERNZERHOF,M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.** 77, 3865 (1996).
- [55] HARRIS,J.; JONES,R.O. The Surface Energy of a Bounded Electron Gas. **J. Phys. F: Metal Phys.** 4, 1170 (1974).
- [56] KÜMMEL,S.; KRONIK,L. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. **Rev. Modern Phys.** 80, 3 (2008).
- [57] BALDERESCHI,A. Mean-value Point in the Brillouin Zone. **Phys. Rev. B** 7, 5212 (1973).
- [58] CHADI,D.J.; COHEN,M.L. Special Points in the Brillouin Zone. **Phys. Rev. B** 8, 5747 (1976).
- [59] MONKHORST,H.J.; PACK,J.D. Special Points for Brillouin-zone Integrations. **Phys. Rev. B** 13, 5188 (1978).
- [60] VANDERBILT,D.; Soft Self-consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. **Phys. Rev. B** 41, 7892 (1990).
- [61] KLEINAMN,L.; BYLANDER,D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.** 48, 1425 (1982).
- [62] BLÖCHL,P.E. Projected Augmented-wave Method. **Phys. Rev. B** 50, 17953 (1994).
- [63] HERRING,C. Theory of the Thermoelectric Power of Semiconductors. **Phys. Rev.** 96, 1163 (1954).
- [64] MACDONALD,D.K.C. *Thermoelectricity: An Introduction to the Principles*, (Dover, Nova York, 1962).
- [65] KRESSE,G.; HAFNER,J. *Ab Initio* Molecular-dynamics Simulation of the Liquid-metal-amorphous-semiconductor Transition in Germanium. **Phys. Rev. B** 49, 14251 (1994).

- [66] KRESSE,G.; FURTHMÜLLER,J. Efficient Iterative Schemes for *ab initio* Total-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set. **Phys. Rev. B** 54, 11169 (1996).
- [67] LIFSHITZ,E. *et al.* Synthesis and Characterization of PbSe Quantum Wires, Multipods, Quantum Rods, and Cubes. **Nano Lett.** 3, 857 (2003).
- [68] YANG,Y. *et al.* Synthesis of PbTe Nanowire Arrays using Lithographically Patterned Nanowire Electrodeposition. **Nano Lett.** 8, 2447 (2008).
- [69] BUKALA,M. *et al.* Stability of III-V and IV-VI Nanowires - A Theoretical Study. **Phys. E** 42, 795 (2010).
- [70] DA COSTA,V.A.; DE ANDRADA E SILVA,E.A.; Ballistic Conductance and Thermoelectric Power of Lead-salt Semiconductor Nanowires. **Phys. Rev. B** 82, 153302 (2010).
- [71] RUPASOV,V.I. Electronic Structure and Optical Properties of Quantum-confined Lead Salt Nanowires. **Phys. Rev. B** 80, 115306 (2009).
- [72] BARTNIK,A.C. *et al.* Electronic States and Optical Properties of PbSe Nanorods and Nanowires. **Phys. Rev. B** 82, 195313 (2010).
- [73] SCHMIDT,T.M. *et al.* Stability and Electronic Confinement of Free-standing InP Nanowires: *ab initio* Calculations. **Phys. Rev. B** 72, 193404 (2005).
- [74] WRASSE,E.O. *et al.* Quantum Confinement and Spin-orbit Interactions in PbSe and PbTe Nanowires: First-principles calculation. **Phys. Rev. B** 84, 245324 (2011).
- [75] FREYSOLDT,C.; NEUGEBAUER,J.; VAN DE WALLE,C.G. Fully *ab initio* Finite-size Corrections for Charged-defect Supercell Calculations. **Phys. Rev. Lett.** 102, 016402 (2009).
- [76] NAGOYA,A. *et al.* Defect Formation and Phase Stability of Cu₂ZnSnS₄ Photovoltaic Material. **Phys. Rev. B** 81, 113202 (2010).

- [77] DEAK,P. *et al.* Accurate Defect Levels Obtained from the HSE06 Range-separated Hybrid. **Phys. Rev. B** 81, 153203 (2010).
- [78] WALSH,A. *et al.* Physical Properties, Intrinsic Defects, and Phase Stability of Indium Sesquioxide. **Chem. Mat.** 21, 4962 (2009).
- [79] BRESCHI,R.; Defects in PbTe single crystals. **J. Crystal Growth** 58, 399 (1982).
- [80] WANG,G.Y.; SHI,T.S.; ZHANG,S.Y. Microdefects in Te-rich PbTe Bulk Crystal. **Chinese Phys. Lett.** 12, 469 (1995).
- [81] HOANG,K.; MAHANTI,S.D.; JENA,P. Theoretical Study of Deep-defect States in Bulk PbTe and in Thin Films. **Phys. Rev. B** 76, 115432 (2007).
- [82] KOSTER,G.F.; SLATER,J.C. Simplified Impurity Calculation. **Phys. Rev.** 96, 1208 (1954).
- [83] PARADA,N.J.; PRATT,G.W. New Model for Vacancy States in PbTe. **Phys. Rev. Lett.** 22, 180 (1969)
- [84] *et al.* AHMAD,S. *Ab initio* Studies of the Electronic Structure of Defects in PbTe. **Phys. Rev. B** 74, 155205 (2006).
- [85] ZHANG,Q. *et al.* Enhancement of Thermoelectric Figure-of-merit by Resonant States of Aluminium Doping in Lead Selenide. **Energ. Environ. Sci.** 5, 5246 (2012).
- [86] PENG,H. *et al.* Electronic Structure and Transport Properties of Doped PbSe. **Phys. Rev. B** 84, 125207 (2011).
- [87] CALDAS,M.J.; FAZZIO,A.; ZUNGER,A. A Universal Trend in Binding Energies of Deep Impurities in Semiconductors. **Appl. Phys. Lett.** 45, 671 (1984).
- [88] WRASSE,E.O *et al.* First-principles Study of Group III Impurity Doped PbSe: Bulk and Nanowire. **Phys. Rev. B** 87, 085428 (2013).

- [89] FRITTS,R.W. *Thermoelectric Materials and Devices* (editado por I.B. Cadoff e E. Miller) 143-162 (Reinhold, Nova York, 1960).
- [90] ROH,J.W.*et al.* Size-dependent Thermal Conductivity of Individual Single-crystalline PbTe Nanowires. **Appl. Phys. Lett.** 96, 103101 (2010).
- [91] HEREMANS,J.P.; WIENDLOCHA,B.; CHAMOIRE,A.M. Resonant Levels in Bulk Thermoelectric Semiconductors. **Energ. Environ. Sci.** 5, 5510 (2012).
- [92] MAHAN,G.D.; SOFO,J.O. The Best Thermoelectric. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA** 93, 7436 (1996).
- [93] PEI,Y.*et al.* High Thermoelectric Figure of Merit in Heavy Hole Dominated PbTe. **Energ. Environ. Sci.** 4, 2085 (2011).
- [94] ZHANG,Q. *et al.* Study of the Thermoelectric Properties of Lead Selenide Doped with Boron, Gallium, Indium, or Thallium. **J. Am. Chem. Soc.** 134, 17731 (2012).
- [95] ASHCROFT,N.W.; MERMIN,N.D. *Solid State Physics*, (Holt-Saunders International Editions, 1976).
- [96] ARFKEN,G.B.; WEBER,H.J. *Mathematical methods for physicists* (Elsevier, 2005).
- [97] ESFARJANI,K.; ZEBARJADI,M.; KAWAZOE,Y. Thermoelectric Properties of a Nanocontact Made of Twu-capped Single-wall Carbon Nanotubes Calculated within the Tight-binding Approximation. **Phys. Rev. B** 73, 085406 (2006).

Apêndice A

Aproximações para o cálculo das propriedades termoelétricas

Neste apêndice vamos discutir as aproximações utilizadas no cálculo das propriedades termoelétricas, onde teremos que obter uma expressão para a função de distribuição dos elétrons e determinar as equações para a condutividade térmica, coeficiente Seebeck e condutividade elétrica.

Inicialmente definimos uma função de distribuição fora do equilíbrio $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$, definida de forma que a quantidade $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3}$ seja igual ao número de elétrons na n -ésima banda num instante de tempo t , ocupando um volume $d\vec{r}d\vec{k}$ no espaço de fase nas proximidades do ponto com coordenadas \vec{r} e \vec{k} .

No equilíbrio, ou seja, na ausência de campos externos e/ou gradientes de temperatura, g deve ser igual a distribuição de Fermi,

$$g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \equiv f(\epsilon_n(\vec{k})) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}, \quad (\text{A.1})$$

mas fora do equilíbrio a expressão para g diferirá da equação A.1.

Portanto, temos que encontrar uma expressão para g fora do equilíbrio. Para isso faremos duas aproximações: o movimento dos elétrons entre duas colisões sucessivas será descrito pelas equações de movimento semiclássicas, e essas colisões serão descritas pela chamada aproximação do tempo de relaxação. [95]

A.1 Aproximação do tempo de relaxação

Para tratar as colisões de elétrons vamos assumir que o tempo em que uma colisão ocorre é uma quantidade infinitesimal dt , sendo a probabilidade de que um elétron colida num intervalo dt igual a dt/τ . Aqui τ é o tempo médio que um elétron fica sem colidir, e é escrito de forma a levar em conta que a colisão depende da posição do elétron no espaço de fase e da banda de energia que o elétron se encontra descrita pelo índice n , ou seja, $\tau = \tau_n(\vec{r}, \vec{k})$.

Após as colisões o sistema deverá retornar a um estado de equilíbrio termodinâmico, e para expressar isso levamos em conta as seguintes condições:

1 - O modo como os elétrons se distribuem após as colisões não depende da forma de $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$ antes das colisões;

2 - As colisões não afetarão a forma da função de distribuição.

Isso significa que a função de distribuição dos elétrons que emergem de uma colisão próximos ao ponto com coordenadas \vec{r} e \vec{k} num intervalo de tempo $t + dt$, que chamaremos de $dg_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$, terá a mesma forma de $g_n(\vec{r}, \vec{k}, t)$, sendo modulada pelo número de elétrons que colide num intervalo de tempo dt . Assim a formulação matemática da aproximação de tempo médio fica:

$$dg_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = \frac{dt}{\tau_n(\vec{r}, \vec{k})} g_n^0(\vec{r}, \vec{k}, t). \quad (\text{A.2})$$

A última colisão desse grupo de elétrons antes de t foi em um intervalo de tempo dt' após t' , sendo que após essa colisão esses elétrons estavam em um volume $d\vec{r}' d\vec{k}'$ em torno de uma posição $r_n(\vec{t}') k_n(\vec{t}')$. Entre $t' + dt'$ e t o movimento dos elétrons é descrito pelas equações de movimento semiclássicas.

Conforme a equação A.2, o número de elétrons que emergem de colisões num volume $d\vec{r}' d\vec{k}'$ próximo a um ponto $r_n(\vec{t}') k_n(\vec{t}')$ em um intervalo de tempo $t' + dt'$ é:

$$\frac{dt'}{\tau_n(r_n(\vec{t}') k_n(\vec{t}'))} g_n^0(r_n(\vec{t}') k_n(\vec{t}')) \frac{d\vec{r}' d\vec{k}'}{4\pi^3}, \quad (\text{A.3})$$

onde fizemos uso do teorema de Liouville para escrever $d\vec{r}' d\vec{k}' = d\vec{r} d\vec{k}$. [96]

No entanto apenas uma fração desse elétrons sobreviverá entre t e t' sem experimentar uma nova colisão, e a probabilidade de não haver colisão nesse intervalo

de tempo definimos como $P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')$. Assim dN é obtido multiplicando a equação A.3 por $P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')$ e somando sobre todos os instantes de tempo t' anteriores a t :

$$dN = \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3} \int_{-\infty}^t \frac{dt' g_n^0(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')}{\tau_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))}. \quad (\text{A.4})$$

Lembrando que o número de elétrons na n -ésima banda e que ocupam um volume $d\vec{r}d\vec{k}$ nas imediações do ponto com coordenadas \vec{r} e \vec{k} num instante t é dado por:

$$dN = g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) \frac{d\vec{r}d\vec{k}}{4\pi^3}. \quad (\text{A.5})$$

Comparando as equações A.5 e A.4 temos que:

$$g_n(\vec{r}, \vec{k}, t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt' g_n^0(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')) P_n(\vec{r}, \vec{k}, t; t')}{\tau_n(\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t'))}. \quad (\text{A.6})$$

Para simplificar a notação podemos deixar implícita a dependência das quantidades envolvidas com o número de banda n e os pontos \vec{r}, \vec{k} e $\vec{r}_n(t'), \vec{k}_n(t')$, ficando então:

$$g(t) = \int_{-\infty}^t \frac{dt'}{\tau(t')} g^0(t') P(t, t'). \quad (\text{A.7})$$

Vamos obter uma expressão para $P(t, t')$ considerando que o número de elétrons que não colide no intervalo de tempo entre t' e t (que é o próprio $P(t, t')$) é menor que o número de elétrons que não colide no intervalo de tempo entre $t' + dt'$ e t (descrito por $P(t, t' + dt')$) por um fator $[1 - dt' \tau t']$, que é a probabilidade de um elétron colidir entre t' e $t' + dt'$. Isso fica mais claro se pensarmos que em um intervalo de tempo maior a probabilidade de ocorrer uma colisão também é maior. Matematicamente podemos escrever:

$$P(t, t') = P(t, t' + dt') \left[1 - \frac{dt'}{\tau(t')} \right]. \quad (\text{A.8})$$

No limite para $dt' \rightarrow 0$ temos a equação diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial t'} P(t, t') = \frac{P(t, t')}{\tau(t')}. \quad (\text{A.9})$$

Substituindo a equação A.9 na equação A.7 temos:

$$g(t) = \int_{-\infty}^t dt' g^0(t') \frac{\partial}{\partial t'} P(t, t'). \quad (\text{A.10})$$

Resolvendo essa integral por partes temos:

$$g(t) = g^0(t')P(t, t') \Big|_{-\infty}^t - \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \frac{d}{dt'} g^0(t'). \quad (\text{A.11})$$

Como a colisão de um elétron ocorre num intervalo de tempo dt , temos que $P(t, t) = 1$, em outras palavras nenhum elétron colide instantaneamente. Por outro lado, se considerarmos um intervalo de tempo muito grande certamente haverá uma colisão, e portanto $P(t, -\infty) = 0$, ou seja, nenhum elétron ficará sem colidir se considerarmos um intervalo de tempo infinitamente longo. Substituindo essas condições de contorno na equação A.11:

$$g(t) = g^0(t) - \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \frac{d}{dt'} g^0(t'), \quad (\text{A.12})$$

ficando portanto a função de distribuição fora do equilíbrio como a soma da função de distribuição no equilíbrio mais uma correção devida às colisões dos elétrons.

A derivada da função $g^0(t')$ que aparece na equação A.12 pode ser reescrita como

$$\frac{d}{dt'} g^0(t') = \frac{\partial g^0}{\partial \epsilon_n} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{d\vec{k}_n}{dt'} + \frac{\partial g^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{d\vec{r}_n}{dt'} + \frac{\partial g^0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{d\vec{r}_n}{dt'}. \quad (\text{A.13})$$

Usando as equações de movimento semiclássicas:

$$\frac{d\vec{r}_n}{dt} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{d\vec{k}_n}{dt} = -\frac{e}{\hbar} \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{H}(\vec{r}, t) \right], \quad (\text{A.15})$$

obtemos:

$$g(t) = g^0(t) + \int_{-\infty}^t dt' P(t, t') \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \vec{v} \cdot \left(-e\vec{E} - \nabla\mu - \left(\frac{\epsilon - \mu}{T} \right) \nabla T \right) \right) \right], \quad (\text{A.16})$$

onde f é a função de Fermi da equação A.1. A dependência com t' das quantidades entre colchetes foi mantida implícita para simplificar a notação.

Para que possamos empregar a equação A.16 na solução de problemas como o cálculo de propriedades termoelétricas, temos que encontrar uma forma de escrever $P(t, t')$. Para isso resolvemos a equação A.10, cuja solução é dada por:

$$P(t, t') = \exp\left(- \int_{t'}^t \frac{d\bar{t}}{\tau(\bar{t})} \right), \quad (\text{A.17})$$

onde se τ depende do vetor de onda apenas através de $\epsilon_n(\vec{k})$. Considerando campos conservativos de modo que $\epsilon_n(\vec{k})$ se mantém constante com o tempo, e dessa forma τ não depende de t' . Assim a solução da equação A.17 é escrita como $P(t, t') = e^{-(t-t')/\tau_n(\vec{k})}$, e finalmente escrevemos a função de distribuição dos elétrons como:

$$g(t) = g^0(t) + \int_{-\infty}^t dt' e^{-(t-t')/\tau_n(\vec{k})} \left[-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \vec{v} \cdot \left(-e\vec{E} - \nabla\mu - \left(\frac{\epsilon - \mu}{T}\right) \nabla T \right) \right]. \quad (\text{A.18})$$

No nosso caso vamos considerar campos elétricos e gradientes de temperatura independentes do tempo, o que simplifica a solução da integral em A.18. Definindo $\vec{\xi} = \vec{E} + \mu e$ e resolvendo a integral teremos:

$$g(\vec{k}) = g^0(\vec{k}) + \tau(\epsilon(\vec{k})) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \left[-e\vec{\xi} + \frac{\epsilon(\vec{k}) - \mu}{T} (-\nabla T) \right]. \quad (\text{A.19})$$

Obtida a função distribuição eletrônica $g_n(\vec{k})$ podemos escrever expressões para a densidade de corrente elétrica \vec{j} , e para a densidade de corrente térmica \vec{j}^q . Essas expressões são necessárias para entender o transporte de carga e de calor, e por conseguinte obter as propriedades termoelétricas.

Um elétron que se move com uma velocidade igual a $v_n(\vec{k})$ irá transportar uma quantidade de carga elétrica igual a $-e$, e como o número total de elétrons é dado por $\frac{d\vec{k}}{4\pi^3} g_n(\vec{k})$ podemos escrever a densidade de corrente elétrica como:

$$\vec{j} = -e \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} g_n(\vec{k}) v_n(\vec{k}). \quad (\text{A.20})$$

Para determinar \vec{j}^q vamos considerar uma região de volume fixo e de temperatura constante T , de forma que a transferência de calor para essa região é igual a variação da entropia multiplicada pela temperatura, ou seja, $dQ = TdS$. Em termos de densidade de corrente podemos escrever $\vec{j}^q = T\vec{j}^s$, onde \vec{j}^s é definida como uma densidade de corrente de entropia.

Variações na entropia podem ser associadas a variações na energia e no número de partículas através da conhecida identidade termodinâmica $TdS = U - \mu dN$ (para volume constante), que em termos de densidades de corrente fica:

$$T\vec{j}^s = \vec{j}^\epsilon - \mu\vec{j}^n. \quad (\text{A.21})$$

Aqui definimos as densidades de corrente de energia e de número de partículas, \vec{j}^ϵ e \vec{j}^n respectivamente, cujas expressões são idênticas a da densidade de corrente elétrica a menos da quantidade que é transportada (para \vec{j} essa quantidade é a carga elétrica de um elétron $-e$, como vimos na equação A.20). No caso da densidade de corrente de energia substituímos o termo $-e$ na equação A.20 pelo autovalor de energia $\epsilon_n(\vec{k})$, e para a densidade de corrente de partículas $-e$ é substituído por 1, pois como vimos anteriormente $\frac{d\vec{k}}{4\pi^3}g_n(\vec{k})$ é o número total de partículas. Portanto podemos escrever:

$$\vec{j}^\epsilon = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \epsilon_n(\vec{k}) g_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}), \quad (\text{A.22})$$

e

$$\vec{j}^n = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} g_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}). \quad (\text{A.23})$$

Substituindo as equações A.22 e A.23 na equação A.21 e lembrando que $T\vec{j}^s = \vec{j}^q$, temos:

$$\vec{j}^q = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} (\epsilon_n(\vec{k}) - \mu) g_n(\vec{k}) \vec{v}_n(\vec{k}). \quad (\text{A.24})$$

Utilizando a função distribuição da equação A.19 podemos reescrever as expressões para \vec{j} e \vec{j}^q da seguinte forma:

$$\vec{j} = X^{11}\vec{\xi} + X^{12}(-\nabla T) \quad (\text{A.25})$$

$$\vec{j}^q = X^{21}\vec{\xi} + X^{22}(-\nabla T), \quad (\text{A.26})$$

onde para simplificar a notação os tensores X^{ij} são escritos em termos das integrais

$$\chi^{(\alpha)} = e^2 \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial(f)}{\partial\epsilon} \tau(\epsilon(\vec{k})) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) (\epsilon(\vec{k}) - \mu)^\alpha, \quad (\text{A.27}) \right.$$

de maneira que:

$$X^{11} = \chi^{(0)} \quad (\text{A.28})$$

$$X^{21} = TX^{12} = -\frac{1}{e}\chi^{(1)} \quad (\text{A.29})$$

$$X^{22} = \frac{1}{e^2T}\chi^{(2)}. \quad (\text{A.30})$$

Podemos simplificar esses resultados definindo:

$$\sigma(\epsilon) = e^2 \tau(\epsilon) \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k})) \vec{v}(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}), \quad (\text{A.31})$$

que pode ser associado com a função de transmissão de elétrons $T(\epsilon)$, conforme descrito na literatura. [97] Essa função dá a probabilidade de um elétron com energia ϵ ser transmitido. Dessa forma as integrais da equação A.27 são reescritas como:

$$\chi^{(\alpha)} = \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu)^\alpha T(\epsilon). \quad (\text{A.32})$$

Agora vamos escrever as grandezas que definem a figura de mérito ZT em termos das integrais da equação A.32. A condutividade elétrica é uma propriedade intrínseca de um material, e portanto não deve se alterar devido a um gradiente de temperatura. Com isso podemos fazer $\nabla T = 0$ na equação 1.26, e lembrando que $\vec{j} = \sigma \vec{\xi}$ temos que:

$$\sigma(\epsilon) = \chi^{(0)}. \quad (\text{A.33})$$

Já a condutividade térmica κ_{el} está relacionada a densidade de corrente de calor \vec{j}^q , através da equação $\vec{j}^q = \kappa_{el}(-\nabla T)$. Essa relação é válida somente quando não há fluxo de corrente elétrica no material, e portanto temos que $\vec{j} = 0$ na equação 1.26. Isso permite escrever:

$$\vec{\xi} = -\frac{X^{12}}{X^{11}}. \quad (\text{A.34})$$

Substituindo a equação A.34 na equação 1.27 temos:

$$\vec{j}^q = \left(X^{22} - \frac{X^{12} X^{21}}{X^{11}} \right) (-\nabla T), \quad (\text{A.35})$$

e como $\vec{j}^q = \kappa_{el}(-\nabla T)$, a condutividade térmica é dada por:

$$\kappa_{el} = X^{22} - \frac{X^{12} X^{21}}{X^{11}}. \quad (\text{A.36})$$

Substituindo os valores dos tensores X^{ij} das equações 1.29, 1.30 e 1.31 na equação A.36 temos:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{e^2 T} \left[\chi^{(2)} - \frac{(\chi^{(1)})^2}{\chi^{(0)}} \right]. \quad (\text{A.37})$$

O coeficiente Seebeck é a constante de proporcionalidade entre a diferença de temperatura ΔT e a voltagem termoelétrica ΔV , ou seja, $\Delta V = S \Delta T$. Mas como $\Delta V = -\int \vec{\xi} \cdot d\vec{r}$, podemos reescrever essa expressão como $\vec{\xi} = S \nabla T$. Quanto maior o valor de S , maior é a capacidade de um material em converter um gradiente de temperatura em corrente termoelétrica. Para obter o valor de S temos que desconsiderar

a corrente elétrica que flui no material quanto $\nabla T = 0$. Em outras palavras devemos considerar $\vec{j} = 0$ na equação 1.26, o que resulta na equação A.34. Comparando essa equação com a relação $\vec{\xi} = S\nabla T$ temos que:

$$S = \frac{X^{12}}{X^{11}}. \quad (\text{A.38})$$

Se agora substituirmos as equações 1.29 e 1.30 na equação A.38 teremos o coeficiente Seebeck em termos das integrais de A.32, resultando em:

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{\chi^{(1)}}{\chi^{(0)}}. \quad (\text{A.39})$$

Finalmente podemos escrever uma expressão para a figura de mérito ZT , substituindo as equações A.33, A.37 e A.39 na equação da figura de mérito, $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{el}}$.

Dessa forma temos:

$$ZT = \left[\frac{\chi^{(0)}\chi^{(2)}}{(\chi^{(1)})^2} - 1 \right]^{-1}. \quad (\text{A.40})$$

Para obter o valor de ZT e das demais grandezas termoelétricas, temos que resolver as integrais da equação A.32. Para isso temos que determinar a função $T(\epsilon)$, que no nosso caso é obtida através de uma contagem de bandas. Isso significa que consideramos o nosso sistema (*bulk* e nanofio) como infinito, não diferenciando os eletrodos (fonte e dreno de elétrons) e a região espalhadora.

Apêndice B

Modelo de dois níveis

Ao estudar a influência de impurezas nas propriedades eletrônicas de um material, é imprescindível que saibamos descrever os níveis de defeito introduzidos pela impureza. O chamado modelo de dois níveis é uma ferramenta eficaz para explicar a posição dos níveis de defeito em um material, considerando para isso a energia dos níveis da impureza (ϵ_I) e do *host* (ϵ_H). [87]

O problema consiste em resolver a equação de Schrödinger do sistema de dois níveis, onde os termos não diagonais do determinante da equação B.1 representam a interação entre esses níveis. É fácil perceber que, se não houvesse interação entre os níveis teríamos como solução do determinante os próprios autovalores da impureza e do *host*. Isso parece óbvio em um primeiro momento, mas enfatiza a importância do termo $\epsilon_{I,H}$ que caracteriza o sistema no qual os níveis interagem (*bulk*, nanofio, nanotubo, etc.).

$$\begin{vmatrix} \epsilon_I - E & \epsilon_{I,H} \\ \epsilon_{I,H} & \epsilon_H - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{B.1})$$

Resolvendo o determinante da equação B.1 resulta uma equação para o autovalor E , que é dada por:

$$E^2 - (\epsilon_I + \epsilon_H)E + \epsilon_I\epsilon_H - \epsilon_{I,H}^2. \quad (\text{B.2})$$

Resolvendo a equação B.2 obtemos duas soluções para E , que são dadas por:

$$E = \frac{\epsilon_I + \epsilon_H \pm \sqrt{(\epsilon_I + \epsilon_H)^2 - 4(\epsilon_I\epsilon_H - \epsilon_{I,H}^2)}}{2}, \quad (\text{B.3})$$

ou ainda:

$$E = \bar{\epsilon} \pm \sqrt{\Delta^2 - \epsilon_{I,H}^2}, \quad (\text{B.4})$$

onde $\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_I + \epsilon_H}{2}$ é o valor médio entre os níveis da impureza e do *host*, e $\Delta = \frac{\epsilon_I - \epsilon_H}{2}$. Dessa forma a posição dos níveis de defeito introduzidos por uma determinada impureza I são dados pelas posições relativas de ϵ_I e ϵ_H , e pelo termo $\epsilon_{I,H}$.