



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16679-TDI/1624

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE FIOS QUÂNTICOS DE TELURETO DE CHUMBO

Vânia Aparecida da Costa

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva, aprovada em 23 de fevereiro de 2010.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/01.18.16.50>>

INPE
São José dos Campos
2010

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-16679-TDI/1624

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE FIOS QUÂNTICOS DE TELURETO DE CHUMBO

Vânia Aparecida da Costa

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva, aprovada em 23 de fevereiro de 2010.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/01.18.16.50>>

INPE
São José dos Campos
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Costa, Vânia Aparecida da.

C823es Estudo das propriedades termoelétricas de fios quânticos de telureto de chumbo / Vânia Aparecida da Costa. – São José dos Campos : INPE, 2010.

92 p. ; (INPE-16679-TDI/1624)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

Orientador : Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva.

1. Semicondutores. 2. Nanoestruturas. 3. Fios quânticos. 4. Materiais termoelétricos. 5. Telureto de chumbo. I.Título.

CDU 621.315.592

Copyright © 2010 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2010 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

**Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Chen Ying An



Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Erasmo A. de Andrada e Silva



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappi



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Marcelo Z. Maialle



Convidado(a) / UNICAMP / Pirassununga - SP

Aluno (a): Vânia Aparecida da Costa



São José dos Campos, 23 de fevereiro de 2010

“Só é útil o conhecimento que nos faz melhores”

- Sócrates

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva, pela paciência e dedicação na orientação deste trabalho.

À minha família, por acreditarem que a realização deste trabalho seria possível e pelo apoio as minhas decisões.

Aos meus amigos, pelos momentos de descontração proporcionados, sem eles, certamente, os problemas ficariam ainda mais difíceis de serem resolvidos. Em especial, aos amigos, Luis Carlos do Nascimento pelas informações de cálculo numérico e à Vilma Galhego pelas correções de língua portuguesa.

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Como não poderia deixar de registrar, a Deus, por absolutamente tudo.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo teórico das propriedades eletrônicas e termoelétricas de fios quânticos de PbTe. Efeitos termoelétricos em materiais nanoestruturados da família IV-VI, em particular super-redes, poços e fios quânticos, têm sido muito estudados por apresentarem um aumento no valor da figura de mérito em relação ao *bulk* (material com ordenamento volumétrico). Pesquisando os modelos teóricos desenvolvidos até o momento, pode-se notar que ainda não foi possível modelar quantitativamente as propriedades termoelétricas mensuradas e nem determinar o principal mecanismo da resposta termoelétrica. Para contribuir nessa área, foi calculada a estrutura eletrônica de fios quânticos de PbTe, partindo-se do modelo $k \cdot p$, conhecido como modelo de Dimmock, incluindo efeitos de não parabolicidade, anisotropia e múltiplos vales. Para o cálculo das propriedades de transporte e termoelétricas foi utilizado o formalismo de Landauer, onde as propriedades de transporte são determinadas pela probabilidade de transmissão entre contatos representados por reservatórios em equilíbrio. Com base na análise das variações na condutância e no coeficiente Seebeck dos fios em função da geometria e dos parâmetros da estrutura foram discutidas a quebra de degenerescência dos vales, a variação da temperatura e a comparação com resultados experimentais recentes em fios quânticos ao longo das direções [110] e [100].

STUDY OF THERMOELECTRICAL PROPERTIES IN LEAD TELLURIDE QUANTUM WIRES

ABSTRACT

This work presents a theoretical study of the electronic and thermoelectric properties of PbTe quantum wires. Thermoelectric effects in nanostructured materials of IV-VI family, in particular superlattices, quantum well and quantum wire, have been studied a lot, because they present an enhancement in figure of merit relatively to bulk. Researching theoretical model developed up to here, it's noticed that still it wasn't possible to model quantitatively the thermoelectrical properties measured and to determine the main mechanism of thermoelectric properties. To contribute in this area, it was calculated electronic structure of PbTe quantum wires from k.p model, called Dimmock model, including non parabolicity effects, anisotropy and multiple valleys. To calculate the thermoelectric and transport properties it was used the Landauer formalism, which the transport properties are determined by transmission probably between the contacts represented by reservoirs in equilibrium. Based on the analysis of the variation of the wire conductance and Seebeck coefficient with geometry and structural parameters, it has discussed the valley degeneracy and the temperature dependence on thermoelectric properties, and has compared them to experimental results for quantum wires along the [110] and [100].

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1	INTRODUÇÃO.....	27
2	PRELIMINARES	29
2.1	Termoeletricidade.....	29
2.1.1	Efeitos termoelétricos.....	30
2.1.2	Aplicações da termoeletricidade.....	32
2.1.3	Materiais termoelétricos	33
2.2	Nanoestruturas semicondutoras.....	35
2.3	Semicondutores IV-VI.....	37
2.3.1	Propriedades gerais dos sais de chumbo	37
2.3.2	Nanoestruturas de PbTe e os efeitos termoelétricos.....	39
2.4	Resultados importantes para as propriedades termoelétricas em semicondutores	39
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	45
3.1	Modelo k.p.....	45
3.2	Aproximação da massa efetiva	47
4	ESTRUTURA ELETRÔNICA DO FIO QUÂNTICO.....	51
4.1	Descrição do modelo	51
4.2	Equações obtidas	52
4.3	Discussão dos resultados	55
5	PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS.....	63
5.1	Condutância, coeficiente Seebeck e fator de potência	63
5.2	Discussão dos resultados	65
5.2.1	Condutância e coeficiente Seebeck	65

5.2.2 Fator de potência	70
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APENDICE A - HAMILTONIANA EFETIVA	83
APENDICE B - CONDUTÂNCIA E COEFICIENTE SEEBECK	87
B.1 Condutância	87
B.2 Coeficiente Seebeck.....	89

LISTA DE FIGURAS

- 2.1- Esquema do efeito termoelétrico. Na figura, \vec{I} representa a corrente elétrica, \vec{E} representa o campo elétrico e $\vec{\nabla}T$ o gradiente de temperatura. 29
- 2.2- Esquema dos efeitos Seebeck, Peltier e Thomson. Na figura o calor produzido é representado por Q e sua variação por ΔQ ; T , T_1 e T_2 , representam as temperaturas dos materiais e ΔT sua variação; ΔV representa a diferença de potencial e I representa a corrente elétrica. 31
- 2.3- Esquema do gerador e refrigerador termoelétrico. 33
- 2.4 a) Variação do coeficiente Seebeck (S), condutividade elétrica (σ) e condutividade térmica (κ) em função da concentração de portadores (n_p). b) Variação do produto da figura de mérito (Z) pela temperatura (T) em função da concentração de portadores (n_p). 34
- 2.5 Crescimento de um poço quântico. a) o poço quântico é formado pelo crescimento alternado de camadas de dois semicondutores com energias de *gap* diferentes. b) com energias de *gap* diferentes, há uma descontinuidade em energias nas interfaces entre as camadas adjacentes. Como referência foram colocados os eixos coordenados (energia e distância) do lado esquerdo da figura. 36
- 2.6 - (a) Primeira Zona de Brillouin (ZB) da rede cúbica de face centrada, com os pontos e linhas de maior simetria. (b) Diagrama esquemático da estrutura de múltiplos vales dos materiais IV-VI, a cor verde representa as projeções dos elipsóides de energia constante (cor cinza) com centro no ponto L da primeira ZB, no plano perpendicular à direção [111]. 38
- 2.7 – Valores de ZT para $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ (círculos pretos) e $Tl_{0,01}Pb_{0,99}Te$ (quadrados azuis) comparados com amostras de $Na_{0,01}Pb_{0,99}Te$ 41
- 2.8 – Resultados do fator S^2n para múltiplos poços quânticos de $PbTe / Pb_{0,927}Eu_{0,073}Te$ (círculos preenchidos) em função da largura do poço a 300K. Para comparação é mostrado o melhor valor experimental para o material de dimensões volumétricas (*bulk*) do PbTe. Cálculo dos resultados para melhor dopagem, segundo o modelo Ref.[4] (linha sólida). 42

2.9 –	Voltagem termoelétrica (ΔV) em função da diferença de temperatura (ΔT) para um fio quântico de PbTe ao longo da direção [100]. Foi obtido um valor de $S = -72 \mu V K^{-1}$ a temperatura ambiente.	43
4.1 -	Esquema de um fio quântico retangular de PbTe com dois conjuntos de vales: longitudinal e transversal ao fio. As direções cristalográficas dos eixos coordenados e a projeção dos vales do <i>bulk</i> no poço quântico na direção [001] também são ilustrados.	51
4.2 –	Relação de dispersão da primeira sub-banda dos vales longitudinais e transversais do fio quântico de PbTe $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110]. As linhas tracejadas representam a relação de dispersão parabólica de ambos os vales. O valor da energia do <i>gap</i> utilizada foi 190 meV.	56
4.3 –	Relação de dispersão da primeira sub-banda do fio quântico de PbTe $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [100]. As linhas tracejadas representam a relação de dispersão parabólica. O valor da energia do <i>gap</i> utilizada foi 190 meV.	56
4.4 –	Comportamento da massa efetiva em função de L_y para a primeira subbanda de fios quânticos de PbTe nas direções [100] e [110]. Na direção [110] são mostrados os comportamentos para os vales longitudinal e transversal.	57
4.5 -	Níveis de energia dos vales longitudinais e transversais para as primeiras sub-bandas do fio quântico de PbTe ao longo da direção [110] $12 \times 12 \text{ nm}^2$ em função da variação de L_y	58
4.6 –	Energia obtidas para a sub-bandas de condução para um fio quântico de PbTe ao longo da direção [110] em função da largura do fio $L_y = L_z = L$. Os vales longitudinais e transversais são sinalizados com linhas pontilhadas e contínuas, respectivamente.	58
4.7 –	Energia obtidas para a sub-bandas de condução para um fio quântico de PbTe ao longo da direção [100] em função da largura do fio $L_y = L_z = L$	59
4.8 –	Densidade de estados do fio quântico de PbTe de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110]. São mostradas as contribuições dos vales transversais e longitudinais (linha tracejada e pontilhada, respectivamente) e também a densidade de estados total (linha contínua).	60

4.9 – Comparação entre a densidade de estados entre fios quânticos de PbTe 12x12 nm ² ao longo das direções [110] (linha contínua) e [100] (linha tracejada). Foram utilizados parâmetros para baixas temperaturas.	60
4.10 – Concentração de elétrons em função da energia do nível de Fermi para um fio quântico de PbTe 12x12nm ² o longo da direção [110]. São apresentadas as contribuições para os vales transversais e longitudinais.	61
4.11 – Concentração de elétrons em função da energia do nível de Fermi para fios quânticos de PbTe 12x12nm ² ao longo das direções [110] e [100].	62
5.1 – Condutância do elétron em fios quânticos de PbTe ao longo das direções [110] e [100] 12x12 nm ² . São mostradas as contribuições dos vales transversais (linha pontilhada) e longitudinais (linha tracejada) na direção [110]. No detalhe é mostrado o primeiro degrau da condutância em diferentes temperaturas, o <i>gap</i> varia com a temperatura por meio da equação: $E_g(T) = 189,7 + 0,45T^2 / (T + 50)$	65
5.2 – Condutância do elétron de um fio quântico de PbTe 12x12 nm ² ao longo da direção [110] nos casos parabólico (linha pontilhada) e não parabólico (linha contínua).	66
5.3 – Condutância em fios quânticos de PbTe na direção [110] em três diferentes dimensões: 12x12 nm ² (linha tracejada), 25x25 nm ² (linha pontilhada) e 50x50 nm ² (linha contínua).	67
5.4 – Condutância em fios quânticos de PbTe na direção [100] em três diferentes dimensões: 12x12 nm ² (linha tracejada), 25x25 nm ² (linha pontilhada) e 50x50 nm ² (linha contínua).	67
5.5 – Condutância (linha contínua) e coeficiente Seebeck (linha pontilhada) de um fio quântico de PbTe de direção [110].	68
5.6 – Condutância (linha contínua) e coeficiente Seebeck (linha pontilhada) de um fio quântico de PbTe na direção [100].	69
5.7 – Comportamento do coeficiente Seebeck de um fio quântico de PbTe de 12x12 nm ² ao longo da direção [110] em diferentes temperaturas. O <i>gap</i> varia com a temperatura por meio da equação: $E_g(T) = 189,7 + 0,45T^2 / (T + 50)$	69

5.8 – Comportamento da razão entre os fatores de potência a 300 K em função da energia do nível de Fermi de um fio quântico de PbTe ao longo da direção [110].	70
5.9 – Fator de potência em função da concentração de portadores de um fio quântico de PbTe de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110].	71
5.10 – Fator de potência em função da concentração de portadores de um fio quântico de PbTe de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [100].	71
A.1 - Representação esquemática da interface de uma nanoestrutura semicondutora. $E_g^{(I)}$ é o <i>gap</i> do material I, $E_g^{(II)}$ é o <i>gap</i> do material II e V_0 é a barreira de potencial. A origem foi estabelecida na banda de condução do material I.	85
B.1 - Representação esquemática de um sistema de barreira de potencial com uma constricção ligada a dois reservatórios térmicos, onde estão indicados os canais abertos e canais fechados.	89

LISTA DE TABELAS

2.1 – Valores máximos da figura de mérito para alguns materiais semicondutores T=300K.	35
4.1 – Massas efetivas do elétron, a baixas temperaturas, para os vales longitudinal e transversal para fios quânticos PbTe ao longo da direção [110], em unidades da massa do elétron livre (m_e). As massas efetivas do material de ordenamento volumétrico (<i>bulk</i>) estão de acordo com a Ref. [56].	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Materiais e Sensores
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
IPEN	Instituto de Pesquisas Nucleares
USP	Universidade de São Paulo
UFSCAR	Universidade Federal de São Carlos
FCC	Cúbica de Faces Centradas
Ref.	Referência

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom (10^{-10} m)
E_g	Energia do <i>gap</i>
nm	Nanômetros (10^{-9} m)
ZT	Figura de mérito
PbTe	Telureto de chumbo
PbS	Sulfeto de chumbo
PbSe	Seleneto de chumbo
Bi_2Te_3	Telureto de bismuto
E_F	Energia do nível de Fermi
S	Coefficiente Seebeck
\vec{E}	Campo elétrico
E	Energia
\vec{I}	Corrente elétrica
∇T	Gradiente de temperatura
ΔV	Diferença de potencial
V	Potencial eletrostático
ΔT	Diferença de temperatura
σ	Condutividade elétrica
κ	Condutividade térmica
κ_{pl}	Condutividade térmica da rede
κ_{el}	Condutividade térmica do elétron
n_p	Concentração de portadores
\vec{J}	Densidade de corrente
η	Coefficiente de Thomson
ΔQ	Varição da quantidade de calor
h	Constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s)
\hbar	$h / 2\pi$
G	Condutância

e	Carga do elétron ($-1,6 \times 10^{-19} \text{C}$)
μ	Potencial eletroquímico
k_B	Constante de Boltzmann ($0,087 \text{ meV/K}$)
T	Temperatura
K	Kelvin
cm	centímetro
PF	Fator de potência
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
p	momento
m	Massa do elétron livre ($9,1 \times 10^{-31} \text{kg}$)
ψ	Função de onda
H	Hamiltoniana
k	Quase momento
L_y	Largura do fio na direção y
L_z	Largura do fio na direção z
m^*	Massa efetiva do elétron
D_{nm}	Densidade de estados
E_{nm}	Auto-energias das sub-bandas
χ	Função envelope

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma busca intensa por tecnologias alternativas de conversão de energia. Nesse contexto, uma tecnologia que vem sendo desenvolvida é a fabricação de dispositivos de estado sólido, conhecido como dispositivos termoelétricos, nos quais existe a conversão de energia térmica em energia elétrica a partir de um gradiente de temperatura (efeito Seebeck), ou a conversão de energia elétrica em um gradiente de temperatura (efeito Peltier). Esses dispositivos apresentam grandes vantagens em relação à tecnologia termodinâmica convencional [1].

A resposta termoelétrica de um dispositivo está diretamente relacionada ao material utilizado na sua fabricação. Nesse sentido, há uma busca por novos materiais ou estruturas que apresentem uma maior eficiência termoelétrica. Uma das formas de atingir esse objetivo é a aplicação da engenharia de bandas, que pode ser feita principalmente por meio de alterações na composição ou dopagem dos materiais [2,3] e nanoestruturas[4-7]. Nanoestruturas semicondutoras têm mostrado grandes possibilidades para aplicações termoelétricas [8-13]. Dentre essas nanoestruturas, fios quânticos semicondutores representam a estrutura básica para o transporte eletrônico e são uma promessa para alto desempenho termoelétrico.

Os sais de chumbo, ou seja, semicondutores da família IV-VI (PbTe, PbS, PbSe) estão entre os principais semicondutores usados em dispositivos termoelétricos. Efeitos de confinamento quântico em nanoestruturas de PbTe foram claramente observadas na absorção óptica de poços quânticos estreitos [14; 15] e na quantização da condutância em poços quânticos de PbTe fabricados ao longo da direção [111] [16]. Recentemente foi medido o coeficiente Seebeck de um fio quântico crescido ao longo da direção [100] [17] e também de filmes compostos por muitos fios quânticos [18].

Do ponto de vista teórico, tem sido investigado as propriedades eletrônicas de super-redes de sais de chumbo [13; 19], de fios quânticos de Bi_2Te_3 [20] e fios quânticos de bismuto [21; 22]. A equação de Boltzman é usada para obter os coeficientes termoelétricos e com relação à estrutura eletrônica, a maioria dos modelos utiliza aproximação de bandas parabólicas.

Diante disso, partindo de um modelo realístico para o material de ordenamento volumétrico (*bulk*), é proposto aqui um modelo para um fio quântico tridimensional de PbTe, com a discussão do transporte quântico ao longo do fio. É calculado a condutância eletrônica e o coeficiente Seebeck em um regime balístico ou regime de transporte coerente do elétron. Dentro da aproximação da função envelope e baseado no modelo $k.p$ de 4 bandas do PbTe para o material de ordenamento volumétrico é obtida a estrutura eletrônica, incluindo efeitos de múltiplos vales, de não-parabolicidade e anisotropia das massas [23], como função da dimensão do fio quântico e da direção. O modelo apresenta expressões analíticas para a relação de dispersão e densidade de estados. A condutância eletrônica e o coeficiente Seebeck são calculados dentro do formalismo de Landauer [24-26], como função da concentração de carga e da temperatura.

Além da introdução e considerações finais, o trabalho será estruturado em quatro partes: na primeira serão fornecidos os conceitos e informações preliminares para a compreensão do tema, em seguida serão apresentados os fundamentos teóricos do método $k.p$ e da aproximação da função envelope, na terceira parte serão discutidos os resultados da estrutura eletrônica do modelo proposto para o fio quântico e finalmente, na última parte, serão apresentados os resultados referentes às propriedades termoelétricas.

2 PRELIMINARES

Nesta seção serão apresentados os conceitos teóricos e outras informações relevantes utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Serão descritos os conceitos de termoeletricidade, nanoestruturas semicondutoras, semicondutores IV-IV e também o estado da arte da pesquisa das propriedades termoeletricas em semicondutores.

Efeitos termoeletricos são fenômenos que associam fluxo de calor com corrente elétrica [27; 28]. Esses efeitos podem ser utilizados na construção de conversores de energia e por esse motivo têm sido muito estudados, sobretudo após pesquisas recentes terem indicado um aumento na resposta termoeletrica de materiais semicondutores nanoestruturados.

2.1 Termoeletricidade

Energia e meio ambiente têm sido algumas das principais questões discutidas no meio científico atualmente. A necessidade de fontes alternativas de energia tem determinado a pesquisa em diferentes tipos de tecnologias de conversão de energia. Nesse sentido, uma área que vem recebendo muita atenção é a conversão termoeletrica de energia, onde calor é diretamente convertido em eletricidade, usando uma classe de materiais conhecidos como materiais termoeletricos [29]. Na Figura 2.1 é apresentado um esquema simplificado para a compreensão do fenômeno termoeletrico.

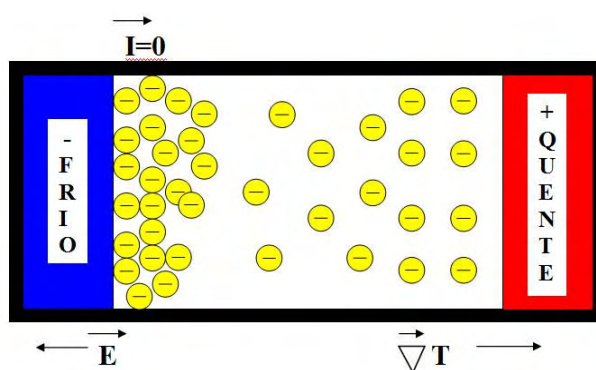


Figura 2.1- Esquema do efeito termoeletrico. Na figura, \vec{I} representa a corrente elétrica, \vec{E} representa o campo elétrico e $\vec{\nabla}T$ o gradiente de temperatura.

Fonte: Adaptado de [30].

Dada uma caixa com partículas negativas com uma das paredes a uma temperatura mais alta que a da parede oposta, e na condição em que a corrente elétrica seja nula, a densidade de partículas na parede fria será maior que a densidade na parede quente, devido a este gradiente de densidade de partículas tem-se a formação de um campo elétrico no sentido oposto ao aumento de temperatura [30].

Nos itens seguintes, será feita uma discussão mais detalhada a respeito dos efeitos, materiais termoelétricos e suas aplicações.

2.1.1 Efeitos termoelétricos

Existem três tipos principais de efeitos termoelétricos: o efeito Seebeck, o efeito Peltier e o efeito Thomson, esses efeitos são esquematizados na Figura 2.2.

O primeiro deles foi descoberto em 1821 por T.J. Seebeck, que observou que num circuito aberto formado por dois materiais distintos, conforme mostrado na Figura 2.2, quando uma das junções está em uma temperatura diferente da outra, há o surgimento de uma força eletromotriz. O coeficiente Seebeck (S), também conhecido como potência termoelétrica é dado por [30-32]:

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (0.1)$$

onde ΔV é a força eletromotriz (diferença de potencial) e ΔT é a diferença de temperatura.

Anos mais tarde em 1834, Jean Peltier observou que quando uma corrente elétrica passa por um circuito fechado formado por dois materiais distintos, uma das junções absorve calor enquanto a outra libera. [30-32].

Baseando-se em evidências experimentais, Willian Thomson em 1854, propôs uma conexão entre os efeitos Peltier e Seebeck. Isto o levou a definir empiricamente, ou postular a existência do chamado calor de Thomson em um condutor. No caso da densidade de corrente elétrica (J) passando através de um condutor na presença de um gradiente de temperatura (dT/dx), o calor produzido por unidade de volume por segundo (dQ/dt) é dado por:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{J^2}{\sigma} - \eta J \frac{dT}{dx} \quad (0.2)$$

Essa equação é conhecida como equação fundamental da termoeletricidade. O seu primeiro termo representa o calor devido ao efeito Joule, sendo inversamente proporcional à condutividade elétrica (σ) e proporcional ao quadrado da densidade de corrente (independente da direção da corrente e do gradiente de temperatura). O segundo termo é proporcional à densidade de corrente e ao gradiente de temperatura, este termo representa o calor cedido ou absorvido (de modo reversível) devido ao efeito termoelétrico. O sinal depende do sentido relativo da corrente elétrica e do gradiente de temperatura. O coeficiente η é conhecido como calor (ou coeficiente) de Thomson, e depende apenas do material e da temperatura [28].

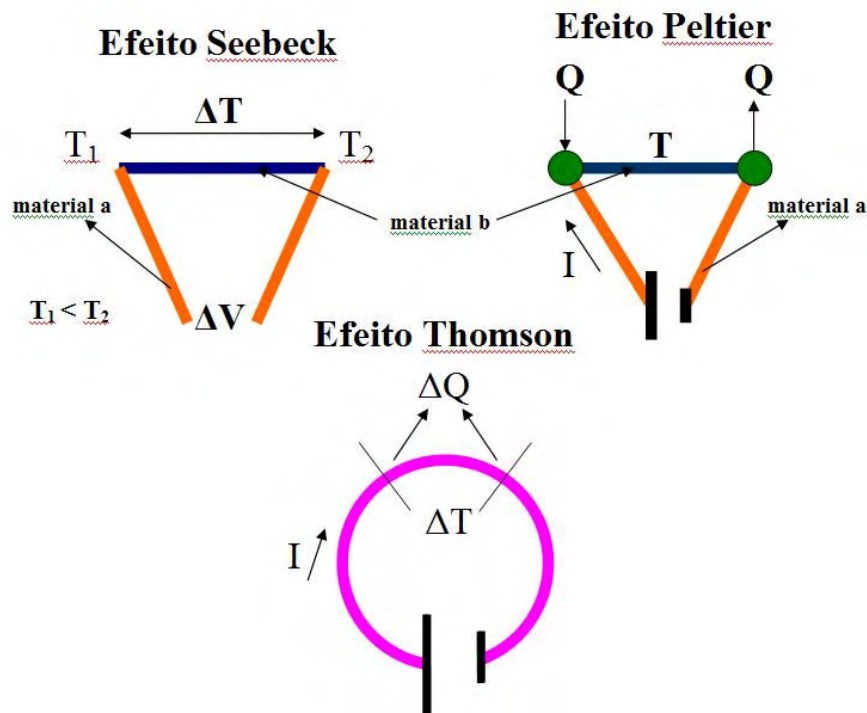


Figura 2.2- Esquema dos efeitos Seebeck, Peltier e Thomson. Na figura o calor produzido é representado por Q e sua variação por ΔQ ; T , T_1 e T_2 , representam as temperaturas dos materiais e ΔT sua variação; ΔV representa a diferença de potencial e I representa a corrente elétrica.

Fonte: Adaptado de [33]

2.1.2 Aplicações da termoeletricidade

Os efeitos da termoeletricidade são amplamente aplicados na fabricação de diferentes dispositivos [1; 32; 34]. Materiais termoelétricos podem gerar potência termoelétrica a partir do fluxo de calor e usar a eletricidade para o funcionamento de bombas de calor. A tecnologia envolvida nesses conversores de energia é totalmente ligada ao estado sólido, pois esses dispositivos são compostos por semicondutores tipo-n e tipo-p, desse modo, os sistemas termoelétricos são simples quando comparados aos sistemas mecânicos convencionais [7; 30]. Na Figura 2.3 são ilustrados esquemas de um refrigerador e de um gerador termoelétrico. Nesses esquemas, é considerada uma corrente fluindo através do par de semicondutores tipo-n e tipo-p, ligados eletricamente em série e termicamente em paralelo. No semicondutor tipo-n o calor é transportado no sentido oposto da corrente elétrica, no semicondutor tipo-p os buracos transportam calor no mesmo sentido da corrente elétrica [35].

No refrigerador termoelétrico ocorre o efeito Peltier, nesse caso os elétrons no semicondutor tipo-n e os buracos no semicondutor tipo-p, retiram calor das junções metal-semicondutor o que leva a um resfriamento delas. Se uma diferença de temperatura for mantida entre as duas extremidades dos materiais, a alta energia térmica dos elétrons e buracos irá difundir para o lado frio, criando uma diferença de potencial, que pode ser usada para gerar uma potência externa, nesse caso o efeito termoelétrico envolvido é o Seebeck e tem-se um gerador termoelétrico [30; 36].

Existem grandes vantagens no uso desses dispositivos, pois eles são leves, compactos, silenciosos, não poluem o ambiente e têm grande durabilidade, por esses motivos são aplicados na aérea espacial, por exemplo, pela NASA na Voyager I e II e na missão Cassini a Saturno [1]. Apesar das vantagens apresentadas, ainda existem problemas na aplicabilidade desses sistemas, pois eles apresentam baixa eficiência, quando são comparados com os equivalentes mecânicos [7].

Em geral, a eficiência de um dispositivo termoelétrico é determinada por um parâmetro característico do material termoelétrico, conhecido como figura de mérito, dado por [30]:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (0.3)$$

onde, S é o coeficiente Seebeck (Equação 2.1), σ é a condutividade elétrica e κ é a condutividade térmica. Z é usualmente multiplicado pela temperatura média T para que o rendimento seja um número adimensional ZT [7]. Quanto maior o valor desta figura de mérito, maior é a eficiência do material termoelétrico. De acordo com a Equação 2.3, para se obter alto valor de ZT , deve-se ter alto valor do coeficiente Seebeck e alta condutividade elétrica, assim um material cuja resistência elétrica é muito elevada não é recomendado para o uso em módulos termoelétricos. Já a condutividade térmica deve ser a menor possível, ou seja, de um modo geral bom termoelétrico deve ser bom condutor elétrico e mau condutor térmico. A otimização do valor de ZT não é tão simples, visto que em materiais simples, o aumento do coeficiente Seebeck leva a diminuição da condutividade elétrica e o aumento da condutividade elétrica leva a um comparável aumento na condutividade térmica.

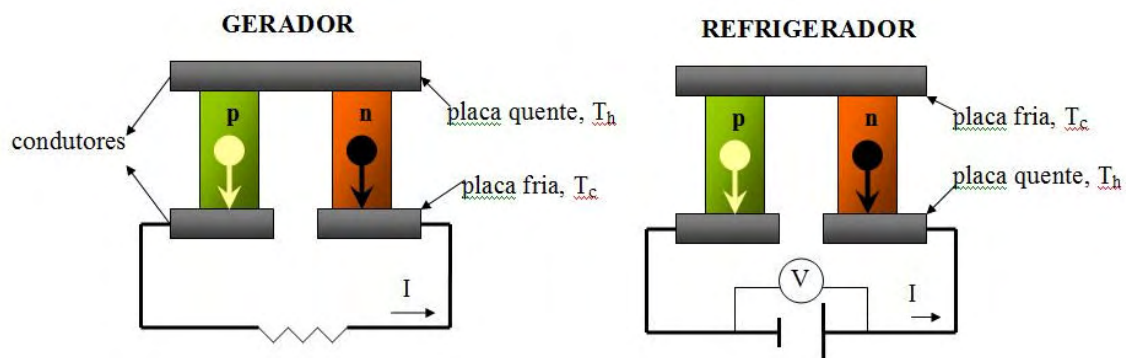


Figura 2.3- Esquema do gerador e refrigerador termoelétrico.

Fonte: Adaptado de [36]

2.1.3 Materiais termoelétricos

A lei de Wiedemann-Franz estabelece que a razão entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica é a mesma para todos os metais a uma dada temperatura, portanto, nesse caso o que determina o alto valor de figura de mérito (Equação 2.3) é valor elevado do coeficiente Seebeck. Em semicondutores, geralmente é encontrada uma razão entre a condutividade térmica e elétrica muito maior que os valores estabelecidos pela lei de Wiedemann-Franz. Não é imediatamente óbvio que os

semicondutores são superiores aos metais como materiais termoelétricos. Entretanto em alguns semicondutores foram encontrados valores de ZT maiores que os encontrados em metais [33].

Os parâmetros envolvidos na Equação 2.3 são afetados pela concentração de portadores de carga (n_p) de um sólido. A condutividade elétrica aumenta com o aumento de n_p ; a condutividade térmica tem dois componentes: a condutividade térmica da rede κ_{pl} e a condutividade térmica eletrônica κ_{el} , sendo que $\kappa = \kappa_{pl} + \kappa_{el}$. A condutividade térmica da rede não varia significativamente com o valor de n_p , a maior variação de κ é dada pela condutividade térmica eletrônica. O coeficiente Seebeck geralmente diminui com o aumento da concentração de portadores. Os valores de n_p para materiais semicondutores estão na faixa de 10^{14} a 10^{21} portadores/cm³ e nos metais são cerca de 10^{22} portadores/cm³. A vantagem no uso de semicondutores como materiais termoelétricos pode ser visualizada por meio da Figura 2.4, a qual mostra as variações entre as S , σ , κ em função da concentração de portadores para isolantes, semicondutores, semi-metais e metais. Os maiores valores de ZT são obtidos para concentrações de portadores na faixa de 10^{18} e 10^{21} cm⁻³ [35; 37].

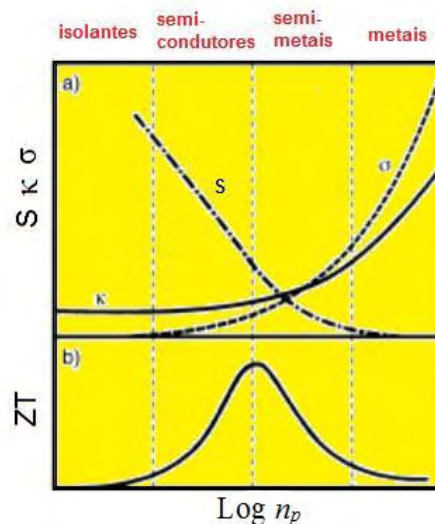


Figura 2.4 a) Variação do coeficiente Seebeck (S), condutividade elétrica (σ) e condutividade térmica (κ) em função da concentração de portadores (n_p). b) Variação do produto da figura de mérito (Z) pela temperatura (T) em função da concentração de portadores (n_p).

Fonte: Adaptado de [35].

Na tabela 2.1 são listados os valores de ZT máximos para alguns materiais semicondutores. Atualmente os semicondutores com maiores valores de ZT são as ligas de Bi₂Te₃, com ZT~0,6 a 300K [37].

Para que um módulo termoelétrico tenha uma eficiência comparável aos sistemas mecânicos equivalentes dever-se-ia ter ZT~3, a temperatura ambiente [1; 4]. Na busca pela melhoria do desempenho termoelétrico dos materiais semicondutores, alguns grupos de pesquisa têm trabalhado com dopagem e alterações na composição e/ou formas de fabricação desses materiais [2; 3; 12; 30]. Outra área de pesquisa que apresenta grandes possibilidades na melhoria da resposta termoelétrica desses materiais são as nanoestruturas semicondutoras [4-12].

Tabela 2.1 – Valores máximos da figura de mérito para alguns materiais semicondutores T=300K.

Material	ZT_{max}
Bi₂Te₃	0,6
PbTe	0,36
InAs	0,18
InSb	0,14

Fonte: Adaptado de [37].

2.2 Nanoestruturas semicondutoras

Os materiais nanoestruturados são todos aqueles que se apresentam, pelo menos em uma dimensão, tamanho da ordem de nanômetros (10⁻⁹m), geralmente menores que 100 nanômetros.

Estruturas nanométricas compostas de mais de um material semicondutor são chamadas de heteroestruturas. Variações nestas composições de material são usadas para controlar as propriedades eletrônicas da nanoestrutura, em particular o movimento de elétrons e buracos [38]. Uma grande variedade de dispositivos ópticos e eletrônicos é fabricada a partir de heteroestruturas.

As interfaces dessas heteroestruturas devem ter alta qualidade, para tanto, a estrutura atômica dos dois materiais devem combinar e a interface não deve ser contaminada por impurezas. Importantes efeitos de confinamento quântico aparecem, por exemplo, quando volumes nanométricos de material com *gap* menor fazem interface com materiais de *gap* maior. Como resultado dessa diferença de *gaps* é obtida uma barreira de potencial que confina e altera drasticamente a dinâmica dos portadores de carga elétrica e energia térmica.

As heteroestruturas semicondutoras são artificialmente crescidas. Os métodos mais comuns para sua fabricação são: epitaxia por feixe molecular (*molecular-beam epitaxy* – MBE) e deposição química metal-orgânica a vapor (*metal-organic chemical vapour deposition*- MOCVD). Ambos os métodos proporcionam o crescimento de camadas monoatômicas individuais uma após a outra, produzindo redes cristalinas artificiais e interfaces quase perfeitas [39]. Usando-se estas técnicas, novas nanoestruturas são produzidas nas quais os efeitos quânticos são fundamentais. Um exemplo é o chamado poço quântico que é formado pelo crescimento ordenado de camadas semicondutoras com *gaps* diferentes como esquematizado na figura 2.5.

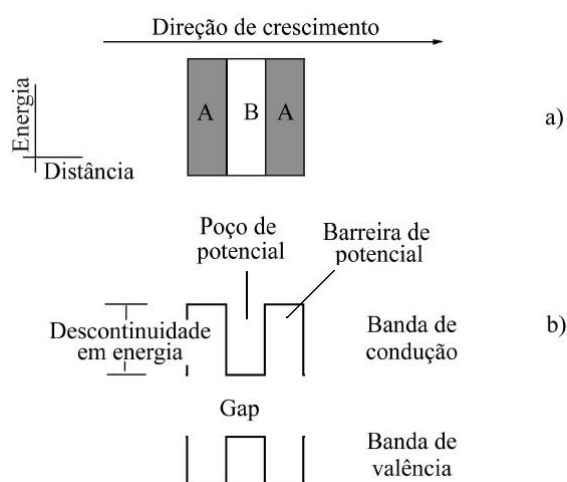


Figura 2.5 Crescimento de um poço quântico. a) o poço quântico é formado pelo crescimento alternado de camadas de dois semicondutores com energias de *gap* diferentes. b) com energias de *gap* diferentes, há uma descontinuidade em energias nas interfaces entre as camadas adjacentes. Como referência foram colocados os eixos coordenados (energia e distância) do lado esquerdo da figura.

Fonte: Adaptado de [39].

É importante lembrar que o novo material está sempre em três dimensões; na Figura 2.5 está indicada a direção de crescimento, que em geral é paralela a uma das principais direções cristalográficas do material de ordenamento volumétrico. Elétrons e buracos estão livres para se mover no plano normal a direção de crescimento e, portanto com somente duas dimensões de movimento livre.

Outras nanoestruturas importantes são os fios quânticos e os pontos quânticos, nesse caso há o confinamento em duas e em três direções, respectivamente. Os fios quânticos normalmente são fabricados pelo processo de litografia que consiste basicamente em moldar de alguma forma a superfície plana de uma amostra cristalina. Os pontos quânticos normalmente são fabricados por meio da utilização de padrões auto-organizados que podem ocorrer durante o crescimento epitaxial [40].

2.3 Semicondutores IV-VI

Semicondutores da família IV-VI, em especial, PbTe, PbS e PbSe são conhecidos como sais de chumbo. Esses materiais possuem peculiaridades que são interessantes no que diz respeito a aplicações da termoeletricidade.

2.3.1 Propriedades gerais dos sais de chumbo

Dentre as principais características dos sais de chumbo pode-se destacar as seguintes: possuem *gap* estreito, são parcialmente polares, possuem baixa resistividade e cristalizam na estrutura cúbica do NaCl, também denominada sal de rocha. Essa estrutura é uma rede cúbica de face centrada (FCC) com uma base constituída de um átomo na posição (000) e outro na posição (1/200) [41; 42].

Quando comparado a outros semicondutores pode-se notar que os sais de chumbo apresentam propriedades físicas peculiares, tais como: aumento do *gap* com a temperatura, muito raro em compostos binários, alta constante dielétrica estática e uma das maiores mobilidades de portadores de qualquer material conhecido [42].

A primeira zona de Brillouin de uma FCC é o octaedro truncado mostrado na Figura 2.6(a), onde são indicados os pontos e linhas de alta simetria. Os extremos das bandas (*gap* direto) ocorrem no ponto L da zona de Brillouin, desse modo uma estrutura de múltiplos vales é formada. O diagrama esquemático dessa estrutura é mostrado na

Figura 2.6(b). As superfícies de energia constante são formadas por elipsóides alongados com o eixo principal nas direções $[111]$, o que reflete a anisotropia das massas efetivas dos portadores nesses materiais [41; 43].

Nesses materiais existe uma simetria entre as bandas de valência e a banda de condução, desse modo os valores das massas efetivas do elétron e buraco são muito próximos. Além disso, a relação de dispersão de energia-momento destes semicondutores é não parabólica, o que associado ao fato de possuírem *gap* estreito resulta em massas efetivas pequenas tanto para elétrons como para buracos. A estrutura de bandas com muitos vales e a anisotropia das superfícies de Fermi, peculiares aos compostos IV-VI, causam efeitos bem distintos e interessantes dos níveis confinados em estruturas quânticas baseadas nesses materiais [41].

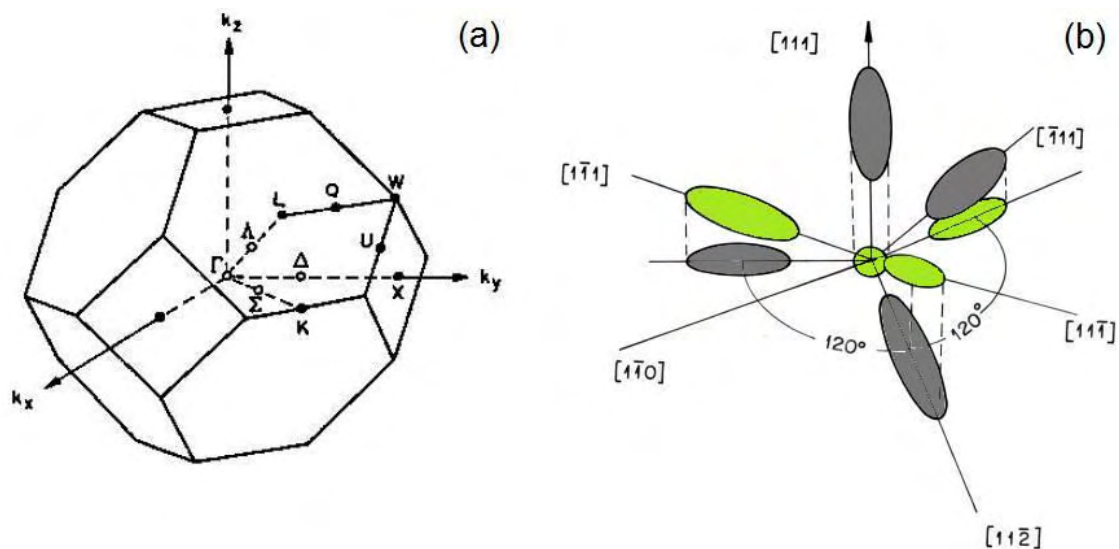


Figura 2.6 - (a) Primeira Zona de Brillouin (ZB) da rede cúbica de face centrada, com os pontos e linhas de maior simetria. (b) Diagrama esquemático da estrutura de múltiplos vales dos materiais IV-VI, a cor verde representa as projeções dos elipsóides de energia constante (cor cinza) com centro no ponto L da primeira ZB, no plano perpendicular à direção $[111]$.

Fonte: Adaptado de [42; 43]

Dentre os sais de chumbo, o PbTe é um semiconductor que está sendo muito estudado atualmente devido às características já citadas e também por possuir: alto ponto de fusão (924°C), boa estabilidade química e condutividade térmica baixa ($0,0017 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 300K), que é uma propriedade importante para aplicações termoelétricas [3; 44]. Dentre

as suas aplicações pode-se destacar: o uso em geradores e detectores de radiação infravermelha, em tecnologias de lasers e em dispositivos termoelétricos [42].

2.3.2 Nanoestruturas de PbTe e os efeitos termoelétricos

Com respeito à resposta termoelétrica, foram observados aumentos significativos da figura de mérito em sistemas de baixa dimensionalidade em nanoestruturas de PbTe e outros materiais semicondutores [45]. Nesses sistemas a adição de um novo parâmetro torna-se essencial: a escala de comprimento característico do material (d). Esse parâmetro influencia no resultado da figura de mérito, pois por meio de sua variação pode-se interferir na condutividade elétrica e térmica dos materiais de modo a aumentar/diminuir o valor de ZT . Quando d assume dimensões da ordem de nanômetros, os efeitos quânticos, que são responsáveis pela filtragem da energia do elétron, também influenciam no resultado da figura de mérito. A escala de comprimento característico pode ser a largura de um poço quântico em sistemas 2D, o diâmetro de um fio quântico ou ponto quântico, em sistemas 1D ou 0D, respectivamente [7]. Entende-se por 2D, um sistema em que o elétron é confinado em uma direção e é livre para se mover nas outras duas direções, no caso 1D há confinamento em duas direções e o elétron é livre para se mover em uma única direção e no 0D há o confinamento nas três direções. Apesar da dimensionalidade influenciar no valor da figura de mérito, ela por si só não garante um aumento no seu valor, outros fatores tais como: estrutura de bandas, tensão do material e orientação cristalina devem ser considerados [26].

2.4 Resultados importantes para as propriedades termoelétricas em semicondutores

Com relação aos resultados teóricos, no estudo de fios e poços quânticos, Hicks e Dresselhaus propuseram um modelo no qual são utilizadas bandas parabólicas de energia e aproximação de tempo de relaxação constante. Os resultados obtidos demonstraram um aumento considerável na figura de mérito no poço e no fio quântico de Bi_2Te_3 em comparação com as dimensões volumétricas, indicando que quanto maior o confinamento maior é o aumento da figura de mérito [4-6]. Mais tarde, Sun e outros autores [46] propuseram um modelo teórico para o estudo de fios quânticos de bismuto, incluindo efeitos de não parabolicidade.

Um estudo detalhado do coeficiente Seebeck foi realizado em estruturas de múltiplos poços quânticos de $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$, onde foram considerados efeitos de não parabolicidade e anisotropia das superfícies de energia constante, os resultados teóricos obtidos concordaram com os resultados experimentais [10].

Em outro trabalho, Dresselhaus e Lin [13] propuseram a fabricação de nanofios compostos por pontos quânticos de sais de chumbo (PbS , PbSe , PbTe). Nesse tipo de estrutura o transporte ao longo do eixo do fio é feito por tunelamento entre os pontos quânticos adjacentes. A interface heterogênea entre os pontos quânticos é um atrativo para aplicações termoelétricas porque a condutividade térmica pode ser reduzida.

Por outro lado, Sofo e Mahan [47] calcularam a condutividade elétrica e a potência termoelétrica de super-redes semicondutoras, incluindo efeitos de tunelamento entre poços quânticos. Nesse caso foi obtido um comportamento mais complexo para a figura de mérito em função do confinamento ou largura do poço. Quando a barreira é fina, ou seja, quando o tunelamento entre os poços é importante, diminuindo-se a largura dos poços, isto é, aumentando o confinamento, em comparação com as dimensões volumétricas, ZT inicialmente cresce até atingir um valor máximo e depois diminui. Resultados semelhantes foram obtidos por Broido e Reinecke [48-50]. De uma forma geral, foi observado que para períodos grandes a figura de mérito apresenta valores menores que nas dimensões volumétricas.

Broido e Reinecke [19; 51; 52] propuseram também um tratamento mais completo do transporte termoelétrico em poços e fios quânticos, usando a equação inelástica de Boltzmann para espalhamento de portadores e fônons.

Outro estudo teórico importante foi feito por Bejenari e Kantser [20], no qual foram estudadas as propriedades termoelétricas de fio quântico de Bi_2Te_3 . No cálculo da estrutura eletrônica foi considerada a anisotropia das massas e utilizada a aproximação parabólica. Para o cálculo das propriedades termoelétricas foi considerado o modelo de transporte semi-clássico que consiste na solução da equação de Boltzmann. Um estudo semelhante foi realizado por Lin e outros autores [22] para fios quânticos de Bismuto.

Com relação a resultados experimentais devido às alterações na composição e/ou métodos de fabricação podem ser citados os resultados obtidos por Heremans e co-autores [12], que constataram aumento do coeficiente Seebeck em estruturas granulares de PbTe. Essas estruturas foram fabricadas por métodos convencionais de pressão/sinterização, nesse trabalho foram inclusos efeitos de não-parabolicidade na banda de valência na discussão dos seus resultados. Em outro trabalho mais atual Heremans e co-autores [2] verificaram um aumento de ZT, através da alteração da densidade de estados, originado pela adição de níveis de impureza de tálio no PbTe, conforme indicado na Figura 2.7.

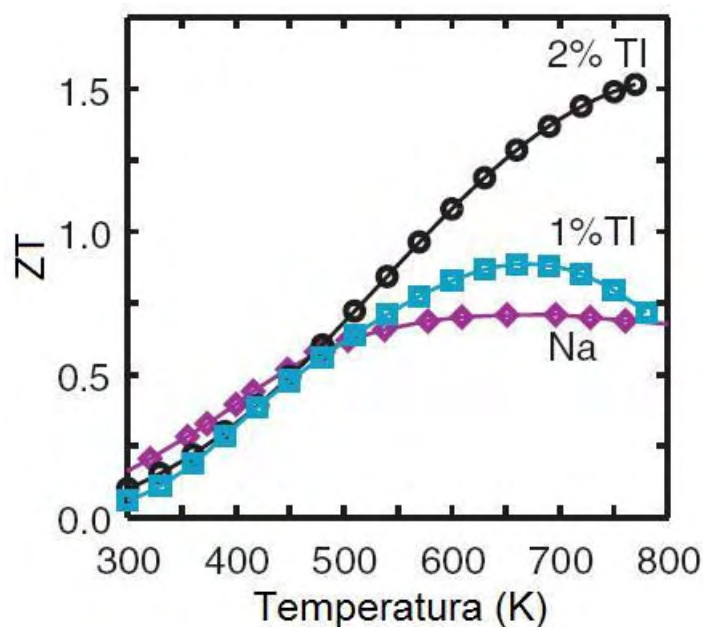


Figura 2.7 – Valores de ZT para $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ (círculos pretos) e $Tl_{0,01}Pb_{0,99}Te$ (quadrados azuis) comparados com amostras de $Na_{0,01}Pb_{0,99}Te$.

Fonte: Adaptado de [2].

Resultados experimentais relativos a nanoestruturas semicondutoras foram obtidos por Harman e seus co-autores [8]. Neste trabalho foram medidos os coeficientes Seebeck em poços quânticos de PbTe de 40 Å e 20 Å e foi observado um aumento no valor do Seebeck, em relação às dimensões volumétricas, nos poços quânticos de 20 Å. Ainda em estruturas de poços quânticos de PbTe, Hicks e co-autores [9] obtiveram medidas do fator S^2n_p (S , coeficiente Seebeck e n_p , concentração de portadores) em função da

largura de poços quânticos, as quais indicaram aumento neste fator, em relação às dimensões volumétricas, conforme mostra a Figura 2.8. Posteriormente, Beyer e seus co-autores [53] realizaram medições em super-redes de PbTe/PbSeTe. De forma geral, foi observado que ZT tem aumento, em relação às dimensões volumétricas, apenas em super-redes de períodos menores que 12nm. As mesmas super-redes extrínsecas e intrínsecas foram consideradas por Caylor *et al* [54], que detectaram também um aumento de ZT nestas nanoestruturas, em relação às dimensões volumétricas.

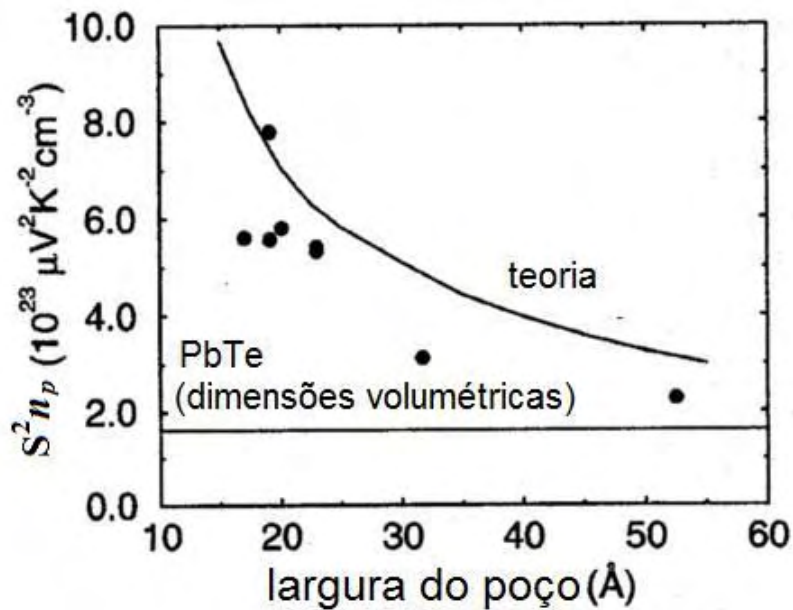


Figura 2.8 – Resultados do fator $S^2 \eta_p$ para múltiplos poços quânticos de $PbTe / Pb_{0,927}Eu_{0,073}Te$ (círculos preenchidos) em função da largura do poço a 300K. Para comparação é mostrado o melhor valor experimental para o material de dimensões volumétricas (*bulk*) do PbTe. Cálculo dos resultados para melhor dopagem, segundo o modelo Ref.[4] (linha sólida)

Fonte: Adaptado de [9].

O principal resultado experimental relacionado a fio quântico de PbTe foi obtido recentemente por Jang e co-autores [17]. Neste trabalho foi medido o coeficiente Seebeck a 300 K de fios quânticos crescidos na direção [100], conforme mostrado na Figura 2.9.

Apesar do grande interesse tecnológico envolvido no estudo das propriedades termoelétricas de nanoestruturas IV-VI, nota-se que ainda não existem comparações

entre teoria e experimento que permitam concluir quais são os fatores que influenciam na resposta termoelétrica desses materiais. Com relação aos estudos teóricos, ainda não foi feito um modelo conclusivo para a descrição desses efeitos. Mediante isso, este trabalho apresenta um modelo realístico para o estudo dos efeitos termoelétricos em fios quânticos de PbTe, tratando múltiplos vales, anisotropia das massas, não parabolicidade e considerando um regime de transporte balístico.

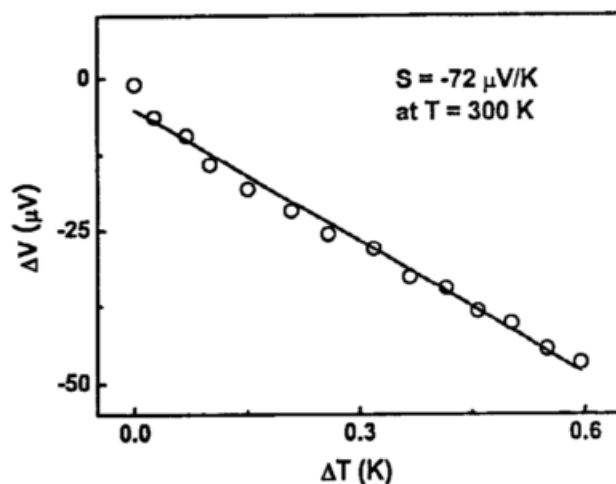


Figura 2.9 – Voltagem termoelétrica (ΔV) em função da diferença de temperatura (ΔT) para um fio quântico de PbTe ao longo da direção [100]. Foi obtido um valor de $S = -72 \mu V K^{-1}$ a temperatura ambiente.

Fonte: Adaptado de [17].

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Nesta seção serão descritos os fundamentos teóricos envolvidos no modelo k.p, conhecido como modelo de Dimmock e também na aproximação da massa efetiva e função envelope.

3.1 Modelo k.p

Para se calcular a estrutura de bandas de materiais semicondutores é utilizado o modelo k.p. Esse modelo tem a vantagem de formular de maneira simples e analítica um sistema semiconductor utilizando parâmetros experimentais obtidos por meio de caracterizações ópticas e/ou microscópicas dos materiais e envolve as seguintes aproximações:

- aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação surge do fato da massa dos núcleos serem muito maiores que a massa dos elétrons ($M_{\text{núcleo}} \sim 10^3 M_{\text{elétron}}$). Desse modo, os núcleos se movem mais lentamente que os elétrons e, do ponto de vista dos elétrons, podem ser considerados fixos, assim pode-se desacoplar os movimentos nuclear e eletrônico.

- aproximação de Hartree. Na aproximação de Hartree considera-se que a interação colombiana de um elétron com os demais, ocorre de forma média, isto é, cada elétron interage com a distribuição eletrônica dos demais elétrons.

- para baixas temperaturas as interações elétron-fônon são desprezadas [43].

O modelo k.p é aplicável para o caso em que a energia do nível de Fermi (E_F) é muito menor que o *gap* do material (E_g), ou seja, $E_F \ll E_g$, assim tem-se $\vec{k} \cong \vec{k}_0$, onde \vec{k}_0 é o ponto onde ocorre os extremos das bandas de valência e de condução para materiais de *gap* direto. A Equação de Schrodinger é dada por:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi, \quad (0.4)$$

onde \vec{p} representa o operador momento linear ($-i\hbar\vec{\nabla}$), m é a massa do elétron livre e $V(\vec{r})$ é o potencial periódico ou cristalino, ψ é a função de onda e E é a energia do estado eletrônico.

Resolvendo-se a Equação 3.1 para um cristal perfeito, ou seja, no caso em que a energia potencial possui a mesma periodicidade da rede cristalina: $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} pertencente à rede de Bravais. As auto-funções do elétron são as funções de Bloch [38]:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (0.5)$$

onde n é o índice da banda, \vec{k} é o quase-momento e $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$, para todo \vec{R} pertencente a rede de Bravais.

Substituindo-se a Equação 3.2 na equação 3.1 é obtida uma equação para a função periódica de Bloch $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (0.6)$$

O termo $\vec{k} \cdot \vec{p}$ dá origem ao nome do modelo desenvolvido por Luttinger e Kane.

Reescrevendo a Equação 3.3 em $\vec{k} = \vec{k}_0$, tem-se:

$$H_{\vec{k}_0} u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}_0) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}), \quad (0.7)$$

com $H_{\vec{k}_0}$ dado por:

$$H_{\vec{k}_0} = \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0 \cdot \vec{p} + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (0.8)$$

A estrutura de bandas será dada pela solução da Equação 3.4.

No caso em que $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, o Hamiltoniano $H_{n,\vec{k}}$ aparece na Equação 3.3:

$$\left[H_{\vec{k}_0} + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{p} + \frac{\hbar(k^2 - k_0^2)}{2m} \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (0.9)$$

Para n valores de energia para $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, a Equação 3.6 pode ser representada matricialmente, utilizando-se uma expansão de funções periódicas $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ em termos das autofunções $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ do Hamiltoniano $H_{\vec{k}_0}$.

3.2 Aproximação da massa efetiva

A aproximação da massa efetiva consiste em transformar o problema inicialmente complexo do movimento de um portador num cristal, sujeito a um potencial externo adicional, num problema mais simples, correspondente ao movimento do portador no espaço livre com o mesmo potencial externo, onde os efeitos da estrutura cristalina (potencial interno) estão embutidos em um tensor denominado de massa efetiva, cujos elementos são determinados pelos parâmetros que descrevem essa aproximação para cada tipo de material escolhido [55]. A equação da massa efetiva derivada a seguir é baseada na Referência [38].

Supondo que seja adicionada uma perturbação, tal como uma impureza em um cristal a Equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$[H_{per} + V_{imp}(\vec{R})]\psi(\vec{R}) = E\psi(\vec{R}), \quad (0.10)$$

onde H_{per} é a Hamiltoniana para o cristal perfeito e $V_{imp}(\vec{R})$ é a contribuição adicional devido a presença de uma impureza.

Considerando um sistema em uma dimensão para simplificar a notação, a Equação de Schroedinger para um cristal a ser resolvida é:

$$H_{per}\varphi_{nk}(x) = \varepsilon_n(k)\varphi_{nk}(x). \quad (0.11)$$

Essas soluções, as chamadas funções de Bloch, formam uma base completa. A função de onda perturbada $\psi(x)$ de um sistema com impureza pode ser expandida em termos de $\varphi_{nk}(x)$ como:

$$\psi(x) = \sum_n \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\chi}_n(k)\varphi_{nk}(x) \frac{dk}{2\pi}, \quad (0.12)$$

onde $\tilde{\chi}_n(k)$ são os coeficientes da expansão. A soma n inclui todas as bandas e a integral de k é sobre a primeira zona de Brillouin, isto é, sobre todos os valores permitidos e não equivalentes de k .

As funções de Bloch são dadas por:

$$\varphi_{nk}(x) = u_{nk}(x)e^{ikx}. \quad (0.13)$$

Considerando que $u_{nk}(x)$, em pequenas regiões do espaço de k , varia muito pouco com k , usando-se a seguinte aproximação:

$$\varphi_{nk}(x) \approx u_{n0}(x)e^{ikx} = \varphi_{n0}(x)e^{ikx}. \quad (0.14)$$

Utilizando a Equação 3.11 e fazendo ainda a aproximação de uma banda, ou seja, incluindo na base, apenas estados de uma mesma banda n , obtém-se:

$$\psi(x) \approx \varphi_{n0}(x) \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\chi}(k)e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = \varphi_{n0}(x)\chi(x), \quad (0.15)$$

onde $\chi(x)$ é a chamada função envelope. Este é o primeiro resultado importante da aproximação da massa efetiva que diz que a função de onda perturbada é dada pela função de Bloch vezes a chamada função envelope.

Aplicando o Hamiltoniano em $\psi(x)$ e usando a aproximação de uma banda tem-se:

$$\begin{aligned} H_{per}\psi(x) &= H_{per} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\chi}(k)\varphi_{nk}(x) \frac{dk}{2\pi} = \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\chi}(k)\varepsilon_n(k)\varphi_{nk}(x) \frac{dk}{2\pi} \approx \\ &\approx \varphi_{n0}(x) \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\chi}(k)\varepsilon_n(k)e^{ikx} \frac{dk}{2\pi}. \end{aligned} \quad (0.16)$$

Expandindo a relação de dispersão da banda em questão em uma série de potências em k , isto é,

$$\varepsilon_n(k) = \sum_n a_m k^m, \quad (0.17)$$

a Equação 3.13 fica:

$$H_{per}\psi(x) \approx \varphi_{n0}(x) \sum_m a_m \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \tilde{\chi}(k)k^m e^{ikx} \frac{dk}{2\pi}. \quad (0.18)$$

A transformada de Fourier de uma derivada é:

$$\int \frac{df(x)}{dx} e^{-ikx} dx = ik \int f(x) e^{-ikx} dx = ik\tilde{f}(k). \quad (0.19)$$

A transformada de Fourier inversa de $k\tilde{f}(k)$ é $-idf(x)/dx$, generalizando, a transformada inversa de $k^m\tilde{f}(k)$ é $(-id/dx)^m f(x)$. Portanto, a Equação 3.15 pode ser escrita como:

$$H_{per}\psi(x) \approx \varphi_{n0}(x) \sum_m a_m \left(-i \frac{d}{dx}\right)^m \chi \equiv \varphi_{n0}(x) \varepsilon_n \left(-i \frac{d}{dx}\right) \chi(x). \quad (0.20)$$

Substituindo a Equação 3.17 na Equação 3.7, é obtém-se finalmente a chamada equação da massa efetiva:

$$\left[\varepsilon_n \left(-i \frac{d}{dx}\right) + V_{imp}(x) \right] \chi(x) = E \chi(x). \quad (0.21)$$

Em três dimensões $\varepsilon_n(-id / dx)$ é trocado por $\varepsilon_n(-i\nabla)$, então a Equação 3.18 fica:

$$[\varepsilon_n(-i\nabla) + V_{imp}(\vec{r})] \chi(\vec{r}) = E \chi(\vec{r}). \quad (0.22)$$

Por exemplo, para uma banda parabólica, isotrópica, e com k medido a partir do mínimo, tem-se:

$$\varepsilon_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (0.23)$$

onde m^* é conhecida como a massa efetiva da partícula que é diferente da sua massa de repouso devido aos efeitos do potencial periódico da rede cristalina, originando o nome aproximação da massa efetiva.

A equação da massa efetiva (Equação 3.19) é usada quando se trata da aproximação de uma banda. Quando se trata de mais de uma banda a Hamiltoniana da referida equação é dada por uma matriz. O número de termos dessa matriz vai depender do número de bandas considerado, por exemplo, no caso de duas bandas a matriz é 2x2, no caso de quatro bandas a matriz é 4x4. Nesse trabalho é tratado o problema de duas bandas, os estados de spin são considerados e a auto função correspondente é dada por uma soma entre os termos referentes a banda de valência e a banda de condução.

4 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO FIO QUÂNTICO.

Aplicando o modelo k.p e também a aproximação de massa efetiva, discutidos no item anterior, será descrito nessa seção o modelo teórico utilizado para a determinação da estrutura eletrônica de fios quânticos de PbTe.

4.1 Descrição do modelo

O ponto de partida para o modelo foi um poço quântico crescido sobre um substrato de NaCl ao longo da direção $[001]$ (paralelo a z). Este poço preserva a degenerescência de quatro vales existentes no material de ordenamento volumétrico (*bulk*), na banda de condução e de valência, correspondendo aos quatro pontos L equivalentes da primeira zona de Brillouin. Os fios quânticos são obtidos por meio de uma direção extra (transversal) de confinamento. Esse confinamento pode gerar fios quânticos em diferentes direções cristalográficas incluindo $[100]$ e $[110]$. Fios quânticos alinhados ao longo da direção $[110]$ (paralelo a x) possuem dois vales projetados ao longo da direção do fio e dois vales transversais a essa direção. Na Figura 4.1 são ilustradas as projeções dos quatro vales da direção $[111]$ do *bulk* no plano do poço quântico (2D).

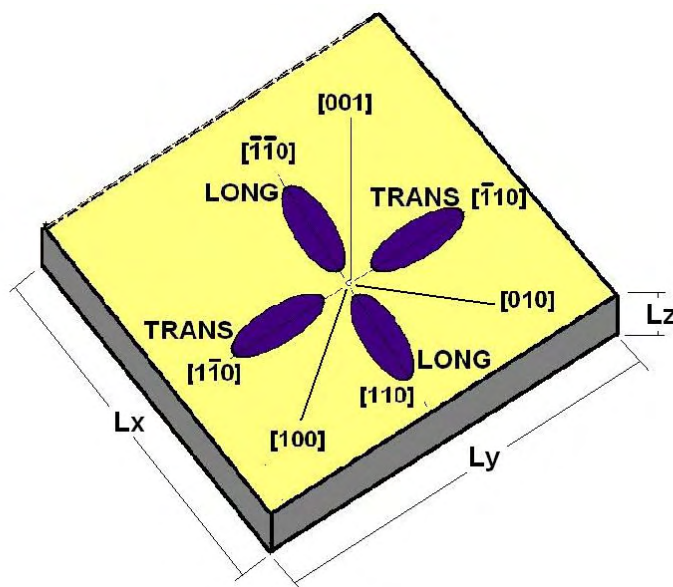


Figura 4.1 - Esquema de um fio quântico retangular de PbTe com dois conjuntos de vales: longitudinal e transversal ao fio. As direções cristalográficas dos eixos coordenados e a projeção dos vales do *bulk* no poço quântico na direção $[001]$ também são ilustrados.

Nesse caso há a quebra de degenerescência dos vales com o aparecimento de dois conjuntos de vales: um longitudinal e outro transversal. No caso do fio quântico ao longo da direção [100], a degenerescência dos vales é mantida e a massa efetiva do elétron é a mesma ao longo dos três eixos cúbicos [19]. Os fios quânticos de PbTe com seção transversal retangular são envolvidos por vácuo, ou seja, por uma larga barreira, modelada por um potencial de barreira infinita. A mistura de vales foi desconsiderada e obtida a solução da Equação de Schroedinger efetiva para as funções envelope associadas com cada vale não equivalente.

4.2 Equações obtidas

A Hamiltoniana efetiva é derivada da Hamiltoniana do modelo k.p de duas bandas (quatro com spins) para o material de ordenamento voluméticos (*bulk*) no subespaço da banda de condução, e é dada por:

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{d}{dx_i} \frac{1}{m_{x_i}^*(E, y, z)} \frac{d}{dx_i} + V(y, z), \quad (0.24)$$

com:

$$V(y, z) = \begin{cases} \infty; & \text{se } |y| \leq L_y / 2 \text{ ou } |z| \geq L_z / 2 \\ 0; & \text{em outros casos} \end{cases}, \quad (0.25)$$

L_y e L_z são as dimensões transversais ao fio, as direções são respectivamente: $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ e as massas $m_{x_i}^*(E) = m_{x_i,0}^*(E + E_g) / E_g$ corresponde à dependência não parabólica da massa efetiva com a energia das bandas. E_g é o *gap* fundamental (= 190 meV, a 4 K). A massa efetiva no fundo da banda $m_{x_i,0}^*$ ao longo dos eixos principais no fio quântico de PbTe na direção [110] são listados na Tabela 4.1 para cada tipo de vale. É importante notar que a massa efetiva ao longo da direção de crescimento é a mesma para o vale longitudinal e transversal, enquanto m_x^* e m_y^* são trocadas. A energia é contada a partir do fundo da banda de condução e a mesma H_{eff} se aplica também a buracos e a fios quânticos ao longo de outras direções, com as correspondentes massas efetivas. No caso do fio quântico ao longo da direção [100], por exemplo, existe um

conjunto de eixos coordenados ao longo das direções cúbicas, assim as massas são:

$$m_x^* = m_y^* = m_z^* .$$

Tabela 4.1 – Massas efetivas do elétron, a baixas temperaturas, para os vales longitudinal e transversal para fios quânticos PbTe ao longo da direção [110], em unidades da massa do elétron livre (m_e). As massas efetivas do material de ordenamento volumétrico (*bulk*) estão de acordo com a Ref. [56].

vale	m_x^*	m_y^*	m_z^*	m_x^* / m_y^*	m_x^* / m_z^*
transversal	0,024	0,168	0,034	0,143	0,706
longitudinal	0,168	0,024	0,034	7,00	4,94

A solução geral da Equação 4.1 é:

$$\psi = A \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{L_y} y\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{L_z} z\right) e^{ik_x}, \quad (0.26)$$

com $n, m = 1, 2, 3 \dots$ e as correspondentes auto-energias satisfazem:

$$E_{nm}(k_x) = -\frac{E_g}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{m_x^*} \frac{(k_{nm}^2 + k_x^2)}{E_g}} \right), \quad (0.27)$$

onde:

$$k_{nm}^2 = \frac{m_x^*}{m_y^*} \left(\frac{n\pi^2}{L_y} \right) + \frac{m_x^*}{m_z^*} \left(\frac{m\pi^2}{L_z} \right) \quad (0.28)$$

determinam as posições das energias das subbandas e são dependentes das razões entre as massas efetivas ao longo do fio e ao longo das direções de confinamento conforme indicado na Tabela 4.1.

Reescrevendo a Equação 4.4, tem-se:

$$E_{nm}(k_x) = -\frac{E_g}{2} + \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \delta}, \quad (0.29)$$

onde:

$$\delta = \frac{2\hbar^2}{m_x^*} \frac{(k_{nm}^2 + k_x^2)}{E_g}. \quad (0.30)$$

Considerando o limite em que $E_g \gg E$ e fazendo a expansão de Taylor de $\sqrt{1+\delta}$ em $\delta = 0$, obtém-se:

$$\sqrt{1+\delta} = 1 + \frac{1}{2}\delta. \quad (0.31)$$

Substituindo 4.8 em 4.6, é obtido:

$$E_{nm} = \frac{\hbar^2}{2m_x^*} (k_{nm}^2 + k_x^2). \quad (0.32)$$

A Equação 4.9 representa as auto-energias para o caso parabólico.

Da Equação 4.4 para o limite de baixos valores de k_x , pode ser obtida a equação das subbandas dependentes da massa efetiva para elétrons em movimento ao longo do fio:

$$m_{nm}^* = m_{x_i,0} \frac{\sqrt{E_g(E_g + 4k_{nm}^2)}}{E_g}. \quad (0.33)$$

A densidade de estados, levando em consideração a degenerescência dos vales (n_v) e a degenerescência de spin, pode ser escrita como:

$$D_{nm}(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{1}{2\pi} 4n_v \frac{dk}{dE}. \quad (0.34)$$

Escrevendo a Equação 4.4 em k_x , obtém-se:

$$k_x = \pm \sqrt{\frac{E(E + E_g)}{E_g} \frac{2m_x^*}{\hbar^2} - k_{nm}^2}. \quad (0.35)$$

Derivando a Equação 4.12 em relação a E e substituindo na Equação 4.11, temos a seguinte expressão para a densidade de estados para cada subbanda e vale:

$$D_{nm}(E) = \frac{n_v}{\pi} \frac{2m_x^*(2E + E_g)/\hbar^2 E_g}{\sqrt{2m_x^*E(E + E_g)/\hbar^2 E_g - k_{nm}^2}} \Theta(E - \varepsilon_{nm}), \quad (0.36)$$

onde Θ é a função degrau (*Heaviside*).

Considerando novamente o limite em que $E_g \gg E$, a equação 4.13 fica:

$$D_{nm} = \frac{n_v}{\pi} \frac{2m/\hbar^2}{\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2} - k_{nm}^2}} \theta(E - \varepsilon_{nm}). \quad (0.37)$$

Reescrevendo 4.14, tem-se:

$$D_{nm} = \frac{n_v}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m_x^*}{E - \varepsilon_{nm}}} \theta(E - \varepsilon_{nm}), \quad (0.38)$$

com

$$\varepsilon_{nm} = \frac{\hbar^2 k_{nm}^2}{2m_x^*}. \quad (0.39)$$

A Equação 4.15 é a densidade de estados unidimensional (1D) para uma relação de dispersão parabólica.

Para uma dada E_F , a densidade de portadores no fio é obtida pela adição da concentração de portadores sobre todas as sub-bandas ocupadas (isto é, com $\varepsilon_{nm} < E_F$) e vales:

$$n_p = \int_{\varepsilon_{nm}}^{E_g} D(E) dE. \quad (0.40)$$

Substituindo a Equação 4.13 em 4.17 e integrando, obtém-se a concentração por sub-banda e por vale:

$$n_p(E_F) = \frac{2n_v}{\pi} \sqrt{\frac{2m_x^*}{\hbar^2} \frac{E_F(E_F + E_g)}{E_g} - k_{nm}^2}. \quad (0.41)$$

As expressões obtidas nessa seção satisfazem o limite em que $E_g \gg E$ e mostram que os efeitos de múltiplos vales, anisotropia e não parabolicidade no fio quântico de PbTe podem ser discutidos com soluções analíticas simples para os estados permitidos. Um modelo semelhante foi discutido na Referência [22].

4.3 **Discussão dos resultados**

Nas Figuras 4.2 e 4.3 são mostradas as relações de dispersão não parabólicas, baseadas na Equação 4.4, para fios quânticos de PbTe ao longo das direções [110] e [100], respectivamente. Também são apresentadas, a título de comparação, as relações de dispersão parabólicas para os mesmos fios quânticos. De forma geral, nota-se que os efeitos de não parabolicidade resultam em valores menores das energias das sub-bandas, referente ao caso em que esses efeitos não são considerados.

Observando o fundo da banda de condução ($k_x = 0$) na Figura 4.2, pode-se notar que a diferença de energia entre as aproximações parabólica e não parabólica para o vale

transversal e longitudinal são aproximadamente: 25 meV e 77 meV, respectivamente. No caso da Figura 4.3 que diz respeito ao fio quântico ao longo da direção [100], nota-se que a diferença de energia entre a aproximação parabólica e não parabólica é cerca de 50 meV. Desse modo, a maior correção nos valores da energia ocorre para o vale longitudinal do fio quântico ao longo da direção [110].

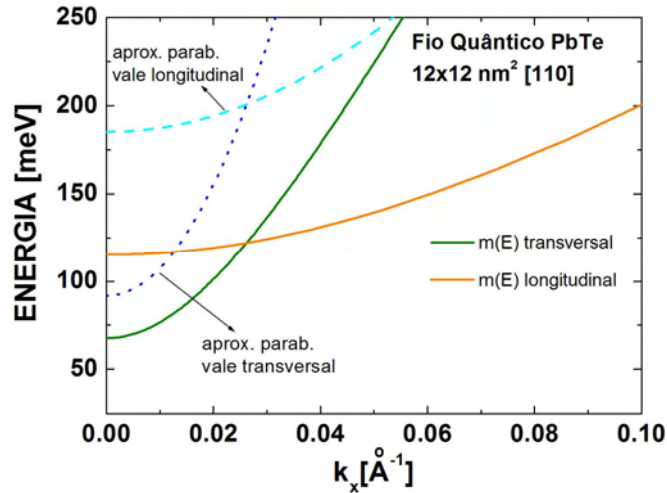


Figura 4.2 – Relação de dispersão da primeira sub-banda dos vales longitudinais e transversais do fio quântico de PbTe $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110]. As linhas tracejadas representam a relação de dispersão parabólica de ambos os vales. O valor da energia do *gap* utilizada foi 190 meV.

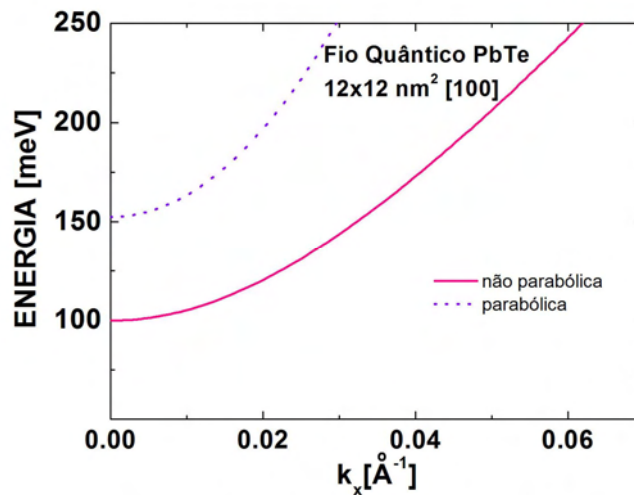


Figura 4.3 – Relação de dispersão da primeira sub-banda do fio quântico de PbTe $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [100]. As linhas tracejadas representam a relação de dispersão parabólica. O valor da energia do *gap* utilizada foi 190 meV.

Na Figura 4.4 é mostrado o comportamento da massa efetiva em função de L_y . Os maiores valores de massa efetiva obtidos correspondem ao vale longitudinal do fio quântico ao longo da direção [110]. No vale transversal ao longo da direção [110] e no fio ao longo da direção [100] pode-se observar valores de massa efetiva mais elevados quando L_y está abaixo de 5nm e abaixo de 15nm, respectivamente. As massas efetivas tendem a estabilizar em cerca de 0,10 para valores de L_y acima de 60nm para o fio ao longo da direção [100] e para o vale transversal do fio ao longo da direção [110]; para o vale longitudinal ao longo da direção [110] a massa efetiva estabiliza em cerca de 0,35 com L_y acima de 100nm.

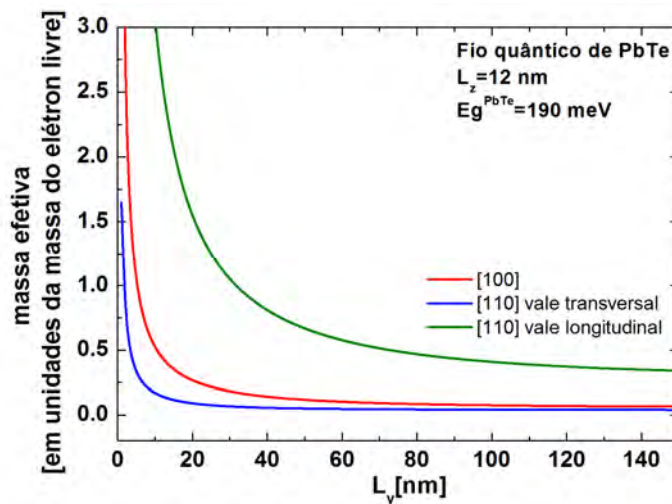


Figura 4.4 – Comportamento da massa efetiva em função de L_y para a primeira subbanda de fios quânticos de PbTe nas direções [100] e [110]. Na direção [110] são mostrados os comportamentos para os vales longitudinal e transversal.

Com o objetivo de testar a validade do modelo utilizado neste trabalho foi elaborada a Figura 4.5, em que se mostra o comportamento dos níveis de energia dos vales longitudinais e transversais em função da variação de uma das dimensões da seção transversal (L_y) do fio quântico ao longo da direção [110]. Nota-se que para valores de L_y acima de 20nm as curvas, correspondentes ao fio quântico, tendem a estabilizar em níveis de energia semelhantes aos obtidos para o poço quântico, ou seja, a degenerescência dos vales aparece. Dessa forma, pode-se afirmar que o modelo

proposto está coerente, pois esta parte de um poço quântico com o acréscimo de uma direção de confinamento extra, quando na condição de extenso comprimento transversal, ou seja, $L_y \rightarrow \infty$, deve-se retornar ao ponto de partida.

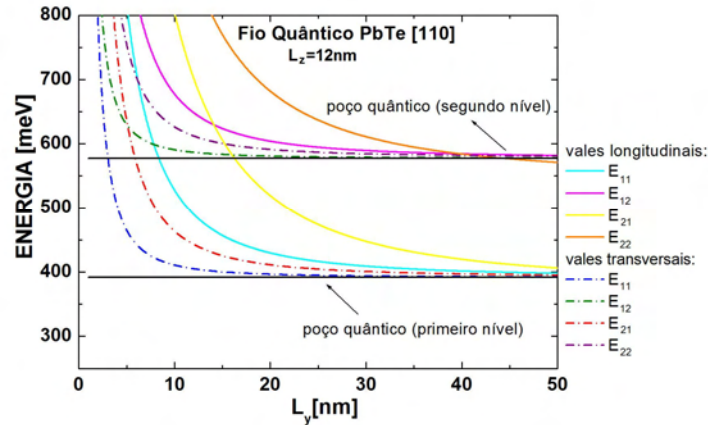


Figura 4.5 - Níveis de energia dos vales longitudinais e transversais para as primeiras sub-bandas do fio quântico de PbTe ao longo da direção [110] 12x12 nm² em função da variação de L_y .

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são mostrados os valores da energia das sub-bandas $\varepsilon_{nm} = E_{nm}(k_x = 0)$ (conforme Equação 4.4), em função da largura de fios quânticos quadrados ($L_y = L_z = L$) ao longo das direções [110] e [100], respectivamente.

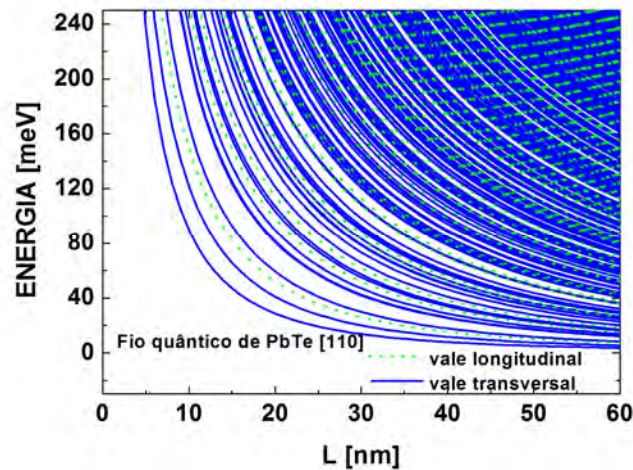


Figura 4.6 – Energia obtidas para a sub-bandas de condução para um fio quântico de PbTe ao longo da direção [110] em função da largura do fio $L_y = L_z = L$. Os vales longitudinais e transversais são sinalizados com linhas pontilhadas e contínuas, respectivamente.

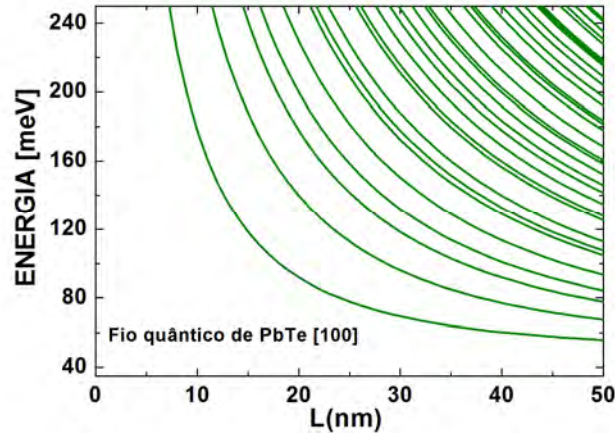


Figura 4.7 – Energia obtidas para a sub-bandas de condução para um fio quântico de PbTe ao longo da direção [100] em função da largura do fio $L_y = L_z = L$.

Com respeito ao fio na direção [110], pode-se notar que os valores mais baixos de energia são referentes ao vale transversal. Esses estados apresentam menor separação entre os níveis de energia quando comparados aos vales longitudinais. Isso se deve ao fato da massa efetiva do vale transversal ser maior que a do vale longitudinal na direção de y . Quando se compara o fio ao longo da direção [110] (Figura 4.6) com o fio ao longo da direção [100] (Figura 4.7), pode-se observar que para o mesmo intervalo de energia existe uma separação maior entre os estados ao longo da direção [100], além disso, a quantidade de níveis ao longo desta direção é menor. Para ambos os fios ao longo das duas direções, a energia de confinamento para valores de L abaixo de 5×5 nm apresenta valores muito elevados, os quais estão fora do intervalo de aplicabilidade do modelo. De acordo com a teoria k.p os níveis de energia são mais precisos quanto menores forem os seus valores em relação ao *gap*. Outra observação importante é que com valores de L acima de 50 nm em baixas energias os níveis de energia do fio quântico tendem para o poço quântico [001]; quando os valores de energia são mais altos os estados tornam-se praticamente contínuos.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 são apresentadas as densidades de estados em função da energia para os fios quânticos de PbTe nas direções [110] e [100], obtidas a partir da Equação 4.13. No caso do fio quântico ao longo da direção [110] (Figura 4.8), nota-se que há estados permitidos somente para valores de energia acima de 60 meV, que coincide com

o início da ocupação do vale transversal; no vale longitudinal a ocupação é iniciada em valores em torno de 110 meV. Com relação ao fio quântico ao longo da direção [100] (vide Figura 4.9), a ocupação é iniciada em aproximadamente 100 meV.

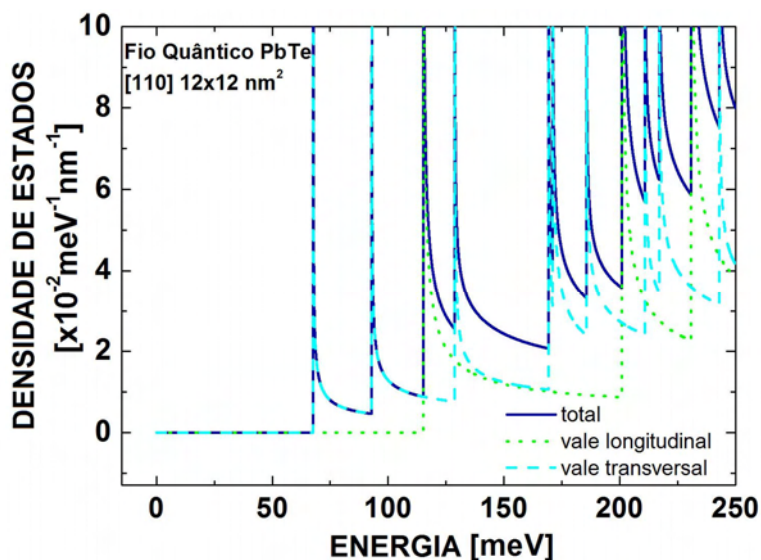


Figura 4.8 – Densidade de estados do fio quântico de PbTe de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110]. São mostradas as contribuições dos vales transversais e longitudinais (linha tracejada e pontilhada, respectivamente) e também a densidade de estados total (linha contínua).

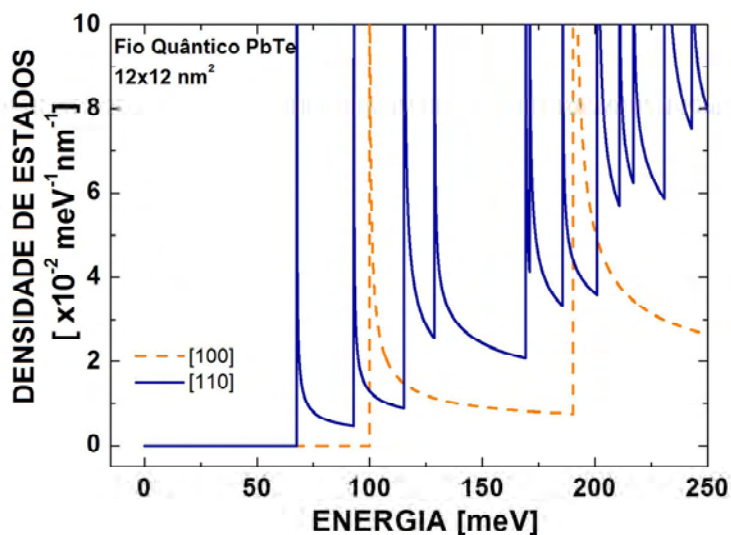


Figura 4.9 – Comparação entre a densidade de estados entre fios quânticos de PbTe $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo das direções [110] (linha contínua) e [100] (linha tracejada). Foram utilizados parâmetros para baixas temperaturas.

Outra observação relevante a ser feita sobre a Figura 4.8 é que, para um mesmo intervalo de energia a quantidade de picos no vale longitudinal é menor que no vale

transversal. A mesma comparação pode ser feita por meio da observação da Figura 4.9, na qual se tem a densidade de estados total do fio quântico ao longo das direções [110] e [100], pode-se notar que a quantidade de picos é maior ao longo da direção [110]. Essas análises sugerem que o vale transversal do fio quântico de direção [110] tende a contribuir mais para as propriedades termoelétricas, ou seja, fios fabricados na direção [110] podem ter melhor desempenho termoelétrico que fios fabricados na direção [100], pois quanto maior o número de sub-bandas ocupadas maior será a contribuição para a condutância elétrica.

A partir da Equação 4.18 pode ser obtida a variação da concentração de elétrons em função da energia do nível de Fermi, conforme mostram as Figuras 4.10 e 4.11. De forma geral, pode-se notar que com o aumento da concentração há um aumento da energia do nível de Fermi. Os “bicos” presentes nos gráficos representam os valores das energias no fundo das sub-bandas e coincidem com os picos da densidade de estados.

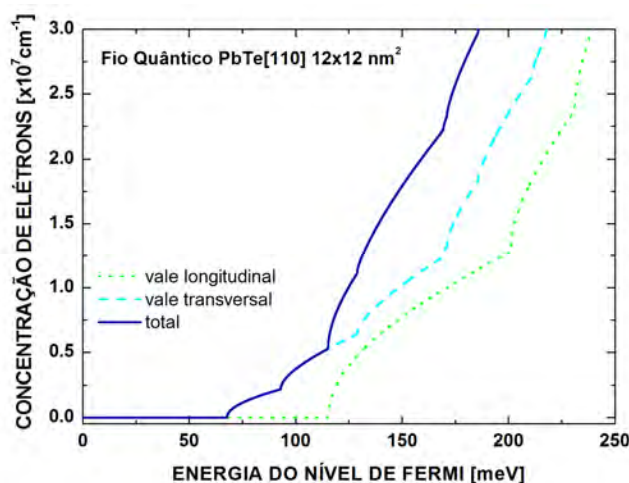


Figura 4.10 – Concentração de elétrons em função da energia do nível de Fermi para um fio quântico de PbTe 12x12nm² o longo da direção [110]. São apresentadas as contribuições para os vales transversais e longitudinais.

Na Figura 4.10, nota-se que a ocupação dos portadores do fio quântico na direção [110] é iniciada em cerca de 60 meV para o vale transversal e em cerca de 110 meV para o vale longitudinal. A ocupação de portadores para o fio quântico ao longo da direção [100] é iniciada em torno de 100 meV.

Na figura 4.11 pode-se observar que, de forma geral, há uma maior variação da concentração de elétrons em função da energia de Fermi em fios quânticos de PbTe ao longo da direção [110] que ao longo da direção [100], devido a maior densidade de estados na direção [110] (Figura 4.9).

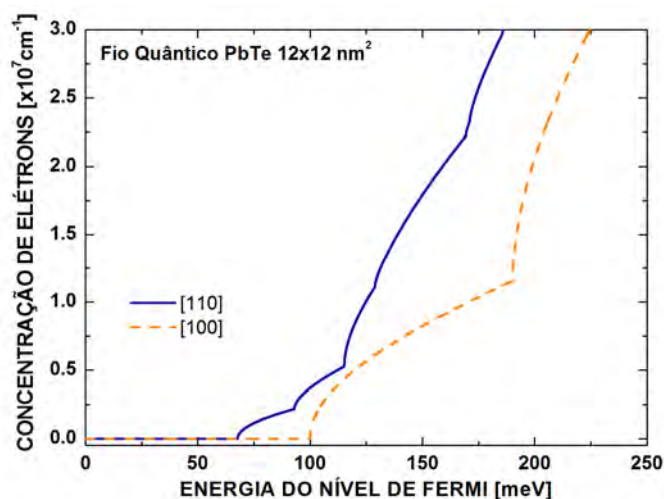


Figura 4.11 – Concentração de elétrons em função da energia do nível de Fermi para fios quânticos de PbTe $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo das direções [110] e [100].

As informações apresentadas e analisadas nessa seção serão importantes para a compreensão dos resultados obtidos para os coeficientes termoelétricos dos fios quânticos em questão, que serão discutidos na seção seguinte.

5 PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para as propriedades termoelétricas de fios quânticos de PbTe nas direções [100] e [110]. Esses resultados foram obtidos a partir da aplicação do formalismo de Landauer, o qual considera um regime de transporte balístico.

5.1 Condutância, coeficiente Seebeck e fator de potência

A determinação das propriedades de transporte é feita com base no formalismo de transporte quântico. Dentro desse formalismo são considerados fios quânticos conectados por contatos metálicos ideais (sem reflexão). A probabilidade de transmissão do elétron é um para qualquer sub-banda, desse modo o resultado dos coeficientes de transporte termoelétrico não dependem do comprimento L_x do fio, depende somente da sua seção transversal. A condutância (G) e o coeficiente Seebeck (S) são calculados no regime de resposta linear; essas quantidades determinam o fator de potência (S^2G), que é um parâmetro importante para a otimização da eficiência dos materiais termoelétricos. Entre os contatos é considerada a aplicação de uma pequena diferença de potencial e temperatura.

De acordo com a teoria de Landauer a condutância e o coeficiente Seebeck são dados por [26; 57-59]:

$$G = \frac{2e^2}{h} L_0 \quad (0.42)$$

e

$$S = -\left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{L_1}{L_0}, \quad (0.43)$$

com

$$L_\nu = -\sum_{nm} \int_0^\infty dE \frac{df(E)}{dE} \left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)^\nu \Theta(E - \varepsilon_{nm}), \quad \nu=0 \text{ ou } 1, \quad (0.44)$$

onde

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (0.45)$$

é a distribuição de Fermi-Dirac. Substituindo a Equação 5.4 em 5.3 são obtidas as seguintes integrais [57]:

$$L_0 = \sum_{nm} \int_{\varepsilon_{nm}}^{\infty} \frac{\exp[(E - E_F) / k_B T]}{[\exp(E - E_F) + 1]^2}, \quad (0.46)$$

e

$$L_1 = \sum_{nm} \int_{\varepsilon_{nm}}^{\infty} \frac{\exp[(E - E_F) / k_B T]}{k_B T \{\exp[(E - E_F) / k_B T] + 1\}} \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right) dE. \quad (0.47)$$

Resolvendo as integrais e substituindo nas Equações 5.1 e 5.2, são obtidos os resultados de G e S , respectivamente:

$$G = \left(\frac{2e^2}{h} \right) \sum_{nm} f(\xi_{nm}) \quad (0.48)$$

e

$$S = - \frac{k_B}{e} \frac{\sum_{nm} [\xi_{nm} (e^{\xi_{nm}} + 1)^{-1} + \ln(1 + e^{-\xi_{nm}})]}{\sum_{nm} f(\xi_{nm})}, \quad (0.49)$$

com

$$\xi_{nm} = \frac{\varepsilon_{nm} - E_F}{k_B T}. \quad (0.50)$$

Uma grandeza muito importante de ser estudada é o chamado fator de potência, o qual é dado pela equação:

$$PF = S^2 \sigma, \quad (0.51)$$

onde S é o coeficiente Seebeck e σ é a condutividade elétrica.

O fator de potência corresponde ao numerador da equação que corresponde à figura de mérito adimensional (ZT), portanto quanto maior o valor do fator de potência, para uma dada condutividade térmica, maior será o valor de ZT do material. Quando for utilizada a condutância elétrica (G) a Equação 5.10 pode ser escrita como:

$$PF = S^2 G. \quad (0.52)$$

5.2 Discussão dos resultados

Com o objetivo de estruturar a discussão dos resultados de forma sistematizada, ela será dividida em dois subitens, no primeiro serão discutidos os resultados referentes a condutância e coeficiente Seebeck e no segundo o fator de potência.

5.2.1 Condutância e coeficiente Seebeck

O resultado da condutância de um fio quadrado de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo das direções [110] e [100] é mostrado na Figura 5.1. Nos fios em ambas as direções, pode-se observar que a condutância obtida para baixas temperaturas aumenta com a energia do nível de Fermi. Ao longo da direção [110] tem-se degraus irregulares de altura $4e^2/h$, já ao longo da direção [100] há a presença de degraus irregulares de altura $8e^2/h$. Na figura 5.1 também pode ser observado um degrau de altura de $16e^2/h$, isso pode ser atribuído a existência de estados sobrepostos na faixa de energia considerada, já que as alturas dos degraus correspondem à ocupação dos elétrons nas sub-bandas (ou canais de condução).

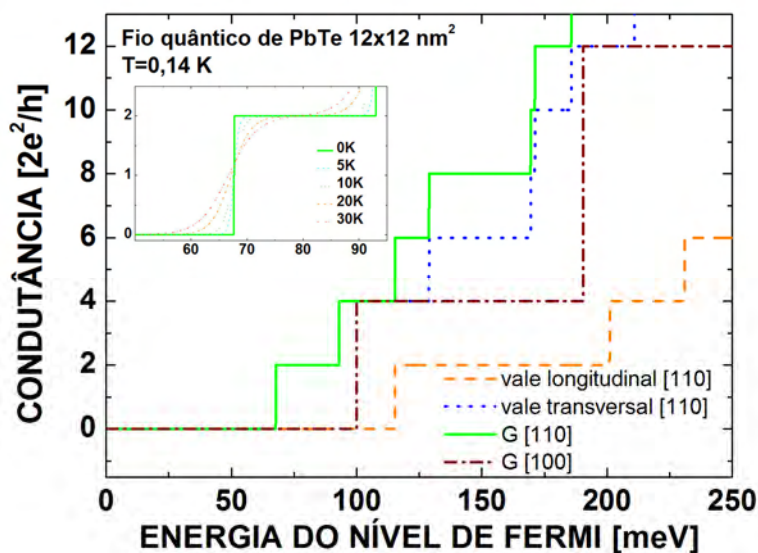


Figura 5.1 – Condutância do elétron em fios quânticos de PbTe ao longo das direções [110] e [100] $12 \times 12 \text{ nm}^2$. São mostradas as contribuições dos vales transversais (linha pontilhada) e longitudinais (linha tracejada) na direção [110]. No detalhe é mostrado o primeiro degrau da condutância em diferentes temperaturas, o *gap* varia com a temperatura por meio da equação: $E_g(T) = 189,7 + 0,45T^2 / (T + 50)$.

Outra observação que pode ser feita na Figura 5.1 é a contribuição da condutância para cada grupo de vales do fio quântico ao longo da direção [110], nota-se que os estados referentes aos vales transversais apresentam a maior contribuição. No detalhe é mostrado o primeiro degrau da condutância em diferentes temperaturas, o aumento da temperatura é responsável pelo arredondamento dos degraus.

Na Figura 5.2 é feita uma comparação entre as condutâncias de fios quânticos ao longo da direção [110] para os casos parabólicos e não parabólicos. Nota-se que, conforme o esperado, o primeiro degrau da condutância corresponde a uma energia do nível de Fermi maior para o caso parabólico. Outra observação importante é que, para uma mesma faixa de energia a condutância aumenta mais rapidamente quando é feita a correção da massa dependente da energia (caso não parabólico), ou seja, nesse caso mais estados são ocupados.

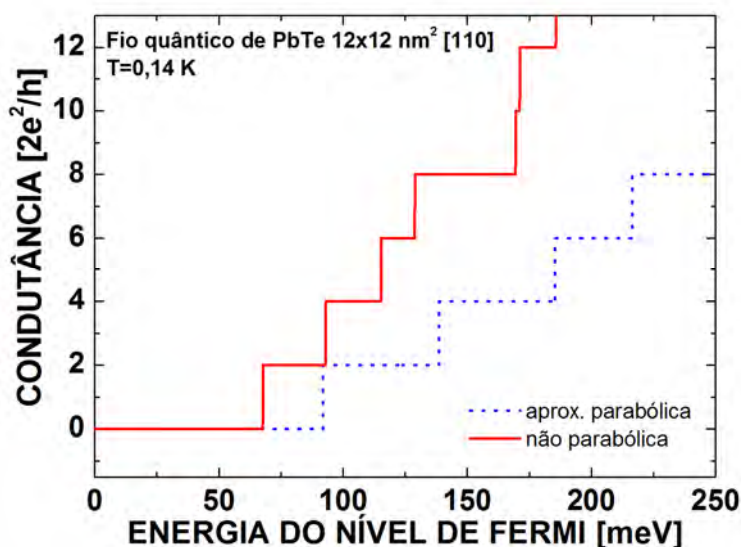


Figura 5.2 – Condutância do elétron de um fio quântico de PbTe $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110] nos casos parabólico (linha pontilhada) e não parabólico (linha contínua).

Nas Figuras 5.3 e 5.4 são comparadas as condutâncias obtidas para fios quânticos de diferentes dimensões. Conforme esperado, o início da condutância ocorre para energias do nível de Fermi menores em fios quânticos de dimensões maiores.

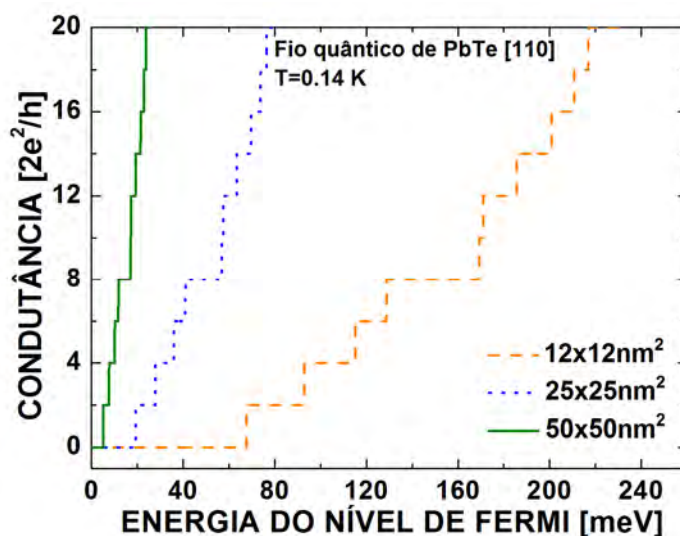


Figura 5.3 – Condutância em fios quânticos de PbTe na direção [110] em três diferentes dimensões: $12 \times 12 \text{ nm}^2$ (linha tracejada), $25 \times 25 \text{ nm}^2$ (linha pontilhada) e $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (linha contínua).

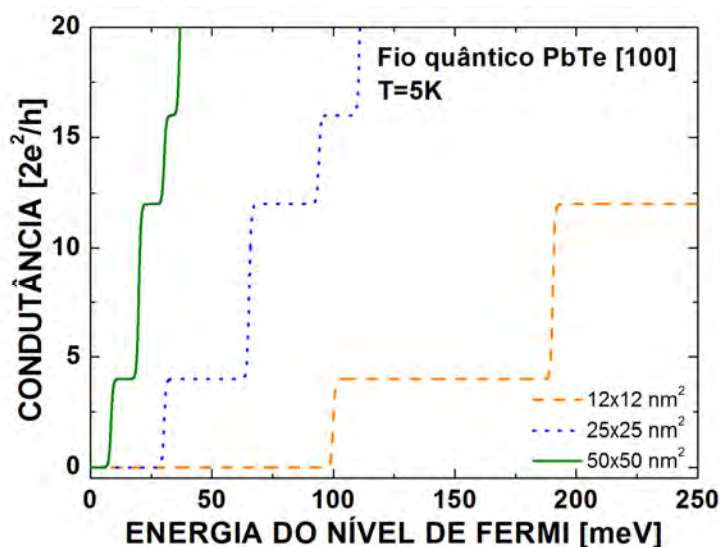


Figura 5.4 – Condutância em fios quânticos de PbTe na direção [100] em três diferentes dimensões: $12 \times 12 \text{ nm}^2$ (linha tracejada), $25 \times 25 \text{ nm}^2$ (linha pontilhada) e $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (linha contínua).

Ainda com respeito às Figuras 5.3 e 5.4, é importante notar que, para um dado incremento da energia no nível de Fermi, muito mais estados tornam-se ocupados em fios quânticos de dimensões maiores, isso explica o aumento mais rápido da condutância. Grabecki *et al* [16; 60] mediu a dependência da condutância em baixas temperaturas em função da largura de poços quânticos crescidos na direção [111]. Uma comparação com esse experimento não é simples porque além de se tratar de outra

direção de crescimento, a condutância foi medida em função de uma diferença de potencial, mas de qualquer maneira, é interessante notar que os comportamentos obtidos nas Figuras 5.4 e 5.5 são semelhantes aos obtidos experimentalmente.

Os resultados do coeficiente Seebeck a baixas temperaturas para fios quânticos de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo das direções [110] e [100] em função da energia do nível de Fermi são mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6.

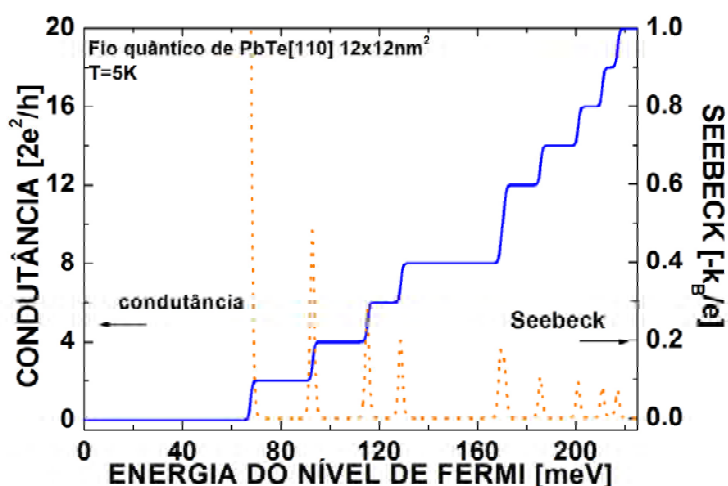


Figura 5.5 – Condutância (linha contínua) e coeficiente Seebeck (linha pontilhada) de um fio quântico de PbTe de direção [110].

Conforme discutido nas Referências [57-59] os picos, os quais são coincidentes com cada degrau da condutância, têm um decaimento da intensidade conforme o aumento da energia do nível de Fermi, enquanto que a condutância apresenta um aumento. Este fato pode ser atribuído ao fator L_0 , das Equações 5.1 e 5.2, o qual é dependente da energia do nível de Fermi (Equação 5.3). Quando L_0 aumenta a condutância também aumenta, em contrapartida o coeficiente Seebeck diminui pelo fato de L_0 estar no denominador da equação. Também pode ser observado que os maiores valores de coeficiente Seebeck são encontrados para energias do nível de Fermi abaixo de aproximadamente 100 meV para o fio quântico ao longo da direção [110] e 200 meV para o fio quântico ao longo da direção [100]. Em altas temperaturas, conforme mostrado na Figura 5.7, há um alargamento nos picos do coeficiente Seebeck. É interessante notar também que, apesar de referir-se a um fio quântico ideal o resultado do coeficiente Seebeck não é regular, isso se deve a anisotropia das massas e aos múltiplos vales tratados no modelo.

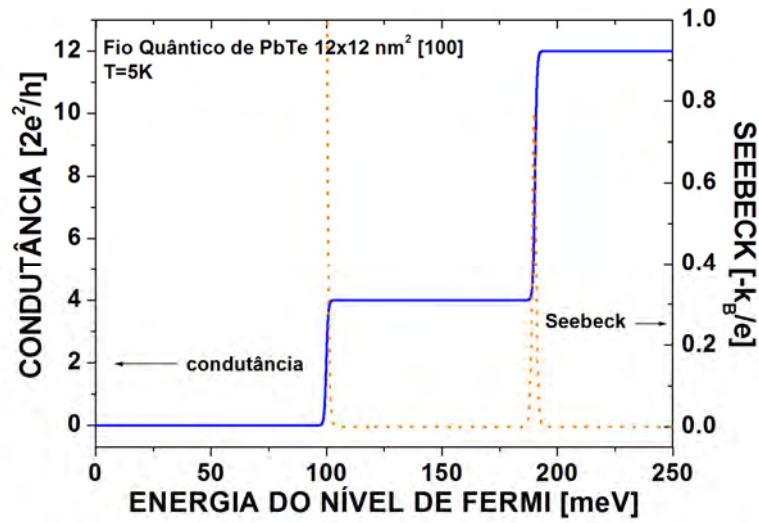


Figura 5.6 – Condutância (linha contínua) e coeficiente Seebeck (linha pontilhada) de um fio quântico de PbTe na direção [100].

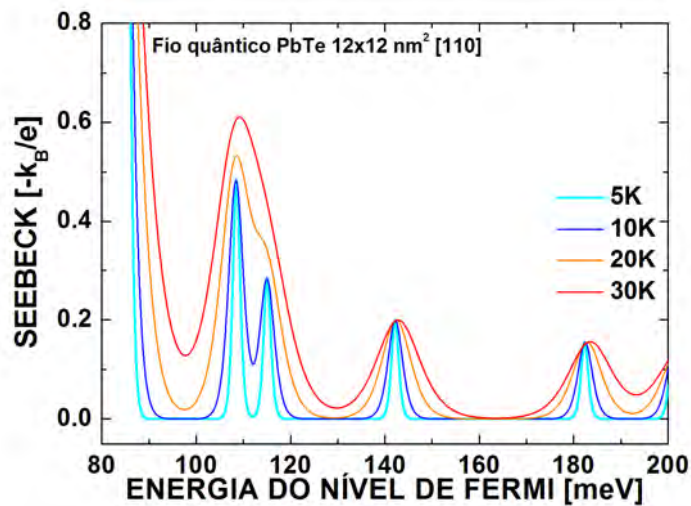


Figura 5.7 – Comportamento do coeficiente Seebeck de um fio quântico de PbTe de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110] em diferentes temperaturas. O *gap* varia com a temperatura por meio da equação: $E_g(T) = 189,7 + 0,45T^2 / (T + 50)$.

Recentemente foi medido o coeficiente Seebeck para um fio quântico de PbTe tipo-n ao longo da direção [100] [17]. O valor obtido foi de $S = -72 \times 10^{-6} \text{ V/K}$, na temperatura ambiente com uma concentração de elétrons de $8,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e um raio de 68nm. Com o objetivo de fazer uma estimativa utilizando o modelo teórico estudado neste trabalho, foi considerado um fio quadrado com a mesma seção transversal indicada no artigo, ou seja, foi feito $L = r\sqrt{\pi} = 120,5 \text{ nm}$. A concentração de carga indicada, corresponde a

uma concentração unidimensional de $1,28 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Desse modo, na temperatura de 300 K o resultado teórico obtido foi: $S = -170 \times 10^{-6} \text{ V/K}$, o que dá aproximadamente a mesma ordem de grandeza obtida no experimento. Pode-se notar que a razão obtida entre o resultado teórico e experimental é de um fator menor que três, o que pode ser considerado pequeno dada às aproximações do modelo.

Para comparação foi calculado também o coeficiente Seebeck do fio quântico ao longo da direção [110]. Foi encontrado o valor de $S = -185 \times 10^{-6} \text{ V/K}$, o qual é 9% maior que o valor obtido para o fio ao longo da direção [100]. Isto sugere que o coeficiente Seebeck sofre pouca alteração em função da direção cristalográfica do fio quântico. Essa pouca alteração pode ser atribuída ao fato do fio considerado apresentar muitos estados, já que o mesmo possui grandes dimensões quando se trata da escala nanométrica.

5.2.2 Fator de potência

Na figura 5.8 é mostrado a razão entre fatores de potência em função da energia do nível de Fermi no caso em que $L_y \gg L_z$, ou seja, no limite em que o fio quântico tende ao caso do poço quântico, conforme discutido na Figura 4.5. Pode-se observar que quanto maior o valor de L_z , menor o valor da razão entre os fatores de potência.

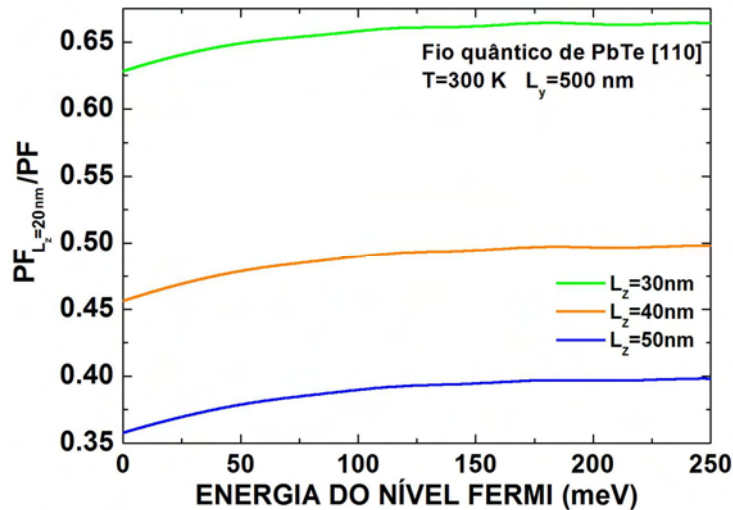


Figura 5.8 – Comportamento da razão entre os fatores de potência a 300 K em função da energia do nível de Fermi de um fio quântico de PbTe ao longo da direção [110].

O comportamento do fator de potência em função da concentração de portadores em fios quânticos ao longo das direções [110] e [100] é apresentado nas figuras 5.9 e 5.10.

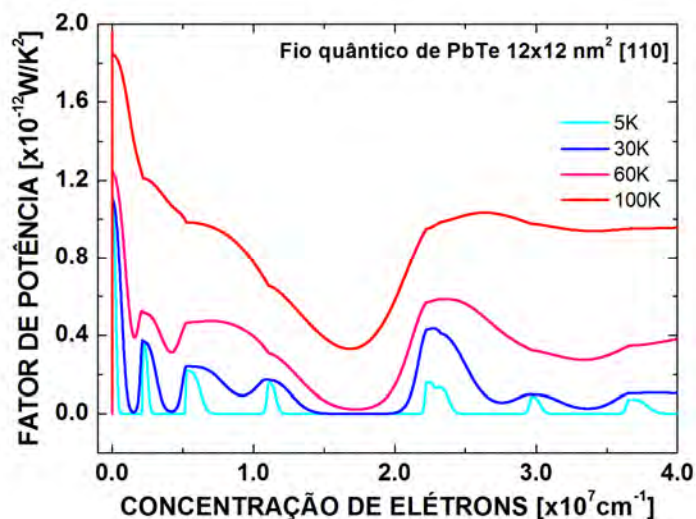


Figura 5.9 – Fator de potência em função da concentração de portadores de um fio quântico de PbTe de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [110].

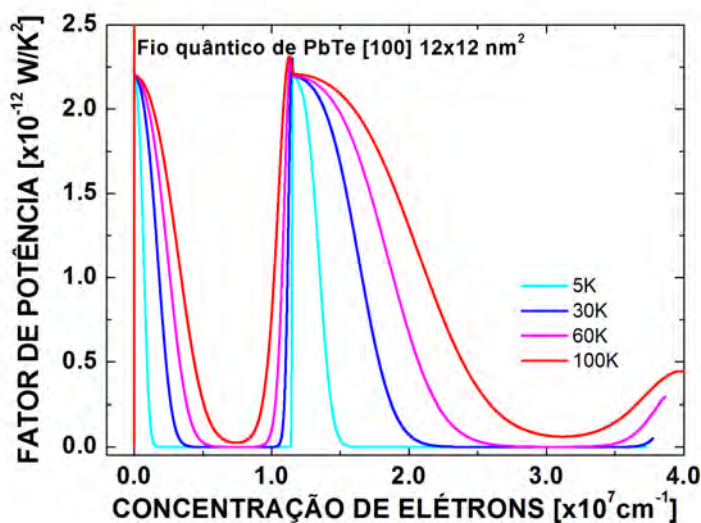


Figura 5.10 – Fator de potência em função da concentração de portadores de um fio quântico de PbTe de $12 \times 12 \text{ nm}^2$ ao longo da direção [100].

Pode-se observar que existem mais oscilações no fator de potência para o fio quântico ao longo da direção [110] que para o fio ao longo da direção [100]. Em ambos os casos, quanto maior a temperatura, maior é o valor do fator de potência. Para alguns intervalos de concentração, por exemplo entre 1 e $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, pode-se notar que os valores do fator de potência do fio quântico ao longo da direção [100] são maiores que para o fio

quântico ao longo da direção [110]. Em alguns intervalos esse resultado se inverte, como por exemplo, na faixa de $2,5$ a $3,5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Desse modo, pode-se afirmar que para cada direção existem faixas de concentração nas quais a eficiência termoelétrica do material é maior.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi discutido um modelo teórico da contribuição eletrônica para a resposta termoelétrica de um fio quântico de PbTe tridimensional, como função da concentração de carga, temperatura e dimensões de confinamento. Foram detalhados os resultados da quebra da degenerescência dos vales para o fio quântico ao longo da direção [110], com o objetivo de analisar a contribuição dos vales não equivalentes. A condutância, o coeficiente Seebeck e o fator de potência foram calculados dentro da teoria do transporte quântico de Landauer.

O principal ingrediente para o cálculo das propriedades termoelétricas foi a utilização do modelo $k.p$ e aproximação da função envelope. Com este modelo foram obtidas expressões analíticas para a densidade de estados e concentração de carga das sub-bandas de condução dos fios quânticos. Essas expressões quando avaliadas no limite de $E_g \gg E$, ao caso da aproximação parabólica, o que dá coerência ao modelo proposto.

Os resultados detalhados para o fio quântico ao longo da direção [110] indicam que a maior contribuição para a condutância refere-se ao vale transversal. Quando comparadas as condutâncias entre os fios ao longo das direções [110] e [100], pode-se concluir que a contribuição é maior para o fio ao longo da direção [110] devido a maior quantidade de estados ocupados.

Apesar dos estudos serem feitos em um fio quântico ideal, foi observado que os resultados do coeficiente Seebeck não se apresentaram regulares, isso se deve ao fato do modelo utilizar múltiplos vales e anisotropia das massas.

Tanto para fio ao longo da direção [110] quanto para o fio ao longo da direção [100] os picos do coeficiente Seebeck apresentam uma diminuição da intensidade conforme é aumentada a energia do nível de Fermi e um alargamento quanto maior a temperatura, entretanto para um mesmo intervalo de energia há uma maior quantidade de picos para o fio quântico ao longo da direção [110]. Como este coeficiente é um fator muito importante para o aumento do valor da figura de mérito e cada intervalo de energia do nível de Fermi corresponde a uma determinada faixa de concentração, pode-se concluir

que ao longo da direção [110] existe uma maior variedade de concentrações de carga que podem resultar em fios quânticos com boas propriedades termoelétricas.

Comparando o coeficiente Seebeck obtido com dados experimentais recentes para um fio quântico de PbTe tipo-n ao longo da direção [100], pode-se concluir que dadas as aproximações do modelo o resultado é razoável. Entretanto ainda são necessários mais resultados experimentais para testar o modelo apresentado neste trabalho.

Com relação ao fator de potência pode-se verificar que dependendo da faixa de concentração analisada e a direção cristalográfica do fio, seu valor sofre grandes variações. Desse modo, observa-se que dependendo da direção cristalográfica associada a concentração de carga, o fio quântico poderá apresentar uma melhor resposta termoelétrica. É importante ressaltar que os resultados obtidos para o fator de potência ainda não são conclusivos, faz-se necessário um estudo completo da figura de mérito para a compreensão do seu comportamento.

O presente estudo contribui para a compreensão dos fatores que podem influenciar na resposta termoelétrica de um fio quântico de PbTe. Vale ressaltar que a área de pesquisa em que se situa este trabalho é relativamente recente, portanto, ainda apresenta muitas questões a serem respondidas, sobretudo pelo fato de se terem poucos resultados experimentais até o presente momento. Os resultados aqui apresentados permitem inferir algumas hipóteses que necessitam de mais comparações com resultados experimentais para que sejam comprovadas.

Neste trabalho foi analisada a contribuição eletrônica para as propriedades termoelétrica. A contribuição térmica pode ser obtida de modo similar ao cálculo da condutância elétrica. Entretanto para um estudo de aplicações em dispositivos devem ser consideradas as contribuições de fônon, o que requer ajustes no modelo.

O ajuste do presente modelo para o cálculo dos coeficientes termoelétricos de super-redes de semicondutores IV-VI também é mais uma possibilidade de pesquisa. Essas nanoestruturas são fabricadas e estudadas no LAS-INPE, entretanto ainda não existem medidas experimentais no que diz respeito a termoeletricidade. Desse modo poderia ser desenvolvido um trabalho teórico-experimental nestes materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SALES, B. C. Smaller is cooler. **Science**, v.295, p.1248-1249. 2002.
- [2] HEREMANS, J. P. et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states **Science**, v.321, p.554-557. 2008.
- [3] GELBSTEIN, Y.; DASHEVSKY, Z.; DARIEL, M. P. High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications **Physica B**, v.363, n.1-4, p.196-205. 2005.
- [4] HICKS, L. D.; DRESSELHAUS, M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. **Physical review B**, v.47, n.19, p.12727. 1993.
- [5] HICKS, L. D.; DRESSELHAUS, M. S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. **Physical review B**, v.47, n.24, p.16631. 1993.
- [6] HICKS, L. D.; HARMAN, T. C.; DRESSELHAUS, M. S. Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. **Applied physics letters**, v.63, n.23, p.3230-3232. 1993.
- [7] HEREMANS, J. P. Low-dimensional thermoelectricity. **Acta physica polonica A**, v.108, p.609-634. 2005.
- [8] HARMAN, T. C.; SPEARS, D. L.; MANFRA, M. J. High thermoelectric figures of merit in pbte quantum wells. **Journal of electronic materials**, v.25, n.7, p.1121-1127. 1996.
- [9] HICKS, L. D. et al. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. **Physical review B**, v.53, n.16, p.R10493. 1996.
- [10] KOGA, T. et al. Mechanism of enhanced thermoelectric power in (111)-oriented n-type PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe multiple quantum well. **Physica review B**, v.60, n.20. 1999.

- [11] KOGA, T.; RABIN, O.; DRESSELHAUS, M. S. Thermoelectric figure of merit of Bi/Pb_{1-x}Eu_xTe superlattices. **Physical review B**, v.62, n.24, p.16703. 2000.
- [12] HEREMANS, J. P.; THRUSH, C. M.; MORELLI, D. T. Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures. **Physical review B**, v.70, n.11, p.115334. 2004.
- [13] LIN, Y.-M.; DRESSELHAUS, M. S. Thermoelectric properties of superlattice nanowires. **Physical review B**, v.68, n.7, p.075304. 2003.
- [14] YUAN, S. et al. Electronic and optical properties of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe multiple-quantum-well structures. **Physical review B**, v.49, n.8, p.5476. 1994.
- [15] ABRAMOF, E. et al. Optical spectra of PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe quantum wells. **Physical review B**, v.63, n.8, p.085304. 2001.
- [16] GRABECKI, G. et al. Disorder suppression and precise conductance quantization in constrictions of PbTe quantum wells. **Physical review B**, v.72, n.12, p.125332. 2005.
- [17] JANG, S. Y. et al. Transport properties of single-crystalline n-type semiconducting PbTe nanowires. **Nanotechnology**, v.20. 2009.
- [18] GUO'AN TAI; BIN ZHOU; GUO, W. Structural characterization and thermoelectric transport properties of uniform single-crystalline lead telluride nanowires. **Journal of physical chemistry**, v.112. 2008.
- [19] BROIDO, D. A.; REINECKE, T. L. Theory of thermoelectric power factor in quantum well and quantum wire superlattices. **Physical review B**, v.64, n.4, p.045324. 2001.
- [20] BEJENARI, I.; KANTSER, V. Thermoelectric properties of bismuth telluride nanowires in the constant relaxation-time approximation. **Physical review B (condensed matter and materials physics)**, v.78, n.11, p.115322-115312. 2008.

- [21] LIN, Y. M. et al. Transport properties of bi nanowire arrays. **Applied physics letters**, v.76, n.26, p.3944-3946. 2000.
- [22] LIN, Y.-M.; SUN, X.; DRESSELHAUS, M. S. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. **Physical review B**, v.62, n.7, p.4610. 2000.
- [23] DE ANDRADA E SILVA, E. A. Optical transition energies for lead-salt semiconductor quantum wells. **Physical review B**, v.60, n.12, p.8859. 1999.
- [24] HOUTEN, H. V. et al. Thermo-electric properties of quantum point contacts. **Semicond. sci. technol.**, v.7, n.B215, p.B215-B221. 1992.
- [25] DATTA, S. **Electronic transport in mesoscopic systems**. 1.ed. New York: Cambridge University Press. 1995. 377 p.
- [26] KIM, R.; DATTA, S.; LUNDSTROM, M. S. Influence of dimensionality on thermoelectric device performance. **Journal of applied physics**, v.105, p.034506. 2009.
- [27] CALLEN, H. B. **Thermodynamics and introduction to thermostatistics**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons. 1985
- [28] MACDONALD, D. K. C. **Thermoelectricity: an introduction to the principles**. 1.ed. New York: John Wiley & Sons. 1962
- [29] MINNICH, A. J. et al. Bulk nanostructure thermoelectric materials: Current research and future prospects. **Energy & environmental science**, v.2. 2009.
- [30] HILLHOUSE, H. W.; TUOMINEN, M. T. Modeling the thermoelectric transport properties of nanowires embedded in oriented microporous and mesoporous films. **Microporous and mesoporous materials**, v.47, p.39-45. 2001.
- [31] SNYDER, J. **Brief history of thermoelectrics**. California. Disponível em: <<http://www.thermoelectrics.caltech.edu/>>. Acesso em: 26 abr 2009.

- [32] ROWE, D. M. **Thermoelectrics**. United Kingdom.1999-2003. Disponível em: <<http://www.thermoelectrics.com>>. Acesso em: 26 abr 2009.
- [33] GOLDSMID, H. J. **Applications of thermoelectricity**. New York: John Wiley & Sons Inc. 1960.
- [34] SNYDER, G. J.; URSELL, T. S. Thermoelectric efficiency and compatibility. **Physical review letters**, v.91, n.14, p.148301. 2003.
- [35] WINDER, E. J.; ELLIS, A. B.; LISENSKY, G. C. Thermoelectric devices: Solid-state refrigerators and electrical generators in the classroom. **Chemical education**, v.73, n.10. 1996.
- [36] CHEN, G.; SHAKOURI, A. Heat transfer in nanostructures for solid-state energy conversion. **ASME**, v.124, p.242-252. 2002.
- [37] AN, C. Y. **Fabricação e caracterização de termoelementos de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$** . Engenharia aeronáutica e mecânica, ITA, São José dos Campos, 1998. 151 p.
- [38] DAVIES, J. H. **The physics of low-dimensional semiconductors**. 1ª ed. New York: Cambridge university press. 1998. 438 p.
- [39] CHIQUITO, A. J.; JR., F. L. **Super-redes semicondutoras: um laboratório de mecânica quântica**.**Revista brasileira do ensino de física**, v.26, n.4. 2004.
- [40] SUELA, J. **Caracterização estrutural de pontos quânticos e filmes ultrafinos de CdTe/Si(111)** Física, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.
- [41] MORENO, B. L. D. **Multicamadas magnéticas de telureto de európio e semicondutores iv-vi crescidas por epitaxia de feixe molecular**. 2008. 150 p. (INPE-15392-TDI/1409). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2008. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/09.04.21.42>>. Acesso em: 16 mar. 2010.

- [42] LÉON, J. A. **Estudo da estrutura eletrônica dos semicondutores PbTe, PbS e PbSe.**1994. 91 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas.1994.
- [43] HASEGAWA, M. M. **Efeito rashba em nanoestruturas IV-VI.** 2002. 91 p. Dissertação (Mestrado em Física Atômica e Molecular), ITA, São José dos Campos. 2002.
- [44] HWANG, M. K. **Análise microestrutural de telureto de chumbo obtido por crescimento epitaxial.** 2000. 72 p. Dissertação (Mestrado Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Aplicações), IPEN-USP, São Paulo,.2000.
- [45] LIN, Y. M. **Thermoelectric properties of Bi_{1-x}Sb_x nanowires and lead salt superlattice nanowires.**2003. 147p. Tese (Doctor of phylosophy), Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts. 2003.
- [46] SUN, X.; ZHANG, Z.; DRESSELHAUS, M. S. Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires. **Applied physics letters**, v.74, n.26, p.4005-4007. 1999.
- [47] SOFO, J. O.; MAHAN, G. D. Thermoelectric figure of merit of superlattices. **Applied physics letters**, v.65, n.21, p.2690-2692. 1994.
- [48] BROIDO, D. A.; REINECKE, T. L. Effect of superlattice structure on the thermoelectric figure of merit. **Physical review B**, v.51, n.19, p.13797. 1995.
- [49] BROIDO, D. A.; REINECKE, T. L. Comment on "Use of quantum well superlattices to obtain high figure of merit from nonconventional thermoeletric materials"[appl. Phys. Lett. 63, (1993)]. **Applied physics letters**, v.67, n.8, p.1170-1171. 1995.
- [50] BROIDO, D. A.; REINECKE, T. L. Thermoelectric figure of merit of quantum wire superlattices. **Applied physics letters**, v.67, n.1, p.100-102. 1995.

- [51] BROIDO, D. A.; REINECKE, T. L. Thermoelectric transport in quantum well superlattices. **Applied physics letters**, v.70, n.21, p.2834-2836. 1997.
- [52] BROIDO, D. A.; REINECKE, T. L. Thermoelectric power factor in superlattice systems. **Applied physics letters**, v.77, n.5, p.705-707. 2000.
- [53] BEYER, H. et al. PbTe based superlattice with high thermoelectric efficiency. **Applied physics letters**, v.80, n.7, p.1216-1218. 2002.
- [54] CAYLOR, J. C. et al. Enhanced thermoelectric performance in pbte-based superlattice structures from reduction of lattice thermal conductivity. **Applied physics letters**, v.87, p.023105-023101-023105-023102. 2005.
- [55] BITTENCOURT, A. C. R. **Propriedades estáticas e dinâmicas de portadores em heteroestruturas semicondutoras**. 2002.112 p. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de São Carlos-UFSCAR, São Carlos. 2002.
- [56] DALVEN, R. **Solid states physics: advanced in research and applications**. New York: Academic Press INC., v.28. 1973. 179 p.
- [57] HOUTEN, H. V. et al. Thermo-electric properties of quantum point contacts. **Semicond. sci. technol.**, v.7, p.B215-B221. 1992.
- [58] STREDA, P. Quantised thermopower of a channel in the ballistic regime. **Journal of physics: condensed matter**, v.1, n.1025, p.1025-1027. 1989.
- [59] PROETTO, C. R. Thermopower oscillations of a quantum-point contact. **Physical review B**, v.44, n.16, p.9096. 1991.
- [60] GRABECKI, G. et al. PbTe- a new medium for quantum ballistic devices. **Physica E**, v.34. 2006.
- [61] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid states physics**. 1. ed. Philadelphia: Saunders College. 1976. 826 p.

- [62] NAZAROV, Y.V., BLANTER, Y.M. **Quantum transport- introduction to nanoscience**. 1. ed. Cambridge university press. 2009. 590 p.

APENDICE A - HAMILTONIANA EFETIVA

Neste apêndice será demonstrada a obtenção da Hamiltoniana efetiva (Equação 4.1).

Abaixo segue o esquema da interface da nanoestrutura a partir da qual a dedução da Hamiltoniana efetiva foi realizada:

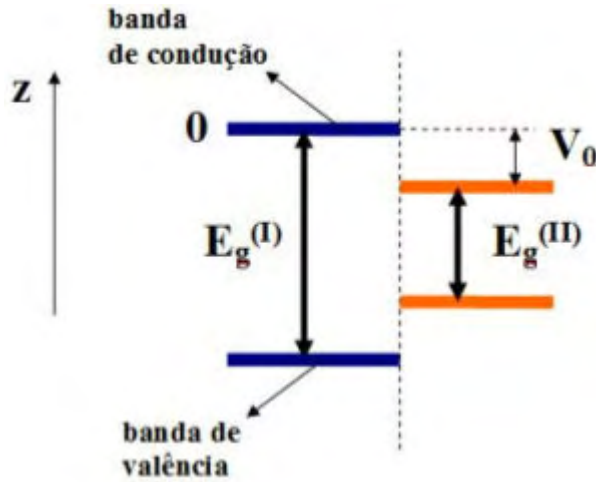


Figura A.1-Representação esquemática da interface de uma nanoestrutura semicondutora. $E_g^{(I)}$ é o *gap* do material I, $E_g^{(II)}$ é o *gap* do material II, V_0 é a barreira de potencial. A origem foi estabelecida na banda de condução do material I.

Conforme mostrado na Figura A.1, a origem foi estabelecida na banda de condução do material I. Escrevendo as bandas de condução (E_c) e valência (E_v) como função de z tem-se:

$$E_c(z) = \begin{cases} 0 & \text{(material I)} \\ V_0 & \text{(material II)} \end{cases} \quad E_v(z) = \begin{cases} -E_g^{(I)} & \text{(material I)} \\ -E_g^{(II)} - V_0 & \text{(material II)} \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

Para o modelo de duas bandas a função de onda pode ser escrita como:

$$\psi(z) = \chi_c(z)u_c + \chi_v(z)u_v, \quad (\text{A.2})$$

onde: $\chi_c(z)$ e $\chi_v(z)$ são as função envelope referentes a banda de condução e a banda de valência, respectivamente e u_c e u_v são as funções de Bloch referentes a banda de condução e banda de valência, respectivamente.

Dentro do modelo k.p a Hamiltoniana é dada por:

$$H = \begin{pmatrix} E_c(z) & p \left(-i \frac{d}{dz} \right) \\ p \left(-i \frac{d}{dz} \right) & E_v(z) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Fazendo $H\psi = E\psi$, a equação a ser resolvida é:

$$\begin{pmatrix} E_c(z) - E & p \left(-i \frac{d}{dz} \right) \\ p \left(-i \frac{d}{dz} \right) & E_v(z) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_c(z) \\ \chi_v(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_c(z) \\ \chi_v(z) \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

Definindo $-i \frac{d}{dz} \equiv \hat{k}_z$, tem-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} [E_c(z) - E]\chi_c(z) + p\hat{k}_z\chi_v(z) = 0 & (\text{i}) \\ p\hat{k}_z\chi_c(z) + [E_v(z) - E]\chi_v(z) = 0 & (\text{ii}) \end{cases}. \quad (\text{A.5})$$

Da Equação A.5(i), tem-se:

$$\chi_v(z) = -\frac{1}{[E_v(z) - E]} p\hat{k}_z. \quad (\text{A.6})$$

Substituindo A.5(i) em A.5(ii), tem-se:

$$[E - E_c(z)]\chi_c(z) - p\hat{k}_z \left[\frac{1}{E_v(z) - E} \right] p\hat{k}_z\chi_c(z) = 0. \quad (\text{A.7})$$

Mas $E_v(z) = -E_g$, $E_c(z) = V_0$ e $\hat{k}_z \equiv -i \frac{d}{dz}$, portanto:

$$\left(-\frac{d}{dz} \frac{p^2}{E + E_g} \frac{d}{dz} + V_0 \right) \chi_c(z) = E\chi_c(z), \quad (\text{A.8})$$

onde:

$$\frac{p^2}{E + E_g} = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \quad (\text{A.9})$$

assim a equação da massa efetiva é dada por:

$$m^*(E) = \frac{\hbar^2}{2p^2}(E + E_g). \quad (\text{A.10})$$

A Hamiltoniana efetiva, generalizada para três dimensões fica:

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{d}{dx_i} \frac{1}{m_{x_i}^*(E, y, z)} \frac{d}{dx_i} + V(y, z), \quad (\text{A.11})$$

onde: $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z$.

APENDICE B - CONDUTÂNCIA E COEFICIENTE SEEBECK

Neste apêndice serão obtidas as Equações 5.1 e 5.2, que se referem à condutância e coeficiente Seebeck, respectivamente. O desenvolvimento apresentado é baseado nos livros: Ashcroft e Mermin [61] e Nazarov e Blanter[62].

B.1 Condutância

Qualquer nanoestrutura no transporte quântico é parte de um circuito elétrico. Isso significa que é conectado por contatos elétricos macroscópicos cada um mantido a uma certa voltagem. Esses contatos podem ser representados por reservatórios térmicos que contém um grande número de elétrons em equilíbrio térmico.

No estado de equilíbrio em um dado potencial eletroquímico μ e temperatura T , a distribuição dos elétrons obedece a estatística de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (\text{B.1})$$

O potencial eletroquímico para temperatura nula ($T = 0$) é conhecido como energia de Fermi (E_F).

A corrente elétrica em uma dimensão é dada por:

$$I = 2e \int P(k) v(k) f(k) \frac{dk}{2\pi}, \quad (\text{B.2})$$

onde e é a carga do elétron, $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$, no equilíbrio térmico $f(k)$ é a distribuição de Fermi-Dirac e $P(k)$ é a probabilidade de transmissão do elétron. Nesse caso será considerado $P(k) = 1$.

Para que a integração seja feita sobre a energia ao invés do número de onda, deve-se fazer a seguinte mudança de variáveis:

$$dk = \frac{dk}{dE} dE = \frac{1}{\hbar v} dE. \quad (\text{B.3})$$

Assim a Equação B.2 fica:

$$I = \frac{2e}{h} \int f(E) dE. \quad (\text{B.4})$$

A Figura B.1 representa um sistema de barreira de potencial com uma constrição ligada a dois reservatórios térmicos. Há um número finito de canais abertos onde os elétrons podem passar, desse modo tem-se transmissão igual a um para os canais abertos e transmissão nula para canais fechados.

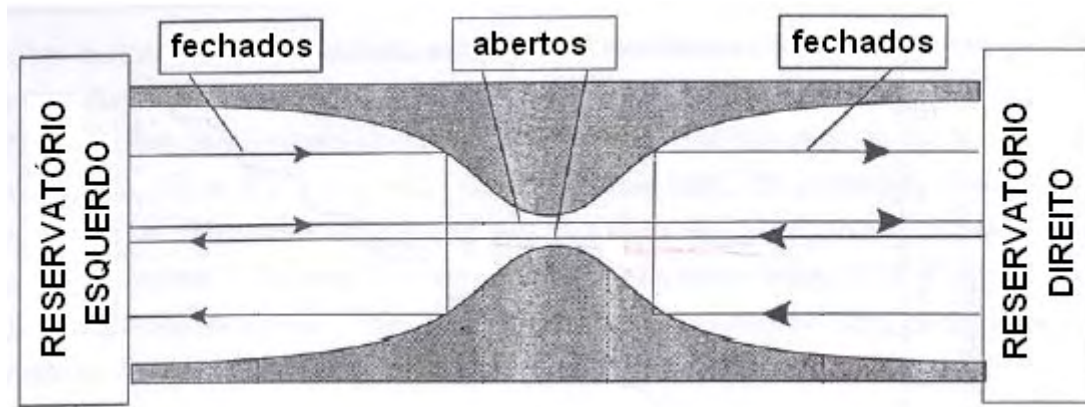


Figura B.1 - Representação esquemática de um sistema de barreira de potencial com uma constrição ligada a dois reservatórios térmicos, onde estão indicados os canais abertos e canais fechados.

Fonte: Adaptado de [62].

Fazendo a convenção que: elétrons com $k_x > 0$ (onde k_x é o quase-momento na direção x) vêm do reservatório esquerdo e elétrons com $k_x < 0$ vêm do reservatório direito, têm-se as seguintes funções distribuição:

$$\begin{aligned} \text{Para } k_x > 0 &\rightarrow f_L(E) \equiv f(E - \mu_L) \\ \text{Para } k_x < 0 &\rightarrow f_R(E) \equiv f(E - \mu_R) \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

onde f_L e f_R são as funções distribuição dos reservatórios esquerdo e direito, respectivamente e μ_L e μ_R são os potenciais eletroquímicos dos reservatórios esquerdo e direito, respectivamente.

Nesse sistema a corrente elétrica pode ser escrita como:

$$I = \frac{2e}{h} \sum_M \int dE [f_L(E) - f_R(E)] \equiv \frac{2e^2}{h} M \left(\frac{\mu_L - \mu_R}{e} \right), \quad (\text{B.6})$$

onde M é o número de canais abertos e $(\mu_L - \mu_R)/e$ corresponde ao potencial aplicado (V).

Como a condutância (G) de um sistema é dada por I/V , a expressão de G para temperaturas nulas ($T = 0$) é dada por:

$$G = \frac{2e^2}{h} M \quad (\text{B.7})$$

e para temperaturas diferentes de zero é dada por:

$$G = \frac{2e^2}{h} L_0, \quad (\text{B.8})$$

onde $L_0 = -\sum_{nm} \int_0^\infty dE \frac{df(E)}{dE} \Theta(E - \varepsilon_{nm})$, $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac (Equação

B.1) e ε_{nm} são as energias das sub-bandas.

B.2 Coeficiente Seebeck

A densidade de corrente elétrica é dada por:

$$\vec{j} = \int 2 \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} e v(\vec{k}) f(\vec{k}), \quad (\text{B.9})$$

onde e é a carga do elétron, $v(\vec{k}) = (\hbar \vec{k})/m$ e no equilíbrio térmico $f(\vec{k})$ é a distribuição de Fermi-Dirac.

A densidade de corrente elétrica pode ser escrita a partir da função distribuição da seguinte forma:

$$\vec{j} = L_0 \vec{\zeta} + L_1 (-\nabla T), \quad (\text{B.10})$$

onde: $\vec{\zeta} = \vec{\beta} + \frac{1}{e} \nabla \mu$, $\nabla \mu$ é o gradiente do potencial químico e $\vec{\beta}$ é o campo elétrico e

∇T é o gradiente de temperatura. O gradiente do potencial eletroquímico leva a uma difusão da corrente adicionalmente a corrente elétrica estabelecida pelo campo elétrico.

Os coeficientes L_0 e L_1 são dados por:

$$L_0 = \frac{-2e^2}{h} \sum_{nm} \int_{\varepsilon_{nm}}^{\infty} dE \frac{df(E)}{dE} \Theta(E - \varepsilon_{nm}) \quad (\text{B.11})$$

e

$$L_1 = -\frac{2e^2}{h} \frac{k_B}{e} \sum_{nm} \int_{\varepsilon_{nm}}^{\infty} dE \frac{df(E)}{dE} \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right) \Theta(E - \varepsilon_{nm}). \quad (\text{B.12})$$

sendo $f(E)$ a distribuição de Fermi-Dirac, T a temperatura, k_B a constante de Boltzmann, e a carga do elétron, h a constante de Planck e ε_{nm} a energia das sub-bandas.

O coeficiente Seebeck (S) de um metal é definido como a constante de proporcionalidade entre a diferença de potencial e a variação da temperatura:

$$-\int \vec{\zeta} \cdot d\vec{l} = S\Delta T \quad \text{ou} \quad \vec{\zeta} = S\nabla T \quad (\text{B.13})$$

O efeito Seebeck é observado em um circuito aberto, portanto na Equação B.10 $\vec{j} = 0$, assim obtém-se:

$$S = -\frac{L_1}{L_0}. \quad (\text{B.14})$$