



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FUERZA TERMOELECTROMOTRIZ EN
SEMICONDUCTORES INTRINSECOS:
NUEVO PUNTO DE VISTA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A :
ANTONIO ORTIZ CASTRO

ASESOR: DR. YURI GUREVICH GENRIJOVICH



MEXICO, D.F.

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: ORTIZ CASTRO
ANTONIO
FECHA: 9 febrero, 2004
FIRMA:

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:

"Fuerza Termoeléctromotriz en Semiconductores Intrínsecos: Nuevo Punto de Vista"

realizado por Antonio Ortiz Castro

con número de cuenta 07421138-0 , quién cubrió los créditos de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Yuri Gurevich Genrijovich

Propietario

Fís. Andrés Valentín Porta Contreras

Propietario

Dr. Alfonso Huanosta Tera

Suplente

Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada

Suplente

Dr. Marcos Ley Koo

Consejo Departamental de



Dra. Patricia Goldstein Menache
Coordinadora de Licenciatura
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*...ha de saber las matemáticas, porque a cada paso
se le ofrecerá tener necesidad de ellas...*

Don Quijote de la Mancha. Cervantes

Agradecimientos

A mi esposa Georgina, mi adorada compañera. Desde que estamos juntos siempre he logrado cada empresa que me propongo. Sin tu apoyo, cariño y comprensión difícilmente las habría terminado. Juntos Geor lo hemos logrado otra vez... Te amo

A mi hija Sandra, mi infinita fuente de inspiración. Que este trabajo te sirva de ejemplo y estímulo para que logres realizar todos tus sueños. Te amo.

A mi asesor. Yuri, una vez más me has brindado todo tu apoyo para poder terminar mi preparación. Has hecho algo más preciado para mí que un tesoro. Gracias.

Deseo agradecer a todos mis profesores de la Facultad de Ciencias por el gran beneficio que recibí a través de sus enseñanzas.

Índice

Agradecimientos	3
Resumen	5
1. Introducción	6
1.1. Historia de los Efectos Termoeléctricos	6
1.2. Teoría tradicional	10
1.3. Teoría Actual	16
2. El Semiconductor Intrínseco en Equilibrio Termodinámico	31
2.1. Introducción.	31
2.2. El semiconductor aislado.	31
2.3. Contacto metal-semiconductor-metal.	32
2.3.1. Cuasineutralidad.	37
2.3.2. Sin cuasineutralidad.	40
2.3.3. Condiciones de frontera.	41
2.4. Resumen	49
3. Gradiente de Temperatura	51
3.1. Introducción	51
3.2. Flujo calorífico y campo de temperatura	51
3.3. Concentraciones	54
3.4. Resumen	59
4. Corriente Eléctrica y Recombinación	60
4.1. Introducción	60
4.2. Corriente eléctrica	60
4.2.1. Dinámica de las corrientes parciales	61
4.3. Tasas de recombinación	62

4.3.1. Recombinación volumétrica	62
4.3.2. Recombinación superficial	64
4.4. Resumen	65
5. Condiciones de Frontera	66
5.1. Introducción	66
5.2. Corrientes parciales	66
5.3. Corriente total	68
5.4. Resumen	72
6. Proceso Dinámico	73
6.1. Con <i>Cuasineutralidad</i>	73
6.2. Sin <i>Cuasineutralidad</i>	81
7. Conclusiones	88
Referencias	89

Índice de figuras

1. Circuito Termoeléctrico.	10
2. Potenciales químicos del semiconductor.	17
3. Diagrama de energías antes del contacto metal-semiconductor.	18
4. Potencial electroquímico después del contacto metal-semiconductor cuando la condición de cuasineutralidad sí se cumple.	19
5. Potencial electroquímico después del contacto metal-semiconductor cuando la condición de cuasineutralidad no se cumple.	20
6. Concentración de electrones.	22
7. Potencial eléctrico con cuasineutralidad.	23
8. Distribución de carga sin cuasineutralidad.	24

9.	Potencial eléctrico sin cuasineutralidad	24
10.	Excitación electrónica.	25
11.	Partición imaginaria del semiconductor.	26
12.	Corrientes de difusión.	28
13.	Emisión de electrones.	35
14.	Doble capa de carga.	36
15.	Niveles de energía.	39
16.	Contacto en $x = 0$	41
17.	Gráfica de φ vs $\delta\rho_0$ 1.	42
18.	Gráfica cualitativa del campo eléctrico.	43
19.	Gráfica de φ vs $\delta\rho_0$ 2.	44
20.	Campo eléctrico de un plano infinito.	45
21.	Gráfica de φ vs $\delta\rho_0$ 3.	46
22.	Campo eléctrico de dos planos infinitos.	47
23.	Gradiente de temperatura en la superficie de contacto.	53
24.	Diferencia de temperaturas a través de la superficie de contacto. . .	54
25.	Campo de temperatura.	55
26.	Contacto en $x = +a$	66
27.	Contacto en $x = -a$	68

Resumen

Presentamos un nuevo método para calcular la *fuerza termoelectromotriz* en semiconductores intrínsecos dentro de la aproximación lineal a la teoría, tomando en cuenta los portadores de carga fuera del equilibrio generados en la muestra tras aplicar un campo de temperatura.

En este trabajo definimos con precisión cuáles son los portadores de carga fuera del equilibrio.

En la expresión para la recombinación volumétrica y superficial tomamos en cuenta el término proporcional al cambio de temperatura local producido por el gradiente de temperatura aplicado para calcular la *fuerza termoelectromotriz*, dando por resultado que esta y la resistencia del semiconductor dependen no sólo de los parámetros tradicionales como las conductividades eléctricas y potencias termoeléctricas de electrones y huecos, sino también de las tasas de recombinación volumétrica y superficial.

Además, estos resultados dependen fuertemente del tipo de proceso de recombinación que estemos considerando, si es recombinación banda-banda, o a través de los niveles de impureza, las *trampas* del modelo de Schokley-Read para los semiconductores bipolares.

Discutimos las condiciones de frontera para el potencial eléctrico, tanto para la situación de equilibrio como para el proceso dinámico.

En este trabajo se aclara, además, el significado de la condición de *cuasineutralidad*, así como el papel que juega en la determinación de los macroparámetros del semiconductor, que son la corriente total, la *fuerza termoelectromotriz* y su resistencia. Calculamos la *fuerza termoelectromotriz* tanto en el caso en que la condición de cuasineutralidad se cumple, como cuando no se cumple.

1. Introducción

1.1. Historia de los Efectos Termoeléctricos

Podemos comenzar diciendo que los efectos termoeléctricos pueden verse como el resultado de la mutua interferencia entre el flujo calorífico y el flujo de corriente eléctrica en un sistema tras aplicarle un gradiente de temperatura [1].

La Física de la termoelectricidad [2], así como la termoelectricidad en general, empezó con el descubrimiento del efecto Seebeck, el cual consiste en la generación de una fuerza termoelectromotriz en un conductor provocada por una diferencia de temperatura. En agosto de 1821 este científico alemán en una sesión de la Academia de Ciencias de Berlín reportó su descubrimiento, sin ocultar que ocurrió de manera accidental.

Sus estudios se centraban en explicar el origen del magnetismo terrestre a partir de la diferencia de temperaturas que existe entre los polos y el ecuador. Para probar sus ideas, T.J. Seebeck utilizó una barra de bismuto con sus extremos conectados por un alambre de cobre y una aguja magnética para indicar un campo magnético. Cuando en los extremos de la barra se aplicaba una diferencia de temperatura la aguja se deflectaba. De estos experimentos Seebeck concluyó que *una diferencia de temperaturas en los puntos de contacto metálico de un circuito es la fuente donde se libera magnetismo, la razón para las acciones magnéticas* y llamó a este efecto *termomagnetismo*.

Sin embargo, la comunidad científica de la época supo de este nuevo efecto hasta 1823 gracias a un reporte breve de H. Öersted en la revista francesa de Física y Química, y ese mismo año hizo una presentación en la Academia francesa de Ciencias con los resultados de la investigación que realizó junto con J. Fourier. Su reporte lo comenzó diciendo: *Tengo el honor de mostrar a la Asamblea los sobresalientes experimentos en los que Seebeck ha probado que la corriente eléctrica puede obtenerse en un circuito formado por conductores sólidos con sólo perturbar el equilibrio térmico*.

En 1823 H. Öersted dió una prueba contundente de que el efecto descubierto por Seebeck no era de naturaleza magnética sino eléctrica, siendo su origen la corriente eléctrica que fluye en el circuito cerrado, formado por los materiales conductores heterogéneos, cuando los puntos de contacto de los materiales tienen diferentes temperaturas. Por tanto, H. Öersted sugirió que al efecto debería llamarse más precisamente *termoelectricidad*, nombre que se ha establecido firmemente en la Física. La historia de las ciencias naturales da evidencia de que los fenómenos termoeléctricos fueron observados mucho antes que lo hiciera Seebeck. El 10 de febrero de 1794, el ahora muy conocido científico italiano Alessandro Volta, en sus correspondencia con el abad Antonio Mario Vessale sobre la electricidad animal, escribe que una rana propiamente preparada es un electrómetro muy sensible que responde a la presencia de una corriente eléctrica en un circuito cerrado. En uno de sus experimentos A. Volta observó corriente eléctrica cuando un extremo del conductor de acero que formaba parte del circuito se calentó.

A. Volta escribió: *Así que, habiendo intentado usar muchos arcos, y habiendo encontrado uno de acero que no era útil sin calentarse... Sumergí el extremo de este arco en el agua hirviendo durante medio minuto, lo extraje, y sin permitir que se enfriara continué el experimento. Sólo entonces la rana en el agua empezó a contraerse, y esto ocurrió aún dos, tres y cuatro veces al repetir el experimento con este extremo caliente del arco hasta que se enfrió...*

Estos experimentos dieron evidencia convincente de que Alessandro Volta observó un efecto termoeléctrico.

Cuando se sueldan dos metales o semiconductores distintos y las soldaduras se mantienen a temperaturas diferentes, tienen lugar simultáneamente cinco fenómenos [3], cuatro de los cuales son efectos termoeléctricos: efecto *Seebeck*, efecto *Peltier*, efecto *Fourier* o conducción de calor y efecto *Thomson*; y uno no termoeléctrico: el efecto *Joule*, o la disipación de calor en los conductores.

Los tres efectos más importantes son: el efecto *Seebeck* [4, 5], o la aparición de un voltaje cuando aplicamos una diferencia de temperatura. Aquí necesitamos pen-

sar en un circuito formado por dos diferentes materiales. Si la unión de uno de los extremos la mantenemos a la temperatura T_1 , mientras la otra unión está a la temperatura $T_2 < T_1$, obtendremos un voltaje V que está dado por la expresión

$$V = (\alpha_A - \alpha_B)(T_1 - T_2), \quad (1)$$

donde α_A, α_B son las potencias termoeléctricas de los medios en contacto o coeficientes Seebeck de ambos materiales.

El efecto *Peltier*, que es el calor generado o absorbido por la unión al paso de la corriente [2, 5]. La densidad de corriente calorífica \mathcal{Q}_P es proporcional a la densidad de corriente eléctrica J :

$$\mathcal{Q}_P = \Pi_{AB}J, \quad (2)$$

donde Π_{AB} es el coeficiente Peltier.

Y el efecto *Thomson* [3], que se refiere al transporte de energía (cantidad de calor transportado) cuando además de corriente tenemos un gradiente de temperatura:

$$\mathcal{Q}_T = \tau J(T_1 - T_2), \quad (3)$$

siendo τ el coeficiente de Thomson.

Thomson (Lord Kelvin) encontró unas relaciones entre los tres efectos termoeléctricos reversibles, efectos *Seebeck*, *Peltier* y *Thomson*:

$$\frac{\Pi_{AB}}{T} = \alpha_A - \alpha_B, \quad (4)$$

$$\frac{\tau_A - \tau_B}{T} = \frac{d(\alpha_A - \alpha_B)}{dT}, \quad (5)$$

conocidas como *primera y segunda ecuaciones de Kelvin*. En ellas, T se refiere a la temperatura absoluta.

En los últimos años el interés por los fenómenos termoeléctricos ha ido en aumento debido a que con el paso del tiempo se han encontrado más y mejores aplicaciones tanto en las investigaciones científicas como en distintas aplicaciones prácticas (fuentes de corriente eléctrica, sistemas de enfriamiento, sensores). Una muestra

de ello son las conferencias internacionales de termoelectricidad que se celebran año tras año en diferentes partes del mundo: Estados Unidos, Europa y Japón y que reúne a grandes cantidades de especialistas en el área.

Estos efectos termoeléctricos proporcionan nuevas posibilidades de estudio de los materiales semiconductores. Con la mayoría de los métodos existentes de estudio de materiales no es posible determinar los coeficientes cinéticos de los portadores de corriente y en particular aquellos que caracterizan los procesos térmicos [6, 7, 8]. El estudio de la interacción energética electrón-fonón en los semiconductores es un problema bastante complejo. Dicha interacción influye de una manera considerable en el efecto Seebeck, el cual es bastante sensible a los parámetros de los sistemas de cuasipartículas.

Los fenómenos termoeléctricos abrieron una gran perspectiva para la creación de fuentes autónomas de energía eléctrica como la conversión directa de energía térmica en eléctrica, y la posibilidad de enfriar por medio del paso de corriente a través del contacto entre dos conductores. La *fuerza termoelectromotriz* de los metales alcanza unas decenas de $\mu V/^{\circ}C$ en el mejor de los casos, mientras que en los semiconductores el valor es de centenas de $\mu V/^{\circ}C$, y es fácil ver por qué se utilizan como termogeneradores.

Recientemente el interés por dichos fenómenos ha ido en aumento. Baste decir que en los países más desarrollados se invierten enormes cantidades de dinero en investigación básica con el fin de desarrollar sistemas de refrigeración compactos para el hogar, sistemas centrales de calefacción, aire acondicionado para cualquier medio de transporte, o fuentes autónomas de energía eléctrica. En química, se busca construir microgeneradores termoeléctricos. En medicina, se desea obtener aparatos de criodestrucción de calentamiento superficial, refrigeradores en miniatura para insulina, etc. [9].

1.2. Teoría tradicional

Siempre que se deseaba calcular la *fuerza termoelectromotriz* en semiconductores se procedía de manera directa, generalizando los procedimientos para el caso unipolar [6, 10], amén de no tomar en cuenta a los portadores de carga fuera del equilibrio, que son los responsables de la formación de la *fuerza termoelectromotriz*, y por tanto, sin tomar en cuenta los procesos de recombinación volumétrica o superficial. El circuito termoelectrico que se muestra en la figura 1 es el que generalmente se utiliza para estudiar la *fuerza termoelectromotriz*. Se aplica un gradiente de temperatura al semiconductor teniendo así en un extremo al *calentador* y en el otro extremo al *refrigerador*. Se estudia el caso estacionario cuando el flujo calorífico a través del circuito termoelectrico es ya constante. Se considera que el campo de temperatura en la muestra queda descrito por la expresión [11]

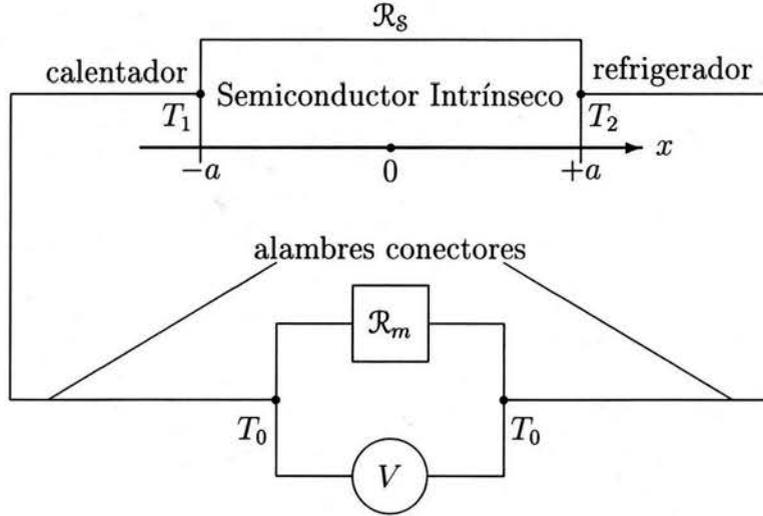


Figura 1: Circuito para medir la *fuerza termoelectromotriz*. \mathcal{R}_s es la resistencia del semiconductor y \mathcal{R}_m la resistencia de los alambres conectores más la resistencia del aparato de medida. Ambas resistencias en unidades de ohms \times área.

$$T(x) = T_0 + \delta T = T_0 - \frac{\Delta T}{2a} x \quad (6)$$

donde tenemos

$$T_0 = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \Delta T = T_1 - T_2, \quad (7)$$

siendo la temperatura continua en $x = \pm a$. Nótese que el mismo gradiente de temperatura se aplica a la parte del circuito formado por los alambres conectores y el aparato de medida. Aquí debemos pensar que, como la conductividad calorífica típica de un metal es muy grande, no habrá una diferencia de temperatura en esta parte del circuito, todos los puntos estarán a la misma temperatura T_0 aproximadamente, y que la temperatura del metal tiene un “salto” de T_0 a T_1 (o de T_2 a T_0) en la superficie de contacto con el semiconductor.

En este caso, la relación entre la *fuerza termoelectromotriz* \mathcal{E} y la densidad de corriente total j_0 es

$$\mathcal{E} = j_0(\mathcal{R}_s + \mathcal{R}_m), \quad (8)$$

estando \mathcal{R}_s y \mathcal{R}_m medidas en *ohms* \times área, mientras que la caída de potencial leída por el aparato de medida es igual a

$$V = j_0 \mathcal{R}_m. \quad (9)$$

Siempre se calcula la *fuerza termoelectromotriz* en semiconductores monopolares en condiciones de circuito abierto. Así, si $\mathcal{R}_m \gg \mathcal{R}_s$, la corriente total resulta ser $j_0 = \mathcal{E}/\mathcal{R}_m$. Entonces, conforme $\mathcal{R}_m \rightarrow \infty$, $j_0 \rightarrow 0$ y tendremos $V = \mathcal{E}$.

En el caso monopolar resulta claro cómo obtener la *fuerza termoelectromotriz*. En primer lugar, consideremos el caso en que tenemos un semiconductor tipo n , que como sabemos, tiene por portadores de carga mayoritarios a los electrones. En este semiconductor la expresión para la corriente electrónica está dada por [3, 11, 12]

$$j_n = \sigma_n(E - \alpha_n^1 \nabla T) \quad (10)$$

donde σ_n es la conductividad eléctrica; E el campo eléctrico y α_n^1 la potencia termoelectrónica electrónica, que se calcula con [13]

$$\alpha_n^1 = -\frac{1}{e} \left(-\frac{\mu_n^0}{T_0} + q_n + \frac{5}{2} \right). \quad (11)$$

En esta expresión, μ_n^0 se refiere al potencial químico del gas electrónico en equilibrio termodinámico a la temperatura T_0 , y el coeficiente q_n está relacionado con el tiempo de relajación del momentum mediante [15]:

$$\tau_n(T) = \tau_{n0} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^{q_n}, \quad (12)$$

siendo τ_{n0} una constante. ε se refiere a la energía del portador de carga, y T es la temperatura absoluta. Valores típicos de q_n son: $q_n = -1/2, 0, 1/2$ y $3/2$, dependiendo el mecanismo de disipación (fonones acústicos, ópticos, impurezas, etc.).

Entonces, cuando tenemos ausencia de corriente electrónica, $j_n = 0$, equivale a decir:

$$\sigma_n(E - \alpha_n^1 \nabla T) = 0, \quad (13)$$

de donde obtenemos el campo eléctrico:

$$E = \alpha_n^1 \nabla T, \quad (14)$$

y de aquí, la *fuerza termoelectromotriz* \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} = \oint E dl = \alpha_n^1 (T_1 - T_2). \quad (15)$$

De manera similar, cuando lo que tenemos es un semiconductor tipo p , donde los portadores de carga mayoritarios son los huecos, la corriente eléctrica de estos está dada por [3, 11, 12]

$$j_p = \sigma_p(E - \alpha_p^1 \nabla T), \quad (16)$$

estando α_p^1 , la potencia termoelectrónica del gas de huecos, definida de manera análoga a α_n^1 [13]:

$$\alpha_p^1 = \frac{1}{e} \left(-\frac{\mu_p^0}{T_0} + q_p + \frac{5}{2} \right). \quad (17)$$

En esta fórmula, μ_p^0 se refiere al potencial químico del gas de huecos en equilibrio termodinámico, mientras q_p tiene la misma interpretación que q_n , y está relacionado con el tiempo de relajación del momentum de los huecos [15]:

$$\tau_p(T) = \tau_{p0} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^{q_p}, \quad (18)$$

siendo τ_{p0} una constante.

Nuevamente, la ausencia de corriente $j_p = 0$ nos lleva a que el campo eléctrico es:

$$E = \alpha_p^1 \nabla T, \quad (19)$$

y la correspondiente *fuerza termoelectromotriz* \mathcal{E} :

$$\mathcal{E} = \oint E dl = \alpha_p^1 (T_1 - T_2). \quad (20)$$

Vemos entonces que en el caso momopolar es claro como determinar el campo eléctrico.

Para el caso bipolar se procedía generalizando este método. Partiendo una vez más de las expresiones para las corrientes parciales de electrones y huecos [3, 11, 12]

$$j_n = \sigma_n (E - \alpha_n^1 \nabla T) \quad \wedge \quad j_p = \sigma_p (E - \alpha_p^1 \nabla T), \quad (21)$$

ahora la condición de densidad de corriente total igual a cero

$$j_0 = j_n + j_p = 0, \quad (22)$$

equivale a decir

$$(\sigma_n + \sigma_p)E - (\alpha_n^1 \sigma_n + \alpha_p^1 \sigma_p) \Delta T = 0. \quad (23)$$

De esta expresión concluimos que el campo termoeléctrico es

$$E = \frac{\alpha_n^1 \sigma_n + \alpha_p^1 \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \Delta T, \quad (24)$$

y la *fuerza termoelectromotriz* $\mathcal{E} = V$ correspondiente resulta ser [14]:

$$\mathcal{E} = \oint E dl = 2a \cdot E = 2a \cdot \frac{\alpha_n^1 \sigma_n + \alpha_p^1 \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (T_1 - T_2). \quad (25)$$

El método para obtener la *fuerza termoelectromotriz* (25) presenta una serie de problemas:

1. ¿Cómo determinamos el campo eléctrico en (21): $E = \nabla\phi$, o $E = \nabla(\phi - \mu/e)$?, donde ϕ es el potencial eléctrico, μ es el potencial químico y $(\phi - \mu/e)$ el potencial electroquímico. Este problema se ha discutido en la literatura y la respuesta es bien conocida. E debe entenderse como el gradiente del potencial electroquímico:

$$E = \nabla(\phi - \mu/e). \quad (26)$$

Pero entonces surge el siguiente problema:

2. En el circuito abierto tanto electrones como huecos se difunden del extremo caliente al extremo frío. Por tanto, si ignoramos la recombinación (lo que generalmente es el caso), ambos sistemas, electrones y huecos, se acumularán en el extremo frío hasta que el contra-gradiente resultante de la concentración detenga estos flujos. Pero en este caso no solo la corriente total j_0 es cero, sino también las corrientes parciales j_n y j_p son cero. Así, las condiciones $j_n = j_p = 0$ se satisfarán simultáneamente sólo en el caso en que los potenciales químicos de electrones μ_n y de huecos μ_p no estén relacionados por la expresión general

$$\mu_n = -\varepsilon_g - \mu_p, \quad (27)$$

donde ε_g es la energía de la brecha (*energy gap*).

Esto lo podemos ver si partimos de las ecuaciones (21), donde el campo E está definido en la ecuación (26). Al igualar a cero cada una de las corrientes obtenemos las expresiones

$$\frac{d\phi}{dx} - \frac{1}{e} \frac{d\mu_n}{dx} + \alpha_n^1 \frac{dT}{dx} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\phi}{dx} + \frac{1}{e} \frac{d\mu_p}{dx} + \alpha_p^1 \frac{dT}{dx} = 0. \quad (28)$$

Al restarlas nos queda

$$\frac{1}{e} \frac{d}{dx} (\mu_n + \mu_p) + (\alpha_p^1 - \alpha_n^1) \frac{dT}{dx} = 0. \quad (29)$$

Recordando que ε_g es constante a lo largo de un semiconductor homogéneo, que es nuestro caso, vemos que el primer término en esta expresión se elimina

pues se cumple la relación (27), y como el gradiente de temperatura aplicado es diferente de cero, debemos concluir que $\alpha_n^1 = \alpha_p^1$ lo cual, ciertamente, no es válido. La interpretación que tiene la potencia termoeléctrica es que nos da la cantidad de energía transportada por un electrón o por un hueco. Más específicamente, el producto $e\alpha$ nos da la cantidad de entropía por unidad de volumen que es transportada [1]. En general tendremos que $\alpha_n^1 \neq \alpha_p^1$, como podemos ver de su definición, ecuaciones (11) y (17). Dependen tanto del potencial químico como del mecanismo dispersor.

Concluimos así que cuando las corrientes parciales se anulan la relación (27) no se satisface.

Entonces se originarán los cuasi-niveles de Fermi $(\phi - \mu_n/e)$ y $(\phi + \mu_p/e)$, cumpliéndose

$$E_n = -\nabla \left(\phi - \frac{\mu_n}{e} \right) \neq E_p = -\nabla \left(\phi + \frac{\mu_p}{e} \right). \quad (30)$$

Pero, ¿cómo derterminaremos la *fuerza termoelectromotriz* en este caso?

3. ¿Cómo derterminaremos la *fuerza termoelectromotriz* en el caso que el circuito esté cerrado, cuando $j_0 \neq 0$?

En este trabajo damos respuesta a estas y otras interrogantes respecto a este fenómeno de transporte.

1.3. Teoría Actual

En años recientes varias publicaciones [11, 16, 17, 18] enfatizan la importancia que tienen los portadores de carga fuera del equilibrio en los fenómenos de transporte. En ellas se construyó un procedimiento general auto-consistente para resolver los problemas que surgen mediante una secuencia de pasos [16, 18].

En el primer paso se analizó al semiconductor en equilibrio termodinámico. En el segundo paso, si consideró el contacto metal-semiconductor-metal, tanto en el caso en que se cumple la condición de cuasineutralidad como en el caso en que no se cumple. En el tercer paso, una vez aplicado el gradiente de temperatura se analiza el cambio en las concentraciones. En el cuarto paso, se consideran las corrientes de difusión causadas por el gradiente de temperatura. Y en el quinto y último paso, se estudia ya el proceso dinámico, que es cuando se genera la *fuerza termoelectromotriz*.

Primer paso. Se analizó la situación más simple, la del estado de equilibrio termodinámico. En estas condiciones, consideremos un semiconductor arbitrario, no necesariamente intrínseco pero que sea homogéneo, y en el que las concentraciones de electrones y huecos son $n_0(T_0)$ y $p_0(T_0)$. En general se cumplirá: $n_0(T_0) \neq p_0(T_0)$. Este semiconductor será neutro eléctricamente pues la distribución de carga será uniforme, no dependerá de la coordenada x , y por tanto, no se inducirá un campo eléctrico interno (*built-in electric field*).

El equilibrio termodinámico también significa que la distribución de temperatura es uniforme, $T_0 = \text{constante}$, a lo largo de la muestra. Siendo así, pensemos ahora en cómo los niveles de potencial químico para electrones μ_n^0 y huecos μ_p^0 están relacionados con las concentraciones [19, 20]:

$$n_0(T_0) = \nu_n(T_0) \exp[\mu_n^0(T_0)/T_0] \quad \text{y} \quad p_0(T_0) = \nu_p(T_0) \exp[\mu_p^0(T_0)/T_0], \quad (31)$$

donde

$$\nu_{n,p}(T_0) = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_{n,p}T_0}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (32)$$

son las densidades de estado en el fondo de la banda de conducción y en la cima de la banda de valencia, y $m_{n,p}$ son las masas efectivas de electrones y huecos. Siendo la temperatura constante, las concentraciones de electrones y huecos serán constantes, y entonces, los potenciales químicos también serán constantes en el espacio, $\mu_{n,p}^0 =$ constante, como se ilustra en la figura 2, y satisfacen la relación (27).

Es decir, como debería seguirse de la condición de equilibrio termodinámico, el nivel del potencial electroquímico permanece sin cambio en el espacio y es común a todos los subsistemas de portadores de carga; i.e., tanto para electrones como para huecos.

Segundo paso. El contacto metal-semiconductor-metal en equilibrio termodinámico

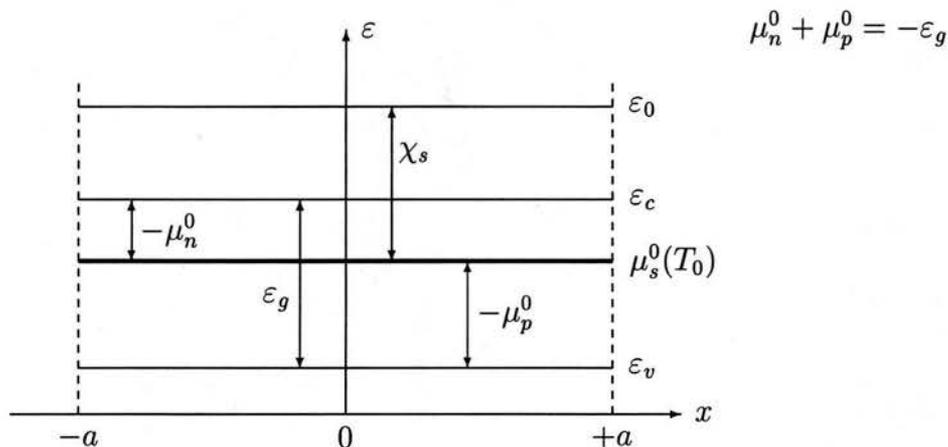


Figura 2: Diagrama de energías donde se muestran los potenciales químicos del semiconductor (“aislado”) en equilibrio termodinámico: μ_n^0 corresponde al potencial químico de los electrones y μ_p^0 al potencial químico de los huecos; $\mu_s^0(T_0)$ es el nivel de Fermi del semiconductor; $\varepsilon_c, \varepsilon_v$ son los niveles de energía del fondo de la banda de conducción y de la cima de la banda de valencia del semiconductor, respectivamente. ε_0 es el nivel de energía del vacío y ε_g es la energía de la brecha (*band gap*). χ_s es la función de trabajo del semiconductor.

co. En la figura 3 está representado el diagrama de energías, tanto para el semiconductor como para el metal, antes del contacto.

Este contacto está caracterizado por la temperatura en común T_0 , junto con un potencial electroquímico en común,

$$\tilde{\varphi} = \varphi - \frac{\mu_s^0 + \delta\mu_n^0(x)}{e}. \quad (33)$$

Aquí, φ es el potencial eléctrico generado como resultado de la redistribución de carga entre el semiconductor y el metal debido a la diferencia de funciones de trabajo (llamado *potencial de contacto* [5]), y $\mu_s^0(x) = \mu_s^0(T_0) + \delta\mu_n^0(x)$ es el potencial químico del sistema de electrones en presencia del contacto con el metal.

En el metal, la redistribución de carga provocada por el contacto con el semiconductor, normalmente se desprecia pues se lleva a cabo en las capas atómicas más superficiales, y podríamos decir que la carga está concentrada en su superficie.

Mientras tanto, en el semiconductor la redistribución de carga depende de la co-

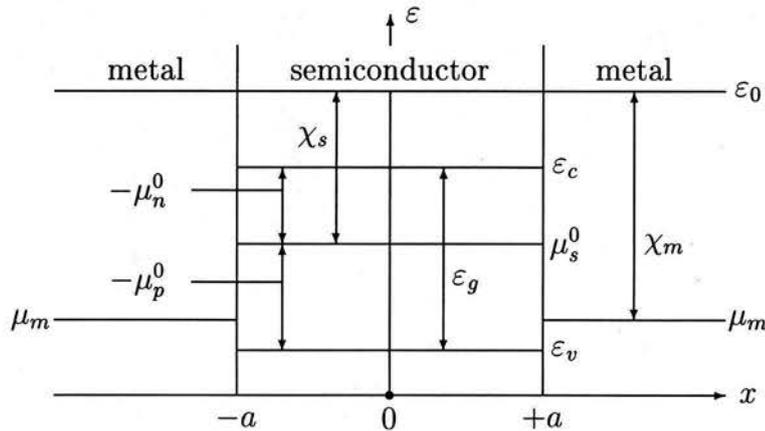


Figura 3: Diagrama de energías antes del contacto metal-semiconductor *intrínseco-metal*. ε_0 es el nivel de energía del vacío; χ_s, χ_m son las funciones de trabajo del semiconductor y del metal; μ_s^0, μ_m son los potenciales químicos del semiconductor y del metal (niveles de Fermi), y ε_g es la brecha de energía.

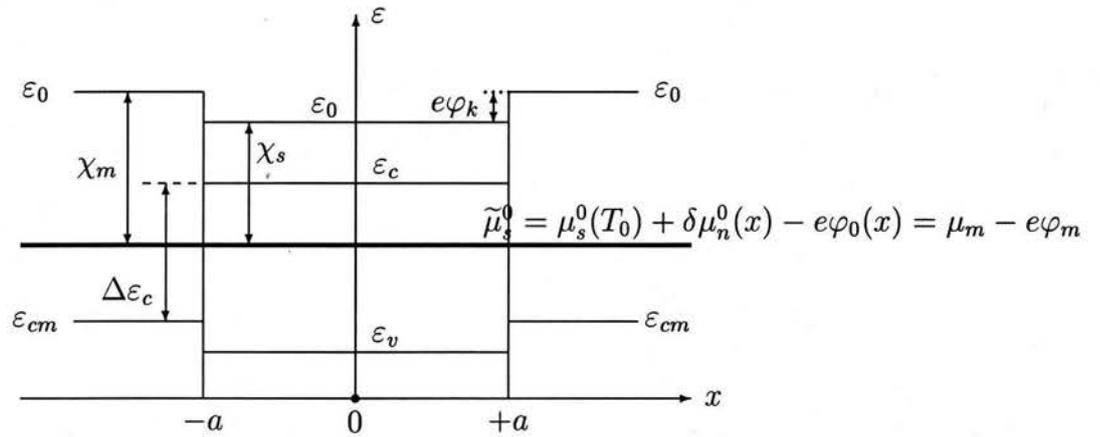


Figura 4: Diagrama de energía cuando tenemos cuasineutralidad, o sea, cuando $r_d^2 \ll a^2$, después que la estructura *metal-semiconductor-metal* alcanzó el equilibrio termodinámico. ϵ_0 es el nivel del vacío tanto para el semiconductor como para el metal. ϵ_{cm} es el fondo de la banda de conducción del metal y $\Delta\epsilon_c$ es la diferencia de energía entre los fondos de las bandas de conducción del metal y del semiconductor. φ_k es el potencial de contacto, y $-e$ es la carga electrónica.

relación entre la longitud de la muestra $2a$ y el radio de Debye r_d , cuyo cuadrado es:

$$r_d^2 = \frac{T_0}{4\pi e^2(n_0 + p_0)}, \quad (34)$$

donde por simplicidad hemos tomado la constante dieléctrica igual a 1. Aquí cabe mencionar que el radio de Debye es una distancia característica de todo plasma, que define la distancia en la que una carga se puede mover “libremente” sin que las cargas en su vecindad la “regresen” a su posición original; o dicho de otra manera, es la máxima distancia que se pueden separar las cargas dentro del plasma formado por el gas electrónico o por el gas de huecos. Es, por así decirlo, la máxima distancia para los efectos coulombianos: las cargas *ven* otras cargas siempre y cuando estén más cerca que un radio de Debye; más allá de esta distancia, la carga sólo *ve* una *nube* de carga a su alrededor [21].

En las figuras 4 y 5 graficamos los diagramas de energía tras el contacto metal-

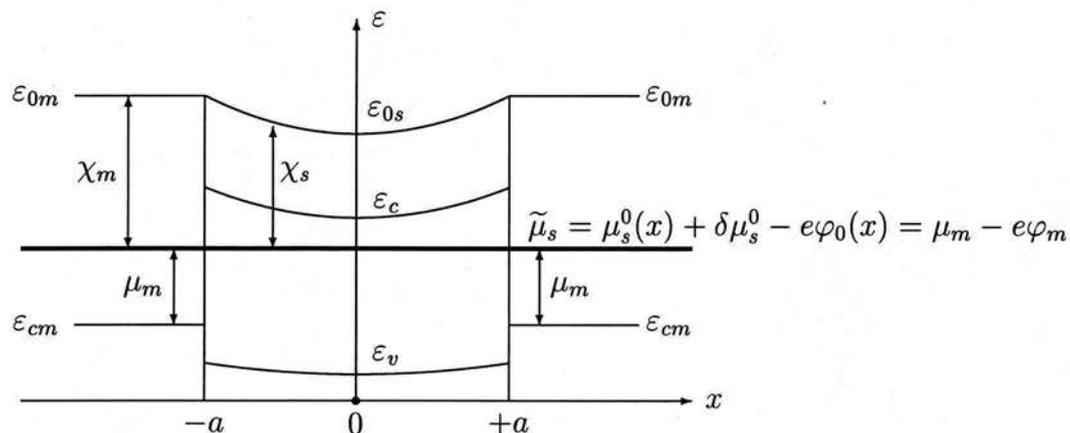


Figura 5: Diagrama de energía cuando la condición de cuasineutralidad no se satisface, es decir, cuando $r_d^2 \geq a^2$. $\varphi_0(x)$ es el potencial eléctrico debido a la distribución de carga provocada por el contacto metal-semiconductor. Nótese la constancia del potencial electroquímico $\tilde{\mu}_s$.

semiconductor-metal correspondientes al caso en que tenemos cuasineutralidad (figura 4), como al caso en que esta condición no se cumple (figura 5).

Cuasineutralidad. Cuando $r_d^2 \ll a^2$, o sea, cuando el tamaño de la muestra es mucho mayor que el radio de Debye, tenemos que la condición de cuasineutralidad sí se satisface [22]. En este caso, la distribución espacial de carga en el semiconductor se reduce a una capa delgada en su superficie, cumpliéndose:

$$\delta n = \delta p = 0 \quad (35)$$

en todo el volumen como se ilustra en la figura 6.

Esto nos lleva a que los potenciales químicos $\mu_{n,p}^0(T_0)$ permanecen constantes a lo largo de todo el semiconductor (aún no dependen de la coordenada x).

El potencial de contacto

$$\varphi_k = \frac{\mu_s - \mu_m - \Delta\varepsilon_c}{e}, \quad (36)$$

que se muestra en la figura 7, existe sólo en este caso, perdiendo sentido en el caso general [18].

Sin cuasineutralidad. Cuando no tenemos cuasineutralidad, $r_d^2 \geq a^2$, habrá una distribución espacial de carga cuyo ancho es del orden del radio de Debye [18]

$$n_0(x) = n_0(T_0) + \delta n_0(x) \quad y \quad p_0(x) = p_0(T_0) + \delta p_0(x) \quad (37)$$

como se muestra en la figura 8. Estas distribuciones de carga no uniformes producirán distribuciones no uniformes de potenciales químicos

$$\mu_{n,p}^0(x) = \mu_{n,p}^0(T_0) + \delta\mu_{n,p}^0(x), \quad (38)$$

y de potencial eléctrico, tal como aparece en la figura 9:

$$\varphi_0(x) = \varphi_k + \delta\varphi_0(x), \quad (39)$$

donde

$$\delta\varphi_0 = -\varphi_k \frac{2Ch\lambda x}{2Ch\lambda a} \quad (40)$$

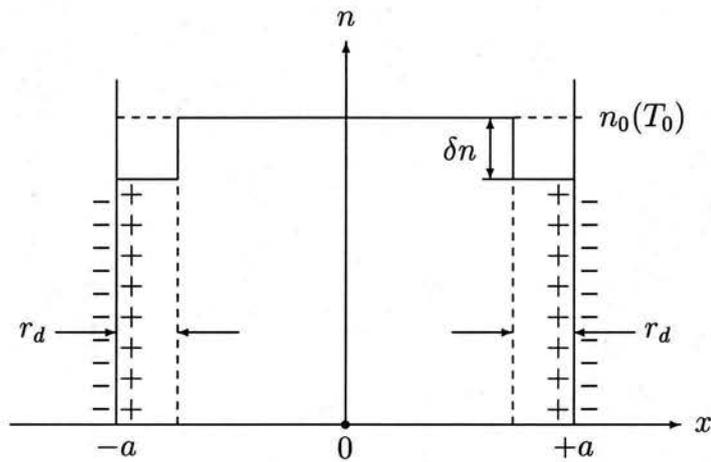


Figura 6: Distribución de la concentración de electrones en el semiconductor cerca de las superficies de contacto con el metal en $x = \mp a$, con $\chi_s < \chi_m$. Valores típicos de esta concentración son del orden de $n_0 = 10^{16} \text{cm}^{-3}$, mientras que cerca de la superficie $\delta n = 10^{12} \text{cm}^{-3}$. Los signos (+) y (-) indican la distribución de carga cuando tenemos cuasineutralidad ($r_d \rightarrow 0$).

es el cambio producido en el potencial eléctrico por la redistribución de carga [18]. Como consecuencia, se inducirá un campo eléctrico (*built-in electric field*) dentro del semiconductor.

Tercer paso. Tras aplicar el gradiente de temperatura, se producen gradientes en las concentraciones de los portadores de carga, por tener diferentes tasas de generación térmica en diferentes puntos.

Esto ocurre porque los electrones que se encuentran en la capa de conducción eventualmente absorberán energía y se desplazarán a estados cuánticos de mayor energía, dejando “libres” los estados cuánticos de menor energía para que electrones que originalmente se encontraban en la capa de valencia puedan ser excitados a estos niveles (véase la figura 10).

Este proceso hará que cambie la concentración de electrones en la capa de conducción así como la concentración de huecos en la banda de valencia.

Pero, en cada punto del semiconductor las concentraciones de huecos y electrones

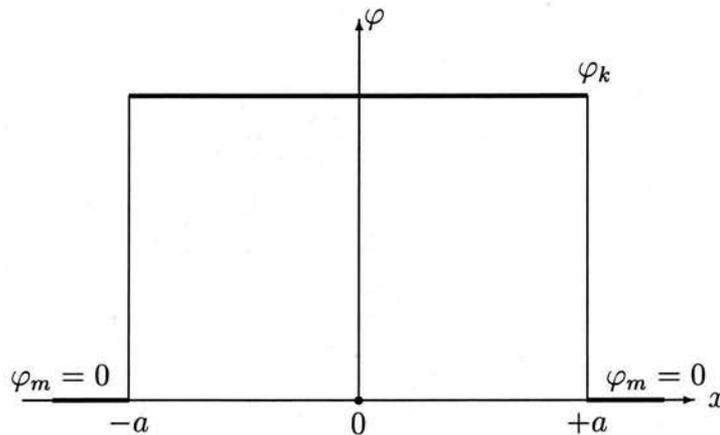


Figura 7: Diagrama que ilustra el *potencial de contacto* φ_k , que es el potencial eléctrico dentro del semiconductor cuando la condición de cuasineutralidad sí se satisface; es decir, cuando $r_d^2 \ll a^2$.

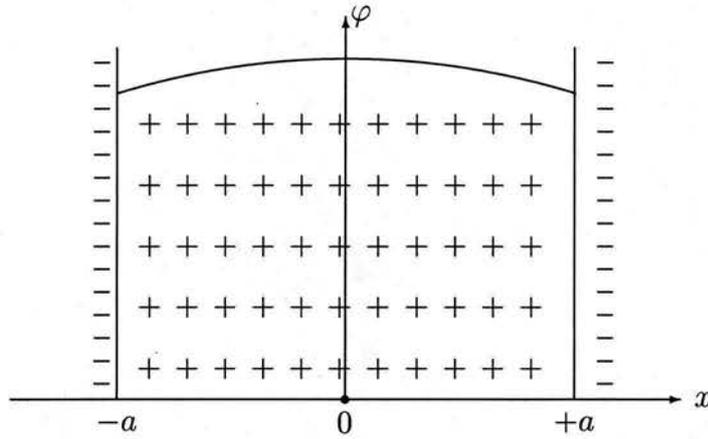


Figura 8: Distribución de la concentración de electrones en el semiconductor cuando su longitud es del orden del radio de Debye r_d ; es decir, cuando no se cumple la condición de cuasineutralidad: $r_d^2 \geq a^2$.

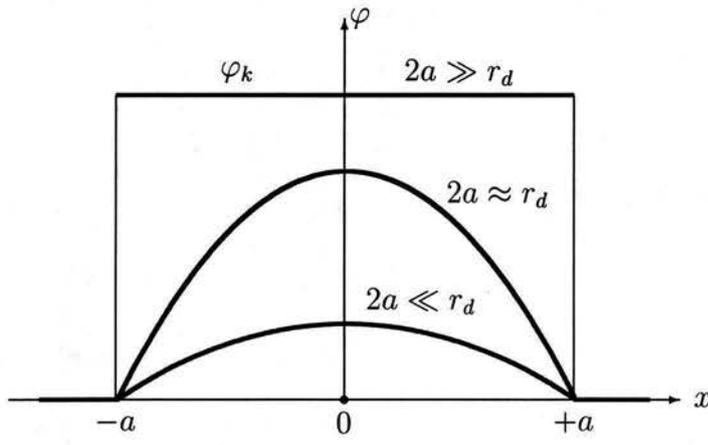


Figura 9: Potencial eléctrico cuando no tenemos cuasineutralidad, es decir, cuando $r_d^2 \geq a^2$, para varias longitudes del semiconductor. En el caso $2a \gg r_d$, $\varphi_0(x) \rightarrow \varphi_k$ = potencial de contacto, que se muestra en la figura 7 [18].

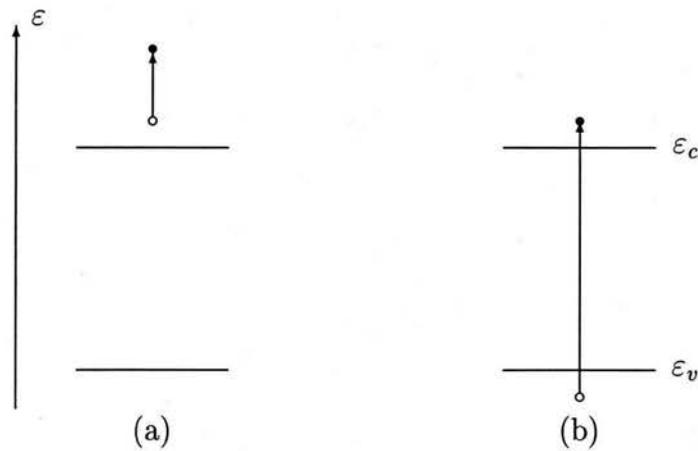


Figura 10: Excitación electrónica provocada por la variación del campo de temperatura dentro del semiconductor. ϵ_c y ϵ_v se refieren a los niveles de energía que corresponden al fondo de la banda de conducción y a la cima de la banda de valencia. En (a), el electrón de la banda de conducción es excitado a un estado de mayor energía; y en (b), un electrón de la banda de valencia es excitado a la banda de conducción.

estarán en “equilibrio”; i.e., corresponderán a los valores que tendrían en una muestra masiva a la misma temperatura.

Para comprender cada uno de los procesos que ocurren una vez que hemos aplicado

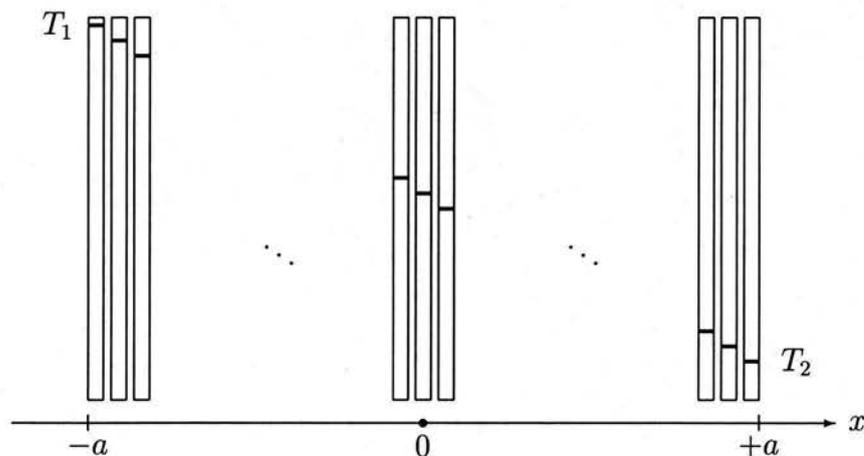


Figura 11: Partición imaginaria del semiconductor. En cada capa infinitesimalmente delgada, la línea gruesa representa la temperatura “local” de la capa, la cual es igual a la temperatura correspondiente a ese punto en el campo de temperaturas.

el campo de temperatura, imaginemos que podemos cortar la muestra, como en la figura 11, en capas muy delgadas y aisladas unas de otras, de tal manera que el flujo de carga entre ellas es imposible [23].

La temperatura en cada una de estas “rebanadas” es la correspondiente a ese punto de la muestra dentro del campo de temperatura.

Podemos ver entonces que dentro de cada una de estas capas la concentración de electrones llegará al equilibrio con la concentración de huecos. Para explicarlo necesitamos considerar que dentro del semiconductor ocurren dos procesos, siempre presentes y que compiten entre sí: la generación térmica y la recombinación. Al mencionar que las concentraciones están en equilibrio nos referimos a que las tasas correspondientes a estos dos procesos son iguales, dando lugar a que la concentración de electrones, así como la de huecos, permanezcan constantes mientras

tengamos “seccionado” el semiconductor, pero como en diferentes capas tendremos diferentes concentraciones de portadores de carga, la situación es de “equilibrio local”.

El cambio $\delta\varphi$ en el potencial eléctrico será cero, pues no tenemos distribución espacial de carga. Los que sí cambiarán son los potenciales químicos:

$$\mu_{n,p}(x) = \mu_{n,p}^0(x) + \delta\mu_{n,p}(x). \quad (41)$$

Por tanto, el gradiente del potencial electroquímico será diferente de cero y la situación no es realmente de equilibrio:

$$\nabla\tilde{\varphi} = \nabla\left(\varphi \pm \frac{\mu_{n,p}}{e}\right) = \nabla\left(\varphi_0 \pm \frac{\mu_{n,p}^0}{e}\right) \pm \frac{1}{e}\nabla\mu_{n,p} = \pm \frac{1}{e}\nabla\mu_{n,p} \neq 0. \quad (42)$$

$\nabla(\varphi_0 \pm \mu_{n,p}^0/e) = 0$, porque recordemos que el potencial electroquímico en equilibrio termodinámico permanece constante a lo largo del semiconductor. En otras palabras, en este paso tenemos un nivel de Fermi general no homogéneo para electrones y huecos, pero se cumple

$$\delta\mu_n(x) = -\delta\mu_p(x), \quad (43)$$

que es otra forma de decir que punto por punto tenemos un estado de *cuasiequilibrio*; o sea, que en cada una de las “rebanadas” el nivel de Fermi es común a los electrones y a los huecos.

Cuarto paso. Puesto que $\nabla\tilde{\varphi} \neq 0$, habrá corrientes de difusión. Estas corrientes producirán una redistribución de electrones y huecos en el espacio y, consecuentemente, un cambio en la distribución del potencial eléctrico, tendientes a crear un mismo potencial electroquímico para ambos sistemas de portadores de carga fuera del equilibrio que no dependa de las coordenadas, que sea constante, definiéndose así un *cuasiequilibrio*.

Notemos que el proceso transitorio para establecerse el equilibrio termodinámico dentro del semiconductor generalmente difiere del esquema que se acaba de delinear, porque la duración para establecer el equilibrio en cada una de las capas excede en

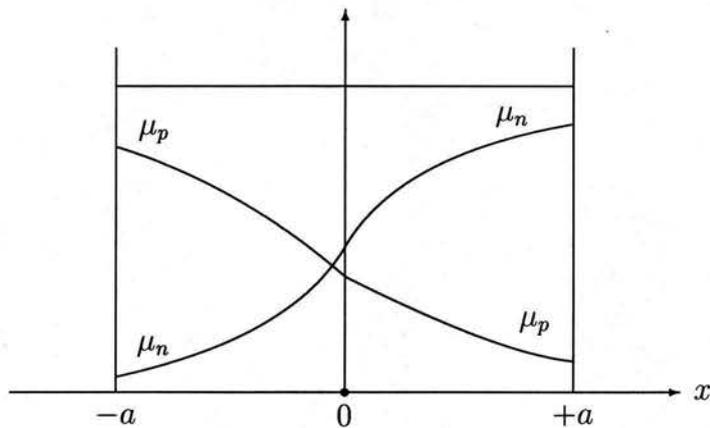


Figura 12: Las gráficas muestran cómo varían los potenciales químicos dentro del semiconductor. En $x = -a$, el extremo “caliente”, el potencial químico disminuirá como consecuencia de la depleción de electrones provocada por las corrientes de difusión; mientras en el extremo “frío” las concentraciones de electrones y de huecos, al aumentar, aumentarán el valor de sus respectivos potenciales químicos. El diagrama es esquemático y los dos potenciales químicos están graficados sobre escalas de energía diferentes.

mucho al *tiempo de Maxwell*, durante el cual los portadores de carga se mueven de una capa a la otra. Dicha duración es del mismo orden de magnitud que la vida media de los portadores de carga fuera del equilibrio.

La idea de separar el anterior proceso transitorio, aunque sea meramente conceptual y resulte artificial, ha demostrado ser bastante productiva. De hecho, ha permitido resolver ciertos problemas al analizar los procesos de transporte [11, 16], y ha permitido profundizar en los detalles de la formación del estado de equilibrio termodinámico, por ejemplo, en la variación del número total de portadores de carga en una estructura heterogénea [24].

Quinto paso. Cuando comienza el proceso dinámico, es que aparece el término $\alpha_{n,p}^1 \nabla T$ en las expresiones para las corrientes eléctricas, donde las $\alpha_{n,p}^1$ son las potencias termoeléctricas de electrones y huecos. Este término lo podemos interpretar como la fuerza termodinámica que mueve a electrones y huecos en el semiconductor.

La contribución del metal resulta despreciable pues, en general, su potencia termoeléctrica es dos órdenes de magnitud menor que la correspondiente del semiconductor: $\alpha_m \ll \alpha_{n,p}^1$ [6, 10].

Sólo hasta este paso se consideraron los procesos de recombinación electrón-hueco, utilizándose la expresión

$$R = R_n = R_p = \frac{\delta n}{\tau_n} + \frac{\delta p}{\tau_p} \quad (44)$$

para la tasa de recombinación volumétrica (o recombinación masiva) [23, 25], donde δn y δp representan a los portadores de carga fuera del equilibrio generados por el término $\alpha_{n,p}^1 \nabla T$. Es hasta este paso cuando se pudo calcular la *fuerza termoelectromotriz*.

El método funciona, pero resulta ser un procedimiento muy largo. Además, en todos los trabajos sólo se resuelve el caso en que se tiene cuasineutralidad. Nosotros usamos un procedimiento más directo, y por tanto, más simple, resolviendo el caso dinámico ($J_0 \neq 0$) sin cuasineutralidad. Es más directo porque consideramos las

concentraciones de portadores de carga fuera del equilibrio totales, $\delta\tilde{n} = n - n_0$ y $\delta\tilde{p} = p - p_0$, que toman en cuenta a cada uno de los portadores de carga generados en cada paso del procedimiento anterior, en el cual δn y δp se refieren exclusivamente a los portadores de carga fuera del equilibrio generados por el término $\alpha_{n,p}^1 \nabla T$. En otras palabras, δn y δp son tan sólo parte de los portadores de carga fuera del equilibrio incluidos en $\delta\tilde{n}$ y $\delta\tilde{p}$.

2. El Semiconductor Intrínseco en Equilibrio Termodinámico

2.1. Introducción.

En este capítulo analizamos nuevamente al semiconductor, partiendo de cero, pero haciendo énfasis en la distribución de carga que se produce en las varias etapas del proceso de formación de la *fuerza termoelectromotriz*, pues en trabajos anteriores no queda claro en qué momento se “producen” los portadores de carga fuera del equilibrio. Primeramente, escribimos explícitamente los potenciales químicos para el semiconductor intrínseco, para posteriormente describir detalladamente cómo se distribuye la carga tras el contacto metal-semiconductor, y cómo esta distribución cambia tanto el potencial químico de electrones y huecos, como el potencial eléctrico. Explicamos en detalle esta distribución de carga a partir de la emisión termoiónica, y el potencial de contacto se deduce de manera inmediata. Explicamos por qué el potencial de contacto, cuando tenemos cuasineutralidad, sólo es posible obtenerlo de la constancia del potencial electroquímico, y cuando no tenemos cuasineutralidad se deduce al integrar la ecuación de Poisson. Por primera vez se discuten en detalle las condiciones de frontera cuando dos medios entran en contacto, ya sea que satisfagan o no, la condición de cuasineutralidad.

2.2. El semiconductor aislado.

Empezaremos con la situación más simple, que es cuando el semiconductor aislado se encuentra en equilibrio termodinámico, lo cual significa que la distribución de temperatura a lo largo de toda la muestra es uniforme: $T_0 = \text{constante}$.

En estas condiciones, un semiconductor intrínseco arbitrario que sea homogéneo, tiene por concentraciones de electrones y huecos a $n_0(T_0)$ y $p_0(T_0)$ dadas por las ecuaciones (31). Claro que, por ser intrínseco: $n_0 = p_0$.

Los potenciales químicos en un semiconductor intrínseco están dados por las expre-

siones:

$$\mu_n^0 = -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4} T_0 \operatorname{Ln} \frac{m_p}{m_n} \quad (45)$$

y

$$\mu_p^0 = -\frac{\varepsilon_g}{2} - \frac{3}{4} T_0 \operatorname{Ln} \frac{m_p}{m_n}. \quad (46)$$

En equilibrio termodinámico los potenciales químicos serán constantes en el espacio, $\mu_{n,p}^0 = \text{constante}$, como se ilustra en la figura 2, y satisfarán la relación fundamental (27). También, el semiconductor intrínseco será neutro eléctricamente, pues la distribución espacial de carga no dependerá de la coordenada x :

$$\rho_0 = e(p_0 - n_0) = 0,$$

y por tanto, no se inducirá un campo eléctrico interno (*built-in electric field*) ni tendremos potencial eléctrico.

Es decir, como debería seguirse de la condición de equilibrio termodinámico, el nivel del potencial electroquímico permanece sin cambio en el espacio y es común a todos los subsistemas de portadores de carga.

2.3. Contacto metal-semiconductor-metal.

En segundo lugar, hemos de considerar el contacto metal-semiconductor-metal en equilibrio termodinámico. En la figura 3 está representado el diagrama de energías, tanto para el semiconductor como para el metal, antes del contacto.

En el momento del contacto tendremos una redistribución de carga debida a la diferencia de *funciones de trabajo* entre el metal y el semiconductor, que causará que los potenciales químicos dentro del semiconductor cambien:

$$\mu_n^0(x) = \mu_n^0(T_0) + \delta\mu_n^0(x) \quad (47)$$

$$\mu_p^0(x) = \mu_p^0(T_0) + \delta\mu_p^0(x), \quad (48)$$

satisfaciendo la relación:

$$\mu_n^0(x) + \mu_p^0(x) = -\varepsilon_g. \quad (49)$$

Es decir, se cumple

$$\delta\mu_p^0 = -\delta\mu_n^0, \quad (50)$$

porque estos cambios se dan en equilibrio termodinámico (no hay portadores de carga fuera del equilibrio).

Las nuevas concentraciones de electrones y huecos quedan relacionadas con sus respectivos potenciales químicos mediante

$$n_0(x) = n_0 + \delta n_0(x) = \nu_n(T_0) \exp \left[\frac{\mu_n^0 + \delta\mu_n^0}{T_0} \right] \quad (51)$$

$$p_0(x) = p_0 + \delta p_0(x) = \nu_p(T_0) \exp \left[\frac{\mu_p^0 + \delta\mu_p^0}{T_0} \right], \quad (52)$$

donde estamos considerando como criterio de corrección de la aproximación lineal:

$$\frac{\delta\mu_n^0}{T_0} \ll 1 \quad \text{y} \quad \frac{\delta\mu_p^0}{T_0} \ll 1, \quad (53)$$

para poder resolver la ecuación de Poisson en equilibrio.

Al hacer la expansión en serie de Taylor de la función exponencial en las ecuaciones (51) y (52), dado que se cumple (53):

$$\begin{aligned} n_0(x) &= \nu_n(T_0) \exp \frac{\mu_n^0}{T_0} \exp \frac{\delta\mu_n^0}{T_0} \\ &\approx n_0 \left(1 + \frac{\delta\mu_n^0}{T_0} \right), \end{aligned} \quad (54)$$

pues los dos primeros factores son n_0 , y el paréntesis representa la expansión en serie de Taylor de la segunda exponencial hasta el término lineal. De manera similar obtenemos para la concentración de huecos:

$$p_0(x) \approx p_0 \left(1 + \frac{\delta\mu_p^0}{T_0} \right). \quad (55)$$

De aquí, encontramos que los cambios en las concentraciones están relacionados con los cambios en los potenciales químicos mediante

$$\delta n_0 = \frac{n_0}{T_0} \delta \mu_n^0 \quad (56)$$

$$\delta p_0 = \frac{p_0}{T_0} \delta \mu_p^0 = -\frac{n_0}{T_0} \delta \mu_n^0, \quad (57)$$

y entre si quedan relacionadas como

$$\delta p_0 = -\delta n_0. \quad (58)$$

Veamos con más detalle lo que está ocurriendo. Antes del contacto metal-semiconductor, el diagrama de energías es el que se muestra en la figura 3. Para entender mejor este contacto necesitamos pensar en la emisión termiónica de cada una de las superficies. Por simplicidad suponemos que $\chi_s < \chi_m$, aunque llegaríamos a las mismas conclusiones si $\chi_s > \chi_m$. De acuerdo con la fórmula de emisión de Richardson-Dushman

$$J_1 = A_1 T^2 e^{-\frac{W}{T}} \quad (59)$$

donde A_1 es una constante, T es la temperatura absoluta y W es la función de trabajo [26, 28], podemos concluir que la superficie del semiconductor emitirá mayor cantidad de electrones que la del metal, pues su función de trabajo es menor. Es decir, tendremos un flujo de carga neto del semiconductor al metal (Ver figura 13).

Los electrones que abandonan el semiconductor poco a poco forman una región de depleción cuyo ancho es del orden del radio de Debye. La superficie del metal se cargará negativamente mientras en la superficie del semiconductor aparecerá una carga positiva, creando un campo eléctrico interno, y junto con él, una barrera de potencial.

Esta barrera de potencial es igual a la diferencia de los potenciales eléctricos $\varphi_s - \varphi_m$ (φ_s, φ_m corresponden a los potenciales eléctricos dentro del semiconductor y del

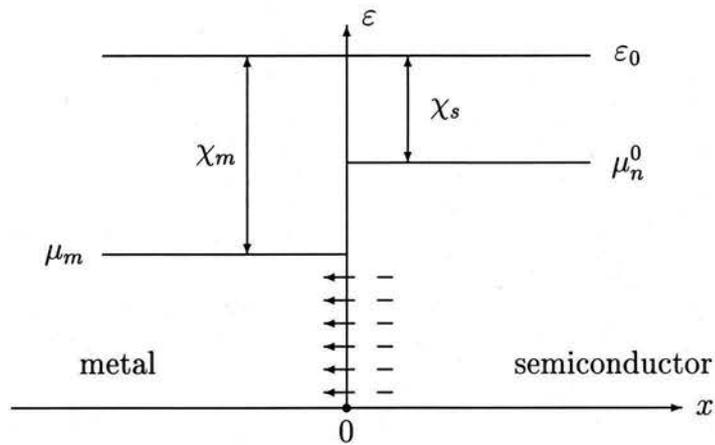


Figura 13: Debido a que $\chi_s < \chi_m$, el semiconductor emite mayor cantidad de electrones y habrá un flujo neto de carga hacia el metal, quedando la superficie del semiconductor cargada positivamente, mientras que en la superficie del metal aparece una carga negativa, como podemos ver en la figura 14. En esta figura, con los vectores queremos representar el flujo de electrones del semiconductor hacia el metal.

metal, respectivamente) entre las fronteras de esta región, y será igual al *potencial de contacto*. Los electrones con menor energía no logran vencer esta barrera de potencial mientras que los electrones emitidos por el metal fluyen hacia el semiconductor sin que el campo les oponga resistencia.

El proceso se interrumpe en el momento en que se establece el equilibrio dinámico entre los electrones que abandonan el semiconductor hacia el metal y los que realizan el movimiento contrario.

Viendo la figura 14 notamos que en la superficie de contacto se forma una *doble capa* de carga en el caso en que la condición de cuasineutralidad sí se cumple, y como es bien conocido en la electrostática, una doble capa de carga produce una discontinuidad en el potencial electrostático al atravesarla, siendo esta diferencia de potencial proporcional al momento dipolar superficial inducido [29].

Por otro lado, como ahora el nivel de Fermi del semiconductor se ha desplazado en

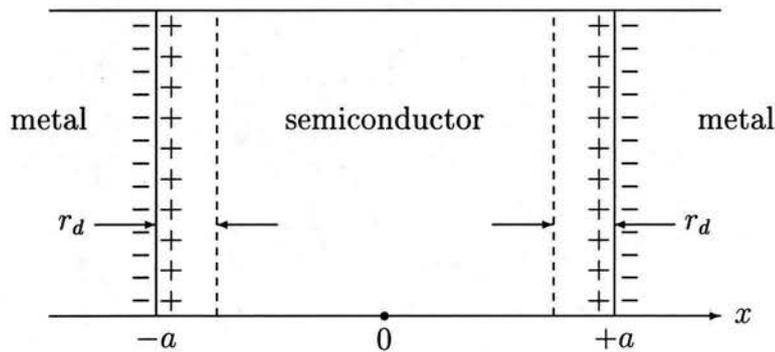


Figura 14: Doble capa de carga en el contacto metal-semiconductor. Dentro del semiconductor la densidad de carga $n_0(T_0)$ no cambia.

$e(\varphi_s - \varphi_m)$, a partir de la igualdad de los flujos termiónicos del semiconductor y

del metal

$$J_1 = A_1 T^2 \exp \left[-\frac{\chi_m}{T} \right] \quad \text{y} \quad J_2 = A_2 T^2 \exp \left[-\frac{\chi_s + e(\varphi_s - \varphi_m)}{T} \right] \quad (60)$$

vemos que el potencial de contacto queda expresado en términos de las funciones de trabajo como [26]

$$\varphi_k = \frac{\chi_m - \chi_s}{e}. \quad (61)$$

Las funciones de trabajo resultan ser la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el nivel de energía del vacío ε_0 (ver figura 13). En el metal la distribución de carga provocada por el contacto es despreciable, pues se lleva a cabo en las capas atómicas más superficiales, y podríamos decir que la carga está concentrada en su superficie.

2.3.1. Cuasineutralidad.

Mientras tanto, cuando la condición de *cuasineutralidad* sí se satisface en el semiconductor, es decir, cuando $r_d^2 \ll a^2$ [22] (el tamaño de la muestra es mucho mayor que el radio de Debye), tenemos que la distribución espacial de carga se reduce a una capa delgada en su superficie, cumpliéndose:

$$\delta n_0 = \delta p_0 = 0 \quad (62)$$

en todo el volumen.

Sin embargo, mientras en el metal el potencial en su interior es nulo, $\varphi_m = 0$, en el interior del semiconductor aparece un potencial eléctrico $\varphi_0 = \text{constante}$.

En general, el potencial dentro del semiconductor lo determinaremos partiendo de la ecuación de Poisson

$$\text{div} E = 4\pi e(\delta p_0 - \delta n_0), \quad (63)$$

o, tomando en cuenta la ecuación (58):

$$\frac{d^2 \varphi_0}{dx^2} = 8\pi e \delta n_0. \quad (64)$$

No es posible resolver esta ecuación pues tiene dos incógnitas (φ_0 y δn_0) y necesitamos una ecuación más u otra condición para determinar el potencial eléctrico. Entonces es cuando pensamos que el estado de equilibrio termodinámico equivale a decir que el *potencial electroquímico*, $\mu_n(x) - e\varphi(x)$, es constante (tras el contacto metal-semiconductor-metal), o sea:

$$\mu_n^0 + \delta\mu_n^0 - e\varphi_k = \mu_m + \Delta\varepsilon_c,$$

donde μ_m es el potencial químico del metal, y $\Delta\varepsilon_c$ es la diferencia de energía entre los fondos de las bandas de conducción del semiconductor y del metal, y expresa, además, hemos de tomar el mismo nivel de referencia, por ejemplo, el fondo de la banda de conducción del metal. Además, estamos considerando que el potencial eléctrico dentro del metal es cero ($\varphi_m = 0$). Entonces, al despejar de esta última relación:

$$\delta\mu_n^0 - e\varphi_k = \mu_m - \mu_n^0 + \Delta\varepsilon_c = -\chi_m + \chi_s, \quad (65)$$

y como $\delta\mu_n^0 = 0$ en cuasineutralidad, obtenemos el potencial de contacto [5]:

$$\varphi_k = \frac{\chi_m - \chi_s}{e} = \frac{\mu_n^0 - \mu_m - \Delta\varepsilon_c}{e}. \quad (66)$$

Este potencial de contacto nos muestra, además, que en la ecuación (65) estamos expresando la diferencia de energía entre el nivel de Fermi del semiconductor y el correspondiente del metal. En la figura 7 lo graficamos, y hacemos notar que existe sólo cuando sí tenemos cuasineutralidad, perdiendo sentido en el caso general [18]. Podemos entender por qué la relación (65) se cumple si consideramos lo siguiente. Sabemos que el potencial de contacto es proporcional a la diferencia en las funciones de trabajo, como está expresado en la ecuación (66) [26]. Ahora, las funciones de trabajo se refieren a la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el nivel de energía del vacío ε_0 (ver figura 13). Entonces

$$\varphi_k = \frac{\chi_m - \chi_s}{e} = \frac{(\varepsilon_0 - \mu_m) - (\varepsilon_0 - \mu_n)}{e} = \frac{\mu_n - \mu_m}{e}. \quad (67)$$

Recordemos que al comparar energías debemos elegir el mismo nivel de referencia para ambas, y es por eso que aparece el término $\Delta\epsilon_c/e$:

$$\Delta\epsilon_c = \epsilon_{cm} - \epsilon_{cs}, \quad (68)$$

ilustrado en la figura 4. En este caso hemos elegido como nuestro nivel de referencia a la energía en el fondo de la banda de conducción del metal.

Sabiendo que el nivel de Fermi del metal es μ_m , el correspondiente nivel de Fermi para el semiconductor es (ver la figura 15)

$$\mu_s = -\Delta\epsilon_c - (-\mu_n) = -\Delta\epsilon_c + \mu_n, \quad (69)$$

porque la diferencia entre el fondo de la banda de conducción del semiconductor y

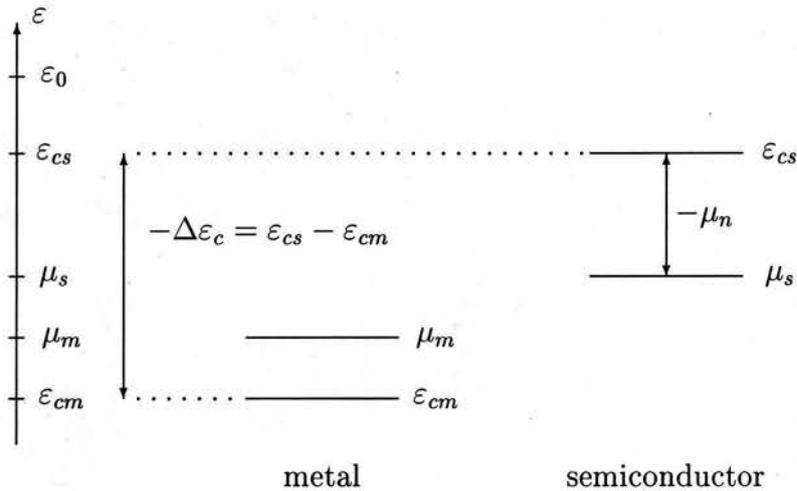


Figura 15: Niveles de energía del metal y del semiconductor. ϵ_{cm} es el nivel de energía del fondo de la banda de conducción del metal, mientras ϵ_{cs} es el nivel de energía del fondo de la banda de conducción del semiconductor.

el nivel de Fermi es $-\mu_s$, como se muestra en la figura 2. Entonces el potencial de contacto resulta ser

$$\varphi_k = \frac{(-\Delta\epsilon_c + \mu_n) - \mu_m}{e} = \frac{\mu_n - \mu_m}{e} - \frac{\Delta\epsilon_c}{e}. \quad (70)$$

2.3.2. Sin cuasineutralidad.

Por otro lado, cuando la condición de *cuasineutralidad* no se cumple, es decir, cuando el tamaño de la muestra es menor, pero comparable a, el radio de Debye, $r_d^2 \geq a^2$, tendremos una distribución espacial de carga cuyo ancho es del mismo orden de magnitud que este radio de Debye [18], así como una distribución no uniforme de los potenciales eléctrico y químico.

Este potencial eléctrico lo podemos determinar sustituyendo la relación (56) en la ecuación de Poisson(64), para quedarnos

$$\frac{d^2\varphi_0}{dx^2} = 8\pi e \cdot \frac{n_0}{T_0} \delta\mu_n^0, \quad (71)$$

y si la ecuación (65) la expresamos como:

$$\delta\mu_n^0 - e\varphi_0(x) = -e\varphi_k \quad (72)$$

obtenemos

$$\frac{d^2\varphi_0}{dx^2} = \frac{8\pi en_0}{T_0} [e\varphi_0(x) - e\varphi_k]. \quad (73)$$

Podemos reescribir esta ecuación en la forma

$$\frac{d^2\varphi_0}{dx^2} - \lambda^2\varphi_0 = -\lambda^2\varphi_k, \quad (74)$$

donde la constante λ resulta ser el recíproco del radio de Debye r_d :

$$\lambda^{-2} = r_d^2 = \frac{T_0}{8\pi e^2 n_0}. \quad (75)$$

La solución a (74) es

$$\varphi_0(x) = C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x} + \varphi_k. \quad (76)$$

Por otro lado, como en el metal la concentración de electrones es muy alta, su radio de Debye r_d es del orden de la separación entre dos átomos, y no tendremos distribución de carga; o dicho de otra manera, en el metal sí tenemos cuasineutralidad, y la distribución espacial de carga se da en su superficie. Es importante señalar que el gradiente de temperatura no lo afecta pues, como es sabido, su potencial químico depende débilmente de la temperatura [27].

2.3.3. Condiciones de frontera.

Necesitamos ahora encontrar las condiciones de frontera que debe satisfacer el potencial eléctrico. Partiendo de la ecuación de Poisson

$$-\frac{d^2\varphi_0}{dx^2} = 4\pi\delta\rho_0, \quad (77)$$

integramos en el intervalo $(-\delta, +\delta)$ para obtener:

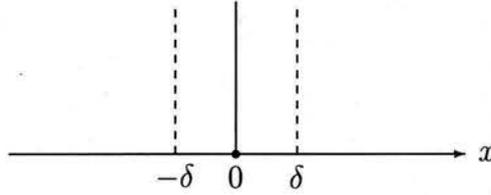


Figura 16: Superficie de contacto en $x = 0$.

$$\int_{-\delta}^{+\delta} \frac{d^2\varphi_0}{dx^2} dx = -4\pi \int_{-\delta}^{+\delta} \delta\rho_0(x) dx. \quad (78)$$

Tomando el límite $\delta \rightarrow 0$:

$$\int_{-\delta}^{+\delta} \delta\rho_0(x) dx = \int_{-\delta}^0 \delta\rho_0(x) dx + \int_0^{+\delta} \delta\rho_0(x) dx \equiv \sigma^- + \sigma^+,$$

donde las densidades de carga superficiales σ^\pm quedan definidas como

$$\sigma^\pm = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\pm \int_0^{\pm\delta} \delta\rho_0(x) dx \right). \quad (79)$$

Así, al integrar el primer miembro de (78) nos queda:

$$\left. \frac{d\varphi_0}{dx} \right|_{+0} - \left. \frac{d\varphi_0}{dx} \right|_{-0} = -4\pi(\sigma^- + \sigma^+). \quad (80)$$

Aquí debemos fijarnos si en cada una de las superficies de contacto se cumple o no la condición de cuasineutralidad. Se abren así tres posibilidades: que en ambas

no se cumpla, como cuando tenemos el contacto de dos películas semiconductoras delgadas; cuando una de ellas es la superficie de contacto de un medio que sí la cumple, como un metal, y la otra no; y finalmente, cuando ambas superficies de contacto corresponden a medios que sí satisfacen la condición de cuasineutralidad, como cuando ponemos en contacto dos metales, o dos semiconductores cuyas dimensiones exceden en mucho el radio de Debye r_d . Estamos pensando en que si un semiconductor satisface la condición de cuasineutralidad, la superficie con que hace contacto equivale a una superficie metálica.

En el primer caso tenemos dos semiconductores que no satisfacen la condición de cuasineutralidad, es decir, su longitud es comparable a su correspondiente radio de Debye: $a \approx r_d$. Tendremos un intercambio de electrones entre ambas superficies quedando en una de ellas una distribución de carga (-) de tamaño r_{d1} ; mientras en la otra, la carga (+) se distribuirá dentro de una distancia r_{d2} . (Véase la figura 17).

Consideremos una distancia $\delta \ll r_d$ medida desde la superficie de contacto. Con-

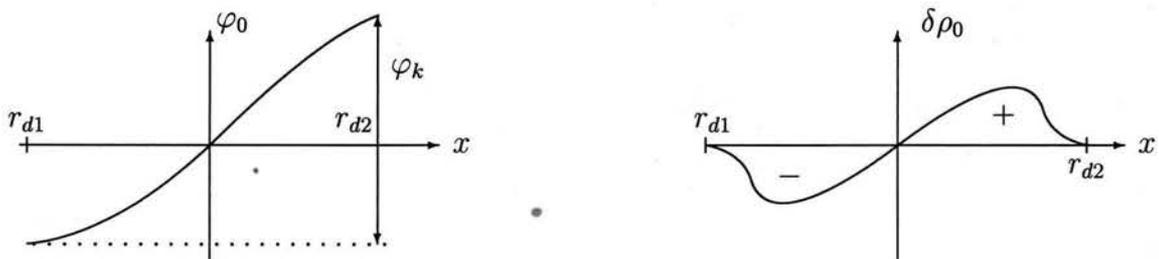


Figura 17: Potencial eléctrico y densidad de carga cuando dos semiconductores que no satisfacen la condición de cuasineutralidad se ponen en contacto .

forme $\delta \rightarrow 0$, es decir, conforme nos acercamos más y más a esta superficie, vemos

que la densidad de carga también tiende a cero: $\sigma^\pm \rightarrow 0$. Entonces, la ecuación (80) nos dice que el campo eléctrico debe ser continuo en la superficie de contacto:

$$\left. \frac{d\varphi_0}{dx} \right|_{+0} = \left. \frac{d\varphi_0}{dx} \right|_{-0}$$

Una gráfica cualitativa del campo eléctrico sería como se ilustra en la figura 18. En todo punto el campo eléctrico apunta hacia la izquierda, pues estamos suponiendo que la carga positiva reside en el semiconductor de la derecha.

Como el campo eléctrico es igual al gradiente del potencial eléctrico, $E = -d\varphi/dx$,

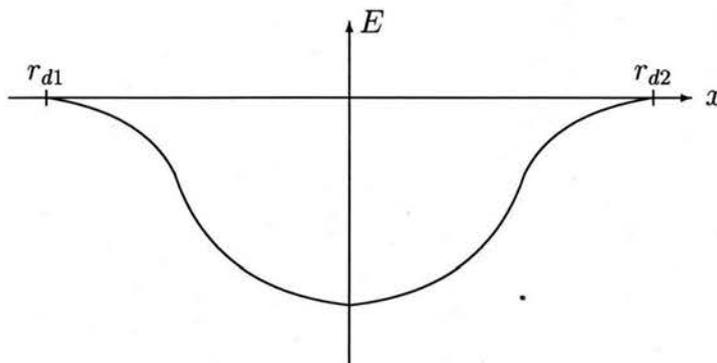


Figura 18: Gráfica cualitativa del campo eléctrico cuando dos semiconductores que no satisfacen la cuasineutralidad son puestos en contacto.

al integrar encontramos que también el potencial eléctrico es continuo a través de la superficie de contacto, como podemos ver en la figura 17. La diferencia de potencial entre los extremos de las regiones donde la carga se distribuye es numéricamente igual al potencial de contacto que habría entre los dos semiconductores si ambos satisficieran la condición de cuasineutralidad, o equivalentemente, si $r_{d1}, r_{d2} \rightarrow 0$.

En el segundo caso, cuando de un lado tenemos un metal o un semiconductor que sí cumple con la condición de cuasineutralidad, y del otro lado un semiconductor

que no la cumple, tendremos (colocando al metal del lado izquierdo):

$$\sigma^- \neq 0 \quad \wedge \quad \sigma^+ = 0.$$

Esto quiere decir que la carga en exceso está en la superficie de contacto, ya sea del

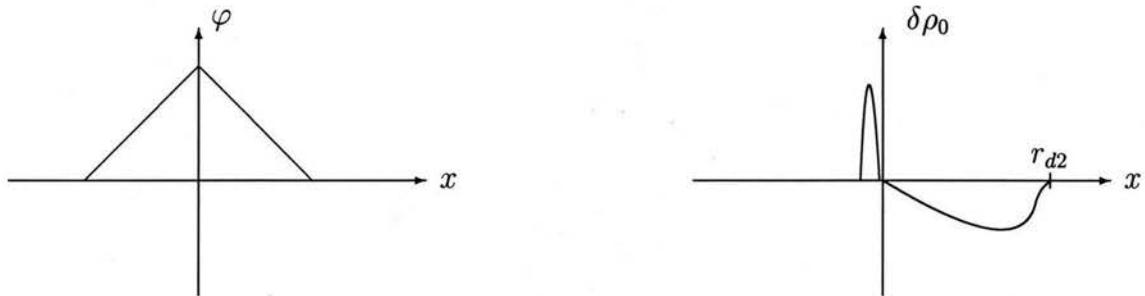


Figura 19: Relación entre la variación del potencial eléctrico y la densidad de carga en la superficie de contacto.

metal, o del semiconductor (en la superficie a la izquierda del contacto). En la figura 19 representamos la distribución de carga en la superficie de contacto del metal por medio de una función delta de Dirac, $\delta(x)$, mientras en el semiconductor que se encuentra a la derecha de la superficie de contacto, por no haber cuasineutralidad, la carga se distribuirá en una radio de Debye r_d . Nótese que en la superficie de contacto este semiconductor no tiene carga.

La situación que se nos presenta es similar a la de un plano infinito con carga, digamos positiva. El campo eléctrico será como el mostrado en la figura 20, siendo su magnitud constante, y queda representado por medio de una función escalón. Como podemos ver en la figura 20, el campo eléctrico a través de la superficie de contacto presenta una discontinuidad de salto.

Al integrar $E = -d\varphi/dx$ una vez más encontramos que el potencial eléctrico es continuo a través de la superficie de contacto, siendo su gráfica la que aparece en la figura 19.

En la tercer situación tenemos contacto entre dos superficies correspondientes a dos medios que sí cumplen la condición de cuasineutralidad, ya sean semiconductores o metales. En ambos lados de la superficie de contacto tendremos una densidad superficial de carga diferente de cero, y que están relacionadas entre si por medio de: $\sigma^+ + \sigma^- = 0$. Cada una de estas densidades de carga podemos representarlas por medio de funciones delta de Dirac, como lo mostramos en la figura 21.

Esta situación equivale a tener dos planos cargados separados por una distancia 2δ . El campo eléctrico fuera de los planos es cero, teniendo un valor finito entre ellos, y tendiendo a aumentar conforme $\delta \rightarrow 0$. (Ver la figura 22). Así, en este límite, al campo eléctrico lo podemos representar por medio de una función delta de Dirac, y como es bien sabido, es la derivada de la función escalón de Heaviside. Es decir, el potencial eléctrico que corresponde a una doble capa de carga es como se muestra

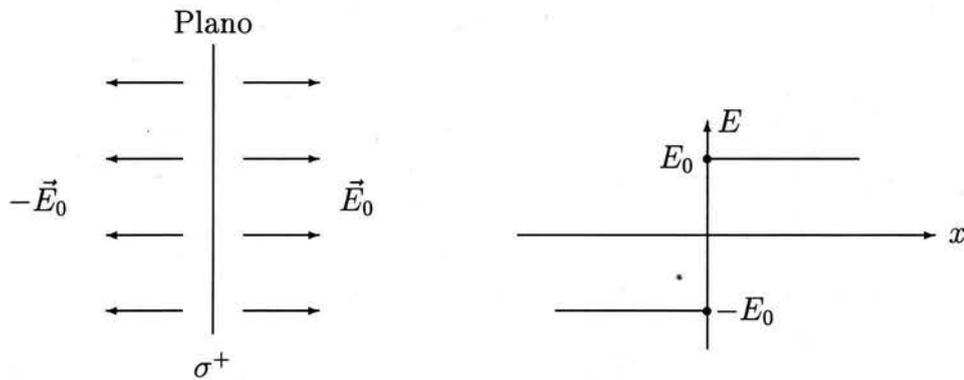


Figura 20: El campo eléctrico es constante en magnitud pero presenta una discontinuidad de “salto” al atravesar el plano de carga.

en la fig 21. Tendremos una discontinuidad de salto en el potencial eléctrico cuando los dos medios en contacto satisfacen la condición de cuasineutralidad, resultado que ya se discutió al comienzo de esta capítulo.

Regresando a la ecuación (76), después de la discusión anterior, vemos que el

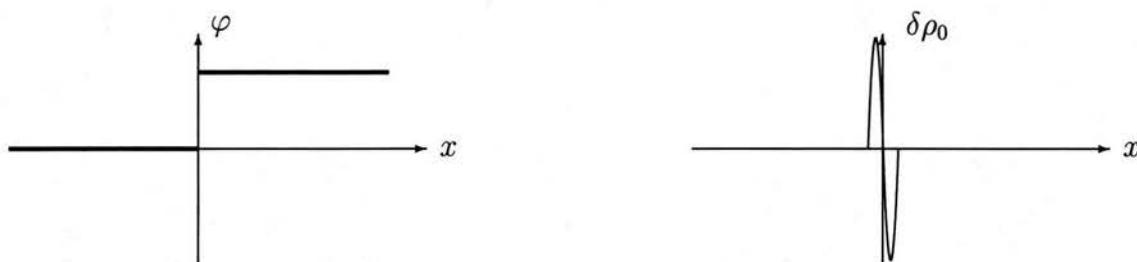


Figura 21: Relación entre la variación del potencial eléctrico y la densidad de carga en la superficie de contacto.

potencial eléctrico debe ser continuo a través de la superficie de contacto metal-semiconductor *intrínseco*, y debe satisfacer las condiciones de frontera:

$$\varphi_0(\pm a) = 0. \quad (81)$$

Sustituyendo $x = \pm a$ en la ecuación (76) obtenemos el sistema de ecuaciones:

$$C_1 e^{\lambda a} + C_2 e^{-\lambda a} + \varphi_k = 0$$

$$C_1 e^{-\lambda a} + C_2 e^{\lambda a} + \varphi_k = 0,$$

cuya solución es:

$$C_1 = -\varphi_k \frac{Sh\lambda a}{Sh2\lambda a} = C_2,$$

donde por $Sh\lambda a$ representamos la función Seno hiperbólico, definido como: $2Sh\lambda a = \exp(\lambda a) - \exp(-\lambda a)$. La ecuación (76) nos dice que entonces el potencial eléctrico es

$$\varphi_0(x) = \varphi_k - \varphi_k \frac{2Ch\lambda x}{2Ch\lambda a},$$

que también podemos escribir como:

$$\varphi_0(x) = \varphi_k \left(1 - \frac{Ch\lambda x}{Ch\lambda a} \right). \quad (82)$$

Similarmente con $Ch\lambda x$ representamos a la función Coseno hiperbólico: $2Ch\lambda x = \exp(\lambda x) + \exp(-\lambda x)$. La figura 9 nos muestra que si la longitud de la muestra $2a$ es menor que el radio de Debye r_d : $2a < r_d$, o sea, si tenemos una película delgada (pues $10^{-7} \text{ cm} < r_d < 10^{-5} \text{ cm}$), el potencial eléctrico producido por la distribución de carga generada tras el contacto, además de depender de la coordenada x , resulta ser menor que el potencial de contacto φ_k .

Vemos también que en el caso en que $2a \ll r_d$, cuando tenemos una película ultradelgada, el potencial eléctrico tiende a cero, ¡eventualmente desapareciendo!

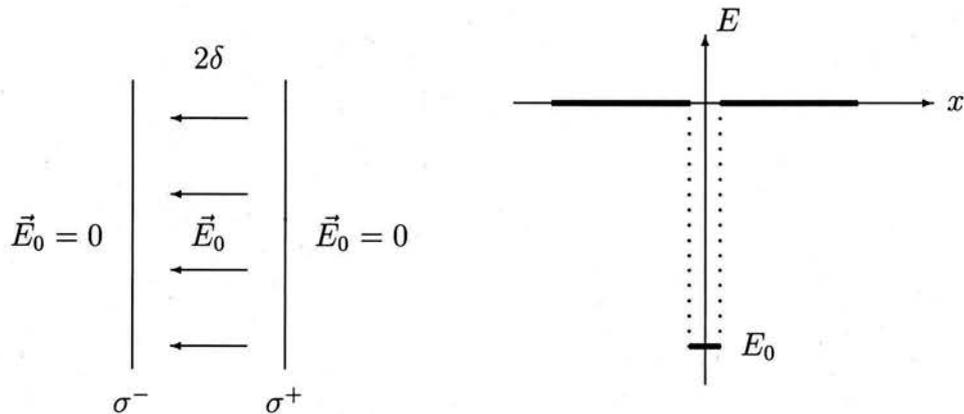


Figura 22: El campo eléctrico es constante entre los planos, siendo cero su magnitud fuera de los planos.

Este potencial eléctrico que depende de la coordenada produce un campo eléctrico que mueve a los portadores de carga, pero este movimiento se verá contrarrestado por el campo eléctrico que induzca el cambio en potencial químico producido por el gradiente de las concentraciones de electrones y de huecos, alcanzándose finalmente el estado de equilibrio termodinámico.

El potencial químico lo obtenemos de la ecuación (72):

$$\delta\mu_n^0 = -e\varphi_k \frac{Ch\lambda x}{Ch\lambda a}, \quad (83)$$

así como de (56) obtenemos la distribución de carga:

$$\delta n_0 = -\frac{en_0\varphi_k}{T_0} \frac{Ch\lambda x}{Ch\lambda a}. \quad (84)$$

Ahora que conocemos la solución para el potencial eléctrico podemos analizar nuestro criterio de corrección de la aproximación lineal, ecuaciones (53). De la solución (83) obtenemos:

$$\frac{\delta\mu_n^0}{T_0} = -\frac{e\varphi_k}{T_0} \frac{Ch\lambda x}{Ch\lambda a}, \quad (85)$$

cuyo máximo valor lo alcanza cuando $x = a$, y entonces el criterio (53) equivaldrá a:

$$-\frac{e\varphi_k}{T_0} \ll 1, \quad (86)$$

y de acuerdo con (66):

$$\frac{\chi_s - \chi_m}{T_0} \ll 1. \quad (87)$$

Nuestro criterio de corrección equivale a pedir que la diferencia entre las funciones de trabajo del metal y del semiconductor sea mucho menor que la temperatura de equilibrio de la estructura metal-semiconductor *intrínseco-metal*.

De estos resultados podemos fácilmente calcular la distribución de la densidad de carga generada en el semiconductor:

$$\delta\rho_0 = e(\delta p_0 - \delta n_0) = -2e\delta n_0 = \frac{2e^2 n_0 \varphi_k}{T_0} \frac{Ch\lambda x}{Ch\lambda a} = \varphi_k \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{Ch\lambda x}{Ch\lambda a}. \quad (88)$$

En el caso límite cuando $\lambda a \gg 1$, es decir, cuando el radio de Debye es mucho menor que la longitud de la muestra: $r_d^2 \ll a^2$, recuperaremos los resultados correspondientes al caso en que tenemos *cuasineutralidad*.

Esto lo podemos ver si partimos de la ecuación (82). Al tomar el límite $\lambda \rightarrow \infty$ (que equivale a decir: $r_d \rightarrow 0$), obtenemos $\varphi_0 = \varphi_k$, es decir, el potencial eléctrico dentro del semiconductor será una constante. En cuasineutralidad, el potencial químico dentro del semiconductor no cambia: $\delta\mu_n^0 = 0$, como podemos deducir de la ecuación (65), o directamente calculando el límite $\lambda \rightarrow \infty$, en la ecuación (83). Además, la distribución de carga también se anula dentro del semiconductor, como se deduce de la ecuación (56), o también directamente calculando el límite en la ecuación (84). En otras palabras, la distribución de carga en el semiconductor cambia sólo en su superficie, como se muestra en la figura 6.

Desde otro punto de vista, el que la densidad de carga se anule dentro del semiconductor, nos permite hacer otro acercamiento a la condición de cuasineutralidad. Como $\delta\rho_0 = 0$, tendremos que $\delta n_0 = \delta p_0$. Por otro lado, de las ecuaciones (56) y (57), y de la ecuación (50), tenemos que concluir: $\delta n_0 = -\delta p_0$. Es decir: $\delta n_0 = \delta p_0 = 0$, y por tanto, $\delta\mu_n^0 = \delta\mu_p^0 = 0$. Entonces, de la expresión $\delta\mu_n^0 - e\varphi_0 = -e\varphi_k$, tenemos que $\varphi_0 = \varphi_k$; o dicho de otra manera, el potencial eléctrico tiene un salto en la superficie de contacto.

2.4. Resumen

A manera de resumen podemos decir que están identificados los primeros portadores de carga en exceso dentro del semiconductor, pero como demostraremos más adelante, no contribuyen a la formación de la *fuerza termoelectromotriz*. Esto significa que las cargas generadas por el contacto las podemos considerar en equilibrio termodinámico.

El que se satisfaga o no la condición de cuasineutralidad nos permite visualizar la

distribución de carga dentro del semiconductor. Por otro lado, en el metal no existe distribución de carga excepto en su superficie.

Nos gustaría hacer énfasis en el hecho que, al poner en contacto dos cualesquiera cuerpos, la distribución de carga se dará tratando de igualar los niveles de potencial electroquímico.

Explicamos un primer significado de nuestra aproximación lineal, empezando a mostrar que los portadores de carga fuera del equilibrio aparecen dentro de la teoría lineal, ya que con anterioridad se pensaba que estos portadores de carga fuera del equilibrio podían ser explicados sólo considerando una teoría no lineal.

3. Gradiente de Temperatura

3.1. Introducción

En este capítulo analizamos a los portadores de carga fuera del equilibrio generados tras aplicar el gradiente de temperatura. Los potenciales químicos de electrones y de huecos no sólo cambiarán, además, dependerán de la coordenada x como consecuencia de que las concentraciones de estos subsistemas de partículas dependen ahora de esta coordenada. Esto es así porque dentro del semiconductor la temperatura ya no es uniforme, dando lugar a que en diferentes puntos se generen diferentes concentraciones. Por primera vez se analizan en detalle, y se muestran explícitamente, los cambios que tiene el potencial químico tanto por el cambio local de concentración como por las corrientes de difusión.

3.2. Flujo calorífico y campo de temperatura

Consideremos el modelo de un circuito termoeléctrico consistente en un semiconductor intrínseco homogéneo e isotrópico en forma de paralelepípedo, de longitud $2a$, ($-a \leq x \leq a$), y cerrado por un metal de conductividad eléctrica σ_m , longitud L y sección transversal unitaria [11]. La resistencia del circuito externo (incluyendo la resistencia del voltímetro) es $\mathcal{R}_m = L/\sigma_m$. El circuito es el que se muestra en la figura 1.

El contacto metal-semiconductor a la izquierda, en $x = -a$, que se mantiene a la temperatura T_1 , es el *calentador*; mientras a la derecha en $x = +a$, que está a la temperatura $T_2 < T_1$, tenemos al *refrigerador*. Estamos expresando la temperatura en unidades de energía, i.e., tomamos la constante de Boltzmann igual a la unidad. Las caras laterales están aisladas térmicamente por lo que el problema es unidimensional.

Suponemos que la diferencia de temperaturas $\Delta T = T_1 - T_2$ es suficientemente

pequeña:

$$\frac{\Delta T}{T_0} \ll 1, \quad (89)$$

donde T_0 está definido en la ecuación (7), para así considerar al problema como lineal, y no necesitar tomar en cuenta diferenciales de segundo orden, por ejemplo, en las expansiones en serie que hacemos más adelante.

También suponemos, por simplicidad, que los contactos entre el metal y el semiconductor son isotérmicos, es decir, que en el punto de contacto la temperatura del metal, $T_m(-a - 0)$, es igual a la temperatura del semiconductor, $T_s(-a + 0)$:

$$T_m(-a - 0) = T_s(-a + 0), \quad (90)$$

indicando la m y la s el medio. Aquí ejemplificamos el contacto en $x = -a$, pero lo mismo ocurre para $x = +a$, donde el metal se encuentra ahora del lado derecho de la superficie de contacto:

$$T_s(+a - 0) = T_m(+a + 0). \quad (91)$$

Esta suposición es la que nos permite usar la aproximación de una temperatura, en la cual, todos los subsistemas de partículas (electrones, huecos y fonones) que participan en el transporte de calor tienen la misma temperatura.

En estas expresiones con $-a \pm 0$ nos referimos a

$$-a \pm 0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (-a \pm \varepsilon). \quad (92)$$

O en otras palabras, con $-a - 0$ denotamos a la superficie que se encuentra a la izquierda de $-a$, y con $-a + 0$ a la superficie que está a la derecha de $-a$. Lo mismo podemos decir para $x = +a$.

En general, la temperatura en un lado de la superficie de contacto es diferente a la temperatura que esta tiene en el otro lado, y a través de ella aparece un gradiente de temperatura, como podemos ver en la figura 23.

Como el flujo calorífico es constante (régimen estacionario) se cumplirá en la su-

perficie de contacto

$$\Omega = -\kappa \nabla T = -\kappa \frac{\Delta T}{2\delta}, \quad (93)$$

siendo Ω la densidad de corriente calorífica (energía calorífica por unidad de área por unidad de tiempo); κ la conductividad calorífica volumétrica; y 2δ el espesor de la superficie de contacto. Al tomar el límite cuando $\delta \rightarrow 0$ el flujo calorífico queda como

$$\Omega = -\eta \Delta T, \quad (94)$$

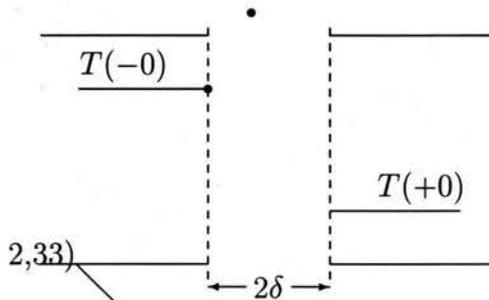
donde η , la conductividad calorífica superficial, está definida por

$$\eta = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\kappa}{2\delta}. \quad (95)$$

Esta situación está ilustrada en la figura 24.

Así, cuando mencionamos que los contactos son isotérmicos, estamos suponiendo que $\eta \rightarrow \infty$, o equivalentemente, que $\Delta T = [T(-0) - T(+0)] \rightarrow 0$.

Esta es la aproximación más general, en donde además, necesitamos tomar en cuenta la conductividad calorífica superficial del sistema *huecos-fonones* [15].



)17

Figura 23: Gradiente de temperatura en la superficie de contacto entre el metal y el semiconductor en $x = 0$. La temperatura del metal no es igual a la del semiconductor a menos que los contactos sean isotérmicos; y esto se da cuando la conductividad calorífica superficial, definida en la ecuación (95), tiende a infinito.

Bajo estas condiciones, de régimen estacionario, en el que el flujo calorífico es constante ($\Omega = \text{constante}$), el campo de temperatura variará linealmente con la coordenada, de acuerdo con la ecuación (6), resultado que se obtiene integrando la ecuación (93) e imponiendo las condiciones de frontera: $T(-a) = T_1$ y $T(+a) = T_2$ (véase la figura 25).

3.3. Concentraciones

Al aplicar el campo de temperatura las concentraciones de electrones y de huecos cambiarán:

$$n(x) = n_0 + \delta n_0(x) + \delta \tilde{n}(x) = n_0(x) + \delta \tilde{n}(x) \quad (96)$$

$$p(x) = p_0 + \delta p_0(x) + \delta \tilde{p}(x) = p_0(x) + \delta \tilde{p}(x).$$

Recordemos que $n_0(x)$ y $p_0(x)$ se refieren a las concentraciones en equilibrio termodinámico tras el contacto metal-semiconductor discutido en el capítulo anterior. Así, $\delta \tilde{n}(x)$ y $\delta \tilde{p}(x)$ denotan el cambio en las concentraciones del gas electrónico

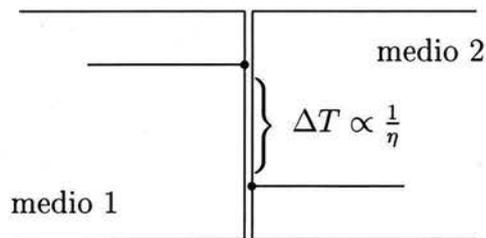


Figura 24: Cuando η es finita, habrá una discontinuidad en las temperaturas a través de la superficie de contacto. La diferencia de temperaturas, ΔT , resulta ser proporcional a $1/\eta$.

y del gas de huecos, respectivamente, provocado por el gradiente de temperatura aplicado. Estos cambios en las concentraciones, a su vez, cambiarán los potenciales químicos:

$$\mu_n(x) = \mu_n^0 + \delta\mu_n^0(x) + \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T} \delta T + \delta\mu_n(x) = \mu_n^0(x) + \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T} \delta T + \delta\mu_n(x) \quad (97)$$

$$\mu_p(x) = \mu_p^0 + \delta\mu_p^0(x) + \frac{\partial\mu_p^0}{\partial T} \delta T + \delta\mu_p(x) = \mu_p^0(x) + \frac{\partial\mu_p^0}{\partial T} \delta T + \delta\mu_p(x).$$

En estas ecuaciones el primer término, $\mu_{n,p}^0(x) = \mu_{n,p}^0 + \delta\mu_{n,p}^0(x)$, se refiere a los potenciales químicos en equilibrio termodinámico tras el contacto metal-semiconductor. El siguiente término,

$$\frac{\partial\mu_{n,p}^0}{\partial T} \delta T, \quad (98)$$

expresa los cambios en los potenciales químicos debido al cambio “local” en las concentraciones de electrones y huecos justo antes que comiencen las corrientes de difusión. En otras palabras, el potencial químico correspondiente al “equilibrio local” entre electrones y huecos dentro de cada una de las capas “infinitesimales”

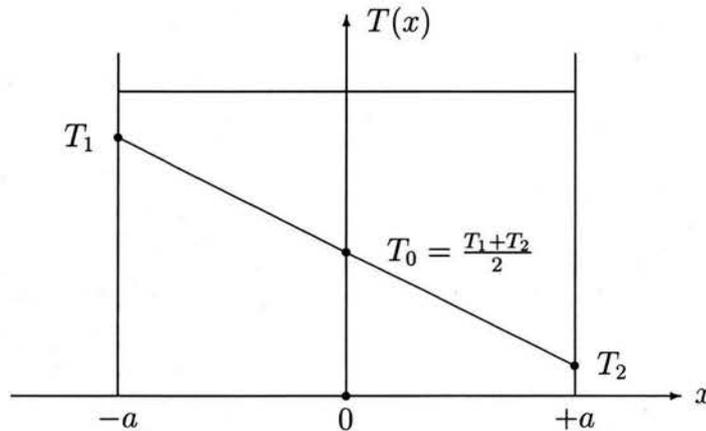


Figura 25: Campo de temperatura. Dentro del semiconductor la temperatura varía linealmente con la coordenada.

en que dividimos al semiconductor es:

$$\mu_{n,p}(x) = \mu_{n,p}^0 + \delta\mu_{n,p}^0(x) + \frac{\partial\mu_{n,p}^0}{\partial T} \delta T. \quad (99)$$

El último término, $\delta\mu_{n,p}(x)$, se refiere al cambio en los potenciales químicos debido a las corrientes de difusión inducidas por el gradiente de temperatura; es decir, expresa el cambio en los potenciales químicos debido a la redistribución de carga dentro del semiconductor. Sin embargo, por estar en una situación de no equilibrio, los cambios en los potenciales químicos satisfarán:

$$\delta\mu_p(x) \neq -\delta\mu_n(x), \quad (100)$$

mientras se sigue cumpliendo la ecuación (49), o equivalentemente:

$$\frac{d\mu_n^0}{dT_0} = -\frac{d\mu_p^0}{dT_0}. \quad (101)$$

El potencial eléctrico también cambia debido a la nueva distribución de carga:

$$\varphi(x) = \varphi_0(x) + \delta\varphi(x). \quad (102)$$

En esta expresión $\varphi_0(x)$ se refiere al potencial eléctrico dentro del semiconductor en equilibrio termodinámico tras el contacto metal-semiconductor, y así vemos que el segundo término expresa el cambio en el potencial eléctrico producido por la redistribución de carga después de aplicar el gradiente de temperatura; i.e., tras las corrientes de difusión.

Recordemos que estamos en la aproximación lineal en la que se cumple:

$$\delta T \ll T_0, \quad \text{o, equivalentemente:} \quad \Delta T \ll T_0, \quad (103)$$

y vemos entonces que los cambios en las concentraciones, $\delta\tilde{n}(x)$ y $\delta\tilde{p}(x)$, y los cambios en los potenciales químicos, $\delta\mu_{n,p}(x)$, serán pequeños.

Para encontrar la relación que existe entre $\delta n(x)$ y $\delta\mu(x)$ y δT , necesitamos hacer

la expansión en serie de Taylor. Por un lado, la concentración de electrones tras aplicar el gradiente de temperatura está dado por la ecuación (96):

$$n(x) = n_0 + \delta n_0(x) + \delta \tilde{n}(x)$$

mientras que de (31) queda expresada como:

$$n(x) = \nu_n(T_0 + \delta T) \exp \left(\frac{\mu_n^0 + \delta \mu_n^0 + \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \delta T + \delta \mu_n}{T_0 + \delta T} \right).$$

Ahora, expandemos en serie de Taylor la función densidad de estados ν_n , que tomando en cuenta (103), sólo lo haremos hasta el término lineal en δT . Además, factorizamos μ_n^0 en el numerador de la exponencial y T_0 en el denominador, y de la expresión que resulte para el denominador hacemos la expansión en serie, quedándonos:

$$n(x) = \left[\nu_n(T_0) + \frac{d\nu_n}{dT_0} \delta T \right] \exp \left[\left(\frac{\mu_n^0}{T_0} \right) \left(1 + \frac{\delta \mu_n^0}{\mu_n^0} + \frac{1}{\mu_n^0} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \delta T + \frac{\delta \mu_n}{\mu_n^0} \right) \left(1 - \frac{\delta T}{T_0} \right) \right]$$

Al efectuar los productos indicados en la exponencial debemos despreciar los diferenciales de segundo orden. La derivada de la función densidad de estado la calculamos a partir de (32), quedándonos:

$$n(x) = \left(\nu_n + \frac{3}{2} \nu_n \frac{\delta T}{T_0} \right) \exp \left[\left(\frac{\mu_n^0}{T_0} \right) \left(1 + \frac{\delta \mu_n^0}{\mu_n^0} + \frac{1}{\mu_n^0} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \delta T + \frac{\delta \mu_n}{\mu_n^0} - \frac{\delta T}{T_0} \right) \right]$$

Como el cambio en el potencial químico también es pequeño, podemos expandir la exponencial en serie de Taylor, dándonos:

$$n(x) = \left(\nu_n + \frac{3}{2} \nu_n \frac{\delta T}{T_0} \right) \exp \left(\frac{\mu_n^0}{T_0} \right) \cdot \left[1 + \frac{\delta \mu_n^0}{T_0} + \frac{1}{T_0} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \delta T + \frac{\mu_n^0}{T_0} \frac{\delta \mu_n}{\mu_n^0} - \frac{\mu_n^0}{T_0} \frac{\delta T}{T_0} \right]$$

Al efectuar estos productos indicados, nuevamente despreciamos a los diferenciales de segundo orden:

$$n(x) = \nu_n \exp \left(\frac{\mu_n^0}{T_0} \right) \left[1 + \frac{3}{2} \frac{\delta T}{T_0} + \frac{\delta \mu_n^0}{T_0} + \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \frac{\delta T}{T_0} + \frac{\delta \mu_n}{T_0} - \frac{\mu_n^0}{T_0} \frac{\delta T}{T_0} \right]$$

y reconociendo que el primer factor es la concentración de equilibrio n_0 :

$$n(x) = n_0 \left[1 + \frac{\delta\mu_n^0}{T_0} + \frac{\delta\mu_n}{T_0} + \left(\frac{3}{2} + \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} - \frac{\mu_n^0}{T_0} \right) \frac{\delta T}{T_0} \right],$$

de donde obtenemos de inmediato la relación entre el cambio en la densidad de carga y los cambios en el potencial químico y la temperatura

$$\delta\tilde{n}(x) = \frac{n_0}{T_0} \left[\delta\mu_n + \left(\frac{3}{2} + \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} - \frac{\mu_n^0}{T_0} \right) \delta T \right]. \quad (104)$$

De manera completamente similar obtenemos la relación para $\delta\tilde{p}(x)$:

$$\delta\tilde{p}(x) = \frac{p_0}{T_0} \left[\delta\mu_p + \left(\frac{3}{2} + \frac{\partial\mu_p^0}{\partial T_0} - \frac{\mu_p^0}{T_0} \right) \delta T \right]. \quad (105)$$

Si definimos los coeficientes

$$\alpha_n^0 = \frac{1}{e} \left(\frac{3}{2} - \frac{\mu_n^0}{T_0} \right) \quad \text{y} \quad \alpha_p^0 = -\frac{1}{e} \left(\frac{3}{2} - \frac{\mu_p^0}{T_0} \right), \quad (106)$$

que podemos pensar como las potencias termoeléctricas de los procesos de difusión [13], obtenemos:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{n} &= \frac{n_0}{T_0} \left[\delta\mu_n + \left(e\alpha_n^0 + \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \right) \delta T \right] \\ \delta\tilde{p} &= \frac{p_0}{T_0} \left[\delta\mu_p + \left(-e\alpha_p^0 + \frac{\partial\mu_p^0}{\partial T_0} \right) \delta T \right], \end{aligned}$$

porque en semiconductores intrínsecos: $n_0 = p_0$. Nótese que estas potencias termoeléctricas $\alpha_{n,p}^0$ no son las mismas que ya habíamos definido en las expresiones (11) y (17).

Las derivadas las podemos calcular a partir de (45) y (46) para darnos:

$$\begin{aligned} \delta\tilde{n} &= \frac{n_0}{T_0} \left[\delta\mu_n + \left(\frac{3}{2} - \frac{\mu_n^0}{T_0} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p}{m_n} \right) \delta T \right] \\ &= \frac{n_0}{T_0} \left[\delta\mu_n + \left(\frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_g}{2T_0} \right) \delta T \right], \end{aligned} \quad (107)$$

y también:

$$\delta\tilde{p} = \frac{p_0}{T_0} \left[\delta\mu_p + \left(\frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_g}{2T_0} \right) \delta T \right], \quad (108)$$

que expresan las relaciones entre las concentraciones y los cambios en los potenciales químicos y la temperatura.

3.4. Resumen

Ahora ya logramos identificar a los portadores de carga fuera del equilibrio: aquellos que se generan en cuanto aplicamos el gradiente de temperatura. Las corrientes de difusión que se producen tratan de “nivelar” el potencial electroquímico dentro del semiconductor, ya que cuando este potencial es constante a lo largo del semiconductor, este se encuentra en equilibrio termodinámico. No olvidemos que tanto electrones como huecos, se difundirán de mayor a menor concentración, y dada la dependencia de la concentración con la temperatura, que a mayor temperatura mayor concentración, esta difusión también la podemos pensar que se da de mayor a menor temperatura. Así, si el semiconductor estuviera aislado, sin contacto con un metal, ambos tipos de partículas empezarían a acumularse en el extremo “frío”, lo que produciría un campo eléctrico tendiente a detener estas corrientes. Nótese que para deducir la relación entre las concentraciones, los potenciales químicos y la temperatura, hemos usado la aproximación lineal a la teoría, no tomando en cuenta los diferenciales de orden mayor al primero.

4. Corriente Eléctrica y Recombinación

4.1. Introducción

En este capítulo hacemos una breve presentación de la relación que guardan las corrientes parciales con el potencial electroquímico y con el gradiente de temperatura, señalando, además, cuáles son las ecuaciones que describen el proceso dinámico. Lo más importante en este capítulo son las expresiones para las tasas de recombinación volumétrica y recombinación superficial, que por vez primera se deducen, y consecuentemente, por primera vez se aplican a este fenómeno de transporte.

4.2. Corriente eléctrica

En el estado estacionario los electrones y los huecos se moverán bajo la acción de una fuerza termoelectromotriz generada en el circuito y fluyendo a través de él una corriente termoeléctrica constante J_0 . Es bien sabido que en los semiconductores, intrínsecos o no, la densidad de corriente total J_0 simplemente es [30]

$$J_0 = j_n + j_p, \quad (109)$$

donde

$$j_n = -\sigma_n \left(\frac{d\tilde{\varphi}_n}{dx} + \alpha_n^1 \frac{dT}{dx} \right) \quad \text{y} \quad j_p = -\sigma_p \left(\frac{d\tilde{\varphi}_p}{dx} + \alpha_p^1 \frac{dT}{dx} \right), \quad (110)$$

son las corrientes parciales de electrones y huecos [11]; σ_n, σ_p son las conductividades eléctricas volumétricas; y $\tilde{\varphi}_{n,p} = \varphi \mp \mu_{n,p}/e$ son los potenciales electroquímicos (cuasi-niveles de Fermi) de electrones y de huecos; y φ es el potencial eléctrico causado por la redistribución de cargas eléctricas en el campo térmico. Estas ecuaciones son las expresiones más generales para la corriente en presencia de un campo de temperatura.

Más adelante necesitaremos las expresiones explícitas de las corrientes eléctricas:

$$j_n = -\sigma_n \left(\frac{d\delta\varphi}{dx} - \frac{1}{e} \frac{d\delta\mu_n}{dx} + \alpha_n^1 \frac{d\delta T}{dx} \right) - \sigma_n \frac{1}{e} \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \frac{\Delta T}{2a} \quad (111)$$

$$j_p = -\sigma_p \left(\frac{d\delta\varphi}{dx} + \frac{1}{e} \frac{d\delta\mu_p}{dx} + \alpha_p^1 \frac{d\delta T}{dx} \right) + \sigma_p \frac{1}{e} \frac{\partial\mu_p^0}{\partial T_0} \frac{\Delta T}{2a},$$

donde hemos usado la expresión para los potenciales químicos dada en las ecuaciones (97). Las conductividades eléctricas se definen por:

$$\sigma_n = \frac{n_0 e^2 \tau_n}{m_n} \quad (112)$$

$$\sigma_p = \frac{p_0 e^2 \tau_p}{m_p}, \quad (113)$$

siendo τ_n, τ_p los tiempos de relajación del momentum para los electrones y para los huecos, respectivamente [15].

4.2.1. Dinámica de las corrientes parciales

El proceso dinámico lo podemos describir por medio de las ecuaciones de continuidad para las corrientes parciales de electrones j_n y de huecos j_p

$$\frac{dj_n}{dx} = eR_n, \quad \frac{dj_p}{dx} = -eR_p, \quad (114)$$

donde $R_{n,p}$ representan las tasas de recombinación volumétrica de electrones y huecos, respectivamente [8, 19].

De acuerdo con la ecuación de continuidad, que es consecuencia de las ecuaciones de Maxwell,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\text{div}\mathbf{J},$$

siendo ρ la densidad de carga, en el caso estacionario obtenemos [23]

$$\text{div}\mathbf{J}_0 = \text{div}(\mathbf{j}_n + \mathbf{j}_p) = 0. \quad (115)$$

Hay que notar que las ecuaciones (114) y (115) son independientes, por lo que las tasas de recombinación volumétricas de electrones y huecos (R_n, R_p) deben ser iguales [23, 25]:

$$R_n = R_p = R = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{n_0 + p_0} \left[p_0 \delta \tilde{n} + n_0 \delta \tilde{p} - \frac{en_0 p_0}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \frac{\Delta T}{2a} x \right]. \quad (116)$$

con $\tau^{-1} = \alpha(T_0) \cdot (n_0 + p_0)$, siendo $\alpha(T_0)$ el factor de captura a la temperatura T_0 [33, 34, 35].

4.3. Tasas de recombinación

Deducimos una expresión, completamente nueva, para la tasa de recombinación volumétrica (recombinación *masiva*) y a partir de ella, la correspondiente para la tasa de recombinación superficial. Usamos el modelo de Shockley-Read [36] simplemente considerando que tanto las concentraciones como el factor de captura $\alpha(T)$ (no confundirlo con $\alpha_{n,p}^1$ o $\alpha_{n,p}^0$, que son las potencias termoeléctricas), dependen de la temperatura.

4.3.1. Recombinación volumétrica

El resultado expresado en la ecuación (116) se deduce partiendo de la definición de R [36]:

$$R = \alpha(np - n_i^2). \quad (117)$$

Al incrementar la temperatura en δT variarán tanto el factor de captura α como las concentraciones n , p y n_i , para obtener:

$$R = \alpha(T_0 + \delta T)[(n_0 + \delta \tilde{n})(p_0 + \delta \tilde{p}) - n_i^2(T_0 + \delta T)]. \quad (118)$$

Haciendo la expansión en serie de Taylor:

$$\begin{aligned}
R &= \left[\alpha(T_0) + \frac{\partial \alpha(T_0)}{\partial T} \delta T \right] \left[n_0 p_0 + p_0 \delta \tilde{n} + n_0 \delta \tilde{p} - n_i^2(T_0) - 2n_i \frac{\partial n_i(T_0)}{\partial T} \delta T \right] \\
&= \alpha(T_0) \left[p_0 \delta \tilde{n} + n_0 \delta \tilde{p} - 2n_i \frac{\partial n_i(T_0)}{\partial T} \delta T \right] \\
&= \frac{\delta \tilde{n}}{1/\alpha p_0} + \frac{\delta \tilde{p}}{1/\alpha n_0} - \left(2\alpha n_i \frac{\partial n_i(T_0)}{\partial T} \right) \delta T \tag{119}
\end{aligned}$$

En el segundo paso tomamos en cuenta que estamos dentro de la aproximación lineal de la teoría, y por tanto, despreciamos los diferenciales de segundo orden. La expresión anterior la podemos simplificar si consideramos lo siguiente:

$$\alpha = \frac{1}{\tau_n p_0} = \frac{1}{\tau_p n_0} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\tau_n}{\tau_p} = \frac{n_0}{p_0}, \tag{120}$$

y definiendo $\tau^{-1} = \tau_n^{-1} + \tau_p^{-1} = \alpha p_0 + \alpha n_0$, obtenemos

$$\alpha = \frac{1}{\tau(n_0 + p_0)}. \tag{121}$$

Aquí τ tiene el significado de vida media (*life time*); es decir, el tiempo que tardan en recombinarse electrones y huecos.

Para encontrar el valor de la derivada hemos de partir de las expresiones para las concentraciones de electrones y huecos, ecuaciones (31), y entonces, la concentración del semiconductor intrínseco está dada por:

$$\begin{aligned}
n_i &= \sqrt{n_0 p_0} = \sqrt{\nu_n \nu_p} \exp\left(\frac{\mu_n^0 + \mu_p^0}{2T}\right) \\
&= \frac{1}{4} \left[\left(\frac{2}{\pi \hbar^2} \right)^2 m_n m_p \right]^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2T}\right), \tag{122}
\end{aligned}$$

pues se cumple la relación (27). Al derivar obtenemos

$$-2n_i \frac{\partial n_i(T_0)}{\partial T} \delta T = \frac{en_i^2}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \delta T. \tag{123}$$

De la ecuación (6) vemos que $\delta T = -(\Delta T/2a)x$. Entonces, al sustituir las ecuaciones (121) y (123) en la ecuación (119) llegamos a

$$R = \frac{1}{\tau} \frac{1}{n_0 + p_0} \left[p_0 \delta \tilde{n} + n_0 \delta \tilde{p} - \frac{en_0 p_0}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \frac{\Delta T}{2a} x \right]. \quad (124)$$

En semiconductores intrínsecos $n_0 = p_0$, y esta expresión toma su forma final:

$$R = \frac{1}{2\tau} \left[\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} - \frac{en_0}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \frac{\Delta T}{2a} x \right]. \quad (125)$$

Esta es la expresión para la tasa de recombinación volumétrica (o recombinación masiva) para semiconductores intrínsecos cuando les aplicamos un gradiente de temperatura. Como se ve, esta tasa de recombinación es función de la coordenada x , lo cual esperábamos pues en diferentes puntos del semiconductor habrá diferentes temperaturas, y por lo tanto, diferentes concentraciones de electrones y huecos.

4.3.2. Recombinación superficial

De manera similar a la tasa de recombinación volumétrica, debemos escribir para la tasa de recombinación superficial la expresión

$$R_S(\pm a) = S \cdot \left[\delta \tilde{n}(\pm a) + \delta \tilde{p}(\pm a) \mp \frac{en_0}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \frac{\Delta T}{2} \right], \quad (126)$$

siendo S la velocidad de recombinación superficial. Este resultado lo deducimos directamente al integrar la expresión para la tasa de recombinación volumétrica, ecuación (125), en el intervalo $(\pm a - \delta, \pm a + \delta)$, y tomando el límite cuando $\delta \rightarrow 0$:

$$R_{\text{superficial}}(\pm a) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\pm a - \delta}^{\pm a + \delta} R_{\text{volumétrica}} \quad (127)$$

$$\begin{aligned} &= \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\pm a - \delta}^{\pm a + \delta} \frac{1}{2\tau} (\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} + \beta \delta T) dx \\ &= S^\pm \cdot \left[\delta \tilde{n}(\pm a) + \delta \tilde{p}(\pm a) \mp \beta \frac{\Delta T}{2} \right], \quad (128) \end{aligned}$$

donde S^\pm queda definido por

$$S^\pm = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\pm a - \delta}^{\pm a + \delta} \frac{dx}{2\tau}. \quad (129)$$

En el último paso de esta deducción usamos el teorema del valor medio y, para llegar al resultado (126), suponemos que $S^+ = S^- = S$, por simplicidad.

De la definición de la tasa de recombinación S , se sigue que si la tasa de recombinación volumétrica es *fuerte*, es decir, que si $\tau \rightarrow 0$, debemos tener que también la tasa de recombinación superficial debe ser *fuerte*: $S \rightarrow \infty$. Más adelante, en la sección ??, hacemos un análisis con más detenimiento de este importante e interesante caso límite.

4.4. Resumen

Una vez conocidas las ecuaciones que describen la dinámica de electrones y de huecos en el semiconductor, lo único que resta es encontrar condiciones de frontera adecuadas para poder calcular la *fuerza termoelectromotriz*, pero este será el tema a tratar en el próximo capítulo. Queremos subrayar el que fue posible encontrar las expresiones para las tasas de recombinación gracias a que tenemos bien señalados a los portadores de carga fuera del equilibrio y que, una vez más, lo logramos dentro de la aproximación lineal a la teoría.

5. Condiciones de Frontera

5.1. Introducción

En este capítulo deducimos las condiciones de frontera que deben satisfacer tanto las corrientes parciales j_n de electrones, y j_p de huecos, como la corriente total J_0 . Estas condiciones de frontera se cumplen en los contactos metal-semiconductor.

5.2. Corrientes parciales

Las ecuaciones de continuidad (114) deben ser suplementadas con las condiciones de frontera necesarias [25]. Consideremos que la superficie de contacto entre dos

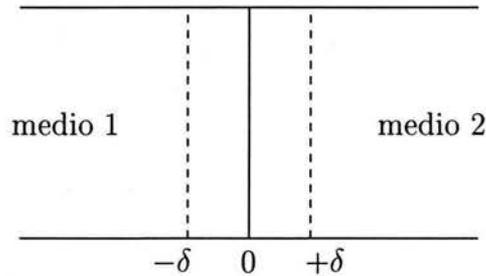


Figura 26: Superficie de contacto en $x = 0$. La integración la efectuamos en el intervalo $(-\delta, +\delta)$.

medios cualesquiera está, por ejemplo, en $x = 0$. Al integrar las ecuaciones (114) en el intervalo $(-\delta, +\delta)$ (véase la figura 26):

$$\int_{-\delta}^{+\delta} \text{div} j_{n,p} dx = \pm e \int_{-\delta}^{+\delta} R(x) dx. \quad (130)$$

obtenemos

$$j_{n,p}(+\delta) - j_{n,p}(-\delta) = \pm e \int_{-\delta}^{+\delta} R(x) dx. \quad (131)$$

Después de integrar, pasamos al límite cuando $\delta \rightarrow 0$:

$$j_{n,p}(+0) - j_{n,p}(-0) = \pm eR_S(0) \quad (132)$$

donde R_S es la tasa de recombinación superficial definida por

$$R_S(0) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{+\delta} R(x) dx. \quad (133)$$

En $x = +a$ estamos pensando que el metal se encuentra a la derecha de la superficie de contacto y el semiconductor a la izquierda (Véase la figura 1). Así tenemos que la corriente electrónica en la superficie $x = +a + 0$ coincide con la corriente total:

$$j_n(+a + 0) = J_0, \quad (134)$$

mientras que la corriente de huecos en esta superficie debe anularse (recordemos que en el metal no hay huecos):

$$j_p(+a + 0) = 0, \quad (135)$$

y las condiciones de frontera (132) quedan

$$j_n(+a - 0) = J_0 - eR_S(+a) \quad (136)$$

$$j_p(+a - 0) = +eR_S(+a).$$

De manera similar podemos considerar el contacto en $x = -a$, ilustrado en la figura 27.

Debemos notar que del lado izquierdo de este contacto tenemos al metal y del derecho al semiconductor. Así, tenemos que la corriente electrónica en la superficie izquierda coincide con la corriente total del circuito: $j_n(-a - 0) = J_0$, mientras la corriente de huecos, en esta superficie izquierda, se anula: $j_p(-a - 0) = 0$. Por tanto, la condiciones de frontera (132) quedan:

$$j_n(-a + 0) = J_0 + R_S(-a) \quad (137)$$

$$j_p(-a + 0) = -eR_S(-a).$$

No perdamos de vista que en las ecuaciones (136) y (137) quedan expresadas las densidades de corriente en las superficies de contacto; o en otras palabras, están expresados los flujos de corriente, tanto de electrones como de huecos, cerca de las superficies de contacto.

5.3. Corriente total

Además, la corriente total J_0 en los contactos metal-semiconductor satisface la siguiente condición [37]

$$\frac{J_0}{\pm\sigma_n^S} = \left[\varphi_s(\pm a) - \frac{\mu_n^S(\pm a)}{e} \right] - \left[\varphi_m(\pm a) - \frac{\mu_m}{e} \right] + \frac{\Delta\epsilon_c}{e}. \quad (138)$$

Aquí, σ_n^S es la conductividad eléctrica superficial; $\varphi_s(\pm a)$, $\varphi_m(\pm a)$ son los potenciales eléctricos del semiconductor y del metal, respectivamente, en las superficies de contacto; $\mu_n^S(\pm a)$ es el potencial químico de los electrones en la superficie de contacto del semiconductor y μ_m es el potencial químico del metal.

Para obtener este resultado debemos integrar nuevamente las ecuaciones (114) pero

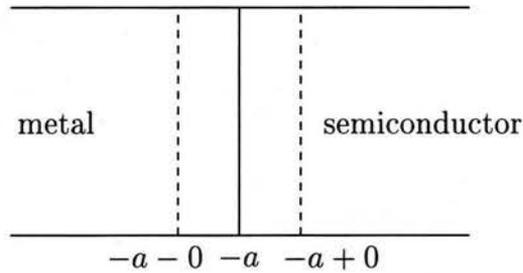


Figura 27: Superficie de contacto en $x = -a$. A la izquierda de $-a$ tenemos al metal, mientras que a la derecha, al semiconductor.

ahora x pertenece al intervalo $(+\xi, +\delta)$ para obtener

$$j_{n,p}(+\delta) - j_{n,p}(+\xi) = \pm e \int_{+\xi}^{+\delta} R(x) dx \quad (139)$$

Multiplicamos este resultado por $\sigma_{n,p}^{-1}(\xi)$ e integramos respecto a ξ en el intervalo $(-\delta, +\delta)$:

$$\begin{aligned} j_{n,p}(+\delta) \int_{-\delta}^{+\delta} \sigma_{n,p}^{-1}(\xi) d\xi &= \int_{-\delta}^{+\delta} j_{n,p}(+\xi) \sigma_{n,p}^{-1}(\xi) d\xi \\ &\pm e \int_{-\delta}^{+\delta} \sigma_{n,p}^{-1}(\xi) d\xi \int_{+\xi}^{+\delta} R(x) dx \end{aligned} \quad (140)$$

Sustituyendo las ecuaciones (110) y tomando el límite cuando $\delta \rightarrow 0$

$$j_{n,p}(+0) = -\sigma_{n,p}^S \cdot \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{+\delta} \left\{ \frac{d\tilde{\varphi}_{n,p}}{dx} + \alpha_{n,p} \frac{dT}{dx} \right\} d\xi \pm e R_{n,p}^S(+0), \quad (141)$$

donde hemos definido la conductividad eléctrica superficial como

$$(\sigma_{n,p}^S)^{-1} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{+\delta} \sigma_{n,p}^{-1}(\xi) d\xi, \quad (142)$$

y también definimos

$$R_{n,p}^S(+0) = \sigma_{n,p}^S \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{+\delta} \sigma_{n,p}^{-1}(\xi) d\xi \int_{+\xi}^{+\delta} R(x) dx \quad (143)$$

como la tasa de recombinación superficial a la derecha de la superficie de contacto.

Efectuando la integral en (141) nos queda

$$\begin{aligned} j_{n,p}(+0) &= -\sigma_{n,p}^S \{ \tilde{\varphi}_{n,p}(+0) - \tilde{\varphi}_{n,p}(-0) + \alpha_{n,p}^S [T(+0) - T(-0)] \} \\ &\pm e R_{n,p}^S(+0) \end{aligned} \quad (144)$$

quedando $\alpha_{n,p}^S$, la potencia termoelectrica del semiconductor en la superficie de contacto, definida por

$$\alpha_{n,p}^S = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{T(+\delta) - T(-\delta)} \int_{T(-\delta)}^{T(+\delta)} \alpha_{n,p}(T) dT. \quad (145)$$

Repetiendo el procedimiento pero ahora integrando dx en el intervalo $(-\delta, -\xi)$ y ξ en el intervalo $(-\delta, +\delta)$ obtenemos

$$j_{n,p}(-0) = -\sigma_{n,p}^S \{ \tilde{\varphi}_{n,p}(+0) - \tilde{\varphi}_{n,p}(-0) + \alpha_{n,p}^S [T(+0) - T(-0)] \} \\ \mp eR_{n,p}^S(-0), \quad (146)$$

donde

$$R_{n,p}^S(-0) = \sigma_{n,p}^S \cdot \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{+\delta} \sigma_{n,p}^{-1}(\xi) d\xi \int_{-\delta}^{-\xi} R(x) dx, \quad (147)$$

son las tasas de recombinación superficial a la izquierda de $x = 0$. Definimos la tasa de recombinación superficial como la suma de las tasas de recombinación a la izquierda y a la derecha de la superficie de contacto. De (143) y (147) se sigue que

$$R_n^S(+0) + R_n^S(-0) = R_p^S(+0) + R_p^S(-0) = R_S, \quad (148)$$

siendo esta una expresión general para cualesquiera dos medios.

Al decidir qué condición de frontera usar hemos de tomar en cuenta el arreglo experimental o el sentido físico del problema a resolver. Además, esta decisión mucho depende de las propiedades particulares del contacto en cuestión: barrera de Schottky, unión $p-n$, un contacto $n^+ - n$, etc.).

Nos gustaría hacer énfasis en dos hechos importantes [37]: no es suficiente con definir las tasas de recombinación generales para la correcta definición de los efectos de transporte en el contacto, conclusión que se sigue de las ecuaciones (144) y (146). Debemos usar tasas de recombinación superficiales particulares para cada tipo de portador de carga (electrones, huecos, etc.), definidas en ambos lados del contacto. En segundo lugar, hemos usado los cuasiniveles de Fermi en las ecuaciones (144) y (146). Estamos suponiendo que el cuasinivel de Fermi para el sistema electrónico está medido desde el fondo de la banda de conducción, mientras que el cuasinivel de Fermi para los huecos se mide respecto a la cima de la banda de valencia. Normalmente la posición de la cima de la banda de valencia y el fondo de la banda

de conducción son diferentes en los heterocontactos. Es por eso que los puntos de referencia (el *cero*) para los cuasiniveles de Fermi son diferentes en $x = +0$ y en $x = -0$.

Nuevamente recordemos que en el metal sólo los electrones son los portadores de carga y que dentro de él no existen los procesos de recombinación. Supongamos que del lado izquierdo de la superficie de contacto tenemos al metal. Entonces debe cumplirse: $R_n^S(-0) = R_p^S(-0) = 0$; es decir, las tasas de recombinación en el metal valen cero, y la tasa de recombinación superficial será igual a las tasas de recombinación dentro del semiconductor (que se encuentra a la derecha de la superficie de contacto):

$$R_S = R_n^S(+0) = R_p^S(+0). \quad (149)$$

Por otro lado, en el metal no hay corriente eléctrica de huecos ni procesos de recombinación, entonces tendremos que $j_n = J_0$, y la ecuación (146) para los electrones queda

$$J_0 = -\sigma_n^S \{ \tilde{\varphi}_n(+0) - \tilde{\varphi}_m(-0) + \alpha_n^S [T(+0) - T(-0)] \}. \quad (150)$$

Y como estamos considerando contactos isotérmicos, la ecuación (152) se simplifica aún más:

$$J_0 = -\sigma_n^S \{ \tilde{\varphi}_n(+0) - \tilde{\varphi}_m(-0) \}. \quad (151)$$

De la segunda ecuación en (146) vemos que la corriente de huecos es cero: $j_p(-0) = 0$, lo que implica que la conductividad superficial de los huecos es nula: $\sigma_p^S = 0$.

Esta descripción corresponde precisamente al contacto metal-semiconductor en $x = -a$, por lo que podemos escribir:

$$J_0 = -\sigma_n^S \{ \tilde{\varphi}_n(-a) - \tilde{\varphi}_m(-a) \}. \quad (152)$$

Si aplicamos el método en el otro contacto, en $x = +a$, encontraremos

$$J_0 = \sigma_n^S \{ \tilde{\varphi}_n(+a) - \tilde{\varphi}_m(+a) \}. \quad (153)$$

En resumen, las ecuaciones (152) y (153) se reducen a la ecuación (156), pero debemos ser cuidadosos y medir los potenciales químicos respecto al mismo nivel de

energía.

5.4. Resumen

Las condiciones de frontera que encontramos, ecuaciones (136) y (137), tienen una interpretación muy simple. Puesto que los huecos no pueden pasar a través de los contactos metal-semiconductor, deben recombinarse en la superficie de contacto, y las condiciones de frontera para ellos son [11]:

$$j_p|_{x=\mp a} = \mp e R_S(\mp a). \quad (154)$$

Si pensamos que la ecuación (109) debe satisfacerse, las condiciones de frontera para la corriente de electrones serán

$$j_n|_{x=\mp a} = J_0 \pm e R_S(\mp a). \quad (155)$$

Para la corriente total las condiciones de frontera son:

$$\frac{J_0}{\pm \sigma_n^S} = \left[\varphi_s(\pm a) - \frac{\mu_n^S(\pm a)}{e} \right] - \left[\varphi_m(\pm a) - \frac{\mu_m}{e} \right] + \frac{\Delta \varepsilon_c}{e}. \quad (156)$$

Nótese que la corriente total es proporcional a la diferencia de potenciales electroquímicos entre el semiconductor y el metal en las superficies de contacto. Recuérdese que el último término aparece cuando estos dos potenciales los referimos al mismo nivel de energía.

6. Proceso Dinámico

6.1. Con Cuasineutralidad

Pasamos ahora a analizar la situación a circuito cerrado, es decir, cuando $J_0 \neq 0$, y cuando la condición de cuasineutralidad sí se cumple; i.e., cuando el tamaño de la muestra es mucho mayor que el radio de Debye: $r_d^2 \ll a^2$. En la aproximación de una temperatura y en una dimensión, la variación de la temperatura es lineal respecto a la coordenada, y tendremos que

$$\frac{d^2 \delta T}{dx^2} = 0.$$

Así, las expresiones (111) para las corrientes eléctricas se simplifican, quedando entonces las ecuaciones de continuidad como:

$$-\sigma_n \left(\frac{d^2 \delta \varphi}{dx^2} - \frac{1}{e} \frac{d^2 \delta \mu_n}{dx^2} \right) = \frac{e}{2\tau} (\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} - \beta \delta T) \quad (157)$$

$$-\sigma_p \left(\frac{d^2 \delta \varphi}{dx^2} + \frac{1}{e} \frac{d^2 \delta \mu_p}{dx^2} \right) = -\frac{e}{2\tau} (\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} - \beta \delta T). \quad (158)$$

Ahora necesitamos relacionar los potenciales químicos con las densidades de carga y el campo de temperatura, ecuaciones (107) y (108):

$$\delta \mu_n = \frac{T_0}{n_0} \delta \tilde{n} - \left(\frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_g}{2T_0} \right) \delta T \quad (159)$$

$$\delta \mu_p = \frac{T_0}{n_0} \delta \tilde{p} - \left(\frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_g}{2T_0} \right) \delta T, \quad (160)$$

para llegar finalmente el sistema de ecuaciones diferenciales que definen nuestro problema:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} - \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2\delta\tilde{n}}{dx^2} &= -\frac{e}{2\tau\sigma_n}(\delta\tilde{n} + \delta\tilde{p} - \beta\delta T) \\ \frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} + \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2\delta\tilde{p}}{dx^2} &= \frac{e}{2\tau\sigma_p}(\delta\tilde{n} + \delta\tilde{p} - \beta\delta T) \\ \frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} &= 4\pi e(\delta\tilde{n} - \delta\tilde{p}).\end{aligned}\tag{161}$$

Empezamos a analizar cuando la condición de *cuasineutralidad* sí se satisface:

$$\delta\tilde{n} = \delta\tilde{p},\tag{162}$$

pues es la situación más simple. Podemos prescindir de la ecuación de Poisson, y el sistema de ecuaciones se simplifica:

$$\begin{aligned}\frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} - \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2\delta\tilde{n}}{dx^2} &= -\frac{e}{2\tau\sigma_n}(2\delta\tilde{n} - \beta\delta T) \\ \frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} + \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2\delta\tilde{n}}{dx^2} &= \frac{e}{2\tau\sigma_p}(2\delta\tilde{n} - \beta\delta T).\end{aligned}\tag{163}$$

Al restarlas eliminamos el término que contiene el potencial eléctrico φ :

$$\frac{2T_0}{en_0} \frac{d^2\delta\tilde{n}}{dx^2} = \frac{e}{\tau} \left(\frac{1}{\sigma_n} + \frac{1}{\sigma_p} \right) \delta\tilde{n} - \frac{\beta e}{2\tau} \left(\frac{1}{\sigma_n} + \frac{1}{\sigma_p} \right) \delta T,$$

o equivalentemente

$$\frac{d^2\delta\tilde{n}}{dx^2} - \frac{e^2 n_0}{2\tau T_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} \delta\tilde{n} = -\frac{\beta e^2 n_0}{4\tau T_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} \delta T.\tag{164}$$

Definiendo la constante γ , cuyo recíproco es la longitud de difusión $\gamma^{-1} = l_D$ [18], como

$$\gamma^2 = \frac{e^2 n_0}{2\tau T_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p},\tag{165}$$

la ecuación queda

$$\frac{d^2 \delta \tilde{n}}{dx^2} - \gamma^2 \delta \tilde{n} = -\frac{\beta}{2} \gamma \delta T. \quad (166)$$

Integrando esta ecuación encontramos que la densidad de carga electrónica fuera del equilibrio está dada por la expresión:

$$\delta \tilde{n} = C_1 e^{\gamma x} + C_2 e^{-\gamma x} + \frac{\beta}{2} \delta T. \quad (167)$$

Sustituyendo esta solución en (163) para encontrar $\delta \varphi$ nos da:

$$\frac{d^2 \delta \varphi}{dx^2} = \frac{e}{2\tau} \frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} (C_1 e^{\gamma x} + C_2 e^{-\gamma x}).$$

Integrando dos veces obtenemos que el cambio en el potencial eléctrico para el proceso dinámico viene dado por

$$\delta \varphi = \frac{1}{\gamma^2} \frac{e}{2\tau} \frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} (C_1 e^{\gamma x} + C_2 e^{-\gamma x}) + C_3 x + C_4. \quad (168)$$

Al sustituir la expresión para $\delta \tilde{n}$, ecuación (167), en las expresiones para el cambio en los potenciales químicos, ecuaciones (159) y (160), llegamos a:

$$\delta \mu_n = \delta \mu_p = \frac{T_0}{n_0} (C_1 e^{\gamma x} + C_2 e^{-\gamma x}) + \frac{T_0 \beta}{n_0 2} \delta T - \left(\frac{3}{2} + \frac{\varepsilon_g}{2T_0} \right) \delta T,$$

es decir:

$$\delta \mu_n = \delta \mu_p = \frac{T_0}{n_0} (C_1 e^{\gamma x} + C_2 e^{-\gamma x}). \quad (169)$$

Al sustituir la solución del potencial eléctrico, ecuación (168), y la solución del potencial químico, ecuación (169), en las ecuaciones (111) de las corrientes eléctricas, obtenemos:

$$\begin{aligned} j_n &= -\sigma_n \left[-\frac{2T_0 \gamma \sigma_p}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} \cdot (C_1 e^{\gamma x} - C_2 e^{-\gamma x}) + C_3 - \left(\alpha_n^1 - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] \\ j_p &= -\sigma_p \left[\frac{2T_0 \gamma \sigma_n}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} \cdot (C_1 e^{\gamma x} - C_2 e^{-\gamma x}) + C_3 - \left(\alpha_p^1 + \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_p^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] \end{aligned} \quad (170)$$

Similarmente, sustituimos las soluciones en la expresión (126) y la recombinación superficial queda:

$$R_S = 2S(C_1 e^{\gamma x} + C_2 e^{-\gamma x})|_{x=\pm a}. \quad (171)$$

Las constantes C_1, C_2 y C_3 las encontramos con las condiciones de frontera (154) y (155). Es decir, formamos el sistema de ecuaciones:

$$j_n(x = +a) = J_0 - 2eS \left[\delta\tilde{n}(x = +a) + \beta \frac{\Delta T}{2} \right]$$

$$j_n(x = -a) = J_0 + 2eS \left[\delta\tilde{n}(x = -a) - \beta \frac{\Delta T}{2} \right]$$

$$j_p(x = +a) = +2eS \left[\delta\tilde{n}(x = +a) + \beta \frac{\Delta T}{2} \right]$$

$$j_p(x = -a) = -2eS \left[\delta\tilde{n}(x = -a) - \beta \frac{\Delta T}{2} \right],$$

o equivalentemente:

$$\begin{aligned} - \left[\frac{2T_0 \gamma \sigma_p}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} + \frac{2eS}{\sigma_n} \right] e^{\gamma a} C_1 + \left[\frac{2T_0 \gamma \sigma_p}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} - \frac{2eS}{\sigma_n} \right] e^{-\gamma a} C_2 + C_3 \\ = -\frac{J_0}{\sigma_n} + \left(\alpha_n^1 - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \left[\frac{2T_0 \gamma \sigma_p}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} - \frac{2eS}{\sigma_n} \right] e^{-\gamma a} C_1 + \left[\frac{2T_0 \gamma \sigma_p}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} + \frac{2eS}{\sigma_n} \right] e^{\gamma a} C_2 + C_3 \\ = -\frac{J_0}{\sigma_n} + \left(\alpha_n^1 - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a} \end{aligned}$$

$$\left[\frac{2T_0\gamma\sigma_n}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} + \frac{2eS}{\sigma_p} \right] e^{\gamma a} C_1 - \left[\frac{2T_0\gamma\sigma_n}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} - \frac{2eS}{\sigma_p} \right] e^{-\gamma a} C_2 + C_3 = \left(\alpha_p^1 + \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_p^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a}$$

$$\left[\frac{2T_0\gamma\sigma_n}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} - \frac{2eS}{\sigma_p} \right] e^{-\gamma a} C_1 - \left[\frac{2T_0\gamma\sigma_n}{en_0(\sigma_n + \sigma_p)} + \frac{2eS}{\sigma_p} \right] e^{\gamma a} C_2 + C_3 = \left(\alpha_p^1 + \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_p^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones encontramos que las constantes valen:

$$C_1 = -C_2 = \frac{aen_0}{4T_0Sh\gamma a} \left[\frac{J_0}{\sigma_n} - (\alpha_n^1 - \alpha_p^1) \frac{\Delta T}{2a} \right] \cdot (\gamma a \text{Coth} \gamma a + 2\tau\gamma^2 Sa)^{-1} \quad (172)$$

y

$$C_3 = -\frac{J_0}{\sigma_n + \sigma_p} + \left(\frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a}. \quad (173)$$

La constante C_4 la encontraremos junto con la corriente total usando la expresión (156). Explícitamente tenemos:

$$J_0 = \sigma_n^S [\varphi_s(+a) - V] - \frac{\sigma_n^S}{e} [\mu_n(+a) - \mu_m] + \frac{\sigma_n^S}{e} \Delta \varepsilon_c \quad (174)$$

$$J_0 = -\sigma_n^S [\varphi_s(-a)] + \frac{\sigma_n^S}{e} [\mu_n(-a) - \mu_m] - \frac{\sigma_n^S}{e} \Delta \varepsilon_c,$$

donde V es el valor del potencial eléctrico dentro del metal en $x = +a$, y es igual a

$$\varphi(+a) = V = J_0 \frac{L}{\sigma_m}, \quad (175)$$

pues en $x = -a$ el potencial es cero: $\varphi(-a) = 0$. Sustituyendo las expresiones para el potencial eléctrico y para el potencial químico:

$$\begin{aligned}
 J_0 = & \sigma_n^S \left[\varphi_0(+a) + \delta\varphi_s(+a) - \frac{J_0 L}{\sigma_m} \right] - \frac{\sigma_n^S}{e} \left[\mu_n^0 + \delta\mu_n^0(+a) + \right. \\
 & \left. + \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \delta T(+a) + \delta\mu_n(+a) - \mu_m \right] + \frac{\sigma_n^S}{e} \Delta\varepsilon_c
 \end{aligned} \tag{176}$$

$$\begin{aligned}
 J_0 = & -\sigma_n^S [\varphi_0(-a) + \delta\varphi_s(-a)] + \frac{\sigma_n^S}{e} \left[\mu_n^0 + \delta\mu_n^0(-a) + \right. \\
 & \left. + \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \delta T(-a) + \delta\mu_n(-a) - \mu_m \right] + \frac{\sigma_n^S}{e} \Delta\varepsilon_c.
 \end{aligned}$$

En este caso, cuando sí tenemos *cuasineutralidad*, el potencial eléctrico es

$$\varphi_0 = \varphi_k = \frac{\mu_n^0 - \mu_m - \Delta\varepsilon_c}{e},$$

y también tendremos que

$$\delta\mu_n^0 = 0.$$

Entonces, las expresiones para las corrientes se simplifican:

$$\begin{aligned}
 J_0 = & \sigma_n^S \left[\delta\varphi_s(+a) - \frac{J_0 L}{\sigma_m} \right] - \frac{\sigma_n^S}{e} \left[\frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \delta T(+a) + \delta\mu_n(+a) \right] \\
 J_0 = & -\sigma_n^S \delta\varphi_s(-a) + \frac{\sigma_n^S}{e} \left[\frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \delta T(-a) + \delta\mu_n(-a) \right].
 \end{aligned} \tag{177}$$

Sustituyendo las expresiones para $\delta\varphi_s$ y $\delta\mu_n$ obtenemos:

$$J_0 = \sigma_n^S \left[\frac{2T_0 \sigma_n - \sigma_p}{en_0 \sigma_n + \sigma_p} Sh\gamma a \cdot C_1 + C_3 a + C_4 - \frac{J_0 L}{\sigma_m} \right] - \frac{\sigma_n^S}{e} \left[-\frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \frac{\Delta T}{2} + \frac{2T_0}{n_0} Sh\gamma a \cdot C_1 \right] \quad (178)$$

$$J_0 = -\sigma_n^S \left[-\frac{2T_0 \sigma_n - \sigma_p}{en_0 \sigma_n + \sigma_p} Sh\gamma a \cdot C_1 - C_3 a + C_4 \right] + \frac{\sigma_n^S}{e} \left[\frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \frac{\Delta T}{2} - \frac{2T_0}{n_0} Sh\gamma a \cdot C_1 \right].$$

Al restarlas encontramos que la constante C_4 vale:

$$C_4 = \frac{J_0 L}{2\sigma_m}.$$

Al sumarlas:

$$\frac{2J_0}{\sigma_n^S} = \frac{4T_0 \sigma_n - \sigma_p}{en_0 \sigma_n + \sigma_p} Sh\gamma a \cdot C_1 + 2C_3 a - \frac{J_0 L}{\sigma_m} + \frac{2}{e} \frac{\partial\mu_n^0}{\partial T_0} \frac{\Delta T}{2} - \frac{4T_0}{en_0} Sh\gamma a \cdot C_1,$$

y tras sustituir los valores de las constantes C_1 y C_3 llegamos a:

$$J_0 \cdot \left\{ \frac{2}{\sigma_n^S} + \frac{L}{\sigma_m} + \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p} \left[1 + \frac{\sigma_p}{\sigma_n} (\gamma a Coth\gamma a + 2\tau a \gamma^2 S)^{-1} \right] \right\} = [E_0 + E_1 \cdot (\gamma a Coth\gamma a + 2\tau a \gamma^2 S)^{-1}] \Delta T, \quad (179)$$

donde E_0 y E_1 quedan definidos por

$$E_0 = \frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} \quad \text{y} \quad E_1 = \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (\alpha_n^1 - \alpha_p^1). \quad (180)$$

Si comparamos esta expresión con la ley de Ohm, $J_0 \mathcal{R} = \mathcal{E}$, siendo \mathcal{R} la resistencia total del circuito por unidad de sección transversal, y \mathcal{E} la *fem*, vemos que los términos $2/\sigma_n^S$ y L/σ_m determinan la resistencia eléctrica de los contactos y la resistencia del metal, respectivamente, mientras que la expresión

$$\mathcal{R}_s = \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p} \cdot \left(1 + \frac{\sigma_p/\sigma_n}{\gamma a Coth\gamma a + 2\tau \gamma^2 a S} \right) \quad (181)$$

corresponde a la resistencia del semiconductor. La expresión en el segundo miembro de (179):

$$\mathcal{E} = \left(E_0 + \frac{E_1}{\gamma a \text{Coth} \gamma a + 2\tau \gamma^2 a S} \right) \cdot \Delta T \quad (182)$$

corresponde entonces a la *fuerza termoelectromotriz* generada en el semiconductor. Es importante enfatizar que estas dos cantidades dependen no sólo de las potencias termoelectricas y las conductividades eléctricas de electrones y huecos, sino también de las tasas de recombinación, tanto de la volumétrica como de la superficial [18]. Si los procesos de recombinación son suficientemente intensos, es decir, en el límite cuando

$$\begin{aligned} S &\gg S_0 = \frac{T_0}{ae^2 n_0} \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \\ \text{y/o} & \\ \tau &\ll \tau_0 = (2aS_0)^{-1}, \end{aligned} \quad (183)$$

la *fuerza termoelectromotriz* y la resistencia del semiconductor están dadas por [6, 10]

$$\mathcal{E} = \frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} \cdot \Delta T \quad \text{y} \quad \mathcal{R}_s = \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p}. \quad (184)$$

Es decir, obtenemos los resultados bien conocidos para la *fuerza termoelectromotriz* de la teoría tradicional [6, 10].

Por otro lado, cuando las recombinaciones volumétrica y superficial son débiles (en el límite cuando $S \ll S_0$ y $\tau \gg \tau_0$), llegamos a otro resultado:

$$\mathcal{E} = \alpha_n^1 \Delta T \quad \text{y} \quad \mathcal{R}_s = \frac{2a}{\sigma_n}, \quad (185)$$

En otras palabras, sólo los electrones producen la *fuerza termoelectromotriz* en ausencia de procesos de recombinación.

No podemos determinar la resistencia del semiconductor independientemente de la corriente total J_0 ni de la *fuerza termoelectromotriz* \mathcal{E} . En este caso, puesto que $j_p = 0$ cuando $R, R_S \rightarrow 0$ [ver ecs. (114) y (154)], la corriente total J_0 coincide con la corriente electrónica j_n [18].

6.2. Sin Cuasineutralidad

Analizaremos ahora un problema más complejo, que es cuando la condición de cuasineutralidad no se cumple; i.e., cuando el tamaño de la muestra es menor que, pero comparable a, el radio de Debye: $r_d^2 \geq a^2$, en el caso dinámico a circuito cerrado, o sea, el caso en que la corriente es diferente de cero: $J_0 \neq 0$. Así, el sistema de ecuaciones que representan esta situación lo formamos con las ecuaciones de continuidad, ecuaciones (114), y la ecuación de Poisson, ecuación (63):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \delta \varphi}{dx^2} - \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2 \delta \tilde{n}}{dx^2} &= -\frac{e}{2\tau\sigma_n} (\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} - \beta \delta T) \\ \frac{d^2 \delta \varphi}{dx^2} + \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2 \delta \tilde{p}}{dx^2} &= \frac{e}{2\tau\sigma_p} (\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} - \beta \delta T) \\ \frac{d^2 \delta \varphi}{dx^2} &= 4\pi e (\delta \tilde{n} - \delta \tilde{p}). \end{aligned} \quad (186)$$

Hemos de comentar que en la ecuación de Poisson $\rho = 0$ implica que $\delta \tilde{n} = \delta \tilde{p}$, que nos da la condición de *cuasineutralidad* cuando el mecanismo de recombinación es el de banda-banda.

Eliminando el término correspondiente al potencial eléctrico nos deja el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2 \delta \tilde{n}}{dx^2} &= \frac{e}{2\tau\sigma_n} (\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} - \beta \delta T) + 4\pi e (\delta \tilde{n} - \delta \tilde{p}) \\ \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2 \delta \tilde{p}}{dx^2} &= \frac{e}{2\tau\sigma_p} (\delta \tilde{n} + \delta \tilde{p} - \beta \delta T) - 4\pi e (\delta \tilde{n} - \delta \tilde{p}), \end{aligned} \quad (187)$$

o equivalentemente

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \delta \tilde{n}}{dx^2} &= \frac{\lambda^2}{2} \left[\left(\frac{1}{8\pi\tau\sigma_n} + 1 \right) \delta \tilde{n} + \left(\frac{1}{8\pi\tau\sigma_n} - 1 \right) \delta \tilde{p} - \frac{\beta}{8\pi\tau\sigma_n} \delta T \right] \\ \frac{d^2 \delta \tilde{p}}{dx^2} &= \frac{\lambda^2}{2} \left[\left(\frac{1}{8\pi\tau\sigma_n} - 1 \right) \delta \tilde{n} + \left(\frac{1}{8\pi\tau\sigma_n} + 1 \right) \delta \tilde{p} - \frac{\beta}{8\pi\tau\sigma_p} \delta T \right], \end{aligned} \quad (188)$$

donde la constante λ resulta ser el recíproco del radio de Debye:

$$\lambda^2 = r_d^{-2} = \frac{8\pi e^2 n_0}{T_0}. \quad (189)$$

La solución a este sistema es:

$$\delta\tilde{n} = (C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x}) + \frac{\beta}{2} \delta T \quad (190)$$

$$\delta\tilde{p} = -(C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \frac{1 - 8\pi\tau\sigma_p}{1 - 8\pi\tau\sigma_n} (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x}) + \frac{\beta}{2} \delta T,$$

donde la constante γ es la misma constante que en el caso en que sí tenemos cuasineutralidad [ver ecuación (165)]:

$$\gamma^2 = \frac{e^2 n_0}{2\tau T_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p}. \quad (191)$$

Sustituyendo estos resultados en las ecuaciones (159) y (160) obtendremos los potenciales químicos:

$$\delta\mu_n = \frac{T_0}{n_0} [(C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x})] \quad (192)$$

$$\delta\mu_p = -\frac{T_0}{n_0} \left[(C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) - \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \frac{1 - 8\pi\tau\sigma_p}{1 - 8\pi\tau\sigma_n} (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x}) \right].$$

Ahora, para encontrar el potencial eléctrico necesitamos integrar dos veces la ecuación de Poisson:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \delta\varphi}{dx^2} &= 4\pi e (\delta\tilde{n} - \delta\tilde{p}) \\ &= 4\pi e \left[2(C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + \left(1 - \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \frac{1 - 8\pi\tau\sigma_p}{1 - 8\pi\tau\sigma_n} \right) (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x}) \right]. \end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}
\delta\varphi &= \frac{8\pi e}{\lambda^2} (C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + \frac{4\pi e}{\gamma^2} \left(1 - \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \frac{1 - 8\pi\tau\sigma_p}{1 - 8\pi\tau\sigma_n} \right) (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x}) \\
&\quad + C_5 x + C_6 \\
&= \frac{T_0}{en_0} \left[(C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + \frac{\sigma_p - \sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} \frac{8\pi\tau\sigma_n}{1 - 8\pi\tau\sigma_n} (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x}) \right] + \\
&\quad + C_5 x + C_6 \tag{193}
\end{aligned}$$

A partir de las ecuaciones (111) obtenemos las corrientes eléctricas:

$$\begin{aligned}
j_n &= -\sigma_n \cdot \left[-\frac{T_0 \gamma}{en_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p - 16\pi\tau\sigma_n\sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)(1 - 8\pi\tau\sigma_n)} (C_3 e^{\gamma x} - C_4 e^{-\gamma x}) + \right. \\
&\quad \left. + C_5 + \left(\alpha_n^1 - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] \tag{194}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
j_p &= -\sigma_p \left[\frac{T_0 \gamma \sigma_n}{en_0 \sigma_p} \frac{\sigma_n + \sigma_p - 16\pi\tau\sigma_n\sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)(1 - 8\pi\tau\sigma_n)} (C_3 e^{\gamma x} - C_4 e^{-\gamma x}) + \right. \\
&\quad \left. + C_5 + \left(\alpha_p^1 + \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_p^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] \tag{195}
\end{aligned}$$

Una vez más, determinamos las constantes C_3 , C_4 , y C_5 con las condiciones de frontera (154) y (155), siendo en este caso la tasa de recombinación superficial igual a:

$$R_S = S \cdot \frac{\sigma_n + \sigma_p - 16\pi\tau\sigma_n\sigma_p}{\sigma_p(1 - 8\pi\tau\sigma_n)} (C_3 e^{\gamma x} + C_4 e^{-\gamma x})|_{x=\pm a}. \tag{196}$$

Los valores de las constantes son:

$$\begin{aligned}
C_3 = -C_4 &= \frac{aen_0}{2T_0 Sh \gamma a} \frac{\sigma_p(1 - 8\pi\tau\sigma_n)}{\sigma_n + \sigma_p - 16\pi\tau\sigma_n\sigma_p} (\gamma a \text{Coth} \gamma a + 2Sa\tau\gamma^2)^{-1} \cdot \\
&\quad \cdot \left[\frac{J_0}{\sigma_n} + (\alpha_n^1 - \alpha_p^1) \frac{\Delta T}{2a} \right] \tag{197}
\end{aligned}$$

y

$$C_5 = -\frac{J_0}{\sigma_n + \sigma_p} - \left(\frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} + \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_p^0}{\partial T_0} \right) \frac{\Delta T}{2a} \quad (198)$$

Para encontrar la corriente total necesitamos sustituir las expresiones del potencial eléctrico, ecuaciones (82) y (193), y del potencial químico, ecuaciones (83) y (192), en la expresión de la corriente total, ecuación (156):

$$\frac{J_0}{\pm \sigma_n^S} = \left[\varphi_s(\pm a) - \frac{\mu_n(\pm a)}{e} \right] - \left[\varphi_m(\pm a) - \frac{\mu_m}{e} \right] + \frac{\Delta \varepsilon_c}{e},$$

que al evaluar en $x = \pm a$ nos forma el sistema de ecuaciones:

$$\frac{J_0}{+\sigma_n^S} = -\frac{2T_0}{en_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p - 16\pi\tau\sigma_n\sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)(1 - 8\pi\tau\sigma_n)} Sh\gamma a \cdot C_3 + C_5 a + C_6 - \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \frac{\Delta T}{2} - \frac{J_0 L}{\sigma_m}$$

$$\frac{J_0}{-\sigma_n^S} = +\frac{2T_0}{en_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p - 16\pi\tau\sigma_n\sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)(1 - 8\pi\tau\sigma_n)} Sh\gamma a \cdot C_3 - C_5 a + C_6 + \frac{1}{e} \frac{\partial \mu_n^0}{\partial T_0} \frac{\Delta T}{2}.$$

Al sumarlas nos permite encontrar de inmediato la constante C_6 :

$$C_6 = \frac{J_0 L}{2\sigma_m},$$

y al restarlas encontramos la corriente total:

$$J_0 \cdot \left\{ \frac{2}{\sigma_n^S} + \frac{L}{\sigma_m} + \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p} \left[1 + \frac{\sigma_p}{\sigma_n} (\gamma a Coth\gamma a + 2\tau a \gamma^2 S)^{-1} \right] \right\} = -[E_0 + E_1 \cdot (\gamma a Coth\gamma a + 2\tau a \gamma^2 S)^{-1}] \Delta T, \quad (199)$$

siendo E_0 y E_1 los mismos que en el caso anterior y están definidos en la ecuación (180). Siendo el mismo resultado que en el caso en que sí se satisface la condición

de cuasineutralidad, la discusión del apartado anterior se sigue.

Necesitamos ahora discutir otro punto. Hay dos constantes, C_1 y C_2 , que aún no hemos determinado. Las condiciones de frontera que hemos planteado no han sido suficientes para encontrar estas constantes, y necesitamos agregar otras condiciones de frontera.

Cuando tenemos cuasineutralidad no necesitamos estas condiciones de frontera adicionales, ya sea que tengamos la situación de equilibrio, o la de no equilibrio ($J_0 \neq 0$).

En cambio, cuando no tenemos cuasineutralidad, ya sea en equilibrio o no, necesitamos condiciones de frontera para el potencial eléctrico. De hecho ya conocemos qué condiciones de frontera debe satisfacer el potencial eléctrico en equilibrio cuando tenemos el contacto metal-semiconductor *intrínseco*-metal.

Recordemos que nos fue posible calcular los tres macroparámetros J_0 , \mathcal{R} y \mathcal{E} sin saber la forma específica de las condiciones de frontera para el potencial eléctrico, y por tanto, nos es permitido escribir cualquier condición de frontera para φ . Es decir, J_0 , \mathcal{R} y \mathcal{E} no dependen, y no dependerán, de las condiciones de frontera que establezcamos para φ , ya sea que la condición de cuasineutralidad se cumpla o no. Hemos de aclarar que sólo si estamos interesados en las distribuciones de carga dentro del semiconductor y en la del potencial electroquímico (que implica la distribución de los potenciales químicos y del potencial eléctrico), es que necesitamos determinar las constantes C_1 y C_2 , o equivalentemente, determinar las condiciones de frontera para φ .

Para saber qué condiciones de frontera debemos escribir para el potencial eléctrico, φ , tenemos que pensar en cómo la corriente eléctrica influye en las propiedades de la frontera (superficie de contacto). En general este es un problema muy complejo que aún no ha sido resuelto, pero sabemos que se tiene que tomar en cuenta la carga superficial y los niveles de impureza superficiales (niveles de Tamm-Frenkel). Supondremos lo más simple: que la corriente eléctrica no cambia ninguna de las características de la superficie, y diremos que en presencia de la corriente eléctri-

ca, como en el caso de equilibrio, el potencial eléctrico es continuo a través de la superficie de contacto. Así, en $x = -a$ el potencial cumplirá:

$$\underbrace{\varphi(-a)}_{\text{semiconductor}} = \underbrace{0}_{\text{metal}}, \quad (200)$$

mientras en el otro extremo tendremos:

$$\underbrace{\varphi(+a)}_{\text{semiconductor}} = \underbrace{J_0 \frac{L}{\sigma_m}}_{\text{metal}}. \quad (201)$$

Ahora, usando la ecuación (193) nos da:

$$C_1 = \frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \frac{8\pi\tau\sigma_n}{1 - 8\pi\tau\sigma_n} \frac{Sh\gamma a}{Sh\lambda a} C_3 + \frac{en_0}{2T_0} \left(\frac{e^{\lambda a}}{Sh2\lambda a} \frac{J_0 L}{\sigma_m} - \frac{aC_5}{Sh\lambda a} - \frac{C_6}{Ch\lambda a} \right)$$

$$C_2 = -\frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \frac{8\pi\tau\sigma_n}{1 - 8\pi\tau\sigma_n} \frac{Sh\gamma a}{Sh\lambda a} C_3 - \frac{en_0}{2T_0} \left(\frac{e^{-\lambda a}}{Sh2\lambda a} \frac{J_0 L}{\sigma_m} - \frac{aC_5}{Sh\lambda a} + \frac{C_6}{Ch\lambda a} \right).$$

Debemos comentar que a partir de estos resultados podemos recuperar las soluciones para el caso en que la condición de cuasineutralidad sí se cumple simplemente haciendo $\lambda \rightarrow \infty$ y haciendo también: $\tau \cdot \sigma_{n,p} \rightarrow \infty$. Esto lo podemos ver de la siguiente manera. Al sumar las dos constantes que acabamos de encontrar obtenemos

$$C_2 = -C_1 + \frac{en_0}{T_0 Ch\lambda a} \left(\frac{J_0 L}{2\sigma_m} - C_6 \right).$$

Entonces, el término

$$C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}$$

que es nuevo, y que está presente en las concentraciones, ecuaciones (190), en los potenciales químicos, ecuaciones (192), y en el potencial eléctrico, ecuación (193), será proporcional a

$$C_1 \cdot 2Sh\lambda x + \frac{en_0}{T_0 Ch\lambda a} \left(\frac{J_0 L}{2\sigma_m} - C_6 \right) e^{-\lambda x}.$$

Vemos que el segundo término se anulará en el límite $\lambda \rightarrow \infty$, pues:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{e^{-\lambda x}}{Ch\lambda a} \approx \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{e^{-\lambda x}}{e^{\lambda a}} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{-\lambda(a+x)} \rightarrow 0.$$

Calculando este límite para el primer término, tendremos que

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{Sh\lambda x}{Sh\lambda a} \approx \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{e^{\lambda x}}{e^{\lambda a}} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{-\lambda(a-x)} \rightarrow 0,$$

pues $a > x$, y cada uno de los términos presentes en C_1 son de este tipo (en el límite $\lambda \rightarrow \infty$, $Ch\lambda a$ también es proporcional a $e^{\lambda a}$).

Por tanto, el término $C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}$ se anula en el límite $\lambda \rightarrow \infty$ (que equivale a decir que el radio de Debye tiende a cero: $r_d \rightarrow 0$), y sólo nos resta calcular límite $\sigma_{n,p} \rightarrow \infty$ para que recuperemos los resultados de cada una de estas cantidades en el caso en que sí se cumple la cuasineutralidad.

En otras palabras, en equilibrio tenemos sólo un parámetro característico: a , el tamaño de nuestra muestra. En el caso de no-equilibrio tenemos dos: a y la longitud de difusión l_D . Así, en cuasineutralidad, el radio de Debye debe ser menor que estas dos distancias.

7. Conclusiones

El resultado que obtuvimos es muy interesante. Para la determinación de los macroparámetros, J_0 , \mathcal{R} y \mathcal{E} , la condición de cuasineutralidad no influye. En cambio, para los microparámetros, como son las distribuciones de carga tanto de huecos como de electrones, los potenciales químicos, el potencial eléctrico y los potenciales electroquímicos, esta condición es la clave para poder determinarlos, no siendo iguales en los dos casos.

En otras palabras, la *fuerza termoelectromotriz* generada dentro del semiconductor es independiente del tamaño de la muestra, y lo mismo podemos decir de la corriente total a través del semiconductor así como de su resistencia eléctrica.

Por primera vez se aclaró el papel que juega la condición de cuasineutralidad en presencia de un gradiente de temperatura.

También obtuvimos el criterio general para la *cuasineutralidad*, donde $\rho = 0$ no significa que $\delta\tilde{n} = \delta\tilde{p}$, sino que aún sin campo de temperatura, $\delta\tilde{n} = K \cdot \delta\tilde{p}$, teniendo además ρ una dependencia de los campos de temperatura.

Además los resultados nos muestran que cuando no tenemos recombinación volumétrica, la *fuerza termoelectromotriz* generada es independiente de si tenemos cuasineutralidad o no, que en realidad es lo que esperábamos, pues la cuasineutralidad es una condición para la distribución de carga causada por el contacto metal-semiconductor y no depende del gradiente de temperatura aplicado.

Una vez identificados los portadores de carga fuera del equilibrio de cada uno de los procesos que toman lugar al aplicar la diferencia de temperaturas, el método resulta más simple y práctico que el anterior con sus múltiples etapas.

Viendo cómo los resultados de la teoría tradicional son casos límite de nuestro modelo, podemos concluir que este es correcto.

Referencias

- [1] H.B. Callen. *Physical Review*, V. **73**, No. 11, 1349 (1948).
- [2] L.I. Anatychuck. *Physics of Thermoelectricity*, Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, 1998.
- [3] M.W. Zemansky, *Calor y Termodinámica*, Aguilar Madrid, 1979.
- [4] W. Thomson, *Mathematical and Physical Papers*, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1882.
- [5] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Brace Jovanovich College Publishers, New York, 1976.
- [6] J. Tauc, *Photo and Thermoelectric Effects in Semiconductors*, Pergamon Press, New York Oxford London Paris, 1962.
- [7] Ch. Wolfe, N. Holonyak, G. Stillman. *Physical Properties of Semiconductors*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.
- [8] D. Neamen. *Semiconductor Physics and Devices*, Irwin, Illinois, 1992.
- [9] A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermo-elements*, Izd. Ak. Nauk USSR, Moscú, 1960.
- [10] A.I. Anselm, *Introduction to Semiconductor Theory*, Mir, Moscow and Prentice Hall, Englewood Cliffs (N.Y.) 1981.
- [11] Yu.G. Gurevich, *J. of Thermoelectricity*, **2**, 5 (1997).
- [12] L.D. Landau, E.M. Lifshits, *Course of Theoretical Physics, Vol. 8: Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon New York, 1984.
- [13] Yu.G. Gurevich, O.L. Mashkevich, *Sov. Phys. Semicond.*, **24**, No. 7, 835 (1990).

- [14] I.M. Tsidilkovski, *Thermomagnetic Effects in Semiconductors*, Nauka, Moscú, 1960.
- [15] F.G. Bass, V.S. Bochkov, Yu.G. Gurevich, *Soviet Physics Semiconductors*, Vol. 7, No. 1, 1 (1973).
- [16] Yu.G. Gurevich, O.Yu. Titov, G.N. Logvinov, O.I.Lyubimov. *Phys. Rev. B*, **51**, 6999 (1995).
- [17] Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, G. Espejo, O.Yu. Titov, A. Meriuts. *Semiconductors*, **34**, No. 7, 755 (2000).
- [18] Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, I.N. Volovichev, G. Espejo, O.Yu. Titov, A. Meriuts. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **231**, 278 (2002).
- [19] J.P. Mckelvey. *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row Publishers, New York, 1993.
- [20] B.R. Nag. *Theory of Electrical Transport in Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford-New York, 1972.
- [21] I.P. Shkarofsky, T.W. Johnston, M.P. Bachynski, *The Particle Kinetics of Plasmas*, Addison-Wesley, Reading Massachusetts, 1966.
- [22] V.P. Silin, A.A. Rukhadze, *Electromagnetic Properties of the Plasma and Related Media*, Atomizdat, Moscú 1961. (en ruso).
- [23] Yu.G. Gurevich, I.N. Volovichev, *Semiconductors*, **35**, 306 (2001).
- [24] I.M. Rarenko, S.L. Korolyuk, V.M. Koshkin, S.S. Moskalyuk, *Nauk. Visn. Chernivets. Univ. Fiz.*, No. **29**, 45 (1998).
- [25] I.N. Volovichev, G. Espejo, Yu.G. Gurevich, O.Yu. Titov, A. Meriuts, *Japan Journal of Applied Physics*, **41**, Part 1, 182(2002).

- [26] G. Busch, *Lectures in Solid State Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1976.
- [27] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [28] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [29] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [30] K. Seeger, *Semiconductor Physics: An Introduction*, Spinger Verlag, New York, 1997.
- [31] A. Haug, *Theoretical Solid State Physics*, V. 2, Pergamon Press, 1972.
- [32] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [33] V.N. Abakumov, V.I. Perel', I.N. Yassievich, *Fiz. Tekh. Poluprovodn*, **12**, 3 (1978), *Sov. Phys. Semicond.*, **12**, 1 (1978).
- [34] G. Ascarelli, S.C. Brown, *Phys. Rev.*, **120**, 1615 (1960).
- [35] V.L. Bonch-Bruевич, E.G. Landsberg, *Phys. Status Solidi A*, **29**, 9 (1968).
- [36] W. Shockley, W.T. Read, *Phys. Rev.*, Vol. **87**, No. 5, 835 (1952).
- [37] O.Yu. Titov, J. Giraldo, Yu.G. Gurevich, *Applied Physics Letters*, **80**, 3108 (2002).