

Fenómenos Termoeléctricos Estacionarios y No Estacionarios como un Nuevo Método para Caracterizar Materiales Semiconductores

A. F. Carballo-Sánchez, G. Espejo, Yu. G. Gurevich
Departamento de Física, CINVESTAV—IPN,
Apdo. Postal 14-740, México 07000, D.F.,
México.

Abstract

The new point of view on thermoelectric phenomena as a transport process of nonequilibrium charge carriers is presented. It is shown that Fermi quasilevels which characterize transport in systems far from equilibrium can be nonmonotonic functions of coordinate. The role of recombination in formation of thermoelectric phenomena is discussed for the first time. The new method for the characterization of semiconductor materials connected with measure of thermopower is proposed. It is shown that nonstationary thermal fields are most appropriate for this purpose. The theory of nonstationary thermal fields which arise due to heating laser pulse in semiconductor is created. The conception of a short and long laser pulse is introduced. It is shown that thermopower as a function of time is a nonmonotonic one under condition of short laser pulse. The new theory of nonstationary thermal fields in semiconductors is created for the first time for different electron and phonon temperatures.

Resumen

Se presenta un nuevo esquema de los fenómenos termoeléctricos como un proceso de transporte de los portadores de corriente fuera de equilibrio. Por primera vez se muestra que los cuasiniveles de Fermi que caracterizan el transporte fuera de equilibrio pueden ser funciones no monótonas de la coordenada. Se discute por vez primera el papel de la recombinación en el proceso de formación de los fenómenos termoeléctricos. Se propone un nuevo método para caracterizar materiales semiconductores basado en la medición de la termopotencia. Se muestra la posibilidad de utilizar los campos térmicos no estacionarios (CTNE) con estos fines. Se construyó por primera vez una teoría de los CTNE que se originan cuando se calienta una muestra semiconductor por un pulso láser. Se introdujo el concepto de pulso corto y largo. Se mostró que cuando los CTNE se originan por un pulso corto, la fuerza termoelectromotriz pasa a ser una función no monótona del tiempo. Se construyó por primera vez una teoría de los CTNE para el caso cuando los portadores de corriente y los fonones tienen distintas temperaturas.

1 Introducción

Los fenómenos termoeléctricos, y en primera instancia el efecto Seebeck[1] (Fuerza Termoelectromotriz, (FTEM)) proporcionan nuevas posibilidades de estudio de los materiales semiconductores. El problema es que con la mayoría de los métodos de estudio de materiales no es posible determinar los coeficientes cinéticos de los portadores de corriente y en particular aquellos que caracterizan los procesos térmicos.

El estudio de la interacción energética electrón-fonón en los semiconductores es un problema bastante complejo. Dicha interacción influye de una manera conside-

nable en el efecto Seebeck, el cual es bastante sensible a los parámetros de los subsistemas de los portadores de corriente. La cantidad de información que se puede obtener al estudiar la FTEM crece de una manera considerable si en lugar de usar campos térmicos estáticos se utilizan campos térmicos variables en el tiempo. El primer intento de este tipo, que se describe en los trabajos,[2, 3] confirmó lo dicho con anterioridad.

Sin embargo, el problema consiste en que la teoría clásica de la termoelectricidad[4] describe situaciones físicas reales en los semiconductores solo en algunos casos especiales. Además de que no existen teorías adecuadas para calcular los campos térmicos no estaciona-

rios en materiales semiconductores de dimensión finita.

El presente trabajo esta dedicado a la construcción de la teoría del efecto Seebeck y a la elaboración de métodos de cálculo de los campos térmicos no estacionarios en medios semiconductores de dimensión finita.

2 Teoría tradicional de la termoelectricidad en semiconductores bipolares

En general, para determinar la FTEM es necesario conectar el circuito de la Fig. 1. Examinamos un semiconductor con potencial químico μ_s^0 , ancho de banda ε_g y función de trabajo χ_s , de longitud $2a$ ($-a \leq x \leq a$) conectado a un calentador en la superficie $x = -a$ con temperatura T_1 y un refrigerador con temperatura T_2 en la superficie $x = +a$. En este caso el potencial químico de electrones $\mu_n = \mu_s^0$ y el potencial químico de los huecos[5] es:

$$\mu_p = -\varepsilon_g - \mu_n \quad (1)$$

Los alambres conectores son de metal con función de trabajo χ_m y potencial químico μ_m y están conectados a un voltímetro que permite medir la diferencia de potencial.

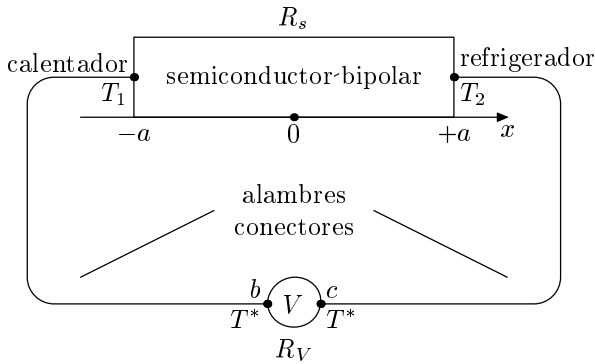


Figura 1: Circuito Eléctrico para la Medición de la FTEM

Suponemos por simplicidad que la distribución de la temperatura en la muestra es lineal,

$$T(x) = T^* - \frac{\Delta T}{2a}x, \quad (2)$$

$$T^* = \frac{T_1 + T_2}{2}, \quad \Delta T = T_1 - T_2, \quad \Delta T \ll T^*,$$

En el caso unipolar, la expresión para la corriente de electrones[6] j_n (huecos j_p) que pasa por la muestra es:

$$j_n = \sigma_n(E - \alpha_n \nabla T), \quad (j_p = \sigma_p(E - \alpha_p \nabla T)), \quad (3)$$

en donde σ_n —es la conductividad eléctrica de electrones (σ_p —de huecos), α_n —es el coeficiente termoeléctrico de electrones (α_p —de huecos), E —el campo eléctrico.

La FTEM esta relacionada con la corriente total j_0 : $\mathcal{E} = j_0(R_s + R_v + R_c)$, R_s —resistencia del semiconductor, R_v —resistencia de los cables y el voltímetro, R_c —resistencia de los contactos metal-semiconductor. El voltaje V que muestra el voltímetro es: $V = j_0 R_v$.

En el caso del circuito abierto: $R_v \rightarrow \infty$, $j_n \rightarrow 0$ y de (3) está claro que $E = \alpha_n \nabla T$ ($R_v \rightarrow \infty$, $j_p \rightarrow 0$ y $E = \alpha_p \nabla T$). De (3) obtenemos que la FTEM coincide con la lectura del voltímetro:

$$V = \int_{-a}^a E dx = \int_{-a}^a \alpha_n \nabla T dx = \alpha_n (T_2 - T_1) = \mathcal{E}, \quad (4)$$

$$(V = \int_{-a}^a E dx = \int_{-a}^a \alpha_p \nabla T dx = \alpha_p (T_2 - T_1) = \mathcal{E})$$

La mayoría de los trabajos que describen el cálculo de la FTEM en un semiconductor bipolar lo hacen bajo las condiciones del circuito abierto al igual que en el caso unipolar.

La ausencia de corriente en un semiconductor bipolar esta determinada por:

$$j_0 = j_n + j_p = 0$$

o en términos de (3):

$$(\sigma_n + \sigma_p)E - (\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p) \nabla T = 0$$

y el campo termoeléctrico[7] queda determinado por:

$$E = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \nabla T$$

mientras que la FTEM $\mathcal{E} = V$ es:

$$\mathcal{E} = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (T_2 - T_1) \quad (5)$$

Del método usado para calcular (5) surgen tres preguntas.

1. ¿Qué se entiende por el campo eléctrico: $E = -\nabla\varphi$, ó $E = -\nabla(\varphi - \frac{\mu}{e})$ en donde φ es el potencial eléctrico ($\tilde{\varphi} = \varphi - \frac{\mu}{e}$ es el potencial electroquímico)? Este problema ha sido discutido en la literatura[7] y la respuesta es bien conocida: E debe ser el potencial electroquímico.
2. ¿Cómo calcular la FTEM cuando el circuito es cerrado, $j_0 \neq 0$?

3. En el circuito abierto tanto los electrones como los huecos se difunden de la parte caliente a la parte fría. Si ignoramos los procesos de recombinación (como lo han hecho los anteriores investigadores[4, 7]), los electrones y huecos se acumularán en la parte fría hasta que el gradiente de concentración detenga los flujos de electrones y huecos. En este caso no solo la corriente total j_0 es igual a cero, sino que j_n y j_p también son cero por separado. La condición $j_n = j_p = 0$ se satisface simultáneamente solo en el caso en que los potenciales químicos μ_n y μ_p no estén relacionados por la fórmula general (1) [8].

De esta forma surgen los cuasiniveles de Fermi,

$$\tilde{\varphi}_n = \varphi - \frac{\mu_n}{e}, \quad \tilde{\varphi}_p = \varphi + \frac{\mu_p}{e} \quad (6)$$

y

$$E_n = -\nabla\tilde{\varphi}_n \neq E_p = -\nabla\tilde{\varphi}_p$$

Y la pregunta obvia es: ¿Cómo determinar la FTEM en este caso?

La respuesta a la segunda y tercer preguntas las obtendremos al construir una nueva teoría de la termoelectricidad en semiconductores bipolares.

3 Nueva Teoría de la Termoelectricidad

Teniendo claro que en la ec. (3) debemos escribir el potencial electroquímico, las expresiones generales para la corriente en presencia de un gradiente de temperaturas, quedan determinadas por:

$$\begin{aligned} j_n &= \sigma_n (-\nabla\tilde{\varphi}_n - \alpha_n \nabla T) \\ j_p &= \sigma_p (-\nabla\tilde{\varphi}_p - \alpha_p \nabla T) \end{aligned} \quad (7)$$

Analizamos paso a paso el origen de la naturaleza física del efecto Seebeck.

El primer paso es considerar que el circuito de la Fig. 1 se encuentra a la temperatura T^* . En este caso, en las fronteras metal-semiconductor surgen diferencias de potencial de contacto idénticos.

En el segundo paso se considera que la temperatura en el extremo $x = -a$ es T_1 y en $x = +a$ es T_2 y dentro de la muestra semiconductor de acuerdo a la fórmula (2). De donde los potenciales químicos y las concentraciones de los portadores pasan a ser funciones de la coordenada (en los potenciales químicos de electrones y huecos aparecen los términos $\delta\mu_n^0$, $\delta\mu_p^0$ proporcionales a ΔT). El potencial químico del metal es prácticamente independiente de la temperatura, por lo cual la distribución de la temperatura en el metal no es importante.

En esta etapa la condición de equilibrio local se cumple, i.e. no existe sobreflujo de portadores de una parte del material a otra ($\delta\mu_p^0(x) = -\delta\mu_n^0(x)$). Debemos enfatizar que en este caso no tenemos un equilibrio verdadero en el semiconductor. En realidad, el potencial químico de electrones ahora es una función de la posición y no se ha generado ningún campo eléctrico interno en la muestra, ya que no tenemos sobreflujo de electrones y huecos. De esta manera, en esta etapa se presenta la primera propiedad del gradiente de temperatura, denominada: la aparición de un material “no homogéneo”. Es importante enfatizar que $n_0(x)$ y $p_0(x)$ no son concentraciones en “equilibrio”. Las comillas indican que no es posible usar el término “equilibrio” de una manera estricta en presencia de un gradiente de temperatura.

En la tercera etapa surgen flujos de difusión de electrones y huecos que tienden a establecer el “equilibrio” (i.e. hacer que el potencial electroquímico $\tilde{\varphi}$ sea constante en el espacio). Como consecuencia, surgen cargas volumétricas y un campo eléctrico interno en el semiconductor. Esta situación es similar al establecimiento del equilibrio en un semiconductor no homogéneo dopado. La única diferencia consiste en que en el semiconductor no homogéneo dopado realmente existe el equilibrio; mientras que en nuestro caso, solo tenemos la constancia del potencial electroquímico, lo que da como resultado un equilibrio no verdadero debido a que la temperatura no es constante en toda la muestra.

Como conclusión de esta primera parte, podemos decir que en la primera etapa ($T(x) = T^*$ en en circuito cerrado) el voltaje V , la corriente total j_0 y la FTEM \mathcal{E} son iguales a cero. En la segunda etapa ($T(x) = T^* - \frac{\Delta T}{2a}x$), antes de que el potencial electroquímico sea constante en el circuito, $V \neq 0$, $\mathcal{E} \neq 0$, $j_0 \neq 0$ y no tenemos ningún campo eléctrico dentro de la muestra. Finalmente, en la tercera etapa cuando se establece el “equilibrio” ($\tilde{\varphi}_{n,p} = cte$) $V = 0$, $j_0 = 0$, $\mathcal{E} = 0$, pero dentro de la muestra surge un campo eléctrico interno.

La segunda manifestación del gradiente de temperatura esta relacionada con el segundo término de la ec. (7) y se presenta en forma de fuerza que mueve a las quasipartículas. Este término causa una nueva redistribución de las concentraciones n_0 y p_0 debido a la difusión térmica de los portadores. También cambia la distribución de los potenciales químicos de electrones μ_n y huecos μ_p , así como el potencial φ , lo cual nos lleva al surgimiento de la FTEM.

Hacemos énfasis en que las componentes proporcionales al gradiente de temperatura también se encuentran en $\nabla\tilde{\varphi}_{n,p}$ (la primera manifestación del gradiente de temperatura), pero su papel ya ha sido discutido con anterioridad.

Es importante señalar que, mientras que los electro-

nes y huecos se mueven del extremo caliente al frío, las concentraciones disminuyen cerca del calentador y aumentan cerca del refrigerador. Esto significa que en el nuevo modo estacionario $\mu_p \neq -\varepsilon_g - \mu_n$ ($\delta\mu_p \neq -\delta\mu_n$) y como consecuencia surgen los cuasiniveles de Fermi (6) de electrones y huecos fuera de equilibrio.

La existencia de portadores fuera de equilibrio conlleva a procesos de recombinación dentro de la muestra.

Las concentraciones fuera de equilibrio de electrones y huecos se describen por:

$$\begin{aligned} \nabla j_n &= eR, & \nabla j_p &= -eR \\ \nabla E &= 4\pi\rho \\ n &= n_0 + \delta n(x), & p &= p_0 + \delta p(x) \end{aligned} \quad (8)$$

y en las fronteras semiconductor-metal,[9]

$$j_n(\pm a) = j_0 \mp eR_s, \quad j_p(\pm a) = \pm eR_s$$

$$\begin{aligned} j_0 &= \pm \sigma_n^s [\varphi_s(\pm a) - \varphi_m(\pm a)] \mp \\ &\mp \frac{\sigma_n^s}{e} [\mu_n^s(\pm a) - \mu_m] \pm \frac{\sigma_n^s}{e} \Delta\varepsilon_c \end{aligned} \quad (9)$$

en donde: $R = \frac{\delta n}{\tau_1} + \frac{\delta p}{\tau_2}$, $R_s = S_1\delta n + S_2\delta p$, ρ —es la densidad de carga, σ_n^s —es la conductividad superficial de electrones a través del contacto metal-semiconductor, $\Delta\varepsilon_c$ —es la diferencia entre los valores de las zonas de conducción del metal y semiconductor.

Es importante subrayar, que para la recombinación las concentraciones en equilibrio son las concentraciones que determinamos en la tercera etapa.

Hasta ahora hemos tratado con la aproximación de cuasineutralidad, la cual es válida si se satisface la desigualdad:

$$a^2 \gg r_d^2 \quad (10)$$

en donde: r_d —es el radio de Debye.

En este caso tenemos que: La ecuación de Poisson no es necesaria[10] y $\delta n = \delta p$, por lo que el tiempo de vida de los portadores fuera de equilibrio es $\tau = (\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2})^{-1}$, y se puede introducir la velocidad de recombinación superficial $S = S_1 + S_2$.

Al resolver la ecuación (8) con las condiciones de frontera (9) obtenemos la siguiente expresión general para la corriente:

$$\begin{aligned} j_0 \left(\frac{2}{\sigma_n^s} + \frac{L}{\sigma_m} + \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p} \left[1 + \frac{\sigma_p/\sigma_n}{\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \text{cth} \left(\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \right) + \lambda^2 \tau a S} \right] \right) = \\ = 2a \left[\frac{E_1}{\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \text{cth} \left(\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \right) + \lambda^2 \tau a S} - E \right] \end{aligned} \quad (11)$$

en donde el primer término entre paréntesis del lado izquierda corresponde a la resistencia de contacto, el segundo a la resistencia de los cables conectores de longitud L con conductividad eléctrica σ_m y el tercero lo denominamos la resistencia del semiconductor.

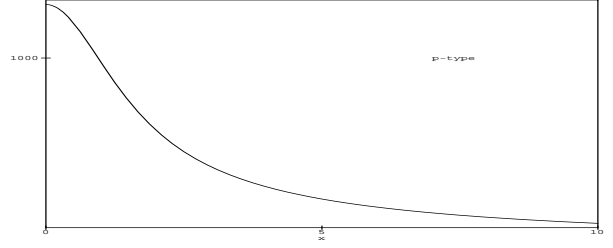


Figura 2: R_s en función de λa cuando $S = 0$

El resultado final nos sugiere introducir una nueva definición para la FTEM,

$$\mathcal{E} = 2a \left[\frac{E_1}{\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \text{cth} \left(\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \right) + \lambda^2 \tau a S} - E \right] \quad (12)$$

y para la resistencia del semiconductor,

$$R_s = \frac{2a}{\sigma_n + \sigma_p} \left(1 + \frac{\sigma_p/\sigma_n}{\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \text{cth} \left(\frac{a\lambda}{\sqrt{\tau}} \right) + \lambda^2 \tau a S} \right) \quad (13)$$

en donde:

$$E_1 = \frac{\sigma_p(\alpha_p - \alpha_n)}{(\sigma_p + \sigma_n)} \nabla T, \quad E = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \nabla T$$

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

Un análisis detallado para diferentes valores de recombinación superficial (S) y volumétrica ($\lambda a \sim 1/\sqrt{\tau}$) nos muestra el comportamiento de la corriente, la resistencia del semiconductor y los cuasiniveles de Fermi para semiconductores tipo p (ver Fig. 2-4).

Es de interés hacer notar que: hasta donde tenemos conocimiento, los fenómenos termoeléctricos son el único caso en que los cuasiniveles de Fermi se comportan de una forma no monótona (ver Fig. 4).

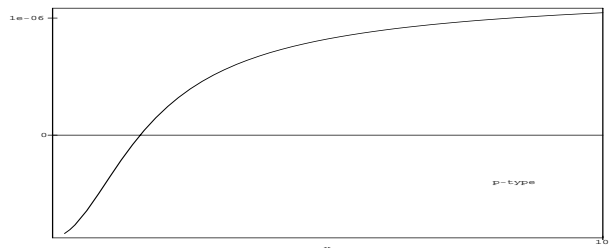


Figura 3: j_0 en función de λa cuando $S = 0$

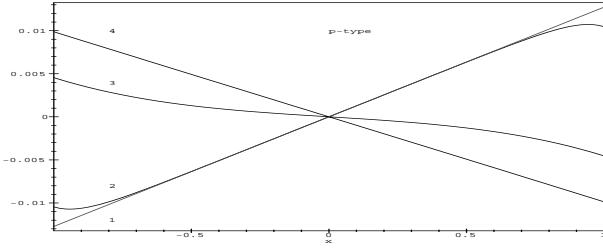


Figura 4: Cuasiniveles de Fermi para huecos $\tilde{\varphi}_p$ (1) y $\tilde{\varphi}_n$ para electrones, con tiempo de vida pequeño (2), mediano (3) y grande (4), cuando $S = 0$.

La fórmula que obtuvimos en (12) sirve para calcular la FTEM estacionaria. Sin embargo, es posible obtener mayor información si conocemos la FTEM dinámica. En adelante mostraremos como realizar este cálculo, conociendo la distribución de la temperatura ($T(x, t)$) dentro de la muestra.

4 Campos Térmicos No Estacionarios

Analizamos una muestra semiconductor homogénea de longitud ℓ que se expone a un pulso térmico rectangular en $x = 0$ (mediante absorción de un pulso láser) de duración τ e intensidad Q_0 . En el extremo derecho $x = \ell$ la temperatura es fija e igual al medio que la rodea T_0 .

Nos interesa obtener la distribución de la temperatura $T(x, t)$ en la muestra. Conociendo esta información, es posible calcular la FTEM dinámica, los tiempos de relajación del sistema, los tiempos de interacción energética de los subsistemas, etc. Consideramos que las superficies laterales están térmicamente aisladas y que los coeficientes cinéticos solo dependen de T_0 . De esta forma, nuestro problema se reduce a ser unidimensional y además lineal ($T(x, t) - T_0 \ll T_0$, $Q \ll \frac{\kappa T_0}{\ell}$), en donde κ —conductividad térmica.

Primero analizamos el caso más simple, cuando los subsistemas de cuasipartículas (electrones, huecos, fonones, etc.) se caracterizan por tener la misma temperatura (Modelo de una Temperatura). La ecuación a resolver es:[11]

$$\nabla Q = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (14)$$

en donde Q —es el flujo de calor, ρc —es el calentamiento del volumen diferencial de la muestra, ρ —la densidad y c —el calor específico.

Tomando en cuenta que[12] $Q = -\kappa \nabla T$, la ec. (14)

se transforma en:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (15)$$

en donde $\alpha = \frac{\kappa}{\rho c}$ —coeficiente de difusividad.

Las condiciones iniciales y de frontera son:

$$\begin{aligned} T|_{t \leq 0} &= T_0, \\ Q(x, t)|_{x=0} &= Q_0, \quad (0 \leq t \leq \tau) \\ Q(x, t)|_{x=0} &= 0, \quad (\tau \leq t < \infty) \\ Q(x, t)|_{x=\ell} &= \eta [T(x, t) - T_0]|_{x=\ell} \end{aligned} \quad (16)$$

en donde η —conductividad térmica superficial.[13]

En el caso particular cuando $\eta \rightarrow \infty$, en lugar de la última ecuación del sistema (16) se obtiene la siguiente expresión:

$$T_{e,p}|_{x=\ell} = T_0 \quad (17)$$

Y este último caso es el que analizaremos en adelante. Muchos autores en lugar de las condiciones para el flujo de calor en la superficie $x = 0$, dan como condición inicial una dependencia temporal de la temperatura en la superficie $x = 0$ (ver Ref. 14,15), con lo cual no estamos de acuerdo, puesto que no se puede tener control sobre la temperatura en $x = 0$ y solo podemos fijar la intensidad del pulso láser.

La solución de la ecuación (15) con las condiciones (16, 17) es:

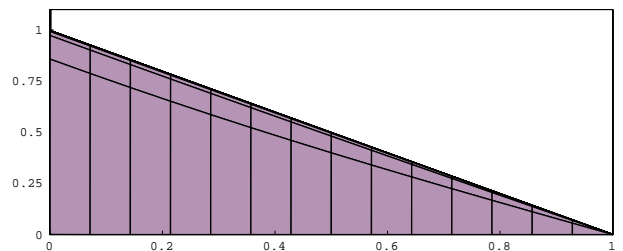


Figura 5: Distribución espacial de la temperatura ($\theta, x/\ell$) en el intervalo $0 < t < \tau$, $\tau_c = \frac{\ell^2}{\alpha} \ll \tau$

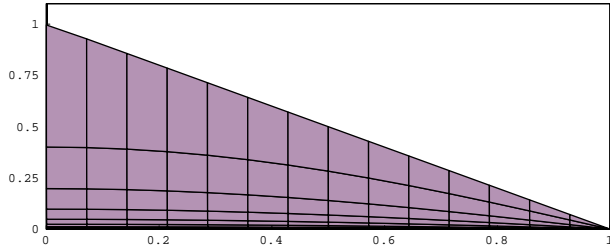


Figura 6: Distribución espacial de la temperatura $(\theta, x/l)$ en el intervalo $\tau \leq t, \tau_c = \frac{\ell^2}{\alpha} \ll \tau$

$$T(x, t) = T_0 + \frac{Q_0}{\kappa}(l - x) - \frac{8\ell Q_0}{\pi^2 \kappa} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos[(2n+1)\frac{\pi x}{2\ell}]}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha t}{4\ell^2}\right], \quad (0 \leq t \leq \tau) \tag{18}$$

$$T(x, t) = T_0 + \frac{8\ell Q_0}{\pi^2 \kappa} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos[(2n+1)\frac{\pi x}{2\ell}]}{(2n+1)^2} \times \left(\exp\left[\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha \tau}{4\ell^2}\right] - 1 \right) \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \alpha t}{4\ell^2}\right], \quad (\tau \leq t \leq \infty)$$

Un análisis de las soluciones (18) muestra que el tiempo de relajación de la temperatura de la muestra es $\tau_c = \frac{\ell^2}{\alpha}$ y que el comportamiento de la temperatura dependerá de la relación entre τ_c y la duración τ del pulso láser.

Por simplicidad, introducimos:

$$\theta = (T(x, t) - T_0) \frac{\pi^2 \kappa}{8\ell Q_0}$$

Cuando $\tau_c \ll \tau$, la energía del pulso láser calienta rápidamente la muestra en un tiempo del orden de τ_c y

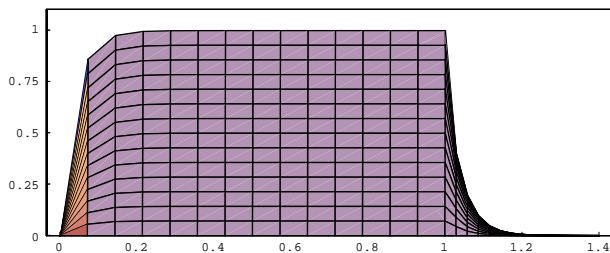


Figura 7: Distribución temporal de la temperatura $(\theta, t/\tau), \tau \gg \tau_c$.

se establece una distribución lineal respecto a la coordenada (distribución cuasiestática). Durante el período $\tau_c \leq t \leq \tau$ la temperatura se mantiene en un estado cercano al de la distribución cuasiestática y después de desconectar el pulso $t \geq \tau$ la temperatura disminuye (también en un tiempo del orden de τ_c) tendiendo a la temperatura T_0 (ver Figs. 5–7).

Para el caso $\tau \ll \tau_c$, la dependencia espacial de la temperatura en el intervalo $0 < t \leq \tau$ el comportamiento es exponencial respecto a x y en el intervalo $\tau < t < \infty$ el comportamiento es más complejo respecto a x (Figs. 8,9). La explicación es que después de desconectar el pulso, la curvatura de la distribución de temperatura se caracteriza por ser una función positiva en todos los puntos ($\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} > 0$) y en los siguientes momentos de tiempo aparecen dos regiones: una ($0 < x < x_c$) en la que la curvatura se vuelve negativa ($\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} < 0$) y otra ($x > x_c$) en la que se mantiene positiva. Aquí $x_c \sim \sqrt{\alpha \tau}$ es el punto de la muestra hasta el cual se ha podido establecer un estado cuasiestático. Para la dependencia temporal tenemos que en el intervalo $0 < t < \tau$ la temperatura aumenta exponencialmente y en el intervalo $\tau < t < \infty$ hay una región en la que la temperatura disminuye monótonamente ($0 < x < x_c$) y otra en la que la temperatura primero aumenta y luego disminuye ($x > x_c$). La explicación es que en el momento $t = \tau$, la curvatura de la distribución de temperatura es positiva ($\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} > 0$), lo que significa que las capas cercanas a la superficie $x = 0$ se enfrían porque no reciben más calor ($t > \tau$) y el calor de estas capas se transmite a las capas paralelas. Estas al principio se calentarán porque el gradiente de calor que reciben es mayor que el que transmiten a las siguientes capas (cambiando de signo la curvatura $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} < 0$). Este proceso continúa hasta que las capas cercanas a la superficie $x = 0$ no tienen más calor que transmitir, por lo que las capas paralelas empiezan a enfriarse y así hasta que toda la muestra alcanza la temperatura T_0 de equilibrio (Fig. 10).

Si estudiamos la dependencia de la temperatura res-

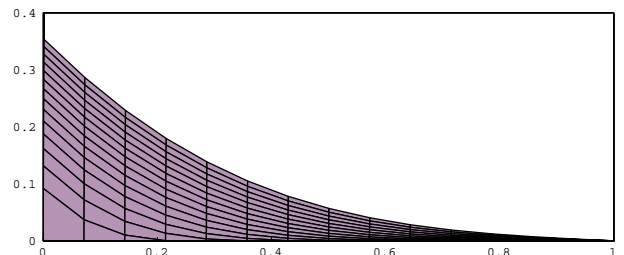


Figura 8: Distribución espacial de la temperatura $(\theta, x/l)$ en el intervalo $0 < t \leq \tau, \tau_c = \frac{\ell^2}{\alpha} \gg \tau$

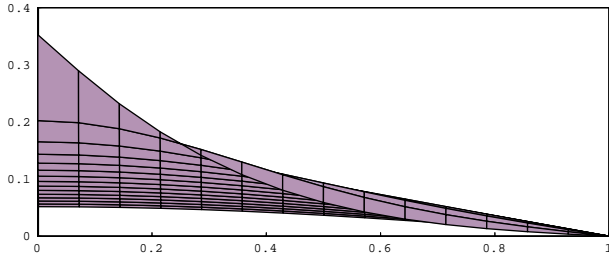


Figura 9: Distribución espacial de la temperatura $(\theta, x/\ell)$ en el intervalo $\tau \leq t, \tau_c = \frac{\ell^2}{\alpha} \gg \tau$

pecto al tiempo en el punto $x = x_1 > x_c$, entonces la temperatura aumentará en un tiempo del orden $\tau_1 = \frac{(x_1 - x_c)^2}{\alpha}$, después del cual la temperatura comienza a disminuir monótonamente (Fig. 10).

Es posible obtener la FTEM por medio de la siguiente expresión (ver fórmula 4),

$$\mathcal{E} = \alpha_T [T_0 - T(x = x_1, t)]$$

en donde α_T —es el coeficiente termoeléctrico y x_1 —un punto cualquiera de la muestra. El método directo para medir $\mathcal{E}(x_1, t)$ es conectando un voltímetro con un extremo a la superficie $x = \ell$ y el otro en x_1 ($0 < x_1 < \ell$).

Si medimos la FTEM como una función del tiempo, en el intervalo $t > \tau$ en la región $x_1 < x_c$ la FTEM será una función que disminuye monótonamente y en la región $x_1 > x_c$ la FTEM al principio aumentará durante el tiempo τ_1 después del cual comenzará a disminuir.

5 Semiconductores no Degenerados

Para el caso de un semiconductor no degenerado con dos subsistemas de cuasipartículas (electrones y fonones)

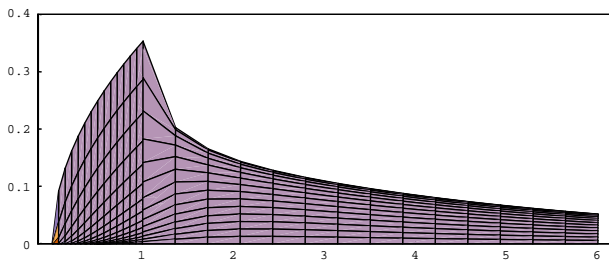


Figura 10: Distribución temporal de la temperatura $(\theta, t/\tau)$, $\tau \ll \tau_c$

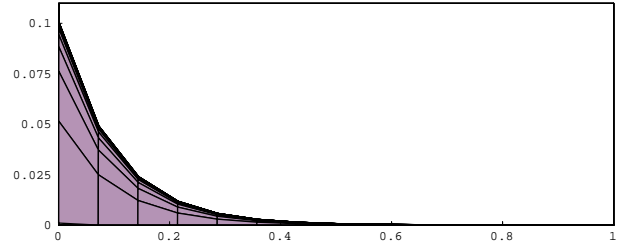


Figura 11: Distribución espacial de la temperatura $(\theta, x/\ell)$ en el intervalo $0 < t \leq \tau, \tau \gg \tau_c$

las ecuaciones a resolver son las siguientes:[6]

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T_e}{\partial x^2} - k_e^2 (T_e - T_p) &= \frac{1}{\alpha_e} \frac{\partial T_e}{\partial t} \\ \frac{\partial^2 T_p}{\partial x^2} + k_p^2 (T_e - T_p) &= \frac{1}{\alpha_p} \frac{\partial T_p}{\partial t} \end{aligned} \quad (19)$$

en donde $\alpha_{e,p} = \frac{\kappa_{e,p}}{(\rho c)_{e,p}}$, $k_{e,p}^2 = \frac{n}{\tau_e \kappa_{e,p}}$, $k_{e,p}^{-1}$ —longitud de enfriamiento de electrones y fonones[6], $\kappa_{e,p}$ —la conductividad térmica de electrones y fonones, n —la concentración de electrones y τ_e —el tiempo de relajación energética en el subsistema de electrones[16].

Es posible describir a un semiconductor no degenerado con ayuda de un modelo de dos temperaturas, basándonos en el hecho de que por lo general la interacción electrón-fonón tiene un carácter cuasielástico,[16] con lo cual si la concentración de electrones es lo suficientemente grande[17] ($n \geq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) entonces los subsistemas de electrones y de fonones se caracterizarán por su propia temperatura, que se determina por el sistema de ecuaciones (19). Notemos que si $\tau_e \rightarrow 0$ (interacción electrón-fonón inelástica) el sistema de ecuaciones (19) se transforma en la ecuación (15).

La relación entre las conductividades térmicas de electrones y fonones satisface:[18] $\kappa_e/\kappa_p \sim 10^{-3}$. De la definición de la longitud de enfriamiento de electrones k_e^{-1} y fonones k_p^{-1} tenemos que: $k_e \gg k_p$, $k^{-1} = k_e^{-1}$.

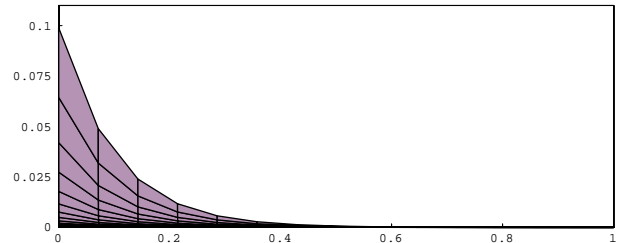


Figura 12: Distribución espacial de la temperatura $(\theta, x/\ell)$ en el intervalo $\tau \leq t, \tau \gg \tau_c$

Usando la teoría cinética del gas de electrones, en el libro[19] se mostró que la capacidad calorífica de electrones es igual a la densidad de electrones en un semiconductor no degenerado, i.e. $(\rho c)_e = n \sim 10^{14} \div 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, mientras que para un gas de fonones[20] $(\rho c)_p \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Bajo estas condiciones, se obtiene el siguiente resultado para la difusividad térmica de electrones y fonones,

$$\alpha_e = \frac{\kappa_e}{n}, \quad \alpha_p = \frac{10^3 \kappa_e}{(\rho c)_p}, \quad (20)$$

$$\frac{\alpha_e}{\alpha_p} = \frac{\kappa_e}{(\rho c)_e} \frac{(\rho c)_p}{\kappa_p} \sim 10^4 \div 10^6$$

De esta forma obtenemos que en un semiconductor no degenerado la difusividad térmica de electrones es mucho mayor que la difusividad térmica de los fonones.

Para este caso las condiciones iniciales en la superficie $x = 0$ se deben cambiar. En lugar de la segunda ecuación del sistema (16), debemos tener las siguientes,

$$Q(x, t)_e|_{x=0} = Q_e^0, \quad 0 \leq t \leq \tau \quad (21)$$

$$Q(x, t)_p|_{x=0} = Q_p^0, \quad 0 \leq t \leq \tau$$

las soluciones del sistema de ecuaciones (19) son:

$$T_e(x, t) = T_0 + \frac{Q_e}{\kappa_e} \frac{\sinh[k_e(l-x)]}{k_e \cosh(k_e l)} - \frac{2Q_e}{l\kappa_e} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos(\beta_n x)}{k_e^2 + \beta_n^2} \exp[-\alpha_e(k_e^2 + \beta_n^2)t]$$

$$T_p(x, t) = T_0, \quad 0 \leq t \leq \tau \quad (22)$$

$$T_e(x, t) = T_0 - \frac{2Q_e}{l\kappa_e} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos(\beta_n x)}{k_e^2 + \beta_n^2} \times (1 - \exp[\alpha_e(k_e^2 + \beta_n^2)\tau]) \exp[-\alpha_e(k_e^2 + \beta_n^2)t]$$

$$T_p(x, t) = T_0, \quad \tau \leq t < \infty$$

en donde $\beta_n = \frac{(2n+1)\pi}{2l}$, con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

De tal manera que cuando se cumple la condición (20) (para un semiconductor no degenerado), el subsistema de electrones se calienta mucho más que el sistema de fonones.

Ahora vayamos a la discusión de los resultados obtenidos hasta ahora para muestras semiconductoras no degeneradas. Esta claro que, debido a la interacción electrón-fonón se observa que existe una longitud característica k_e^{-1} (que es la longitud de enfriamiento), en la cual el subsistema de electrones entrega la energía adquirida del pulso láser, al subsistema de fonones el cual tiene una temperatura T_0 igual a la del medio ambiente.

En el caso de una muestra semiconductoras masiva ($k_e^{-1} \ll \ell$) el subsistema de electrones entregará toda

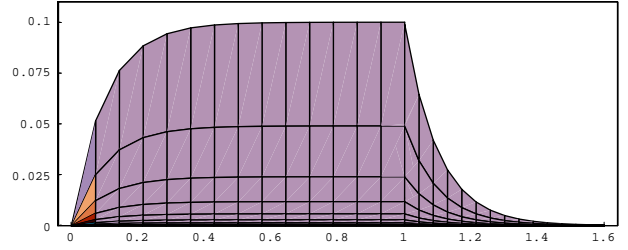


Figura 13: Distribución temporal de la temperatura $(\theta, t/\tau)$, $\tau \gg \tau_e$

la energía que recibió del pulso láser al subsistema de fonones, y es claro que en este caso el tiempo característico de relajación de la temperatura de los electrones τ_e^e será el tiempo de relajación energética τ_e . En este caso el flujo de calor del subsistema de electrones hacia el termostato en la superficie $x = \ell$ será nulo.

En una película delgada semiconductoras ($k_e^{-1} \gg \ell$), la interacción electrón-fonón es prácticamente nula y toda la energía recibida del pulso láser la transmitirá el subsistema de electrones hacia el termostato por la superficie $x = \ell$. Es claro que en este caso el término $k_e^2(T_e - T_p)$ de la primera ecuación del sistema (19) puede ser omitido y entonces la ecuación para determinar la temperatura de los electrones coincidirá con la ecuación (15), por lo cual en el caso $k_e \ell \ll 1$ todas las conclusiones hechas en la sección anterior son correctas para el subsistema de electrones si se entiende que en este caso $\tau_e = \tau_e = \frac{\ell^2}{\alpha_e}$. Por lo tanto no analizaremos este caso y pasaremos a analizar el caso $k_e \ell \gg 1$.

Analicemos ahora el caso de una muestra semiconductoras masiva $k_e \ell \gg 1$ ($k_e^{-1} \ll \ell$), en donde el subsistema de electrones entrega en cada punto la energía recibida al subsistema de fonones, debido a que la interacción energética entre los subsistemas de electrones y fonones es muy fuerte. En este caso el tiempo característico es $(\alpha_e k_e^2)^{-1} = \tau_e$. De la dependencia espacial

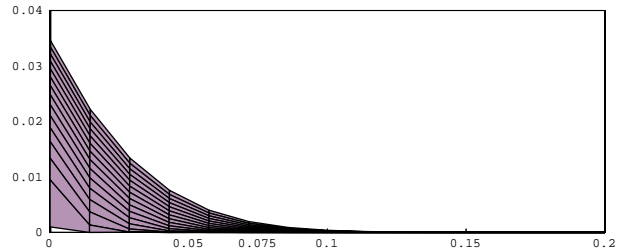


Figura 14: Distribución espacial de la temperatura $(\theta, x/\ell)$ en el intervalo $0 < t \leq \tau$, $\tau \ll \tau_e$

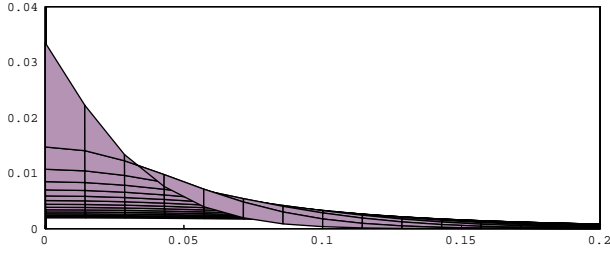


Figura 15: Distribución espacial de la temperatura $(\theta, x/\ell)$ en el intervalo $\tau \leq t$, $\tau \ll \tau_e$

de la temperatura en un mismo instante de tiempo, se puede observar que el calor generado durante el tiempo que actúa el pulso no es suficiente para calentar toda la muestra. Solo calienta la región $0 < x < x_c \sim \sqrt{\alpha_e \tau}$ de la muestra ($x_c \ell \gg 1$) y la región $k_e^{-1} < x < \ell$ no llega a sentir el calor del pulso y en este momento la temperatura se mantendrá constante e igual a T_0 .

En este caso se ve que surge una nueva definición de pulso corto o largo: si $x_c < k_e^{-1}$ ($\tau \ll (\alpha_e k_e^2) - 1$), la región de interacción energética entre los electrones y los fonones no alcanza a calentarse durante el tiempo de acción del pulso (pulso corto); si $x_c > k_e^{-1}$ ($\tau \gg (\alpha_e k_e^2)^{-1}$), la región de interacción electrón-fonón en el momento de desactivar el pulso si se calienta (pulso largo). Analicemos ambos casos.

1. Cuando $\tau \gg (\alpha_e k_e^2)^{-1}$

La dependencia espacial de la temperatura en cualquier momento será exponencial (ver Figs. 11,12).

La dependencia temporal de la temperatura tiene un comportamiento exponencial en el intervalo $0 < t < (\alpha_e k_e^2)^{-1}$. En el intervalo $(\alpha_e k_e^2)^{-1} < t < \tau$ la temperatura deja de depender del tiempo (estado cuasiestático) y en el intervalo $t > \tau$ la temperatura disminuye exponencialmente en un tiempo del orden de $(\alpha_e k_e^2)^{-1}$, (ver la Fig. 13).

2. Cuando $\tau \ll (\alpha_e k_e^2)^{-1}$

La dependencia espacial de la temperatura en un mismo instante de tiempo siempre es una función que disminuye y es más compleja que un comportamiento exponencial, lo cual se refleja en las Figs. 14,15.

Para la dependencia temporal en un mismo punto, tenemos que en el intervalo $0 < t < \tau$ la temperatura aumenta exponencialmente y en el intervalo $\tau < t < \infty$ hay una región en la que la temperatura solamente disminuye monótonamente ($0 < x < x_c$) y otra no monótona en la que la

temperatura primero continua aumentando y luego disminuye ($x > x_c$), (ver Fig. 16). La causa de este comportamiento se explicó anteriormente.

6 Conclusiones

El análisis arriba descrito muestra, que al utilizar un pulso láser de duración finita para calentar una muestra semiconductor y medir la FTEM que se originó en ella nos permite:

1. Medir todos los parámetros físicos de los portadores de corriente en películas semiconductoras delgadas.
2. Con la medición de la FTEM en muestras semiconductoras masivas se puede determinar experimentalmente el tiempo característico de la interacción energética electrón-fonón.
3. Medir el tiempo de vida de los portadores principales y secundarios de corriente en los semiconductores y las velocidades de recombinación de los electrones y huecos.

Es interesante señalar que el área de aplicación de la teoría antes expuesta es más amplia y abarca problemas más completos que los resueltos en el presente trabajo. Por ejemplo, cuando pasa corriente en un circuito cerrado que consta de una fuente de corriente, un semiconductor tipo p (o una muestra cercana a un semiconductor propio) y cables conectores metálicos, es necesario tomar en cuenta los efectos descritos en la sección 3.

Cuando se estudian las características térmicas de los dielectricos o metales, el problema para determinar los CTNE puede ser resuelto con el método descrito en la sección 4.

Finalmente, la teoría expuesta con anterioridad, muestra que aumentos considerables en la temperatura en un semiconductor tipo n con tiempos de vida grandes

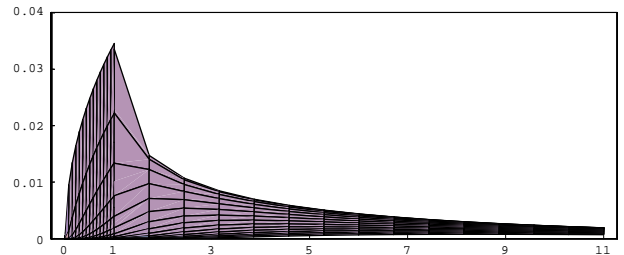


Figura 16: Distribución temporal de la temperatura $(\theta, t/\tau)$, $\tau \ll \tau_e$

y velocidades de recombinación superficial pequeños, no conduce a cambios apreciables en la FTEM, puesto que los huecos (aún en el caso en que su concentración sea considerable) no aportan contribución alguna en la formación del efecto Seebeck. Este hecho puede ser considerable para aumentar los parámetros de los aparatos termoeléctricos (Termogeneradores, Termorefrigeradores).

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento al Dr. Gerardo González de la Cruz, Dr. G. N. Logvinov, Dr. O. Yu. Titov por las fructíferas discusiones en el proceso de elaboración del presente trabajo. Agradecemos también al CONACyT—México por el apoyo parcial brindado.

Referencias

- [1] W. Thomson, *Mathematical and physical papers* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1882).
- [2] M. Sasaki, H. Negishi, M. Inoue, J. Appl. Phys. **59**, 796 (1986).
- [3] V. A. Kulbachinskii, Z. M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W. X. Gao, P. Lostak, J. Horak, A. de Visser, Phys. Rev. B **52**, 10915 (1995).
- [4] A. F. Ioffe, *Semiconductor thermo-elements* (Izd. Ak. Nauk USSR, Moscow, 1960).
- [5] B. M. Askerov. *Electron Transport Phenomena in Semiconductors*. World Scientific, 1994.
- [6] Yu. G. Gurevich, O. L. Mashkevich, Phys. Rep. **181**, 328 (1989).
- [7] A. I. Anselm, *Introduction to semiconductor theory* (Mir, Moscow, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981).
- [8] Yu. G. Gurevich, G.Ñ. Logvinov, O. I. Lubimov and O. Yu. Titov, Phys. Rev. B **51**, 6999 (1995).
- [9] Yu. G. Gurevich, Journal of Thermoelectricity **2**, 5 (1997).
- [10] V. P. Silin, A. A. Rukhadze *Electromagnetic Properties of the Plasma and Plasma Related Media* (Atomizdat, Moscow, 1961) (In Russian).
- [11] M. A. Olivares-Robles, L. S. García-Colín, J. Non-Equilib. Thermodyn. Vol. 21, 361-379, (1996).
- [12] D. D. Joseph, Luigi Preziosi, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 61, 41, (1989).
- [13] F. G. Bass, B. S. Bochkov, Yu. G. Gurevich, Sov. Phys. Solid State. Vol. 9, 2742 (1968).
- [14] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids* (Oxford at the Clarendon Press, 1959).
- [15] J. L. Lucio, J. J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel and H. Vargas, Phys. Stat. Sol. **150**, 695 (1995)
- [16] F. G. Bass, Yu. G. Gurevich, Sov. Phys. Uspekhi. **14**, 113 (1971).
- [17] Frutlich H., Paranjape B. V., Proc. Phys. Soc. Vol. B69, 21,(1956).
- [18] M. Ya. Granovsky, Yu. G. Gurevich, Sov. Phys. Solid State. Vol.17, 263 (1975).
- [19] F. G. Bass and Yu. G. Gurevich, *Hot Electrons and Strong Electromagnetic Waves in Semiconductor and Gas-Discharge Plasmas* (Mir, Moscow, 1975) [in Russian].
- [20] Handbook of Chemistry and Physics, Edited by Robert C. Weast (CRC Press, Boca Raton, Fl., 1977), p. E 101.