

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Máster en Nanofísica y Materiales Avanzados



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Estudio de la estructura electrónica y de las propiedades termoeléctricas de nanohilos semiconductores mediante un modelo de dos bandas

Por:

Jorge Estrada Álvarez

Tutores:

Francisco Domínguez-Adame Acosta

Elena Díaz García

Madrid, 19 de junio de 2019

Estudio de la estructura electrónica y de las propiedades termoeléctricas de nanohilos semiconductores mediante un modelo de dos bandas

Autor: Jorge Estrada Álvarez (Máster en Nanofísica y Materiales Avanzados, jorgestr@ucm.es)

Tutores: Francisco Domínguez-Adame Acosta y Elena Díaz García (Grupo de Nanosistemas Cuánticos)

Fecha: Junio de 2019

Resumen: Se desarrolla un modelo de dos bandas con el que describir los estados electrónicos en nanohilos de semiconductores de intervalo prohibido *estrecho*, como el PbTe o el SnTe. Así, se determina la estructura de subbandas, y se encuentran estados de superficie localizados, precisamente, en la parte más externa del nanohilo. Además, se desarrolla un método con el que estudiar un nanohilo rugoso, observando como sus estados de superficie se localizan en las partes más anchas, con el consiguiente aplanamiento de las subbandas. Y, finalmente, se determinan las propiedades termoeléctricas de los nanohilos, observando como la reducción del radio de los mismos puede originar una mejora de las propiedades termoeléctricas, debido a la mayor difusión de los fonones en nanoestructuras. No obstante, el efecto de los estados de superficie es, en ocasiones, contrario a la mejora de la figura de mérito ZT . Y es por eso que, además del nanoestructurado, la modulación del radio de los nanohilos, que *suprimiría* parcialmente la conducción de los estados de superficie, se postula como una estrategia con la que mejorar las propiedades termoeléctricas.

Palabras clave: Nanohilo, semiconductor de intervalo prohibido *estrecho*, estado de superficie, modelo de dos bandas, termoelectricidad.

I. Introducción

Los efectos Seebeck y Peltier constituyen las principales manifestaciones de la termoelectricidad¹⁻³. El efecto Seebeck, que consiste en la generación de un potencial eléctrico como respuesta a una diferencia de temperatura, permite el aprovechamiento del calor residual; en tanto que el efecto Peltier, que convierte un potencial eléctrico en una diferencia de temperatura, se utiliza en equipos de refrigeración. Los dispositivos termoeléctricos, con aplicaciones desde lo cotidiano hasta la tecnología espacial³, tienen una eficiencia que se cuantifica por la figura de mérito⁴

$$ZT = T \cdot S^2 \cdot \frac{\sigma}{\lambda_e + \lambda_{ph}}, \quad (1)$$

siendo T la temperatura, S el coeficiente Seebeck, σ la conductividad eléctrica, y λ_e y λ_{ph} las conductividades térmicas asociadas a electrones y fonones. Entre los materiales usados en termoelectricidad destacan⁴⁻⁶ el PbTe, SnTe, PbSe, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Bi₂Se₃ o Sb₂Se₃, algunos de los cuales son aislantes topológicos^{7,8}. Para las temperaturas y niveles de dopado adecuados se obtiene $ZT \sim 1$, insuficiente para muchas aplicaciones⁴, que requerirían $ZT \gtrsim 3$. Así, una de las estrategias a seguir para incrementar ZT , válida en sistemas de tamaño reducido, es aprovechar la reducción de λ_{ph} en nanoestructuras^{9,10}, ya sean nanopartículas, multicapas o, como se verá aquí, nanohilos^{1,5,11}. Pero, cuando se reducen las dimensiones de los nanohilos, los estados de superficie¹², sobre los que existe un escaso conocimiento¹³, pasarán a ser relevantes.

Y es así como surge la motivación de este trabajo, en el que, primero, se estudiará la estructura de subbandas y la distribución espacial de los estados de unos nanohilos como los representados en la figura 1. Se prestará atención a los cambios que tienen lugar cuando se pasa de un nanohilo liso, con un radio R , a uno rugoso, cuyo radio está

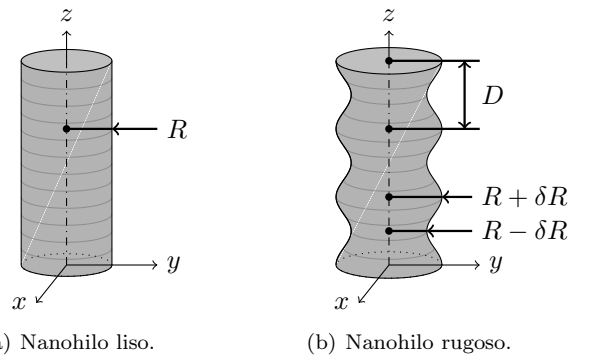


Figura 1: Nanohilos considerados, infinitos según el eje z .

modulado $R(z) = R + \delta R \cos(2\pi z/D)$, con una amplitud δR y un periodo D . Así, aunque existen evidencias experimentales¹³ de una rugosidad periódica, no se han llevado a cabo estudios en estos sistemas. Tras ello, se determinarán las propiedades termoeléctricas de los nanohilos y, en especial, los cambios que tienen lugar al reducir R . Así, considerando el coste prohibitivo de las simulaciones de primeros principios en nanohilos con los tamaños de este trabajo, se aboga por la descripción cualitativa que proporciona un modelo de dos bandas. Más aún, al haber trabajado en unidades reducidas, los resultados se pueden aplicar a distintos materiales, como el PbTe, habitualmente usado en termoelectricidad, o el SnTe, alternativa al anterior que está libre de plomo.

II. Modelo teórico

El estudio de la estructura electrónica del nanohilo se realizará a través de un modelo de dos bandas¹⁴⁻¹⁷. En él, las funciones de onda se escriben como $\sum_p u^{(p)} \cdot \psi^{(p)}$, siendo $u^{(p)}$ una función de Bloch periódica que contiene los detalles de la estructura electrónica, y $\psi^{(p)}$ una función envolvente. Suponiendo que cada $\psi^{(p)}$ varía en unas

escalas de longitud mayores que el tamaño de la celda unidad, se puede conformar un modelo continuo, olvidando los detalles de la estructura electrónica en virtud de las funciones $\psi^{(p)}$. Aquí, se considerarán las funciones envolventes asociadas a las bandas de conducción c y valencia v , y a los espines arriba \uparrow y abajo \downarrow , describiendo los estados como

$$\psi(x, y, z) = (\psi^{c\uparrow} \ \psi^{c\downarrow} \ \psi^{v\uparrow} \ \psi^{v\downarrow})^T. \quad (2)$$

Su densidad de probabilidad, promediando sobre los detalles de la estructura microscópica, será

$$\mathcal{P} = |\psi^{c\uparrow}|^2 + |\psi^{c\downarrow}|^2 + |\psi^{v\uparrow}|^2 + |\psi^{v\downarrow}|^2. \quad (3)$$

Así, los autoestados cumplirán $H\psi = E\psi$, siendo E su energía y H el hamiltoniano efectivo

$$H = \beta E_g(x, y, z)/2 - i\hbar\bar{c} [\alpha_x \partial_x + \alpha_y \partial_y + \alpha_z \partial_z]. \quad (4)$$

El primer término refleja la energía de las propias bandas, con $\beta = \sigma_z \otimes \mathbb{I}_2$, con σ_z la correspondiente matriz de Pauli, \mathbb{I}_2 la matriz identidad, y E_g el intervalo prohibido, que toma el valor $E_g = 2\Delta$ en el semiconductor. Fuera de este, el vacío se modelizará como un aislante cuyo intervalo prohibido sea infinitamente grande, y con inversión de bandas, es decir, $E_g \rightarrow -\infty$, con lo que se supone, implícitamente, la condición de unión abrupta. El segundo término refleja el acoplamiento entre las bandas de conducción y valencia, que se caracteriza por una velocidad \bar{c} análoga a la velocidad de la luz en un hamiltoniano de Dirac. En el se utiliza la notación de las matrices de Dirac $\alpha_{\Xi} = \sigma_x \otimes \sigma_{\Xi}$, con σ_{Ξ} las matrices de Pauli, i la unidad imaginaria y \hbar la constante de Plank reducida. Este tratamiento es válido para los estados próximos al intervalo prohibido de un semiconductor de intervalo prohibido *estrecho*, donde este término es mucho mayor que el de energía *cinética* o el acoplamiento con otras bandas. En estos sistemas, la masa efectiva m^* de las bandas de conducción y valencia es prácticamente la misma, lo que hace posible calcular $\bar{c} = [\Delta/m^*]^{1/2}$. Se ha considerado, además, un medio isótropo, en el que $\bar{c}_{xx} = \bar{c}_{yy} = \bar{c}_{zz} = \bar{c}$. Asimismo, aunque es habitual usar este modelo para describir semiconductores III-V, con un intervalo prohibido directo en el punto Γ , también se puede aplicar a semiconductores donde esté en X o en L. En este caso, se pasa de una descripción completa, con N_v valles anisótropos, con masas efectivas m_{\perp} y m_{\parallel} , a otra con un valle isótropo, cuya masa efectiva es $3/m^* = 2/m_{\perp} + 1/m_{\parallel}$, e incluyendo un factor N_v en el cálculo de las conductividades.

Por otro lado, considerando la simetría del problema, se trabajará en coordenadas cilíndricas, con $x = r \cos \theta$ e $y = r \sin \theta$. Se introduce un número semientero $j = \pm 1/2, \pm 3/2 \dots$ que caracteriza los modos azimutales en torno al perímetro del nanohilo, y un número de ondas k_z que caracteriza la propagación en z . Se factoriza como

$$\psi = e^{ik_z z} \cdot e^{ij\theta} \cdot \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & & & \\ & e^{i\theta/2} & & \\ & & ie^{-i\theta/2} & \\ & & & ie^{i\theta/2} \end{pmatrix} \phi, \quad (5)$$

donde se tienen unas funciones $\phi^{(p)}$, con la periodicidad del nanohilo según el eje z ,

$$\phi(r, z) = (\phi^{c\uparrow} \ \phi^{c\downarrow} \ \phi^{v\uparrow} \ \phi^{v\downarrow})^T. \quad (6)$$

Los autoestados deberán satisfacer

$$\begin{aligned} [E_g(r, z)/2 + \hbar\bar{c}\alpha_x \partial_r + \hbar\bar{c}(\alpha_x/2 + i\alpha_y j) r^{-1} \\ + \hbar\bar{c}\alpha_z(\partial_z + ik_z) - \beta E] \phi = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Se demuestra que resolver el problema en todo el espacio, para luego tomar $E_g \rightarrow -\infty$ en el vacío, es equivalente a resolver el problema solo dentro del semiconductor, imponiendo las condiciones de *contorno* sobre su frontera

$$\begin{aligned} \phi^{c\uparrow}(R(z), z) + \phi^{v\downarrow}(R(z), z) &= 0, \\ \phi^{c\downarrow}(R(z), z) + \phi^{v\uparrow}(R(z), z) &= 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Así, una vez se haya resuelto la estructura electrónica, será posible usar un modelo de transporte difusivo¹⁸ para dar la conductividad eléctrica

$$\sigma = e^2 \cdot \mathcal{K}^{(0)}; \quad (9)$$

el término electrónico de la conductividad térmica

$$\lambda_e = \frac{1}{T} \cdot \left[\mathcal{K}^{(2)} - \frac{(\mathcal{K}^{(1)})^2}{\mathcal{K}^{(0)}} \right]; \quad (10)$$

y el coeficiente Seebeck

$$S = -\frac{1}{eT} \cdot \frac{\mathcal{K}^{(1)}}{\mathcal{K}^{(0)}}. \quad (11)$$

Se definen las *integrales*

$$\mathcal{K}^{(l)} = \sum_b \frac{2N_v \tau}{\pi^3 \hbar^2 R^2} \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu)^l \left(\frac{dE}{dk_z} \right)^2 \left(-\frac{df}{dE} \right) dk_z, \quad (12)$$

con e la carga fundamental, $E \equiv E_b(k_z)$ la energía de los estados de la subbanda b en función de k_z , y $f \equiv f(E, \mu, T)$ la distribución de Fermi-Dirac para un potencial químico μ y una temperatura T . Se supone un tiempo de relajación τ constante, aunque en realidad pudiera depender del tipo de estado (superficie o volumen) o de su energía.

Por su parte, la reducción de la conductividad térmica en nanohilos^{9,19} se trata a través del modelo de la referencia¹⁰, que considera la difusión de los fonones por la superficie, para dar λ_{ph} en función de la conductividad $\lambda_{ph,\infty}$ de un material masivo y $l_{ph,\infty}/R$, con $l_{ph,\infty}$ el recorrido libre medio de los fonones.

Todo este modelo se puede usar para describir el PbTe y el SnTe, dos semiconductores de intervalo prohibido *estrecho*, para los que se usarían los parámetros^{6,8,19}.

Parámetro	Unidades	PbTe	SnTe
Δ	eV	0.16	0.09
\bar{c}	10^3 m/s	750	400
N_v	-	4	4
τ	s	$\sim 5 \cdot 10^{-15}$	$\sim 5 \cdot 10^{-15}$
$\lambda_{ph,\infty}$	W/mK	2.2	3.2
l_{ph}	nm	4	6

Tabla 1: Los parámetros usados para describir el PbTe y el SnTe (en el texto se explica el significado de cada parámetro).

III. Estructura electrónica

En esta sección se utiliza el modelo de dos bandas para estudiar la estructura electrónica de los nanohilos liso y rugoso representados en la figura 1.

Nanohilo liso. El problema del nanohilo liso se puede resolver, mayoritariamente, de forma analítica. Se comienza por desacoplar las cuatro ecuaciones de (7), para luego observar como las subbandas vienen dadas por:

$$E = \pm \sqrt{E_0^2 + \hbar^2 \bar{c}^2 k_z^2} \quad (13)$$

donde $E_0 > 0$ es un *origen* diferente para cada subbanda, y donde los signos $+$ y $-$ corresponden, respectivamente, a los estados más próximos a las bandas de conducción y de valencia. Las subbandas no son parabólicas, y tendrán una masa efectiva $m^* = E^3 / \bar{c}^2 E_0^2$. Además, pese a que esta expresión es común a todos los estados, en lo sucesivo se deberá distinguir entre estados de superficie y de volumen. En los estados de superficie¹, $\phi^{(p)}$ son funciones de Bessel modificadas de primera especie I. Imponiendo las condiciones de *contorno* (8), se obtendrán los *orígenes* de las subbandas $E_0 < \Delta$, resolviendo numéricamente la ecuación trascendente

$$\kappa \frac{I_{j-1/2}(\kappa R)}{I_{j+1/2}(\kappa R)} + \kappa \frac{I_{j+1/2}(\kappa R)}{I_{j-1/2}(\kappa R)} = \frac{2\Delta}{\hbar \bar{c}}, \quad (14)$$

y haciendo $E_0 = [\Delta^2 - \hbar^2 \bar{c}^2 \kappa^2]^{1/2}$. Solo existe solución cuando $|j| + 1/2 < R\Delta/\hbar\bar{c}$, por lo que el número de subbandas de superficie es $\text{int}(R\Delta/\hbar\bar{c})$, con int la parte entera. No obstante, el número de subbandas de volumen crece más acentuadamente con R , por lo que los estados de superficie serán relevantes a R pequeños, tal y como se había adelantado. Además, se observa que

$$E_0 \approx |j| \hbar \bar{c} R^{-1} \quad \text{si} \quad R\Delta \hbar^{-1} \bar{c}^{-1} \gg 1 + 2|j|, \quad (15)$$

en lo que constituye el espectro de energías de un oscilador armónico, cuya frecuencia $\nu = \bar{c}/2\pi R$ es el cociente de la *velocidad* \bar{c} del hamiltoniano (4) y el perímetro del nanohilo $2\pi R$. Este resultado se puede entender fácilmente, para el nivel fundamental $|j| = 1/2$, si, basándose en (5), se piensa en los estados de superficie como una onda que se propaga por el perímetro del nanohilo, y que interfiere constructivamente consigo misma tras recorrer una longitud $2\pi R$. Por otro lado, en los estados de volumen, $\phi^{(p)}$ son funciones de Bessel de primera especie J. Los *orígenes* $E_0 > \Delta$ se encuentran resolviendo

$$\hat{\kappa} \frac{J_{j-1/2}(\hat{\kappa} R)}{J_{j+1/2}(\hat{\kappa} R)} - \hat{\kappa} \frac{J_{j+1/2}(\hat{\kappa} R)}{J_{j-1/2}(\hat{\kappa} R)} = \frac{2\Delta}{\hbar \bar{c}}, \quad (16)$$

y haciendo $E_0 = [\Delta^2 + \hbar^2 \bar{c}^2 \kappa^2]^{1/2}$, con la salvedad de que, ahora, existen infinitas soluciones para cualquier j . A fin de ilustrar estos conceptos, en la figura 2 se representa la estructura de subbandas, cada una de ellas $2N_v$ degenerada, para los números $\pm j$ y para los diferentes valles. Se corrobora que los estados de superficie, al contrario que los de volumen, aparecen dentro del intervalo

prohibido del material masivo, tal y como es de esperar al tratarse de soluciones *extra* de la ecuación (7), que aparecen cuando se rompe la simetría traslacional del material masivo y se pasa a un nanohilo. Además, el aumento de R hace que disminuya el intervalo prohibido entre los estados de superficie, con las subbandas tendiendo hacia un cono de Dirac. Esto es razonable, considerando que el aumento de R aplana la superficie del nanohilo, que tendrá características más propias de un material bidimensional. Además, la estructura de bandas es simétrica respecto a $E = 0$.

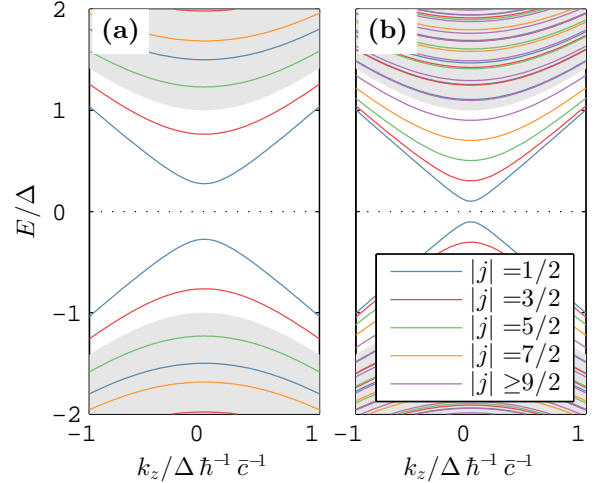


Figura 2: La subbandas de energía de dos nanohilos con radio (a) $R = 2.5 \hbar \bar{c} \Delta^{-1}$ y (b) $R = 5.5 \hbar \bar{c} \Delta^{-1}$. Se muestra la energía de los estados E en función del número de onda k_z , y para los j de la leyenda. Las subbandas de volumen, al contrario que las de superficie, son las que aparecen en la zona sombreada, que se corresponde con la región permitida del material masivo.

La densidad de probabilidad \mathcal{P}_r , tal que $2\pi r \mathcal{P}_r dr$ es la probabilidad de encontrar la partícula entre r y $r + dr$, se representa, para los estados de superficie, en la figura 3. Se comprueba como \mathcal{P}_r no depende del signo \pm de la energía (por motivos de simetría) ni de k_z , y apenas lo hace de j :

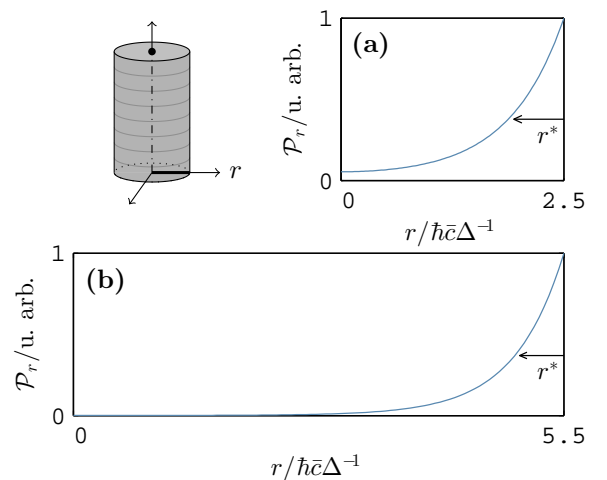


Figura 3: La densidad de probabilidad \mathcal{P}_r en función de la coordenada radial r , de un estado con $|j| = 1/2$, para dos nanohilos con radio (a) $R = 2.5 \hbar \bar{c} \Delta^{-1}$ y (b) $R = 5.5 \hbar \bar{c} \Delta^{-1}$.

Como su nombre indica, los estados de superficie se localizan en la superficie del nanohilo, para luego decaer (aproximadamente de forma exponencial) hacia el

¹Se omiten las expresiones por falta de espacio.

interior¹¹, de una forma que, prácticamente, no depende de R . La localización se caracteriza mediante el radio de decaimiento

$$r^* \equiv \frac{\mathcal{P}(R)}{|\mathrm{d}\mathcal{P}/\mathrm{d}r|_{r=R}} = \frac{\hbar\bar{c} \cdot R}{2\Delta \cdot R - \hbar\bar{c}} \sim \frac{\hbar\bar{c}}{2\Delta}, \quad (17)$$

que solo depende del material si $R \gg \Delta\hbar^{-1}\bar{c}^{-1}$, tomando el valor de una superficie plana. Además, $r^* \sim 1.5$ nm para el PbTe y el SnTe, que es considerablemente mayor que sus parámetros de red $a \sim 0.6$ nm, lo que justifica la aproximación de la función envolvente. Por otro lado, los estados de volumen, aunque con distribuciones más complicadas, se localizan en el interior del nanohilo.

Nanohilo rugoso. El problema del nanohilo rugoso solo puede abordarse numéricamente. Se ha desarrollado un método propio en el que, basándose en la geometría del nanohilo, las funciones $\phi^{(p)}$ se expresan como

$$\phi^{(p)}(r, z) = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=-M}^M a_{n,m}^{(p)} e^{2\pi i m z/D} (r\hbar\bar{c}\Delta^{-1})^n, \quad (18)$$

con $a_{n,m}^{(p)}$ son los coeficientes del desarrollo en serie. Para valores de N y M suficientemente grandes, véase $N \sim 25$ y $M \sim 4$, los resultados convergerán hacia las soluciones que se estén buscando. Sustituyendo (18) en la ecuación diferencial (7) y en las condiciones de contorno (8) se obtiene un sistema homogéneo de $4N(2M+1)$ ecuaciones lineales^{II} entre los coeficientes $a_{n,m}^{(p)}$. Las energías E de los autoestados se buscan imponiendo que el sistema tenga una solución no trivial, y, una vez se tienen, se resuelven los coeficientes $a_{n,m}^{(p)}$ para dar las densidades de estados. No obstante, este no es un problema de autovalores, por lo que se ha tenido que crear un programa específico para poder estudiar el nanohilo rugoso. Así, se encuentran estados de superficie con la estructura de subbandas de la figura 4:

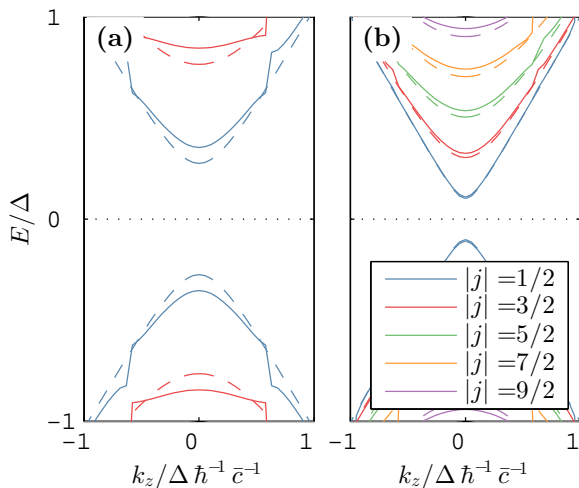


Figura 4: Las subbandas -línea continua- de dos nanohilos rugosos, con radios (a) $R = 2.5\hbar\bar{c}\Delta^{-1}$ y (b) $R = 5.5\hbar\bar{c}\Delta^{-1}$, pero con los mismos $\delta R = \hbar\bar{c}\Delta^{-1}$ y $D = 5\hbar\bar{c}\Delta^{-1}$. Se muestra la energía E de los estados de superficie en función del número k_z , y para diferentes j . A fines comparativos, se muestran también (línea discontinua) las subbandas de sendos nanohilos lisos con los mismos radios.

Se ha comprobado cómo los cambios en las subbandas de los estados de volumen, no representados en la figura 4, son prácticamente despreciables. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los estados de superficie, donde la modulación $R(z)$ tiene tres consecuencias. Primero, origina un salto de las energías en $k_z = \pm\pi/D$, asociado a la nueva periodicidad del nanohilo, y análogo a lo ocurrido en los límites de la 1ª zona de Brillouin de un cristal. Segundo, aplanan las subbandas, disminuyendo el factor dE/dk_z de la ecuación (12), en lo que constituye el cambio más importante, pues reduce la contribución de los estados de superficie a las propiedades termoelectricas. Y, tercero, incrementa el intervalo prohibido entre estados de superficie, a través de un aumento de la energía de los estados más próximos a la banda de conducción y la reducción de aquella de los estados más próximos a la de valencia. El cambio de energía δE al pasar de un nanohilo liso a uno rugoso se muestra en la figura 5, observando cómo δE varía como el cuadrado de la rugosidad δR , y, de forma aproximada, con el inverso del periodo D . La dependencia con δR es razonable, y se puede entender con distintos razonamientos simplistas -que se omiten aquí-

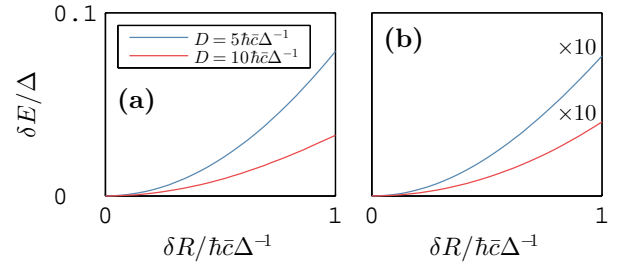


Figura 5: El cambio de energía δE debido a la rugosidad frente a δR , para un estado más próximo a la banda de conducción, con $|j| = 1/2$ y $k_z = 0$. Se representan las curvas para distintos nanohilos, con radios (a) $R = 2.5\hbar\bar{c}\Delta^{-1}$ y (b) $R = 5.5\hbar\bar{c}\Delta^{-1}$, y con las periodicidades de la leyenda. Algunas curvas se han multiplicado por un factor 10 para mejorar la visualización.

Tras ello, a través de la figura 6 (página siguiente), se estudia la distribución de probabilidad de los estados de superficie. En ella se representan las distribuciones correspondientes a dos nanohilos con δR diferentes, observando como, además de la localización de los estados en la superficie, se produce un confinamiento en las zonas más anchas del nanohilo. La distribución \mathcal{P}_r , previamente definida, se desplaza hacia las zonas más anchas del nanohilo, algo perfectamente razonable, más aún cuando se conocen los resultados del nanohilo liso. La representación de una distribución \mathcal{P}_z , tal que $\mathcal{P}_z dz$ sea la probabilidad de encontrar a la partícula entre z y $z+dz$, permite cuantificar el confinamiento, determinando la distancia D^* en torno a $z = 0$ en la que existe un 50% de opciones de encontrar a la partícula. Este D^* crece mucho más acentuadamente con δR de lo que lo hace δE , con un confinamiento importante incluso para $\delta R \sim 0.3\hbar\bar{c}\Delta^{-1}$. Por último, el confinamiento sirve para entender el aplanamiento de las bandas, si se piensa en un modelo de enlace fuerte en el que los estados localizados en cada periodo actúan como orbitales atómicos, cuyo solapamiento, y por ende el ancho de las subbandas, disminuye con δR .

^{II}Se omite la formulación, de nuevo por falta de espacio.

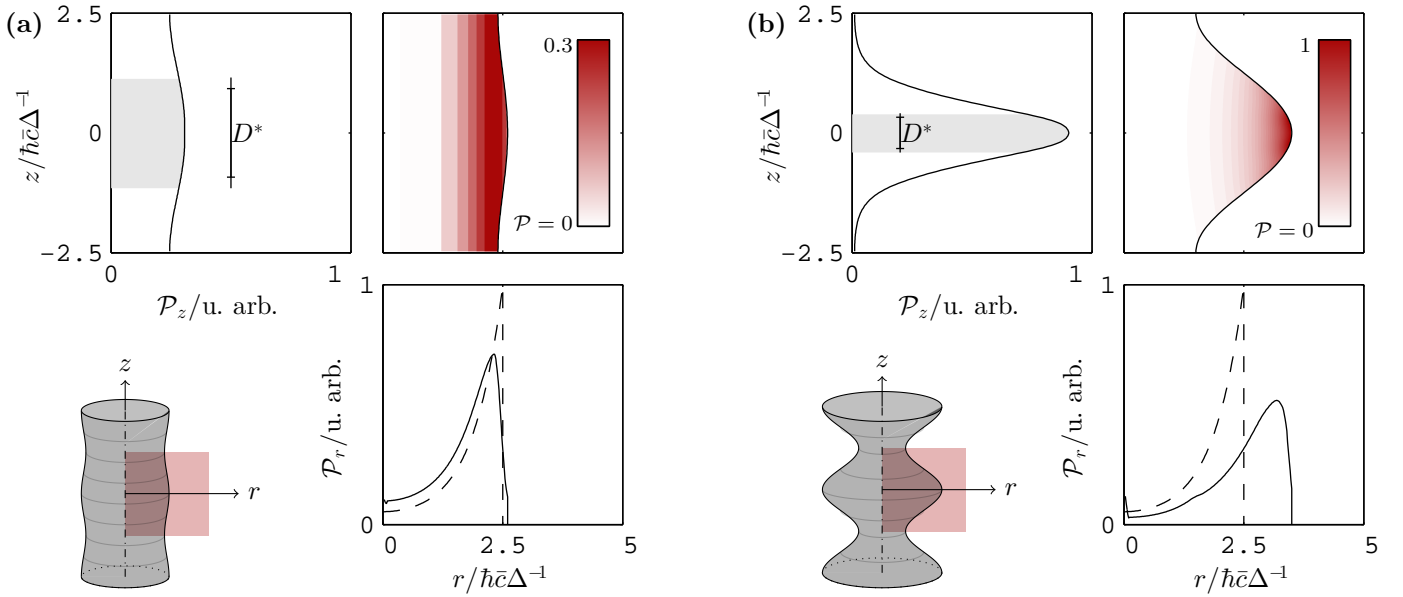


Figura 6: La densidad de probabilidad (en unidades arbitrarias) en función de las coordenadas radial r y axial z , según un plano paralelo al eje del nanohilo, y con una escala de colores en la que el blanco es $\mathcal{P} = 0$ y el rojo el máximo. En la distribución de \mathcal{P}_r , la línea discontinua representa el valor correspondiente a un hilo liso, anteriormente representado en la figura 3. En la distribución de \mathcal{P}_z , se sombrea la región en torno al punto más ancho del nanohilo que tiene el 50% de probabilidad, y que se usa para dar D^* . Se representa para dos rugosidades diferentes, (a) para $\delta R = 0.1 \hbar c \Delta^{-1}$, en un hilo prácticamente liso, para el que $D = 2.3 \hbar c \Delta^{-1}$, y (b) para $\delta R = \hbar c \Delta^{-1}$, en un hilo mucho más rugoso, para el que $D = 0.9 \hbar c \Delta^{-1}$.

IV. Propiedades termoeléctricas

En esta parte se utiliza la estructura de bandas de un nanohilo liso para determinar sus propiedades termoeléctricas, a través de las ecuaciones (1), (9), (10) y (11), y del modelo para la conductividad fonónica en nanohilos. La figura 7 ilustra los resultados que se obtienen para el PbTe (los resultados son similares en SnTe), tanto en forma masiva como de nanohilo, con distintos radios R .

Se observa el aumento de la conductividad eléctrica σ a R menores, debido al papel más acentuado de los estados de superficie, especialmente cuando el potencial químico μ se encuentra dentro del intervalo prohibido $|\mu| < \Delta$, y a temperaturas T reducidas. Por el contrario, la conductividad térmica λ , dominada por la contribución fonónica λ_{ph} , disminuye a R menores. Como se espera, es para $R = 5$ nm cuando hay un cambio significativo, justo cuando el tamaño de las nanoestructuras es comparable al recorrido libre de los fonones¹⁰ en un material masivo $l_{ph,\infty} \sim 4$ nm en PbTe. Tras ello, la interpretación del coeficiente Seebeck S es más compleja, quedando patente que esta magnitud no tiene un comportamiento monótono con R . Todo dependerá del semiconductor, el potencial químico μ (relacionado con el dopado) y la temperatura T , pudiendo darse el caso de que, conforme se reduce el tamaño, S disminuya para luego aumentar. La figura de mérito ZT tampoco presenta un comportamiento monótono con R . De estos resultados destaca, sobre todo, cómo, para $T = 300$ K y determinados $|\mu| \sim 0.5 \Delta$, son los nanohilos con el menor radio $R = 5$ nm los que tienen mejor figura de mérito. A ello contribuye tanto la reducción de λ_{ph} como el aumento de la conductividad eléctrica σ y el coeficiente Seebeck S cuando el transporte está dominado por los estados de superficie, pudiendo decirse que, en este rango, los estados de superficie tienen mejores propiedades termoeléctricas.

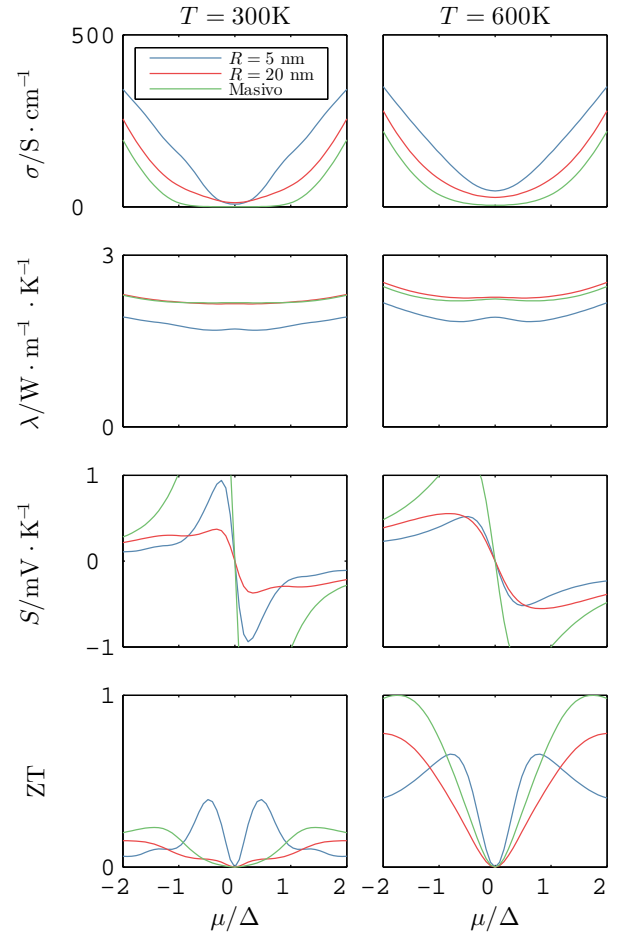


Figura 7: Las conductividades eléctrica σ , térmica $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$, el coeficiente Seebeck S y la figura de mérito ZT , para dos nanohilos de diferente radio, y para un material masivo, con $R \rightarrow \infty$. Se dan las curvas en función del potencial químico μ , relacionado con el dopado, y para las dos temperaturas T indicadas en el título.

No obstante, mientras que la reducción de λ_{ph} en nanohilos de menor radio siempre contribuirá a mejorar ZT, no ocurre lo mismo con las contribuciones electrónicas de los estados de superficie. Así, aunque en los rangos de T y μ anteriormente considerados los estados de superficie tienen *mejores propiedades* termoelectricas, habrá otros en los que no sea así, en especial cuando el potencial químico esté fuera del intervalo prohibido $|\mu| > \Delta$. Teniendo en cuenta que en un nanohilo rugoso el aplanamiento de las subbandas de los estados de superficie *suprime*, parcialmente, la contribución de estos a las propiedades termoelectricas, la modulación del radio de los nanohilos es una estrategia a seguir en estos casos. Otra estrategia es la incorporación de dopantes o la creación de defectos en una región de tamaño r^* , dado en la ecuación (17), que difunda preferentemente los estados de superficie.

En cualquier caso, nótese que no es posible comparar los resultados que se obtienen aquí con los de otros experimentos, pues los potenciales químicos de PbTe y SnTe, con vacantes que actúan como centros aceptores, están generalmente *lejos* del intervalo prohibido, es decir, $\mu \ll -\Delta$, donde no se puede aplicar el modelo de dos bandas, que está diseñado para tratar, principalmente, los estados de superficie. Sí sería posible *acercar* μ al intervalo prohibido, por ejemplo, mediante compensación electrónica⁶ con dopantes de tipo n.

V. Conclusiones

Destaca, a modo de conclusión, como se han alcanzado los objetivos de este trabajo, llevando a cabo un estudio fundamental en el que se han determinado las estructuras electrónicas y las propiedades termoelectricas de nanohilos. El modelo de dos bandas que se ha usado permite relacionar, de forma sencilla, los resultados obtenidos con los parámetros que caracterizan el sistema, ofreciendo resultados cualitativamente correctos. No obstante, como futura línea, sería interesante realizar simulaciones de primeros principios en un sistema más sencillo, como una superficie plana, y comparar con este modelo, a fin de determinar si sus predicciones son también cuantitativamente ciertas.

Desde un punto de vista general, el desarrollo de nuevos métodos con los que resolver el hamiltoniano de dos bandas ha permitido obtener multitud de resultados novedosos, que contribuyen a mejorar el conocimiento que se tiene de estos nanohilos. Pero no solo eso, sino que, además, este trabajo es de gran interés práctico, ya que, conectando con la motivación, se han ideado dos estrategias a seguir para mejorar la figura de mérito en nanohilos, como son la modulación de su radio y la creación de defectos en la superficie. Por todo ello, este es un campo de interés en el que se han abierto líneas de investigación prometedoras, por ejemplo, con la fabricación y medida de las propiedades de nanohilos, apoyándose en este modelo para interpretar los resultados y predecir nuevas propiedades; o con el desarrollo de otros modelos aplicables a materiales como el Bi₂Te₃, fuertemente anisótropo^{9,13}. Y, por último, aunque este trabajo se haya centrado en la termoelectricidad, podrían explotarse las propiedades de los estados de superficie en otras aplicaciones, por ejemplo, nanodispositivos electrónicos.

VI. Métodos computacionales

Los cálculos de este trabajo se han realizado con MATLAB, excepto para la resolución del sistema del nanohilo rugoso, que, para una mayor eficiencia, se ha implementado en C. Los programas usados se pueden encontrar en²⁰.

VII. Agradecimientos

Agradezco a mis dos tutores su dedicación y compromiso durante la realización de este trabajo; así como al grupo de Marisol Martín González por la visita a los laboratorios y la discusión de estrategias para mejorar la termoelectricidad.

VIII. Referencias

- 1 K. Koumoto y T. Mori, *Thermoelectric nanomaterials*. Springer, 2015.
- 2 G. J. Snyder y E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," in *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, pp. 101–110, World Scientific, 2011.
- 3 M. H. Elsheikh et. al., "A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance," *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 30, pp. 337–355, 2014.
- 4 A. Ali et. al., "Nanowire-based thermoelectrics," *Nanotechnology*, vol. 28, no. 28, p. 282001, 2017.
- 5 J. Gooth et. al., "Thermoelectric performance of classical topological insulator nanowires," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, no. 1, p. 015015, 2014.
- 6 D. K. Bhat y U. S. Shenoy, "Enhanced thermoelectric performance of bulk tin telluride: synergistic effect of calcium and indium co-doping," *Materials Today Physics*, vol. 4, pp. 12–18, 2018.
- 7 Y. Ando, "Topological insulator materials," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 82, no. 10, p. 102001, 2013.
- 8 T. H. Hsieh et. al., "Topological crystalline insulators in the snt material class," *Nature communications*, vol. 3, p. 982, 2012.
- 9 M. M. Rojo et. al., "Thermal conductivity of bi₂te₃ nanowires: how size affects phonon scattering," *Nanoscale*, vol. 9, no. 20, pp. 6741–6747, 2017.
- 10 Y. Ma, "Size-dependent thermal conductivity in nanosystems based on non-fourier heat transfer," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 21, p. 211905, 2012.
- 11 F. Domínguez-Adame et. al., "Nanowires: A route to efficient thermoelectric devices," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019.
- 12 S. G. Davison y M. Stkešlicka, *Basic theory of surface states*, vol. 46. Oxford University Press, 1996.
- 13 M. M. Rojo et. al., "Spatial potential ripples of azimuthal surface modes in topological insulator bi₂te₃ nanowires," *Scientific reports*, vol. 6, p. 19014, 2016.
- 14 G. Bastard, "Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures," 1990.
- 15 J. H. Davies, *The physics of low-dimensional semiconductors: an introduction*. Cambridge university press, 1998.
- 16 G. Alæ et. al., "Two-band quantum models for semiconductors arising from the bloch envelope theory," in *Scientific Computing in Electrical Engineering*, pp. 271–276, Springer, 2006.
- 17 A. Díaz-Fernández et. al., "Topologically protected states in δ -doped junctions with band inversion," *Physical Review B*, vol. 98, no. 8, p. 085424, 2018.
- 18 Y.-M. Lin y M. Dresselhaus, "Thermoelectric properties of superlattice nanowires," *Physical review B*, vol. 68, no. 7, p. 075304, 2003.
- 19 B. Qiu et. al., "Molecular dynamics simulations of lattice thermal conductivity and spectral phonon mean free path of pbte: Bulk and nanostructures," *Computational Materials Science*, vol. 53, no. 1, pp. 278–285, 2012.
- 20 <https://www.dropbox.com/s/y5yfef8heotgxf/Codigo.zip?dl=0>.