



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS

“Fenómenos de transporte en semiconductores bajo
incidencia de luz”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

VÍCTOR HERNÁNDEZ GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. FEDERICO VÁZQUEZ HURTADO

SINODALES:

DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO

DR. MIGUEL EDUARDO MORA RAMOS

DR. JESÚS ANTONIO DEL RÍO

DR. ALDO FIGUEROA LARA

Agradecimientos

Este trabajo definitivamente no podría haberse hecho sin el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACYT**. Es por esto que se agradece profundamente, el apoyo recibido a través de la beca de maestría.

A pesar de que esta tesis no aborda cuestiones experimentales, el espacio al que se tuvo acceso para realizar este trabajo fue el laboratorio de medios continuos del Centro de Investigación en Ciencias, CInC, de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, UAEM. Por lo cual, se agradece la hospitalidad de los investigadores, Dr. Federico Vázquez Hurtado y el Dr. Aldo Figueroa Lara, responsables de dicho laboratorio.

Este trabajo se logra concluir gracias a las valiosas aportaciones hechas por los sinodales: Dr. Mariano López Haro, Dr. Miguel Eduardo Mora Ramos, Dr. Jesús Antonio del Río y el Dr. Aldo Figueroa Lara, así como al director de tesis, Dr. Federico Vázquez Hurtado. A todos ellos se les agradece profundamente, las observaciones hechas y el tiempo que dieron para discutir este trabajo.

Sin duda, desarrollar cualquier trabajo requiere esfuerzo, tiempo de dedicación y mucha paciencia, pero también son importantes los momentos en los que uno puede relajarse y despejar la mente, reír, pasar un buen momento y tener grandes experiencias. Cualquier trabajo pasa a través de varias etapas, como las mencionadas, muchas de esas etapas para quien esto escribe, estuvieron acompañadas por la familia y amigos, por lo cual, se expresa un cálido agradecimiento a todos ellos que han sabido compartir su tiempo, su punto de vista y sus conocimientos.

Con gran cariño se agradece a la persona que ha decidido acompañar a quien esto escribe en años recientes, la cual ha ofrecido todo su apoyo, confianza y ha traído mucha paz y orden a esta vida, mi pareja, Benita Turijan Clara, gracias por tanto apoyo.

Finalmente, se agradece de manera importante a quien siempre ha sabido aconsejar, apoyar y motivar a quien esto escribe, para continuar con una formación académica y más aún, para

lidar con los problemas que van surgiendo en la vida, una persona de bondad excesiva y de sabias palabras, mi madre, María Anita García Vargas, de verdad muchas gracias por ofrecer seguramente más de lo que uno merece, gracias por creer en uno, gracias por darlo todo.

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Motivación	3
1.2. Presentación	4
2. Materiales semiconductores	5
2.1. Introducción	5
2.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	5
2.3. Distribución de Fermi-Dirac	8
2.4. Concentraciones de equilibrio	13
3. Procesos de generación y recombinación	17
3.1. Introducción	17
3.2. Portadores de carga fuera de equilibrio	17
3.3. Mecanismo de G/R óptico (por fotones)	19
3.4. Mecanismo de G/R térmico (por fonones) o de Shockley-Read-Hall (SRH)	21
3.5. Mecanismo de G/R de Auger o tres partículas	25
3.6. Mecanismo de ionización por impacto	27
4. Interacción de la luz y la materia	29
4.1. Introducción	29
4.2. Absorción, esparcimiento (scattering) y dispersión (dispersion)	29
4.3. Parámetros característicos	30

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	1
5. Modelo para el estudio de fenómenos de transporte en semiconductores	35
5.1. Introducción	35
5.2. Hipótesis de la Termodinámica Irreversible Lineal	35
5.3. Modelo para el estudio de fenómenos de transporte	37
6. Mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco y su consistencia termodinámica	49
6.1. Introducción	49
6.2. Mecanismos de generación y recombinación en el modelo	49
7. Discusión y Conclusiones	57
Bibliografía	61

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

El papel que han jugado los materiales semiconductores en el desarrollo de nuevas tecnologías como celdas solares, baterías o microprocesadores (que son cada vez más pequeños y con mucha más potencia de cómputo), es sin duda uno de los más importantes del siglo XXI. Estas nuevas tecnologías han impactado profundamente a la sociedad, provocando cambios en su comportamiento y la forma en que interactúa, ya sea por la forma de comunicarse, por la facilidad para realizar ciertas tareas gracias a dispositivos tecnológicos o incluso por la manera de abordar algunos problemas mediante el uso de inteligencia artificial, la cual, cada vez tiene mayor presencia y aplicaciones en diversas áreas como: seguridad, movilidad (vehículos autónomos), entretenimiento, labores del hogar (IoT, internet de las cosas), salud, etc.

Las aplicaciones de los materiales semiconductores son una parte muy importante que en muchas ocasiones surgen como el resultado del trabajo de investigación en áreas como estado sólido, termodinámica, fenómenos de transporte, etc. Son sorprendentes las aplicaciones tan diversas que pueden tener estos materiales, pero también es sorprendente la cantidad de trabajos que se han hecho en los cuales se ha logrado identificar nuevas propiedades de los semiconductores, esto a pesar de que ya hay muchos estudios previos. Estos comentarios dejan claro que aún hay mucho camino por recorrer en el estudio, caracterización y aplicaciones de los materiales semiconductores. Todo esto es precisamente lo que motiva el presente trabajo, el deseo de poder aportar algo por pequeño que sea, en esta dirección.

1.2. Presentación

En esta tesis se analizan los mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco, que pueden ser integrados consistentemente en un modelo, que se construye en el marco de la termodinámica de los procesos irreversibles, para el estudio de los fenómenos de transporte en semiconductores bajo incidencia de luz. Es decir, se estudian los mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco, que integrados en el modelo que se presenta, puedan garantizar que la producción de entropía sea positiva.

Este trabajo, tiene principalmente como antecedente el trabajo hecho en [1]. El objetivo, como naturalmente debe ser, es tratar de dar un paso más allá de dicha investigación. Para lograr tal objetivo, en esta tesis se da una descripción más amplia sobre los procesos de generación y recombinación de pares electrón-hueco, se dan expresiones para tales mecanismos y se analizan con el propósito de integrarlos en el modelo presentado.

Esta tesis comienza dando una introducción a los materiales semiconductores y a varios conceptos que serán útiles en el desarrollo del trabajo. En el tercer capítulo se presentan los mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco y se dan las expresiones de las tasas de cada uno. En el cuarto capítulo se presenta el marco de la termodinámica de los procesos irreversibles a través de sus cuatro postulados y de un importante teorema, el teorema de Curie. Enseguida, se plantean las ecuaciones que formarán parte del modelo para el estudio de los fenómenos de transporte en semiconductores bajo de incidencia de luz. Así, el modelo tiene como soporte el marco de la termodinámica de procesos irreversibles.

En el quinto capítulo, se analizan las expresiones para las tasas de generación y recombinación de pares electrón-hueco, obtenidas en el tercer capítulo, con el propósito de integrarlas en el modelo planteado y que satisfagan que la producción de entropía debido a tales mecanismos, sea positiva.

Finalmente en el sexto capítulo se presenta una breve discusión de los resultados y las conclusiones de esta tesis.

Capítulo 2

Materiales semiconductores

2.1. Introducción

En este capítulo, se describirán los tipos de materiales semiconductores que existen y se darán algunas de sus características. También se darán algunas definiciones útiles para el desarrollo del trabajo.

2.2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Los materiales pueden clasificarse de muy diversas maneras. En particular, según sus propiedades eléctricas, los materiales se clasifican en tres grupos de acuerdo a su **conductividad: conductores, semiconductores y aislantes** o también conocidos como **dieléctricos**.

Los valores para la conductividad pueden variar drásticamente en un material tan sólo aumentando la temperatura, e incluso puede variar hasta en más de 25 órdenes de magnitud al pasar de materiales aislantes como el vidrio o los plásticos, a los materiales conductores, como el cobre o la plata.

Los semiconductores ocupan un lugar muy especial en el conjunto de materiales, y su comportamiento está entre el de los conductores y los aislantes, ya que los **semiconductores en estado puro** (los que están hechos de sólo un mismo tipo de átomo, de silicio por ejemplo), y a bajas temperaturas, presentan una conductividad relativamente baja, por lo que sus propiedades se asemejan a las de los aislantes. Sin embargo, la conductividad de estos materiales es una función creciente con la temperatura, de forma que los semiconductores a temperatura

ambiente, presentan una conductividad apreciable. Incluso a una temperatura dada, es posible variar casi a voluntad, la conductividad de los semiconductores, por medio de la introducción de ciertos átomos, que dentro del semiconductor puro, reciben el nombre de **impurezas**. La introducción de impurezas en un semiconductor recibe el nombre de **dopamiento** y el semiconductor que ha sido dopado recibe el nombre de **semiconductor extrínseco**.

Los semiconductores de silicio (Si) o germanio (Ge), son ampliamente usados en la electrónica y comparten ciertas características, en particular, una que resulta de interés es que el llenado de las capas electrónicas externas es idéntico en estos materiales, dejando cuatro electrones en la banda de valencia, los cuales son precisamente los que intervienen en la formación de **enlaces covalentes** (enlace entre átomos en los que comparten electrones entre ellos). Ahora, si por la acción de una perturbación cualquiera se rompe un enlace y un electrón se vuelve un **electrón libre** (electrón que no está ligado a un átomo), se formará un enlace no saturado y en ese lugar parecerá encontrarse una carga positiva, la cual recibe el nombre de **hueco**. **Un hueco es un enlace de valencia incompleto**. En conjunto, un semiconductor puro, permanece eléctricamente neutro, ya que para cada hueco (carga positiva) le corresponde un electrón (carga negativa). El semiconductor, en el que a causa de la ruptura de los enlaces de valencia se forma una cantidad igual de electrones libres y de enlaces incompletos, es decir, huecos, se le llama **semiconductor intrínseco**, dicho de otra forma, **un semiconductor puro es un semiconductor intrínseco**.

El dopamiento tiene como objetivo aumentar el número de portadores de carga libres en los materiales semiconductores. En general, existen dos tipos de dopamiento: el dopamiento tipo n y el dopamiento tipo p.

El **dopamiento tipo n** tiene el propósito de aumentar el número de electrones en el material. Esto se logra introduciendo átomos que tengan cinco electrones de valencia, por ejemplo fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb). Cuando átomos de alguno de estos elementos sustituyen a átomos de silicio en la red cristalina, este tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado, es decir, hay un electrón que “sobra” tal y como puede verse en la figura 2.1. El resultado de esto es la formación de electrones libres. En este dopamiento, considerando la “aparición” de electrones “extra”, claramente se puede hablar de **portadores mayoritarios**, dichos portadores de carga mayoritarios serán los responsables del transporte de corriente eléctrica en el semiconductor. Las impurezas en este tipo de dopamiento reciben el nombre

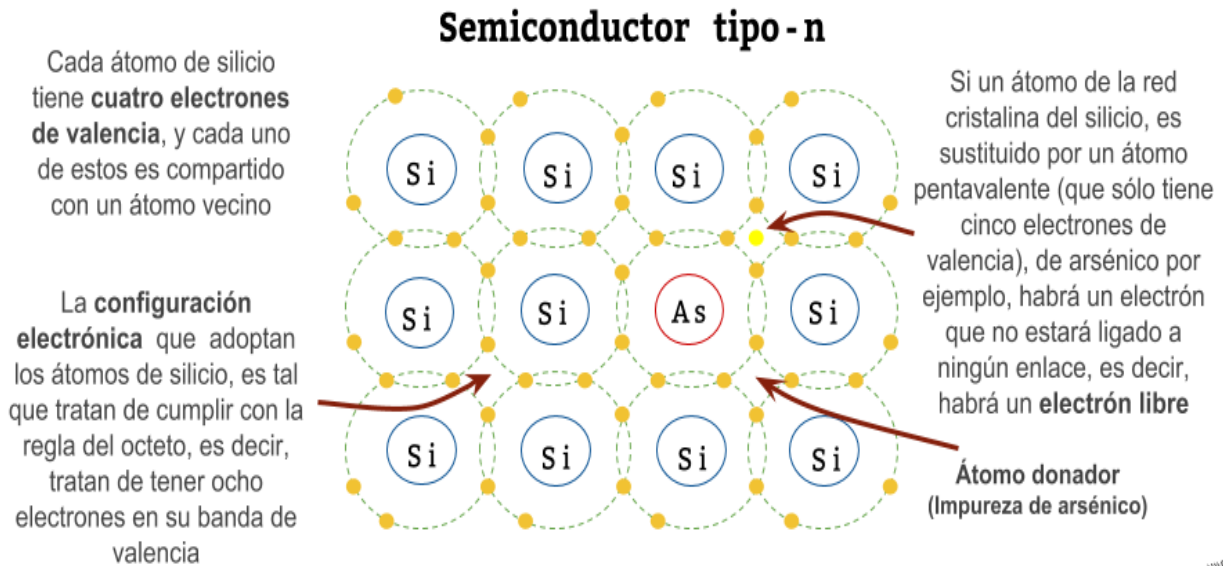


Figura 2.1: Semiconductor (extrínseco) de silicio dopado con arsénico (impurezas donadora).

de **donadores**, pues de cierta forma, “donan” un electrón a la red cristalina. En semiconductores tipo n, los electrones para la formación de una corriente, se pueden obtener de los átomos donadores o bien, los mismos electrones de la banda de valencia que pasan a la banda de conducción.

El **dopamiento tipo p**, tiene el propósito de aumentar el número de **huecos** en el material. El dopamiento tipo p se logra al introducir átomos que tengan tres electrones de valencia, por ejemplo aluminio (Al), galio (Ga), indio (In) o boro (B). Cuando uno de estos átomos sustituye a átomos de silicio en la red cristalina, tendrá tres enlaces covalentes y un enlace incompleto, es decir, un hueco, el cual estará disponible para poder ser ocupado por un electrón libre, tal y como se muestra en la figura 2.2. Las impurezas en este tipo de dopamiento reciben el nombre de **aceptores**, esto por su capacidad de “aceptar” un electrón libre. En los semiconductores tipo p, los huecos son los portadores de carga mayoritarios (los electrones serán los **portadores de carga minoritarios**) y responsables del transporte de corriente eléctrica. En semiconductores tipo p, los huecos para la formación de una corriente (que tendrá lugar en la banda de valencia), se pueden obtener cuando un electrón de la banda de valencia pasa al nivel de la impureza (átomo aceptor), o bien, cuando pasa a la banda de conducción, en ambos casos, el electrón tras el salto, deja un hueco.

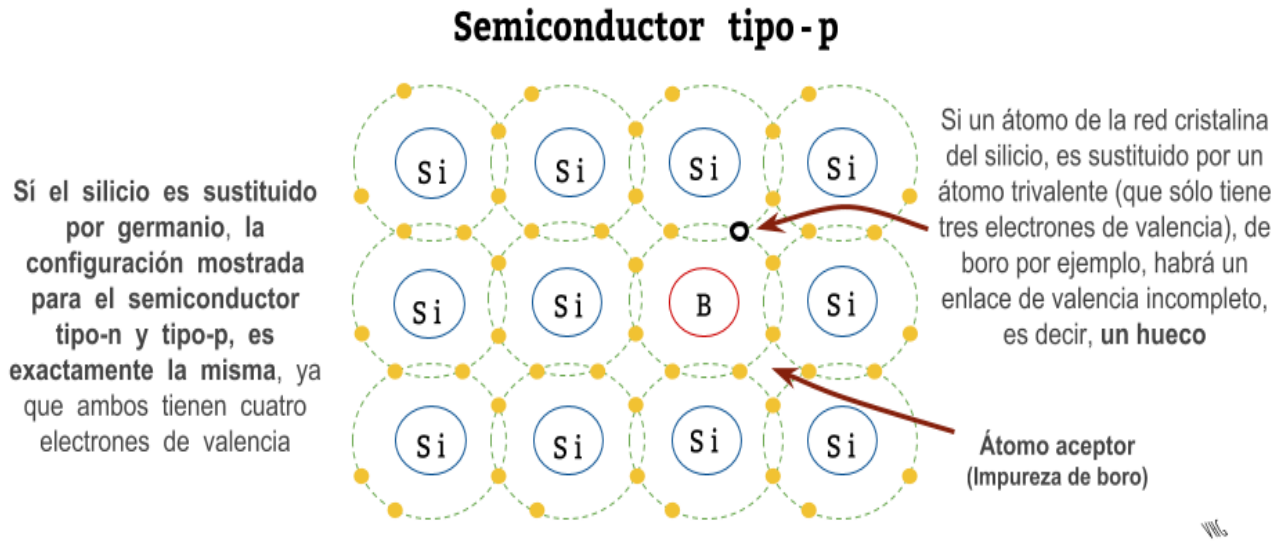


Figura 2.2: Semiconductor (extrínseco) de silicio dopado con boro (impureza aceptora).

2.3. Distribución de Fermi-Dirac

La introducción de impurezas en un semiconductor, tiene otros efectos que sólo aportar portadores de carga (electrones o huecos) al material. En un semiconductor tipo n, las impurezas donadoras introducidas, crean un nuevo nivel de energía E_d , situado debajo de la energía del fondo de la banda de conducción E_c , tal y como puede verse en la figura 2.3-A. En este caso, de acuerdo con Shalímová [2], el nivel de energía de Fermi es

$$E_F = E_c - \frac{E_c - E_d}{2} - \frac{k_b T}{2} \ln \left(\frac{\beta N_c}{N_d} \right) \quad (2.1)$$

donde β es el **factor (grado) de degeneración**, k_b es la **constante de Boltzmann** (1.3803 JK^{-1} ó 8.6173 eVK^{-1}) N_d es la **concentración de la impureza donadora (monovalente)** y N_c es la **densidad efectiva de estados en la banda de conducción** dada por

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_b T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (2.2)$$

donde

Nivel de energía asociado a impurezas donantes y aceptores,
y su correspondiente nivel de energía de Fermi

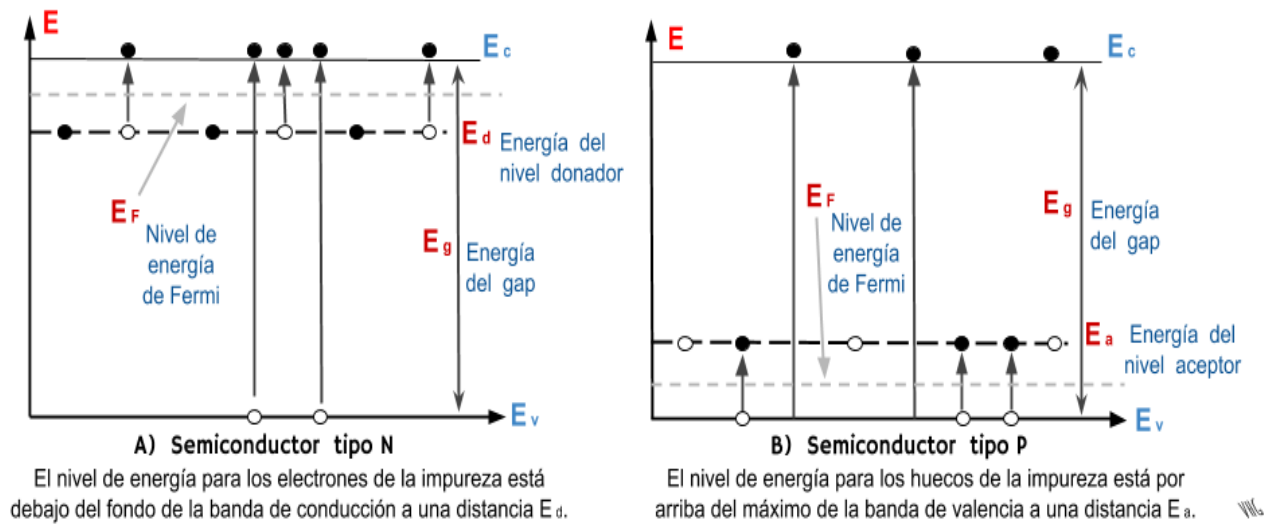


Figura 2.3: Posición de los niveles de energía E_d y E_a , y su correspondiente nivel de Fermi.

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E(k)/dk^2}, \quad (2.3)$$

es la **masa efectiva del electrón** en un cristal isótropo (material en el que sus propiedades físicas no dependen de la dirección en que son examinados). La masa efectiva (a diferencia de la masa del electrón libre) contiene los efectos del cristal sobre el movimiento del electrón.

Si en (2.1), $T \rightarrow 0$, el nivel de energía de Fermi en un semiconductor tipo n, se encuentra a la mitad del nivel de energía de la impureza donadora y el nivel de energía del fondo de la banda de conducción, tal y como puede verse en la figura 2.3-A).

Una situación similar se da en un semiconductor tipo p. La impureza aceptora introducida da lugar a un nuevo nivel de energía situado a una distancia E_a respecto a la energía de la parte superior de la banda de valencia E_v . En este caso, de acuerdo con Shalimova [2], el nivel de energía de Fermi es

$$E_F = \frac{E_v + E_a}{2} + \frac{k_b T}{2} \ln \left(\frac{\beta N_v}{N_a} \right), \quad (2.4)$$

donde N_a es la concentración de la impureza aceptora y N_v es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia, dada por

$$N_v(E) = 4\pi \left(\frac{2m_p^* k_b T}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}. \quad (2.5)$$

m_p^* es la masa efectiva de un hueco y está dada por (2.3). La diferencia entre la masa efectiva de un electron y la de un hueco, es que $E(k)$ es la dependencia del **vector de onda** k con la energía de la banda en la que se originan (electrones en la banda de conducción y huecos en la de valencia). Para una temperatura próxima a cero, **el nivel de energía de Fermi en un semiconductor tipo p, se encuentra a la mitad del nivel de energía de la parte superior de la banda de valencia y el nivel de energía de la impureza aceptora**, tal y como puede verse en la figura 2.3-B).

Es interesante observar que si $m_n^* = m_p^* = m$, donde m es la masa del electrón ($9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$), para $T = 300 \text{ K}$, $N_c = N_v = 2,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A 300 K , $N_c = 2,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para el Si y $N_c = 4,7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para el GaAs.

Los electrones son partículas de spin semientero (fermiones) y obedecen el **principio de exclusión de Pauli**, el cual, en términos sencillos, establece que **cualquier sistema físico que contenga dos o más electrones, es imposible que dos cualesquiera de ellos estén en el mismo estado físico de movimiento**, es decir, cada uno debe tener su propio vector de velocidad \vec{v} y un determinado estado de rotación interna sobre su eje (spin), cualquier otro electrón tendrá un vector de velocidad distinto, o bien, un distinto estado de rotación interna (spin), o ambas cosas distintas. **La probabilidad de que un electrón se encuentre en cierto estado de energía E, se calcula mediante la función de distribución de Fermi-Dirac** dada por

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_b T}} + 1}, \quad (2.6)$$

donde k_b , es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y E_F **es la energía de Fermi o potencial químico** para un sistema en equilibrio térmico. Como se mencionaba, la función de distribución de Fermi-Dirac caracteriza la probabilidad de que un estado (o nivel de energía) sea ocupado por un electrón. Se van a puntualizar algunas características sobre la distribución de Fermi que son interesantes y serán útiles:

- Para una temperatura muy próxima a cero grados Kelvin ($T \rightarrow 0 \text{ K}$), se tienen los siguientes dos casos:

- 1—) Si $E < E_F$, la función de distribución de Fermi valdrá 1. Esto quiere decir que todas las energías (estados) inferiores al nivel de Fermi, están ocupados (lo que a su vez significa que los estados superiores al nivel de Fermi, están desocupados).
- 2—) Si $E > E_F$, la función de distribución de Fermi valdrá 0. Esto quiere decir que todas las energías (o posibles estados de ocupación para electrones) superiores al nivel de Fermi, están desocupadas (esto a su vez quiere decir que los estados inferiores al nivel de Fermi, están ocupados). Puede verse que el punto anterior, junto con este, son consistentes (para el caso $T \rightarrow 0 K$).
- Obsérvese que para $E = E_F$, la función de distribución de Fermi, siempre vale $1/2$, independientemente del valor de la temperatura. Esto podría servir para darle una definición al nivel de energía de Fermi E_F , como, **el nivel de energía que ha de poseer una partícula, tal que su probabilidad de ocupación, sea $1/2$, a cualquier temperatura.** Otra definición para el nivel de Fermi dada por Davidov en [3] (página 151) es: **la energía por debajo de la cual todos los estados están ocupados por electrones, a la temperatura del cero absoluto, y por encima de la cual todos los estados están vacíos, se llama energía de Fermi.**
 - Si la diferencia de energías es constante, es decir, si $E - E_F = cte$, debe notarse entonces que, la probabilidad (es decir, $f(E)$) de encontrar a una partícula con energía E , aumenta conforme la temperatura absoluta T aumenta, esto incluso si la energía E , es mayor que la energía de Fermi E_F , esto no contradice a lo comentado en el primer punto (que estados superiores al nivel de Fermi están desocupados), pues en ese punto se trató del caso específico $T \rightarrow 0 K$. Es decir, lo que en este punto se trata de resaltar es que los estados (energías) superiores al nivel de Fermi, comienzan a tener cierta probabilidad de ser ocupados y tal probabilidad va aumentando, conforme aumenta T .
 - Supóngase que la temperatura es fija, entonces, ¿ puede aumentar la probabilidad ($f(E)$) de encontrar a una partícula con energía E ?. La respuesta es si. Se debe observar que dicha probabilidad se calcula (mide) respecto a una referencia, el nivel de energía de Fermi E_F ($E - E_F$), si la energía E , es fija (junto con la temperatura como se ha planteado en este punto), la probabilidad de hallar una partícula con energía E , puede aumentar si

la diferencia de energías disminuye, dicho de otra forma, tal probabilidad aumenta si la energía que se toma como referencia, es otra, específicamente una que esté más cerca del valor deseado de la energía (nivel de energía) E . Esta “nueva” referencia de energía o nivel de energía, recibe el nombre de **cuasi-potencial de Fermi**. Se hablará más sobre esto hasta el quinto capítulo.

- Para el caso en que $E - E_F \gg k_b T$, la función de distribución de Fermi, puede reducirse a la función de distribución de Boltzmann (ver ecuación (2.8)).

La probabilidad de que en el equilibrio térmico en el estado (nivel) de energía E , no haya un electrón, es decir, que sea ocupado por un hueco, es igual a

$$f_p(E) = 1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_b T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_F-E}{k_b T}} + 1}. \quad (2.7)$$

En consecuencia, la función de distribución para los huecos es análoga a la función de distribución para los electrones, si se cuenta la energía de los huecos desde el nivel de Fermi en sentido opuesto en comparación con el sentido de lectura de la energía para los electrones. **Los semiconductores, cuyos portadores de carga libres se describen por la función de Fermi-Dirac, se llaman semiconductores degenerados.**

Para los electrones que se encuentran en los estados de energía $E - E_F \gg k_b T$, normalmente es suficiente que $E - E_F > 3 k_b T$ (esta condición simplemente pide que el nivel de Fermi se encuentre debajo de E_c un par de $k_b T$ veces), la expresión para $f(E)$ toma la forma:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_b T}} + 1} \approx e^{-\frac{E-E_F}{k_b T}} = e^{\frac{E_F}{k_b T}} \cdot e^{-\frac{E}{k_b T}} = C e^{-\frac{E}{k_b T}}, \quad (2.8)$$

es decir, coincide con la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, la cual es válida para las partículas que obedecen leyes clásicas. **Si los portadores de carga de un semiconductor, obedecen a la estadística de Boltzmann, el semiconductor se llama no degenerado.**

2.4. Concentraciones de equilibrio

Ahora se está en condiciones de calcular la concentración de equilibrio para electrones y huecos. Se va a comenzar con la concentración de electrones \mathbf{n}_0 , la cual se puede obtener a través de

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f(E)N_c(E)dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}}{e^{\frac{E-E_F}{k_bT}} + 1} dE \quad (2.9)$$

Debe notarse que se integra desde el fondo de la banda de conducción, el límite superior puede tomarse de esa forma teniendo presente la fuerte dependencia de la función $f(E)$ respecto de la energía. Ahora, definimos las magnitudes adimensionales

$$\frac{E - E_c}{k_bT} = \eta_n \quad ; \quad \frac{E_F - E_c}{k_bT} = \eta, \quad (2.10)$$

η se conoce como **nivel de Fermi reducido**. Con (2.10) se puede reescribir (2.9) como

$$n_0 = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} (k_bT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\eta_n^{1/2}}{e^{\eta_n - \eta} + 1} d\eta_n = N_c F_{1/2}(\eta), \quad (2.11)$$

aquí

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\eta_n^{1/2}}{e^{\eta_n - \eta} + 1} d\eta_n, \quad (2.12)$$

es la **integral de Fermi de orden 1/2**. Esta integral no tiene solución analítica, por lo que para obtener una solución aproximada se puede utilizar algún método numérico o tratar casos muy particulares.

De manera similar se puede hallar la concentración de equilibrio de huecos p_0 en la banda de valencia, usando (2.7) y $N_v(E)$ por medio de

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} f_p(E)N_v(E)dE = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2}\right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}}{e^{\frac{E_F - E}{k_bT}} + 1} dE. \quad (2.13)$$

Aquí también debe notarse que el límite inferior puede tomarse de esa forma si se tiene en cuenta la fuerte dependencia de f_p respecto de la energía. Se pueden introducir las cantidades adimensionales

$$\frac{E_v - E}{k_bT} = \varepsilon_p \quad ; \quad \frac{E_c - E_v}{k_bT} = \varepsilon_i \quad ; \quad \frac{E_F - E}{k_bT} = \eta + \varepsilon_i + \varepsilon_p, \quad (2.14)$$

con esto, la expresión para la concentración de los huecos toma la forma

$$p_0 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_p^* k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_p^{1/2}}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} d\varepsilon_p = N_v F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i), \quad (2.15)$$

donde

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_p^{1/2}}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} d\varepsilon_p \quad (2.16)$$

es la **integral de Fermi para la banda de valencia**.

Para ilustrar cómo se puede conseguir una solución aproximada de la integral de Fermi de orden 1/2, se va a considerar un **semiconductor extrínseco no degenerado**, que como se ha dicho, obedece a la estadística de Boltzmann, esto significa para la integral de Fermi que

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\eta_n^{1/2}}{e^{\eta_n - \eta} + 1} d\eta_n \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \eta_n^{1/2} e^{\eta - \eta_n} d\eta_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^\eta \frac{\sqrt{\pi}}{2} = e^\eta \quad (2.17)$$

donde la integral de $\eta_n^{1/2} e^{\eta - \eta_n} d\eta_n$ claramente es la función $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$. Siguiendo un procedimiento similar para $F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i)$, se pueden calcular expresiones para la concentración de equilibrio de los electrones y los huecos, obteniendo respectivamente

$$n_0 = N_c F_{1/2}(\eta_n) = N_c e^\eta = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}, \quad (2.18)$$

$$p_0 = N_v F_{1/2}(\eta - \varepsilon_i) = N_v e^{-\eta - \varepsilon_i} = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}}. \quad (2.19)$$

En un semiconductor intrínseco, la concentración de electrones n_0 y huecos libres p_0 son iguales entre sí (esto se ha dado incluso como definición). Si para el semiconductor intrínseco se designa el nivel de Fermi reducido por η_i , y se redefine $\varepsilon_i = (E_v - E_c)/kT$, entonces se puede escribir

$$n_0 = p_0 = n_i = N_c e^{\eta_i} = N_v e^{-\eta_i - \varepsilon_i}. \quad (2.20)$$

Finalmente, se pueden expresar las concentraciones (2.18) y (2.19) para el semiconductor no degenerado usando la concentración intrínseca n_i

$$n_0 = n_i e^{\eta - \eta_i}; \quad p_0 = n_i e^{-\eta + \eta_i}. \quad (2.21)$$

De aquí se deduce que

$$n_0 p_0 = n_i^2, \quad (2.22)$$

esto significa que, **en un semiconductor extrínseco no degenerado el producto de las concentraciones de electrones y huecos libres en equilibrio térmico, es una magnitud constante, igual al cuadrado de la concentración de portadores en un semiconductor intrínseco n_i , a la temperatura dada.**

Capítulo 3

Procesos de generación y recombinación

3.1. Introducción

En este capítulo se discuten algunos mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco, tales como: el mecanismo óptico, el mecanismo térmico, el mecanismo de Auger y el de ionización por impacto. Se obtendrán expresiones matemáticas para los procesos que resultan de interés para el presente trabajo. La deducción matemática de las expresiones que se mostrarán y algunos comentarios sobre ellas y sobre los mecanismos que se van a discutir, siguen parcialmente la línea de discusión (exposición) de Selberherr [7] (página 103). El capítulo inicia con unos breves comentarios sobre los portadores de carga fuera de equilibrio. Para mayores detalles puede consultarse [2].

3.2. Portadores de carga fuera de equilibrio

Considérese un semiconductor extrínseco (con cierto tipo de dopamiento) en equilibrio termodinámico con el ambiente. Debido a la agitación térmica, los electrones transitan desde la impureza donadora a la banda de conducción. Para temperaturas bastante altas es posible el salto de electrones de la banda de valencia directamente a la banda de conducción. **Los portadores de carga libres, formados gracias a la generación térmica y que se encuentran en equilibrio térmico con la red cristalina, se llaman portadores de carga de equi-**

brío. Simultáneamente con la generación de portadores libres, tiene lugar el proceso de recombinación: los electrones vuelven a la banda de valencia ocupando estados libres, por lo cual, desaparecen el electrón libre y el hueco libre.

Los procesos de generación de pares electrón-hueco sacan del equilibrio al sistema, por lo cual, los procesos o mecanismos de recombinación restauran el equilibrio en el sistema. En todos los mecanismos de generación, sea crea cierta concentración de electrones Δn y de huecos Δp libres fuera de equilibrio, los que en el instante de aparición, pueden tener una energía cinética superior a la energía térmica media de las partículas de equilibrio. Sin embargo, a causa de la dispersión, por imperfecciones de la red cristalina, los portadores de carga le transmiten con rapidez su exceso de energía. La longitud media de recorrido libre de los electrones es de 10^{-6} cm, y su velocidad térmica a temperatura ambiente es aproximadamente de 10^7 cm/s. En este caso, el tiempo medio entre dos colisiones es de $\tau \approx 10^{-13}$ s. Para la disipación de un exceso de energía de 1 eV de los portadores de carga fuera de equilibrio, se necesitan cerca de 1000 colisiones, esto significa que, después de 10^{10} s, dichas partículas adquieren la temperatura de la red cristalina, y no habrá diferencia entre ellos y los portadores de carga de equilibrio. Por esto, la distribución por energías de los portadores fuera de equilibrio y los de equilibrio, será la misma (ver [2]). Este proceso se reduce a que los electrones fuera de equilibrio, al disipar su energía, aparentan “bajar” al extremo inferior de la banda de conducción, y los huecos parecen “subir” al extremo superior de la banda de valencia. Si en este caso, la concentración de portadores fuera de equilibrio es pequeña comparada con la concentración de portadores de equilibrio, se puede considerar que la energía del material prácticamente no varía, y por lo tanto, no se altera la temperatura del material ni la concentración de portadores de carga de equilibrio. En este caso, la cantidad total de electrones y de huecos será respectivamente igual a

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \Delta n \\ p &= p_0 + \Delta p. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Hay más comentarios que se podrían hacer sobre los portadores fuera de equilibrio. En las siguientes secciones se harán sólo los necesarios para este trabajo, por lo cual, ahora se procederá a discutir los mecanismos de generación y recombinación que de forma abreviada se denotarán simplemente como **G/R**.

3.3. Mecanismo de G/R óptico (por fotones)

Este mecanismo de generación y recombinación de pares electrón-hueco se conoce como **transición por fotones, proceso de generación y recombinación directa, banda a banda, o bien, mecanismo de G/R radiativo**. Los procesos de generación y recombinación consisten respectivamente en

- Un electrón en la banda de valencia, gana energía debido a la absorción de un fotón incidente, y pasa el electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La energía del fotón debe ser de al menos la energía de la banda prohibida ($E = h\nu \geq E_g$, donde h es la constante de planck, ν es la frecuencia del fotón y E_g es la energía de la banda prohibida).
- Un electrón pierde energía de al menos el orden de la energía de la banda prohibida, la cual es emitida como un fotón, por lo cual, el electrón de la banda de conducción, pasa a la banda de valencia (este es un proceso de recombinación radiativa).

Los procesos de G/R, pueden verse de manera ilustrativa en la figura 3.1.

Cuando se ilumina a un semiconductor, el mecanismo de G/R óptico es el responsable del aumento de la concentración de portadores del material, es decir, la inyección luminosa va a crear cierta concentración excesiva de electrones y huecos. La absorción de un fotón va acompañada por la ruptura del enlace de valencia, y la cantidad de electrones y de huecos fuera del equilibrio que son creados, son las mismas, es decir

$$\Delta n = \Delta p \quad (3.2)$$

por lo tanto, en una capa delgada de la superficie del semiconductor, donde ocurre la absorción de luz, la concentración de huecos y electrones libres será elevada y se determina por la expresión (3.1). **A la generación óptica (luminosa), dado que forma dos tipos de portadores de carga, se le llama generación bipolar.**

Paralelamente, con el proceso de generación tiene lugar el proceso de recombinación, y en estado estacionario el número de electrones y de huecos, excitados por unidad de tiempo debido a la ruptura de enlaces de valencia, es igual al número de electrones y de huecos que se recombinan en el mismo tiempo, puesto que los portadores fuera de equilibrio se hacen en un

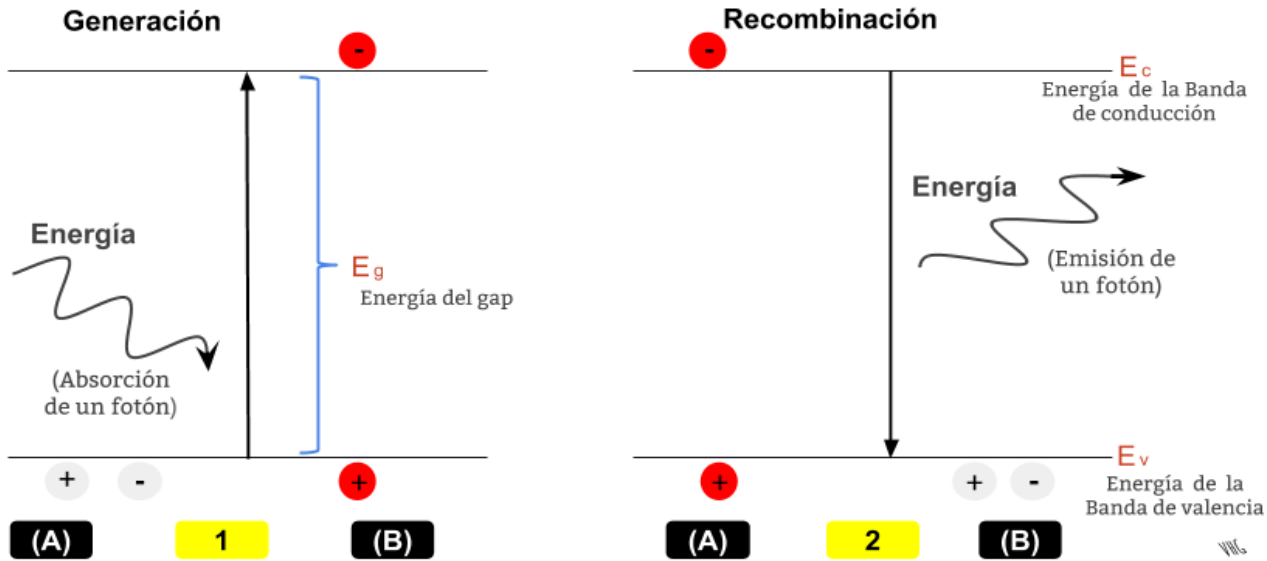


Figura 3.1: Mecanismo de generación y recombinación óptico (por fotones)

tiempo muy breve físicamente indistinguibles de los de equilibrio, así que se puede considerar que los portadores fuera de equilibrio tienen la misma tasa de recombinación que los de equilibrio.

Para el caso del silicio y del germanio, los cuales son semiconductores indirectos (su máximo de la banda de valencia y su mínimo de la banda de conducción están en diferentes posiciones en el espacio de momento), es poco probable que se produzcan transiciones directas banda a banda, y, en la mayoría de los casos puede ignorarse este mecanismo para estos materiales. En semiconductores directos, como el arseniuro de galio (GaAs), este mecanismo sí es muy importante.

Ahora se va a calcular la expresión correspondiente para la tasa de generación y recombinación para este mecanismo. El proceso de recombinación de portadores es directamente proporcional a la cantidad de electrones y de huecos disponibles. Suponiendo tasas de captura y emisión C_c^{opt} y C_e^{opt} , las tasas de recombinación y generación pueden escribirse como

$$R_{np}^{opt} = C_c^{opt} n p, \quad (3.3)$$

$$G_{np}^{opt} = C_e^{opt}. \quad (3.4)$$

Estas tasas de recombinación y generación deben ser iguales en equilibrio térmico, además, en el equilibrio térmico se tiene que las concentraciones (de equilibrio) satisfacen $n_0 p_0 = n_i^2$,

por lo cual, podemos escribir

$$R_{np}^{opt} = G_{np}^{opt}, \quad (3.5)$$

$$C_e^{opt} = C_c^{opt} n_i^2. \quad (3.6)$$

Finalmente, la recombinación total R_{tot}^{opt} , banda a banda, se calcula como la desviación respecto del equilibrio, es decir

$$R_{tot}^{opt} = R^{opt} = R_n^{opt} - G_{np}^{opt} = C_c^{opt} (n p - n_i^2),$$

$$R^{opt} = C_c^{opt} (n p - n_i^2). \quad (3.7)$$

3.4. Mecanismo de G/R térmico (por fonones) o de Shockley-Read-Hall (SRH)

Tanto para la generación como para la recombinación de pares electrón-hueco por el proceso de transición por fonones o también conocido como proceso de generación y recombinación de Shockley-Read-Hall (SRH), se requieren dos etapas o subprocesos para tener un proceso completo. Este tipo de generación y recombinación se da en semiconductores extrínsecos, es decir, semiconductores que han sido dopados con algún tipo de impureza, donadora o aceptora. Es por ello que en este caso se dice que se usan “trampas” o que el proceso es asistido por trampas, esto, por los nuevos niveles que surgen al interior del gap como consecuencia del dopamiento al semiconductor (o los defectos de la red cristalina). En estos procesos la energía necesaria para la generación y el exceso de energía durante la recombinación, es transferida desde y por la red cristalina, es decir, los portadores de energía para esta situación, son los fonones. Para mayor claridad, se enlistan enseguida los cuatro subprocesos, los primeros dos corresponden al proceso de generación y los otros dos al de recombinación:

1. **Emisión de un hueco:** Un electrón de la banda de valencia es atrapado (por el defecto o la trampa), dejando un hueco en la banda de valencia. La energía necesaria para este

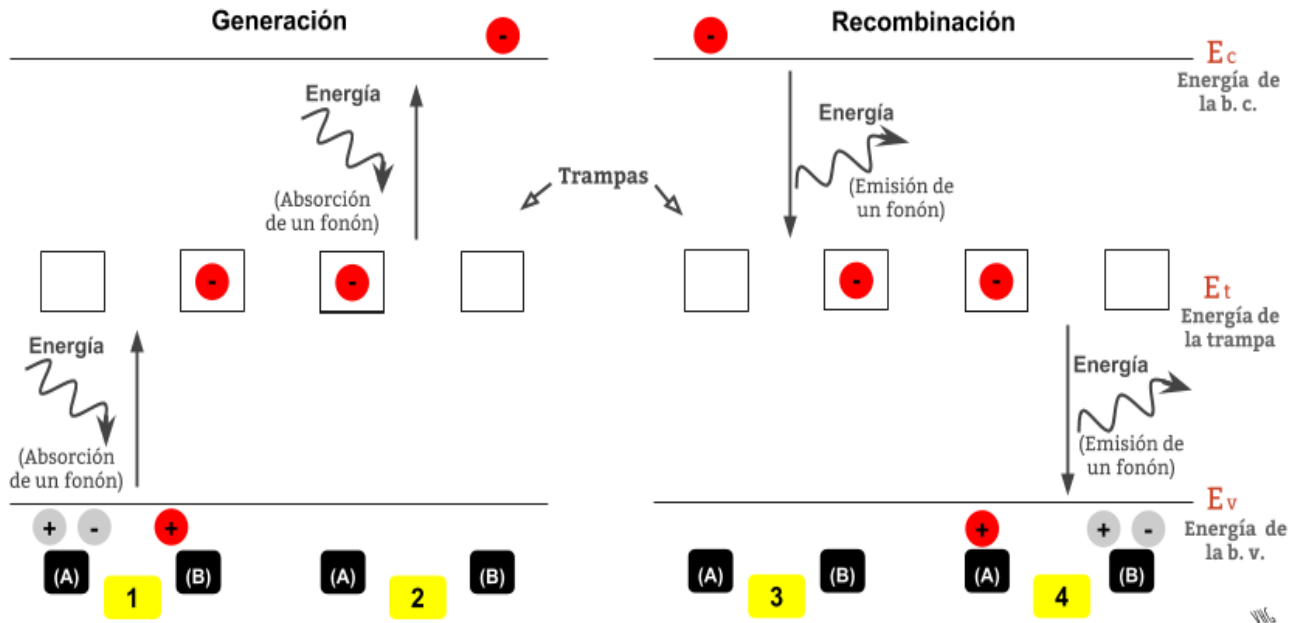


Figura 3.2: Mecanismo de generación y recombinación térmico (por fonones) o de SRH.

proceso es $E_t - E_v$, donde E_t representa la energía de la trampa y E_v la energía del electrón en la banda de valencia. La energía necesaria para realizar este paso, la puede obtener el electrón absorbiendo un fonón.

2. **Emisión de un electrón:** Un electrón capturado (es decir, un electrón que está en una trampa), se mueve desde el nivel de energía de la trampa, a la banda de conducción. Para este proceso se debe suministrar energía $E_c - E_t$, donde E_c representa la energía de la banda de conducción.
3. **Captura de un electrón:** Un electrón en la banda de conducción es capturado por una trampa vacía que está en la banda prohibida del semiconductor (es decir, el electrón libre en la banda de conducción, es atrapado por una trampa desocupada, la cual se vuelve ocupada). El exceso de energía $E_c - E_t$ es transferido a la red cristalina mediante la emisión de un fonón.
4. **Captura de un hueco:** El electrón atrapado por la trampa se mueve a la banda de valencia y neutraliza un hueco (es decir, el hueco de la banda de valencia es “atrapado” por la trampa, ahora la trampa se vuelve desocupada), un fonón con energía $E_t - E_v$ se genera en el proceso.

3.4. MECANISMO DE G/R TÉRMICO (POR FONONES) O DESHOCKLEY-READ-HALL (SRH)23

Como se mencionó previamente, este mecanismo recibe el nombre de Shockley-Read-Hall, debido a que estos autores establecieron las ideas del proceso así como la expresión para la tasa de recombinación (de SRH), la cual se va a discutir a continuación.

Siguiendo las ideas de SRH, suponiendo que las tasas C_{cn}^{SRH} , C_{en}^{SRH} , C_{cp}^{SRH} y $C_{ep}^{SRH} \cdot C_{cn}^{SRH}$, C_{ec}^{SRH} son las tasas de captura para electrones y huecos, por electrón y hueco respectivamente, cuando todas las trampas están desocupadas. C_{en}^{SRH} y C_{ep}^{SRH} son las tasas de emisión de electrones y huecos por electrón y hueco respectivamente. Considerando que f_t denota la fracción de trampas que están ocupadas, entonces se puede escribir la tasa de captura por unidad de volumen para los electrones y huecos como (por simplicidad se escribirá $Z = SRH$):

$$R_n^Z = C_{cn}^Z (1 - f_t), \quad (3.8)$$

$$R_p^Z = C_{cp}^Z \cdot p \cdot f_t. \quad (3.9)$$

Análogamente, se pueden escribir las tasas de emisión por unidad de volumen para los electrones y huecos como:

$$G_n^Z = C_{en}^Z \cdot f_t, \quad (3.10)$$

$$G_p^Z = C_{ep}^Z (1 - f_t). \quad (3.11)$$

Ya que los electrones y los huecos siempre actúan en pares, su tasa de generación/recombinación neta debe ser idéntica (esto no se cumple para situaciones transitorias donde la concentración de portadores cambia rápidamente), es decir

$$R^Z = R_n^Z - G_n^Z = R_p^Z - G_p^Z. \quad (3.12)$$

En equilibrio térmico la tasa neta de generación/recombinación es nula, por lo cual se sigue que las tasas de captura de electrones y huecos deben ser iguales a las tasas de emisión correspondiente, esto permite calcular, por ejemplo, las tasas de emisión:

$$C_{en}^Z = C_{cn}^Z n_0 \cdot \frac{1 - f_{t0}}{f_{t0}} ; \quad C_{ep}^Z = C_{cp}^Z p_0 \cdot \frac{f_{t0}}{1 - f_{t0}}, \quad (3.13)$$

donde el subíndice 0, indica cantidades en equilibrio. Es conveniente definir las concentraciones n_1 y p_1 como:

$$n_1 = n_0 \cdot \frac{1 - f_{t0}}{f_{t0}} ; \quad p_1 = p_0 \cdot \frac{1 - f_{t0}}{f_{t0}}, \quad (3.14)$$

de modo que con estas definiciones, la tasa neta de generación/recombinación toma la forma:

$$R_n^Z - G_n^Z = C_{cn}^Z \cdot (n(1 - f_t) - n_1 f_t), \quad (3.15)$$

$$R_p^Z - G_p^Z = C_{cp}^Z \cdot (p f_t - n_1 \cdot (1 - f_t)). \quad (3.16)$$

Estas dos tasas son iguales, por lo cual, podemos calcular la fracción de trampas ocupadas

$$f_t = \frac{n C_{cn}^Z + p_1 C_{cp}^Z}{C_{cn}^Z(n + n_1) + C_{cp}^Z(p + p_1)}. \quad (3.17)$$

Finalmente, la tasa neta de generación/recombinación de SRH, puede escribirse como:

$$R^{SRH} = \frac{n p - n_i^2}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)}, \quad (3.18)$$

donde

$$\tau_p = \frac{1}{C_{cp}^{SRH}} ; \quad \tau_n = \frac{1}{C_{cn}^{SRH}}. \quad (3.19)$$

Es común hacer la definición de los tiempos de vida de los portadores τ_n y τ_p como los recíprocos de sus correspondientes tasas de captura por portador. Las tasas de captura pueden suponerse, en general, de la forma

$$C_{cn} = \kappa_n v_{th} N_t ; \quad C_{cp} = \kappa_p v_{th} N_t, \quad (3.20)$$

κ_n y κ_p , denotan las secciones transversales de captura para electrones y huecos, v_{th} es la velocidad térmica y N_t es la concentración de trampas. Puede verse de las últimas dos ecuaciones que mientras la concentración de las trampas N_t permanezca independiente del dopaje, los tiempos de vida τ_n y τ_p , tampoco van a variar con el dopaje.

3.5. Mecanismo de G/R de Auger o tres partículas

En los procesos de generación y recombinación de Auger están involucradas tres partículas, y al igual que en la generación y recombinación de SRH, también se requieren dos etapas o subprocesos para completar cada proceso. En este caso, para la generación de un par electrón-hueco, la energía se obtiene de una partícula altamente energética. En el proceso opuesto, es decir, la recombinación, cuando un par electrón-hueco se recombina, el exceso de energía es transferida a una tercer partícula. Para explicarlo un poco más, enseguida se enlistan los subprocesos involucrados:

1. **Emisión de un electrón:** Un electrón altamente energético en la banda de conducción, transfiere su energía a un electrón en la banda de valencia. El electrón de la banda de valencia se mueve a la banda de conducción, generando un par electrón-hueco.
2. **Emisión de un hueco:** Un hueco altamente energético en la banda de valencia, transfiere su energía a un electrón en la banda de valencia, el cual es excitado a la banda de conducción generando así, un par electrón-hueco.
3. **Captura de un electrón:** Un electrón en la banda de conducción, se mueve a la banda de valencia neutralizando un hueco en esta banda. El exceso de energía es transferido a un electrón en la banda de conducción.
4. **Captura de un hueco:** Nuevamente, un electrón en la banda de conducción se mueve a la banda de valencia y se recombina con un hueco de esta banda. Ahora, el exceso de energía, en contraste con el primer paso (proceso), se transfiere a un hueco en la banda de valencia.

Ahora que se conoce la dinámica de este mecanismo, hay que proceder al cálculo de la tasa neta de recombinación para este proceso. Primero se consideran las siguientes tasas por unidad de volumen para los procesos parciales 1 - 4, respectivamente:

$$G_n^{AU} = C_{en}^{AU} n, \quad (3.21)$$

$$G_p^{AU} = C_{ep}^{AU} p, \quad (3.22)$$

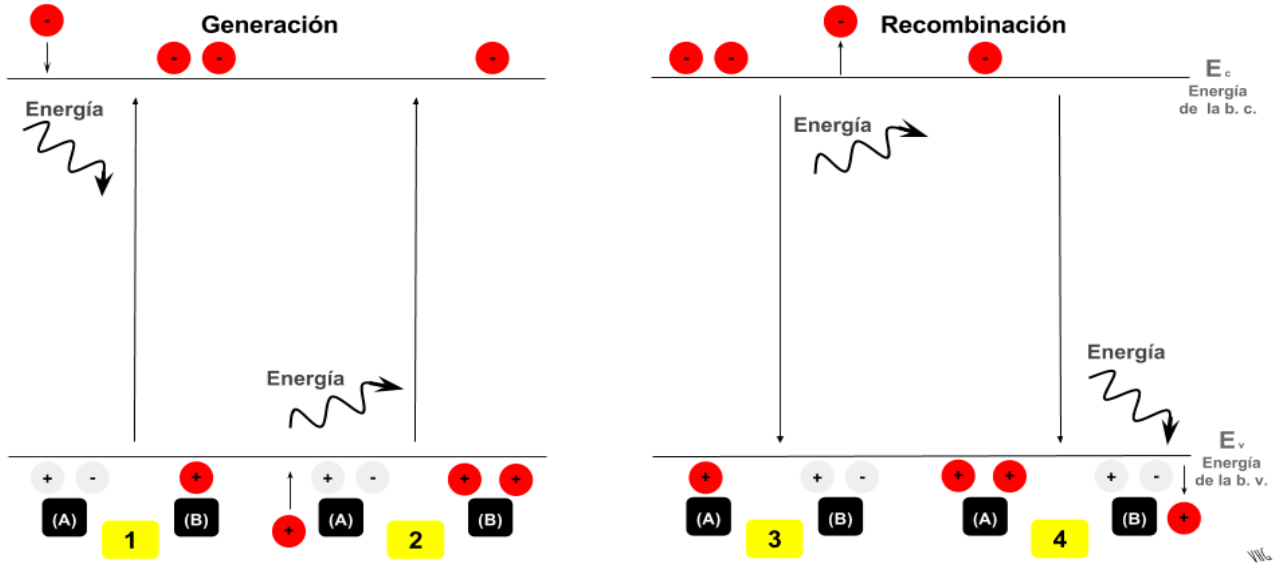


Figura 3.3: Mecanismo de Auger o de tres partículas

$$R_n^{AU} = C_{cn}^{AU} n^2 p, \quad (3.23)$$

$$R_p^{AU} = C_{cp}^{AU} n p^2. \quad (3.24)$$

La tasa de captura G_n^{AU} , corresponde al primer proceso parcial, el cual es proporcional a la concentración de electrones (C_{en}^{AU} es el coeficiente de emisión de Auger para electrones). La tasa de captura G_p^{AU} , corresponde al segundo proceso parcial, el cual es proporcional a la concentración de huecos (C_{ep}^{AU} es el coeficiente de emisión de Auger para huecos). La tasa R_n^{AU} , corresponde al tercer proceso parcial, el cual es proporcional al cuadrado de la concentración de electrones multiplicada por la concentración de huecos (C_{cn}^{AU} es el coeficiente de captura de Auger para electrones). Finalmente, la tasa R_p^{AU} , corresponde al cuarto proceso parcial, el cual es proporcional al cuadrado de la concentración de huecos multiplicada por la concentración de electrones (C_{cp}^{AU} es el coeficiente de captura de Auger para huecos).

En equilibrio térmico las tasas (para cada portador) deben ser iguales, además de que se cumple la relación $n_0 = p_0 = n_i$, por lo cual $n_i^2 = n_0 p_0 = n_0 n_0 = p_0 p_0$, así que se puede escribir

$$C_{en}^{AU} = C_{cn}^{Au} n_i^2 ; \quad C_{ep}^{AU} = C_{cp}^{Au} p_i^2. \quad (3.25)$$

Con esto ahora se puede calcular la tasa neta de generación/recombinación como la suma de las tasas netas para electrones y huecos, es decir

$$R^{AU} = R_n^{AU} - G_n^{AU} + R_p^{AU} - G_p^{AU}. \quad (3.26)$$

Si en la última ecuación se utilizan las tasas parciales de (3.21) - (3.24), y los coeficientes de emisión (3.25), se obtiene

$$R^{AU} = (C_{cn}^{AU} n + C_{cp}^{AU} p) (n p - n_i^2). \quad (3.27)$$

Algunos valores numéricos para los coeficientes de captura de Auger, que se suelen usar en programas de modelado, son los datos de Dziewior and Schmidt [9]: para $T = 300 K$, $C_{cn}^{AU} = 2,8 \times 10^{-31} cm^6/s$, y $C_{cp}^{AU} = 9,9 \times 10^{-32} cm^6/s$ y para $T = 400 K$, $C_{cn}^{AU} = 2,8 \times 10^{-31} cm^6/s$ y $C_{cp}^{AU} = 1,2 \times 10^{-31} cm^6/s$. Como puede verse con estos datos, la dependencia de los coeficientes con la temperatura, podría considerarse “débil”.

Aunque el mecanismo de Auger es macroscópicamente exactamente el mismo que el mecanismo durante la ionización por impacto (descrito enseguida), la fuente de energía es completamente diferente. Mientras que la ionización por impacto depende de la alta densidad de una corriente, sólo una gran densidad de portadores es importante para la generación/recombinación de Auger.

3.6. Mecanismo de ionización por impacto

La ionización por impacto es un proceso de generación pura. Como ya se mencionó, microscópicamente es exactamente el mismo mecanismo (no se puede distinguir un mecanismo y otro) que la parte de generación del proceso de Auger: un portador altamente energético se mueve a la banda de conducción o de valencia, dependiendo del tipo de portador, y el exceso de energía se utiliza para excitar a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un par electrón-hueco. La principal diferencia es la causa del efecto. Si bien, es puramente la concentración del portador en el mecanismo de Auger, para la ionización por impacto es la densidad de corriente. Aquí, nuevamente pueden distinguirse dos subprocesos:

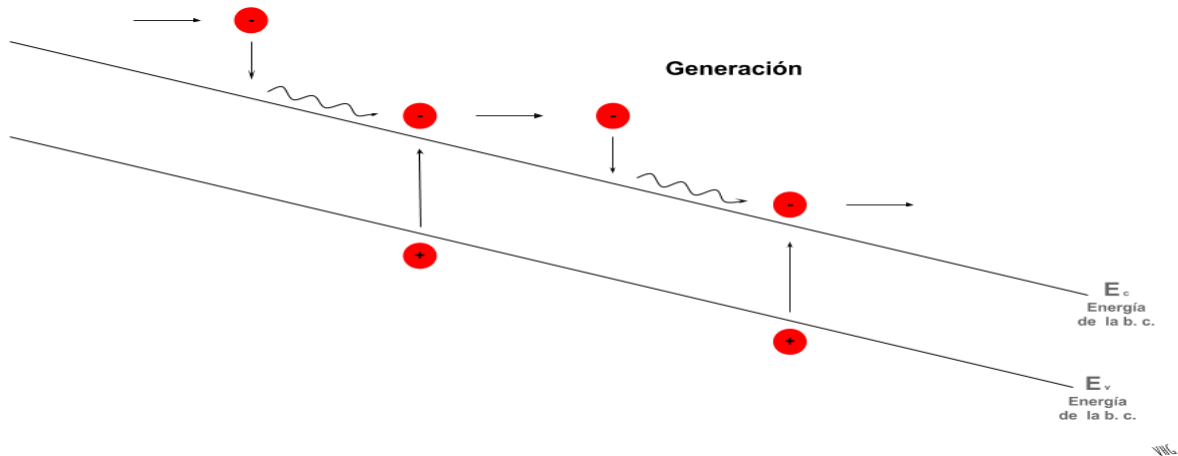


Figura 3.4: Efecto de la ionización por impacto y multiplicación de la avalancha.

1. **Emisión de un electrón:** Un electrón altamente energético en la banda de conducción, transfiere su energía a un electrón en la banda de valencia. El electrón en la banda de valencia se mueve a la banda de conducción generando un par electrón-hueco.
2. **Emisión de un hueco:** Un hueco altamente energético en la banda de valencia transfiere su energía a un electrón en la banda de valencia, el cual es entonces excitado a la banda de conducción generando un par electrón-hueco.

En la figura 3.4 puede verse el efecto de la ionización por impacto y la multiplicación de avalancha. El electrón más a la izquierda, altamente energético, excita un nuevo par electrón-hueco que gana energía y excita más portadores. El resultado es una multiplicación de avalancha de generación de portadores.

En el cuarto capítulo se explica por qué no se da una expresión matemática para este mecanismo. Por el momento, este capítulo termina en este punto. En el siguiente se presenta el modelo propuesto en esta tesis para el estudio de los fenómenos de transporte en un marco de la termodinámica de los procesos irreversibles.

Capítulo 4

Interacción de la luz y la materia

4.1. Introducción

En este capítulo se busca explorar de forma breve y simple la manera en que interactúa la luz y la materia. Esto es importante pues se tiene interés en el estudio de semiconductores bajo iluminación.

4.2. Absorción, esparcimiento (scattering) y dispersión (dispersion)

A nivel microscópico, para una onda electromagnética, cualquier obstáculo material está constituido por cargas eléctricas, las cuales se ponen en movimiento al ser excitadas por el campo variable de la onda incidente. Por conservación de energía, la energía que transporta la onda disminuye en una cantidad igual a la que adquieren las cargas en su movimiento. Desde un punto de vista cuántico, esta disminución de energía significa un menor número de fotones en la onda una vez que ésta ha superado el obstáculo (tales fotones son absorbidos por el material).

La energía obtenida por las cargas que han sido excitadas en el material, pueden dar lugar a dos procesos diferentes, el **esparcimiento (scattering)** y la **absorción**. En el proceso llamado esparcimiento, las cargas reemiten esa energía en forma de radiación electromagnética en direcciones diferentes a las que lleva la onda incidente. Éstas son las ondas *secundarias* o *esparcidas* por el obstáculo a partir de la onda incidente. En términos corpusculares, el proceso,

tal como se ha definido, incluye tanto a las colisiones elásticas e inelásticas entre los fotones incidentes y el medio, como la aniquilación del fotón y creación subsiguiente de otro (*fluorescencia* y *fosforescencia*). En las colisiones elásticas no cambia la frecuencia de radiación (**esparcimiento Rayleigh**), mientras que en las inelásticas el cambio de frecuencia se debe a que el estado final del obstáculo no coincide con el inicial (**esparcimiento Raman y Brillouin**). En el proceso llamado *absorción*, la energía de la onda se transforma en energía potencial dentro del obstáculo, pero por el retardo con el que aparece y por poseer una frecuencia tan diferente de la onda incidente, es más adecuado el nombre de absorción. En general, el esparcimiento y la absorción ocurren simultáneamente, aunque en ciertos casos puede predominar uno sobre otro de forma clara.

Antes de continuar es conveniente hacer algunas aclaraciones en relación con la terminología usada en español para el esparcimiento (designado en la literatura inglesa como **scattering**), puesto que, desafortunadamente, no es única y resulta confusa. A veces se utiliza el término **dispersión**; esta denominación se usa en física de colisiones, tanto para el caso de partículas como para el caso de ondas, pero no se ha considerado esta palabra como la más adecuada para describir el fenómeno físico que lleva el mismo nombre. La dispersión, consiste en la variación del índice de refracción de la luz en un medio material en función de la longitud de onda.

Por otro lado, para designar la pérdida global de intensidad de la onda de luz incidente, después de superar el obstáculo, se utilizara el vocablo **extinción**. La extinción por tanto, engloba las pérdidas energéticas debidas al esparcimiento y a la disipación en forma de calor (absorción). Es decir

$$\text{extinción} = \text{esparcimiento} + \text{absorción}.$$

4.3. Parámetros característicos

Es momento de hablar sobre algunos parámetros macroscópicos y microscópicos que permiten caracterizar un sistema de cargas desde el punto de vista de la absorción y el esparcimiento. Primero hay que recordar que el **vector de poynting** se define como

$$\vec{S} = (1/\mu_0)\vec{E} \times \vec{B}, \quad (4.1)$$

o

$$\vec{S} = c^2 \varepsilon_0 \vec{E} \times \vec{B}. \quad (4.2)$$

Donde μ_0 es la **permeabilidad del espacio libre** que se define como $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N s}^2/\text{C}^2$, ε_0 es la **permitividad del espacio libre** definida como $\varepsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ y c es la velocidad de la luz. Ahora, si se considera el caso de una onda plana armónica, linealmente polarizada (las direcciones de los campos \vec{E} y \vec{B} son fijas) que viaja a través del espacio libre en la dirección de \vec{k} , entonces se puede escribir

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (4.3)$$

$$\vec{B} = \vec{B}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (4.4)$$

con estas ecuaciones para los campos eléctrico y magnético, se tiene para el vector de Poynting

$$\vec{S} = c^2 \varepsilon_0 \vec{E}_0 \times \vec{B}_0 \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t). \quad (4.5)$$

Éste es el flujo instantáneo de energía por unidad de área por unidad de tiempo (J/m^2s). Hay que notar que $\vec{E} \times \vec{B}$ oscila entre máximos y mínimos. A frecuencias ópticas ($\approx 10^{15} \text{ Hz}$), \vec{S} es una función variable del tiempo extremadamente rápida (de hecho, es dos veces más rápida que los campos, puesto que el cuadrado del coseno tiene el doble de la frecuencia del coseno); por tanto, su valor instantáneo es muy poco práctico de medir. Esto sugiere que es conveniente usar un procedimiento de promedio, en el que por ejemplo, se considere de la energía radiante, la energía absorbida durante un intervalo finito de tiempo.

Al hablar de la “cantidad” de luz que ilumina una superficie, se hace referencia a algo que se llama **irradiancia**, denotada por I , que es la **energía media por unidad de área por unidad de tiempo** (en el pasado, los físicos acostumbraban a utilizar el término intensidad, ahora por convenio internacional, este término está siendo reemplazado paulatinamente en óptica por el de irradiancia).

El valor promedio en un intervalo de tiempo ($T \gg \tau$) de la magnitud del vector de Poynting, simbolizado por $\langle S \rangle_T$, es una medición de la irradiancia, I . En el caso específico de los campos armónicos para el vector de Poynting, ecuación (4.5)

$$\langle S \rangle_T = c^2 \varepsilon_0 | \vec{E}_0 \times \vec{B}_0 | \langle \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \rangle_T, \quad (4.6)$$

puesto que $\langle \cos^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \rangle_T = 1/2$, para $T \gg \tau$

$$\langle S \rangle_T = c^2 \varepsilon_0 | \vec{E}_0 \times \vec{B}_0 |, \quad (4.7)$$

o bien,

$$I_0 \equiv \langle S \rangle_T = \frac{c^2 \varepsilon_0}{2} E_0^2. \quad (4.8)$$

En esta última ecuación se puede ver que **la irradiancia es proporcional al campo eléctrico**. Dado que \vec{E} es notablemente más eficaz que \vec{B} a la hora de ejercer fuerzas y llevar a cabo operaciones con las cargas, \vec{E} suele recibir el nombre de **campo óptico**.

Buscando conocer qué sucede con la irradiancia al encontrar un medio material, considérese un haz colimado de radiación electromagnética de irradiancia I_0 (igual al valor medio del vector de Poynting) que incide sobre un tubo de paredes transparentes y sección transversal a , lleno de humo. El humo obstaculizará el camino de la radiación de modo que se tendrá $I < I_0$, y la extinción estará definida por la pérdida de irradiancia $I_0 - I$. La irradiancia extinguida en una rodaja del tubo de grosor dx situada a una distancia x de la primera cara, será proporcional a dx y a la irradiancia $I(x)$ incidente sobre la rodaja considerada. Por tanto

$$dI = -\alpha_e I dx, \quad (4.9)$$

donde la constante de proporcionalidad α_e es un parámetro macroscópico, característico del medio material, llamado **coeficiente de extinción**, dicho coeficiente depende de la longitud de onda. La dependencia del coeficiente de extinción respecto de la frecuencia $\alpha_e(\omega)$ o de la longitud de onda $\alpha_e(\lambda)$, se llama **espectro de extinción de la sustancia**. De acuerdo con la ecuación anterior, α_e es una medida de la pérdida relativa de la irradiancia por unidad de longitud, y sus unidades son m^{-1} . El signo negativo refleja el hecho de que un aumento de x (dx positivo) implica una disminución de I (dI negativo). De acuerdo con lo dicho en la sección anterior, α_e constará de dos sumandos

$$\alpha_e = \alpha_a + \alpha_s, \quad (4.10)$$

donde α_a y α_s son los **coeficientes de absorción** y de **esparcimiento**, respectivamente. Si el medio es homogéneo, estos coeficientes serán constantes y la expresión (4.9) se puede integrar a lo largo de la longitud del tubo, l . Se obtiene una caída exponencial de la irradiancia a lo largo del tubo dada por

$$I = I_0 e^{-\alpha_e l} = I_0 e^{-(\alpha_a + \alpha_s)l}. \quad (4.11)$$

La ecuación anterior es conocida como **ley de beer**, **ley de beer-Lambert** o **ley de Beer-Lambert-Bouguer**, ya que Pierre Bouguer en 1929, Johann Heinrich Lambert en 1760 y August Beer en 1852, hallaron de forma independiente esta relación.

Cuando el sistema de cargas (que es lo que “ve” la radiación incidente) se considera desde el punto de vista microscópico, es adecuado hablar de la potencia total que cada partícula individual (por ejemplo, las que forman el humo) extrae de la onda incidente de irradiancia I , tal potencia puede escribirse como

$$P = \sigma_e I, \quad (4.12)$$

donde la constante σ_e es un parámetro microscópico, característico de la partícula obstáculo, llamado **sección eficaz de extinción**. De acuerdo con la ecuación anterior, σ_e tiene dimensiones de superficie (m^2) y es **una medida de la superficie del sistema, perpendicular a la irradiancia incidente, que resulta eficaz para extraer energía del mismo**. La sección eficaz de extinción σ_e depende de la energía del fotón y de la naturaleza de los centros absorbentes. De nuevo, σ_e constará de dos sumandos, definidos por expresiones análogas a la ecuación (4.10), de modo que

$$\sigma_e = \sigma_a + \sigma_s, \quad (4.13)$$

siendo σ_a y σ_s las **secciones eficaces de absorción y de esparcimiento**, respectivamente. El parámetro α_e engloba todos los procesos microscópicos representados por σ_e , ambos parámetros guardan cierta relación que, en general, será complicada. Es importante tener presente que el esparcimiento y la absorción no necesariamente tienen lugar simultáneamente, bien podría el esparcimiento dominar sobre la absorción, con lo cual, la absorción puede ser despreciable, o bien, el caso contrario, siendo despreciable el esparcimiento, y en este caso, se tiene

que el coeficiente de extinción y el coeficiente de absorción son lo mismo, esto se puede dar en el caso de medios materiales ópticamente densos (como son los sólidos, los líquidos y los gases a presión normal).

La absorción de la radiación en los semiconductores puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos, así como con la variación de energía vibratoria (fonónica) de los átomos de la red. Debido a esto, **en los semiconductores se distinguen cinco tipos fundamentales de absorción óptica: intrínseca, excitónica, por portadores de carga libres, extrínseca y absorción de la luz por la red cristalina.** De manera muy breve y simple se discute enseguida cada tipo de absorción óptica.

Lo que sucede en la **absorción intrínseca de la luz**, es que un electrón en el semiconductor que está en la banda de valencia, absorbe un fotón con energía $E = h\nu = hc/\lambda$, igual o mayor a la energía del gap E_g , el cual le permite pasar a la banda de conducción, tal absorción se llama intrínseca o fundamental. Al estudiar la absorción intrínseca en un semiconductor hay que tener en cuenta la estructura de sus bandas de energía, pues en este sentido, los semiconductores se pueden dividir en dos tipos: **semiconductores de transiciones directas**, en los cuales, el mínimo de la banda de conducción (caracterizado por el vector de onda \vec{k}_{min}) y la energía máxima de la banda de valencia (caracterizada por el vector de onda \vec{k}_{max}) están dispuestos en la misma zona de Brillouin (generalmente en el punto $\vec{k} = 0$), es decir, en estos semiconductores se tiene $\vec{k}_{min} = \vec{k}_{max}$, un ejemplo de este semiconductor es el antimonio de indio. El segundo tipo son los **semiconductores de banda indirecta**, en este caso los extremos de la banda de conducción y la de valencia tienen distinto vector de onda \vec{k} , de modo que en este caso $\vec{k}_{min} \neq \vec{k}_{max}$. Semiconductores como el germanio y el silicio corresponden a este caso.

Un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia forman un estado similar al del hidrógeno debido a la interacción mutua de Coulomb, tal estado se llama **excitón**. En la **absorción excitónica de la luz**, se da lugar a un excitón, es decir, la formación de un par electrón-hueco.

Capítulo 5

Modelo para el estudio de fenómenos de transporte en semiconductores

5.1. Introducción

En este capítulo se presenta el marco de trabajo de la termodinámica irreversible lineal (**TIL**). Bajo este marco se expone la propuesta que se hace en esta tesis de un modelo para el estudio de los fenómenos de transporte (**FT**). Se obtiene una ecuación para la producción de entropía, se analizan los términos que aparecen en dicha ecuación para establecer las condiciones y la forma de las ecuaciones constitutivas, de tal manera que se tenga consistencia con el postulado de una producción de entropía definida positiva. Finalmente se muestra la forma que toma la estructura de Onsager.

5.2. Hipótesis de la Termodinámica Irreversible Lineal

Actualmente, para tratar con sistemas fuera del equilibrio, es necesario partir de ciertas condiciones que permitan disponer de elementos conocidos y con ellos obtener nuevos elementos (información) del sistema que se estudia. En el caso de la TIL, tales elementos son los siguientes cuatro postulados.

Primer postulado de la TIL: En el sistema, para cada elemento de volumen con posición \vec{r} y en el tiempo t , estarán determinados de forma única los parámetros termodinámicos: presión $P(\vec{r}, t)$, densidad $\rho(\vec{r}, t)$, temperatura $T(\vec{r}, t)$, etcétera. Se supone que dichos parámetros

se relacionan de igual manera a como lo hacen en equilibrio. Esto es conocido como la **hipótesis de equilibrio local**.

La manera en que el sistema se aleja de su estado de equilibrio, se derivará de la suavidad o brusquedad con la que estas funciones varíen en el tiempo y en el espacio, es decir, por la magnitud de gradientes espaciales y variaciones temporales.

Cada elemento de volumen o volumen de control, está en una posición \vec{r} dentro del sistema, y esta primera hipótesis postula que, localmente cada elemento de volumen se encuentra en equilibrio y sus parámetros termodinámicos estarán bien definidos. Para el sistema, los parámetros de cada elemento en general son diferentes, lo cual producirá las fluctuaciones termodinámicas que alejan aun más al sistema del equilibrio termodinámico.

Segundo postulado de la TIL: Para cada elemento de volumen (es decir, localmente) se cumple la ecuación de Gibbs. Hay que insistir en que la relación funcional que guardan entre sí las variables termodinámicas en equilibrio se mantiene cuando el sistema está fuera de equilibrio (resaltamos que el sistema como un todo está fuera del equilibrio, pero de acuerdo con el primer postulado, localmente existe el equilibrio). Con este postulado se tiene la validez local de la relación de Gibbs, sólo que ahora los diferenciales que aparecen en la ecuación deben tomarse en función de \vec{r} y t .

Tercer postulado de la TIL: Se mantiene la validez de la segunda ley de la termodinámica para procesos fuera de equilibrio. Esta ley puede ser expresada por la desigualdad de Clausius-Planck para sistemas cerrados como

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (5.1)$$

En el caso de un fluido como sistema abierto y no aislado, se postula que la entropía no obedece a una ecuación de conservación, es decir, la entropía obedece una ecuación del tipo

$$\rho \frac{ds}{dt} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \sigma_s, \quad (5.2)$$

que es una **ecuación de balance de entropía**, que puede leerse como **la variación temporal de la densidad de entropía, es igual a lo que se produce localmente, menos lo que ingresa o sale del volumen de control**. Y

$$\sigma_s \geq 0. \quad (5.3)$$

Cuarto postulado de la TIL: La producción de entropía se escribe de forma general como

$$\sigma_s = \sum_i \vec{J}_i \vec{X}_i \geq 0, \quad (5.4)$$

es decir, la producción de entropía en el sistema está dada por la suma del producto de los flujos, \vec{J}_i , y las fuerzas termodinámicas, \vec{X}_i . La segunda ley, ecuación (5.3), se garantiza si cada flujo es una combinación lineal de todas las fuerzas

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j. \quad (5.5)$$

En esta última expresión, los coeficientes L_{ij} satisfacen las relaciones

$$L_{ji} = L_{ij}, \quad (5.6)$$

conocidas como las relaciones de reciprocidad de Onsager, cuya validez se ha demostrado [4, 5].

5.3. Modelo para el estudio de fenómenos de transporte

Se sabe [6] que el estudio de los fenómenos de transporte comprende, entre otros, tres temas estrechamente relacionados: dinámica de fluidos, transmisión de calor y transferencia de materia. La dinámica de fluidos se refiere al transporte de cantidad de movimiento, la transmisión de calor trata sobre el transporte de energía, y la transferencia de materia estudia el transporte de masa. Estos tres fenómenos de transporte generalmente se presentan de forma simultánea en problemas industriales, biológicos, agrícolas, meteorológicos, etc. Las ecuaciones básicas que describen los tres fenómenos de transporte, son ecuaciones de balance en derivadas parciales acopladas.

En este trabajo el sistema que se desea estudiar consiste en un semiconductor en el que coexisten un gas de electrones, un gas de huecos y la matriz o red atómica del material. En el

sistema hay una inyección de fotones (es iluminado). Se busca analizar los fenómenos de transporte presentes a la luz de los principios de la TIL y obtener una expresión para la producción de entropía. En este análisis deben incorporarse también los mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco de manera consistente con el esquema, esto es, satisfaciendo los principios de la termodinámica de procesos irreversibles (TPI). Es decir, **en este trabajo se busca una expresión para la producción de entropía debido a los fenómenos de transporte de electrones, huecos y energía, y también identificar algunos procesos de generación y recombinación de pares electrón-hueco que satisfagan que el término de producción de entropía, asociado a tales mecanismos, sea positivo.** El modelo parte de las ecuaciones

$$q \frac{\partial n}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{J}_n = -q \mathbf{R}, \quad (5.7)$$

$$q \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_p = -q \mathbf{R}. \quad (5.8)$$

Estas primeras dos ecuaciones no son más que la **ecuación de continuidad para electrones y huecos** respectivamente. Aquí q es la **magnitud de la carga del electrón** ($q = |e| = 1,602176 \times 10^{-19} \text{ C}$), n es la **densidad de número** ($1/m^3$) de electrones (**concentración de estas partículas**), y p la de huecos, \vec{J}_n y \vec{J}_p son los **flujos de carga eléctrica asociados al movimiento** ($C/m^2 s$) de electrones y de huecos respectivamente. \mathbf{R} por el momento puede pensarse como la tasa ($1/m^3 s$) neta de recombinación/generación de pares electrón-hueco (en el siguiente capítulo se discute de manera adecuada este término). Es muy importante resaltar, que la elección de signos en las ecuaciones (5.7) y (5.8), no es arbitraria [7]. Se hace de tal manera que \mathbf{R} tenga un significado físico preciso. Si $\mathbf{R} > 0$ se tiene que el proceso dominante es la recombinación, y si $\mathbf{R} < 0$, se tiene que el proceso dominante es la generación de pares electrón-hueco. Para ver esto de forma clara, supóngase que los flujos son nulos en ambas ecuaciones, así que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n &= -\mathbf{R}, \\ \frac{\partial}{\partial t} p &= -\mathbf{R}, \end{aligned}$$

aquí se puede ver que si $\mathbf{R} > 0$ (lo cual significa que $-\mathbf{R} < 0$) debe cumplirse que $(\partial n / \partial t) < 0$ y $(\partial p / \partial t) < 0$, es decir, la concentración tanto de electrones como de huecos,

está disminuyendo, lo cual físicamente significa que tiene lugar el proceso de recombinación que es exactamente el significado que se le ha dado a \mathbf{R} en este caso. Similarmente, si $\mathbf{R} < 0$ (lo cual significa que $-\mathbf{R} > 0$) ahora debe cumplirse que $(\partial n/\partial t) > 0$ y $(\partial p/\partial t) > 0$, es decir, ahora la concentración tanto de electrones como de huecos, está aumentando, lo cual físicamente significa que se están generando pares electrón-hueco. De esta forma se puede ver que la elección de signos y el significado dado a \mathbf{R} , hacen físicamente consistentes a (5.7) y (5.8). La manera en que se han escrito las ecuaciones de continuidad, coinciden exactamente con la presentada por Gurevich en [11, 13]

Las siguientes ecuaciones que forman parte del modelo son

$$\frac{\partial u_n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_n^u = -\vec{E} \cdot \vec{J}_n, \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial u_p}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_p^u = \vec{E} \cdot \vec{J}_p, \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial u_L}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_L^u = P_L. \quad (5.11)$$

Estas son las ecuaciones de balance de energía para las tres especies que componen el sistema: los electrones (n), los huecos (p) y la red (L). Aquí, u_n , u_p y u_L , representan la densidad de energía (J/m^3) de los electrones, los huecos y la red respectivamente, \vec{J}_n^u , \vec{J}_p^u y \vec{J}_L^u , son sus correspondientes flujos de energía ($J/m^2 s$), \vec{E} es el **campo eléctrico** (N/C) **total** (al cual se le va a asociar el potencial eléctrico ϕ). Hay que notar que el término $\vec{E} \cdot \vec{J}_{n,p}$, es la potencia por unidad de volumen ($J/m^3 s$) cedida a las cargas libres del medio por el campo eléctrico, lo que es conocido como **efecto Joule**. Dado que el sistema está acoplado al campo de radiación de luz incidente, la energía interna no se conserva, por lo que P_L representa el término fuente de energía ($J/m^3 s$) en (5.11). Aquí es importante resaltar que físicamente en estricto sentido, debería haber un término $P_{n,p}$ para las ecuaciones (5.9) y (5.10), por la misma razón que se ha dado para (5.11), sin embargo, se ha decidido no escribirlos únicamente porque resulta matemáticamente conveniente. Escribirlos o no, no tiene ningún efecto relevante en el resultado final que se persigue, en el sentido de que el resultado final no cambia.

Las ecuaciones básicas de las que parte el análisis son las ecuaciones de Gibbs para cada especie:

$$T_n ds_n = du_n - \hat{\phi}_n dn, \quad (5.12)$$

$$T_p ds_p = du_p + \hat{\phi}_p dp, \quad (5.13)$$

$$T_L ds_L = du_L. \quad (5.14)$$

La manera en que se han definido estas relaciones coincide con [12] (página 4128). Aquí T_n , T_p y T_L , son las temperaturas (K), distintas en principio, de los electrones, los huecos y la red, s_n , s_p y s_L son sus correspondientes densidades de entropía ($J/m^3 K$), $\hat{\phi}_n$ y $\hat{\phi}_p$, **son los potenciales electroquímicos** (J) definidos como

$$\hat{\phi}_{n,p} = \mu_{n,p} \mp q\psi, \quad (5.15)$$

donde $\mu_{n,p}$ es el **potencial químico** (J) y ψ es el **potencial eléctrico** (V) **asociado al campo eléctrico autoconsistente**, campo que se forma en el sistema debido a una distribución inhomogénea de los portadores de carga. ψ también recibe el nombre de **energía extrínseca de Fermi** y se define con un valor igual a cero, para el semiconductor intrínseco cuando las funciones de distribución están en equilibrio [7] (y en este caso el nivel de Fermi suele denotarse como E_i). Otro nombre que reciben los potenciales electroquímicos, es el de energía de Fermi [15], cuasi-potenciales electroquímicos o cuasi-energías de Fermi de acuerdo a [12]. La definición dada para los potenciales electroquímicos coincide con [13].

Finalmente, para completar la descripción del sistema se necesita la **ecuación de poisson** dada por

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -q \rho, \quad (5.16)$$

donde ρ es la **densidad de carga total** (en este momento no es relevante dar más detalles sobre esta densidad), ε es la **permitividad eléctrica del material** ($C^2/N m^2$), la cual se va a considerar constante (es importante resaltar que el potencial eléctrico que aparece en (5.16) es el mismo que aparece en (5.15)).

Con propósito de claridad, a continuación se escribe el conjunto de ecuaciones completo que describen los fenómenos de transporte en el sistema

$$\begin{aligned}
q \frac{\partial n}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{J}_n &= -q \mathbf{R}, \\
q \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_p &= -q \mathbf{R}, & T_n ds_n &= du_n - \hat{\phi}_n dn, \\
\frac{\partial u_n}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_n^u &= -\vec{E} \cdot \vec{J}_n, & T_p ds_p &= du_p + \hat{\phi}_p dp, \\
\frac{\partial u_p}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_p^u &= \vec{E} \cdot \vec{J}_p, & T_L ds_L &= du_L, \\
\frac{\partial u_L}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_L^u &= P_L, & \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) &= -q \rho.
\end{aligned}$$

Es importante mencionar, que el modelo (el conjunto de ecuaciones) planteado, no es algo nuevo, modelos similares se han propuesto anteriormente [1, 12, 14], sin embargo, existen diferencias importantes en este trabajo respecto a los otros mencionados, como por ejemplo en la interpretación y la forma de definir algunos términos, así como diferencias en signos en las ecuaciones, entre otras cosas importantes que se mencionarán más adelante.

Siguiendo el objetivo, primero, obtener una expresión para la producción de entropía, usamos el tercer postulado de la TIL, el cual extiende la validez de la segunda ley de la termodinámica a los procesos irreversibles. De esta manera, utilizando la propiedad de extensividad de la entropía, se puede escribir

$$s_T = s_n + s_p + s_L. \quad (5.17)$$

Para conocer la producción de entropía, se sigue el procedimiento usual tomando la derivada respecto al tiempo de (5.17)

$$\frac{\partial s_T}{\partial t} = \frac{\partial s_n}{\partial t} + \frac{\partial s_p}{\partial t} + \frac{\partial s_L}{\partial t}. \quad (5.18)$$

Usando (5.12), (5.13) y (5.14), se tiene que

$$\frac{\partial s_n}{\partial t} = \frac{1}{T_n} \frac{\partial u_n}{\partial t} - \frac{\hat{\phi}_n}{T_n} \frac{\partial n}{\partial t}, \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial s_p}{\partial t} = \frac{1}{T_p} \frac{\partial u_p}{\partial t} + \frac{\hat{\phi}_p}{T_p} \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial s_L}{\partial t} = \frac{1}{T_L} \frac{\partial u_L}{\partial t}. \quad (5.21)$$

Ahora, si en (5.19), (5.20) y (5.21) se sustituyen las ecuaciones (5.7), (5.8), (5.9), (5.10) y (5.11), se obtiene

$$\frac{\partial s_n}{\partial t} = -\frac{1}{T_n} \vec{E} \cdot \vec{J}_n - \frac{1}{T_n} \nabla \cdot \vec{J}_n^u + \frac{\hat{\phi}_n}{T_n} \mathbf{R} - \frac{\hat{\phi}_n}{q T_n} \nabla \cdot \vec{J}_n, \quad (5.22)$$

$$\frac{\partial s_p}{\partial t} = \frac{1}{T_p} \vec{E} \cdot \vec{J}_p - \frac{1}{T_p} \nabla \cdot \vec{J}_p^u - \frac{\hat{\phi}_p}{T_p} \mathbf{R} - \frac{\hat{\phi}_p}{q T_p} \nabla \cdot \vec{J}_p, \quad (5.23)$$

$$\frac{\partial s_L}{\partial t} = \frac{1}{T_L} P_L - \frac{1}{T_L} \nabla \cdot \vec{J}_L^u. \quad (5.24)$$

De acuerdo a las propiedades vectoriales

$$\nabla \cdot \left(\frac{\hat{\phi} \vec{J}}{T} \right) = \hat{\phi} \vec{J} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\vec{J}}{T} \cdot \nabla \hat{\phi} + \frac{\hat{\phi}}{T} \nabla \cdot \vec{J}, \quad (5.25)$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}^u}{T} \right) = \vec{J}^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{J}^u, \quad (5.26)$$

en (5.22) sustituimos el segundo y cuarto término del segundo miembro, por lo correspondiente de acuerdo con (5.25) y (5.26), obteniendo

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_n}{\partial t} = & -\frac{1}{T_n} \vec{E} \cdot \vec{J}_n - \left(\nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_n^u}{T_n} \right) - \vec{J}_n^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) \right) + \frac{\hat{\phi}_n}{T_n} \mathbf{R} - \\ & \left(\frac{1}{q} \nabla \cdot \left(\frac{\hat{\phi}_n \vec{J}_n}{T_n} \right) - \frac{\hat{\phi}_n \vec{J}_n}{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) - \frac{\vec{J}_n}{q T_n} \cdot \nabla \hat{\phi}_n \right). \end{aligned} \quad (5.27)$$

De manera similar, siguiendo el mismo procedimiento para (5.23), se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_p}{\partial t} = & \frac{1}{T_p} \vec{E} \cdot \vec{J}_p - \left(\nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_p^u}{T_p} \right) - \vec{J}_p^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) \right) - \frac{\hat{\phi}_p}{T_p} \mathbf{R} - \\ & \left(\frac{1}{q} \nabla \cdot \left(\frac{\hat{\phi}_p \vec{J}_p}{T_p} \right) - \frac{\hat{\phi}_p \vec{J}_p}{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) - \frac{\vec{J}_p}{q T_p} \cdot \nabla \hat{\phi}_p \right). \end{aligned} \quad (5.28)$$

Ahora, sustituyendo el segundo término del segundo miembro en (5.24) por lo correspondiente de acuerdo con (5.26), se tiene

$$\frac{\partial s_L}{\partial t} = \frac{1}{T_L} P_L - \left(\nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_L^u}{T_L} \right) - \vec{J}_L^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_L} \right) \right). \quad (5.29)$$

Sustituyendo (5.27), (5.28) y (5.29), en la ecuación (5.18) y agrupando algunos términos, se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_T}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_L^u}{T_L} + \frac{\vec{J}_n^u}{T_n} + \frac{\vec{J}_p^u}{T_p} + \frac{\hat{\phi}_n J_n}{q T_n} + \frac{\hat{\phi}_p \vec{J}_p}{q T_p} \right) &= \vec{J}_n^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) + \frac{\hat{\phi}_n \vec{J}_n}{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) + \\ &\frac{\vec{J}_n}{q T_n} \cdot \nabla \hat{\phi}_n + \vec{J}_p^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) + \frac{\hat{\phi}_p \vec{J}_p}{q} \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) + \frac{\vec{J}_p}{q T_p} \cdot \nabla \hat{\phi}_p - \\ &\frac{\vec{J}_n}{T_n} \cdot \vec{E} + \frac{\hat{\phi}_n}{T_n} \mathbf{R} + \frac{\vec{J}_p}{T_p} \cdot \vec{E} - \frac{\hat{\phi}_p}{T_p} \mathbf{R} + \frac{P_L}{T_L} + \vec{J}_L^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_L} \right) \end{aligned} \quad (5.30)$$

o bien, factorizando algunos términos se puede escribir

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_T}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_L^u}{T_L} + \frac{1}{T_n} \left(\vec{J}_n^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_n \vec{J}_n \right) + \frac{1}{T_p} \left(\vec{J}_p^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_p \vec{J}_p \right) \right) &= \frac{P_L}{T_L} + \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n}{T_n} - \frac{\hat{\phi}_p}{T_p} \right) + \\ &\vec{J}_L^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_L} \right) + \left(\vec{J}_n^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_n \vec{J}_n \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) + \left(\vec{J}_p^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_p \vec{J}_p \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) + \\ &\frac{\vec{J}_n}{T_n} \cdot \left(\frac{1}{q} \nabla \hat{\phi}_n - \vec{E} \right) + \frac{\vec{J}_p}{T_p} \cdot \left(\frac{1}{q} \nabla \hat{\phi}_p + \vec{E} \right) \end{aligned} \quad (5.31)$$

Se puede simplificar aún más esta expresión, para esto, es importante resaltar que por la forma en que se han propuesto escribir las ecuaciones del modelo, estas conducen de manera natural a expresiones que pueden encontrarse en la literatura, en particular, se hace referencia a

$$\vec{E}'_{n,p} = \frac{1}{q} \nabla \hat{\phi}_{n,p} \mp \vec{E}, \quad (5.32)$$

que es la expresión para el **campo eléctrico generalizado** dada por Harald Ibach en [15]. En este trabajo las expresiones entre paréntesis que acompañan a $\vec{J}_{n,p}/T_{n,p}$, se indentican con el campo eléctrico generalizado (para electrones y huecos respectivamente), a diferencia de otros

trabajos [1, 17], en donde las asocian con los potenciales electroquímicos (para electrones y huecos respectivamente). Esta diferencia surge debido a la forma en que se definieron en este trabajo las relaciones de Gibbs y la manera en que se definen los potenciales electroquímicos.

Usando la definición del campo eléctrico generalizado, ecuación (5.32) y definiendo

$$\vec{J}_s = \vec{J}_L^s + \vec{J}_n^s + \vec{J}_p^s \equiv \frac{\vec{J}_L^u}{T_L} + \frac{\vec{J}_n^u}{T_n} + \frac{\hat{\phi}_n \vec{J}_n}{qT_n} + \frac{\vec{J}_p^u}{T_p} + \frac{\hat{\phi}_p \vec{J}_p}{qT_p}, \quad (5.33)$$

como el **flujo total de entropía**, la ecuación (5.31) se escribe como

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s &= \frac{P_L}{T_L} + \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n}{T_n} - \frac{\hat{\phi}_p}{T_p} \right) + \vec{J}_L^u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_L} \right) + \\ &\left(\vec{J}_n^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_n \vec{J}_n \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_n} \right) + \left(\vec{J}_p^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_p \vec{J}_p \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T_p} \right) + \frac{\vec{J}_n}{T_n} \cdot \vec{E}'_n + \frac{\vec{J}_p}{T_p} \cdot \vec{E}'_p. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Considerando el equilibrio térmico entre componentes, es decir, si $T_n = T_p = T_L = T$, se reduce (5.34) a la siguiente forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s &= \frac{P_L}{T} + \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p}{T} \right) + \\ &\left(\vec{J}_L^u + \vec{J}_n^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_n \vec{J}_n + \vec{J}_p^u + \frac{1}{q} \hat{\phi}_p \vec{J}_p \right) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \vec{J}_n \cdot \frac{\vec{E}'_n}{T} + \vec{J}_p \cdot \frac{\vec{E}'_p}{T}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

El **flujo de calor** se define como se hace usualmente

$$\vec{J}_q = \vec{J}_L^u + \vec{J}_n^u + \vec{J}_p^u. \quad (5.36)$$

Usando $\nabla(1/T) = -T^{-2} \nabla T$, (5.35) se puede escribir como

$$\frac{\partial s_T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \frac{P_L}{T} + \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p}{T} \right) + \vec{J}_s \cdot \left(-\frac{\nabla(T)}{T} \right) + \vec{J}_n \cdot \frac{\vec{E}'_n}{T} + \vec{J}_p \cdot \frac{\vec{E}'_p}{T}. \quad (5.37)$$

Esta es la **ecuación de balance para la densidad de entropía**. Ahora en la ecuación (5.37) se puede identificar a la producción de entropía en el sistema:

$$\sigma^s = \frac{P_L}{T} + \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p}{T} \right) + \vec{J}_s \cdot \left(-\frac{\nabla(T)}{T} \right) + \vec{J}_n \cdot \frac{\vec{E}'_n}{T} + \vec{J}_p \cdot \frac{\vec{E}'_p}{T}, \quad (5.38)$$

La expresión anterior se puede escribir como

$$\sigma^s = \sigma_P + \sigma_R + \sigma_{\vec{J}_q} + \sigma_{\vec{J}_n} + \sigma_{\vec{J}_p} \quad (5.39)$$

donde

$$\sigma_P = \frac{P_L}{T}; \quad \sigma_R = \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p}{T} \right); \quad \sigma_{\vec{J}_s} = \vec{J}_T^s \cdot \left(-\frac{\nabla(T)}{T} \right), \quad (5.40)$$

$$\sigma_{\vec{J}_n} = \vec{J}_n \cdot \frac{\vec{E}'_n}{T}; \quad \sigma_{\vec{J}_p} = \vec{J}_p \cdot \frac{\vec{E}'_p}{T}. \quad (5.41)$$

La selección hecha para las fuerzas y flujos termodinámicos de acuerdo con las ecuaciones (5.40) y (5.41), es tal, que la estructura de Onsager se escribe de la forma:

$$\begin{bmatrix} \vec{J}_n \\ \vec{J}_p \\ \vec{J}_s \\ R \\ P \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{nn} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & L_{pp} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & L_{qq} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & L_{RR} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & L_{PP} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{T} \vec{E}'_n \\ \frac{1}{T} \vec{E}'_p \\ -\frac{1}{T} \nabla(T) \\ \frac{1}{T} (\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p) \\ \frac{1}{T} \end{bmatrix}.$$

Los ceros en la matriz anterior son por la suposición fundamental de que los flujos y fuerzas de diferentes ordenes tensoriales, no están acoplados. Esto concuerda con el principio de Curie, el cual establece que un flujo disipativo no depende de todos los flujos y fuerzas termodinámicas, sólo dependerá, como se acaba de mencionar, de aquellos que sean del mismo orden tensorial. Los términos L_{ii} son llamados coeficientes de Onsager y se definen (dependiendo en qué ecuación aparecen) mediante una relación con ciertas leyes fenomenológicas conocidas, como por ejemplo: ley de Ohm, ley de Fick, etc. Explícitamente, se tiene que las **ecuaciones constitutivas** pueden escribirse de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 \vec{J}_n &= L_{nq} \frac{\vec{E}'_n}{T}, \\
 \vec{J}_p &= L_{pq} \frac{\vec{E}'_p}{T}, \\
 \vec{J}_s &= L_{qq} \frac{\nabla T}{T}, \\
 \mathbf{R} &= L_{RR} (\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p)/T. \\
 P &= L_{PP} \frac{1}{T}
 \end{aligned}$$

Dado que (5.39) debe satisfacer $\sigma^s \geq 0$, entonces, para (5.40) y (5.41), en particular se debe cumplir que (por el mismo argumento que llevó a (5.5))

$$\vec{J}_n = L_{nn} \frac{\vec{E}'_n}{T}; \quad \vec{J}_p = L_{pp} \frac{\vec{E}'_p}{T}; \quad \vec{J}_s = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T}. \quad (5.42)$$

Los comentarios sobre \mathbf{R} en σ_R , se harán hasta el siguiente capítulo. Si en la tercer ecuación de (5.42) sustituimos \vec{J}_s por su expresión correspondiente, ecuación (5.33) y después se usan las expresiones dadas para \vec{J}_n y \vec{J}_p también en (5.42) se tendrá:

$$\frac{\vec{J}_q}{T} + \frac{\hat{\phi}_n \vec{J}_n}{qT} + \frac{\hat{\phi}_p \vec{J}_p}{qT} = \frac{\vec{J}_q}{T} + \frac{\hat{\phi}_n L_{nn}}{qT^2} \vec{E}'_n + \frac{\hat{\phi}_p L_{pp}}{qT^2} \vec{E}'_p = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T}, \quad (5.43)$$

de donde, despejando \vec{J}_q y reetiquetando algunas expresiones, se puede escribir

$$\vec{J}_q = -L_{qq} \nabla T - L_{qn} \vec{E}'_n - L_{qp} \vec{E}'_p, \quad (5.44)$$

donde

$$L_{qn} = \frac{\hat{\phi}_n L_{nn}}{qT}; \quad L_{qp} = \frac{\hat{\phi}_p L_{pp}}{qT}. \quad (5.45)$$

Usando la ecuación del campo eléctrico generalizado (5.32) en la primer ecuación de (5.42)

$$\vec{J}_n = L_{nn} \frac{\vec{E}'_n}{T} = \frac{L_{nn}}{T} \left(\frac{1}{q} \nabla \hat{\phi}_n - \vec{E} \right) = L_{nq} \frac{\nabla \hat{\phi}_n}{T} + L_{nn} \frac{\nabla \phi}{T}, \quad (5.46)$$

donde (se debe recordar que ϕ es el potencial asociado al campo eléctrico total, no debe confundirse con el campo de los potenciales electroquímicos $\hat{\phi}_{n,p}$)

$$L_{nq} = \frac{L_{nn}}{q}. \quad (5.47)$$

Similarmente para el flujo de huecos, se puede escribir

$$\vec{J}_p = L_{pp} \frac{\vec{E}'_p}{T} = \frac{L_{pp}}{T} \left(\frac{1}{q} \nabla \hat{\phi}_p + \vec{E} \right) = L_{pq} \frac{\nabla \hat{\phi}_p}{T} - L_{pp} \frac{\nabla \phi}{T}, \quad (5.48)$$

donde

$$L_{nq} = \frac{L_{nn}}{q}. \quad (5.49)$$

Con esto no se obtiene nueva información, sólo se están escribiendo de otra manera las ecuaciones que ya se tenían, en particular

$$\begin{aligned} \vec{J}_n &= L_{nq} \frac{\nabla \hat{\phi}_n}{T} + L_{nn} \frac{\nabla \phi}{T}, \\ \vec{J}_p &= L_{pq} \frac{\nabla \hat{\phi}_p}{T} - L_{pp} \frac{\nabla \phi}{T}, \\ \vec{J}_q &= -L_{qn} \vec{E}'_n - L_{qp} \vec{E}'_p - L_{qq} \nabla T \end{aligned}$$

En este conjunto de ecuaciones, están contenidas las leyes fenomenológicas conocidas: **ley de Fourier**, **ley de Ohm** y **ley de Fick**. Así como el **efecto Peltier**. Es importante resaltar, que en estas ecuaciones y por tanto en el modelo planteado, no aparece el **efecto Seebeck** y no se tiene una explicación a este hecho.

Finalmente, La ecuación para la producción de entropía (5.37), usando la ecuación (5.38), queda simplemente como

$$\frac{\partial s_T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_T^s = \sigma^s, \quad (5.50)$$

lo cual se ha hecho sólo para resaltar dos cosas, primero, recuérdese que de acuerdo con el tercer postulado de la TIL, se requiere que $\sigma^s > 0$, por lo cual, cada término de producción de entropía en (5.39) debe ser mayor que cero. El último comentario es sobre el término P_L/T , el cual es una densidad de entropía por tiempo ($J/m^3 Ks$) presente en el sistema y que se ha asociado a la absorción de luz por la red, contribuyendo así, al incremento de su energía interna. En el siguiente capítulo se discutirá la consistencia termodinámica de las expresiones

obtenidas en el capítulo 3 para la tasa neta de recombinación/generación de pares en cada uno de los mecanismos descritos.

Capítulo 6

Mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco y su consistencia termodinámica

6.1. Introducción

En el capítulo anterior se presentó el modelo termodinámico para el estudio de fenómenos de transporte, y se obtuvo la ecuación de balance para la densidad de entropía, ecuación (5.37). Poco se ha mencionado sobre \mathbf{R} , y este es el propósito del presente capítulo. Ya se han comentado los mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco en el segundo capítulo. Ahora el interés está en conocer cuáles de estos mecanismos se pueden integrar consistentemente en el modelo antes presentado, es decir, de manera que se satisfaga la segunda ley de la termodinámica.

6.2. Mecanismos de generación y recombinación en el modelo

En el capítulo dos, se obtuvieron expresiones para la tasa de recombinación óptica, la térmica o de SRH y la de Auger, las cuales, respectivamente están dadas por

$$R^{OPT} = C_c^{OPT} (n p - n_i^2), \quad (6.1)$$

$$R^{SRH} = \frac{n p - n_i^2}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)}, \quad (6.2)$$

$$R^{AU} = (C_{cn}^{AU} n + C_{cp}^{AU} p) (n p - n_i^2). \quad (6.3)$$

Por otro lado, en el capítulo tres se obtuvo la ecuación de balance para la densidad de entropía

$$\frac{\partial s_T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_s = \frac{P_L}{T} + \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p}{T} \right) + \vec{J}_s \cdot \left(-\frac{\nabla(T)}{T} \right) + \vec{J}_n \cdot \frac{\vec{E}'_n}{T} + \vec{J}_p \cdot \frac{\vec{E}'_p}{T}. \quad (6.4)$$

En tal ecuación se identificó el término de producción de entropía σ_R como el término debido a los procesos de recombinación/generación de pares electrón-hueco.

$$\sigma_R = \mathbf{R} \left(\frac{\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p}{T} \right). \quad (6.5)$$

Lo que se hizo con los flujos \vec{J}_n , \vec{J}_p y \vec{J}_s , hay que hacerlo con el flujo R , es decir, como se debe cumplir que la producción de entropía sea positiva, entonces, tal requerimiento se satisface si R es proporcional a la diferencia de los potenciales electroquímicos, divididos por la temperatura (sólo se logra de esta manera pues con ello se obtiene una forma cuadrática para σ_R). Es decir, se busca que

$$\mathbf{R} = L_{RR} \left(\frac{\hat{\phi}_n - \hat{\phi}_p}{kT} \right) \quad (6.6)$$

L_{RR} es una constante de proporcionalidad. El primer paso para esto consiste en analizar y manipular las expresiones para las tasas de los mecanismos de generación y recombinación, (6.1), (6.2) y (6.3).

La tasa con la que se va a comenzar es la dada por (6.2). Primero se va a suponer que los tiempos de captura de electrones y huecos son iguales, $\tau_n = \tau_p = \tau$, además

$$n_1 = n_i e^{\frac{E_t - E_i}{kT}}; \quad p_1 = n_i e^{-\frac{E_t - E_i}{kT}}, \quad (6.7)$$

n_1 y p_1 son la concentración de equilibrio de electrones y huecos, para el caso especial en que la energía de la trampa, coincide con el nivel de Fermi (n y p son las concentraciones de no equilibrio). Teniendo presente que $2 \cosh(x) = e^x + e^{-x}$, el denominador de la expresión (6.2) toma la forma

$$\frac{1}{\tau_p (n + n_1) + \tau_n (p + p_1)} = \frac{1}{\tau (n + p + 2 n_i \cosh(\frac{E_t - E_i}{kT}))}. \quad (6.8)$$

Ya se a mencionado que las concentraciones de no equilibrio pueden escribirse de la forma $n = n_0 + \Delta n$ y $p = p_0 + \Delta p$. Si se considera que las desviaciones respecto al equilibrio son pequeñas, las concentraciones se pueden aproximar como $n \approx n_0$ y $p = p_0$, y recordando que $n_0 = p_0 = n_i$, la ecuación (6.8) se puede aproximar de la siguiente forma

$$\frac{1}{\tau} \frac{1}{n + p + 2 n_i \cosh(\frac{E_t - E_i}{kT})} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{2 n_i + 2 n_i \cosh(\frac{E_t - E_i}{kT})}, \quad (6.9)$$

el segundo miembro de la ecuación anterior, es máximo, cuando el denominador presenta su valor mínimo. El coseno hiperbólico siempre es positivo y sus valores aumentan muy rápido (conforme aumenta el valor de su argumento). Teniendo esto presente, se va a despreciar el primer sumando. El segundo sumando también se va a simplificar considerando que $\cosh([E_t - E_i]/kT) = 1$ es el valor mínimo para esta expresión. Con estas aproximaciones, (6.2) toma la forma

$$R^{SRH} \approx \frac{n p - n_i^2}{4 n_i \tau}. \quad (6.10)$$

La ecuación (6.3) puede simplificarse un poco en el primer factor, de la siguiente manera

$$[C_{cn}^{AU} n + C_{cp}^{AU} p] = [C_{cn}^{AU} (n_0 + \Delta n) + C_{cp}^{AU} (p_0 + \Delta p)] \approx [C_{cn}^{AU} n_0 + C_{cp}^{AU} p_0], \quad (6.11)$$

ya que los coeficientes C_{cn}^{AU} y C_{cp}^{AU} son del orden de 10^{-31} . Con esta aproximación, la ecuación (6.3) toma la forma

$$R^{AU} \approx (C_{cn}^{AU} n_0 + C_{cp}^{AU} p_0) (n p - n_i^2), \quad (6.12)$$

haciendo $C_0^{AU} = C_{cn}^{AU} n_0 + C_{cp}^{AU} p_0$, la ecuación anterior queda como

$$R^{AU} \approx C_0^{AU} (n p - n_i^2). \quad (6.13)$$

Se puede escribir una tasa de recombinación total, como

$$R_{Tot} = R^{OPT} + R^{SRH} + R^{AU} \approx \left(C_c^{OPT} + \frac{1}{2 n_i \tau} + C_0^{AU} \right) (n p - n_i^2). \quad (6.14)$$

Entre el segundo y tercer miembro de la ecuación anterior, no se escribe una igualdad sino una aproximación, debido a las aproximaciones hechas para R^{SRH} y R^{AU} . Si ahora se define $C_\tau^{SRH} = 1/2n_i\tau$, la tasa de recombinación total se puede escribir como

$$R_{Tot} = (C_c^{OPT} + C_\tau^{SRH} + C_0^{AU}) (n p - n_i^2). \quad (6.15)$$

Para continuar con el objetivo deseado (expresar las tasas de recombinación en términos de los potenciales electroquímicos), ahora hay que explorar las expresiones correspondientes para las concentraciones fuera de equilibrio. Ya se ha dicho que el potencial químico o nivel de Fermi E_F , es un nivel de energía asociado a sistemas en equilibrio (ver capítulo dos para más detalles). También se comentó que en un sistema en equilibrio, la concentración de electrones y huecos son iguales, y que dichas concentraciones cambian cuando el sistema se encuentra fuera de equilibrio.

Hay que analizar la siguiente situación. Si la concentración de electrones y huecos aumenta (en comparación con las concentraciones de equilibrio), esto significa que estados de energía (en la banda de conducción y de valencia) que antes no tenían un portador, ahora lo tienen o bien, la probabilidad de que estén ocupados por un portador ha aumentado, pero este aumento de probabilidad se tiene tanto para electrones como para huecos. Si se considera que la temperatura es fija, la única forma en que dicha probabilidad aumente, es si el nivel de Fermi se acerca al nivel de energía E_c , pero al mismo tiempo también al nivel de energía E_v . Esto obviamente no puede ser posible, así que para arreglar esta situación, se definen nuevas referencias de energía o niveles de energía (ya se había mencionado sobre esta situación en el capítulo dos, página 11), conocidos como los **cuasi-niveles o cuasi-potenciales de Fermi**.

Se pueden escribir dos energías de Fermi E_{F_n} y E_{F_p} , las cuales usualmente se separan en dos partes [7]

$$E_{F_n} = E_i - q\varphi_n \quad ; \quad E_{F_p} = E_i - q\varphi_p, \quad (6.16)$$

donde φ_n y φ_p son los cuasi potenciales de Fermi de electrones y huecos respectivamente. De acuerdo con [10], al cambiar el nivel de Fermi E_F , por los nuevos niveles E_{F_n} y E_{F_p} , la función de distribución de Fermi para electrones y huecos toma la forma

$$f_n(E_c) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_c - E_{F_n}}{kT}}} \quad ; \quad f_p(E_v) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{F_p} - E_v}{kT}}}. \quad (6.17)$$

Las concentraciones fuera del equilibrio para electrones y huecos, se pueden escribir utilizando las ecuaciones (2.18) y (2.19) (con los nuevos niveles de Fermi) como

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_{F_n}}{kT}} \quad ; \quad p = N_v e^{-\frac{E_{F_p} - E_v}{kT}}. \quad (6.18)$$

Debe notarse que las concentraciones anteriores se han escrito de la forma que comúnmente se hace, que es para condiciones de no degeneración. En tal caso, las cuasi-distribuciones de Fermi, se pueden reemplazar por la cuasi-distribución de Boltzmann (el prefijo, cuasi, se usa sólo para indicar la presencia de los cuasi-niveles de Fermi). La energía de la banda de conducción y la de valencia, para el caso fuera equilibrio, se escriben de acuerdo con [7], como:

$$E_c = E_{c0} - \delta E_c - q\psi \quad ; \quad E_v = E_{v0} - \delta E_v - q\psi, \quad (6.19)$$

E_{c0} y E_{v0} denotan los bordes de cada banda del material puro (el semiconductor intrínseco), usualmente no dependen de la posición. δE_c y δE_v describen los cambios de los bordes de la banda causados por una composición no uniforme del semiconductor (tales como semiconductores dopados), estas cantidades normalmente dependen de la posición. ψ representa el potencial del campo autoconsistente.

Las concentraciones de la ecuación (6.18) pueden escribirse en términos de las concentraciones intrínsecas. Para esto, hay que ver que su producto

$$n p = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_{F_n}}{kT}} e^{-\frac{E_{F_p} - E_v}{kT}}, \quad (6.20)$$

usando las ecuaciones (6.16) y (6.19) (despreciando los términos en la variación de las bandas, δE) se puede escribir como

$$N_c N_v e^{-\frac{(E_{c0} - q\psi) - (E_i - q\varphi_n)}{kT}} e^{-\frac{(E_i - q\varphi_p) - (E_{v0} - q\psi)}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} e^{\frac{q(\psi - \varphi_n)}{kT}} e^{q\frac{(\varphi_p - \psi)}{kT}}. \quad (6.21)$$

Recordando que $n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp(-E_g/2kT)$ se tiene que

$$N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} e^{\frac{q(\psi - \varphi_n)}{kT}} e^{q\frac{(\varphi_p - \psi)}{kT}} = n_i e^{\frac{q(\psi - \varphi_n)}{kT}} n_i e^{q\frac{(\varphi_p - \psi)}{kT}} \quad (6.22)$$

donde

$$n = n_i e^{\frac{q(\psi - \varphi_n)}{kT}} ; \quad p = n_i e^{q\frac{(\varphi_p - \psi)}{kT}}. \quad (6.23)$$

Esta última ecuación es la forma más común en que se encuentran las expresiones para la concentración de electrones y huecos, fuera de equilibrio, tal y como puede verse en [7, 10].

Con todo esto, ya se está en condiciones de analizar la expresión del segundo paréntesis para la recombinación total, dada por la ecuación (6.15). Usando las expresiones para las concentraciones dadas por (6.23), se obtiene

$$n p - n_i^2 = n_i^2 e^{\frac{q(\varphi_p - \varphi_n)}{kT}} - n_i^2 \approx n_i^2 \left(1 + \frac{q(\varphi_p - \varphi_n)}{kT} - 1 \right), \quad (6.24)$$

es decir, al orden más bajo en la diferencia de los cuasiniveles de Fermi

$$n p - n_i^2 \approx n_i^2 \frac{q(\varphi_p - \varphi_n)}{kT}, \quad (6.25)$$

aquí $\varphi_p - \varphi_n$ representa una medida de qué tanto se aleja el sistema del equilibrio. Ahora se van asociar los cuasiniveles de Fermi con los potenciales electroquímicos (o cuasi-potenciales electroquímicos de acuerdo con [12]), simplemente considerándolo que

$$q\varphi_n = \hat{\phi}_n ; \quad q\varphi_p = \hat{\phi}_p. \quad (6.26)$$

Usando (6.26) en (6.25), se tiene

$$n p - n_i^2 \approx n_i^2 \frac{\hat{\phi}_p - \hat{\phi}_n}{kT}. \quad (6.27)$$

Finalmente, usando esta última ecuación en (6.15), se obtiene la expresión buscada para la tasa de recombinación total, que es

$$R_{Tot} = (C_c^{OPT} + C_\tau^{SRH} + C_0^{AU}) n_i^2 \frac{\hat{\phi}_p - \hat{\phi}_n}{kT}. \quad (6.28)$$

Por comparación entre (6.6) y (6.28), se tiene que

$$L_{RR} = - (C_c^{OPT} + C_\tau^{SRH} + C_0^{AU}) n_i^2 \quad (6.29)$$

Con esto se ha logrado asociar los potenciales electroquímicos con las tasas de generación y recombinación de pares electrón-hueco, lo cual a su vez significa que la expresión para la producción de entropía asociada a tales mecanismos (ecuación (6.5)), es positiva. Esto viene a mostrar la consistencia de las expresiones para las tasas de recombinación/generación de pares presentadas en el cuarto capítulo, el cual precisamente se soporta en el marco de la termodinámica de los procesos irreversibles.

Para terminar el capítulo, se desea explorar un poco más la relación presentada entre los cuasi-niveles de Fermi y los potenciales electroquímicos. Hay que notar que el producto de las concentraciones fuera de equilibrio es

$$n p = n_i^2 e^{\frac{q(\varphi_p - \varphi_n)}{kT}}, \quad (6.30)$$

de aquí se ha dicho que $\varphi_p - \varphi_n$ representa una medida de qué tanto se aleja el sistema del equilibrio. Para el caso de equilibrio, $n p = n_0 p_0 = n_i^2$. Esta situación se recupera en la ecuación anterior cuando $q\varphi_n = q\varphi_p$, es decir, de acuerdo a lo que se ha planteado en (6.26) se tiene que

$$\mu_n - q\psi = \mu_p + q\psi \quad (6.31)$$

aquí, debe recordarse que en el capítulo tres, se dijo que se definía $\psi = 0$ para el caso de equilibrio de acuerdo con [7], por lo cual se tiene que $\mu_n = \mu_p$, que son precisamente los niveles de Fermi para el equilibrio. Para el caso fuera de equilibrio, de acuerdo a la ecuación anterior, se tiene que

$$\mu_n - \mu_p = 2q\psi, \quad (6.32)$$

es decir, fuera del equilibrio, los potenciales químicos no son iguales y su diferencia dependerá del valor del potencial ψ , asociado al campo eléctrico autoconsistente.

Capítulo 7

Discusión y Conclusiones

Con este capítulo termina la presente tesis. No queda más que hacer algunos comentarios y puntualizar las conclusiones de este trabajo.

Se ha dicho que este trabajo presenta diferencias y coincidencias con otros, para dejar claro esto, se van a remarcar cuáles son las diferencias y coincidencias que se tienen, con cuáles trabajos.

Naturalmente, para realizar esta tesis se consultaron diversos libros y artículos [1]-[18]. En esta revisión lo primero que surge de manera evidente es una falta de uniformidad en la notación entre los trabajos consultados, lo cual no es un problema serio cuando se tiene cuidado al hacer la consulta. Sin embargo, hay algo que resulta llamativo y con lo que se debe tener cuidado, esto es, la manera de escribir determinadas ecuaciones e incluso la forma de definir ciertas expresiones. Enseguida se dan algunos ejemplos.

La forma de las ecuaciones de continuidad en esta tesis coincide con [1, 7, 11, 12, 13], y difieren de la forma presentada por [17]. En [1] y [17] las relaciones de Gibbs se han escrito de la misma forma pero ésta difiere (en términos y signos) de la presentada en este trabajo, la cual coincide con la presentada por [12]. Específicamente, en [1, 17], las relaciones de Gibbs tienen el potencial químico, mientras que en esta tesis y [12] e incluso [15], aparece el potencial electroquímico. Además, a pesar de tener la misma forma las relaciones de Gibbs en [1, 17], la definición que dan para el potencial electroquímico es distinta y ambas difieren con la dada en este trabajo, la cual coincide con la presentada por Gurevich en [11] y [13]. Se pueden dar más diferencias (y coincidencias) de este trabajo con otros, pero es claro que las mencionadas que sirven como punto de partida, provocarán que se obtengan resultados ligeramente distintos.

Los comentarios anteriores dejan claro lo que se quiere decir cuando se menciona que existen diferencias y coincidencias de este trabajo con otros. Enseguida se presentan de manera puntual las ideas principales y las conclusiones sobre esta tesis:

- El conjunto de ecuaciones que forman el modelo mostrado en el cuarto capítulo, presenta diferencias con los modelos presentados en otros trabajos [1, 17] como las mencionadas arriba.
- El modelo aquí presentado muestra de manera natural fenómenos conocidos, tales como el efecto efecto Peltier, la ley de Ohm, la ley de Fick y la ley de Fourier. Sobre el efecto Seebeck, que claramente debería estar presente, no se tiene una justificación para su ausencia.
- La definición para el flujo de entropía que se da en esta tesis, difiere de la dada por [1] y [17] (dicha definición entre estos dos trabajos, también es distinta) y tampoco coincide con la dada por de de Groot y Mazur en [8].
- Naturalmene, partir de un modelo que difiere de otros (en términos y signos como ya se mencionó), conduce a resultados ligeramente distintos, por ejemplo, los términos entre paréntesis en (5.31) que multiplican a $\vec{J}_{n,p}/T_{n,p}$ aquí se identifican como el campo eléctrico generalizado de acuerdo con [15], mientras que en [1, 17] a la expresión que queda en dichos paréntesis, se les asocia con los potenciales electroquímicos (esto por la diferencias mencionadas en las relaciones de Gibbs y los potenciales electroquímicos).
- A pesar de que los potenciales electroquímicos se definen de manera diferente en [1], [17] y en esta tesis, en los tres trabajos se tiene que la expresión para la tasa neta de recombinación/generación de pares electrón-hueco, debe ser proporcional a la diferencia de los potenciales electroquímicos para garantizar que la producción de entropía asociada a tales mecanismos, sea positiva.
- El resultado principal de este trabajo muestra que tres de los mecanismos de generación y recombinación de pares electrón-hueco, a saber, el mecanismo óptico (absorción/emisión de fotones), el mecanismo térmico (mejor conocido como recombinación de Shockley-Read-Hall) y el mecanismo de Auger. Es decir, se identifican tres mecanismos que pueden

integrarse dentro del marco de la TIL, que, en concordancia con su tercer postulado, permiten obtener una expresión para la producción de entropía en una forma cuadrática, lo cual asegura su positividad.

- Poco se mencionó sobre el término P_L/T_L . Una manera adecuada para expresar este término es asociándolo con el promedio de la divergencia del vector de Poynting, de acuerdo con los comentarios hechos en el cuarto capítulo. La expresión para el vector de Poynting debe ser la adecuada, es decir, considerando que se aplica a materiales (medios dispersivos).
- La relación de los potenciales electroquímicos con los cuasi-niveles de Fermi, usados para las concentraciones fuera de equilibrio, son consistentes con los resultados que se obtienen cuando el sistema está en equilibrio.
- No hay mejor manera de verificar la validez de un modelo, que comparándolo con resultados experimentales. Desafortunadamente, en este trabajo sólo se tuvo la oportunidad de presentar un modelo para el estudio de fenómenos de transporte, junto con su respectivo análisis.

Los efectos Seebeck, Peltier y Thomson, son considerados tradicionalmente como efectos termoeléctricos. Una sugerencia presentada por Gurevich en [18], expone que el nombre del efecto debería reflejar su causa y consecuencia. En los efectos termoeléctricos de generación de corriente eléctrica (la fuerza electromotriz) de inicio se da la diferencia de las temperaturas, gracias a lo cual en el circuito termoeléctrico surge un flujo de calor y como consecuencia, un flujo de carga eléctrica. Por esta causa, el efecto Seebeck debe considerarse como un efecto termoeléctrico. Por otro lado, en el efecto Peltier, al contrario del efecto Seebeck, inicialmente se supone una fuente externa de corriente eléctrica, que en el circuito heterogéneo cerrado, lleva a la aparición de las distribuciones de temperatura comparada con la temperatura de equilibrio. En este caso, como manera más adecuada, el efecto Peltier debería considerarse como un efecto electrotérmico. Por esto que se ha comentado, en el efecto del calentamiento de los portadores de carga eléctrica en presencia de un campo eléctrico (efecto Joule) es conveniente tomar en cuenta los efectos electrotérmicos.

En los casos de los efectos Joule y Thomson, su definición en la clasificación indicada,

depende de un proceso en el cual se estudia a generación de fuerza electromotriz o el enfriamiento termoeléctrico. En el primer caso, este efecto tiene relación con los efectos termoeléctricos y es la cantidad de segundo orden por la diferencia de temperaturas de calentamiento y enfriamiento ΔT , puesto que la corriente eléctrica así como el gradiente de temperatura son proporcionales a dicha diferencia de temperatura. Así, los efectos termoeléctricos Joule y Thomson son del mismo orden por la diferencia de temperatura ΔT .

En el caso del efecto Peltier, el gradiente de temperatura aparece como la consecuencia del paso de la corriente eléctrica en el medio heterogéneo. En dicho efecto la emisión o absorción de calor de Thomson tiene relación con los efectos electrotérmicos, así como el calentamiento de Joule. Estos dos efectos son en este caso, los efectos de segundo orden por la corriente eléctrica que circula. En el efecto Peltier, una fuente externa de corriente eléctrica es la causa, por la cual en el circuito cerrado no uniforme se generan flujos térmicos de difusión y como consecuencia las distribuciones de temperatura que pueden resultar en una disminución de temperatura en comparación con un valor de equilibrio, hacen que llamar al efecto Peltier, efecto electrotérmico, sea más adecuado.

Bibliografía

- [1] JOSÉ ERNESTO NÁJERA-CARPIO - FEDERICO VÁZQUEZ - ALDO FIGUEROA, *Modeling and Analysis of Entropy Generation in Light Heating of Nanoscaled Silicon and Germanium Thin Films*. Entropy 2015.
- [2] K. V. SHALÍMOVA, *Física de los semiconductores*, URSS, Editorial Mir Moscú, 1975.
- [3] A. S. DAVIDOV, *Teoría del sólido*, URSS, Editorial Mir Moscú, 1981.
- [4] L. ONSAGER *Reciprocal relations in irreversible processes. I. Phys. Rev.*, 37:405-426, 1931.
- [5] L. ONSAGER *Reciprocal relations in irreversible processes. II. Phys. Rev.*, 38:2265-2279, 1931.
- [6] R. BYRON BIRD - WARREN E. STEWART - EDWIN N. LIGHTFOOT, *Fenómenos de transporte*, segunda edición (2006), Limusa Wiley.
- [7] SIEGFRIED SELBERHERR, *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*, Springer, Wien-New York, 1984.
- [8] S.R. DE GROOT AND P. MAZUR, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, New York, 1984.
- [9] DZIEWIOR, J., SCHMIDT, W.: *Auger Coefficients for Highly Doped and Highly Excited Silicon*. Appl. Phys. Lett. 31, 346-348 (1977).
- [10] BRENNAN, K.(2009), *The Physics of Semiconductors: With Applications to Optoelectronic Devices*. Cambridge: Cambridge University Press. Doi:10.1017/CBO9781139164214

- [11] YURI G. GUREVICH - IGOR 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. Doi:10.1007/s10765-013-1416-0.
- [12] KRZYSZTOF JÓŹWIKOWSKI - ALINA JÓŹWIKOWSKA AND MICHAL NIETOPIEL, *The Non-Equilibrium Statistical Distribution Function for Electrons and Holes in Semiconductor Heterostructures in Steady-State Conditions*. Entropy 2015, 17, 4110-4133; Doi:10.3390/e17064110.
- [13] I. N. VOLOVICHEV AND YURI G. GUREVICH, *Generation-Recombination Processes in Semiconductors*. Electronic and Optical Properties of Semiconductor, Vol 35, No. 3, 2001, pp. 306-315. Translate from Fizika i tehnika Poluprovodnikov; Vol. 35. No. 3, 2001, pp. 321-329.
- [14] GERHARD K. WACHUTKA, *Rigorous Thermodynamic Treatment of Heat Generation and Conduction in Semiconductor Device Modeling*. IEEE transactions on Computer-Aided Design, vol. 9, No.11, pp. 1141-1149, November 1990.
- [15] HARALD IBACH - HANS LÜTH., *Solid-State Physics, An Introduction to Principles of Materials Science*, Second Edition Springer.
- [16] SIGNE KJELSTRUP - DICK BEDEAUX, *Non-Equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous System*, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2008.
- [17] ORAZIO MUSCATO, *The Onsager reciprocity principle as a check of consistency for semiconductor carrier transport models*, Elsevier, Physica A 289 (2001).
- [18] G. N. LOGVINOV, OSCAR ANGELES FRAGOSO, *Principios de termodinámica fuera de equilibrio en teoría de fenómenos termoeléctricos y electrotérmicos*. Superficies y Vacío 20(2),17-23, junio de 2007.