

**Universidad Autónoma De Baja California**

Facultad de Ingeniería



**Efecto del Dopaje p y n en las Propiedades del B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub>  
para su Aplicación en Generadores Termoeléctricos**

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

**TESIS**

Que para Optar por el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS**

Energía

Presenta:

**Jesús Almodóvar Félix**

Tutor:

Dr. Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca

Mexicali, Baja California, marzo 2024

# Contenido

<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>v</b>
<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>viii</b>
<b>Agradecimientos</b> .....	<b>ix</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>xi</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Hacia Nuevos Dispositivos de Conversión de Energía</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Termopar: la Unidad Básica</b> .....	<b>2</b>
<b>1.3 Materiales Termoeléctricos</b> .....	<b>3</b>
1.3.1 Materiales Tradicionales .....	5
1.3.2 Otros Materiales Comunes.....	5
<b>1.4 Optimización del Rendimiento Termoeléctrico</b> .....	<b>7</b>
1.4.1 Disminución de la Conductividad Térmica .....	7
1.4.2 Optimización de la Conductividad Eléctrica .....	10
1.4.3 Principales Barreras de los Materiales Termoeléctricos .....	11
<b>1.5 Materiales Emergentes</b> .....	<b>13</b>
<b>1.6 Haluros Perovskita Totalmente Inorgánicos: Características y Obstáculos</b> .....	<b>15</b>
<b>1.7 Diseño de Materiales Termoeléctricos</b> .....	<b>16</b>
<b>1.8 Programa Para Realizar Cálculos Desde los Primeros Principios</b> .....	<b>17</b>
1.8.1 Programa Para Determinar los Coeficientes de Transporte .....	17
<b>Fundamentos Teóricos</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Teoría del Funcional de la Densidad</b> .....	<b>19</b>
2.1.1 Densidad Electrónica .....	20
2.1.2 Ecuaciones de Kohn-Sham .....	21
2.1.3 Problema Autoconsistente.....	23
<b>2.2 Conceptos Básicos de la Teoría de Bandas</b> .....	<b>24</b>
2.2.1 El Electrón Como Partícula Libre y Confinada en un Pozo de Potencial Infinito.....	24
2.2.2 Estructura de Bandas.....	27
2.2.3 Celda Unitaria Recíproca.....	28
2.2.4 Zona de Brillouin .....	32
<b>2.3 Modelo Hubbard <math>U</math></b> .....	<b>33</b>
<b>2.4 El Efecto Termoeléctrico</b> .....	<b>34</b>
2.4.1 Efecto Seebeck y Generación Termoeléctrica .....	36

<b>2.5 Ecuación de Transporte de Boltzmann</b> .....	38
2.5.1 Derivación de la BTE.....	39
2.5.2 BoltzTrap2: Conductividad Eléctrica.....	41
2.5.3 BoltzTrap2: Coeficiente de Seebeck.....	43
<b>2.6 Síntesis de Materiales Termoelectricos</b> .....	44
2.6.1 Crecimiento de Cristales en Bulto .....	44
2.6.2 Crecimiento de CsSnI <sub>3</sub> por Fusión.....	45
<b>Métodos Computacionales y Experimentales</b> .....	<b>46</b>
<b>3.1 Cálculo de Propiedades Electrónicas Desde los Primeros Principios</b> .....	46
3.1.1 Datos de Entrada y Variables de Estudio .....	47
3.1.2 Desarrollo de una Simulación en CASTEP .....	50
3.1.3 Convergencia Numérica.....	50
<b>3.2 Cálculo de la Estructura Electrónica</b> .....	54
3.2.1 Optimización de la Geometría .....	55
3.2.2 Estructura de Bandas.....	55
3.2.3 Densidad de Estados .....	56
<b>3.3 Cálculo de las Propiedades Termoelectricas</b> .....	57
3.3.1 BoltzTrap2 .....	58
<b>3.4 Síntesis de Haluros Perovskita</b> .....	59
3.4.1 Cristales de B- $\gamma$ CsSnI <sub>3</sub> .....	61
3.4.2 Cristales de B- $\gamma$ CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub> .....	61
3.4.3 Cristales de B- $\gamma$ CsSn <sub>0.9375</sub> Bi <sub>0.0625</sub> I <sub>3</sub> .....	61
<b>Resultados Teóricos y Experimentales</b> .....	<b>63</b>
<b>4.1 Breve Descripción del Rol Actual del CsSnI<sub>3</sub> Como Material Termoelectrico</b> .....	63
<b>4.2 Modelo de Masa Efectiva y Elementos Óptimos Para el Dopado</b> .....	64
4.2.1 Importancia del Modelo de Masa Efectiva .....	66
4.2.2 Resultados de su Aplicación en Este Estudio .....	66
<b>4.3 Configuración de las Simulaciones</b> .....	68
<b>4.4 Optimización de la Geometría y Valor DFT+U</b> .....	69
<b>4.5 Densidad de Estados Parcial de las Estructuras Dopadas</b> .....	71
<b>4.6 Propiedades de Transporte Termoelectrico</b> .....	73
<b>4.7 Análisis del Potencial Químico Reducido</b> .....	76
<b>4.8 Caracterización</b> .....	78
4.8.1 Difracción de Rayos-X .....	78
4.8.2 Conductividad Eléctrica.....	81
4.8.3 Coeficiente de Seebeck .....	83
<b>4.9 Análisis del Origen del Factor de Potencia Termoelectrico Experimental</b> .....	85
<b>4.10 Comparación de Resultados Teóricos y Experimentales</b> .....	86

<b>Conclusiones .....</b>	<b>89</b>
<b>5.1 Trabajo Futuro.....</b>	<b>91</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>93</b>

# Lista de Figuras

Figura 1. Representación esquemática de un termopar [Figurada tomada de Hummel (2011)]. ...	2
Figura 2. Máximos valores de ZT obtenidos por materiales termoeléctricos en la década previa [Figura adaptada de X. L. Shi et al. (2020)]. .....	5
Figura 3. Relación entre $S$ (representado por $\alpha$ ), $\sigma$ , $\kappa e$ (representada por $\lambda e$ ), y $zT$ [Figura adaptada de Rowe (2006)]. .....	11
Figura 4. Modelo estructural $ABX_3$ de un haluro perovskita [Figura creada con VESTA 3 (2011)]. .....	13
Figura 5. Diagrama de autoconsistencia de las ecuaciones de Kohn-Sham. ....	23
Figura 6. Energía del electrón contra el vector de onda $kx$ para los electrones libres [Figurada tomada de Hummel (2011d)]. .....	25
Figura 7. Representación de los valores energéticos $E$ permitidos y periodicidad del vector de onda $k$ [Figurada tomada de Hummel (2011b)]. .....	26
Figura 8. Niveles energéticos discretos $s$ y $p$ , ensanchamiento hacia bandas, y traslape de bandas con la disminución de la distancia atómica para elementos covalentes [Figura adaptada de Hummel (2011b)]. .....	28
Figura 9. Vectores base de una celda ortorrómbica ubicados en el espacio $R$ . .....	30
Figura 10. Plano formado por $\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}$ con un vector normal $\mathbf{a}^*$ . .....	31
Figura 11. a) Construcción 2-D de la BZ [Figura tomada de Dove (2002)], y b) BZ en 3-D de una celda unitaria ortorrómbica simple. Ruta $\Gamma$ -X-S-Y- $\Gamma$ -Z-U-R-T, [Figura adaptada de Setyawan & Curtarolo (2010)]. .....	33
Figura 12. Representación gráfica de un módulo termoeléctrico y un termopar p-n [Figura adaptada de Shi et al. (2020)]. .....	35
Figura 13. Eficiencia de generación como función de la temperatura y de la figura de mérito del material [Figura adaptada de Rowe (2006)]. .....	38
Figura 14. Ilustración de las trayectorias en el espacio posición-momento. Los portadores se mueven a lo largo de una trayectoria de acuerdo con las ecuaciones de Newton. Ocasionalmente se dispersan a otra trayectoria. La dispersión modifica de forma instantánea el momento del portador, pero no afecta su posición [Figura adaptada de Lundstrom (2009)]. .....	40

Figura 15. Mientras las ondas se alejan de la fuente, su energía se dispersa sobre una superficie esférica mayor. A grandes distancias, un frente de onda esférico puede ser aproximado como un plano de onda uniforme [Figura tomada de CNE, Iowa State university (2023)] .....	52
Figura 16. Crisoles con tubos de prueba (izquierda); caratula y control de parámetros del horno utilizado para el tratamiento térmico (derecha). .....	60
Figura 17. Ámpulas con precursores CsI y SnI <sub>2</sub> mezclados dentro de la cámara de gas (izquierda); ámpulas con cristales de CsSnI <sub>3</sub> ingresados a la cámara de gas después del tratamiento térmico (centro); cristal de CsSnI <sub>3</sub> recuperado al quebrar las ámpulas (derecha). ....	60
Figura 18. Potencial químico reducido $\eta$ para el modelado de transporte. a) $\eta$ definido como el nivel de Fermi $EF$ medido desde el borde de la banda, dividido entre $kBT$ . b) Disminución de $ S $ e incremento de $\sigma$ , y $\kappa e$ con el incremento de $\eta$ , generando un $zT$ máximo en un valor óptimo de $\eta$ [Figura adaptada de Kang & Snyder (2017)]. .....	66
Figura 19. Valores de $S^2\sigma$ de cada uno de los compuestos simulados respecto a su nivel de Fermi reducido.....	68
Figura 20. Representación de la celda unitaria del CsSnI <sub>3</sub> [Figura creada con VESTA 3 (2011)]. .....	69
Figura 21. PDOS del B- $\gamma$ CsSnI <sub>3</sub> posterior a la aplicación de $U = 4.29$ eV a los orbitales I-5p. .	71
Figura 22. PDOS del B- $\gamma$ CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub> posterior a la aplicación de $U = 4.29$ eV a los orbitales I-5p.....	72
Figura 23. PDOS del B- $\gamma$ CsSn <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub> posterior a la aplicación de $U = 4.29$ eV a los orbitales I-5p.....	73
Figura 24. Coeficientes de transporte termoeléctrico de las celdas dopadas CsSn <sub>0.75</sub> A <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub> (A = B, Sb), tipo p (superior) y tipo n (inferior). a), d) Coeficiente de Seebeck absoluto. b), e) Factor de potencia, and c), f) Conductividad térmica electrónica como función del tiempo de relajación $\tau$ . .....	75
Figura 25. Potencial químico reducido de las celdas CsSn <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> I <sub>3</sub> (A = B, Sb; x = 0.25) y sus factores de potencia termoeléctricos. ....	77
Figura 26. Cristales con forma de barra en tubos Eppendorf (centro); tubos Eppendorf con muestras pulverizadas en el mortero de cuarzo (extremos izquierdo y derecho). .....	78
Figura 27. Patrones XRD de la muestra de control CsSnI <sub>3</sub> . .....	79
Figura 28. Patrones XRD de la muestra dopada con Sb: CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub> . .....	80
Figura 29. Patrones XRD de la muestra dopada con B: CsSn <sub>0.9375</sub> B <sub>0.0625</sub> I <sub>3</sub> . .....	81

Figura 30. Vista del cabezal del equipo Jandel RM3000 utilizado para la medición de la resistividad eléctrica, al centro se observan las cuatro puntas. ....	82
Figura 31. Representación gráfica del método de medición a cuatro puntas, s representa la separación entre puntas y t el espesor de la muestra [Figura tomada de Smits (1958)]. ....	82
Figura 32. Estructura principal del equipo utilizado para la evaluación del coeficiente de Seebeck (izquierda); amplificación de un cristal de CsSnI <sub>3</sub> y las puntas utilizadas para la medición de la diferencia de voltaje (derecha). ....	84

# Lista de Tablas

Tabla 1. Puntos k simétricos de una celda unitaria recíproca ortorrómbica [Figura adaptada de Setyawan & Curtarolo (2010)].....	33
Tabla 2. Datos de entrada del archivo seedname.cell. ....	47
Tabla 3. Datos de entrada del archivo seedname.param. ....	48
Tabla 4. Variables de estudio y tiempo de relajación.....	49
Tabla 5. Relación molar 1:1 empleada para la obtención de cristales de CsSnI <sub>3</sub> .....	61
Tabla 6. Relación molar 1:1:0.31 empleada para la obtención de cristales de CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub> ....	61
Tabla 7. Relación molar 1:1:0.062 empleada para la obtención de cristales de CsSn <sub>0.9375</sub> B <sub>0.0625</sub> I <sub>3</sub> .....	62
Tabla 8. Valores del nivel de Fermi $E_F$ y nivel de Fermi reducido $\eta$ .....	67
Tabla 9. Constantes de red de las estructuras relajadas en su fase B- $\gamma$ .....	70
Tabla 10. Resistividad y conductividad eléctrica de las muestras, obtenidas con el equipo Jandel RM3000. ....	83
Tabla 11. Coeficientes de Seebeck y factores de potencia termoeléctricos. ....	84
Tabla 12. Valores del coeficiente de Seebeck $S$ , conductividad eléctrica $\sigma$ , y factor de potencia termoeléctrico $S^2\sigma$ a 303 K, teóricos y experimentales. ....	87



# Agradecimientos

Me gustaría expresar una gran admiración por mi director de tesis, Dr. Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca, quien, desde sus inicios, se mostró totalmente presto al desarrollo de la idea aquí estudiada. No podría estar más agradecido por el apoyo y experiencia brindada a alguien como yo, quien, como muchos otros, ha decidido aventurarse en la investigación. Sus enseñanzas, no solo en las áreas técnicas sino en las sociales y el trato con los otros, sin duda han resultado en gran beneficio para mí.

Al Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom, por su increíble disposición y apoyo. Por una parte, en la adquisición de los reactivos y accesorios necesarios para la síntesis química y, por el otro, por haberme abierto las puertas de su laboratorio en el Instituto de Energías Renovables y haberme dado la oportunidad de hacer uso de la cámara de guantes, y otros equipos de los cuales dispone, sin duda, debido a su distinguida posición como investigador. El desarrollo de mi trabajo no habría sido posible sin ello.

A los miembros del comité de tesis, Dr. José Alejandro Suástegui Macías y Dr. Alexis Acuña Ramírez, por su importante retroalimentación durante de los avances parciales de este estudio.

Al Conahcyt, por la beca otorgada durante cuatro semestres para realizar los estudios de Maestría.

A la *Global Sustainable Electricity Partnership*, por haberme apoyado con un incentivo económico para beneficio de mis estudios.

Al grupo de desarrollo de CASTEP y a la *Cambridge Enterprise* por la licencia académica otorgada, necesaria para el desarrollo de las simulaciones.

A mis amigos del Instituto de Energías Renovables, especialmente a Fabián Arias, Luis Alemán, Soleyda Torres, Mónica Mejía, Laura Vargas, Alma Cienfuegos, Pedro Ayala, Cristian Martínez, y José Campos.

A mis amigos en Cuernavaca, Ángel Sosa y Jesús Almeida, por valiosos momentos de reflexión.

A Gabriela Reza, amiga incondicional, por su empatía y tolerancia.

A mis hermanas, Elizabeth, Ofelia, y Erika, por apoyarme y creer en mis capacidades, incluso cuando yo lo dudaba.

A mi hermano, Rodolfo, de quien admiro su fortaleza ante la vida.

A mis padres, Jesús Almodóvar y María del Rosario Felix, por su gran apoyo y por fomentar, ante todo, mis estudios.

# Resumen

Los materiales termoeléctricos han sido estudiados por alrededor de 200 años. No obstante, no hemos sido capaces de lograr su aplicación a gran escala, tanto en generación eléctrica como en enfriamiento de estado sólido. Su increíble naturaleza les permite la conversión de calor en electricidad, y *viceversa*. La calidad de un material termoeléctrico está determinada por sus propiedades eléctricas y térmicas; estas son la conductividad eléctrica, coeficiente de Seebeck, conductividad térmica y su potencial de generación eléctrico con base en una diferencia de temperatura.

En esta tesis, simulamos las propiedades termoeléctricas del  $\text{CsSnI}_3$ . De entre los materiales de interés se incluyen los compuestos tipo p y n:  $\text{CsSn}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{I}_3$  y  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$ . De esta forma, se analizan las propiedades termoeléctricas del  $\text{CsSnI}_3$  al doparlo con átomos de B y Sb. Al doparlo con estos elementos nos enfocamos en favorecer la movilidad y número de portadores de carga, ya sean electrones o huecos. En consecuencia, causando un incremento en la conductividad eléctrica y el factor de potencia termoeléctrico del  $\text{CsSnI}_3$ .

Con base en los resultados de las simulaciones, los compuestos óptimos fueron sintetizados en los laboratorios del Instituto de Energías Renovables – UNAM. Como parte de los resultados más importantes, mostramos que es posible reproducir valores experimentales como el *band gap* y potencia termoeléctrica del  $\text{CsSnI}_3$  mediante el uso de marcos de referencia puramente teóricos; esto nos permitió extrapolar nuestro método de análisis a los compuestos dopados y ofrecer, de este modo, un nuevo entendimiento del comportamiento de este material y los efectos, inexplorados al momento, del B y Sb en la estructura del  $\text{CsSnI}_3$ .

Si bien, los resultados teóricos predicen un mayor incremento en la generación de potencia termoeléctrica al dopar la estructura con Sb, tipo n (en comparación con el dopado con B, tipo p). Al comparar los resultados teóricos con los experimentales encontramos una sobre estimación de estos. Sin embargo, es importante notar que esto se ha presentado anteriormente en otros estudios. La evidencia conduce a pensar que esto no se debe a un error de los métodos teóricos sino a la posible degradación de las muestras originadas por la manipulación y exposición al ambiente durante el proceso de caracterización. Estos mecanismos se encuentran descritos en la sección Introductoria y en el Análisis de resultados.

Finalmente, la implementación del modelo de masa efectiva nos permitió concluir que las posibilidades de mejora del  $\text{CsSnI}_3$ , y sus variantes dopadas, no han sido agotadas; por lo que se propone en trabajos futuros realizar un estudio en estructuras con un porcentaje de dopaje menor.

# Objetivo General

Determinar y mejorar las propiedades termoeléctricas del yoduro de cesio estaño ( $\text{CsSnI}_3$ ) a través del dopado con elementos p y n; mediante la simulación basada en la teoría del funcional de la densidad (DFT, *density functional theory*), y realizar la síntesis y caracterización en laboratorio de la muestra de control y los compuestos dopados optimizados.

- a) Compuestos tipo p:  $\text{CsSn}_{0.75}\text{D}_{0.25}\text{I}_3$  (D = B, In)
- b) Compuestos tipo n:  $\text{CsSn}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{I}_3$  (A = Sb, Bi)

# Objetivos específicos

1. Determinar las propiedades de transporte termoeléctrico de los compuestos tipo p y n; seleccionar los compuestos óptimos para el dopado.
2. Sintetizar y caracterizar el  $\text{CsSnI}_3$  para evaluar sus propiedades termoeléctricas y estructurales.
3. Sintetizar y caracterizar los compuestos óptimos para el dopado tipo p y n.

# Capítulo 1

## Introducción

Desear tan poco y conocer tanto como sea posible ha sido la máxima principal que ha guiado mi existencia.

Arthur Schopenhauer, *Eis heautón*, 1821

### 1.1 Hacia Nuevos Dispositivos de Conversión de Energía

El progreso económico logrado durante las últimas seis décadas, junto con una rápida expansión de la población mundial, ha ocurrido a un costo ambiental significativo. Es importante mencionar que la lista de los mayores emisores de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) la encabezan países desarrollados y en vías de desarrollo por igual (Mott et al., 2021). Lo anterior, muestra claramente que las emisiones de CO<sub>2</sub> representan, a la fecha, un indicador del desarrollo de una sociedad. Para mantener este crecimiento es necesario utilizar diversas fuentes de energía, de las cuales la mayoría proviene de combustibles fósiles (CF) como el petróleo, carbón, y gas natural, dado que los CF son económicos y la tecnología, así como los procesos, para su obtención y conversión han sido ampliamente desarrollados, estos forman la base energética de las sociedades modernas.

El CO<sub>2</sub> es una molécula generada en el proceso químico de combustión de los CF. La problemática principal, asociada al incremento en sus niveles de concentración en la atmósfera, es la intensificación del efecto invernadero, el cual tiene impactos negativos en la temperatura global y es causante del conocido *calentamiento global*. Es claro que el crecimiento y desarrollo económico es deseable para mejorar el bienestar social, pero esto implica que el desarrollo económico no debe ser a costo de la degradación ambiental (Azam et al., 2016).

De acuerdo con el Balance Nacional de Energía Preliminar del 2022 dado a conocer por la Secretaría de Energía (2023), la producción de energía primaria en México tiene sus bases en los CF, los cuales aportan a la producción primaria del sistema energético un 80.71%, dejando a las

energías renovables con una aportación del 15.40%. Con este panorama, y con las crecientes necesidades en la demanda de energía limpia y asequible para la población mundial, es de suma importancia el aporte teórico y práctico al desarrollo de materiales para el aprovechamiento de fuentes de energía (e.g., recuperación de calor y concentración solar) que no involucren la generación de CO<sub>2</sub>.

En esta búsqueda continua, los materiales termoeléctricos han surgido como una posible solución al problema anterior. Principalmente, aquellos con un alto rendimiento de conversión entre calor y electricidad se postulan como los bloques fundamentales para la creación de generadores termoeléctricos. Aunque en sus inicios esta búsqueda no arrojó buenos resultados, debido al uso de materiales metálicos, ya en la década de los cincuenta los materiales semiconductores avivaron su desarrollo. Lo anterior se debe a la capacidad reguladora de la concentración de portadores de carga, así mismo por el proceso de operación relativamente estable frente al incremento y disminución en la temperatura de operación.

## 1.2 Termopar: la Unidad Básica

Imaginemos que dos materiales distintos (e.g., un cable de cobre y otro de hierro) son conectados en sus extremos para formar un circuito (ver Figura 1). Posteriormente, una de las uniones es expuesta a una temperatura mayor que la otra,

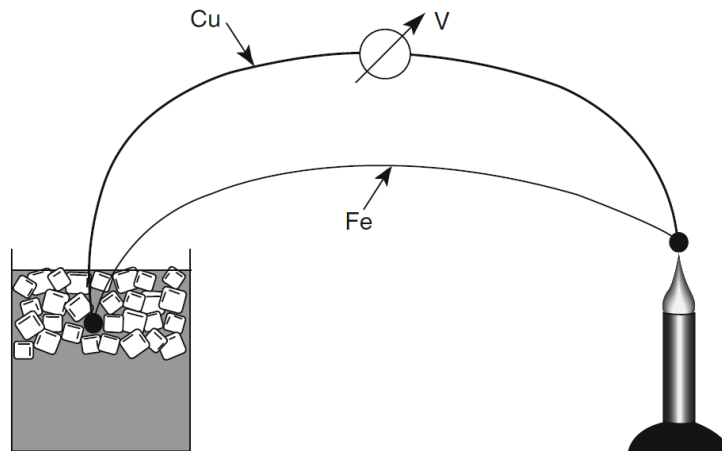


Figura 1. Representación esquemática de un termopar [Figurada tomada de Hummel (2011)].

entonces, un diferencial de voltaje  $V$  será medido entre este circuito, o termopar, mismo que es proporcional a la diferencia de temperatura  $\Delta T$ , donde:

$$\frac{V}{\Delta T} = S, \quad (1.1)$$

$S$  se conoce como coeficiente de Seebeck (Hummel, 2011a). Nombrado en honor a T. J. Seebeck, físico alemán y quien reportó por primera vez los resultados de experimentos en los cuales la aguja de una brújula se desviaba cuando se colocaba en las cercanías de un circuito como el que se describió anteriormente (Seebeck, 1826). El coeficiente de Seebeck es un valor característico de cada material, este representa la relación entre el potencial eléctrico generado y el diferencial de temperatura existente entre las uniones de los materiales que forman el circuito, medido en volt por grado  $V K^{-1}$ , o bien, en microvoltio por grado  $\mu V K^{-1}$ , debido a los valores experimentales más usuales (Rowe, 1995).

Treinta años después de que Seebeck realizara su descubrimiento, J. Peltier, físico francés, observó el segundo de los efectos termoeléctricos. Él encontró que el paso de una corriente eléctrica a través de un termopar producía un efecto de calentamiento o enfriamiento, dependiendo de su dirección; esta observación se conoce como Efecto Peltier (Goldsmid, 2016).

Estos efectos, Seebeck y Peltier, permiten la conversión de calor en electricidad, y viceversa. Esta reversibilidad propicia un amplio rango de áreas para su aplicación, destacando la generación eléctrica y refrigeración, respectivamente, por medio de dispositivos termoeléctricos. Estos poseen la ventaja de no requerir componentes móviles como bombas de solución, compresores o válvulas dado que no hacen uso de un fluido de trabajo. En ambos casos, la ausencia de equipo en movimiento conlleva a una mayor confiabilidad y tiempos de vida, así mismo a la disminución de su supervisión y sus costos de mantenimiento (Pourkiaei et al., 2019).

### 1.3 Materiales Termoeléctricos

El rendimiento de los materiales termoeléctricos (TMs, *thermoelectric materials*) se caracteriza por la figura de mérito adimensional  $zT$ ,



$$zT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T = \frac{S^2\sigma}{\kappa_L + \kappa_e} T, \quad (1.2)$$

donde  $S$ ,  $\sigma$ ,  $T$  y  $\kappa$  representan el coeficiente de Seebeck, conductividad eléctrica, temperatura y conductividad térmica, respectivamente. La conductividad térmica total  $\kappa$  es la suma de  $\kappa_L$  y  $\kappa_e$ , donde  $\kappa_L$  representa la conductividad térmica de la red (ocasionada por la generación de fonones debido a la vibración de los átomos) y  $\kappa_e$  representa la conductividad térmica electrónica (ocasionada por el transporte de energía en forma de calor de los portadores de carga), ambas medidas en  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  (Pourkiaei, et al., 2019).

En la Figura 2 se muestran los máximos valores de  $zT$ , obtenidos durante la década previa, por las principales familias de materiales y compuestos termoeléctricos. Algunos de los más representativos son descritos en las próximas secciones. Estos han sido divididos en tres categorías, de acuerdo con la revisión de Cai et al. (2019): la primera categoría la componen los materiales tradicionales formados por aleaciones a base de telururo de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), telururo de plomo ( $\text{PbTe}$ ), y silicio-germanio ( $\text{SiGe}$ ); la segunda categoría incluye a la mayoría de los materiales, a excepción de los tradicionales, y está formada por compuestos de la familia de la escuterudita, Semi-Heusler, fases de Zintl, y aleaciones de magnesio ( $\text{Mg}$ ) con elementos del grupo IV, entre otros (e.g., clatratos,  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$ , y  $\text{BiCuSeO}$ ); la tercera categoría es representada principalmente por sulfuros y seleniuros (e.g.,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnS}$ , y  $\text{CuSe}$ ).

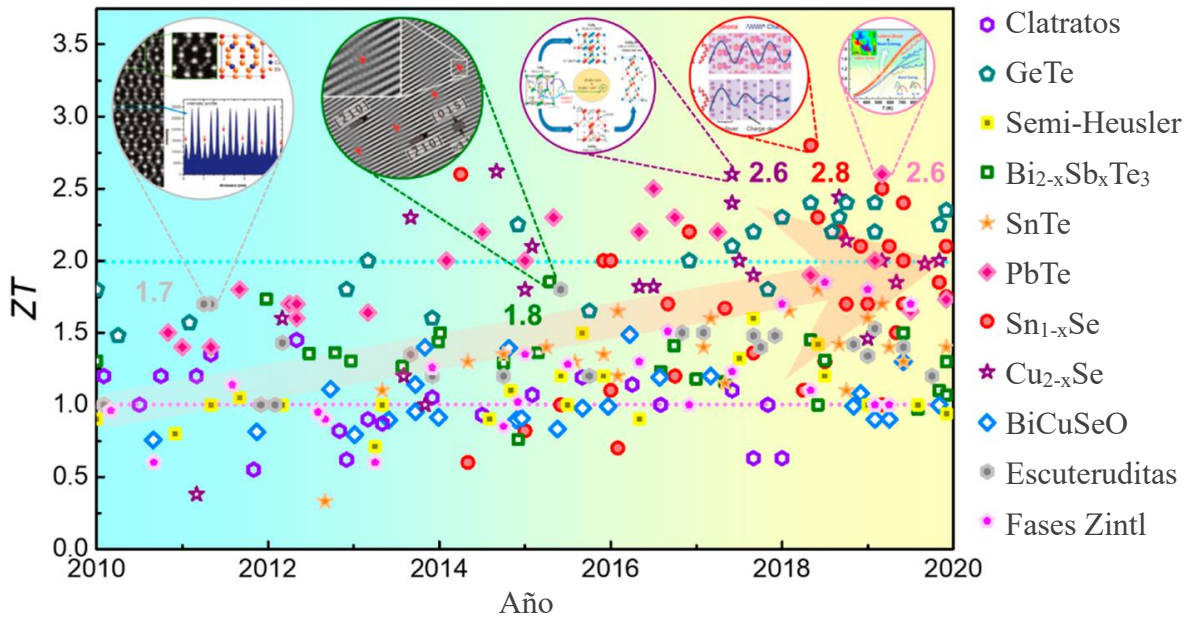


Figura 2. Máximos valores de  $ZT$  obtenidos por materiales termoeléctricos en la década previa [Figura adaptada de X. L. Shi et al. (2020)].

### 1.3.1 Materiales Tradicionales

Los materiales tradicionales pueden ser utilizados en un amplio rango de temperaturas, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y sus aleaciones son utilizados para aplicaciones a bajas temperaturas (debajo de 450 K). Compuestos basados en aleaciones de PbTe son ideales para aplicaciones a temperatura media (450-850 K). Finalmente, el rango de temperaturas altas (arriba de 850 K) es cubierto por aleaciones a base de SiGe. Dado que han sido los primeros materiales en estudiarse constituyen los principales compuestos en la creación de dispositivos termoeléctricos comerciales a temperatura ambiente, así como en el rango de temperaturas medio-alto en aplicaciones espaciales por medio de generadores termoeléctricos de radioisótopos (Beretta et al., 2019).

### 1.3.2 Otros Materiales Comunes

Constituyen compuestos con propiedades termoeléctricas prometedoras, y con interés de estudio reciente, donde su aplicación práctica aun requiere sobrellevar las bajas eficiencias de conversión de energía.

### 1.3.2.1 Compuestos Semi-Heusler

Los compuestos Semi-Heusler son utilizados para el rango de temperatura media, tienen una estructura química general XYZ, la cual forma tres subredes cúbicas centradas en las caras (fcc), estas le brindan la posibilidad de dopar los compuestos y al mismo tiempo disminuir  $\kappa$ , al sustituir átomos en las posiciones Z y X-Y, respectivamente. La propiedad más atractiva de estos materiales es su alto  $S$  ( $\approx 300 \mu\text{V K}^{-1}$ ). Sin embargo, su alta conductividad térmica es una desventaja, la cual puede ser tan alta como  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Beretta et al., 2019). Recientemente Chen et al. (2021) condujeron un estudio computacional de compuestos Semi-Heusler basados en níquel (Ni) en el cual predicen un alto factor de potencia termoeléctrico de  $5 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  y un  $zT$  de 0.309, con ello ampliando el camino y posibilidades de los compuestos Semi-Heusler como materiales termoeléctricos con alto rendimiento.

### 1.3.2.2 Propuesta Vidrio-Fonón Cristal-Electrón

Una nueva categoría de materiales fue visualizada por Slack (1995), quién partió del hecho de que para cada material existe un valor definido para su conductividad térmica de red mínima  $\kappa_{min}$ . Definió valores hipotéticos de propiedades conocidas como la conductividad térmica de red  $\kappa_L$ ; movilidad de portadores  $\mu$ ; y valores de masas efectivas  $m^*$ , mismos valores que dichos materiales deberían reunir para asemejarse a un material con el comportamiento vidrio-fonón cristal-electrón (PGEC, *phonon-glass electron-crystal*), es decir, un material en el que el camino libre medio (*mean free path*) de los fonones sea tan corto como sea posible y en donde el camino libre medio de los electrones sean tan largo como sea posible. Además, declara que es posible obtener valores mínimos de conductividades térmicas en cristales que contienen átomos “vibrantes” en su estructura.

### 1.3.2.3 Escuteruditas

La primera prueba de dicho material modelo se encontró en el grupo de la escuterudita, los cuales son representados por aleaciones de antimonio de cobalto (III) ( $\text{CoSb}_3$ ). Su estructura está compuesta por ocho octaedros  $\text{XY}_6$  ( $X = \text{Co, Rh, Ir}$ ;  $Y = \text{P, As, Sb}$ ) con esquinas compartidas. Los octaedros ligados producen un espacio en el centro del grupo, donde el espacio vacío ocupa una posición centrada en el cuerpo de la red cúbica (Sootsman et al., 2009). De forma similar a los

compuestos Semi-Heusler, estos materiales son ideales para la recuperación de calor en el rango de temperatura media (W. Li, Stokes, et al., 2019). El concepto PGEC ha inspirado varios estudios y ha conducido a un incremento significativo de  $zT$  en compuestos enjaulados como la escuterudita. Estos pueden contener átomos de relleno que vibran de forma aleatoria dentro de los espacios sobredimensionados, produciendo vibraciones con una frecuencia característica del átomo invitado. Simultáneamente, los átomos invitados funcionan como dopantes para modificar la concentración de portadores de carga y mejorar el factor de potencia termoeléctrico de la estructura anfitrión (Jana & Biswas, 2018).

## 1.4 Optimización del Rendimiento Termoeléctrico

La naturaleza del problema se comprende mejor cuando consideramos la dependencia de la figura de mérito en dos factores: (1) las propiedades eléctricas del material incorporadas en el factor de potencia termoeléctrico  $S^2\sigma$ , y (2) la degradación debido a la pérdida de calor  $\kappa_L + \kappa_e$  (Bhandari & Rowe, 1995). Un mayor factor de potencia termoeléctrico implica que los dispositivos termoeléctricos pueden generar un mayor voltaje y corriente. En una revisión realizada por Ma et al. (2021) especifican que la mayoría de los TMs en bulto y dispositivos termoeléctricos tienen un  $zT$  alrededor de 1, y la eficiencia de conversión de energía correspondiente es de alrededor del 6%. Además, enfatizan lo siguiente, teóricamente si el  $zT$  alcanza un valor de 3 la eficiencia de conversión de energía entre el calor y la electricidad podría alcanzar el 30%, lo cual exhibe una propuesta atractiva para sistemas prácticos.

A continuación, se describen los principales enfoques utilizados para optimizar el rendimiento de los materiales termoeléctricos (el segundo enfoque será tratado a detalle en la Sección 1.7.1).

- Disminución de la conductividad térmica.
- Optimización de la conductividad eléctrica.

### 1.4.1 Disminución de la Conductividad Térmica

La conductividad térmica de red es suprimida tradicionalmente con arquitecturas jerárquicas donde los defectos a escala atómica (e.g., defectos puntuales), nanoescala (e.g.,

nanoestructuras), y mesoscópica (e.g., fronteras de grano) presentes en la matriz receptora conllevan a una dispersión de fonones con un amplio rango de longitudes de onda. Es importante mencionar que, además de la dispersión de fonones por defectos y nanoestructuras, la dispersión perjudicial de los portadores de carga no se evita por completo (Jana & Biswas, 2018).

En la familia de la escuterudita Z. Y. Liu et al. (2020) describen dos formas principales para reducir  $k_L$  en la escala atómica-molecular de los materiales basados en el  $\text{CoSb}_3$ : formación de aleaciones mediante el dopaje, e introducción de otros átomos en el espacio icosaédrico  $\text{Sb}_{12}$  del  $\text{CoSb}_3$  para crear el llenado de la escuterudita. En referencia a la segunda forma, se ha encontrado que el grado y la cantidad de llenado de una variedad de átomos de relleno difiere, y que existe un límite en esta cantidad. X. Shi et al. (2005) predijeron teóricamente el límite superior de la cantidad de llenado de una serie de átomos de relleno para el llenado de la escuterudita y propusieron una regla de selección simple basada en la electronegatividad para la estabilidad del  $\text{CoSb}_3$ , la cual es  $\chi_{\text{Sb}} - \chi_{\text{R}} > 0.8$ ; en otras palabras, la diferencia de electronegatividad entre el átomo Sb y el átomo de relleno R ( $\text{R}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ) debe ser mayor a 0.8 para formar un compuesto estable de escuterudita llena.

#### *1.4.1.1 Defectos a Escala Atómica*

La creación de zonas de defectos puntuales (ZDPs) es una herramienta de utilidad para la reducción de la conductividad térmica, Kim et al. (2019) aplicaron esta técnica a una matriz de Bismuto-Antimonio-Telurio (BST), obteniendo un  $zT$  de 1.25 a 323 K, mostrando una mejoría del 160% comparado con la matriz BST libre de ZDPs.

La presencia de átomos sustitucionales en la red no solo es efectiva para reducir  $\kappa$ , tal como fue mostrado por Zheng et al. (2019), la conductividad eléctrica también puede ser mejorada. En su estudio, analizaron los efectos del dopado con zinc (Zn) en una matriz MgAgSb. Como resultado, determinaron que el rol sustitucional del Zn en los sitios del Mg,  $\text{Zn}_{\text{Mg}}$ , produjo una  $\kappa_L$  de  $\approx 0.45 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a 473 K.

#### *1.4.1.2 Defectos a Nanoescala*

Se ha propuesto que la disminución en las dimensiones de los TMs puede impulsar el  $zT$  (Cai et al., 2019). Esto fue demostrado por una serie de mediciones realizadas en nanocables de

SiGe donde se comprobó que  $\kappa$  es casi independiente de la longitud en el rango 2-10  $\mu\text{m}$ . Debido a las dimensiones, la conductividad térmica es reducida por el incremento en la dispersión difusa de los fonones ocasionada por las superficies (Smith et al., 2020). Además, ha sido demostrado que el valor de la figura de mérito del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es considerablemente mejorado cuando el material es formado a partir de estructuras con dimensiones nanométricas (Mamur et al., 2018).

Ferrando-Villalba et al. (2020) propusieron superredes de SiGe con mecanismos de dispersión múltiples para reducir el transporte térmico. Se comprobó que bajo ciertas características de espesor el valor de  $\kappa_L$  fue 25% menor que el valor experimental de la aleación de película delgada (i.e., sin la aplicación de superredes).

Así mismo, resultados de estudios teóricos predicen que la conductividad térmica por fonones puede ser reducida significativamente sin la deteriorización de las propiedades de transporte eléctricas mediante la introducción de estructuras especiales (e.g., micro-nano poros) en materiales en bulto (Z.-Y. Liu et al., 2020).

#### *1.4.1.3 Defectos a Escala Mesoscópica*

Wu et al. (2019) realizaron un estudio enfocado en la manipulación de las fuerzas de interacción entre átomos por deformaciones de red a través de dislocaciones en los granos, revelando que esta técnica es particularmente efectiva para minimizar la conductividad térmica de red, logrando una figura de mérito termoeléctrica excepcional en el PbTe igual a 2.6.

Semiconductores PbTe han conducido históricamente los mayores avances termoeléctricos. La conocida figura de mérito,  $zT$ , ha mostrado ser una de las más altas en estos materiales. Sin embargo, la preocupación de su toxicidad obstaculiza sus aplicaciones, en consecuencia, esto ha motivado numerosos esfuerzos para avanzar en su alternativa análoga: el telururo de estaño (SnTe). Para ser tan eficiente, termoeléctricamente, como el PbTe tipo p, los conceptos para la mejora de  $zT$  en el SnTe están centrados en la reducción de la concentración de portadores de carga, la conductividad térmica de red, y la convergencia de bandas de valencia. La sinergia de estas estrategias, incluyendo la estructura de bandas y defectos de ingeniería, ha incrementado el  $zT$  de los TMs basados en SnTe de 0.4 hasta 1.8 (W. Li, Tang, et al., 2019).

### 1.4.2 Optimización de la Conductividad Eléctrica

Un paso esencial para lograr altos valores de  $zT$  en materiales termoeléctricos consiste en regular el número de portadores de carga  $p$  (portadores tipo  $p$ ) y  $n$  (portadores tipo  $n$ ). La relación entre  $p$  o  $n$  (tomando  $n$  como ejemplo),  $S$ ,  $\sigma$ , y  $\kappa$  puede ser descrita con las siguientes expresiones:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (1.3)$$

$$\sigma = ne\mu, \quad (1.4)$$

$$\kappa = D_T C_p \rho = \kappa_e + \kappa_L, \quad (1.5)$$

$$\kappa_e = L\sigma T = ne\mu L T, \quad (1.6)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $e$  es la carga eléctrica,  $h$  es la constante de Planck,  $m^*$  es la masa efectiva de los portadores,  $\mu$  es la movilidad de los portadores,  $D_T$  es la difusividad térmica,  $C_p$  es el calor específico,  $\rho$  es la densidad, y  $L$  es el número de Lorenz (X. L. Shi et al., 2020). Estas ecuaciones indican que  $S$ ,  $\sigma$ , y  $\kappa_e$  deben de ser balanceadas para optimizar el valor de  $zT$  (ver Figura 3). En este sentido, los cálculos basados en los primeros principios son usualmente utilizados para investigar la relación entre el dopado tipo  $p$  o  $n$  y el valor de  $zT$  para distintos materiales termoeléctricos.

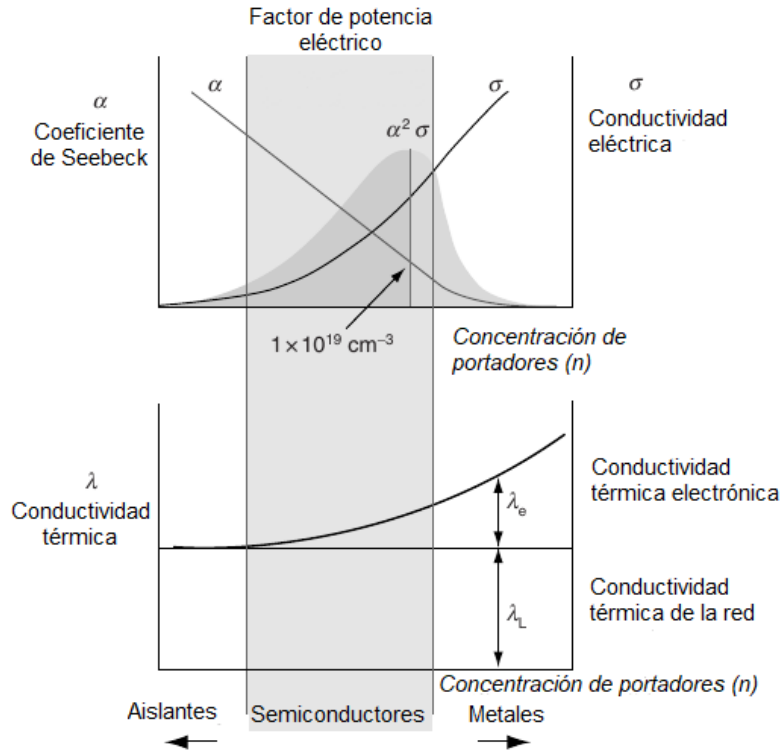


Figura 3. Relación entre  $S$  (representado por  $\alpha$ ),  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  (representada por  $\lambda_e$ ), y  $zT$  [Figura adaptada de Rowe (2006)].

A la fecha, existen algunos estudios sobre los efectos del dopaje y auto dopaje (exhibido por el Sn) en el  $\text{CsSnI}_3$  [T. Liu et al. (2019); Yu et al. (2022)]. Además, aunque en un trabajo actual (M. Lee et al., 2020) se ha aplicado una técnica de ingeniería en la estructura de bandas (modificación del espacio entre las bandas de valencia y conducción) para mejorar la estabilidad del  $\text{CsSnI}_3$  mediante el dopaje  $\text{MI}_3$  ( $M = \text{Sb, Bi}$ ), se debe hacer énfasis en que el efecto de dicha modificación sobre los parámetros termoeléctricos del  $\text{CsSnI}_3$  permanece inexplorado (Haque et al., 2021).

### 1.4.3 Principales Barreras de los Materiales Termoeléctricos

Hasta ahora, se han presentado algunas de las técnicas más utilizadas para suprimir la conductividad térmica de la red. Con esto en mente, y a pesar del desarrollo significativo de los TMs, su aplicación práctica aún enfrenta un gran reto. Excelentes TMs deben poseer un alto coeficiente de Seebeck, una alta conductividad eléctrica y, al mismo tiempo, una baja



conductividad térmica; no obstante, lograr estas características representa un gran reto debido a la interdependencia de  $S$ ,  $\sigma$ , y  $\kappa$  (Cai et al., 2019).

Por un lado, los materiales tradicionales como el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SiGe}$ , y sus aleaciones, cuentan con un coeficiente de Seebeck y conductividad eléctrica favorables, así como la capacidad de operar en un amplio rango de temperaturas (bajas a altas). Por el otro, el rango de temperatura de aplicación de los materiales emergentes presentados es de 400-850 K, esto deja al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y sus aleaciones como los principales compuestos para el rango de temperatura baja. Entonces, ¿Cuáles son las principales barreras para su aplicación como materiales termoeléctricos a gran escala? A continuación, se describen dos.

#### *1.4.3.1 Uso de Elementos Poco Abundantes*

Desafortunadamente, la situación actual sobre nuevos materiales con alto rendimiento termoeléctrico está lejos de ser satisfactoria. Por ejemplo, a la fecha no existen prospectos con alto rendimiento para el rango de temperatura baja (menor a 293 K) que sean capaces de reemplazar a los materiales tradicionales basados en la aleación ternaria de bismuto-antimonio telurio  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ . El principal problema es el alto contenido, y poco abundante, de Te en estos materiales, el cual alcanza el 50%. Al no existir depósitos minerales de telurio en la Tierra, este es extraído como un subproducto en la producción del cobre. Si bien, el consumo de Te en la industria es bajo, de manera similar, y debido a la poca abundancia en la Tierra, el volumen de producción de Te es muy limitado (Dashevsky & Skipidarov, 2019).

#### *1.4.3.2 Alta Toxicidad del Plomo*

La utilización de materiales libres de plomo y la búsqueda de elementos que lo reemplacen se ha convertido en un esfuerzo significativo para los investigadores, no solo en los TMs, sino también en áreas relacionadas al desarrollo de nuevas celdas solares (De Angelis, 2021) y semiconductores en la industria electrónica (Ma et al., 2020). Respecto a sus efectos en la salud, Bradley et al. (1956) condujeron un estudio clave sobre la anomalía de altos niveles de Pb en la sangre por la fabricación de productos con Pb. A la fecha, se ha comprobado que las consecuencias de la exposición al Pb pueden ser fatales y esto limita sus aplicaciones terrestres a gran escala.

## 1.5 Materiales Emergentes

De forma interesante, los haluros perovskita (HP) se identifican por tener una estructura *vidrio-fonón cristal-electrón*, donde el transporte de cargas es tan eficiente como en un buen semiconductor mientras que el transporte de calor es obstruido como en un vidrio (Haque et al., 2020). Estos emergieron como una nueva clase de materiales semiconductores con aplicaciones en una amplia área de la optoelectrónica. Los HP poseen la fórmula química general  $ABX_3$ , donde A es un catión orgánico o inorgánico (metilamonio  $[CH_3NH_3]$ , cesio  $[Cs]$ ), B un catión metálico (Pb, Sn), y X un anión haluro (cloro  $[Cl]$ , bromo  $[Br]$ , yodo  $[I]$ ), en la Figura 4 se observan las posiciones de los átomos de la celda unitaria. En los años iniciales, la comunidad de investigación de los HP se enfocó en entender solamente el comportamiento del transporte de cargas en estos materiales. Recientemente, los HP han comenzado a ganar interés como dispositivos de conversión de energía más allá de las celdas solares.

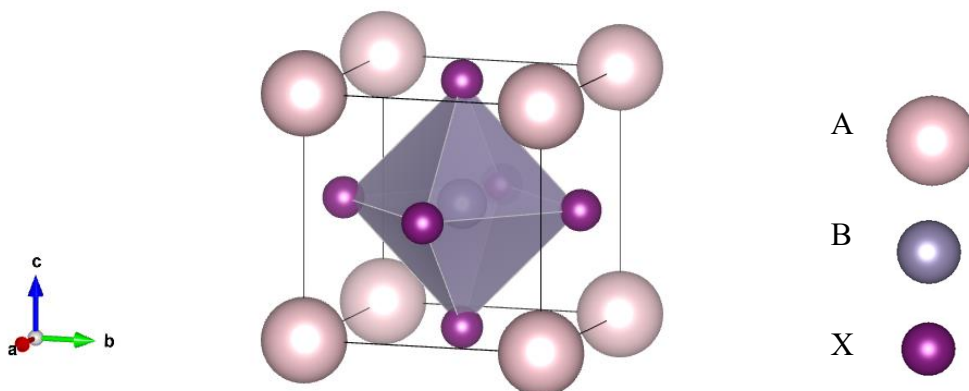


Figura 4. Modelo estructural  $ABX_3$  de un haluro perovskita [Figura creada con VESTA 3 (2011)].

Chung et al. (2012) desarrollaron un estudio fundamental en la comprensión de los cambios de fase exhibidos por el  $CsSnI_3$ , este presenta cuatro fases en el rango de temperatura 300-500 K: a 300 K existen dos fases identificadas como B- $\gamma$   $CsSnI_3$  (fase negra gamma con estructura ortorrómbica) y Y-  $CsSnI_3$  (fase amarilla con estructura ortorrómbica); al exponerse a una temperatura mayor a 425 K la fase Y-  $CsSnI_3$  se transforma en B- $\alpha$   $CsSnI_3$  (fase negra alfa con estructura cúbica), la cual, al enfriarse a 426 K, adopta una estructura tetragonal B- $\beta$   $CsSnI_3$  (fase

negra beta); y, finalmente, adopta la estructura B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub> a 351 K. Las fases negras B- $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  son deseables debido a sus propiedades semiconductoras, en contraste con la fase amarilla.

La posibilidad de intercambio de los iones AB crea una rama de materiales termoeléctricos híbridos orgánicos-inorgánicos, y totalmente inorgánicos, los cuales han obtenido interés significativo por los investigadores debido a su relativo bajo costo de manufactura, facilidad de fabricación, y la posibilidad de desarrollar módulos termoeléctricos flexibles (Pandey et al., 2019). El primero de estos estudios fue desarrollado por He & Galli (2014) al estudiar MAAl<sub>3</sub> (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>, A = Pb, Sn) para aplicaciones termoeléctricas y descubrieron que es posible tener un  $zT$  en el rango de 1-2 mediante la ingeniería de superredes de HP híbridos con concentraciones de carga del orden de  $\approx 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. Su estudio sugiere que estos perovskitas podrían poseer una gran movilidad de portadores debido a pequeñas masas efectivas y a una débil interacción portador-fonón. Estos materiales tienen un alto coeficiente de Seebeck y bajas conductividades térmicas, lo cual los hace candidatos ideales para la recuperación de energía termoeléctrica, sin embargo, su conductividad eléctrica necesita ser mejorada.

En los haluros perovskita totalmente inorgánicos (HPTIs) se han logrado avances en la mejora de su rendimiento termoeléctrico, Lee et al. (2017) reportaron conductividades térmicas de red ultra bajas en nanocables de HPTIs compuestos de yoduro de cesio plomo (CsPbI<sub>3</sub>,  $0.45 \pm 0.05$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), bromuro de cesio plomo (CsPbBr<sub>3</sub>,  $0.42 \pm 0.04$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), y yoduro de cesio estaño (CsSnI<sub>3</sub>,  $0.38 \pm 0.04$  W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), quienes atribuyeron los valores ultra bajos a un mecanismo vibratorio grupal, donde la fuerte dispersión de fonones ópticos-acústicos<sup>1</sup> son impulsados por una mezcla de movimientos colectivos 0D/1D/2D. Extraordinariamente, el CsSnI<sub>3</sub> poseía una combinación inusual de conductividad térmica ultra baja, moderada conductividad eléctrica (282 S cm<sup>-1</sup>), y alta movilidad de huecos (394 S cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Los valores para el factor de potencia termoeléctrico y  $zT$  de la muestra CsSnI<sub>3</sub> sintetizada, antes de cualquier intento de optimización, fueron  $186 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  y 0.11 a 320 K, respectivamente.

Recientemente Haque et al. (2020) realizaron una revisión sobre los HP donde se abordan el transporte térmico y su papel como prospectos para la termoelectricidad, destacando que el entendimiento del comportamiento térmico de los HP está aún en su infancia, así mismo, comentan que se están realizando progresos significativos en términos de comprender la naturaleza y

---

<sup>1</sup> Los términos *óptico* y *acústico* hacen referencia al tipo de vibración (longitud de onda y frecuencia) característico de los átomos en la red cristalina.

características de los fonones. La ultra baja conductividad térmica de los HP proviene de la baja velocidad de grupo y tiempos de vida cortos de sus fonones. Su intrínseca baja  $\kappa$  y elevado coeficiente de Seebeck a temperatura ambiente son propiedades prometedoras, pero su baja conductividad eléctrica ha obstruido el progreso termoeléctrico de los HP. Por ello, su rendimiento termoeléctrico presente es significativamente bajo en comparación con el estado del arte de los materiales termoeléctricos inorgánicos tradicionales como el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , sulfuro de cobre II ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), seleniuro de estaño ( $\text{SnSe}$ ), y calcógenos de plomo donde el valor de  $zT$  es, generalmente, mayor a 1.

Mientras que trabajos teóricos actuales [Jong et al. (2021); Singh et al. (2021)] predicen a los HP como TMs prometedores, la baja conductividad eléctrica, de los relativamente estables HP basados en Pb, representa una gran barrera para su aplicación, los cuales necesitan esfuerzos significativos para superarla. Igualmente, se deben considerar sus implicaciones en la salud debido al uso de Pb. Por otro lado, perovskitas basados en Sn exhiben una conductividad eléctrica razonable, pero su inestabilidad debido a su naturaleza reactiva con el aire limita su rendimiento. A pesar de que su aplicación en el dominio de la conversión de energía solar ha sido un tema polémico en la década pasada, durante la cual se han realizado muchos avances, la investigación en el área termoeléctrica para esta clase de materiales es, sin embargo, escasa, y se deben sobrellevar retos significativos antes de que un  $zT$  considerable pueda ser logrado.

## 1.6 Haluros Perovskita Totalmente Inorgánicos: Características y Obstáculos

Las características con mayor importancia para el uso de los HPTIs como materiales termoeléctricos son las siguientes:

1. Baja conductividad térmica debido a su comportamiento PGEC.
2. Rango de aplicación de baja a media temperatura 300-700 K.
3. Libres de elementos tóxicos y poco abundantes.
4. Creación de dispositivos híbridos, fotovoltaicos-termoeléctricos, para el aprovechamiento integral de la radiación electromagnética visible y térmica.

Y, sus principales obstáculos son:

1. Su baja conductividad eléctrica ha conducido a un  $zT$  máximo de 0.15 en el  $\text{CsSnI}_3$  a 550 K (Xie et al., 2020).

2. Problemas con el rendimiento termoeléctrico debido a la inestabilidad de los HPTIs, basados en Sn, al reaccionar con el aire. Además, los estudios de los HPTIs en el área termoeléctrica son escasos (Haque et al., 2020).

Qian et al. (2020) lograron mejorías en el rendimiento de los HPTIs. Por un lado, fueron capaces de obtener un aumento en el valor  $zT$  del compuesto  $\text{CsSn}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{I}_3$  en un orden de magnitud diez veces mayor comparado con el del yoduro de metilamonio plomo ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PBI}_3$ ), dicho valor fue de 0.123 a 473 K. Y, por el otro, descubrieron que bajo el dopado con Ge la fase perovskita (B- $\gamma$   $\text{CsSnI}_3$ ) se mantenía sin convertirse en una fase no perovskita ( $\delta$ - $\text{CsSnI}_3$ ), la cual es susceptible a una rápida oxidación hacia  $\text{Cs}_2\text{SnI}_6$  (perovskita doble). Es importante notar que solo la fase B- $\gamma$  es apropiada para aplicaciones fotovoltaicas y electrónicas (M. Lee et al., 2020), así como para aplicaciones termoeléctricas, debido a que la formación de perovskitas dobles obstruye el transporte de portadores de carga en el material (Haque et al., 2021).

En un estudio novedoso Jong et al. (2021) analizaron el rendimiento termoeléctrico de tres compuestos HPTIs basados en cálculos *ab initio*<sup>2</sup>, donde predicen un interesante  $zT$  de 0.28 para el  $\text{CsSnI}_3$  a 700 K, en completa relación con el máximo valor experimental reportado de 0.15 a 550 K (Xie et al., 2020). Demostrando con ello la utilidad de los cálculos computacionales para la predicción de propiedades termoeléctricas de los HPTIs.

## 1.7 Diseño de Materiales Termoeléctricos

Uno de los principales problemas es que el estudio experimental de múltiples compuestos puede representar un gran reto y una tarea costosa sin resultados seguros. Por lo tanto, tener herramientas teóricas para investigar diferentes materiales termoeléctricos y aplicarles ideas de optimización se ha convertido en un tema cada vez más importante. El acercamiento teórico puede ser dividido en dos etapas. La primera determina las propiedades electrónicas, mientras que la segunda estima la conductividad térmica de la red. En ambos casos, los datos iniciales son obtenidos mediante cálculos *ab initio* (Naydenov, 2019).

---

2 Los cálculos *ab initio* (del latín, *desde el principio*) son cálculos basados en leyes fundamentales de la física. Estos consideran únicamente la interacción de Coulomb entre todos los electrones, sujetos al principio de exclusión de Pauli, y núcleos para la obtención de orbitales atómicos (Maréchal, 2007).

Dado que los HPTIs representan una categoría de compuestos emergentes y poco estudiados en el área termoeléctrica, su estudio puede ser ampliado y acelerado con el uso de programas computacionales. Si bien es cierto que su estructura química y la amplia posibilidad de crear múltiples compuestos incrementa la complejidad de su análisis, por otra parte, los métodos teóricos pueden ser implementados para contrarrestar esta complejidad al investigar elementos que puedan mejorar la baja conductividad eléctrica presentada hasta hoy.

## **1.8 Programa Para Realizar Cálculos Desde los Primeros Principios**

El programa para determinar las propiedades de los materiales desde los primeros principios es Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) (Clark et al., 2005). CASTEP es un código basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT, *density functional theory*), la cual se describirá en el siguiente capítulo, la DFT puede simular un amplio rango de propiedades de los materiales, entre las cuales se incluyen: su energía, estructura atómica, propiedades electrónicas, y vibratorias.

### **1.8.1 Programa Para Determinar los Coeficientes de Transporte**

Los coeficientes de transporte  $S$ ,  $\sigma$ , y  $\kappa_e$  se obtienen con un código que da solución a la ecuación de transporte de Boltzmann (BTE, *Boltzmann transport equation*). Uno de los métodos computacionales más utilizados para resolver este tipo de ecuaciones es implementado por el programa BoltzTraP2 (Madsen et al., 2018) donde los coeficientes de transporte termoeléctrico son obtenidos bajo la aproximación del tiempo de relajación (CRTA, *constant relaxation time approximation*) (i.e., en función del tiempo de relajación de los portadores de carga). La información de entrada para BoltzTraP2 es la densidad de estados (DOS, *density of states*) de los portadores de carga, la cual es determinada con CASTEP.



# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

To love practice without theory is like the sailor who boards ship without rudder and compass and is forever uncertain where he may cast.

Leonardo da Vinci, *Notebook 1*, c. 1490

### 2.1 Teoría del Funcional de la Densidad

El campo de la física clásica experimentó un cambio radical al finalizar el primer cuarto del siglo XX, en esta época se desarrollaron nuevas teorías e interpretaciones concernientes a la descripción de los átomos y sus constituyentes elementales. Estas nuevas ideas crearon el campo de estudio que hoy conocemos como mecánica cuántica. Si bien, los problemas para describir ciertos fenómenos físicos (e.g., radiación de cuerpo negro en el año 1900) con la implementación de las leyes clásicas se hicieron evidentes años antes, y aunque fueron atacados por los físicos pioneros de su época (Max Planck, Albert Einstein, y Niels Bohr, por mencionar algunos), se requirió de una serie de experimentos y aportaciones, de no pocos hombres, para culminar con la nueva gran teoría.

A la par, la base de la teoría del funcional de la densidad, o DFT, era desarrollada por Llewellyn Thomas y Douglas Hartree, estudiantes de doctorado dirigidos por Ralph H. Fowler. Fue en el trabajo de Thomas donde el concepto de *densidad electrónica* (Thomas, 1925), del cual hablaremos a continuación, tomaba forma (Sottile & Reining, 2022). Es importante mencionar que la nueva e intrincada visión de Luis de Broglie sobre la dualidad onda-partícula de la materia (la longitud de onda de una partícula es inversamente proporcional a su momento), permitió a Erwin Schrödinger formular su ecuación: la *función de onda*, quien, aplicando el concepto de conservación de la energía a un electrón con propiedades ondulatorias, estableció el inicio de un nuevo campo de la física.



### 2.1.1 Densidad Electrónica

La DFT constituye un acercamiento teórico para encontrar soluciones a la ecuación fundamental que describe el comportamiento cuántico de átomos y electrones: la ecuación de Schrödinger, en términos de valores prácticos. Sin embargo, debido a la complejidad matemática originada por la interacción de muchos *cuerpos* (interacciones tipo átomo-átomo, átomo-electrón y electrón-electrón) la solución exacta de la ecuación de Schrödinger es imposible de resolver con la capacidad computacional actual. Dicho lo anterior, es posible que en alguna ocasión haya visto una de las formas más simples de representar la ecuación de Schrödinger,  $H\Psi = E\Psi$ , para entenderla mejor es importante conocer qué representa cada cantidad. El operador  $H$  se conoce como Hamiltoniano y su forma dependerá del sistema bajo análisis (e.g., una partícula libre, una partícula en una caja, etc.), el Hamiltoniano de un sistema describe su energía total (i.e., energía cinética y potencial). Debido al concepto de cuantización energética, es evidente que  $E$  (energía total del sistema) no puede tomar cualquier valor, de esta forma la función de onda  $\psi$  representa un juego de soluciones, o eigenestados<sup>3</sup>, que satisfacen la ecuación.

En cuanto a la interacción de muchos cuerpos, es más claro si imaginamos que deseamos conocer las propiedades de un sistema compuesto por  $M$  átomos y  $N$  electrones (e.g., celda unitaria del B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub> con  $M = 20$  y  $N = 1056$ ), para ello es necesario encontrar soluciones  $\psi$  que satisfagan la siguiente ecuación, con la finalidad de obtener el valor de la energía total del sistema  $E$ ,

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi . \quad (2.1)$$

Donde  $m$  es la masa del electrón,  $\hbar$  es la constante de Planck reducida  $\hbar = h/2\pi$ , y los tres términos en corchetes corresponden a, en orden, la energía cinética de cada electrón, la interacción energética entre cada electrón y el total de núcleos atómicos (energía potencial), y la interacción energética entre diferentes electrones. En este sentido,  $\psi$  es la función de onda electrónica independiente del tiempo y función de las coordenadas espaciales de cada electrón  $N$ , entonces

---

<sup>3</sup> La derivación proviene de *eigenvalor* o valor característico, del alemán: *Eigenwert*, “*eigen*” significa “propio”; “*wert*” significa “valor” (Kreyszig, 2003) (e.g., *eigenestado* o estado característico).

$\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_N)$  donde  $\mathbf{r}_N$  representa un vector con las coordenadas espaciales de cada electrón, y  $E$  es la energía del estado fundamental de los electrones (Sholl & Steckel, 2009). Dado que cada electrón se describe con tres coordenadas espaciales ¡la función de onda completa es una función de 3168 dimensiones espaciales (variables)!, es decir, tres dimensiones por cada uno de los 1056 electrones que describen la celda unitaria.

Aunque resolver la ecuación de Schrödinger podría ser visto como el problema esencial de la mecánica cuántica, es importante entender que la función de onda para un juego particular de coordenadas no puede ser observada directamente (i.e., las soluciones de la ecuación de onda de Schrödinger relacionan la energía de un electrón en “órbita” con sus propiedades ondulatorias, la función de onda no tiene significado físico (Cima, 2022)). La cantidad que puede ser medida (en principio) es la probabilidad de que  $N$  electrones se encuentren en un juego de coordenadas particulares  $r_1, \dots, r_N$ . Una cantidad estrechamente relacionada es la *densidad de electrones* en una posición particular en el espacio,  $n(r)$ , esta puede ser descrita en términos del producto de las funciones de onda (compleja y compleja conjugada) individuales de cada electrón como:

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)\psi_i^*(r)|. \quad (2.2)$$

La idea de esta discusión, de acuerdo con Sholl & Steckel, es que la densidad electrónica,  $n(r)$ , la cual es función de solo tres coordenadas, contiene una gran cantidad de información que es físicamente observable (medible) proveniente de la solución completa a la ecuación de Schrödinger, la cual es función de  $3N$  coordenadas (matemáticamente imposible de resolver con exactitud), el número dos en la Ecuación (2.2) considera el número de electrones máximos que pueden ocupar un orbital, de acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli.

### 2.1.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

Con el objetivo de conocer las propiedades y determinar el estado de mínima energía de un gas de electrones que interactúan en un potencial externo (potenciales atómicos), la DFT fue desarrollada por Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964) y por Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Esta teoría se basa completamente en dos teoremas matemáticos fundamentales y en la derivación de

un juego de ecuaciones. El primer teorema, comprobado por Hohenberg y Kohn, es: *El estado de mínima energía de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica.*

Este teorema establece que existe una relación uno a uno entre la función de onda del estado fundamental,  $\psi$ , y la densidad electrónica de dicho estado  $n$ . Y, ¿por qué este resultado es importante?, implica que podemos pensar en resolver la ecuación de Schrödinger al encontrar una función de tres variables espaciales,  $n(r)$ , en lugar de una función de  $3N$  variables,  $\psi = \psi(r_1, \dots, r_N)$ . Donde, “resolver la ecuación de Schrödinger” implica encontrar el estado de mínima energía  $E$ , y con ello describir el comportamiento dinámico del sistema y todas las variables (propiedades) deseables de dicho sistema (e.g., propiedades electrónicas y térmicas).

Finalmente, Kohn y Sham mostraron que es posible encontrar la densidad electrónica,  $n(r)$ , al expresarla de tal forma que involucre resolver un juego de ecuaciones en la que cada ecuación considera un único electrón. Las ecuaciones de Kohn-Sham tienen la forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (2.3)$$

El primer término corresponde a la energía cinética del electrón en consideración, y los últimos tres términos en corchetes se pueden igualar a  $V_{eff}(r)$ , conocido como el potencial de Kohn-Sham.

$$V_{eff}(r) = V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r), \quad (2.4)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(r)}, \quad (2.5)$$

el primer término en la Ecuación (2.5) corresponde al potencial externo, similar al segundo término en la Ecuación (2.1), el segundo describe la repulsión electrón-electrón de Coulomb conocido como potencial de Hartree, finalmente un funcional de intercambio-correlación ( $E_{XC}[n]$ ), el cual corresponde a una derivada funcional de la energía respecto a la densidad electrónica, este término involucra correcciones al potencial efectivo debido a la consideración de las ecuaciones de Kohn-Sham, mismas que están basadas en un *sistema auxiliar* de partículas que no interactúan, realmente cada electrón interactúa con el mismo (Sholl & Steckel, 2009).

### 2.1.3 Problema Autoconsistente

Los términos en la Ecuación (2.3) que se desconocen son los potenciales de Hartree e intercambio y correlación, para determinarlos es necesario conocer la densidad electrónica,  $n(r)$ , ¡la cual, en principio, es el valor que estamos buscando!, de acuerdo con la Ecuación (2.2), para determinar  $n(r)$  es necesario conocer las funciones de onda de cada electrón, y para encontrar las funciones de onda es necesario resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, para romper el círculo es necesario resolver el problema de forma autoconsistente, en la Figura 5 se muestra el proceso iterativo necesario.

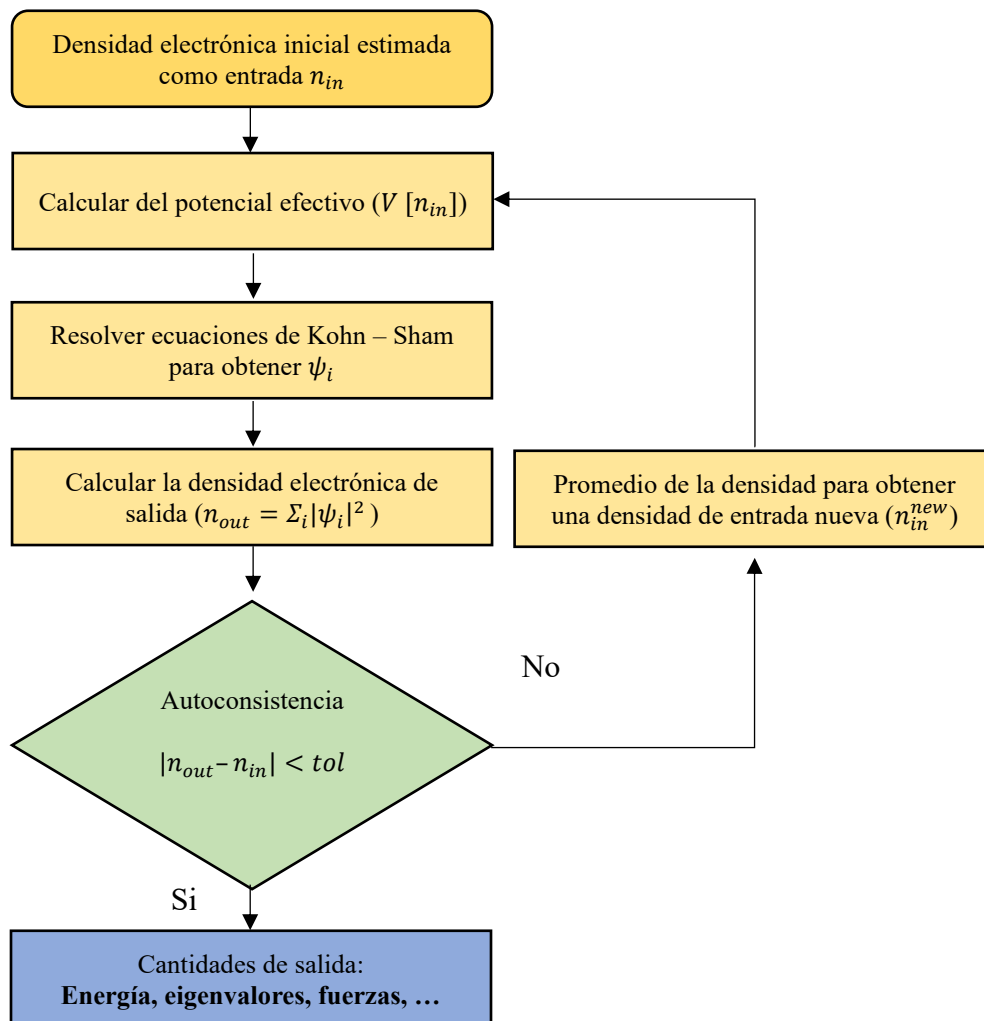


Figura 5. Diagrama de autoconsistencia de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Debido a que el objetivo de este trabajo difiere de dar una explicación detallada de la DFT, en las referencias aquí abordadas el lector interesado podrá profundizar este tema con mayor detalle de lo que el autor puede proporcionar.

## 2.2 Conceptos Básicos de la Teoría de Bandas

La solución de las ecuaciones de Kohn-Sham permite obtener información sobre los valores energéticos discretos de los electrones en un sistema físico real. Naydenov (2019) describe que estos niveles energéticos, asociados a eigenenergías, son obtenidos de un juego de puntos  $k$ , los cuales representan posiciones en la zona de Brillouin (BZ, *Brillouin zone*) donde las ecuaciones de Kohn-Sham son resueltas. En esta sección se describirán algunos conceptos básicos de la teoría de bandas, incluyendo el vector de onda  $\mathbf{k}$ , celda unitaria recíproca, y BZ.

### 2.2.1 El Electrón Como Partícula Libre y Confinada en un Pozo de Potencial Infinito

Existen ejemplos idealizados para los cuales la ecuación de Schrödinger puede resolverse de forma sencilla, uno de estos ejemplos lo representa la caracterización cuántica de una partícula libre (e.g., un electrón), confinada a un movimiento en la dirección  $+x$ , Hummel (2011b) muestra que en tal situación la ecuación se simplifica a,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0, \quad (2.6)$$

la expresión anterior es una ecuación diferencial homogénea de segundo orden con soluciones de la forma  $\psi = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$ , y en la cual el coeficiente que acompaña al segundo término  $\psi$  en la Ecuación (2.6) se puede igualar a una constante arbitraria  $\alpha^2$  como sigue,

$$\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \frac{p^2}{2m}} = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda} = k. \quad (2.7)$$

Resolviendo para la energía del electrón libre  $E$ ,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.8)$$

De la Ecuación (2.7) podemos concluir que la variable  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  es proporcional al momento  $p$ , ya que el momento,  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ , es un vector entonces  $\mathbf{k}$  también lo es. Además, como  $\mathbf{k}$  es inversamente proporcional a la longitud de onda, también se le conoce como **vector de onda  $\mathbf{k}$** , el vector  $\mathbf{k}$  describe las propiedades ondulatorias del electrón. Este ejemplo simple manifiesta la relación parabólica entre la energía y el vector de onda  $\mathbf{k}$  del electrón (ver Figura 6).

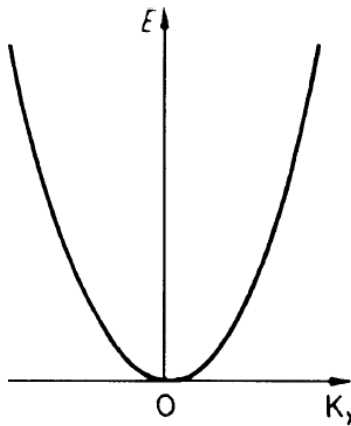


Figura 6. Energía del electrón contra el vector de onda  $k_x$  para los electrones libres [Figurada tomada de Hummel (2011d)].

Para el ejemplo anterior, es claro que los valores de  $E$  no están cuantizados y el electrón “libre” tiene permitido tomar cualquier valor continuo, este no es el caso para los electrones que se encuentran en una red cristalina, los cuales solo pueden ocupar valores discretos definidos por el potencial periódico de los átomos en la red, no obstante, la relación parabólica sigue siendo la misma. En tal caso, se considera un segundo ejemplo llamado “la partícula en un pozo de potencial infinito,” el cual arroja información de mucha utilidad ya que la solución a la ecuación de Schrödinger de este ejemplo permite que la partícula solo tome ciertos valores energéticos, de ahí el término *cuantización energética* o valores cuantizados. Se hace notar que el desarrollo de la ecuación de Schrödinger para la partícula en un pozo de potencial (o en una caja 1-D) puede ser

encontrado fácilmente en la literatura<sup>4</sup>, aquí se presenta únicamente el resultado de  $E$  y sus implicaciones matemáticas,

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad k = n \frac{\pi}{a}. \quad (2.9)$$

Dos de los principales resultados de la ecuación anterior consisten en:

- 1)  $E$  solo puede tomar valores condicionados por  $n$  y,
- 2) La relación entre  $E$  y  $k$  es periódica en cada valor  $n \cdot \pi/a$ , donde  $a$  representa el valor de la constante de red (dimensión de la celda unitaria) en la dirección  $x$ .

Finalmente, cuando se analiza el comportamiento del electrón en un potencial periódico de un cristal, se obtiene una relación entre  $E$  y  $k$  como se muestra en la Figura 7,

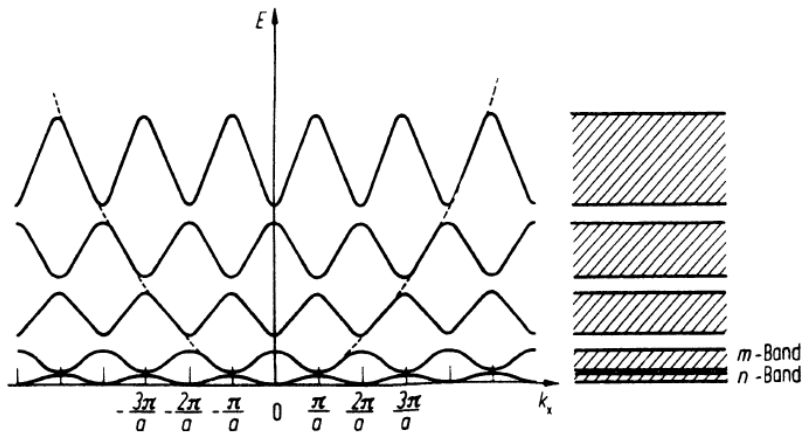


Figura 7. Representación de los valores energéticos  $E$  permitidos y periodicidad del vector de onda  $k$  [Figurada tomada de Hummel (2011b)].

donde los valores energéticos permitidos se denominan bandas y aquellos no permitidos se conocen como espacios entre bandas o **band gaps**.

<sup>4</sup> Rolf E. Hummel, "Solution of the Schrödinger Equation for Four Specific Problems," en *Electronic Properties of Materials*, (New York: Springer, 2011), 21; Robert F. Pierret, "Elements of Quantum Mechanics," en *Advanced Semiconductor Fundamentals*, (Upper Saddle River: Pearson Education, Inc., 2003a), 35.

## 2.2.2 Estructura de Bandas

De la sección anterior, es posible concluir que al partir de las propiedades ondulatorias del electrón se derivan una serie de condiciones, principalmente relacionadas a sus niveles energéticos, que se deben considerar para tener una mejor comprensión de su comportamiento en una red cristalina. Ahora se analizará el caso de un semiconductor (e.g., un material termoeléctrico) y su estructura de bandas característica.

### 2.2.2.1 Semiconductores

Un semiconductor se caracteriza, principalmente, por tener un *band gap* (diferencial de energía  $E_g$ ) entre las bandas de valencia y conducción en el rango  $0 < E_g \leq 4$  eV (Askeland et al., 2011), además de poseer una banda de valencia completamente llena (ocupada por electrones) y una banda de conducción completamente vacía a 0 K.

Si se analiza un átomo de un elemento semiconductor (e.g., el Si), el cual se encuentre de cierta forma completamente aislado, se llegaría a la conclusión que la energía de sus electrones corresponde a niveles discretos y bien definidos. Sin embargo, en la realidad los dispositivos de interés están compuesto por millones de átomos enlazados los cuales originan la estructura de una red cristalina en tres dimensiones, además, se sabe que el **principio de exclusión de Pauli** impide que más de dos electrones, con espín opuesto, ocupen un mismo nivel energético, u orbital. ¿Qué pasa con los orbitales atómicos cuando dos átomos se acercan lo suficiente para formar un enlace?, esto describe en la Figura 8 y es debido al traslape de bandas descrito por el concepto de hibridación molecular.



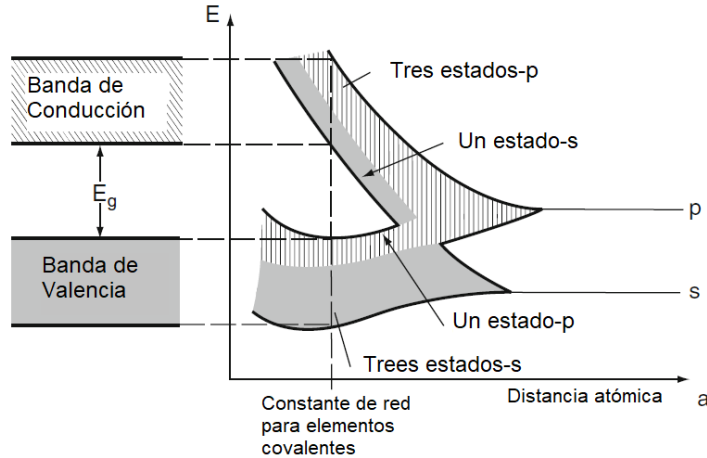


Figura 8. Niveles energéticos discretos  $s$  y  $p$ , ensanchamiento hacia bandas, y traslape de bandas con la disminución de la distancia atómica para elementos covalentes [Figura adaptada de Hummel (2011b)].

El ensanchamiento de los estados  $s$  y  $p$  genera dos bandas con niveles de energía permitidos para ser ocupados por electrones, a la banda completamente llena se le conoce como **banda de valencia** y a la banda, con mayor energía, susceptible de ser alcanzada por electrones “energizados” recibe el nombre de **banda de conducción**. La hibridación de los orbitales  $sp^3$  permite el alojamiento de 8 electrones ( $s = 2, p = 6$ ). Por lo tanto, la banda de valencia puede contener  $4N$  electrones, donde  $N$  es el número de átomos, puesto que los elementos semiconductores intrínsecos (por naturaleza) corresponden al grupo IV de la tabla periódica (i.e., cuentan con 4 electrones de valencia) representan la base para la formación de compuestos semiconductores con una banda de valencia completamente llena (Hummel, 2011d).

### 2.2.3 Celda Unitaria Recíproca

Los conceptos de **celda unitaria recíproca** y **espacio recíproco** representan un reto de percepción espacial, ya que nos trasladan a un espacio diferente al que estamos acostumbrados a experimentar, el espacio real, o **espacio  $R$** , mismo en el cual definimos las posiciones atómicas de una celda unitaria en función de tres coordenadas espaciales y donde ocurren los eventos que experimentamos con nuestros sentidos día a día. A pesar de lo anterior, su comprensión es de vital importancia y el tiempo invertido en su análisis resultará en beneficios durante el estudio de las propiedades electrónicas y térmicas de los TMs.

Recordará que, durante el análisis de la función de onda del electrón como partícula libre, se derivó, a partir de la Ecuación (2.6), el valor conocido como vector de onda  $\mathbf{k}$ , mismo vector que tiene unidades de longitud recíprocas a la *longitud de una onda*,  $\lambda^{-1}$ , se mencionó también que este vector es proporcional al vector descrito por el momento de una partícula en la física clásica (i.e.,  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ). Concluyendo con ello, que el vector de onda  $\mathbf{k}$  está relacionado con el momento de un electrón con propiedades ondulatorias bajo el análisis de la mecánica cuántica, de esta forma se puede relacionar el momento y energía de un electrón de la siguiente forma,

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{h}{2\pi} = \hbar\mathbf{k}, \quad E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}. \quad (2.10)$$

Ahora, consideremos que la forma de representar la posición de un punto en una celda unitaria de un cristal consiste en formar un vector  $\mathbf{r}$  mediante la combinación de tres **vectores base** en el **espacio R**,

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}, \quad (2.11)$$

estos vectores base son representados por  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ , y  $\mathbf{c}$ , donde sus longitudes se definen como a, b, y c, respectivamente. Las coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  son llamadas **coordenadas fraccionales** y tienen un valor  $\pm 1$ . Para definir la **celda unitaria recíproca** partimos de los vectores base de una celda unitaria que describa un compuesto de nuestro interés en el **espacio R**. Tomemos como ejemplo una celda unitaria ortorrómbica (ver Figura 9) donde  $a \neq b \neq c$  y por convención  $a < b < c$  (Setyawan & Curtarolo, 2010), con ángulos correspondientes  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  los cuales se definen como los ángulos entre cada par de vectores base  $\mathbf{b}:\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{c}:\mathbf{a}$ , y  $\mathbf{a}:\mathbf{b}$ , respectivamente.

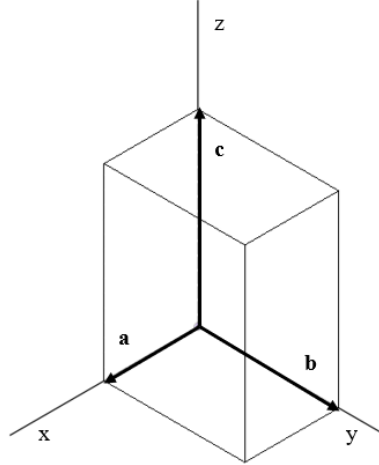


Figura 9. Vectores base de una celda ortorrómbica ubicados en el espacio R.

Sean los vectores base,

$$\mathbf{a} = u_1 \hat{i}_x + v_1 \hat{i}_y + w_1 \hat{i}_z, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{b} = u_2 \hat{i}_x + v_2 \hat{i}_y + w_2 \hat{i}_z, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{c} = u_3 \hat{i}_x + v_3 \hat{i}_y + w_3 \hat{i}_z, \quad (2.14)$$

donde  $u, v, w$  representan coeficientes numéricos arbitrarios que describen las dimensiones de la celda unitaria, y las expresiones  $\hat{i}_{x,y,z}$  son vectores unitarios sobre los ejes  $x, y, z$ , respectivamente.

De esta forma,

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} = a, \quad (2.15)$$

$$|\mathbf{b}| = \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2} = b, \quad (2.16)$$

$$|\mathbf{c}| = \sqrt{u_3^2 + v_3^2 + w_3^2} = c, \quad (2.17)$$

debido a que los vectores  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  son ortogonales (perpendiculares entre sí), sus módulos se limitan a los valores de  $u, v, w$ , respectivamente ( $|\mathbf{a}| = \sqrt{u_1^2 + 0 + 0} = u_1 = a$ ). Entonces, los vectores base de la **celda unitaria recíproca** se definen como

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \mathbf{b} \times \mathbf{c}, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \mathbf{a} \times \mathbf{b}. \quad (2.20)$$

Dichos vectores tienen una dirección normal a cada uno de los planos de la celda unitaria (definidos por el producto cruz de la combinación de sus vectores base) y están normalizados con el recíproco del volumen de la celda unitaria  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  y un factor multiplicativo  $2\pi$  (Dove, 2002), en la Figura 10 se muestra como ejemplo la dirección de  $\mathbf{a}^*$  normal al plano  $\mathbf{bc}$ .

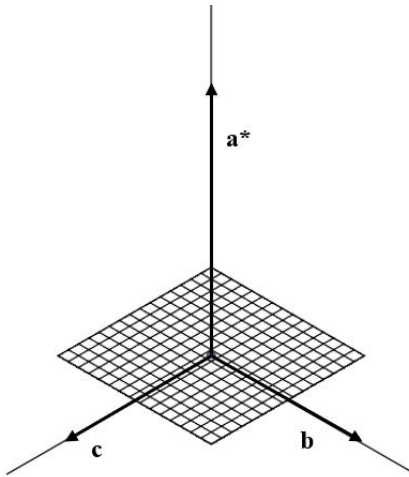


Figura 10. Plano formado por  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$  con un vector normal  $\mathbf{a}^*$ .

Al espacio que contiene la **celda unitaria recíproca** se le conoce como **espacio recíproco** o **espacio  $k$**  y este contiene información de suma importancia que puede ser utilizada para la determinación de los niveles energéticos que los electrones en un sólido pueden ocupar, esto se puede intuir de la Ecuación (2.9). Así mismo, dentro de un espacio con unidades de longitud recíprocas es posible representar el vector de onda  $\mathbf{k}$ , el cual tiene unidades equivalentes, sin la necesidad de realizar transformaciones de cualquier tipo.

#### 2.2.4 Zona de Brillouin

Los nuevos vectores base recíprocos  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ , derivados a partir de los vectores base de la celda unitaria ortorrómbica real, constituyen los vectores base de la nueva **celda unitaria recíproca**. Al realizar las operaciones correspondientes para expresar los vectores recíprocos en términos de sus componentes  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  (espacio  $k$ ) obtenemos las siguientes expresiones,

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{u_1} \hat{k}_x + 0 + 0, \quad (2.21)$$

$$\mathbf{b}^* = 0 + \frac{2\pi}{v_2} \hat{k}_y + 0, \quad (2.22)$$

$$\mathbf{c}^* = 0 + 0 + \frac{2\pi}{w_3} \hat{k}_z, \quad (2.23)$$

y en la Figura 11b se muestran los vectores de la **celda unitaria recíproca** y el espacio 3-D denominado **zona de Brillouin**, el cual tiene puntos de alta (gran) simetría. La elección de este volumen (espacio) es arbitraria, pero existe una construcción que es particularmente útil, la cual es llamada **construcción de Brillouin** (por ello el nombre zona de Brillouin). Esta construcción se basa en el hecho de que el origen de la celda unitaria recíproca y los puntos más cercanos de la red recíproca son equivalentes, por ello, es muy probable que exista una condición especial asociada con los puntos a la mitad de camino entre ellos (Dove, 2002), esto es similar a la construcción de una celda de Wigner-Seitz (Hummel, 2011c) a partir de la celda unitaria en el espacio real. Los puntos de alta simetría se identifican con una letra característica y en la Tabla 1 se pueden observar las componentes de los puntos  $k$ .

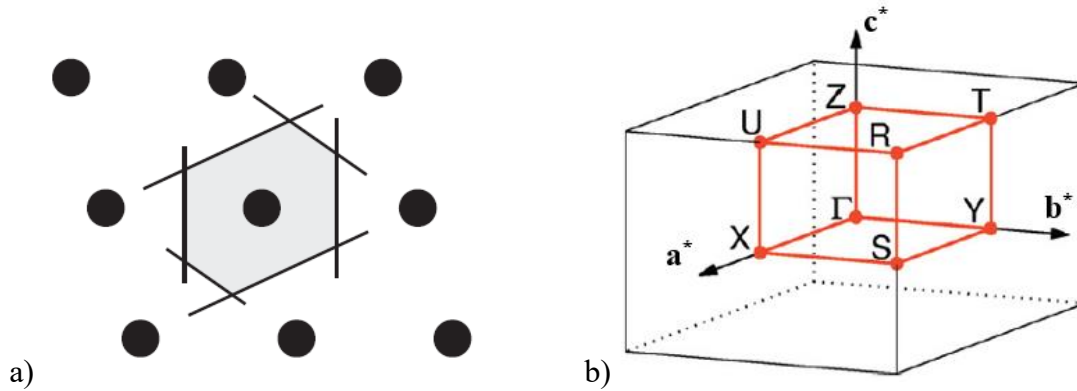


Figura 11. a) Construcción 2-D de la BZ [Figura tomada de Dove (2002)], y b) BZ en 3-D de una celda unitaria ortorrómbica simple. Ruta  $\Gamma$ -X-S-Y- $\Gamma$ -Z-U-R-T, [Figura adaptada de Setyawan & Curtarolo (2010)].

Tabla 1. Puntos  $k$  simétricos de una celda unitaria recíproca ortorrómbica [Figura adaptada de Setyawan & Curtarolo (2010)]

$a^*$	$b^*$	$c^*$	Punto	$a^*$	$b^*$	$c^*$	Punto
0	0	0	$\Gamma$	1/2	0	1/2	U
1/2	1/2	1/2	R	1/2	0	0	X
1/2	1/2	0	S	0	1/2	0	Y
0	1/2	1/2	T	0	0	1/2	Z

Usualmente la ruta de alta simetría que describen los puntos  $k$  y la información que contienen (como vectores de onda en el espacio R), se emplea para determinar los niveles energéticos disponibles de los electrones, posteriormente estos valores  $E$ - $k$  se grafican en una relación uno a uno para formar un diagrama de la estructura de bandas del material.

### 2.3 Modelo Hubbard $U$

Es sabido que la DFT tiende a subestimar el *band gap* de los materiales (Cohen et al., 2008), esto representa un gran problema debido a que la magnitud del *band gap* contiene información de suma importancia sobre el comportamiento y propiedades de los materiales. En el campo de la física (química) de estado sólido es usual que se presenten los diferentes elementos y sus compuestos en base a tres categorías principales, estas son: metales, semiconductores, y aislantes (Sección 2.2.2.1). Esto implica que la subestimación de un *band gap* podría categorizar a un aislante ( $E_g > 4$ ) como un semiconductor ( $0 < E_g \leq 4$ ) o a un semiconductor como un material con un comportamiento metálico. Además, con mayor importancia que la categorización

incorrecta es el hecho de que la determinación de un *band gap* inadecuado asignará a las propiedades del material valores poco realistas.

Tal como Cohen et al. (2008) mencionan, el problema de esta falla radica en la deslocalización<sup>5</sup> de los electrones debido a los errores implícitos en la utilización de funcionales aproximados en las ecuaciones de Kohn-Sham (Sección 2.1.2), este error es debido a un término asociado con la ley de Coulomb, el cual provoca una separación entre electrones y sus átomos correspondientes, electrones que naturalmente deberían estar localizados.

Para compensar la subestimación del *band gap* existen técnicas alternativas destinadas a aumentar la precisión de los resultados obtenidos mediante cálculos *ab initio* de forma que reflejen resultados experimentales. Una posibilidad requiere la utilización de funcionales de intercambio-correlación más sofisticados,  $E_{XC}[n]$ , sin embargo, la utilización de  $E_{XC}[n]$  complejos impone un costo significativo en términos de uso de memoria (DRAM) y tiempo de uso de la Unidad Central de Procesamiento (CPU, *central process unit*) (BIOVIA Materials Studio 2020, 2020).

En cambio, una opción con un enfoque manejable entre precisión y costo computacional se obtiene con el acercamiento propuesto por el modelo Hubbard  $U$  (Kirchner-Hall et al., 2021), el cual consiste en la aplicación de una corrección conocida como DFT+ $U$ , donde el parámetro  $U$  representa el valor de la corrección energética al funcional de intercambio-correlación utilizado por la DFT, esta corrección aditiva tiene la forma

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U . \quad (2.24)$$

Este será el método utilizado para la corrección del *band gap* obtenido con la implementación de la DFT a través de CASTEP.

## 2.4 El Efecto Termoeléctrico

La termoelectricidad es definida como la ciencia asociada con la generación y refrigeración termoeléctrica. Desde su descubrimiento, hace aproximadamente 200 años, por T.J. Seebeck, ha despertado un gran interés por parte de la comunidad científica e industrial. No obstante, a lo largo

---

<sup>5</sup> Un ejemplo de electrones deslocalizados lo presentan los metales, es decir, se considera que los átomos en un metal pueden ser vistos como un arreglo de iones positivos inmersos en un mar de electrones de valencia deslocalizados (Chang & Goldsby, 2016).

de la historia ha sido objeto de períodos de investigación menos intensos, esto debido a su uso en aplicaciones específicas (e.g., enfriamiento en el área aeroespacial y generación en aplicaciones espaciales) donde la fiabilidad era más importante que la eficiencia. El pico de la investigación se alcanzó alrededor de 1963, seguido de un declive durante aproximadamente tres décadas. Sin importar lo anterior, hoy en día parece que la situación ha cambiado radicalmente, algunos factores importantes han consistido en la síntesis de materiales novedosos, los cuales cuentan con propiedades termoeléctricas significativamente mejoradas, esto ha propiciado su uso en un mayor rango de aplicaciones (e.g., recuperación de calor y aplicaciones domésticas e industriales) (Vining et al., 2006).

Rowe (2006) comenta lo siguiente, probablemente sea poco familiar para la persona común el uso de termopares fabricados con materiales semiconductores modernos, donde sus propiedades y geometría han sido modificadas específicamente para cubrir los requisitos de cierta aplicación. Los termopares utilizados como generadores tienen una geometría típica como la que se muestra en la Figura 12.

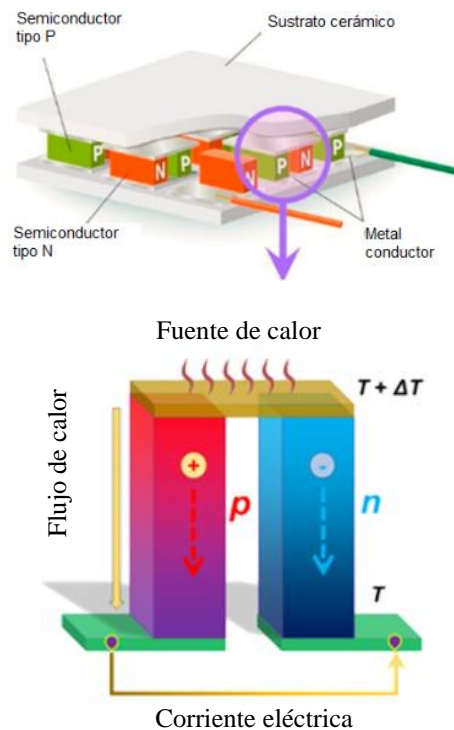


Figura 12. Representación gráfica de un módulo termoeléctrico y un termopar p-n [Figura adaptada de Shi et al. (2020)].



### 2.4.1 Efecto Seebeck y Generación Termoeléctrica

En la Sección 1.2 se discutió brevemente la estructura de un termopar, considerados los bloques fundamentales de un generador termoeléctrico (TEG) o refrigerador termoeléctrico (TEC), así mismo, se habló del voltaje que se genera cuando las uniones se exponen a distintos valores de temperatura. Este fenómeno físico, conocido como efecto Seebeck, constituye la base de operación de un TEG.

Un TEG es una máquina térmica, o de calor, y como tal obedece las leyes de la termodinámica. De esta forma, si consideramos que la máquina térmica opera como un generador ideal sin pérdidas de calor, la eficiencia se define como el cociente entre la potencia eléctrica transmitida a la carga y el calor absorbido en la unión caliente, o con mayor temperatura. El TEG más simple se compone de dos termoelementos formados a partir de semiconductores tipo p y n (Rowe, 2006), como el que se muestra en la Figura 12. La eficiencia del generador está dada por,

$$\phi = \frac{\text{energía transmitida a la carga}}{\text{energía calorífica absorbida en la unión caliente}}. \quad (2.25)$$

Si se asume que la conductividad eléctrica, térmica, y los coeficientes de Seebeck de los termoelementos, p y n, son constantes sobre toda la extensión del termoelemento, y, además, que las resistencias de los contactos en las uniones caliente y fría son despreciables en comparación con la suma de las resistencias de ambos termoelementos, entonces la eficiencia se puede expresar como:

$$\phi = \frac{I^2 R}{S_{p,n} I T_H}. \quad (2.26)$$

Donde  $S_{p,n}$  define el coeficiente de Seebeck diferencial entre los termoelementos p y n. En los materiales termoeléctricos  $S$ ,  $\sigma$ , y  $\kappa$  varían con la temperatura, esto hace necesario que, en ambos casos: generación y refrigeración, se tome en cuenta su variación. No obstante, la expresión (2.26) aún puede ser empleada con un grado aceptable de precisión si se utilizan valores promedio aproximados para el rango de temperatura de interés. La eficiencia máxima de los termoelementos está dada por

$$\phi_{max} = \eta_c \gamma, \quad (2.27)$$

donde

$$\eta_c = \frac{T_H - T_C}{T_H}, \quad (2.28)$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{1 + z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z\bar{T}} + \frac{T_H}{T_C}}, \quad (2.29)$$

y

$$z \text{ (figura de mérito de los termoelementos)} = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (2.30)$$

$$\bar{T} = \frac{T_H + T_C}{2}. \quad (2.31)$$

La eficiencia máxima es entonces el producto de la eficiencia de Carnot (i.e., la eficiencia de una máquina térmica), la cual es claramente menor a la unidad, y el valor de  $\gamma$ , el cual incluye los parámetros del material.

Tal como hace notar Rowe, las relaciones anteriores han sido derivadas considerando que las propiedades del material presentes en la figura de mérito son independientes de la temperatura. Aunque generalmente este no es el caso, asumir valores promedios provee resultados que se encuentran dentro del 10% del valor verdadero.

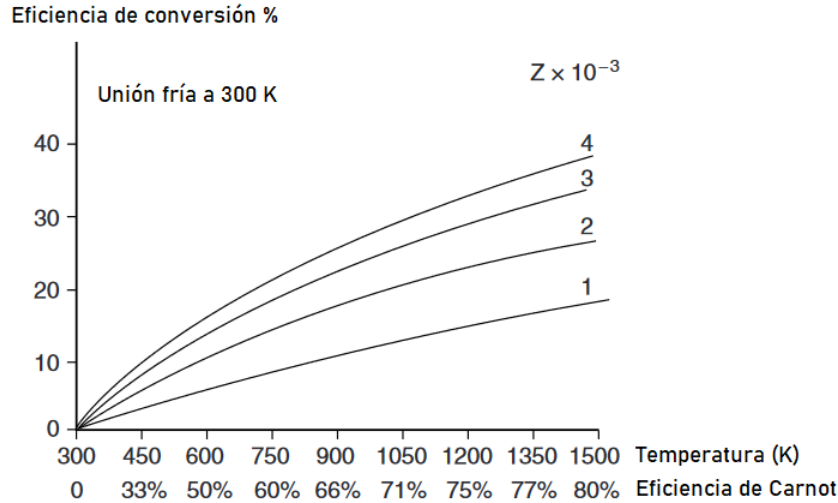


Figura 13. Eficiencia de generación como función de la temperatura y de la figura de mérito del material [Figura adaptada de Rowe (2006)].

Para tener una idea estimada, un termopar formado a partir de materiales termoeléctricos con una figura de mérito promedio de  $3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (ver Figura 13) tendrá una eficiencia del 20% cuando opera sobre un diferencial de temperatura de 500 K.

## 2.5 Ecuación de Transporte de Boltzmann

La BTE es esencialmente una ecuación para representar la función de distribución de las partículas en los espacios de posición y velocidad, o momento. La idea central es que podemos formar la función de distribución  $f(x, v, t)$  como una expresión que describa las posiciones y velocidades de todas las partículas (i.e., cuántos electrones en un tiempo dado  $t$ , se encuentran en la posición  $x_i$ , y tienen una velocidad  $v_i$  (Neophytou, 2020). ¿Por qué es importante?, por ejemplo, una vez que esta función se conoce se pueden determinar propiedades relacionadas con el movimiento y energía de los electrones, digamos entonces que la corriente,  $i$ , en un dispositivo se puede determinar al multiplicar la carga eléctrica de cada electrón por la probabilidad de que un dado número de electrones tenga velocidad  $v_x$ , y al realizar la suma correspondiente sobre cada electrón

$$i = \frac{1}{L} \sum_{v_x} (-e)v_x f(v_x). \quad (2.32)$$

En general, Neophytou menciona que la función de distribución de las partículas es variable en el tiempo debido a la aplicación de una fuerza impulsora externa,  $F$  (e.g., la aplicación de un diferencial de potencial o un gradiente de temperatura). Y, para conocer el cómo cambia la función de distribución respecto al tiempo, simplemente se sigue de las propiedades temporales anteriores al sustraer la distancia recorrida a la posición actual de las partículas; y al sustraer el cambio en la velocidad a la velocidad actual de las partículas, como sigue:

$$f(x, v, t) = f\left(x - v\Delta t, v - \frac{F}{m}\Delta t, t - \Delta t\right), \quad (2.33a)$$

$$f(x, p, t) = f(x - v\Delta t, p - F\Delta t, t - \Delta t), \quad (2.33b)$$

en las ecuaciones anteriores  $F$  corresponde a la fuerza aplicada a las partículas (electrones en este caso, la BTE es generalmente aplicada a partículas con masa, fonones, etc.),  $m$  es la masa efectiva de los electrones, note que la Ecuación (2.33b) se ha expresado en función del momento  $p$ .

### 2.5.1 Derivación de la BTE

De la sección anterior podemos concluir que existe una función de distribución de la forma  $f(x, p, t)$ , la cual es de suma importancia para el seguimiento de las posiciones y trayectorias de los electrones en sistema de interés. Ahora se derivará el cambio de la función de distribución respecto al tiempo, para iniciar es posible suponer que la función no varía con el tiempo

$$\frac{df}{dt} = 0 \text{ (sin efectos de dispersión)}, \quad (2.34)$$

esto implica que un electrón que ocupaba un estado específico a  $t = 0$ , seguirá ocupando el mismo estado en un tiempo  $t + \Delta t$ , de lo contrario, si el estado no estaba ocupado permanecerá sin estar ocupado. En la derivación de la Ecuación (2.34) no se permitieron los procesos de dispersión. No obstante, como se muestra en la Figura 14, la probabilidad de que el estado **A** se encuentre ocupado puede cambiar si los portadores se dispersan fuera de su trayectoria, digamos de **2**, o si se dispersan desde otra trayectoria, digamos de **1**, hacia **A**.

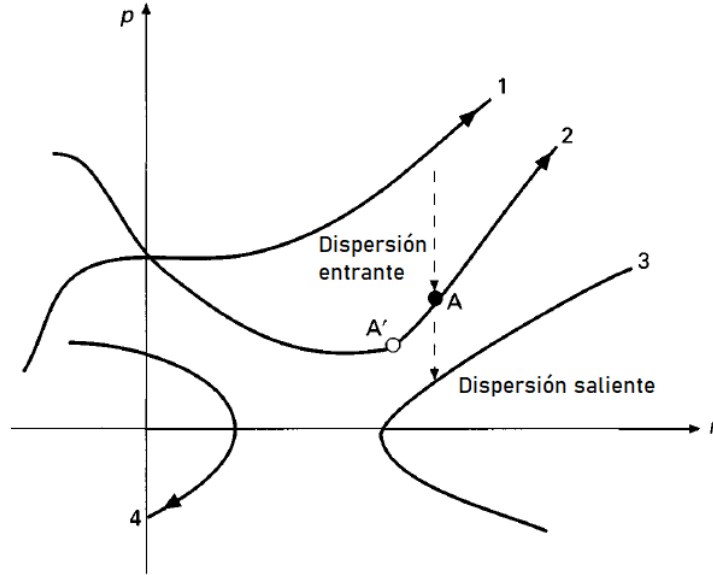


Figura 14. Ilustración de las trayectorias en el espacio posición-momento. Los portadores se mueven a lo largo de una trayectoria de acuerdo con las ecuaciones de Newton. Ocasionalmente se dispersan a otra trayectoria. La dispersión modifica de forma instantánea el momento del portador, pero no afecta su posición [Figura adaptada de Lundstrom (2009)].

Con la finalidad de considerar los efectos de dispersión, o las colisiones de los portadores, la Ecuación (2.34) se modifica a

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{colisiones}} \cdot \quad (2.35)$$

Para obtener la BTE de forma explícita, se aplica la derivada total sobre el termino izquierdo de la Ecuación (2.35)

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} \rightarrow \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} v + \frac{\partial f}{\partial p} F = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{colisiones}} \cdot \end{aligned} \quad (2.36)$$

la Ecuación (2.36) representa la BTE en una dimensión (Lundstrom, 2009). Para tener una visión más completa de la BTE es necesario desarrollar el término del lado derecho de la expresión

anterior, la idea principal está basada en considerar lo siguiente, si una perturbación es aplicada sobre el sistema y removida posteriormente, el sistema volverá a su estado inicial (equilibrio) después de un cierto tiempo (Neophytou, 2020). Este término recibe el nombre de “operador de dispersión”, y se denota por  $S_{op}$ .

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v\nabla_x f - qE\nabla_p f = S_{op}f = \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (2.37)$$

Note que se ha reemplazado la fuerza que actúa en los electrones por el producto de la carga fundamental y el campo eléctrico (la fuerza electrostática relevante en partículas cargadas).

El operador de dispersión  $S_{op}$  indica que la tasa a la cual la función de distribución  $f(x, p, t)$  vuelve al estado de equilibrio depende de qué tan lejos del estado de equilibrio se encuentre, y de una constante de tiempo característica, conocida como **tiempo de relajación de la dispersión** ( $\tau$ ).

### 2.5.2 BoltzTrap2: Conductividad Eléctrica

De acuerdo con el modelo de Drude (Ashcroft & Mermin, 1976), la conductividad eléctrica se puede expresar en términos de la densidad de corriente y el campo eléctrico,

$$\sigma = \frac{\mathbf{j}}{\mathbf{E}}, \quad (2.38)$$

donde,  $\mathbf{j}$ , está dada por

$$\mathbf{j} = -nev_d, \quad (2.39a)$$

$$\mathbf{j} = -e \sum_n \mathbf{v}_j, \quad (2.39b)$$

en la Ecuación (2.39a)  $\mathbf{v}_d$  representa la velocidad de arrastre (promedio) de los electrones, en (2.39b)  $\mathbf{v}_j$  es la misma velocidad (independiente) de cada electrón y el subíndice  $\mathbf{j}$  solo la vincula con a la densidad de corriente, pues, posteriormente, encontraremos una componente de la velocidad asociada a la BTE. Considerando la suma total de las velocidades de cada electrón,

podemos expresar la densidad de corriente por elemento de volumen en el espacio  $k$ , el cual es igual a  $(2\pi/a)^d$  donde  $d$  hace referencia a las dimensiones bajo estudio y el valor de  $a$  es la constante de red de la celda unitaria, como una integral de volumen

$$j = \frac{-e}{4\pi^3} \iiint \mathbf{v}_j f(E) d\vec{k}, \quad (2.40)$$

en la ecuación anterior  $f(E)$  representa la función de distribución de Fermi (Ecuación 3.7) en condiciones de equilibrio y en la ausencia de gradientes de potencial o de temperatura, además, es igual a 1 para  $E \leq E_F$  (i.e., todos los niveles energéticos (orbitales) están ocupados por electrones con energías menores o iguales a la energía de Fermi). En este caso la suma se realiza desde cero (estado de mínima energía) hasta  $E_F$ , que corresponde al máximo nivel de energía ocupado por electrones. La derivación detallada de la Ecuación (3.13) se puede consultar en la sección *Transport Function Analysis of Thermoelectric Properties* publicada por la Northwestern University (2023).

El objetivo es conocer la densidad electrónica en condiciones de no equilibrio (i.e., cuando los electrones están sujetos a un gradiente de potencial o temperatura), con esto en mente la función de distribución de Fermi es reemplazada por la BTE, combinando las Ecuaciones (2.36) y (2.37), tenemos:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau} = -\frac{\Delta f}{\tau}, \quad (2.41a)$$

$$\Delta f = \tau \left( -\frac{df}{dt} \right). \quad (2.41b)$$

Aplicando la regla de la cadena al término entre paréntesis de la Ecuación (2.41b), este se puede expresar como

$$\Delta f = \tau \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} \right) \quad (2.42a)$$

$$\Delta f = \tau \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \mathbf{v}_i (-e\vec{E}) \quad (2.42b)$$

donde, como vimos anteriormente,  $\partial E/\partial k$  es simplemente proporcional a la velocidad de los electrones;  $\partial k/\partial t$  corresponde a la fuerza eléctrica que actúa sobre ellos y es igual a  $-e\vec{E}$  (no confundir el campo eléctrico  $\vec{E}$  con la energía  $E$ ). Al sustituir la Ecuación (2.42b) en (2.40), obtenemos la expresión general para la densidad de corriente bajo el efecto de un campo eléctrico

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{4\pi^3} \iiint \mathbf{v}_j \tau \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) \mathbf{v}_i(-e\vec{E}) d\vec{k}. \quad (2.43)$$

La BTE (2.41a) puede expresarse de distintas formas en función de las variables de interés como la velocidad, momento, o vector de onda (i.e.,  $\mathbf{v}, \mathbf{p}, \mathbf{k}$ ). La idea central aquí es identificar el trabajo realizado por BTP2, el cual consiste en tomar los valores de la  $D(E)$ , resolver la BTE para los electrones, y determinar la conductividad eléctrica  $\sigma$  en función de la densidad de corriente  $\mathbf{j}$ , Ecuación (2.38).

### 2.5.3 BoltzTrap2: Coeficiente de Seebeck

Recordando que la densidad de corriente,  $\mathbf{j}$ , es impulsada por la presencia de un campo eléctrico

$$\mathbf{j} = \sigma \vec{E} = \sigma \nabla V, \quad (2.44)$$

donde el campo eléctrico es representado por el gradiente de potencial  $\nabla V$ . Entonces, la densidad de corriente total, en un material termoeléctrico, es debido a la suma del gradiente de potencial más el gradiente de temperatura. La Ecuación (2.44) se modifica a

$$\mathbf{j} = \sigma(\nabla V + S\nabla T), \quad (2.45)$$

así, se incluye el efecto Seebeck,  $S$ , en las propiedades de transporte de los electrones. Finalmente, para calcular el valor del coeficiente de Seebeck es necesario incluir el gradiente de temperatura en la BTE, como sigue



$$\Delta f = \tau \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} \right) + \tau \left( -\frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} \right), \quad (2.46)$$

El proceso de sustitución de la Ecuación (2.46) en (2.40), tal como hicimos con (3.15b), se realiza de forma similar, obteniendo una ecuación de la forma (2.43) que incluye los efectos del gradiente de temperatura en el movimiento de los electrones, y, por consiguiente, en la densidad de corriente (Northwestern Materials Science and Engineering, 2023).

## 2.6 Síntesis de Materiales Termoeléctricos

Los TMs ideales deben poseer características simultáneas vidrio-fonón y cristal-electrón para alcanzar un alto  $S^2\sigma$  y una baja  $\kappa_L$ . Además, se debe buscar un equilibrio entre  $S$  y  $\sigma$  mediante el dopaje sustitucional tipo p o n, debido a que ambas propiedades tienen comportamientos inversos (i.e., en un semiconductor altamente dopado, o degenerado, el valor de  $\sigma$  se incrementa y  $S$  disminuye). Por esta razón, para alcanzar las características antes mencionadas en un material termoeléctrico específico, hay reglas clásicas que se deben seguir (X. L. Shi et al., 2020).

- a) Regla de síntesis. Una técnica de síntesis ideal es de suma importancia para lograr de forma exitosa la composición y estructura deseadas. En la revisión realizada por X. L. Shi et al. (2020) mencionan que, para realizar composiciones estables, asegurando que las composiciones teóricas son las mismas que las obtenidas, la **fusión tradicional** o los **métodos de reacción de estado sólido** son ampliamente utilizados.

### 2.6.1 Crecimiento de Cristales en Bulto

Los TMs generados mediante la cristalización en bulto han atraído mucha atención debido a su excelente rendimiento termoeléctrico, además estos pueden ser cortados y pulidos directamente tal cual han crecido para el ensamblaje de dispositivos termoeléctricos.

El método de Bridgman y el crecimiento por gradiente de temperatura han sido ampliamente utilizados para fabricar cristales en bulto. El primero de ellos corresponde a una de las técnicas más antiguas utilizadas para el crecimiento de cristales semiconductores que involucran el uso de elementos de los grupos III-V (Dutta, 2011). En este método, los reactivos en forma de polvo o lingotes se colocan en un recipiente sellado, son calentados por arriba de su punto

de fusión, y posteriormente son enfriados lentamente desde el fondo del tubo, donde previamente se ha colocado un cristal semilla para producir la solidificación direccional de los reactivos fundidos. El enfriamiento se logra al hacer descender el recipiente desde una zona del horno de mayor temperatura hacia una de menor temperatura. En esta técnica, el movimiento relativo entre el recipiente y el horno es lo que realmente importa.

Una de las limitantes para implementar el método de Bridgman es que se requiere de un cristal semilla para iniciar con la cristalización de la mezcla, esto lo hace además impráctico para la creación de cristales a partir de reactivos precursores por primera vez.

El método de crecimiento por gradiente de temperatura ha sido satisfactoriamente utilizado para la creación de cristales de seleniuro de estaño (SnSe) dopados con Bi (Duong et al., 2016), el SnSe dopado alcanzó un  $zT$  elevado de 2.2, este es principalmente utilizado para el rango de temperatura media, el trabajo experimental mencionado anteriormente reafirma la utilidad del método para la creación de compuestos tipo p o n. Los polvos se colocan en un frasco o tubo de cuarzo que es evacuado, sellado al alto vacío, y después colocado en un horno horizontal. La temperatura se incrementa de forma lenta por encima del punto de fusión y es mantenida por un tiempo apropiado. Finalmente, la temperatura se disminuye lentamente por debajo del punto de fusión y luego rápidamente se disminuye hasta la temperatura ambiente (X. L. Shi et al., 2020).

### 2.6.2 Crecimiento de CsSnI<sub>3</sub> por Fusión

Puesto que el crecimiento de cristales por fusión (*melting*) ha demostrado ser de utilidad para la obtención de cristales en bulto de otros materiales termoeléctricos; además, las ventajas asociadas a los costos de fabricación, la disponibilidad del equipo necesario para el proceso de fusión, y los tiempos necesarios para obtenerlos, hacen de esta técnica una de las más prometedoras para el crecimiento de los cristales de interés que forman parte de este estudio.

# Capítulo 3

## Métodos Computacionales y Experimentales

El trabajo computacional realizado puede ser descrito como un proceso gradual que involucra la obtención de las propiedades electrónicas del material por medio de cálculos *ab initio*, posteriormente los resultados se utilizan como entrada en programas más especializados donde es posible la obtención de propiedades específicas (e.g., conductividad eléctrica, coeficiente de Seebeck, y conductividad térmica). En la Sección 3.1 se detallan los pasos necesarios para realizar una simulación en CASTEP; en la 3.2 se amplía este proceso con una explicación más específica; en la 3.3 se abordan los requerimientos relacionados con BoltzTrap2. Finalmente, en la Sección 3.4 se presenta el procedimiento utilizado para la síntesis de haluros perovskita, describiendo principalmente los pasos realizados para el crecimiento de cristales en bulto, tanto del compuesto puro como aquellos en los que se realizó la adición de elementos dopantes. En secciones donde es necesario incluir ecuaciones para la descripción de la metodología general de los programas utilizados, como es el caso de la 3.3.1, he tratado de incluir sólo aquellas expresiones matemáticas indispensables.

### 3.1 Cálculo de Propiedades Electrónicas Desde los Primeros Principios

El programa CASTEP, basado en la DFT, fue utilizado para realizar el análisis de las propiedades electrónicas del B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub>. CASTEP es capaz de simular un amplio rango de propiedades de los materiales, incluyendo, como se mencionó anteriormente, su estructura a nivel atómico, niveles energéticos, y propiedades vibracionales (Clark et al., 2005), por mencionar algunas.

### 3.1.1 Datos de Entrada y Variables de Estudio

Los datos requeridos para iniciar con las simulaciones se dividen en dos categorías, de acuerdo con los principales archivos de entrada de CASTEP: *seedname.cell* y *seedname.param*. La Tabla 2 aborda las variables relacionadas con la *celda unitaria* y la Tabla 3 aquellas que definen los *parámetros* de la simulación. En ambos archivos se presentan variables que se deben conocer o fijar previamente; otras son parte de opciones, métodos, o técnicas que ofrece CASTEP para el desarrollo de la simulación (e.g., el funcional de intercambio y correlación dependerá de la naturaleza o propiedad buscada). Las variables de estudio, mismas que han sido descritas en secciones anteriores, se presentan en una tabla similar (ver Tabla 4).

Tabla 2. Datos de entrada del archivo *seedname.cell*.

Parámetro	Descripción	Unidades
lattice_cart	Define las constantes de red de la celda unitaria en forma vectorial. Representan valores experimentales de las constantes de red: $a$ , $b$ , y $c$ (ver Sección 2.2.3).  e.g., %block lattice_cart ang 8.7830009 0.0000000 0.0000000 0.0000000 8.7835709 0.0000000 0.0000000 0.0000000 12.6762557 %endblock lattice_cart	Å
positions_frac	Posiciones de los átomos que componen la celda; se definen en forma fraccional (ver Sección 2.2.3). Representan valores experimentales.  e.g., %block positions_frac Sn 0.5000000 0.0000000 0.2500000 %endblock positions_frac	%
hubbard_u	Valor de corrección energética para contrarrestar la subestimación del <i>band gap</i> . Valor empírico; se determina con prueba y error (ver Sección 2.3).  e.g., %block hubbard_u eV I p: 4.29 %endblock hubbard_u	eV

kpoints_mp_grid	Define las dimensiones de la red de puntos MP utilizada para muestrear la celda unitaria recíproca. En la Sección 3.1.2.3 se describe el criterio para su determinación. e.g., kpoints_mp_grid 8 8 6	...
spectral_kpoints_mp_grid	Similar a <i>kpoints_mp_grid</i> , pero se utiliza para determinar la densidad de estados (ver Sección 3.2.3) de la celda estudiada. e.g., spectral_kpoints_mp_grid 12 12 9	...

Tabla 3. Datos de entrada del archivo seedname.param.

Parámetro	Descripción	Unidades
task	Le instruye a CASTEP que cálculo realizar. Opciones: Single-Point, BandStructure, GeometryOptimization, etc. e.g., task BandStructure	...
spectral_task	Define el tipo de cálculo espectroscópico requerido. Opciones: density of states, optics, etc. e.g., spectral_task dos	...
xc_functional	Funcional de intercambio y correlación (ver Sección 2.1.2). Opciones: LDA, PBE, PBE0, etc. La elección depende del tipo de material analizado, el grado de exactitud requerido, y el recurso computacional disponible, propiedad investigada, etc. e.g., xc_functional PBE	...
opt_strategy	Determina la estrategia del cálculo; rapidez a costo de memoria. e.g., opt_strategy speed	...
cut_off_energy	Especifica la energía de corte necesaria. En la Sección 3.1.2.2 se describe el criterio para su determinación. e.g., cut_off_energy 760 eV	eV

Tabla 4. Variables de estudio.

Variable	Descripción	Unidades
Coeficiente de Seebeck ( $S$ )	Relación entre el voltaje generado por unidad de temperatura (ver Secciones 1.2 y 1.4.2). Valor obtenido con BoltzTrap2.  Valor deseado: elevado, pero se debe equilibrar con el valor de la conductividad eléctrica.	$VK^{-1}$
Conductividad eléctrica ( $\sigma$ )	Habilidad de un material de conducir una corriente eléctrica (ver Secciones 1.4.2 y 2.2.2.1). Valor obtenido con BoltzTrap2.  Valor deseado: elevado, pero se debe equilibrar con el valor del coeficiente de Seebeck.	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
Potencia termoeléctrica ( $S^2\sigma$ )	Potencia termoeléctrica generada por el material.  Valor deseado: elevado.	$Wcm^{-1}K^{-2}$
Tiempo de relajación ( $\tau$ )	Tiempo que le toma a los portadores de carga para alcanzar el equilibrio después de que se retira una perturbación inicial (e.g., gradiente de temperatura, campo eléctrico), ver sección 4.6.	$s$
<i>Band gap</i>	Define la diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia.  Valor deseado: alrededor de 0.5 eV	$eV$
Constantes de red	Definen las dimensiones de la celda unitaria. Los valores corresponden a tres constantes $a$ , $b$ , y $c$ . Una por cada dimensión espacial.	$\text{\AA}$
Densidad de estados parcial	Representa el número de estados energéticos disponibles para ser ocupados por los portadores de carga; el término parcial implica la distinción del número de estados por átomo o especie presente en la muestra (ver Sección 3.2.3).	$eV$

### 3.1.2 Desarrollo de una Simulación en CASTEP

Para realizar una simulación en CASTEP es necesario crear dos archivos. El primero de ellos se conoce como *seedname.cell*, donde se define el material de interés por medio de la celda unitaria (i.e., el tipo y número de átomos que la constituyen así como sus dimensiones). Además, se especifica el tipo de pseudopotenciales<sup>6</sup> que se utilizarán, el número de puntos de la red de Monkshott-Pack necesarios para obtener la convergencia numérica, el valor de la corrección energética del funcional de intercambio-correlación (Hubbard  $U$ ), y los puntos de alta simetría, o red, de la BZ a través de la cual se determinarán los valores del vector de onda  $\mathbf{k}$ .

El segundo archivo es conocido como *seedname.param*, en el cual se declaran los parámetros generales que instruyen a CASTEP qué hacer (e.g., obtención de la energía total, estructura de bandas, optimización de la geometría, etc.) y cómo hacerlo. Se especifica el funcional de intercambio-correlación, término presente en la Ecuación (2.5), energía de corte (ver Sección 3.1.2), así como la precisión de los cálculos realizados. Además, parámetros específicos de la tarea que se le instruye a CASTEP, estos están relacionados con los métodos de optimización y criterios de convergencia de los cálculos.

### 3.1.3 Convergencia Numérica

En el libro *Density Functional Theory: a Practical Introduction*, Sholl & Steckel (2009) declaran: “un concepto clave que reiteraremos en muchas ocasiones es *convergencia*,” y tal es su importancia que no se exagera en su énfasis. Con la finalidad de complementar este punto, consideremos la siguiente pregunta, ¿Qué representa la convergencia en la DFT? En la Sección 2.1.2 se describió el proceso iterativo utilizado por las ecuaciones de Kohn-Sham para encontrar las soluciones, eigenestados, que satisfacen la ecuación de Schrödinger. Estas soluciones son producto de integrales multivariables (i.e., un juego de ecuaciones sumamente complejas, que se aproximan de forma numérica con una computadora). Describiremos la convergencia numérica como un acercamiento paulatino, por medio de iteraciones sucesivas, hacia los valores exactos, misma que consiste en truncar la serie de sumas (u operaciones) infinitas, prácticamente imposibles, que inicialmente se requieren para la obtención del valor exacto. Usualmente, el nivel

---

<sup>6</sup> La idea de un pseudopotencial, y no un potencial en sí, consiste en considerar únicamente a los electrones de valencia como los responsables de los enlaces químicos. Así, se ignoran los electrones altamente ligados al núcleo y se obtiene una aproximación razonable de las fuerzas de interacción electrón-núcleo simuladas.

de cifras significativas o exactitud deseada la define el usuario, para ello es necesario revisar los niveles de convergencia que son utilizados en la literatura a fin de considerar que nuestros cálculos han convergido correctamente.

### 3.1.3.1 Parámetros de Convergencia Importantes

Cuando se estudia un sistema por primera vez es esencial asegurarse de realizar una convergencia adecuada de la **energía de corte** (*cut-off energy*), y de la **red de puntos  $k$**  (*k-point grid*). De no realizarse, la información obtenida puede ser imprecisa, o incluso errónea, y en consecuencia idealizar o desdeñar el material bajo estudio.

Los parámetros energía de corte y red de puntos  $k$  están relacionados con una propiedad básica de la estructura cristalina: su periodicidad, la cual proviene de la traslación de la celda unitaria en las tres coordenadas espaciales ( $x, y, z$ ). Un cristal compuesto de un número infinito, teóricamente, de celdas unitarias que se extienden en tres dimensiones se conoce como supercelda. En este tipo de estructura o arreglo de átomos, y con el uso apropiado de condiciones de frontera, es sobre los cuales la DFT aproxima las soluciones a la ecuación de Schrödinger. Estas soluciones deben satisfacer una característica muy importante, conocida como el **teorema de Bloch**, el cual es aplicado a sistemas con potenciales de energía periódicos (e.g., potenciales atómicos en una red cristalina). En palabras de Pierret (2003), el teorema de Bloch “básicamente relaciona el valor de la función de onda dentro de cualquier *celda unitaria* de un potencial periódico con un punto equivalente en cualquier otra celda unitaria,” el teorema brinda la oportunidad de centrarse en resolver la ecuación de Schrödinger, obtener el estado de mínima energía (niveles energéticos permitidos de los electrones), en solo una celda unitaria. De esta forma, si el potencial  $U(x)$  es periódico tal que  $U(x + a) = U(x)$  (considerando solo una dimensión), la expresión matemática toma la siguiente forma

$$\psi_k(x) = e^{ikx}u(x), \quad (3.1)$$

o de forma equivalente,

$$\psi_k(x + a) = e^{ik(x+a)}u(x) = e^{ikx}e^{ika}u(x) = e^{ika}\psi_k(x). \quad (3.2)$$



Donde la función de onda de la celda unitaria  $u(x)$ , tiene la misma periodicidad que el potencial:  $u(x + a) = u(x)$ , y el valor de  $a$  corresponde a la constante de red de la celda unitaria en la dirección  $x$ . Es importante notar lo siguiente, intuitivamente podríamos considerar que los eigenestados  $\psi(x)$  de una celda unitaria se repiten indefinidamente, después de todo las celdas unitarias son “idénticas”. No obstante, la función de onda toma la forma de una onda plana,  $e^{ikx}$ , modulada por una función  $u(x)$  que representa la periodicidad de la red cristalina y el potencial de energía asociado a los átomos.

Es posible dar un ejemplo útil para familiarizarse con el concepto de onda plana, matemáticamente es una solución a la **ecuación de una onda** que se propaga en un medio (e.g., una cuerda). Físicamente, podemos imaginar una onda plana analizando la forma de una onda proveniente de una fuente (e.g., luminosa) muy lejana, al centrarnos en un elemento de “arco” de esta onda tendríamos la percepción de estar frente a un plano que es normal a la dirección de la propagación de la onda, tal como se muestra en la Figura 15.

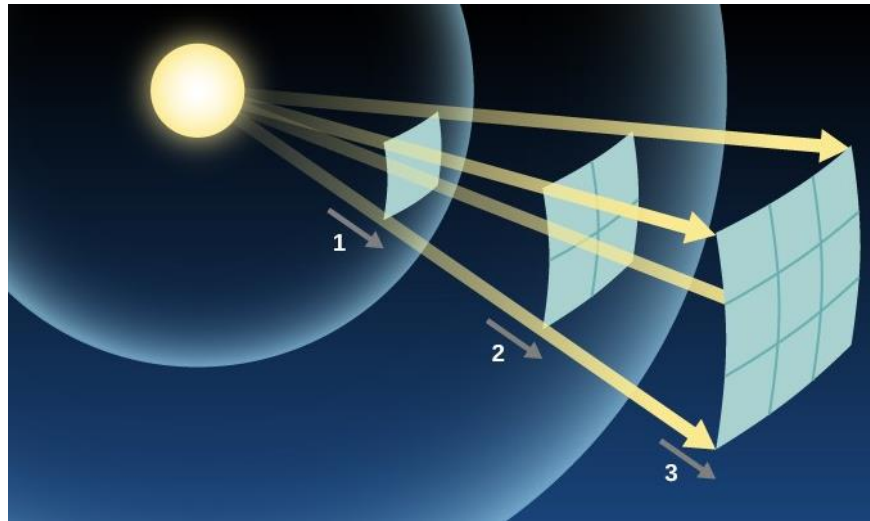


Figura 15. Mientras las ondas se alejan de la fuente, su energía se dispersa sobre una superficie esférica mayor. A grandes distancias, un *frente de onda esférico* puede ser aproximado como un *plano de onda* uniforme [Figura tomada de CNE, Iowa State university (2023)]

### 3.1.3.2 Energía de Corte

Considerando que las soluciones de la ecuación de Schrödinger, aplicada a una supercelda, toman la forma,  $\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r})$ , donde  $\mathbf{r}$  es un vector con componentes  $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} +$

$n_3 \mathbf{c}$ , y debido a su periodicidad en tres dimensiones, es posible expandir la función  $u(\mathbf{r})$  en una serie de Fourier compleja,

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} [\cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) + i \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})] = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}. \quad (3.3)$$

Donde la suma se realiza sobre vectores  $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{a}^* + m_2 \mathbf{b}^* + m_3 \mathbf{c}^*$ , los cuales están definidos en el espacio recíproco. Combinando las ecuaciones obtenemos

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i[(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}]}. \quad (3.4)$$

De acuerdo con la expresión, evaluar la función de onda en un solo punto  $\mathbf{k}$  en el espacio recíproco involucra una suma sobre un número infinito de valores de  $\mathbf{G}$ , lo cual no parece nada alentador. Sin embargo, recordando la Ecuación (2.10) y realizando una interpretación sobre las soluciones de  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  como eigenestados de energía (i.e., energía cinética),

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (3.5)$$

es razonable considerar que los eigenestados con energía cinética menor son físicamente más importantes (Sholl & Steckel, 2009), después de todo buscamos el estado de mínima energía del sistema. De esta forma, es usual truncar la suma infinita para incluir solo valores con energía cinética menores a un valor

$$E_{corte} = \frac{\hbar^2}{2m} |G_{corte}|^2. \quad (3.6)$$

En CASTEP, lo anterior se realiza declarando el valor de la energía de corte en unidades de electronvoltio (eV), para asegurar la convergencia se deben realizar un número de pruebas con distintas energías de corte entre cada simulación, esto con la finalidad de analizar el cambio en la energía total del sistema entre cada prueba. Como regla de general se considera que la energía de

corte ha convergido cuando la diferencia en la energía del sistema por átomo es menor a un par de meV (Naydenov, 2019).

### 3.1.3.3 Red de Puntos $k$

Nuestra extensa conversación sobre el espacio recíproco nos conduce directamente a posiciones, definidas por el vector de onda  $\mathbf{k}$ , en el espacio  $k$ . En la Sección 2.2.4 describimos la importancia de la zona o región más cercana al origen y los puntos que lo rodean, en el espacio real  $R$  (celda unitaria) se conoce como celda de Wigner-Seitz y en el espacio  $k$  (celda unitaria recíproca) BZ. Particularmente, esta región es la más compacta posible y mantiene la periodicidad del cristal (i.e., trasladada en todas las direcciones puede representar el cristal de forma íntegra). Gran parte del trabajo en la solución de la ecuación de Schrödinger implica integrar funciones dentro de la BZ, debido a esta complejidad no es posible considerar todos los puntos (infinitos de hecho), por ello se realiza un muestreo de la zona con un método propuesto por Monkhorst & Pack (1976).

CASTEP utiliza este método. Para definir la cantidad de puntos deseados se especifica el número de puntos en cada dirección, en el caso de requerirse el mismo número de puntos  $P$  en cada dirección la expresión toma la siguiente forma  $P \times P \times P$ , la declaración anterior podría aplicar para una celda unitaria cúbica. Para mantener una densidad de puntos proporcional en cada dirección en celdas unitarias no cúbicas, sería necesaria una red de la forma  $P \times Q \times R$ , esta sería la red de puntos para una celda ortorrómbica donde los parámetros de la red son diferentes ( $a \neq b \neq c$ ).

Al igual que con la energía de corte, es necesario realizar una serie de pruebas con redes de diferentes densidades para evaluar el cambio en la energía total del sistema. El criterio de convergencia es similar al de la energía de corte, lo más sencillo es iniciar con una red de puntos moderada (e.g.,  $2 \times 2 \times 2$ ), e ir incrementando la densidad de la red hasta que el cambio en la energía del sistema sea menor a un par de meV.

## 3.2 Cálculo de la Estructura Electrónica

Existe una variedad de cálculos que CASTEP puede realizar para proporcionar información sobre el sistema que estamos analizando. Según nuestros intereses, esto lo definimos con el

parámetro *task* en el archivo *seedname.param*. Para nuestro estudio será suficiente analizar dos tipos de cálculos: optimización de la geometría (*geometry optimization*), y cálculos espectrales (*spectral calculations*), con los cuales se obtiene la estructura de bandas y densidad de estados del material.

### 3.2.1 Optimización de la Geometría

Una forma de crear la celda unitaria de un cristal es basarse en datos experimentales, esto es aceptable, pero representa solo un punto de partida en nuestro estudio. En la DFT es necesario refinar los parámetros de red, ¿por qué es necesario?, recordemos que buscamos el estado de mínima energía, puesto que dichos estados están relacionados con electrones en su estado fundamental, no en estados excitados, que a su vez se relacionan con la estabilidad atómica, es claro que átomos que se encuentran muy próximos estarán sujetos a fuerzas de interacción de Coulomb considerables.

La optimización de las posiciones atómicas en CASTEP se realiza aplicando un método de optimización numérico conocido como Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)(Pfrommer et al., 1997). El método está basado en un algoritmo de minimización iterativo denominado Quasi-Newton. La finalidad es encontrar posiciones que generen fuerzas de interacción por debajo de un valor predefinido, similar al proceso de convergencia de la energía de corte, a este proceso se le conoce como “**relajación**” de la celda unitaria.

La optimización de la geometría se realiza especificando *GeometryOptimization* como opción en el parámetro *task*. De suma importancia, cuando se cambia el pseudopotencial o el funcional de intercambio-correlación  $E_{XC}[n]$  (LDA, PBE, etc.) se debe realizar la relajación de la celda unitaria nuevamente (Naydenov, 2019).

### 3.2.2 Estructura de Bandas

La estructura de bandas es determinada a lo largo de una ruta de gran simetría especificada en el archivo *seedname.cell*. Esta ruta se compone de puntos en la BZ (e.g., el origen de la celda recíproca  $\Gamma(0,0,0)$ ), sobre los cuales se requieren los valores energéticos, o eigenvalores, asociados a cada vector de onda  $\mathbf{k}$ . Para la elección de los puntos  $k$ , conocida como ruta  $k$  (*k-path*), se sigue una convención propuesta por Setyawan & Curtarolo (2010). Cuando se compara la

estructura de bandas generada con la de otros estudios es necesario confirmar que ambas se encuentren graficadas sobre la misma ruta  $k$ .

### 3.2.3 Densidad de Estados

En la Figura 8 de la Sección 2.2.2.1 es posible observar cómo los niveles energéticos en átomos, hipotéticamente aislados, tienen valores discretos asociados al número cuántico principal,  $n$ . Sin embargo, cuando dos o más átomos se enlazan, los niveles energéticos (e.g.,  $s$  y  $p$ ) se separan y forman “bandas” de energía, estas bandas representan los nuevos espacios permitidos para ser ocupados por los electrones de valencia de los átomos enlazados.

Veremos que la determinación de la **densidad de estados**, o DOS,  $D(E)$ , es esencial para conocer el número de electrones,  $N(E)$ , que ocupan un nivel energético específico. Como ejemplo, consideremos el número máximo de electrones que pueden ocupar el nivel 5 de un átomo “solitario” de yodo (I), 8 electrones de acuerdo con su configuración electrónica  $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^5$ . De forma similar, pero ahora en continuos o bandas de energía, la DOS representa el número de “espacios” energéticos (orbitales), por unidad de energía en eV, disponibles para ser ocupados por los portadores de carga.

La cuantificación de la DOS y la determinación de la **función de distribución de Fermi**  $f_0(E)$  (la cual representa la probabilidad de que un nivel energético  $E$  se encuentre ocupado; el subíndice cero hace referencia a condiciones de equilibrio, es decir, sin la presencia de fuerzas externas como gradientes de potencial o temperatura, así como un sistema a 0 K):

$$f_0(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}, \quad (3.7)$$

son necesarias para conocer el número de portadores de carga por unidad de energía (Hummel, 2011b),  $N(E)$ ,

$$N(E) = 2 D(E) f_0(E). \quad (3.8)$$

En comparación con la ruta  $k$ , utilizada para la determinación de la estructura de bandas, la DOS se determina en una red de puntos dentro de la BZ. Esta red se expresa de forma similar a la red de puntos  $k$  utilizados para la convergencia de la energía del sistema ( $P \times Q \times R$ ), y se declara en el archivo *seedname.cell* con el siguiente parámetro *spectral\_kpoints\_mp\_grid*.

Los datos obtenidos con CASTEP requieren un procesamiento posterior, el cual es cubierto con el código de OptaDOS (Morris et al., 2014). Como parte de sus principales ventajas, se encuentran la posibilidad de obtener el valor del espacio entre bandas, determinar si este es directo o indirecto, y la identificación del punto  $k$  donde se encuentra el **máximo de la banda de valencia** (VBM, *valence band maximum*) y el **mínimo de la banda de conducción** (CBM, *conduction band minimum*). Además, es posible obtener la **densidad de estados parcial** (PDOS) para conocer cuáles son los orbitales, y los átomos, que contribuyen a las propiedades electrónicas del material. Esta última característica es esencial para determinar sobre cuáles átomos aplicaremos el modelo Hubbard  $U$ , como se recordará, necesario para la replicación del valor experimental del **band gap** del  $\text{CsSnI}_3$ .

### 3.3 Cálculo de las Propiedades Termoeléctricas

La determinación de las propiedades termoeléctricas  $S$ ,  $\sigma$ , y  $\kappa$  se realizó con el programa BoltzTraP2 (Madsen et al., 2018). Los valores del coeficiente de Seebeck, conductividad eléctrica, y conductividad térmica electrónica son obtenidos al resolver la BTE en función de un tiempo de relajación característico,  $\tau$ , a este enfoque se le conoce como aproximación del tiempo de relajación constante (CRTA, *constant relaxation time approximation*,) (e.g., considerando  $\sigma$ , los valores son expresados en  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Para “librarnos” del tiempo  $\tau$  tenemos dos opciones: (1) la posibilidad de calcularlo, sin embargo, debido a que depende de la temperatura, momento, número de banda, y energía asociada a la interacción electrón-fonón, requiere de un gran esfuerzo computacional (Jong et al., 2021); y (2) ajustar el valor experimental de  $\sigma$  al valor obtenido con BoltzTraP2, esta es la opción utilizada en este trabajo. Tomando en cuenta la siguiente expresión  $\sigma_{\text{BoltzTraP2}}\tau = \sigma_{\text{exp}}$ , y despejando para  $\tau$ ,

$$\tau = \frac{\sigma_{\text{exp}}}{\sigma_{\text{BoltzTraP2}}}. \quad (3.9)$$

Los archivos de entrada necesarios para determinar los coeficientes de transporte son *seedname.bands* y *seedname.castep*; estos son generados cuando la simulación en CASTEP ha finalizado.

### 3.3.1 BoltzTrap2

El programa BoltzTrap2 (de aquí en adelante BTP2) tiene una ventaja sobre su versión anterior BoltzTraP (Madsen & Singh, 2006), la posibilidad de ejecutarse directamente desde la terminal y sin la necesidad de realizar archivos de entrada que indiquen la configuración o cálculo deseado, esto lo hace amigable y sencillo de utilizar.

Para tener una idea de la relación entre CASTEP y BTP2 consideremos la siguiente ecuación, la cual relaciona la posición, velocidad, y energía de los electrones en función del vector de onda  $\mathbf{k}$ ,

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = v_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (3.10)$$

La idea central es que tanto la velocidad como la energía de un electrón están determinadas por el vector de onda  $\mathbf{k}$  y, además, la Ecuación (3.10) permite determinar una (e.g., velocidad) en función del conocimiento de la otra (i.e., energía). Dicho lo anterior, es posible razonar la conexión entre los **valores energéticos** asociados a cada punto  $k$  (obtenidos con CASTEP) y la BTE, cuya idea central es conocer las **posiciones** y **velocidades** de los electrones en un tiempo determinado.

Ahora, para obtener los coeficientes de transporte se requiere ejecutar dos comandos: (1) solicitar a BTP2 la interpolación de los valores energéticos asociados a cada punto  $k$ , este paso es muy importante pues recordemos que los eigenvalores  $E_n(\mathbf{k})$  fueron obtenidos para un juego de puntos discretos dentro de la BZ (puntos que elegimos con la llamada red de puntos  $k$ ), partiendo de ellos BTP2 obtiene funciones, asociadas a cada banda de energía, que pasan por cada uno de los puntos (i.e., interpola los puntos discretos con una serie de Fourier suave y continua); y (2) realizar la integración de los valores asociados a cada punto  $k$ , este tipo de integraciones son usuales en la DFT y comúnmente se conocen como integraciones en el espacio  $k$  o BZ. Por ejemplo, la determinación de la energía total del sistema o el número total de electrones implican integrales

dentro de la BZ, y debido a la relación  $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ , existe una relación entre cada vector de onda  $\mathbf{k}$  (puntos dentro de la BZ en 3D) y la energía de cada electrón.

### 3.4 Síntesis de Haluros Perovskita

Los siguientes reactivos fueron utilizados tal como se recibieron: yoduro de cesio (CsI 99.999%, Sigma-Aldrich), yoduro de estaño (II) ( $\text{SnI}_2$  99.99%, Sigma-Aldrich), triyoduro de boro ( $\text{BI}_3$  95%, Sigma-Aldrich), y yoduro de antimonio (III) ( $\text{SbI}_3$  98%, Sigma-Aldrich). Dada la naturaleza reactiva del  $\text{SnI}_2$  con la humedad y oxígeno, todos los reactivos fueron manipulados dentro de una cámara de guantes MBRAUN MB200B donde los niveles de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$  se mantuvieron a niveles  $< 1$  ppm, el gas utilizado para la generación de una atmósfera inerte fue  $\text{N}_2$ . Todas las muestras fueron preparadas mezclando estequiométricamente (relaciones definidas en subsecuentes secciones 3.4.1-3) los reactivos en tubos de vidrio (ver Imagen 1), estos fueron sellados dentro de la cámara de gas con una resina resistente a altas temperaturas (J-B Weld ExtremeHeat, límite 538 °C). Posteriormente se ingresaron a un horno Yamamoto FO100CR para generar la cristalización de los reactivos (ver Figura 16). La obtención de cristales se realizó aplicando la técnica de **fusión** (*melting*), también conocida como **reacción de estado sólido**, esta implica, en general, tres pasos:

- (1) Elevación de la temperatura hasta un valor de 450 °C.
- (2) Mantener su valor estable durante 45 minutos.
- (3) Enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C).





Figura 16. Crisoles con tubos de prueba (izquierda); caratula y control de parámetros del horno utilizado para el tratamiento térmico (derecha).

Al finalizar el proceso de cristalizado y enfriamiento de las muestras, estas fueron trasladadas a la cámara de guantes, donde se quebraron los tubos de vidrio para la recuperación y preparación de las muestras para el proceso de caracterización (ver Figura 17).



Figura 17. Ámpulas con precursores CsI y  $\text{SnI}_2$  mezclados dentro de la cámara de gas (izquierda); ámpulas con cristales de  $\text{CsSnI}_3$  ingresados a la cámara de gas después del tratamiento térmico (centro); cristal de  $\text{CsSnI}_3$  recuperado al quebrar las ámpulas (derecha).

### 3.4.1 Cristales de B- $\gamma$ CsSnI<sub>3</sub>

El crecimiento de cristales de B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub> (de aquí en adelante CsSnI<sub>3</sub>) se realizó mediante la fusión de los reactivos precursores, implementando una relación estequiométrica 1:1 de CsI y SnI<sub>2</sub>. En la Tabla 5 se describen los valores utilizados.

Tabla 5. Relación molar 1:1 empleada para la obtención de cristales de CsSnI<sub>3</sub>

Reactivo	n	M (g mol <sup>-1</sup> )			M (g mol <sup>-1</sup> )	m (g)	m (mg)
		Cs	Sn	I			
CsI	2.00 mmol	132.91		126.90	259.81	0.5196	519.62
SnI <sub>2</sub>	2.00 mmol		118.71	126.90	372.51	0.7450	745.02
Total							1264.64

*Nota:* M, m, n = Masa molar, masa, y moles, respectivamente.

### 3.4.2 Cristales de B- $\gamma$ CsSn<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub>

En el caso del cristal dopado con antimonio la relación estequiométrica fue de CsI:SnI<sub>2</sub>:SbI<sub>3</sub> = 1:1:0.31, con ello se recreó el contenido de **porcentaje en peso**  $wt\% = 4.789\%$  por celda unitaria de Sb utilizado en las simulaciones realizadas con CASTEP, siendo las celdas simuladas CsSn<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub>, donde se sustituyó un átomo de Sn por uno de Sb por cada celda unitaria. En la Tabla 6 se muestran las cantidades correspondientes.

Tabla 6. Relación molar 1:1:0.31 empleada para la obtención de cristales de CsSn<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub>

Reactivo	n	M (g mol <sup>-1</sup> )				M (g mol <sup>-1</sup> )	m (g)	m (mg)
		Cs	Sn	Sb	I			
CsI	2.00 mmol	132.91			126.90	259.81	0.5196	519.62
SnI <sub>2</sub>	2.00 mmol		118.71		126.90	372.51	0.7450	745.02
SbI <sub>3</sub>	0.62 mmol			121.76	126.90	502.46	0.3115	311.53
Total								1576.17

*Nota:* M, m, n = Masa molar, masa, y moles, respectivamente.

### 3.4.3 Cristales de B- $\gamma$ CsSn<sub>0.9375</sub>B<sub>0.0625</sub>I<sub>3</sub>

El dopaje con boro se realizó de acuerdo a la siguiente relación CsI:SnI<sub>2</sub>:BI<sub>3</sub> = 1:1:0.062 (ver Tabla 7). Esta relación representa un porcentaje de dopaje en peso de B  $wt\% = 0.102\%$  que es

equivalente al reemplazo de un átomo de B por uno de Sn por cada cuatro celdas unitarias, la fórmula química es la siguiente  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$ .

Tabla 7. Relación molar 1:1:0.062 empleada para la obtención de cristales de  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$

Reactivo	n	M (g mol <sup>-1</sup> )				M (g mol <sup>-1</sup> )	m (g)	m (mg)
		Cs	Sn	B	I			
CsI	1.00 mmol	132.91			126.90	259.81	0.2598	259.81
SnI <sub>2</sub>	1.00 mmol		118.71		126.90	372.51	0.3725	372.52
BI <sub>3</sub>	0.062 mmol			10.81	126.90	391.51	0.0243	24.27
Total								656.60

*Nota:* M, m, n = Masa molar, masa, y moles, respectivamente.

La diferencia en el dopaje, respecto al realizado con el Sb, se realizó de esta forma con la finalidad de aplicar un modelo teórico conocido como **modelo de masa efectiva** (Kang & Snyder, 2017). Este considera la relación entre el nivel de Fermi (el cual se modifica con la cantidad del elemento dopante utilizado) y el factor de potencia termoeléctrico  $S^2\sigma$  del material, el modelo predice que la generación de potencia máxima se alcanza cuando el nivel de Fermi se encuentre sobre, o muy cerca, del VBM, considerando compuestos tipo p.

# Capítulo 4

## Resultados Teóricos y Experimentales

Las páginas siguientes detallan el procedimiento realizado para la selección de los elementos óptimos para el dopado del  $\text{CsSnI}_3$ . Se incluyen también los parámetros utilizados en las simulaciones para la obtención de los resultados teóricos y se presenta una discusión de estos. Las últimas secciones abordan el análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos tras la síntesis de los cristales, estos incluyen la determinación de las fases presentes con el uso de la técnica de difracción de Rayos-X; determinación de la conductividad eléctrica con el método de medición a cuatro puntas; y obtención del coeficiente de Seebeck con un equipo de medición ensamblado en el laboratorio.

### 4.1 Breve Descripción del Rol Actual del $\text{CsSnI}_3$ Como Material Termoeléctrico

En este capítulo nos enfocamos en el estudio del  $\text{CsSnI}_3$ , específicamente en su fase ortorrómbica (previamente definida como B- $\gamma$ ), cuya estructura cristalina lo ubica en la familia de los haluros perovskita. De sus cuatro fases: B- $\alpha$  (500 K), B- $\beta$  (380 K), B- $\gamma$  (300 K), e Y (300 K) solo la fase B- $\gamma$  es de interés para su implementación en dispositivos (e.g., termoeléctricos) que operen alrededor de la temperatura ambiente (300 K).

El interés en este material no solo se debe a su amplio rango de posibles aplicaciones, como las celdas solares (X. Zhang et al., 2021), diodos emisores de luz (C.-H. A. Li et al., 2019), transistores (A. Liu et al., 2022), y memorias no volátiles (Han et al., 2019), sino también por las preocupaciones generales de la comunidad científica sobre los riesgos a la salud ocasionados por dispositivos con Pb y, de igual forma, por los altos costos de fabricación de dispositivos termoeléctricos basados en elementos poco abundantes (Dashevsky & Skipidarov, 2019). Considerando lo anterior, investigadores en diferentes campos han orientado sus esfuerzos hacia

materiales amigables con el medio ambiente (De Angelis, 2021; Ke & Kanatzidis, 2019; Ma et al., 2020) y relativamente abundantes (Sebastia-Luna et al., 2022).

El reciente auge de los HP se debe, en parte, a los prometedores resultados publicados por Pisoni et al. (2014) y su estudio en el yoduro de metilamonio plomo (MAPbI<sub>3</sub>). Este perovskita híbrido (orgánico-inorgánico) mostró una conductividad térmica intrínseca ultra baja. Lo anterior, sentó las bases del interés en los haluros perovskita como posibles TMs. Dado que la figura de mérito de los TMs está dada por la expresión  $zT = S^2\sigma/\kappa$ , los esfuerzos de mejora se han centrado en incrementar su conductividad eléctrica y el factor de potencia termoeléctrico,  $\sigma$  y  $S^2\sigma$ , respectivamente.

A pesar de la deseable ultra baja conductividad térmica  $\kappa$  de los HP híbridos, estos sufren de una serie de problemas relacionados con su estabilidad química debido a la humedad (B. Kim & Seok, 2020; Wang et al., 2016) y degradación inducida por la luz (Ellis et al., 2020). Por esta razón, los HPTIs comenzaron a atraer la atención como posibles soluciones a estos problemas. De entre ellos, los que han generado mayor interés son el CsSnI<sub>3</sub> y el CsPbI<sub>3</sub>. No obstante, el uso de Sn en la posición B (ABX<sub>3</sub>) ha ido ganando mayor atención debido a que no solo mantiene una baja  $\kappa$  sino que también posee una  $\sigma$  con órdenes de magnitud mayor. Además, evita el uso de elementos tóxicos, tanto para la salud como para el ambiente, como en el caso del Pb.

Basados en lo mejor de nuestro conocimiento el máximo valor de  $zT$  alcanzado por un HPTI ha sido 0.15 (Xie et al., 2020). Si consideramos que la mayoría de los TMs utilizados en aplicaciones comerciales, desde bajas a altas temperaturas, tienen valores de  $zT$  de entre 1-2, es evidente que existe un largo camino entre las propiedades prometedoras de los HPTIs y su utilización como TMs comerciales. Aunado a lo anterior, los efectos del dopaje CsSn<sub>0.75</sub>A<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> (A = Sb, B) en las propiedades termoeléctricas del B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub> permanecen inexplorados (Haque et al., 2021).

## 4.2 Modelo de Masa Efectiva y Elementos Óptimos Para el Dopado

El uso del modelo de masa efectiva es simple: identificar aquellos elementos que ofrezcan el mayor rendimiento termoeléctrico al CsSnI<sub>3</sub>. Con este enfoque en mente, existen dos aproximaciones teóricas, utilizadas en conjunto, para describir la naturaleza de los coeficientes de transporte ( $S$ ,  $\sigma$ , y  $\kappa_e$ ). La primera de ellas es la BTE, utilizada para describir el comportamiento estadístico de los electrones cuando se someten a una perturbación externa (e.g., un campo

eléctrico o un gradiente de temperatura); y la segunda, el modelo de masa efectiva, utilizado para describir el comportamiento electrónico de la mayoría de los portadores de carga dentro de una banda (huecos o electrones en compuestos tipo p o n, respectivamente) en términos de una masa efectiva  $m^*$  que es independiente de la temperatura y el nivel de dopaje del compuesto (la masa efectiva representa la variación de la masa teórica de un electrón libre respecto a valores de masas medidas experimentalmente). El uso de este modelo se basa en la curvatura parabólica en el borde de la banda de conducción, o valencia, y entre la relación de la energía que poseen los portadores de carga ( $E = \hbar^2 k^2 / m^*$ ).

La esencia de estas aproximaciones nos permite considerar  $S^2\sigma$  como función de dos variables independientes: (1) el nivel de Fermi reducido (potencial químico reducido)  $\eta$ ; y (2) el “factor de calidad del material  $B$ ”. Definidos como:

$$\eta = \frac{E_F}{k_B T} \quad (4.1)$$

$$B = \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{\sigma_{E_0} T}{\kappa_L} \quad (4.2)$$

donde  $E_F$  es el nivel de Fermi, entendido como el nivel máximo de energía que los portadores de carga pueden poseer,  $k_B$  representa la constante de Boltzmann ( $8.616 \times 10^{-5}$  eV K<sup>-1</sup>), y  $\sigma_{E_0}$  es un coeficiente de transporte con unidades de conductividad que caracteriza que tan bien un material conduce electricidad para un valor dado de  $\eta$  (i.e., a una concentración dada) (Kang & Snyder, 2017). La relación entre  $\eta$  y  $E_F$  se muestra en la Figura 18a.

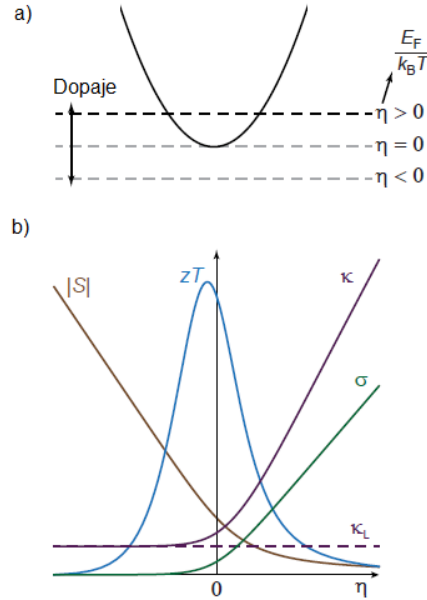


Figura 18. Potencial químico reducido  $\eta$  para el modelado de transporte. a)  $\eta$  definido como el nivel de Fermi  $E_F$  medido desde el borde de la banda, dividido entre  $k_B T$ . b) Disminución de  $|S|$  e incremento de  $\sigma$ , y  $\kappa_e$  con el incremento de  $\eta$ , generando un  $zT$  máximo en un valor óptimo de  $\eta$  [Figura adaptada de Kang & Snyder (2017)].

De las ecuaciones anteriores, consideraremos solo la Ecuación (4.1) como criterio de selección de los compuestos óptimos para el dopado. La imposibilidad de utilizar la Ecuación (4.2), en nuestro caso, radica en que es preciso conocer el valor de la conductividad térmica total  $\kappa$  y utilizar la Ecuación (1.5) para obtener  $\kappa_L$ . Sin embargo, el paso inicial de esta investigación consistió en la selección de los elementos dopantes únicamente con los resultados de las simulaciones.

#### 4.2.1 Importancia del Modelo de Masa Efectiva

Habiendo definido lo anterior, el incremento de  $S^2\sigma$  en los compuestos dopados proviene de la modificación del nivel de Fermi  $E_F$  respecto al nivel del compuesto sin dopar. Esto se refleja de forma gráfica en la Figura 18b, donde se observa que existe un valor de  $\eta$  que maximiza el factor de potencia termoeléctrico y finalmente el  $zT$  del compuesto.

#### 4.2.2 Resultados de su Aplicación en Este Estudio

En la Tabla 8 se muestran los valores del nivel de Fermi relativos a los bordes de las bandas de valencia (tipo p) y conducción (tipo n). Para los compuestos tipo p el nivel de Fermi es medido

hacia abajo a partir del VBM, y para los compuestos tipo n el nivel de Fermi es medido hacia arriba a partir del CBM.

Tabla 8. Valores del nivel de Fermi  $E_F$  y nivel de Fermi reducido  $\eta$

Compuesto	$E_F$ (eV)		$\eta$	
	Tipo p	Tipo n	Tipo p	Tipo n
CsSnI <sub>3</sub>	-0.7238	-0.6204	-28.00	-24.00
CsSn <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	0.6072	...	23.49	...
Cs Sn <sub>0.75</sub> In <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	0.7495	...	29.00	...
Cs Sn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	...	0.30999	...	11.99
Cs Sn <sub>0.75</sub> Bi <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	...	0.31011	...	12.00

Para el CsSnI<sub>3</sub> se muestran dos valores debido a que el nivel de Fermi, así como su signo, depende de la comparación que se esté realizando, con compuestos tipo p o n (i.e., el nivel de Fermi se encuentra más cerca del CBM y su signo negativo indica que se encuentra dentro del *band gap* del CsSnI<sub>3</sub>).

En la Figura 19 se muestra la relación entre el nivel de Fermi reducido  $\eta$  y el factor de potencia termoeléctrico  $S^2\sigma$  para los diferentes compuestos simulados, los círculos en valores negativos de  $\eta$  representan los máximos valores de  $S^2\sigma$  del CsSnI<sub>3</sub>, sin dopar, tipo p (símbolo de *círculo*) y tipo n (símbolo de *triángulo*), en el lado derecho (valores positivos de  $\eta$ ) se encuentran los valores de  $S^2\sigma$  para los cuatro elementos utilizados como donadores y aceptores de electrones. De entre los compuestos tipo n, aquellos dopados con Sb y Bi, se concluye que el dopaje con Sb (símbolo de *cuadro*) proyecta una mayor potencia termoeléctrica; de los tipo p, estructuras dopadas con B e In, se estima una mayor generación bajo el dopado con B (símbolo de *más*).

Los resultados coinciden con el modelo de masa efectiva, el cual predice que los valores máximos de  $S^2\sigma$  de un compuesto se pueden obtener haciendo mínimo el valor de  $\eta$ , es decir, cuando el nivel de Fermi reducido se ubica justo en los bordes del VBM y CBM (i.e., haciendo  $\eta = 0$ ). Basados en la concordancia de la teoría y los resultados de las simulaciones se eligieron al Sb y B como los elementos para la síntesis de los compuestos óptimos.



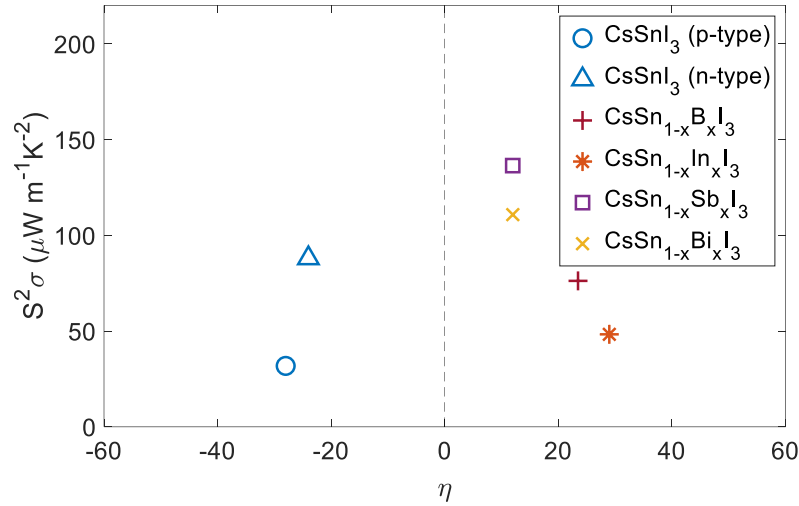


Figura 19. Valores de  $S^2\sigma$  de cada uno de los compuestos simulados respecto a su nivel de Fermi reducido.

### 4.3 Configuración de las Simulaciones

Los cálculos computacionales fueron realizados con el código CASTEP (Clark et al., 2005) y el uso del funcional de intercambio-correlación Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para realizar la optimización de la geometría y los cálculos relacionados con la energía. Como es sabido, tanto la Aproximación Local de la Densidad (LDA, *Local Density Approximation*) como la Aproximación de Gradiente Generalizada (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) implementadas por la DFT tienden a subestimar el valor del *band gap* aproximadamente en un 40% (Giustino, 2014) debido a la deslocalización de los electrones, para contrarrestar lo anterior se utilizan los funcionales híbridos. Sin embargo, los funcionales híbridos requieren de una gran cantidad de recursos computacionales y por lo tanto son considerablemente más tardados, por ello, en su lugar se utilizó la aproximación Hubbard  $U$  (DFT+ $U$ ) (modelo descrito en la Sección 2.3) para recrear de forma precisa el valor experimental del *band gap* (Kirchner-Hall et al., 2021).

Una vez que se realizaron las pruebas de convergencia (sobre su importancia véase la Sección 3.1.2) establecimos una energía de corte de 760 eV y una red de puntos  $k$  MP de  $4 \times 4 \times 3$  para la relajación de las celdas unitarias. Tanto a las constantes de red, así como las posiciones atómicas, se les permitió relajarse; las tolerancias de fuerza y energía fueron  $0.05 \text{ eV \AA}^{-1}$  y  $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , respectivamente.

Para obtener la DOS se utilizó la misma energía de corte, pero una red MP de  $8 \times 8 \times 6$  para el muestreo de la BZ (i.e., estado de mínima energía) y una red de  $12 \times 12 \times 9$  como los datos

de entrada para resolver la BTE con la implementación de BTP2 (Madsen et al., 2018). Respecto a la obtención del valor  $U$ , usualmente este se determina mediante prueba y error, de forma semi empírica. Con el fin de conocer a que especies (átomos) y orbitales se aplica este valor, es necesario tener conocimiento de la PDOS (Kirchner-Hall et al., 2021). A partir de los datos de la PDOS podemos determinar cuáles estados energéticos (orbitales) tienen la mayor contribución a la DOS cerca del VBM y CBM. De lo anterior se sigue que fuera necesario, primero, realizar cálculos DFT sin la aplicación del valor  $U$ ; posteriormente la PDOS se obtuvo con el programa OptaDOS. Es importante enfatizar que solo utilizamos el valor  $U$  para recrear el valor experimental del *band gap* del B- $\gamma$   $\text{CsSnI}_3$  y, de forma similar, el valor de las estructuras dopadas:  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$  y  $\text{CsSn}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{I}_3$ . Las propiedades termoeléctricas fueron calculadas incluyendo los efectos del acoplamiento de la órbita de giro (SOC, *spin-orbit coupling*) pero no el valor  $U$ .

#### 4.4 Optimización de la Geometría y Valor DFT+ $U$

Como primer paso se realizó la relajación de las estructuras de las celdas de  $\text{CsSnI}_3$  y  $\text{CsSn}_{1-x}\text{A}_x\text{I}_3$  ( $A = \text{B, Sb}$ ;  $x = 0.25$ ). Cada una de las celdas unitarias están compuestas de 20 átomos (ver Figura 20).

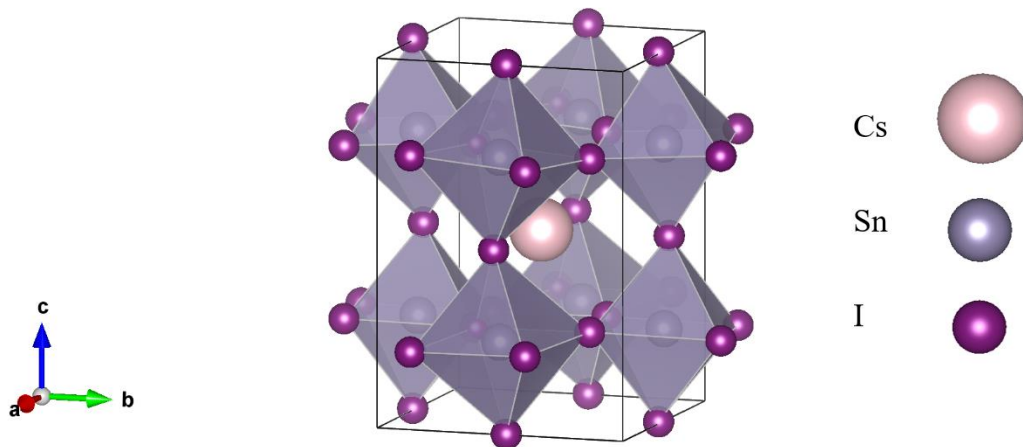


Figura 20. Representación de la celda unitaria del  $\text{CsSnI}_3$  [Figura creada con VESTA 3 (2011)].

En contraposición a la celda unitaria cúbica (B- $\alpha$ ), donde los ángulos entre los octaedros formados por el Sn – I forman 180°, en la fase B- $\gamma$  estos están inclinados y forman un ángulo de 174° sobre el eje  $c$ , esto implica que la fase gamma es una estructura con menor simetría, así mismo, tiene el efecto de incrementar el tiempo computacional de las simulaciones debido al mayor número de átomos requeridos para representar la celda unitaria.

La Tabla 9 muestra las constantes de red de las estructuras relajadas. Como se esperaba, la celda dopada con B es la más pequeña (teniendo los enlaces Sn – I más cortos debido a un radio menor iónico); las dimensiones de la celda dopada con Sb son similares a las de la celda original debido a la similitud del radio iónico del átomo de Sn sustituido. Si consideramos los errores relativos de los parámetros de red obtenidos con el fundamento teórico DFT/GGA respecto a los experimentales, los cuales son: 1.74, 1.15, y 2.34 % para  $a$ ,  $b$ , y  $c$ , respectivamente, estos representan en promedio un 1.77%. Este error relativo promedio es ligeramente mayor al 1.20% de sobreestimación propuesto previamente en la literatura (G. X. Zhang et al., 2018). No obstante, estos errores se encuentran dentro del rango del error relativo máximo de 2.80% (en nuestro caso, fue una sobreestimación de 2.43% de la constante  $c$ ). Extrapolando esta situación, podríamos esperar que lo mismo se aplicaría a las celdas dopadas (i.e., la sobreestimación de sus constantes de red).

Tabla 9. Constantes de red de las estructuras relajadas en su fase B- $\gamma$

Material	Constantes de red (Å)			E <sub>g</sub> (eV)	
	Este estudio	Experimental <sup>a</sup>	Otro estudio teórico <sup>b</sup>	DFT+ $U$	Experimental
CsSnI <sub>3</sub>	8.78, 8.78, 12.67	8.63, 8.68, 12.37	8.63, 8.99, 12.52	1.31	1.30
CsSn <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	8.47, 8.47, 12.38	...	...	0.77	...
CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	8.74, 8.75, 12.66	...	...	0.84	...

<sup>a</sup> (Oku, 2020)

<sup>b</sup> (Jiang et al., 2018)

#### 4.4.1 Determinación del Valor $U$

Como se mencionó anteriormente, para poder reproducir el valor experimental del *band gap* implementado la aproximación DFT+ $U$  debemos conocer a que especies y orbitales aplicar este valor. Con la finalidad de resolver este problema, como primer paso obtuvimos la PDOS de la celda CsSnI<sub>3</sub> sin dopar. Para ello utilizamos el paquete OptaDOS (Morris et al., 2014), el cual

puede calcular el número total de estados disponibles por cada orbital (e.g.,  $s$ ,  $p$ , and  $d$ ). Como se muestra en la Figura 21, los orbitales  $5p$  de los átomos de yodo tienen la mayor contribución a la DOS debajo del VBM y, de forma similar, los orbitales  $5p$  de los átomos de estaño contribuyen en mayor proporción a la DOS por arriba del CBM, sin embargo, no tanto como los átomos de yodo.

Cuando estuvimos probando los cambios del valor  $U$  en los orbitales Sn- $5p$  no encontramos cambios considerables en el *band gap*, pero la respuesta a cambios mínimos en el valor  $U$  aplicado a los orbitales I- $5p$  era considerable. Debido a lo anterior, se decidió aplicar solamente el valor  $U$  a los orbitales I- $5p$ , y encontramos que para recrear de forma correcta el valor experimental del *band gap* del CsSnI<sub>3</sub> este debería ser igual a 4.29 eV.

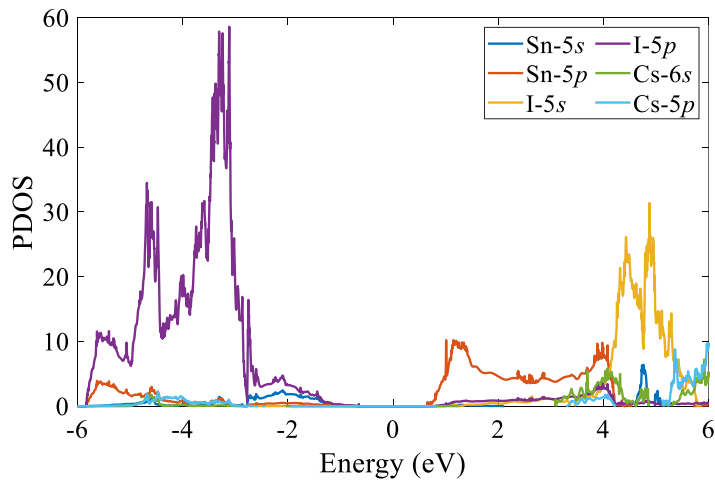


Figura 21. PDOS del B- $\gamma$  CsSnI<sub>3</sub> posterior a la aplicación de  $U = 4.29$  eV a los orbitales I- $5p$ .

#### 4.5 Densidad de Estados Parcial de las Estructuras Dopadas

En la Figura 22 se muestran los cambios en la PDOS cuando la estructura es dopada con Sb. Los hechos más evidentes son: el desplazamiento en el nivel de Fermi hacia el CBM y la creación de estados energéticos debido a la hibridación de orbitales Sb- $5p$  con Sn- $5p$ ; el *band gap* se disminuyó de 1.31 eV (celda original) a 0.84 eV.

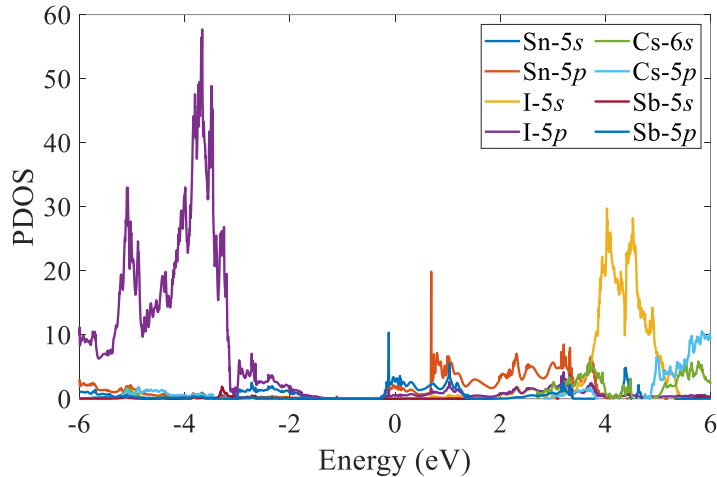


Figura 22. PDOS del B- $\gamma$  CsSn<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> posterior a la aplicación de  $U = 4.29$  eV a los orbitales I-5p.

En la Figura 23 podemos ver los cambios de la PDOS cuando la estructura es dopada con B. Como se esperaba, el nivel de Fermi (a 0 eV) es desplazado hacia el VBM (el B, en este caso, al tener un  $e^-$  de valencia menos que el Sn incrementa los estados energéticos con la capacidad de *aceptar* electrones), además se crean nuevos estados energéticos cerca del CBM, como en el caso de la estructura dopada con Sb, estos estados corresponden a la hibridación de los orbitales B-2p con los orbitales Sn-5p. Por debajo del VBM podemos encontrar una mínima contribución del orbital B-2s a nuevos estados energéticos; el valor del *band gap* disminuye a 0.77 eV, siendo así el valor mínimo de entre las estructuras dopadas y no dopadas.

Basados en los resultados de las Figuras 22 y 23 (estructuras dopadas con Sb y B) parece no haber estados energéticos de impureza<sup>7</sup> debido a que los nuevos estados energéticos disponibles se posicionan por debajo (arriba) del VBM (CBM). Por esta razón, podemos considerar estos resultados como aquellos que describen a un semiconductor degenerado: un material altamente dopado.

<sup>7</sup> Tanto donadores (tipo n) como aceptores (tipo p) tendrían la capacidad de contribuir con estados energéticos de impureza, siempre y cuando estos den lugar a semiconductores no degenerados (donde el nivel de Fermi se encuentra entre el VBM y el CBM).

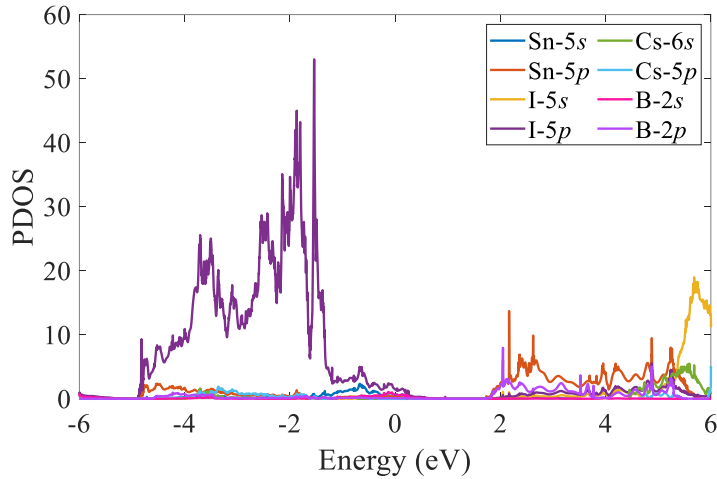


Figura 23. PDOS del B- $\gamma$   $\text{CsSn}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{I}_3$  posterior a la aplicación de  $U = 4.29$  eV a los orbitales I-5p.

## 4.6 Propiedades de Transporte Termoeléctrico

La determinación de la DOS nos permitió resolver la BTE bajo el fundamento de la CRTA, esto implica que el factor de potencia termoeléctrico, la conductividad eléctrica, y la conductividad térmica electrónica tienen una dependencia característica del tiempo de relajación  $\tau$ . A excepción del coeficiente de Seebeck, necesitamos el valor de  $\tau$  para desarrollar los parámetros antes mencionados. Tal como Jong et al. (2021) indicaron, el tiempo de relajación debe ser determinado en función de diferentes variables (e.g., temperatura, momento, acoplamiento electrón-fonón). Sin embargo, esto requiere una vasta cantidad de recursos computacionales y en su lugar utilizamos un tiempo de relajación de 0.21 fs (a 303 K) obtenido mediante el ajuste del valor experimental de  $\sigma$  reportado en la literatura (Xie et al., 2020) al valor obtenido con BTP2, tal como ha sido aplicado en otro estudio (Naydenov, 2019), dada la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{\sigma_{exp}}{\sigma_{BoltzTrap2}} \quad (4.3)$$

Existen diferentes valores del coeficiente de Seebeck del  $\text{CsSnI}_3$  reportados en la literatura, experimentales y teóricos. Entre los experimentales encontramos  $242 \mu\text{V K}^{-1}$  de Chung et al. (2012), mismo que de forma subsecuente disminuyó a  $99 \mu\text{V K}^{-1}$  tras la aplicación de ciclos de calentamiento al material; W. Lee et al. (2017) midieron  $79 \mu\text{V K}^{-1}$ ; Kong et al. (2018) reportaron

un valor de  $80 \mu\text{V K}^{-1}$ , y Xie et al. (2020) encontraron un valor de  $48 \mu\text{V K}^{-1}$ , todos estos a 300 K. Encontramos un valor teórico de  $309 \mu\text{V K}^{-1}$  (Yamamoto et al., 2020) obtenido en la fase B- $\alpha$ ; nuestro coeficiente de Seebeck en la fase B- $\gamma$  fue  $620.7 \mu\text{V K}^{-1}$  a 303 K. Esta doble diferencia podría estar asociada a lo siguiente: (1) a la variación en el *software* (i.e., *Cambridge Serial Total Energy Package* contra *Vienna ab initio simulation package*); y (2) los parámetros utilizados en las simulaciones (e.g., entre ellos la energía de corte de 760 eV contra 520 eV). Puesto que hay una correlación directa entre los valores del coeficiente de Seebeck y el *band gap* del material, al existir variaciones entre el *band gap* de nuestro estudio (1.31 eV) y el de Yamamoto et al. (0.44 eV), en consecuencia, obtendremos valores distintos. Considérese que al momento no existen otros estudios para poder comparar con *exactitud* los resultados teóricos obtenidos y, similarmente, que cada diferencia en la elección del *software* y los parámetros utilizados suman al resultado y diferencias finales aquí encontradas.

Al mismo tiempo, las discrepancias entre los valores experimentales reportados podrían estar asociadas a las dimensiones de las muestras (e.g., cristales únicos o policristalinos en bulto), las técnicas utilizadas para medir los coeficientes de transporte, y principalmente las condiciones ambientales y el manejo físico de los espacios dónde las muestras son probadas, puesto que, como se describió arriba, el material no dopado es altamente inestable. Así pues, es importante notar que el estudio del  $\text{CsSnI}_3$  para aplicaciones termoeléctricas aún se encuentra en su infancia, esto implica que, con la finalidad de adquirir un entendimiento profundo de los fenómenos electrónicos y termoeléctricos, hay ciertas barreras y obstáculos de estandarización por superar.

Tal como se mencionó anteriormente, algunos estudios experimentales han confirmado valores positivos para el coeficiente de Seebeck del  $\text{CsSnI}_3$ , esto indicaría un comportamiento tipo p, donde la mayoría de los portadores de carga son huecos. Por un lado, esto puede ser verificado en los trabajos de Chung et al. (2012) y, recientemente, Xie et al. (2020). En el primero, después de realizar la medición experimental del efecto Hall concluyeron que el  $\text{CsSnI}_3$  era un semiconductor tipo p. Considerando el último, se menciona que este comportamiento está asociado con la habilidad del Sn de oxidarse de  $2^+$  a  $4^+$ .

Ahora, nuestros cálculos teóricos predicen un valor negativo ligeramente mayor de  $-632.6 \mu\text{V K}^{-1}$  a 303 K, en comparación con el valor de  $620.7 \mu\text{V K}^{-1}$  asociado a una mayoría de portadores de carga en la banda de valencia. Lo anterior sustenta la idea de que es posible obtener un factor de potencia termoeléctrico mayor bajo el dopado tipo n, estos resultados concuerdan con

otro estudio teórico realizado recientemente, el cual calculó un factor de potencia de  $3 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  a  $700 \text{ K}$  en la fase B- $\alpha$   $\text{CsSnI}_3$ , en contraste con el  $1.4 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  relacionado al dopaje tipo p (Jong et al., 2021).

De los párrafos anteriores es posible concluir lo siguiente: el  $\text{CsSnI}_3$  posee un comportamiento intrínseco tipo p, no obstante, si el objetivo es doparlo para incrementar su factor de potencia termoeléctrico, entonces el dopado tipo n será el que brindará mejores resultados termoeléctricos.

Los coeficientes de transporte dependientes de la temperatura se muestran en la Figura 24. Los valores obtenidos del coeficiente de Seebeck fueron  $226.3 \mu\text{V K}^{-1}$  para el  $\text{CsSn}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{I}_3$ , y  $-174.2 \mu\text{V K}^{-1}$  para el  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$  (ver Figuras 24a y 24d, ambos a  $303 \text{ K}$ ). En los dos casos, celdas dopadas y no dopadas, los valores del coeficiente de Seebeck disminuyen al incrementar la temperatura, siendo máximos a temperaturas bajas.

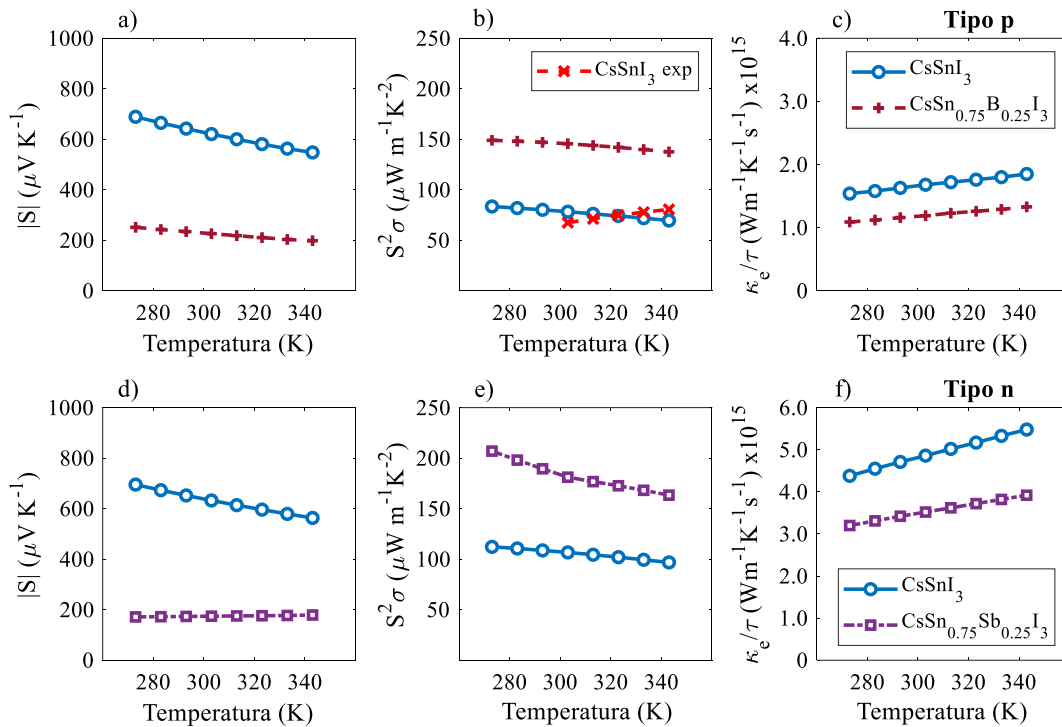


Figura 24. Coeficientes de transporte termoeléctrico de las celdas dopadas  $\text{CsSn}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{I}_3$  (A = B, Sb), tipo p (superior) y tipo n (inferior). a), d) Coeficiente de Seebeck absoluto. b), e) Factor de potencia, and c), f) Conductividad térmica electrónica como función del tiempo de relajación  $\tau$ .



En congruencia con la mejoría esperada bajo el dopado tipo n, encontramos que el máximo factor de potencia termoeléctrico igual a  $181.2 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  correspondía a la estructura dopada con Sb (Figura 24e), comparado con el máximo de  $145.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  de la estructura dopada con B (Figura 24b), ambos a 303 K. A partir de lo anterior, y con el propósito de verificar los resultados teóricos, en la Figura 24b se muestran los valores experimentales del factor de potencia del  $\text{CsSnI}_3$  en el rango 300-350 K (Xie et al., 2020). Aunque la tendencia es casi la opuesta, estos valores experimentales prueban la validez de nuestras simulaciones y el valor del tiempo de relajación  $\tau$ , obtenido mediante la expresión de ajuste mostrada en la Ecuación 4.3.

Los valores de la conductividad térmica electrónica como función del tiempo de relajación de los portadores  $\tau$ , tipo p y n, se muestran en las Figuras 24c y 24f, respectivamente. En ambos casos, los valores de  $\kappa_e/\tau$  para todo el rango de temperatura estudiado son menores que los valores de la estructura del  $\text{CsSnI}_3$  sin la adición de elementos dopantes. Aunque, de forma convencional, el valor de  $\kappa_e$  debería aumentar con el incremento de los portadores de carga, sin embargo, se debe hacer notar que el tiempo de relajación de los portadores es diferente para cada estructura, debido a que este depende de distintos parámetros relacionados a la composición y estructura de bandas del material. Por lo tanto, el producto  $(\kappa_e/\tau) \times \tau$  (i.e., la conductividad térmica electrónica) es muy probable que sea mayor para las celdas dopadas. Después de todo, la  $\kappa_e$  esta directamente relacionada con la concentración de los portadores de carga libres y está relacionada, generalmente, a 1/3 de la conductividad térmica total ( $\kappa_T = \kappa_L + \kappa_e$ ) (Rowe, 2006).

## 4.7 Análisis del Potencial Químico Reducido

El método de análisis de las propiedades de transporte descrito en la Sección 4.2, conocido como modelo de masa efectiva, nos ofreció una poderosa herramienta para la determinación de los compuestos óptimos para el dopado. Este nos será de ayuda una vez más, puesto que nos ofrece un conocimiento útil para alcanzar el máximo valor de  $zT$ , que, en teoría, el material podría tener bajo un *nivel de dopado ideal*. Al haber una correlación directa entre la concentración de portadores de carga y el valor de  $\eta$ , y puesto que el valor de  $zT$  se maximiza alrededor de  $\eta = 0$ , es preciso aplicar el modelo a los resultados de las estructuras dopadas.

Los valores calculados de  $\eta$  correspondientes a las celdas dopadas con B y Sb se muestran en la Figura 25. Es claro que, incluso cuando sustituimos solo un átomo en cada celda, el impacto

en sus propiedades de transporte es, hasta cierto punto, diferente. Como ejemplo, consideremos el factor de potencia termoeléctrico de la celda dopada con Sb y su valor de  $\eta = 11.3$ , mismo que es el más cercano a  $\eta = 0$ . En contraste con el valor de  $\eta = 32.4$  asociado al átomo sustituto de B. Para ambos escenarios, tipo n o p, el valor positivo de  $\eta$  confirma que los semiconductores resultantes son de tipo degenerados, es decir, el nivel de Fermi se posiciona más allá del CBM o VBM, respectivamente. Y aunque el proceso de dopaje produce un resultado similar para las dos estructuras, el cambio en el nivel del Fermi, es importante destacar que este desplazamiento sitúa al nivel de Fermi de la celda  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$  más cerca del CBM (menor valor de  $\eta$ ) que aquel de la celda de  $\text{CsSn}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{I}_3$  del VBM (mayor valor de  $\eta$ ).

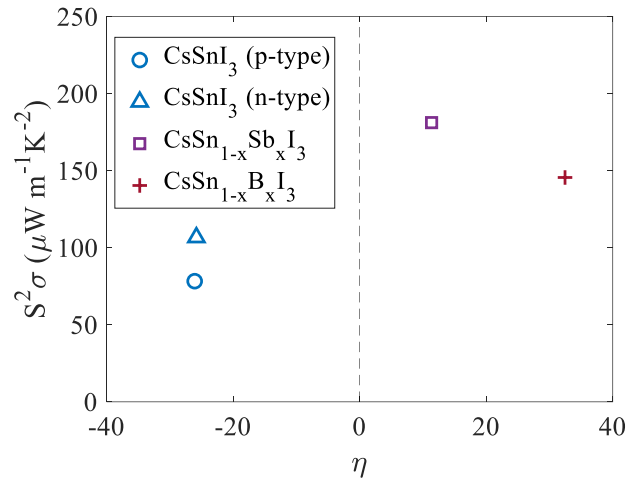


Figura 25. Potencial químico reducido de las celdas  $\text{CsSn}_{1-x}\text{A}_x\text{I}_3$  ( $\text{A} = \text{B}, \text{Sb}; x = 0.25$ ) y sus factores de potencia termoeléctricos.

En síntesis, y de acuerdo con el modelo de masa efectiva, podemos esperar un incremento en el factor de potencia termoeléctrico al lograr un potencial químico reducido cercano a cero ( $\eta \rightarrow 0$ ). Hablando claro, esto implica que es necesario disminuir la concentración de portadores de carga en las estructuras. Teóricamente, podríamos lograr esto al sustituir un átomo, B o Sb, por cada dos, o más, celdas unitarias (el trabajo actual consideró la sustitución de un átomo por celda unitaria); al hacer esto lograremos un semiconductor con un comportamiento *no*, o *casi*, degenerado, lo que se traduce en tener un nivel de Fermi, sea tipo p o n, sobre o muy cerca del VBM o CBM, pero limitándolo a no ir más allá de estos niveles. La desventaja principal en la realización de simulaciones con superceldas (i.e., dos o más celdas unitarias) radica, como se ha

mencionado en secciones anteriores, en el uso de un considerable mayor tiempo y recursos computacionales para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham implementadas en la DFT, lo anterior originado por el incremento en el número total de átomos presentes en las superceldas.

## 4.8 Caracterización

El proceso de caracterización se divide en dos etapas, la primera corresponde al análisis estructural de las muestras (e.g., identificación de las fases presentes); la segunda a la determinación de las propiedades termoeléctricas (e.g., coeficiente de Seebeck y conductividad eléctrica). Durante el proceso de caracterización se dividieron los cristales de  $\text{CsSnI}_3$ ,  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$ , y  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$  en dos partes. Para la caracterización estructural se molieron los cristales en un mortero de cuarzo hasta obtener un polvo uniforme, el restante de cada cristal fue desbastado con una herramienta giratoria y se le dio forma de barra con dimensiones aproximadas de 5.6 x 2.6 x 2 mm de largo, ancho, y alto, respectivamente (ver Figura 26).



Figura 26. Cristales con forma de barra en tubos *Eppendorf* (centro); tubos *Eppendorf* con muestras pulverizadas en el mortero de cuarzo (extremos izquierdo y derecho).

### 4.8.1 Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X (XRD) fueron obtenidos en un equipo Rigaku modelo DMAX 2200 con ánodo de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) operando a 40 kV y 40 mA. El intervalo de medición  $2\theta$  fue de 5-80 grados, una velocidad de barrido de 2 grados por minuto y un paso de 0.02 grados.

#### 4.8.1.1 Muestra de Control CsSnI<sub>3</sub>

En la Figura 27 se muestran los patrones XRD de la muestra de control CsSnI<sub>3</sub>. El análisis muestra la presencia de dos fases del CsSnI<sub>3</sub>: (1) los picos al fondo en color naranja corresponden a la fase amarilla Y-; y (2) al centro en color rosa representan la fase negra B- $\gamma$ . En color turquesa en la parte superior se muestran picos del precursor SnI<sub>2</sub>.

En el intervalo  $2\theta$  de 24-28 y 30-34 grados se muestra una contribución considerable de la fase amarilla Y-, la cual indica una rápida degradación de la fase negra B- $\gamma$  producto de la interacción con el oxígeno y humedad durante el proceso de caracterización.

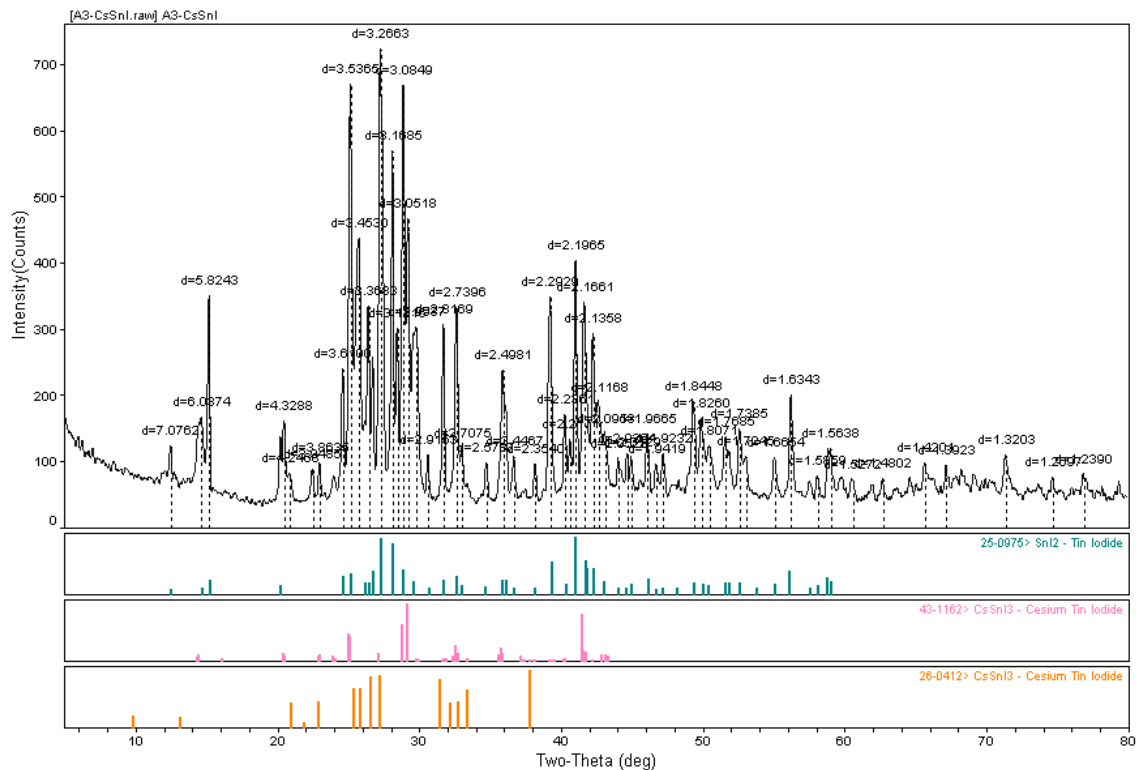


Figura 27. Patrones XRD de la muestra de control CsSnI<sub>3</sub>.

#### 4.8.1.2 Muestra Dopada con Sb

Los patrones XRD de la muestra CsSn<sub>0.75</sub>Sb<sub>0.25</sub>I<sub>3</sub> (ver Figura 28) muestran una mayor coherencia con los patrones de referencia de la fase negra B- $\gamma$ , recordemos que esta es la fase de interés debido a sus propiedades termoeléctricas. Los picos con mayor intensidad se encuentran,

aproximadamente, en los valores  $2\theta$  de 25.2, 29.2, y 41.8 los cuales coinciden con los máximos de referencia de la fase deseada (patrones de referencia al centro en color rosa).

Es importante destacar la considerable disminución en la intensidad de los patrones en el intervalo  $2\theta$  de 24-28 y 30-34 grados, mismos que están asociados a la presencia de la fase amarilla Y- en la muestra. Estos resultados confirman la mejora en la estabilidad química del  $\text{CsSnI}_3$  frente a la degradación de su estructura cristalina por la interacción con el oxígeno y humedad en el ambiente.

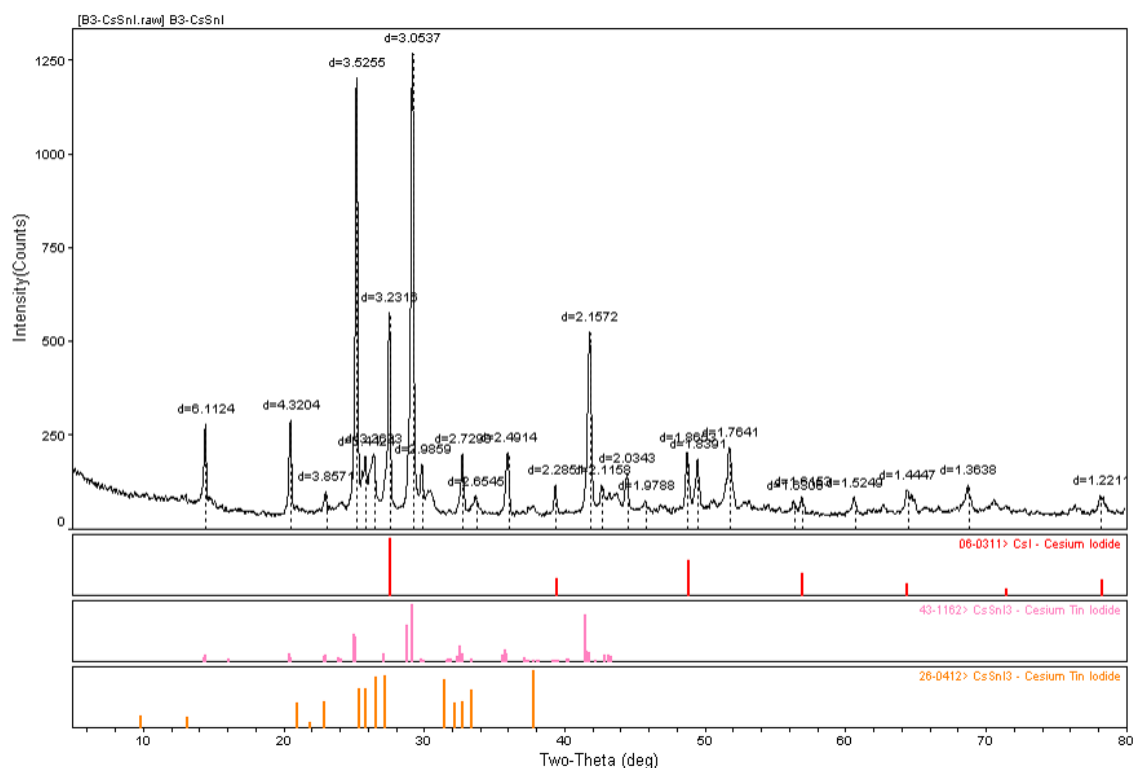


Figura 28. Patrones XRD de la muestra dopada con Sb:  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$ .

#### 4.8.1.3 Muestra Dopada con B

La tercera muestra  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$  presentó un comportamiento muy similar a la muestra dopada con Sb (ver Figura 29). De forma análoga, los efectos del dopaje con B disminuyen la presencia de la fase amarilla Y- en el material, donde la intensidad de los patrones de difracción XRD se ven atenuados en el intervalo  $2\theta$  de 24-28 y 30-34 grados. Si bien, sigue existiendo la presencia de esta fase, es posible verificar la mejora en su estructura cristalina al comparar la intensidad de los patrones mostrados en la Figura 28 contra los que se muestran en la Figura 29.

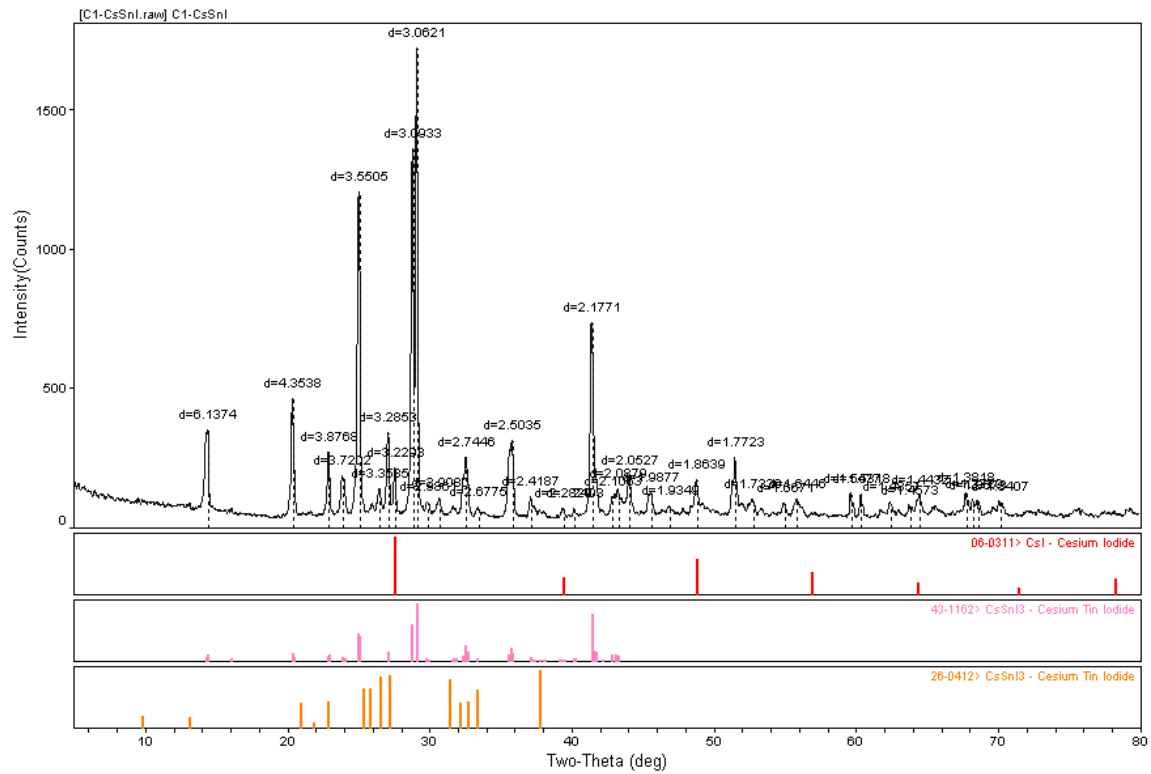


Figura 29. Patrones XRD de la muestra dopada con B:  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$ .

#### 4.8.2 Conductividad Eléctrica

La medición de la conductividad eléctrica fue realizada en un equipo Jandel modelo RM300 (ver Figura 30), el cual implementa un método de medición a cuatro puntas para la determinación de la resistividad eléctrica (inverso de la conductividad eléctrica  $\rho = 1/\sigma$ ) de películas delgadas o materiales en bulto.

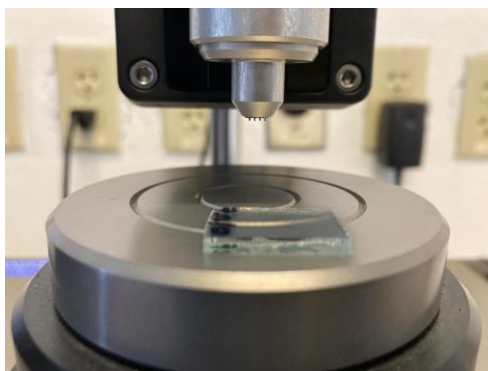


Figura 30. Vista del cabezal del equipo Jandel RM3000 utilizado para la medición de la resistividad eléctrica, al centro se observan las cuatro puntas.

La técnica de medición consiste en la aplicación de una corriente en las puntas extremas y en la medición simultánea del voltaje en las puntas interiores. Una vez que se tiene los valores de voltaje y corriente, la resistividad se determina con una ecuación de corrección donde se consideran la separación característica entre las puntas y el espesor de la muestra (ver Figura 31).

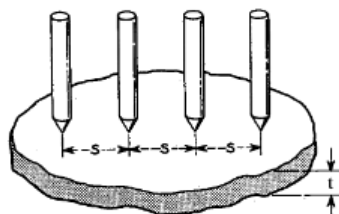


Figura 31. Representación gráfica del método de medición a cuatro puntas,  $s$  representa la separación entre puntas y  $t$  el espesor de la muestra [Figura tomada de Smits (1958)].

En la Tabla 10 se muestran los valores de la resistividad y conductividad eléctrica de la muestra de control y de las que fueron dopadas con Sb y B. Considerando los  $119.23 \text{ S cm}^{-1}$  del  $\text{CsSnI}_3$  como referencia, la conductividad eléctrica de la muestra dopada con Sb resultó ser el máxima con un incremento aproximado del 42%, mientras que el incremento en el compuesto dopado con B representa un estimado del 32%.

Los porcentajes de incremento, relativos al valor de la muestra de control, coinciden con los resultados esperados durante la síntesis de los cristales. Se recordará que en el caso de la muestra dopada con Sb se utilizó una relación molar 1:1:0.31 (Sección 3.4.2) o, lo que es lo mismo, 0.31 mmol de Sb por cada 1 mmol de los reactivos CsI y  $\text{SnI}_2$ , mientras que para la muestra dopada

con B la relación fue de 1:1:0.062. Una mayor concentración se traduce en un mayor número de portadores de carga libres.

Tabla 10. Resistividad y conductividad eléctrica de las muestras, obtenidas con el equipo Jandel RM3000.

Muestras	Composición	$\rho$ (m $\Omega$ cm)	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
CsSnI <sub>3</sub>	Cs <sub>16</sub> Sn <sub>16</sub> I <sub>48</sub>	8.38	119.23
CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	Cs <sub>16</sub> Sn <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> I <sub>48</sub>	5.94	168.30
CsSn <sub>0.9375</sub> B <sub>0.0625</sub> I <sub>3</sub>	Cs <sub>16</sub> Sn <sub>15</sub> B <sub>1</sub> I <sub>48</sub>	6.34	157.55

Ahora, podemos contrastar los datos de la Tabla 10 con valores experimentales de  $\sigma$  del CsSnI<sub>3</sub> y sus variantes CsSn<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>I<sub>3</sub>. Por ejemplo, en el estudio realizado por Xie et al. (2020) se midió una conductividad eléctrica igual a 295.32 S cm<sup>-1</sup>, esto en el CsSnI<sub>3</sub>; y Qian et al. (2020) presentan un valor de 86.4 S cm<sup>-1</sup>, ambos valores a 300 K. Además, Qian et al., midieron el valor de  $\sigma$  del compuesto CsSn<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>I<sub>3</sub> (en este caso se no se buscaba un dopaje *per se*, sino más bien una sustitución parcial del Sn, puesto que ambos elementos pertenecen al grupo IV) y encontraron esta igual a 190.1 S cm<sup>-1</sup>.

Si evaluamos la validez de nuestras mediciones a la luz de los valores experimentales presentados arriba, podemos concluir que estas se encuentran dentro de los valores máximos y mínimos medidos: 86.4-295.32 S cm<sup>-1</sup>, y, por lo tanto, quedaría demostrada la congruencia de nuestro trabajo con estudios reportados previamente.

#### 4.8.3 Coeficiente de Seebeck

Los valores del coeficiente de Seebeck fueron medidos con un equipo ensamblado en el laboratorio de materiales solares. Recordemos que este valor es medido de acuerdo con la expresión:  $S = \Delta V / \Delta T$ . El equipo está compuesto por dos barras de aluminio, las cuales tienen en un extremo los elementos calefactores y en el otro los termopares utilizados para el monitoreo y control del diferencial de temperatura requerido (ver Figura 32).



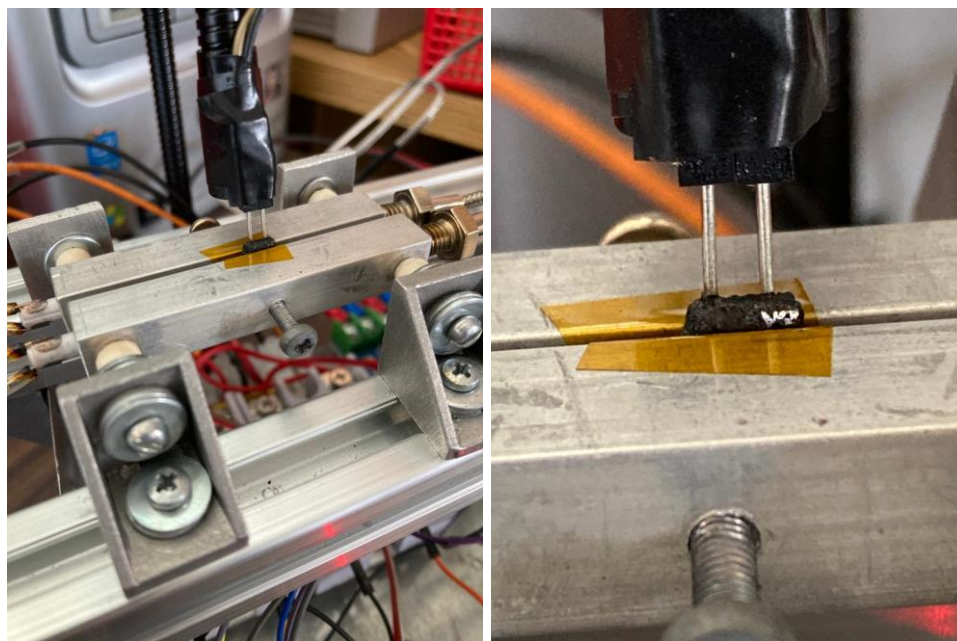


Figura 32. Estructura principal del equipo utilizado para la evaluación del coeficiente de Seebeck (izquierda); amplificación de un cristal de  $\text{CsSnI}_3$  y las puntas utilizadas para la medición de la diferencia de voltaje (derecha).

La medición consiste en la colocación de los cristales entre las dos barras de aluminio, posteriormente se ajustan los pines para asegurar el contacto con el cristal, finalmente se realiza el calentamiento por medio de los elementos calefactores. De esta forma, durante un lapso aproximado de 20 minutos, ambos elementos calefactores cubren un rango de temperatura de 0 a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  y, en todo momento, mantienen un diferencial de temperatura de  $\Delta T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ; simultáneamente, el valor del diferencial de potencial  $\Delta V$  es monitoreado. En la Tabla 11 se muestran los valores de los coeficientes de Seebeck obtenidos para cada una de las muestras. Igualmente, en la columna final se muestran los valores del factor de potencia termoeléctrico, este representa el producto del cuadrado del coeficiente de Seebeck y el valor de la conductividad eléctrica (mostrada en la Tabla 10).

Tabla 11. Coeficientes de Seebeck y factores de potencia termoeléctricos.

Muestras	Composición	$S$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	$S^2\sigma$ ( $\text{nW cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ )
$\text{CsSnI}_3$	$\text{Cs}_{16}\text{Sn}_{16}\text{I}_{48}$	9.09	9.86
$\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$	$\text{Cs}_{16}\text{Sn}_{12}\text{Sb}_4\text{I}_{48}$	2.47	1.03
$\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$	$\text{Cs}_{16}\text{Sn}_{15}\text{B}_1\text{I}_{48}$	5.04	4.01

De la tabla anterior surge la necesidad de responder a un par de preguntas, mismas que forman parte de la tesis y objetivos en los que se inspiró este trabajo. En primer lugar ¿por qué el factor de potencia termoeléctrico ha disminuido en los compuestos dopados?, y, seguidamente, ¿cuál sería la implicación, y posible solución a la respuesta dada a la primera pregunta?

#### 4.9 Análisis del Origen del Factor de Potencia Termoeléctrico Experimental

De cierta forma, la respuesta a la pregunta emitida al cierre de la sección anterior se ha ido formulando indirectamente a lo largo de este capítulo. Trayendo a la discusión el modelo de masa efectiva, tan útil hasta ahora, se recordará que existe un nivel de dopado óptimo para alcanzar el máximo rendimiento teórico de un material termoeléctrico. Además, es importante considerar dos propiedades fundamentales, y la relación entre ellas, para comprender con lucidez la causa de los resultados en la Tabla 11, estas son: (1) conductividad eléctrica  $\sigma$ , (2) coeficiente de Seebeck  $S$ , y (3) la relación termoeléctrica  $S^2\sigma$ . La conductividad eléctrica y el coeficiente de Seebeck son indirectamente proporcionales, esto es, si incrementamos la concentración de portadores de carga el valor de  $S$  tiende a disminuir. Puesto que es el cuadrado del valor de  $S$  el que entra en la expresión, este tendrá un mayor impacto sobre el resultado final. Dicho de otra forma, incrementar la conductividad eléctrica en el  $\text{CsSnI}_3$  no solo es deseable, sino necesaria, sin embargo, un exceso de elementos dopantes repercute de forma negativa en la generación de potencia termoeléctrica.

En definitiva, el razonamiento anterior de ninguna manera es especulativo, sino que se comprueba al considerar los siguientes argumentos:

- a. La cantidad del reactivo  $\text{SbI}_3$  utilizada en la muestra de  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$  fue mayor (311.53 mg, Sección 3.4.2) que aquella del  $\text{BI}_3$  contenida en el  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$  (24.27 mg, Sección 3.4.3), esto equivale a un incremento en la concentración de Sb sobre el B. Por consiguiente, los porcentajes de dopaje en peso son distintos para ambos elementos: para el Sb se tiene un  $\text{wt}\% = 4.789\%$ , mientras que para el B es de  $\text{wt}\% = 0.102\%$ . Lo anterior sustenta el valor máximo asociado a la conductividad eléctrica del Sb (Tabla 10); al mismo tiempo coincide con el mínimo valor del coeficiente de Seebeck reportado en la Tabla 11, esto se aplica de forma similar al B donde una menor  $\sigma$  produce un mayor  $S$ .
- b. Basados en el modelo de masa efectiva, un potencial químico reducido  $\eta$  cercano a cero (óptima concentración de portadores de carga) producirá un mayor rendimiento

termoeléctrico. En consecuencia, la menor concentración de portadores de carga presentes en la muestra de  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$  generan un  $\eta$  más cercano al VBM y, al mismo tiempo, un mayor factor de potencia termoeléctrico. En contraste, el nivel de dopaje del  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$  propicia un  $\eta$  más alejado del CBM ocasionando el menor valor de  $S^2\sigma$ .

Resumiendo, por un lado, los porcentajes de dopaje en peso de ambas muestras crearon semiconductores degenerados (los niveles de Fermi, tanto del compuesto tipo p como del n, se ubican muy por arriba y debajo del CBM y VBM, respectivamente), lo que es lo mismo a materiales altamente dopados en los que su comportamiento termoeléctrico simula al de un metal, en lugar de un semiconductor no degenerado (niveles de Fermi entre el CBM y VBM). Si bien, el valor de la conductividad eléctrica ha sido aumentado satisfactoriamente, el exceso de portadores de carga libre tiene la repercusión indirecta de disminuir el factor de potencia termoeléctrico. Y, por el otro, la coherencia entre los métodos teóricos, utilizados para la selección de los compuestos óptimos para el dopado, y los resultados experimentales, dejan en evidencia la validez de la metodología seguida y, simultáneamente, el cumplimiento parcial de la tesis inicial de este estudio. Parcial porque los objetivos iniciales planteaban la mejora tanto de la conductividad eléctrica como del factor de potencia termoeléctrico (esto es, en general, el rendimiento termoeléctrico del  $\text{CsSnI}_3$ ) siendo este último el que no se ha logrado debido a las razones declaradas con detalle en los párrafos anteriores.

La utilidad de los resultados experimentales radica en que estos tienen el potencial de fungir como referencia para próximos estudios de naturaleza similar y, así mismo, amplían el entendimiento del rol del dopaje sustitucional en el HPTI estudiado:  $\text{CsSnI}_3$ .

#### **4.10 Comparación de Resultados Teóricos y Experimentales**

En la Tabla 12 se muestra un resumen de los resultados obtenidos con las simulaciones y los valores que se midieron en el  $\text{CsSnI}_3$  y las muestras de  $\text{CsSn}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{I}_3$  (A = B, Sb). Además, estos se comparan con los resultados de otros estudios teóricos y experimentales. De entre los valores teóricos del coeficiente de Seebeck, y la doble diferencia entre ellos, en la Sección 4.6 se dio una descripción de las causas de estos. Respecto a los valores experimentales, se aprecia una diferencia de aproximadamente  $40 \mu\text{V K}^{-1}$  entre nuestro trabajo y otro experimental (Xie et al., 2020). Si bien, este valor pudiera considerarse elevado, es importante notar que entre los últimos

dos valores experimentales mostrados existe una diferencia de  $160 \mu\text{V K}^{-1}$  (Chung et al., 2012; Kong et al., 2018). Las causas de ello, tanto para las diferencias entre valores experimentales de otros trabajos y los nuestros, podría deberse a las condiciones en las que se realiza la medición. Por ejemplo, nuestras mediciones fueron realizadas en una atmósfera no controlada, es decir, en condiciones de laboratorio, a diferencia de la síntesis de los cristales que se llevó a cabo dentro de la cámara de guantes.

Tabla 12. Valores del coeficiente de Seebeck  $S$ , conductividad eléctrica  $\sigma$ , y factor de potencia termoeléctrico  $S^2\sigma$  a 303 K, teóricos y experimentales.

Material	Este estudio		Otros estudios	
	Teórico	Experimental	Teóricos	Experimentales
Coeficiente de Seebeck ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )				
CsSnI <sub>3</sub>	632.65	9.09	309 <sup>a</sup> , 271 <sup>b</sup>	48 <sup>c</sup> , 80 <sup>d</sup> , 242 <sup>e</sup>
CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	174.21	2.47	...	...
CsSn <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	226.26	...	...	...
CsSn <sub>0.9375</sub> B <sub>0.0625</sub> I <sub>3</sub>	...	5.04	...	...
Conductividad Eléctrica ( $\text{S cm}^{-1}$ )				
CsSnI <sub>3</sub>	295.32	119.23	...	86.4 <sup>f</sup> , 295.32 <sup>c</sup>
CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	...	168.30	...	...
CsSn <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	...	...	...	...
CsSn <sub>0.9375</sub> B <sub>0.0625</sub> I <sub>3</sub>	...	157.55	...	...
Factor de Potencia Termoeléctrico				
	$\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$	$\text{nW cm}^{-1}\text{K}^{-2}$	$\text{mW cm}^{-1}\text{K}^{-2}$	$\mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$
CsSnI <sub>3</sub>	0.78	9.86	3.00 <sup>b</sup>	0.67 <sup>c</sup>
CsSn <sub>0.75</sub> Sb <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	1.81	1.03	...	...
CsSn <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub> I <sub>3</sub>	1.45	...	...	...
CsSn <sub>0.9375</sub> B <sub>0.0625</sub> I <sub>3</sub>	...	4.01	...	...

<sup>a</sup>(Yamamoto et al., 2020)

<sup>b</sup>(Jong et al., 2021)

<sup>c</sup>(Xie et al., 2020)

<sup>d</sup>(Kong et al., 2018)

<sup>e</sup>(Chung et al., 2012)

<sup>f</sup>(Qian et al., 2020)

En consecuencia, al estar expuestas al oxígeno y humedad, la degradación química y la transformación de fase en la superficie de las muestras (de B- $\gamma$  a Y) podrían ser la causa los valores observados y su consecuente variación al compararlos con otros estudios.

En cuanto a los valores de las conductividades eléctricas, no se agregará más aquí de lo que ya se dijo en la Sección 4.8.2, únicamente se recordará la conclusión a la que se llegó: que estas se encuentran dentro de los valores máximos y mínimos medidos por otros estudios: 86.4-295.32 S cm<sup>-1</sup>.

El factor de potencia termoeléctrico teórico del CsSnI<sub>3</sub> (mostrado en la Figura 24b, Sección 4.6) mostró un elevado grado de congruencia con los valores en el rango de temperatura 300-350 K (Xie et al., 2020). No obstante, el valor experimental de nuestro estudio presentó un orden de magnitud menor comparado con el teórico, pasando de  $\mu$ W (teórico) a nW (experimental), sin embargo, obsérvese que algo similar ocurre entre los valores experimentales y teóricos de otros estudios, esto es, Xie et al. presentan un orden de magnitud menor frente a los resultados teóricos de Jong et al. (2021), pasando de mW (teórico) a  $\mu$ W (experimental).

Por un lado, estas diferencias se han venido reportando a lo largo de los últimos años. En particular, se mencionará que la falta de congruencia entre valores teóricos y experimentales se ha venido suscitando por la relativa novedad del CsSnI<sub>3</sub> para aplicaciones termoeléctricas y, principalmente, por ligeras variaciones en los fundamentos teóricos de los *programas* utilizados, así como a diferencias en las configuraciones de las mismas (e.g., parámetros de optimización, red de puntos  $k$ , valores de convergencia, energías de corte, etc.). Por el otro, si consideramos a los haluros perovskita orgánicos-inorgánicos, y los totalmente inorgánicos, y su relativo poco tiempo de estudio, el cual cubre aproximadamente una década, podemos esperar que no exista un consenso general de los mecanismos y efectos del dopaje en sus estructuras; igualmente, los retos asociados a su inestabilidad química, los cuales han sido descritos anteriormente, representan factores de importancia en el análisis de la variación de valores teórico-experimentales reportados en la literatura.

# Capítulo 5

## Conclusiones

En esta tesis, hemos utilizado la teoría del funcional de la densidad para investigar los efectos del dopaje sustitucional en las propiedades termoeléctricas del  $\text{CsSnI}_3$ . Encontramos que el uso del Sb como elemento dopante tipo n tiene el mayor potencial para el incremento de la potencia termoeléctrica del material, comparado con los valores obtenidos con el dopado *tipo p* (i.e., al utilizar B). Lo anterior ha sido demostrado previamente por otros estudios, donde, de forma similar, se prevé que el dopado *tipo n* ocasiona mayores beneficios sobre las propiedades del  $\text{CsSnI}_3$ .

Las propiedades de transporte termoeléctrico fueron obtenidas con una expresión de ajuste para la obtención del tiempo de relajación  $\tau$ , variable importantísima para la evolución, independiente del tiempo, de los coeficientes de transporte. Así mismo, se ofrecieron argumentos para sustentar la validez de los resultados teóricos al comparar el factor de potencia termoeléctrico del  $\text{CsSnI}_3$  con un estudio experimental reciente. Igualmente, se presentaron el coeficiente de Seebeck y factor de potencia termoeléctrico de las estructuras de interés:  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$  y  $\text{CsSn}_{0.75}\text{B}_{0.25}\text{I}_3$ . El dopaje tipo n propuesto exhibe mejores resultados sobre el tipo p, debido a la mayor potencia termoeléctrica generada con el uso del Sb. Lo anterior, resultando en congruencia con predicciones teóricas reportadas previamente.

Obtuvimos también los resultados asociados a los cambios en las dimensiones de las celdas, la modificación del *band gap* de estas, y el efecto de la aplicación del valor  $U$  en la densidad de estados parcial de las celdas dopadas:  $\text{CsSn}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{I}_3$  ( $A = \text{Sb}, \text{B}$ ). Respecto al *band gap*, después de reproducir de forma satisfactoria el valor experimental del  $\text{CsSnI}_3$  (1.31 eV), estimamos un valor de 0.84 eV para la estructura dopada con Sb; y un valor de 0.77 eV para la dopada con B. Además, analizamos los efectos del dopaje en el desplazamiento del nivel de Fermi de las

estructuras; hacia el VBM (CBM) en el material tipo p (tipo n). Este desplazamiento produce compuestos altamente dopados conocidos como semiconductores degenerados.

Como parte del trabajo experimental, hemos sintetizado cristales de  $\text{CsSnI}_3$  y sus variantes dopadas con B y Sb. Para ello, utilizamos el método de fusión o *melting*. La caracterización consistió en un análisis de difracción de rayos-X, donde comprobamos la presencia de la fase ortorrómbica B- $\gamma$  del yoduro de cesio estaño, tanto en la muestra de control como en las muestras dopadas. De particular importancia, encontramos que las muestras dopadas con B y Sb presentan una mayor resistencia a la degradación por la humedad y oxígeno, esto se vio reflejado en la disminución de los patrones de difracción asociados a la fase amarilla Y-, presente tras la degradación de la fase ortorrómbica B- $\gamma$ . Además, encontramos que la conductividad eléctrica fue máxima para el compuesto dopado con Sb; ocurriendo lo opuesto con el coeficiente de Seebeck. Esta disminución en el coeficiente de Seebeck se asoció al exceso de portadores de carga de la muestra dopada con Sb, puesto que su relación es inversamente proporcional.

Finalmente, al ser un material termoeléctrico con tres fases presentes en el rango de temperatura de 300 – 700 K, el  $\text{CsSnI}_3$  tiene la capacidad de ser utilizado en generadores termoeléctricos destinados a la recuperación de calor en procesos industriales o automovilísticos que operen dentro de los límites antes mencionados (o bien en alguna parte del proceso térmico, e.g., en el tubo de escape de los gases de combustión de un motor). Por ejemplo, procesos que involucran tratamientos térmicos en la industria metalúrgica y vidriera, de forma similar, existe la posibilidad de implementar microgeneradores (~ miliwatts) para la disipación de calor y generación de energía eléctrica de forma simultánea en dispositivos electrónicos, esto ha sido probado en unidades centrales de procesamiento y otros microcontroladores. Además, un área con auge reciente lo ofrecen el Internet de las Cosas (*internet-of-things*, IoT), donde la recuperación de calor ambiental por medio de generadores termoeléctricos les brindaría a los dispositivos la posibilidad de una independencia operativa, sin cables y baterías. A la fecha, el material que ha dominado las áreas de oportunidad antes mencionadas es el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , no obstante, se recordará de la Sección 1.4.3.1 que la problemática de este material radica en la limitada abundancia de Te. En este sentido, si se logrará una eficiencia termoeléctrica y gastos de producción similares a la del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , el  $\text{CsSnI}_3$  podría solucionar la problemática intrínseca al telururo de bismuto.

Las conclusiones más relevantes se mencionan a continuación:

- Los resultados de la simulación mostraron que el B y Sb son elementos preferibles, en lugar del In y Bi, para el dopado *tipo p* y *n*, respectivamente.
- De entre el dopado *tipo p* (B) y el *tipo n* (Sb), el último ofrece una mayor generación de potencia termoeléctrica teórica:  $181.2 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$  contra  $145.6 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ .
- Los cristales dopados con B y Sb incrementan la resistencia a la degradación de la estructura del  $\text{CsSnI}_3$ , al prevenir la transformación de la fase ortorrómbica B- $\gamma$  hacia la fase amarilla Y-.
- La máxima conductividad eléctrica asociada al compuesto  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$ , repercute de forma negativa en el coeficiente de Seebeck del material.
- El menor valor en la conductividad eléctrica del compuesto  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$ , produce un coeficiente de Seebeck ligeramente superior al obtenido con el dopado *tipo n*.
- En ambas muestras dopadas, la potencia termoeléctrica se ve disminuida (en comparación con la muestra de control) debido al exceso de portadores de carga.
- Es posible mejorar la potencia termoeléctrica de las muestras al disminuir la concentración de portadores de carga, para ello es necesario alcanzar un potencial químico reducido  $\eta$  cercano a cero y utilizar una relación estequiométrica en conformidad con este valor.
- Las diferencias entre valores teóricos y experimentales, similarmente presentadas en otros estudios, se asocia a la falta de un consenso general sobre los métodos *teóricos* y las técnicas *prácticas* utilizados para el análisis del  $\text{CsSnI}_3$ , recordemos que su estudio se encuentra aún en su infancia.

## 5.1 Trabajo Futuro

Después de haber ofrecido un nuevo entendimiento de los efectos del dopaje sustitucional  $\text{CsSn}_{0.75}\text{A}_{0.25}\text{I}_3$  (A = Sb, B) en el comportamiento termoeléctrico de la fase B- $\gamma$  del  $\text{CsSnI}_3$ , al implementar la teoría del funcional de la densidad, es evidente que aún hay espacio para mejoras en su rendimiento termoeléctrico. Por ejemplo, sería interesante analizar superceldas (e.g., dos o más celdas unitarias) donde únicamente se reemplace un átomo del elemento dopante, Sb o B, por



cada átomo de Sn, se recordará que de esta forma sería posible reducir el valor de potencial químico reducido y con ello acercarse a un nivel de dopado óptimo. Durante el desarrollo experimental se tuvo la oportunidad de reproducir una supercelda (constituida por cuatro celdas unitarias) equivalente a la relación  $\text{CsSn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{I}_3$  y, de hecho, este arreglo fue el que mostró una mayor potencia termoeléctrica, ocasionada, claramente, por el acercamiento del potencial químico reducido  $\eta$  a aquel que representa a un nivel de dopado óptimo.

De forma similar, experimentalmente se podría disminuir el porcentaje de dopaje en peso de la estructura dopada con Sb, para obtener así un material semiconductor no degenerado y, con ello, situarse más cerca del máximo rendimiento teórico del  $\text{CsSn}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{I}_3$  como material termoeléctrico, pues es este elemento (Sb) el que prevé, de acuerdo con otros estudios teóricos en los que se favorece al dopaje tipo n, los mayores beneficios del dopaje sustitucional.

# Referencias

- Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). The Drude Theory of Metals. En *Solid State Physics* (pp. 1–28). Harcourt College Publishers.
- Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2011). Electronic Materials. En *The Science and Engineering of Materials* (6a ed., pp. 725–728). Cengage Learning.
- Azam, M., Khan, A. Q., Abdullah, H. Bin, & Qureshi, M. E. (2016). The impact of CO<sub>2</sub> emissions on economic growth: evidence from selected higher CO<sub>2</sub> emissions economies. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7), 6376–6389. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5817-4>
- Beretta, D., Neophytou, N., Hodges, J. M., Kanatzidis, M. G., Narducci, D., Martin-Gonzalez, M., Beekman, M., Balke, B., Cerretti, G., Tremel, W., Zevalkink, A., Hofmann, A. I., Müller, C., Dörfling, B., Campoy-Quiles, M., & Caironi, M. (2019). Thermoelectrics: From history, a window to the future. En *Materials Science and Engineering R: Reports* (Vol. 138). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>
- Bhandari, C. M., & Rowe, D. M. (1995). Optimization of Carrier Concentration. En D. M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics* (pp. 55–63). CRC Press.
- BIOVIA Materials Studio 2020. (2020, junio 23). *CASTEP background theory*. [http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html#modules/castep/thcastepbackground.htm%3FTocPath%3DTheory%2520in%2520CASTEP%7CCASTEP%2520background%2520theory%7C\\_\\_\\_\\_\\_0](http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html#modules/castep/thcastepbackground.htm%3FTocPath%3DTheory%2520in%2520CASTEP%7CCASTEP%2520background%2520theory%7C_____0)
- Bradley, J. E., Powell, A. E., Niermann, W., McGrady, K. R., & Kaplan, E. (1956). The incidence of abnormal blood levels of lead in a metropolitan pediatric clinic. *The Journal of Pediatrics*, 49(1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0022-3476\(56\)80049-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3476(56)80049-8)
- Cai, B., Hu, H., Zhuang, H. L., & Li, J. F. (2019). Promising materials for thermoelectric applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 806, 471–486. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.147>
- Center for Nondestructive Evaluation, I. S. U. (2023, noviembre 21). *Properties of Plane Waves*. <https://www.nde-ed.org/Physics/Waves/planewaves.xhtml>
- Chang, R., & Goldsby, K. A. (2016). Intermolecular Forces and Liquids and Solids. En *Chemistry* (12a ed., pp. 465–517). McGraw-Hill Education.
- Chen, X., Zhang, X., Gao, J., Li, Q., Shao, Z., Lin, H., & Pan, M. (2021). Computational Search for Better Thermoelectric Performance in Nickel-Based Half-Heusler Compounds. *ACS Omega*, 6(28), 18269–18280. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02172>
- Chung, I., Song, J. H., Im, J., Androulakis, J., Malliakas, C. D., Li, H., Freeman, A. J., Kenney, J. T., & Kanatzidis, M. G. (2012). CsSnI<sub>3</sub>: Semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions. *Journal of the American Chemical Society*, 134(20), 8579–8587. <https://doi.org/10.1021/ja301539s>
- Cima, M. (2022, marzo 19). *Introduction to Solid State Chemistry*. <https://www.edx.org/course/introduction-to-solid-state-chemistry>.
- Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard Ii, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I. J., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 220(5–6), 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>

- Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2008). Insights into Current Limitations of Density Functional Theory. *Science*, *321*(5890), 792–794. <https://doi.org/10.1126/science.1158722>
- Dashevsky, Z., & Skipidarov, S. (2019). Investigating the Performance of Bismuth-Antimony Telluride. En S. Skipidarov & M. Nikitin (Eds.), *Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts* (pp. 3–21). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-12057-3>
- De Angelis, F. (2021). The Prospect of Lead-Free Perovskite Photovoltaics. *ACS Energy Letters*, *6*(4), 1586–1587. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c00636>
- Dove, M. T. (2002). The Reciprocal Lattice. En *Structure and Dynamics: An Atomic View of Materials* (pp. 78–90). Oxford University Press Inc.
- Duong, A. T., Nguyen, V. Q., Duvjir, G., Duong, V. T., Kwon, S., Song, J. Y., Lee, J. K., Lee, J. E., Park, S., Min, T., Lee, J., Kim, J., & Cho, S. (2016). Achieving ZT=2.2 with Bi-doped n-type SnSe single crystals. *Nature Communications*, *7*(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms13713>
- Dutta, P. S. (2011). Bulk Growth of Crystals of III–V Compound Semiconductors. En *Comprehensive Semiconductor Science and Technology* (Vol. 3, pp. 36–80). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-44-453153-7.00090-0>
- Ellis, C. L. C., Javaid, H., Smith, E. C., & Venkataraman, D. (2020). Hybrid Perovskites with Larger Organic Cations Reveal Autocatalytic Degradation Kinetics and Increased Stability under Light. *Inorganic Chemistry*, *59*(17), 12176–12186. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01133>
- Ferrando-Villalba, P., Chen, S., Lopeandía, A. F., Alvarez, F. X., Alonso, M. I., Garriga, M., Santiso, J., Garcia, G., Goñi, A. R., Donadio, D., & Rodríguez-Viejo, J. (2020). Beating the Thermal Conductivity Alloy Limit Using Long-Period Compositionally Graded Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> Superlattices. *The Journal of Physical Chemistry C*, *124*(36), 19864–19872. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06410>
- Giustino, F. (2014). *Materials Modelling using Density Functional Theory* (1a ed.). Oxford University Press.
- Goldsmid, H. J. (2016). *Introduction to Thermoelectricity* (2a ed., Vol. 121). Springer.
- Han, J. S., Le, Q. Van, Choi, J., Kim, H., Kim, S. G., Hong, K., Moon, C. W., Kim, T. L., Kim, S. Y., & Jang, H. W. (2019). Lead-Free All-Inorganic Cesium Tin Iodide Perovskite for Filamentary and Interface-Type Resistive Switching toward Environment-Friendly and Temperature-Tolerant Nonvolatile Memories. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *11*(8), 8155–8163. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15769>
- Haque, M. A., Kee, S., Villalva, D. R., Ong, W. L., & Baran, D. (2020). Halide Perovskites: Thermal Transport and Prospects for Thermoelectricity. En *Advanced Science* (Vol. 7, Número 10). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/advs.201903389>
- Haque, M. A., Rosas Villalva, D., Hernandez, L. H., Tounesi, R., Jang, S., & Baran, D. (2021). Role of Dopants in Organic and Halide Perovskite Energy Conversion Devices. *Chemistry of Materials*, *33*(21), 8147–8172. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01867>
- He, Y., & Galli, G. (2014). Perovskites for Solar Thermoelectric Applications: A First Principle Study of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> (A = Pb and Sn). *Chemistry of Materials*, *26*(18), 5394–5400. <https://doi.org/10.1021/cm5026766>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas\*. *Physical Review*, *136*(3B), B864–B871.
- Hummel, R. E. (2011a). Electrical Conduction in Metals and Alloys. En *Electronic Properties of Materials* (4a ed., pp. 79–114). Springer.

- Hummel, R. E. (2011b). Electrons in a Crystal. En *Electronic Properties of Materials* (4a ed., pp. 63–76). Springer.
- Hummel, R. E. (2011c). Energy Bands in Crystals. En *Electronic Properties of Materials* (4a ed., pp. 37–61). Springer.
- Hummel, R. E. (2011d). Semiconductors. En *Electronic Properties of Materials* (4a ed., pp. 115–179). Springer.
- Hummel, R. E. (2011e). Solution of the Schrödinger Equation for Four Specific Problems. En *Electronic Properties of Materials* (4a ed., pp. 19–36). Springer.
- Jana, M. K., & Biswas, K. (2018). Crystalline Solids with Intrinsically Low Lattice Thermal Conductivity for Thermoelectric Energy Conversion. *ACS Energy Letters*, 3(6), 1315–1324. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00435>
- Jiang, J., Onwudinanti, C. K., Hatton, R. A., Bobbert, P. A., & Tao, S. (2018). Stabilizing Lead-Free All-Inorganic Tin Halide Perovskites by Ion Exchange. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(31), 17660–17667. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04013>
- Jong, U. G., Kim, Y. S., Ri, C. H., Kye, Y. H., & Yu, C. J. (2021). High Thermoelectric Performance in the Cubic Inorganic Cesium Iodide Perovskites CsBI<sub>3</sub> (B = Pb, Sn, and Ge) from First-Principles. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(11), 6013–6019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09929>
- Kang, S. D., & Snyder, G. J. (2017). *Transport property analysis method for thermoelectric materials: material quality factor and the effective mass model*. <http://arxiv.org/abs/1710.06896>
- Ke, W., & Kanatzidis, M. G. (2019). Prospects for low-toxicity lead-free perovskite solar cells. En *Nature Communications* (Vol. 10, Número 1). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08918-3>
- Kim, B., & Seok, S. Il. (2020). Molecular aspects of organic cations affecting the humidity stability of perovskites. En *Energy and Environmental Science* (Vol. 13, Número 3, pp. 805–820). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c9ee03473k>
- Kim, K. T., Min, T. S., Kim, S.-D., Choi, E.-A., Kim, D. W., & Choi, S.-Y. (2019). Strain-mediated point defects in thermoelectric p-type bismuth telluride polycrystalline. *Nano Energy*, 55, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.069>
- Kirchner-Hall, N. E., Zhao, W., Xiong, Y., Timrov, I., & Dabo, I. (2021). Extensive benchmarking of DFT+U calculations for predicting band gaps. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(5). <https://doi.org/10.3390/app11052395>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects\*. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- Kong, Q., Lee, W., Lai, M., Bischak, C. G., Gao, G., Wong, A. B., Lei, T., Yu, Y., Wang, L. W., Ginsberg, N. S., & Yang, P. (2018). Phase-transition-induced p-n junction in single halide perovskite nanowire. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(36), 8889–8894. <https://doi.org/10.1073/pnas.1806515115>
- Kreyszig, E. (2003). Álgebra lineal: matrices, vectores, determinantes. En *Matemáticas Avanzadas para Ingeniería* (3a ed., Vol. 1, pp. 369–475). Limusa Wiley.
- Lee, M., Yoo, B., Im, J., Hyeon, T., & Chung, I. (2020). Electronic band engineering via MI3 (M = Sb, Bi) doping remarkably enhances the air stability of perovskite CsSnI<sub>3</sub>. *ACS Applied Energy Materials*, 3(11), 10477–10484. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01484>
- Lee, W., Li, H., Wong, A. B., Zhang, D., Lai, M., Yu, Y., Kong, Q., Lin, E., Urban, J. J., Grossman, J. C., & Yang, P. (2017). Ultralow thermal conductivity in all-inorganic halide

- perovskites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(33), 8693–8697. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711744114>
- Li, C.-H. A., Zhou, Z., Vashishtha, P., & Halpert, J. E. (2019). The Future Is Blue (LEDs): Why Chemistry Is the Key to Perovskite Displays. En *Chemistry of Materials* (Vol. 31, Número 16, pp. 6003–6032). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01650>
- Li, W., Stokes, D., Poudel, B., Saparamadu, U., Nozariasbmarz, A., Kang, H. B., & Priya, S. (2019). High-Efficiency Skutterudite Modules at a Low Temperature Gradient. *Energies*, 12(22), 4292. <https://doi.org/10.3390/en12224292>
- Li, W., Tang, J., Zhang, X., & Pei, Y. (2019). SnTe-Based Thermoelectrics. En *Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts* (pp. 63–81). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-12057-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-030-12057-3_4)
- Liu, A., Zhu, H., Bai, S., Reo, Y., Zou, T., Kim, M. G., & Noh, Y. Y. (2022). High-performance inorganic metal halide perovskite transistors. *Nature Electronics*, 5(2), 78–83. <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00712-2>
- Liu, T., Zhao, X., Li, J., Liu, Z., Liscio, F., Milita, S., Schroeder, B. C., & Fenwick, O. (2019). Enhanced control of self-doping in halide perovskites for improved thermoelectric performance. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13773-3>
- Liu, Z.-Y., Zhu, J.-L., Tong, X., Niu, S., & Zhao, W.-Y. (2020). A review of CoSb<sub>3</sub>-based skutterudite thermoelectric materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 9(6), 647–673. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0407-4>
- Lundstrom, M. (2009). The Boltzmann transport equation. En *Fundamentals of Carrier Transport* (2a ed., pp. 119–157). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511618611.006>
- Ma, Z., Wang, L., Ji, X., Chen, X., & Shi, Z. (2020). Lead-Free Metal Halide Perovskites and Perovskite Derivatives as an Environmentally Friendly Emitter for Light-Emitting Device Applications. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(14), 5517–5530. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01378>
- Ma, Z., Wei, J., Song, P., Zhang, M., Yang, L., Ma, J., Liu, W., Yang, F., & Wang, X. (2021). Review of experimental approaches for improving zT of thermoelectric materials. En *Materials Science in Semiconductor Processing* (Vol. 121). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105303>
- Madsen, G. K. H., Carrete, J., & Verstraete, M. J. (2018). BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Computer Physics Communications*, 231, 140–145. <https://doi.org/10.17632/bzb9byx8g8.1>
- Madsen, G. K. H., & Singh, D. J. (2006). BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1), 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>
- Mamur, H., Bhuiyan, M. R. A., Korkmaz, F., & Nil, M. (2018). A review on bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) nanostructure for thermoelectric applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 4159–4169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.112>
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>

- Morris, A. J., Nicholls, R. J., Pickard, C. J., & Yates, J. R. (2014). OptaDOS: A tool for obtaining density of states, core-level and optical spectra from electronic structure codes. *Computer Physics Communications*, 185(5), 1477–1485. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.02.013>
- Mott, G., Razo, C., & Hamwey Robert. (2021, junio 2). *Carbon emissions anywhere threaten development everywhere*.
- Naydenov, G. A. (2019). *First Principles Modelling of Thermoelectric Materials*. University of York.
- Neophytou, N. (2020). Boltzmann Transport Method for Electronic Transport in Complex Bandstructure Materials. En *Theory and Simulation Methods for Electronic and Phononic Transport in Thermoelectric Materials* (pp. 9–35). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-38681-8>
- Northwestern Materials Science and Engineering. (2023, noviembre 21). *Transport Function Analysis of Thermoelectric Properties*. <http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/TransportFunction.html>.
- Oku, T. (2020). Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells. En *Reviews on Advanced Materials Science* (Vol. 59, Número 1, pp. 264–305). Walter de Gruyter GmbH. <https://doi.org/10.1515/rams-2020-0015>
- Pandey, R., Vats, G., Yun, J., Bowen, C. R., Ho-Baillie, A. W. Y., Seidel, J., Butler, K. T., & Seok, S. II. (2019). Mutual Insight on Ferroelectrics and Hybrid Halide Perovskites: A Platform for Future Multifunctional Energy Conversion. *Advanced Materials*, 31(43). <https://doi.org/10.1002/adma.201807376>
- Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G., & Cohen, M. L. (1997). Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method. En *JOURNAL OF COMPUTATIONAL PHYSICS* (Vol. 131).
- Pierret, R. F. (2003a). Elements of Quantum Mechanics. En *Advanced Semiconductor Fundamentals* (2a ed., Vol. 6, pp. 23–50). Pearson Education, Inc.
- Pierret, R. F. (2003b). Energy Band Theory. En *Advanced Semiconductor Fundamentals* (2a ed., Vol. 6, pp. 51–86). Pearson Education, Inc.
- Pisoni, A., Jaćimović, J., Barišić, O. S., Spina, M., Gaál, R., Forró, L., & Horváth, E. (2014). Ultra-low thermal conductivity in organic-inorganic hybrid perovskite CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(14), 2488–2492. <https://doi.org/10.1021/jz5012109>
- Pourkiaei, S. M., Ahmadi, M. H., Sadeghzadeh, M., Moosavi, S., Pourfayaz, F., Chen, L., Pour Yazdi, M. A., & Kumar, R. (2019). Thermoelectric cooler and thermoelectric generator devices: A review of present and potential applications, modeling and materials. En *Energy* (Vol. 186, pp. 1–17). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.179>
- Qian, F., Hu, M., Gong, J., Ge, C., Zhou, Y., Guo, J., Chen, M., Ge, Z., Padture, N. P., Zhou, Y., & Feng, J. (2020). Enhanced Thermoelectric Performance in Lead-Free Inorganic CsSn<sub>1-x</sub>GexI<sub>3</sub> Perovskite Semiconductors. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(22), 11749–11753. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00459>
- Rowe, D. M. (1995). *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press.
- Rowe, D. M. (2006). General Principles and Basic Considerations. En *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (pp. 1–14). CRC Taylor & Francis Group.
- Sebastia-Luna, P., Pokharel, U., Huisman, B. A. H., Koster, L. J. A., Palazon, F., & Bolink, H. J. (2022). Vacuum-Deposited Cesium Tin Iodide Thin Films with Tunable Thermoelectric Properties. *ACS Applied Energy Materials*, 5(8), 10216–10223. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01936>

- Secretaría de Energía. (2023). *Balance Nacional de Energía Preliminar*.
- Seebeck, T. J. (1826). Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz. *Annalen der Physik*, 82(3), 253–286.  
<https://doi.org/10.1002/andp.18260820302>
- Setyawan, W., & Curtarolo, S. (2010). High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2), 299–312.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>
- Shi, X. L., Zou, J., & Chen, Z. G. (2020). Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices. *Chemical Reviews*, 120(15), 7399–7515.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
- Shi, X., Zhang, W., Chen, L. D., & Yang, J. (2005). Filling Fraction Limit for Intrinsic Voids in Crystals: Doping in Skutterudites. *Physical Review Letters*, 95(18).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.185503>
- Sholl, D. S., & Steckel, J. A. (2009). What is Density Functional Theory? En *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (pp. 1–33). John Wiley & Sons, Inc.
- Singh, J., Kaur, H., Singh, G., & Tripathi, S. K. (2021). High thermoelectric performance in cubic inorganic halide perovskite material AgCdX<sub>3</sub> (X = F and Cl) from first principles. *Materials Today Energy*, 21. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100820>
- Slack, G. A. (1995). New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. En D. M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics* (pp. 399–432). CRC Press.
- Smith, B., Fleming, G., Parrish, K. D., Wen, F., Fleming, E., Jarvis, K., Tutuc, E., McGaughey, A. J. H., & Shi, L. (2020). Mean Free Path Suppression of Low-Frequency Phonons in SiGe Nanowires. *Nano Letters*, 20(11), 8384–8391. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03590>
- Smits, F. M. (1958). Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3), 711–718. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>
- Sootsman, J. R., Chung, D. Y., & Kanatzidis, M. G. (2009). New and old concepts in thermoelectric materials. En *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 48, Número 46, pp. 8616–8639). <https://doi.org/10.1002/anie.200900598>
- Sottile, F., & Reining, L. (2022, marzo 19). *Density Functional Theory*. <https://www.coursera.org/learn/density-functional-theory>.
- Thomas, L. H. (1925). An extended form of Kronecker's theorem with an application which shows that Burgers' theorem on adiabatic invariants is statistically true for an assembly. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 22(6), 886–903.  
<https://doi.org/10.1017/S0305004100014493>
- Vining, C. B., Rowe, D. M., Stockholm, J., & Rao, K. R. (2006). Appendix I: History of the International Thermoelectric Society. En D. M. Rowe (Ed.), *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (pp. A11–A18). CRC Taylor & Francis Group.
- Wang, F., Ma, J., Xie, F., Li, L., Chen, J., Fan, J., & Zhao, N. (2016). Organic Cation-Dependent Degradation Mechanism of Organotin Halide Perovskites. *Advanced Functional Materials*, 26(20), 3417–3423. <https://doi.org/10.1002/adfm.201505127>
- Wu, Y., Chen, Z., Nan, P., Xiong, F., Lin, S., Zhang, X., Chen, Y., Chen, L., Ge, B., & Pei, Y. (2019). Lattice Strain Advances Thermoelectrics. *Joule*, 3(5), 1276–1288.  
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.02.008>
- Xie, H., Hao, S., Bao, J., Slade, T. J., Snyder, G. J., Wolverton, C., & Kanatzidis, M. G. (2020). All-Inorganic Halide Perovskites as Potential Thermoelectric Materials: Dynamic Cation

- off-Centering Induces Ultralow Thermal Conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 142(20), 9553–9563. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03427>
- Yamamoto, K., Narita, G., Yamasaki, J., & Iikubo, S. (2020). First-principles study of thermoelectric properties of mixed iodide perovskite Cs(B,B')I<sub>3</sub> (B, B' = Ge, Sn, and Pb). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 140. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109372>
- Yu, S., Qian, F., Hu, M., Ge, Z., Feng, J., & Chong, X. (2022). Enhanced thermoelectric performance in inorganic CsSnI<sub>3</sub> perovskite by doping with PbI<sub>2</sub>. *Materials Letters*, 308. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131127>
- Zhang, G. X., Reilly, A. M., Tkatchenko, A., & Scheffler, M. (2018). Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids. *New Journal of Physics*, 20(6). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/aac7f0>
- Zhang, X., Turiansky, M. E., & Van de Walle, C. G. (2021). All-inorganic halide perovskites as candidates for efficient solar cells. *Cell Reports Physical Science*, 2(10). <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100604>
- Zheng, Y., Liu, C., Miao, L., Li, C., Huang, R., Gao, J., Wang, X., Chen, J., Zhou, Y., & Nishibori, E. (2019). Extraordinary thermoelectric performance in MgAgSb alloy with ultralow thermal conductivity. *Nano Energy*, 59, 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.02.045>