

Fuerza termoelectromotriz en semiconductores bipolares: nuevo punto de vista

Yu. Gurevich y A. Ortiz

Departamento de Física, Centro de Investigación y de estudios Avanzados del IPN,
Apartado Postal 14-740, México D.F. 07000, México.

Recibido el 16 de julio de 2002; aceptado el 6 de noviembre de 2002

Presentamos un nuevo método para calcular la fuerza termoelectromotriz en semiconductores bipolares dentro de la aproximación lineal a la teoría, tomando en cuenta los portadores de carga fuera del equilibrio generados en la muestra tras aplicar un campo de temperatura. Por primera vez se define con precisión cuáles son los portadores de carga fuera del equilibrio y cómo debe escribirse la ecuación de Poisson para tomarlos en cuenta. También por primera vez se tomó en cuenta el término proporcional al cambio de temperatura local producido por el gradiente de temperatura aplicado en la expresión para la recombinación volumétrica para calcular la fuerza termoelectromotriz, dando por resultado que ésta y la resistencia del semiconductor dependen no sólo de los parámetros tradicionales como las conductividades eléctricas y potencias termoeléctricas de electrones y huecos, sino también de las tasas de recombinación volumétrica y superficial.

Descriptores: Fuerza termoelectromotriz (Termo-fem); efecto Seebeck; potencia termoeléctrica; fenómenos de contacto entre metal y semiconductor; tasas de recombinación; condición de cuasineutralidad.

We present a new method for calculating the thermoelectromotive force in bipolar semiconductors within the linear approximation to the theory, taking into account the non-equilibrium charge carriers generated in the sample when the temperature field is applied. For the first time it is precisely defined which are the non-equilibrium charge carriers and how to write the Poisson equation to take them into account. For the first time it is taken into account the term that is proportional to the local change in temperature produced by the gradient of temperature, in the expression for the recombination rate to calculate the thermoelectromotive force given the result that this and the semiconductor's resistance do not depend solely on traditional parameters such as electric conductivities and thermoelectric powers of electrons and holes, but do depend also on surface and bulk recombination rates as well.

Keywords: Thermoelectromotive force (Termo-emf); Seebeck effect; Thermoelectric power; contact phenomena between metal and semiconductor; recombination rates; quasineutrality condition.

PACS: 72.20.Pa; 73.40.Cg; 73.40.Lq; 73.50.Lw; 73.50.Gr

1. Introducción

En años recientes han habido varias publicaciones [1–4] que presentan nuevas ideas haciendo énfasis en la importancia que tienen los portadores de carga fuera del equilibrio en los fenómenos de transporte. En ellas se construyó un procedimiento general auto-consistente para resolver los problemas que surgen mediante una secuencia de pasos [1, 4].

En un primer paso se consideró la situación más simple, la del estado de equilibrio termodinámico. En estas condiciones, un semiconductor arbitrario, homogéneo, en el que las concentraciones de electrones y huecos son n_0 y p_0 (en general se cumple $n_0 \neq p_0$), será neutro eléctricamente y no habrá campo interno inducido (*built-in electric field*). La distribución de temperatura es uniforme, $T_0 = \text{constante}$. Los niveles de potencial químico para electrones μ_n^0 y huecos μ_p^0 son constantes en el espacio ($\mu_{n,p}^0 = \text{constante}$), y se cumple $\mu_n^0 + \mu_p^0 = -\varepsilon_g$, donde ε_g es la brecha de energía. Es decir, como debería seguirse de la condición de equilibrio termodinámico, el nivel del potencial electroquímico permanece sin cambio en el espacio y es común a todos los subsistemas de portadores de carga.

En un segundo paso se consideró el contacto metal-semiconductor-metal en equilibrio termodinámico. Este estado está caracterizado por la temperatura común T_0 y el potencial electroquímico en común, $\tilde{\varphi} = \varphi - \mu_s^0/e$; aquí, φ es

el potencial eléctrico generado como resultado de la redistribución de carga entre el semiconductor y el metal debido a la diferencia de funciones de trabajo, y $\mu_s^0 = \mu_n^0$. Normalmente se desprecia esta redistribución de carga en el metal pues se lleva a cabo en las capas atómicas más superficiales y podríamos decir que la carga está concentrada en la superficie. Mientras tanto, en el semiconductor la redistribución de carga depende de la correlación entre la longitud de la muestra $2a$ y el radio de Debye $r_d^2 = T_0/4\pi e^2(n_0 + p_0)$ (por simplicidad se toma la constante dieléctrica igual a 1). Cuando $r_d^2 \ll a^2$, tenemos cuasineutralidad [5]. La distribución espacial de carga se reduce a una capa delgada en la superficie del semiconductor, cumpliéndose: $\delta n = \delta p = 0$ en todo el volumen, y los potenciales químicos $\mu_{n,p}^0(T_0)$ permanecen constantes. El concepto de potencial de contacto φ_0 pierde sentido en el caso general, y existe sólo cuando $r_d^2 \ll a^2$ [5] (Fig. 1). Cuando no tenemos cuasineutralidad, $r_d^2 \geq a^2$, habrá una distribución espacial de carga cuyo ancho es del orden del radio de Debye [5]. En este caso, en equilibrio, tenemos una distribución no uniforme de potencial químico $\mu_{n,p}^0(x) = \mu_{n,p}^0(T_0) + \delta\mu_{n,p}^0(x)$ y de potencial eléctrico $\varphi_0(x)$; es decir, aparecerá un campo eléctrico interno inducido (*built-in electric field*) (Fig. 2).

En el siguiente paso se consideró que tras aplicar el gradiente de temperatura, éste produce gradientes de concentración en los portadores de carga, porque tenemos diferentes

tasas de generación térmica en diferentes puntos. Y como consecuencia los potenciales químicos cambiarán:

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

Sin embargo, esta situación es de “equilibrio local” entre electrones y huecos y el cambio $\delta\varphi_0$ en el potencial eléctrico será cero (no tenemos distribución espacial de carga). Por tanto, el gradiente del potencial electroquímico será diferente de cero y la situación no es de equilibrio real. En otras palabras, en este paso tenemos un nivel de Fermi general no homogéneo para electrones y huecos y se cumple

$$\delta\mu_n(x) = -\delta\mu_p(x).$$

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

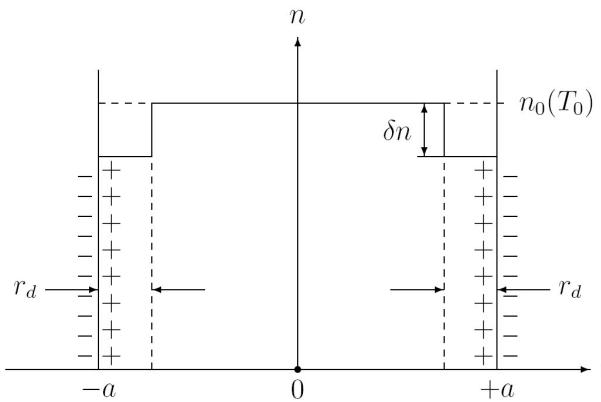


FIGURA 1. Distribución de la concentración de electrones en el semiconductor cerca de las superficies de contacto con el metal en $x = \pm a$, con $\chi_s < \chi_m$. Valores típicos de esta concentración son del orden de $n_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, mientras que cerca de la superficie $\delta n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Los signos (+) y (-) indican la distribución de carga cuando tenemos cuasineutralidad ($r_d \rightarrow 0$).

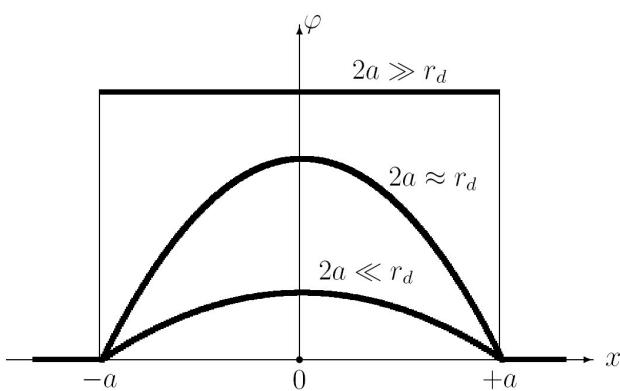


FIGURA 2. Distribución del potencial eléctrico cuando no tenemos cuasineutralidad para varias longitudes del semiconductor. En el caso $2a \gg r_d$, $\varphi_0(x) \rightarrow \varphi_0$ = potencial de contacto [4].

Por otro lado, como en el metal la concentración de electrones es muy alta, su radio de Debye r_d es del orden de la separación entre dos átomos, y no tendremos redistribución de carga; o dicho de otra manera, en el metal sí tenemos cuasineutralidad y la redistribución espacial de carga se reduce a su superficie. Es importante señalar que el gradiente de temperatura no afecta al potencial químico ni a la concentración de electrones en el metal, pues, como es sabido, no dependen de la temperatura.

En el siguiente paso, cuando comienza el proceso dinámico, aparece el término $\alpha_{n,p}^1 \nabla T$ en las expresiones para las corrientes eléctricas, donde $\alpha_{n,p}^1$ son las potencias termoeléctricas de electrones y huecos. Este término es la fuerza termodinámica que mueve a electrones y huecos en el semiconductor, y como $\alpha_m \ll \alpha_{n,p}^1$, la contribución del metal resulta despreciable. Es necesario considerar los procesos de recombinación electrón-hueco, donde se utiliza la expresión [6, 7]

$$R = R_n = R_p = \frac{\delta n}{\tau_n} + \frac{\delta p}{\tau_p}, \quad (1)$$

para la tasa de recombinación volumétrica (o recombinación masiva), siendo δn y δp los portadores de carga fuera del equilibrio generados por el término $\alpha_{n,p}^1 \nabla T$. Sólo hasta este paso se tomaron en cuenta los procesos de recombinación y podemos entonces calcular la fuerza termoelectromotriz.

El método funciona, pero resulta ser un procedimiento muy largo. Además, en todos los trabajos sólo se resuelve el caso en que se tiene cuasineutralidad. Nosotros usamos un procedimiento más directo, y por tanto, más simple, y resolvemos el caso dinámico, $J_0 \neq 0$, sin cuasineutralidad. Más directo porque consideraremos las concentraciones de portadores de carga totales fuera del equilibrio:

$$\delta\tilde{n} = n - n_0 \quad \text{y} \quad \delta\tilde{p} = p - p_0,$$

tomando en cuenta cada uno de los portadores de carga generados en cada paso del procedimiento anterior, en el cual δn y δp se referían exclusivamente a los portadores de carga fuera del equilibrio generados por el término $\alpha_{n,p}^1 \nabla T$ (δn y δp son tan sólo parte de los portadores de carga fuera del equilibrio incluidos en $\delta\tilde{n}$ y $\delta\tilde{p}$).

2. Principales ecuaciones del problema

Consideremos el modelo de un circuito termoeléctrico consistente en un semiconductor bipolar homogéneo e isótropo en forma de paralelepípedo y cerrado por un metal de conductividad eléctrica σ_m , longitud L y sección transversal unitaria. La resistencia del circuito externo (incluyendo la resistencia del voltímetro) es $R_m = L/\sigma_m$. El contacto metal-semiconductor a la izquierda, en $x = -a$, se mantiene a la temperatura T_1 ; a la derecha en $x = +a$, está a la temperatura $T_2 < T_1$. Expresamos la temperatura en unidades de energía, *i.e.*, tomamos la constante de Boltzmann igual a la

unidad. Las caras laterales están aisladas térmicamente, por lo que el problema es unidimensional. Suponemos que la diferencia de temperaturas $\Delta T = T_1 - T_2$ es suficientemente pequeña [$\Delta T/T_0 \ll 1$, $T_0 = (T_1 + T_2)/2$], para considerar al problema como lineal. También suponemos, por simplicidad, que los contactos entre el metal y el semiconductor son isotérmicos, es decir, que en el punto de contacto la temperatura del metal es igual a la temperatura del semiconductor. En la aproximación de una temperatura todos los subsistemas de partículas (electrones, huecos y fonones) que participan en el transporte de calor tienen la misma temperatura. (Fig. 3).

Bajo estas condiciones, el campo de temperatura queda representado por la función

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

En el estado estacionario la fuerza termoelectromotriz es generada en el circuito y la corriente termoeléctrica constante J_0 fluye a través de él. Es bien sabido que en semiconductores bipolares la densidad de corriente total J_0 simplemente es

$$J_0 = j_n + j_p, \quad (3)$$

donde

$$j_n = -\sigma_n \left(\frac{d\tilde{\varphi}_n}{dx} + \alpha_n^1 \frac{dT}{dx} \right)$$

$$y \quad j_p = -\sigma_p \left(\frac{d\tilde{\varphi}_p}{dx} + \alpha_p^1 \frac{dT}{dx} \right) \quad (4)$$

son las corrientes parciales de electrones y huecos; σ_n, σ_p son las conductividades eléctricas volumétricas; y $\tilde{\varphi}_{n,p} = \varphi \mp \mu_{n,p}/e$ son los potenciales electroquímicos (cuasi-niveles de Fermi) de electrones y de huecos; φ es el potencial eléctrico causado por la redistribución de cargas eléctricas en el campo térmico. Las ecuaciones de continuidad para las corrientes parciales de electrones j_n y de huecos j_p son

$$\frac{dj_n}{dx} = eR_n, \quad \frac{dj_p}{dx} = -eR_p, \quad (5)$$

donde $R_{n,p}$ son las tasas de recombinación volumétrica.

De acuerdo con la ecuación $\partial\rho/\partial t = -\operatorname{div}\mathbf{J}$ (consecuencia de las ecuaciones de Maxwell) en el caso estacionario obtenemos [7]

$$\operatorname{div}\mathbf{J}_0 = \operatorname{div}(\mathbf{j}_n + \mathbf{j}_p) = 0, \quad (6)$$

siendo ρ la densidad de carga.

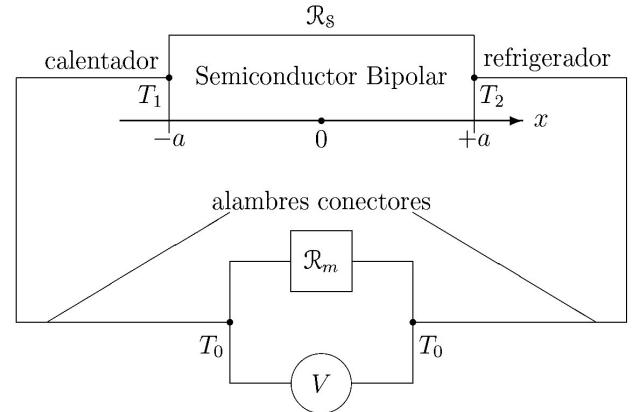


FIGURA 3. Circuito para medir la fuerza termoelectromotriz. \mathcal{R}_S es la resistencia del semiconductor y \mathcal{R}_m la resistencia de los alambres conectores más la resistencia del aparato de medida.

Hay que notar que las Ecs. (5) y (6) son independientes, por lo que las tasas de recombinación volumétricas de electrones y huecos (R_n, R_p) deben ser iguales [6, 7]:

$$R_n = R_p = R = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{n_0 + p_0} \times \left[p_0 \delta \tilde{n} + n_0 \delta \tilde{p} - \frac{en_0 p_0}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \frac{\Delta T}{2a} x \right]. \quad (7)$$

$\alpha_{n,p}^0$ queda definido por [8]

$$\alpha_{n,p}^0 = \mp \frac{1}{e} \left(\frac{\mu_{n,p}^0(T_0)}{T_0} - \frac{3}{2} \right), \quad (8)$$

y

$$\tau^{-1} = \alpha(T_0) \cdot (n_0 + p_0),$$

siendo $\alpha(T_0)$ el factor de captura a la temperatura T_0 .

Este es un momento muy importante. En esta ecuación, n_0 y p_0 se refieren a las concentraciones de electrones y huecos después de establecer el equilibrio termodinámico en el sistema metal-semiconductor-metal a la temperatura T_0 , lo que significa que

$$n(x) = n_0(x) + \delta \tilde{n}(x) \quad y \quad p(x) = p_0(x) + \delta \tilde{p}(x).$$

En este mismo estado de equilibrio termodinámico, cuando la condición de *cuasineutralidad* se cumple, estas concentraciones no dependen de las coordenadas, es decir,

$$n_0(x) = n_0(T_0) \quad y \quad p_0(x) = p_0(T_0)$$

se mantienen constantes a lo largo del semiconductor, donde

$$n_0(T_0) = \nu_n(T_0) \exp \left[\frac{\mu_n^0(T_0)}{T_0} \right]$$

y

$$p_0(T_0) = \nu_p(T_0) \exp \left[\frac{\mu_p^0(T_0)}{T_0} \right].$$

Aquí,

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

es la densidad de estados en el fondo de la banda de conducción y en la cima de la banda de valencia, y $m_{n,p}$ son las masas efectivas de electrones y huecos.

Lo mismo ocurre con el potencial de contacto

$$\varphi_0 = \frac{\mu_n^0(T_0) - \mu_m - \Delta\varepsilon_c}{e} = \text{constante.}$$

Aquí μ_m se refiere al potencial químico del metal y $\Delta\varepsilon_c$ es la diferencia de energía entre los fondos de las bandas de conducción del metal y del semiconductor. Dentro de él, el potencial eléctrico es $\varphi_s^0 = \varphi_0$ cuando dentro del metal el potencial eléctrico es $\varphi_m^0 = 0$, pero $\varphi_m^0(x = \mp a) \neq \varphi_s^0(x = \mp a)$.

Pero si la condición de *cua*seineutralidad no se cumple, también en el estado de equilibrio termodinámico, tendremos inhomogeneidades en las concentraciones; es decir, estas dependerán de las coordenadas:

$$n_0(x) = n_0(T_0) + \delta n_0(x) = n_0(T_0) + \frac{n_0(T_0)}{T_0} \delta \mu_n^0(x)$$

y

$$p_0(x) = p_0(T_0) + \delta p_0(x) = p_0(T_0) + \frac{p_0(T_0)}{T_0} \delta \mu_p^0(x).$$

Consecuentemente, cambiarán los potenciales eléctricos y químicos:

$$\begin{aligned} \varphi^0(x) &= \varphi_0 + \delta \varphi^0(x), \\ \mu_n^0(x) &= \mu_n^0(T_0) + \delta \mu_n^0(x), \\ \mu_p^0(x) &= \mu_p^0(T_0) + \delta \mu_p^0(x) \end{aligned}$$

y se cumplirá

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

Aparecerán fluctuaciones en el potencial eléctrico que se compensarán con las fluctuaciones del potencial químico [4]:

$$\delta \varphi^0(x) = -\varphi_0 \frac{Ch(x/r_d)}{Ch(a/r_d)} \quad \text{y} \quad \delta \mu_n^0(x) = -e\varphi_0 \frac{Ch(x/r_d)}{Ch(a/r_d)},$$

pero ahora tendremos $\varphi_m^0(\pm a) = \varphi_s^0(\pm a)$.

Deseamos volver a subrayar que $\delta \tilde{n}$ y $\delta \tilde{p}$ en (7) incluyen a todos los portadores de carga fuera del equilibrio, mientras que δn y δp en (1) se refieren únicamente a los portadores de carga fuera del equilibrio generados por el gradiente de temperatura (generados por el término $\alpha_{n,p}^1 \nabla T$).

Las ecuaciones de continuidad (5) deben ser suplementadas con las condiciones de frontera necesarias. Puesto que los huecos no pueden pasar a través de los contactos metal-semiconductor, las condiciones de frontera para ellos son [2]

$$j_p|_{x=\mp a} = \mp e R_S, \quad (9)$$

donde R_S es la tasa de recombinación superficial. Las condiciones de frontera para la corriente de electrones, tomando en cuenta (3), son de la forma

$$j_n|_{x=\mp a} = J_0 \pm e R_S. \quad (10)$$

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

$$R_S(\pm a) = S \cdot \frac{1}{n_0 + p_0} \left[p_0 \delta \tilde{n}(\pm a) + n_0 \delta \tilde{p}(\pm a) \right. \\ \left. \mp \frac{en_0 p_0}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \frac{\Delta T}{2} \right], \quad (11)$$

siendo S la velocidad de recombinación superficial. El último término está relacionado con las dos diferentes temperaturas aplicadas en las superficies del semiconductor.

Hemos de hacer notar que la corriente total J_0 , en los contactos metal-semiconductor, satisface la siguiente condición [9]

$$\begin{aligned} \frac{j_0}{\pm \sigma_n^S} &= \left[\varphi_s(\pm a) - \frac{\mu_n^S(\pm a)}{e} \right] \\ &\quad - \left[\varphi_m(\pm a) - \frac{\mu_m}{e} \right] + \frac{\Delta\varepsilon_c}{e}. \end{aligned} \quad (12)$$

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

Finalmente, el potencial eléctrico $\varphi_s(x)$ lo determinamos a partir de la ecuación de Poisson

$$\frac{d^2 \varphi_s(x)}{dx^2} = -4\pi \rho(x), \quad (13)$$

donde $\rho(x)$ es la densidad de carga volumétrica;

$$\varphi_s(x) = \varphi_0(x) + \delta \varphi(x); \quad \rho(x) = \rho_0(x) + \delta \rho(x),$$

con ρ_0 la densidad de carga en equilibrio y

$$\delta \rho(x) = \delta \tilde{n}(x) - \delta \tilde{p}(x) + \gamma \frac{\Delta T}{2a} x.$$

Al calcular esta última expresión estamos considerando que, cuando los cuasineiveles de Fermi están lejos del nivel de energía de las impurezas, podemos despreciar δn_d , que es la concentración de estados de impurezas ocupados [7] (sólo en este caso la expresión es válida). La constante γ queda definida por

$$\gamma = \frac{1}{T_0} \left[(n_0 + p_0) \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial T} \right)_{T=T_0} \right. \\ \left. - \frac{n_0 \mu_n^0 - p_0 \mu_p^0}{T_0} + \frac{3}{2} (n_0 - p_0) \right]. \quad (14)$$

La continuidad del potencial eléctrico en $x = \pm a$ debe servir como condición de frontera para la Ec. (13),

$$\varphi_s(\mp a) = \varphi_m(\mp a). \quad (15)$$

Si tomamos nuestro nivel de referencia para el potencial en $x = -a$ y hacemos $\varphi(-a) = 0$, tendremos que en $x = +a$ el valor del potencial es $\varphi(+a) = V = J_0 L / \sigma_m$, donde σ_m es la conductividad eléctrica del metal y L su longitud. La ecuación de Poisson (13) queda

$$\frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} = 4\pi e(\delta\tilde{n} - \delta\tilde{p}) + 4\pi e\gamma \frac{\Delta T}{2a} x. \quad (16)$$

3. Las ecuaciones básicas en la generación de la fuerza termoelectromotriz y sus soluciones

Teniendo ya las ecuaciones que resuelven nuestro problema y sus respectivas condiciones de frontera, podemos proceder a calcular \mathcal{E} , la fuerza termoelectromotriz y \mathcal{R}_S , la resistencia del semiconductor. En el caso general es posible resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, pero desde el punto de vista físico la respuesta no resulta muy interesante, pues se obtienen expresiones muy largas y complicadas, que hacen difícil el análisis. A este problema lo podemos determinar mediante tres distancias características: a , la longitud de la muestra; l_D , la longitud de difusión, y r_d , el radio de Debye. Nótese que para cualquier semiconductor, y bajo cualquier circunstancia, se cumple que: $l_D \gg r_d$ (valores típicos de l_D están en el intervalo de 10^{-1} a 10^{-3} cm, y valores de r_d en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-7} cm). Es por esto que sólo tenemos tres casos, que desde nuestro punto de vista, muestran las principales características de este fenómeno de transporte: $a \gg l_D \gg r_d$; $l_D \gg a \gg r_d$ y $l_D \gg r_d \geq a$

3.1. $a \gg l_D \gg r_d$

En este caso estamos suponiendo que a es mucho mayor que l_D y, por lo tanto, es necesario tomar en cuenta los procesos de recombinación volumétrica. También tenemos *cuasineutralidad*, pues $a \gg r_d$ [4]. Es muy importante notar, como se ha señalado en la Ref. 5, que cuando esta condición se cumple, tendremos que se cumple también $\delta\rho = 0$. Normalmente todos los investigadores que estudian los fenómenos de transporte en dispositivos electrónicos toman como condición de cuasineutralidad la expresión $\delta n = \delta p$ [10, 11], pero nosotros mostramos que esta afirmación es incorrecta. Podemos ver de (16) que cuando tenemos inhomogeneidad de temperatura, $\delta\rho = 0$ equivale a decir

$$\delta\tilde{p} = \delta\tilde{n} + \gamma \frac{\Delta T}{2a} x. \quad (17)$$

Ésta es la condición de cuasineutralidad.

Las tasas de recombinación se simplifican:

$$R_{\text{volumétrica}} = \frac{1}{\tau} \left(\delta\tilde{n} - \beta \frac{\Delta T}{2a} x \right) \quad (18)$$

$$R_{\text{superficial}}(x = \pm a) = S \left(\delta\tilde{n} \mp \beta \frac{\Delta T}{2} \right). \quad (19)$$

Estas fórmulas se obtienen después de sustituir (17) en (7) y (11), y la constante β vale

$$\beta = \frac{n_0}{n_0 + p_0} \left[-\gamma + \frac{ep_0}{T_0} (\alpha_p^0 - \alpha_n^0) \right], \quad (20)$$

con γ definida en la Ec. (14). Como tenemos *cuasineutralidad*: $n_0 = \text{constante}$; $p_0 = \text{constante}$ y $\varphi_0 = \text{constante}$; es decir, no dependen de las coordenadas. Usando la expresión (18) para la tasa de recombinación volumétrica, obtenemos el sistema de ecuaciones:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{T_0}{en_0} \frac{d^2\delta\tilde{n}}{dx^2} = -\frac{e\tau}{\sigma_n} \left(\delta\tilde{n} - \beta \frac{\Delta T}{2a} x \right),$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{T_0}{ep_0} \frac{d^2\delta\tilde{n}}{dx^2} = \frac{e\tau}{\sigma_p} \left(\delta\tilde{n} - \beta \frac{\Delta T}{2a} x \right),$$

cuya solución es

$$\delta\tilde{n}(x) = C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x} + \beta \frac{\Delta T}{2a} x,$$

$$\varphi(x) = \left(\frac{e}{\tau\sigma_p\lambda^2} - \frac{T_0}{ep_0} \right) (C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + C_3 x + C_4,$$

donde

$$\lambda^2 = \frac{e^2}{\tau T_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} \frac{n_0 p_0}{n_0 + p_0},$$

y tenemos que $\lambda^{-1} = l_D$.

Las constantes C_1, C_2, C_3 y C_4 las determinamos con las condiciones de frontera (9) y (10), y R_S está dado por la Ec. (19). Los correspondientes cuasiniveles de Fermi para electrones y huecos son

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_n(x) = & -\frac{a\tau T_0 \lambda^2}{e^2} \frac{n_0 + p_0}{n_0 p_0} \frac{\sigma_p^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \frac{J_0 - \sigma_n(\alpha_n^1 - \alpha_p^1) \frac{\Delta T}{2a}}{\lambda a \coth \lambda a + \lambda^2 \tau a S} \frac{Sh\lambda x}{Sh\lambda a} \\ & - \frac{a}{\sigma_n + \sigma_p} \left[J_0 - (\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1) \frac{\Delta T}{2a} \right] \frac{x}{a} + \frac{J_0 L}{2\sigma_m} - \frac{\mu_m + \Delta\varepsilon_c}{e}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_p(x) = & -\frac{a\tau T_0 \lambda^2}{e^2} \frac{n_0 + p_0}{n_0 p_0} \frac{\sigma_n \sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \frac{J_0 - \sigma_n(\alpha_n^1 - \alpha_p^1) \frac{\Delta T}{2a}}{\lambda a \coth \lambda a + \lambda^2 \tau a S} \frac{Sh \lambda x}{Sh \lambda a} \\ & - \frac{a}{\sigma_n + \sigma_p} \left[J_0 - (\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1) \frac{\Delta T}{2a} \right] \frac{x}{a} + \frac{J_0 L}{2\sigma_m} - \frac{\mu_m + \Delta \varepsilon_c + \varepsilon_g}{e}.\end{aligned}$$

Estas expresiones nos dejan ver claramente que no coinciden y que son funciones no monótonas de la coordenada x . Ya se habían obtenido en la Ref. 4, pero con otro procedimiento, lo que nos deja ver que nuestro método es correcto.

Después de un cierto manipuleo matemático obtenemos la expresión general para la corriente total en semiconductores bipolares:

$$\begin{aligned}J_0 & \left(\frac{2}{\sigma_n^S} + \frac{L}{\sigma_m} + \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p} \left[\frac{\sigma_p/\sigma_n}{\lambda a \coth \lambda a + \tau \lambda^2 a S} + 1 \right] \right) \\ & = \frac{1}{\sigma_n + \sigma_p} \left(\frac{\sigma_p(\alpha_n^1 - \alpha_p^1)}{\lambda a \coth \lambda a + \tau \lambda^2 a S} + \sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1 \right) \Delta T. \quad (21)\end{aligned}$$

Los términos $2/\sigma_n^S$ y L/σ_m determinan la resistencia eléctrica de los contactos y la resistencia del metal, respectivamente.

Si comparamos esta expresión con la ley de Ohm, $J_0 \mathcal{R} = \mathcal{E}$, siendo \mathcal{R} la resistencia total del circuito por unidad de sección transversal y \mathcal{E} la *fem*, vemos que

$$\mathcal{R}_S = \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p} \left(\frac{\sigma_p/\sigma_n}{\lambda a \coth \lambda a + \tau \lambda^2 a S} + 1 \right) \quad (22)$$

corresponde a la resistencia del semiconductor y

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\sigma_n + \sigma_p} \left(\frac{\sigma_p(\alpha_n^1 - \alpha_p^1)}{\lambda a \coth \lambda a + \tau \lambda^2 a S} + \sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1 \right) \Delta T \quad (23)$$

a la fuerza termoelectromotriz generada.

Es importante enfatizar que estas dos cantidades dependen no sólo de las potencias termoeléctricas y las conductividades eléctricas de electrones y huecos, sino también de las tasas de recombinación, tanto de la volumétrica como de la superficial. Este resultado también ya se había obtenido en la Ref 4.

Si los procesos de recombinación son suficientemente intensos (en el límite cuando

$$S \gg S_0 = \frac{T_0(n_0 + p_0)\sigma_n \sigma_p^2(\alpha_n^1 - \alpha_p^1)}{ae^2 n_0 p_0 (\sigma_n + \sigma_p)(\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1)}$$

y/o

$$\tau \ll \tau_0 = \frac{a(\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1)}{[\sigma_p(\alpha_n^1 - \alpha_p^1)]S_0^{-1}},$$

la fuerza termoelectromotriz y la resistencia del semiconductor están dadas por [12, 13]

$$\mathcal{E} = \frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} \cdot \Delta T \quad y \quad \mathcal{R}_S = \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p}. \quad (24)$$

Es decir, obtenemos los resultados bien conocidos para la fuerza termoelectromotriz en la teoría tradicional.

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

$$\mathcal{E} = \alpha_n^1 \Delta T \quad y \quad \mathcal{R}_S = \frac{2a}{\sigma_n}. \quad (25)$$

Este resultado es válido tanto para semiconductores tipo *n* como para los tipo *p*. En otras palabras, sólo los electrones producen la fuerza termoelectromotriz en ausencia de recombinación.

Vemos que no podemos determinar la resistencia del semiconductor independientemente de la corriente total J_0 ni de la fuerza termoelectromotriz \mathcal{E} . En este caso, puesto que $j_p = 0$ cuando $R, R_S \rightarrow 0$ [ver Ecs. (5) y (9)], la corriente total J_0 coincide con la corriente electrónica j_n , y en semiconductores tipo *p* la fuerza termoelectromotriz puede cambiar de signo [4].

3.2. $l_D \gg a \gg r_d$

En este caso la longitud de la muestra es menor que la longitud de difusión por lo que no tendremos procesos de recombinación volumétrica ($R = 0$). Volvemos a tener cuasineutralidad como en el caso anterior [ver Ec. (17)]. Las ecuaciones que describen los flujos de corriente [Ecs. (5)] se simplifican:

$$j_n = C_1, \quad j_p = J_0 - C_1.$$

Tiene que ser así, pues la Ec. (3) debe satisfacerse. C_1 es una constante a determinar con las condiciones de frontera. Escribiendo explícitamente las corrientes obtenemos el sistema

$$\begin{aligned}-\sigma_n \frac{d\varphi}{dx} + \frac{T_0 \sigma_n}{en_0} \frac{d\delta \tilde{n}}{dx} + \sigma_n \alpha_n \frac{\Delta T}{2a} &= C_1, \\ -\sigma_p \frac{d\varphi}{dx} - \frac{T_0 \sigma_p}{ep_0} \frac{d\delta \tilde{n}}{dx} + \left(\alpha_p - \frac{T_0 \gamma}{ep_0} \right) \sigma_p \frac{\Delta T}{2a} &= J_0 - C_1,\end{aligned}$$

que tiene por solución

$$\begin{aligned}\delta \tilde{n}(x) &= \frac{e}{T_0} \frac{n_0 p_0}{n_0 + p_0} \left[-\frac{J_0}{\sigma_p} + \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} C_1 \right. \\ & \quad \left. + \left(-\frac{T_0}{ep_0} \gamma - \alpha_n + \alpha_p \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] x + C_2, \\ \varphi(x) &= \frac{1}{n_0 + p_0} \left[-p_0 \frac{J_0}{\sigma_p} + \frac{p_0 \sigma_n - n_0 \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p} C_1 \right. \\ & \quad \left. + \left(-\frac{T_0}{e} \gamma + n_0 \alpha_n + p_0 \alpha_p \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] x + C_3.\end{aligned}$$

Las constantes C_1, C_2 y C_3 las determinamos con las condiciones de frontera (9) y (10). Los correspondientes cuasineutriles de Fermi para electrones y huecos son

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_n(x) &= \frac{1}{1+K} \left[-\frac{J_0}{\sigma_n} \left(1 + K \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} \right) + \left(\alpha_n^1 + K \frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] \cdot x + \frac{J_0 L}{2\sigma_m} - \frac{\mu_m + \Delta \varepsilon_c}{e}, \\ \tilde{\varphi}_p(x) &= \frac{1}{1+K} \left[-\frac{J_0}{\sigma_n + \sigma_p} K + \left(\alpha_p^1 + K \frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} \right) \frac{\Delta T}{2a} \right] \cdot x + \frac{J_0 L}{2\sigma_m} - \frac{\mu_m + \Delta \varepsilon_c + \varepsilon_g}{e},\end{aligned}$$

donde la constante K vale

$$K = \frac{e^2 S a}{T_0} \frac{n_0 p_0}{n_0 + p_0} \frac{\sigma_n + \sigma_p}{\sigma_n \sigma_p}.$$

La corriente total es en este caso

$$\begin{aligned}J_0 \left[\frac{2}{\sigma_n^S} + \frac{L}{\sigma_m} + \frac{2a}{\sigma_n(1+K)} \left(1 + K \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} \right) \right] \\ = \frac{1}{(1+K)} \left(\alpha_n^1 + K \frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} \right) \Delta T, \quad (26)\end{aligned}$$

de donde vemos que la fuerza termoelectromotriz generada es

$$\mathcal{E} = \frac{1}{(1+K)} \left(\alpha_n^1 + K \frac{\sigma_n \alpha_n^1 + \sigma_p \alpha_p^1}{\sigma_n + \sigma_p} \right) \cdot \Delta T, \quad (27)$$

y la resistencia del semiconductor es

$$\mathcal{R}_S = \frac{2a}{\sigma_n(1+K)} \left(1 + K \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} \right). \quad (28)$$

Es fácil ver que en los casos límite estas expresiones se reducen a (24) y a (25), y la discusión del inciso anterior se sigue.

3.3. $l_D \gg r_d \geq a$

En este caso no se cumple la condición de cuasineutralidad y necesitamos además la ecuación de Poisson (16) para encontrar φ y las densidades $\delta\tilde{n}$ y $\delta\tilde{p}$. Nuevamente, como $l_D \gg a$, podemos despreciar los procesos de recombinación volumétrica ($R = 0$). Así, el sistema que representa esta situación es

$$\begin{aligned}-\sigma_n \frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{T_0 \sigma_n}{en_0} \frac{d^2 \delta\tilde{n}}{dx^2} &= 0, \\ -\sigma_p \frac{d^2 \varphi}{dx^2} - \frac{T_0 \sigma_p}{ep_0} \frac{d^2 \delta\tilde{p}}{dx^2} &= 0, \\ \frac{d^2 \varphi}{dx^2} &= 4\pi e(\delta\tilde{n} - \delta\tilde{p}) + 4\pi e \gamma \frac{\Delta T}{2a} x,\end{aligned}$$

y su solución

$$\begin{aligned}\delta\tilde{n}(x) &= C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x} \\ &\quad - \frac{n_0}{n_0 + p_0} \left[\gamma \frac{\Delta T}{2a} - p_0(C_3 x + C_4) \right],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\delta\tilde{p}(x) &= -\frac{p_0}{n_0} (C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) \\ &\quad + \frac{p_0}{n_0 + p_0} \left[\gamma \frac{\Delta T}{2a} + n_0(C_3 x + C_4) \right], \\ \varphi(x) &= \frac{T_0}{en_0} (C_1 e^{\lambda x} + C_2 e^{-\lambda x}) + C_5 x + C_6,\end{aligned}$$

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

$$\lambda^2 = r_d^{-2} = \frac{4\pi e^2}{T_0} (n_0 + p_0).$$

Una vez más, las constantes C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 y C_6 las determinamos con las condiciones de frontera (9), (10) y (15). Con estos resultados se llega a que los cuasíniveles de Fermi y la corriente total son los mismos que en el caso anterior, y por lo tanto, también los son la fuerza termoelectromotriz y la resistencia del semiconductor. Nótese que $\delta\tilde{n}(x)$, $\delta\tilde{p}(x)$ y $\varphi(x)$ no son iguales en los dos casos. En otras palabras, cuando calculamos los *macroparámetros* J_0 , \mathcal{E} y \mathcal{R}_S , no importa si la condición de cuasineutralidad se cumple o no, mientras que para los *microparámetros* $\delta\tilde{n}$, $\delta\tilde{p}$ y φ sí importa.

4. Conclusiones

De estos resultados se deduce que el tamaño de la muestra sí influye en el valor de la fuerza termoelectromotriz, como es fácil de ver al comparar (23) con (27), y (22) con (28). Además nos muestran que cuando no tenemos recombinación volumétrica (casos 3.2. y 3.3.), la fuerza termoelectromotriz generada es independiente de si tenemos cuasineutralidad o no, que en realidad es lo que esperábamos, pues la cuasineutralidad es una condición para la distribución de carga causada por el contacto metal-semiconductor y no depende del gradiente de temperatura aplicado.

Hacemos hincapié una vez más, que $\delta\tilde{n}$, $\delta\tilde{p}$ y φ no son los mismos si tenemos cuasineutralidad o no (casos 3.2. y 3.3.), pero los cuasíniveles de Fermi sí son los mismos. Es fácil entender este hecho al pensar que el gradiente de potencial causado por la redistribución de cargas es compensado por los flujos de difusión que ocurren debido al gradiente de concentración y al campo de temperaturas.

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

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

Agradecimientos

Agradecemos a CONACyT por su apoyo parcial para la realización de este trabajo.

1. Yu.G. Gurevich, O.Yu. Titov, G.N. Logvinov y O.I. Lyubimov, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 6999.
2. Yu.G. Gurevich, *J. of Thermoelectricity* **2** (1997) 5.
3. Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, G. Espejo, O.Yu. Titov y A. Meriuts, *Semiconductors* **34** No. 7 (2000) 755.
4. Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, I.N. Volovichev, G. Espejo, O.Yu. Titov y A. Meriuts, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **231** (2002) 278.
5. V.P. Silin y A.A. Rukhadze, *Electromagnetic Properties of the Plasma and Related Media*, (Atomizdat, Moscú 1961). (en ruso).
6. I.N. Volovichev, G. Espejo, Yu.G. Gurevich, O.Yu. Titov y A. Meriuts, *Japan Journal of Applied Physics*, **41** Part 1 (2002) 182.
7. Yu.G. Gurevich y I.N. Volovichev, *Semiconductors* **35** (2001) 306.
8. Yu.G. Gurevich y O.L. Mashkevich, *Sov. Phys. Semicond.* **24** No. 7 (1990) 835.
9. O.Yu. Titov, J. Giraldo y Yu.G. Gurevich, *Applied Physics Letters* **80** (2002) 3108.
10. D.A. Neamen, *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, (Richard D. Irwin, Boston, 1992).
11. K. Seeger, *Semiconductor Physics: An Introduction*, 6a. Edit. (Springer Verlag, New York, 1997).
12. A.I. Anselm, *Introduction to Semiconductor Theory*, (Mir, Moscow and Prentice Hall, Englewood Cliffs (N.Y.) 1981).
13. J. Tauc, *Photo and Thermoelectric Effects in Semiconductors*, (Pergamon Press, New York Oxford London Paris, 1962).