



Universidad Autónoma del Estado de Morelos
Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas
Centro de investigación en Ciencias

Estudio termodinámico de los procesos de transporte en semiconductores: cuasineutralidad, rectificación del flujo de carga y efectos de escala

T E S I S

Que para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta
Victor Hernández García

Director de Tesis
Dr. Federico Vázquez Hurtado
CInC-UAEM

Cuernavaca Morelos

Agosto 2023

Jurado

El jurado revisor de esta tesis está integrado por el siguiente grupo de investigadores:

- Dr. Rolando Pérez Álvarez (CInC - UAEM), Presidente.
- Dr. Marco Antonio Rivera Islas (CInC - UAEM), Secretario.
- Dr. Federico Vázquez Hurtado (CInC - UAEM), Vocal.
- Dr. Mariano López de Haro (IER - UNAM), Vocal.
- Dr. Jesús Antonio del Río Portilla (IER - UNAM), Vocal.
- Dr. Raúl Salgado García (CInC - UAEM), Suplente.
- Dr. Aldo Figueroa Lara (Cátedra Conacyt en CInC - UAEM), Suplente.

Agradecimientos

Las palabras aquí son limitadas, pero el agradecimiento hacia todas las personas que a lo largo de los años y distintas etapas de la vida han acompañado a quien esto escribe, es infinito. Es imposible poner el nombre de todas las personas a las que se les tiene un aprecio y estima muy grande, y tampoco hay palabras suficientes para describir el valor de cada una de ellas. Es de destacar el afecto y cariño especial siempre recibido de parte de mi familia, desde mi madre y hermanos, así como de mi grandiosa esposa y mi hija maravillosa. Resulta adecuado también señalar el apoyo recibido de todos los amigos presentes de una u otra forma en la vida de uno, gracias a cada uno de ellos. Sin ser menos importante también se extiende un afectuoso agradecimiento a todos los profesores, al tutor de este proyecto, al comité tutorial y revisor de este trabajo, cuyas lecciones no solo fueron académicas, sino también de la vida misma. Finalmente no queda más que agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos y al Conacyt, por todas las facilidades otorgadas para el desarrollo y conclusión de este proyecto de investigación.

Índice general

Jurado	2
Agradecimientos	4
1. Introducción	9
2. Objetivos	13
3. Termodinámica irreversible lineal	15
3.1. Postulados de la termodinámica irreversible lineal	15
4. Aspectos fundamentales del transporte de carga y energía	19
4.1. Ecuación de transporte de electrones y huecos	20
4.2. Ecuaciones de balance para la densidad de entropía y la energía . . .	22
4.3. Coeficientes fenomenológicos y ecuaciones constitutivas	25
4.4. Ecuaciones constitutivas no lineales	27
4.5. Ecuaciones constitutivas lineales	28
4.5.1. Peso de los coeficientes en los flujos para silicio y germanio . .	29
4.6. Generación y recombinación de pares electrón-hueco	32
4.7. Introducción y producción de entropía	34
5. Transporte de carga y energía en materiales semiconductores	37
5.1. Ecuaciones de transporte no-lineales	38
5.2. Ecuaciones de transporte lineales	39
5.3. Condición de cuasineutralidad y modelo de transporte ambipolar . . .	40
5.4. Adimensionalización las ecuaciones constitutivas	46

6. Ecuación ambipolar y rectificación del flujo de carga	55
6.1. Ecuación ambipolar	56
6.2. Adimensionalización de la ecuación ambipolar	57
6.3. Rectificación del flujo de carga	59
6.3.1. Efecto análogo a la rectificación térmica	62
7. Efectos de escala e iluminación en películas delgadas	67
7.1. Adimensionalización de las ecuaciones de transporte linealizadas	68
7.2. Efectos de escala en películas delgadas semiconductoras	74
7.3. Semiconductores bajo iluminación y condiciones de frontera	75
7.4. Resultados para silicio, germanio y arseniuro de galio tipo n	78
8. Conclusiones	87
A. Apéndice	91

Capítulo 1

Introducción

El estudio de transporte de calor y carga en semiconductores tiene sus orígenes alrededor de la primera mitad del siglo XIX, con los trabajos pioneros de Fourier, Ohm y Fick sobre la conducción de calor, la conducción de electricidad y los fenómenos de difusión respectivamente, sin embargo, aún hoy en día prácticamente 200 años después, cobran cada vez más relevancia los estudios de transporte debido al desarrollo de la tecnología y consecuentemente el surgimiento de nuevos sistemas de estudio como lo son las películas delgadas de apenas unos pocos nanómetros de espesor, sistemas nanoestructurados o multicapa en la nanoescala, los cuales han permitido descubrir el importante papel de distintos fenómenos (trampas de calor, rectificación térmica, captura de luz, etc.) en las escalas mencionadas, no solo en un sentido teórico o experimental, sino también en un sentido industrial y comercial. Conocer los mecanismos involucrados en el transporte de calor y carga en semiconductores u otros materiales puede ayudar a desarrollar nuevos y mejores dispositivos termoeléctricos o de conversión de energía, así como mejorar el desempeño y la eficiencia de los existentes. Para lograr estos propósitos, diferentes modelos de transporte han sido derivados a partir de la termodinámica irreversible lineal o de la termodinámica estadística u otros marcos teóricos, tales modelos han sido una herramienta de gran valor que se van acercando a una descripción más completa, detallada y precisa de los fenómenos de transporte.

Desde mediados del siglo pasado se han hecho importantes contribuciones al estudio de los fenómenos de transporte, por ejemplo el estudio teórico de uniones p-n

en semiconductores y transistores [1], o el de la estadística de la recombinación de electrones y huecos [2], o las condiciones físicas que simplifican las ecuaciones de transporte como la condición de cuasineutralidad y el modelo de transporte ambipolar [3]. También se ha presentado una amplia y excelente formulación de las ecuaciones de transporte desde el marco de la termodinámica estadística usando como punto de partida la ecuación cuasi-clásica de Boltzmann [5]. Los alcances, limitaciones y una excelente interpretación física de las ecuaciones de transporte se presenta en [6], por otro lado, una buena y amplia discusión sobre la ecuación de calor y los términos fuente y sumidero presentes en ella es ofrecida en [7]. Los procesos de recombinación en semiconductores han sido ampliamente analizados en [8], así como una extensión del modelo de transporte ambipolar en [9], y se han calculado para estados de no equilibrio pequeñas señales de desviación respecto a la condición de cuasineutralidad [10]. Un análisis que toma en cuenta tanto al marco teórico de la termodinámica irreversible lineal, como a la termodinámica estadística (con especial atención a la ecuación de calor y a la disipación de calor) se ha dado en [11]. Los efectos de apantallamiento de Coulomb por movimiento de carga con diversas aplicaciones puede revisarse en [12]. Diferentes definiciones de parámetros presentes en los coeficientes de transporte se han presentado en [13]. Más recientemente expresiones para la recombinación bajo condiciones estacionarias y temperaturas arbitrarias se discute en [15] y condiciones de frontera para las ecuaciones de transporte puede consultarse en [14] y [16]. La importancia sobre la comprensión de la dinámica de generación y recombinación de electrones y huecos, en materiales novedosos como lo son las perovskitas para el desarrollo de celdas solares, se ha expuesto recientemente en [17] - [21]. Un excelente trabajo desde un enfoque químico y físico que aborda los principios físicos de la flexión de bandas en semiconductores, la medición de dicha flexión y sus efectos en la fotoquímica puede consultarse en [22].

Este trabajo se desarrolla de la siguiente manera. En la siguiente sección se exponen los objetivos de este trabajo, en el Capítulo 3 se presentan brevemente los principios de la termodinámica irreversible lineal (TIL), en el Capítulo 4 se ofrece una discusión desde el marco de la TIL sobre las ecuaciones constitutivas, se obtiene la ecuación de balance para la densidad de entropía y la ecuación de balance de energía. En el Capítulo 5 se presentan las ecuaciones de transporte no lineales y

lineales, así como el modelo de transporte ambipolar el cual es extendido para casos no isotérmicos, también se ofrece una discusión sobre la adimensionalización de las ecuaciones constitutivas. En el Capítulo 6 exploramos una aplicación para materiales semiconductores dopados no uniformemente y se presentan algunos resultados que sugieren la existencia de un fenómeno análogo a la rectificación térmica ahora para el flujo eléctrico. En el Capítulo 7, con las ecuaciones de transporte linealizadas se muestra que para ciertas condiciones particulares, pueden obtenerse soluciones analíticas de dichas ecuaciones, además, tomamos en cuenta las expresiones conocidas para los coeficientes de transporte dependientes de la escala para estudiar películas delgadas semiconductoras tipo n de silicio, germanio y arseniuro de galio, tomando en cuenta la presencia de luz sobre un lado de estas películas, se discuten las condiciones de frontera empleadas, y se muestran no solo los perfiles estacionarios de la temperatura, el potencial y de las distribuciones de carga, sino también que logramos reproducir el importante y conocido incremento del coeficiente de Seebeck a medida que disminuye la escala. Finalmente, en el Capítulo 8 presentamos las conclusiones de este trabajo.

Capítulo 2

Objetivos

Se establece un objetivo general y cuatro objetivos particulares. El objetivo general es:

- Establecer desde el marco de la termodinámica irreversible lineal un modelo de transporte de carga y energía consistente, que tome en cuenta los mecanismos de generación y recombinación de electrones y huecos, el papel que desempeña la presencia de iluminación en el transporte y la producción de entropía, y extender el alcance descriptivo de las ecuaciones de transporte.

Los objetivos particulares son

- Obtener ecuaciones constitutivas y de transporte no lineales y lineales, aplicarlas al estudio de silicio, germanio y arseniuro de galio, haciendo un análisis de orden en los coeficientes para simplificar dichas ecuaciones y obtener soluciones analíticas para casos particulares.
- Mediante la consideración de la condición de cuasineutralidad, extender el modelo de transporte ambipolar a condiciones no isotérmicas, presentando su correspondiente ecuación de balance de energía y la ecuación para el campo eléctrico las cuales son necesarias para tener un sistema de ecuaciones cerrado. Mostrar que la ecuación ambipolar obtenida puede reducirse a la forma en la que comunmente se encuentra dicha ecuación en la literatura para casos isotérmicos.

- Usar una forma reducida de la ecuación ambipolar para estudiar el transporte de carga ambipolar en semiconductores dopados de forma no homogénea y analizar el comportamiento del flujo de carga ante inversión de condiciones de frontera.
- Usar la ecuación de transporte de electrones, huecos, energía y la ecuación de Poisson para estudiar el transporte en películas delgadas semiconductoras tipo n (con dopamiento homogéneo) en presencia de iluminación en una frontera y usando las recientemente conocidas expresiones para los coeficientes de transporte dependientes de la escala. Estudiar los perfiles estacionarios obtenidos, particularmente los del potencial buscando reproducir el conocido incremento del coeficiente de Seebeck conforme se reduce la escala.

Capítulo 3

Termodinámica irreversible lineal

En condiciones de no equilibrio aparecen flujos disipativos como consecuencia de la falta de homogeneidad del sistema. Las ecuaciones constitutivas para ellos son necesarias para describir dinámicamente el sistema, así como el conocimiento de diferentes leyes fenomenológicas. En esta sección se mencionarán brevemente los postulados de la termodinámica irreversible lineal. Puede consultarse [4] para mayores detalles, en particular sobre la no unicidad sobre la definición de los flujos termodinámicos puede revisarse [31] para más detalles. Aspectos importantes en la formulación de las ecuaciones para el estudio de los procesos de transporte en semiconductores desde el marco de la termodinámica irreversible lineal, como por ejemplo los procesos de recombinación, las ecuaciones constitutivas, el flujo de calor, el efecto de la iluminación en semiconductores, etcétera, pueden revisarse en [5], [7], [8], [9], [11]. En este capítulo solo se presentan de forma breve los postulados de la termodinámica irreversible lineal, una discusión más amplia con mayores detalles se va a desarrollar en los próximos capítulos.

3.1. Postulados de la termodinámica irreversible lineal

De acuerdo con la hipótesis del equilibrio local, el sistema, como un todo, puede presentar procesos de no equilibrio, pero se supone que cada elemento de pequeño volumen está en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, los valores de las variables de

estado promediadas (las propiedades de equilibrio) como la temperatura, la presión, la energía interna, la entropía, etc., se pueden asignar a cada punto del espacio.

Cuando el sistema evoluciona a través de estados de no equilibrio, la tasa de generación de entropía, que es un campo escalar, describe la irreversibilidad del sistema. Se calcula como la suma de los productos de cada flujo y su respectiva fuerza termodinámica. Esto significa que

$$T\sigma_s = \sum_i J_i X_i, \quad (3.1)$$

donde T es la temperatura local, σ_s es la tasa de generación de entropía por unidad de volumen, J_i representa el flujo i -ésimo y X_i su respectiva fuerza generalizada. La entropía obedece una ecuación de balance

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \sigma_s, \quad (3.2)$$

donde s es la entropía por unidad de volumen y \mathbf{J}_s es el flujo de entropía. La tasa de producción de entropía debe cumplir la condición

$$\sigma_s \geq 0, \quad (3.3)$$

la cual constituye la segunda ley de la termodinámica fuera del equilibrio.

La condición anterior se cumple cuando cada flujo disipativo se relaciona linealmente con todas las fuerzas termodinámicas. Entonces el sistema se describe cerca del estado de equilibrio. En este postulado están contenidos los llamados fenómenos cruzados como el efecto Peltier o el efecto Seebeck. El postulado establece que

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (3.4)$$

donde L_{ij} son los llamados coeficientes fenomenológicos.

Finalmente, el último postulado es conocido como las relaciones recíprocas de Onsager, el cual establece que la matriz de coeficientes que aparece en la ecuación (3.4) es simétrica. Es decir

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (3.5)$$

Este principio muestra el acoplamiento entre diferentes flujos a través de los elementos no diagonales de la matriz de coeficientes \mathbf{L} . El teorema de Curie, también llamado principio de simetría de Curie [4], establece que “flujos y fuerzas de diferente carácter tensorial no están acoplados para un sistema isotrópico”.

Capítulo 4

Aspectos fundamentales del transporte de carga y energía

Desde mediados del siglo pasado se han hecho importantes contribuciones al estudio del transporte de carga y energía [1] - [12], con el continuo desarrollo y mejoras de dispositivos semiconductores, es claro que aún queda mucho trabajo por hacer, aún es necesario refinar y extender los modelos matemáticos con el propósito de acercarse a una descripción cada vez más real y precisa de todos los fenómenos involucrados en los procesos de transporte. En este capítulo se exploran varios aspectos fundamentales sobre el transporte de carga y energía en materiales semiconductores desde el marco de la termodinámica irreversible lineal, presentando las ecuaciones básicas para consolidar un modelo general y robusto para el estudio de los fenómenos de transporte mencionados. Se ofrece una discusión completa sobre las consecuencias de la aplicación de la segunda ley a los problemas de transporte de carga y calor en semiconductores. Se considera un material semiconductor constituido por tres componentes, a saber, electrones, huecos y la matriz material (red). El transporte de partículas y calor en este sistema se puede describir completamente mediante un conjunto de cuatro ecuaciones fundamentales que describen la evolución temporal de las propiedades locales. Las dos primeras ecuaciones son ecuaciones de continuidad para las densidades de electrones y huecos. En segundo lugar, la ecuación de balance de energía interna, y finalmente, la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico. Requieren complementarse con cuatro ecuaciones constitutivas y una ecuación de

estado para convertirse en un conjunto cerrado de ecuaciones.

4.1. Ecuación de transporte de electrones y huecos

La ecuación de continuidad de electrones y huecos están dadas respectivamente por

$$q \frac{\partial n}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{J}_n = -qR, \quad (4.1)$$

$$q \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_p = -qR, \quad (4.2)$$

donde q es el valor positivo de la carga elemental ($q > 0$), n y p son las concentraciones de no equilibrio de electrones y huecos respectivamente, \mathbf{J}_n y \mathbf{J}_p son las densidades de corriente de carga eléctrica de electrones y huecos respectivamente, y R describe la tasa neta de generación y recombinación de pares electrón-hueco. La forma en que se han escrito las ecuaciones de continuidad permite dar un significado físico preciso a R [6]. Un valor de R positivo significa que la tasa de recombinación supera la generación de pares electrón-hueco, mientras que un valor de R negativo significa lo contrario. En la siguiente subsección, se darán y discutirán detalles sobre los mecanismos de generación de recombinación.

En acuerdo con [7], suponemos que la densidad de energía electromagnética puede ser dividida en una parte externa y una interna de la siguiente manera: se introduce un vector potencial $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ de modo que el campo eléctrico total se escribe

$$\mathbf{E} = -\nabla\psi - \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (4.3)$$

donde $\nabla\psi = \mathbf{E}_{\text{app}} + \mathbf{E}_{\text{int}}$, siendo \mathbf{E}_{app} el campo eléctrico externo aplicado y \mathbf{E}_{int} el campo eléctrico interno generado por una inhomogeneidad espacial de las cargas eléctricas en el sistema. El potencial eléctrico ψ_{int} puede obtenerse a través de la ecuación de Poisson

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = q[n - p - (N_D - N_A)]. \quad (4.4)$$

Aquí hemos dejado de lado el subíndice int, ya que es redundante, la ecuación de Poisson solo describe el campo eléctrico interno, el campo eléctrico externo es tomado en cuenta en el sistema a través de las condiciones de frontera. En ausencia de un campo eléctrico externo, las condiciones de frontera para la ecuación de Poisson, podrían tomarse de resultados experimentales para sistemas particulares, o bien, se pueden obtener o proponer a partir de ecuaciones que constituyen el modelo matemático utilizado. En (4.4), N_D y N_A son las concentraciones de impurezas donadoras y aceptoras ionizadas respectivamente, ε (en ocasiones escrita como ε_s) es la constante dieléctrica estática, definida como $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, donde ε_0 es la permitividad eléctrica del vacío y ε_r es la permitividad eléctrica relativa del material. A partir de las ecuaciones (4.3) y (4.4) implican que se tiene la norma de Coulumb, es decir, $\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$. Por lo tanto, el campo de radiación electromagnética es representado solamente por la contribución $\mathbf{E}_{\text{rad}} = -\partial \mathbf{A} / \partial t$, la cual puede variar rápidamente en el tiempo y en el espacio. Esto implica que si se toma un promedio temporal durante muchos períodos de oscilación, el movimiento de los portadores libres no se ve afectado significativamente por \mathbf{E}_{rad} . El movimiento de los portadores libres se verá afectado principalmente por otras fuerzas motrices. Ahora debe quedar claro que la contribución de \mathbf{E}_{rad} a la energía de los portadores y por lo tanto a la energía interna de todo el sistema es insignificante. Solo $-\nabla \psi$ debe ser incluida, y esta contribución es tomada en cuenta a través de la definición de los potenciales electroquímicos o energías de Fermi.

Un aspecto importante en la ecuación de Poisson (4.4), es que aquí, por simplicidad, no se toma en cuenta la existencia de una concentración de carga en los estados que aparecen debido a la presencia de impurezas. Esto se tiene en cuenta en [8]. La ecuación de Poisson, tal como se presenta aquí, es correcta bajo el supuesto de ionización completa.

4.2. Ecuaciones de balance para la densidad de entropía y la energía

Las ecuaciones de balance de energía para cada componente del sistema, electrones (n), huecos (p) y la red (L), son

$$\frac{\partial u_n}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{J}_n^u = \mathcal{L}_n + \mathcal{P}_n, \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{J}_p^u = \mathcal{L}_p + \mathcal{P}_p, \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial u_L}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_L^u = \mathcal{L}_L + \mathcal{P}_L, \quad (4.7)$$

siendo u_n , u_p y u_L la densidad de energía interna de electrones, huecos y la red respectivamente, y \mathbf{J}_n^u , \mathbf{J}_p^u y \mathbf{J}_L^u sus correspondientes flujos de energía. Por otro lado, \mathcal{L}_n , \mathcal{L}_p y \mathcal{L}_L son términos que representan el intercambio de energía entre los componentes del sistema. Se considera que esta energía se conserva en equilibrio térmico, es decir $\mathcal{L}_n + \mathcal{L}_p + \mathcal{L}_L = 0$. Además, debido a que el sistema puede estar acoplado a un campo de radiación externa, la energía interna no se conserva. Los términos \mathcal{P}_n , \mathcal{P}_p y \mathcal{P}_L representan la no conservación de energía debido a la radiación incidente. En ausencia de iluminación se tiene que $\mathcal{P}_n = \mathcal{P}_p = \mathcal{P}_L = 0$.

Las relaciones de Gibbs reflejan el conjunto de propiedades que definen el estado termodinámico del sistema electrón-hueco-red

$$T_n ds_n = du_n - E_{F_n} dn, \quad (4.8)$$

$$T_p ds_p = du_p + E_{F_p} dp, \quad (4.9)$$

$$T_L ds_L = du_L. \quad (4.10)$$

En estas ecuaciones, T_n , s_n , E_{F_n} , T_p , s_p , E_{F_p} son la temperatura, la densidad de entropía y el potencial electroquímico (o energías de Fermi) para electrones y huecos respectivamente. En la ecuación (4.10) T_L y s_L son la temperatura y la densidad de

entropía de la red. Las energías de Fermi, de acuerdo con [6] se definen como

$$E_{Fn} = E_i - q \left[\psi - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \right], \quad (4.11)$$

$$E_{Fp} = E_i - q \left[\psi + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right], \quad (4.12)$$

donde E_i es la energía intrínseca de Fermi (cuyo valor es constante, es decir $\nabla E_i = 0$), k_B es la constante de Boltzmann, n_0 y p_0 son las concentraciones de equilibrio de electrones y huecos definidas como

$$n_0 = n_i + N_D, \quad (4.13)$$

$$p_0 = n_i + N_A, \quad (4.14)$$

en las expresiones anteriores n_i es la concentración intrínseca de portadores de carga. Las concentraciones de equilibrio n_0 y p_0 son constantes para un semiconductor dopado homogéneamente. Actualmente es posible dopar materiales semiconductores de forma controlada, de modo que en un caso general, las concentraciones N_D y N_A pueden depender de la posición. Las concentraciones de equilibrio están relacionadas a través de la conocida ley de acción de masas, la cual se escribe como

$$n_0 p_0 = n_i^2. \quad (4.15)$$

La ecuación (4.15) establece que el producto $n_0 p_0$ es constante a una temperatura dada. Esta es una de las relaciones más importantes para los materiales semiconductores en equilibrio térmico. Cuando en un semiconductor tipo-n se introduce la concentración de impurezas N_D , generalmente se considera que $n_0 \approx N_D$, y de acuerdo a la ecuación (4.15), la concentración de huecos p_0 disminuye, esto se debe a que aumenta la probabilidad de los procesos de recombinación, es decir, una fracción de los electrones procedentes de los átomos donadores contribuyen a saturar una parte importante de los niveles o estados vacante, disminuyendo por tanto la concentración de huecos.

Mediante el uso de las ecuaciones (4.5) - (4.7) y (4.8) - (4.10) (los detalles pueden consultarse en el Apéndice A), bajo el supuesto de equilibrio térmico entre los com-

ponentes del sistema, es decir $T_n = T_p = T_L = T$, se obtiene la ecuación de balance de entropía.

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \frac{\mathcal{L}}{T} + \frac{\mathcal{P}}{T} + \sigma_s \quad (4.16)$$

donde $s = s_n + s_p + s_L$ es la densidad total de entropía, \mathbf{J}_s es el flujo de entropía dado por $\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_q/T$, siendo \mathbf{J}_q el flujo de calor definido como

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_L^u + \mathbf{J}_n^u + \frac{1}{q} E_{Fn} \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p^u + \frac{1}{q} E_{Fp} \mathbf{J}_p, \quad (4.17)$$

mientras que $\mathcal{L} = \mathcal{L}_n + \mathcal{L}_p + \mathcal{L}_L$, $\mathcal{P} = \mathcal{P}_n + \mathcal{P}_p + \mathcal{P}_L$ y σ_s es la producción de entropía definida como

$$\sigma_s = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \mathbf{J}_n \cdot \frac{\nabla E_{Fn}}{qT} + \mathbf{J}_p \cdot \frac{\nabla E_{Fp}}{qT} + R \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{T} \right). \quad (4.18)$$

Cada término en la expresión para la producción de entropía en (4.18), se compone de un flujo termodinámico y su respectiva fuerza termodinámica. Como se ha mencionado, la ecuación de balance para la densidad de entropía se ha escrito para condiciones de equilibrio térmico, bajo estas condiciones se ha dicho que $\mathcal{L} = 0$, sin embargo se ha preferido mantener este término en la ecuación mencionada, al igual que \mathcal{P}/T , ya que típicamente en la literatura son ignorados y poco se habla sobre el papel de estos términos en esa ecuación. Aquí se profundizará un poco más sobre ellos en la última sección de este capítulo.

Otra ecuación muy importante en semiconductores, es la ecuación de balance de energía que se obtiene sumando las ecuaciones (4.8) - (4.10)

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_q = \frac{1}{q} \nabla \cdot [E_{Fn} \mathbf{J}_n + E_{Fp} \mathbf{J}_p] + \mathcal{P} + \mathcal{L}, \quad (4.19)$$

para la ecuación anterior se ha usado que $u_n + u_p + u_L = u = \rho c_v T$, donde u es la densidad de energía total, ρ y c_v son la densidad de masa y la capacidad calorífica a volumen constante del material respectivamente. En general, se va a suponer ausencia de iluminación, de modo que $\mathcal{P} = 0$ y en caso contrario será claramente señalado. También se va a considerar equilibrio térmico entre las especies que componen al sistema, de tal forma que $\mathcal{L} = 0$.

Finalizamos este apartado señalando que la definición del flujo de calor presentada en este trabajo, difiere de la que se presenta en [27], donde se define $\mathbf{J}_q = w - E_{Fn}\mathbf{J}_n - E_{Fp}\mathbf{J}_p$ donde w es la densidad del flujo de energía (aquí definido como $\mathbf{J}_n^u + \mathbf{J}_p^u + \mathbf{J}_L^u$). Aquí la definición del flujo de calor, surge al identificar el flujo de entropía en la ecuación de balance para la densidad de entropía (4.16) y considerar que $\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_q/T$.

4.3. Coeficientes fenomenológicos y ecuaciones constitutivas

Para obtener las ecuaciones constitutivas se debe considerar lo siguiente. Primero, de acuerdo con la ec. (4.18), la producción de entropía está dada por la suma de los productos de cada flujo disipativo y su respectiva fuerza termodinámica. Después, se define la segunda ley que exige que la producción de entropía sea positiva. Finalmente, el teorema de Curie establece que solo se pueden acoplar flujos y fuerzas del mismo orden tensorial. Ahora usamos la combinación lineal para escribir los flujos, que es la forma más simple de satisfacer la segunda ley. Por tanto, las ecuaciones constitutivas obtenidas para un semiconductor en equilibrio térmico en ausencia de iluminación son

$$\mathbf{J}_n = L_{nn} \frac{\nabla E_{Fn}}{qT} + L_{np} \frac{\nabla E_{Fp}}{qT} + L_{nq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.20)$$

$$\mathbf{J}_p = L_{pn} \frac{\nabla E_{Fn}}{qT} + L_{pp} \frac{\nabla E_{Fp}}{qT} + L_{pq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.21)$$

$$\mathbf{J}_q = L_{qn} \frac{\nabla E_{Fn}}{qT} + L_{qp} \frac{\nabla E_{Fp}}{qT} + L_{qq} \nabla \left(\frac{1}{T} \right), \quad (4.22)$$

$$R = L_{RR} \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{T} \right). \quad (4.23)$$

Los coeficientes L_{ij} son los coeficientes de Onsager. Note que R es un tensor de orden cero y por tal motivo no está acoplado a los otros flujos. De acuerdo con [11], la energía de Fermi de huecos, no tiene una influencia sobre el flujo de electrones, y de forma similar, la energía de Fermi de electrones no tiene una influencia sobre el flujo de electrones, de modo que $L_{pn} = L_{np} = 0$. Las ecuaciones (4.20) - (4.23), pueden escribirse de forma matricial

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_n \\ \mathbf{J}_p \\ \mathbf{J}_q \\ \mathbf{R} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{nn} & 0 & L_{nq} & 0 \\ 0 & L_{pp} & L_{pq} & 0 \\ L_{qn} & L_{qp} & L_{qq} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L_{RR} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{qT} \nabla E_{Fn} \\ \frac{1}{qT} \nabla E_{Fp} \\ \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \\ \frac{1}{T} (E_{Fn} - E_{Fp}) \end{bmatrix}.$$

Para identificar el resto de los coeficientes fenomenológicos, de acuerdo con las ecuaciones (4.11) y (4.12), el gradiente de las energías de Fermi de electrones y huecos es

$$\nabla E_{Fn} = q \left[-\nabla\psi + \frac{k_B T}{qn} \nabla n + \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \nabla T \right], \quad (4.24)$$

$$\nabla E_{Fp} = -q \left[\nabla\psi + \frac{k_B T}{qp} \nabla p + \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \nabla T \right]. \quad (4.25)$$

Con estas expresiones, las ecuaciones (4.20) - (4.22) se reescriben como

$$\mathbf{J}_n = \frac{L_{nn}}{T} \left[-\nabla\psi + \frac{k_B T}{qn} \nabla n + \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \nabla T \right] - \frac{L_{nq}}{T^2} \nabla T, \quad (4.26)$$

$$\mathbf{J}_p = \frac{L_{pp}}{T} \left[-\nabla\psi - \frac{k_B T}{qp} \nabla p - \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \nabla T \right] - \frac{L_{pq}}{T^2} \nabla T, \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q = & \frac{L_{qn}}{T} \left[-\nabla\psi + \frac{k_B T}{qn} \nabla n + \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \nabla T \right] + \\ & \frac{L_{qp}}{T} \left[-\nabla\psi - \frac{k_B T}{qp} \nabla p - \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \nabla T \right] - \frac{L_{qq}}{T^2} \nabla T. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Los coeficientes fenomenológicos en las ecuaciones (4.31) - (4.33), pueden definirse a partir de fenómenos físicos bien conocidos. El primer término entre corchetes en el flujo de electrones y huecos, es la ley de Ohm, el segundo término es la ley de Fick, el tercer y cuarto término con factor común ∇T , está relacionado con el ampliamente conocido efecto cruzado Seebeck. Por otro lado, en el flujo de calor \mathbf{J}_q , el término con el gradiente del potencial eléctrico representa el bien conocido efecto Peltier, el gradiente de la concentración mueve partículas y éstas transportan energía, es decir, calor. El último término en el flujo de calor es la ley de Fourier. Ahora podemos

escribir las definiciones para cada coeficiente fenomenológico

$$L_{nn} = \sigma_n T, \quad L_{pp} = \sigma_p T, \quad L_{qq} = \kappa T^2, \quad (4.29)$$

$$L_{nq} = S_n \sigma_n T^2, \quad L_{pq} = S_p \sigma_p T^2, \quad L_{RR} = \frac{C_c^{\text{Tot}} n_i^2}{k_B}, \quad (4.30)$$

donde $\sigma_n = q\mu_n n$ y $\sigma_p = q\mu_p p$ son las conductividades eléctricas de electrones y huecos respectivamente, aquí μ_n es la movilidad de electrones y μ_p es la movilidad de hueco. Por otro lado, κ es la conductividad térmica, S_n y S_p son los coeficientes de Seebeck de electrones y huecos respectivamente. El resto de los coeficientes se definen de acuerdo a las relaciones recíprocas de Onsager, es decir $L_{nq} = L_{qn}$ y $L_{pq} = L_{qp}$. En el coeficiente L_{RR} , C_c^{Tot} es el coeficiente de captura total de electrones y huecos, este será discutido con más detalle en la sección 4.6.

4.4. Ecuaciones constitutivas no lineales

Usando (4.29) y (4.30), el flujo de electrones, huecos y calor se reescriben de la siguiente manera

$$\mathbf{J}_n = -q\mu_n n \nabla \psi + q \frac{k_B T}{q} \mu_n \nabla n + \left[\mu_n k_B n \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) - q\mu_n n S_n \right] \nabla T, \quad (4.31)$$

$$\mathbf{J}_p = -q\mu_p p \nabla \psi - q \frac{k_B T}{q} \mu_p \nabla p - \left[\mu_p p k_B \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + q\mu_p p S_p \right] \nabla T, \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_q = & S_n q \mu_n n T \left[-\nabla \psi + \frac{k_B T}{qn} \nabla n + \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \nabla T \right] + \\ & S_p q \mu_p p T \left[-\nabla \psi - \frac{k_B T}{qp} \nabla p - \frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \nabla T \right] - \kappa \nabla T. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Es fácil notar que en condiciones isotérmicas $T \rightarrow T_0$, las ecuaciones (4.31) y (4.32) se reducen a

$$\mathbf{J}_n = -q\mu_n n \nabla\psi + qD_n \nabla n, \quad (4.34)$$

$$\mathbf{J}_p = -q\mu_p p \nabla\psi - qD_p \nabla p, \quad (4.35)$$

donde

$$D_n = \frac{k_B T_0}{q} \mu_n \quad \text{y} \quad D_p = \frac{k_B T_0}{q} \mu_p, \quad (4.36)$$

son los coeficientes de difusión de Einstein para electrones y huecos, y T_0 es una temperatura de referencia constante. Estas ecuaciones son ampliamente conocidas como ecuaciones de arrastre-difusión.

Un comentario más sobre las ecuaciones constitutivas no lineales (4.31) - (4.33) (aunque a simple vista sea evidente) es que, el gradiente de cada variable presente en cada flujo, se ve afectado por al menos otra variable, esta influencia claramente desaparece (o se ve reducida) en un caso linealizado, situación que se explora en el siguiente apartado.

4.5. Ecuaciones constitutivas lineales

El uso de ecuaciones de transporte de carga y energía en su forma linealizada, es lo más común que se encuentra en la literatura, debido a la aparente simplicidad de dichas ecuaciones y su relativa facilidad para hallar soluciones analíticas para casos particulares. En nuestro caso, para linealizar las ecuaciones constitutivas presentadas en el apartado anterior, consideremos

$$n = n_0 + \delta n, \quad (4.37)$$

$$p = p_0 + \delta p, \quad (4.38)$$

$$T = T_0 + \delta T, \quad (4.39)$$

$$\psi = \psi_0 + \delta\psi, \quad (4.40)$$

donde las expresiones δx son variaciones de la variable correspondiente, dichas variaciones se van a considerar más pequeñas que sus respectivas cantidades de referencia

x_0 . Resulta apropiado resaltar un detalle en las ecuaciones anteriores, a primera vista no parece que exista una relación entre los valores de las variaciones, sin embargo, las concentraciones de electrones y huecos, resultan sensibles ante variaciones significativas en la temperatura y ante cambios importantes en las variaciones del campo eléctrico, es decir, si aumenta de forma importante δT o $\delta\psi$, también habrá un aumento importante en δn y δp . No resulta sencillo establecer una relación general entre estas expresiones ya que no solo puede depender del material y su composición, sino también de su forma y tamaño.

Ahora, usando las ecuaciones (4.37) - (4.40) en (4.31) - (4.33), se obtiene

$$\mathbf{J}_n = -q\mu_n n_0 \nabla \delta\psi + qD_n \nabla \delta n - q\mu_n n_0 S_n \nabla \delta T, \quad (4.41)$$

$$\mathbf{J}_p = -q\mu_p p_0 \nabla \delta\psi - qD_p \nabla \delta p - q\mu_p p_0 S_p \nabla \delta T, \quad (4.42)$$

$$\mathbf{J}_q = S_n T_0 [-q\mu_n n_0 \nabla \delta\psi + qD_n \nabla \delta n] + S_p T_0 [-q\mu_p p_0 \nabla \delta\psi - qD_p \nabla \delta p] - \kappa \nabla \delta T. \quad (4.43)$$

Note que

$$\sigma_{n_0} = q\mu_n n_0 \quad \text{y} \quad \sigma_{p_0} = q\mu_p p_0, \quad (4.44)$$

son las conductividades eléctricas de electrones y huecos respectivamente. Estas conductividades eléctricas pueden aumentar de forma importante para semiconductores dopados, según sea el dopamiento, una aumentará y la otra disminuirá de acuerdo con la relación entre $p_0 = n_i^2/n_0$. En el siguiente apartado se explora un poco el peso de cada coeficiente en cada flujo.

4.5.1. Peso de los coeficientes en los flujos para silicio y germanio

Ahora que se conocen las expresiones de todos los coeficientes fenomenológicos y la expresión explícita para cada flujo, resulta muy ilustrativo hacer un breve análisis del peso que tiene cada coeficiente en cada flujo. Para esto, se usará el sistema in-

ternacional de unidades (mks) y se van a considerar dos materiales semiconductores, silicio y germanio, ambos con un dopamiento tipo-n, $N_D = 10^{22} \text{ m}^{-3}$, de esta forma, $n_0 \approx N_D$, y de acuerdo con la ecuación (4.15), $p_0 = n_i^2/n_0 \approx n_i^2/N_D$. Se consideran los parámetros usualmente dados para una temperatura de referencia $T_0 = 300 \text{ K}$, con $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ y $\epsilon_0 = 8.8541 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$. El resto de parámetros para silicio y germanio se muestran en la tabla 4.1.

Parámetro	Silicio		Germanio		Unidades
μ_n	1450	$\times 10^{-4}$	3800	$\times 10^{-4}$	m^2/Vs
μ_p	450	$\times 10^{-4}$	1800	$\times 10^{-4}$	m^2/Vs
n_i	1.02×10^{16}		2.4×10^{19}		m^{-3}
n_0	10^{22}		10^{22}		m^{-3}
p_0	1.04×10^{10}		5.74610^{16}		m^{-3}
D_n	3.619×10^{-3}		9.823×10^{-3}		m^2/s
D_p	1.163×10^{-3}		4.653×10^{-3}		m^2/s
S_n	-120	$\times 10^{-6}$	-130	$\times 10^{-6}$	V/K
S_p	190	$\times 10^{-6}$	160	$\times 10^{-6}$	V/K
κ	148		59.9		W/mK
ϵ	1.035×10^{10}		1.398×10^{10}		C^2/Jm

Tabla 4.1: Valores típicos en mks de parámetros a 300 K para silicio y germanio tipo-n, ambos con un dopamiento $N_D = 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

Se debe recordar que la permitividad eléctrica de un material se define como $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, donde ϵ_r es la permitividad eléctrica relativa del material (cantidad adimensional), la cual tiene un valor de 11.7 para el silicio y de 15.8 para el germanio.

Ahora se está en condiciones de analizar el valor de cada coeficiente en la ecuación de cada flujo, para esto se utilizarán las ecuaciones lineales de los flujos (4.41) - (4.43), así como las definiciones dadas por las ecuaciones (4.36) y (4.44). La tabla 4.2 resume los valores de los coeficientes de interés, para silicio y germanio

A partir de la tabla 4.2, puede verse que los coeficientes para el flujo de electrones, tanto para silicio como para germanio, son casi del mismo orden, sin embargo, para el flujo de huecos, solo el segundo coeficiente es del mismo orden, el primer y tercer coeficiente para el germanio, es siete órdenes mayor que los del silicio a pesar de considerar un dopamiento de la misma magnitud para ambos materiales, esto es

Flujo	Coefficiente	Silicio	Germanio	Unidades
\mathbf{J}_n	σ_{n_0}	224.305	610.288	S/m
	qD_n	5.798×10^{-22}	1.573×10^{-21}	Cm^2/s
	$\sigma_{n_0}S_n$	-0.0269	-0.0793	A/mK
\mathbf{J}_p	σ_{p_0}	2.33×10^{-10}	0.0034	S/m
	qD_p	1.863×10^{-22}	7.45×10^{-22}	Cm^2/s
	$\sigma_{p_0}S_p$	4.43×10^{-14}	5.597×10^{-7}	A/mK
\mathbf{J}_q	$\sigma_{n_0}S_nT_0$	-8.074	-23.801	A/m
	$qD_nS_nT_0$	-2.087×10^{-23}	6.138×10^{-23}	Jm^2/s
	$\sigma_{p_0}S_pT_0$	1.33×10^{-11}	1.67×10^{-4}	A/m
	$qD_pS_pT_0$	1.062×10^{-23}	3.578×10^{-23}	Jm^2/s
	κ	148	59.9	W/mK

Tabla 4.2: Valor de los coeficientes para el flujo de electrones, huecos y calor de las ecuaciones (4.41) - (4.43), para silicio y germanio tipo-n, ambos con un dopamiento $N_D = 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

debido a que la concentración intrínseca n_i del germanio es tres órdenes mayor que la del silicio. Una situación parecida se tiene en la diferencia de órdenes del tercer coeficiente del flujo de calor. Un error que no debe cometerse, es dejarse llevar por una primer impresión en el valor de los coeficientes, recuerde que estos acompañan a ∇n , ∇p , ∇T ó $\nabla \psi$, antes de despreciar algún término por el valor de su coeficiente, es importante tener una idea de la naturaleza del gradiente al que acompaña, es decir, la magnitud del gradiente en sí, ya que la magnitud (el orden) del gradiente multiplicado por el coeficiente que lo acompaña, es lo que al final determina la magnitud del término en cuestión. Otro aspecto con lo que se debe tener cuidado, es distinguir el comportamiento de la función $n(x)$, $p(x)$, $T(x)$ y $\psi(x)$, y su correspondiente gradiente, puede que los valores de alguna de estas variables oscile entre pequeños valores comparada con las otras, pero lo que importa no son los valores de la variable sino el de su gradiente, es decir, la forma sutil o brusca en la que se dan esos cambios. Una reflexión similar se tiene para variables que sean mucho mayor que las otras, lo importante es el gradiente de ella.

4.6. Generación y recombinación de pares electrón-hueco

Existen diferentes mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco, tales como el óptico, el de Auger o el de Shockley-Read-Hall (SRH). El óptico es un proceso que se da a través de la absorción o emisión de fotones, el de Auger se da mediante la interacción de tres partículas (una con mucha más energía que las otras dos), y el mecanismo de SRH se da en semiconductores dopados, en los cuales a consecuencia del dopamiento aparecen niveles de energía en la banda prohibida lo que facilita, a través de la absorción o emisión de fonones, la generación y recombinación de electrones y huecos. En el mecanismo de SRH no necesariamente se da la generación y recombinación de pares electrón-hueco, ya que una determinada concentración de carga puede existir en los niveles trampa y por tanto, la concentración total de carga debe contener la concentración de electrones, la de huecos y la existente en los niveles trampa. El supuesto de ionización completa o total, consiste en considerar que las trampas están completamente ionizadas, es decir, que no existe una concentración de carga en ellas, solo bajo esta suposición, se puede considerar que hay una generación y recombinación de pares electrón-hueco. De aquí en adelante se trabajará bajo el supuesto de ionización total.

Considerado ausencia de iluminación y de campos eléctricos intensos, solo el mecanismo de SRH resulta relevante, en particular este será el único mecanismo considerado en este trabajo. La expresión que describe el balance de la generación y recombinación de pares electrón-hueco para el mecanismo de SRH es [2]

$$R^{\text{SRH}} = \frac{np - n_i^2}{\tau_p(n + n_1) + \tau_n(p + p_1)}, \quad (4.45)$$

donde n_1 y p_1 son la concentración de electrones y huecos cuando el nivel de Fermi coincide con la energía de activación de la impureza (el nivel trampa), τ_n y τ_p típicamente son conocidos como los tiempos de vida de electrones y huecos (aunque un nombre más apropiado podría ser tiempos de recombinación). La expresión anterior puede reducirse ya que $n_1 + p_1 = 2n_i \cosh(x) \approx 2n_i$ y suponiendo que $\tau_n = \tau_p = \tau$,

de modo que

$$R^{\text{SRH}} = \frac{np - n_i^2}{\tau(n + p + 2n_i)}. \quad (4.46)$$

Las concentraciones de no equilibrio de electrones y huecos, en términos de exponenciales se escriben como [14]

$$n = n_i e^{\frac{E_{Fn} - E_i}{k_B T}}, \quad (4.47)$$

$$p = n_i e^{\frac{E_i - E_{Fp}}{k_B T}}, \quad (4.48)$$

respectivamente. Usando las ecuaciones (4.47) y (4.48) y haciendo una expansión en series de Taylor a primer orden en la diferencia de los potenciales electroquímicos (o energías de Fermi), se obtiene

$$R^{\text{SRH}} = \frac{n_i^2}{\tau(n + p + 2n_i)k_B} \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{T} \right), \quad (4.49)$$

comparando la ecuación anterior, con la ecuación constitutiva para R (4.23), se sigue que

$$L_{RR} = \frac{n_i^2}{\tau(n + p + 2n_i)k_B}. \quad (4.50)$$

De acuerdo con las ecuaciones (4.11) y (4.12)

$$E_{Fn} - E_{Fp} = k_B T \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]. \quad (4.51)$$

Usando la ecuación anterior, la ecuación (4.49) se reescribe como

$$R^{\text{SRH}} = \frac{n_i^2}{\tau(n + p + 2n_i)} \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]. \quad (4.52)$$

Algo fundamental a señalar es lo siguiente, no debe pasar desapercibida la importancia de la ecuación (4.49), en donde se muestra de forma clara la dependencia del balance de generación y recombinación de pares electrón-hueco, con la diferencia de las energías de Fermi, podría compararse esta ecuación con la ecuación (4.23), la cual justamente establece la necesidad de la dependencia en la diferencia de las energías de Fermi para R, esto para garantizar que la producción de entropía, ecuación (4.18),

es positiva.

Finalizamos este capítulo señalando lo siguiente, en el segundo miembro de la ecuación (4.52), la expresión que no está entre corchetes, resulta útil (por simplicidad), reducirla de la siguiente forma para semiconductores dopados

$$C^{\text{SRH}} = \begin{cases} \frac{n_i^2}{\tau(n+p+2n_i)} \approx \frac{n_i^2}{\tau n_0} = \frac{p_0}{\tau} & \text{tipo-n,} \\ \frac{n_i^2}{\tau(n+p+2n_i)} \approx \frac{n_i^2}{\tau p_0} = \frac{n_0}{\tau} & \text{tipo-p.} \end{cases} \quad (4.53)$$

Debe notarse que $C_c^{\text{Tot}} \rightarrow C^{\text{SRH}}$, pues solo el mecanismo de SRH se está tomando en cuenta en este trabajo.

4.7. Introducción y producción de entropía

Para cerrar este capítulo, es importante discutir la forma de la ecuación (4.16), que se vuelve a escribir a continuación

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \frac{\mathcal{L}}{T} + \frac{\mathcal{P}}{T} + \sigma_s.$$

Debe observarse que en esta ecuación en el segundo miembro en donde generalmente se escriben los términos fuente o sumidero, para este caso existen tres términos, el primero, \mathcal{L}/T , está asociado con los intercambios de energía debido a las interacciones entre las especies que componen el sistema, el segundo, \mathcal{P}/T , está asociado con la incidencia de luz en el material semiconductor, y el tercero es la producción de entropía σ_s . Se han dejado fuera de la producción de entropía los términos \mathcal{L}/T y \mathcal{P}/T no de forma intencional, sino como consecuencia de no ofrecer una expresión clara y explícita para tales términos, expresiones cuya forma necesariamente cumpla la forma de los términos dentro de la producción de entropía, esto es, como el producto de un flujo termodinámico por una fuerza termodinámica, la razón de ello es que en realidad no pueden escribirse de tal forma, sin embargo, esto no significa que no se produce entropía debido a la interacción entre las especies o debido a la iluminación que pueda estar presente sobre el sistema de estudio, sí hay producción de entropía asociada a estas dos situaciones, pero es tomada en cuenta a través de los términos

R^{Opt} , R^{SRH} y R^{Au} , los cuales reflejan la dinámica entre fotón-electrón-hueco, fonón-electrón-hueco y electrón-electrón-hueco (o electrón-hueco-hueco) respectivamente.

El término \mathcal{L} , típicamente es escrito en la forma antisimétrica

$$\mathcal{L}_i = \sum_j A_j (T_i - T_j), \quad (4.54)$$

donde $i = n, p, L$ y $J = n, p, L$, con $i \neq J$. Estos términos están contrabalanceados de forma tal $\mathcal{L} = \mathcal{L}_n + \mathcal{L}_p + \mathcal{L}_L$ no entran como un término fuente a la energía interna total en la ecuación de balance de energía (4.19). Por otro lado, \mathcal{P} describe la absorción de luz por el material, y una descripción fenomenológica para ello se da a través de la ampliamente conocida ley de Lamber-Beer

$$I_\lambda(x) = I_{\lambda 0} \exp(-\alpha_\lambda x), \quad (4.55)$$

donde α_λ es el coeficiente de absorción espectral. La ecuación (4.55), además de establecer $\mathcal{P} = I_\lambda(x)$, implica que la absorción de luz se considera una fuente de energía externa suministrada localmente, como muestra la ecuación (4.19). Luego se introduce entropía en el sistema que se describe mediante el término \mathcal{P}/T en la ecuación (4.16). El hecho de que la intensidad de la luz se ajuste externamente implica que dicho término tiene un valor arbitrario. En este sentido, no es una propiedad determinada dinámicamente, aunque sí influye en la dinámica, ya que la absorción de luz está involucrada en el mecanismo óptico de generación de pares electrón-hueco. Esos fotones de la luz incidente con energía $h\nu > E_g$, donde E_g es la energía del gap, contribuyen a la generación del par electrón-hueco que está determinada por los respectivos coeficientes de captura. Su energía se disipa por colisiones con los átomos de la red produciendo el calentamiento del material. En este sentido, los términos \mathcal{P}_i se consideran suministros disipativos de energía.

La expresiones antes mencionada para el balance de la generación y recombinación de pares electrón-hueco asociada al mecanismo óptico y de Auger, son respectiva-

mente [6]

$$R^{\text{Opt}} = C^{\text{Opt}}(np - n_i^2), \quad (4.56)$$

$$R^{\text{Au}} = (C_n^{\text{Au}} n + C_p^{\text{Au}} p)(np - n_i^2), \quad (4.57)$$

donde C^{OPT} es el coeficiente de la tasa de captura de fotones, similarmente C_n^{Au} y C_p^{Au} son tasas de captura de electrones y huecos en el mecanismo de Auger. Al tomar en cuenta estos mecanismos, R se compone de tres contribuciones, a saber $R = R^{\text{SRH}} + R^{\text{Opt}} + R^{\text{Au}}$, de esta forma, a partir de la ecuación (4.18), queda claro que tanto la iluminación sobre un semiconductor, así como la interacción entre las especies que componen el sistema, sí producen entropía.

En este capítulo se han establecido y analizado todos los elementos de las ecuaciones fundamentales para el estudio de transporte de carga y energía en materiales semiconductores. En el siguiente capítulo se abordan precisamente las ecuaciones de transporte, se analizan y se extienden a casos más generales de los que habitualmente son presentados en la literatura.

Capítulo 5

Transporte de carga y energía en materiales semiconductores

En la literatura, generalmente el estudio del transporte de carga y energía se hace de forma independiente, ya que puede ser que en la aplicación en sí que se busca, solo un fenómeno de transporte sea de interés y el otro simplemente puede despreciarse, o bien, que las ecuaciones para estudiar ambos fenómenos de manera simultánea sean sumamente complicadas de resolver y por tanto, se evita tratar de hacerlo. Las ecuaciones para estudiar simultáneamente el transporte de carga y energía de manera general y robusta, son altamente no lineales y muy difíciles de resolver, es por ello que se siguen diferentes estrategias para poder simplificarlas y así obtener soluciones analíticas o numéricas de ellas. Algunas formas de simplificar las ecuaciones es a través de un análisis de órden sobre los coeficientes de transporte, o considerando situaciones físicas tales que permitan eliminar algunos términos, o bien, mediante una linealización de las ecuaciones. En este capítulo se presentan las ecuaciones de transporte que se obtienen con el uso de las ecuaciones constitutivas presentadas en el capítulo anterior, tanto en su forma no lineal como en su forma lineal. También se discute la condición de cuasineutralidad que consecuentemente conduce al modelo de transporte ambipolar [3], se discute la ecuación ambipolar y se remarcan sus diferencias con la ecuación de continuidad, además, se extiende la ecuación ambipolar para casos no isotérmicos y se presenta la correspondiente ecuación de balance de energía, así como la ecuación del campo eléctrico que permite dar una descripción

completa de sistemas bajo estas consideraciones. Finalmente, se discute un aspecto que suele ser ignorado en la literatura o que generalmente se le da una importancia menor de la que quizás merece, nos referimos al proceso de adimensionalización.

5.1. Ecuaciones de transporte no-lineales

Utilizando las ecuaciones (4.31) - (4.33) en (4.1), (4.2) y (4.19) se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones

$$\begin{aligned}
 q \frac{\partial n}{\partial t} = & -q\mu_n (\nabla n \cdot \nabla \psi + n \nabla^2 \psi) + q \frac{k_B}{q} \mu_n (\nabla T \cdot \nabla n + T \nabla^2 n) + \\
 & \left[k_B \mu_n \left(\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + 1 \right) - q \mu_n S_n \right] \nabla n \cdot \nabla T + \\
 & \left(k_B \mu_n n \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) - q \mu_n n S_n \right) \nabla^2 T - C^{\text{SRH}} \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right], \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q \frac{\partial p}{\partial t} = & q\mu_p (\nabla p \cdot \nabla \psi + p \nabla^2 \psi) + q \frac{k_B}{q} \mu_p (\nabla T \cdot \nabla p + T \nabla^2 p) + \\
 & \left[k_B \mu_p \left(\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + 1 \right) + q \mu_p S_p \right] \nabla p \cdot \nabla T + \\
 & \left(k_B \mu_p p \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + q \mu_p p S_p \right) \nabla^2 T - C^{\text{SRH}} \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]. \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = & \nabla \cdot \left\{ qT \left[(\mu_n S_n n + \mu_p S_p p) \nabla \psi - T \left(\frac{D_n S_n}{T_0} \nabla n - \frac{D_p S_p}{T_0} \nabla p \right) - \right. \right. \\
& \left. \left. \left(\frac{D_n S_n}{T_0} n \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) - \frac{D_p S_p}{T_0} p \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right) \right] \right\} + \kappa \nabla^2 T + \\
& C^{\text{SRH}} k_B T \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]^2 + (E_i - q\psi) \frac{\partial(n-p)}{\partial t} + \\
& \frac{k_B T}{q} \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \frac{\partial n}{\partial t} + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \frac{\partial p}{\partial t} \right] + \left[-\nabla \psi + \frac{k_B}{q} \left(\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \nabla T + \right. \right. \\
& \left. \left. \frac{T}{n} \nabla n \right) \right] \times \mu_n \left[-qn \nabla \psi + k_B T \nabla n + \left(nk_B \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) - qn S_n \right) \nabla T \right] + \\
& \left[-\nabla \psi - \frac{k_B}{q} \left(\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \nabla T + \frac{T}{p} \nabla p \right) \right] \times \mu_p \left[-qp \nabla \psi - k_B T \nabla p - \right. \\
& \left. \left(pk_B \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + qp S_p \right) \nabla T \right]. \tag{5.3}
\end{aligned}$$

Estas son las ecuaciones no lineales de transporte de electrones, huecos y energía respectivamente. Claramente son ecuaciones muy complicadas para resolver tanto analítica como numéricamente, simplificarlas es algo sumamente indispensable.

5.2. Ecuaciones de transporte lineales

Para obtener las ecuaciones linealizadas de transporte de carga y energía deben sustituirse las ecuaciones (4.41)-(4.43) en (4.1), (4.2) y (4.19) para obtener

$$q \frac{\partial \delta n}{\partial t} = -q \mu_n n_0 \nabla^2 \delta \psi + q \frac{k_B}{q} \mu_n T_0 \nabla^2 \delta n - q \mu_n n_0 S_n \nabla^2 \delta T - q C^{\text{SRH}} \left(\frac{\delta n}{n_0} + \frac{\delta p}{p_0} \right), \tag{5.4}$$

$$q \frac{\partial \delta p}{\partial t} = q \mu_p p_0 \nabla^2 \delta \psi + q \frac{k_B}{q} \mu_p T_0 \nabla^2 \delta p + q \mu_p p_0 S_p \nabla^2 \delta T - q C^{\text{SRH}} \left(\frac{\delta n}{n_0} + \frac{\delta p}{p_0} \right), \tag{5.5}$$

$$\begin{aligned} \rho_s c_v \frac{\partial \delta T}{\partial t} = & - S_n q \mu_n T_0 \left[-n_0 \nabla^2 \delta \psi + \frac{k_B T_0}{q} \nabla^2 \delta n \right] - \\ & S_p q \mu_p T_0 \left[-p_0 \nabla^2 \delta \psi - \frac{k_B T_0}{q} \nabla^2 \delta p \right] + \kappa \nabla^2 \delta T + (E_i - q\psi_0) \frac{\partial}{\partial t} (\delta n - \delta p), \end{aligned} \quad (5.6)$$

La ecuación de Poisson, tanto para el caso no lineal como para el caso lineal, usando (4.37), (4.38), (4.13) y (4.14), toma la siguiente forma

$$\nabla^2 \delta \psi = \frac{q}{\varepsilon} (\delta n - \delta p). \quad (5.7)$$

De esta manera se tiene un conjunto cerrado de ecuaciones para la descripción del transporte de electrones, huecos y energía en semiconductores.

5.3. Condición de cuasineutralidad y modelo de transporte ambipolar

En la teoría de transporte en semiconductores, la condición de cuasineutralidad, y consecuentemente el modelo de ecuación ambipolar [3], es un modelo frecuentemente utilizado para el estudio de transporte en semiconductores ligeramente dopados cerca del equilibrio. La condición de cuasineutralidad supone que la densidad de carga eléctrica espacial puede ser despreciada dentro de un semiconductor dopado homogéneamente lejos de las uniones o las fronteras.

La condición de cuasineutralidad en ocasiones es malinterpretada suponiendo que significa que $n = p$, esto solo es cierto para un semiconductor intrínseco, no es cierto para un semiconductor dopado.

Típicamente, a partir de la condición de cuasineutralidad, es comunmente aceptado que $\nabla^2 \psi = 0$, debe notarse que aceptar que el laplaciano del potencial sea igual a cero, no significa que el campo eléctrico también es igual a cero. Note que la condición de cuasineutralidad, a partir de la ecuación (4.4) o (5.7), significa que

$$\delta n(x) = \delta p(x), \quad (5.8)$$

y consecuentemente

$$\nabla \delta n = \nabla \delta p. \quad (5.9)$$

A partir de la ecuación (5.8) es claro que la condición de cuasineutralidad supone una misma distribución del exceso de los de portadores de carga (electrones y huecos) a través de todo el material. En [10] se define el parámetro $\delta = (\delta p - \delta n)/\delta p$, el cual puede considerarse como una medida de la desviación de la condición de cuasineutralidad, de modo que la condición $|\delta| \ll 1$, es una forma equivalente de establecer la cuasineutralidad.

Hay un aspecto importante a resaltar en la ecuación (5.8), que de tomarse en cuenta, también se reflejaría en la ecuación de Poisson, esto es que no se está considerando la existencia de una concentración en los niveles trampa que surgen debido al dopamiento. Para más detalles puede consultarse [15] y [23], en estos trabajos se toma en cuenta una concentración de carga en los niveles trampa, por lo que la condición de cuasineutralidad es escrita de forma ligeramente distinta a (5.8).

La condición de cuasineutralidad fue originalmente propuesta por Roosbroeck [3], y la ecuación empleada para describir el comportamiento del exceso de portadores de carga, es la llamada ecuación ambipolar. Resulta ilustrativo contrastar la ecuación de conservación de carga, con una ecuación ambipolar. La ecuación de conservación de carga se obtiene al restar la ecuación (4.2) a la ecuación (4.1)

$$-q \frac{\partial}{\partial t} (p - n) - \nabla \cdot (\mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p) = 0, \quad (5.10)$$

en cambio, si ahora se multiplica por $\mu_n n$ a la ecuación (4.2), por $\mu_p p$ a la ecuación (4.1) y se suman, se obtiene la ecuación ambipolar

$$q \left(\mu_p p \frac{\partial n}{\partial t} + \mu_n n \frac{\partial p}{\partial t} \right) + (-\mu_p p \nabla \cdot \mathbf{J}_n + \mu_n n \nabla \cdot \mathbf{J}_p) = -q(\mu_p p + \mu_n n)R. \quad (5.11)$$

En la ecuación (5.10) el término $q(p-n)$ es conocido como densidad de carga espacial y la suma $\mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p$ es el flujo eléctrico total. Por otro lado, explicar o darle un significado a cada término en la ecuación ambipolar (5.11), resulta un poco más complicado y en la literatura esta reflexión o discusión está ausente. Primero hay

que aplicar la condición de cuasineutralidad a la ecuación (5.11), esto conduce a

$$q \frac{\partial \delta p}{\partial t} + \frac{1}{\mu_p p + \mu_n n} (-\mu_p p \nabla \cdot \mathbf{J}_n + \mu_n n \nabla \cdot \mathbf{J}_p) = -qR, \quad (5.12)$$

si además de la condición de cuasineutralidad, se tiene presente que típicamente $\mu_p < \mu_n$ y que para un semiconductor tipo-n, $n = n_i + N_D + \delta n \approx N_D$ y $p \ll n$, entonces, a partir de la ecuación ambipolar en su forma (5.12), que dicha ecuación le da un peso o atención particularmente importante a los portadores minoritarios, ya que el coeficiente para $\nabla \cdot \mathbf{J}_p$ será mucho más grande que el coeficiente para $\nabla \cdot \mathbf{J}_n$, más adelante se verá esto de forma un poco más clara.

En la ecuación de conservación de carga (5.10), claramente no existen términos fuente, mientras que en la ecuación ambipolar (5.12) si, asociado al balance de la generación y recombinación de pares electrón-hueco. En la ecuación de conservación de carga está presente la distribución de carga espacial $q(p - n)$, que es la carga total en el sistema, y también está presente el flujo total de carga, sin embargo en la ecuación ambipolar la parte temporal contiene $q\delta p$, que refleja la distribución espacial de carga, pero no es la carga eléctrica total, y el segundo sumando no es la divergencia de un flujo, es decir, no existe un flujo ambipolar (por llamarlo de alguna manera) en la ecuación ambipolar, y aunque se ha dicho previamente que la divergencia del flujo con mayor peso es el que corresponda al de los portadores minoritarios, considerar solo éste y desprestigiar la divergencia del otro flujo, no es correcto. De esta forma debe ser claro que la ecuación de conservación y la ecuación ambipolar, “observan” al sistema desde una perspectiva muy diferente.

Usando las ecuaciones (4.31) y (4.32) en (5.10), se obtiene

$$\begin{aligned}
q \frac{\partial}{\partial t} (p - n) = & q(\mu_p \nabla p + \mu_n \nabla n) \cdot \nabla \psi + \\
& q \left[(\mu_p p + \mu_n n) \nabla^2 \psi + \frac{k_B}{q} (\mu_p \nabla p - \mu_n \nabla n) \cdot \nabla T \right] + \\
& q \frac{k_B T}{q} (\mu_p \nabla^2 p - \mu_n \nabla^2 n) + q \left\{ \left[\frac{k_B}{q} \mu_p \left(\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + 1 \right) + \mu_p S_p \right] \nabla p - \right. \\
& \left. \left[\frac{k_B}{q} \mu_n \left(\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + 1 \right) - \mu_n S_n \right] \nabla n \right\} \cdot \nabla T + \\
& q \left[\left(\frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + S_p \right) \mu_p p - \left(\frac{k_B}{q} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + S_n \right) \mu_n n \right] \nabla^2 T. \quad (5.13)
\end{aligned}$$

Esta es la ecuación no lineal de conservación de carga más general en el marco de este trabajo, toma en cuenta gradientes de partículas, de potencial y de temperatura, y a su vez su difusión.

Usando las ecuaciones (4.31) y (4.32) en la ecuación ambipolar (5.12), se obtiene

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \delta p}{\partial t} = & -\mu_a (-\nabla \psi) \cdot \nabla \delta p + \frac{D_a T}{T_0} \nabla^2 \delta p + \\
& \left\{ \frac{1}{T_0} \frac{D_n D_p}{D_n n + D_p p} \left[p \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + n \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] + \right. \\
& \left. 2 \frac{D_a}{T_0} + \frac{\mu_n \mu_p}{\mu_n n + \mu_p p} (n S_p - p S_n) \right\} \nabla \delta p \cdot \nabla T + \\
& \left\{ \frac{1}{T_0} \frac{D_n D_p n p}{D_n n + D_p p} \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right] + \right. \\
& \left. \frac{\mu_n \mu_p n p}{\mu_n n + \mu_p p} (S_p - S_n) \right\} \nabla^2 T - C^{\text{SRH}} \left[\ln \left(\frac{n}{n_0} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right], \quad (5.14)
\end{aligned}$$

donde

$$\mu_a = \frac{\mu_n \mu_p (n - p)}{\mu_n n + \mu_p p}, \quad D_a = \frac{D_p D_n (n + p)}{D_n n + D_p p}. \quad (5.15)$$

En la ecuación (5.14) el parámetro μ_a es el coeficiente de movilidad ambipolar, D_a es llamado el coeficiente de difusión ambipolar, y C^{SRH} es el coeficiente definido por la ecuación (4.53), según se tenga un semiconductor tipo-n o uno tipo-p.

La ecuación (5.14) es la ecuación ambipolar no lineal para condiciones no isotérmicas, la cual, al conocimiento de los responsables de este trabajo, no ha sido presentada anteriormente en la literatura. Debe notarse que en condiciones isotérmicas, la ecuación ambipolar no lineal se reduce a

$$\frac{\partial \delta p}{\partial t} = -\mu_a(-\nabla\psi) \cdot \nabla \delta p + D_a \nabla^2 \delta p - R. \quad (5.16)$$

Esta es la forma en la que comunmente se encuentra en la literatura la ecuación ambipolar [9], [10], [14]. La expresión para R típicamente en la literatura se reduce a $\delta p/\tau$, lo cual no es necesariamente correcto [23].

La condición de baja inyección significa que las concentraciones del exceso de los portadores de carga δn y δp , son mucho menores que la concentración de portadores mayoritarios en equilibrio térmico (n_0 para un semiconductor tipo-n y p_0 para uno tipo-p). Es fácil observar que para un semiconductor tipo-n en condición de baja inyección, el coeficiente de movilidad ambipolar $\mu_a \rightarrow -\mu_p$ y el coeficiente de difusión ambipolar $D_a \rightarrow D_p$. Similarmente, para en el caso de un semiconductor tipo-p $\mu_a \rightarrow \mu_n$ y $D_a \rightarrow D_n$. Esto muestra que para un semiconductor dopado, el coeficiente de difusión y el de movilidad se reducen a un parámetro constante que corresponde al de los portadores minoritarios para cada caso respectivamente.

La ecuación ambipolar (5.14), para el caso de un semiconductor tipo-n tiene la forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta p}{\partial t} = & -q\mu_p(-\nabla\psi) \cdot \nabla \delta p + q \left[\frac{D_p}{T_0} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + 2\frac{D_p}{T_0} + \mu_p S_p \right] \nabla \delta p \cdot \nabla T + \\ & q \left\{ \frac{D_p p}{T_0} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \mu_p p (S_p - S_n) \right\} \nabla^2 T + \frac{qT}{T_0} D_p \nabla^2 \delta p - C^{\text{SRH}} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right), \end{aligned} \quad (5.17)$$

una ecuación similar podría escribirse para un semiconductor tipo-p. En la ecuación ambipolar anterior, puede verse que el término difusivo de la temperatura ($\nabla^2 T$) se ve influenciado principalmente por los portadores minoritarios, sin embargo también está presente el coeficiente de Seebeck de electrones, de modo que permanece información de los portadores mayoritarios, situación que no estaría presente si en la ecuación ambipolar (5.12) se desprecia la divergencia del flujo con el coeficien-

te más pequeño, tal y como se mencionaba anteriormente, hacerlo es una decisión equivocada.

Observe que la ecuación no lineal de conservación de carga para condiciones no isotérmicas (5.13) se escribe en términos de las variables n , p , T y ψ , mientras que la ecuación no lineal ambipolar se escribe en términos del exceso de portadores de carga δp , del campo eléctrico $-\nabla\psi$ y la temperatura T . El campo eléctrico para la ecuación ambipolar se puede obtener usando las ecuaciones (4.31) y (4.32), en condiciones de cuasineutralidad se escribe como

$$-\nabla\psi = \frac{\mathbf{J}/q}{\mu_n n + \mu_p p} - \frac{T}{T_0} \frac{D_n - D_p}{\mu_n n + \mu_p p} \nabla\delta p - \left[\frac{1}{T_0} \frac{D_n n \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) + D_p p \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\mu_n n + \mu_p p} - \frac{D_n n S_n + D_p p S_p}{D_n n + D_p p} \right] \nabla T, \quad (5.18)$$

donde $\mathbf{J} = \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p$ es el flujo de carga eléctrica total. Similarmente, la ecuación para la temperatura se obtiene a partir de la ecuación (5.3) que en condiciones de cuasineutralidad se reescribe como

$$\begin{aligned} \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = & \nabla \cdot \left\{ qT [(\mu_n S_n n + \mu_p S_p p) \nabla\psi - T \left(\frac{D_n S_n}{T_0} - \frac{D_p S_p}{T_0} \right) \nabla\delta p - \right. \\ & \left. \left(\frac{D_n S_n}{T_0} n \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) - \frac{D_p S_p}{T_0} p \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \right) \nabla T \right\} + \kappa \nabla^2 T + \\ & C^{\text{SRH}} k_B T \left[\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) + \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \right]^2 + \frac{k_B T}{q} \left[\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) + \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \right] \frac{\partial \delta p}{\partial t} + \\ & \left[-\nabla\psi + \frac{k_B}{q} \left(\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) \nabla T + \frac{T}{n} \nabla\delta p \right) \right] \cdot \mu_n [-qn \nabla\psi + k_B T \nabla\delta p + \\ & \left(nk_B \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) - qn S_n \right) \nabla T] + \left[-\nabla\psi - \frac{k_B}{q} \left(\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \nabla T + \frac{T}{p} \nabla p \right) \right] \times \\ & \mu_p [-qp \nabla\psi - k_B T \nabla\delta p - \left(pk_B \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + qp S_p \right) \nabla T]. \end{aligned} \quad (5.19)$$

En el caso no isotérmico el término difusivo del exceso de portadores de carga $\nabla^2 \delta p$, se ve influenciado por la temperatura debido al coeficiente T/T_0 tal y como físicamente se espera, en el caso isotérmico el coeficiente se hace igual a 1 y el efecto de la temperatura sobre la difusión del exceso de portadores desaparece. Puede verse que

la ecuación para la temperatura (5.19) es una ecuación diferencial altamente no lineal, obtener soluciones analíticas o incluso numéricas para ella es una tarea sumamente difícil, quizás esta es una de las razones por lo que no se toma en cuenta y tampoco se ha presentado previamente en la literatura.

La ecuación ambipolar no lineal para condiciones no isotérmicas, es importante en situaciones donde hay campos eléctricos muy intensos, en la cual se vuelve relevante la descripción de la dinámica de los llamados hot electrons (cargas con alta energía cinética), lo cual a su vez conduce a variaciones importantes en la temperatura. También es importante en situaciones en las que conocer y entender el comportamiento del flujo de calor, de una manera integral (considerando fonones y partículas cargadas), se vuelve fundamental para el buen funcionamiento de algún dispositivo semiconductor. Algo importante a tener en cuenta en las condiciones físicas mencionadas, es que el mecanismo de Auger se vuelve relevante debido a que es un proceso que se da gracias a la existencia de partículas con alta energía, por lo cual, es apropiado tomarlo en cuenta.

5.4. Adimensionalización las ecuaciones constitutivas

Una estrategia usada en muchos trabajos para darle generalidad a los resultados que puedan obtenerse de determinadas ecuaciones, es la adimensionalización de las mismas, sin embargo, a diferencia de dinámica de fluidos donde hay numerosos coeficientes adimensionales bien definidos y estudiados, en el estudio de transporte de carga y energía en semiconductores, solo hay unos pocos, así que la adimensionalización se reduce a dar expresiones que adimensionalizan las variables y difícilmente se encuentra alguna discusión más profunda.

En este apartado se discute la estrategia de adimensionalización de las ecuaciones de los flujos, así como algunos aspectos que consideramos importantes y que generalmente en la literatura no son discutidos. La intención es presentar una discusión de los efectos que pueden encontrarse debido a la adimensionalización de las ecuaciones. Para ello, por simplicidad, vamos a partir de las ecuaciones lineales de los flujos, que

volvemos a presentar a continuación

$$\mathbf{J}_n = -q\mu_n n_0 \nabla \delta\psi + qD_n \nabla \delta n - q\mu_n n_0 S_n \nabla \delta T, \quad (5.20)$$

$$\mathbf{J}_p = -q\mu_p p_0 \nabla \delta\psi - qD_p \nabla \delta p - q\mu_p p_0 S_p \nabla \delta T, \quad (5.21)$$

$$\mathbf{J}_q = S_n T_0 [-q\mu_n n_0 \nabla \delta\psi + qD_n \nabla \delta n] + S_p T_0 [-q\mu_p p_0 \nabla \delta\psi - qD_p \nabla \delta p] - \kappa \nabla \delta T. \quad (5.22)$$

Siguiendo el procedimiento de rutina en la adimensionalización, se definen las variables adimensionales

$$\nabla^* = L \nabla, \quad \psi^* = \frac{\psi}{\psi_0}, \quad n^* = \frac{n}{n_0}, \quad p^* = \frac{p}{p_0}, \quad T^* = \frac{T}{T_0}, \quad (5.23)$$

aquí, las variables X^* representan cantidades adimensionales. Debe observarse que las expresiones anteriores adimensionalizan el segundo miembro de las ecuaciones de los flujos (5.20) - (5.22), pero no los flujos en sí, por tanto, también es necesario definir flujos adimensionales de la siguiente forma

$$\mathbf{J}_n^* = \frac{\mathbf{J}_n}{J_{n_0}}, \quad \mathbf{J}_p^* = \frac{\mathbf{J}_p}{J_{p_0}}, \quad \mathbf{J}_q^* = \frac{\mathbf{J}_q}{J_{q_0}}. \quad (5.24)$$

Las variables n^* , p^* y T^* , no parecen tener gran problema considerando que n_0 y p_0 son cantidades bien conocidas y definidas, y T_0 suele tomarse como la temperatura ambiente. Sin embargo no sucede lo mismo con L para ∇^* ni con J_{x_0} para los flujos \mathbf{J}_i^* , ya que no es tan claro la forma de definir L ni J_{x_0} . En algunos casos L suele tomarse como una longitud de referencia pudiendo ser el tamaño del sistema, en otros casos se define en términos de algunos parámetros del sistema de modo que convenientemente ayuden a simplificar las ecuaciones. Una historia similar se sigue para las cantidades (escalares) J_{x_0} . Se podría pensar que como se adimensionaliza el segundo miembro en las ecuaciones de los flujos, no hace falta adimensionalizar los flujos \mathbf{J}_i ya que al dividir por algún coeficiente que acompañe a cualquier gradiente, la ecuación queda adimensionalizada, sin embargo adimensionalizar los flujos como se propone

en (5.24), puede conducir a ecuaciones más sencillas al elegir convenientemente la expresión para J_{x_0} .

Para continuar con la discusión sobre la adimensionalización, consideremos la siguiente situación particular, campo eléctrico despreciable y condiciones isotérmicas, de modo que los flujos de interés, en variables adimensionales son

$$J_{n_0} \mathbf{J}_n^* = \frac{qD_n n_0}{L} \nabla^* \delta n^*, \quad (5.25)$$

$$J_{p_0} \mathbf{J}_p^* = - \frac{qD_p p_0}{L} \nabla^* \delta p^*, \quad (5.26)$$

para estas ecuaciones se han usado las ecuaciones (5.23), (5.24), (5.35) y (5.36). Convenientemente podría definirse

$$J_{n_0} = \frac{qD_n n_0}{L}, \quad (5.27)$$

$$J_{p_0} = \frac{qD_p p_0}{L}, \quad (5.28)$$

de modo que las ecuaciones (5.25) y (5.26) se reducen a

$$\mathbf{J}_n^* = \nabla^* \delta n^*, \quad (5.29)$$

$$\mathbf{J}_p^* = - \nabla^* \delta p^*. \quad (5.30)$$

La simplicidad de las dos ecuaciones anteriores es notable, sin embargo, esto está escrito para un caso muy particular. Ahora bien, si el campo eléctrico no es despreciable y se elimina la restricción de condiciones isotérmicas, definiendo $J_{q_0} = \kappa T_0 / L$, entonces las ecuaciones adimensionales para los flujos (5.20) - (5.22) se reescriben de la siguiente manera

$$\mathbf{J}_n^* = - \nabla^* \delta \psi^* + \nabla^* \delta n^* - \frac{qS_n}{k_B} \nabla^* \delta T^*, \quad (5.31)$$

$$\mathbf{J}_p^* = - \nabla^* \delta \psi^* - \nabla^* \delta p^* - \frac{qS_p}{k_B} \nabla^* \delta T^*, \quad (5.32)$$

$$\mathbf{J}_q^* = \frac{qD_n n_0 S_n}{\kappa} [-\nabla^* \delta\psi^* + \nabla^* \delta n^*] + \frac{qD_p p_0 S_p}{\kappa} [-\nabla^* \delta\psi^* - \nabla^* \delta p^*] - \nabla^* \delta T^*. \quad (5.33)$$

Para obtener la simplicidad de las ecuaciones adimensionales anteriores, se define

$$\psi_0 = \frac{k_B T_0}{q}, \quad (5.34)$$

en la literatura esta expresión típicamente es llamada voltaje térmico, y a $T_0 = 300$ K se tiene que $\psi_0 = 0.0258$ V. Es ilustrativo presentar una tabla similar a la tabla 4.2, para mostrar el valor de los coeficientes que acompañan a cada gradiente presente en cada flujo adimensional: \mathbf{J}_n^* , \mathbf{J}_p^* y \mathbf{J}_q^* . La tabla 5.1 resume esta información.

Flujo	Coficiente de	Silicio	Germanio
\mathbf{J}_n	$-\nabla^* \delta\psi^*$	1	1
	$\nabla^* \delta n^*$	1	1
	$\nabla^* \delta T^*$	1.3925	1.5085
\mathbf{J}_p	$-\nabla^* \delta\psi^*$	1	1
	$\nabla^* \delta p^*$	-1	-1
	$\nabla^* \delta T^*$	-2.2048	-1.8567
\mathbf{J}_q	$-\nabla^* \delta\psi^* + \nabla^* \delta n^*$	-4.7016×10^{-6}	-3.424×10^{-5}
	$-\nabla^* \delta\psi^* - \nabla^* \delta p^*$	2.4894×10^{-23}	1.1443×10^{-10}
	$\nabla^* \delta T^*$	-1	-1

Tabla 5.1: Valor del coeficiente para cada gradiente presente en el flujo adimensional de electrones, huecos y calor, ecuaciones (5.31) - (5.33), para silicio y germanio tipo-n, ambos con un dopamiento $N_D = 10^{22} \text{ m}^{-3}$.

Debe notarse que en la tabla 5.1 en lugar de elegir $\nabla^* \delta\psi^*$, se escogió $-\nabla^* \delta\psi^*$, solo porque esto último representa directamente el campo eléctrico. El valor de los parámetros presentes en las ecuaciones (5.31) - (5.33) se puede consultar en la sección 4.5.1. Se debe tener cuidado con las conclusiones a obtener a partir de la tabla 5.1, decir por ejemplo, “cada gradiente en el flujo adimensional de electrones y huecos tiene esencialmente el mismo peso” (entendiendo por peso el valor de su coeficiente), no es precisamente correcto, lo adecuado es decir, “bajo la adimensionalización aquí propuesta para las variables del sistema, se tiene que cada gradiente en el flujo adimensional de electrones y huecos tiene esencialmente el mismo peso”. Es muy

interesante esta observación para los flujos adimensionales de electrones y huecos, debido a que para el caso original, es decir, el caso dimensional, la diferencia de órdenes entre los coeficientes es de hasta 24 para el flujo de electrones y el de calor, y de 12 para el flujo de huecos. Por otro lado, en el caso adimensional, la diferencia de órdenes es cero para el flujo de electrones y el de huecos, y solo para el flujo de calor la diferencia de órdenes es de 23, para el caso de silicio, mientras que para el germanio esta diferencia se reduce a 10.

A partir del valor de cada coeficiente de los flujos adimensionales, se podría concluir para el flujo de electrones y huecos, que todos los gradientes son igual de importantes para dar lugar a dichos flujos, mientras que para el flujo de calor adimensional, se podría creer que el único elemento relevante para dar lugar precisamente a este flujo, es el gradiente de temperatura, ya que el coeficiente de los otros gradientes es muy pequeño (tanto para silicio como para germanio), sin embargo, ante esto resaltamos nuevamente dos cosas importantes, primero, el valor de los coeficientes adimensionales claramente depende de la adimensionalización propuesta, y segundo, no se debe olvidar que por un lado se tienen los coeficientes y por otro el valor en sí de los gradientes, perfectamente podría un gradiente muy grande compensar un coeficiente muy pequeño que lo acompañe, entonces, la aportación real de un término en particular, depende del coeficiente y de la naturaleza (comportamiento) del gradiente correspondiente al que acompaña.

Dado que previamente se ha visto que los excesos de portadores de carga también tienen un papel importante en las ecuaciones, es conveniente mostrar la forma adimensional de estas expresiones aunque parezca obvio, y discutir algunos aspectos que serán relevantes más adelante. Dado que $\delta n = n - n_0$, entonces

$$\delta n^* = \frac{\delta n}{n_0} = \frac{n - n_0}{n_0}. \quad (5.35)$$

El valor de $n = n_0 + \delta n$ puede crecer tanto según el dopamiento introducido llegando a valores típicos de 10^{22} m^{-3} , aunque podría ser mayor en semiconductores fuertemente dopados. Un semiconductor fuertemente dopado se considera que tiene 10^{18} cm^{-3} átomos de del elemento con el que se ha dopado, considerar un dopamiento mucho mayor a esto resulta complicado considerando que el silicio tiene 10^{22} átomos por cm^{-3} . Pensando en un semiconductor tipo-n, los valores de δn en condición de

baja inyección (en donde $\delta n \ll n_0 \approx N_D$), pueden alcanzar valores de 10^{20} m^{-3} (10^{14} cm^{-3}) para todavía cumplir con la condición mencionada. Por otro lado, teniendo presente valores numéricos mencionados, esto significa que δn^* debería tener un valor máximo entorno a 10^{-2} , es decir, que puede tener valores en el intervalo $[0, 10^{-2}]$. Notar que ya no hay unidades pues se trata de una variable adimensional. La condición de baja inyección es una consideración común en el estudio de materiales semiconductores, sin embargo, este supuesto no puede tomarse en cuenta en presencia de campos eléctricos intensos o fuertes gradientes de temperatura, ya que en estos casos el exceso de portadores de carga puede ser mucho mayor que la concentración de equilibrio respectiva. Se debe tener cuidado con pensar que se sigue un caso análogo para los valores numéricos para el exceso de portadores de carga δp , ya que no es necesariamente así. Es cierto que

$$\delta p^* = \frac{\delta p}{p_0} = \frac{p - p_0}{p_0}, \quad (5.36)$$

sin embargo, considerando que $p_0 = n_i^2/N_D$, se tiene que p_0 queda condicionada por el dopamiento. Teniendo en cuenta que por ejemplo para silicio $n_i = 10^{16} \text{ m}^{-3}$, entonces $p_0 = 10^{10} \text{ m}^{-3}$, ahora bien, $p = p_0 + \delta p$, puede que p_0 ya tenga un valor claro y definido, sin embargo, el exceso de portadores de huecos δp no, no está condicionada a nada más que la condición de baja inyección, es decir $\delta p \ll n_0$, así, nuevamente es razonable tener valores de hasta 10^{20} m^{-3} para δp , de esta forma δp^* puede llegar a tener un valor $\delta p^* = 10^{20}/10^{10} = 10^{10}$, ahora sin unidades ya que es una variable adimensional. Estos valores para δp^* no se tienen de forma general para cualquier problema, sino para el caso aquí discutido. Pueden existir otras condiciones sobre los valores permitidos para el exceso de portadores de huecos δp , y consecuentemente, esto afectaría a δp^* , por ejemplo, en el capítulo 6 se trabaja con un semiconductor tipo-n y la condición de cuasineutralidad, por un lado se impone que $\delta n = \delta p \ll n_0$, en particular para este caso el exceso de portadores de carga adimensional tiene la libertad de alcanzar valores de hasta 10^{10} , y para otra situación se impone que $\delta n^* = \delta p^* \ll p_0$, aquí ahora el exceso de portadores de carga adimensional podría alcanzar valores máximos de hasta 10^{-2} . Por otro lado, en medio del proceso de linealización de las ecuaciones de transporte (presentadas en el capítulo 7), una restricción sobre el exceso de portadores de carga es $\delta n \ll n_0 \approx N_D$ y

$\delta p \ll p_0 = n_i^2/N_D$, pero no se impone la condición de cuasineutralidad, de modo que $\delta n \neq \delta p$, sin embargo, dado que se van a usar variables adimensionales, los valores máximos para ambos excesos de portadores de carga debe estar entorno a valores de 10^{-2} .

Por otro lado, la variación adimensional de la temperatura δT^* es

$$\delta T^* = \frac{\delta T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (5.37)$$

Establecer valores para δT^* sigue dos rutas, primero, si se considera que la variación dimensional de la temperatura δT es mucho más pequeña que la temperatura de referencia T_0 (generalmente tomada a 300 K), entonces los valores máximos para δT^* deben estar entorno a 10^{-2} , y segundo, si T puede alcanzar valores mucho mayores que T_0 , entonces $\delta T \gg T_0$ y consecuentemente δT^* es mucho mayor que 1.

Por último, la variación adimensional del potencial es

$$\delta \psi^* = \frac{\delta \psi}{\psi_0} = \frac{\psi - \psi_0}{\psi_0}. \quad (5.38)$$

Aquí para establecer un rango de valores de $\delta \psi^*$ se debe tener mucho cuidado, ya que a diferencia de las expresiones adimensionales anteriores las cuales todas son positivas, aquí los valores pueden ser tanto positivos como negativos, así que simplemente considerar que $\delta \psi$ sea mucho menor que $\psi_0 = k_B T_0/q = 0.025852$ para $T_0 = 300$ K, puede no ser suficiente ya que $\delta \psi = -50000 \ll \psi_0$ y esto quizás no es lo que generalmente se entendería como una cantidad pequeña. En este sentido, es necesario indicar que el valor absoluto de $\delta \psi$ es lo que debe ser mucho menor que el valor absoluto de ψ_0 , en este caso puede parecer que no es necesario el valor absoluto para el potencial de referencia ya que es una cantidad positiva, sin embargo perfectamente ψ_0 podría definirse como una cantidad menor que cero. Ahora, en coincidencia con los casos anteriores, los valores máximos para $\delta \psi^*$ deben estar entorno a 10^{-2} , y para que esto suceda los valores de $\delta \psi$ deben estar entorno a 10^{-4} ya que ψ_0 es menor que 1, está en el orden de 10^{-2} . Por otro lado, para campos eléctricos intensos el valor absoluto de la variación dimensional del potencial eléctrico $\delta \psi$, puede ser mucho mayor que el valor absoluto de ψ_0 , por lo tanto $\delta \psi^* \gg 1$. Viendo el tercer miembro en la ecuación (5.38), es claro que ψ puede crecer significativamente tanto

positiva como negativamente, y consecuentemente $\delta\psi^*$ también.

En general, en un proceso de adimensionalización de ecuaciones, es necesario que las variaciones δx sean mucho más pequeñas que sus respectivas cantidades de referencia x , sin embargo, el tener un conjunto de ecuaciones linealizadas, no significa que los excesos sean obligatoriamente pequeños en la realidad, particularmente en las fronteras donde los sistemas de estudio podrían ser sometidos a grandes diferencia de potencial y/o se podría poner en contacto con una fuente de calor de manera que tenga lugar una diferencia de temperatura muy grande, así, en estos casos las variaciones inevitablemente en la realidad, van a ser mayores que sus cantidades de referencia, entonces ¿qué sucede al emplear un sistema linealizado en estos casos?, podrían darse dos situaciones, primero, que el conjunto de ecuaciones linealizadas, aún no satisfaciendo que las variaciones sean mucho menores que sus cantidades de referencia en la frontera, sea suficiente para describir el comportamiento del sistema de interés, o segundo, que la descripción dada, es decir, los resultados obtenidos no describan de forma completa lo que sucede en el sistema. Aquí, pueden darse dos casos en realidad, que la descripción no sea completa ni correcta, o que la descripción no sea completa pero si esté cerca de ser correcta, este segundo caso suele ser común en la literatura particularmente al explicar resultados, en los que las justificaciones de no tener resultados que coincidan perfectamente con otros trabajos, apuntan en la dirección de no haber tomado en cuenta ciertas interacciones o comportamientos presentes en el sistema, esto bajo la válida justificación de reducir la descripción de un sistema a una forma bastante sencilla con la cual solo se busca dar una idea general o cualitativa sobre lo que sucede. Una descripción completa y deseablemente correcta, generalmente se da a través de ecuaciones no lineales, este tipo de ecuaciones son particularmente importantes en el estudio de semiconductores cuando tienen lugar campos eléctricos muy intenso o grandes gradientes de temperatura, como por ejemplo los que aparecen cuando se usan láseres de alta energía.

La discusión en este apartado sobre los valores numéricos para las variables adimensionales, cobra particular importancia cuando se busca dar aplicaciones a las ecuaciones de transporte, particularmente en dos cosas, para establecer condiciones de frontera apropiadas y para analizar que los resultados (en especial graficos) obtenidos, sean consistentes y correctos. Un detalle de suma importancia que debe tenerse

presente, es que estas variables están íntimamente relacionadas, cada una influye de alguna forma en el valor de las demás. En el capítulo 7 nuevamente se hace un análisis de coeficientes adimensionales, ahora para las ecuaciones de transporte de carga, energía y la ecuación de Poisson, para silicio, germanio y arseniuro de galio con un dopamiento $n_0 = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ y una longitud del sistema $L = 1 \text{ }\mu\text{m}$, en particular con el propósito de mostrar que haciendo este análisis se pueden obtener ecuaciones que cuentan con soluciones analíticas.

Para finalizar este capítulo, se remarca la importancia de dedicar un apartado a discutir algunos aspectos de la adimensionalización de las ecuaciones, así como los valores de sus coeficientes, esto cobra particular relevancia cuando se busca resolver las ecuaciones de transporte para diversas aplicaciones. Aspectos como los mencionados generalmente reciben muy poca importancia en la literatura, no darle la atención apropiada y descuidar estos detalles básicos puede hacer que los resultados que se obtengan no sean correctos o consistentes.

Capítulo 6

Ecuación ambipolar y rectificación del flujo de carga

En capítulos anteriores ya han sido establecidas las ecuaciones constitutivas y las ecuaciones de transporte de carga y energía en materiales semiconductores, se han discutido y analizado varios aspectos importantes en ellas, y obtenido expresiones generales y particulares de las ecuaciones mencionadas. En este (y el próximo) capítulo se da el siguiente paso, el cual es explorar algunas aplicaciones de las ecuaciones obtenidas anteriormente. Aquí particularmente se exploran algunas diferencias en el transporte de carga entre un semiconductor tipo-n dopado uniformemente, y otro dopado de manera no uniforme, es decir con un dopamiento dependiente de la posición. Además del dopamiento no uniforme, para este caso también se toma en cuenta el efecto de tal dopamiento sobre el tiempo de recombinación de los portadores de carga. El enfoque de estudio se hace para condiciones estacionarias, isotérmicas y campos eléctricos despreciables, además bajo la condición de cuasineutralidad, es decir, suponiendo mismas distribuciones de carga de electrones y huecos ($\delta n = \delta p$), esto conduce al modelo de transporte de carga ambipolar [3], el cual es descrito por la llamada ecuación ambipolar. Se va a mostrar que esta ecuación, desde este marco de trabajo, toma dos formas distintas según los valores permitidos para el exceso de portadores de carga, una de estas formas conduce a una solución analítica, mientras que la otra cuenta con una solución numérica. Esto quiere decir que la dinámica del exceso de portadores de carga obedece a ecuaciones distintas según los valores

permitidos para éstos. Finalmente, una situación más que resulta de interés, es investigar el comportamiento del flujo de carga ante inversión de condiciones de frontera, particularmente para el caso de un dopamiento dependiente de la posición.

6.1. Ecuación ambipolar

Bajo la condición de cuasineutralidad ($\delta n = \delta p$), la forma de la ecuación ambipolar para un semiconductor tipo-n (5.17) ($n_0 \approx N_D$ y $p_0 \ll n_0$), en condiciones estacionarias e isotérmica ($T \rightarrow T_0$), de baja inyección ($\delta n \ll n_0$) y considerando un campo eléctrico despreciable ($-\nabla\delta\psi = 0$), se reduce a

$$D_p \nabla^2 \delta p = \frac{p_0}{\tau} \ln \left(1 + \frac{\delta p}{p_0} \right), \quad (6.1)$$

y si $\delta p \ll p_0$, se podría aproximar el logaritmo para obtener

$$\nabla^2 \delta p = \frac{\delta p}{L_p^2}. \quad (6.2)$$

donde $L_p = \sqrt{D_p \tau}$, se conoce como longitud de difusión de los portadores minoritarios. La ecuación (6.2) es común encontrarla en la literatura, sin embargo, se da libertad total a los valores que puede tomar δp , aquí, se muestra que esta ecuación solo permite valores tal que $\delta p \ll p_0$, mientras que la ecuación (6.1) permite valores mayores a p_0 para δp , siempre que $\delta p \ll n_0$. Es decir, la dinámica del exceso de portadores de carga obedece a ecuaciones distintas según el valor numérico de δp .

Tanto la ecuación (6.1) como (6.2), cumplen con la condición de baja inyección ($\delta n \ll n_0$), para distinguirlas en la discusión de aquí en adelante, por simplicidad, se denotará por HV (High Values) la condición $p_0 \ll \delta p$, ecuación (6.1), y como LV (Low Values) la condición $\delta p \ll p_0$, ecuación (6.2).

Usando Mathematica 10 se obtiene una solución numérica de la ecuación (6.1) con las condiciones de frontera

$$qD_p \frac{\partial \delta p(0)}{\delta x} = J_{p_0}, \quad (6.3)$$

$$\delta p(1) = cn_0, \quad (6.4)$$

donde J_{p_0} es un valor fijo para el flujo de huecos que aparece por la no homogeneidad en la concentración del exceso de portadores de carga en $x = 0$, y la constante c se elije de forma que se cumpla la condición de baja inyección $\delta p(1) \ll n_0$. La condición de frontera (6.3) es en esencia la ecuación constitutiva (5.21), despreciando el campo eléctrico y el gradiente de temperatura, el cual en condiciones isotérmicas no existe.

Por otro lado, la ecuación (6.2) tiene la solución analítica

$$\delta p(x) = Ae^{-x/L_p} + Be^{x/L_p}, \quad (6.5)$$

donde A y B son constantes a determinar a partir de las condiciones de frontera, las cuales se proponen de la siguiente forma

$$qD_p \frac{d\delta p}{dx}(0) = J'_{p_0}, \quad (6.6)$$

$$\delta p(1) = c'p_0, \quad (6.7)$$

siendo J'_{p_0} un valor fijo para el flujo de huecos que aparece por la no homogeneidad en la concentración del exceso de portadores de carga en $x = 0$, y la constante c' se elije de forma que se cumpla que $\delta p(1) \ll p_0$.

6.2. Adimensionalización de la ecuación ambipolar

La ecuación ambipolar adimensional tanto en su forma (6.1), caso HV ($p_0 \ll \delta p$), como en su forma (6.2), caso LV ($\delta p \ll p_0$), se obtienen a través del escalamiento

$$x^* = \frac{x}{L}, \quad \delta p^* = \frac{\delta p}{p_0}, \quad J_{px}^* = \frac{J_{px}}{J_{p_0}}, \quad (6.8)$$

aquí L la longitud del sistema y J_{px} es el flujo de huecos en la dirección x . Si los coeficientes en el caso HV, es decir, en la ecuación (6.1) son constantes como sería en el caso de un semiconductor dopado homogéneamente, entonces su forma adimensional se escribe como

$$\frac{d^2\delta p^*}{dx^{*2}} = \left(\frac{L}{L_p}\right)^2 \text{Ln}(1 + \delta p^*). \quad (6.9)$$

En el caso de dopamiento no homogéneo, se tiene que $n_0 = n_0(x)$ (y consecuentemente $p_0 = p_0(x)$), esto tiene un efecto sobre el tiempo de recombinación τ , ya que está directamente relacionado con los niveles trampa que aparecen debido al dopamiento, por tanto, ante un dopamiento no uniforme, resulta razonable considerar que el tiempo de recombinación también debería depender de la posición, es decir $\tau = \tau(x)$, con esto presente, la ecuación (6.1) se reescribe como

$$\frac{d^2\delta p^*}{dx^2} = \left(\frac{L}{L_p(x)}\right)^2 p_0^*(x) \text{Ln} \left(1 + \frac{\delta p^*}{p_0^*(x)}\right), \quad (6.10)$$

donde $p_0^*(x) = p(x)/p_0$ y $L_p^2(x) = D_p\tau(x)$. Las ecuaciones (6.9) y (6.10) claramente son distintas, la primera considera un dopamiento homogéneo y la segunda uno no homogéneo, algo común en ellas es que la adimensionalización usada es la misma, en particular se resalta el hecho de que para la adimensionalización, p_0 en $\delta p^* = \delta p/p_0$, es una constante y no una función dependiente de la posición.

Por otro lado, en el caso LV, la ecuación (6.2) en variables adimensionales con coeficientes constantes (dopamiento homogéneo) se escribe como

$$\frac{d^2\delta p^*}{dx^2} = \left(\frac{L}{L_p}\right)^2 \delta p^*, \quad (6.11)$$

y su solución analítica es

$$\delta p^*(x) = A_0 e^{-(L/L_p)x} + B_0 e^{(L/L_p)x}, \quad (6.12)$$

donde A_0 y B_0 son constantes. Para el caso no homogéneo LV, la ecuación (6.2) se escribe como

$$\frac{d^2\delta p^*}{dx^2} = \left(\frac{L}{L_p(x)}\right)^2 \delta p^*. \quad (6.13)$$

Para continuar, escribimos las condiciones de frontera adimensionales para las ecuaciones (6.9) y (6.10), caso HV, como sigue

$$\frac{d\delta p^*}{dx}(0) = \frac{L}{p_0} \left(\frac{dp}{dx}\right)_{\text{eff}} J_0^*, \quad (6.14)$$

$$\delta p^*(1) = c \frac{n_0}{p_0}, \quad (6.15)$$

donde $(dp/dx)_{\text{eff}}$ es la pendiente de la distribución espacial efectiva del exceso de huecos. Similarmente se escriben condiciones de frontera para las ecuaciones (6.11) y (6.13), caso LV, como

$$\frac{d\delta p^*}{dx}(0) = \frac{L \left(\frac{dp}{dx}\right)_{\text{eff}} J_0^{*'}}{p_0}, \quad (6.16)$$

$$\delta p^*(1) = c'. \quad (6.17)$$

De esta forma queda completo el esquema para analizar el comportamiento del excesos de portadores de carga en condición de cuasineutralidad, tanto para el caso HV como para el caso LV, también para el caso de un semiconductor dopado homogéneamente, como para uno dopado de manera no uniforme.

En la siguiente sección son utilizadas las ecuaciones presentadas en este apartado. Es importante señalar que en general se van a omitir los asteriscos de las variables adimensionales, se hará uso de ellos solo en caso necesario para evitar confusión y dar claridad a la discusión.

6.3. Rectificación del flujo de carga

Para emplear las ecuaciones (6.9) y (6.10) del caso HV, así como las ecuaciones (6.11) y (6.13) del caso LV, de la sección anterior, es necesario dar la forma en que tanto el dopamiento como el tiempo de recombinación dependen de la posición. Se propone la dependencia espacial para la concentración en el intervalo $[0,1]$ de la siguiente forma

$$N_D(x) = N_{D0} (0.1 + x^a), \quad (6.18)$$

donde $N_{D0} = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ y a es una constante positiva. Por otro lado, la dependencia espacial que se propone para τ es

$$\tau(x) = \tau_0 (1.1 - x^b), \quad (6.19)$$

aquí b es una constante positiva y τ_0 es un tiempo de recombinación característico. Es conveniente analizar un poco las expresiones dadas en las ecuaciones (6.18) y

(6.19), para la primer ecuación mencionada, hay que notar que $N_D(0) = 10^{21} \text{ m}^{-3}$, mientras que $N_D(1) = 10^{22} \text{ m}^{-3}$, es decir, hay un aumento en el dopamiento de 0 a 1. Es razonable pensar que entre mayor dopamiento, más trampas están disponibles para los portadores de carga, lo cual facilita el incremento en la frecuencia de su paso por éstas, es decir, el tiempo de vida o tiempo de recombinación, es más pequeño conforme el dopamiento aumenta. Tomando $\tau_0 = 10^{-5} \text{ s}$, entonces $\tau(0) = 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}$, y $\tau(1) = 10^{-6} \text{ s}$. Esto le da un sentido físico y consistente a la propuesta de $N_D(x)$ y $\tau(x)$.

Resulta importante señalar que p_0 en la ecuación (6.1), al pasar al caso de dopamiento no homogéneo HV, depende de la posición, es decir $p_0 = p_0(x)$, de acuerdo a la relación

$$p_0(x) = \frac{n_i^2}{n_i + N_D(x)}. \quad (6.20)$$

Para resolver las ecuaciones de transporte (6.9), (6.10), (6.11) y (6.13) se usan los siguientes valores para los parámetros: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $\mu_p = 4.5 \times 10^{-2} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $N_{D0} = 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Los parámetros característicos son $L = 10^{-3} \text{ m}$,

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{eff} = 7.5 \times 10^{13} \text{ m}^{-4}, \quad (6.21)$$

$\tau_0 = 10^{-5} \text{ s}$ y $J_0 = 1.3 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-2}$. Note que el valor característico del flujo también es $J_0 = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mAcm}^{-2}$.

Como se ha visto, las condiciones de frontera empleadas son Neumann-Dirichlet, lo cual será denotado simplemente como N-D, si se invierten las condiciones serán D-N.

La distribución espacial estacionaria adimensional de la concentración del exceso de carga para diferentes tiempos de recombinación, que obedecen a la ecuación (6.9) con condiciones de frontera D-N dadas por (6.14) y (6.15) se muestra en la figura 6.1. En esta figura puede observarse que a medida que disminuye el tiempo de recombinación τ , la distribución del exceso de carga tiene una mayor caída, esto es completamente esperado tal y como se había comentado antes, ya que físicamente si el tiempo de recombinación τ se hace más pequeño, el proceso de recombinación se incrementa y consecuentemente la concentración del exceso de carga disminuye. En el eje y se observa que la concentración adimensional parte de un valor 2×10^3

veces mayor que la concentración p_0 de acuerdo a la definición para δp^* en (6.8), esto en consistencia con la condición HV ($p_0 \ll \delta p$). Podría incrementarse varios órdenes más el valor para δp^* para hacer más notable la diferencia con p_0 , sin embargo el comportamiento de las curvas en la gráfica 6.1 es esencialmente el mismo. Por otro lado, el eje x (adimensional) va de 0 a 1, al multiplicar por la distancia característica $L = 10^{-3}$ m ($L = 10^{-1}$ cm), lo que se observa es el comportamiento del exceso de carga en un semiconductor con un grosor de 1 mm.

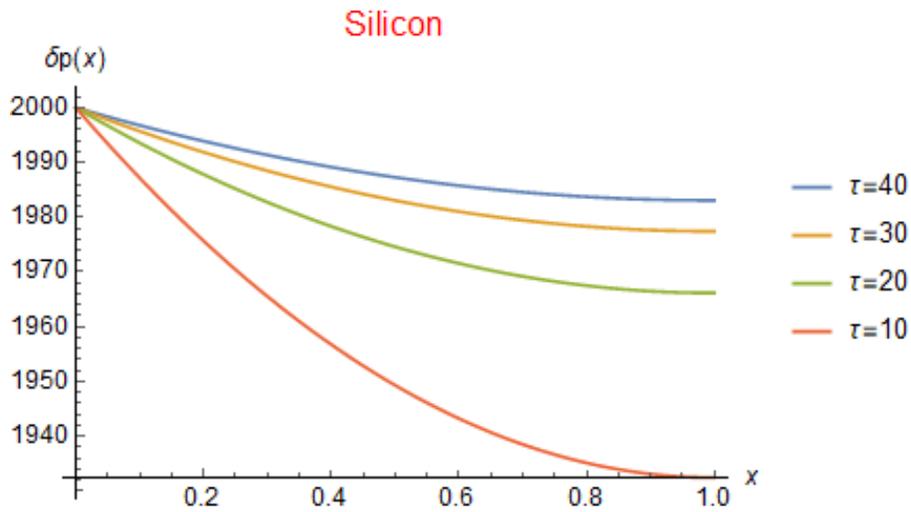


Figura 6.1: Distribución espacial estacionaria en condiciones isotérmicas de la concentración del exceso de huecos para una película de silicio con dopamiento homogéneo, obtenida de la ecuación (6.9) (HV), con condiciones de frontera D-N dadas por las ecuaciones (6.14) y (6.15), para diferentes tiempos de recombinación.

Usando las condiciones de frontera (6.14) y (6.15) para la ecuación (6.11), cuyo régimen es LV ($\delta p \ll p_0$), se obtienen los resultados que se muestran en la figura 6.2. En este caso se tiene la solución analítica en la forma (6.12). Se observa de forma inmediata el decaimiento exponencial de la concentración del exceso de portadores de carga para diferentes tiempos de recombinación, debe notarse que si el decaimiento no es tan fuerte como lo sería con una exponencial que decae, es por la forma de las condiciones de frontera que así lo imponen. Los comentarios sobre los ejes son análogos a los presentados para la figura 6.1.

La distribución espacial de la concentración del exceso de huecos para la figura 6.3, obedece a la ecuación (6.10) con condiciones de frontera (6.16) y (6.17), mientras

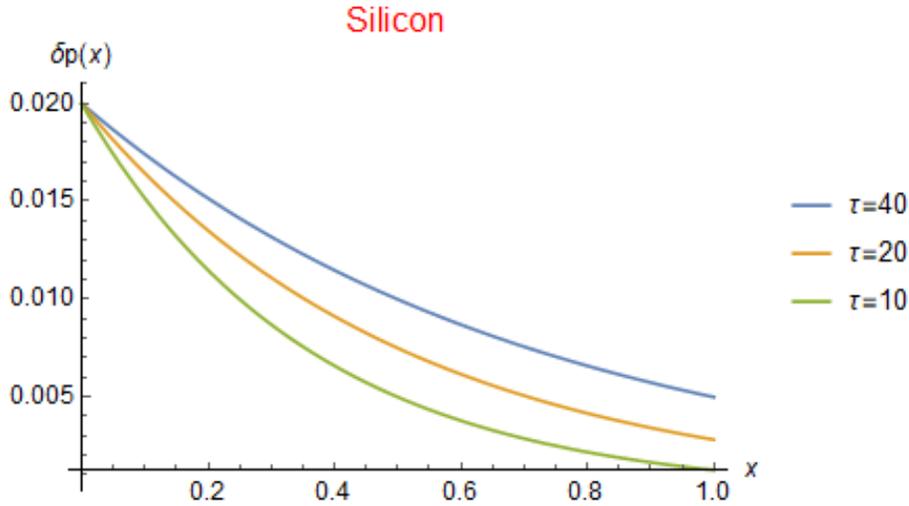


Figura 6.2: Distribución espacial estacionaria en condiciones isotérmicas de la concentración del exceso de huecos para una película de silicio con dopamiento homogéneo, obtenida de la ecuación (6.11) (LV), con condiciones de frontera N-D dadas por las ecuaciones (6.16) y (6.17), para diferentes tiempos de recombinación.

que la figura 6.4 obedece a la ecuación (6.10) con condiciones de frontera (6.14) y (6.15). Para cada caso, se explora qué sucede si las condiciones de frontera N-D se invierten de modo que ahora sean D-N.

6.3.1. Efecto análogo a la rectificación térmica

Dado un material con determinadas características (dopamiento no uniforme, composición de dos o más materiales, geometría no uniforme, etc.) y bajo ciertas condiciones de frontera para la temperatura, el fenómeno de rectificación térmica consiste en el paso del flujo de calor en una dirección, pero la imposibilidad o reducción del paso del flujo de calor en la dirección opuesta ante el intercambio de lugar de las condiciones de frontera.

Definimos el factor de rectificación r como

$$r = \frac{\text{Abs}[J^{\text{N-D}}(1) - J^{\text{D-N}}(0)]}{\text{Max}[J^{\text{N-D}}(1), J^{\text{D-N}}(0)]}. \quad (6.22)$$

En $J^{\text{N-D}}$ el superíndice N-D (D-N), indica el tipo de condiciones de frontera empleada

para calcular el correspondiente flujo. Debe notarse que el valor del flujo es calculado en la frontera con la condición tipo Dirichlet, ya que hacerlo en la frontera con condición tipo Neumann, haría que la diferencia en el numerador en la ecuación (6.22) sea igual a cero, esto debido a que el flujo (de carga o energía) es proporcional a la derivada de las variables del sistema (n , p , T y/o ψ), es decir, la condición de frontera tipo Neumann establece un valor fijo para el flujo.

Usando (6.22), se obtienen dos valores diferentes de r , uno para el caso LV (denotado por r_{LV}) y otro para el caso HV (r_{HV}), para la situación de dopamiento no homogéneo, a saber

$$r_{LV} = 0.35, \quad (6.23)$$

$$r_{HV} = 0.003. \quad (6.24)$$

Los valores anteriores se obtienen considerando $a = b = 3$, $\tau_0 = 4 \times 10^{-4}$ s, y $J_0 = 1.3 \times 10^{-1}$ Am⁻².

Nuestras conclusiones pueden resumirse de la siguiente manera: a) el flujo de carga en semiconductores dopados no homogéneamente resulta asimétrico ante el cambio de lugar de las condiciones de frontera empleadas (D-N y luego N-D), b) la rectificación del flujo es del 0.35 % para el caso LV como se muestra en la figura 6.3, mientras que para el régimen HV es de un prácticamente despreciable 0.003 %, ver figura 6.4.

Finalmente, nuestra conclusión general sobre el fenómeno de rectificación del flujo de carga bajo la condición de cuasineutralidad y a través del modelo de transporte de carga ambipolar. Los resultados obtenidos en el estudio de transporte de carga, siendo de forma preliminar, sugieren la existencia del análogo eléctrico del fenómeno de rectificación térmica, esto no ha sido previamente presentado en la literatura. Aunque aparentemente el fenómeno está más remarcado para la condición LV, no debe desestimarse el caso HV, ya que los resultados aquí obtenidos son sólo para un caso de dopamiento no uniforme, quizás variando el dopamiento o incluso las condiciones de frontera, la rectificación tanto para el caso LV como para el HV, sea completamente diferente.

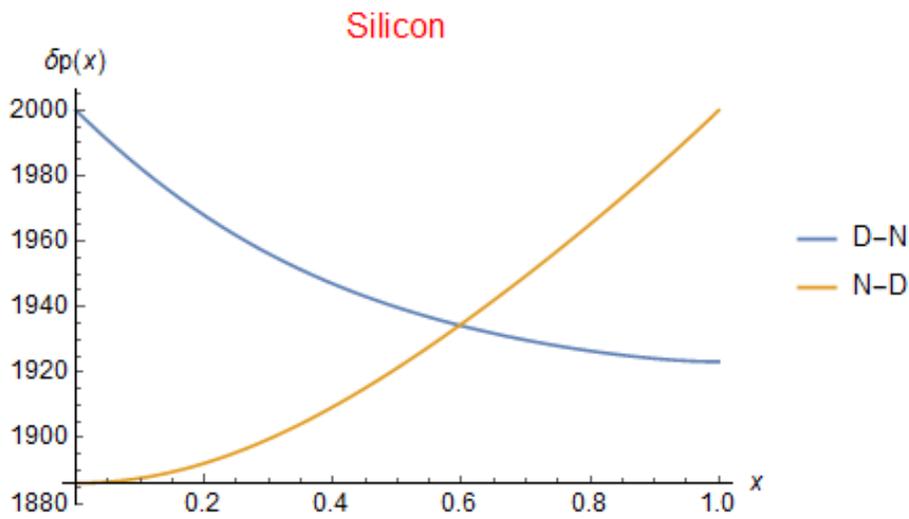


Figura 6.3: Distribución espacial estacionaria en condiciones isotérmicas de la concentración del exceso de huecos para una película de silicio con tiempo de recombinación y dopamiento espacial no homogéneo. Solución obtenida numéricamente de la ecuación (6.13), condición LV ($\delta p \ll p_0$), sujeta a condiciones de frontera N-D (línea azul) y D-N (línea naranja). La constante J'_0 de la ecuación (6.16) tiene el valor 10^{-3} y c' en (6.17) 10^{-2} . Se toma el tiempo de recombinación $\tau_0 = 4 \times 10^{-4}$ s.

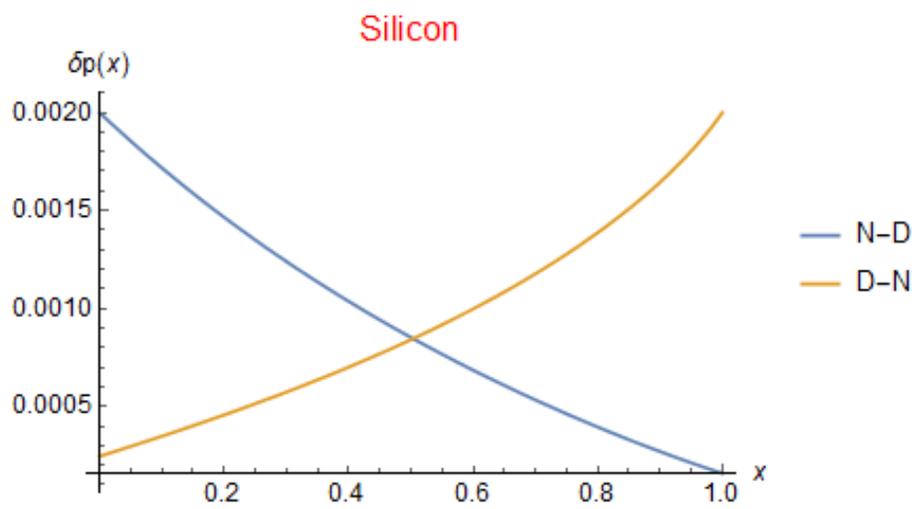


Figura 6.4: Distribución espacial estacionaria en condiciones isotérmicas de la concentración del exceso de huecos para una película de silicio con tiempo de recombinación y dopamiento espacial no homogéneo. Solución obtenida numéricamente de la ecuación (6.10), condición HV ($p_0 \ll \delta p$), sujeta a condiciones de frontera N-D (línea azul) y D-N (línea naranja). La constante J_0 de la ecuación (6.14) tiene el valor 10^{-3} y c en (6.15) 10^{-2} . Se toma el tiempo de recombinación $\tau_0 = 4 \times 10^{-4}$ s.

Capítulo 7

Efectos de escala e iluminación en películas delgadas

En la actualidad, los materiales nano y microestructurados, también llamados sistemas pequeños, han cobrado gran importancia en la tecnología, ya que en ellos los procesos térmicos son significativamente diferentes respecto a los macro sistemas. En los sistemas pequeños se muestran propiedades mejoradas y mejores desempeños en conversión de energía, enfriamiento, rectificación térmica y otras aplicaciones [34], [38]. Se sabe que las propiedades generales de transporte de las películas delgadas dependen del espesor, microestructura, energía del gap, etc., así como de los procedimientos específicos seguidos por los procesos de preparación [40]. Este apartado se centra en una parte del problema general de la relación espesor-rendimiento termoeléctrico, con el objetivo de contribuir a la comprensión de los efectos en dispositivos de dimensiones más pequeñas sobre el transporte de calor y carga en materiales semiconductores. Así, estudiamos una película delgada semiconductor tipo-n donde tienen lugar los fenómenos de Peltier y Seebeck. Se investigan los efectos del tamaño de la muestra a escala nanoscópica sobre el estado estacionario del sistema. Aquí, el número de Knudsen $Kn = l_{ph}/L \ll 1$, donde l_{ph} es la trayectoria libre media fonónica y L es la longitud del sistema, esto quiere decir que se está trabajando en el régimen donde el transporte tanto de calor como de partículas en el sistema es de tipo difusivo, lo que se asegura manteniendo el espesor de la película por encima del valor de la trayectoria libre media fonónica [46] en cada uno de los materiales consi-

derados. Por tanto, las ecuaciones de evolución temporal del sistema son de primer orden en el tiempo, de tal forma que no intervienen efectos ondulatorios ni balísticos. Entonces, nos quedamos en el campo de la termodinámica irreversible lineal [4], [5], [7].

Para el estudio del transporte de carga y energía en películas delgadas semiconductoras, se emplearán ecuaciones de transporte adimensionales. En este capítulo se presentan las ecuaciones de transporte adimensionalizadas, se hace un análisis de los coeficientes adimensionales (ofreciendo una discusión similar a la que se dió en el capítulo 4 y 5) y se presenta una solución analítica para una situación particular. También se abordan brevemente los efectos de escala a través de coeficientes justamente dependientes del tamaño del sistema, así como el papel en las ecuaciones de la presencia de una fuente de luz sobre el sistema, para finalmente presentar resultados de todas estas consideraciones en películas delgadas de silicio, germanio y arseniuro de galio.

7.1. Adimensionalización de las ecuaciones de transporte linealizadas

La adimensionalización de las ecuaciones de transporte linealizadas para el estudio de micro y nanosistemas en esta sección, se obtienen a partir de las expresiones adimensionales de los flujos presentadas en el apartado 5.4. La forma adimensional de la ecuación de transporte de electrones, huecos y energía, así como la ecuación de Poisson, en una dimensión toman respectivamente la forma (omitiendo el uso del símbolo *)

$$-\frac{d^2\delta\psi}{dx^2} + \frac{d^2\delta n}{dx^2} - \alpha_{n1}\frac{d^2\delta T}{dx^2} - \alpha_{n2}(\delta n + \delta p) = 0, \quad (7.1)$$

$$-\frac{d^2\delta\psi}{dx^2} - \frac{d^2\delta p}{dx^2} - \alpha_{p1}\frac{d^2\delta T}{dx^2} + \alpha_{p2}(\delta n + \delta p) = 0, \quad (7.2)$$

$$-(\beta_n + \beta_p)\frac{d^2\delta\psi}{dx^2} + \beta_n\frac{d^2\delta n}{dx^2} - \beta_p\frac{d^2\delta p}{dx^2} - \frac{d^2\delta T}{dx^2} = 0, \quad (7.3)$$

$$-\frac{d^2\delta\psi}{dx^2} + \Omega_n\left(\delta n - \frac{p_0}{n_0}\delta p\right) = 0. \quad (7.4)$$

donde los coeficientes adimensionales en las ecuaciones anteriores se definen como

$$\alpha_{n1} = \frac{qS_n}{k_B} = \frac{T_0 S_n}{V_0}, \quad \alpha_{n2} = \frac{qL^2 C^{\text{SRH}}}{\mu_n n_0 k_B T_0} = \left(\frac{L}{L_n}\right)^2 \frac{p_0}{n_0}, \quad (7.5)$$

$$\alpha_{p1} = \frac{qS_p}{k_B} = \frac{T_0 S_p}{V_0}, \quad \alpha_{p2} = \frac{qL^2 C^{\text{SRH}}}{\mu_p p_0 k_B T_0} = \left(\frac{L}{L_p}\right)^2, \quad (7.6)$$

$$\beta_n = \frac{V_0 \sigma_n S_n}{\kappa}, \quad \beta_p = \frac{V_0 \sigma_p S_p}{\kappa}, \quad \Omega_n = \frac{q^2 L^2 n_0}{\epsilon k_B T_0} = \frac{L^2 \sigma_{n0}}{\epsilon D_n}. \quad (7.7)$$

Algunos de los coeficientes adimensionales anteriores, dependen de la longitud del sistema L , en la tabla 7.1 se muestra el valor de estos coeficientes para silicio, germanio y arseniuro de galio, considerando $L = 1 \mu\text{m}$. Para la segunda igualdad en los términos α_{n2} y α_{p2} se ha usado que $D_{n,p} = (k_B T_0 / q) \mu_{n,p}$, $C^{\text{SRH}} = p_0 / \tau$ (para un semiconductor tipo n) y que $L_{n,p}^2 = D_{n,p} \tau$.

Coficiente	Si	Ge	GaAs
α_{n1}	-1.392	-1.508	-2.030
α_{n2}	2.8746×10^{-17}	5.8352×10^{-11}	2.9162×10^{-25}
α_{p1}	2.204	1.856	2.320
α_{p2}	8.5959×10^{-5}	2.1489×10^{-5}	1.9340×10^{-3}
β_n	-4.701×10^{-6}	-3.424×10^{-5}	-1.184×10^{-4}
β_p	2.489×10^{-18}	1.144×10^{-10}	2.041×10^{-25}
Ω_n	598.262	444.079	533.104

Tabla 7.1: Valor de los coeficientes adimensionales de las ecuaciones (7.1) - (7.4) para silicio, germanio y arseniuro de galio tipo-n con $N_D = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ y $L = 1 \mu\text{m}$.

Es pertinente señalar algunos aspectos importantes en la tabla 7.1. En las ecuaciones (7.1) y (7.2), el término entre paréntesis $\delta n + \delta p$ proviene de los mecanismos de balance de la generación y recombinación de pares, en particular para un semiconductor tipo n, el coeficiente α_{n2} hace que tal término pueda ser prácticamente despreciable por ser tan pequeño comparado con el resto de coeficientes de la ecuación. Difícilmente el coeficiente α_{n2} puede volverse significativo en un semiconductor tipo n, las única forma de aumentar un poco su valor es trabajando en escalas mucho mayores a micrómetros, por ejemplo en una escala del orden de milímetros (esto aumentaría en 6 ordenes tal término debido a L^2), otra forma de aumentar tal coefi-

ciente es disminuyendo el dopamiento, por ejemplo, si en lugar de tomar $n_0 \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$ se considera un dopamiento $n_0 \approx 10^{20} \text{ m}^{-3}$, la concentración de portadores minoritarios pasa de $p_0 \approx 10^{10} \text{ m}^{-3}$, a $p_0 \approx 10^{12} \text{ m}^{-3}$, de tal forma que el cociente p_0/n_0 pasa de 10^{-12} a 10^{-8} , es decir, el cociente mencionado aumenta 4 ordenes. Tomando en cuenta las dos situaciones en las que α_{n2} puede aumentar su valor, se podría tener un incremento en este parámetro de hasta 10 ordenes, esto puede no ser tan importante para silicio y arseniuro de galio, pero si lo es para el germanio tal y como puede verse en la tabla 7.1, la razón de esto es que el germanio tiene una concentración intrínseca mayor que el silicio y el arseniuro de galio, por lo que la concentración de portadores minoritarios en el germanio no se ve tan drásticamente reducida ($p_0 = n_i^2/n_0$). Como puede verse en la ecuación (7.6), α_{p2} solo depende del cuadrado del cociente L/L_p (mientras que α_{n2} además de esto también se ve afectado por el cociente p_0/n_0), de modo que para aumentar este coeficiente y hacerlo comparable con los demás, solo hace falta aumentar la escala del sistema y llevarla al orden de la longitud de difusión de los portadores minoritarios L_p que es de alrededor de $100 \mu\text{m}$. Por lo tanto, es claro que el balance de la generación y recombinación de pares electrón-hueco (que se ven afectados por α_{n2} y α_{p2}), pierde relevancia a medida que disminuye la escala respecto a la longitud de difusión de los portadores de carga L_n y L_p , situación física completamente razonable, ya que si dicho balance sucede en cierta escala, pero el sistema de estudio está por debajo de esa escala, entonces difícilmente esos procesos se pueden alcanzar a “ver” y a la vez, tener un peso importante en la dinámica. Por otro lado, en la ecuación de balance de energía (7.3) y la de Poisson (7.4), se tienen los coeficientes β_n y β_p , y Ω_n respectivamente, como puede verse en la tabla 7.1, β_p es prácticamente despreciable por ser extremadamente pequeño, esto eliminaría el término asociado a los portadores minoritarios en la ecuación de balance de energía, es decir, la contribución energética de los portadores minoritarios es despreciable, difícilmente esto podría cambiar, sin embargo, para semiconductores fuertemente dopados ($n_0 \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$) el coeficiente β_n , puede volverse significativo, en particular para el germanio y el arseniuro de galio, en esta situación el coeficiente Ω_n aumentaría dos ordenes volviéndose un coeficiente más dominante de lo que ya es (α_{n2} disminuiría dos ordenes y α_{p2} no se vería afectada en esta situación), y el segundo término dentro del paréntesis en la ecuación de Poisson

podría despreciarse, dejando el laplaciano del potencial directamente proporcional a la concentración de exceso de los portadores mayoritarios (δn). Debe notarse que en la ecuación de balance de energía no hay ningún coeficiente que dependa de la longitud, esto es porque no hay términos fuente, de haber uno, el coeficiente que lo acompañe es el que se vería afectado por la escala. El coeficiente Ω_n se ve afectado por la escala, pero incluso con $L = 1 \mu\text{m}$, este es el coeficiente más grande para los tres materiales de interés en este trabajo. Finalmente, sobre los coeficientes α_{n1} y α_{p1} , es claro que no se ven afectados ni por la escala ni por el nivel de dopamiento, siendo casi una constante (≈ 2).

En resumen de la discusión de este apartado, para silicio, germanio y arseniuro de galio tipo n con $n_0 \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$ y un tamaño del sistema $L = 1 \mu\text{m}$, el término asociado con el balance de la generación y recombinación de pares electrón-hueco, resulta despreciable en el transporte del exceso de portadores de carga mayoritarios (ec. de electrones), pero no (particularmente para el arseniuro de galio) en la ecuación del transporte de carga de portadores minoritarios (ec. de huecos). El balance de energía (en ausencia de términos fuente), no depende del exceso de portadores de carga minoritarios, solo depende de la propia temperatura, y muy débilmente del exceso de portadores de carga mayoritarios y del potencial eléctrico (a través de sus segundas derivadas). El potencial eléctrico podría considerarse prácticamente proporcional a la concentración del exceso de portadores de carga mayoritarios δn . Bajo estas consideraciones, las ecuaciones (7.1) - (7.4), podrían reducirse a

$$-\frac{d^2 \delta \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \delta n}{dx^2} - \alpha_{n1} \frac{d^2 \delta T}{dx^2} = 0, \quad (7.8)$$

$$-\frac{d^2 \delta \psi}{dx^2} - \frac{d^2 \delta p}{dx^2} - \alpha_{p1} \frac{d^2 \delta T}{dx^2} + \alpha_{p2} (\delta n + \delta p) = 0, \quad (7.9)$$

$$-\beta_n \frac{d^2 \delta \psi}{dx^2} + \beta_n \frac{d^2 \delta n}{dx^2} - \frac{d^2 \delta T}{dx^2} = 0, \quad (7.10)$$

$$-\frac{d^2 \delta \psi}{dx^2} + \Omega_n \delta n = 0. \quad (7.11)$$

Si de la ecuación de Poisson se despeja la segunda derivada del potencial y se reemplaza en la ecuación (7.8), (7.9) y (7.10), y de esta última ecuación se despeja la segunda derivada de la temperatura para reemplazarse en las ecuaciones de trans-

porte de electrones y huecos (7.8) y (7.9) respectivamente, se obtiene

$$-\Omega_n \delta n + \frac{d^2 \delta n}{dx^2} - \alpha_{n1} \beta_n \left(-\Omega_n \delta n + \frac{\partial^2 \delta n}{\partial x^2} \right) = 0, \quad (7.12)$$

$$-\Omega_n \delta n - \frac{d^2 \delta p}{dx^2} - \alpha_{p1} \beta_n \left(-\Omega_n \delta n + \frac{\partial^2 \delta n}{\partial x^2} \right) + \alpha_{p2} (\delta n + \delta p) = 0. \quad (7.13)$$

Claramente la ecuación (7.12) puede reescribirse como

$$\frac{\partial^2 \delta n}{\partial x^2} = \beta_1^2 \delta n, \quad (7.14)$$

donde

$$\beta_1^2 = \frac{\Omega_n (1 + \alpha_{n1} \beta_n)}{1 - \alpha_{n1} \beta_n}. \quad (7.15)$$

notando que $\alpha_{n1} \beta_n = (S_n^2 \sigma_n T_0) / \kappa = Z_n T_0$, donde $Z_n T_0$ es la conocida figura de mérito de materiales termoelectrónicos, se tiene que

$$\beta_1^2 = \Omega_n \frac{1 + Z_n T_0}{1 - Z_n T_0}, \quad (7.16)$$

note que se especifica una figura de mérito electrónica ($Z_n T$), y algo análogo podría hacerse para un semiconductor tipo p, identificar una figura de mérito de huecos ($Z_p T$) y estudiarlas por separado como se hace en [39]. La solución de la ecuación (7.14) es de la forma

$$\delta n(x) = A_1 e^{\beta_1 x} + B_1 e^{-\beta_1 x}, \quad (7.17)$$

donde A_1 y B_1 son constantes a determinar a partir de las condiciones de frontera. Es común decir que dado que se busca una solución física, entonces la solución (7.17) se reduce simplemente a

$$\delta n(x) = B_1 e^{-\beta_1 x}. \quad (7.18)$$

Para hallar la solución para $\delta p(x)$, reescribimos la ecuación (7.12) de la siguiente forma

$$-\frac{d^2 \delta p}{dx^2} + \alpha_{p2} \delta p = [\Omega_n (1 + \alpha_{p1} \beta_n) - \alpha_{p2} + \alpha_{p1} \beta_n \beta_1] \delta n, \quad (7.19)$$

para la ecuación anterior se ha usado la ecuación (7.14) para reemplazar la segunda derivada de δn por $\beta_0 \delta n$. Si en la ecuación anterior, se reemplaza la solución para δn

dada por la ecuación (7.17) y notando que $\alpha_{p1}\beta_n = (S_p/S_n)Z_nT_0$, se obtiene

$$-\frac{d^2\delta p}{dx^2} + \alpha_{p2}\delta p = \beta_2(A_1e^{\beta_1x} + B_1e^{-\beta_1x}), \quad (7.20)$$

donde

$$\beta_2 = \left[\Omega_n \left(1 + \frac{Z_nT_0S_p}{S_n} \right) - \alpha_{p2} + \frac{Z_nT_0S_p}{S_n}\beta_1 \right]. \quad (7.21)$$

La ecuación para el exceso de portadores de carga minoritarios (7.20), tiene como solución, la suma de la solución de la ecuación homogénea más una solución particular que puede tomarse como el segundo miembro de dicha ecuación. La solución de la ecuación homogénea es

$$\delta p(x) = A_2e^{\alpha x} + B_2e^{-\alpha x}, \quad (7.22)$$

definiendo a $\alpha^2 = \alpha_{p2}$, solo por tener una expresión más simple. Entonces, la solución completa para δp es

$$\delta p(x) = A_2e^{\alpha x} + B_2e^{-\alpha x} + \beta_2(A_1e^{\beta_1x} + B_1e^{-\beta_1x}). \quad (7.23)$$

Ahora, utilizando la ecuación de Poisson y las soluciones para δn y δp en la ecuación de balance de energía, se tiene que

$$-\beta_n\Omega_n(A_1e^{\beta_1x} + B_1e^{-\beta_1x}) + \beta_n\beta_1(A_1e^{\beta_1x} + B_1e^{-\beta_1x}) - \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \quad (7.24)$$

En este punto, es conveniente señalar lo siguiente, más allá del trabajo algebraico desarrollado en este apartado que puede ser útil e importante para ciertas aplicaciones de materiales específicos, en nuestro caso que el interés está en silicio, germanio y arseniuro de galio, teniendo en cuenta los valores de los parámetros adimensionales dados por la tabla 7.1, se tiene que $\beta_1 \approx \Omega_n$ y $\beta_2 \approx \Omega_n$, así que la ecuación (7.24) se reduce a

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \quad (7.25)$$

Este último resultado nos permite dar una nueva conclusión a este apartado. Para silicio, germanio y arseniuro de galio tipo n con $n_0 \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$ y un tamaño del sistema $L = 1 \text{ } \mu\text{m}$, la influencia de los portadores de carga en el transporte de energía resulta despreciable, el potencial eléctrico esencialmente solo depende de los portado-

res mayoritarios y se ve influenciado por la escala del sistema. El comportamiento del exceso de portadores de carga también se ve influenciado por la escala y fuertemente por el potencial eléctrico (a través del coeficiente Ω_n) tal y como es de esperarse. La dinámica (solución) del exceso de portadores minoritarios se ve influenciada por la dinámica (solución) del exceso de portadores mayoritarios.

7.2. Efectos de escala en películas delgadas semiconductoras

Un aspecto aquí de suma importancia para el estudio de sistemas micro y nanoestructurados, es que se toma en cuenta resultados bien conocidos sobre el comportamiento en estas escalas de los coeficientes de transporte [33] - [38] tales como: Conductividad eléctrica, térmica y los coeficientes de Seebeck. Las expresiones dependientes de longitud de estos parámetros son

$$\sigma_{n(p)}(L) = \frac{\sigma_{n(p)}^b L^2}{2\pi^2 l_{n(p)}^2} \left(\sqrt{1 + 4\pi^2 \left(\frac{l_{n(p)}}{L} \right)^2} - 1 \right), \quad (7.26)$$

$$\kappa(L) = \frac{\kappa^b L^2}{2\pi^2 l_{ph}^2} \left(\sqrt{1 + 4\pi^2 \left(\frac{l_{ph}}{L} \right)^2} - 1 \right), \quad (7.27)$$

$$S_{n(p)}(L) = S_{n(p)}^b \frac{4\pi^2 (l_{n(p)}/L)^2}{3} \left(\frac{2\pi l_{n(p)}/L}{\arctan(2\pi l_{n(p)}/L)} - 1 \right)^{-1}. \quad (7.28)$$

Aquí, el superíndice b, indica bulto para el valor del parámetro correspondiente, l_n y l_p son la trayectoria libre media de electrones y huecos, mientras que l_{ph} es el camino libre medio de los fonones. Las expresiones (7.26) - (7.28), comienzan a verse influenciadas por la escala para tamaños inferiores a 10^{-6} m.

Retomando el planteamiento presentado a principio de capítulo respecto al alcance descriptivo del marco de la termodinámica irreversible lineal, el cual requiere que el tamaño del sistema sea mayor que la trayectoria libre media fonónica, se destaca

lo siguiente, el valor de este parámetro en general no es tan preciso como lo son los parámetros de bulto de los materiales semiconductor, para silicio y germanio, el valor de la trayectoria libre media fonónica es de algunas decenas de nanómetros, sin embargo, para el arseniuro de galio, su valor puede ir de algunas centenas hasta varios miles de nanómetros [41], esto es un gran problema si se quiere estudiar películas delgadas cuyo grosor sea de algunos nanómetros o incluso cerca de una micra, ya que como se mencionó previamente, los coeficientes de transporte dependientes de la escala comienzan a verse influenciados para sistemas cuyo grosor es inferior a una micra, pero por otro lado, para una descripción apropiada con las ecuaciones de transporte de la termodinámica irreversible lineal, es necesario que el tamaño del sistema sea mayor que la trayectoria libre media fonónica.

Los resultados que se muestran en este capítulo se han limitado a cumplir la condición $Kn < 1$, esto quiere decir que el tamaño (grosor) de las películas delgadas (L) siempre será mayor que el valor de la trayectoria libre media fonónica (l_{ph}) para cada material. Para silicio y germanio se toma $l_{ph} = 30$ nm [42] y para el arseniuro de galio $l_{ph} = 150$ nm, de esta forma es posible estudiar sistemas cuyos tamaños vayan de los 100 nm a casi $1 \mu\text{m}$ para silicio y germanio, mientras que para el arseniuro de galio los tamaños pueden ir de los 400 nm a casi $1 \mu\text{m}$. Se puede observar que se procura que el tamaño más pequeño de las películas sea $L \approx 3l_{ph}$, mientras que el tamaño más grande, sea inferior a $1 \mu\text{m}$, esto con el propósito de que los coeficientes de transporte se vean influenciados por la escala.

7.3. Semiconductores bajo iluminación y condiciones de frontera

En este apartado se explora el efecto de la iluminación sobre una película delgada semiconductor, esto quiere decir que se induce un flujo de energía (calor) en el sistema, por lo cual, se va a considerar un término fuente en la ecuación de balance de energía (7.3). Este término fuente que genera una tasa de calentamiento $S(x)$, de acuerdo con [14] y [41], puede modelarse con la ampliamente conocida ley de Lambert-Beer dada por

$$S(x) = (1 - R - T)I_0\alpha e^{-\alpha x}, \quad (7.29)$$

donde, R es la reflectancia del material, T es la transmitancia, I_0 es la intensidad de la iluminación empleada con unidades W/m^2 y α es el coeficiente de absorción con unidades m^{-1} . Dado que la ecuación de balance de energía (7.3) ha sido adimensionalizada, la forma que toma el término fuente (7.29) dentro de la ecuación mencionada, será $S(x^*) = S_0 \exp(-\alpha Lx^*)$, donde

$$S_0 = \frac{(1 - R - T)I_0 L^2}{\kappa T_0}. \quad (7.30)$$

Resulta importante hacer algunos breves comentarios sobre los valores numéricos del coeficiente S_0 . Ya se ha dicho que $L = 10^{-6}$ m, $T_0 = 300$ K, y en promedio, podría considerarse que $\kappa \approx 10^2$ W/mK para los materiales de interés en este trabajo, de modo que $L/(\kappa T_0) \approx 10^{-16}$ m²/W, así que para conocer el valor de S_0 falta conocer $(1 - R - T)I_0\alpha$, sin embargo, aquí no vamos a estar interesados en explorar las características de la reflectancia y la transmitancia del material semiconductor, ni tampoco de la intensidad de la luz láser empleada o las características del mismo, tampoco se tiene interés en emplear de forma precisa un valor para el coeficiente de absorción α , aquí para los tres materiales de interés se va a considerar $\alpha = 5 \times 10^4$ cm⁻¹. Es claro que el factor 10^{-16} sugiere que el factor $(1 - R - T)I_0\alpha$ debe compensar tal número con el propósito de volver significativo al coeficiente S_0 , en particular el valor de la intensidad de la luz láser podría volver relevante a todo el factor, ya que existen láseres con una intensidad de hasta 10^{23} W/cm² [25], solo que hay que tener cuidado en considerar un láser de esta característica, ya que se deben tener presente los efectos que trae consigo su uso, como por ejemplo el marco teórico, es decir, el tipo de ecuaciones empleadas para describir la dinámica del sistema (las cuales tomen en cuenta fenómenos de la óptica no lineal), así como las condiciones de frontera y el sistema mismo a estudiar, entre otras cosas. Aquí, como se remarcará más adelante, el principal interés sobre S_0 será que dicho término de lugar (indirectamente) a un valor específico (a saber 305 K) para la temperatura en la frontera iluminada, para distintas escalas del sistema que estarán entre 10^{-7} m y 10^{-6} m.

El término que surge debido a la consideración de la iluminación sobre una película delgada semiconductor, debe agregarse en el segundo miembro de la ecuación (7.10) como término fuente, de manera que las ecuaciones (7.8) - (7.11), serán las que se seguirán utilizando para el análisis consecuente, ahora solo falta hablar sobre

las condiciones de frontera.

Para las películas delgadas que se van a estudiar, se va a suponer la condición de circuito abierto, es decir, los flujos de carga en las fronteras serán iguales a cero. Térmicamente la frontera en $x = 0$ estará a una temperatura de referencia T_0 , esto significa que la variación de la temperatura es cero, ver ecuación (4.39), mientras que el otro lado ($x = 1$) será iluminado, de manera que una condición de frontera apropiada es considerar un flujo de calor igual a cero [41]. La iluminación no introduce un flujo de calor en el sistema, su efecto es elevar la temperatura de la frontera de modo que esto crea un gradiente de temperatura y consecuentemente un flujo de calor. Dado que las ecuaciones (7.1) - (7.4) están escritas para las variaciones δx , entonces, de acuerdo a lo que se ha mencionado, matemáticamente las condiciones de frontera para tales ecuaciones se escriben como

$$\mathbf{J}_n(0) = 0, \quad \mathbf{J}_n(1) = 0, \quad (7.31)$$

$$\mathbf{J}_p(0) = 0, \quad \mathbf{J}_p(1) = 0, \quad (7.32)$$

$$\delta T(0) = 0, \quad \mathbf{J}_q(1) = 0, \quad (7.33)$$

$$\delta\psi(0) = 0, \quad \delta\psi'(1) = 0, \quad (7.34)$$

Usar un flujo como condición de frontera, esencialmente es imponer condición de frontera tipo Neumann, ya que los flujos son proporcionales a la derivada de las variables presentes en él. A pesar de que los flujos de carga son cero en la frontera, esto no significa que el potencial también debe ser cero en las fronteras, como puede verse en (7.34), la variación del potencial se fija a cero en $x = 0$, sin embargo, en $x = 1$ se usa una condición tipo Neumann, esto da la posibilidad de que el potencial no sea necesariamente cero en esa frontera, lo cual es de esperarse ya que en ese lado habrá un incremento de la temperatura debido a la iluminación, consecuentemente esto crea un gradiente de potencial al interior del semiconductor. Experimentalmente esta suele ser una forma de medir el coeficiente de Seebeck [47].

7.4. Resultados para silicio, germanio y arseniuro de galio tipo n

En apartados anteriores ya se han mencionado los tamaños de las películas delgadas de silicio, germanio y arseniuro de galio que pueden estudiarse con las ecuaciones aquí presentadas, sin embargo, por propósitos comparativos y resumidos, las gráficas que se muestran a continuación son los resultados para las películas cuyos tamaños (L) son de 800 nm, 600 nm y 400 nm.

La gráfica 7.1a muestra el perfil de la temperatura para silicio, germanio y arseniuro de galio para las escalas antes mencionadas, así como la gráfica de la recta $T(x) = 5.019x + 300$ en el intervalo $[0, 1]$, mientras que la gráfica 7.1b muestra lo mismo para el intervalo $[0.8, 1]$. El primer aspecto a mencionar es el hecho de presentar una sola gráfica para cada escala a pesar de ser para tres materiales distintos, esto es debido a que el perfil de temperatura de los tres materiales para todas las escalas estudiadas es exactamente el mismo, la explicación de esto la asociamos a tres cosas, primero al hecho de que el valor para el coeficiente de absorción de los tres materiales que se usó fue el mismo ($\alpha = 5 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$), lo segundo es que para los tres materiales la condición de frontera para la temperatura fue la misma (directamente en $x = 0$ e indirectamente a través de S_0 en $x = 1$), 300 K en $x = 0$ y 305.019 K en $x = 1$, y tercero, en la ecuación de balance de energía (7.3), aparentemente para las escalas estudiadas, la contribución al flujo de energía para los tres materiales asociada a electrones y huecos, tienen el mismo peso a pesar de que los coeficientes no son iguales tal y como puede verse en la tabla 7.1. En otras palabras, el término asociado a la iluminación tiene un papel dominante para el perfil de temperatura, por lo que el haber usado el mismo valor para el coeficiente de absorción α en los tres materiales y teniendo en cuenta que los valores de S_0 para cada material son casi iguales, el resultado que se observa en la gráfica 7.1 para el comportamiento de la temperatura en los tres materiales es algo esperado. Otro detalle importante que puede observarse en la gráfica de la temperatura y motivo (comparativo) por el que se introdujo la recta $T(x) = 5.019x + 300$, es un comportamiento no lineal que comienza a remarcarse a medida que disminuye la escala, esto principalmente es debido a la iluminación, pero la dependencia de los coeficientes de transporte con la

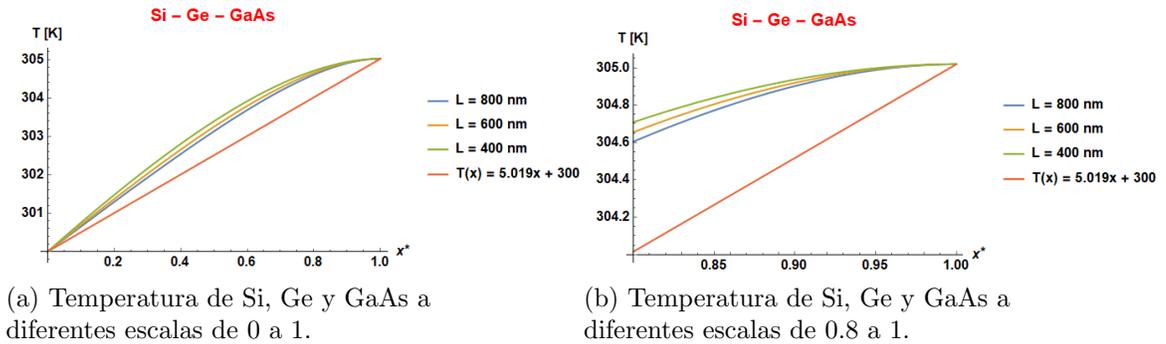


Figura 7.1: Temperatura para silicio, germanio y arseniuro de galio a diferentes escalas.

escala también pueden estar teniendo alguna pequeña influencia.

Las gráficas 7.2a, 7.2b, y 7.2c, corresponden al potencial para silicio, germanio y arseniuro de galio respectivamente, mostrando el comportamiento que se tiene para las escalas 800 nm, 600 nm y 400 nm. La gráfica 7.2d muestra el comportamiento del potencial para los tres materiales mencionados para la película delgada cuyo grosor es de 400 nm, esto por propósitos comparativos. Se pueden hacer tres comentarios generales sobre las gráficas 7.2a, 7.2b y 7.2c, primero, los perfiles para los tres materiales son muy parecidos, no iguales como sucede con los perfiles de la temperatura, segundo, las curvas siempre van creciendo a medida que disminuye la escala, dicho de otro modo, la diferencia de potencial se va haciendo mayor conforme disminuye la escala, y tercero, el valor de potencial se mantiene como algo relativamente pequeño, esta situación es de esperarse, debido a que no se está aplicando ningún campo eléctrico ya que como se dijo previamente, se tiene la condición de circuito abierto, la diferencia de potencial que se genera (efecto Seebeck) es debido a la iluminación que hay en el sistema del lado derecho lo que a su vez crea una diferencia de temperatura de 5.019 K. Por otro lado, la gráfica comparativa 7.2d para 400 nm, muestra que el potencial en el silicio está por debajo del de germanio, y el de germanio por debajo del de arseniuro de galio, este comportamiento se mantiene en todas las escalas estudiadas, tal y como se muestra en la gráfica 7.3. Este resultado que muestra un incremento en la diferencia de potencial (y consecuentemente en el coeficiente de Seebeck $S = \Delta V/\Delta T$) a medida que reduce la escala, es sumamente

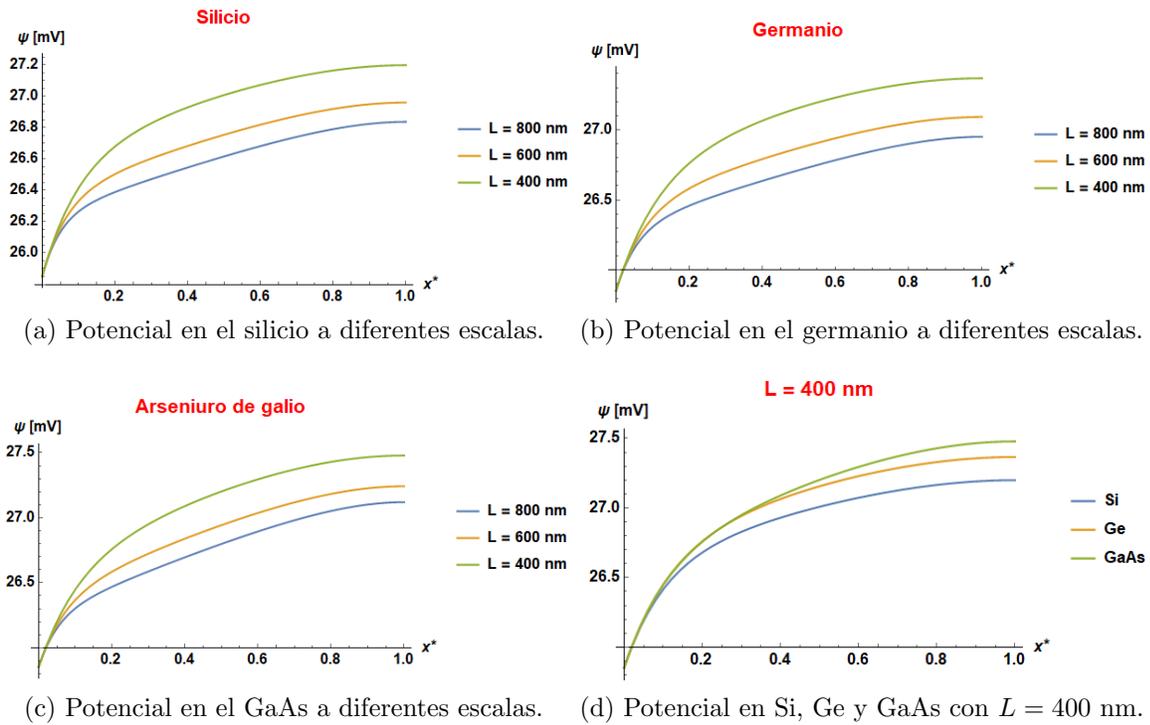


Figura 7.2: Potencial para silicio, germanio y arseniuro de galio en películas delgadas de diferentes tamaños.

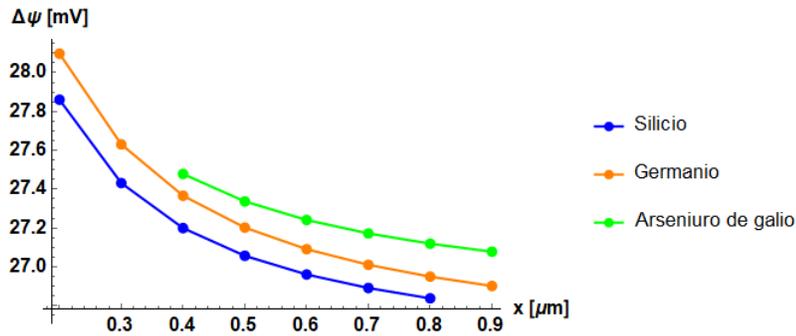
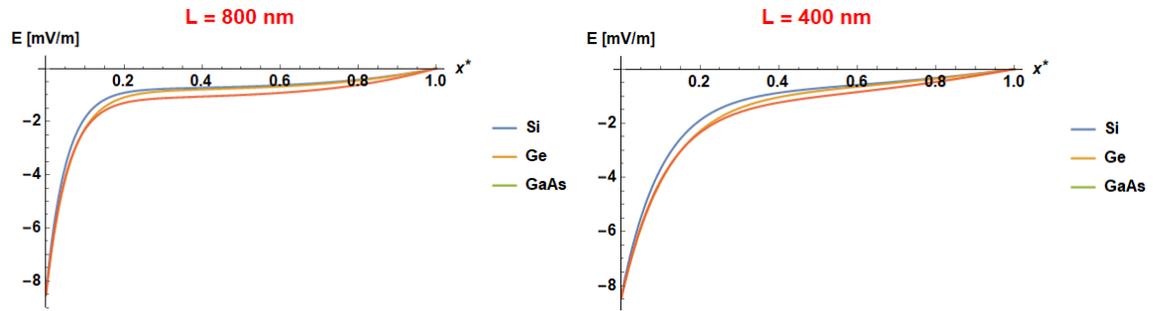


Figura 7.3: Diferencia de potencial para silicio, germanio y arseniuro de galio en películas delgadas de diferentes tamaños.

importante debido a que este comportamiento se ha reportado en la literatura para una gran variedad de sistemas conductores y semiconductores. En pocas palabras, nuestras ecuaciones y resultados reproducen el conocido incremento del coeficiente de Seebeck para sistemas en la nanoescala.



(a) Campo eléctrico para la película de 800 nm. (b) Campo eléctrico para la película de 400 nm.

Figura 7.4: Campo eléctrico para silicio, germanio y arseniuro de galio para la película delgada de 800 nm y 400 nm.

En la figura 7.4a y 7.4b se muestra el campo eléctrico para silicio, germanio y arseniuro de galio para 800 nm y 400 nm respectivamente. Puede observarse que el campo eléctrico es negativo, como se sabe, los huecos se mueven en la dirección del campo eléctrico, mientras que el movimiento de los electrones es en sentido opuesto. Sin embargo, no debe olvidarse que en nuestro caso no solamente tiene lugar un campo eléctrico, también hay un gradiente de temperatura que mueve las cargas por efecto Seebeck, y al mismo tiempo se toma en cuenta la inhomogeneidad de las cargas las cuales a su vez crean un gradiente de los portadores y en consecuencia un movimiento de ellos.

Finalmente, se presentan dos conjuntos de cuatro gráficas cada uno de las distribuciones de carga para películas delgadas nanométricas de silicio, germanio y arseniuro de galio. Para la interpretación de las gráficas que serán presentadas, se deben tener presentes varios aspectos o condiciones físicas importantes sobre el sistema de interés, por ejemplo, en las películas delgadas no solamente tiene lugar una diferencia de potencial eléctrico (consecuentemente un campo eléctrico), sino también un gradiente de temperatura y un gradiente en las concentraciones de carga, todo esto es responsable del movimiento y generación o déficit de electrones y huecos, además, la iluminación empleada en el lado derecho, no persigue el propósito de generar pares electrón-hueco (esto requeriría una luz cuyos fotones tengan al menos la energía del gap), el propósito es calentar el lado derecho apenas 5 K (5° C) aproximadamente por encima de la temperatura ambiente. Un último detalle que debe

recordarse, es que los perfiles son estacionarios, es decir, no corresponden justo al momento en que incide la luz, sino a un tiempo después justo cuando se alcanza un estado estacionario.

El primer conjunto 7.5 presenta las distribuciones adimensionales del exceso de electrones (δn) y huecos (δp), con el propósito de visualizar el comportamiento en conjunto de estos portadores de carga. En particular la gráfica 7.5d muestra el exceso de portadores de carga para la película delgada de 600 nm de los tres materiales mencionados, para visualizar de una mejor manera el comportamiento de las distribuciones de carga en los distintos materiales. Por el momento, con la intención de ser breves en la discusión de las gráficas mencionadas, de forma general se puede decir que lo que se observa es que hay una mayor cantidad del exceso de electrones del lado derecho que del izquierdo, mientras que para el exceso de huecos sucede lo opuesto, también, puede verse en 7.5a, 7.5b y 7.5c que el comportamiento de las distribuciones en cada material para distintos grosores de las películas delgadas tiene un comportamiento bastante parecido, incluso de acuerdo a la gráfica 7.5d que compara las distribuciones para la película delgada de 600 nm de los tres materiales, muestra que tales distribuciones también tienen un comportamiento bastante parecido.

El segundo conjunto de gráficas 7.6, presenta la concentración total de electrones n y huecos p , para películas delgadas de distintas escalas (grosores) de los tres materiales de interés. Inmediatamente puede observarse que aquí las distribuciones son dimensionales y para visualizarlas apropiadamente se separan electrones y huecos debido a sus valores numéricos, como se puede recordar $n = n_0 + \delta n$ (con $n_0 \approx N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) y que $p = p_0 + \delta p$ (con $p_0 = n_i^2/N_D$), de modo que se entienden los valores del eje y en cada gráfica ya que la concentración intrínseca es de 10^{10} cm^{-3} , 10^{13} cm^{-3} y 10^6 cm^{-3} para silicio, germanio y arseniuro de galio respectivamente, y el dopamiento (N_D) considerado para los tres materiales fue el mismo, por ello la concentración de electrones n de los tres materiales es del mismo orden tal y como puede verse en la gráfica 7.6d. En las gráficas 7.6a, 7.6b y 7.6c se introduce la recta p_0 que representa la concentración de huecos de referencia correspondiente a cada material, y en 7.6d n_0 representa la concentración de referencia de electrones, esto para visualizar mejor lo que sucede con cada concentración de portadores de carga. Se podría decir que las variaciones de las concentraciones respecto a sus

valores de equilibrio son tan pequeñas que quizás no requieren ninguna explicación extensa o profunda, por lo que los comentarios sobre estas gráficas serán breves. Por tanto, resulta apropiado comenzar posiblemente con el comentario más importante, las gráficas de las concentraciones n y p muestran un comportamiento razonable entre tales distribuciones, aunque intuitivamente lo que generalmente se espera es que ante un incremento en la población de electrones, también haya un incremento en la población de huecos, esto generalmente no pasa así, y en particular en este trabajo el mecanismo de balance de generación y recombinación de electrones y huecos que se ha tomado en cuenta es el de Shockley-Read-Hall, el cual introduce niveles trampa en el gap del semiconductor, que pueden ser ocupados tanto por electrones como por huecos, aquí la generación y recombinación de electrones y huecos no se da a pares, puede haber electrones que estén en la banda de valencia y sean excitados apenas para pasar a un nivel trampa y no hasta la banda de conducción, de modo que este proceso incrementa la población de huecos pero no la de electrones, también puede suceder (incluso simultáneamente) que algunos electrones en la banda de conducción pierdan energía y pasen solamente a un nivel trampa y no hasta la banda de valencia, de modo que en este caso disminuye la población de electrones pero no aumenta la población de huecos. Si las dos situaciones mencionadas suceden simultáneamente, se tendría un aumento en la población de huecos y una disminución en la población de electrones. Con estos pocos comentarios ahora debe ser claro el comportamiento de las gráficas 7.6a - 7.6d, las cuales no muestran nada atípico. En general la concentración de huecos p para los tres materiales muestra un comportamiento bastante parecido, lo que se observa es que a medida que disminuye la escala, el incremento que tiene p respecto a p_0 del lado izquierdo, es cada vez menor, por lo que se podría considerar simplemente que la distribución de huecos p presenta una pequeña fluctuación respecto a su valor de equilibrio a medida que disminuye la escala. Por último, algo similar podría concluirse sobre la distribución de electrones en el silicio (*nsi*) tal y como puede verse en 7.6d, ese comportamiento observado se mantiene para la película delgada de 400 nm, pero para las películas delgadas de 300 y 200 nm (no mostradas aquí) el comportamiento que tiene es esencialmente el mismo que el que presenta la concentración de electrones en germanio (*nge*) y arseniuro de galio (*nGaAs*), y ese comportamiento es el que en general se mantiene para el tamaño

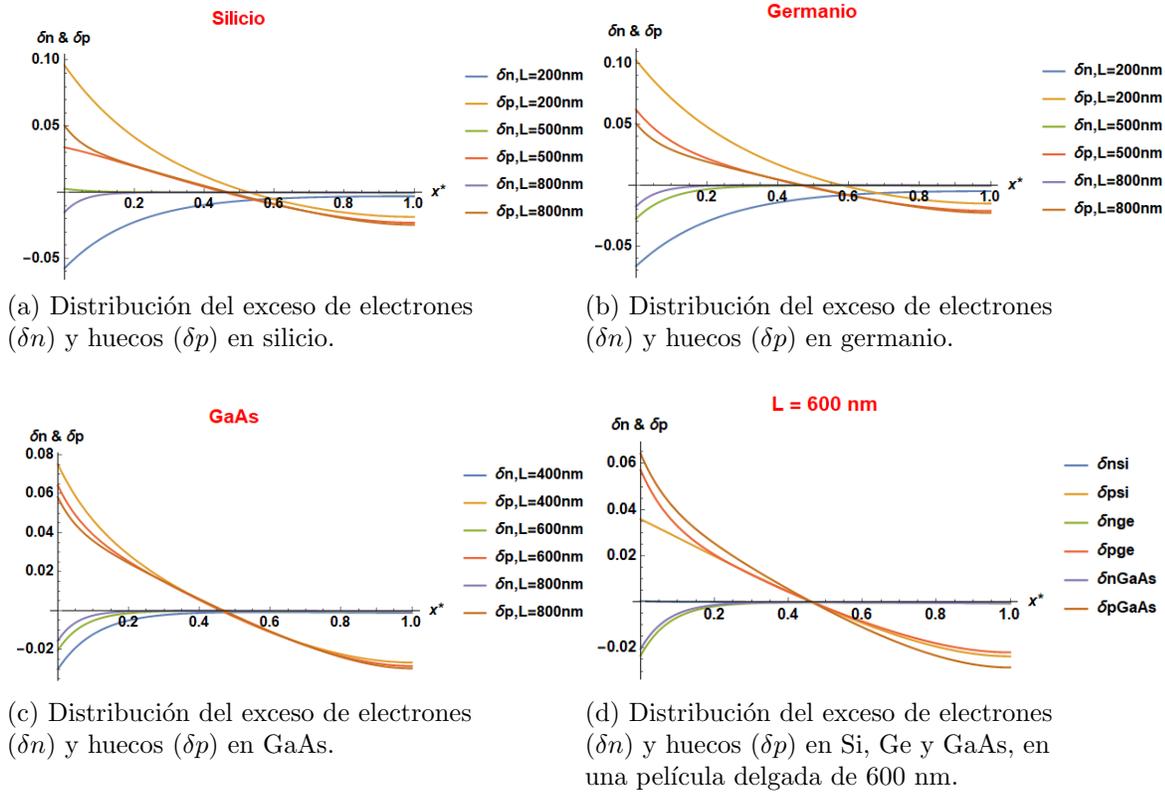


Figura 7.5: Distribución (adimensional) estacionaria en condiciones no isotérmicas de la concentración del exceso de electrones (δn) y huecos (δp) en películas delgadas de distintos grosores L de silicio, germanio y arseniuro de galio con dopamiento homogéneo.

de todas las películas aquí estudiadas (es por esto que se prefirió no agregar más gráficas).

En resumen de este capítulo, la adimensionalización de las ecuaciones de transporte linealizadas ha permitido hacer un análisis de orden lo cual a su vez a ayudado a reducir tales ecuaciones facilitando la obtención de soluciones analíticas. Se ha tenido cuidado con las escalas consideradas para el sistema debido a que las ecuaciones de este trabajo describen un transporte de tipo difusivo (no pueden describir comportamientos balísticos ni ondulatorios). Se presentaron y usaron coeficientes de transporte dependientes de la escala (es decir, del grosor de las películas), observando que su efecto sobre los perfiles tanto en el potencial, la temperatura y las

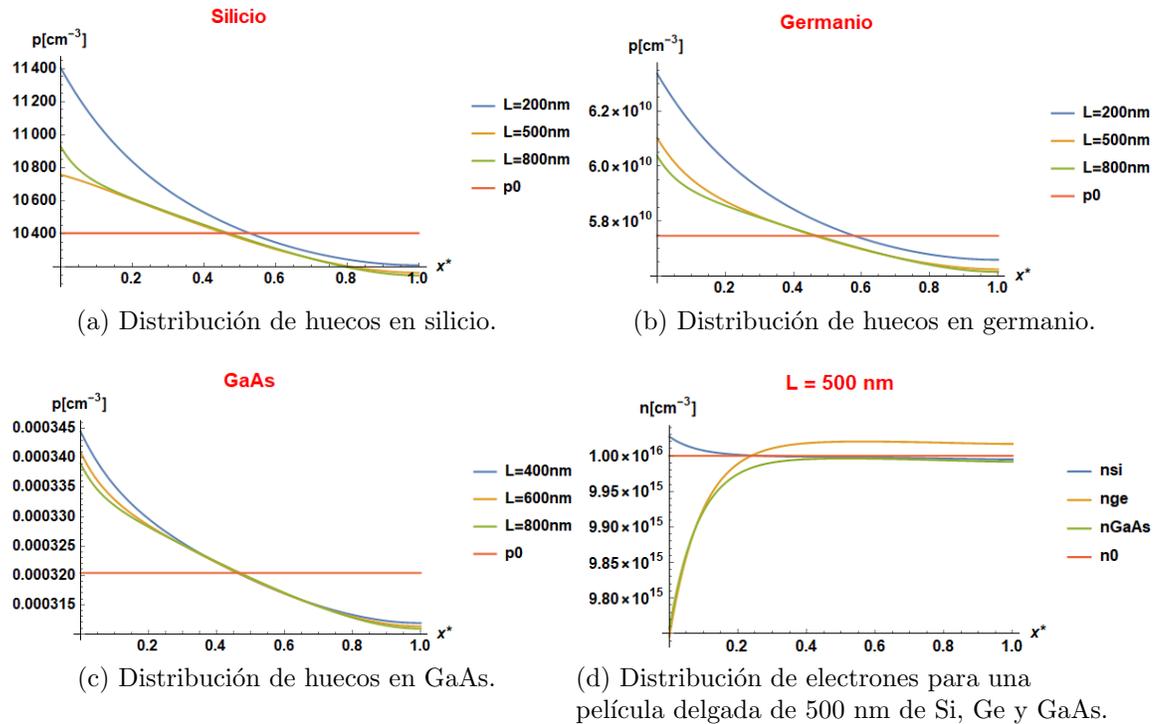


Figura 7.6: Distribución estacionaria en condiciones no isotérmicas de electrones (n) y huecos (p) en películas delgadas de distintos grosores L de silicio, germanio y arseniuro de galio con dopamiento homogéneo.

distribuciones de carga, provoca una leve variación de ellos, situación completamente razonable considerando que los coeficientes de transporte dependientes de la escala a pesar de presentar cambios desde la nanoescala (10^{-9} m) hasta la microescala (10^{-6} m), los cambios realmente más significativos de estos coeficientes suceden de 10^{-9} m a 10^{-7} m. Un aspecto importante en el estudio de las películas delgadas es que se considera la presencia de luz en un lado de las películas con el propósito de elevar la temperatura y crear una diferencia de temperatura en las fronteras de aproximadamente 5 K, y un resultado muy importante que logra reproducirse con nuestros resultados, es el conocido incremento del coeficiente de Seebeck a medida que disminuye la escala. Se finaliza este resumen resaltando un resultado también de suma importancia de este capítulo, esto es que no solo se logra estudiar en conjunto el transporte de carga y energía en películas delgadas semiconductoras de distintas escalas (presentando incluso soluciones analíticas), sino que además también se ob-

tienen perfiles estacionarios de la temperatura, el potencial y las distribuciones de carga, a conocimiento de los responsables de este trabajo, esto es algo que no ha sido previamente reportado en conjunto en la literatura. En particular los perfiles de las distribuciones de carga es algo que suele ignorarse y se prefiere el estudio del comportamiento del flujo de carga total, sin embargo, esto imposibilita conocer la dinámica de generación y recombinación de electrones y huecos con mejor precisión, y estos mecanismos son precisamente uno de los elementos de mayor importancia en la investigación científica y desarrollo tecnológico en algunos materiales como lo son las perovskitas [17] - [21].

Capítulo 8

Conclusiones

Este trabajo termina con este apartado, en el cual se pretende de forma breve y concisa, establecer las conclusiones que se pueden derivar a partir de todo lo presentado en los capítulos anteriores.

Desde el marco de la termodinámica irreversible lineal, se ha establecido un modelo para el estudio del transporte de carga y energía en semiconductores, teniendo en cuenta en las ecuaciones fundamentales fenómenos como la generación y recombinación de pares electrón-hueco, la incidencia de luz en el material y los intercambios de energía entre los componentes del sistema debido a sus interacciones. También se establecieron las ecuaciones constitutivas para los flujos y se mostró que estas se reducen sin problemas a las ampliamente conocidas ecuaciones de arrastre-difusión para condiciones isotérmicas.

Se presentó un análisis sobre el peso de los coeficientes en los términos de las ecuaciones constitutivas para el flujo de electrones, huecos y calor, así como algunas observaciones importantes que se deben considerar al sacar conclusiones sobre los términos presentes en dichas ecuaciones. Se mostró la consistencia del balance de la generación y recombinación de pares con la segunda ley de la termodinámica, es decir, que la producción de entropía asociada a estos mecanismos sea positiva, además, se discutió el papel que juega la luz en la ecuación de balance para la densidad de entropía.

Se obtuvieron las ecuaciones no-lineales de transporte de carga y energía, así como las ecuaciones linealizadas a las que conducen. Se analizó las diferencias en-

tre la ecuación de continuidad y la ecuación ambipolar, además, aquí el modelo de transporte de carga ambipolar no lineal fue extendido a condiciones no isotérmica, señalando el efecto que tales condiciones tienen sobre el término difusivo de carga, los cuales desaparecen en condiciones isotérmicas, condiciones en las que la ecuación ambipolar no lineal se reduce a la forma en que típicamente es presentada en la literatura [3], [10], [14]. También fue obtenida la expresión para el campo eléctrico en el caso no lineal y condiciones no isotérmicas para el modelo ambipolar, así como la correspondiente ecuación de balance de energía para este modelo, recalcando el contexto en el que estas ecuaciones se vuelven particularmente importantes. Todo esto es de especial relevancia ya que no ha sido presentado previamente en la literatura.

También se presentó un análisis sobre el efecto de adimensionalizar ecuaciones, en particular, las ecuaciones constitutivas linealizadas, resaltando algunos aspectos importantes con los que se debe tener cuidado al obtener conclusiones de las ecuaciones obtenidas, siendo el más importante lo relacionado a valores numéricos a emplear en las condiciones de frontera y lo esperado a obtener en los resultados. Este aspecto generalmente tiene poca relevancia en la literatura, lo cual es un error porque también típicamente conduce a confusiones y errores tanto en la descripción de ecuaciones y resultados, como en las conclusiones.

Se empleó la ecuación ambipolar para condiciones isotérmicas, campo eléctrico pequeño, dopamiento no uniforme y tiempo de recombinación dependiente de la posición en consistencia con el dopamiento no uniforme mencionado. En esta aplicación se mostró que la forma que adopta la ecuación ambipolar es distinta según las consideraciones físicas sobre el valor numérico permitido para la concentración del exceso de portadores de carga. En los resultados obtenidos se observó la posibilidad de la existencia de un fenómeno análogo a la rectificación térmica pero para el caso de transporte de carga, es decir, los resultados parecen sugerir que dadas determinadas condiciones de frontera que dan lugar a determinado flujo de carga, la sola inversión de las condiciones de frontera, no dan lugar al mismo flujo de carga antes obtenido. Este resultado además de ser algo novedoso para la literatura, también podría ser de gran interés sobre todo para el desarrollo de nuevas tecnologías electrónicas.

Se estudió el transporte de carga y energía en películas delgadas semiconductoras tipo n (dopadas homogéneamente) de distintas escalas de silicio, germanio y arse-

niuro de galio. En las ecuaciones mencionadas se usaron coeficientes de transporte dependientes de la escala y se consideró la presencia de luz en un lado de las películas con el propósito de elevar la temperatura de esa frontera respecto a la otra. Aquí se obtuvieron dos resultados importantes, por un lado logran obtenerse perfiles estacionarios de la temperatura, el potencial y las distribuciones de carga, y por otro lado, logra reproducirse el importante y conocido fenómeno del incremento en el valor del coeficiente de Seebeck a medida que disminuye la escala del sistema, tal incremento de este parámetro cobra especial relevancia al recordar que forma parte de la definición de la figura de mérito $ZT = (\sigma S^2 T) / \kappa$, expresión que da información sobre la eficiencia de un dispositivo termoeléctrico. El estudio en conjunto del transporte de carga y energía para películas delgadas y la obtención de los perfiles mencionados, resulta importante ya que esto es algo que no ha sido reportado previamente en conjunto en la literatura.

En resumen, se establecen las ecuaciones no lineales y lineales de transporte de carga y energía, extendiendo los modelos no lineales de transporte y transporte ambipolar a descripciones no isotérmicas, mostrando que pueden reducirse a la forma en la que típicamente tales ecuaciones son presentadas en la literatura. Se exploran aplicaciones de ellas incluso presentando soluciones analíticas y se obtienen resultados que no se encuentran actualmente en la literatura como el de un posible fenómeno de rectificación del flujo de carga (análogo al conocido fenómeno de rectificación del flujo de calor), y la forma de los perfiles de temperatura, potencial y distribuciones de carga en películas delgadas semiconductoras de distintas escalas, en presencia de iluminación y considerando coeficientes de transporte también dependientes de la escala, respetando el alcance descriptivo (difusivo) de las ecuaciones aquí presentadas.

Apéndice A

Apéndice

En este apéndice se muestra el procedimiento mediante el cual se obtiene la ecuación de balance para la densidad de entropía.

Primero se define la densidad total de entropía como $s = s_n + s_p + s_L$, entonces

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial s_n}{\partial t} + \frac{\partial s_p}{\partial t} + \frac{\partial s_L}{\partial t}. \quad (\text{A.1})$$

Usando las relaciones de Gibbs dadas por las ecuaciones (4.8) - (4.10), se obtiene

$$\frac{\partial s_n}{\partial t} = \frac{1}{T_n} \frac{\partial u_n}{\partial t} - \frac{E_{Fn}}{T_n} \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial s_p}{\partial t} = \frac{1}{T_p} \frac{\partial u_p}{\partial t} + \frac{E_{Fp}}{T_p} \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial s_L}{\partial t} = \frac{1}{T_L} \frac{\partial u_L}{\partial t}. \quad (\text{A.4})$$

Usando las ecuaciones (4.1), (4.2) y (4.5) - (4.7), , las ecuaciones anteriores conducen a

$$\frac{\partial s_n}{\partial t} = \frac{1}{T_n} (-\nabla \cdot \mathbf{J}_n^u + \mathcal{L}_n + \mathcal{P}_n) - \frac{E_{Fn}}{T_n} \left(-R + \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_n \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial s_p}{\partial t} = \frac{1}{T_p}(-\nabla \cdot \mathbf{J}_p^u + \mathcal{L}_p + \mathcal{P}_p) + \frac{E_{Fp}}{T_p} \left(-R - \frac{1}{q} \nabla \cdot \mathbf{J}_p \right) \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{\partial s_L}{\partial t} = \frac{1}{T_L}(-\nabla \cdot \mathbf{J}_L^u + \mathcal{L}_L + \mathcal{P}_L). \quad (\text{A.7})$$

Recordando que

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_i^u}{T} \right) = \mathbf{J}_i^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_i^u, \quad (\text{A.8})$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{E_{Fi} \mathbf{J}}{T} \right) = E_{Fi} \mathbf{J} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\mathbf{J}}{T} \cdot \nabla E_{Fi} + \frac{E_{Fi}}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (\text{A.9})$$

las ecuaciones (A.5) - (A.7) pueden reescribirse como

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_n}{\partial t} = & -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_n^u}{T_n} \right) + \mathbf{J}_n^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) + \frac{1}{T_n} (\mathcal{L}_n + \mathcal{P}_n) + \frac{E_{Fn}}{T_n} R - \\ & \frac{1}{q} \nabla \cdot \left(\frac{E_{Fn} \mathbf{J}_n}{T_n} \right) + \frac{E_{Fn} \mathbf{J}_n}{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) + \frac{\mathbf{J}_n}{q T_n} \cdot \nabla E_{Fn}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_p}{\partial t} = & -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_p^u}{T_p} \right) + \mathbf{J}_p^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) + \frac{1}{T_p} (\mathcal{L}_p + \mathcal{P}_p) - \frac{E_{Fp}}{T_p} R - \\ & \frac{1}{q} \nabla \cdot \left(\frac{E_{Fp} \mathbf{J}_p}{T_p} \right) + \frac{E_{Fp} \mathbf{J}_p}{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) + \frac{\mathbf{J}_p}{q T_p} \cdot \nabla E_{Fp}, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial s_L}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}_L^u}{T_L} \right) + \mathbf{J}_L^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_L} \right) + \frac{1}{T_L} (\mathcal{L}_L + \mathcal{P}_L). \quad (\text{A.12})$$

Sustituyendo (A.10) - (A.12) en (A.1), al reagrupar términos se obtiene

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{J}_L^u}{T_L} + \frac{1}{T_n} \left(\mathbf{J}_n^u + \frac{E_{Fn}}{q} \mathbf{J}_n \right) + \frac{1}{T_p} \left(\mathbf{J}_p^u + \frac{E_{Fp}}{q} \mathbf{J}_p \right) \right] = \\
& \left(\frac{\mathcal{L}_n}{T_n} + \frac{\mathcal{L}_p}{T_p} + \frac{\mathcal{L}_L}{T_L} \right) + \left(\frac{\mathcal{P}_n}{T_n} + \frac{\mathcal{P}_p}{T_p} + \frac{\mathcal{P}_L}{T_L} \right) + R \left(\frac{E_{Fn}}{T_n} - \frac{E_{Fp}}{T_p} \right) + \\
& \mathbf{J}_L^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_L} \right) + \left(\mathbf{J}_n^u + \frac{E_{Fn}}{q} \mathbf{J}_n \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) + \left(\mathbf{J}_p^u + \frac{E_{Fp}}{q} \mathbf{J}_p \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) + \\
& \frac{\mathbf{J}_n}{qT_n} \cdot \nabla E_{Fn} + \frac{\mathbf{J}_p}{qT_p} \cdot \nabla E_{Fp}. \tag{A.13}
\end{aligned}$$

Suponiendo condiciones de equilibrio térmico, es decir, $T_n = T_p = T_L = T$, y recordando que bajo esta condición se dijo (en el contenido de la tesis) que $\mathcal{L}_n + \mathcal{L}_p + \mathcal{L}_L = \mathcal{L} = 0$, la ecuación (A.13), puede simplificarse a la siguiente expresión

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\frac{1}{T} \left(\mathbf{J}_L^u + \mathbf{J}_n^u + \frac{E_{Fn}}{q} \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p^u + \frac{E_{Fp}}{q} \mathbf{J}_p \right) \right] = \frac{\mathcal{P}_n + \mathcal{P}_p + \mathcal{P}_L}{T} + \\
& R \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{T} \right) + \left(\mathbf{J}_L^u + \mathbf{J}_n^u + \frac{E_{Fn}}{q} \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p^u + \frac{E_{Fp}}{q} \mathbf{J}_p \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \\
& \frac{\mathbf{J}_n}{qT} \cdot \nabla E_{Fn} + \frac{\mathbf{J}_p}{qT} \cdot \nabla E_{Fp}. \tag{A.14}
\end{aligned}$$

Definiendo $\mathcal{P} = \mathcal{P}_n + \mathcal{P}_p + \mathcal{P}_L$, la ecuación (A.14) puede escribirse como

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = \frac{\mathcal{L}}{T} + \frac{\mathcal{P}}{T} + \sigma_s \tag{A.15}$$

donde

$$\sigma_s = R \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{T} \right) + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\mathbf{J}_n}{qT} \cdot \nabla E_{Fn} + \frac{\mathbf{J}_p}{qT} \cdot \nabla E_{Fp}, \tag{A.16}$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T} \tag{A.17}$$

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_L^u + \mathbf{J}_n^u + \frac{E_{Fn}}{q} \mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p^u + \frac{E_{Fp}}{q} \mathbf{J}_p. \tag{A.18}$$

La ecuación (A.15) era el objetivo de este apéndice, esta es la ecuación para la densidad de entropía total que se deriva para las consideraciones tomadas en cuenta

en el modelo aquí presentado. A pesar de que $\mathcal{L} = 0$ en condiciones de equilibrio térmico, se ha preferido dejar su expresión en la ecuación de balance para la densidad de entropía total, debido a que particularmente esta ecuación es retomada en el capítulo 4 para dedicarle una sección completa a su discusión.

Bibliografía

- [1] W. Shockley. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors, *Bell System Technical Journal* 28(1949), 435-489.
- [2] W. Shockley and W. T. Read, Jr. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons, *Physical Review* 87, 835 (1952).
- [3] W. Van Roosbroeck. Theory of the Flow of Electrons and Holes in Germanium and Other Semiconductors, *Bell System Technical Journal* 29 (1953), 560–607.
- [4] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- [5] J.E. Parrott. Transport theory of semiconductor energy conversion, s. *Journal of Applied Physics* 53, 9105 (1982).
- [6] S. Selberherr, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer, 1984.
- [7] Gerhard K. Wachutka. Rigorous Thermodynamic Treatment of Heat Generation and Conduction in Semiconductor Device Modeling, *IEEE Transactions on Computer-Aided Design, Vol. 9, No. II*, November 1990.
- [8] P. T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors*, Cambridge University, 1984.
- [9] A. N. Ishaque, J. W. Howard, M. Becker, and R. C. Block. An extended ambipolar model: Formulation, analytical investigations, and application to photocurrent modeling, *Journal of Applied Physics* 69, 307 (1991).
- [10] S. R. in 't Hout. Quasineutrality in semiconductors, *Journal of Applied Physics* 79, 8435 (1996).

-
- [11] J.E. Parrott. Thermodynamic theory of transport processes in semiconductors, s. *IEEE Transactions on Electron Devices* 43 (1996), 809–826.
- [12] J. N. Chazalviel, *Coulomb Screening by Mobile Charges: Applications to Materials Science, Chemistry, and Biology*, Springer Science+Business Media New York 1999.
- [13] O. Muscato. The Onsager reciprocity principle as a check of consistency for semiconductor carrier transport models, *Physica A* 289 (2001), 422-458.
- [14] D. A. Naemen, *Semiconductor physics and devices basic principles*, McGraw-Hill, 2001.
- [15] I. N. Volovichev and Yu. G. Gurevich. Generation-Recombination Processes in Semiconductors, *Semiconductors*, Vol. 35, No. 3, 2001, pp. 306–315.
- [16] O. Y. Titov, J. Giraldo, and Y. G. Gurevich. Boundary conditions in an electric current contact, *Applied Physics Letters* 80, 3108 (2002).
- [17] G.J.. A. H. Wetzelaer, M. Scheepers, A. M. Sempere, C. Momblona, J. Ávila, and H. J. Bolink. Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells, *Advanced Material* (2015) 1837-1841.
- [18] J. Chen and N. G. Park. Causes and Solutions of Recombination in Perovskite Solar Cells, *Advanced Material* (2018) 1803019.
- [19] F. Staub, U. Rau, and T. Kirchartz. Statistics of the Auger Recombination of Electrons and Holes via Defect Levels in the Band Gap-Application to Lead-Halide Perovskites, *ACS Omega* (2018) 3, 8009.
- [20] C. M. Wolff, P. Caprioglio, M. Stolterfoht, and D. Neher. Nonradiative Recombination in Perovskite Solar Cells: The Role of Interfaces, *Advanced Material* (2019) 1902762.
- [21] D. Luo, R. Su, W. Zhang, Q. Gong and R. Zhu. Minimizing non-radiative recombination losses in perovskite solar cells, *Nature Reviews Materials* 5, pages 44–60 (2020).

- [22] Z. Zhang and J. T. Yates, Jr. Band Bending in Semiconductors: Chemical and Physical Consequences at Surfaces and Interfaces. *Chemical Reviews* (2012), 112, 10, 5520–5551.
- [23] Y. G. Gurevich, J. E. V. Pérez, G. E. López, I. N. Volovichev, and O. Y. Titov. Transport of nonequilibrium carriers in bipolar semiconductors, *Journal of Applied Physics* 101, 023705 (2007).
- [24] Y. G. Gurevich and I. Lashkevych. Sources of Fluxes of Energy, Heat, and Diffusion Heat in a Bipolar Semiconductor: Influence of Nonequilibrium Charge Carriers, *Int. J Thermophys* (2013) 34:341-349.
- [25] J. W. Yoon, Y. G. Kim, I. W. Choi, J. H. Sung, H. W. Lee, S. K. Lee, and C. H. Nam, Realization of laser intensity over 1023 W/cm², *Optica* 8, 630-635 (2021).
- [26] G. Grosso and G. P. Parravicini, *Solid State Physics*, Elsevier Ltd 2014.
- [27] I. N. Volovichev and Yu. G. Gurevich. Mechanisms of charge carriers nonequilibrium in transport processes in bipolar semiconductors, *Current Applied Physics* Vol. 16, Issue 2, February 2016, Pages 191-196.
- [28] I. Ch. Ballardo Rodriguez, B. El Filali, O. Yu. Titov Yu. G. Gurevich. Influence of Thermal Nonequilibrium on Recombination, Space Charge, and Transport Phenomena in Bipolar Semiconductors, *International Journal of Thermophysics* (2020) 41:65.
- [29] O. Yu. Titov, B. El Filali and Yuri G.Gurevich. Two unusual aspects of thermoelectric transport, *Thermal Science and Engineering Progress Volume 26*, 1 December 2021, 101112.
- [30] H. L. Wells. Über die cäsium-und kalium-bleihalogenide, *Chemie* (1893) 3, 195.
- [31] S. T. Hwang. Ambiguity and Non-uniqueness in Nonequilibrium Thermodynamics, *Korean Journal Chemical Engineering* 22, 133-141 (2005).

-
- [32] M. D. Losego, M. E. Grady, N. R. Sottos, D. G. Cahill¹ and P. V. Braun. Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces, *Nature Materials* (2012) 11(6), 502-506.
- [33] F.X. Alvarez and D. Jou, Memory and nonlocal effects in heat transport: from diffusive to ballistic regimes, *Applied Physics Letters* 90 1-3 (2007).
- [34] D. Jou, J. C. Vázquez and G. Lebon *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer (2010).
- [35] F.X. Alvarez, J. A. Quintana, D. Jou, and J. R. Viejo, J. Analytical expression for thermal conductivity of superlattices, *Journal Applied Physics* 107 084303 (8 pp) (2010).
- [36] A. Figueroa and F. Vázquez, Optimal performance and entropy generation transition from micro to nanoscaled thermoelectric layers, *International Journal Mass Transfer* 71, 724-731 (2014).
- [37] Machrafi, An extended thermodynamic model for size-dependent thermoelectric properties at nanometric scales: Application to nanofilms, nanocomposites and thin nanocomposite films, *Applied Mathematical Modelling* 40, 2143-2160 (2016).
- [38] A. Sellito, V. A. Cimelli and D. Jou, *Mesosopic Theories of Heat Transport in Nanosystems*, Springer International Publishing (2016).
- [39] E. Yin, Q. Li and Yimin Xuan. Effect of non-uniform illumination on performance of solar thermoelectric generators, *Frontiers in Energy*, 12, pages 239–248 (2018).
- [40] A.S. Ibrahim, K.V. Alex, M.B. Latha, K. Kamakshi, S. Sathish, J.P.B. Silva and K.C. Sekhar, "Effect of the thickness on the photocatalytic and the photocurrent properties of ZnO flms deposited by spray pyrolysis", *Discov. Mater.* 2, 10 (2022)
- [41] S. B. Mansoor and B. S. Yilbas. Laser Short-Pulse Heating: Influence of Spatial Distribution of Absorption Coefficient on Temperature Field in Silicon Film, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, Vol. 7, No. 2, (2012).

-
- [42] B. S. Yilbas, A. Y. Al-Dweik and S. B. Mansoor. Analytical solution for phonon transport across thin films, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 38 377-390 (2013).
- [43] J. P. Freedman, J. H. Leach, E. A. Preble, Z. Sitar, R. F. Davis and J. A. Malen. Universal phonon mean free path spectra in crystalline semiconductors at high temperature, *Scientific Reports*, 3:2963 (2013).
- [44] A. T. Ramu, N. I. Halazsynski, J. D. Peters, C. D. Meinhart and J. E. Bowers. An electrical probe of the phonon mean-free path spectrum, *Scientific Reports*, 6, 33571 (2016).
- [45] O. Bourgeois, D. Tainoff, A. Tavakoli, Y. Liu, C. Blanc, M. Boukhari. A. Barski and E. Hadji. Reduction of phonon mean free path: From low-temperature physics to room temperature applications in thermoelectricity, *Comptes Rendus Physique* (2016).
- [46] T. J. Bright and Z. M. Zhang. Entropy Generation in Thin Films Evaluated From Phonon Radiative Transport, *Journal of Heat Transfer*, 132(10), 101301 (2010).
- [47] H. Werheit, U. Kuhlmann, B. Herstell and W. Winkelbauer. Reliable measurement of Seebeck coefficient in semiconductors, *Journal of Physics: Conference Series* 176 012037 (2009) .



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Cuernavaca, Mor., a 27 de noviembre de 2023

DRA. LINA ANDREA RIVILLAS ACEVEDO
COORDINADORA DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: **Estudio termodinámico de los procesos de transporte en semiconductores: cuasineutralidad, rectificación del flujo de carga y efectos de escala**, que presenta el alumno **Víctor Hernández García (10021249)** para obtener el título de **Doctor en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Rolando Pérez Álvarez CINC-UAEM	APROBADO	
Dr. Marco Antonio Rivera Islas CINC-UAEM	APROBADO	
Dr. Joaquín Escalona Segura CINC-UAEM	APROBADO	
Dr. Mariano López de Haro IER-UNAM	APROBADO	
Dr. Jesús Antonio del Río Portilla IER-UNAM	APROBADO	
Dr. Raúl Salgado García CINC-UAEM	APROBADO	
Dr. Federico Vázquez Hurtado CINC-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

RAUL SALGADO GARCIA | Fecha:2023-11-27 09:40:15 | Firmante

hN2ZDIgRuU+qmMcmSyUrc6wEyzEA27I7jC171Hi2GaFrias5fQM33ZDjoTppq8xnc9OtGcKy1u97cDKRl/beNP9Kcf0zvyXDH8hxU1q5b+8ul6p0N+Pi0GJzMwaqzQQ2VpV0WStF265wclUo670WxcYmYn3ZA4LR1FYxzPFx6PWSiBFIG80ynVok1RqflzkIR17yB2Ri+OgBhWwAyDguqfstHiHY6N1X6VfA/KEdL1zeP36j/L2UclUCB11bzbIY1MdMWUxwLUatTtqPVC TCx0pSq/yqgFQdLJg6IMzrrHvjITtq4QY5B076cS8fYkt9vCkBvb4YQzHDHhndadQykg==

JESÚS ANTONIO DEL RIO PORTILLA | Fecha:2023-11-27 10:13:57 | Firmante

OBEBawVCANWbpcE/B/KVgXd54lwszwbMCGN+hMbHRMXW3QMmlGDIA1ggavoRo5SLYoMX1Jx85eOjtPq3T2Z+DqGz8GO8qngaiYG7YMP4vahBXOVFqa9aV7LBvd1tthjQSp5mQVtW+9fAc4SCEc2uHaKQOOSNpuYABUt+4eGYYiPAJfJz0FWx7CNGLVwDrz2MqyUUkt5Z9QIPVGS8dONq7nPoVs4V1AOVCttkbikHq5OePMBHun6XhZTYITWq6FEW5xwO/Cel8cs+86Dg5FHxIcJ5nXntrzcGyUFxS2kXK9pPglOXZOBvaV85flZCP2gWG7NBusOIMKLyAwwbpyE1HVQ==

FEDERICO VAZQUEZ HURTADO | Fecha:2023-11-27 14:07:05 | Firmante

EUy6nY2d6Vij1rW0xmdmOhMa2ph/X69OHaljpYxIPdZ/qTtsviMgXrXn8Z7tMnsDxxdRHyB/gYFiZml2BPVKQAU+bBj7cUuzC4xJjxU6jUq0WB8O/PWLEXC6tyufjQNCaciv7/dc82uPTPE/eHdbBiWAwf2SXiOjXh6+Qi7mxZlZ8JAX/QStv+sSocxWDLXmYqx5fswtcC6OIL3akX0cCZ3STscav6JamsAKtUO9nPJMLLeHZtpLF/zAlJyz0kD6R7a3Q6HIDVQ4oUgHDMQqh5B5lDvCoT9pusqL/imsByfzLL3Cd3t750XasRAGgSrZvMiOAvPDoa4pfDe1dwtUQ==

ROLANDO PEREZ ALVAREZ | Fecha:2023-11-27 14:08:44 | Firmante

Q5n5CLdm6tE1DN2hLspG9Ldk8L5R2S14wQlt+Ebaos1Xfu7pglNbxQTPNEWa7it/WQBuaH8Wz2t5MAz6K0Od/LbiAXdr4Y/foGNJB31H8TuvzEO4corqh1iymnwUSMRhfaCK/aYQ+uML36E+oJBhwnMYVxFL+29qVkd8JZQqxmFrFLOwaaDsM0bXh9PRrlGmrxDARDV1SQnCKb7pjuOl/zKJTjaQ3YycFD4t66vks3ON4leFbHd7IRbAFWrlC5+EOAu7KxPrNhmBXklwJF57Sv4Ina2DZZUdJg1yfAD0o6czm5IAyoPRTxpGlByKAPKXrvy7Gr0CvZ6L2oww==

JOAQUIN ESCALONA SEGURA | Fecha:2023-11-27 16:47:44 | Firmante

iMRO0ocz7IYBMBQutOZtJlrjTO8YeA7Jy4linBuaF7qBaZpGILGqgeZCL1laG7/QBI8kvkEdv9hvJpPZ2jY5iv1ZgoRqM9mcG3MaMAWiiHgi2m2V1BV/8itAb8dswO8BxexPKJL56r58qHVQOo+N3dOrgveYfw+livWXqaipnt/gG7MOCjaiKBsmg2eufGxj2N0Decg3dWPHJ8RjXZGwC9wWxrrTmzUIBK2IJSmW2TJmmODAnaO8VvoP/grSxxj1T8pvZ4kt7D/eBIX88MHnqhy9vs0Ccw+EuNg06xJ8WrsYewrHjH86C1t08bljDiQPMt6paTCOIP3eHttU5A==

MARCO ANTONIO RIVERA ISLAS | Fecha:2023-11-27 17:31:50 | Firmante

QwoxzZBdlNwxs/14Lq98IV2AfM+pwoC/DQ0uQwa3BqgDzNfrmJqDhNR4QFG79r9OUqjt5wFwu383aQZhhCt2zZqdxR/j9v5Uxi9Ggc1Cl28dXCPIpQ67CeYP5pM3Uc+br4U05kpKjnQV5fkHnOV+wYINNG5a6/wEd3t8K79ovNSnViofUaFvKzuKmnF1oXTKrafrEIS0HI/7HX8i0X8U0G3kYR/QRVPRVsvKQZln8M6x9Vf8a5idhLHMRqcv55arLnQg3EztoqTMzLDVChbOJCSchVdEH6hoQOZr43znjOR4uN7W2X001hxg+i5q9j2kPFwCxWmq/TX05zao6gA==

MARIANO LÓPEZ DE HARO | Fecha:2023-11-28 10:15:28 | Firmante

m9eVVsPTOWNrFq43w6VQOwzybaNa9udztQNsYtxJhk3857/0cbtKdRiQHFSnkXNoeKkvGM0VuYujftcaMHGBGJwGa1/1Fba+P6KSsK/HG8gUKrgev/Dk/6QNcjUkO9a2GxpoNxb3v3CNRYMRakZVX8ROHn1cjr9kknjceEPqfAIUYnOLeL9SNY52q4GcD8+Rqmpff4yD8K78sWZKb3V9HTfzKSB5cFAxgrKpMNT0HCh2m5Fz3e8Jdx+Z2JsXMMsYWg86TYnqNhWc0CdLScayBcgycnWvQFBAsxf9Cov2wT70vIYKkTmE22hWvnyhN9XP/04a3jMMOJFXJwzPQ==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



kZP4RXfdm

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/bP1bI68lf0p6dbhw1JXe78MKiW2MkyGr>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023