



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

Campus Irapuato-Salamanca
División de Ingenierías

**“Aplicación de Efectos Termoeléctricos en Estructuras de
Baja Dimensión para Refrigeración Doméstica con Fines
de Mejora Energética”**

TESIS

Que para obtener el grado de:
Maestro en Ingeniería Eléctrica

PRESENTA:

Daniel GARCÍA ORTEGA

DIRECTORES:

Dr. Oleksiy SHULIKA
Dr. Juan Manuel BELMAN FLORES

SALAMANCA, GUANAJUATO

JUNIO 2024

Declaración de Autoría

Yo, Daniel GARCÍA ORTEGA declaro que este trabajo de investigación titulado, «**Aplicación de Efectos Termoeléctricos en Estructuras de Baja Dimensión para Refrigeración Doméstica con Fines de Mejora Energética**» es mi propio trabajo. Yo confirmo que,

- Este trabajo fue realizado en su totalidad o en su mayor parte durante la etapa final de mis estudios en la carrera de *Maestría en Ingeniería Eléctrica (Instrumentación y Sistemas Digitales)* en la Universidad de Guanajuato.
- Cuando alguna parte de este trabajo se haya presentado previamente para obtener un título o cualquier otra calificación en esta Universidad o cualquier otra institución, esto se ha indicado claramente.
- Cuando he consultado el trabajo publicado de otros, esto siempre se atribuye claramente. Donde he citado el trabajo de otros, siempre se da la fuente. Con la excepción de tales citas, esta obra es enteramente mi propio trabajo.
- Cuando la tesis se basa en un trabajo realizado por mí mismo junto con otros, he dejado claro exactamente qué fue hecho por otros y qué aporté yo mismo.

Firmado:



Fecha: 07/JUN/2024

«The first principle is that you must not fool yourself and you are the easiest person to fool.»

Richard P. Feynman

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

Resumen

Campus Irapuato-Salamanca
División de Ingenierías

Maestro en Ingeniería Eléctrica

Aplicación de Efectos Termoeléctricos en Estructuras de Baja Dimensión para Refrigeración Doméstica con Fines de Mejora Energética

por Daniel GARCÍA ORTEGA

En este trabajo de tesis se realizó un estudio detallado sobre las propiedades electrónicas y termoeléctricas de la nano-heteroestructura $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ de tipo pozo cuántico, mediante cálculos *ab-initio*.

La investigación incluyó tanto una parte experimental como teórica. La parte experimental consistió en la evaluación térmica de dos refrigeradores domésticos mediante la colocación estratégica de termopares para medir las diferencias de temperatura que soporten la generación de electricidad mediante el efecto Seebeck. La parte teórica se basó en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y se centra en el análisis de heteroestructuras de 20, 24 y 28 capas atómicas.

Los resultados de los cálculos mostraron que el estrés y la deformación en la interfaz alteran significativamente las propiedades electrónicas de los materiales, como la estructura de bandas y la densidad de los estados. Las propiedades termoeléctricas, incluyendo el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica, mostraron variaciones con respecto al número de capas atómicas de las secciones que conforman la interfaz. La figura de mérito adimensional (ZT) alcanzó valores más altos para la estructura de 28 capas atómicas, indicando una mayor eficiencia en la conversión de energía térmica en energía eléctrica. Finalmente, la estructura de 20 capas se identificó como la más efectiva para la generación de voltaje mediante el efecto Seebeck debido a su mayor coeficiente de Seebeck, destacando la zona del compresor como el punto óptimo para la generación de voltaje en los refrigeradores evaluados.

Abstract

In this thesis work a detailed study was carried out on the electronic and thermoelectric properties of the of the $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum well type nano-heterostructure through *ab-initio* calculations.

The research included both experimental and theoretical parts. The experimental part consisted of the thermal evaluation of two domestic refrigerators by strategically placing thermocouples to measure the temperature differences necessary for electricity generation through the Seebeck effect. The theoretical part was based on the density functional theory (DFT) and focuses on the analysis of heterostructures with 20, 24, and 28 atomic layers.

The calculation results showed that stress and strain at the interface significantly alter the electronic properties of the materials, such as the band structure and the density of states. The thermoelectric properties, including the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and thermal conductivity, vary with the number of atomic layers in the sections forming the interface. The dimensionless figure of merit (ZT) reached higher values for the 28-layer structure, indicating greater efficiency in converting thermal energy into electrical energy. Finally, the 20-layer structure was identified as the most effective for voltage generation via the Seebeck effect due to its higher Seebeck coefficient, with the compressor area highlighted as the optimal point for voltage generation in the evaluated refrigerators.

Agradecimientos

- Se expresa gratitud al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por su generoso apoyo a nuestro programa de posgrado, como lo demuestra la beca No. 790368.
- A las capacidades de cómputo ofrecidas para el proyecto número 202203067n por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS) miembro del CONACYT de la red de laboratorios nacionales, alojado en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- A la Universidad de Guanajuato (UG) por otorgarme la oportunidad de realizar mis estudios en uno de sus programas de posgrado, concretamente dentro de la División de Ingenierías del Campus Irapuato-Salamanca (DICIS).
- Expreso mi agradecimiento al Dr. Oleksiy V. Shulika y al Dr. Juan Manuel Belman-Flores por haberme proporcionado una orientación excepcional y un asesoramiento experto durante todo el proceso de elaboración de este trabajo.
- Al Dr. Jesús Eduardo Castellanos Águila por presentarme la Teoría del Funcional de la Densidad usada en este trabajo de tesis, y sobre todo su disposición y apoyo durante este trayecto.

Índice general

Declaración de Autoría	III
Resumen	VII
Agradecimientos	IX
Introducción	1
Objetivo y Metas	3
Estructura de la tesis	3
1. Nano-heteroestructuras de semiconductores	5
1.1. Semiconductores	5
1.1.1. Redes y estructuras cristalinas	6
1.1.2. Redes de Bravais	7
1.1.3. Densidad de los estados	9
1.2. Nano-heteroestructuras	10
1.2.1. Confinamiento cuántico	10
1.2.2. Pozos cuánticos múltiples y súperredes de semiconductores	12
1.2.3. Estructuras cristalinas del GaAs y el $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$	13
2. Marco teórico	15
2.1. La teoría del funcional de la densidad	15
2.1.1. Fundamentos cuánticos	15
2.1.2. Sistema de muchos electrones	16
2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock	16
2.1.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn	18
Teoría de Kohn-Sham	20
2.1.5. Energía de intercambio y correlación	21
2.1.6. Aproximación de densidad local (Local Density Approximation - LDA)	22
2.1.7. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)	22
2.1.8. Funcional híbrido basado en el potencial de Coulomb apantallado	23
2.1.9. Pseudopotenciales	23
2.1.10. Pseudopotenciales ultrasuaves (USPP)	24
2.2. Efecto termoeléctrico	25
2.2.1. Ecuaciones semi-clásicas de transporte	26

3. Resultados I: Propiedades termoeléctricas	29
3.1. Características estructurales y electrónicas para la formación de interfaces	29
3.1.1. Sistemas bajo estudio	29
3.1.2. Interfaz AlGaAs/GaAs	31
3.1.3. Alineamiento de bandas	31
3.1.4. Masa efectiva y tiempo de relajación	36
3.2. Coeficientes y eficiencia termoeléctrica	37
3.2.1. Coeficiente de Seebeck	38
3.2.2. Conductividad eléctrica	39
3.2.3. Conductividad térmica	40
3.2.4. Figura de mérito	42
4. Resultados II: Evaluación térmica de un refrigerador doméstico	45
4.1. Descripción de los refrigeradores de prueba	45
4.1.1. Componentes principales	46
4.2. Instrumentación y sistema de adquisición de datos	47
4.3. Ensayos realizados	48
4.3.1. Comportamiento térmico del refrigerador A con carga media	49
4.3.2. Comportamiento térmico del refrigerador B con carga media	49
4.4. Diferencias de temperatura	50
4.5. Generación de energía eléctrica	52
Conclusiones	55
Bibliografía	57

Índice de figuras

1.	Proyección de consumo energético 2020-2050	1
1.1.	Estados electrónicos en equilibrio para diferentes sólidos	6
1.2.	Esquema de redes de Bravais	7
1.3.	Estructura de bandas AlN	9
1.4.	Densidad de los estados (DoS) de forma esquemática. Tomada de Introduction to Solid State Physics, Charles Kittel, Ch: 6, fig.5, p.140.	10
1.5.	Dimensionalidad y densidad de los estados	11
1.6.	Ejemplo de celda de la súperred	12
1.7.	Tipos de alineamientos de bandas	13
1.8.	Estructuras zincblenda del AIAs y GaAs	14
1.9.	Estructura cristalina del $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$	14
2.1.	Diagrama de flujo para el cálculo de campo autoconsistente (SCF - Self Consistent Field).	21
2.2.	Pseudopotenciales	24
3.1.	Modelo de la nano-heteroestructura $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$. La estructura consta de 48 átomos con una dirección de plano de crecimiento en (001). Las secciones en color rojo y azul son la región a partir de la cual se extraen secciones centrales representativas del "bulk" que presentan los efectos de la interfaz.	32
3.2.	Potencial electrostático macroscópico promedio sobre el eje z para la estructura de 24 capas. Las líneas roja y azul indican la referencia utilizada para alinear el potencial electrostático macroscópico $\Delta\bar{V}$	33
3.3.	Estructura de bandas (a) y DOS (b) para GaAs en volumen y tomado de la nano-heteroestructura. La línea roja representa el material en volumen y la línea verde representa la sección de volumen extraída de la nano-heteroestructura. Trayectoria-k: $\Gamma - W - X - \Gamma - L - X - W - U$ [75].	34
3.4.	Estructura de bandas (a) y DOS (b) para $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ en volumen y tomado de la nano-heteroestructura. La línea roja representa el material en volumen y la línea verde representa la sección de volumen extraída de la nano-heteroestructura. Trayectoria-k: $\Gamma - X - M - \Gamma - Z - R - A - Z X - R M - A$ [75].	34
3.5.	Alineamiento de bandas mediante potencial electrostático para la interfaz $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ de 24 capas atómicas. Para los demás sistemas se presenta un alineamiento similar, siendo la principal diferencial ΔE_g y cuyos valores de desajuste de banda de valencia y conducción se observan en la Tabla (3.3).	35

3.6. Coeficiente de Seebeck	39
3.7. Conductividad eléctrica	40
3.8. (a) Conductividad térmica en función de la temperatura para la estructura de 20 capas atómicas. (b) 24 capas atómicas. (c) 28 capas atómicas.	41
3.9. Comparación de la figura de mérito en las diferentes interfaces. La estructura compuesta por 28 capas muestra una mayor figura de mérito.	42
4.1. Refrigeradores usados en las pruebas térmicas	45
4.2. Sección trasera refrigerador A.	47
4.3. Sección trasera refrigerador B.	47
4.4. Diferencia de potencial.	48
4.5. Temperatura para el refrigerador 1 con una carga media.	49
4.6. Temperatura para el refrigerador B con una carga media.	50
4.7. Diferencias de temperatura ΔT	51
4.8. Diferencia de potencial producida por las tres estructuras	53

Índice de tablas

1.1. Valores experimentales para a y E_g del GaAs y el $Al_{1-x}Ga_xAs$	13
3.1. Parámetros estructurales y ancho de banda prohibido calculados para cada celda unitaria	30
3.2. Valores de ancho de banda prohibido	30
3.3. Desajuste de bandas	35
3.4. Masas efectivas y tiempo de relajación	36
4.1. Características y componentes principales en los refrigeradores empleados.	46
4.2. Promedios de temperatura para los refrigeradores considerados en este estudio	50

Lista de Abreviaciones y Fórmulas Químicas

EIA	Energy Information Administration
CO₂	Dióxido de Carbono
TE	Termoeléctrico
GaAs	Arseniuro de Galio
TEG	Termoelectric Generator
GaN	Nitruro de Galio
AlAs	Arseniuro de Aluminio
AlGaAs	Arseniuro de galio-aluminio
MQW	Multiple Quantum Well
SL	Super Lattice
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
AlN	Nitruro de aluminio
DoS	Densidad de los estados
KS	Khon-Sham
LDA	Local Density Approximation
USPP	UltraSoftPseudoPotential
NCPP	NormConservingPseudoPotentia
GGA	General Gradient Approximation
PBE	Perdew-Burke- Ernzerhof
HSE	Heyd-Scuseria-Ernzerhof

Constantes Físicas

Constante de Planck reducida	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 6.582\,119\,569 \times 10^{-16} \text{ eV s}$ (exacta)
Constante de Boltzmann	$k_B = 8.617\,333\,262 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ (exacta)
Masa del electrón	$m_o = 9.109\,383\,701\,5 \times 10^{-31} \text{ kg}$ (exacta)
Velocidad de la luz	$c_o = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (exacta)

Lista de Simbolos

a	parámetro de red	Å
ZT	figura de merito	adimensional
S	coeficiente de Seebeck	$V K^{-1}$
T	temperatura	K
m^*	masa efectiva	kg
E_g	ancho de banda prohibido	eV
τ	tiempo de relajación	s
σ	conductividad eléctrica	$\Omega^{-1} m^{-1}$
κ	conductividad térmica	$W m^{-1} K^{-1}$
λ	longitud de onda	Å
\hbar	constante de Planck reducida	J s
\mathcal{T}	operador de energía cinética	J
\mathcal{V}	energía potencial	J
$\hat{\mathcal{H}}$	operador Hamiltoniano	J
ψ	función de onda	$m^{-3/2}$
E	energía	J
∇	operador nabla	m^{-1}
Z	número atómico	adimensional
e	carga del electrón	C
m_e	masa del electrón	kg
M_I	masa del núcleo	kg
\mathbf{r}	vector de posición	m
\mathbf{R}	posición del núcleo	m
α	coordenadas del espín	adimensional
T_s	energía cinética de partículas independientes	J
V_{eff}	potencial efectivo	J
E_{xc}	energía de intercambio-correlación	J
$\sigma_{\alpha\beta}$	tensor de conductividad eléctrica	$\Omega^{-1} m^{-1}$
$\kappa_{\alpha\beta}$	tensor de conductividad térmica	$W m^{-1} K^{-1}$
μ	movilidad	$m^2 V^{-1} s^{-1}$
\mathbf{j}_i	densidad de corriente eléctrica	$A m^{-2}$
\mathbf{E}	campo eléctrico	$V m^{-1}$
\mathbf{B}	campo magnético	T
f_μ	función de distribución de Fermi-Dirac	adimensional
$n(\mathbf{r})$	densidad electrónica	m^{-3}

A mi papá...

Introducción

En los últimos años, la demanda energética ha crecido significativamente debido al aumento de la población mundial. Esta demanda incluye necesidades de calefacción, refrigeración, iluminación, transporte y otros servicios que consumen energía.

De acuerdo con la EIA (U.S. Energy Information Administration), se proyecta que el consumo global de energía aumentará un 38% en los próximos 30 años, siendo los combustibles fósiles la principal fuente de producción de energía [1].

La Fig. (1) muestra la proyección del consumo energético hasta el año 2050. A partir del año 2020, se observa un rápido crecimiento en la producción de energía renovable, que se acerca cada vez más a la derivada del petróleo, con una diferencia de 4.25 billones de kWh en el 2050. En este contexto, es evidente la necesidad de fuentes de energía alternas y mejoras en las fuentes actuales, buscando una mejor calidad de vida para la población [2].

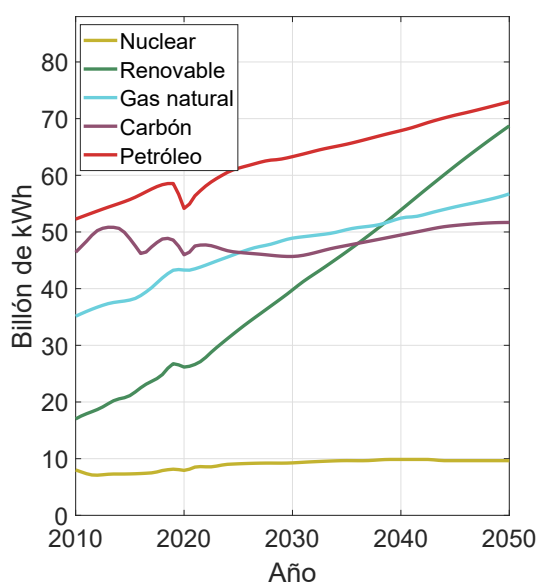


FIGURA 1: Proyección de producción energética, siguiendo la tendencia del 2010 a 2020 para construir la proyección de 2020 hasta 2050. Gráfica adaptada de [1].

Este trabajo se enfocará en *refrigeradores* domésticos. En países en vías de desarrollo, estos electrodomésticos representan el 30% del consumo energético total de la población [3]. Los refrigeradores, usados principalmente para la preservación de alimentos [4], emplean energía eléctrica proveniente mayoritariamente de combustibles fósiles [5].

Reducir el consumo energético de estos aparatos puede disminuir las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) [6].

En estos sistemas, componentes como el compresor generan calor residual, que puede ser utilizado para otras aplicaciones, como la iluminación interna del refrigerador mejorando así su rendimiento energético [7].

En México, casi 29 millones de hogares poseen un refrigerador, según la comisión nacional para el uso eficiente de energía [8]. Por lo tanto, una estrategia viable para reducir el consumo de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero es aprovechar el calor residual de los refrigeradores. Para ello en este trabajo se pretende generar electricidad mediante el efecto termoeléctrico usando nano-heteroestructuras de baja dimensionalidad.

Calor residual y materiales termoeléctricos

El calor residual, subproducto no deseado de diversos procesos, puede considerarse una fuente de energía renovable al ser aprovechado. Según Bloess, Schill y Serrahn [9], aprovechar este calor puede reducir las emisiones de carbono en varios sectores, incluido el de calefacción.

La Secretaría de Energía de México estima que el potencial de aprovechamiento del calor residual en el país es de unos 2000 MW, equivalente a la producción de una central nuclear de escala mediana [10]. Utilizar este calor para generar electricidad es una opción práctica.

Los materiales termoeléctricos (TE) pueden transformar energía térmica en energía eléctrica mediante la *reutilización de energía térmica*. Ejemplos de estos materiales son el telururo de bismuto (Bi₂Te₃), el telururo de plomo (PbTe) y el germanato de silicio (SiGe) [11]. Otro material prometedor es el **arseniuro de galio** (GaAs) [12], que posee un elevado coeficiente Seebeck y buena conductividad eléctrica, lo que lo hace ideal para aplicaciones termoeléctricas.

Los generadores termoeléctricos (TEG) pueden transformar energía térmica en eléctrica y se utilizan en una variedad de dispositivos que producen calor desperdiciado, como vehículos de motor, centrales eléctricas y electrónica de consumo [13]. En los vehículos, los TEG pueden convertir el calor del motor en energía eléctrica, ahorrando combustible y reduciendo emisiones contaminantes [14].

Sin embargo, la producción de estos generadores es costosa y su eficiencia disminuye con menores diferencias de temperatura. Mejorar la eficiencia de los TEG es crucial y se puede lograr aumentando la figura de mérito termoeléctrica adimensional ZT :

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T, \quad (1)$$

donde S es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica y κ es la conductividad térmica. Estrategias para aumentar esta figura incluye el dopaje [15] y el uso de materiales de baja dimensionalidad [16].

Para los sistemas estudiados en este trabajo, con pequeños gradientes de temperatura (promedio de 324 K), es necesario aumentar el factor de potencia ($S^2\sigma$) y disminuir κ para mejorar ZT . Los materiales de baja dimensionalidad pueden mejorar significativamente la eficiencia termoeléctrica [17].

Las nano-heteroestructuras son una forma de trabajar con sistemas de baja dimensionalidad. Un material forma una heteroestructura si está compuesto por dos o más materiales diferentes en contacto. La interfaz entre estos materiales puede tener una región de baja dimensionalidad que propicie confinamiento cuántico [18]. Esto ocasiona un cambio en comportamiento intrínseco, permitiendo así la producción de materiales con propiedades distintas a las de sus componentes individuales [19], [20].

Un ejemplo es la heteroestructura de arseniuro de galio (GaAs) y nitruro de galio (GaN) que puede tener propiedades térmicas únicas [21]. Otra es la heteroestructura de arseniuro de aluminio/arseniuro de galio (AlAs/GaAs) propuesta por Takafumi Yao [22] que disminuye la conductividad térmica.

Objetivo

Estudiar mediante cálculos a primeros principios, las propiedades electrónicas y de transporte de la interfaz de AlGaAs/GaAs (arseniuro de galio aluminio/arseniuro de galio) y, de forma semi empírica, analizar su comportamiento tomando como base resultados experimentales del estudio térmico de dos refrigeradores domésticos, con los que se puede aprovechar el calor residual para la generación de energía eléctrica.

Metas

Las metas específicas de este trabajo son:

- Analizar el estado actual del diseño de dos refrigeradores domésticos mediante pruebas experimentales para determinar los puntos de calor y la variación en sus temperaturas de trabajo.
- Variar las proporciones de la heteroestructura propuesta -en este caso una interfaz de AlGaAs/GaAs y determinar sus propiedades electrónicas y termoeléctricas.
- Analizar la interacción de las estructuras propuestas con las diferencias de temperatura obtenidas.

Estructura de la tesis

Esta tesis se divide en cuatro capítulos:

- El capítulo 1 introduce los semiconductores, presenta las nano-heteroestructuras y sus aplicaciones, destacando los distintos tipos de confinamiento cuántico y conceptos necesarios para entender la nano-heteroestructura propuesta.
- El capítulo 2 Presenta la teoría del funcional de la densidad e introduce conceptos clave para la discusión de resultados.
- El capítulo 3 muestra los resultados del estudio de la nano-heteroestructura propuesta, sus propiedades electrónicas y de transporte, y la eficiencia que estas estructuras producen.

- El capítulo 4 detalla los sistemas físicos en los cuales se realizaron las mediciones de temperatura, los puntos de calor propuestos, los sistemas de medición usados y las temperaturas obtenidas, además de las diferencias de temperatura y voltaje generado.
- Finalmente, se presentan las conclusiones en donde se discuten los hallazgos más relevantes en este trabajo de tesis.

Capítulo 1

Nano-heteroestructuras de semiconductores

El objetivo de este capítulo es presentar los fundamentos teóricos y conceptos para entender que es un semiconductor. Además el dar a conocer qué es una nano-heteroestructura y en qué se destacan. Se desglosa de la siguiente forma:

- Semiconductores.
- Confinamiento cuántico.
- Pozos cuánticos múltiples y súperredes de semiconductores.
- Estructura cristalinas del GaAs y del $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$.

1.1. Semiconductores

Empezaremos con una breve exposición del concepto de semiconductor. Para ello, tomaremos como punto de partida la siguiente definición de sólido:

- *Sólido*: Se denomina sólido a aquella materia elástica rígida, que al ser sometida a esfuerzos, tensiones o fuerzas hidrostáticas, mantendrá su comportamiento elástico. Se pueden catalogar como cristalinos o amorfos. Los sólidos cristalinos tienen un conjunto ordenado de manera regular de sus componentes, mientras que los sólidos amorfos no se encuentran ordenados en conjuntos regulares [23].

Los sólidos se pueden clasificar de la siguiente forma [24]:

- Conductor.
- Semimetal.
- Semiconductor.
- Dieléctrico.

En la Figura 1.1 se ilustra esta clasificación:

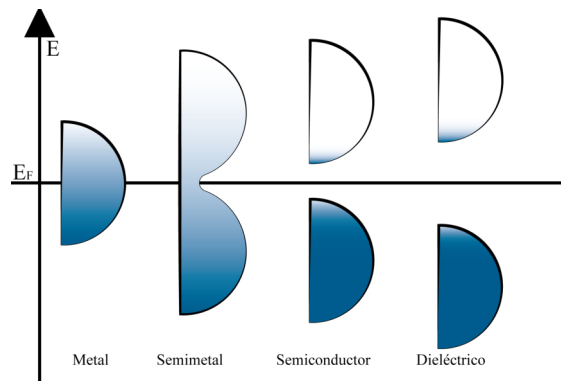


FIGURA 1.1: Estados electrónicos en equilibrio para diferentes sólidos. La anchura de los semicírculos representa la densidad de estados disponibles en el material para una energía determinada, mientras que el eje de las ordenadas es la energía. Los semicírculos son una representación esquemática de la densidad de estados electrónicos (DoS) en diferentes tipos de materiales: metales, semimetales, semiconductores y dieléctricos. Adaptado de [25].

Un *semiconductor* es un material sólido que tiene su comportamiento eléctrico entre el de un conductor y un aislante, esto es, tendrá una conductividad eléctrica menor a un conductor, pero mayor a un aislante [26]. Se pueden clasificar de dos formas: los materiales semiconductores elementales (encontrados en el grupo IV de la tabla periódica) y los semiconductores compuestos (encontrados en los grupos III y V entre otros) [27].

Los compuestos formados por dos elementos se conocen como binarios; cuando están constituidos por elementos del grupo III y V, presentan propiedades similares a los semiconductores del grupo IV [28]. Tanto los compuestos III-V como los semiconductores del grupo IV tienden a tener propiedades electrónicas y ópticas similares. Sin embargo, otras características pueden diferir significativamente; por ejemplo, la movilidad de los portadores de carga en GaAs es mayor que en Si [29]. De ser tres los elementos constituyentes del compuesto, tendremos un material ternario, tal es el caso del arseniuro de galio aluminio ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$).

1.1.1. Redes y estructuras cristalinas

La mayoría de los semiconductores son sólidos cristalinos y gran parte de sus propiedades se deben a su estructura cristalina. Estas estructuras, que presentan una disposición ordenada de átomos en una red tridimensional, son cruciales para entender las propiedades electrónicas de estos materiales.

Una estructura cristalina se compone de una red de Bravais y una base, en donde la posición y los átomos constituyentes que conforman la celda primitiva son conocidos como *base*. Esta base se repite periódicamente en el espacio mediante un conjunto de traslaciones, lo cual genera la periodicidad del cristal. A este conjunto de bases se le conoce como *red del cristal*.

A continuación, se incluyen definiciones pertinentes al estudio de estructuras cristalinas tales como [30]:

- *Base*: Un grupo de átomos, tal que conforman el arreglo más simple de átomos.
- *Celda unitaria*: La celda unitaria es la porción más pequeña de una red cristalina. Toda la red se genera a partir de la repetición de la celda unitaria en todo el espacio.
- *Celda primitiva*: Es la celda unitaria más pequeña posible, teniendo puntos de red en cada uno de sus ocho vértices. Una celda primitiva es un tipo de celda unitaria.
- *Parametro de red*: Son las constantes geométricas de una red cristalina, ya sea la distancia entre dos puntos idénticos en la celda unitaria o el ángulo entre dos aristas de la celda unitaria.

1.1.2. Redes de Bravais

Una red de Bravais es una configuración periódica regular de puntos en el espacio, en la que cada punto está conectado por vectores de traslación.

$$\mathbf{t}_n = n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3, \tag{1.1}$$

donde los vectores $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ son vectores no coplanares y se denominan vectores de traslación fundamentales o primitivos, y los enteros n_1, n_2 y n_3 pueden ser negativos, positivos o cero.

Las redes de Bravais en el espacio tridimensional se refieren a 14 configuraciones diferentes en las cuales los átomos pueden ser ordenados en un cristal. En la Fig. (1.2) se observa la representación gráfica de las redes de Bravais para sistemas cúbicos y tetragonales. En este trabajo de tesis se usó una estructura tetragonal para el sistema ternario $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ y el sistema binario GaAs puede ser representado como una estructura cúbica centrada en la cara. Para ver todas las 14 configuraciones consultar [31].

Sistema cristalino	Primitivo	Centrado en cuerpo	Centrado en cara
<p><i>Cúbico</i> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$</p>			
<p><i>Tetragonal</i> $n_1 = n_2 \neq n_3$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$</p>			

FIGURA 1.2: Representación gráfica de las redes presentes en este estudio. En el primer renglón se muestran las tres redes cúbicas (primitiva, centrada en el cuerpo y centrada en la cara), mientras que en el segundo renglón se presentan las dos redes tetragonales (primitiva y centrada en el cuerpo).

Las redes y estructuras cristalinas son elementos fundamentales en la configuración de los semiconductores porque dictan en gran medida sus propiedades electrónicas.

Esta organización precisa de átomos establece los niveles de energía disponibles para los electrones.

Para detallar el comportamiento de los electrones a nivel microscópico en un sólido, se emplea el concepto de la estructura de bandas. Esta representa el conjunto de niveles de energía que un electrón puede tener y se usa para determinar si un material es conductor, semiconductor o aislante, así como si su ancho de banda prohibida es directa o indirecta [32].

La longitud de onda λ está relacionada con el momento p de la partícula por la relación de De Broglie [18]:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.2)$$

donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, y p es el momento de la partícula.

El vector de onda \mathbf{k} , que describe la periodicidad en el espacio cristalino, su magnitud se define como:

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{\pi}{a}, \quad (1.3)$$

donde a es el parámetro de red.

La variación de energía del sistema con respecto al vector de onda \mathbf{k} se denomina estructura de bandas. Esta variación es crucial para determinar las propiedades electrónicas del material. Para cada valor de k , existen múltiples soluciones a la ecuación de Schrödinger (Ec. (2.4)). Cada uno de estos niveles de energía, $E_n(k)$, evoluciona suavemente con los cambios en k , formando una banda de estados. La Fig. (1.3) muestra un ejemplo de la estructura de bandas para el nitruro de aluminio a lo largo de una trayectoria- k específica (L-M- Γ -A-H).

La trayectoria- k se refiere a una ruta particular en el espacio recíproco que conecta puntos de alta simetría en la estructura de la red cristalina. Las letras L, M, Γ , A, y H representan estos puntos específicos en el espacio recíproco del nitruro de aluminio. Cada uno de estos puntos corresponde a una dirección o una combinación de direcciones en el espacio recíproco que son de interés particular para el análisis de la estructura de bandas.

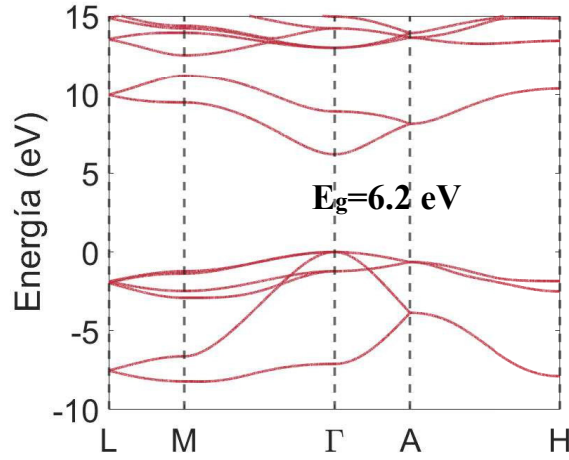


FIGURA 1.3: Diagrama de la estructura de bandas del nitruro de aluminio generado con el modelo de tight binding [33]. Obsérvese que es un material de ancho de banda prohibida directa.

La teoría de bandas se ha utilizado con éxito para explicar muchas propiedades físicas de los sólidos, como la resistividad eléctrica y la absorción óptica, y constituye la base para entender todos los dispositivos semiconductores (transistores, celdas solares, etc.) [34]. Otro parámetro importante que se puede obtener a partir de la estructura de bandas es la masa efectiva, la cual está dada por la siguiente expresión [18]:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}. \quad (1.4)$$

En esta derivada, k representa el componente del vector de onda en la dirección de interés en el espacio recíproco. Esta masa efectiva nos permite simplificar el análisis de la estructura de bandas y las propiedades electrónicas de los materiales. Por ejemplo, en la teoría de bandas, la masa efectiva se utiliza para calcular la densidad de estados electrónicos y la movilidad de los portadores de carga.

1.1.3. Densidad de los estados

La densidad de estados es el número de estados distintos a determinado nivel de energía que los electrones pueden ocupar, *i.e.*, el número de estados de electrones por unidad de volumen.

$$D(E) = \frac{N(E)}{V}, \quad (1.5)$$

donde N es el número de estados del sistema en un volumen V .

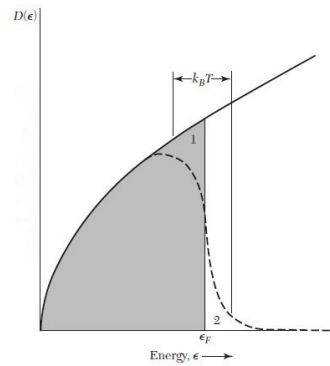


FIGURA 1.4: Densidad de los estados (DoS) de forma esquemática. Tomada de Introduction to Solid State Physics, Charles Kittel, Ch: 6, fig.5, p.140.

La Fig.(1.4) muestra cómo varía la densidad de estados de partículas individuales en función de la energía para un gas de electrones libres en tres dimensiones. El área gris indica los estados que están llenos a 0 K es decir, hasta la energía de Fermi, ϵ_F , todos los estados están ocupados.

La curva punteada representa la densidad $f(\epsilon, T)D(\epsilon)$ de orbitales llenos a una temperatura finita, pero tal que $k_B T$ es pequeño en comparación con ϵ_F . Esto indica cómo la densidad de estados cambia con la temperatura, mostrando que algunos electrones son excitados térmicamente de la región 1 a la región 2 cuando la temperatura aumenta de 0 a T , incrementando la energía promedio [31].

1.2. Nano-heteroestructuras

Una nano-heteroestructura es una combinación de dos o más materiales semiconductores distintos que en conjunto forman una estructura en la escala nanométrica. Estas estructuras son capaces de confinar portadores de carga (ya sean electrones o huecos), lo que permite la manipulación de sus propiedades electrónicas, ópticas y de transporte [35].

A continuación, se explorarán aspectos importantes de las nano-heteroestructuras de semiconductores, como el confinamiento cuántico, los pozos cuánticos múltiples y las súperredes.

1.2.1. Confinamiento cuántico

Las estructuras de baja dimensionalidad son aquellas en las que se limitan los grados de libertad de los portadores de carga (ya sean electrones o huecos), a diferencia de las estructuras volumétricas en donde los portadores se pueden mover libremente en todas direcciones. Entonces, se define el confinamiento cuántico como la restricción del movimiento de los portadores de carga en una o más dimensiones espaciales.

En la Fig.(1.5) se puede apreciar la diferencia entre los tres distintos tipos de confinamiento y un sistema de volumen. Este tipo de estructuras se obtienen al colocar de manera adyacente semiconductores con distinto ancho de banda prohibida (dígase

$E_{gB} > E_{gA}$) para lograr reducir los grados de libertad de los electrones y/o huecos, con el objetivo de que, con el confinamiento y el cambio en la densidad de los estados que este produce, cambiar las propiedades electrónicas y de transporte de los materiales [35].

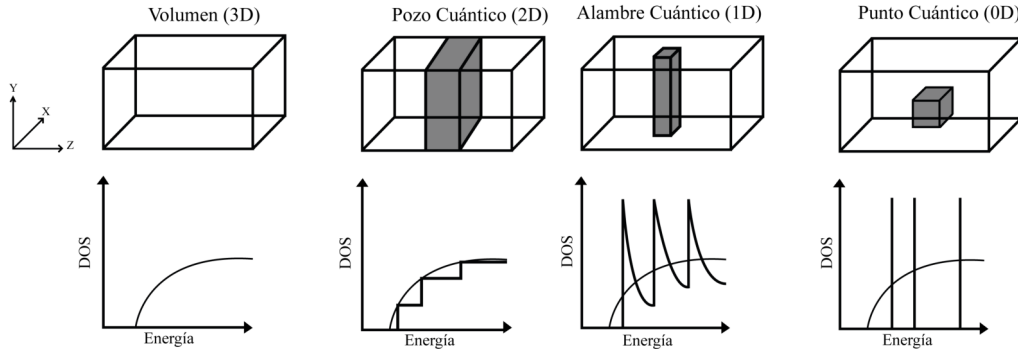


FIGURA 1.5: De izquierda a derecha: Volumen, pozo cuántico, alambre cuántico y punto cuántico. Conforme se reducen los grados de libertad de los portadores de carga, cambia la densidad de los estados.

Las ecuaciones de Schrödinger que modelan estos materiales de baja dimensionalidad son las siguientes:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi + V(z)\psi = E\psi, \quad (1.6)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V(x, z)\psi = E\psi, \quad (1.7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + V(x, y, z)\psi = E\psi, \quad (1.8)$$

donde \hbar es la constante reducida de Planck, m^* es la masa efectiva del portador de carga, ψ es la función de onda, V es el potencial, y E es la energía total del sistema. Siendo la Ec.(1.6) para un pozo cuántico, la Ec.(1.7) para un alambre cuántico y la Ec.(1.8) para un punto cuántico, respectivamente.

Nos enfocaremos en los pozos cuánticos, debido a que, al usarlos para la construcción de pozos cuánticos múltiples (MQW - Multiple Quantum Well), tenemos un modelo muy similar al de una súperred (SL - Super Lattice), con la excepción de que en el MQW no hay tunelamiento de los portadores de carga.

Empezaremos considerando el caso de un pozo cuántico simple (QW). Como se ilustró en la Fig.(1.5), este consiste en una estructura parecida a la de un "sándwich". Los dos extremos de este sándwich de semiconductores son del mismo tipo e igual grosor (lo denotaremos como B) y la capa delgada del centro es un semiconductor distinto (denotada como A). Entonces, la estructura de este pozo será "B/A/B". El potencial unidimensional $V(z)$ de la Ec.(1.6) se logra creando estas capas alternas de semiconductores distintos para así propiciar el confinamiento del portador de carga en la dirección de movimiento perpendicular al plano de las capas. La Ec.(1.6) tiene las siguientes soluciones [18]:

$$\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (1.9)$$

$$E_{x,y} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}_{x,y}|^2}{2m^*}. \quad (1.10)$$

donde A es la amplitud de la función de onda, i es la unidad imaginaria, k_x y k_y son los números de onda en las direcciones x y y respectivamente y $\vec{k}_{x,y}$ es el vector de onda.

Hay que tener en cuenta que las soluciones de esta ecuación en el eje del potencial producirán estados discretizados de energía. Entonces, la energía total del portador de carga:

$$E = E_n + \frac{\hbar^2 |\vec{k}_{x,y}|^2}{2m^*}. \quad (1.11)$$

De manera que la reducción de los grados de libertad en los portadores de carga es ocasionada por la restricción de su momento de tres a dos dimensiones.

1.2.2. Pozos cuánticos múltiples y súperredes de semiconductores

Hay estructuras más complejas como los MQW y las súperredes (que tendrían una forma B/A/B/A/...). Ambas se construyen de manera similar, pero en el caso del MQW se necesita que el grosor de las capas que conforman barreras potenciales sea lo suficientemente grande para prevenir que los portadores de carga tengan tunelamiento de pozo a pozo. Cuando esto ocurre en las SL, los electrones verán estas capas alternas como un potencial periódico adicional. Lo mostrado en Fig.(1.6) es una celda de la SL compuesta por dos estructuras cristalinas similares. En este caso, los materiales son el arseniuro de galio-aluminio y el arseniuro de galio, $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ y GaAs , respectivamente. Repitiendo el patrón B/A/B/A/... periódicamente, se conformará la súperred.

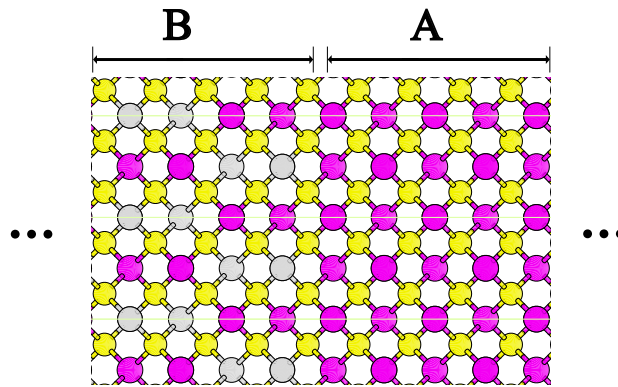


FIGURA 1.6: Celda de la súperred conformada por $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$, que se logra al alternar las capas A y B por N periodos.

Se le ha dado un énfasis particular a los sistemas III-V para el diseño de SL, en donde se busca que los compuestos que la constituyen tengan una constante de red similar para

que puedan emparejarse de tal manera que se minimice la formación de dislocaciones y defectos cristalinos [36].

Es importante la elección de los semiconductores que formarán la nano-heteroestructura, ya que dependiendo del tipo de alineamiento de bandas que presentan, pueden clasificarse en tipo I y tipo II. La Fig. (1.7) muestra los dos tipos de alineamiento de bandas posibles. La línea azul punteada nos indica la energía del portador confinado, la cual será menor que la diferencia de energías que corresponden a los fondos de las bandas de conducción (ΔE_c) o a los techos de las bandas de valencia (ΔE_v) de capas adyacentes. En la alineación de bandas de tipo I, los electrones y huecos son confinados en las capas A. Para el tipo II, los portadores se confinan en distintas capas y por lo tanto a las multicapas con este tipo de alineamiento de bandas se les denomina pozos cuánticos múltiples de banda prohibida indirecta espacial.

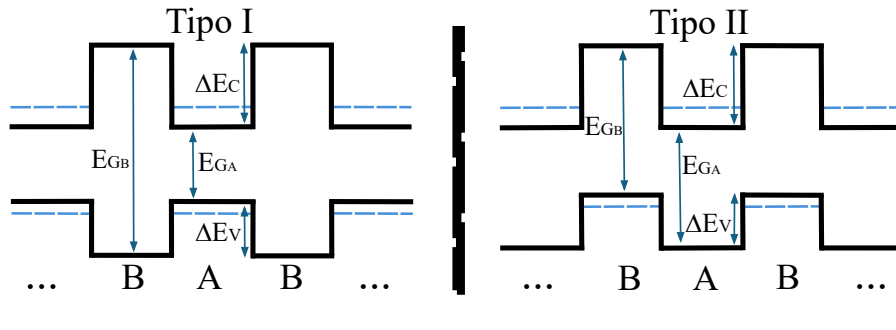


FIGURA 1.7: Tipos de alineamientos de bandas [37].

1.2.3. Estructuras cristalinas del GaAs y el $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$

En este trabajo se planteó el uso de una interfaz de $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$, estudiada ampliamente en la literatura, donde se ha usado como componente principal de distintos dispositivos optoelectrónicos [38], [39]. Nosotros lo usaremos debido a que el GaAs y el AlAs son compuestos que tienen estructura cristalina de zincblenda a temperatura ambiente y porque sus parámetros de red y ancho de banda prohibida propician el confinamiento cuántico al formar una heteroestructura:

	a (Å)	E_g (eV)
$\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$	5.66	2.16
GaAs	5.65	1.42

TABLA 1.1: Valores experimentales del parámetro de red y la banda prohibida del arseniuro de galio y el arseniuro de galio-aluminio [40].

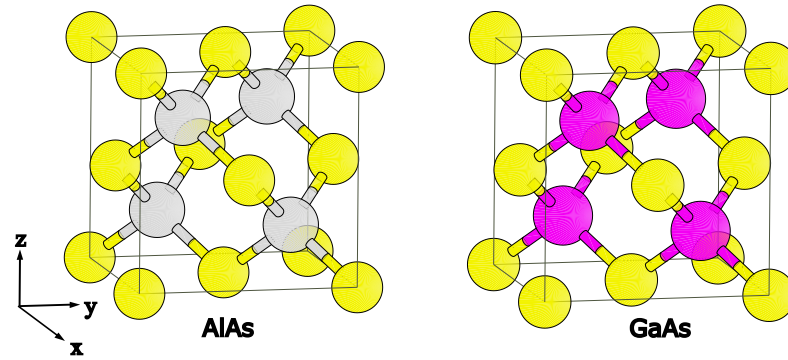


FIGURA 1.8: Estructura cristalina del arseniuro de aluminio (AlAs) y el arseniuro de galio (GaAs). Ambas son zincblendas y tienen un parámetro de red similar. Los átomos representados por el color amarillo son de arsénico, los átomos morados son de galio y los átomos grises son de aluminio.

La Fig.(1.8) muestra la semejanza entre sus estructuras cristalinas. El desajuste del parámetro de red entre el GaAs y el AlAs es de $\Delta a=0.27\%$ [41], lo que nos da la posibilidad de diseñar sistemas que incluyan el compuesto ternario $Al_{1-x}Ga_xAs$. Las propiedades de este compuesto dependen de la fracción molar x , la cual a su vez nos permite tener mayor posibilidad en el diseño de heteroestructuras al variar esta fracción.

Para poder obtener una estructura con la forma de $Al_{1-x}Ga_xAs/GaAs$, el compuesto ternario fue pensado como una estructura tetragonal, debido a que de esta manera podremos variar la fracción molar de una manera más simple (ver Fig.(1.9)).

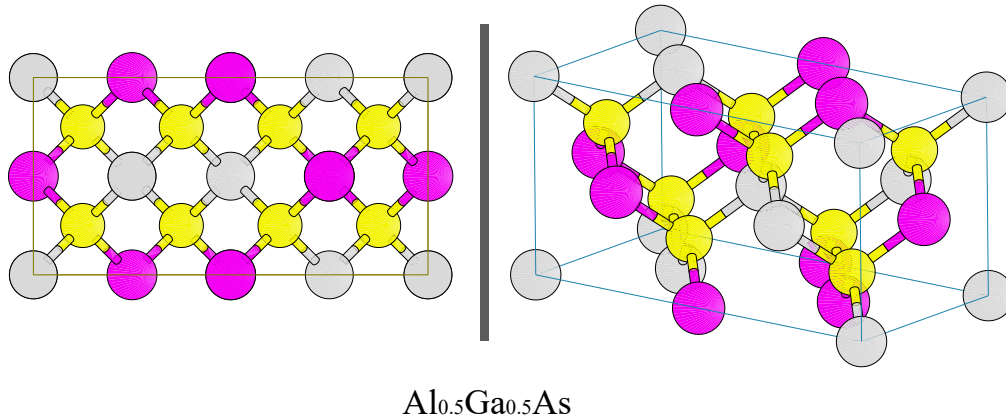


FIGURA 1.9: Estructura cristalina del $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$. Podemos pensar en ella como dos estructuras zincblendas colocadas de manera adyacente. En la parte derecha se observa la estructura cristalina en tres dimensiones.

La estructura cristalina de $Al_{0.5}Ga_{0.5}As$ presente en la Fig. (1.9), es una estructura tetragonal con la proporción de $x=0.5$ debido a que contamos con igual número de átomos de aluminio y galio, y la suma de estos es igual al número total de átomos de arsénico.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos y conceptos para entender lo que es la Teoría del Funcional de Densidad (DFT - Density Function Theory), empezando por describir la ecuación de Schrödinger para sistemas de una partícula, hasta llegar a sistemas de muchas partículas. Por último, se describe el efecto termoeléctrico, lo cual implica abordar las ecuaciones de transporte de Boltzmann debido a su capacidad para modelar el transporte de carga eléctrica y calor en materiales.

2.1. La teoría del funcional de la densidad

Tras explorar en el capítulo previo cómo las redes cristalinas y la estructura de bandas electrónicas influyen en las propiedades eléctricas de los semiconductores, nos adentramos en la Teoría del Funcional de la Densidad. Esta teoría nos permite comprender las complejas interacciones entre electrones y la estructura atómica de una manera precisa. La DFT proporciona una base teórica sólida para entender y calcular la estructura de bandas, la densidad de estados, así como otras propiedades electrónicas de los materiales.

2.1.1. Fundamentos cuánticos

La comprensión de la materia se basa fundamentalmente en el entendimiento de la dinámica de los electrones. En 1926, Erwin Schrödinger, partiendo de las ideas de Louis-Victor de Broglie, formuló la mecánica de ondas buscando describir el movimiento de los electrones alrededor del núcleo de los átomos [42]. Resolver la ecuación de Schrödinger se ha convertido en la base del estudio de la estructura electrónica [43].

Para un sistema estacionario, esto es, que sea independiente del tiempo, la ecuación de Schrödinger toma la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \mathcal{V}(x, y, z)\psi = E\psi, \quad (2.1)$$

el operador de energía cinética \hat{T} está representado por el primer término de mano izquierda, esto es:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right), \quad (2.2)$$

y por el segundo término se representa la energía potencial del sistema \hat{V} .

Podemos reescribir la Ec.(2.1) de la siguiente forma:

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = E\psi, \quad (2.3)$$

en donde el operador Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ es la suma del operador de energía cinética con el operador de energía potencial del sistema:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}. \quad (2.4)$$

Para describir sistemas complejos, en donde interactúan múltiples partículas, el Hamiltoniano del sistema tendrá que incluir los términos necesarios para representar todas las interacciones entre las partículas presentes en el sistema [44].

2.1.2. Sistema de muchos electrones

Debido a los componentes de repulsión de Coulomb electrón-electrón en el Hamiltoniano, las ecuaciones de Schrödinger para átomos (y moléculas) con más de un electrón no pueden resolverse de manera analítica. Además, cuando hay más de un electrón en un átomo o partícula, el comportamiento de cada electrón cambia debido a la presencia de los demás electrones y núcleos.

El Hamiltoniano para un sistema de múltiples electrones (también llamado multi-electrónico) está dado por la siguiente expresión [45]:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.5)$$

en donde, \hbar representa la constante de Planck reducida y m_e es la masa del electrón. El primer término, $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$, describe la energía cinética de los electrones, donde ∇_i^2 es el operador Laplaciano que actúa sobre las coordenadas del electrón i . El segundo término, $-\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$, representa la interacción de Coulomb entre cada electrón i y el núcleo I , donde Z_I es el número atómico del núcleo y $|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo I . El tercer término, $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$, describe la repulsión de Coulomb entre pares de electrones i y j , donde $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre los electrones i y j . El cuarto término, $-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$, corresponde a la energía cinética de los núcleos, donde M_I es la masa del núcleo I y ∇_I^2 es el operador Laplaciano actuando sobre las coordenadas del núcleo. Finalmente, el quinto término, $\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$, representa la repulsión de Coulomb entre núcleos, donde $|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$ es la distancia entre los núcleos I y J .

2.1.3. Aproximación de Hartree-Fock

Dada la complejidad de resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas con múltiples electrones, es necesario recurrir a aproximaciones que simplifiquen el problema. Pasamos ahora a un estudio de átomos y moléculas utilizando la técnica del campo autoconsistente. En la aproximación de Hartree-Fock, la componente espacial de la función de onda puede expresarse en la forma de un producto:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2.6)$$

Para respetar la antisimetría de la función de onda ante el intercambio de espín de cualquier par de electrones, asignamos un parámetro α a la función de onda que se encargará de incluir las coordenadas del espín:

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) \implies \psi_i(\mathbf{r}_i; \alpha_j) = \psi_i(\mathbf{r}_i)\chi_i(\alpha_j), \quad (2.7)$$

en donde el estado del espín está dado como:

$$\chi_{\frac{1}{2}}(\alpha_j) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (2.8)$$

$$\chi_{-\frac{1}{2}}(\alpha_j) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.9)$$

ahora, podemos reescribir la expresión (2.6) de tal forma que incluya todas las variaciones de los N electrones. El signo de estas permutaciones se altera cada vez que se intercambian las coordenadas (\mathbf{r}_i, α_i) y (\mathbf{r}_j, α_j) de un par. La función de onda que demuestra antisimetría¹, puede escribirse de forma breve como un determinante, que se denomina determinante de Slater [46]. Este determinante busca abarcar todas las permutaciones posibles de los N electrones. Entonces, la función de onda se escribe como:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1)\chi_1(\alpha_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2)\chi_2(\alpha_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N)\chi_N(\alpha_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1)\chi_2(\alpha_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2)\chi_2(\alpha_2) & & \\ \vdots & & & \\ \psi_N(\mathbf{r}_1)\chi_N(\alpha_1) & & & \psi_N(\mathbf{r}_N)\chi_N(\alpha_N) \end{vmatrix}. \quad (2.10)$$

Para obtener las ecuaciones de Hartree-Fock, se realiza un procedimiento variacional respecto a ψ_i^* (la derivación de estas expresiones puede consultarse en [47]):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{\mathbf{r}} + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \sum_j \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_j \delta_{s_i s_j} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}') = E_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

En esta ecuación, el término $\delta_{s_i s_j}$ es la delta de Kronecker, que es igual a 1 si los espines de los electrones i y j son iguales, y 0 si son diferentes. Este término asegura que la

¹En las Ecuaciones (2.8) y (2.9), χ tiene subíndices $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ porque representan los dos posibles estados de espín de una partícula con espín. En la ecuación (15.17), no se necesitan subíndices adicionales para χ porque ya se indica el estado de espín de cada electrón con *alpha*_{*i*}.

interacción de intercambio solo ocurre entre electrones con el mismo espín. También tendremos un potencial no-local:

$$\int d^3\mathbf{r}' V_i^F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) = \hat{V}_i^F \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

en donde

$$V_i^F(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e^2 \sum_{j \neq i}^N \delta_{s_i s_j} \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.13)$$

además del potencial de Hartree:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{j \neq i}^N \int d^3\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.14)$$

La teoría de Hartree-Fock proporciona la mejor solución a la ecuación de Schrödinger de sistemas de muchos electrones utilizando una función de onda de prueba que es un producto antisimétrico² de funciones de onda de un solo electrón. Para mejorar la solución, se necesitan formas variacionales que involucren las coordenadas de dos o más electrones. La forma determinante desaparece para electrones de espín paralelos, y el potencial repulsivo de Coulomb también conduce a una desaparición de la función de onda verdadera cuando $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = 0$ para electrones con los espines antiparalelos. Las trayectorias cuasi-clásicas de todos los electrones se ajustan para minimizar su interacción repulsiva mutua de Coulomb, conocida como correlación.

La diferencia entre la energía de una solución de Hartree-Fock y la energía verdadera se llama energía de correlación. La energía de correlación de intercambio, calculada según la teoría de Hartree, es la diferencia de energía correspondiente. Los electrones paralelos con el mismo momento angular y números cuánticos principales adoptan números cuánticos magnéticos que producen el espín más alto, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

2.1.4. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Como base de la teoría del funcional de la densidad y para ayudarnos a determinar la energía total del sistema se utilizan los teoremas de Hohenberg y Kohn [48] (se puede ver la demostración de ambos teoremas en el libro de R. M. Martin [45]):

Teorema 1. *La densidad de partículas en estado básico $n_0(\mathbf{r})$ es el único factor que, con la excepción de una constante, determina el valor del potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ para cualquier sistema de partículas que interactúan entre sí y que esté sujeto a un potencial externo.*

Corolario 1.1. *Dado que el Hamiltoniano está por tanto totalmente determinado, con la excepción de un cambio constante en la energía, se deduce que las funciones de onda de muchos*

²Un producto antisimétrico en el contexto de la teoría de Hartree-Fock se refiere a una función de onda que cambia de signo al intercambiar las posiciones de dos partículas. Esto es crucial para describir correctamente el comportamiento de los electrones, que son fermiones y obedecen el principio de exclusión de Pauli.

cuerpos para todos los estados, tanto el básico como el excitado, están determinadas. La única variable que queda es el cambio constante de energía. Por lo tanto, con sólo conocer la densidad del estado fundamental del sistema $n_0(\mathbf{r})$, es posible determinar completamente todas las propiedades del sistema.

Teorema 2. Es posible desarrollar un funcional universal que exprese la energía $E[n]$ en términos de la densidad $n(\mathbf{r})$, aplicable a cualquier potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. La energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de este funcional para cualquier $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ dado, y la densidad $n(\mathbf{r})$ que minimiza el funcional es la densidad exacta del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. En otras palabras, la energía exacta del estado base del sistema es el valor mínimo global de este funcional.

Corolario 2.1. El funcional $E[n]$ por sí solo es todo lo que se necesita para calcular la energía y la densidad precisas del estado básico. En general, para determinar los estados excitados de los electrones hay que utilizar distintos métodos.

Esto es, la energía total E está dada de la siguiente manera como un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$:

$$E = E[n], \quad (2.15)$$

en esta expresión, $E[n]$ indica que la energía total E es un funcional de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Un funcional es una función cuyo argumento es otra función, en este caso, la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Los corchetes se utilizan para enfatizar que E depende de la forma funcional de $n(\mathbf{r})$ en todo el espacio, no solo de su valor en un punto específico. En otras palabras, $E[n]$ representa una relación matemática que asocia una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ dada con un valor escalar E , que es la energía total del sistema.

Los teoremas de Hohenberg-Kohn proporcionan una fórmula matemática que nos indica que la densidad de electrones de un sistema atómico o molecular puede ser utilizada para expresar la energía total del sistema. Dicho de forma más sencilla, esta ecuación indica que todo lo que necesitamos saber sobre un sistema de átomos o moléculas es cómo están distribuidos los electrones dentro del sistema.

A continuación, se muestra la expresión de la ecuación fundamental de la DFT:

$$E[n] = F[n] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.16)$$

La principal razón de la utilidad del teorema de Hohenberg-Kohn es que demuestra que la energía total es variacional. La densidad que minimiza la energía se conoce como el estado fundamental genuino. Ya que no existe un principio variacional genuino cuando se utilizan aproximaciones al funcional de energía de intercambio-correlación, como la aproximación local de la densidad, no hay seguridad de que la energía obtenida al reducir el funcional energético (ahora aproximado) sea mayor que la energía exacta del estado básico. En realidad, no hay una fórmula fija para averiguar la densidad precisa del estado básico utilizando funcionales de aproximación.

Para minimizar el funcional energético aproximado se realizan los cálculos teniendo en cuenta que, aunque la energía final puede ser mayor o menor que la verdadera energía del estado fundamental, una buena aproximación al funcional energético debe dar una buena energía y densidad.

Teoría de Kohn-Sham

Una de las aplicaciones de la teoría del funcional de la densidad es mediante la teoría de Kohn-Sham [48], [49]. En esta, dividiremos el funcional de energía de Hohenberg-Kohn como:

$$E^{HK}[n] = T_I[n] + \int d\mathbf{r} V^{ext} n(\mathbf{r}) + E_{int} + E^{XC}[n]. \quad (2.17)$$

El primer término es el de energía cinética de partículas independientes, se da debido a la interacción del electrón en la aproximación de Hartree, el segundo es el potencial externo debido al núcleo, el cuarto término son las interacciones del núcleo y el tercer término, conocido como energía de intercambio-correlación, incluye los efectos no considerados en los términos anteriores. Se puede expresar la Ec.(2.17) como una ecuación variacional, en donde se supone un problema de minimización con respecto a la densidad n o un potencial efectivo V_{eff} :

$$\frac{\delta E^{KS}}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E^{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.18)$$

donde la densidad del sistema está dada por la suma del cuadrado de cada orbital (para cada espín):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}, \alpha)|^2, \quad (2.19)$$

y la energía cinética de partícula independiente:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Si derivamos variacionalmente estas últimas dos ecuaciones [45]:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

$$\frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

y sustituimos en la Ec.(2.18) podemos expresar de una forma similar a la ecuación de Schrödinger:

$$(H^{KS} - \epsilon_i) \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.22)$$

ó:

$$H^{KS} |\psi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\psi_i(\mathbf{r})\rangle. \quad (2.23)$$

En el contexto de la mecánica cuántica, utilizamos la notación bra-ket introducida por Dirac. La función de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ también puede ser representada en notación de ket como $|\psi_i(\mathbf{r})\rangle$. La metodología para determinar los valores propios (Fig. (2.1)) se describe a continuación:

- Se define una condición de potencial efectivo y una densidad electrónica consistente.
- Se parte de una densidad electrónica inicial de la cual se construirá un Hamiltoniano H^{KS} .
- Se resuelve la ecuación de KS para ψ_i , se compara la densidad electrónica con la densidad consistente y el valor converge hasta que se logra la auto consistencia, esto es, que la densidad electrónica sea igual a la densidad electrónica consistente.

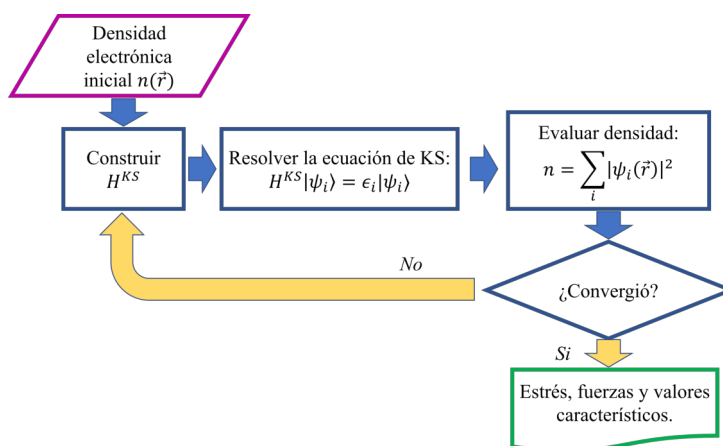


FIGURA 2.1: Diagrama de flujo para el cálculo de campo autoconsistente (SCF - Self Consistent Field).

2.1.5. Energía de intercambio y correlación

En los sistemas de muchos electrones, hay una fuente adicional de energía que debe tenerse en cuenta, que es la energía de intercambio y correlación. La *energía de intercambio* será la energía del sistema debido a la antisimetría de la función de onda. La existencia de la energía de intercambio se atribuye al hecho de que los electrones con espines iguales tienen un deseo natural de alejarse unos de otros.

Ahora, ¿qué pasa con los electrones de espines opuestos? Estos tienen una tendencia de atraerse entre sí, lo cual genera una energía llamada *energía de correlación*. Esta se obtiene de la diferencia entre la energía del sistema y la energía de Hartree-Fock del sistema [50].

La energía de intercambio-correlación tiene un efecto sustancial en las propiedades de los sistemas de muchos electrones, incluyendo la estructura electrónica, las propiedades ópticas y las propiedades magnéticas [51].

La expresión de la energía de intercambio de correlación es:

$$E^{XC}[n] = F_{HK} - (T_1[n] + E_{Hartree}[n]), \quad (2.24)$$

donde el funcional F_{HK} está dado por:

$$F_{HK} = T[n] + E_{int}[n]. \quad (2.25)$$

2.1.6. Aproximación de densidad local (Local Density Approximation - LDA)

Para aproximar el funcional de energía de intercambio-correlación existen aproximaciones tales como la LDA. Este método exhaustivo implica integrar un potencial de intercambio, derivado del gas uniforme de electrones, en una ecuación de Schrödinger de un electrón [49].

El proceso de calcular la densidad local de un átomo implica utilizar inicialmente una función de energía potencial estimada, denotada como $e\phi(\mathbf{r})$, y posteriormente emplear la ecuación de Poisson para obtener $n(\mathbf{r})$ y el potencial de intercambio. El modelo postula que existe un potencial efectivo, denominado $V^{eff}(\mathbf{r})$, que es igual a la suma de este potencial Coulombiano y un potencial de intercambio $V^{ex}(\mathbf{r})$:

$$V^{eff}(\mathbf{r}) = e\phi(\mathbf{r}) + V^{ex}(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Sustituimos en la Ec.(2.3) para la i -ésima función de onda del sistema:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Las iteraciones posteriores incluyen la utilización de funciones de onda de la iteración anterior para calcular la densidad electrónica local, $n(\mathbf{r})$, ejerciendo un efecto en el orbital i -ésimo resultante de los orbitales $N - 1$ restantes:

$$n_i(\mathbf{r}) = \sum_j^N \psi_j^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

ahora, el potencial efectivo i -ésimo:

$$V_i^{eff}(\mathbf{r}) = e\phi_i(\mathbf{r}) + V^{ex}(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

donde el potencial Coulombiano está dado por:

$$e\phi_i(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (2.30)$$

el potencial obtenido en Ec.(2.29) se sustituye en Ec.(2.27) con la cual se puede obtener una nueva función de onda ψ_i . Este proceso se repetirá hasta que las funciones de onda se reproduzcan con la precisión deseada.

2.1.7. Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

La Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [52], es una mejora de la Aproximación de Densidad Local (LDA) que incorpora información sobre el gradiente de la densidad electrónica, permitiendo una descripción más precisa de la energía de intercambio-correlación en sistemas donde la densidad electrónica varía de manera significativa. Mientras que la LDA asume que la densidad electrónica es constante a lo largo del sistema, la GGA toma en cuenta las variaciones espaciales de la densidad, proporcionando resultados más exactos para una amplia gama de materiales y propiedades.

En la GGA, el funcional de la energía de intercambio-correlación E_{xc} se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (2.31)$$

donde $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ es una función que depende no solo de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$, sino también de su gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$. Esta dependencia adicional permite a la GGA corregir las limitaciones de la LDA, especialmente en sistemas con variaciones rápidas de la densidad, como superficies y moléculas.

Una de las formulaciones más comunes y efectivas de la GGA es el funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [52]. El funcional PBE introduce una forma específica de la función f que equilibra la precisión y la eficiencia computacional, convirtiéndolo en un estándar en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

2.1.8. Funcional híbrido basado en el potencial de Coulomb apantallado

En el contexto de los funcionales híbridos, se considera que el operador de Coulomb puede ser descompuesto en componentes de corto alcance (SR) y largo alcance (LR):

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad (2.32)$$

donde $\text{erfc}(\omega r)$ es la función complementaria del error y ω es un parámetro ajustable que determina el alcance de las interacciones de corto alcance. Este parámetro, conocido como el parámetro de apantallamiento, permite la modulación de la separación entre los componentes de corto y largo alcance del operador de Coulomb, siendo crucial para el ajuste del funcional.

El funcional híbrido basado en este enfoque, conocido como HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof), utiliza un esquema de mezcla donde solo las interacciones de intercambio de corto alcance incluyen la contribución exacta de Hartree-Fock:

$$E_{xc}^{\omega\text{PBEh}} = \alpha E_x^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_c^{\text{PBE}}, \quad (2.33)$$

donde $E_{xc}^{\omega\text{PBEh}}$ es la energía de intercambio-corrección, $E_x^{\text{HF,SR}}(\omega)$ es la contribución de intercambio exacta de Hartree-Fock de corto alcance, $E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega)$ es la contribución de intercambio de corto alcance del funcional PBE, $E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega)$ es la contribución de intercambio de largo alcance del funcional PBE y E_c^{PBE} es la contribución de correlación del funcional PBE.

El uso del parámetro de apantallamiento ω permite un balance entre la precisión y el costo computacional, logrando así una descripción eficiente y precisa tanto para sistemas moleculares como periódicos. El valor de $\alpha_{\text{HSE}} = 1/4$ se determinó a partir de la teoría de perturbaciones, específicamente de la teoría de perturbación de segundo orden en sistemas homogéneos de electrones, proporcionando un equilibrio entre la exactitud y la eficiencia computacional [53].

2.1.9. Pseudopotenciales

Una manera eficiente de aproximar el término de intercambio-correlación ubicado en la Ec.(2.24), es mediante el uso de pseudopotenciales. La estructura electrónica de un

sistema se basa en cómo se mueven los electrones en el potencial de Coulomb formado por los núcleos de los átomos. Pero el coste computacional puede dificultar el estudio detallado de sistemas de muchos electrones. Los pseudopotenciales se crearon para que fuera fácil averiguar la estructura de un electrón sin perder precisión [54]. Los electrones del núcleo que están fuertemente ligados se sustituyen por pseudopotenciales. Este potencial se hace funcionar como el potencial completo fuera de una cierta área alrededor del centro del átomo.

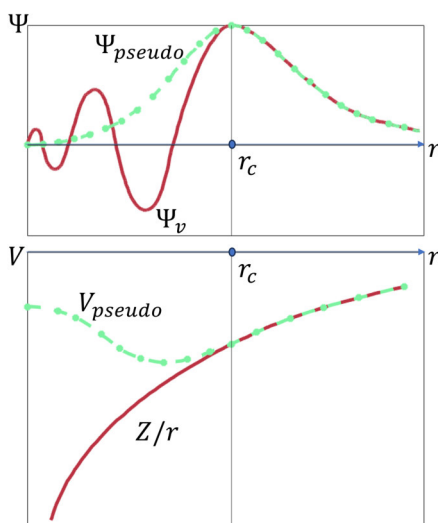


FIGURA 2.2: La función de onda Ψ_v es reemplazada por una pseudofunción de onda, Ψ_{pseudo} , de igual forma el potencial del núcleo por un pseudopotencial V_{pseudo} [55].

La Fig. (2.2) ilustra cómo una función de onda verdadera, Ψ_v , se reemplaza por una pseudofunción de onda, Ψ_{pseudo} . La pseudofunción de onda no presenta las oscilaciones rápidas cerca del núcleo que caracterizan a la función de onda verdadera. De manera similar, el potencial del núcleo Z/r es reemplazado por un pseudopotencial V_{pseudo} , que coincide con el potencial real fuera de una distancia de corte r_c pero es más suave en el interior. Este enfoque permite modelar con precisión las propiedades electrónicas y estructurales del sistema sin incurrir en el elevado costo computacional que conlleva tratar explícitamente con todos los electrones del núcleo.

Al utilizar pseudopotenciales, el cálculo se centra en los electrones de valencia, que son los principales responsables de los enlaces químicos y de establecer las propiedades del material.

2.1.10. Pseudopotenciales ultrasuaves (USPP)

Existen distintas clases de pseudopotenciales que describen la interacción entre electrones de distintas formas. Entre ellos, podemos encontrar los pseudopotenciales ultrasuaves, que son un paso adelante en la simplificación de los cálculos de estructura electrónica. Los USPP ofrecen más libertad que los pseudopotenciales tradicionales. Esto

es posible gracias al uso de potenciales suaves y muy localizados que pueden describir con precisión situaciones de enlace y procesos químicos. Los USPP son especialmente útiles en sistemas con metales de transición y elementos pesados, donde las fuertes interacciones de Coulomb requieren modelos más complicados [56]-[58].

La forma de estimar la estructura electrónica ha cambiado gracias a pseudopotenciales como los USPP. Esto significa que se pueden estudiar sistemas grandes y complicados con una buena cantidad de potencia informática. Los pseudopotenciales se utilizan en muchas áreas diferentes, como la química cuántica, la ciencia de los materiales y la física de la materia condensada, y son la base para el desarrollo de herramientas computacionales como la DFT, permitiendo estudiar los espectros electrónicos, la termodinámica y cómo se producen las reacciones.

2.2. Efecto termoeléctrico

En esta sección hablaremos del efecto termoeléctrico. El efecto termoeléctrico, a menudo conocido como efecto Seebeck (en honor al científico Thomas Johann Seebeck [59]), permite convertir diferencias de temperatura en energía eléctrica.

Esto puede lograrse utilizando dos conductores o semiconductores distintos en los que el gradiente de temperatura produce una fuerza electromotriz:

$$E_{emf} = -S\nabla T, \quad (2.34)$$

donde S representa el coeficiente Seebeck y ∇T representa el gradiente de temperatura.

La figura de mérito termoeléctrico, en general, da la eficiencia de un sistema termoeléctrico:

$$Z = \frac{S^2\sigma}{\kappa}. \quad (2.35)$$

La conductividad eléctrica está expresada como σ y la conductividad térmica del sistema como κ . Otra forma de expresar la figura de mérito es mediante la figura de mérito termoeléctrica adimensional [60] (que a partir de este momento se denominará simplemente como figura de mérito):

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T. \quad (2.36)$$

Según la ecuación (2.36), un buen material termoeléctrico (TE) debe tener las siguientes propiedades: una alta conductividad eléctrica, un buen coeficiente Seebeck y una baja conductividad térmica. Estas propiedades en una estructura voluminosa están fuertemente conectadas entre sí; por ejemplo, un material con una buena conductividad eléctrica es muy probable que también tenga una alta conductividad térmica, lo que dificulta el aumento de la figura de mérito TE.

2.2.1. Ecuaciones semi-clásicas de transporte

A partir de los parámetros como la densidad de los estados y la estructura de bandas obtenidas mediante la DFT, se obtienen los parámetros necesarios para la figura de mérito. Empezamos con el tensor de conductividad eléctrica:

$$\sigma_{\alpha\beta}(E) = \frac{1}{N} \sum \sigma_{\alpha\beta} \frac{D(E)}{dE}, \quad (2.37)$$

y en donde la conductividad eléctrica $\sigma_{\alpha\beta}$ está dada por:

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \tau_{i,\mathbf{k}} v_\alpha v_\beta, \quad (2.38)$$

Para una estructura cristalina el tiempo de relajación se obtiene con la siguiente expresión [61]:

$$\tau = \frac{\mu m^*}{e}, \quad (2.39)$$

y la movilidad, μ , se puede obtener mediante la siguiente expresión [62]:

$$\mu = -255 + 1160x - 720x^2. \quad (2.40)$$

Se pueden emplear las ecuaciones semi-clásicas de transporte para modelar el efecto Seebeck. Estas ecuaciones permiten entender y predecir cómo los portadores de carga se transportan en el material en función de su energía y temperatura, lo que es esencial para el diseño y la optimización de dispositivos termoeléctricos. Para ello, partiremos de la expresión de la densidad de corriente eléctrica \mathbf{j}_i [63]:

$$\mathbf{j}_i = \sigma_{ij} \mathbf{E}_j + \sigma_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{B}_k + \kappa_{ij} \nabla_j T, \quad (2.41)$$

donde σ es el tensor de conductividad eléctrica, κ el tensor de conductividad térmica, \mathbf{E}_j es el campo eléctrico y \mathbf{B}_k es el campo magnético.

Las ecuaciones de transporte son [64]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int dE \sigma_{\alpha\beta}(E) \left[-\frac{\partial f_\mu}{\partial E} \right], \quad (2.42)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int dE (E - \mu) \sigma_{\alpha\beta}(E) \left[-\frac{\partial f_\mu}{\partial E} \right], \quad (2.43)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^e(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int dE (E - \mu)^2 \sigma_{\alpha\beta}(E) \left[-\frac{\partial f_\mu}{\partial E} \right], \quad (2.44)$$

aquí κ^e representa la parte electrónica de la conductividad térmica. La conductividad térmica $\kappa_{\alpha\beta}$ está compuesta de esta parte electrónica y de la conductividad térmica de red, κ_L :

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa_{\alpha\beta}^e + \kappa_L. \quad (2.45)$$

Una forma de obtener κ_L para sistemas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ es mediante la siguiente expresión obtenida mediante un ajuste teórico de los datos experimentales de Afromowitz [65]:

$$\kappa_L = (2.27 + 28.83x - 30x^2)^{-1}. \quad (2.46)$$

En el caso cuando no hay corriente ($j_i = 0$), expresamos Ec.(2.41) como:

$$0 = \sigma_{ij}\mathbf{E}_j + \kappa_{ij}\nabla_j T, \quad (2.47)$$

de esta forma el coeficiente de Seebeck se expresa en términos de los tensores de conductividad eléctrica y conductividad térmica como [64]:

$$S_{ij} = \mathbf{E}_i(\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\alpha i}\kappa_{\alpha j}. \quad (2.48)$$

Por medio de estas ecuaciones es posible obtener la figura de mérito, ZT , presente en Ec.(2.36).

Capítulo 3

Resultados I: Propiedades termoeléctricas

En este capítulo se presentan los resultados teóricos sobre las propiedades electrónicas y de transporte de la interfaz AlGaAs/GaAs obtenidas mediante cálculos a primeros principios. Tomando como base las propiedades electrónicas y termoeléctricas de los materiales bajo estudio, se calcularon sus figuras de mérito termoeléctricas.

3.1. Características estructurales y electrónicas para la formación de interfaces

Para investigar las propiedades electrónicas y termoeléctricas de los materiales, se realizaron cálculos *ab-initio* estructurales y electrónicos basados en la teoría del funcional de la densidad [50], [66] expuesta de manera resumida en el Capítulo (2), tal y como está implementada en el paquete de cálculo Quantum Espresso (QE) [67]. Las interacciones electrón-ión se describen mediante pseudopotenciales del tipo ultra suave (USPP por sus siglas en inglés) [56]. El término de intercambio-correlación de las ecuaciones de Kohn-Sham se trató a través de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [52]. Para solventar la subestimación del ancho de banda prohibido, es decir, la tendencia de algunos métodos basados en DFT de predecir un valor menor del ancho de banda prohibido en comparación con los valores experimentales, se usaron funcionales híbridos del tipo HSE [53].

3.1.1. Sistemas bajo estudio

Para llevar a cabo este estudio, se diseñó una nano-heteroestructura que está conformada por los materiales GaAs y $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$, como ya se discutió previamente (1.2.3). Como primera etapa, se determinaron las propiedades electrónicas y estructurales de los materiales en volumen por separado, a fin de validar que la metodología propuesta presente la menor discrepancia con respecto a los resultados experimentales. La Tabla (3.1) resume los resultados correspondientes a los parámetros estructurales y el valor del ancho de banda prohibido para ambos materiales en volumen.

	a (Å)	\angle (grados)	E_g (eV)
	GaAs		
Teórico	5.760	109.460	0.120
Experimental [40]	5.650	109.500	1.420±0.001
	Al _{0.5} Ga _{0.5} As		
Teórico	5.730	109.490	0.980
Experimental [40]	5.650	109.500	2.040

TABLA 3.1: Parámetro de red, a , ángulo apical, \angle , y ancho de banda prohibido, E_g , determinados teóricamente para cada material propuesto.

De acuerdo con la Tabla (3.1), tanto el parámetro de red como el ángulo apical calculados mediante teoría de la DFT presentan valores ligeramente mayores respecto a los valores experimentales. Esto se debe a que la aproximación GGA tiende a subestimar las energías de enlace, obteniéndose menores energías de cohesión y, por lo tanto, mayores parámetros de red. Esto está en buen acuerdo con reportes previos, en donde se describe este tipo de comportamiento [68].

En cuanto al E_g , podemos notar en la misma Tabla que los valores calculados presentan una subestimación significativa respecto de los valores experimentales. Siendo esta subestimación en el caso del GaAs torno al 92 % y 52 % para el Ga_{0.5}Al_{0.5}As, respectivamente. La subestimación del E_g es también una limitación inherente de los cálculos mediante la aproximación GGA [69]. Sin embargo, dado que el modelo empleado para determinar las propiedades termoeléctricas de nuestra nano-heteroestructura estudiada requiere valores precisos del ancho de banda prohibido, se utilizaron funcionales híbridos del tipo HSE, que solucionan este problema para la mayoría de los semiconductores [53]. Esto se debe a que el funcional de energía de intercambio-correlación puede ser controlado por un parámetro de interacción de corto alcance, α_{HSE} .

Para replicar los valores experimentales de E_g , se emplearon los parámetros de fracción de intercambio de corto alcance ($\alpha_{HSE}=0.250$) y factor de apantallamiento de $\omega \leq 0.150$ sugeridos por Heyd, Scuseria y Ernzerhof [53]. Al usar estos parámetros en nuestros cálculos HSE de los materiales en volumen, encontramos que para ambos materiales se presentan ligeras variaciones con respecto al valor experimental, tal y como se observa en la Tabla (3.2).

	GaAs	Al _{0.5} Ga _{0.5} As
GGA	0.120	0.980
HSE ($\alpha_{HSE} = 0.250$)	1.601	2.028
HSE ($\alpha_{HSE} = 0.251$)	–	2.038
HSE ($\alpha_{HSE} = 0.230$)	1.426	–
Experimental	1.420	2.040

TABLA 3.2: Valores de E_g en eV. Los valores de E_g mediante funcionales HSE alcanzan los valores experimentales.

Con el objetivo de encontrar el parámetro α_{HSE} que reproduzca el valor experimental de cada material, se ajustaron estos coeficientes para cada semiconductor, y mediante una regresión por mínimos cuadrados, se hallaron los valores particulares de α_{HSE} ,

siendo 0.230 para el GaAs y de 0.251 para el AlGaAs, respectivamente (Tabla (3.2)). Estos valores de α_{HSE} son los que se utilizaron para los cálculos subsecuentes de propiedades electrónicas.

3.1.2. Interfaz AlGaAs/GaAs

Una de las formas de modificar las propiedades termoeléctricas de un material es mediante el empleo de nano-heteroestructuras, en donde los efectos debido al confinamiento cuántico modifican propiedades tales como el coeficiente de Seebeck, la conductividad eléctrica y la conductividad térmica.

Por lo tanto, con la finalidad de modelar una estructura en donde se consideren estos efectos debido a la interfaz, se usó el método de la supercelda, empleado para modelar interfases [50], [70]. En nuestro caso, el modelo periódico de la interfaz nos permite llevar a cabo el alineamiento de bandas entre diversos tipos de materiales a partir de un nivel de referencia en común, el potencial efectivo al infinito, involucrando la creación de una interfaz en el centro de la nano-heteroestructura. Esta estructura es infinita y periódica en la dirección paralela a la superficie, pero finita en la dirección perpendicular a la misma. Asimismo, el desajuste del parámetro de red es un factor importante a considerar en su construcción. De acuerdo con el trabajo desarrollado por Conesa [71], este desajuste no debe ser mayor al 5%. En nuestro caso, con los resultados obtenidos de los materiales en volumen mostrados en la Tabla (3.2), se obtuvo un desajuste de red aproximado al 1%.

Otra condición que se debe cumplir para emplear el modelo periódico es la neutralidad de la carga en la interfaz. En nuestro caso, para ambos materiales usados, el plano (001) es uno de los planos que cumple con este criterio [72].

Para el sistema AlGaAs/GaAs se estudiaron tres interfases con distinto número de capas atómicas: 20, 24 y 28. La supercelda presentada en la Fig. (3.1) tiene una simetría tetragonal, con los parámetros de red: $\mathbf{a}=\mathbf{b}=5.754$ y $\mathbf{c}=34.411$ Å, conteniendo 24 capas atómicas, en donde 16 capas son de $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ y 8 capas son de GaAs. Para los sistemas con 20 y 28 capas atómicas, los parámetros de red de la supercelda son $\mathbf{a}=\mathbf{b}=5.754$ y $\mathbf{c}=28.713$ Å, y $\mathbf{a}=\mathbf{b}=5.755$ y $\mathbf{c}=40.179$ Å, respectivamente.

Es importante mencionar que los valores de los parámetros de red obtenidos \mathbf{a} y \mathbf{b} presentan un cambio respecto a los parámetros iniciales. En consecuencia, el espaciado atómico a cada lado de la interfaz genera una contracción de los parámetros de red del GaAs, a la vez que genera una expansión de los parámetros de red del $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ para alinearse con los átomos adyacentes a la interfaz; mientras que los átomos más alejados de la interfase optimizan a sus respectivos parámetros de red en la dirección paralela [73], dando indicio de que los átomos en los centros de las rodajas de cada material son representativos del material en volumen.

3.1.3. Alineamiento de bandas

Dada la importancia de un alineamiento preciso de las bandas para comprender el comportamiento de la nano-heteroestructura, se procedió a determinar este alineamiento tomando como nivel de referencia el potencial electrostático del sistema. Este método es preciso porque considera los efectos intrínsecos, como la unión de los materiales y

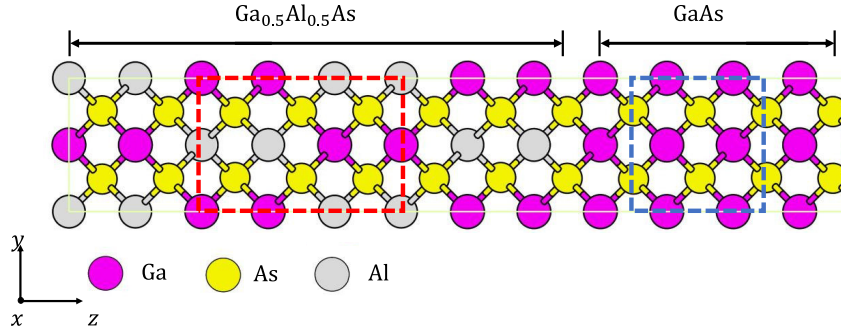


FIGURA 3.1: Modelo de la nano-heteroestructura Al_{0.5}Ga_{0.5}As/GaAs. La estructura consta de 48 átomos con una dirección de plano de crecimiento en (001). Las secciones en color rojo y azul son la región a partir de la cual se extraen secciones centrales representativas del "bulk" que presentan los efectos de la interfaz.

el estrés generado en la interfaz [74]. Representar la alineación de esta manera permite obtener una visión más detallada y realista del comportamiento electrónico del sistema.

Para obtener el nivel de referencia en cada lado del material, se calculó el promedio del potencial electrostático macroscópico mediante la Ec. (3.1):

$$\bar{V} = \frac{1}{c_1 c_2} \int_{-c_1/2}^{c_1/2} \int_{-c_2/2}^{c_2/2} V(z + z' + z'') dz' dz'', \quad (3.1)$$

donde c_1 y c_2 son las constantes de red para cada uno de los materiales voluminosos y $V(z)$ es el potencial electrostático planar, dado por la siguiente ecuación:

$$V(z) = \frac{1}{A_{xy}} \iint_A V(x, y, z) dx dy. \quad (3.2)$$

El desajuste de la banda de valencia, ΔE_v , se define respecto a ambos lados de la interfaz y puede determinarse con la siguiente ecuación:

$$\Delta E_v = \Delta E_{BV} + \Delta \bar{V}, \quad (3.3)$$

donde ΔE_{BV} , es la diferencia entre los máximos de la banda de valencia de cada sección en volumen de la interfaz con respecto del potencial electrostático macroscópico de cada sección de la interfaz.

El segundo término, $\Delta \bar{V}$, se determina del alineamiento del potencial electrostático macroscópico de toda la interfaz, tal y como se muestra en la Fig. (3.2).

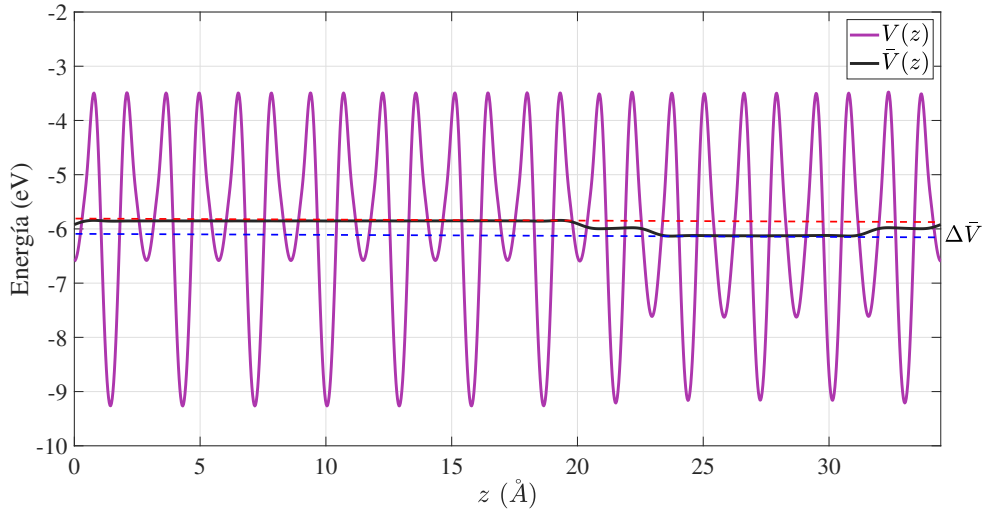


FIGURA 3.2: Potencial electrostático macroscópico promedio sobre el eje z para la estructura de 24 capas. Las líneas roja y azul indican la referencia utilizada para alinear el potencial electrostático macroscópico $\Delta\bar{V}$.

Para el desajuste de la banda de conducción, ΔE_c , se usó:

$$\Delta E_c = \Delta E_v + \Delta E_g, \quad (3.4)$$

donde ΔE_g representa la diferencia entre los anchos de banda prohibida de ambas secciones de volumen de la interfaz.

Debido a las distorsiones ocasionadas por el desajuste de red discutido en la subsección anterior, es apropiado representar adecuadamente las propiedades electrónicas obteniendo el potencial electrostático y el ancho de banda prohibido de estas estructuras distorsionadas. En las Figuras (3.3) y (3.4) se muestran las estructuras de bandas y la densidad de estados (DOS) para el $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ y GaAs , respectivamente, tanto en sus estados relajados como deformados debido a la interfaz de 24 capas.

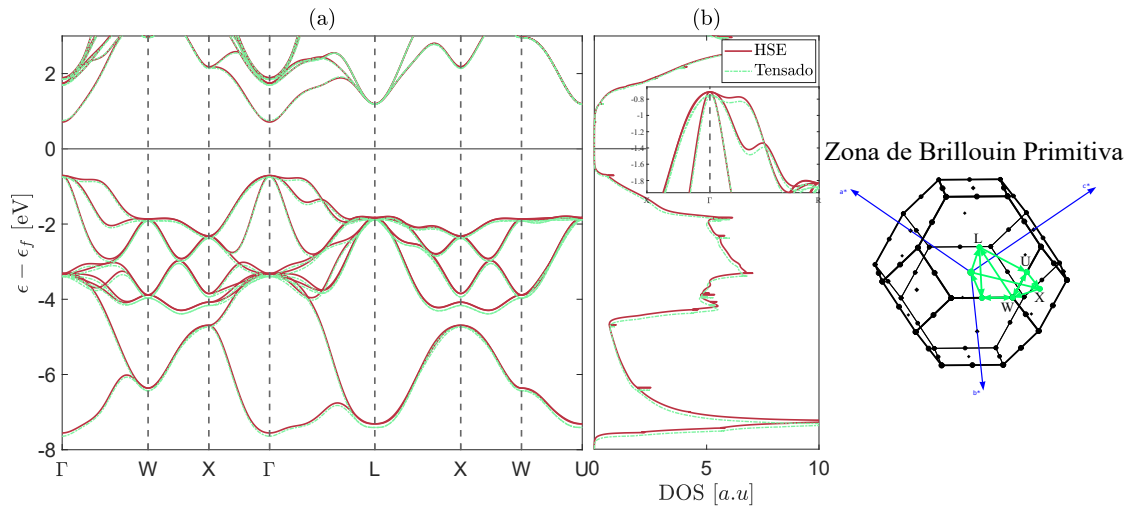


FIGURA 3.3: Estructura de bandas (a) y DOS (b) para GaAs en volumen y tomado de la nano-heteroestructura. La línea roja representa el material en volumen y la línea verde representa la sección de volumen extraída de la nano-heteroestructura. Trayectoria- k : $\Gamma - W - X - \Gamma - L - X - W - U$ [75].

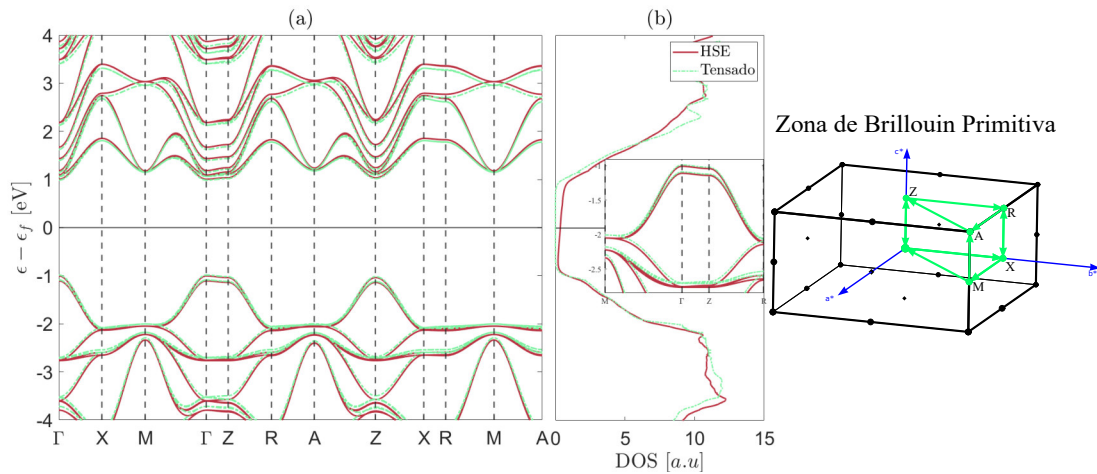


FIGURA 3.4: Estructura de bandas (a) y DOS (b) para $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ en volumen y tomado de la nano-heteroestructura. La línea roja representa el material en volumen y la línea verde representa la sección de volumen extraída de la nano-heteroestructura. Trayectoria- k : $\Gamma - X - M - \Gamma - Z - R - A - Z | X - R | M - A$ [75].

Podemos observar en la estructura de bandas mostrada en la Fig. (3.3) que para la sección de GaAs tomada de la interfaz, tenemos un máximo de banda de valencia de -0.715 eV y un mínimo de banda de conducción de 0.757 eV, lo que produce un ancho de banda prohibido de $E_g = 1.473$ eV, un incremento del 3.3 % respecto a su contraparte en volumen. Para la sección de $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ mostrada en la Fig. (3.4), tenemos un máximo

de banda de valencia de -1.039 eV y un mínimo de banda de conducción de 0.958 eV, lo que indica un decremento del 2.49 % con un $E_g = 1.999$ eV. Estos valores consideran los efectos de la interfaz, quedando el alineamiento para la interfaz de 24 capas como se muestra en la Figura (3.5):



FIGURA 3.5: Alineamiento de bandas mediante potencial electrostático para la interfaz $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ de 24 capas atómicas. Para los demás sistemas se presenta un alineamiento similar, siendo la principal diferencial ΔE_g y cuyos valores de desajuste de banda de valencia y conducción se observan en la Tabla (3.3).

Esta interfaz presenta una diferencia de banda de valencia de 0.7389 eV y una de banda de conducción de 0.2135 eV. Además, presenta un alineamiento de tipo II, donde los electrones tenderán a acumularse en el material con la banda de conducción más baja ($\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$), mientras que los huecos se acumularán en el material con la banda de valencia más alta (GaAs).

En el caso de las estructuras de 20 y 28 capas, también se presenta un alineamiento del tipo II y cuyo desajuste de bandas de valencia y de conducción se puede resumir en la siguiente Tabla:

Interfaz	\bar{V}	ΔE_g	ΔE_c	ΔE_v
20 capas	0.2637	0.5269	0.2125	0.7394
24 capas	0.2686	0.5254	0.2135	0.7389
28 capas	0.2889	0.5240	0.1990	0.7230
Anderson	–	0.6200	0.1200	-0.5000

TABLA 3.3: Desajuste de bandas para las nano-heteroestructuras propuestas, y desajuste obtenido mediante la regla de Anderson, todas las unidades en eV.

De la Tabla (3.3) podemos observar que al incrementar el número de capas atómicas (y por ende aumentar el grosor de la sección B de la supercelda), va incrementando la diferencia del ancho de banda prohibida de cada interfaz al igual que el nivel del potencial electrostático. Para todas las estructuras se mantuvo el alineamiento de tipo II. Con fines comparativos, también se empleó la regla de Anderson [76], la cual consiste en alinear los materiales que conforman la interfaz respecto al vacío. Esto se logra mediante el uso de la afinidad electrónica χ . Dentro de este modelo se define el desajuste de banda de conducción, ΔE_c , como la diferencia de afinidad electrónica de los materiales que conforman la interfaz, y el desplazamiento de la banda de valencia, ΔE_v , como la diferencia que hay entre ΔE_c y los anchos de banda prohibidos de los materiales.

Con la regla de Anderson se obtuvo un alineamiento de tipo I, indicando que tanto los electrones como los huecos se localizan en el GaAs. Sin embargo, para interfaces que contienen $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, con una fracción molecular de aluminio de $x \geq 0.5$, es decir, y que tengan sean estructuras cristalinas ordenadas, se esperaría un alineamiento de bandas tipo II, tal y como reportan Christensen *et al.* [77]. Además, Lao et al. (2014) investigaron la no conmutatividad del desplazamiento de bandas en interfaces GaAs/ $\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{As}$ mediante espectroscopía de fotoemisión interna. Sus resultados mostraron un desplazamiento de la banda de valencia ligeramente mayor (5-10 meV) en la interfaz GaAs/ $\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{As}$ en comparación con la interfaz inversa $\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{As}/\text{GaAs}$. Esto indica que la alineación de bandas depende del orden de crecimiento de las capas, apoyando así la posibilidad de una alineación tipo II [78]. El problema de usar la regla de Anderson para realizar el alineamiento de las bandas es que usa la afinidad electrónica para definir el vacío como nivel de referencia y no se toman en cuenta los efectos intrínsecos de la interfaz, como la unión de los materiales que la conforman, o el estrés que se genera en la interfaz.

Cabe resaltar que los cambios presentados en la estructura de bandas debido al estrés de la interfaz provocarán un cambio en la masa efectiva del material, m^* , afectando el coeficiente de Seebeck, S , la conductividad eléctrica, σ , y la conductividad térmica, κ , lo cual se discutirá en las siguientes secciones.

3.1.4. Masa efectiva y tiempo de relajación

Debido a la relación que hay entre la estructura de bandas y la masa efectiva, m^* , mostrada en la Ec. (1.4), es de esperarse que el desajuste en las bandas de valencia y de conducción modifique la zona parabólica cerca del punto de alta simetría, Γ , respecto a la estructura de bandas del sistema, y por ende afecte la masa efectiva de cada una de las secciones que conforman la interfaz [79], vea inserto de las Fig. (3.3) y Fig. (3.4).

Este cambio en la masa efectiva que, de acuerdo con Ashcroft y Mermin [80], genera un cambio en ΔE_g , modificara la dispersión de portadores de carga, afectando la movilidad de los mismos, y acorde con la Ec. (2.39), se observa una dependencia proporcional entre el tiempo de relajación, τ , y la movilidad.

Entonces, para poder calcular el tiempo de relajación, es necesario conocer la masa efectiva del material. Los valores de masa efectiva y tiempo de relajación calculados mediante las Ec. (1.4) y Ec. (2.39), se muestran en la siguiente Tabla:

Interfaz	Masa efectiva, m^* (kg)	Tiempo de relajación, τ (ps)
GaAlAs	$0.104m_o$ [81]	8.615 [81]
20 capas	$0.096m_o$	5.130
24 capas	$0.091m_o$	2.663
28 capas	$0.087m_o$	0.870
GaAs	$0.067m_o$ [40]	0.550 [82]

TABLA 3.4: Masas efectivas y tiempo de relajación, obtenidas para los sistemas bajo estudio. Se incluyen los datos experimentales en volumen con fines comparativos. m_o representa la masa en reposo del electrón.

En todos los casos, tenemos una m^* situada entre las de sus contrapartes en volumen, siendo las masas efectivas de experimentales de referencia de $0.067m_0$ y $0.104m_0$ para el GaAs y el $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$, respectivamente. Cabe destacar que para m^* y τ existe una disminución en magnitud conforme aumentamos el número de capas atómicas, siendo el límite las propiedades en volumen del GaAs. Estas características influyen directamente en la eficiencia de los materiales termoeléctricos [83].

Una forma de modelar cómo estos factores afectan el transporte de portadores de carga es utilizando la Aproximación del Tiempo de Relajación constante (CRTA). En esta aproximación, se supone que los portadores de carga se dispersan hacia su distribución de equilibrio con un tiempo de relajación, τ , constante [84], los cuales fueron calculados mediante la Ec. (2.39). Este método simplifica significativamente los cálculos computacionales al evitar la necesidad de determinar dinámicamente los tiempos de relajación para cada estado de energía, lo cual es costoso en términos de recursos computacionales.

Podemos observar de la Tabla (3.4), que los tiempos de relajación obtenidos para las distintas estructuras, presentan los valores de 5.130, 2.663 y 0.870 ps, para los sistemas de 20, 24 y 28 capas, respectivamente. Entonces observamos que a medida que incrementamos el número de capas de GaAs, el tiempo de relajación disminuye, aproximándose a su valor en volumen. Por lo tanto, variando las dimensiones de la nano-heteroestructura es posible controlar el tiempo de relajación. Es importante mencionar que, dentro del marco CRTA, no es deseable un mayor tiempo de relajación debido a la dependencia inversamente proporcional que tiene con la conductividad eléctrica y la conductividad térmica [85].

Estos valores de tiempo de relajación fueron usados para la determinación de la conductividad térmica y eléctrica.

3.2. Coeficientes y eficiencia termoeléctrica

En esta sección se presentan los resultados teóricos obtenidos del cálculo de los coeficientes termoeléctricos y la eficiencia termoeléctrica para las distintas nano-heteroestructuras propuestas. Estos cálculos son fundamentales para evaluar el potencial de los materiales en la conversión de energía térmica en energía eléctrica.

Los coeficientes de transporte fueron calculados mediante el software libre BoltzTraP2 [86] y bajo la aproximación de banda rígida (rigid band approximation - RBA), en la cual se asume que cambiar la temperatura de un material no modifica su estructura de bandas [80]. Además, se fijó el nivel de Fermi de cada estructura como el potencial químico para mantener la electroneutralidad del sistema [87], [88]. El rango de temperatura de 250 K a 350 K fue seleccionado para los cálculos porque coincide con las condiciones de operación típicas de los refrigeradores usados en este estudio.

Es crucial entender cómo las propiedades electrónicas y térmicas se combinan para determinar el rendimiento de estos materiales. La relación entre la figura de mérito, ZT , y la eficiencia máxima, η , de un dispositivo termoeléctrico está dada por la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{\text{caliente}}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{prom}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{prom}}} + \frac{T_{\text{fro}}}{T_{\text{caliente}}}}, \quad (3.5)$$

donde ΔT es la diferencia de temperatura entre el extremo caliente y el extremo frío del dispositivo, $T_{caliente}$ es la temperatura del extremo caliente, y ZT_{prom} es el valor promedio de ZT en el rango de temperaturas operativas.

Un incremento en ZT generalmente resulta en un aumento de η . Debido a esta relación, optamos por trabajar con la figura de mérito ZT como una medida más manejable y directa del desempeño termoeléctrico de los materiales. La figura de mérito ZT está dada por la siguiente ecuación:

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T, \quad (3.6)$$

donde S es el coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura absoluta, y κ es la conductividad térmica.

A continuación, se discuten detalladamente los resultados más relevantes.

3.2.1. Coeficiente de Seebeck

El coeficiente de Seebeck, S , es crucial en la termoelectricidad, ya que mide la magnitud del voltaje generado en respuesta a una diferencia de temperatura a través de un material. Un coeficiente de Seebeck alto indica que el material es eficiente en la conversión de energía térmica en energía eléctrica. Dado que S^2 aparece directamente en la ecuación de la figura de mérito, ZT (Ec. 3.6), se presentan los valores calculados del coeficiente de Seebeck al cuadrado, S^2 , para las diferentes estructuras, proporcionando una mejor comprensión de su contribución a ZT .

En la Fig. (3.6) se ve el comportamiento de S^2 para las distintas estructuras:

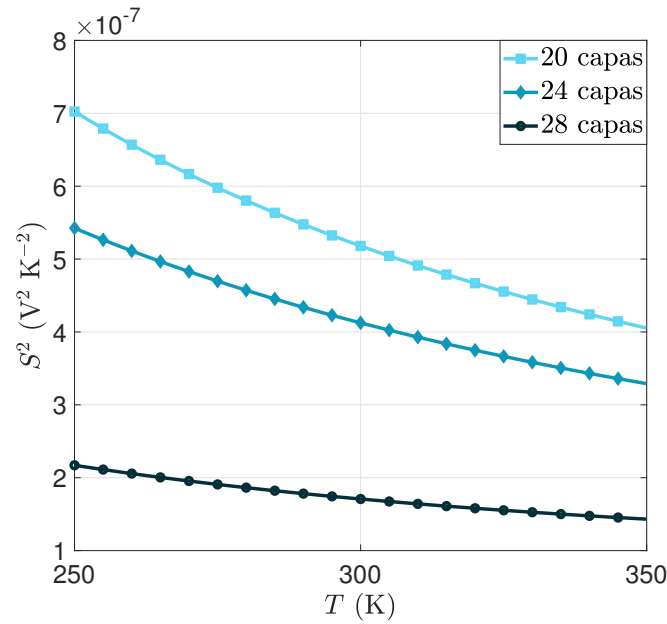


FIGURA 3.6: Coeficiente de Seebeck al cuadrado en función de la temperatura para la estructura de 20 capas atómicas mostrada con el marcador circular, la estructura de 24 capas atómicas con el marcador de diamante y la de 28 capas atómicas con el marcador cuadrado.

Para la nano-heteroestructura de 20 capas, se muestra que S^2 disminuye de 7 a $4 \times 10^{-7} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ en el rango de temperatura de 250 a 350 K. Esta disminución indica una pérdida de eficiencia termoeléctrica a temperaturas más altas, lo que podría limitar su aplicabilidad en entornos con altos gradientes de temperatura.

De manera similar, la nano-heteroestructura de 24 capas atómicas presenta una disminución en el coeficiente de Seebeck de 5 a $3 \times 10^{-7} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ en el mismo rango de temperatura. Para la nano-heteroestructura de 28 capas, S^2 disminuye de 2 a $1 \times 10^{-7} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$, similar al comportamiento de la estructura de 24 pero con una menor magnitud del coeficiente de S^2 .

Teniendo en cuenta que el valor experimental de S^2 para el GaAs es de $0.4 \times 10^{-7} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$ [89], notamos que, a medida que incrementamos el número de capas de GaAs en la interfaz, el valor de S^2 se aproxima al valor de S^2 del GaAs en volumen. Aunque la estructura de 28 capas presenta la menor variación de S^2 , la nano-heteroestructura de 20 capas atómicas muestra una magnitud más grande de S^2 en el rango de temperatura dado, lo cual es benéfico para una mayor generación de voltaje.

3.2.2. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica, σ , mide la capacidad de un material para transportar carga eléctrica. En materiales termoeléctricos, una alta conductividad eléctrica es conveniente ya que es directamente proporcional a la figura de mérito ZT como muestra la Ec. (3.6).

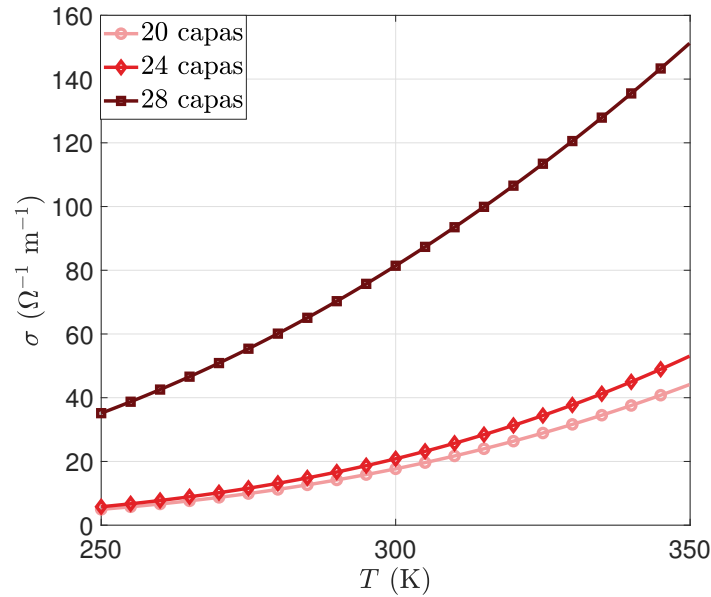


FIGURA 3.7: Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la estructura de 20 capas atómicas mostrada con el marcador circular, la estructura de 24 capas atómicas con el marcador de diamante y la de 28 capas atómicas con el marcador cuadrado.

En la Fig. (3.7) se ve el comportamiento de σ para las distintas estructuras. Se observa que con un menor número de capas de GaAs, la conductividad eléctrica varía de 4.973 a 44.123 $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ en el rango de temperatura dado. Si tomamos en cuenta que el valor intrínseco del GaAs a 300 K es aproximadamente 100 $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ [90], esto es un indicativo de que las propiedades del GaAs en volumen aún no predominan. En la misma Figura, para la estructura de 24 capas, la conductividad eléctrica varía de 5.793 a 53.044 $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Finalmente para la estructura de 28 capas atómicas, donde el grosor de las capas de GaAs es aún mayor, la conductividad muestra un rango de 35.147 a 151.228 $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$.

Esto demuestra que, con un incremento en el número de capas atómicas y, por ende, en el grosor del material, la conductividad se aproxima más a la del GaAs en volumen. Cabe destacar que la estructura de 28 capas atómicas presenta la mayor conductividad eléctrica en el rango de temperatura dado, contribuyendo de manera significativa a la figura de mérito ZT .

3.2.3. Conductividad térmica

La conductividad térmica, κ , dicta la capacidad de un material para conducir el calor. En aplicaciones termoeléctricas, se busca una baja conductividad térmica para reducir las pérdidas de calor, permitiendo que más energía térmica se convierta en energía eléctrica [91]. Esto se observa directamente en la Ec. (3.6), ya que ZT es inversamente proporcional a κ .

Para la conductividad térmica de las nano-heteroestructuras, se observa un comportamiento creciente con respecto a la temperatura y al número de capas. En el sistema de 20 capas (Fig. 3.8a), la conductividad térmica muestra poca variación, desde 11.1087 hasta 11.1088 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

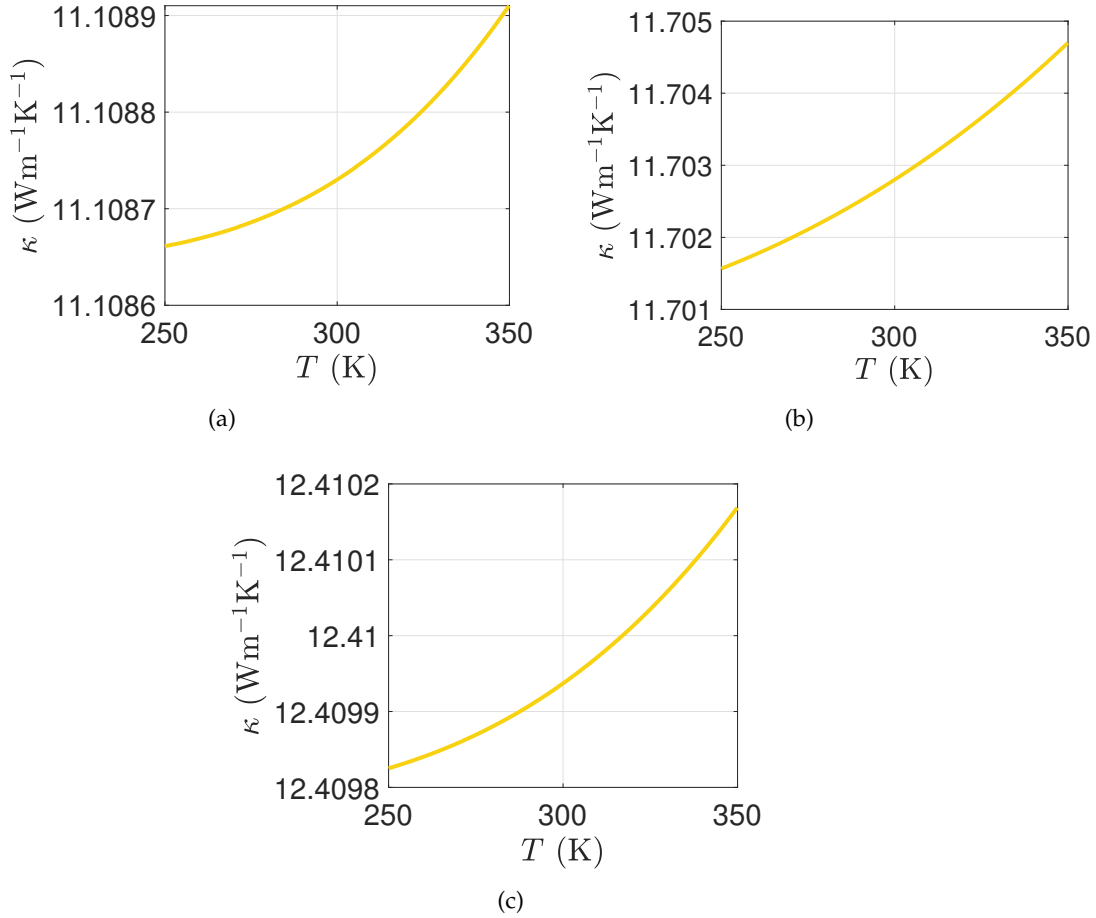


FIGURA 3.8: (a) Conductividad térmica en función de la temperatura para la estructura de 20 capas atómicas. (b) 24 capas atómicas. (c) 28 capas atómicas.

El sistema de 24 capas (Fig. 3.8b) presenta un ligero aumento en la conductividad térmica, variando de 11.7005 a 11.7007 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Finalmente, el sistema de 28 capas (Fig. 3.8c) muestra la conductividad térmica más alta del grupo, variando de 12.4099 a 12.4106 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

El valor alcanzado de κ , aún está lejos del comportamiento térmico del GaAs en volumen, esto muestra la importancia del grosor de las secciones de la interfaz en el control de las propiedades termoeléctricas del material.

Dado que la variación en la conductividad térmica para cada una de las tres estructuras es relativamente pequeña, este será un parámetro que no impactará directamente en la figura de mérito.

3.2.4. Figura de mérito

Para esta subsección se han usado los valores teóricos S^2 , σ y κ , calculados anteriormente. Como se ha estado observando, el grosor de las secciones de la interfaz influye significativamente en las propiedades electrónicas y termoeléctricas del material. Por lo tanto, es esencial analizar cómo estos cambios estructurales afectan la figura de mérito ZT de las nano-heteroestructuras.

La gráfica (Fig. 3.9) presenta las curvas de la figura de mérito adimensional para las tres estructuras estudiadas.

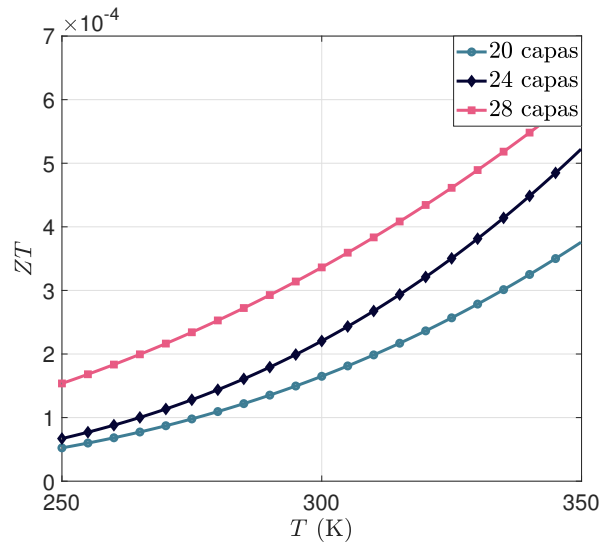


FIGURA 3.9: Comparación de la figura de mérito en las diferentes interfaces. La estructura compuesta por 28 capas muestra una mayor figura de mérito.

Para la nano-heteroestructura de 20 capas, observamos un valor inicial de 5.24×10^{-5} y un aumento significativo hasta alcanzar 3.75×10^{-4} en el rango de temperatura considerado en este estudio. Por otro lado, la nano-heteroestructura de 24 capas tiene un valor inicial más alto de 6.7×10^{-5} y llega hasta 5.22×10^{-4} . Esto sugiere que esta estructura es más eficiente en la conversión de energía térmica en energía eléctrica, especialmente en el rango de temperatura considerado.

Finalmente, la nano-heteroestructura de 28 capas también muestra un aumento en la figura de mérito adimensional, comenzando en 1.53×10^{-4} y alcanzando 6.1×10^{-4} . Esta estructura tiene mayor grosor del material binario que las demás interfaces. Debido a que para esta estructura contamos con un valor mayor de la conductividad eléctrica, σ , se produce una figura de mérito mayor en comparación con las demás.

En este caso, la magnitud física que mayor impacto tuvo fue la conductividad eléctrica, viéndose esto en que para la estructura de 28 capas tenemos una mayor ZT . Las variaciones en el coeficiente de Seebeck y en la conductividad térmica no fueron tan grandes como para contribuir significativamente y permitir que las otras estructuras destaquen en cuanto a su figura de mérito.

Como se observara en el siguiente capítulo, la nano-heteroestructura de 20 capas atómicas es la más adecuada para maximizar la generación de voltaje en refrigeradores mediante el efecto Seebeck, especialmente en el refrigerador B, que muestra un mayor voltaje promedio. La mayor diferencia de temperatura en la zona del compresor contribuye a una mayor producción de voltaje, destacando su importancia para mejorar la eficiencia energética en el diseño de dispositivos termoeléctricos. Aunque la nano-heteroestructura de 20 capas no tiene la mayor figura de mérito, genera el mayor voltaje debido a su mayor coeficiente de Seebeck.

Estos resultados muestran la viabilidad y el potencial de las nano-heteroestructuras de $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$, las cuales tienen un rendimiento prometedor en el aprovechamiento del calor residual en sistemas de refrigeración. Como se mencionó previamente, dado que casi 29 millones de hogares en México tienen un refrigerador, se recomienda seguir desarrollando y optimizando estas nano-heteroestructuras para su integración en dispositivos termoeléctricos. Además, es importante investigar otras combinaciones de materiales y configuraciones para mejorar la eficiencia termoeléctrica, contribuyendo así a una mayor eficiencia energética.

Capítulo 4

Resultados II: Evaluación térmica de un refrigerador doméstico

Este capítulo se centra en la evaluación térmica de dos refrigeradores domésticos mediante la colocación estratégica de termopares en la sección de fácil acceso en ambos refrigeradores. Esto con la finalidad de obtener las diferencias de temperatura (ΔT) entre los puntos de mayor y menor temperatura, necesarias para la generación de electricidad por medio del efecto Seebeck.

4.1. Descripción de los refrigeradores de prueba



(a)



(b)

FIGURA 4.1: (a) Refrigerador usado durante la primera prueba térmica con una capacidad volumétrica de 0.3 m^3 . (b) Refrigerador usado durante la segunda prueba térmica con una capacidad de 0.399 m^3 .

En este estudio, se utilizaron dos refrigeradores de diferente diseño y capacidad volumétrica con la finalidad de tener un panorama más amplio sobre el comportamiento térmico exterior del electrodoméstico. El refrigerador A es un electrodoméstico con una

capacidad volumétrica de 300 litros (0.3 m^3) y consta de dos compartimientos, los cuales son: un congelador y un compartimento de alimentos frescos.

En la Fig. (4.1a), se puede observar el refrigerador A. Mientras que para el refrigerador B (mostrado en Fig. (4.1b)), representa una mediana capacidad volumétrica (0.399 m^3) que también cuenta con dos puertas. En ambos refrigeradores, la transferencia de calor en el enfriamiento de los compartimientos y en el rechazo de calor al ambiente se da mediante convección forzada.

4.1.1. Componentes principales

El refrigerador doméstico está formado por varios componentes que generan el frío artificialmente. La mayoría de los refrigeradores domésticos del mundo utilizan la tecnología por compresión de vapor. Esta tecnología consta de cuatro partes: un compresor, un condensador, un dispositivo de expansión y un evaporador.

La Tabla (4.1) resume algunas de las características clave de estos componentes para ambos refrigeradores.

TABLA 4.1: Características y componentes principales en los refrigeradores empleados.

Componente	Refrigerador A	Refrigerador B
Refrigeración	Convección forzada	Convección forzada
Compresor	LU66XZ1 1/5	MKH113L2 GE 1/5
Refrigerante	R134a	R600
Voltaje	127 V	127 V
Capacidad volumétrica	0.3 m^3	0.399 m^3

Los compresores y condensadores suelen estar situados en lugares que resultan muy cómodos para su mantenimiento y reparación, esto es, en lugares de fácil acceso, tal y como se muestra en la Fig. (4.2) y la Fig. (4.3), las cuales presentan el espacio de interés en este trabajo.

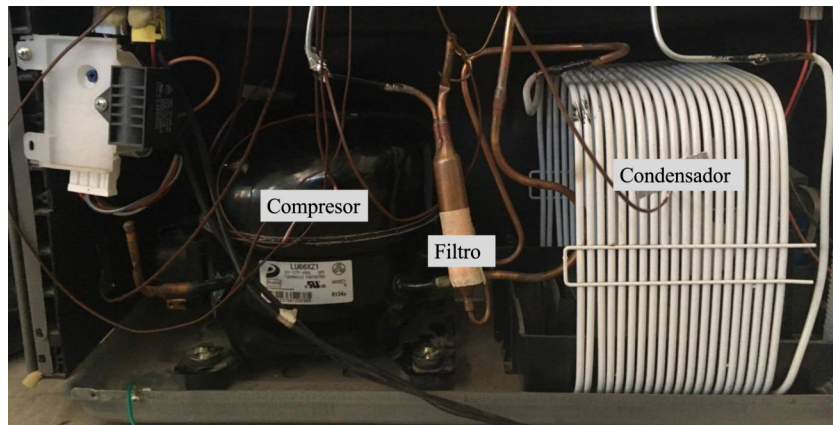


FIGURA 4.2: Sección trasera del refrigerador A, donde se observan parte de los componentes.

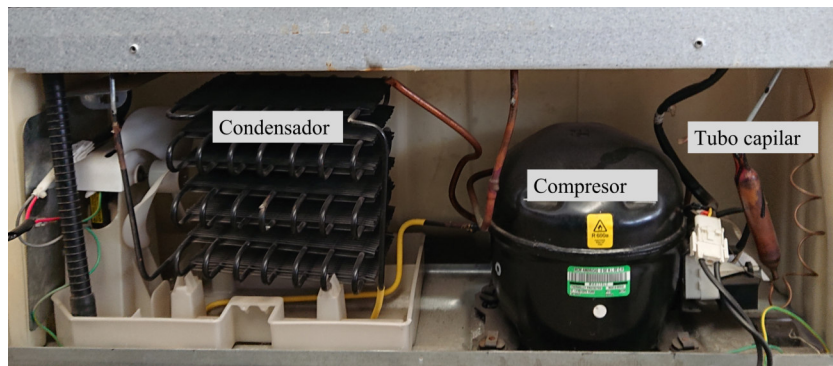


FIGURA 4.3: Parte trasera del refrigerador B, donde se observan parte de los componentes.

4.2. Instrumentación y sistema de adquisición de datos

Los refrigeradores de prueba se instrumentaron por completo para analizar el comportamiento térmico, es decir, aquellas condiciones beneficiosas para los objetivos del trabajo de tesis. La temperatura fue el principal parámetro de medición, para lo que se utilizaron termopares de tipo J, con una incertidumbre de ± 0.3 K, colocados en puntos de calor accesibles en la parte trasera del refrigerador. Estos se distribuyeron de la siguiente manera: 2 fueron colocados sobre la carcasa del compresor, 1 sobre la superficie del condensador, 2 en las paredes del refrigerador y 1 entre el ambiente y el compresor, tal y como se indica en la Fig. (4.4a).

Para la adquisición de las señales de temperatura, los termopares empleados se conectaron al módulo de entrada de temperatura NI-9213 de National Instruments (NI), conectado al controlador NI cRIO-9030 de la misma empresa. Como medio de visualización de los datos se usó una computadora en conjunto con el software SignalExpress

de NI. Para la grabación de estas señales se utilizó una tarjeta Secure Digital (SD) donde se midió la temperatura en intervalos de 10 s.

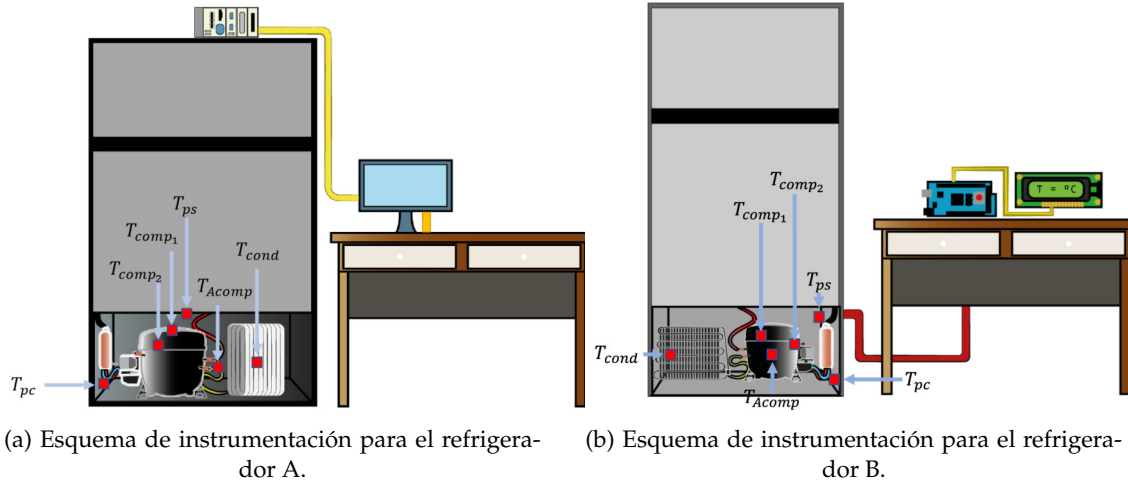


FIGURA 4.4: En el refrigerador (a) se utilizó como sistema de adquisición de datos un módulo de entrada de temperatura NI-9213, con termopares tipo J colocados en los recuadros marcados con rojo en el esquema. En el refrigerador mostrado en (b), como sistema de adquisición de datos se usó un Arduino Mega.

Para la caracterización del segundo refrigerador (ver Figura (4.4b)) se usaron 7 sensores de temperatura DS18B20 (incertidumbre ± 0.5 K) colocados como sigue: 3 sobre la carcasa del compresor, 1 en la pared del lado derecho, 1 entre el compresor y el condensador y 1 midiendo la condición del ambiente en ese espacio del refrigerador.

Para la adquisición de las señales, los sensores se conectaron a un Arduino Mega y se utilizó una pantalla LCD 16x2 para la visualización de datos en tiempo real. Estas señales se grabaron usando una tarjeta SD con una escritura en intervalos de 10 s.

La instrumentación para la adquisición de la señal de temperatura fue distinta para cada refrigerador, esto debido a los diferentes bancos experimentales dentro del grupo IRSE del laboratorio de termofluidos disponibles al momento de las pruebas.

4.3. Ensayos realizados

Los ensayos realizados fueron con una condición de carga térmica, es decir, con recipientes de agua simulando la condición de alimentos dentro de los compartimentos del refrigerador. De tal manera, en el refrigerador A y el refrigerador B las pruebas realizadas fueron en condición de carga media. Esto con la finalidad de simular condiciones reales de funcionamiento en ambos refrigeradores.

Las pruebas se realizaron por un periodo de 24 horas, además, fueron a puerta cerrada (sin abrir las puertas de los compartimentos) y a una condición de temperatura ambiente.

4.3.1. Comportamiento térmico del refrigerador A con carga media

A continuación, en la Figura (4.5) se muestra, se muestra el comportamiento térmico con una carga media para los puntos de medición ilustrados en la Fig. (4.4a).

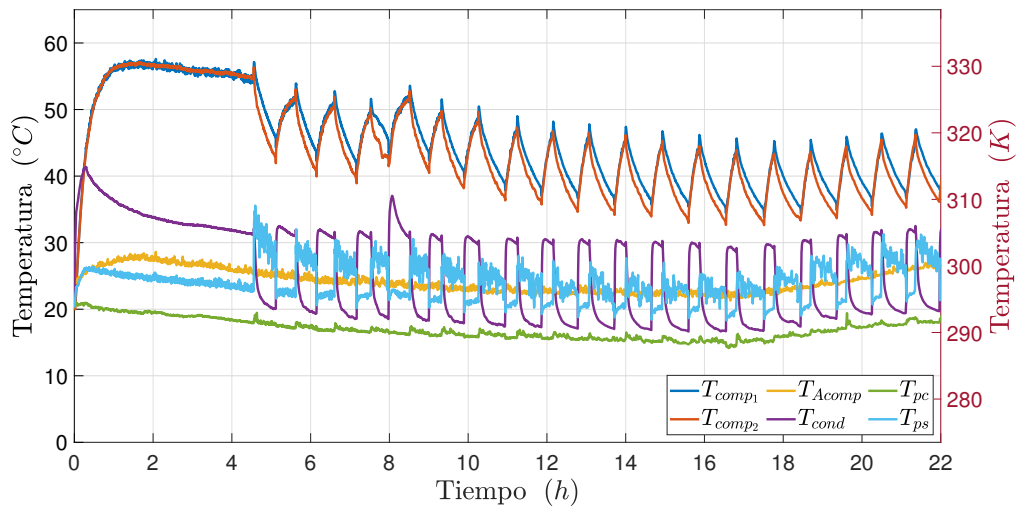


FIGURA 4.5: Comportamiento térmico de los puntos de calor para el refrigerador A con una carga media en una ventana de tiempo de 22 horas.

Al inspeccionar de manera rápida, se observa que durante las primeras 4 horas de funcionamiento no existe una condición térmica variable, es decir, hay un trabajo continuo del compresor, lo cual indica un periodo de abatimiento y también de mayor consumo energético. Después de este tiempo se observa el comportamiento ON/OFF del compresor, lo cual se refleja en los cambios de temperatura. También se observa que los puntos con una mayor temperatura están localizados en el frente del compresor T_{comp1} (línea azul marino de la gráfica) y la pared superior marcada como T_{comp2} (línea naranja) en la Fig. (4.5), teniendo una temperatura promedio de $T=321$ K y de $T=319.9$ K, respectivamente.

4.3.2. Comportamiento térmico del refrigerador B con carga media

En el caso del refrigerador B (Figura (4.6)), se presenta una tendencia similar al refrigerador A. Cabe recordar que son diseños distintos, por lo que se espera que el comportamiento o magnitud en las condiciones térmicas varíe.

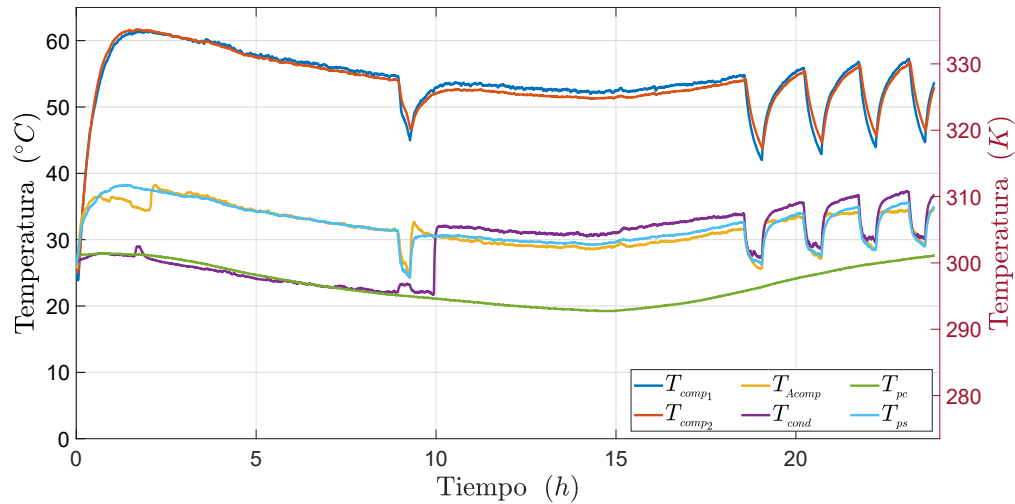


FIGURA 4.6: Comportamiento térmico de los puntos de calor para el refrigerador B con una carga media en una ventana de tiempo de 24 horas.

El interés en este comportamiento también se centra en aquellos puntos de mayor temperatura. Los puntos con una mayor temperatura en el refrigerador B son los localizados en el compresor T_{comp1} y T_{comp2} , presentando una temperatura promedio de $T=327$ K para T_{comp1} y $T=326.7$ K para T_{comp2} .

4.4. Diferencias de temperatura

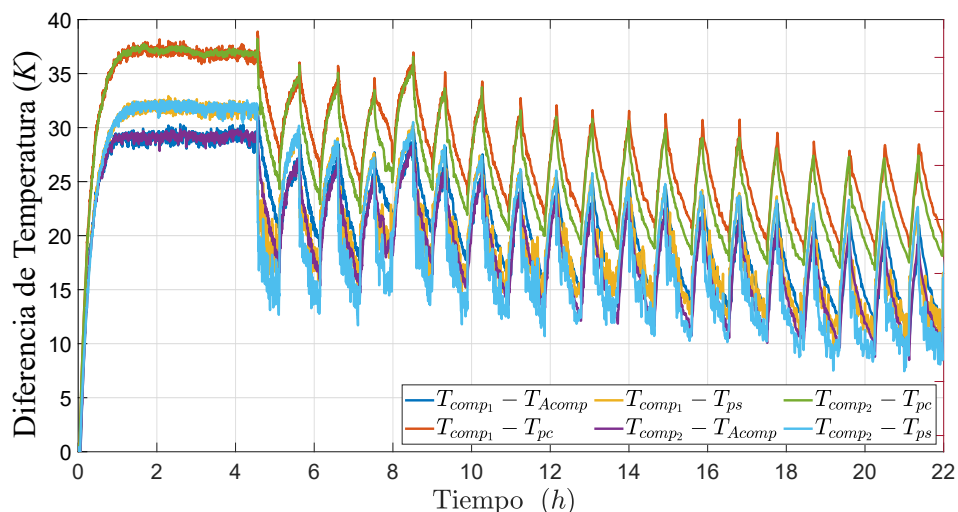
Para las diferencias de temperatura se consideraron los puntos que presentaron una mayor y una menor temperatura promedio, como se muestra en la siguiente Tabla:

	Refrigerador A (K)	Refrigerador B (K)
T_{comp1}	321.100	327.075
T_{comp2}	319.992	326.778
T_{Acomp}	297.927	305.082
T_{cond}	300.841	302.332
T_{pc}	290.711	296.397
T_{ps}	297.588	305.369

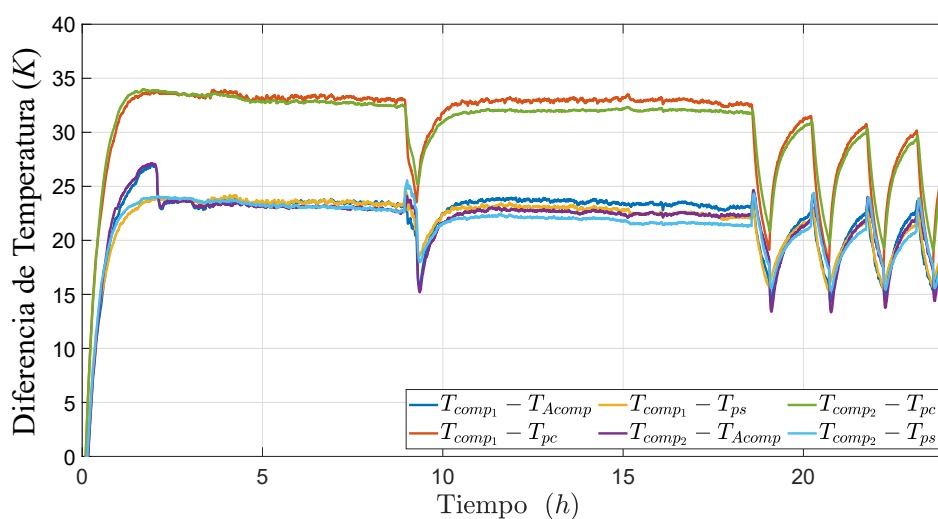
TABLA 4.2: Promedios de temperatura para ambos refrigeradores considerados en este estudio

La mayor temperatura promedio la obtenemos de los termopares colocados en el compresor, T_{comp1} y T_{comp2} en ambos refrigeradores. Los lugares con la mínima temperatura promedio son los que se colocaron en el ambiente.

A continuación, en la Figura (4.7) se muestran los resultados de las diferencias de temperatura obtenidas a partir de las mediciones de temperatura de los dos refrigeradores:



(a)



(b)

FIGURA 4.7: Diferencias de temperatura ΔT . (a) muestra las diferencias obtenidas para el refrigerador A. (b) muestra las diferencias obtenidas para el refrigerador B.

Las diferencias se obtuvieron restando la temperatura obtenida de los termopares que estaban a temperatura ambiente (en todos los casos denotadas como T_{ps} y T_{pc}) de los demás puntos de medición. Siendo para ambos refrigeradores la diferencia entre los puntos del compresor y el ambiente lo que nos proporciona una mayor diferencia de temperatura, ΔT . Para el refrigerador A tenemos que $T_{comp1} - T_{pc} = 30.389$ K y $T_{comp2} - T_{pc} = 29.281$ K son las mayores diferencias de temperatura, en cambio para el refrigerador B $T_{comp1} - T_{pc} = 30.679$ K y $T_{comp2} - T_{pc} = 30.381$ K, lo cual es un indicativo de que se generará la mayor diferencia de potencial utilizando las diferencias proporcionadas por esos puntos, las cuales serán las empleadas para la obtención de la figura de

mérito.

4.5. Generación de energía eléctrica

Usando los resultados teóricos presentados en el capítulo anterior y las diferencias de temperatura obtenidas de manera experimental, se procede a calcular la diferencia de potencial, ΔV , producida por las estructuras estudiadas mediante la ecuación:

$$\Delta V = S\Delta T \quad (4.1)$$

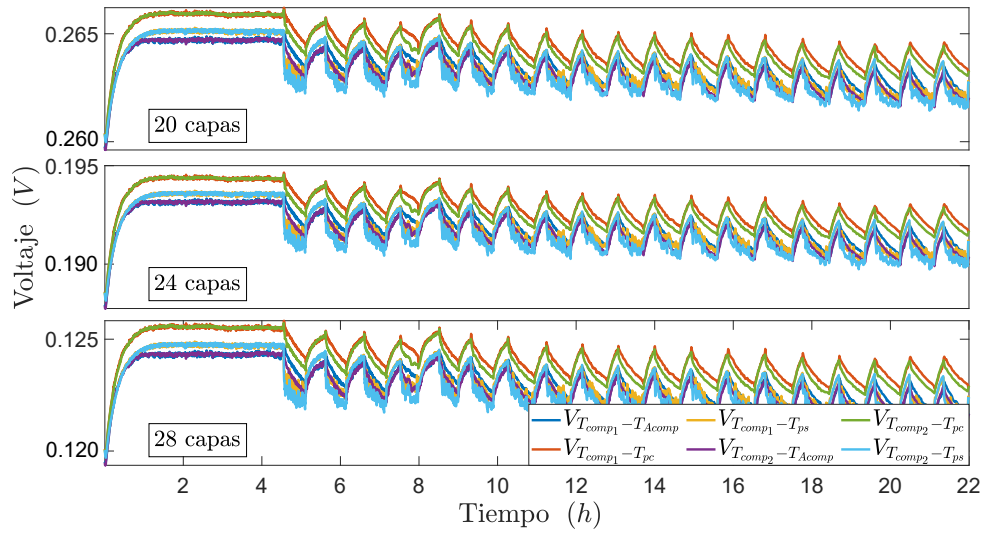
donde ΔV es la diferencia de potencial producida por la estructura, S es el coeficiente de Seebeck de la misma, y ΔT es la diferencia de temperatura obtenida en las pruebas experimentales del capítulo presente.

Las Fig. (4.8a) y (4.8b) muestran el voltaje producido para la carga de trabajo mediana de los refrigeradores A y B, respectivamente.

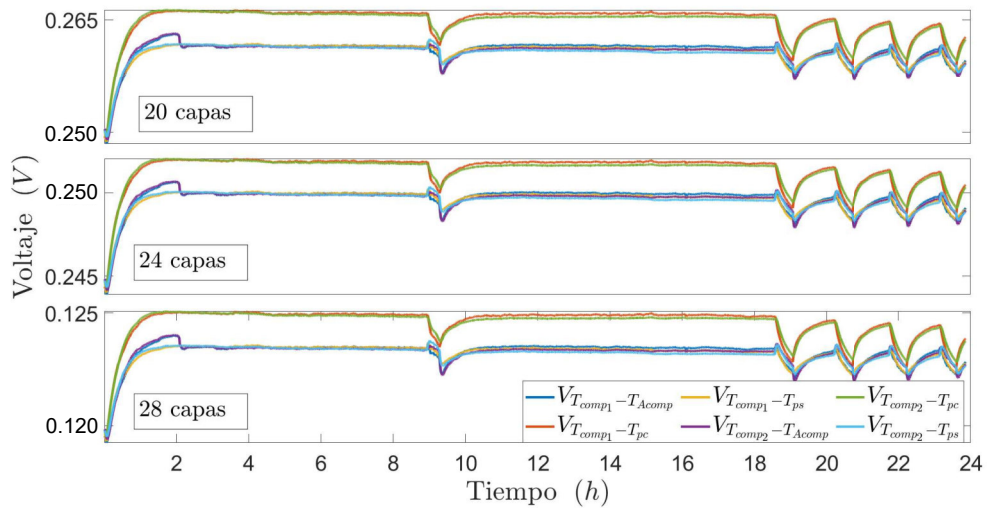
Para las nano-heteroestructuras de 20 capas y 24 capas, debido a que cuentan con un mayor coeficiente de Seebeck, se logran producir voltajes mucho mayores. En todos los casos se observa el mismo comportamiento de ON/OFF del compresor, lo que produce oscilaciones en las gráficas. Es evidente que el mejor sitio del refrigerador para la generación de voltaje es el compresor ($V_{T_{comp_1}-T_{pc}}$), generando un voltaje promedio de 0.2649 V en el refrigerador A.

Cambiando el análisis al refrigerador B (Fig. (4.8b)), encontramos un comportamiento distinto. En este caso para las tres estructuras, se producen voltajes ligeramente mayores debido a que las diferencias de temperatura obtenidas en las pruebas son mayores que las del refrigerador A. De igual forma, el punto de mayor generación de voltaje se encuentra en el compresor ($V_{T_{comp_1}-T_{pc}}$), produciendo un voltaje promedio de 0.2651 V.

Como se observó, la zona que genera una mayor temperatura, y por ende una mayor diferencia de temperatura es la zona del compresor, en específico el punto T_{comp_1} localizado en la zona frente al compresor. Esto es lo que provoca una mayor generación de voltaje mediante el efecto Seebeck.



(a)



(b)

FIGURA 4.8: (a) Diferencia de potencial producida por el refrigerador A.
 (b) Diferencia de potencial producida por el refrigerador B con una carga media.

Conclusiones

En este trabajo de tesis, se ha realizado un estudio acerca de las propiedades electrónicas y termoeléctricas de la nano-heteroestructura $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ mediante cálculos *ab-initio*, por ser de gran interés en aplicaciones de aprovechamiento de calor residual. Este estudio también contó con una parte experimental en la cual, a partir de la medición de temperatura en puntos clave de dos refrigeradores comerciales, se obtuvieron las diferencias de temperatura que estos pueden llegar a generar por el mismo proceso de generación de frío.

Con los cálculos basados en la teoría de la DFT se ha demostrado lo siguiente:

- El análisis de la heteroestructura demostró que el estrés y la deformación en la interfaz alteran las propiedades electrónicas, como la estructura de bandas y la densidad de estados. En particular, se observó que el GaAs y el $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ extraídos de la nano-heteroestructura presentan variaciones en el ancho de banda prohibido en comparación con sus contrapartes en volumen.
- Al utilizar funcionales híbridos del tipo HSE, se logra reproducir de una manera fiable el ancho de banda prohibido de el $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ y el GaAs. Y el emplear en conjunto estos funcionales con el modelo periódico de la interfaz permite determinar de una forma adecuada el alineamiento de las bandas entre el material ternario y el material binario.
- El alineamiento de bandas entre GaAs y $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ es un alineamiento de tipo II para las tres configuraciones estudiadas. Este tipo de alineamiento implica que los electrones tienden a acumularse en el material con la banda de conducción más baja ($\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$), mientras que los huecos se acumulan en el material con la banda de valencia más alta (GaAs), permitiendo la separación de cargas lo cual es deseado para este estudio.
- Las propiedades de transporte, incluyendo la masa efectiva y el tiempo de relajación, se calcularon para las diferentes configuraciones de la interfaz. Se observó que la masa efectiva y el tiempo de relajación dependen y se pueden controlar con la cantidad de material que se use para generar la interfaz.

Con respecto a las propiedades termoeléctricas se ha demostrado que:

- El coeficiente de Seebeck, S , la conductividad eléctrica, σ , y la conductividad térmica, κ , mostraron variaciones con respecto al número de capas atómicas, teniendo como límites los valores de sus contrapartes en volumen. Siendo la estructura de 20 capas la que presentó el mayor coeficiente de Seebeck. La estructura de 28 capas presentó la mayor conductividad eléctrica. En el caso de la conductividad térmica, la variación entre los tres casos es mínima.

- La figura de mérito adimensional (ZT) alcanzó valores más altos para la estructura de 28 capas atómicas, indicando una mayor eficiencia en la conversión de energía térmica en energía eléctrica. Se atribuye esto a que fue la estructura en donde se obtuvo una mayor conductividad eléctrica.

Con lo que respecta a la capacidad de las heteroestructuras para generar voltaje mediante el efecto Seebeck, utilizando las diferencias de temperatura obtenidas en las pruebas experimentales, se ha mostrado que:

- La estructura de 20 capas es más efectiva en la generación de voltaje. Esto se debe a que fue la estructura que presentó un mayor coeficiente de Seebeck. El análisis respecto a ambos refrigeradores mostró que la zona del compresor es en donde se experimentan mayores diferencias de temperatura. Por lo tanto, es el punto óptimo para la generación de voltaje.

En general, los resultados obtenidos en este estudio tienen importantes implicaciones para el diseño y optimización de dispositivos termoeléctricos basados en nano-heteroestructuras. La capacidad de controlar las propiedades electrónicas y de transporte mediante la manipulación de la estructura de bandas a través de la formación de interfaces ofrece una vía prometedora para mejorar la eficiencia de conversión de energía térmica en energía eléctrica.

En cuanto a su aplicación en la refrigeración doméstica, los resultados muestran que las nano-heteroestructuras de $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$ son una opción viable. Gracias a su capacidad para generar voltaje a partir de las diferencias de temperatura presentes en el compresor de los refrigeradores domésticos, estas nano-heteroestructuras pueden convertir eficientemente el calor residual en energía eléctrica, ofreciendo una solución prometedora para mejorar la eficiencia energética en el hogar.

Bibliografía

- [1] U. E. I. Administration, «International Energy Outlook 2021 with projections to 2050 - Narrative», U.S. Energy Information Administration, inf. téc., 2021.
- [2] P. Moriarty y D. Honnery, «What is the global potential for renewable energy?», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n.º 1, págs. 244-252, 2012. DOI: [10.1016/j.rser.2011.07.151](https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.151).
- [3] J. Belman-Flores, J. Barroso-Maldonado, A. Rodríguez-Muñoz y G. Camacho-Vázquez, «Enhancements in domestic refrigeration, approaching a sustainable refrigerator – A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, págs. 955-968, 2015. DOI: [10.1016/j.rser.2015.07.003](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.003).
- [4] C. N. para el Uso Eficiente de la Energía, *Servicios energéticos, Refrigeración*. <https://www.gob.mx/conuee/acciones-y-programas/servicios-energeticos-refrigeracion>, Consultado: 2022-10-01, 2021.
- [5] M. L. Wald, *When Refrigerators Warm the Planet*. <https://archive.nytimes.com/green.blogs.nytimes.com/2011/04/26/when-refrigerators-warm-the-planet/>, Consultado: 2022-09-12, 2011.
- [6] J. A. Rosas-Flores, D. Rosas-Flores y D. M. Gálvez, «Saturation, energy consumption, CO2 emission and energy efficiency from urban and rural households appliances in Mexico», *Energy and Buildings*, vol. 43, n.º 1, págs. 10-18, 2011. DOI: [10.1016/j.enbuild.2010.08.020](https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.08.020).
- [7] L. E. Bell, «Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems», *Science*, vol. 321, n.º 5895, págs. 1457-1461, 2018. DOI: [10.1126/science.1158899](https://doi.org/10.1126/science.1158899).
- [8] C. N. para el Uso Eficiente de la Energía, *Servicios energéticos, Refrigeración — gob.mx*, <https://www.gob.mx/conuee/acciones-y-programas/servicios-energeticos-refrigeracion>, [Consultado: 01-12-2022].
- [9] A. Bloess, W.-P. Schill y A. Zerrahn, «Power-to-heat for renewable energy integration: A review of technologies, modeling approaches, and flexibility potentials», *Applied Energy*, vol. 212, págs. 1611-1626, 2018. DOI: [10.1016/j.apenergy.2017.12.073](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.073).
- [10] C. N. para el Uso Eficiente de la Energía, *Se presenta el Mapa de Calor de México — gob.mx*, <https://www.gob.mx/conuee/articulos/se-presenta-el-mapa-de-calor-de-mexico>, [Consultado: 30-11-2020].
- [11] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren y G. Chen, «Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects», *Energy & Environmental Science*, vol. 2, n.º 5, pág. 466, 2009. DOI: [10.1039/b822664b](https://doi.org/10.1039/b822664b).

- [12] T. Koga, X. Sun, S. B. Cronin y M. S. Dresselhaus, «Carrier pocket engineering to design superior thermoelectric materials using GaAs/AlAs superlattices», *Applied Physics Letters*, vol. 73, n.º 20, págs. 2950-2952, 1998. DOI: [10.1063/1.122640](https://doi.org/10.1063/1.122640).
- [13] D. Champier, «Thermoelectric generators: A review of applications», *Energy Conversion and Management*, vol. 140, págs. 167-181, 2017. DOI: [10.1016/j.enconman.2017.02.070](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070).
- [14] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki y R. Singh, «A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes», *Applied Thermal Engineering*, vol. 101, págs. 490-495, 2016. DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2015.10.081](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.10.081).
- [15] Z. Ma, J. Wei, P. Song et al., «Review of experimental approaches for improving zT of thermoelectric materials», *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 121, pág. 105303, 2021. DOI: [10.1016/j.mssp.2020.105303](https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105303).
- [16] H. Alam y S. Ramakrishna, «A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials», *Nano Energy*, vol. 2, n.º 2, págs. 190-212, 2013. DOI: [10.1016/j.nanoen.2012.10.005](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.005).
- [17] M. Dresselhaus, G. Chen, M. Tang et al., «New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials», *Advanced Materials*, vol. 19, n.º 8, págs. 1043-1053, 2007. DOI: [10.1002/adma.200600527](https://doi.org/10.1002/adma.200600527).
- [18] P. Harrison y A. Valavanis, *Quantum Wells, Wires and Dots*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. DOI: [10.1002/9781118923337](https://doi.org/10.1002/9781118923337).
- [19] L. D. Hicks y M. S. Dresselhaus, «Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor», *Physical Review B*, vol. 47, n.º 24, págs. 16631-16634, 1993. DOI: [10.1103/physrevb.47.16631](https://doi.org/10.1103/physrevb.47.16631).
- [20] G. Chen y A. Shakouri, «Heat Transfer in Nanostructures for Solid-State Energy Conversion», *Journal of Heat Transfer*, vol. 124, n.º 2, págs. 242-252, 2001. DOI: [10.1115/1.1448331](https://doi.org/10.1115/1.1448331).
- [21] M. Macias, Y. L. Casallas-Moreno, M. Camacho-Reynoso et al., «Thermal properties of cubic GaN/GaAs heterostructures grown by molecular beam epitaxy», *Journal of Applied Physics*, vol. 128, n.º 13, 2020. DOI: [10.1063/5.0016496](https://doi.org/10.1063/5.0016496).
- [22] T. Yao, «Thermal properties of AlAs/GaAs superlattices», *Applied Physics Letters*, vol. 51, n.º 22, págs. 1798-1800, 1987. DOI: [10.1063/1.98526](https://doi.org/10.1063/1.98526).
- [23] J. P. McKelvey, *Física*, es. 1989.
- [24] R. Trinh, *Periodic Trends: Metals, Semiconductors, and Insulators*, Consultado: 2022-01-05, 2021. dirección: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/10%3A_Electronic_Properties_of_Materials_-_Superconductors_and_Semiconductors/10.04%3A_Periodic_Trends_-_Metals_Semiconductors_and_Insulators](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/10%3A_Electronic_Properties_of_Materials_-_Superconductors_and_Semiconductors/10.04%3A_Periodic_Trends_-_Metals_Semiconductors_and_Insulators).
- [25] *Semimetal*. <https://en.wikipedia.org/wiki/Semimetal>, Consultado: 2022-10-01, 2015.

- [26] *Semiconductor* | Definition, Examples, Types, Uses, Materials, Devices, & Facts — *britannica.com*, <https://www.britannica.com/science/semiconductor>, [Consultado: 09-11-2022].
- [27] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices, basic principles*. McGraw-Hill, 2003, pág. 746, ISBN: 9780073529585.
- [28] P. Y. Yu, *Fundamentals of semiconductors physics and materials properties, physics and materials properties*. Springer Berlin Heidelberg, 2010, pág. 775, ISBN: 9783642007095. DOI: [10.1007/978-3-642-00710-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1).
- [29] K. Y. Cheng, *III–V Compound Semiconductors and Devices: An Introduction to Fundamentals*. Springer International Publishing, 2020, ISBN: 9783030519032. DOI: [10.1007/978-3-030-51903-2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51903-2).
- [30] G. Grosso y G. P. Parravicini, *Solid State Physics*. Elsevier Science & Technology Books, 2013, pág. 67, ISBN: 9780123850300.
- [31] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, en, 8.^a ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons, 2004.
- [32] W. Xia y L. R. Pestana, *Fundamentals of Multiscale Modeling of Structural Materials*. Elsevier, 2022, ISBN: 9780128230213.
- [33] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Volz y J. D. Dow, «Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO», *Physical Review B*, vol. 28, n.º 2, págs. 935-945, 1983. DOI: [10.1103/physrevb.28.935](https://doi.org/10.1103/physrevb.28.935).
- [34] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)*. Oxford University Press, USA, 2001, pág. 238, ISBN: 9780198506447.
- [35] E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson y L. V. Goncharova, «Quantum confinement in Si and Ge nanostructures: Theory and experiment», *Applied Physics Reviews*, vol. 1, n.º 1, pág. 011 302, 2014. DOI: [10.1063/1.4835095](https://doi.org/10.1063/1.4835095).
- [36] L. Esaki y R. Tsu, «Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors», *IBM Journal of Research and Development*, vol. 14, n.º 1, págs. 61-65, 1970. DOI: [10.1147/rd.141.0061](https://doi.org/10.1147/rd.141.0061).
- [37] P. Y. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 2010, ISBN: 9783642007101. DOI: [10.1007/978-3-642-00710-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1).
- [38] C. S. Harder, B. J. Van Zeghbroeck, M. P. Kesler et al., «High-speed GaAs/AlGaAs optoelectronic devices for computer applications», *IBM Journal of Research and Development*, vol. 34, n.º 4, págs. 568-584, 1990. DOI: [10.1147/rd.344.0568](https://doi.org/10.1147/rd.344.0568).
- [39] S. Mokkapati y C. Jagadish, «III-V compound SC for optoelectronic devices», *Materials Today*, vol. 12, n.º 4, págs. 22-32, 2009. DOI: [10.1016/s1369-7021\(09\)70110-5](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(09)70110-5).
- [40] S. Adachi, «GaAs, AlAs, and Al_xGa_{1-x}As: Material parameters for use in research and device applications», *Journal of Applied Physics*, vol. 58, n.º 3, R1-R29, 1985. DOI: [10.1063/1.336070](https://doi.org/10.1063/1.336070).

- [41] C. Bocchi, C. Ferrari, P. Franzosi, A. Bosacchi y S. Franchi, «Accurate determination of lattice mismatch in the epitaxial AlAs/GaAs system by high-resolution X-ray diffraction», *Journal of Crystal Growth*, vol. 132, n.º 3–4, págs. 427-434, 1993. DOI: [10.1016/0022-0248\(93\)90068-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(93)90068-8).
- [42] E. Schrödinger, «Quantisierung als Eigenwertproblem», *Annalen der Physik*, vol. 384, n.º 4, págs. 361-376, 1926. DOI: [10.1002/andp.19263840404](https://doi.org/10.1002/andp.19263840404).
- [43] R. Haydock, «The Recursive Solution of the Schrodinger Equation», en *Solid State Physics*. Elsevier, 1980, págs. 215-294. DOI: [10.1016/s0081-1947\(08\)60505-6](https://doi.org/10.1016/s0081-1947(08)60505-6).
- [44] R. M. Martin, L. Reining y D. M. Ceperley, *Interacting Electrons: Theory and Computational Approaches*. Cambridge University Press, 2016, Chapter 1, p. 3, ISBN: 9781139050807. DOI: [10.1017/cbo9781139050807](https://doi.org/10.1017/cbo9781139050807).
- [45] R. M. Martin, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods, Basic Theory and Practical Methods*. University of Cambridge ESOL Examinations, 2020, pág. 800, ISBN: 9781108429900.
- [46] J. C. Slater, «The Theory of Complex Spectra», *Physical Review*, vol. 34, n.º 10, págs. 1293-1322, 1929. DOI: [10.1103/physrev.34.1293](https://doi.org/10.1103/physrev.34.1293).
- [47] H. A. Bethe y R. W. Jackiw, *Intermediate quantum mechanics* (Frontiers in Physics), 3.^a ed. Philadelphia, PA: Westview Press, 1997.
- [48] P. Hohenberg y W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas», *Physical Review*, vol. 136, n.º 3B, B864-B871, 1964. DOI: [10.1103/physrev.136.b864](https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864).
- [49] W. Kohn y L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects», *Physical Review*, vol. 140, n.º 4A, A1133-A1138, 1965. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [50] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias y a. J. Joannopoulos, «Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients», *Reviews of modern physics*, vol. 64, n.º 4, pág. 1045, 1992.
- [51] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz y P. Novák, «Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides», *Physical Review B*, vol. 74, n.º 15, pág. 155108, 2006. DOI: [10.1103/physrevb.74.155108](https://doi.org/10.1103/physrevb.74.155108).
- [52] J. P. Perdew, K. Burke y M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple», *Physical Review Letters*, vol. 77, n.º 18, págs. 3865-3868, 1996. DOI: [10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865).
- [53] J. Heyd, G. E. Scuseria y M. Ernzerhof, «Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, n.º 18, págs. 8207-8215, 2003. DOI: [10.1063/1.1564060](https://doi.org/10.1063/1.1564060).
- [54] J. Chelikowsky, «Electrons in Semiconductors: Empirical and ab initio Pseudopotential Theories», en *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Elsevier, 2011, págs. 1-41. DOI: [10.1016/b978-0-44-453153-7.00045-6](https://doi.org/10.1016/b978-0-44-453153-7.00045-6).
- [55] D. J. Singh y L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*. Springer, 2005, pág. 134, ISBN: 9780387287805.

- [56] D. Vanderbilt, «Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism», *Physical Review B*, vol. 41, n.º 11, págs. 7892-7895, 1990. DOI: [10.1103/physrevb.41.7892](https://doi.org/10.1103/physrevb.41.7892).
- [57] K. Laasonen, R. Car, C. Lee y D. Vanderbilt, «Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics», *Physical Review B*, vol. 43, n.º 8, págs. 6796-6799, 1991. DOI: [10.1103/physrevb.43.6796](https://doi.org/10.1103/physrevb.43.6796).
- [58] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee y D. Vanderbilt, «Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials», *Physical Review B*, vol. 47, n.º 16, págs. 10 142-10 153, 1993. DOI: [10.1103/physrevb.47.10142](https://doi.org/10.1103/physrevb.47.10142).
- [59] Thomas Johann Seebeck | *Thermoelectricity, Electromagnetism, Heat Transfer* — *britannica.com*, <https://www.britannica.com/biography/Thomas-Johann-Seebeck>, [Consultado: 07-02-2022].
- [60] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch Ltd, 957, ISBN: 978-0850860399.
- [61] J. Bardeen y W. Shockley, «Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals», *Physical Review*, vol. 80, n.º 1, págs. 72-80, 1950. DOI: [10.1103/physrev.80.72](https://doi.org/10.1103/physrev.80.72).
- [62] M. Shur, *Physics of semiconductor devices*. Prentice Hall, 1990, pág. 680, ISBN: 0136664962.
- [63] J. Ziman, *Electrons and Phonons, the theory of transport phenomena in solids*. Oxford University Press, 2001, pág. 554, ISBN: 9780198507796. DOI: [10.1093/acprof:oso/9780198507796.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198507796.001.0001).
- [64] G. K. Madsen y D. J. Singh, «BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities», *Computer Physics Communications*, vol. 175, n.º 1, págs. 67-71, 2006. DOI: [10.1016/j.cpc.2006.03.007](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007).
- [65] M. A. Fromowitz, «Thermal conductivity of Ga_{1-x}Al_xAs alloys», *Journal of Applied Physics*, vol. 44, n.º 3, págs. 1292-1294, 1973. DOI: [10.1063/1.1662342](https://doi.org/10.1063/1.1662342).
- [66] P. Hohenberg y W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas», *Physical review*, vol. 136, n.º 3B, B864, 1964.
- [67] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials», *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, n.º 39, pág. 395 502, 2009.
- [68] C. Cazorla, «The role of density functional theory methods in the prediction of nanostructured gas-adsorbent materials», *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 300, págs. 142-163, 2015. DOI: [10.1016/j.ccr.2015.05.002](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.002).
- [69] Á. Morales-García, R. Valero y F. Illas, «An Empirical, yet Practical Way To Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n.º 34, págs. 18 862-18 866, 2017. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b07421](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07421).
- [70] G. A. Baraff y M. Schlüter, «New self-consistent approach to the electronic structure of localized defects in solids», *Physical Review B*, vol. 19, n.º 10, págs. 4965-4979, 1979. DOI: [10.1103/physrevb.19.4965](https://doi.org/10.1103/physrevb.19.4965).

- [71] J. C. Conesa, «Modeling with Hybrid Density Functional Theory the Electronic Band Alignment at the Zinc Oxide–Anatase Interface», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n.º 35, págs. 18 884-18 890, 2012. DOI: [10.1021/jp306160c](https://doi.org/10.1021/jp306160c).
- [72] P. W. Tasker, «The stability of ionic crystal surfaces», *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 12, n.º 22, págs. 4977-4984, 1979. DOI: [10.1088/0022-3719/12/22/036](https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036).
- [73] C. G. Van de Walle y R. M. Martin, «Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system», *Physical Review B*, vol. 34, n.º 8, págs. 5621-5634, 1986. DOI: [10.1103/physrevb.34.5621](https://doi.org/10.1103/physrevb.34.5621).
- [74] D.-H. Choe, D. West y S. Zhang, «Band Alignment and the Built-in Potential of Solids», *Physical Review Letters*, vol. 121, n.º 19, pág. 196 802, 2018. DOI: [10.1103/physrevlett.121.196802](https://doi.org/10.1103/physrevlett.121.196802).
- [75] W. Setyawan y S. Curtarolo, «High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools», *Computational Materials Science*, vol. 49, n.º 2, págs. 299-312, 2010. DOI: [10.1016/j.commatsci.2010.05.010](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010).
- [76] R. L. Anderson, «Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions [Letter to the Editor]», *IBM Journal of Research and Development*, vol. 4, n.º 3, págs. 283-287, 1960. DOI: [10.1147/rd.43.0283](https://doi.org/10.1147/rd.43.0283).
- [77] N. Christensen, E. Molinari y G. Bachelet, «Long range order in Al_{0.5}Ga_{0.5}As: Local density calculation of the electronic structure», *Solid State Communications*, vol. 56, n.º 1, págs. 125-126, 1985. DOI: [10.1016/0038-1098\(85\)90548-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90548-4).
- [78] Y.-F. Lao, A. G. Unil Perera, Y. H. Zhang y T. M. Wang, «Band-offset non-commutativity of GaAs/AlGaAs interfaces probed by internal photoemission spectroscopy», *Applied Physics Letters*, vol. 105, n.º 17, 2014. DOI: [10.1063/1.4901040](https://doi.org/10.1063/1.4901040).
- [79] G. Ihm, S. Noh, J. Lee, S. Lee y T. Kim, «Band structure of a superlattice with a two well period», *Superlattices and Microstructures*, vol. 12, n.º 2, págs. 155-158, 1992. DOI: [10.1016/0749-6036\(92\)90327-2](https://doi.org/10.1016/0749-6036(92)90327-2).
- [80] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*. New York: Holt, Rinehart y Winston, 1976, ISBN: 9780030839931.
- [81] S. Li y J. Xia, «Effective-mass theory for GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs quantum wires and corrugated superlattices», *Physical Review B*, vol. 50, n.º 12, págs. 8602-8614, 1994. DOI: [10.1103/PhysRevB.50.8602](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.8602).
- [82] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 1981, págs. 850-855.
- [83] G. J. Snyder y E. S. Toberer, «Complex thermoelectric materials», *Nature Materials*, vol. 7, n.º 2, págs. 105-114, 2008. DOI: [10.1038/nmat2090](https://doi.org/10.1038/nmat2090).
- [84] D. Arovas, *Relaxation Time Approximation*, Consultado: 2022-05-14, 2021. dirección: [https://phys.libretexts.org/Bookshelves/Thermodynamics_and_Statistical_Mechanics/Book%3A_Thermodynamics_and_Statistical_Mechanics_\(Arovas\)/08%3A_Nonequilibrium_Phenomena/8.04%3A_Relaxation_Time_Approximation](https://phys.libretexts.org/Bookshelves/Thermodynamics_and_Statistical_Mechanics/Book%3A_Thermodynamics_and_Statistical_Mechanics_(Arovas)/08%3A_Nonequilibrium_Phenomena/8.04%3A_Relaxation_Time_Approximation).
- [85] R. Claes, G. Brunin, M. Giantomassi, G.-M. Rignanese y G. Hautier, «Assessing the quality of relaxation-time approximations with fully automated computations of phonon-limited mobilities», *Physical Review B*, vol. 106, n.º 9, pág. 094 302, 2022. DOI: [10.1103/physrevb.106.094302](https://doi.org/10.1103/physrevb.106.094302).

- [86] G. K. Madsen, J. Carrete y M. J. Verstraete, «BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients», *Computer Physics Communications*, vol. 231, págs. 140-145, 2018. DOI: [10.1016/j.cpc.2018.05.010](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.05.010).
- [87] E. T. Jaynes, «Information Theory and Statistical Mechanics», *Physical Review*, vol. 106, n.º 4, págs. 620-630, 1957. DOI: [10.1103/physrev.106.620](https://doi.org/10.1103/physrev.106.620).
- [88] F. Reif, *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill, 1965, pág. 651, ISBN: 0070518009.
- [89] V. Gaddipati, B. Lv, S. Ghose et al., «Optimization of thermoelectric properties for rough nano-ridge GaAs nanowires», *AIP Advances*, vol. 6, n.º 11, pág. 115201, 2016. DOI: [10.1063/1.4967202](https://doi.org/10.1063/1.4967202).
- [90] J. S. Blakemore, «Semiconducting and other major properties of gallium arsenide», *Journal of Applied Physics*, vol. 53, n.º 10, R123-R181, 1982. DOI: [10.1063/1.331665](https://doi.org/10.1063/1.331665).
- [91] M. Dutta, D. Sarkar y K. Biswas, «Intrinsically ultralow thermal conductive inorganic solids for high thermoelectric performance», *Chemical Communications*, vol. 57, n.º 39, págs. 4751-4767, 2021. DOI: [10.1039/d1cc00830g](https://doi.org/10.1039/d1cc00830g).