



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/01.30.11.47-TDI

EFEITOS TERMOELÉTRICOS EM LIGAS E NANOESTRUTURAS DE SEMICONDUTORES IV-VI

Vânia Aparecida da Costa

Tese de Doutorado 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 26 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HRTM45>>

INPE
São José dos Campos
2015

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) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

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

Membros:

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

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

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

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/01.30.11.47-TDI

EFEITOS TERMOELÉTRICOS EM LIGAS E NANOESTRUTURAS DE SEMICONDUTORES IV-VI

Vânia Aparecida da Costa

Tese de Doutorado 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 26 de fevereiro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3HRTM45>>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Costa, Vania Aparecida da.

C823e Efeitos termoelétricos em ligas e nanoestruturas de semicondutores IV-VI / Vânia Aparecida da Costa. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xx + 104 p. ; (sid.inpe.br/mte-m21b/2015/01.30.11.47-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientador : Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva.

1. Materiais termoelétricos. 2. Teluretos de chumbo.
3. Semicondutores(materiais). 4. Coeficientes de transporte.
5. Coeficiente seebeck. I.Título.

CDU 537.37:537.311.322



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

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

Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e
Silva

Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Enzo Granato

Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl

Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Luis Carlos Ogando Dacal

Convidado(a) / IEAv/CTA / SJC Campos - SP

Dr. Guilherme Matos Sipahi

Convidado(a) / USP / São Carlos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Vânia Aparecida da Costa**

São José dos Campos, 26 de Fevereiro de 2015

"Tudo parece impossível até que seja feito".

NELSON MANDELA

A meu filho Alexandre e meu esposo Alcides

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Erasmo Assumpção de Andrada e Silva, pela paciência, dedicação e ensinamentos ao longo desses anos que vão desde a iniciação científica até o doutorado, sempre orientando com muito respeito, amizade e cordialidade.

Aos professores da pós graduação do INPE: Dr. Paulo Henrique O. Rappl, Dr. Chen Ying An, Dr. Nelson Veissid, Dr. Enzo Granato, Dr. Leonel Fernando Perondi, Dr. Antônio Fernando Beloto, Dr. Ram Kishore, Dra. Fernanda T. São Sabbas e Dr. Marcelo Magalhães Fares, à professora Dra. Maria Cristina Abdalla do IFT-UNESP e ao professor Dr. Adalberto Fazzio do IF-USP pela contribuição à minha formação.

A toda equipe do CTE-LAS que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial à secretária Sandra Maria da Silva e Stela Márcia Teixeira por serem sempre tão prestativas.

À equipe da biblioteca do INPE, em especial à bibliotecária Simone A. Del-Ducca Barbedo por sua prontidão na busca pelas referências muitas vezes difíceis de serem encontradas e ao Dr. Gerald Jean Francis Banon e André Fernandes pelo auxílio com o latex.

Ao professor Ms. Ayrton Barboni e auxiliar docente Carlos Alberto Balbino da FATEC-SP pela ajuda e orientações fornecidas ao longo do estágio docência.

A meu esposo Alcides pelo apoio, incentivo, paciência e ajuda nos cuidados com o nosso pequeno Alexandre.

A meu filho Alexandre pelos momentos de alegria proporcionados.

A meus pais José e Leonora, meus irmãos Vanice e Claudinei e cunhada Adriana por acreditarem que a realização deste trabalho seria possível e estarem sempre prontos a ajudar.

Aos amigos, pelos momentos de descontração. Em especial, à Neisy Forhan, pela cordialidade e palavras de incentivo e à Carine Berteli Cardoso que mesmo à distância sempre torceu por mim.

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

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

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo teórico das propriedades termoelétricas de ligas e nanoestruturas de semicondutores IV-VI. Estes materiais têm sido muito estudados por possuírem altos valores de figura de mérito e por suas nanoestruturas (super-redes, fios e poços quânticos) apresentarem possibilidades na melhora da resposta termoelétrica. Dentre os modelos teóricos desenvolvidos até o momento, pode-se observar que ainda não foi possível modelar quantitativamente os coeficientes mensurados e nem determinar o principal mecanismo responsável pela resposta termoelétrica. Para contribuir nessa área, foram estudados os coeficientes de transporte de ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$, fios quânticos e super-redes de $PbTe$. Partindo do modelo $k \cdot p$, conhecido como modelo de Dimmock, foi calculada a estrutura de bandas incluindo efeitos de não parabolicidade, anisotropia e múltiplos vales. Os coeficientes de transporte do *bulk* e super-rede foram calculados dentro do formalismo semiclássico que utiliza a solução da equação de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação. No caso do fio quântico, foi utilizado o formalismo de Landauer, onde os coeficientes de transporte são dados em termos da probabilidade de transmissão de elétrons em movimento balístico entre contatos representados por reservatórios em equilíbrio. Com base na análise das variações de temperatura, concentração de portadores, percentual de estanho do *bulk*, geometria e parâmetros das nanoestruturas, foram discutidos os mecanismos para o aumento da eficiência termoelétrica destes materiais. Os resultados indicam que o modelo utilizado para o *bulk* possui um bom acordo com a experiência e que o aumento de estanho em ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ melhora os valores de figura de mérito. Um fator de ganho foi introduzido para avaliar a resposta termoelétrica devido à alteração na dimensionalidade e empacotamento de nanoestruturas no interior de um *bulk* 3D finito. Alterações na eficiência termoelétrica de super-redes IV-VI podem ser obtidas explorando a sua anisotropia o que implica em novas possibilidades de aplicação em dispositivos termoelétricos.

Palavras-chave: materiais termoelétricos. teluretos de chumbo. semicondutores (materiais). coeficientes de transporte. coeficiente Seebeck.

THERMOELECTRIC EFFECTS IN IV-VI SEMICONDUCTORS ALLOYS AND NANOSTRUCTURES

ABSTRACT

This work presents a theoretical study of thermoelectric properties of IV-VI semiconductor alloys and nanostructures. These materials have been widely studied because they have high figure of merit and their nanostructures (superlattices, quantum wires and quantum wells) are able to improve the thermoelectric response. The theoretical models, developed until now, either have not been able to model quantitatively the measured coefficients and neither to determine the main mechanism responsible for thermoelectric performance. To contribute in this area, the transport coefficients of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys, quantum wires and $PbTe$ superlattices were studied. From $k \cdot p$ model, known as Dimmock model, it was calculated the band structure including non parabolicity, anisotropy and multiple valleys effects. The bulk transport coefficients and superlattice were calculated within the semi-classical formalism which uses the Boltzmann equation solution in the relaxation time approximation. In the quantum wire case, it was used the Landauer formalism, where the transport coefficients are given in terms of the transmission probability of electrons in the ballistic regime, between contacts represented by reservoirs in equilibrium. Based on the analysis of temperature variations, carrier concentration, percentage of tin percentage in bulk, geometry and parameters of nanostructures, were discussed the mechanism to increase the thermoelectric efficiency of these materials. The results indicate that the model used for the bulk has a good agreement with the experiment and the increase of tin in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys increase the figures of merit values. A gain factor has been introduced to study the thermoelectric performance due to changes in dimensionality and nanostructures packaging within a finite-3D bulk. Changes in the thermoelectric efficiency of IV -VI superlattices can be obtained exploiting its anisotropy, this implies new possibilities of application in thermoelectric devices.

Keywords: thermoelectric materials. lead tellurides. semiconductor (materials). transport coefficients. Seebeck coefficient.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Esquema dos efeitos Seebeck, Peltier e Thomson	4
2.2 Esquema gerador e refrigerador termoelétrico	6
2.3 Variação de S , σ , κ e Z em função da concentração de portadores	8
2.4 Estrutura cristalina do NaCl e primeira zona de Brillouin de uma FCC	9
2.5 Crescimento de um poço quântico	12
3.1 Representação esquemática da interface de uma nanoestrutura semicondutora	24
3.2 Representação esquemática de um sistema de barreira de potencial com uma constricção ligada a dois reservatórios térmicos	33
4.1 Densidade de estados $Pb_{1-x}Sn_xTe$	42
4.2 Condutividade elétrica do $PbTe$ e $Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te$ com tempos de relaxação $\tau(T)$ e $\tau(\epsilon, T)$	52
4.3 Coeficiente Seebeck do $PbTe$ e $Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te$ com tempos de relaxação $\tau(T)$ e $\tau(\epsilon, T)$	53
4.4 Comportamento do tempo de relaxação em função da energia	54
4.5 Comportamento do coeficiente Seebeck em função da concentração de portadores para o $PbTe$	55
4.6 Potencial químico em função da temperatura para o PbTe	56
4.7 Potencial químico em função da temperatura no $Pb_{1-x}Sn_xTe$	57
4.8 Concentração de portadores em função da temperatura no $Pb_{1-x}Sn_xTe$	58
4.9 Influência do efeito bipolar no coeficiente Seebeck e condutividade elétrica e figura de mérito no $PbTe$	59
4.10 Variação da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito em função da temperatura para o $PbTe$ em diferentes concentrações de portadores.	60
4.11 Comportamento da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da concentração de portadores para vários percentuais de estanho e temperatura fixa	61
4.12 Comportamento da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da temperatura para vários percentuais de estanho e concentração fixa de portadores	62
5.1 Esquema de um fio quântico retangular de $PbTe$ com dois conjuntos de vales: longitudinal e transversal ao fio	64

5.2	Esquema da estrutura 3D finita	67
5.3	Densidade de estados e fator de potência em sistemas quase-1D, 2D e 3D-finito	69
5.4	Ganho termoelétrico em função da temperatura para fios quânticos de $PbTe$	70
6.1	Esquema de super-rede de período a e a estrutura de minibandas correspondente.	73
6.2	Densidade de estados para a primeira minibanda da super-rede crescida na direção [100]	76
6.3	Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função do potencial químico	87
6.4	Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função da temperatura	88
6.5	Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função da largura da minibanda com potenciais químicos distintos	89
6.6	Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função da largura da minibanda em diferentes temperaturas	90
6.7	Condutividade elétrica e coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função do potencial químico	91
6.8	Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função da temperatura	92
6.9	Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função da largura da minibanda com potenciais químicos distintos	93
6.10	Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função da largura da minibanda em diferentes temperaturas	94

LISTA DE SÍMBOLOS

E_g	– energia do gap
ZT	– figura de mérito
$PbTe$	– telureto de chumbo
$PbSe$	– seleneto de chumbo
PbS	– sulfeto de chumbo
Bi_2Te_3	– telureto de bismuto
μ	– potencial químico
$\vec{\xi}$	– campo elétrico externo
I	– corrente elétrica
\vec{J}^Q	– densidade de corrente térmica
\vec{J}	– densidade de corrente elétrica
\vec{J}^N	– densidade de partículas
σ	– condutividade elétrica
κ	– condutividade térmica
k_B	– constante de Boltzmann
n	– concentração de portadores
P	– fator de potência
$1D$	– unidimensional
$2D$	– bidimensional
$3D$	– tridimensional
m^*	– massa efetiva
\hat{p}	– operador momento
H	– hamiltoniano
$N(E)$	– número de estados
$D(E)$	– densidade de estados
ψ	– função de onda
ϕ	– função de Bloch
ϵ	– energia
χ	– função envelope
S	– coeficiente Seebeck
Π	– coeficiente Peltier
η	– coeficiente Thomsom
k	– quase momento
T	– temperatura
ΔT	– variação da temperatura
∇T	– gradiente de temperatura
V	– potencial elétrico
ΔV	– diferença de potencial
h	– constante de Planck
\hbar	– $\frac{h}{2\pi}$

G	–	condutância
e	–	carga do elétron
η	–	coeficiente Thomsom
m	–	massa do elétron livre
\vec{v}	–	vetor velocidade
t	–	tempo
\vec{r}	–	vetor posição
τ	–	tempo de relaxação

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS	3
2.1 Termoeletricidade e suas aplicações	3
2.1.1 Fenômenos termoelétricos	3
2.1.2 Dispositivos termoelétricos	5
2.1.3 Materiais termoelétricos	7
2.2 Semicondutores IV-VI	9
2.3 Nanoestruturas semicondutoras VI-VI	10
2.4 Histórico dos principais resultados teóricos	13
3 MÉTODOS TEÓRICOS	17
3.1 Estrutura eletrônica	17
3.1.1 Método $k \cdot p$ e Modelo de Dimmock	17
3.1.2 Aproximação da massa efetiva	21
3.1.3 Função envelope e hamiltoniana efetiva	23
3.2 Transporte de carga	27
3.2.1 Transporte difusivo	27
3.2.2 Coeficientes termoelétricos	30
3.2.3 Transporte balístico	32
4 TRANSPORTE TERMOELÉTRICO EM LIGAS $Pb_{1-x}Sn_xTe$	37
4.1 Estrutura de bandas	37
4.2 Cálculo dos coeficientes de transporte	41
4.3 Efeito bipolar	44
4.4 Resultados	46
4.4.1 Tempo de relaxação	47
4.4.2 Potencial químico	47
4.4.3 Efeito bipolar	48
4.4.4 Variação da concentração de portadores	48
4.4.5 Variação no percentual de estanho	49
4.5 Conclusões	50

5	TRANSPORTE TERMOELÉTRICO EM FIOS QUÂNTICOS	
	IV-VI	63
5.1	Estrutura eletrônica	63
5.2	Fator de potência e ganho termoelétrico	66
5.3	Resultados	68
5.4	Conclusões	68
6	TRANSPORTE TERMOELÉTRICO EM SUPER-REDES IV-VI	71
6.1	Estrutura eletrônica	72
6.2	Coefficientes termoelétricos	77
6.2.1	Coefficientes termoelétricos no plano	78
6.2.2	Coefficientes termoelétricos fora do plano	80
6.3	Resultados	82
6.3.1	Coefficientes termoelétricos no plano	82
6.3.2	Coefficientes termoelétricos fora do plano	84
6.4	Conclusões	85
7	CONCLUSÕES FINAIS	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1 INTRODUÇÃO

A falta de combustíveis fósseis e as emissões de gases estufa demandam pesquisas em maneiras alternativas de conversão de energia térmica em elétrica. Nesse contexto, tem sido estudados conversores termoeletricos de estado sólido; esses conversores são construídos com materiais semicondutores tipo p e tipo n e são bidirecionais, ou seja, podem converter energia térmica em elétrica a partir de um gradiente de temperatura, nesse caso tem-se o efeito Seebeck, ou converter energia elétrica em um gradiente de temperatura o que envolve o efeito Peltier.

O uso destes dispositivos oferece vantagens em relação aos conversores de energia convencionais. Dentre essas vantagens pode-se destacar que, estes são dispositivos leves, compactos, duráveis (por não possuírem partes móveis), tem baixo nível de ruído e podem ser utilizados em sistemas sustentáveis de refrigeração por serem bidirecionais (PICHANUSAKORN; BANDARUP., 2010).

A principal desvantagem no uso desses dispositivos em escala industrial é a sua baixa eficiência em comparação com refrigeradores e geradores elétricos convencionais. Entretanto, existem áreas específicas de aplicação em que as vantagens dos termoeletricos sobressaem as desvantagens, dentre elas podem-se destacar: resfriamento de detectores infravermelhos e dispositivos optoeletrônicos e fontes de energia para naves espaciais, como o usado pela NASA na Voyager I e II e na missão Cassini a Saturno (SALES, 2001; DIMITRIEV; ZVYAGIN, 2010).

A resposta termoeletrica de um dispositivo está diretamente relacionada ao material utilizado na sua fabricação. Nesse sentido, há um interesse internacional crescente por novos materiais ou estruturas com alta resposta termoeletrica.

As principais maneiras de melhorar essa eficiência são: otimização da concentração de portadores (GOLDSMID, 2010b), otimização do tamanho do gap (SOFO; MAHAN, 1994), alterações na dopagem/composição do material (HEREMANS et al., 2008; GELBSTEIN et al., 2005) uso de materiais nanoestruturados (HICKS; DRESSELHAUS, 1993a; HICKS; DRESSELHAUS, 1993b; HEREMANS, 2005) e de nanocompósitos (MINGO; D.A., 2007; PICHANUSAKORN; BANDARUP., 2010)

Em particular, na década de 90, efeitos da dimensionalidade em nanoestruturas foram muito discutidos (HICKS; DRESSELHAUS, 1993a; HICKS; DRESSELHAUS, 1993b, 1993b; HICKS et al., 1996) entretanto um maior ganho de eficiência exige a fabricação de estruturas muito pequenas, o que é inviável atualmente (KIM et al.,

2009; COSTA; SILVA, 2011; BROIDO; REINECKE, 2000). Recentemente tem aumentado o interesse no estudo de novos materiais, como super-redes III-V e IV-VI, que possuem um coeficiente Seebeck anisotrópico, também chamado termoelétricos transversos (GOLDSMID, 2010a; ZHOU et al., 2013); neste caso o fluxo térmico e elétrico são perpendiculares entre si.

Dentre os semicondutores mais estudados destacam-se os sais de chumbo (PbTe, PbS, PbSe) e suas ligas, que possuem uma alta eficiência termoelétrica enquanto materiais de dimensões volumétricas (*bulk*). Apesar do grande interesse tecnológico envolvido no estudo de propriedades termoelétricas dos IV-VI, ainda não existem bons acordos entre teoria e experimento que permitam concluir quais são os principais fatores que influenciam na resposta termoelétrica destes materiais.

Este trabalho apresenta um estudo teórico das propriedades termoelétricas de ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$, fios quânticos e super-redes de PbTe. Essas estruturas são estudadas, teórico e experimentalmente, no LAS (Laboratório Associado de Sensores e Materiais) e o presente estudo contribui para o desenvolvimento de elementos termoelétricos para uso em satélites.

Esta tese está organizada em 7 capítulos, sendo o primeiro deles a introdução.

No capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos da termoeletricidade e da física dos semicondutores IV-VI e suas nanoestruturas.

No capítulo 3 são apresentados os métodos teóricos para o cálculo da estrutura de bandas e coeficientes de transporte.

Nos capítulos 4,5, e 6 são apresentados os resultados para os seguintes problemas específicos, respectivamente:

- os coeficientes termoelétricos de ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da variação da temperatura, concentração de portadores e percentual de estanho;
- efeitos da dimensionalidade de fios quânticos de PbTe na resposta termoelétrica;
- alterações na resposta termoelétrica devido à anisotropia de super-redes IV-VI.

O trabalho é finalizado no capítulo 7 com as conclusões gerais obtidas a partir das discussões realizadas nos capítulos 4,5 e 6.

2 FUNDAMENTOS

Nesta seção são tratados os fundamentos teóricos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. São apresentados conceitos de termoeletricidade e de física de semicondutores IV-VI e suas nanoestruturas.

2.1 Termoeletricidade e suas aplicações

2.1.1 Fenômenos termoelétricos

Efeitos termoelétricos são fenômenos que associam fluxo de calor com corrente elétrica (CALLEN, 1985; MACDONALD, 1962) (calor diretamente convertido em eletricidade); esses efeitos podem ser aplicados na construção de conversores de energia usando-se uma classe de materiais conhecidos como materiais termoelétricos (MINNICH et al., 2009). O interesse científico nessa área é crescente, sobretudo devido à necessidade atual de obtenção de fontes alternativas de energia.

Existem três tipos de efeitos termoelétricos: efeito Seebeck, efeito Peltier e efeito Thomson, conforme esquematizado na Figura 2.1. O primeiro deles ocorre quando há o surgimento de uma diferença de potencial em um circuito aberto formado por dois materiais distintos devido à diferença de temperatura nas junções. Esse efeito foi observado pela primeira vez por T.J. Seebeck em 1821. Também conhecido como potência termoelétrica, o coeficiente Seebeck (S_{ab}) é representado pela equação (GOLDSMID, 2010b):

$$S_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (2.1)$$

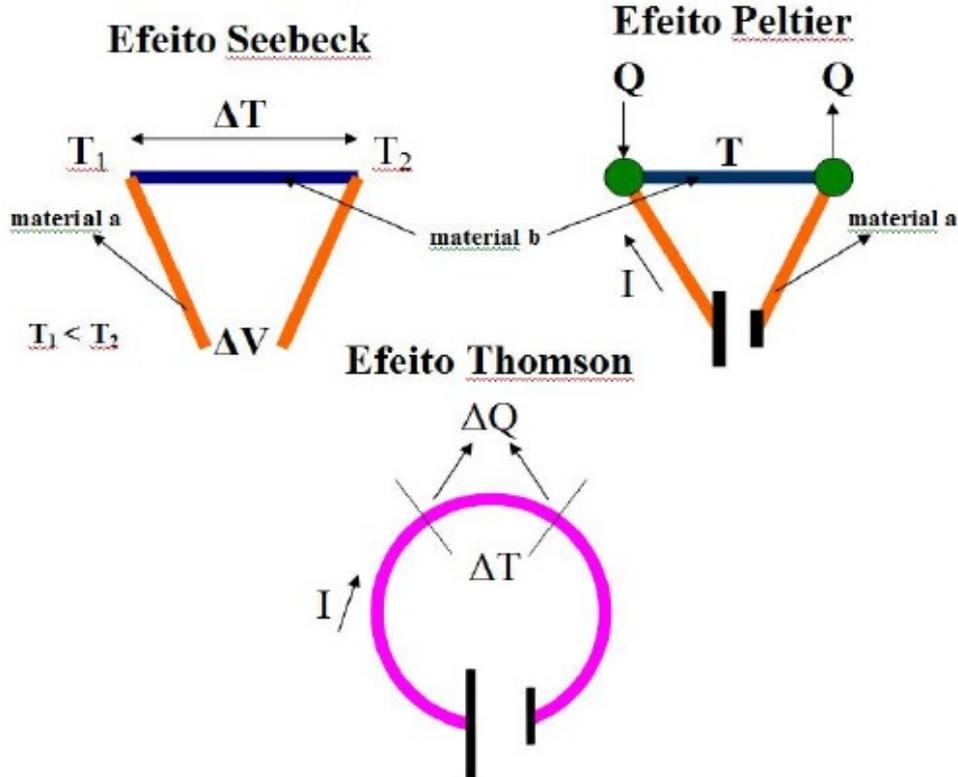
onde, a e b indicam os materiais, ΔV é a diferença de potencial entre as extremidades livres e ΔT é a diferença de temperatura entre as junções.

Quando uma corrente elétrica (I) passa por um circuito fechado formado por dois materiais distintos, uma das junções absorve calor enquanto a outra libera, esse é o chamado efeito Peltier (Π_{ab}) descoberto em 1834 por Jean Peltier, cujo coeficiente é dado pela equação (GOLDSMID, 2010b; NOLAS et al., 2010):

$$\Pi_{ab} = \frac{Q}{I}, \quad (2.2)$$

onde Q é a taxa de aquecimento ou resfriamento nas junções.

Figura 2.1 - Esquema dos efeitos Seebeck, Peltier e Thomson



O calor produzido é representado por Q e sua variação por ΔQ ; T , T_1 e T_2 , representam as temperaturas dos materiais e sua variação por ΔT ; ΔV representa a diferença de potencial e I a corrente elétrica.

Fonte: Adaptado de Goldsmid (1960).

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 Macdonald (1962):

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{J^2}{\sigma} - \eta J \frac{dT}{dx}. \quad (2.3)$$

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

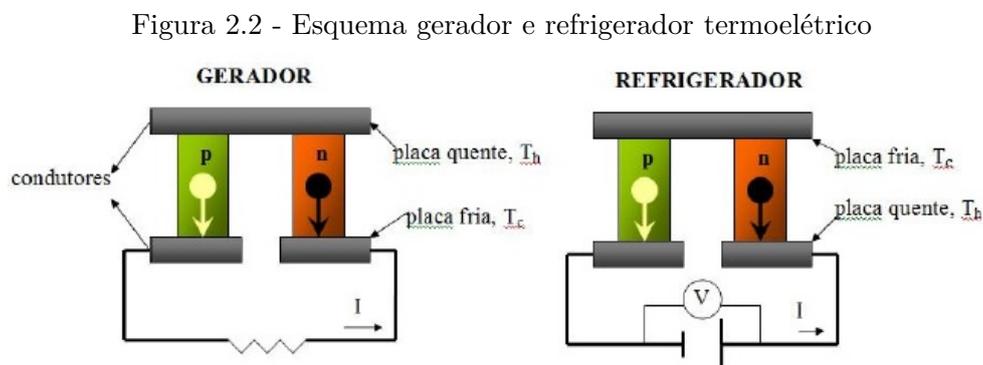
segundo termo é proporcional à densidade de corrente e ao gradiente de temperatura, este termo representa o calor cedido ou absorvido (de modo reversível) devido ao efeito termoelétrico. O sinal depende do sentido relativo da corrente elétrica e do gradiente de temperatura. O coeficiente η é conhecido como calor (ou coeficiente) de Thomson, e depende apenas do material e da temperatura (GOLDSMID, 1964; GOLDSMID, 2010b).

Neste trabalho é calculado o coeficiente Seebeck em ligas e nanoestruturas de semicondutores IV-VI.

2.1.2 Dispositivos termoelétricos

Apesar do presente estudo ser focado em materiais para aplicações termoelétricas, é interessante compreender o funcionamento básico de conversores de energia termoelétrica.

A tecnologia envolvida nestes dispositivos é totalmente ligada ao estado sólido, pois esses elementos são compostos por semicondutores tipo-n e tipo-p, isso torna os sistemas termoelétricos simples quando comparados aos sistemas de conversão de energia convencionais (HEREMANS, 2005; HILLHOUSE; TUOMINEN, 2001). Na Figura 2.2, 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 (WINDER et al., 1996).



Fonte: Adaptado de Chen e Shakouri (2002).

No refrigerador termoelétrico ocorre o efeito Peltier, nesse caso os elétrons no semiconductor tipo-n e os buracos no semiconductor tipo-p, retiram calor das junções metal-semiconductor 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 (HILLHOUSE; TUOMINEN, 2001; CHEN; SHAKOURI, 2002). 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 (SALES, 2001).

Apesar das vantagens apresentadas, ainda existem problemas na aplicabilidade desses sistemas, pois eles apresentam baixa eficiência, quando são comparados com os equivalentes mecânicos (HEREMANS, 2005).

Em geral, a eficiência de um dispositivo termoelétrico é determinada por um parâmetro característico do material termoelétrico que leva em consideração o coeficiente Seebeck S (equação 2.1), a condutividade elétrica σ e a condutividade térmica κ . Este parâmetro é chamado figura de mérito e é dado pela equação (HILLHOUSE; TUOMINEN, 2001):

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}; \quad (2.4)$$

Z é usualmente multiplicado pela temperatura média T para que a eficiência seja dada por um número adimensional ZT (HEREMANS, 2005).

Quanto maior o valor desta figura de mérito (ZT), maior é a eficiência do material termoelétrico. Existe uma grande dificuldade na otimização do seu valor, 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.

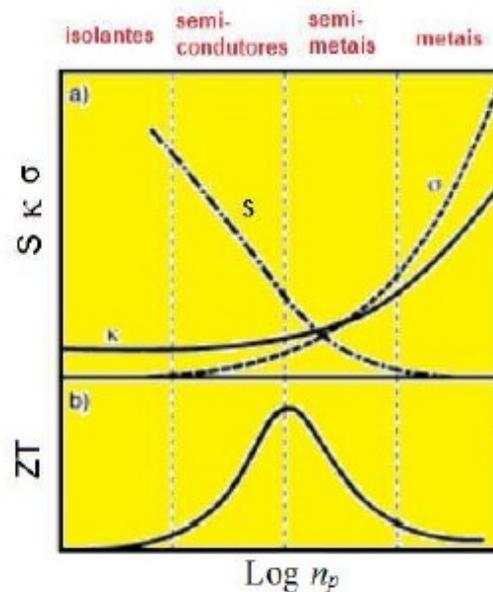
2.1.3 Materiais termoelétricos

Em geral, materiais semicondutores apresentam melhores valores de figura de mérito ZT quando comparados aos metais (GOLDSMID, 1960). Numa primeira análise, pode-se afirmar que a razão para isso se deve à Lei de Wiedemann-Franz, a qual

estabelece que a razão entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica é a mesma para todos os metais a uma dada temperatura. Desse modo, a observação da Equação 2.4 leva à conclusão de que, no caso dos metais, um valor elevado de coeficiente Seebeck determina uma maior eficiência termoelétrica, entretanto a maximização da figura de mérito não é tão simples e deve levar em consideração a análise conjunta da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e condutividade térmica (DATTA, 2012).

A vantagem no uso de semicondutores como materiais termoelétricos pode ser visualizada por meio da Figura 2.3 que mostra as variações de S , σ e κ em função da concentração de portadores para isolantes, semicondutores, semi-metais e metais.

Figura 2.3 - Variação de S , σ , κ e Z em função da concentração de portadores



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 Winder et al. (1996).

Os parâmetros envolvidos na Equação 2.4 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/ cm^3 e nos metais são cerca de 10^{22} portadores/ cm^3 . Os maiores valores de ZT são obtidos para concentrações de portadores na faixa de 10^{18} e $10^{21}cm^{-3}$ (WINDER et al., 1996; AN, 1998).

Para que um módulo termoelétrico tenha uma eficiência comparável aos sistemas mecânicos equivalentes dever-se-ia ter ZT aproximadamente igual à 3, à temperatura ambiente (SALES, 2001; GELBSTEIN et al., 2005). 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 (HEREMANS et al., 2008; GELBSTEIN et al., 2005; HEREMANS J.P.AND THRUSH; MORELLI, 2004; HILLHOUSE; TUOMINEN, 2001). Outra área de pesquisa que apresenta grandes possibilidades na melhoria da resposta termoelétrica desses materiais são as nanoestruturas semicondutoras (HICKS; DRESSELHAUS, 1993a; HICKS; DRESSELHAUS, 1993b; HICKS et al., 1993; HEREMANS, 2005; HARMAN et al., 1996; HICKS et al., 1996; KOGA T.AND HARMAN et al., 1999; KOGA et al., 2000; HEREMANS J.P.AND THRUSH; MORELLI, 2004; COSTA; SILVA, 2010b).

Conforme visto na Figura 2.3 o máximo da figura de mérito está na transição entre semicondutores e semimetais. Nesta faixa de concentração estão localizados os semicondutores de gap estreito também conhecidos como semicondutores metálicos.

2.2 Semicondutores IV-VI

Dentre os semicondutores de gap estreito, os compostos IV-VI, também conhecidos como sais de chumbo ($PbTe$, PbS e $PbSe$) destacam-se pelas aplicações em geradores e detectores de radiação infravermelha, em tecnologias de lasers e em aplicações termoelétricas (ELIZONDO et al., 2009; LÉON, 1994).

Além do gap estreito, outras propriedades desses materiais merecem destaque: 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 $(\frac{1}{2}00)$ (ELIZONDO et al., 2009; MORENO, 2008; LÉON, 1994), conforme mostrado na Figura 2.4.

A primeira zona de Brillouin de uma FCC é o octaedro truncado (vide Figura 2.4).

Figura 2.4 - Estrutura cristalina do NaCl e primeira zona de Brillouin de uma FCC

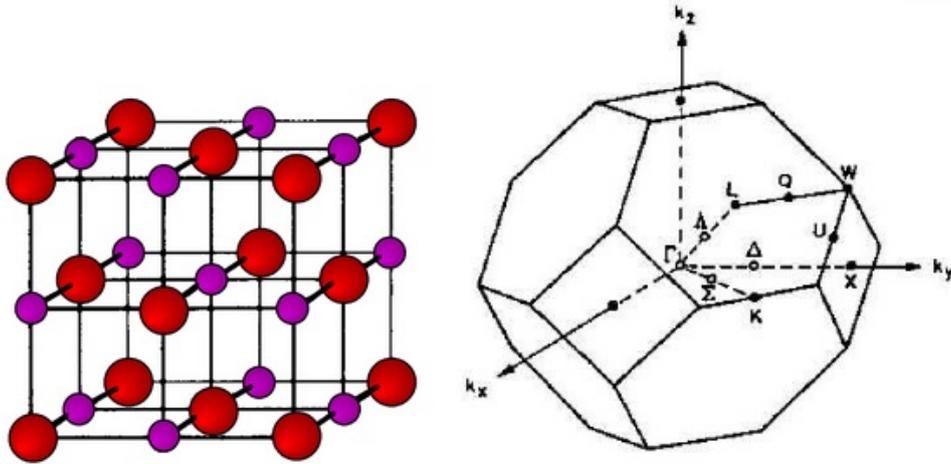


Imagem à esquerda: célula unitária do NaCl. As esferas roxas representam os íons de sódio e as esferas vermelhas representam os íons de cloro. Imagem à direita: primeira zona de Brillouin de uma FCC, com pontos e linhas.

Fonte: Adaptado de Barron, A.R. and Smith, C. (2014), Léon (1994).

Os semicondutores IV-VI possuem gap direto com os extremos das bandas de valência e banda de condução localizados no ponto L da primeira zona de Brillouin. As superfícies de energia constante são quatro elipsóides degenerados com seus eixos principais orientados ao longo das direções [111], o que reflete a anisotropia das massas efetivas dos portadores nesses materiais. A existência de uma simetria entre as bandas de valência e banda de condução faz com as massas efetivas do elétron e buraco possuam valores próximos. Além disso, o fato dos IV-VI possuírem uma relação de dispersão energia momento não parabólica e gap estreito resulta em valores de massa efetiva pequenos tanto para elétrons como para buracos (ELIZONDO et al., 2009).

Quando comparados a outros semicondutores, os IV-VI apresentam peculiaridades, 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 (LÉON, 1994).

A estrutura de bandas com muitos vales e a anisotropia das superfícies de Fermi causam efeitos bem distintos e interessantes dos níveis confinados em estruturas quânticas baseadas nesses materiais (MORENO, 2008).

Com relação às aplicações termoelétricas o $PbTe$ têm sido muito estudado por possuir

uma baixa condutividade térmica ($0,0017Wcm^{-1}K^{-1}$ a 300K) (GELBSTEIN et al., 2005) e um valor relativamente alto de figura de mérito (ZT_{max} aproximadamente igual a 0,36 a 300 K)(AN, 1998).

2.3 Nanoestruturas semicondutoras VI-VI

Os materiais nanoestruturados são todos aqueles que apresentam, pelo menos em uma dimensão, tamanho da ordem de nanômetros ($10^{-9}m$). Quando mais de um material semicondutor compõem a nanoestrutura, esta passa a ser chamada heteroestrutura (DAVIES, 1998).

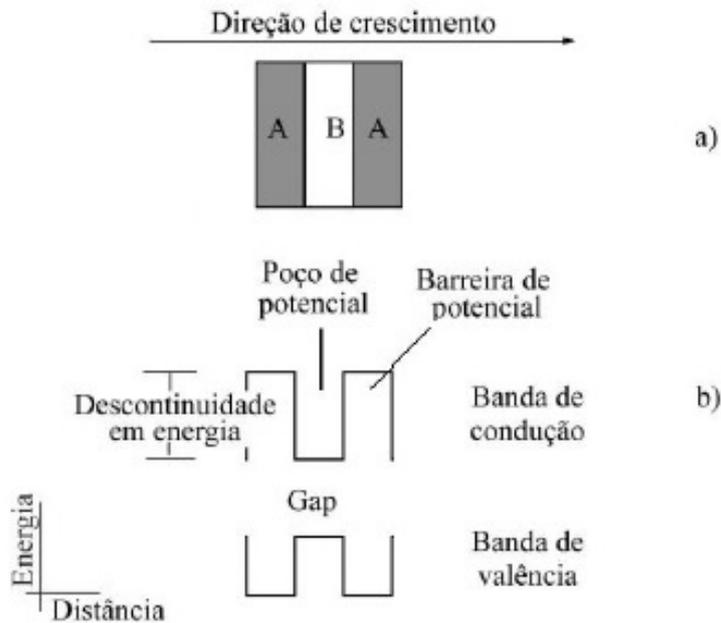
Uma grande variedade de dispositivos ópticos e eletrônicos é fabricada a partir de heteroestruturas, suas interfaces devem ter alta qualidade, para tanto, as estruturas cristalinas dos dois materiais devem combinar e a interface não deve ser contaminada por impurezas. Importantes efeitos de confinamento 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 (DAVIES, 1998).

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 (IBACH; LUTH, 1996; CHIQUITO; LANCIOTTI, 2004). Um exemplo de heteroestrutura crescida com uso dessas técnicas é o chamado poço quântico que é formado pelo crescimento ordenado de camadas semicondutoras com gaps diferentes como esquematizado na Figura 2.5; nesta figura está indicada a direção de crescimento, que em geral é paralela a uma das principais direções cristalográficas do material de ordenamento volumétrico (*bulk*); neste caso há o confinamento em uma direção e portanto, elétrons e buracos têm duas dimensões de movimento livre (DAVIES, 1998).

Quando os confinamentos ocorrem em duas ou três direções, tem-se respectivamente, os chamados fio quântico e pontos quânticos. Os fios quânticos são fabricados pelo processo de litografia, que consiste basicamente em moldar de alguma forma a superfície plana de uma amostra cristalina, e os pontos quânticos são fabricados por meio da utilização de padrões autoorganizados que podem ocorrer durante o crescimento

epitaxial (SUELA, 2007).

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 Chiquito e Lanciotti (2004).

Com relação aos compostos compostos IV-VI, o fato de possuírem bandas de valência e de condução quase simétricas e altas constantes dielétricas, resulta em um bom confinamento tanto para elétrons como para buracos em estruturas de baixa dimensionalidade. Além disso, a simetria especular cria a expectativa de efeitos quânticos semelhantes nas bandas de valência e condução (ELIZONDO et al., 2009; ABRAMOF et al., 2001; BAUER; KRIECHBAUM, 1987).

Em sistemas de baixa dimensionalidade orientados ao longo da direção [100], a estrutura de quatro vales degenerados no ponto L permanece apesar do aumento do confinamento quântico, enquanto quando orientados, nas direções [110] e [111] ocorrem alterações na degenerescência (ELIZONDO et al., 2009).

Com respeito à resposta termoelétrica, foram observados aumentos nos valores de figura de mérito em nanoestruturas de $PbTe$ e outros materiais semicondutores

(LIN, 2003). 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 (HEREMANS, 2005). 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.

Na prática a alteração da dimensionalidade por si só, não garante materiais termoelétricos mais eficientes, já que para um aumento significativo de ZT , a escala de comprimento característico deve ser muito pequena o que inviabilizaria a fabricação dessas heteroestruturas. Outros fatores como estrutura de bandas, tensão do material e orientação cristalina devem ser considerados (KIM et al., 2009; COSTA; SILVA, 2011). No Capítulo 5 é discutido o aumento da resposta termoelétrica em um nanofio quadrado de PbTe em comparação a um *bulk* finito, levando em consideração o tamanho do fio e seu empacotamento dentro do *bulk* finito.

Estudos mais recentes demonstram vantagens práticas na produção de efeitos termoelétricos onde o fluxo térmico e elétrico são perpendiculares entre si, isso ocorre em materiais que possuem coeficiente Seebeck anisotrópico. O chamado efeito termoelétrico transversal possibilita, por exemplo, a realização de infinitos estágios de refrigeração usando um único pedaço de material (GOLDSMID, 2010a) e também aplicações em baixas temperaturas (ZHOU et al., 2013). Super-redes semicondutoras apresentam possibilidades de aplicação nesta área por serem estruturas anisotrópicas, no Capítulo 6 é discutida a influência da anisotropia de super-redes IV-VI na resposta termoelétrica.

2.4 Histórico dos principais resultados teóricos

Dentre os principais resultados teóricos podem-se destacar os obtidos por Hicks e Dresselhaus (1993a), Hicks e Dresselhaus (1993b), Hicks et al. (1993) e Hicks et al. (1996) no estudo de fios e poços quânticos. Nestes trabalhos, foi proposto um modelo no qual são utilizadas bandas parabólicas de energia e aproximação de tempo de

relaxação constante. Os resultados 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.

Mais tarde, Sun et al. (1999) propõem um modelo 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 $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$, onde foram considerados efeitos de não parabolicidade e anisotropia das superfícies de energia constante, os resultados teóricos obtidos concordaram com os resultados experimentais (KOGA T.AND HARMAN et al., 1999). Em outro trabalho, Lin e Dresselhaus (2003) propõem 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 (1994) 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 a largura dos poços, isto é, aumentando o confinamento, em comparação com as dimensões volumétricas, a figura de mérito inicialmente cresce até atingir um valor máximo e depois diminui. Resultados semelhantes foram obtidos por Broido e Reinecke (1995b), Broido e Reinecke (1995a) e Broido e Reinecke (1995c).

De uma forma geral, foi observado que para períodos grandes a figura de mérito apresenta valores menores que nas dimensões volumétricas. Ainda no estudo de super-redes e poços quânticos, Ishida et al. (2009b) propuseram um modelo para o cálculo do coeficiente Seebeck de super-redes de $EuTe/PbTe$, onde usaram a solução da equação de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação e no cálculo da estrutura de bandas. Eles, também, consideraram a não parabolicidade e anisotropia das massas, entretanto o tratamento dos múltiplos vales não foi considerado. Broido e Reinecke (1997), Broido e Reinecke (2000), Broido e Reinecke (2001) propuseram 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 (2008), no qual foram estudadas as propriedades termoelétricas de fio quântico de Bi_2Te_3 . No

cálculo da estrutura eletrônica foi considerado 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 Dresselhaus \(2000\)](#) para fios quânticos de Bismuto.

Os resultados teóricos mais recentes, com relação à super-redes e poços quânticos de semicondutores, são os obtidos por [Ishida et al. \(2009a\)](#), [Ishida et al. \(2009b\)](#), [Ishida et al. \(2011\)](#) e [Lung e Marinescu \(2011\)](#).

[Ishida et al. \(2009a\)](#), [Ishida et al. \(2009b\)](#), [Ishida et al. \(2011\)](#) calcularam os coeficientes termoelétricos, considerando a solução da equação de Boltzmann, e os efeitos de não parabolicidade e anisotropia das massas em super-redes de $EuTe/PbTe[001]$. Estes resultados demonstraram um aumento no coeficiente Seebeck em relação ao material de dimensões volumétricas (*bulk*).

[Lung e Marinescu \(2011\)](#) estudaram o coeficiente Seebeck em super-redes semicondutoras com inclusão de nanopartículas. Foi discutido o coeficiente Seebeck ao longo da direção de crescimento (z) da super-rede calculado dentro do modelo semiclássico, com um tempo de relaxação dependente da energia e de z com estrutura de bandas obtidas dentro da aproximação de primeiros vizinhos (*tight binding*).

Com relação às dimensões volumétricas (*bulk*), [Bilc et al. \(2006\)](#) apresentaram resultados para o $PbTe$ tipo n dentro do modelo semiclássico, considerando anisotropia das massas e não parabolicidade. Neste artigo, foram comparados resultados da figura de mérito para $PbTe$ e sistemas $AgPb_mSbTe_{2+m}$, conhecidos como compostos termoelétricos quaternários (LAST-m). O composto quaternário apresentou maiores valores de figura de mérito. Outro resultado recente foi apresentado por [Goldsmid \(2012\)](#), que estudou os efeitos dos níveis de impureza em materiais termoelétricos, utilizando o modelo semiclássico e bandas parabólicas. Seus cálculos demonstraram que o nível de impureza traz pouco benefício para o fator de potência e quando este nível está próximo ao fundo da banda principal ele pode ser significativamente reduzido.

Recentemente, tem aumentado o interesse no estudo do efeito termoelétrico transversal (quando o fluxo térmico e elétrico são perpendiculares entre si) em super-redes III-V e IV-VI. Estas estruturas apresentam possibilidades de aplicação em baixas temperaturas ([ZHOU et al., 2013](#)) e construção de dispositivos termoelétricos com um único tipo de material ([GOLDSMID, 2010a](#))

Pode-se notar que existe uma investigação crescente na busca de materiais com melhor resposta termoelétrica, apesar disso ainda não foi apresentado um modelo geral para os semicondutores IV-VI e suas nanoestruturas que descreva de modo realístico a influência dos efeitos dos múltiplos vales, anisotropia das massas e não parabolicidade nas suas propriedades termoelétricas.

3 MÉTODOS TEÓRICOS

Nesta seção, são apresentadas as aproximações e métodos teóricos utilizados neste trabalho. Na subseção, estrutura eletrônica são abordados: método $k \cdot p$, aproximação da massa efetiva e função envelope e na subseção transporte de carga é apresentado tanto o modelo difusivo (equação de Boltzmann) quanto o modelo balístico (formalismo de Landauer).

3.1 Estrutura eletrônica

Nesta parte do trabalho, são descritos os fundamentos teóricos envolvidos no método $k \cdot p$ e também na aproximação da massa efetiva e função envelope.

3.1.1 Método $k \cdot p$ e Modelo de Dimmock

O $k \cdot p$ é um método semi-empírico utilizado para calcular a estrutura de bandas. A principal vantagem do seu uso é formular, de maneira simples e analítica, um sistema semiconductor utilizando parâmetros experimentais obtidos por meio de caracterizações ópticas dos materiais. O método resolve a equação Schrodinger de um elétron num potencial cristalino dentro das seguintes aproximações (MARDER, 2010; IHN, 2010):

- aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação surge do fato das massas dos núcleos serem muito maiores que a massa dos elétrons ($M_{\text{núcleo}} \simeq 10^3 M_{\text{elétron}}$), isto é, os núcleos se movem mais lentamente que os elétrons e, do ponto de vista dos elétrons, podem ser considerados fixos, podendo desacoplar os movimentos, nuclear e eletrônico.
- aproximação de Hartree. Nesta aproximação 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.

A Equação de Schrodinger para um elétron livre de massa m , num potencial cristalino $V(\vec{r})$ é dada por:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi \quad (3.1)$$

onde \hat{p} representa o operador momento linear ($-i\hbar\nabla$), ψ é a função de onda e E é a energia do estado eletrônico.

Considerando-se um cristal perfeito, isto é, 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 a rede de Bravais as auto-funções do elétron são as funções de Bloch (DAVIES, 1998).

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.2)$$

onde n é o índice da banda, \vec{k} é o quase-momento e $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$.

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

$$H_{\vec{k}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.3)$$

onde,

$$H_{\vec{k}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}^2 \cdot \hat{p} + \frac{\hbar^2 \vec{k}}{2m} + V(\vec{r}) \equiv H_{\vec{k}\cdot\hat{p}}. \quad (3.4)$$

O termo $\vec{k} \cdot \hat{p}$ dá origem ao nome do modelo desenvolvido por Luttinger e Kane (KANE, 1957).

Considerando-se k_0 o ponto onde ocorre os extremos das bandas de valência e banda de condução em semicondutores com gap direto, em $\vec{k} = \vec{k}_0$, a Equação 3.3 é dada por:

$$H_{\vec{k}_0} u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}_0) u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r}), \quad (3.5)$$

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

$$H_{\vec{k}_0} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k}_0^2 \cdot \hat{p} + \frac{\hbar^2 \vec{k}_0}{2m} + V(\vec{r}). \quad (3.6)$$

A estrutura de bandas será dada pela solução da Equação de auto-valores 3.5, sendo a relação de dispersão obtida extrapolando-se a energia para valores de \vec{k} próximos a \vec{k}_0 , conhecendo as funções de Bloch apenas em \vec{k}_0 .

Quando $\vec{k} \neq \vec{k}_0$, surge o termo de interação entre as bandas $H_{n,\vec{k}}$, assim a equação de auto-valores é dada por:

$$[H_{\vec{k}_0} + H_{n,\vec{k}}]u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.7)$$

onde,

$$H_{n,\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} - \vec{k}_0)^2 + \frac{\hbar}{m}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \hat{p}. \quad (3.8)$$

Em problemas práticos não são utilizadas todas as bandas de energia e o hamiltoniano $H_{\vec{k},\vec{p}}$ é truncado em um número limitado de bandas, sendo representado matricialmente utilizando-se uma expansão de funções periódicas $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ em termos das auto-funções $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ do hamiltoniano $H_{\vec{k}_0}$.

Os cálculos efetuados nesta tese são baseados no modelo de duas bandas, conhecido como modelo de Dimmock (DIMMOCK, 1971) que é equivalente ao modelo de Kane (KANE, 1957) para os semicondutores III-V.

Considerando a origem do espaço \vec{k} em k_0 nas Equações 3.6 e 3.8 o hamiltoniano é dado por:

$$H = H_0 + \frac{\hbar^2}{2m}\vec{k}^2 + \frac{\hbar}{m} \cdot \hat{p} \cdot \vec{k}_0, \quad (3.9)$$

onde,

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (3.10)$$

As funções de Bloch formam um conjunto completo e ortogonal de auto-funções da equação de Schrödinger. Escrevendo-se $u_{n,\vec{k}}$ para duas bandas,

$$u_{2,\vec{k}} = au_1 + bu_2, \quad (3.11)$$

os elementos de matriz do hamiltoniano em termos da Equação 3.11 é dado por:

$$H_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} \langle u_1 | H | u_1 \rangle & \langle u_1 | H | u_2 \rangle \\ \langle u_2 | H | u_1 \rangle & \langle u_2 | H | u_2 \rangle \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Resolvendo os elementos de matriz, tem-se:

$$\begin{aligned} \langle u_1 | H | u_1 \rangle &= E_1 + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \hat{p} \\ \langle u_1 | H | u_2 \rangle &= \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \langle u_1 | \hat{p} | u_2 \rangle \\ \langle u_2 | H | u_1 \rangle &= \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \langle u_2 | \hat{p} | u_1 \rangle \\ \langle u_2 | H | u_2 \rangle &= E_2 + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \hat{p} \end{aligned}. \quad (3.13)$$

Para pequenos valores de \vec{k} o termo cinético $\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ torna-se desprezível. Definindo-se o parâmetro $P \equiv \langle u_2 | \frac{\hbar}{m} \hat{p} | u_1 \rangle = \langle u_1 | \frac{\hbar}{m} \hat{p} | u_2 \rangle$, a Matriz 3.12 é dada por:

$$H_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} E_1 & kP \\ kP & E_2 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Esse é um resultado muito importante, pois é a partir dele que é obtida a hamiltoniana efetiva utilizada no cálculo das nanoestruturas semicondutoras IV-VI.

Considerando-se a origem do sistema no fundo da banda de condução, a Hamiltoniana 3.14 aplicada em 3.11 resulta na seguinte equação de auto-valores:

$$\begin{pmatrix} 0 & kP \\ kP & -E_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

Para a solução de 3.15 é feito $\det(H - E) = 0$, que resulta em:

$$E = -\frac{E_g}{2} \pm \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + k^2 P^2}. \quad (3.16)$$

Essa é a relação de dispersão para o material de dimensões volumétricas (*bulk*) dentro do modelo $k \cdot p$ de duas bandas.

3.1.2 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. A equação da massa efetiva, derivada a seguir, é baseada em Davies (1998).

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

$$\left[H_0 + V_{\text{imp}} \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3.17)$$

onde H_0 é a hamiltoniana para o cristal perfeito e V_{imp} é a contribuição adicional devido a presença de uma impureza.

Considerando-se uma dimensão, a Equação 3.17 para um cristal é dada por:

$$H_0\phi_{nk}(x) = \epsilon_n\phi_{nk}(x), \quad (3.18)$$

onde $\phi_{nk}(x)$ são as funções de Bloch dadas por:

$$\phi_{nk}(x) = u_{nk}(x)e^{ikx}. \quad (3.19)$$

Essas funções formam uma base completa, assim a função de onda perturbada $\psi(x)$ de um sistema com impureza pode ser expandida em termos de $\phi_{nk}(x)$, como segue:

$$\psi(x) = \sum_n \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \bar{\chi}(k)\phi_{nk} \frac{dk}{2\pi}, \quad (3.20)$$

onde $\bar{\chi}(k)$ 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 .

Considerando que a Equação 3.19 varia muito pouco com k em pequenas regiões do espaço, pode-se escrever:

$$\phi_{nk}(x) \approx u_{n0}(x)e^{ikx} = \phi_{nk}(x)e^{ikx} . \quad (3.21)$$

Utilizando a Equação 3.21 em 3.20 na aproximação para uma banda, ou seja, incluindo na base apenas estados de uma mesma banda n , obtém-se:

$$\psi(x) \approx \phi_{n0}(x) \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \bar{\chi}(k)e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = \phi_{n0}\chi(x) . \quad (3.22)$$

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:

$$H_0\psi(x) = H_0 \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \bar{\chi}(k)\phi_{nk}(x) \frac{dk}{2\pi} = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \bar{\chi}(k)\epsilon_n(k)\phi_{nk}(x) \approx \phi_{n0} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \epsilon_n(k)e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} . \quad (3.23)$$

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

$$\epsilon_n(k) = \sum_m a_m k^m , \quad (3.24)$$

a Equação 3.23 fica:

$$H_0\psi(x) \approx \phi_{n0} \sum_m a_m \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \bar{\chi}(k)k^m e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} , \quad (3.25)$$

A transformada de uma derivada é:

$$\int \frac{df(x)}{dx} e^{-ikx} dx = ik \int f(x)e^{-ikx} = ik\bar{f}(k) . \quad (3.26)$$

A transformada de Fourier inversa de $\bar{f}(k)$ é $-idf(x)/dx$, generalizando, a transformada inversa de $k^m \bar{f}(k)$ é $(-id/dx)^m f(x)$. Assim, a Equação 3.25 pode ser escrita como:

$$H_0\psi(x) \approx \phi_{n0}(x) \sum_m a_m \left(-i \frac{d}{dx}\right)^m \chi \equiv \phi_{n0}(x) \epsilon_n \left(-i \frac{d}{dx}\right) \chi(x). \quad (3.27)$$

Substituindo a Equação 3.27 na Equação 3.17, a chamada equação da massa efetiva é obtida:

$$\left[\epsilon_n \left(-i \frac{d}{dx}\right) + V_{\text{imp}}(x) \right] \chi(x) = E\chi(x). \quad (3.28)$$

Generalizando para três dimensões 3.28 fica:

$$\left[\epsilon_n (-i\nabla) + V_{\text{imp}}(\vec{r}) \right] \chi(\vec{r}) = E\chi(\vec{r}). \quad (3.29)$$

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

$$\epsilon_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (3.30)$$

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 3.29 é usada quando se trata da aproximação de uma banda. Quando há mais de uma banda a hamiltoniana é dada por uma matriz; o número de termos dessa matriz vai depender do número de bandas considerado.

3.1.3 Função envelope e hamiltoniana efetiva

Ao aplicar a aproximação da massa efetiva em heteroestruturas deve-se observar com mais atenção o fato da função de onda ser a combinação da função de Bloch do extremo local da banda com a função envelope (Equação 3.22).

Assumindo-se o parâmetro $P \equiv \langle u_2 | \frac{\hbar}{m} \hat{p} | u_1 \rangle = \langle u_1 | \frac{\hbar}{m} \hat{p} | u_2 \rangle$ (definido na Seção 3.1.1)

constante e as funções de Bloch iguais nos dois materiais, são aplicáveis as seguintes condições de contorno na região da interface $z = 0$ (DAVIES, 1998):

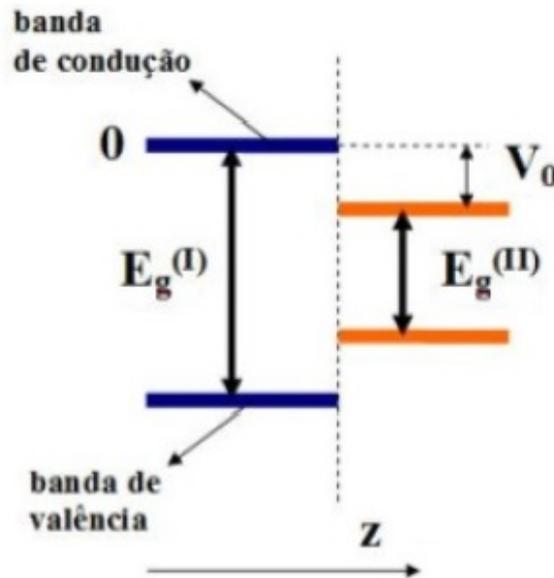
$$\chi(0_A) = \chi(0_B) \quad , \quad \frac{1}{m_A} \frac{d\chi(z)}{dz} \Big|_{z=0_A} = \frac{1}{m_B} \frac{d\chi(z)}{dz} \Big|_{z=0_B} . \quad (3.31)$$

É importante notar que, considerando-se que a derivada é essencialmente o operador momento, a Equação 3.31 requer que a velocidade seja a mesma em ambos os lados.

Neste trabalho, para a obtenção da hamiltoniana efetiva usada no cálculo da estrutura de bandas de heteroestruturas, o problema de duas bandas é tratado com dois estados de spin. A auto-função correspondente é dada pela soma dos termos da banda de valência e de condução.

Para o desenvolvimento do cálculo da hamiltoniana efetiva será considerada uma heteroestrutura (ou nanoestrutura) semicondutora crescida na direção z , conforme ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - 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.

Fonte: Costa (2010).

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:

$$E_c(z) = \begin{cases} 0, & \text{material I} \\ -V_0, & \text{material II} \end{cases}, E_v(z) = \begin{cases} -E_g^{(I)}, & \text{material I} \\ -E_g^{(II)} - V_0, & \text{material II} \end{cases}. \quad (3.32)$$

No modelo de duas bandas a função de onda pode ser escrita como:

$$\psi(z) = \chi_c(z)\phi_c + \chi_v(z)\phi_v, \quad (3.33)$$

onde $\chi_c(z)$ e $\chi_v(z)$ são, respectivamente, as funções envelope das bandas de condução e valência e ϕ_c e ϕ_v as respectivas funções de Bloch.

A partir da hamiltoniana do *bulk* 3.14 obtida na Seção 3.1.1, é escrita a Hamiltonina Efetiva 3.34 da nanoestrutura representada na Figura 3.1.

$$H_{eff} = \begin{pmatrix} E_c(z) & P\left(-i\frac{d}{dz}\right) \\ P\left(-i\frac{d}{dz}\right) & E_v(z) \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

onde $-id/dz \equiv \hat{k}_z$.

Aplicando-se a hamiltoniana na função de onda ($H\psi = E\psi$) a seguinte equação de auto-valores é obtida:

$$\begin{pmatrix} E_c(z) & P\hat{k}_z \\ P\hat{k}_z & E_v(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_c(z) \\ \chi_v(z) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \chi_c(z) \\ \chi_v(z) \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

O sistema de equações a ser resolvido é:

$$\begin{cases} [E_c(z) - E]\chi_c(z) + P\hat{k}_z\chi_v(z) = 0 \\ P\hat{k}_z\chi_c(z) + [E_v(z) - E]\chi_v(z) = 0 \end{cases}. \quad (3.36)$$

Explicitando $\chi_v(z)$ na segunda Equação do Sistema 3.36, obtém-se:

$$\chi_v(z) = -\frac{P\hat{k}_z\chi_c(z)}{[E_v(z) - E]}. \quad (3.37)$$

Substituindo a Equação 3.37 na primeira Equação de 3.36, obtém-se:

$$[E_c(z) - E]\chi_c(z) - P\hat{k}_z \left[\frac{1}{[E_v(z) - E]} \right] P\hat{k}_z\chi_c(z) = 0. \quad (3.38)$$

Reescrevendo-se a Equação 3.38, a seguinte equação de auto-valores é obtida:

$$\left(-\frac{d}{dz} \frac{P^2}{E_v(z) - E} \frac{d}{dz} + E_c(z) \right) \chi_c(z) = E\chi_c(z), \quad (3.39)$$

onde

$$\frac{P^2}{E_v(z) - E} = \frac{\hbar^2}{2m^*(z, E)}, \quad (3.40)$$

Explicitando-se $m^*(z, E)$ na Equação 3.40, obtém-se:

$$m^*(z, E) = \frac{\hbar^2}{2P^2}(E_v(z) - E). \quad (3.41)$$

Essa é a expressão para a massa dependente da energia.

Usando a Equação 3.40 e generalizando-a para três dimensões a Equação 3.39 fica:

$$\left[\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*(z, E)} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_z^*(z, E)} \frac{d}{dz} + E_c(z) \right] \chi_c(z) = E\chi_c(z), \quad (3.42)$$

onde a expressão,

$$H_{\text{eff}} \equiv \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*(z, E)} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_z^*(z, E)} \frac{d}{dz} + E_c(z), \quad (3.43)$$

é o chamado hamiltoniano efetivo (H_{eff}) para o caso de uma super-rede ou poço quântico. O fio quântico, discutido no Capítulo 5, parte da estrutura de um poço

quântico com adição de um confinamento extra transversal à direção de crescimento.

3.2 Transporte de carga

O transporte de carga é tratado em dois regimes principais: o difusivo, onde os portadores se movem livremente podendo ocorrer espalhamentos, e o balístico, onde o transporte ocorre numa única direção, sem espalhamentos.

3.2.1 Transporte difusivo

O livre caminho médio (l) é a distância média percorrida pelo portador de carga dentro do condutor a uma dada temperatura entre duas colisões. Quando as dimensões do material são muito maiores que o livre caminho médio, o transporte é difusivo. Nesse caso, os coeficientes de transporte são obtidos com base na solução da equação de Boltzmann. A discussão a seguir é baseada nos textos: [Ashcroft e Mermim \(1976\)](#) e [Ibach e Luth \(1996\)](#).

A equação de Boltzmann descreve a evolução temporal das partículas em um sistema perturbado por um campo elétrico e é dada por:

$$\left. \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \right|_{\text{colisão}} = \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} - \frac{2\pi e}{h} \vec{\xi} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) + \vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}), \quad (3.44)$$

onde t é o tempo, \vec{k} , \vec{r} , \vec{v} são, respectivamente, os vetores: de onda, de posição do elétron e de velocidade; $f(\vec{k})$ é a função distribuição fora do equilíbrio; e é a carga do elétron; h é a constante de Planck e $\vec{\xi}$ é o campo elétrico externo dado por:

$$\vec{\xi} = \vec{\varepsilon} + \frac{\nabla\mu(\vec{r})}{e}, \quad (3.45)$$

onde $\nabla\mu(\vec{r})$ é o gradiente do potencial químico. Um campo elétrico dependente do potencial químico deve ser levado em consideração quando são tratados circuitos que utilizam materiais diferentes, como no efeito Seebeck, por exemplo. A existência de um gradiente de potencial químico leva a uma corrente de difusão em adição àquela provocada pelo campo elétrico $\vec{\varepsilon}$ ([ASHCROFT; MERMIM, 1976](#)).

Uma maneira de se obter a solução analítica para a equação de Boltzmann é utilizar a aproximação do tempo de relaxação que permite escrever o termo de colisão como:

$$\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial t} \Big|_{\text{colisão}} = - \left(\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \right) \quad (3.46)$$

onde τ é o tempo de relaxação e $f_0(\vec{k})$ é a função distribuição no equilíbrio, a qual obedece a estatística e Fermi-Dirac:

$$f_0(\vec{k}) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E(\vec{k}) - \mu}{k_B T}}}, \quad (3.47)$$

onde $E(\vec{k})$ é a energia do nível, μ o potencial químico, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Essa aproximação indica que o espalhamento tem a finalidade de fazer com que uma distribuição fora do equilíbrio volte ao equilíbrio dentro de um dado intervalo de tempo, chamado tempo de relaxação.

Considerando o caso estacionário $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, a equação de Boltzmann reduz-se a:

$$\vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}) - \frac{2\pi e}{h} \vec{\xi} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) = - \left(\frac{f(\vec{k}) - f_0(\vec{k})}{\tau(\vec{k})} \right). \quad (3.48)$$

Explicitando-se a função distribuição $f(\vec{k})$ na Equação 3.48, obtém-se:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{2\pi e}{h} \tau \vec{\xi} \cdot \nabla_{\vec{k}} f(\vec{k}) - \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f(\vec{k}). \quad (3.49)$$

Essa equação diferencial pode ser resolvida iterativamente, considerando inicialmente a distribuição de equilíbrio $f_0(\vec{k})$ nos termos $\nabla_{\vec{k}} f(\vec{k})$ e $\nabla_{\vec{r}} f(\vec{k})$, que dá uma solução linear em $\vec{\xi}$, a qual inserida novamente na Equação 3.49 dá uma solução quadrática em $\vec{\xi}$.

Quando o interesse está em estudar fenômenos que dependam linearmente com o campo, em geral, condução ôhmica em sólidos, pode-se restringir o cálculo na primeira aproximação, isto é, a função distribuição $f_0(\vec{k})$ é considerada em $\nabla_{\vec{k}} f(\vec{k})$ e $\nabla_{\vec{r}} f(\vec{k})$, então a Equação 3.49 pode ser escrita como:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{2\pi e}{h} \tau \vec{\xi} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) - \tau(\vec{k}) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} f_0(\vec{k}). \quad (3.50)$$

Considerando a função distribuição f_0 dependente da temperatura em cada posição, tem-se:

$$\nabla_{\vec{r}} f_0(\vec{k}, T(\vec{r})) = \left(\frac{\partial f(\vec{k})}{\partial T} \right) \nabla_{\vec{r}} T. \quad (3.51)$$

Usando a Equação 3.51 na Equação 3.50, obtém-se:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + \frac{2\pi e}{h} \tau(\vec{k}) \vec{\xi} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) - \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} \vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} T. \quad (3.52)$$

Da Equação 3.47 observa-se que a função distribuição no equilíbrio $f_0(\vec{k})$ depende da energia $E(\vec{k})$, logo o termo $\nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k})$, pode ser reescrito, explicitando a regra da cadeia:

$$\nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_{\vec{k}} E, \quad (3.53)$$

mas $\vec{v}(\vec{k}) = \frac{2\pi}{h} \nabla_{\vec{k}} E$, então o termo $\nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k})$, pode ser reescrito como:

$$\nabla_{\vec{k}} f_0(\vec{k}) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{h}{2\pi} \vec{v}(\vec{k}). \quad (3.54)$$

Substituindo a Equação 3.54 na Equação 3.52, tem-se:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + e\tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{\xi} \cdot \vec{v}(\vec{k}) - \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} \vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} T, \quad (3.55)$$

Derivando de $f_0(\vec{k})$ em relação à temperatura, tem-se:

$$\frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial T} = - \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{E(\vec{k}) - \mu}{T}, \quad (3.56)$$

onde:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{1}{k_B T} \frac{e^{\frac{E(\vec{k})-\mu}{k_B T}}}{\left(1 + e^{\frac{E(\vec{k})-\mu}{k_B T}}\right)^2}, \quad (3.57)$$

Substituindo a Equação 3.56 na Equação 3.55, obtém-se:

$$f(\vec{k}) = f_0(\vec{k}) + e\tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{\xi} \cdot \vec{v}(\vec{k}) + \tau(\vec{k}) \frac{\partial f_0(\vec{k})}{\partial E} \frac{[E(\vec{k}) - \mu]}{T} \vec{v}(\vec{k}) \cdot \nabla_{\vec{r}} T. \quad (3.58)$$

Esta é a função distribuição fornecida pela solução da equação de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação. Esta expressão é utilizada no cálculo da condutividade elétrica e também do coeficiente Seebeck.

3.2.2 Coeficientes termoelétricos

Considerando uma pequena região fixa no sólido, na qual a temperatura é constante, a razão com a qual o calor aparece nesta região é exatamente T vezes a razão na qual a entropia dos elétrons da região varia ($dQ = TdS$). Assim a densidade de corrente térmica \vec{J}^Q é exatamente o produto da temperatura com a densidade de corrente de entropia \vec{J}^S (ASHCROFT; MERMIM, 1976):

$$\vec{J}^Q = T\vec{J}^S. \quad (3.59)$$

O volume da região é fixo, portanto as alterações na entropia da região estão relacionadas com variações na energia interna e número de elétrons pela identidade termodinâmica:

$$TdS = dU - \mu dN. \quad (3.60)$$

Em termos da densidade de corrente:

$$T\vec{J}^S = \vec{J}^E - \mu\vec{J}^N. \quad (3.61)$$

As densidades de corrente de energia e de número de partículas são dadas por:

$$\begin{Bmatrix} \vec{J}^E \\ \vec{J}^Q \end{Bmatrix} = \int \frac{d^3(\vec{k})}{4\pi^3} \begin{Bmatrix} \vec{E}(\vec{k}) \\ 1 \end{Bmatrix} \vec{v}(\vec{k}) \bar{f}(\vec{k}). \quad (3.62)$$

Combinando as Equações 3.61 e 3.62, a densidade de corrente térmica é dada por:

$$\vec{J}^Q = \int \frac{d^3(\vec{k})}{4\pi^3} [E(\vec{k}) - \mu] \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}). \quad (3.63)$$

Considerando que o número de elétrons por unidade de volume em um elemento de volume $d^3\vec{k}$ seja $f(\vec{k}) \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3}$, a densidade de corrente elétrica em uma banda é dada por:

$$\vec{J} = -e \int \frac{d^3(\vec{k})}{4\pi^3} \vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}). \quad (3.64)$$

A partir da Função Distribuição 3.58, pode-se construir a Densidade de Corrente Elétrica (3.64) e a Densidade de Corrente Térmica (3.63), como segue:

$$\begin{cases} \vec{J} = L^{11} \vec{\xi} + L^{12} (-\nabla T) \\ \vec{J}^Q = L^{21} \vec{\xi} + L^{22} (-\nabla T) \end{cases}, \quad (3.65)$$

onde as matrizes L^{ij} são definidas em termos de:

$$\mathfrak{L}^\alpha = e^2 \int \frac{d^3(\vec{k})}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \tau(E(\vec{k})) \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}) [E(\vec{k}) - \mu]^\alpha, \quad (3.66)$$

onde

$$L^{11} = \mathfrak{L}^0, \quad L^{21} = T L^{12} = -\frac{1}{e} \mathfrak{L}^1, \quad L^{22} = \frac{1}{e^2 T} \mathfrak{L}^2. \quad (3.67)$$

A estrutura desses resultados é simplificada pela definição:

$$\beta(E) = e^2 \tau(E) \int \frac{d^3(\vec{k})}{4\pi^3} \delta[E - E(\vec{k})] \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}), \quad (3.68)$$

onde \mathfrak{L}^α pode ser escrito como:

$$\mathfrak{L}^\alpha = \int dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) [E - \mu]^\alpha \beta(E), \quad (3.69)$$

Esta estrutura é útil para o cálculo dos coeficientes termoelétricos em super-redes, discutido no Capítulo 6.

Na ausência de um gradiente de temperatura a Expressão 3.65 se reduz a:

$$\vec{J} = \sigma \vec{\xi}, \quad (3.70)$$

indicando que $\sigma = L^{11}$ é a condutividade elétrica.

O coeficiente Seebeck é definido pela constante de proporcionalidade entre a diferença de potencial e o gradiente de temperatura:

$$-\int \vec{\xi} \cdot d\vec{l} = S\Delta T \text{ ou } \vec{\xi} = S\nabla T. \quad (3.71)$$

Considerando a Equação 3.65 na ausência de corrente elétrica, o coeficiente Seebeck é dado por:

$$S = \frac{L^{12}}{L^{11}}. \quad (3.72)$$

Observando as Equações 3.66 e 3.69, pode-se notar que os elementos responsáveis pela alteração nos coeficientes termoelétricos são as energias das subbandas e o potencial químico (no caso do coeficiente Seebeck), calculados neste trabalho com base no modelo $k \cdot p$ e na aproximação da função envelope.

3.2.3 Transporte balístico

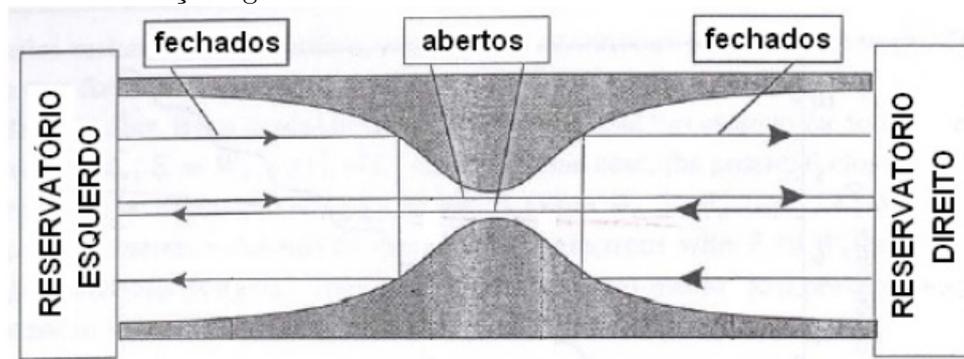
Quando o caminho livre médio é maior que a dimensão do condutor, o transporte é balístico (DATTA, 2012). Neste caso, as propriedades de transporte são determinadas com base no formalismo de transporte quântico, também chamado formalismo de Landauer (NAZAROV; BLANTER, 2009).

No transporte quântico, qualquer nanoestrutura é parte de um circuito elétrico, ou seja, é conectada 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 (NAZAROV; BLANTER, 2009).

Esta situação pode ser visualizada na Figura 3.2, que apresenta uma constrição ligada a dois reservatórios térmicos. Há um número finito de canais abertos por onde os elétrons podem passar, isto é, a transmissão é igual a um para os canais abertos e nula para canais fechados. Cada reservatório térmico possui um valor de potencial químico μ .

Figura 3.2 - Representação esquemática de um sistema de barreira de potencial com uma constrição ligada a dois reservatórios térmicos



Constrição ligada a dois reservatórios térmicos com indicação dos canais abertos e fechados

Fonte: Adaptado de Nazarov e Blanter (2009).

Convencionando que elétrons com $k_x > 0$ vêm do reservatório esquerdo e elétrons com $k_x < 0$ vêm do reservatório direito, as respectivas funções distribuição podem ser escritas como:

$$\begin{cases} f_L(E) \equiv f(E - \mu_L), & \text{para } k_x > 0 \\ f_R(E) \equiv f(E - \mu_R), & \text{para } k_x < 0, \end{cases} \quad (3.73)$$

onde $f_L(E)$ e $f_R(E)$ são as funções distribuição dos reservatórios esquerdo e direito, as quais obedecem a estatística de Fermi-Dirac e μ_L e μ_R são os potenciais químicos dos reservatórios esquerdo e direito.

A corrente elétrica em uma dimensão é dada pela equação (NAZAROV; BLANTER,

2009):

$$I = 2e \int T(k)v(k)f(k)\frac{dk}{2\pi}, \quad (3.74)$$

onde e é a carga do elétron, $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$, $f(k)$ a função distribuição de Fermi Dirac e $T(k)$ é a probabilidade de transmissão do elétron, sendo $T(k) = 1$ ou $T(k) = 0$ no exemplo tratado na Figura 3.2.

Para a integração da Equação 3.74 em energia, a seguinte mudança de variáveis é necessária:

$$dk = \frac{dk}{dE} dE = \frac{1}{\hbar v(k)} dE. \quad (3.75)$$

Substituindo a Equação 3.75 na Equação 3.74, obtém-se:

$$I = \frac{2e}{h} \int f(E) dE, \quad (3.76)$$

Usando a Equação 3.73 na Equação 3.76, a corrente elétrica para esse sistema é obtida:

$$I = \frac{2e}{h} \sum_M \int dE [f_L(E) - f_R(E)] \equiv \frac{2e^2}{h} M \left(\frac{\mu_L - \mu_R}{e} \right), \quad (3.77)$$

onde M é o número de canais abertos, também chamado de número de modos (DATTA, 2012), e $\frac{\mu_L - \mu_R}{e}$ corresponde ao potencial aplicado V .

A condutância (G) de um sistema é dada por I/V (corrente/tensão), então da Equação 3.77, obtém-se:

$$G = \frac{2e^2}{h} M. \quad (3.78)$$

Essa é a expressão da condutância para temperatura zero, quando $T \neq 0$, G é dado por Houten et al (1992) e Proetto (1991):

$$G = -L_0 = \frac{2e^2}{h} \int dE \frac{df(E)}{dE} T(E), \quad (3.79)$$

onde $T(E)$ é a probabilidade de transmissão do elétron.

O coeficiente Seebeck é dado por:

$$S = -\frac{L_1}{L_0}, \quad (3.80)$$

onde L_0 vem da Equação 3.79 e L_1 é dado por Houten et al (1992) e Proetto (1991):

$$L_1 = -\frac{2e k_B}{h e} \int_0^\infty dE \frac{df(E)}{dE} \left(\frac{E - \mu}{k_B T} \right) T(E), \quad (3.81)$$

Comparando os transportes balístico e difusivo, pode-se observar que diferentemente do transporte difusivo, o transporte balístico não depende da velocidade dos portadores, sendo um transporte puramente quântico que depende essencialmente da diferença entre os potenciais químicos dos contatos e da probabilidade de transmissão do elétron e/ou buraco.

O modelo semiclássico (transporte difusivo) é utilizado no cálculo dos coeficientes de transporte em dimensões volumétricas (*bulk*) (Capítulo 4) e de super-redes (Capítulo 6). O transporte balístico é aplicado no estudo do fio quântico (Capítulo 5).

4 TRANSPORTE TERMOELÉTRICO EM LIGAS $Pb_{1-x}Sn_xTe$

No que se refere às aplicações termoelétricas, os compostos IV-VI têm merecido grande destaque. Dentre esses compostos, o $PbTe$ tem sido muito estudado devido ao seu alto valor de figura de mérito (ZT_{max} igual a 0,36 a 300K) e seu baixo valor de condutividade térmica ($0,0017Wcm^{-1}K^{-1}$ a 300K) (LIN, 2003; CHEN et al., 2013; BILC et al., 2006; AHMAD; MAHANTI, 2010; ISHIDA et al., 2011). Dentre as ligas IV-VI, as de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ apresentam a vantagem de possuir menores valores de condutividade térmica total (condutividade térmica da rede somada à condutividade térmica eletrônica) em comparação com o $PbTe$ e $SnTe$ puros o que pode levar a maiores valores de ZT (WAGNER, 2007), além disso essas ligas possuem uma boa estabilidade mecânica o que também é importante, já que dispositivos termoelétricos estão sujeitos a tensões térmicas e mecânicas (GELBSTEIN, 2010; LALONDE; MORAN, 2009).

A adição de Sn nas ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e outras ligas similares, tais como o $Pb_{1-x}Sn_xSe$ reduz a energia de gap e eventualmente leva a sua conhecida inversão; a inversão do gap, aliada às propriedades de interface, tem gerado interesse no estudo desses materiais como isolantes topológicos, classificandos como isolantes topológicos cristalinos (LIANG et al., 2013) .

Com relação às propriedades termoelétricas, a influência do aumento no percentual de estanho ainda é um assunto pouco discutido (DZIAWA et al., 2012). Dentro deste contexto, neste capítulo, é apresentada uma investigação teórica das propriedades termoelétricas nessas ligas. O modelo $k \cdot p$ duas bandas foi aplicado no cálculo da estrutura de bandas (DIMMOCK, 1971) e a solução da equação de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação foi utilizada no cálculo da condutividade elétrica e coeficiente Seebeck em função da temperatura, concentração de portadores e concentração de estanho. Foram considerados efeitos de não parabolicidade, anisotropia das massas e condução bipolar.

4.1 Estrutura de bandas

Considerando que as propriedades de transporte de interesse vão depender da estrutura de bandas próximas ao mínimo da banda de condução e ao máximo da banda de valência, podem ser utilizados modelos de massa efetiva, dentre eles destaca-se o modelo $k.p$ de Dimmock duas bandas (quatro com spin). Esse modelo tem a vantagem de formular de maneira simples e analítica um sistema semiconductor, utilizando parâmetros experimentais obtidos por meio de caracterizações ópticas dos materiais

e é aplicável quando, no espaço dos vetores de onda (\vec{k}), k é aproximadamente igual a k_0 , sendo k_0 o ponto onde ocorre os extremos das bandas de valência e condução em materiais com gap direto, no caso do *PbTe* isso ocorre no ponto L da zona de Brillouin, formando uma estrutura de múltiplos vales nos quatro pontos (vales equivalentes) (AHMAD; MAHANTI, 2010; BILC et al., 2006).

Neste cálculo, as massas dos elétrons e buracos foram consideradas iguais e a contribuição de outras bandas foram consideradas pequenas. As superfícies de energia constante são elipsoides e as massas ao longo dos seus eixos principais possuem a mesma dependência com energia.

Dentro do modelo *k.p* duas bandas, a hamiltoniana em torno do ponto L da zona de Brillouin pode ser escrita como (SILVA, 1999):

$$H = \begin{pmatrix} \frac{E_g}{2} & 0 & P_{\parallel}k_{\parallel} & P_{\perp}k_{\perp} \\ 0 & \frac{E_g}{2} & P_{\perp}k_{\perp} & -P_{\parallel}k_{\parallel} \\ P_{\parallel}k_{\parallel} & P_{\perp}k_{\perp} & -\frac{E_g}{2} & 0 \\ P_{\perp}k_{\perp} & -P_{\parallel}k_{\parallel} & 0 & -\frac{E_g}{2} \end{pmatrix},$$

onde E_g representa a energia do gap, dada pela expressão (SILVA, 1999):

$$E_g(x, T) = 189,7 - 543x + 0.45T^2/(T + 50), \quad (meV), \quad (4.1)$$

P_{\parallel} e P_{\perp} são os momentos longitudinais (ao longo do eixo principal do elipsóide de energia constante [111]) e perpendicular (em torno da seção circular do elipsóide de energia constante). Os eixos de coordenadas são tais que o vetor de onda dos elétrons, medido a partir do ponto L, pode ser escrito como: $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3) = (k_{\perp}, 0, k_{\parallel})$. Os blocos superiores e inferiores da matriz correspondem a degenerescência de spin das bandas de condução e bandas de valência, respectivamente (SILVA, 1999).

A relação de dispersão resultante da degenerescência de spin, da simetria especular entre as bandas de valência e condução, da não parabolicidade e anisotropia das massas é dada por:

$$\epsilon(k_{\parallel}, k_{\perp}) = \pm \frac{E_g}{2} \pm \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel}^*(\epsilon)} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp}^*(\epsilon)} \right), \quad (4.2)$$

onde o sinal positivo é usado para a banda de condução ($\epsilon > \frac{E_g}{2}$) e o sinal negativo é usado para a banda de valência ($\epsilon < \frac{E_g}{2}$), a massa dependente da energia descreve a não parabolicidade das bandas e é dada pela equação:

$$m_{\parallel,\perp}^*(\epsilon) = \frac{\hbar^2}{2P_{\parallel,\perp}^2} \left(\epsilon + \frac{E_g}{2} \right). \quad (4.3)$$

Substituindo a Equação 4.3 na Equação 4.2 a relação de dispersão pode ser reescrita como:

$$\epsilon(k_{\parallel}, k_{\perp}) = \pm \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{E_g} \left(\frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel}^*} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp}^*} \right)}. \quad (4.4)$$

onde m_{\parallel}^* e m_{\perp}^* são as massas do fundo da banda de condução e de valência determinadas experimentalmente (DALVEN, 1973), sendo seus valores: $m_{\parallel}^{*e} = 0,240$ e $m_{\perp}^{*e} = 0,024$ para elétrons e $m_{\parallel}^{*h} = 0,310$ e $m_{\perp}^{*h} = 0,022$ para buracos.

A Relação 4.4 determina a posição das energias nas bandas e será utilizada nos cálculos dos coeficientes de transporte termoelétricos. Pode-se notar que essa equação se reduz ao caso parabólico para pequenos valores de k , isto é, k aproximadamente igual a k_0 , sendo k_0 os extremos das bandas. Para demonstrar esse limite, pode-se escrever a Equação 4.4 na forma:

$$\epsilon(\vec{k}) = \pm \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \delta}, \quad (4.5)$$

onde $\delta = \frac{2\hbar^2}{E_g} \left(\frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel}^*} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp}^*} \right)$,

fazendo a expansão de Taylor em $\delta = 0$, obtém-se:

$$\epsilon(k) \simeq \pm \frac{E_g}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\delta \right). \quad (4.6)$$

Substituindo a expressão de δ na Equação 4.6, tem-se a relação de dispersão para o caso parabólico com origem da energia no meio do gap:

$$\epsilon(k) \simeq \pm \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel}^*} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp}^*} \right). \quad (4.7)$$

A partir da estrutura de bandas, pode-se determinar a expressão para a densidade de estados. Para tanto, é necessário realizar uma mudança de variáveis em k com objetivo de deixar a expressão dependente somente da média geométrica das massas m_{\parallel}^* e m_{\perp}^* , como segue (AHMAD; MAHANTI, 2010):

$$k_{\parallel}^2 = \frac{m_{\parallel}^*}{m_d} k_{\parallel}'^2, \quad k_{\perp}^2 = \frac{m_{\perp}^*}{m_d} k_{\perp}'^2, \quad (4.8)$$

assim a Equação 4.4 ficará:

$$\epsilon_{k'} = \pm \frac{E_g}{2} \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{m_d} k'^2}, \quad (4.9)$$

onde $m_d = (m_{\parallel}^* m_{\perp}^{*2})^{\frac{1}{3}}$.

A densidade de estados é a medida no número de estados disponíveis ($N(\epsilon)$) com energia ϵ . Por definição, $V \times D(\epsilon)$ é o número de estados entre ϵ e $\epsilon + d\epsilon$, sendo $V = L^3$, o volume do cristal (REZENDE, 2004). Considerando a degenerescência de spin ($n_s = 2$) e de vales ($n_v = 4$), no espaço de vetores de onda k' , $N(\epsilon)$ é representado pela equação (DAVIES, 1998):

$$N(\epsilon) = n_v n_s \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d^3k' \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k}')), \quad (4.10)$$

onde $\delta(\epsilon)$ é a função delta de Dirac. A solução da Integral 4.10 torna-se mais simples quando é escrita em termos da energia. Para tanto, deve-se reescrever o volume infinitesimal na forma: $d^3k' = 4\pi k'^2 dk'$. Explicitando k' na Equação 4.9, tem-se:

$$k' = \sqrt{\left(\frac{2\epsilon_{k'}^2}{E_g} - \frac{E_g}{2} \right) \frac{m_d}{\hbar^2}}. \quad (4.11)$$

Assim,

$$d^3k' = \frac{4\pi m_d^{3/2}}{\hbar^3} \left(\frac{2\epsilon_{\vec{k}'}^2}{E_g} - \frac{E_g}{2} \right)^{1/2} \frac{2\epsilon_{\vec{k}'}}{E_g} d\epsilon_{\vec{k}'} . \quad (4.12)$$

Substituindo a Equação 4.12 na Equação 4.10, fazendo a integração e considerando que $N(\epsilon)/L^3 = D(\epsilon)$, obtém-se a expressão para a densidade de estados:

$$D(\epsilon) = \frac{8m_d^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \frac{\epsilon}{E_g} \left(\frac{2\epsilon^2}{E_g} - \frac{E_g}{2} \right)^{1/2} \Theta \left(\epsilon - \frac{E_g}{2} \right) , \quad (4.13)$$

onde $\epsilon_{\vec{k}'} \equiv \epsilon$ e $\Theta(\epsilon)$ é a função de Heaviside, que, neste caso, indica que a contribuição da densidade de estados ocorre para energias acima de $E_g/2$.

A Figura 4.1 mostra o comportamento da densidade de estados de ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com percentuais de estanho de 0, 5, 10, 15 e 20% a 600K. Podem ser observadas as alterações devido à inclusão dos efeitos de não parabolicidade e do cálculo do gap dependente da temperatura e percentual de estanho; conforme o percentual de estanho aumenta, o valor da energia do gap diminui.

As expressões obtidas nessa seção serão utilizadas a seguir no cálculo dos coeficientes termoelétricos.

4.2 Cálculo dos coeficientes de transporte

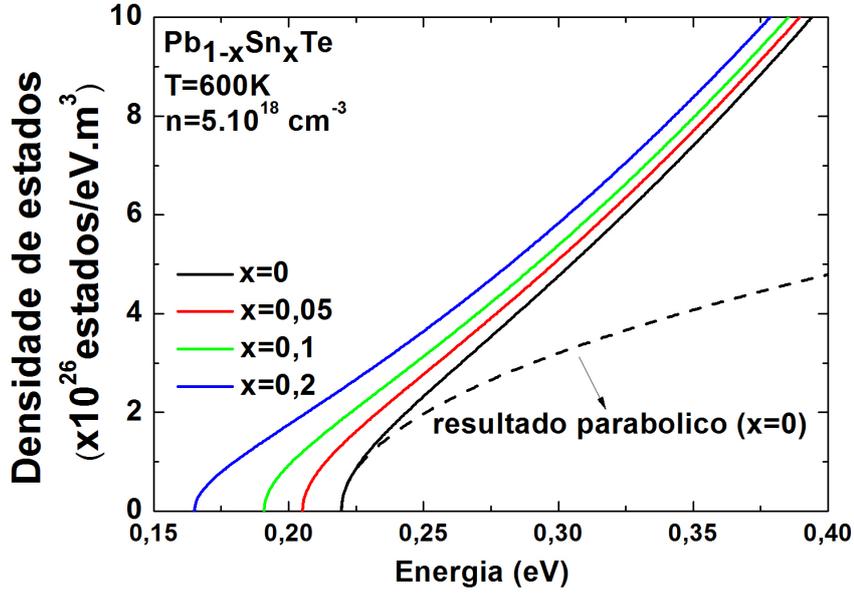
As equações do coeficiente Seebeck e condutividade elétrica para os compostos IV-VI são obtidas a partir das expressões gerais de seus respectivos tensores. As integrais serão escritas em termos da energia e para tanto serão utilizadas as relações de dispersão e de densidade de estados obtidas na seção anterior. Nos cálculos são inclusos o transporte devido aos elétrons e buracos (efeito bipolar).

As expressões gerais dentro da teoria semiclássica dos tensores coeficiente Seebeck e condutividade elétrica são dadas por Ashcroft e Mermim (1976), Bilc et al. (2006):

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}'}}{\partial \epsilon_{\vec{k}'}} \right) \tau_{\vec{k}'} \vec{v}_{\mu\vec{k}'} \vec{v}_{\nu\vec{k}'} d^3\vec{k}' \quad (4.14)$$

e,

Figura 4.1 - Densidade de estados $Pb_{1-x}Sn_xTe$



Densidade de estados $Pb_{1-x}Sn_xTe$ para concentrações de estanho de 0,5, 10, 15 e 20% a $T = 600K$

Fonte: Produção do autor.

$$S_{\mu\nu} = \frac{1}{eT} \frac{\int \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}'}}{\partial \epsilon_{\vec{k}'}} \right) (\epsilon_{\vec{k}'} - \mu) \tau_{\vec{k}'} \vec{v}_{\vec{k}'} \vec{v}_{\vec{k}'} d^3 \vec{k}'}{\int \left(-\frac{\partial f_{\vec{k}'}}{\partial \epsilon_{\vec{k}'}} \right) \tau_{\vec{k}'} \vec{v}_{\vec{k}'} \vec{v}_{\vec{k}'} d^3 \vec{k}'} \quad (4.15)$$

Sabendo que os sais de chumbo possuem estrutura cúbica as componentes $\sigma_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ da condutividade e Seebeck podem ser escritas como $\sigma_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \sigma$ e $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} S$, onde σ e S são dados pelo traço da matriz (BILC et al., 2006):

$$\sigma = \frac{1}{3} Tr \sigma_{\mu\nu}, \quad S = \frac{1}{3} Tr S_{\mu\nu}. \quad (4.16)$$

Neste estudo, a concentração de portadores é uma variável de entrada utilizada no cálculo do potencial químico μ . A expressão geral para a concentração de portadores na banda de condução é:

$$n = \int_0^\infty f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon, \quad (4.17)$$

onde n é o número de portadores por unidade de volume, $f(\epsilon)$ é a função distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \mu)/k_B T}}, \quad (4.18)$$

que dá a probabilidade de um estado de energia ϵ conter um portador de carga. Substituindo a Equação 4.13 na Equação 4.17, obtém-se:

$$n = \frac{8m_d^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} G_0 \quad (4.19)$$

onde,

$$G_0 = \int_{E_g/2}^\infty \frac{\epsilon}{E_g} \left(\frac{2\epsilon^2}{E_g} - \frac{E_g}{2} \right)^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon, \quad (4.20)$$

Ao calcular os traços das matrizes indicados na Expressão 4.16, surge o produto escalar $\vec{v}_k \cdot \vec{v}_k$. Com objetivo de escrever esse produto em termos da energia, deve-se fazer uso da equação:

$$\vec{v}_{\vec{k}'} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}'} \epsilon. \quad (4.21)$$

Derivando a Equação 4.9 e substituindo na Equação 4.21, obtém-se:

$$\vec{v}_{\vec{k}'} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial \vec{k}'} = \frac{\hbar}{2m_d} \frac{E_g}{\epsilon} \vec{k}', \quad (4.22)$$

então, o produto escalar pode ser escrito como:

$$\vec{v}_{\vec{k}'} \cdot \vec{v}_{\vec{k}'} = \frac{1}{4m_d} \left(2E_g - \frac{E_g^3}{2\epsilon^2} \right). \quad (4.23)$$

Substituindo as Equações 4.12, 4.23 e usando a Equação 4.16 são obtidas as expres-

sões para os coeficientes termoelétricos para os compostos IV-VI.

$$\sigma = \frac{e^2 m_d^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} G_1, \quad (4.24)$$

$$S\sigma = \frac{e m_d^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} G_2, \quad (4.25)$$

onde

$$G_1 = \int_{E_g/2}^{\infty} \tau(\epsilon, T) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \left(4\epsilon - \frac{E_g^2}{\epsilon} \right) \left(\frac{2\epsilon^2}{E_g} - \frac{E_g}{2} \right)^{1/2} d\epsilon \quad (4.26)$$

e,

$$G_2 = \int_{E_g/2}^{\infty} \tau(\epsilon, T) \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \left(4\epsilon - \frac{E_g^2}{\epsilon} \right) \left(\frac{2\epsilon^2}{E_g} - \frac{E_g}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{\epsilon - \mu}{T} \right) d\epsilon. \quad (4.27)$$

O termo $\tau(\epsilon, T)$ presente nas expressões é o tempo de relaxação que dá o intervalo de tempo médio entre duas colisões. A expressão para τ foi obtida com o uso da ferramenta *fitting* do aplicativo *Origin* sobre os dados experimentais da condutividade elétrica do *PbTe* retiradas da literatura [Ravich et al. \(1971\)](#).

4.3 Efeito bipolar

A condução bipolar ou efeito bipolar pode ocorrer tanto em semicondutores intrínsecos (mesma concentração de elétrons e buracos) como em extrínsecos (concentrações desiguais de elétrons e buracos). Os elétrons e buracos têm cargas elétricas de sinais distintos e serão representados, respectivamente, pelos subscritos e e h , nas expressões a seguir.

Para avaliar como os elétrons e buracos contribuem para a condutividade elétrica e coeficiente Seebeck, deve-se escrever a densidade de corrente elétrica para os dois tipos de portadores, levando em consideração a existência de um gradiente de temperatura:

$$J_e = \sigma_e \left(E - S_e \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad J_h = \sigma_h \left(E - S_h \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (4.28)$$

nessas expressões assumiu-se que o campo elétrico E e o fluxo de calor estão na mesma direção x .

Quando o gradiente de temperatura é nulo, tem-se:

$$J = J_e + J_h = (\sigma_e + \sigma_h) E \quad (4.29)$$

e a condutividade total é dada simplesmente pela soma das contribuições de elétrons e buracos:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h, \quad (4.30)$$

no caso, quando a corrente elétrica é igual a zero, isto é, J_e e J_h são iguais e opostos, tem-se:

$$(\sigma_e + \sigma_h) E = (S_e \sigma_e + S_h \sigma_h) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (4.31)$$

assim o coeficiente Seebeck resultante é dado por:

$$S = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_h S_h}{\sigma_e + \sigma_h}. \quad (4.32)$$

É interessante notar que diferentemente da condutividade elétrica total, o coeficiente Seebeck resultante não é dado pela soma direta das contribuições de elétrons e buracos, ele depende das contribuições das condutividades elétricas parciais.

Considerando a condução bipolar as expressões para o cálculos dos coeficientes termoelétricos são dadas por:

$$\sigma = \frac{e^2 m_d^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} H_1 \quad (4.33)$$

e,

$$S\sigma = \frac{e m_d^{1/2}}{3\pi^2 \hbar^3} H_2 \quad (4.34)$$

onde:

$$H_1 = G_1^{(e)} + G_1^{(h)} \quad (4.35)$$

e,

$$H_2 = G_2^{(e)} - G_2^{(h)}, \quad (4.36)$$

G_1 e G_2 vêm das Equações 4.26 e 4.27. As expressões para os buracos ($G_1^{(h)}$, $G_2^{(h)}$ e $n^{(h)}$) são obtidas trocando μ por $-\mu$ nas Equações 4.26, 4.27 e 4.20 (SOFO; MAHAN, 1994).

É interessante notar que a diferença de sinais nas expressões de H_1 e H_2 deriva da Equação 4.33, onde o portador de carga está elevado ao quadrado (e^2), e Equação 4.34, onde há somente (e), o que resulta no sinal negativo para buracos na Equação 4.36.

O potencial químico μ é obtido a partir da diferença das concentrações de portadores:

$$n_0 = n^{(e)}(\mu) - n^{(h)}(\mu), \quad (4.37)$$

$n^{(e)}$ e $n^{(h)}$ são obtidos a partir da Equação 4.19 para $G_0^{(e)}$ e $G_0^{(h)}$, respectivamente e n_0 é a concentração utilizada nestes cálculos como variável de entrada na determinação do potencial químico.

Na seção seguinte, é analisada a influência da variação da concentração de portadores, concentração de estanho e temperatura no cálculo dos coeficiente termoeletricos.

4.4 Resultados

São apresentados e discutidos os resultados do coeficiente Seebeck, condutividade elétrica e figura de mérito em função da variação da temperatura, concentração de portadores e percentual de estanho em ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Primeiramente há uma discussão sobre a escolha da expressão para o tempo de relaxação. Em seguida, é apresentado o resultado do potencial químico em função da temperatura, e posteriormente, são discutidas a influência do efeito bipolar, da concentração dos portadores e do percentual de estanho nos coeficientes termoeletricos.

4.4.1 Tempo de relaxação

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os resultados da condutividade elétrica e coeficiente seebeck em ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ obtidos a partir das Equações 4.33 e 4.34, em comparação com resultados experimentais (RAVICH et al., 1971; KOENIG et al., 2008). Foram considerados tempos de relaxação τ dependentes somente da temperatura, $\tau(T)$, e dependentes da energia e temperatura, $\tau(\epsilon, T)$.

Nota-se que os melhores acordos com os dados experimentais ocorrem quando o tempo de relaxação é dependente da energia e temperatura por meio da expressão:

$$\tau(\epsilon, T) = \frac{2,58 \times 10^{-12} e^{-T/270}}{\epsilon^{1/2}}. \quad (4.38)$$

A Figura 4.4 mostra o comportamento do tempo de relaxação em função da energia.

Também há um bom acordo com os dados experimentais retirados da literatura Ishida et al. (2009a) na análise da variação do coeficiente Seebeck em função dos portadores de carga mostrada na Figura 4.5.

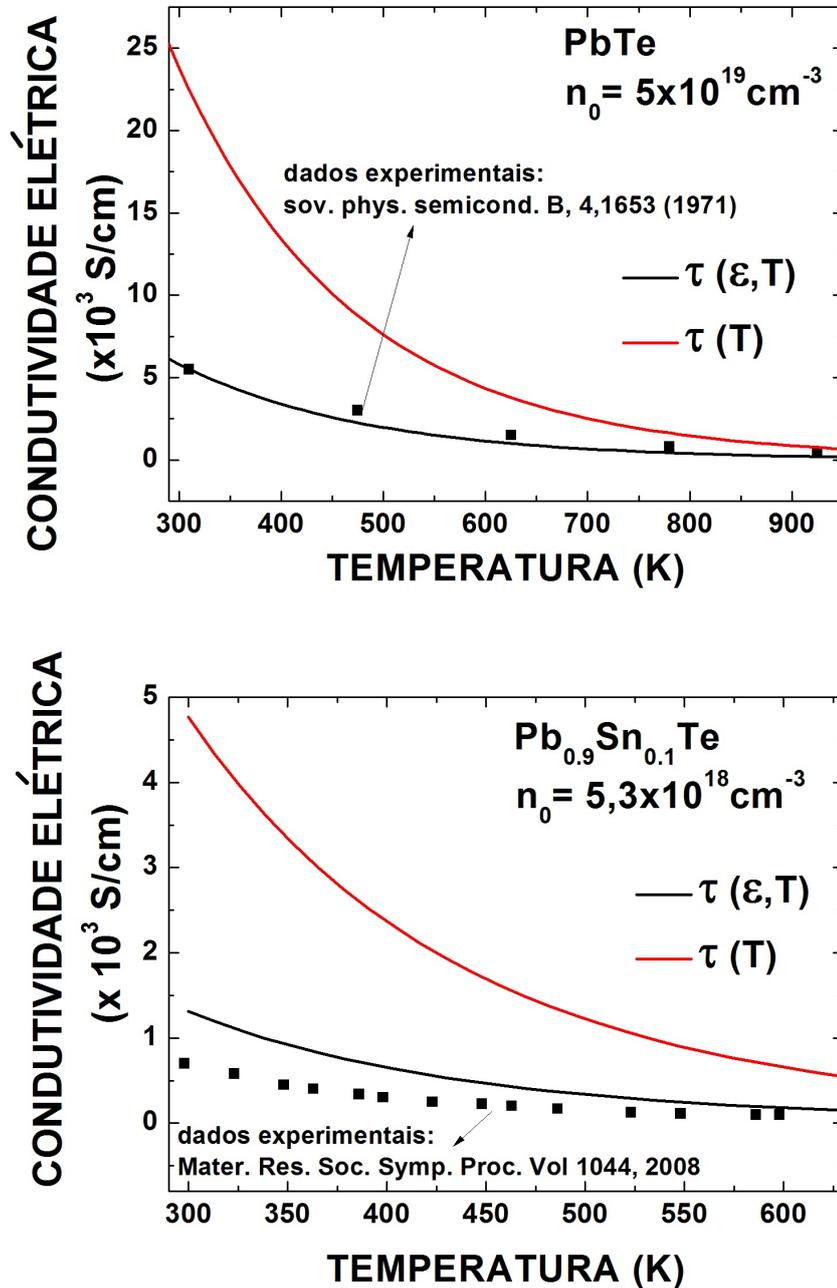
De modo geral, pode-se observar que usando um tempo de relaxação dependente da energia e temperatura os coeficientes de transporte tiveram bons acordos com os resultados experimentais medidos por grupos de pesquisa independentes.

4.4.2 Potencial químico

A dependência do potencial químico em função da temperatura no $PbTe$ em concentrações de $n_0 = 5 \times 10^{17} cm^{-3}$ e $n_0 = 5 \times 10^{18} cm^{-3}$ é apresentada na Figura 4.6. Nota-se que a variação de μ é bastante significativa na faixa de temperatura de 300 – 900K. Esse comportamento desempenha um papel importante na escolha do material termoelétrico, já que a localização do potencial químico influencia nos resultados de coeficiente Seebeck e condutividade elétrica (DATTA, 2012).

Variando o percentual de estanho nas ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$, nota-se alterações nos valores do potencial químico, conforme pode ser observado na Figura 4.7. Há uma diminuição no potencial químico conforme é aumentado o percentual de estanho, isso ocorre devido à diminuição do gap com o aumento de Sn. Em temperaturas acima de 700K a variação de Sn torna-se menos importante.

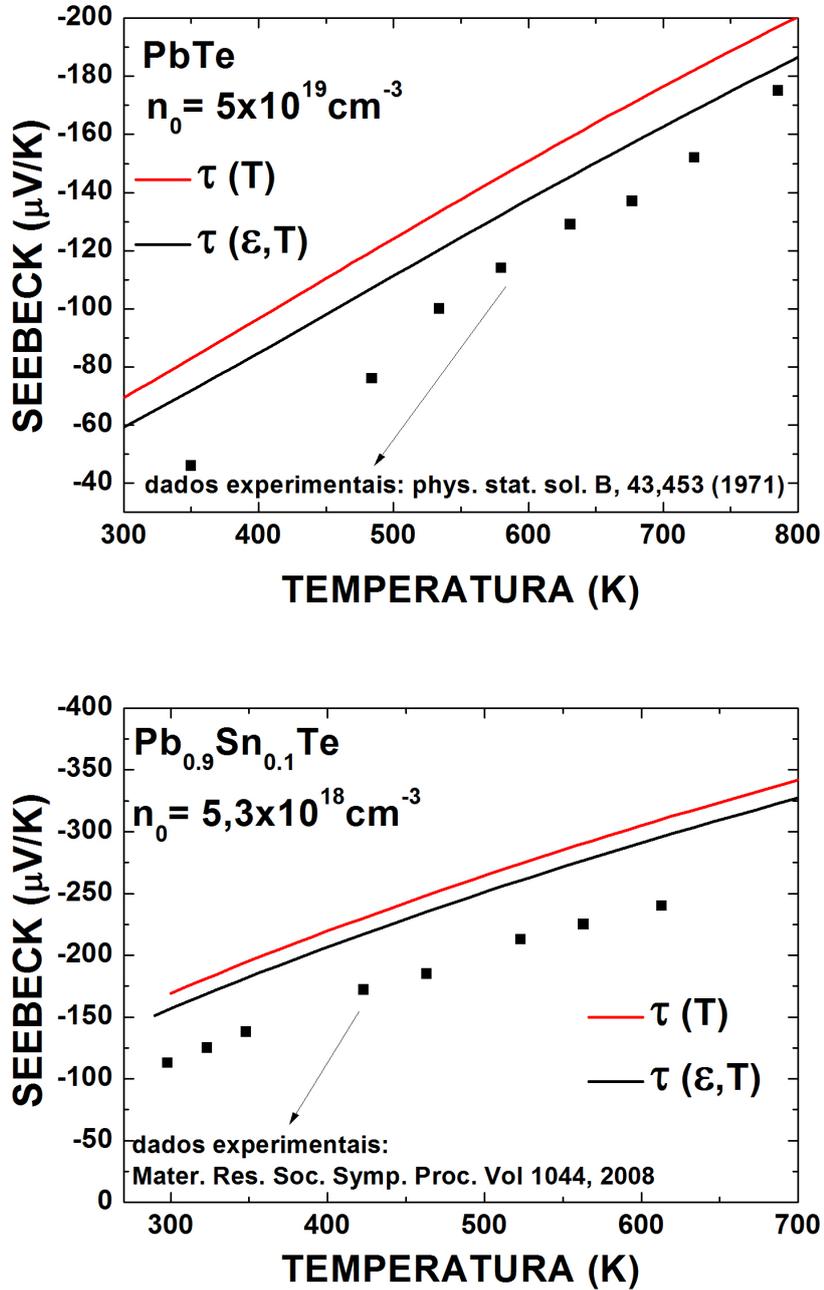
Figura 4.2 - Condutividade elétrica do $PbTe$ e $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te$ com tempos de relaxação $\tau(T)$ e $\tau(\epsilon, T)$



Condutividade elétrica do $PbTe$ (acima) e $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te$ (abaixo), nos casos em que $\tau(T)$ e $\tau(\epsilon, T)$; os dados experimentais foram retirados do artigo efimova/71 e Koenig et al. (2008), respectivamente.

Fonte: Produção do autor.

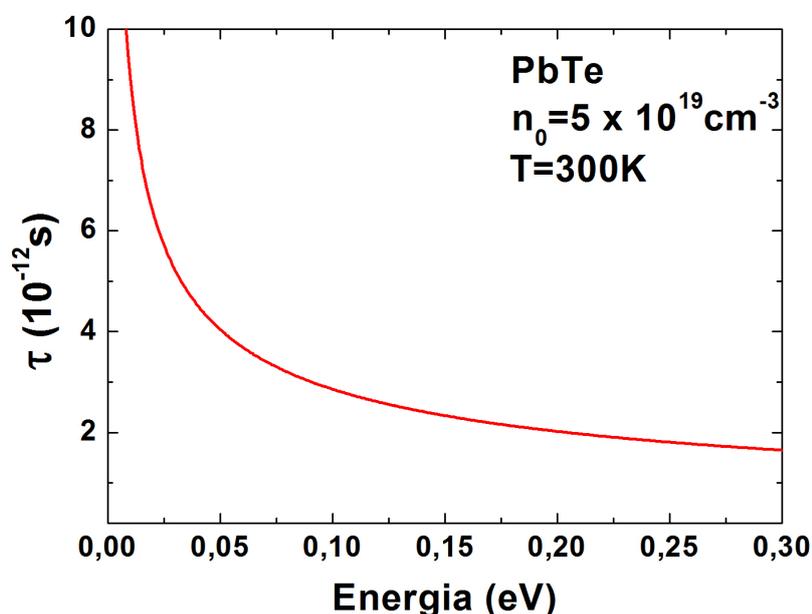
Figura 4.3 - Coeficiente Seebeck do $PbTe$ e $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te$ com tempos de relaxação $\tau(T)$ e $\tau(\epsilon, T)$



Coeficiente Seebeck do $PbTe$ (acima) e $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Te$ (abaixo), nos casos em que $\tau(T)$ e $\tau(\epsilon, T)$; os dados experimentais foram retirados do artigo efimova/71 e Koenig et al. (2008), respectivamente.

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.4 - Comportamento do tempo de relaxação em função da energia



Tempo de relaxação em função da energia para o $PbTe$, com $n_0 = 5 \times 10^{19} cm^{-3}$ e $T = 300K$.

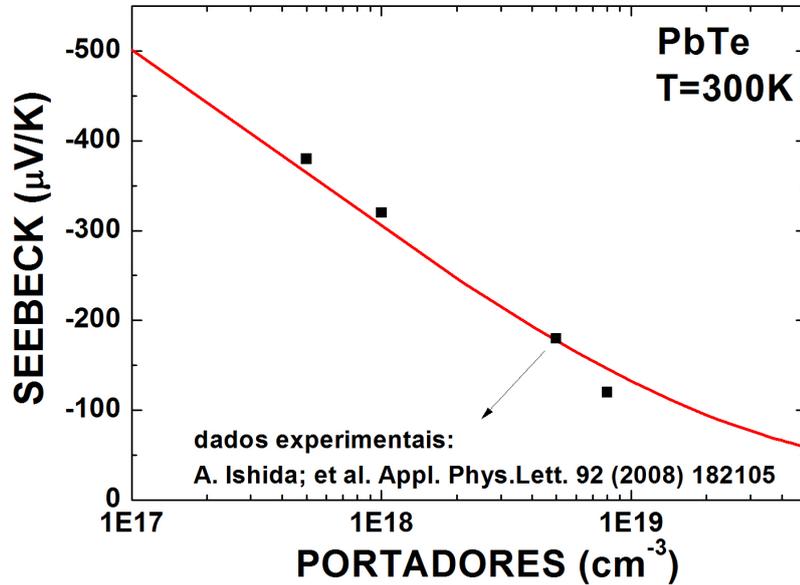
Fonte: Produção do autor.

4.4.3 Efeito bipolar

Na Figura 4.8, é apresentada a variação da concentração de elétrons e buracos em função da temperatura. Pode-se notar que, no caso do $PbTe$, usando $n_0 = 10^{16} cm^{-3}$ a contribuição dos buracos torna-se importante quando a temperatura está em torno de $275K$. Acima de aproximadamente $400K$, elétrons e buracos passam a ter a mesma contribuição (caso intrínseco). Além disso, é interessante notar que, acima de uma temperatura em torno de $400K$ a liga de $PbSnTe$ comporta-se como um semiconductor intrínseco, enquanto que abaixo da temperatura de aproximadamente $175K$ o material torna-se extrínseco.

É importante ressaltar que a liga pseubinária de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ apresenta solubilidade completa em todo o intervalo de composição. As propriedades elétricas do $PbTe$ são normalmente dominadas pela falta de estequiometria, e os defeitos da rede, originados desta maneira, podem ser usados de modo similar à adição de impurezas nos materiais semicondutores. No caso do $SnTe$, somente material tipo-p é conhecido por desvio na estequiometria. Mesmo utilizando uma carga rica em Sn , o material

Figura 4.5 - Comportamento do coeficiente Seebeck em função da concentração de portadores para o *PbTe*



Variação do coeficiente Seebeck em função da concentração de portadores para o *PbTe* a $300K$ em comparação com dados experimentais de Ishida et al. (2009b).

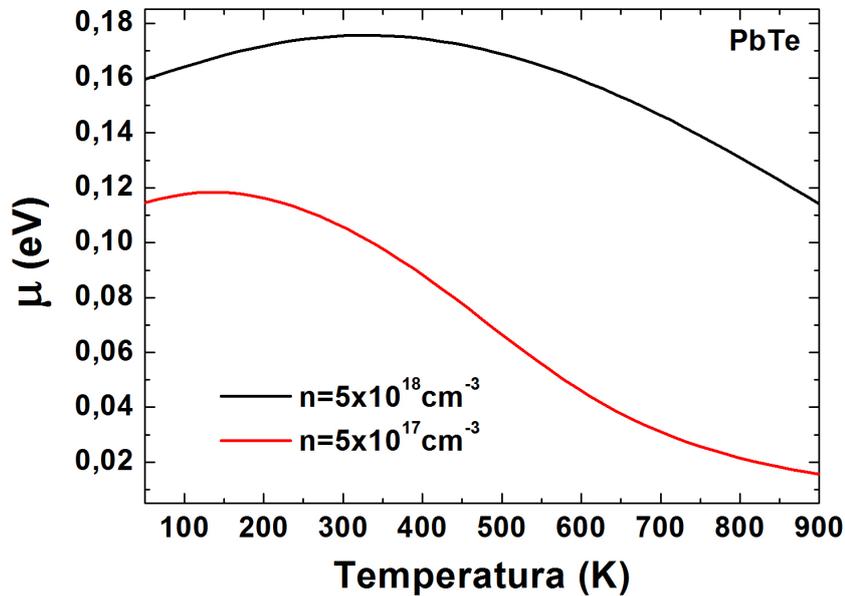
Fonte: Produção do autor.

sai altamente dopado (aproximadamente 10^{20} buracos/ cm^3).

A influência do efeito bipolar nos resultados dos coeficientes termoelétricos do *PbTe* é mostrado na Figura 4.9. Nela são apresentados a condutividade elétrica, o coeficiente Seebeck e a figura de mérito, com e sem o efeito bipolar nas concentrações de $10^{17}cm^{-3}$, $5 \times 10^{17}cm^{-3}$ e $10^{18}cm^{-3}$. Para o cálculo da figura de mérito foi considerado somente a condutividade térmica da rede, assumindo $\kappa\alpha T^{-1,5}$ (ISHIDA et al., 2011).

Pode-se notar que o efeito bipolar torna-se importante em concentrações de portadores mais baixas e a partir das temperaturas acima de $350K$, para a concentração de $10^{17}cm^{-3}$ e acima de $400K$ para concentrações de $5 \times 10^{17}cm^{-3}$ e $10^{18}cm^{-3}$. Observa-se que conforme a concentração de portadores aumenta o efeito devido ao transporte bipolar diminui, isso ocorre devido à diminuição da contribuição dos buracos.

Figura 4.6 - Potencial químico em função da temperatura para o PbTe



Variação do potencial químico μ em função da temperatura para o *PbTe* em diferentes concentrações de portadores $n_0 = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $n_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

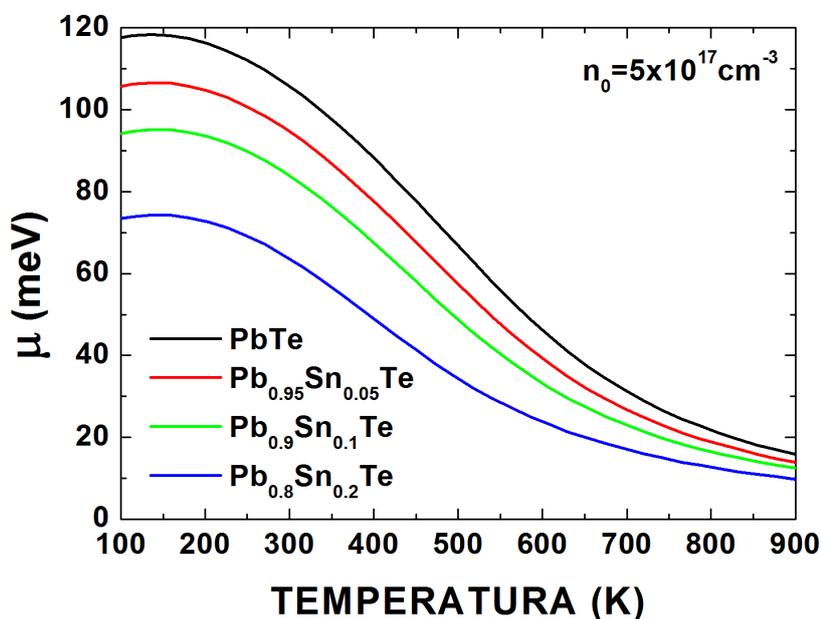
Fonte: Produção do autor.

4.4.4 Variação da concentração de portadores

Na Figura 4.5, mostrada na Subseção 4.4.1, pode ser observado que para uma temperatura fixa o módulo do coeficiente Seebeck tende a diminuir com o aumento da concentração de portadores, a Figura 4.10 concorda com esse resultado, nela são apresentadas as variações na condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e na figura de mérito em função da temperatura para as concentrações de portadores de 10^{18} cm^{-3} e 10^{19} cm^{-3} , nota-se que os maiores valores do módulo do coeficiente Seebeck estão relacionados a concentrações mais baixas. Por sua vez a condutividade elétrica é maior em concentrações mais altas e os maiores valores de figura de mérito são obtidos numa concentração em torno de 10^{19} cm^{-3} , numa temperatura de aproximadamente 700 K . Pode-se observar que, apesar do valor da figura de mérito (ZT) depender do coeficiente Seebeck ao quadrado, a condutividade elétrica tem fundamental importância na maximização do valor de ZT .

Na Figura 4.11 são mostradas as variações da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito em função da concentração de portadores na temperatura

Figura 4.7 - Potencial químico em função da temperatura no $Pb_{1-x}Sn_xTe$



Varição do potencial químico μ em função da temperatura do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com diferentes percentuais de estanho (0, 5, 10 e 20%).

Fonte: Produção do autor.

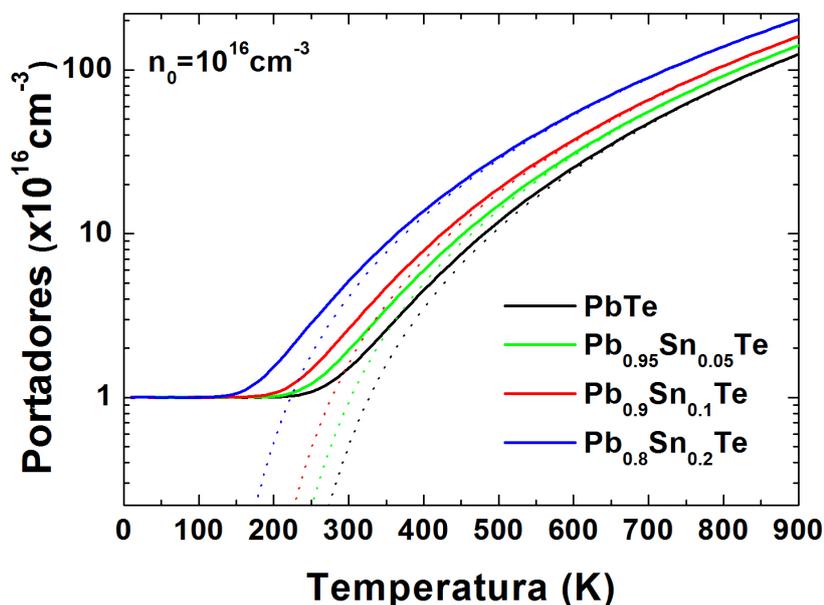
de 300K para 0, 5, 15 e 20% de estanho no $Pb_{1-x}Sn_xTe$. No cálculo da figura de mérito foi considerada somente a condutividade térmica da rede e utilizada a mesma do $PbTe$, já que a variação é muito pequena para percentuais de estanho abaixo 80% (WAGNER, 2007).

Observa-se que conforme o percentual de estanho aumenta o coeficiente Seebeck diminui em módulo, enquanto a condutividade elétrica apresenta maiores valores. A figura de mérito (ZT) é maior para maiores concentrações de estanho, apresentando valores máximos numa faixa de concentração de portadores entre $10^{18}cm^{-3}$ e $10^{19}cm^{-3}$. Para o $PbTe$, $ZT_{max} = 0,45$ e para o $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$, $ZT_{max} = 0,51$, o que representa um aumento em torno de 13%. Além disso, o valor máximo da figura de mérito desloca-se para menores valores de concentrações de portadores conforme o percentual de estanho é aumentado.

4.4.5 Variação no percentual de estanho

Outro aspecto importante para ser analisado são as variações dos coeficientes termoelétricos em função da temperatura com alterações no percentual de estanho, isso é

Figura 4.8 - Concentração de portadores em função da temperatura no $Pb_{1-x}Sn_xTe$



Varição da concentração em função da temperatura em ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ para $n_0 = 10^{16} cm^{-3}$ e percentuais de estanho de 0, 5, 10 e 20%. As linhas contínuas representam a contribuição dos elétrons e as linhas pontilhadas representam a contribuição dos buracos.

Fonte: Produção do autor.

apresentado na Figura 4.12 onde tem-se as variações da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ com concentrações de estanho de 0, 5, 15 e 20% e $n_0 = 5 \times 10^{18} cm^{-3}$. Neste caso, observa-se uma diminuição do valor absoluto do coeficiente Seebeck e um aumento na condutividade elétrica, conforme o percentual de estanho é aumentado. Os valores de ZT são mais altos para maiores concentrações de Sn , por exemplo, nota-se que para o $PbTe$, $ZT_{max} = 1,15$ e para o $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$, $ZT_{max} = 1,52$, o que representa um aumento em torno de 30%. A posição dos máximos varia muito pouco com o aumento de estanho, situando-se numa faixa de temperatura entre 650 e 750K.

Em geral, os resultados mostram que as ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ apresentam-se um pouco mais eficientes em aplicações termoelétricas, quando comparados ao $PbTe$, entretanto pode-se afirmar que o aumento na eficiência não é significativo, já que é necessário um valor de ZT aproximadamente igual a 3, para que os dispositivos termoelétricos tenham uma eficiência comparável aos dispositivos mecânicos equivalentes (SALES, 2001; HICKS; DRESSELHAUS, 1993a).

O aumento na condutividade elétrica com o aumento do percentual de estanho demonstrou fundamental importância nos resultados da figura de mérito. Esse aumento está relacionado com a diminuição da energia do gap e aumento da densidade de estados conforme é aumentado o percentual de estanho, pois a diminuição no gap vai facilitar a ocupação dos estados conforme a temperatura é aumentada.

Os resultados demonstram que um aumento no coeficiente Seebeck não implica em aumento da figura de mérito, pois o coeficiente Seebeck diminui conforme o percentual de estanho é aumentado, e apesar disso a figura de mérito aumenta.

É importante ressaltar que a otimização da figura de mérito não é uma tarefa simples, pois devem ser observados os resultados de coeficientes Seebeck e condutividade elétrica em conjunto. Para maximização do Seebeck, num primeiro momento poder-se-ia pensar em trabalhar dentro de intervalos de energia (ϵ) maiores, já que este coeficiente depende da diferença $\epsilon - \mu$, entretanto isso resultaria em baixos valores de condutividade elétrica, pois o fator $\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} D(\epsilon)$ morre rapidamente para energias muito distantes de μ . Segundo a literatura Datta (2012), o intervalo de energia deve ser em torno de $2k_B T$ acima ou abaixo do potencial químico, o que irá resultar em valores de Seebeck em torno de $S \simeq \frac{k_B}{e} = 170 \mu V/K$.

A posição do potencial químico é um fator importante para mostrar porque os materiais semicondutores são melhores termoelétricos que os metais. Nos materiais metálicos, μ está localizado no meio da banda e portanto há aproximadamente a mesma quantidade de estados abaixo e acima de μ , nesse contexto pode-se afirmar que as melhores contribuições termoelétricas estão relacionadas a uma assimetria entre o número de estados acima e abaixo de μ .

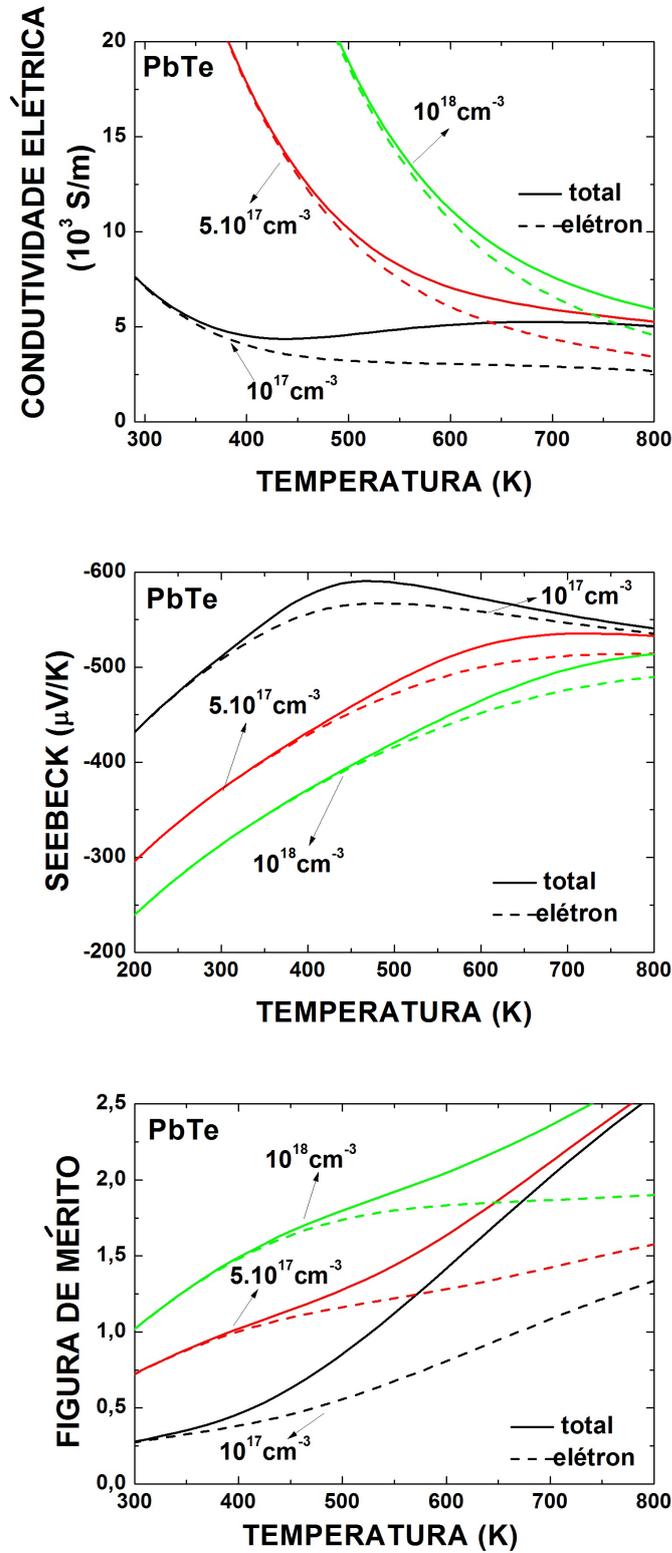
4.5 Conclusões

De forma resumida, neste capítulo, foi realizado o estudo da resposta termoelétrica em ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Para cada valor de concentração de portadores, n_0 , e quantidade de estanho, x , foram calculados a energia do gap, E_g , a média geométrica das massas efetivas nas direções dos elipsóides de energia, m_d , o potencial químico, μ , e, em seguida, os valores de coeficiente Seebeck e condutividade elétrica. Para a determinação da figura de mérito foi utilizada a condutividade térmica da rede do $PbTe$. Nesse contexto, as principais conclusões obtidas são:

- o potencial químico apresenta uma grande variação na faixa de temperatura de 300 a 900K, influenciando nos resultados dos coeficientes de transporte;

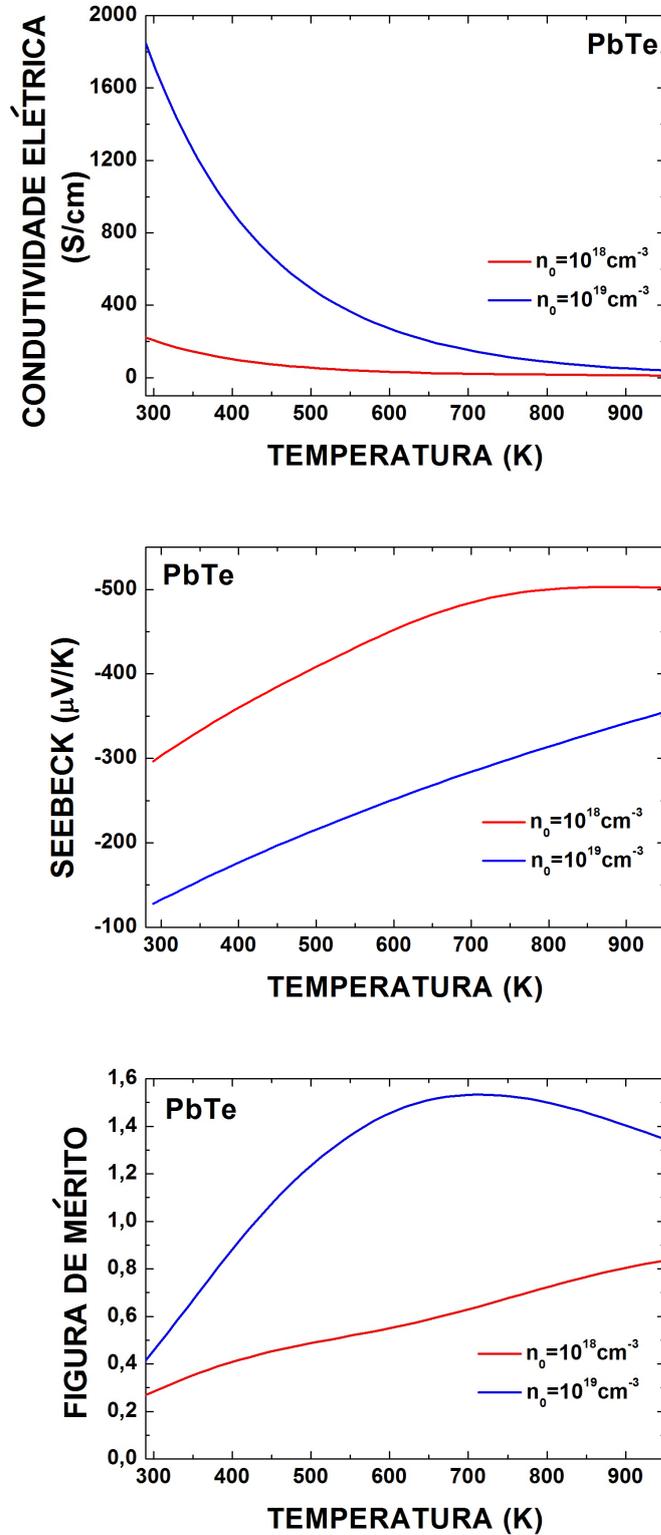
- o efeito bipolar torna-se importante em baixas concentrações, sendo que para cada concentração existe uma temperatura a partir da qual o efeito começa a aparecer. No $PbTe$, para concentrações de $10^{17}cm^{-3}$ o efeito aparece a $350K$ e para concentrações de $5 \times 10^{17}cm^{-3}$ e $10^{18}cm^{-3}$ aparece a $400K$;
- a concentração de portadores é importante na maximização da figura de mérito (ZT), no $PbTe$ ZT_{max} é obtido para concentrações acima de $10^{19}cm^{-3}$;
- as ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ apresentaram maior eficiência termoelétrica em relação ao $PbTe$ puro, quanto maior o percentual de estanho maiores são os valores de figura de mérito. O aumento de ZT_{max} foi de aproximadamente 30% com adição de 20% de estanho;
- para a maximização da figura de mérito os valores de condutividade elétrica e Seebeck devem ser analisados em conjunto. O fato de ser usado o valor do Seebeck ao quadrado, na equação de ZT , pode levar a pensar que um material com um alto valor de coeficiente Seebeck resulte em um bom termoelétrico, em acordo com [Datta \(2012\)](#), os resultados demonstraram que nem sempre isso é válido, já que no $Pb_{1-x}Sn_xTe$ enquanto o módulo do Seebeck diminui com o aumento do percentual de estanho a figura de mérito aumenta.

Figura 4.9 - Influência do efeito bipolar no coeficiente Seebeck e condutividade elétrica e figura de mérito no $PbTe$



Varição da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito em função da temperatura no $PbTe$ para as concentrações de 10^{17} cm^{-3} , $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e 10^{18} cm^{-3} . As linhas tracejadas representam o cálculo do transporte somente devido aos elétrons, as linhas contínuas apresentam os casos em que foram considerados o efeito bipolar.

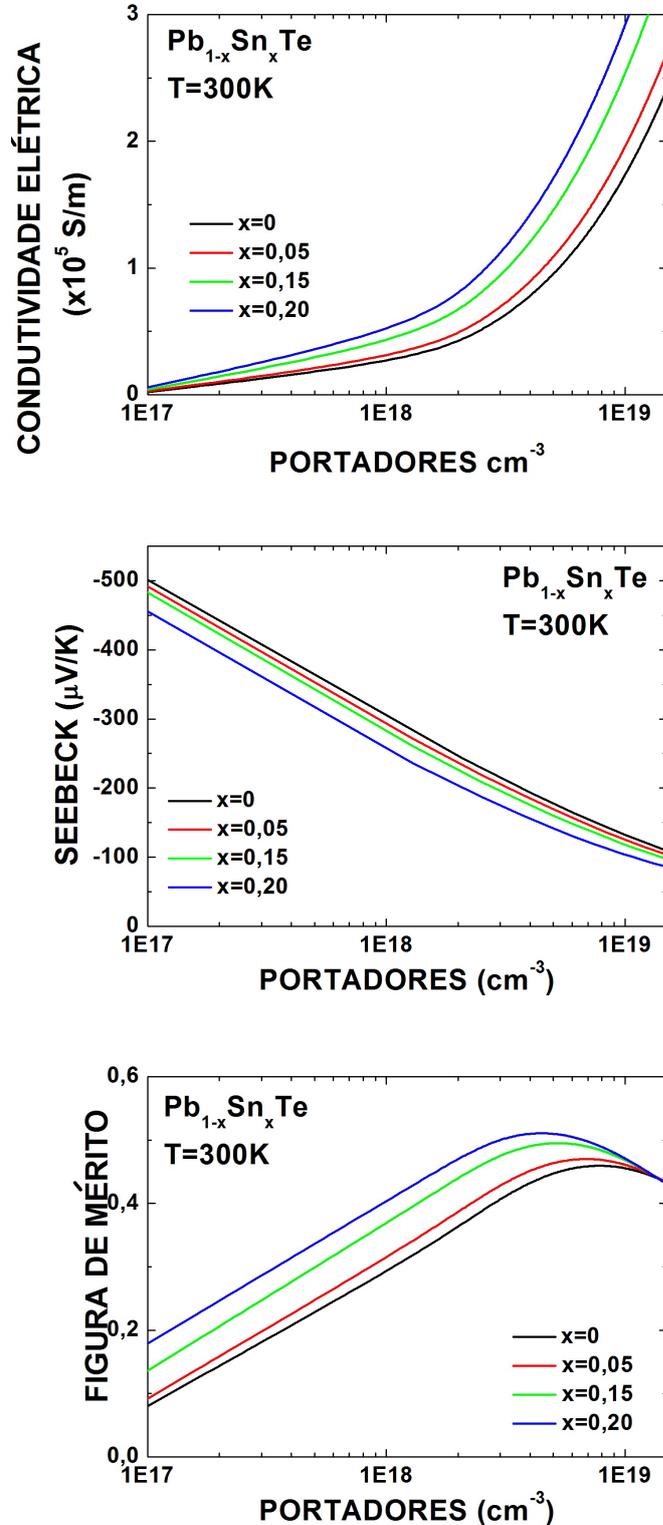
Figura 4.10 - Variação da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito em função da temperatura para o *PbTe* em diferentes concentrações de portadores.



Variação da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito em função da temperatura no *PbTe* para as concentrações de 10^{18} cm^{-3} e 10^{19} cm^{-3} .

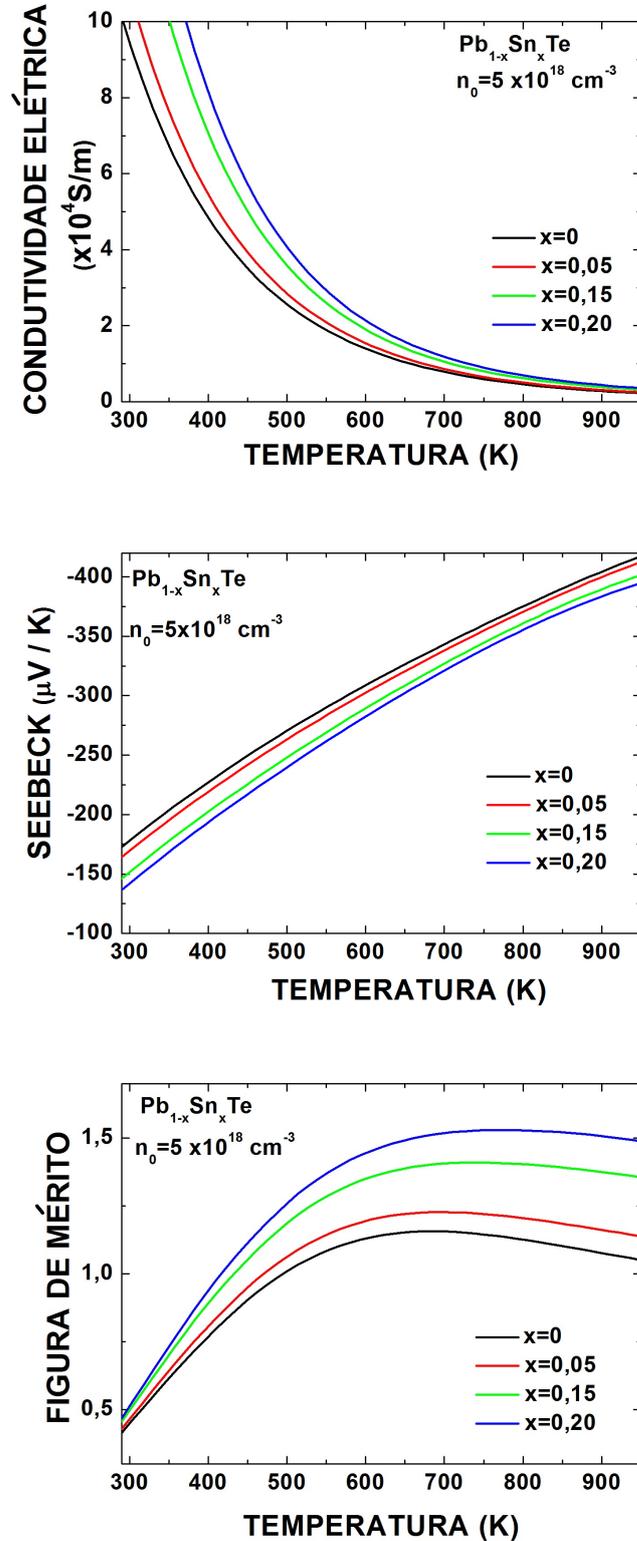
Fonte: Produção do autor.

Figura 4.11 - Comportamento da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da concentração de portadores para vários percentuais de estanho e temperatura fixa



Varição da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito em função da concentração de portadores do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ para 0, 5, 15 e 20% de estanho em $T = 300K$.

Figura 4.12 - Comportamento da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da temperatura para vários percentuais de estanho e concentração fixa de portadores



Varição da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e figura de mérito do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da temperatura para 0, 5, 15 e 20% de estanho e $n_0 = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Fonte: Produção do autor.

5 TRANSPORTE TERMOELÉTRICO EM FIOS QUÂNTICOS IV-VI

Dentro das pesquisas atuais que buscam materiais com melhor eficiência termoeétrica, pode-se notar que existem duas linhas principais de engenharia de banda: a dopagem/composição (GELBSTEIN et al., 2005; HEREMANS et al., 2008) e nanoestruturação (HICKS; DRESSELHAUS, 1993a; HICKS; DRESSELHAUS, 1993b; HEREMANS, 2005). Neste contexto, as nanoestruturas semicondutoras merecem destaque (HICKS; DRESSELHAUS, 1993a; HICKS; DRESSELHAUS, 1993b; HEREMANS, 2005; HARMAN et al., 1996; BEYER et al., 2002). No entanto, análises e cálculos mais detalhados (KIM et al., 2009; BROIDO; REINECKE, 2000) demonstram que não é fácil obter um ganho real no uso de estruturas dimensionais inferiores.

Em termos da condutância G , a figura de mérito é dada por: $Z = \frac{S^2 G}{\kappa}$, onde S é o coeficiente Seebeck e κ é a condutividade térmica. No que diz respeito a contribuição eletrônica, o objetivo é maximizar $S^2 G$, chamado fator de potência (P). Kim et al. (2009) estudaram a dependência da dimensionalidade do P considerando o transporte quântico com uma única banda ou sub-bandas parabólicas em sistemas de 1D, 2D e 3D. De modo geral, foi verificado que um ganho real em P exige um grande empacotamento das nanoestruturas.

Existem poucos estudos (COSTA; SILVA, 2010b; COSTA, 2010; COSTA; SILVA, 2010a) sobre o comportamento do fator de potência nos casos de materiais nanoestruturados que apresentam anisotropia das massas e estrutura de múltiplos vales, como nos semicondutores IV-VI.

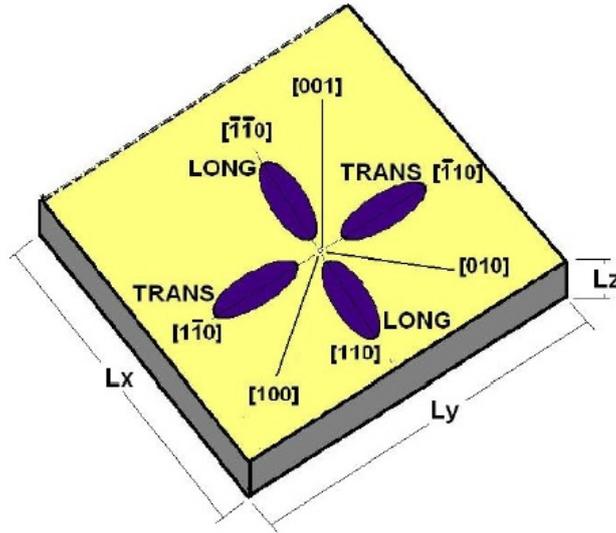
Neste capítulo será investigada a dependência da dimensionalidade no fator de potência de nanoestruturas de $PbTe$ dentro do regime de transporte balístico (COSTA; SILVA, 2011).

5.1 Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica obtida é baseada nas Referências Costa (2010) e Costa e Silva (2010b). É considerado um fio quântico de $PbTe$ crescido sobre substrato de $NaCl$ ao longo da direção $[001]$ (paralela a z). Este poço preserva a degenerescência de quatro vales existentes em dimensões volumétricas (*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 $[110]$. A Figura 5.1 ilustra as projeções dos quatro

vales da direção $\langle 111 \rangle$ do arranjo volumétrico (*bulk*) no plano do poço quântico (2D).

Figura 5.1 - Esquema de um fio quântico retangular de $PbTe$ com dois conjuntos de vales longitudinal e transversal ao fio



Fio quântico retangular com direções cristalográficas dos eixos coordenados e a projeção dos vales do *bulk* no poço quântico na direção $[001]$.

Fonte: Costa (2010)

A estrutura eletrônica é obtida a partir do modelo $k \cdot p$ de Dimmock, com uso da aproximação da função envelope, resultando em uma equação de Schrödinger efetiva, $H_E = EF$, para a função envelope $F(y, z)$, com função de onda total $\psi = F e^{ik_x x}$. São tratados fios quânticos quadrados de lado d , alinhados ao longo da direção $[110]$ (paralela a x), que possuem dois vales projetados ao longo da direção do fio e dois vales transversais a essa direção, cuja hamiltoniana efetiva é dada por Costa e Silva (2010b), Costa e Silva (2010a):

$$H_E = -\frac{\hbar^2 d}{2} \frac{1}{m_y^*(\nu)} \frac{E_g}{E + E_g} \frac{d}{dy} - \frac{\hbar^2 d}{2} \frac{1}{m_z^*(\nu)} \frac{E_g}{E + E_g} \frac{d}{dz} + V(y, z), \quad (5.1)$$

onde m_y^* e m_z^* são as massas efetivas do topo da banda de valência ou fundo da banda de condução dos elétrons ou buracos ao longo dos eixos principais do fio quântico de $PbTe$ na direção $[110]$, cujos vales ν estão listados na Tabela 5.1, E_g é a

energia do gap e $V(y, z)$ é o potencial de confinamento. A energia é medida a partir do fundo da banda de condução e o termo $(E + E_g)/E_g$ corresponde a dependência não parabólica da massa com a energia dada pela equação:

$$m_{x_i}^*(E) = m_{x_i}^* \frac{(E + E_g)}{E_g}. \quad (5.2)$$

O índice i indica as direções x, y, z , sendo $x_1 = x$, $x_2 = y$ e $x_3 = z$ e $m_{x_i}^*$ são os valores das massas no topo da banda de valência e fundo da banda de condução indicados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Massas efetivas do elétron, em baixas temperaturas, para os vales longitudinal e transversal para fios quânticos de $PbTe$ ao longo da direção [110], em unidades da massa do elétron livre (m_e). As massas efetivas (*bulk*) estão de acordo com as Referências Silva (1999), Costa (2010), Costa e Silva (2010a), Costa e Silva (2010b)

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

Uma solução analítica é obtida, considerando um confinamento forte obtido com o uso de barreiras altas e largas (vácuo ou $PbEuTe$, por exemplo). Neste caso, a hamiltoniana efetiva torna-se separável com auto-funções dadas por: $F_{nm} = A \text{sen}\left(\frac{n\pi}{d}y\right) \text{sen}\left(\frac{m\pi}{d}z\right)$. Os autovalores de energia, dependentes de cada vale, são dados por Costa e Silva (2010b), Costa e Silva (2010a):

$$\epsilon_{nm}^{(\nu)} = -\frac{E_g}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{2\hbar^2}{m_x^{(\nu)}} \frac{k_{nm}^{(\nu)2}}{E_g}} \right), \quad (5.3)$$

onde

$$k_{nm}^{(\nu)2} = \frac{m_x^{(\nu)}}{m_y^{(\nu)}} \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 + \frac{m_x^{(\nu)}}{m_z^{(\nu)}} \left(\frac{m\pi}{d}\right)^2, \quad (5.4)$$

onde (nm) são os números quânticos do confinamento bidimensional, d é a largura do fio quadrado e ν é o índice que se refere aos vales transversais e longitudinais,

mostrados na Figura 5.1.

As auto-energias da Equação 5.3 são utilizadas nos cálculos do coeficiente Seebeck e condutância.

5.2 Fator de potência e ganho termoelétrico

O coeficiente Seebeck S e condutância G , necessários para determinação do fator de potência S^2G , são calculados dentro do regime de resposta linear, utilizando o formalismo de Landauer. Para tanto, é considerado que o nanofio está conectado em ambas as extremidades, por contatos metálicos a uma temperatura T e potencial químico μ , sendo estes contatos sem reflexão, isto é, a transmissão é dada pelo número de canais abertos (ou sub-bandas) do nanofio. Assume-se também que há um pequeno potencial elétrico (V) e diferença de temperatura (ΔT) entre esses contatos, isto é, $eV \ll \mu$ e $\Delta T \ll T$ (COSTA; SILVA, 2010b).

As respectivas expressões para a condutância e coeficiente Seebeck são (COSTA; SILVA, 2010b):

$$G = \frac{2e}{h^2} \sum_{nm\nu} f(\varepsilon_{nm}^{(\nu)}), \quad (5.5)$$

e,

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\sum_{nm\nu} [\ln(1 + e^{-\varepsilon_{nm}^{(\nu)}}) + \varepsilon_{nm}^{(\nu)}(1 + e^{\varepsilon_{nm}^{(\nu)}})^{-1}]}{\frac{2e}{h^2} \sum_{nm\nu} f(\varepsilon_{nm}^{(\nu)})}, \quad (5.6)$$

com $\varepsilon_{nm}^{(\nu)} = \frac{\varepsilon_{nm}^{(\nu)} - \mu}{k_B T}$. As energias dos canais de condução do nanofio semiconductor ($\varepsilon_{nm}^{(\nu)}$) são dadas pela Equação 5.3.

Os fatores de potência dos sistemas bidimensionais $2D$ e tridimensionais $3D$ são obtidos com o aumento de uma ou duas das dimensões do nanofio, respectivamente. As estruturas $3D$ (finitas) são simuladas com uma caixa grande de lados D .

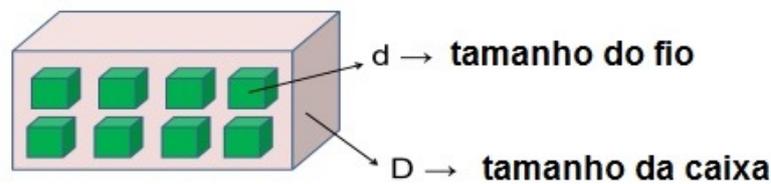
Para comparar a resposta termoelétrica entre os materiais nanoestruturados e o *bulk* é considerada a quantidade de nanoestruturas que podem ser empacotadas dentro de um volume $3D$ -finito, conforme ilustrado na Figura 5.2, que mostra um conjunto de nanofios de tamanho d agrupados dentro do volume $3D$. No *bulk* de área D^2 poderão ser agrupados n fios de área d^2 , portanto $n = D^2/d^2$, assim a vantagem (ou

ganho) termoelétrico para a estrutura, ilustrada na Figura 5.2, é dada por:

$$\text{Ganho} = \frac{P_{max}^{1D}}{P_{max}^{3D}} \left(\frac{D}{d} \right)^2, \quad (5.7)$$

onde P_{max}^{1D} e P_{max}^{3D} são os valores máximos do fator de potência para um determinado valor de potencial químico.

Figura 5.2 - Esquema da estrutura 3D finita



Caixa quadrada de dimensão finita D com fios quânticos quadrados de dimensão d .

Fonte: Produção do autor.

5.3 Resultados

Na Figura 5.3, é mostrada a densidade de estados e o fator potência nos casos quase-1D, 2D e 3D em função do potencial químico. Pode-se notar que a densidade de estados corresponde às diferentes dimensões efetivas consideradas. Com relação ao fator de potência, nota-se que o máximo apresenta-se num valor de energia próximo ao fundo da banda de condução.

A Figura 5.4 mostra resultados para o ganho termoelétrico, variando a largura do nanofio (acima) e empacotamento (abaixo). Pode-se notar que à temperatura ambiente nenhum ganho significativo é obtido, tanto variando a largura do fio quanto variando o empacotamento. Entretanto, quando a temperatura é reduzida o ganho aumenta rapidamente, sendo que quanto menor a largura do fio, maior é a temperatura na qual o ganho começa a aumentar. Por exemplo, o ganho estimado para $d = 4nm$ é maior que 100 para $150K$ (COSTA; SILVA, 2011).

É importante ressaltar que para temperatura próximas da ambiente, a resposta termoelétrica é maior em dimensões muito pequenas, isso torna a aplicação prática

dessas nanoestruturas inviável devido à dificuldade na sua fabricação.

5.4 Conclusões

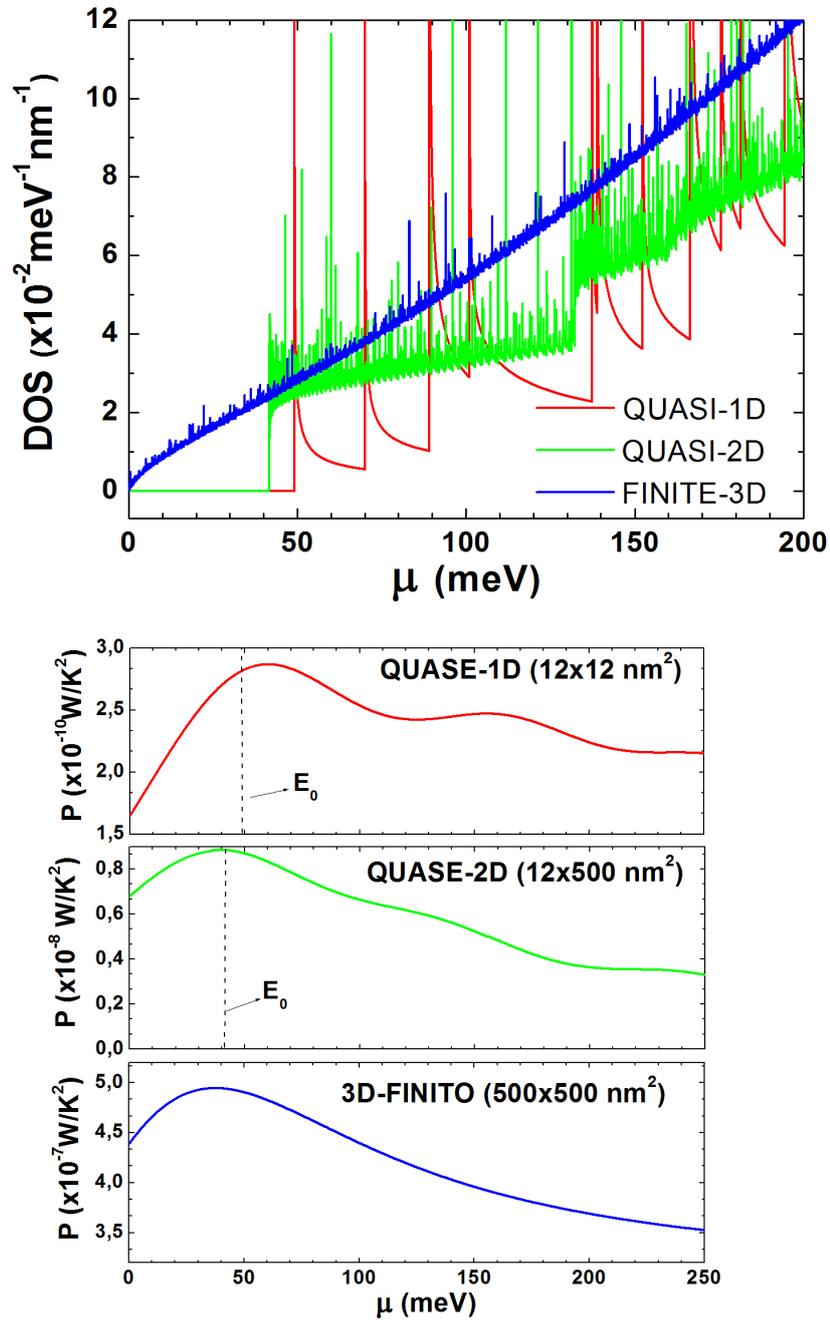
Usando o modelo realístico $k \cdot p$ multi-bandas, foi estudado o efeito da dimensionalidade na resposta termoelétrica eletrônica em um fio quântico quadrado de $PbTe$ dentro do regime de transporte balístico.

Para avaliar a influência da dimensionalidade na resposta termoelétrica foi definida uma expressão chamada ganho (ou vantagem) termoelétrica que compara o fator de potência de um *bulk* finito com o empacotamento de nanoestruturas no seu interior.

Diante das discussões realizadas são apresentadas as seguintes conclusões:

- os ganhos são significativos apenas em baixas temperaturas;
- Para temperaturas próximas da ambiente, os ganhos aumentam significativamente quando o tamanho do fio é muito pequeno (em torno de 4nm), isso torna a aplicação prática desses nanofios inviável, dada a dificuldade de crescimento de nanoestruturas nessas dimensões.

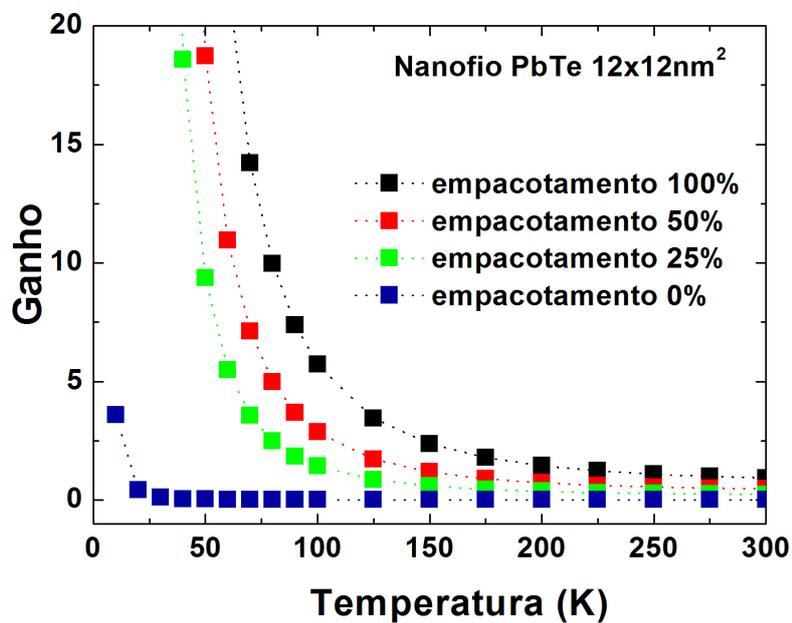
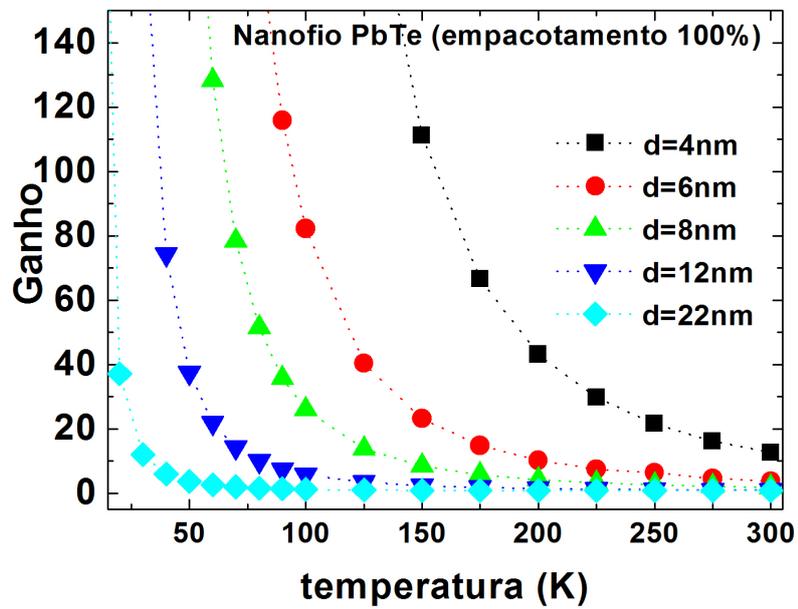
Figura 5.3 - Densidade de estados e fator de potência em sistemas quase-1D, 2D e 3D-finito



Densidade de estados (acima) e do fator de potência à temperatura ambiente (abaixo) nos casos quase- 1D, 2D e 3D-finito, como uma função do potencial químico. E_0 indica a energia no fundo da banda de condução. O fio quântico de $PbTe$ está ao longo da direção [110]; os parâmetros utilizados foram os mesmos explicitados na Referência Costa e Silva (2010b).

Fonte: Adaptado de Costa e Silva (2011).

Figura 5.4 - Ganho termoelétrico em função da temperatura para fios quânticos de *PbTe*



Ganho termoelétrico em função da temperatura, acima é mostrada a dependência com a largura do fio e abaixo a dependência com o empacotamento (*packing*).

Fonte: Adaptado de Costa e Silva (2011).

6 TRANSPORTE TERMOELÉTRICO EM SUPER-REDES IV-VI

Na busca por materiais para aplicações termoelétricas, o estudo de nanoestruturas semicondutoras tem merecido destaque (HICKS; DRESSELHAUS, 1993a; HICKS; DRESSELHAUS, 1993b; HEREMANS, 2005). Atribui-se o aumento nos valores de figura de mérito à inserção de um novo parâmetro chamado comprimento característico do material, cuja variação pode contribuir para o aumento/diminuição na condutividade térmica e elétrica. Porém, conforme discutido no Capítulo 5, na prática a alteração da dimensionalidade, por si só, não garante materiais termoelétricos mais eficientes, outros fatores como estrutura de bandas, tensão do material e orientação cristalina devem ser considerados (KIM et al., 2009; COSTA; SILVA, 2011).

Pesquisas recentes indicam vantagens em explorar a anisotropia dos efeitos Seebeck e condutividade elétrica. O chamado efeito termoelétrico transversal ocorre quando o fluxo térmico e elétrico são perpendiculares entre si; suas principais vantagens estão no uso de um único tipo de material para a conversão termoelétrica e possibilidade de aplicação em baixas temperaturas (GOLDSMID, 2010a; ZHOU et al., 2013).

As super-redes semicondutoras IV-VI são típicos materiais com anisotropia variável e portanto podem ser usados como termoelétricos transversos. Essas nanoestruturas são muito estudadas experimentalmente (ABRAMOF et al., 2001; ISHIDA et al., 2008; BEYER et al., 2002; BAUER; KRIECHBAUM, 1987), mas ainda não existem medidas que explorem a anisotropia do transporte termoelétrico.

Com relação aos modelos teóricos, utilizados no estudo do transporte em super-redes, pode-se destacar os realizados por Broido e Reinecke (1995b), Broido e Reinecke (2001, 2001) e Ishida et al. (2008), Ishida et al. (2009b), onde os coeficientes de transporte foram calculados com o uso do modelo semiclássico, considerando o transporte em uma direção. Mais recentemente, e Lung e Marinescu (2011) exploraram a anisotropia da super-rede considerando os efeitos termoelétricos no plano perpendicular à direção de crescimento.

Neste capítulo, é explorada a anisotropia de super-redes IV-VI, por meio do cálculo do coeficiente Seebeck e da condutividade elétrica no plano (onde os portadores estão livres para se mover) e fora do plano (na direção de crescimento) como função da temperatura, do potencial químico e largura da minibanda.

Os coeficientes de transporte são calculados com uso da equação de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação e a estrutura de bandas é baseada no resultado

obtido dentro da aproximação *tight binding* para os estados quantizados ao longo da direção de crescimento.

6.1 Estrutura eletrônica

É considerada uma super-rede crescida na direção z . Para a compreensão da alteração na dinâmica dos portadores de carga nesse tipo de estrutura, pode-se discutir a solução da equação de Schrodinger para um poço quântico formado por dois materiais semicondutores distintos.

A equação de Schrodinger que descreve um poço quântico, crescida na direção z , é dada por:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(z) \right] \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z), \quad (6.1)$$

onde ϵ é a energia total do nível quantizado e $\psi(x, y, z)$ é a função de onda associada.

Supondo que o problema possa ser desacoplado nas direções x, y e z , a energia correspondente a um dado estado, nesta estrutura, é descrita por:

$$\epsilon_n = \epsilon_{nz} + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_{\parallel}^2, \quad (6.2)$$

onde $k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$, ϵ_{nz} são os níveis de energia quantizados na direção z e $\frac{\hbar^2}{2m^*} k_{\parallel}^2$ descreve a relação de dispersão parabólica da energia no plano perpendicular à direção de crescimento.

Associada à Equação 6.2 está a função de onda:

$$\psi(x, y, z) = \phi(z) e^{ik_x x} e^{ik_y y}, \quad (6.3)$$

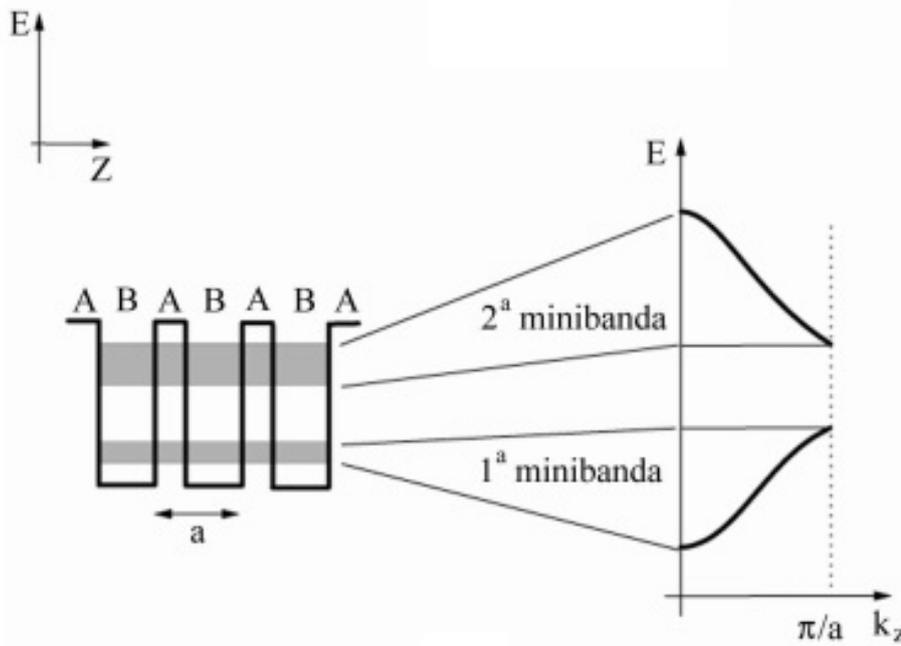
onde $\phi(z)$ é a função de onda que descreve o movimento na direção z e as exponenciais descrevem o movimento quase livre no plano.

Quando N poços quânticos são colocados lado a lado, separados por uma barreira de largura pequena, haverá sobreposição das funções de onda que descrevem os portadores em poços quânticos vizinhos. Os estados discretos se alargam em bandas

permitidas (minibandas), separadas por faixas de energias proibidas (minigaps), como numa rede cristalina natural (vide Figura 6.1). Dessa forma, cada estado ϵ_{nz} alarga-se em uma minibanda $\epsilon_{nz}(k_z)$ na super-rede que resulta na seguinte equação para energia (TSU; ESAKI, 1973):

$$\epsilon_n(k_{\parallel}, k_z) = \epsilon_{nz}(k_z) + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_{\parallel}^2), \quad (6.4)$$

Figura 6.1 - Esquema de super-rede de período a e a estrutura de minibandas correspondente.



O alargamento dos níveis discretos origina minibandas, com dispersões em k_z, k_x e k_y (não mostradas nestas duas últimas direções).

Fonte: Adaptado de Chiquito e Lanciotti (2004).

A energia $\epsilon_{nz}(k_z)$, calculada usando método *tight-binding* para a minibanda fundamental (DAVIES, 1998) é dada por:

$$\epsilon_{nz}(k_z) = \epsilon_0(k_z) = \Delta[1 - \cos(k_z a)], \quad (6.5)$$

onde Δ é a largura da minibanda que é dependente da largura e altura da barreira,

do período da super-rede (a) e dos materiais da barreira e do poço quântico. Distintamente dos poços quânticos, as super-redes apresentam uma dispersão em energia na direção k_z , ou seja, os estados eletrônicos nas super-redes são estendidos como num cristal natural (DAVIES, 1998).

Substituindo a Equação 6.5 na Equação 6.4, tem-se a equação da relação de dispersão:

$$\epsilon_0(k_{\parallel}, k_z) = \Delta[1 - \cos(k_z a)] + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_{\parallel}^2). \quad (6.6)$$

Partindo-se da expressão do número de estados (DAVIES, 1998), pode-se determinar a densidade de estados da super-rede:

$$N(E) = 2n_v \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \delta(E - \epsilon(k_{\parallel}, k_z)) d^2 k_{\parallel} dk_z, \quad (6.7)$$

onde $\delta(E)$ é a função delta de Dirac e $n_v = 4$ é a degenerescência de vales para super-rede crescida na direção [100]. É importante notar que a Equação 6.7 trata-se de uma integral tripla sobre todo o espaço dos vetores de onda. Resolvendo a parte angular da integral, pode-se escrever $d^2 k_{\parallel} = 2\pi k_{\parallel} dk_{\parallel}$. Considerando os limites de integração de 0 a ∞ , é obtido:

$$N(E) = 4\pi n_v \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_0^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} k_{\parallel} dk_{\parallel} \delta(E - \epsilon(k_{\parallel}, k_z)). \quad (6.8)$$

A solução torna-se mais simples ao escrever a parte em k_{\parallel} da Expressão 6.8 em termos da energia. Derivando a Relação de Dispersão 6.6 em relação a k_{\parallel} , tem-se:

$$k_{\parallel} dk_{\parallel} = \frac{m}{\hbar^2} d\epsilon. \quad (6.9)$$

Os novos limites de integração serão:

$$\text{Para } \begin{cases} k_{\parallel} = 0 \rightarrow \epsilon = \Delta[1 - \cos(k_z a)] \equiv \epsilon_0(k_z) \\ k_{\parallel} = \infty \rightarrow \epsilon = \infty \end{cases}. \quad (6.10)$$

Substituindo a Equação 6.9 e os novos limites de integração 6.10, a equação 6.8 é

dada por:

$$N(E) = \frac{n_v L^3 m}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty dk_z \int_{\epsilon_0}^\infty d\epsilon \delta(E - \epsilon(k_{\parallel}, k_z)). \quad (6.11)$$

A integral em energia da Equação 6.11 é nula para energias fora do intervalo de integração, isto é, para $E \leq \epsilon_0$, assim a Equação 6.11 pode ser reescrita, usando a função de Heaviside $\Theta(E)$, como segue:

$$N(E) = \frac{n_v L^3 m}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty dk_z \Theta(E - \epsilon_0(k_z)). \quad (6.12)$$

Quando o intervalo de energia considerado está dentro da minibanda, o limite superior da integral pode ser reescrito, usando $E = \epsilon_0$, como segue:

$$E = \epsilon_0 \rightarrow E = \Delta[1 - \cos(k_z a)] \rightarrow k_z = \frac{1}{a} \arccos\left(\frac{1 - E}{\Delta}\right) \equiv k_{z_{max}}, \quad (6.13)$$

assim, a Equação 6.12 pode ser reescrita como:

$$N(E) = \frac{n_v L^3 m}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^{k_{z_{max}}} dk_z = \frac{L^3 m}{\pi^2 \hbar^2} \frac{1}{a} \left[\arccos\left(\frac{\Delta - E}{\Delta}\right) \right]. \quad (6.14)$$

Usando as propriedades trigonométricas:

$$\arccos(x) = \frac{\pi}{2} - \arcsen(x) \quad (6.15)$$

e,

$$\arcsen(-x) = -\arcsen(x) \quad (6.16)$$

e fazendo $D(E) = N(E)/L^3$ é obtida a expressão da densidade de estados $D(E)$ para energias dentro da minibanda $E < 2\Delta$, conforme consta em (DAVIES, 1998):

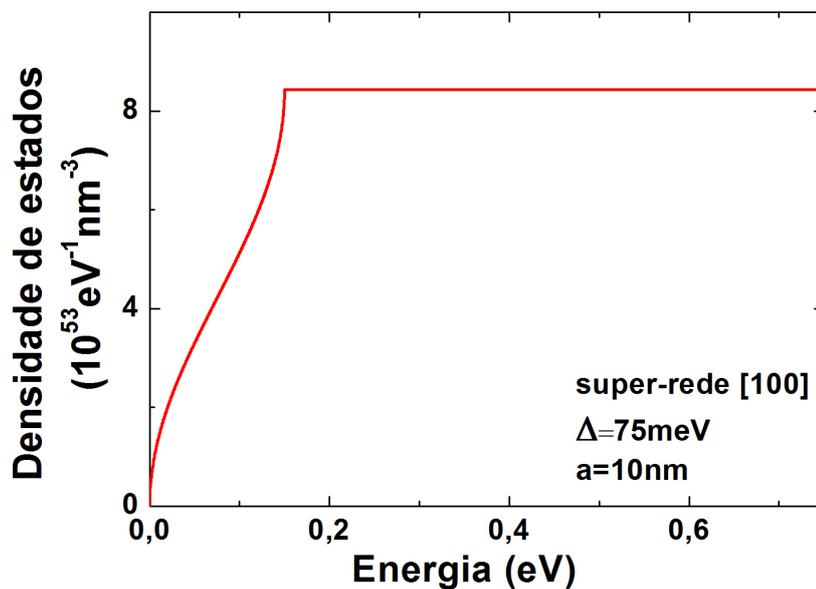
$$D(E) = \frac{n_v m}{\pi \hbar^2} \frac{1}{a} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arcsen\left(\frac{\Delta - E}{\Delta}\right) \right]. \quad (6.17)$$

Para o intervalo de energia fora da minibanda $E > 2\Delta$ a Integral 6.12 terá um intervalo de integração de 0 a $\frac{\pi}{a}$, assim $D(E)$ será dada por:

$$D(E) = \frac{n_v m \pi}{\pi^2 \hbar^2 a}. \quad (6.18)$$

A Figura 6.2 mostra a densidade de estados em função da energia para a primeira minibanda, considerando Δ igual a 75 meV e um período de 10 nm.

Figura 6.2 - Densidade de estados para a primeira minibanda da super-rede crescida na direção [100]



Fonte: Produção do autor.

O tunelamento entre os poços da super-rede alarga o degrau da densidade de estados em um degrau de largura Δ . O fundo de cada subbanda possui densidade de estados parabólica para o resultado geral em três dimensões, mas a super-rede é anisotrópica. A massa efetiva presente nas equações refere-se aos elétrons quase livres que se movem no plano, para o movimento ao longo da super-rede a massa depende de Δ (DAVIES, 1998).

6.2 Coeficientes termoelétricos

O cálculo dos coeficientes termoelétricos nas super-redes crescidas na direção [100] é realizado dentro do modelo semiclássico que utiliza a solução da equação de Boltz-

mann na aproximação do tempo de relaxação, conforme mostrado no Capítulo 3. Partindo da estrutura simplificada discutida naquele mesmo capítulo, as expressões gerais para a condutividade e coeficiente Seebeck são dadas por Ashcroft e Mermim (1976) e Lung (2011):

$$\sigma = \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta(\epsilon), \quad (6.19)$$

e,

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{\int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \beta(\epsilon)}{\int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta(\epsilon)}, \quad (6.20)$$

onde,

$$\beta(\epsilon) = e^2 \tau(\epsilon) \int \frac{d^3(\vec{k})}{4\pi^3} \delta[\epsilon - \epsilon(\vec{k})] \vec{v}(\vec{k}) \cdot \vec{v}(\vec{k}), \quad (6.21)$$

com $\delta(\epsilon)$ sendo a função delta de Dirac, $\frac{\partial f}{\partial \epsilon}$ a derivada da função distribuição de Fermi-Dirac e $\vec{v}(\vec{k})$ a velocidade dos portadores de carga.

Sabendo que $\vec{k} = \vec{k}(k_{\parallel} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}, k_z)$ a Equação 6.21 pode ser reescrita, como:

$$\beta(\epsilon) = n_s n_v \frac{e^2 \tau(\epsilon)}{8\pi^3} \int \delta(\epsilon - \epsilon(k_{\parallel}, k_z)) \vec{v}(k_{\parallel}, k_z) \cdot \vec{v}(k_{\parallel}, k_z) d^2 k_{\parallel} dk_z, \quad (6.22)$$

onde n_s e n_v são as respectivas degenerescências de spin e vale. Para uma super-rede crescida na direção [100] a degenerescência de quatro vales ($n_v = 4$) existentes no *bulk* é preservada, na banda de valência e na banda de condução, correspondendo aos quatro pontos L equivalentes da primeira zona de Brillouin.

Na estrutura de super-rede as velocidades dos portadores são altamente anisotrópicas, resultando em coeficientes termoelétricos anisotrópicos (LUNG, 2011). Para análise dessa anisotropia, são calculados as condutividades elétricas e coeficiente Seebeck no plano (σ_{\parallel} e S_{\parallel}) e fora do plano (σ_{\perp} e S_{\perp}) a partir das Expressões 6.19, 6.20 e 6.22.

6.2.1 Coeficientes termoelétricos no plano

A velocidade dos portadores é dada pelo gradiente da energia total ϵ em relação ao quase momento k :

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \epsilon_{k_{\parallel}, k_z}. \quad (6.23)$$

Considerando o movimento dos portadores no plano perpendicular à direção de crescimento da super-rede, a velocidade é dada por:

$$\vec{v}(k_{\parallel}, k_z) = \frac{\hbar}{m^*} \vec{k}_{\parallel}. \quad (6.24)$$

Sabe-se que v_{\parallel} depende de k_x e k_y , isto é: $|\vec{v}| = \sqrt{v_{k_x}^2 + v_{k_y}^2}$. Considerando $v_x = v_y$, o produto escalar $\vec{v}(k_{\parallel}, k_z) \cdot \vec{v}(k_{\parallel}, k_z)$ é dado por:

$$\vec{v}(k_{\parallel}, k_z) \cdot \vec{v}(k_{\parallel}, k_z) = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m^{*2}} k_{\parallel}^2. \quad (6.25)$$

Reescrevendo $d^2 k_{\parallel} = 2\pi k_{\parallel} dk_{\parallel}$ e substituindo a Equação 6.25 na Equação 6.22 obtém-se a expressão para $\beta(E)$ no plano perpendicular à direção de crescimento (β_{\parallel}):

$$\beta_{\parallel}(\epsilon) = \frac{n_v e^2 \tau(\epsilon) \hbar^2}{2\pi^2 m^{*2}} \int_0^{\infty} dk_z \int_0^{\infty} k_{\parallel}^3 dk_{\parallel} \delta(\epsilon - \epsilon(k_{\parallel}, k_z)), \quad (6.26)$$

O cálculo da Integral 6.26 é facilitado quando a integral é escrita em termos da energia. Usando a Expressão 6.9, pode-se escrever: $k_{\parallel} dk_{\parallel} = \frac{m^*}{\hbar^2} d\epsilon$. Explicitando k_{\parallel} na Relação de Dispersão 6.6, obtém-se:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} \{\epsilon - \Delta[1 - \cos(k_z a)]\}}. \quad (6.27)$$

Substituindo a Equação 6.27 na Equação 6.26, dentro dos novos limites de integração descritos na Equação 6.10 e ainda considerando o tempo de relaxação constante ($\tau(\epsilon) = \tau$), tem-se:

$$\beta_{\parallel}(\epsilon) = \frac{n_v e^2 \tau}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^{\infty} dk_z \int_{\epsilon_0}^{\infty} d\epsilon \{ \epsilon - \Delta [1 - \cos(k_z a)] \} \delta(\epsilon - \epsilon(k_{\parallel}, k_z)). \quad (6.28)$$

A integral em energia da Equação 6.28 é nula para energias fora do intervalo de integração, isto é, para $E \leq \epsilon_0$, assim a Equação 6.28 pode ser reescrita em termos da função de Heaviside $\Theta(E)$, como segue:

$$\beta_{\parallel}(\epsilon) = \frac{n_v e^2 \tau}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^{\infty} dk_z \{ \epsilon - \Delta [1 - \cos(k_z a)] \} \Theta(\epsilon - \epsilon_0). \quad (6.29)$$

Quando os níveis de energias estão dentro da minibanda ($0 \leq \epsilon \leq 2\Delta$), o limite superior da integral pode ser reescrito, usando $\epsilon = \epsilon_0$, como indicado na Equação 6.13, de modo que a Equação 6.29 pode ser reescrita, como:

$$\beta_{\parallel}(\epsilon) = \frac{n_v e^2 \tau}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^{k_{zmax}} dk_z \{ \epsilon - \Delta [1 - \cos(k_z a)] \} \Theta(\epsilon - \epsilon_0). \quad (6.30)$$

com k_{zmax} definido pela Equação 6.13.

A solução da Integral 6.30 é analítica e resulta em:

$$\beta_{\parallel(in)}(\epsilon) = \frac{n_v e^2 \tau}{\pi^2 \hbar^2} \left[\arccos \left(1 - \frac{\epsilon}{\Delta} \right) \right] \left[\frac{\epsilon}{a} - \frac{\Delta}{a} \right] + \frac{\Delta}{a} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\epsilon}{\Delta} \right)^2}. \quad (6.31)$$

Para o intervalos de energia fora da minibanda, isto é, $E > 2\Delta$, a integral 6.29 terá um intervalo de integração de 0 a π , portanto a solução é dada por:

$$\beta_{\parallel(out)}(\epsilon) = \frac{n_v e^2 \tau}{\pi^2 \hbar^2} \frac{\pi}{a} (\epsilon - \Delta). \quad (6.32)$$

Os subscritos *in* e *out* das Expressões 6.31 e 6.32 significam dentro e fora da minibanda fundamental, respectivamente.

As expressões da condutividade elétrica total e Seebeck total no plano perpendicular à direção de crescimento, para a primeira minibanda da super-rede são obtidas a partir das Equações 6.19 e 6.20, como segue:

$$\sigma_{\parallel,\perp}(\epsilon) = \int_0^{2\Delta} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\parallel,\perp}(in)(\epsilon) + \int_{2\Delta}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\parallel,\perp}(out)(\epsilon) \quad (6.33)$$

e

$$S_{\parallel,\perp}(\epsilon) = \frac{\int_0^{2\Delta} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \beta_{\parallel,\perp}(in)(\epsilon) + \int_{2\Delta}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \beta_{\parallel,\perp}(out)(\epsilon)}{\int_0^{2\Delta} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\parallel,\perp}(in)(\epsilon) + \int_{2\Delta}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\parallel,\perp}(out)(\epsilon)}, \quad (6.34)$$

com $\beta_{\parallel}(in)(\epsilon)$ e $\beta_{\parallel}(out)(\epsilon)$ dados, respectivamente, pelas Expressões 6.31 e 6.32.

É importante notar que, tanto na condutividade total quanto no Seebeck, considera-se as respectivas somas dos resultados dentro e fora da minibanda.

6.2.2 Coeficientes termoelétricos fora do plano

O cálculo dos coeficientes termoelétricos fora do plano é análogo ao realizado na subseção anterior, partindo da Expressão 6.22.

Aplicando a Equação 6.23 na Relação de Dispersão 6.6, obtém-se a expressão da velocidade dos portadores na direção de crescimento z :

$$v_z = \frac{1}{\hbar} \Delta a \text{sen}(k_z a). \quad (6.35)$$

O produto escalar $\vec{v}(k_{\parallel}, k_z) \cdot \vec{v}(k_{\parallel}, k_z)$ da Expressão 6.22 é dado por:

$$\vec{v}(k_{\parallel}, k_z) \cdot \vec{v}(k_{\parallel}, k_z) = \frac{\Delta^2 a^2}{\hbar^2} \text{sen}^2(k_z a) \quad (6.36)$$

Substituindo as Equações 6.35 e 6.36 na Expressão 6.22, tem-se:

$$\beta_{\perp} = \frac{n_v e^2 \tau \Delta^2 a^2}{2\pi^2 \hbar^2} \int_0^{\infty} \text{sen}^2(k_z a) dk_z \int_0^{\infty} k_{\parallel} dk_{\parallel} \delta(\epsilon - \epsilon(k_{\parallel}, k_z)). \quad (6.37)$$

Analogamente ao cálculo da subseção anterior a integral em dk_{\parallel} da Expressão 6.37 é escrita em termos da energia com os Limites de Integração 6.10. Assim, a expressão para β_{\perp} na direção de crescimento z é dada por:

$$\beta_{\perp} = \frac{n_v e^2 \tau \Delta^2 a^2 m^*}{\pi^2 \hbar^4} \int_0^{\infty} dk_z \text{sen}^2(k_z a) \Theta(\epsilon - \epsilon_0). \quad (6.38)$$

Para o intervalo de energia dentro da minibanda ($0 \leq \epsilon \leq 2\Delta$), o limite superior da integral em k_z é definido pela Equação 6.13, neste caso, a solução analítica da Integral 6.38 é dada por:

$$\beta_{\perp(in)} = \frac{n_v e^2 \tau \Delta^2 a m^*}{2\pi^2 \hbar^4} \left\{ \arccos\left(1 - \frac{\epsilon}{\Delta}\right) - \left[\left(1 - \frac{\epsilon}{\Delta}\right) \sqrt{1 - \left(1 - \frac{\epsilon}{\Delta}\right)^2} \right] \right\}. \quad (6.39)$$

Para os intervalos de energia fora da minibanda, isto é, $E > 2\Delta$, a Integral 6.38 terá um intervalo de integração de 0 a π , cuja solução é dada por:

$$\beta_{\perp(out)} = \frac{n_v e^2 \tau \Delta^2 a m^*}{2\pi \hbar^4}. \quad (6.40)$$

A condutividade elétrica e coeficiente Seebeck fora do plano (σ_{\perp} e S_{\perp}) são obtidos por meio Expressões 6.19 e 6.20 e usando as Equações 6.39 e 6.40, tem-se:

$$\sigma_{\perp}(\epsilon) = \int_0^{2\Delta} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\perp(in)}(\epsilon) + \int_{2\Delta}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\perp(out)}(\epsilon) \quad (6.41)$$

e

$$S_{\perp}(\epsilon) = \frac{\int_0^{2\Delta} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \beta_{\perp(in)}(\epsilon) + \int_{2\Delta}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) (\epsilon - \mu) \beta_{\perp(out)}(\epsilon)}{\int_0^{2\Delta} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\perp(in)}(\epsilon) + \int_{2\Delta}^{\infty} d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \beta_{\perp(out)}(\epsilon)} \quad (6.42)$$

As integrais em energia de S_{\parallel} , S_{\perp} , σ_{\parallel} e σ_{\perp} , são resolvidas numericamente em função da variação da temperatura, largura da minibanda e potencial químico. A partir da soluções de S e σ são calculados os respectivos fatores de potência, dados por $P = S^2 \sigma$.

6.3 Resultados

Nesta seção, são apresentados os resultados do coeficiente Seebeck e condutividade elétrica para uma super-rede IV-VI na direção de crescimento (S_{\perp} e σ_{\perp}) e no plano perpendicular à direção de crescimento (S_{\parallel} e σ_{\parallel}), em função da temperatura, largura da minibanda e potencial químico, considerando um tempo de relaxação constante ($\tau = 10^{-13}$ s). Nas análises, foram consideradas baixas temperaturas, já que uma das perspectivas do efeito termoelétrico transverso é a aplicação em temperaturas criogênicas, conforme indicado em Zhou et al. (2013).

6.3.1 Coeficientes termoelétricos no plano

Na Figura 6.3, é apresentada a condutividade, coeficiente Seebeck e fator de potência, P , em função do potencial químico, μ , para Δ igual a 75 meV e período de 10nm nas temperaturas de 50, 100 e 150K. Nota-se que há um aumento na condutividade elétrica conforme μ aumenta, apresentando pouca alteração nas curvas conforme a temperatura é aumentada. O módulo do coeficiente Seebeck aumenta consideravelmente na temperatura de 50K quando os valores de potencial químico são pequenos (em torno de 10meV), para μ acima de aproximadamente 20 meV o coeficiente Seebeck diminui e tende a estabilizar quando μ está em torno de 100 meV.

O aumento no coeficiente Seebeck está relacionado com a posição de μ na minibanda, quanto mais assimétricos forem os estados acima e abaixo de μ maior é o valor de S , como a origem de energia está no fundo da minibanda, um μ de menor valor resulta numa maior assimetria e, portanto, em maior valor de coeficiente Seebeck.

O fator de potência apresenta máximos para pequenos valores de potencial químico, por exemplo para a temperatura de 150K o máximo está em torno de μ aproximadamente igual a 30 meV. Quando μ está em torno de 100 meV as curvas apresentam um valor mínimo de fator de potência nas três temperaturas, citadas.

A variação dos coeficiente termoelétricos em função da temperatura são apresentados na Figura 6.4, a largura da minibanda e o período foram fixados em Δ igual a 75 meV e a igual a 10 nm, respectivamente. São mostradas as variações para potenciais químicos de 35 e 70 meV. Nota-se que a condutividade elétrica é praticamente constante em função da variação da temperatura para ambos os valores de potencial químico, enquanto o coeficiente Seebeck apresenta um crescimento, sendo que o crescimento é maior quando o potencial químico é de 35 meV. Pode ser obser-

vada a inexistência de um máximo no fator de potência no intervalo de temperatura considerado, sendo que os valores são maiores para o potencial químico de 35 meV.

As variações dos coeficientes de transporte em função da largura da minibanda são mostradas na Figura 6.5 para potenciais químicos de 35 meV e 70 meV. Quando μ é igual a 35 meV há uma diminuição considerável na condutividade elétrica até um largura de minibanda de aproximadamente 20 meV, para μ igual a 70 meV ocorre uma diminuição até um valor de Δ em torno de 40 meV. Quando Δ está acima de 40 meV, os valores de condutividade elétrica ficam praticamente constantes. O coeficiente Seebeck apresenta valores máximos para Δ em torno de 35 meV quando μ é igual a 70 meV, e em torno de 20 meV quando μ é igual a 35 meV.

Acima de Δ igual a 50 meV os valores de S são praticamente constantes. Os fatores de potência apresentam valores máximos para as mesmas faixas de Δ em que os coeficientes Seebeck são máximos.

Na Figura, 6.6 são mostradas as variações da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência em função da largura da minibanda para as temperaturas de 50, 100 e 150K. Observa-se que, nesse intervalo, a condutividade elétrica em função da variação da largura da minibanda independe da temperatura. Os valores máximos do coeficiente Seebeck são levemente deslocados para larguras de minibandas maiores, conforme a temperatura é aumentada. O fator de potência apresenta valores máximos para larguras de minibandas em torno de 15 meV nas três temperaturas consideradas.

De forma geral, pode-se afirmar que no regime de baixas temperaturas são obtidos máximos no fator de potência para pequenos valores de potencial químico e pequenas larguras de minibanda.

Quanto maior a largura da minibanda, maior é o efeito de tunelamento entre os poços. As dimensões das barreiras da super-rede influenciam diretamente neste tunelamento. Os resultados demonstram que para baixas temperaturas uma maior eficiência termoelétrica no plano perpendicular à direção de crescimento da super-rede está ligada a uma menor comunicação entre os poços, isto é, menor tunelamento, que pode ser obtido com o uso de barreiras mais altas e/ou largas.

6.3.2 Coeficientes termoelétricos fora do plano

Na Figura 6.7, é apresentada a condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência, P , em função do potencial químico, μ , para Δ igual a 75 meV e período

de 10nm nas temperaturas de 50, 100 e 150K. A condutividade elétrica aumenta com o aumento do potencial químico, sendo que existem valores muito próximos nas temperaturas consideradas. Há uma diminuição no módulo do coeficiente Seebeck com o aumento do potencial químico. O fator de potência apresenta máximos para potenciais químicos abaixo de 40 meV. Os valores máximos são levemente deslocados para μ maiores conforme a temperatura aumenta.

A variação dos coeficientes termoelétricos em função da temperatura são apresentados na Figura 6.8, a largura da minibanda e o período foram fixados em Δ igual a 75 meV e período igual a 10 nm, respectivamente. São mostradas as variações para potenciais químicos de 35 e 70 meV. Nota-se que há um aumento em módulo no coeficiente Seebeck conforme a temperatura aumenta, sendo que os valores são maiores para o potencial químico de 35 meV. A condutividade elétrica sofre pouca variação com a temperatura apresentando valores maiores para μ igual a 70 meV. O fator de potência cresce com o aumento de temperatura sendo que os valores são maiores para potenciais químicos mais baixos. No intervalo de temperatura considerado não há a presença de máximos.

A Figura 6.9 mostra a variação da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência em função da largura da minibanda para potenciais químicos de 35 meV e 70 meV. A condutividade elétrica apresenta valores iguais para larguras de minibanda menores que 20 meV. Acima desse valor, há uma bifurcação onde σ apresenta um maior crescimento para o potencial químico de 70 meV. O coeficiente Seebeck possui valores próximos de zero para larguras de minibandas menores que 25 meV no potencial químico de 70 meV. Quando Δ está entre 25 e 50 meV há um crescimento de S em módulo, quando Δ fica acima de 50 meV, o valor do Seebeck tende a estabilizar, ficando em torno de $20 \mu V/K$. Quando μ é igual a 35 meV o valor de S é praticamente nulo para Δ menor que aproximadamente 5 meV. O módulo de S apresenta um crescimento para valores de Δ entre 5 meV e 35 meV. Quando Δ está acima de aproximadamente 35 meV, S tende a estabilizar em torno de $50 \mu V/K$. O fator de potência é nulo para Δ menor ou igual a 30 meV quando μ é igual a 70 meV. Quando Δ é maior ou igual a 30 meV, P aumenta moderadamente. Quando μ é igual a 35 meV, P é nulo para Δ menor que aproximadamente 13 meV, acima desse valor, P apresenta um crescimento mais acentuado quando comparado à curva de μ igual a 70 meV.

As variações da condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência em função da largura da minibanda para as temperaturas de 50, 100 e 150K são mostra-

das na Figura 6.10. Neste intervalo de temperatura, a condutividade elétrica possui valores praticamente iguais até uma largura de minibanda em torno de 25 meV. Acima desse valor, σ apresenta uma bifurcação, sendo seus valores maiores em temperaturas mais altas. Há um aumento no coeficiente Seebeck até atingir um valor máximo, sendo que esse máximo é deslocado para larguras de minibanda maiores, conforme a temperatura aumenta. O fator de potência é praticamente nulo para Δ menor ou igual a 20 meV. Quando a largura da minibanda aumenta, P aumenta, sendo seus valores maiores em temperaturas mais altas.

De maneira geral, pode-se observar que do mesmo modo que os resultados dos coeficientes termoelétricos no plano, a eficiência termoelétrica fora do plano é maior para pequenos valores de potencial químico (abaixo de aproximadamente 25 meV). Isso se deve à assimetria da densidade de estados em relação a posição de μ , quanto mais assimétricos os estados acima e abaixo de μ , maior é a resposta termoelétrica do material.

No caso dos coeficientes termoelétricos fora do plano em função da variação com Δ observa-se que não houve a presença de valores máximos no fator de potência, sendo que P possui valores praticamente nulos para pequenas larguras de minibanda. Já no caso dos coeficientes no plano, nota-se que P possui valores máximos para pequenos valores de Δ .

Isso permite afirmar que, de maneira geral, na direção de crescimento da super-rede a eficiência termoelétrica é maior para larguras de minibanda maiores, enquanto no plano perpendicular à direção de crescimento a eficiência é maior para larguras de minibanda menores.

As discussões realizadas, neste trabalho, necessitam de mais análises para concluir quais são os efeitos responsáveis pelas alterações na resposta termoelétrica das super-redes aqui discutidas.

6.4 Conclusões

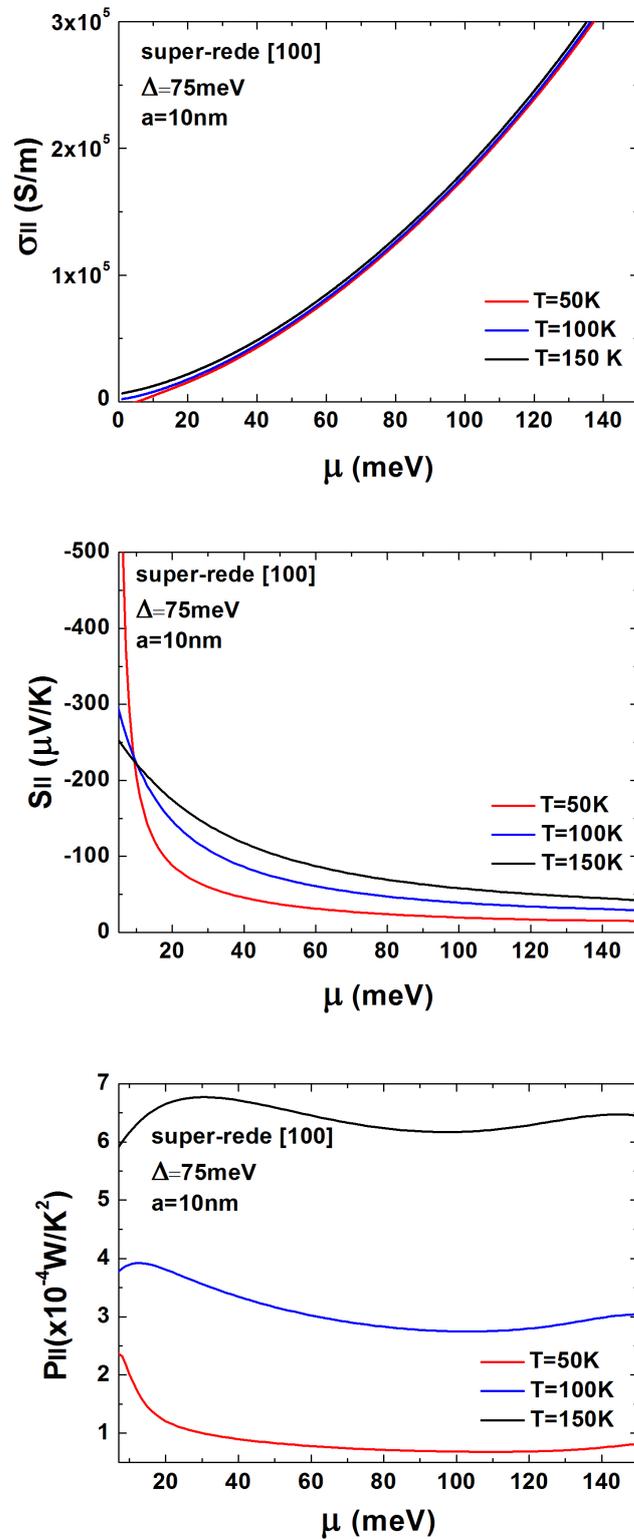
Usando a relação de dispersão dentro da aproximação *tight-binding* e a solução da equação de Boltzmann, dentro da aproximação do tempo de relaxação, foram calculados o coeficiente Seebeck, a condutividade elétrica e o fator de potência numa super-rede crescida na direção [100]. Os cálculos foram considerados na direção de crescimento (S_{\perp} , σ_{\perp} e P_{\perp}) e no plano perpendicular à direção de crescimento (S_{\parallel} , σ_{\parallel} e P_{\parallel}).

O tempo de relaxação foi considerado constante e as análises dos coeficientes foram feitas em função da variação da temperatura, do potencial químico e da largura da minibanda. De maneira geral, o estudo realizado permite afirmar que:

- uma maior eficiência termoelétrica é obtida para pequenos valores do potencial químico, tanto para o transporte no plano como fora do plano.
- no plano perpendicular à direção de crescimento, larguras de minibandas menores resultam em uma eficiência termoelétrica maior, enquanto na direção de crescimento a eficiência é maior quando as larguras de minibanda são maiores.
- em função da variação da temperatura, a condutividade elétrica, o coeficiente Seebeck e fator de potência apresentam comportamentos parecidos em ambos os casos estudados.

Ainda são necessárias mais análises para concluir os efeitos da anisotropia na resposta termoelétrica de super-redes IV-VI.

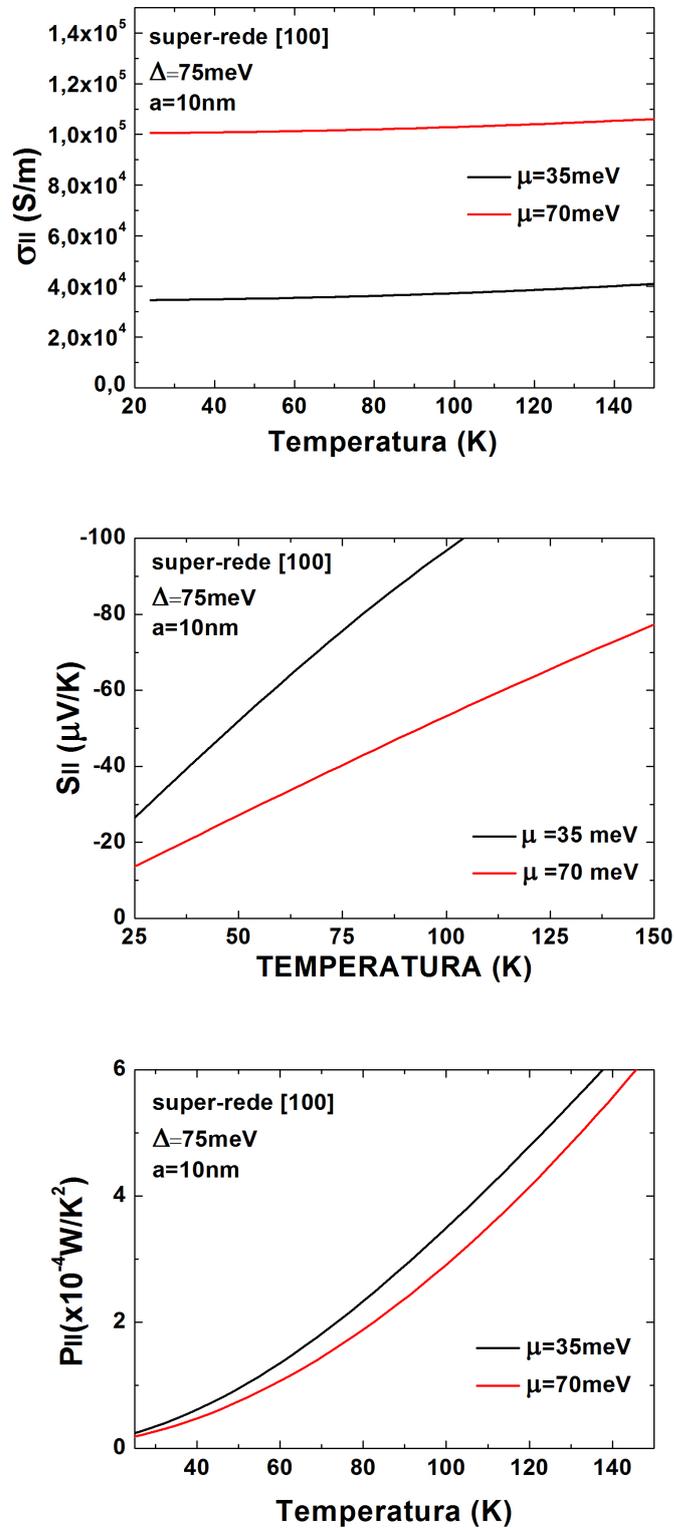
Figura 6.3 - Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função do potencial químico



Condutividade elétrica (primeira imagem) e coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação do potencial químico, μ , para temperaturas de 50,100 e 150K.

Fonte: Produção do autor.

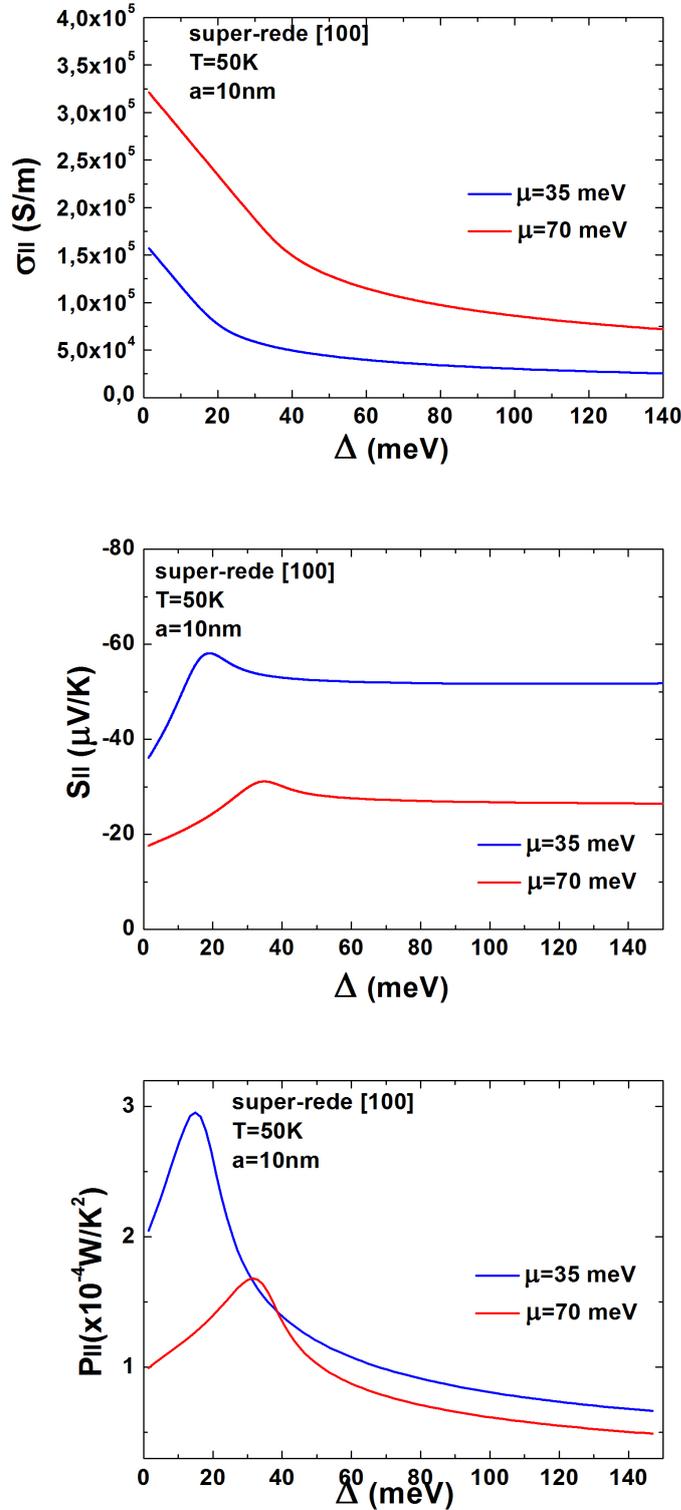
Figura 6.4 - Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função da temperatura



Condutividade elétrica (primeira imagem), coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação da temperatura para potenciais químicos de 35 e 70 meV.

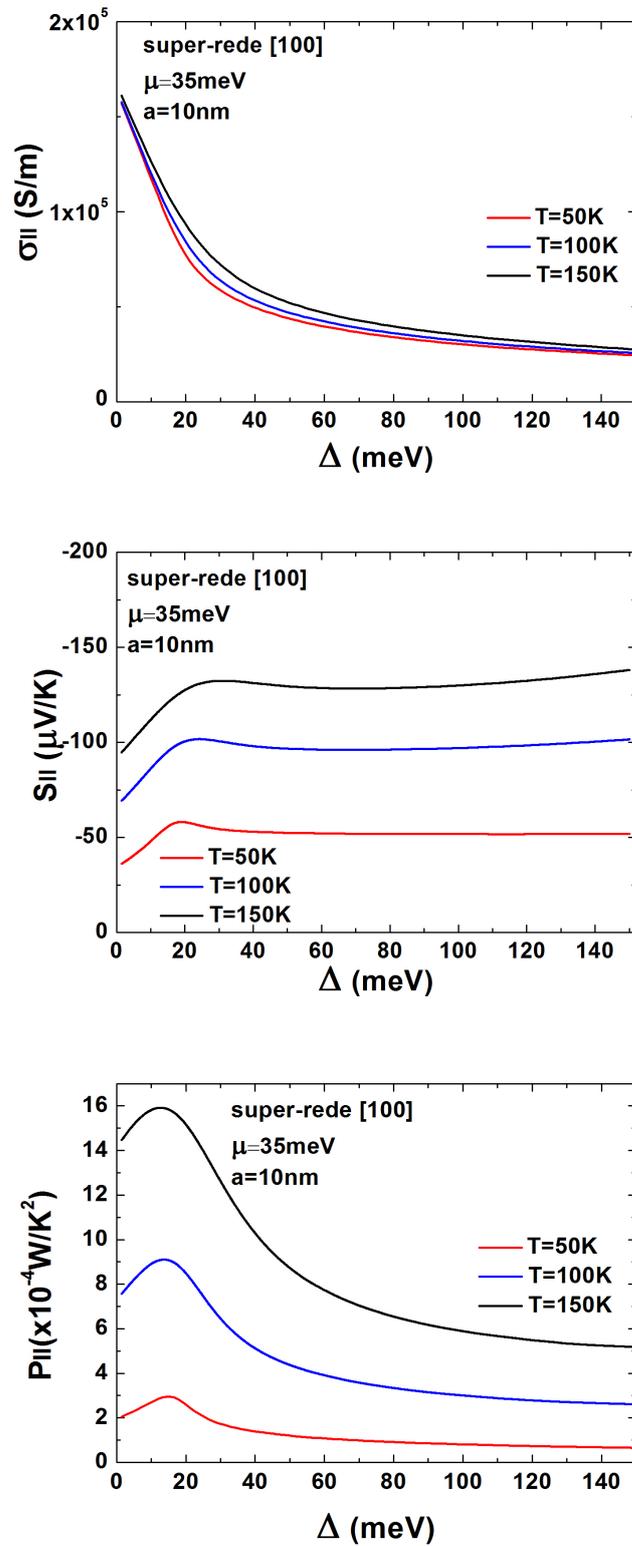
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.5 - Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função da largura da minibanda com potenciais químicos distintos



Condutividade elétrica (primeira imagem), coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação da largura da minibanda para potenciais químicos de 35 e 70 meV.

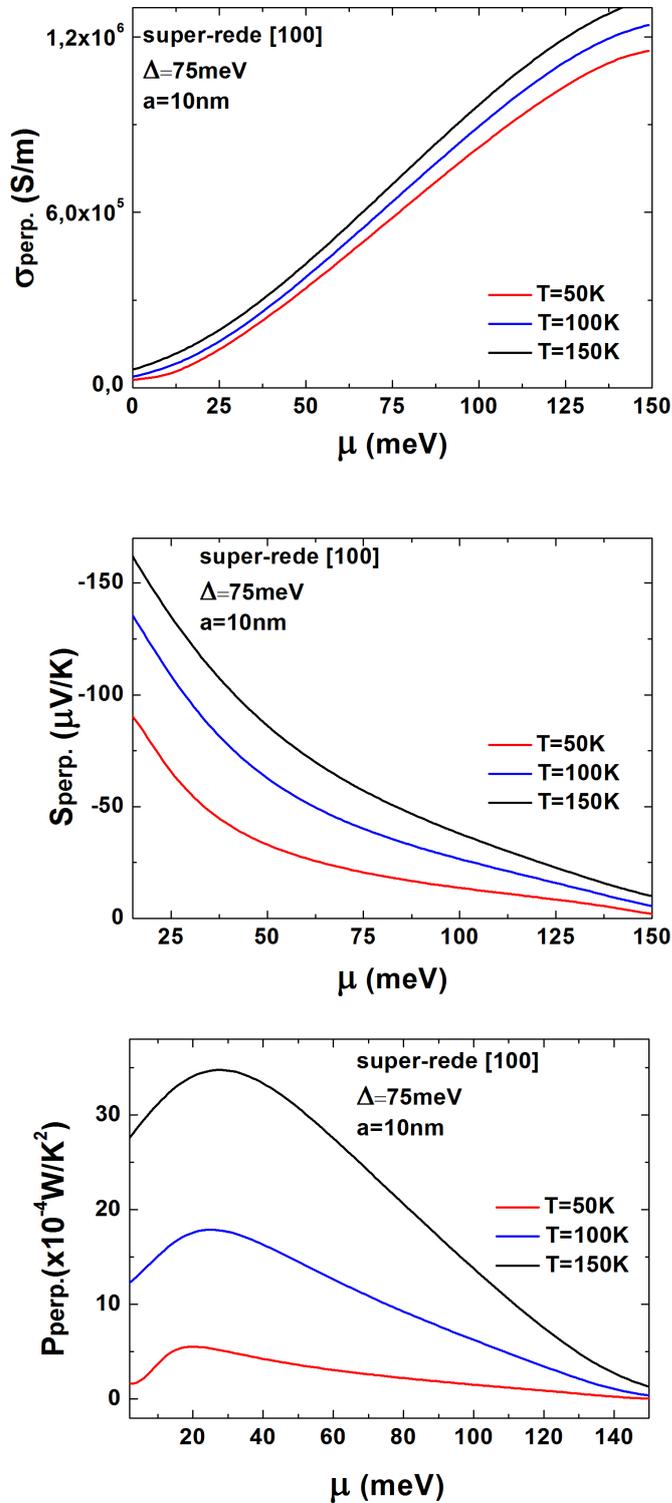
Figura 6.6 - Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência no plano da super-rede em função da largura da minibanda em diferentes temperaturas



Condutividade elétrica (primeira imagem), coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação da largura da minibanda para temperaturas de 50,100 e 150 K.

Fonte: Produção do autor.

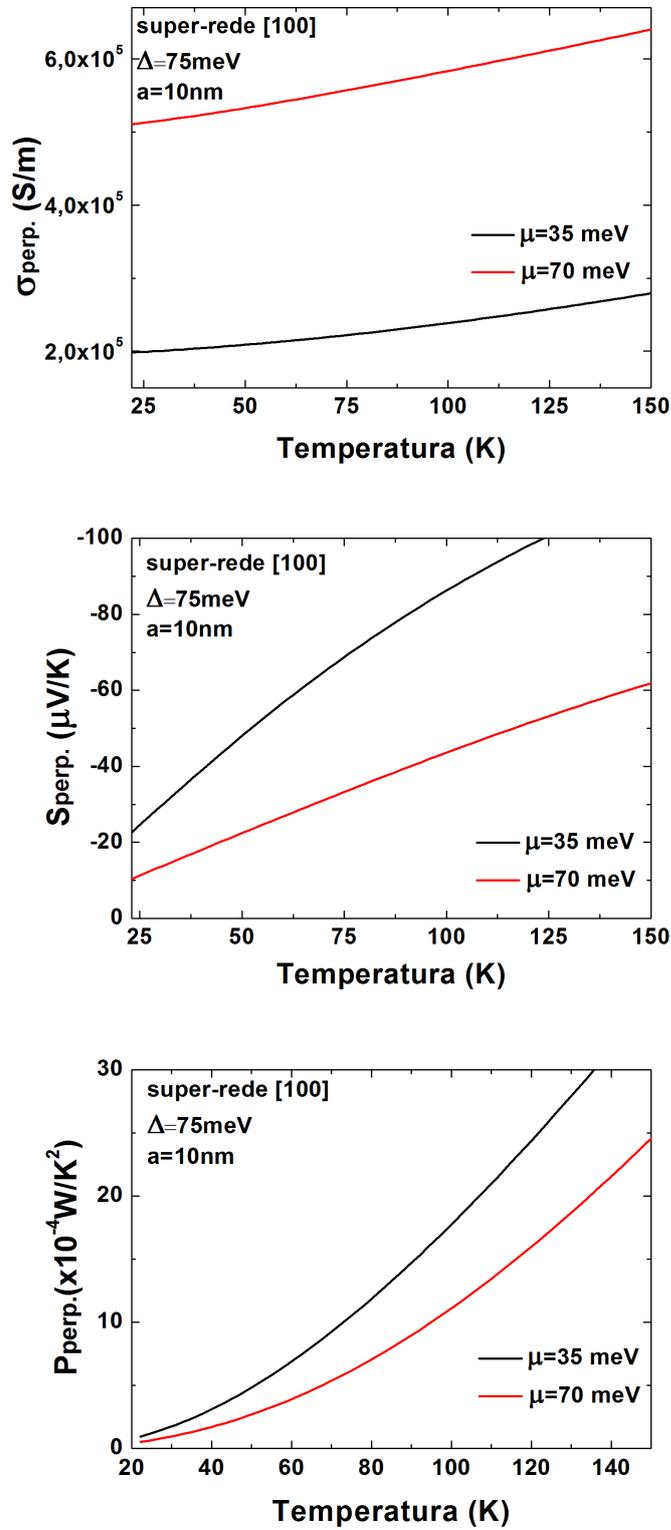
Figura 6.7 - Condutividade elétrica e coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função do potencial químico



Condutividade elétrica (primeira imagem), coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação do potencial químico, μ , para temperaturas de 50,100 e 150K.

Fonte: Produção do autor.

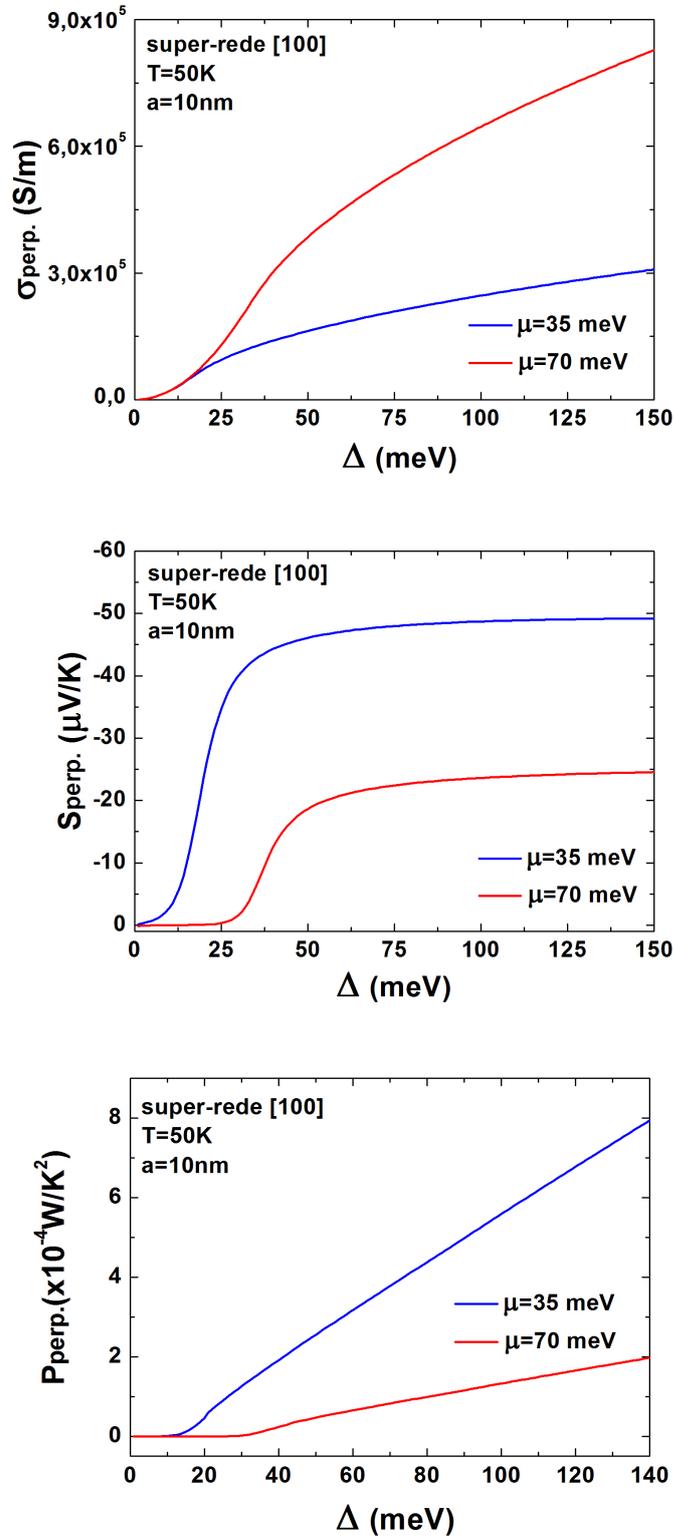
Figura 6.8 - Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função da temperatura



Condutividade elétrica (primeira imagem), coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação da temperatura para potenciais químicos de 35 e 70 meV.

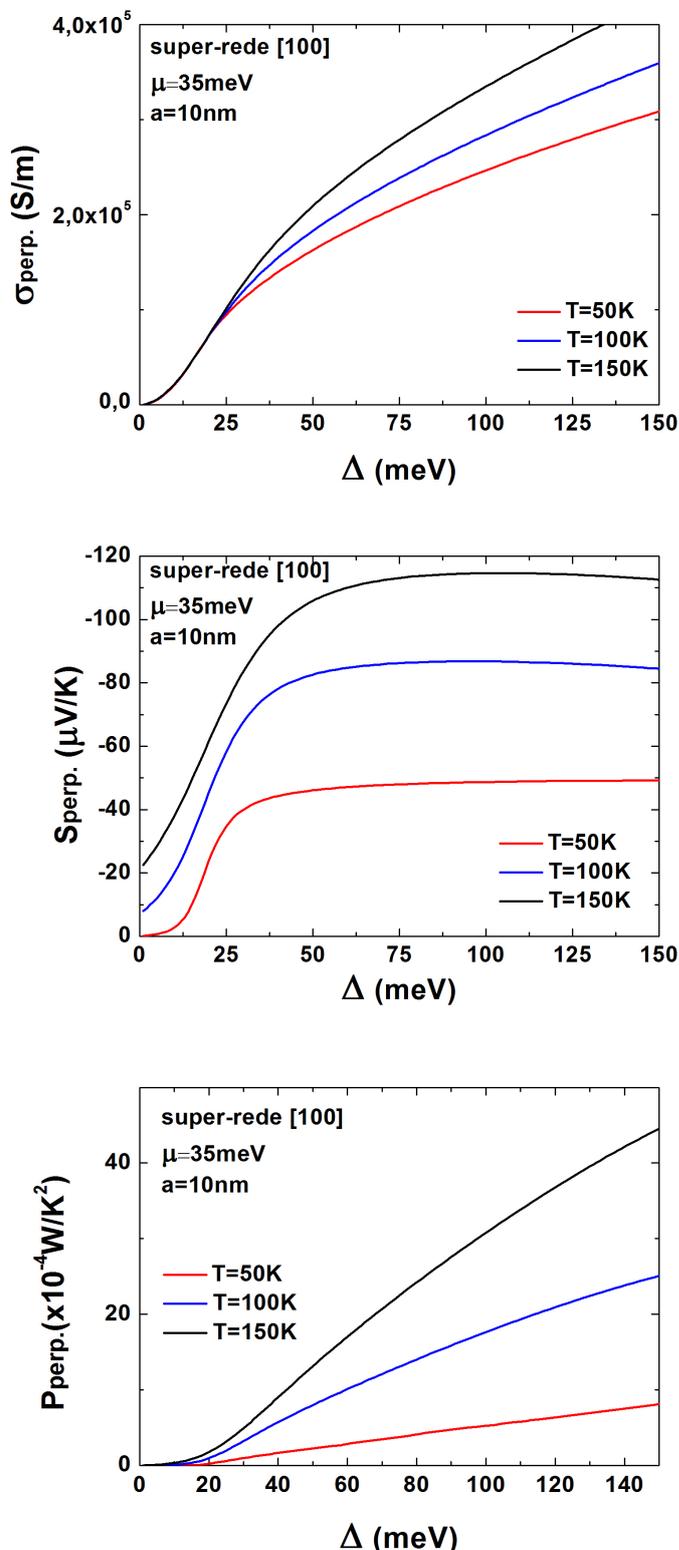
Fonte: Produção do autor.

Figura 6.9 - Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função da largura da minibanda com potenciais químicos distintos



Condutividade elétrica (primeira imagem) e coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação da largura da minibanda para potenciais químicos de 35 e 70 meV.

Figura 6.10 - Condutividade elétrica, coeficiente Seebeck e fator de potência fora do plano da super-rede em função da largura da minibanda em diferentes temperaturas



Condutividade elétrica (primeira imagem), coeficiente Seebeck (segunda imagem) e fator de potência (terceira imagem) em função da variação da largura da minibanda para temperaturas de 50,100 e 150 K.

7 CONCLUSÕES FINAIS

Foi investigada a eficiência termoelétrica de ligas e nanoestruturas semicondutoras IV-VI, focando em três questões principais:

- 1) influência da concentração de estanho em ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ na eficiência termoelétrica. Neste caso, a estrutura de bandas foi calculada com o modelo $k \cdot p$ de Dimmock na aproximação da função envelope, e os coeficientes termoelétricos foram determinados a partir da solução da equação de Boltzmann na aproximação do tempo de relaxação;
- 2) efeitos da redução da dimensionalidade na resposta termoelétrica em sistemas de fios quânticos de PbTe crescidos na direção [100]. Assim como no estudo anterior, a estrutura de bandas foi calculada com o modelo $k \cdot p$ e aproximação da função envelope. Os coeficientes termoelétricos foram determinados dentro do regime de resposta linear que utiliza o formalismo de Landauer;
- 3) anisotropia dos coeficientes de transporte termoelétricos em super-redes IV-VI crescidas na direção [100]. Foi utilizada a relação de dispersão na aproximação de primeiros vizinhos (*tight binding*) e os coeficientes termoelétricos calculados dentro do regime de transporte difusivo.

No primeiro problema, foram detalhados os resultados para a escolha do tempo de relaxação, para efeitos da variação do potencial químico, da concentração de portadores, da concentração de estanho e discutidos os efeitos do transporte bipolar. Os resultados indicam que:

- o potencial químico apresenta uma grande variação na faixa de temperatura de 300 a 900K, influenciando nos resultados dos coeficientes de transporte;
- o efeito bipolar torna-se importante em baixas concentrações, sendo que para cada concentração existe uma temperatura a partir da qual o efeito começa a aparecer. No PbTe para concentrações de $10^{17}cm^{-3}$ o efeito aparece a 350K e para concentrações de $5 \times 10^{17}cm^{-3}$ e $10^{18}cm^{-3}$ aparece a 400K;
- a concentração de portadores é importante na maximização da figura de mérito (ZT), no PbTe ZT_{max} é obtido para concentrações acima de $10^{19}cm^{-3}$;
- as ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ apresentaram maior eficiência termoelétrica em relação ao PbTe puro, quanto maior o percentual de estanho maiores são os valores de figura

de mérito. O aumento de ZT_{max} foi de aproximadamente 30% com adição de 20% de estanho;

- para a maximização da figura de mérito os valores de condutividade elétrica e Seebeck devem ser analisados em conjunto. O fato de ser usado o valor do Seebeck ao quadrado na equação de ZT pode levar a pensar que um material com um alto valor de coeficiente Seebeck resulte em um bom termoelétrico, os resultados demonstraram que nem sempre isso é válido, já que nas ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ enquanto o módulo do Seebeck diminui com o aumento do percentual de estanho a figura de mérito aumenta.

No segundo problema foi discutida uma maneira de avaliar o aumento na eficiência termoelétrica em função da redução da dimensionalidade de fios quânticos, para tanto foi definido um fator chamado de Ganho (ou Vantagem) termoelétrica. Foram detalhados resultados do ganho em função da temperatura para fios quânticos quadrados de diversos tamanhos e para diversos percentuais de empacotamento dessas nanoestruturas dentro do material de dimensões volumétricas (*bulk*), representado por uma caixa de dimensões finitas. Deste estudo conclui-se que:

- os ganhos são significativos apenas em baixas temperaturas;

- para temperaturas próximas da ambiente, os ganhos aumentam significativamente quando o tamanho do fio é muito pequeno (em torno de 4nm), isso torna a aplicação prática desses nanofios inviável dada a dificuldade de crescimento de nanoestruturas nessas dimensões.

No terceiro problema foram detalhados resultados dos coeficientes termoelétricos na direção de crescimento da super-rede e na direção perpendicular em função da temperatura, do potencial químico e da largura da minibanda. As análises realizadas permitem afirmar que:

- uma maior eficiência termoelétrica é obtida para pequenos valores do potencial químico tanto para o transporte no plano como fora do plano;

- no plano perpendicular à direção de crescimento, larguras de minibandas menores resultam em uma eficiência termoelétrica maior, enquanto na direção de crescimento a eficiência é maior quando as larguras de minibanda são maiores;

- em função da variação da temperatura, a condutividade elétrica, o coeficiente Seebeck e fator de potência apresentam comportamentos parecidos em ambos os

casos estudados.

Esse trabalho contribui para a compreensão dos fatores que influenciam na resposta termoelétrica, tanto nos materiais de dimensões volumétricas (*bulk*) como em nanoestruturas IV-VI. A área de pesquisa em que ele se situa é relativamente recente, portanto, ainda apresenta muitas questões em aberto, sobretudo no estudo das super-redes, em que as hipóteses estabelecidas necessitam de mais análises e comparações com resultados experimentais para serem comprovadas.

A análise do efeito termolétrico transversal em super-redes IV-VI é uma perspectiva de estudo futuro, já que possibilita a construção de dispositivos com aplicação de um único material, além da possibilidade de aplicação em baixas temperaturas. Essas nanoestruturas são há muito tempo fabricadas e estudadas teórico-experimentalmente no LAS (Laboratório Associado de Materiais e Sensores), apesar disso ainda não foram realizadas medições experimentais no que diz respeito a termoeletricidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMOF, E.; SILVA, E. A. de Andrada e; FERREIRA, S.; MOTISUKE, P.; RAPPL, P.; UETA, A. Optical spectra of $PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe$ quantum wells. **Physica Review B**, v. 63, p. 085304, 2001. 11, 71
- AHMAD, S.; MAHANTI, D. Energy and temperature dependence of relaxation time and wiedemann-franz law on $PbTe$. **Physical Review B**, v. 81, p. 165203, 2010. 37, 38, 40
- AN, C. Y. **Fabricação e caracterização de termoelementos de $Si_{1-x}Ge_x$ e $Pb_{1-x}Sn_xTe$** . 151 p. Tese(Doutorado em Engenharia aeronáutica e mecânica) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 1998. 8, 10
- ASHCROFT, N. W.; MERMIM, N. **Solid states physics**. Philadelphia: Saunders College, 1976. 826 p. 27, 30, 41, 77
- BARRON, A.R. AND SMITH,C. **Crystal structure**. 2014. Disponível em: <http://cnx.org/contents/e90d5161-66b0-4214-bd6c-9f1d20a35bae@10/Crystal_Structure>. Acesso em: 24 dez. 2014. 9
- BAUER, G.; KRIECHBAUM, M. Properties of $PbTe/Pb_{1-x}Sn_xTe$ superlattices. **Optical Properties of Narrow-Gap Low-Dimensional Structures**, v. 152, p. 117–133, 1987. 11, 71
- BEJENARI, I.; KANTSER, V. Thermoelectric properties of bismuth telluride nanowires in the constant relaxation-time approximation. **Physical Review B**, v. 78, n. 11, p. 115312–115322, 2008. 14
- BEYER, H.; NURNUS, J.; BÖTTNER, H.; LAMBRECHT, A.; ROCH, T.; BAUER, G. $PbTe$ based superlattice structures with high thermoelectric efficiency. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 1216, 2002. 63, 71
- BILC, D.; MAHANTI, S.; KANATZIDIS, M. Electronic transport properties of $PbTe$ and $AgPb_mSbTe_{2+m}$ systems. **Physical Review B**, v. 74, p. 125202, 2006. 15, 37, 38, 41, 42
- BROIDO, D.; REINECKE, T. Comment on "use of quantum well superlattices to obtain high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials"appl. phys. lett. 63 (1993). **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 8, p. 1170–1171, 1995. 14

_____. Effect of superlattice on thermoelectric figure of merit. **Physical Review B**, v. 51, p. 13797–13800, 1995. 14, 71

_____. Thermoelectric figure of merit of quantum wire superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 1, p. 100–102, 1995. 14

_____. Thermoelectric transport in quantum well superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 21, p. 2834–2836, 1997. 14

_____. Thermoelectric power factor in superlattice systems. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 705, 2000. 2, 14, 63

_____. Theory of thermoelectric power factor in quantum well and quantum wire superlattices. **Physical Review B**, v. 64, p. 045324, 2001. 14, 71

CALLEN, H. **Thermodynamics and introduction to thermostatistics**. New York: John Wiley Sons, 1985. 3

CHEN, G.; SHAKOURI, A. Heat transfer in nanostructures for solid-state energy conversion. **ASME**, v. 124, p. 242–252, 2002. 5, 6

CHEN, X.; PARKER, D.; SING, J. Importance of non-parabolic band effects in the thermoelectric properties of semiconductor. **Scientific Reports**, v. 3, p. 3168, 2013. 37

CHIQUITO, A.; LANCIOTTI, F. Super-redes semicondutoras: Um laboratório de mecânica quântica. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 26, n. 4, p. 315–322, 2004. 11, 12, 73

COSTA, V. A. d. **Estudo das propriedades termoelétricas de fios quânticos de telureto de chumbo**. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2010. Disponível em:
<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m19@80/2010/01.18.16.50>>. Acesso em: 19 dez. 2014. 24, 63, 64, 65

COSTA, V. A. d.; SILVA, E. A. d. Andrada e. Electronic structure of [110]*PbTe* nanowires. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PHYSICS OF SEMICONDUCTORS, 29., 2008, Rio de Janeiro, Brasil. **Proceedings**. Rio de Janeiro: American Institute of Physics, 2010. p. 289–290. ISBN 978-0-7354-0736-7. 63, 64, 65

COSTA, V. A. da; SILVA, E. A. de Andrada e. Ballistic conductance and thermoelectric power of lead-salt semiconductor nanowires. **Physical Review B**, v. 82, p. 153302, 2010. 8, 63, 64, 65, 66, 69

_____. Reduced dimensionality and thermoelectric power factor of *PbTe* ballistic nanostructures. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NARROW GAP SYSTEMS, 15., 2011, Virginia, USA. **Proceedings**. Virginia: American Institute of Physics, 2011. p. 139. 2, 12, 63, 68, 69, 70, 71

DALVEN, R. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D.; EHRENREICH, H. (Ed.). **Solid state physics advances in research and applications**. New York: Academic Press, 1973. 39

DATTA, S. **Lessons from nanoelectronics: a new perspective from electronics**. Canada: World Scientific, 2012. 7, 32, 35, 47, 51

DAVIES, J. **The physics of low-dimensional semiconductors**. New York: Cambridge university press, 1998. 438 p. 10, 11, 18, 24, 40, 74, 75, 77

DIMITRIEV, A.; ZVYAGIN, I. Current trends in the physics of thermoelectric materials. **Physics-Uspekhi**, v. 53, p. 789–803, 2010. 1

DIMMOCK, J. Optical transition energies for lead-salt semiconductor quantum wells. In: CARTER, D. L.; BATE, R. (Ed.). **Physics of semimetals and narrow-gap semiconductors**. New York: Pergamon, 1971. p. 319. 19, 37

DZIAWA, P.; KOWALSKI, B.; BUCZKO, R.; SZCZERBAKOW, A.; SZOT, M.; TUSAKOWSKA, E.; BALASUBRAMANIAN, T.; WOJEK, B.; BERNTSEN, M.; TJERNBERG, O.; STORY, T. Topological crystalline insulator states in *Pb_{1-x}Sn_xSe*. **Nature Materials**, v. 11, p. 1023–1027, 2012. 37

ELIZONDO, L.; MCCANN, P.; ELIZONDO, S.; SHI, Z. **IV-VI Semiconductor nanostructures: physics and applications**. USA: VDM Verlag Dr. Muller, 2009. 104 p. 9, 10, 11

GELBSTEIN, Y. *Pb_{1-x}Sn_xTe* alloys: application considerations. **Journal of Electronic Materials**, v. 40, n. 5, p. 533–536, 2010. 37

GELBSTEIN, Y.; DASHERVSKY, 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. 1, 8, 10, 63

- GOLDSMID, H. **Applications of thermoelectricity**. New York: John Wiley Sons Inc., 1960. 4, 7
- _____. **Thermoelectric refrigeration**. New York: Springer Science Business Media, 1964. 240 p. 5
- _____. Application of the transverse thermoelectric effects. **Journal of Electronic Materials**, v. 40, n. 5, p. 1254–1259, 2010. 2, 13, 15, 71
- _____. **Introduction to thermoelectricity**. Berlin: Springer-Verlag, 2010. 1, 3, 5
- _____. Impurity band effects in thermoelectric materials. **Journal of Electronic Materials**, v. 41, n. 8, p. 2126–2129, 2012. 15
- HARMAN, T.; SPEARS, D.; MANFRA, M. High thermoelectric figures of merit in *PbTe* quantum wells. **Journal of Electronic Materials**, v. 27, n. 7, p. 1121–1127, 1996. 8, 63
- HEREMANS, J. Low-dimensional thermoelectricity. **Acta Physica Polonica A**, v. 108, p. 609–634, 2005. 1, 5, 6, 7, 8, 12, 63, 71
- HEREMANS, J.; JOVOVIC, V.; TOBERER, E.; SARAMAT, A.; KUROSAKI, K.; CHAROENPHAKDEE, A. Enhancement of thermoelectric efficiency in *PbTe* by distortion of the electronic density of states. **Science**, v. 321, p. 554–557, 2008. 1, 8, 63
- HEREMANS J.P.AND THRUSH, C.; MORELLI, D. Thermopower enhancement in lead telluride nanostructures. **Physical Review B**, v. 70, n. 11, p. 115334, 2004. 8
- HICKS, L.; DRESSELHAUS, M. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. **Physical Review B**, v. 47, n. 19, p. 12727, 1993. 1, 8, 13, 50, 63, 71
- _____. Thermoelectric figure of merit of a one dimensional conductor. **Physical Review B**, v. 47, n. 24, p. 16631, 1993. 1, 8, 13, 63, 71
- HICKS, L.; HARMAN, T.; DRESSELHAUS, M. 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. 8, 13
- HICKS, L.; HARMAN, T.; SUN, X.; DRESSELHAUS, M. 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. 1, 8, 13

- HILLHOUSE, H.; TUOMINEN, M. Modeling the thermoelectric transport properties of nanowires embedded in oriented microporous and mesoporous films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 39–45, 2001. 5, 7, 8
- IBACH, H.; LUTH, H. **Solid-state physics**: an introduction to principles of materials science. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 402p. 11, 27
- IHN, T. **Semiconductor nanostructures**: quantum states and electronic transport. New York: Oxford University Press, 2010. 552 p. 17
- ISHIDA, A.; CAO, D.; MORIOKA, S.; VEIS M. IONUE, Y.; KITA, T. Enhanced seebeck coefficient in *EuTe/PbTe* [100] short-period superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 182105, 2008. 71
- ISHIDA, A.; CAO, D.; MORIOKA, S.; INOUE, Y.; KITA, T. Seebeck effect in *IV – VI* semiconductor films and quantum wells. **Journal of Electronic Materials**, v. 38, n. 7, p. 940–943, 2009. 14, 47
- ISHIDA, A.; YAMADA, T.; CAO, D.; INOUE, Y.; VEIS, M. Seebeck effect in *PbTe* films and *EuTe/PbTe* superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 23718, 2009. 14, 55, 71
- ISHIDA, A.; YAMADA, T.; NAKANO, T.; TAKANO, Y.; TAKAOKA, S. Seebeck effects and electronic thermal conductivity of *IV – VI* materials. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 031302, 2011. 14, 37, 48
- KANE, E. Band structure of indium antimonide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 1, n. 4, p. 249–261, 1957. 18, 19
- KIM, R.; DATTA, S.; LUNDSTROM, M. S. Influence of dimensionality on thermoelectric device performance. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 034506, 2009. 2, 12, 63, 71
- KOENIG, J.; JACQUOT, A.; BOETTNER, H. N-type lead-chalcogenide thermoelectric materials alloyed with tin. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 1044, p. 147–152, 2008. 47, 52, 53
- KOGA, T.; RABIN, O.; DRESSELHAUS, M. Thermoelectric figure of merit of *Bi/Pb_{1-x}Eu_xTe* superlattices. **Physical Review B**, v. 62, n. 24, p. 16703, 2000. 8
- KOGA T.AND HARMAN, T.; CRONIN, S.; DRESSELHAUS, M. Mechanism of enhanced thermoelectric power in (111)-oriented n-type *PbTe/Pb_{1-x}Eu_xTe* multiple quantum well. **Physical Review B**, v. 60, n. 20, 1999. 8, 13

LALONDE, A.; MORAN, P. Synthesis and characterization of p-type $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ thermoelectric power generation elements by mechanical alloying. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 1, p. 8–14, 2009. 37

LÉON, J. A. V. **Estudo da estrutura eletrônica dos semicondutores $PbTe$, PbS e $PbSe$** . 91 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1994. Disponível em: <<http://webbif.ifi.unicamp.br/teses/apresentacao.php?filename=IF960>>. Acesso em: 24 dez. 2014. 9, 10

LIANG, L.; GIBSON, Q.; XIONG, J.; HIRSCHBERGER, M.; KODUVAYR, S.; CAVA, R.; ONG, N. Evidence for massive bulk dirac fermions in $Pb_{1-x}Sn_xSe$ from nerst and thermopower experiments. **Nature Communications**, v. 4, p. 26961, 2013. 37

LIN, Y.; DRESSELHAUS, M. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. **Physical Review B**, v. 62, n. 7, p. 4610, 2000. 14

_____. Thermoelectric properties of superlattice nanowires. **Physical Review B**, v. 68, n. 7, p. 075304, 2003. 13

LIN, Y.-M. **Thermoelectric properties of $Bi_{1-x}Sb_x$ nanowires and lead salt superlattice nanowires**. 147 p. Tese (Doctor of philosophy), — Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, 2003. 11, 37

LUNG, F. **Transport phenomena in semiconductor superlattices**. 61 p. Tese (Doctor of Philosophy Physics) — Clemson University, South Carolina, 2011. 77, 78

LUNG, F.; MARINESCU, D. The thermoelectric power factor of a semiconductor superlattice with nanoparticle inclusions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, p. 365802, 2011. 14, 71

MACDONALD, D. **Thermoelectricity: an introduction to the principles**. New York: John Wiley Sons, 1962. 3, 4

MARDER, M. **Condensed matter physics**. New Jersey: John Wiley Sons, 2010. 952 p. 17

MINGO, N.; D.A., B. Thermoelectric power factor of nanoporous semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 014322, 2007. 1

- MINNICH, A.; DRESSELHAUS, M.; REN, Z.; CHEN, G. Bulk nanostructure thermoelectric materials: Current research and future prospects. **Energy Environmental Science**, v. 2, 2009. 3
- MORENO, B. L. D. **Multicamadas magnéticas de telureto de európio e semicondutores iv-vi crescidas por epitaxia de feixe molecular**. 150 p. Tese(Doutorado em Engenharia e Tecnologias Espaciais — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2008. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2008/09.04.21.42>>. Acesso em: 24 dez. 2014. 9, 10
- NAZAROV, Y.; BLANTER, Y. **Quantum transport**: introduction to nanoscience. New York: Cambridge university press, 2009. 590 p. 32, 33, 34
- NOLAS, G.; SHARP, J.; GOLDSMID, H. **Thermoelectrics**: basic principles and new materials developments. Germany: Springer, 2010. 292 p. 3
- PICHANUSAKORN, P.; BANDARUP. Nanostructured thermoelectrics. **Materials Science and Engineering R**, v. 67, p. 19–63, 2010. 1
- RAVICH, Y.; EFIMOVA, B.; TAMARCHENKO, V. Scattering of current carries and transport phenomena in lead chalcogenides.ii.experiment. **Physica Status Solidi B**, v. 43, p. 453, 1971. 44, 47
- REZENDE, S. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. São Paulo: Livraria da Física, 2004. 40
- SALES, B. Smaller is cooler. **Science**, v. 295, p. 1248–1249, 2001. 1, 6, 8, 50
- SILVA, E. A. de Andrada e. Optical transition energies for lead-salt semiconductor quantum wells. **Physical Review B**, v. 60, n. 12, p. 8859–8865, 1999. 38, 65
- SOFO, J.; MAHAN, G. Optimum band gap of a thermoelectric material. **Physical Review B**, v. 49, p. 4565–4570, 1994. 1, 13, 46
- SUELA, J. **Caracterização estrutural de pontos quânticos e filmes ultrafinos de CdTe/Si(111)**. 72 p. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007. 11
- 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. 13

TSU, R.; ESAKI, L. Tunneling in a finite superlattice. **Applied Physics Letters**, v. 11, n. 1, p. 562–563, 1973. 73

WAGNER, M. **Simulations of thermoelectric devices**. 90 p. Tese(Doutorado em Ciências Técnicas) — Universidade Técnica de Viena, Viena, 2007. Disponível em: <<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/mwagner/diss.html>>. Acesso em: 19 dez. 2014. 37, 49

WINDER, E.; ELLIS, A.; LISENSKY, G. Thermoelectric devices: solid-state refrigerators and electrical generators in the classroom. **Chemical Education**, v. 73, n. 10, 1996. 5, 8

ZHOU, C.; BIRNER, S.; TANG, Y.; HEINSELM, K.; M., G. Driving perpendicular heat flow: $(p \times n)$ -type transverse thermoelectrics for microscale and cryogenic peltier cooling. **Physical Review Letters**, v. 110, p. 227701, 2013. 2, 13, 15, 71, 82